



BUDAPESTI MŰSZAKI ÉS GAZDASÁGTUDOMÁNYI EGYETEM
VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS BIOMÉRNÖKI KAR
OLÁH GYÖRGY DOKTORI ISKOLA

Aktív csomagoló anyagok: tényezők , mechanizmus, hatékonyság

Tézisfüzet

Szerző: Kenyó Csaba

Témavezető: Pukánszky Béla

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék
Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

Magyar Tudományos Akadémia
Természettudományi Kutatóközpont
Anyag- és Környezetkémiai Intézet
Polimerfizikai Osztály



2015



1. Bevezetés

A csomagoló anyagok mindennapi életünk, valamint a gazdaság fontos részét képezik. Ezen anyagoknak számos funkciót ellátnak, mint például a csomagolt termék biztonságos szállíthatósága, a környezettől való védelme, a vásárló tájékoztatása stb.^{1,2}. Más iparágakhoz hasonlóan a csomagolóipar is állandó fejlődés és változás alatt áll. Ezeket a tendenciákat talán a *Plastics Engineering* újság egyik vezető cikke mutatja meg számunkra a legszemléletesebben: „A műanyag csomagolások erősebbé, okosabbá és zöldebbé válnak”³. Ezzel a címmel összhangban, valamint a társadalmi igények kielégítése érdekében a csomagoló anyagok fejlesztése új megoldásokat szült, az aktív vagy funkcionális és intelligens csomagolásokat. Utóbbiak a csomagoláson belüli környezet változásáról adnak információt, míg előbbieket a csomagoló anyag jellemzőit javítják a jobb teljesítmény érdekében. Ilyen csomagoló anyagok már mindennapi használatban vannak és számuk folyamatosan nő. A funkcionális csomagolások főbb területét képezik az oxigénmegkötő⁴, a csomagoláson belüli víztartalom szabályozására alkalmas^{5,6}, az etiléntartalom szabályozó⁷, az antimikrobiális hatású⁸, valamint az illatanyagok megkötésére, illetve kibocsátására alkalmas anyagok⁹. Az egész világra kiterjedő, az ipar által támogatott intenzív kutató- és fejlesztőmunka jellemzi ezt a tudományterületet.

¹ Ahvenainen, R.: *Novel Food Packaging Techniques*, Woodhead Publishing, Boca Raton (2003)

² Bauer, E.J.: *Pharmaceutical Packaging Handbook*, Informa Healthcare USA, Inc., New York, London (2009)

³ Markarian, J., *Plast Eng* **70**(6), 8-14 (2014)

⁴ Charles, F., Sanchez, J., Gontard, N., *J Food Eng* **72**(1), 1-7 (2006)

⁵ Allinson, J.G., Dansereau, R.J., Sakr, A., *Int J Pharm* **221**(1-2), 49-56 (2001)

⁶ Waterman, K.C., MacDonald, B.C., *J Pharm Sci* **99**(11), 4437-4452 (2010)

⁷ García-García, I., Taboada-Rodríguez, A., López-Gomez, A., Marín-Iniesta, F., *Food Bioprocess Technol* **6**(3), 754-761 (2013)

⁸ Zema, L., Sangalli, M.E., Maroni, A., Foppoli, A., Bettero, A., Gazzaniga, A., *Eur J Pharm Biopharm* **75**(2), 291-296 (2010)

⁹ Mexis, S.F., Badeka, A.V., Riganakos, K.A., Karakostas, K.X., Kontominas, M.G., *Food Control* **20**(8), 743-751 (2009)

Az *antimikrobiális* csomagolások igen szoros kapcsolatban vannak az élelmiszeriparral és alapvetően két nagyobb csoportra oszthatók fel: az első csoportba azok az anyagok sorolhatók, amelyek antimikrobiális ágenszt tartalmaznak, ami a csomagoló felületére migrál, a második csoport tagjai kontaktusba lépnek a csomagolt étellel és anélkül akadályozzák meg az étel felületén a mikroorganizmusok megtelepedését/kialakulását, hogy önmaguk az élelmiszerbe kerüljenek¹⁰.

Az *etilén* egy növekedési hormon, ami elősegíti a növények magból való kikelését, valamint a növény további fejlődését is. A légtérben jelenlevő etilén mennyisége befolyásolja a növény respirációjának sebességét, vagyis a respiráció az etilén koncentrációjával szabályozható. Az etilén eltávolítására általánosan használt anyagok a KMnO_4 , az aktív szén, a bentonit, a zeolit, stb.

A csomagolásból az *illatanyagok eltávolítása* lehet előnyös vagy hátrányos hatású is. Utóbbi eset akkor fordulhat elő, ha olyan illatanyagot távolítunk el az ételből, ami a fogyasztó termékkel való megelégedettségét csökkenti. Ezt figyelembe véve az ilyen funkcionális csomagolásoknak két fő feladata van: bent tartani a szükséges és eltávolítani a kellemetlen illatanyagokat, amelyeket néha maguk a csomagoló anyagok bocsátanak ki. Néhány jól ismert illattávolító anyag az aktív szén, az E vitamin vagy a BHT (Butil-hidroxitoluol).

Az *illatanyagokat kibocsátó* adalékok szintén fontos részét képezik az aktív csomagolásoknak. A megfelelő illatanyagok szabályozott kibocsátása pozitívan befolyásolja a csomagolt élelmiszer kibontásakor érzett illatokat, ezen keresztül pedig ízérzékelésünket. Számos ilyen aromát használnak az iparban, és legtöbbjük a műanyagok feldolgozása (pl. extrúzió) során adják a csomagoló anyaghoz.

A csomagoláson belüli víztartalom szabályozása az aktív csomagolások egyik legfontosabb területe. A csomagolásba jutó nedvesség negatívan

¹⁰ Rooney, M.L.: Active food packaging, Blackie Academic & Professional, London, (1995)

befolyásolhatja a csomagolt termék jellemzőit, különösen a félkész ételekét vagy a gyógyszereket. Száraz légtér biztosítására a csomagolóiparban deszikkánsokat alkalmaznak. Ezen anyagoknak alapvetően két típusuk van az adszorbensek, illetve az abszorbensek¹¹. Előbbiek a vizet fizikailag kötik meg a felületükön, míg utóbbiak elsősorban kémiaiilag (vagy reagálnak vele, vagy magukhoz kötik). Gyakran használt abszorbens a kalcium-szulfát (CaSO₄), a kalcium- klorid (CaCl₂) és a kalcium-oxid (CaO). Az adszorbensek kiterjedt, nagy energiájú felületükön kötik meg a vizet. Leggyakoribb képviselőik az aktív szén, a szilikagél, a különböző agyagok és zeolitok, de mindezek közül a szilikagélek, valamint a zeolitok az iparilag leginkább alkalmazott deszikkánsok. Intenzív kutatások folynak új deszikkánsok kifejlesztésére. Erre néhány példa a hibrid anyagok (adszorbens/abszorbens), vagy természetes polimerek (keményítő, cellulóz származékok), vagy szuperabszorbens gélek (pl. akrilátok) alkalmazása.

Nedvességtartalom szabályozására alkalmas csomagolások legegyszerűbben a deszikkáns közvetlen polimer mátrixba történő keverésével állíthatók elő. A nedvességmégkötő szer polimerben való diszpergálásával töltött polimer rendszerekhez jutunk, amelyek tulajdonságait négy tényező határozza meg: az összetétel, a szerkezet, a komponensek jellemzői, valamint a határfelületi kölcsönhatások. Mind a négy tényező egyformán fontos, mind jelentősen befolyásolják a kompozitok tulajdonságait, megválasztásuk alapos körütekintést igényel.

A polimer/deszikkáns kompozitokkal foglalkozó publikációk száma igen csekély, azonban ezen tudományos munkákban a leggyakrabban alkalmazott vízmégkötőszerek a zeolitok. A cikkek nagy része a kompozitok mechanikai tulajdonságaira fókuszál^{12,13,14,15}, és csak néhány foglalkozik a víztartalom

¹¹ Ruthven, D.M.: Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley & Sons, New York (1984)

¹² Biswas, J., Kim, H., Choe, S., *Macromol. Res.* **11**, 357–367 (2003)

¹³ Biswas, J., Kim, H., Shim, S. E., Kim, G. J., Lee, D. S., Choe, S., *J. Ind. Eng. Chem.* **10**, 582–591 (2004)

¹⁴ Özmihci, F., Balköse, D., Ülkü, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **82**, 2913–2921, (2003)

szabályozással, mint lehetséges felhasználással^{16,17}. Leggyakrabban tömegmennyiséget, azaz polipropilént¹⁴⁻¹⁷, polietilént¹²⁻¹³ vagy polisztirolt¹⁸ alkalmaznak mátrixanyagként, egyéb polimerek alkalmazására csak néhány példát találhatunk.^{19,20} Ezekben a publikációkban általában egyféle zeolitot használtak töltőanyagként és csak a mátrix típusának a kompozit tulajdonságaira gyakorolt hatását vizsgálták, a zeolit hatását pedig elhanyagolták. A zeolitok fellelhetők a természetben, vagy előállíthatók szintetikus úton is. Számos jellemzőjük, mint például a pórusméretük és pórustérfogatuk, a szemcseméretük, az őket alkotó szilikon és alumínium atomok aránya, stb., széles tartományban változhat, és így jelentős mértékben befolyásolhatják a belőlük készített polimer/zeolit kompozitok tulajdonságait.

A csomagoláson belüli oxigéntartalom szabályozása, illetve a csomagolás oxigénáteresztő képessége igen fontos paraméter a gyógyszer-, valamint az élelmiszeriparban is. A lezárt csomagolásnak számos esetben teljesen oxigénmentesnek kell lennie, különben a jelenlevő oxigén reakcióba léphetne a csomagolt étellel vagy gyógyszerrel (oxidációs hatás). Az oxigéntartalom szabályozása sokszor nehézségekbe ütközik, hiszen a legtöbb élelmiszer tartalmaz levegőt, illetve a csomagolás felső légterében megtalálható az oxigén. Miután felfedezték ezeket a problémákat intenzív kutatás vette kezdetét, amelynek eredményeképpen olyan anyagokat fejlesztettek ki, amelyek alkalmasak a csomagoláson belül levő oxigén eltávolítására, illetve a csomagolásba jutás megakadályozására. Ezek az anyagok négy csoportba sorolhatók: antioxidánsok, interceptorok, abszorberek, megkötők (scavengers).

¹⁵ Acosta, J. L., Morales, E., Ojeda, M. C., Linares, A., *J. Mater. Sci.* **21**, 725–728 (1986)

¹⁶ Mathiowitz, E., Jacob, J.S., Jong, Y.S., Hekal, T.M., Spano, W., Guemonprez, R., Klibanov, A.M., Langer, R., *J Appl Polym Sci* **80**(3), 317–327 (2001)

¹⁷ Pehlivan, H., Özmiççi, F., Tihminlioğlu, F., Balköse, D., Ülkü, S., *J Appl Polym Sci* **90**(11), 3069–3075 (2003)

¹⁸ Maaref, S., Frisch, H. L., Rajan, G. S., Pu, Z., Mark, J. E., Beaucage, G., *J. Macromol. Sci. A* **36**, 1895–1906 (1999)

¹⁹ Upadhyay, R. D., Kale, D. D., *Polym. Int.* **50**, 1209–1213 (2001)

²⁰ Yuzay, I. E., Auras, R., Selke, S., *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 2262–2270 (2010)

Az oxigén csomagolásba jutásának alapvető feltétele, hogy az át diffundáljon rajta. A polimerek gázáteresztő képessége, permeabilitása (P) alapvetően két tényezőtől függ: a gáz/gőz polimerben való oldhatóságától (S), illetve a polimerben történő diffúziójának sebességétől (D). A műanyagok oxigénáteresztő képessége igen széles tartományban változhat²¹. A polimerek közötti különbségek a kémiai felépítésbeli, valamint a molekulaszervezetbeli eltérésekre vezethetők vissza. A csomagoláson belüli oxigénkoncentráció minimalizálásának legegyszerűbb módja, ha olyan polimert választunk a csomagolás alapanyagául, amely csekély mértékben ereszti át az oxigént, mint például a PA, PVDC, PAN vagy EVOH. Száraz állapotban az EVOH extrém nagy oxigénzárást biztosít²², ami elsősorban nagyfokú kristályosságának (~70 %) és a funkció csoportok magas koncentrációjának köszönhető. Ezek eredményeképp erős inter- és intramolekuláris kölcsönhatások alakulnak ki, tehát az anyagban nagy a kohéziós energia sűrűség (CED)²³. Az EVOH kopolimer záróképessége a polimer etilén tartalmától²⁴, kristályosságától²³, a hőmérséklettől és a levegő páratartalmától²⁵ függ. Ezen tényezők mindegyike befolyásolja az EVOH oxigénáteresztő képességét (OTR), de a legszembetűnőbb a nedvesség hatása, a környezeti páratartalom növekedésével az OTR akár nagyságrendeket is növekedhet. Ez a tény talán az egyik legnagyobb hátránya az EVOH-nak, amennyiben oxigénzáró anyagként szeretnénk alkalmazni. Számos módszert kipróbáltak, amelyek során e hátrányon igyekeztek felülkerekedni. Alapvetően a próbálkozások három csoportba sorolhatók: EVOH más polimerrel történő

²¹ Massey, L.K.: *Permeability Properties of Plastics and Elastomers - A Guide to Packaging and Barrier Materials* (2nd Edition), William Andrew Publishing/Plastics Design Library, Norwich (2003)

²² Lagarón, J.M., Powell, A.K., Bonner, G., *Polym Test* **20**(5), 569-577 (2001)

²³ Lagarón, J.M., Catalá, R., Gavara, R., *Mater Sci Technol* **20**(1), 1-7 (2004)

²⁴ Cava, D., Cabedo, L., Gimenez, E., Gavara, R., Lagaron, J.M., *Polym Test* **25**(2), 254-261 (2006)

²⁵ Muramatsu, M., Okura, M., Kuboyama, K., Ougizawa, T., Yamamoto, T., Nishihara, Y., Saito, Y., Ito, K., Hirata, K., Kobayashi, Y., *Radiat Phys Chem* **68**(3-4), 561-564 (2003)

blendelése²⁶, többrétegű fóliák készítése²⁷, nanoméretű töltőanyagok alkalmazása^{28,29}.

Az aktív csomagolóanyagok egyre inkább mindennapjaink részévé válnak. Mindazok ellenére, hogy igen nagy igény lenne víztartalom szabályozásra alkalmas anyagok fejlesztésére, nagyon kevés szisztematikus munkát találhatunk az eddig megjelent irodalmak között. Nem vizsgálták kellő alapos-sággal sem a polimerek, sem a deszikkánsok jellemzőinek a kompozit tulajdonságaira gyakorolt hatását. Ennek eredményeképpen munkánk célja volt, hogy szisztematikus munkával megállapítsuk, hogyan befolyásolják az alkalmazott polimerek, valamint deszikkánsok tulajdonságai a polimer/zeolit kompozitok vízfelvételi sebességét és kapacitását, valamint egyéb jellemzőit.

A csomagoló anyagok oxigénáteresztő képességének szabályozása is további fejlesztésre szorul. Erre a célra az EVOH kopolimer alkalmazása lehetséges megoldásként szolgál, ahogy azonban azt fentebb említettük, ennek akadályt állít nedvességérzékenysége. A témában folytatott széleskörű irodalmi kutatásunk során nem találtunk egyetlen olyan megoldást, vagy akár próbálkozást sem, ahol kis molekulatömegű adalék segítségével igyekeztek volna ezen kopolimer zárókéességét tovább javítani. Ennek megfelelően munkánk célja volt, hogy szisztematikus munkával megállapítsuk, milyen hatással bír egy speciális adalék alkalmazása az EVOH kopolimer áteresztőképességére és egyéb tulajdonságaira.

²⁶ Földes, E., Pukánszky, B.: Miscibility–structure–property correlation in blends of ethylene vinyl alcohol copolymer and polyamide 6/66, *J Colloid Interface Sci* **283**(1), 79-86 (2005)

²⁷ Dhawan, S., Barbosa-Cánovas, G.V., Tang, J., Sablani, S.S.: *J Appl Polym Sci* **122**(3), 1538-1545 (2011)

²⁸ Aktzi, N., Nir, Y., Wang, D., Narkis, M., Siegmann, A, *Polym Compos* **22**(5), 710-720 (2001)

²⁹ Cabedo, L.s., Giménez, E., Lagaron, J.M., Gavara, R., Saura, J.J., *Polymer* **45**(15), 5233-5238 (2004)

2. Kísérleti rész

Eltérő kémiai összetételű, mechanikai és reológiai tulajdonságú polimerek lettek kiválasztva zeolit tartalmú deszikkáns kompozitok lehetséges mátrix anyagaként, hogy minél szélesebb tartományban tudjuk vizsgálni az elkészített funkcionális csomagolóanyagok jellemzőit. Töltőanyagként is több különböző zeolitot használtunk, amelyek az ipari gyakorlatban is legtöbbször alkalmazott 3A, 4A, 5A, 10X és 13X típusok voltak. A komponenseket belső keverőben homogenizáltuk. A homogenizálás során a nyomatékot és hőmérsékletet is regisztráltuk. Az így elkészített anyagokból 1 mm vastag lemezeket és 100 μm vastag fóliákat préseltünk. A kompozitok zeolit tartalmát 0 és 50 térfogatszázalék között változtattuk.

A polimerek molekulatömeg eloszlását géelpermeációs kromatográfiával, sűrűségüket piknométerrel mértük szobahőmérsékleten. Vízgőzáteresztő képességüket 100 μm vastag fóliákon határoztuk meg. A felületi feszültségüket (γ_s) peremszögméréssel mértük meg. Az ütészálló polisztirolok (HIPS) butadién tartalmát az ASTM D 5902-2005 szabvány alapján határoztuk meg jódszám méréssel. A kopolimerek szerkezetét transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) vizsgáltuk. Az elkészített mikrofelvetelekről a minták szerkezetét, a butadién cseppek méretét és eloszlását képanalízissel határoztuk meg.

A zeolitok vízfelvételét 100%-os páratartalomban határoztuk meg az eltelt idő függvényében tömegméréssel. Kémiai összetételüket induktív csatolású plazma atomemissziós spektrometriával állapítottuk meg. Pórusméretüket és pórustérfogatukat vízgőz és nitrogén adszorpcióval mértük. Szemcseméretüket és szemcseméret eloszlásukat is meghatároztuk. A zeolitok felületi feszültségét inverz gázkromatográfiával (IGC) mértük.

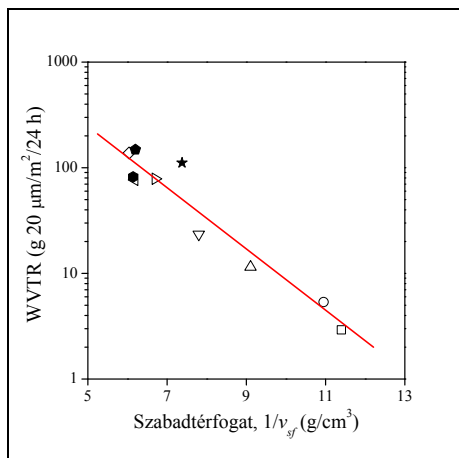
A kompozitok vízfelvételét 20 x 20 x 1 mm-es próbatesteken 100%-os páratartalomban határoztuk meg az eltelt idő függvényében tömegméréssel. Mechanikai tulajdonságaikat húzóvizsgálatokkal mértük. A kompozitok szerkezetét, a zeolit szemcsék eloszlását, valamint a kompozitok tönkremeneteli mechanizmusát pásztázó elektronmikroszkópiával (SEM) állapítottuk meg. A

mikrofelvételeket a húzóvizsgálatok közben keletkező törési felületekről készítettük.

Módosított etilén-vinilalkohol kopolimert állítottunk elő nagy etiléntartalmú (48 mol%) EVOH és N,N'-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-izoftálamid (Nylostab SEED) összekeverésével. A homogenizálást kétszögigás kompaunderen végeztük. Az extrudátumot levegővel hűtöttük, majd granuláltuk. A granulátumokból préseléssel 1 mm vastag lemezeket és 100 μm vastag fóliákat készítettünk. A felhasználás előtt minden anyagot 4 órát szárítottunk 100 °C-on, majd exsikkátorban tároltunk. Az anyagok olvadási és kristályosodási jellemzőit, valamint az adalék esetleges gócképző hatását differenciális pásztázó kalorimetriával vizsgáltuk. (DSC). A kristályosságot a PVOH egykristály olvadási entalpiájából (157.8 J/g) számítottuk. A módosított polimer kristályszerkezetét röntgendiffrakcióval (XRD) határoztuk meg. A molekuláris kölcsönhatásokat Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) tanulmányoztuk. Molekula modellezéssel igyekeztünk alátámasztani az alkalmazott adalék és polimer között kialakuló kölcsönhatás valószínűségét és nagyságát. A polimer sűrűségét piknometriás módszerrel határoztuk meg normál hexánban. A minták oxigénáteresztő képességét 23 °C-on és 50% relatív páratartalomban mértük. A módosított polimer minták mechanikai tulajdonságait húzóvizsgálatokkal határoztuk meg.

3. Eredmények

Az első kutatási fejezetben tíz különböző polimer felhasználásával készített polimer/zeolit kompozitokat tanulmányoztunk. Az eredményeink azt mutatták, hogy az alkalmazott deszikkáns jelentős mennyiségű vizet képes megkötni pórusaiban. A kompozitok vízfelvételi kapacitása lineárisan függ a zeolit mennyiségétől és független az alkalmazott mátrix típusától. Komplikáltabb a polimer jellemzőinek hatása a kompozitok vízfelvételi sebességére. A víz diffúziója a kompozitban kezdetben gyors, majd az idővel, valamint a deszikkáns tartalom növelésével lassul. Ez utóbbi azzal magyarázható, hogy a töltőanyag növekvő mennyisége növeli a víz által megteendő diffúziós utat.



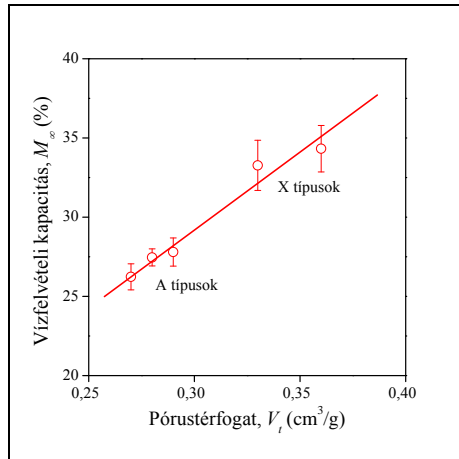
1. ábra Az alkalmazott polimerek vízgőzáteresztő képességének függése a specifikus szabadtérfogat reciprokától
 Jelölések: HDPE, (○) PP, (△) LDPE, (▽) PVC, (◇) PS, (◁) HIPS2, (▷) PC, (●) HIPS1, (★) PMMA, (●) SAN

A különböző anyagok polimereken keresztül történő diffúziója több felhasználási területen is kiemelt jelentőségű, így a csomagolóipar esetén is. A tématerületen megjelent publikációk jelentős része gázok polimereken történő diffúziójával foglalkozik és ezek közül is igen sok az oxigén diffúzióját vette górcső alá. A kutatások során megállapították, hogy a polimerek jellemzői közül

talán azok szabadtérfogata az, ami a permeációt leginkább befolyásolja. Lee [8] például munkája során igen jó összefüggést állapított meg különböző polimerek oxigénáteresztő képessége és a specifikus szabadtérfogat (v_{sf}) között. Hasonló módon mi is ábrázoltuk a kutatás során használt polimerek vízgőzáteresztő képességének (WVTR) logaritmusát a specifikus szabadtérfogat reciprokának függvényében (**1. ábra**). Az összefüggés igen jó, a negatív meredekségű egyenes megfelel az elméletnek. Megállapítható, hogy az általunk használt polimerek vízgőzáteresztő képességét a mátrix szabadtérfogata határozza meg. Mivel a kompozitok vízfelvételi sebességei elsősorban a polimer típusától függttek, így ezeket is ábrázoltuk a v_{sf} függvényében. A kezdeti vízfelvételi sebesség (b) csak a szabadtérfogat nagyságától függ, valamint a teljes folyamatra jellemző sebességi állandó (a) értékét is jelentősen befolyásolja. Azonban ez utóbbi esetén más hatásokkal is számolnunk kell, például a deszikkáns diszperziója és mennyisége is befolyásolhatja értékét. Az alkalmazott mátrix típusát, illetve a zeolit mennyiségét a felhasználásnak megfelelően

kell megválasztani, gyors vízfelvételre képes kompozitot csak nagy szabadtér-fogattal rendelkező polimer alkalmazásával készíthetünk.

Hasonlóan a polimer mátrix típusához, úgy az alkalmazott deszikkáns típusának a kompozit funkcionális jellemzőire gyakorolt hatását is igen kevés tudományos munkában vizsgálták. Szisztematikus munka során, amelyben öt különböző zeolit felhasználásával és két eltérő polimer alkalmazásával készítettünk polimer/deszikkáns kompozitokat, megállapítottuk, hogy a zeolitok vízfvételi kapacitását a pórusaik teljes térfogata (V_i) határozza meg, ahogyan azt a **2. ábra** relatíve jó összefüggése is mutatja. A deszikkáns vízfvételi sebességét a zeolitok különböző jellemzői közül egyedül az egyensúlyi adszorpciós együtthatóval hozhatjuk kapcsolatba.



2. ábra A zeolitok vízfvételi kapacitásának függése a deszikkáns pórustérfogatának nagyságától

A zeolitok tulajdonságai csak igen csekély mértékben befolyásolják a polimer/zeolit kompozitok vízfvételi kapacitását, azt a kompozitban levő zeolit mennyisége határozza meg. A kompozitok vízfvételi sebessége pedig a polimer típusától függ. A mátrix típusa elsősorban a felhasználás szempontjából fontos jellemzőket befolyásolja, az alkalmazott HIPS és PS mátrixok közül előbbi esetén mértünk nagyobb erősítő hatást és ütésállóságot.

Napjainkban egyre növekvő mennyiségben kerülnek lecserélésre, leváltásra a korábbiakban alkalmazott szerkezeti anyagaink, helyükbe új, funkcionális anyagok lépnek, amelyek nem csak kiváló mechanikai tulajdonságokkal rendelkeznek, de valamilyen speciális feladat ellátására is alkalmasak. Ezen funkcionális anyagok általában valamilyen heterogén polimer rendszerek, ame-

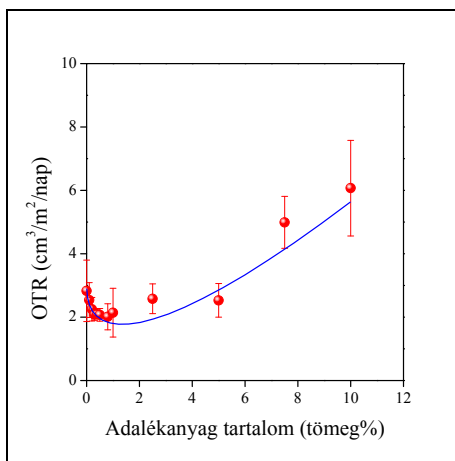
lyek tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolja a komponensek között kialakuló adhézió milyensége. Fontossága miatt már polimer/zeolit kompozitok esetén is vizsgálták a kialakuló kölcsönhatás mértékét, erősségét, azonban az így nyert eredmények igen ellentmondásosak (számos esetben törési felületről készített elektronmikroszkópos felvételek alapján jelentették ki az adhézió meglétét vagy hiányát). Ezen ellentmondások feloldása érdekében a dolgozat a fejezetében a polimer/zeolit kompozitok komponensei között kialakuló kölcsönhatásokat igyekeztünk részletesen tanulmányozni.

Az adhézió mértékét különböző módszerekkel jellemeztük: a komponensek felületi feszültsége alapján számítva, valamint ciklikus terheléses vizsgálattal meghatározható feszültségek alapján, illetve jól ismert modell segítségével a mechanikai jellemzőkből. Eredményeink azt mutatták, hogy a kompozitok mechanikai tulajdonságai igen széles tartományban változtak az alkalmazott polimer típusától függően: a merevség 0.3 és 10 GPa, míg a szakítószilárdság 10 és 80 MPa között. A legtöbb zeolit tartalmú kompozit igen csekély mértékben deformálható és ez még tovább is csökkenhet, ha a zeolit tartalmat növeljük. A különböző polimerek és a zeolit között kialakuló adhézió nem túl erős és kvantitatív meghatározása is több tényező által akadályoztatott. A rideg mátrixú kompozitok határfelületek elválásával és a mátrix törésével, míg az LDPE mátrixú kompozitok jelentős mértékű nyírási folyással mennek tönkre. A zeolitok diszperziója minden mátrixban megfelelőnek mondható, az egyetlen szerkezeti hatás, ami befolyásolhatja a kompozitok tulajdonságait a HIPS mátrixoknál fellépő zeolit beágyazódás a mátrix elasztomer fázisába. A kompozitok tulajdonságai elsősorban a mátrix jellemzőitől függenek, a határfelületi kölcsönhatások csak relatíve kis szerepet játszanak értékükben.

A rideg PS és az ütésálló polisztirol (HIPS) is nagy szabadterfoggal rendelkezik, és igen gyakran alkalmazzák a gyakorlatban is őket deszikkánszt tartalmazó kompozitok mátrix anyagaként. Egy korábbi kutatásunk is alátámasztotta ezeket a tényeket, ugyanakkor felszínre hozott számos különbséget is. Méréseink alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a kompozitban

kialakuló szerkezet, valamint a HIPS elasztomer tartalma befolyással lehet mind a funkcionális, mind egyéb felhasználási tulajdonságokra. Eredményeink ezen kutatás során is azt bizonyították, hogy a kompozitok vízfelvételi kapacitása növekszik a zeolittartalom emelésével, míg enyhén csökken a jelenlevő polibutadién mennyiségének növelésével. A teljes vízfelvételi folyamatra jellemző sebességi állandó (a) csökken a zeolittartalom emelésével, de az elasztomertartalom is igen jelentősen befolyásolja értékét. A zeolit- és butadiéntartalom nagyban meghatározza a funkcionális és felhasználási tulajdonságokat, ugyanakkor a kialakuló szerkezeteknek is fontos szerepük van. Az elasztomer cseppek mérete, és a beléjük beágyazódott polisztirol, valamint zeolit szemcsék mennyisége is befolyásolja a kompozitok tulajdonságait kisebb vagy nagyobb mértékben.

A különféle polimerek oxigénáteresztő képességével (OTR) foglalkozó tudományterületen végzett irodalomkutatás során egyetlen olyan cikket sem találtunk, amelyben az EVOH kopolimer záróképességét kismolekulájú adalék segítségével igyekeztek volna javítani. Alapvető elgondolásunk az volt, hogy megvizsgáljuk annak lehetőségét, hogy egy ilyen adalék, nevesítve az N,N'-bisz(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-izoftálamid (Nylostab SEED) képes-e csökkenteni az EVOH OTR értékét. Korábbiakban ez az adalék hatékony gócképzőnek bizonyult poliamid (PA) esetén. Mivel a PA és EVOH sok tekintetben hasonlóak, így azt gondoltuk, hogy ha képes az EVOH kristályosságát is növelni, akkor csökkentheti oxigénáteresztő képességét és vízzérkenységét is. Továbbá mivel ez a vegyület több funkciós csoportot is tartalmaz, amelyek képesek lehetnek kölcsönhatásba lépni az EVOH hidroxil



3. ábra A SEED tartalom hatása az EVOH kopolimer oxigénáteresztő képességére

csoportjaival, így lehetővé válhat a kopolimer szabadterefogatának a csökkentése, ami egy további lehetséges út az OTR csökkentésére. Az eredményeink azt mutatták, hogy 2 tömeg% alatti alkalmazás esetén az adalék csökkenti az EVOH OTR értékét (**3. ábra**). Ez a csökkenés nem a nukleáció eredménye, hanem a polimer hidroxil csoportja és az adalék amid csoportja között kialakuló kölcsönhatásé. 2 tömeg% feletti alkalmazás esetén az adalék nem képes beoldódni a mátrixba, így jelentős tulajdonság romlást okoz. A kísérletek sikere egy új lehetséges útra világít rá, amely segítségével az EVOH, vagy más hasonló funkciócs csoportokkal rendelkező polimer oxigénáteresztő képessége szabályozhatóvá válik.

4. Új tudományos eredmények

1. Szisztematikus munkával - amelynek keretein belül 10 különböző mátrixú polimer/deszikkáns kompozitot vizsgáltunk - megállapítottuk, hogy a kompozitok vízfelvételi kapacitása arányos az alkalmazott zeolit mennyiségével és független a mátrix minőségétől. [1]
2. A polimer/zeolitok kompozitok vízmegkötő képességének részletes analizésével elsőként mutattuk be, hogy a kompozitok vízfelvétele kezdetben gyors, majd az idővel és a deszikkáns-tartalom növelésével egyre lassabbá válik. A teljes folyamatra jellemző sebességi paraméter csökkenése a növekvő diffúziós úttal magyarázható. [1]
3. Vizsgáltuk a kompozitok felhasználás szempontjából fontos jellemzőit is és bemutattuk, hogy azokat elsősorban a mátrix tulajdonságai határozzák meg, a komponensek között kialakuló adhézió csak csekély mértékben befolyásolja őket. [3]
4. Öt különböző zeolit felhasználásával készült PS, valamint HIPS kompozitok vizsgálata során megállapítottuk, hogy míg a zeolitok vízfelvételi kapacitását pórusaik teljes térfogata határozza meg, addig a nedveségmegkötés sebessége pedig egy termodinamikai tényezőtől, az adszorpciós egyensúlyi állandótól (K) függ. Mindemellett arra a következtetésre jutottunk, hogy a zeolitok tulajdonságai (kapacitásukon kívül) nem befolyásolják a kompozitok vízfelvételi jellemzőit. [2]

5. Számos polisztirol és ütésálló polisztirol mátrixú polimer/zeolit kompozitok vizsgálatával bemutattuk, hogy a kompozitok vízfelvételi kapacitása jelentősen növekszik az alkalmazott töltőanyag mennyiségével, azonban kissé csökken a jelenlevő butadién mennyiségének növekedésével. A teljes vízfelvételi folyamatra jellemző a paraméter épp ellenkező tendenciát mutat. [3]
6. HIPS/zeolit kompozitok részletesebb vizsgálata során megállapítottuk, hogy a zeolit szemcsék polibutadién fázisba történő beágyazódása termodinamikailag kedvező folyamat és kísérleti eredményekkel alátámasztottuk, hogy az valóban le is játszódik a kompozitok előállításakor. A beágyazódás mértéke függ a jelenlevő zeolit mennyiségétől, valamint a HIPS mátrix szerkezetétől is. A beágyazódás csak a kezdeti vízfelvétel sebességét befolyásolja, ami kismértékben csökken a beágyazódás mértékének növekedésével. (dolgozat 7. fejezete)
7. Egy kis molekulásúlyú adalék alkalmazásával olyan új, senki által nem járt utat tártunk fel, amelynek segítségével az EVOH kopolimer oxigénáteresztő képességét tudjuk módosítani. Az eredmények részletes analízise azt mutatta, szemben az eredeti elképzelésünkkel, hogy az adalék nem a polimer kristályosságának növelése révén csökkenti annak áteresztőképességét, hanem a polimer hidroxil-csoportja és az adalék amid-csoportja között kialakuló kölcsönhatás révén. Az adalék a polimer amorf fázisában oldódva csökkenti annak kristályosságát, de az amorf fázisbeli molekulák csökkent mozgékonyosságának köszönhetően az áteresztőképességet mégis csökkenti. [4]

5. Publikációk

5.1 A dolgozat alapját képező közlemények

1. Kenyó, C., Kajtár, D., Renner, K., Kröhnke, C., Pukánszky, B.: Functional packaging materials: factors affecting the capacity and rate of water adsorption in desiccant composites, *J Polym Res* **20**(11), 1-8 (2013) (IF:1,920 , Összes H:3, F független H:0)
2. Kenyó, C., Renner, K., Móczó, J., Fekete, E., Kröhnke, C., Pukánszky, B.: Effect of desiccant characteristics on the properties of PS/zeolite functional packaging materials, *Polym Compos* **35**(11), 2112-2120 (2014) (IF:1,632 , Összes H:1, Független H:0)

3. Kenyó, C., Hári, J., Renner, K., Kröhnke, C., Pukánszky, B.: Effect of Matrix Characteristics on the Properties of High-Impact Polystyrene/Zeolite Functional Packaging Materials, *Ind Eng Chem Res* **53**(49), 19208-19215 (2014) (**IF**: 2,587, **Összes H**:0, **Független H**:0)
4. Péter, Zs., Kenyó, C., Renner, K., Kröhnke, C., Pukánszky, B.: Decreased oxygen permeability of EVOH through molecular interactions, *eXPRESS Polym Lett*, **8**(10), 756-766, (2014) (**IF**:2,761, **Összes H**:1, **Független H**:0)

5.2 Egyéb publikációk

5. Renner, K., Kenyó, C., Móczó, J., Pukánszky, B.: Micromechanical deformation processes in PP/Wood composites: particle characteristics, adhesion, mechanism, *Compos A* **41**(11), 1653-1661 (2010) (**IF**:3,071, **Összes H**:37, **Független H**:28)
6. Pusztai E., Kenyó, Cs., Nagy, J., Wágner, Ö., The effect of some disiloxane chain extenders on the thermal and mechanical properties of cross-linked poly(siloxane-urethane)s, *eXPRESS Polym Lett* **7**(5), 456-470 (2013) (**IF**:2,761, **Összes H**:1, **Független H**:0)
7. Keledi, G., Kenyó C., Pukánszky, B.: Funkcionális csomagolóanyagok, *Műanyag és Gumi* **48**(7), 276-280 (2011)
8. Kenyó, C., Tóth, A., Renner, K., Pukánszky, B.: Zeolitok, mint funkcionális töltőanyagok aktív csomagolóanyag-rendszerekben, *Műanyag és Gumi* **48**(10), 388-393 (2011)
9. Kenyó, C., Renner, K., Pukánszky, B.: Funkcionális csomagolóanyagok: a deszikkáns tartalmú kompozitok vízfelvételi kapacitását és sebességét befolyásoló tényezők, *Műanyag és Gumi* **50**(5), 194-199 (2013)
10. Kenyó C.: Kukoricacsutkával és faliszttel módosított PVC kompozitok, *Műanyagipari szemle* (2008)
11. Kenyó, Cs., Renner, K., Kröhnke, C., Pukánszky, B.: Polymer compositions with improved barrier properties against the permeation of oxygen, EP2204404 B1 (2012)
12. Kajtár, D., Kenyó, C., Renner, K., Móczó, J., Fekete, E., Kröhnke, C., Pukánszky, B.: Interfacial interactions and reinforcement in thermoplastics/zeolite composites, *submitted to Composite Science and Technology* (**IF**:3,569)
13. Kenyó, C., Renner, K., Móczó, J., Kröhnke, C., Pukánszky, B.: HIPS/zeolite hybrid composites as active packaging materials: structure and functional properties, *submitted to Composites Part A* (**IF**:3,071)

5.3 Konferencia előadások

1. Kenyő, C., Renner, K., Móczó, J.: Természetes töltőanyagokkal módosított PVC kompozitok: határfelületi kölcsönhatások és mikromechanikai deformációs folyamatok, Mechanoplast 2009 Diplomamunka Pályázat, 2010 February 2nd Budapest, Hungary
2. Kenyő, C., Móczó, J., Renner, K., Pukánszky, B.: Corn cob filled PVC composites: Interfacial interactions and micromechanical deformations, ECCM14 14th European Conference on Composite Materials, 7-10. June 2010, Budapest, Hungary (poster)
3. Kenyő, C., Móczó, J., Renner, K., Pukánszky, B.: Természetes töltőanyagokkal módosított PVC kompozitok: határfelületi kölcsönhatások és mikromechanikai deformációs folyamatok, Oláh György PhD Konferencia, 2011 February 3rd Budapest, Hungary (poster)
4. Kenyő, C., Renner, K., Pukánszky, B.: Funkcionális töltőanyagok polimer kompozitok-ban, MTA AKI Szeminárium, 2011 May 26-27th Budapest, Hungary
5. Kenyő, C., Renner, K., Pukánszky, B.: Zeolite as functional filler in active packaging, Eurofillers 2011, 2011 August 21–25th Dresden, Germany (poster)
6. Kenyő, C., Péter, Zs., Renner, K., Pukánszky, B.: Polimerek gázáteresztésének módosítása: kölcsönhatás és szerkezet, MTA AKI Szeminárium, 2011 October 18th Budapest, Hungary
7. Kenyő, C., Móczó, J., Renner, K., Pukánszky, B.: Natural fiber filled PVC composites: interfacial interactions and micromechanical deformations, International Conference on Bio-based Polymers and Composites 2012, 2012 May 27–31st Siófok, Hungary (poster)
8. Kenyő, C., Renner, K., Pukánszky, B.: Funkcionális, aktív csomagolóanyagok Oláh György PhD Konferencia, 2013 February 7th Budapest, Hungary
9. Kenyő, C., Renner, K., Pukánszky, B.: Funkcionális csomagolóanyagok: a deszikkáns tartalmú kompozitok vízfelvételi sebességét és kapacitását befolyásoló tényezők, MTA AKI Szeminárium, 2013 June 11th Budapest, Hungary