



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

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

A kurkumin feldolgozási stabilizáló hatása Phillips típusú polietilénben

OTDK - Pályamunka

Készítette:
Kirschweng Balázs

Témavezető:
Dr. Földes Enikő
címzetes egyetemi tanár

Konzulens:
Tátraaljai Dóra
doktoráns

Budapest
2013

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	3
2. Irodalmi háttér	4
2.1. A polietilén degradációja.....	4
2.2. A polietilén stabilizálása	7
2.2.1. Primer antioxidáns stabilizálási mechanizmusa	7
2.2.2. Szekunder antioxidáns stabilizálási mechanizmusa	10
2.2.3. Természetes antioxidánsok	11
2.3. A munka célja.....	19
3. Kísérleti rész.....	20
3.1. Alkalmazott anyagok.....	20
3.2. Mintakészítés.....	22
3.3. Kísérleti módszerek	22
4. Eredmények, az eredmények értékelése.....	25
4.1. Kurkumin jellemzői.....	25
4.2. Stabilizált polimer kémiai jellemzői	30
4.3. Reológiai jellemzők.....	32
4.3.1. Folyóképesség	32
4.3.2. Kúszási érzékenység.....	33
4.4. Maradék termooxidatív stabilitás	36
4.5. Szín.....	37
4.6. Mechanikai tulajdonságok.....	38
4.7. Polimer morfológiája.....	41
5. Eredmények értékelése.....	43
6. Összefoglalás.....	49
7. A kurkumin alkalmazásának lehetőségei a polietilén stabilizálásban.....	50
8. Köszönetnyilvánítás	52
9. Irodalomjegyzék.....	53

1. Bevezetés

A polietilén (PE) a legegyszerűbb kémiai szerkezettel rendelkező tömegműanyag. Gyártása nagy volumenben történik, olcsón előállítható. Sűrűsége a hagyományos szerkezeti anyagokéhoz képest nagyon kicsi, feldolgozása egyszerű, a műanyagiparban általánosan alkalmazott alakadó gépekkel történhet. Nagy mennyiségben alkalmazzák a csomagoló- és építőiparban.

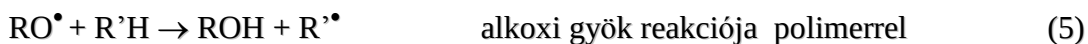
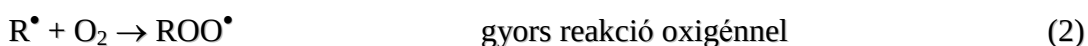
A feldolgozás és az alkalmazás során a polimert magas hőmérséklet, nyírás, oxigén, UV – sugárzás éri, amik a polimer degradációját okozhatják. Degradáció alatt a polimerben a feldolgozás és a használat során végbemenő kémiai folyamatokat értjük, amelyek eredményeként a termék fizikai tulajdonságai leromlanak. Ahhoz, hogy ezeket a gyökös mechanizmusú degradációs reakciókat megakadályozzuk, és a polimer megőrizze előnyös tulajdonságait, stabilizálni kell. Az iparban általában szintetikus stabilizátorokat alkalmaznak, melyeket nagy mennyiségben állítanak elő. Ezek az adalékok nem, vagy csak kis mértékben színezik el a polimert, az alakadás hőmérsékletén megolvadnak, a feldolgozhatóságot pedig nem rontják. A stabilizálási reakcióban képződött termékeik stabilisak, nem generálnak további degradációs folyamatokat. Ezek a polimer adalékok azonban kioldódhatnak, kidiffundálhatnak a polimerből, belekerülhetnek ételünkbe, italainkba, a reakciótermékek emberi szervezetre gyakorolt hatásáról pedig nagyon keveset tudunk. Néhány éve felmerült az igény természetes antioxidánsok alkalmazására, amelyek ha ki is oldódnak a polimerből, biztosan nem okoznak semmilyen károsodást az emberi szervezetben.

Munkám során a BME Fizikai-kémia és Anyagtudományi Tanszék és az MTA Anyag és Környezetkémiai Intézet Közös Laboratóriumának munkájába kapcsolódtam be, melynek célja olyan természetes antioxidánsok felderítése, amelyek potenciálisan alkalmasak lehetnek PE stabilizálásra. A kurkuma nevű fűszernövényből származó kurkumin stabilizáló hatékonyságát vizsgáltam Phillips típusú polietilénben, önmagában és egy iparban is gyakran használt foszfonit szekunder antioxidánssal társítva. A kurkumin hatékonyságát a legelterjedtebben alkalmazott fenolos antioxidáns stabilizáló-képességével hasonlítottam össze. A polimert többszöri extrúziós eljárással dolgoztam fel, és vizsgáltam a minták kémiai és fizikai tulajdonságainak változását az extrúziós lépések során.

2. Irodalmi háttér

2.1. A polietilén degradációja

A polietilén hő, nyíró igénybevétel, oxigén vagy fény hatására degradálódik, a degradáció bekövetkezhet az előállítás, a tárolás, a feldolgozás és a felhasználás során. A degradációs folyamatok a polimer gyenge pontjain indulnak meg. Gyenge pontnak elsősorban a telítetlen csoportok számítanak, az α -helyzetű szénatomról a hidrogén atomok könnyedén leszakadhatnak. A degradáció következtében a polimer kémiai szerkezete, a láncok hossza, ezzel együtt a mechanikai tulajdonságok lényegesen megváltoznak. A polietilén feldolgozása magas hőmérsékleten kismennyiségű oxigén jelenlétében történik, a lejátszódó kémiai folyamatok az alábbi reakciókkal írhatók le [1]:

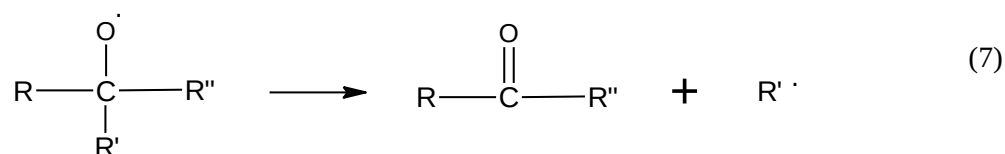


Az első lépésben egy H atom lehasadásával, vagy egy polimer lánc szakadásával alkil gyök képződik (1. reakció), ami azonnal reakcióba lép a rendszerben jelenlévő oxigénnel, és peroxi gyököt alakít ki vele (2. reakció). A reakció olyan gyors, hogy kísérletileg a mai napig nem tudták bizonyítani az alkil gyök képződésének pontos mechanizmusát. A képződő peroxi gyök igen reaktív, rögtön leszakít egy további hidrogént a polimer láncról, ezáltal egy alkil gyököt és egy rendkívül bomlékony hidroperoxidot hozva létre (3. reakció). Ez utóbbi alkoxi

és hidroxil gyökre esik szét (4. reakció). Az így keletkezett két gyök egy-egy újabb polimer láncról szakít le hidrogén atomot, ami a reakció exponenciális felgyorsulásához, autooxidációhoz vezet (5. és 6. reakciók). Ha a rendszerben sok az oxigén, a lánc-tördelődés a domináló folyamat. Amennyiben az oxigén koncentrációja jelentősen lecsökken, vagy elfogy a rendszerből, a lánc-növekedési folyamatok kerülnek előtérbe, hosszúláncú elágazások alakulnak ki, melynek következtében lecsökken a polimer folyóképessége.

Feldolgozás során, kis mennyiségű oxigén jelenlétében, a polimer hő és nyíró igény-bevétel együttes hatásának van kitéve. Ezen tényezők, valamint a polimerben lévő katalizátor maradékok degradációs folyamatokat indukálnak, amelyek során peroxi, alkoxi és hidroxil gyökök, valamint hidroperoxid vegyületek keletkeznek (2-4 reakciók).

A polietilén oxidációjában képződő hidroperoxidok bomlásakor képződő intermedier alkoxi gyök β -hasadásával keton képződik [2,3]:



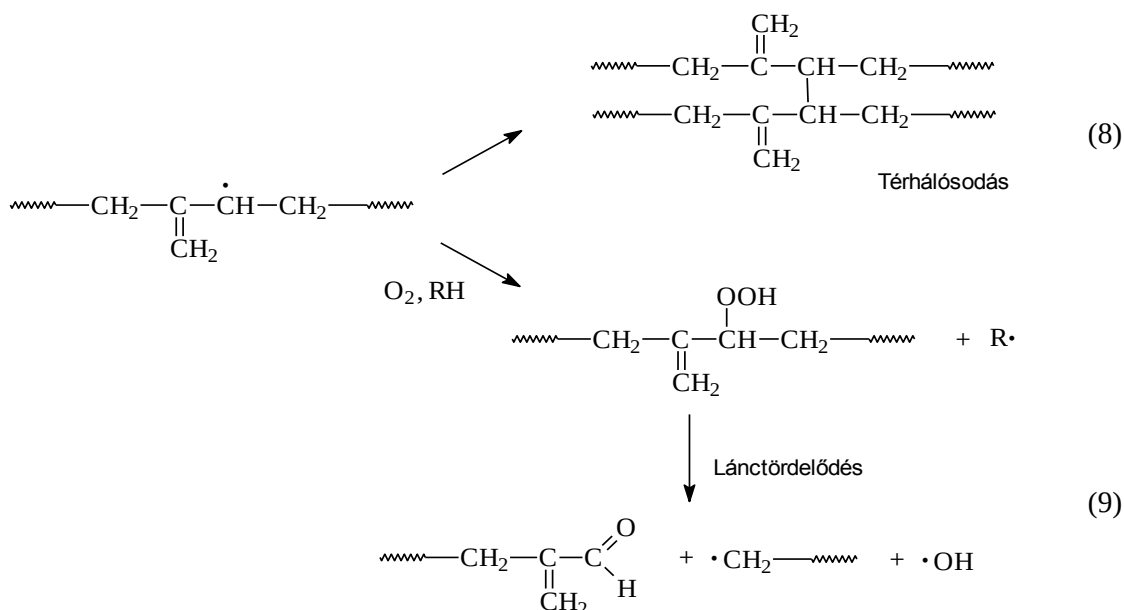
Ha $\text{R}'' = \text{H}$, a bomlás során aldehid csoportot tartalmazó láncvég keletkezik. A polimerben képződő karboxil csoport a fenti reakcióban képződő aldehid csoport oxidációjának eredménye. A szakirodalom szerint ez az elemi lépés meglehetősen gyors [2]. A makromolekulák lánc menti tördelődése és karboxil csoportok kialakulása konszekutív reakciók sorozata, ami oxigén dús környezetben játszódik le [2].

A termikus degradációs folyamatokban keletkezett makrogyökök lezáródása történhet rekombinációs reakciókkal, diszproporcionálódással, illetve ezek kombinációjával. A reaktív gyökök rekombinációja többféle módon történhet. A reaktív peroxi gyökök reagálhatnak polimer gyökökkel, illetve más peroxi gyökökkel. A polimer gyökök rekombinálódhatnak másik polimer gyökkel, valamint oxigén gyökkel.

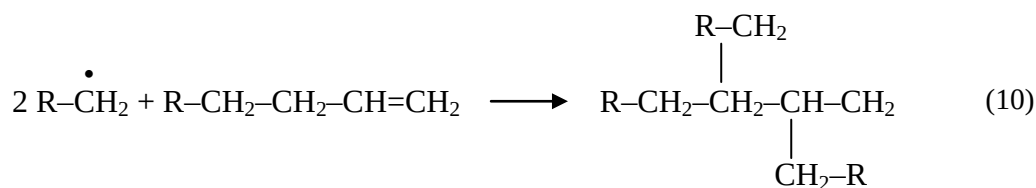
A polimer termooxidatív stabilitását a telítetlen csoportok (elsősorban a vinil) koncentrációja és a katalizátor maradék jelenléte egyaránt befolyásolja. Néhány tanulmány [4,5] arra utal, hogy magas hőmérsékleten a katalizátor maradék jelenlétének nagyobb a hatása, mint a

telítetlen csoportoknak. George és munkatársai [6] egyértelműen kimutatták a katalizátor maradékok degradációt gyorsító hatását. Ugyanakkor Allen és munkatársai [7-9] azt állapították meg, hogy a HDPE termooxidatív stabilitását elsősorban a telítetlen csoportok koncentrációja határozza meg. A Közös Laboratóriumban folytatott kutatások eredményei [10] azt mutatták, hogy a polimer vinil tartalmának nagyobb a hatása, mint a katalizátor nyomoké, de mindkét jellemző befolyásolja a polimer degradációját és annak irányát a feldolgozás során.

Oxigénszegény környezetben nem mindegyik alkil gyök alakul át peroxi gyökké, ezért az alkil gyökök különböző reakciókban vehetnek részt [11,12]. Láncnövekedési és lánc-tördelődési folyamatok egyidejűleg játszódnak le [13]. A degradációs folyamat iránya függ a telítetlen (elsősorban a vinil) csoportok koncentrációjától [13,14], a feldolgozási hőmérséklettől és a nyíróerő nagyságától [13-15], továbbá az oxigén koncentrációjától [1,14,16]. A láncnövekedés hatására csökken a polimer folyásindexe (MFI), nő a viszkozitása, míg a lánc-tördelődés a jellemzők ellenkező irányú változását eredményezi.



Rideal és Padget [13] a HDPE feldolgozás hatására bekövetkező degradációját vizsgálva megállapították, hogy a nyíróerő növekedésével nő az ömledékhőmérséklet, ami a lánc-tördelődés irányába viszi a folyamatot. Ugyanakkor a nyíróerő növekedése hosszúláncú elágazások kialakulását segíti elő azonos ömledékhőmérsékleten. A vinil csoportok számának növekedése a láncnövekedési reakcióknak, az oxigén koncentrációjának növekedése a lánc-tördelődésnek kedvez. A vinil csoportok láncnövekedésre vezető reakcióit Moss és munkatársai [14] az alábbi reakcióval magyarázták:



A degradációs folyamatok eredményeképpen a műanyagtermék mechanikai tulajdonságai romlanak, nem kívánt elszíneződés jelentkezik. Azért, hogy a termék a megkívánt időn belül megőrizze eredeti tulajdonságait, a polimert megfelelően stabilizálni kell.

2.2. A polietilén stabilizálása

A feldolgozás és az alkalmazás során fellépő degradációs folyamatok stabilizátorokkal gátolhatók. Ezek, kis mennyiségben keverve a polimerhez képesek reakcióba lépni az auto-oxidációban keletkezett szabad gyökökkel, vagy nem-stabilis köztitermékekkel (hidroperoxidok) és stabilis termékeket hoznak létre, miközben önmaguk is olyan stabilis vegyületekké alakulnak át, amelyek nem viszik tovább a degradációt [1]. Feldolgozási stabilizátorként – az esetek többségében – egy sztérikusán gátolt fenolszármazék (primer antioxidáns, PAO) és egy szerves foszfortartalmú molekula (szekunder antioxidáns) keverékét alkalmazzák. Az adalék keverékek hatékonysága függ a komponensek kémiai szerkezetétől, mennyiségétől és arányától.

2.2.1. Primer antioxidáns stabilizálási mechanizmusa

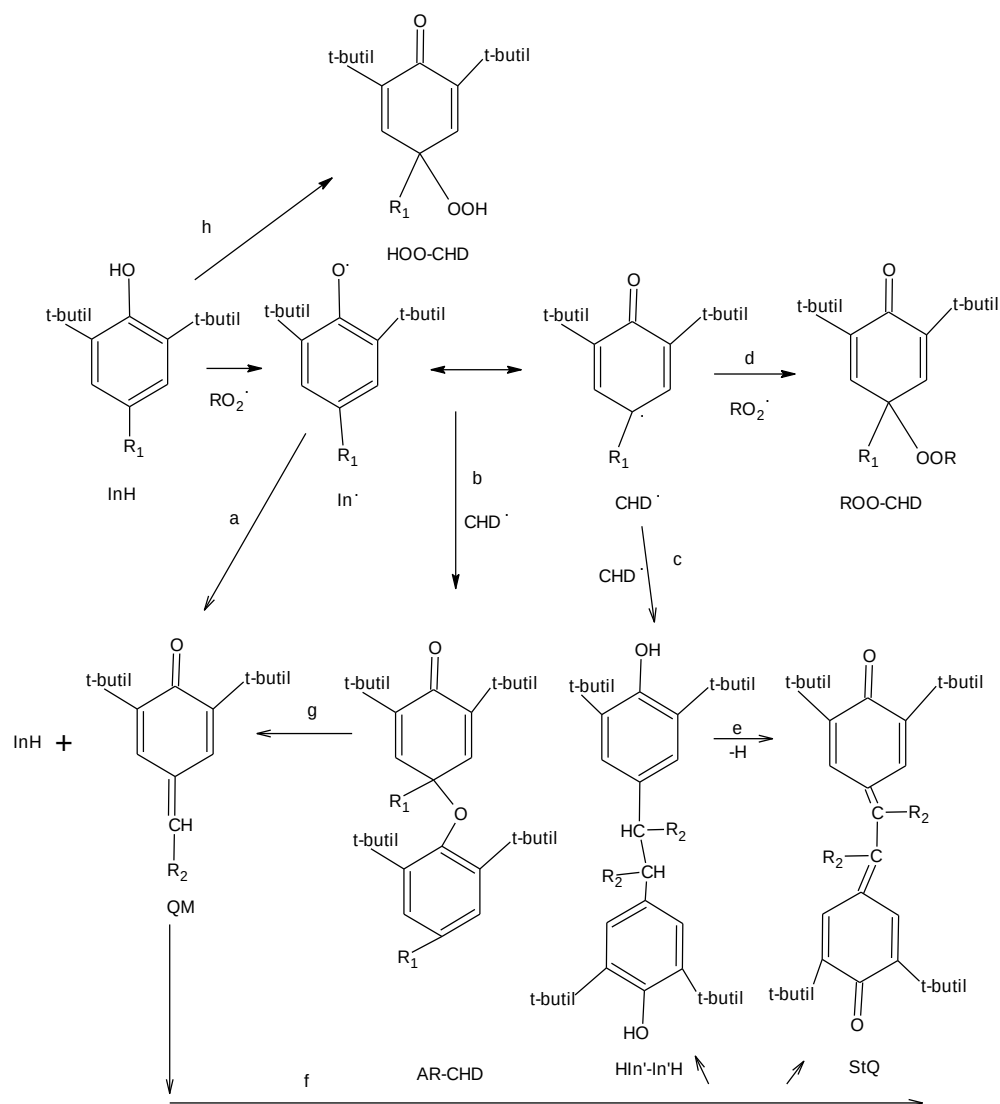
A poliolefinok feldolgozási hőmérséklete általában 170-280°C között van. Bár a polimert nem éri hosszú ideig ez a hőhatás, mégis lejátszódik termikus, és/vagy termooxidatív degradációja. Felhasználás során oxigénnek, hőhatásnak és napfénynek van kitéve a polimer. A fenolos antioxidánsok kitűnő védelmet nyújtanak a hőre lágyuló műanyagok, elasztomerrel módosított műanyagok és az elasztomerek degradációjával szemben. A gátolt fenolok H-donor stabilizátorok.

Az 1950-es években kezdték kutatni a gátolt fenolos stabilizátorok szerkezete és aktivitása közti kapcsolatot. Megállapították, hogy a stabilizátorok és reakciótermékeik kisorulnak a poliolefinok kristályos fázisából, az amorf fázisában oldódnak [17]. Az antioxidánsok

alkalmazott koncentrációja általában 0-5000 ppm tartományba esik attól függően, hogy a polimer milyen hatásoknak van kitéve.

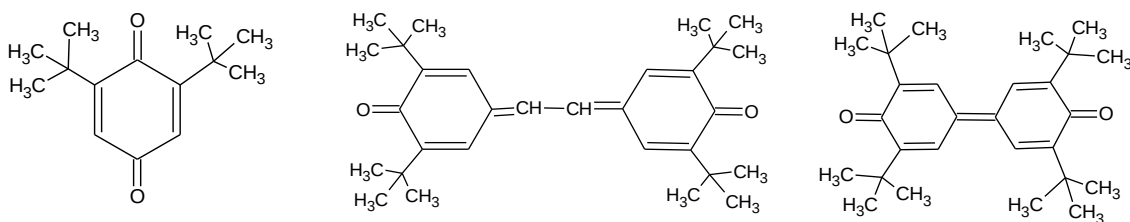
A makrogyökök képződésének megakadályozásában van szerepük. Működési elvüket tekintve a polimer mozgékony hidrogén atomjai helyett lépnek reakcióba az oxigén központú gyökökkel [alkilperoxi ($\text{ROO}^\bullet$), alkoxi ($\text{RO}^\bullet$) és alkil ($\text{R}^\bullet$)] [1]. Az alkilperoxi gyökök gyorsabban reagálnak a fenolos antioxidánssal, mint a polimerrel. A gátolt fenolos antioxidánsok esetén a benzolgyűrű szubsztituenseinek kémiai jellege, illetve helye nagymértékben befolyásolja az antioxidáns hatékonyságát, valamint az OH csoport reaktivitását és a stabilizálási mechanizmust. A 2,4,6-triszubsztituált fenolok (sztérikusan gátolt fenolok) a leghatékonyabb antioxidánsok. A szubsztituensek lehetnek lineárisak, gyűrűsek, alifás vagy aromás karakterűek, sőt, gyakran hetero atomot (O, N, P, S) is tartalmaznak. Technikai és gazdaságossági okok miatt a leggyakrabban alkalmazott szubsztituens két tercier butil csoport, két metil csoport, illetve ezek kombinációja. Minden szubsztituens hozzájárul a fizikai tulajdonságokhoz, valamint az antioxidáns polimerrel való kompatibilitásához, ezért a gátolt fenolok az antioxidánsok kémiaiailag legvariálhatóbb osztálya.

A PE feldolgozása során a fenolos antioxidánsok akadályozzák a reakciólánc növekedésére vezető folyamatokat. A hatékonyság függ a fenolos OH csoportok számától, valamint az OH-hoz viszonyított orto- és para-helyzetű szubsztituensek típusától. A polimer oxidatív degradációja során a stabilizátorból képződő átalakulási termékek koncentrációja folyamatosan nő, és akkumulálódik. A fenolos antioxidáns (PAO) hatékonysága az aktív molekulák koncentrációjától, valamint a degradáció során keletkezett termékek típusától (stabilizáló képességétől) és koncentrációjától függ. A PAO stabilizálási mechanizmusában a mobilis H-jét átadja az alkoxi-, illetve peroxi gyököknek és fenoxi vegyületek képződnek (1. reakcióséma).



1. reakcióséma: A fenolos antioxidáns reakciói

A szterikusan térgátolt fenolok hátránya, hogy a konjugált kettőskötéseket tartalmazó átalakulási termékeik elszínezik a stabilizált polimert [1,18,19]. Ez komoly kereskedelmi problémát jelent [20]. A színező hatás függ az alkalmazott fenolos antioxidáns kémiai szerkezetétől és koncentrációjától [21].

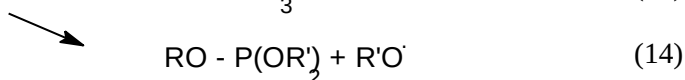
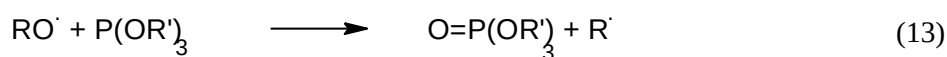
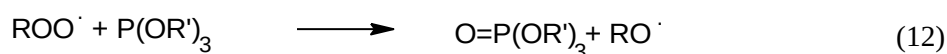


Bár a szakirodalom szerint a fenolos antioxidánsok legfontosabb szerepe, hogy a polietilén feldolgozása során képződő peroxi gyököket semlegesítsék hidrogén atom átadásával, a Közös Laboratóriumban folytatott kutatások azt bizonyították [22-24], hogy a fenolos antioxidáns önmagában nem rendelkezik megfelelő ömledék stabilizáló hatékonysággal. Nem tudja megakadályozni a polietilén telítetlen csoportjainak reakcióit, és a stabilizálatlan mintához viszonyítva csak kismértékű javulás figyelhető meg a polimer jellemzőiben. Ez azzal magyarázható, hogy az alkil peroxi gyökökből képződő hidroperoxidok azonnal elbomlanak a feldolgozási körülmények között. Oxi gyökök keletkeznek, amelyek tovább viszik a degradációs folyamatokat [24].

2.2.2. Szekunder antioxidáns stabilizálási mechanizmusa

A primer antioxidánsokat ritkán alkalmazzák önmagukban. A feldolgozási stabilizátor receptúrák az esetek többségében aromás foszfit vagy foszfonit kostabilizátort (szekunder antioxidáns) is tartalmaznak, amelyek a feldolgozás során lejátszódó degradációs reakciók irányát befolyásolják. A foszfortartalmú antioxidánsoknak kettős szerepük van: egyrészt elbontják a hidroperoxidokat stabilis alkoholokká, másrészt csökkentik a fenolos antioxidánsokból képződő reakciótermékek színező hatását.

A foszfor tartalmú szekunder antioxidánsok (foszfit és foszfonit) reakciómechanizmusára azonos sémát dolgoztak ki a szakirodalomban [25-27]. Ezeket a reakciókat a (11)-(14) reakciók írják le:



Az aromás P(III)-vegyületek alkoholképződés mellett elbontják a hidroperoxidokat (11 reakció), illetve reakcióba lépnek a peroxi- és alkoxi gyökökkel, miközben P(V)-vegyületekké oxidálódnak. Schwetlick és Habicher [28] kutatásai alapján a foszfonit típusú antioxidánsok gyorsabban oxidálódnak, mint a foszfitok. A peroxi gyökkel való (12) reakció autooxidációs folyamat, mely során a foszfitok és a foszfonitok átalakulnak foszfáttá, illetve foszfonáttá. A (12) reakcióban keletkezett alkoxi gyök tovább reagál a szekunder antioxidánssal. A reakció

során a foszforszármazék vagy oxidálódik és alkil gyök képződik (13 reakció), vagy helyettesítési folyamat játszódik le, amelyben a foszfor észter-származéka és egy további oxi gyök keletkezik (14 reakció). A képződő oxi gyök tovább reagál peroxi gyökökkel.

Neri és munkatársai [25] a foszfitok termooxidatív stabilitását vizsgálva arra következtettek, hogy azok nem reagálnak oxigénnel szobahőmérsékleten, de 200°C felett könnyen oxidálódnak a levegő oxigénjének hatására, ami hozzájárul stabilizáló hatékonyságukhoz. A Közös Laboratóriumban folytatott modell kísérletekkel megállapították, hogy a foszfit nem reagál közvetlenül a levegő oxigénjével még magas hőmérsékleten sem, elsősorban termikusan tördelődik [29].

A szakirodalom szerint [25] a foszfitok az átmeneti fémekkel vagy a katalizátornyomokkal komplexeket képeznek, és ezzel lassítják a degradációs folyamatokat. Különböző szerkezetű aromás foszfitok hatékonyságát vizsgálva Allen és munkatársai [30] megállapították, hogy a foszfitok hatékonysága csökken az alkil szubsztituensek számának növelésével, de a hidroperoxidokkal szembeni reaktivitást szterikus és elektromos hatások is jelentősen befolyásolják. Foszfit [29], foszfonit [31] és foszfin [32] antioxidánsokkal folytatott modell kísérletek azonban azt mutatták, hogy a szerves foszforszármazékok hatékonyan bontják a hidroperoxidokat még szobahőmérsékleten is. A stabilizáló hatékonyságuk azonban erősen függ a termikus stabilitásuktól, továbbá az oxigénnel és az oxi gyökökkel való reakcióképességüktől a polimer feldolgozási körülményei között.

2.2.3. Természetes antioxidánsok

Az iparban döntő többségben szintetikus stabilizátorokat alkalmaznak [a poliolefinek stabilizálására leggyakrabban alkalmazott szterikusan gátolt fenol az Irganox 1010 (*Ciba*) vagy Hostanox O10 (*Clariant*)], ám ezek reakciótermékeinek emberi szervezetre gyakorolt hatásáról nagyon keveset tudunk, annak ellenére, hogy a hosszantartó felhasználás, vizes közeggel való érintkezés közben kioldódhatnak a polimerből, belejutva ivóvizeinkbe, ételeinkbe [33].

Több kutatócsoport foglalkozik a természetes antioxidánsok stabilizátorként való alkalmazásával, illetve olyan ipari melléktermékek stabilizátorként való felhasználásával, melyek nagy mennyiségben tartalmaznak természetes antioxidánsokat. Al-Malaika és munkatársai [34-36] átfogóan tanulmányozták az α -tokoferol stabilizáló-képességét poliolefinekben. Kimutatták, hogy már nagyon kis mennyiségben, akár 150 ppm adagolásával, hatékonyan sta-

bilizálja a polimert, és ebben a koncentrációban nem színezi el erősebben a terméket, mint a hagyományos ipari fenolos antioxidánsok (pl.: Irganox 1010). Megállapították, hogy az α -tokoferol és a foszfortartalmú antioxidáns között kedvező kölcsönhatások lépnek fel, ezért ez utóbbi adagolásával jelentősen növelhető a primer antioxidáns hatékonysága és csökkenthető a színező hatása. Jipa és munkatársai [37] rozmaring extraktum stabilizáló-képességét vizsgálták LDPE mátrixban, melynek fő alkotója a carnosic sav. A természetes antioxidánson kívül még 3 szintetikus, hasonló szerkezetű anyag stabilizáló hatását is tanulmányozták. Azt tapasztalták, hogy a stabilizálatlan polietilénhez viszonyítva, mind a természetes, mind a szintetikus antioxidánsok jelenlétében nagymértékben megnőtt a polimer magas hőmérsékletű termooxidatív stabilitása (OIT). Cerruti és munkatársai [38] ipari melléktermékekből nyertek ki magas antioxidáns tartalmú anyagokat. Paradicsom héjából készült extraktumot, valamint fehér és piros szőlő magjának őrleményét használták fel PP filmek stabilizálására. Megállapították, hogy a leghatékonyabb stabilizátor a piros szőlő magja, a következő a fehér szőlő magja, a legkevésbé hatékony pedig a paradicsom extraktum.

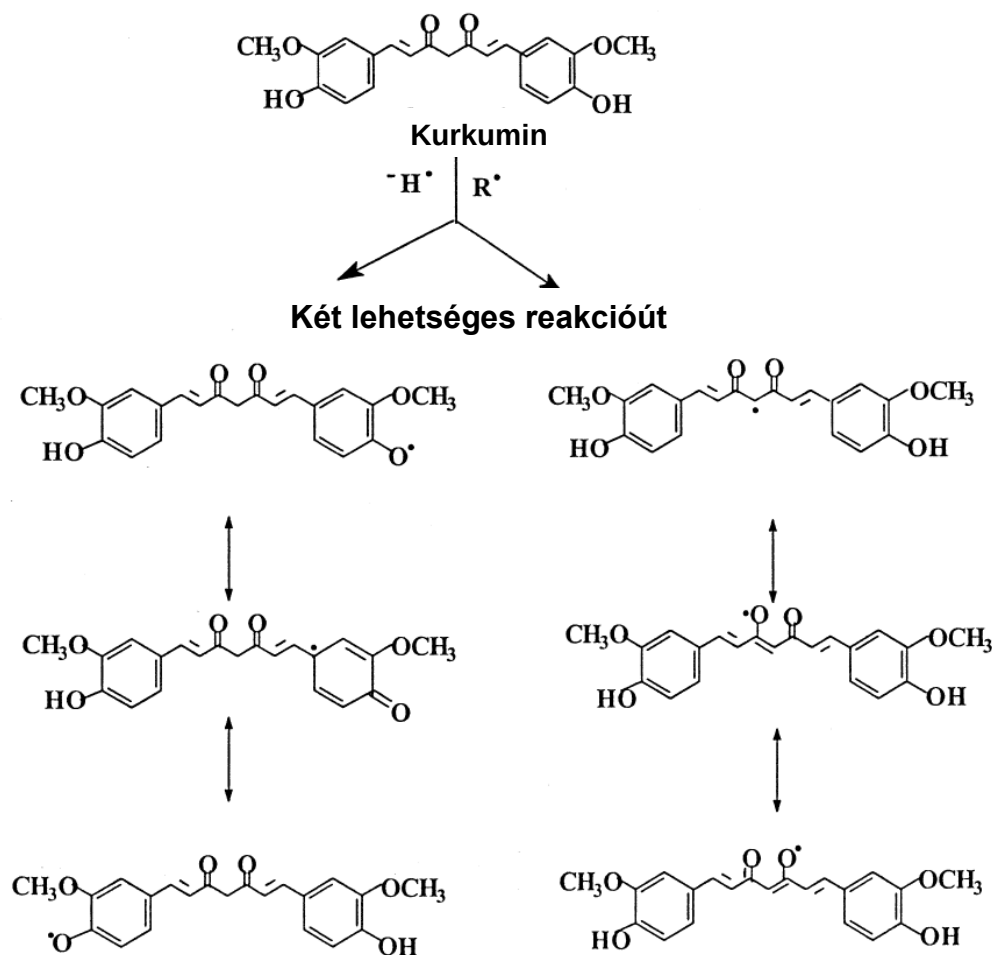
2.2.3.1. A kurkumin

A kurkumin a legfontosabb kurkuminoid, az indiai kurkuma fűszer (turmeric) fő alkotója. A fűszer sárga színét is ez adja. A kurkuminoidok természetes polifenolok. A kurkumin két tautomer formában lehet jelen, a keto és enol formában. Szilárd fázisban a keto forma az energetikailag stabilabb, míg oldatban az enol forma. A kurkumin pH indikátor: savas közegben (pH<7,4) sárga, bázikus közegben (pH>8,6) élénk vörös. A kurkumin jelentős gyógyszeres aktivitást mutat, beleértve a gyulladáscsökkentő, rákmegelőző, és antioxidatív tulajdonságait is [39-44].

Kedvező hatásai miatt széleskörű kutatások folynak a kurkumin tulajdonságainak feltárására. Felhasználása fűszerként és gyógynövényként való alkalmazása mellett elsősorban az orvosi biológiában elterjedt. Sikereket értek el vele a rákkutatásban [45], ezért a figyelem elsősorban arra irányult, hogy tumor ellenes szerként vizsgálják. A műanyagiparban eddig még nem alkalmazták stabilizátorként. Ennek egyik oka, hogy a kurkumin sárgára színezi a terméket, mely bizonyos alkalmazási területen problémát jelenthet, valamint UV érzékeny, ezért alkalmazási stabilizátorként, olyan termékek esetén nem alkalmazható, melyek napfénynek vannak kitéve. Mishra [46] a kurkumint, UV érzékenységet kihasználva, jó eredménnyel alkalmazta iniciátorként a sztirol polimerizációjára.

2.2.3.2. A kurkumin feltételezett antioxidáns reakció mechanizmusai

Igen régóta ismeri a tudomány a kurkumint, antioxidáns hatása bizonyított, annak mechanizmusáról viszont több elmélet született [47-53]. Az már régen bebizonyosodott, hogy a gyökfogók, antioxidánsok egy elektront, vagy egy hidrogén atomot adnak át a szabad gyöknek, ezzel semlegesítve azt, megállítva a láncfolyamatot, miközben önmaguk inaktív ionná, vagy gyökké alakulnak. Fontos kritérium, hogy a donor csoport inert legyen oxigénnel szemben, ellenkező esetben peroxid gyökök képződnének. A fenol, és a keletkező fenoxi gyökök elég stabilak, hogy így viselkedjenek, de ez mondható el a stabilabb szénközpontú gyökökről is, mint például bizonyos β -diketon származékokról. β -diketon származék a kurkumin molekula középső része. Vizsgáltak hasonló, szénközpontú vegyületeket is, amik aktív gyökfogónak bizonyultak [53]. Az évek során több elmélet is napvilágot látott arról, hogy a kurkumin két gyökfogásra alkalmas csoportja (fenolos OH és diketon) közül melyik aktívabb, és milyen körülmények között (2. reakcióséma.).



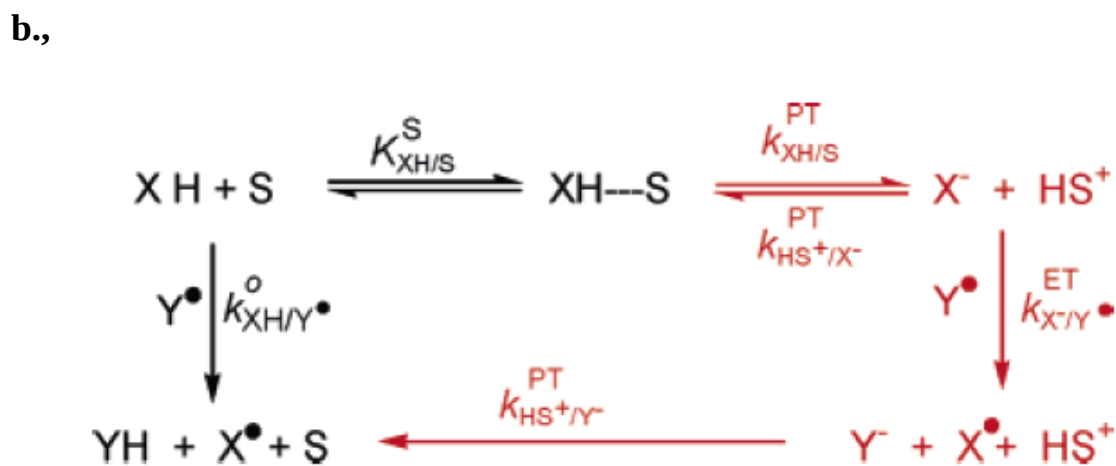
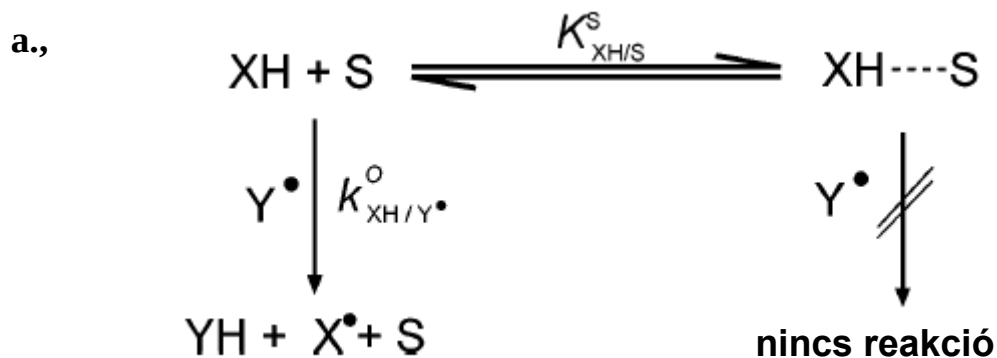
2. reakcióséma: A kurkumin gyökfogási lehetőségei

Az egyetlen elektron átadás (Single Electron Transfer; SET) elmélet [54,55] volt az első elgondolás, mely szerint a kurkumin hatásmechanizmusa, hogy a fenolos csoport egy elektront ad át a gyöknek, miközben önmaga passzív gyök-ionná alakul. Tonnensen és Greenhill [48] vitatták az elméletet; szerintük hidrogén transzfer történik, (Hidrogen Atom Transfer; HAT), a molekula központi, aktív CH₂ csoportjáról. Állításukat azzal bizonyították, hogy fenolos hidroxil csoportjaitól megfosztott kurkumin származékokkal is végeztek kísérleteket, melyek szintén jó stabilizáló hatékonyságot mutattak. Jovanovic és munkatársai [49] azt találták, hogy a kurkumin antioxidáns tulajdonságai jelentősen függenek az alkalmazott pH-tól. Vizes oldatban a pH-t növelve 5-9-ig a reakciósebesség csökkent. A kurkumin molekula felével is végeztek kísérleteket, amivel a metil gyök nem reagált, így bebizonyították azt, hogy a központi csoportnak jelentős szerepe van a gyökfogásban. Tercier-butoxi gyökökkel is végeztek kísérletet, és azt találták, hogy ennek 15 %-a reagált a fenolos –OH csoporttal. Összevetették a HAT és a SET elméleteket, és a két mechanizmus valószínűségét. Megállapították, hogy mind a két mechanizmus lejátszódik, illetve, hogy a kurkumin képes a központi szénatomja segítségével is és a fenolos –OH csoport segítségével gyökfogásra, a fenti mechanizmusok valamelyikével.

Kim és munkatársai [53] megállapították, hogy a központi szén csoportról történő hidrogén átadás felerősíthető különböző szubsztituensek alkalmazásával. Barclay [50] peroxi gyökökkel kísérletezett benzil-kloridban, és arra a következtetésre jutott, hogy a meghatározó folyamat során a fenolos hidroxil csoportról, nem a központi CH₂-ről történik hidrogén atom átadás, mert a folyamat sav adagolásával drasztikusan lelassul. Véleménye szerint a központi CH₂ csoport nem aktív.

Litwinienko és Ingold [51] difenil pikril hidrazint (DPPH) használták kísérleteikhez, és egy alternatív mechanizmus elméletet dolgoztak ki a mérési eredményeik alapján, amellyel a poláris, ionizáló oldatban mért anomáliákat magyarázták. Ilyen körülmények között nem vártak reakciót. Elméletük szerint, ha hidrogén-híd kötésbe kerülnek a fenolos hidrogének az oldószerrel, elveszítik aktivitásukat (3. reakcióséma/a.). Ezzel szemben gyorsabb volt a DPPH stabil szabadgyökkel való reakciója a kurkuminnak, etanolban és metanolban, a sebességi állandók (k) sokkal nagyobbak voltak, mint heptánban. Nem vették figyelembe annak lehetőségét, hogy a gyökfogó tulajdonságért a központi CH₂ csoport a felelős. Megalkották a szekvenciális protonvesztés és elektron átadás (Sequential Proton Loss Electron Transfer; SPLET) elméletet (3. reakcióséma/b.). Az elmélet szerint a poláris oldószerben, pl.: vízben a H-hídba került fenolos hidrogén atom protonja az oldószerhez kerül, a molekula

deprotonálódik. Az érkező gyöknek elektront ad át, és maga gyökké, az eredeti gyök anionná alakul, ami protonálódik az oldószerrel kapott H-mal. Az eredmény ugyanaz, mint a HAT elmélet szerint, csak ami ott egy lépésben játszódik le, itt több lépésben megy végbe.



3. reakcióséma: A HAT és a SPLET reakciók elméleti sémái (XH: kurkumin, H: hidrogén atom, S: oldószer, Y[•]: vizsgált gyök, k: reakciósebességi együttható, K: egyensúlyi állandó)

Felfedezték, hogy a folyamatnak komoly feltételei vannak, amelyek hiányában a hidrogén-transzfer (HAT) mechanizmus működik, teljesülésük esetén viszont a SPLET. Hogy a két folyamat közül melyik dominál, az függ az alkalmazott gyöktől és az oldószerrel. A hidrogén donor (jelen esetben kurkumin) minél könnyebben adja le a H-jét az oldószernek, annál valószínűbb a SPLET mechanizmus. A hatás függ az oldószer relatív permittivitásától (dielektromos állandójától) és a relatív szolvatólói képességétől is. Amennyiben ezek kis értékek, a HAT mechanizmus lesz domináló (alkánok, etil-acetát, stb.) magas értékeknél

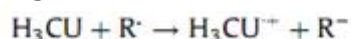
pedig a SPLET lesz meghatározó, pl. vízben, metanolban. A gyök elektronaffinitása is döntő, amennyiben ez nem elegendően nagy, úgy HAT mechanizmus játszódik csak le.

A fentiek mellett további elméletek is napvilágot láttak [52], ilyen a gyök addukt képződés (Radical Adduct Formation; RAF), amely szerint donáció helyett a megfelelő gyök addicionálódik a központi CH₂ csoportra. Másik lehetséges reakció elmélet a hidrogén atom átadás deprotonált molekuláról, (Hydrogen Atom Transfer from Deprotonated molecule; HAT-D)[52]. Valószínűsíthető, hogy a feltételezett reakciók közül mind lejátszódhat, a körülmények szabják meg, hogy melyik reakció a domináns.

2.2.3.3. A feltételezett mechanizmusok összehasonlítása

Galano és munkatársai [52] átfogó tanulmányt készítettek, melyben összevetették ezeket az elméleteket. Elméleti számításokat végeztek metoxigyökkel, difenil-pikril hidrazinnal kísérleteket is végeztek. Munkájuk előtt összegyűjtötték az addig napvilágot látott elméleteket, melyek a következők:

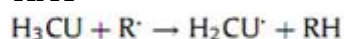
SET



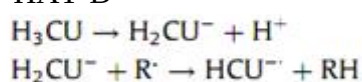
RAF



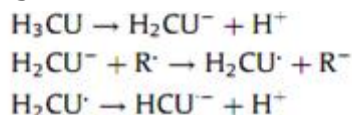
HAT



HAT-D



SPLET



4. reakcióséma: A gyökfogást leíró mechanizmusok (H₃CU: kurkumin, R[•]: aktuálisan alkalmazott gyök)

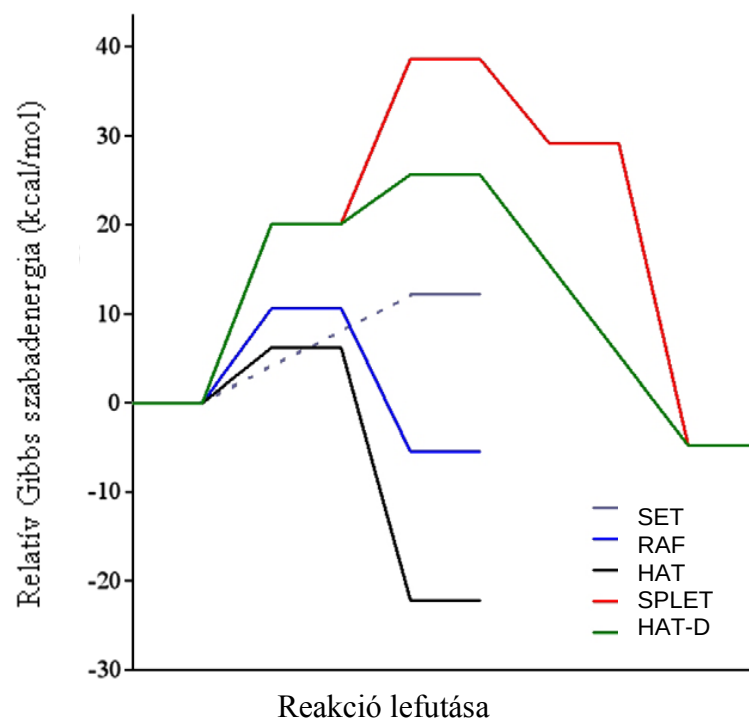
Sok féle oldatban, kurkuminon, kurkuminhoz hasonló molekulán és kurkumin származékon követték nyomon a lejátszódó folyamatokat, és az eredmények alapján jellemezték a feltételezett mechanizmusokat:

SET: a mechanizmus poláris és apoláris körülmények között is lejátszódik, keto és enol kurkumin formában is, de még abban az esetben is elenyésző az aránya ennek a folyamatnak, ha a körülmények ennek az útnak kedveznek a leginkább.

RAF: Az elmélet szerint egy gyök addicionálódik a kurkuminra. A folyamatot a keto és enol formákra modellezték, metoxi gyökökkel, majd kiszámolták a kinetikai viszonyokat. A szabadentalpia számítások eredményeképpen a különféle kurkumin módosulatok esetén nem, csak az eredeti kurkumin molekula keto és enol formáiban megy végbe spontán a reakció. Az oldószer polaritásának kisebb hatása van.

HAT: A vizsgálatokban külön figyelmet szenteltek a fenolos -OH, a középső CH₂ csoport, illetve a metoxi csoport lehetséges reakcióinak, H leadás szempontjából. Összehasonlították ezek aktiválási energiáit. Az eredmények alapján a legnagyobb aktiválási energiája enol forma esetén az enolos H, keto forma esetén a központi CH₂-ről való H leszakadásnak van. Keto és enol formában is körülbelül azonos az aktiválási energiája a fenolos H donációjának, és ennek van a legkisebb aktiválási energiája, függetlenül a környezet polaritásától, és attól, hogy a kurkumin mely izomerjét vizsgáljuk. A metoxi csoport reakciójára sincs hatással, hogy keto vagy enol formában vizsgálják a kurkumint. Deprotonált állapotban a reakció energiagátja még kisebb, de ehhez már ionizáló oldatot kell alkalmazni, így jutottak a HAT-D mechanizmushoz.

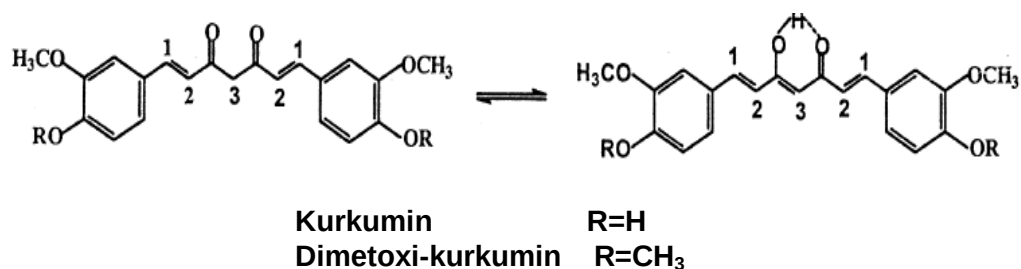
SPLET: Elsősorban erősen ionizáló oldatokban nagy az aránya. A különböző lehetséges mechanizmusok reakciósebességi állandói között nagyságrendi különbségek vannak. Annak ellenére, hogy a SPLET az elméleti számítások szerint a megfelelő közegben gyorsabb, a reakciók 95%-át a HAT mechanizmus teszi ki, függetlenül az oldószer polárosságától és a kurkumin izomer típusától is, mivel a SPLET aktiválási energiája sokkal nagyobb (1. diagram). A SPLET-et, mivel kicsi a részesedése, több lépésből áll és nagyon gyors, kimutatni egyelőre gyakorlati úton nem sikerült.



1. diagram A metoxigyökökkel végzett számítógépes modellezés eredménye

Galano csoportjának munkássága azt is bizonyította, hogy a második legjelentősebb mechanizmus nem a központi metil csoportról történő hidrogéntranszfer, hanem az ide való gyök addíció, a RAF mechanizmus.

Több tanulmány is foglalkozott a hidrogén transzfer mechanizmussal (HAT), annak jelentőségével. Priyadarsini és társai [56] kurkumin és dimetoxi-kurkumin, a fenolos OH csoportoktól megfosztott forma (5. reakcióséma) aktivitását hasonlította össze.



5. reakcióséma A kurkumin és a dimetoxi kurkumin egyensúlyi reakciói

A kísérletek eredményei megerősítették, hogy a kurkumin H-donor képessége és az antioxidáns hatása erősebb a fenolos OH csoportok miatt, mint a dimetoxi-kurkuminé. A fenolos OH csoportok hiánya a keletkező gyök oxigénnel való reakcióját is okozta, vagyis a fenolos csoportok nagyon fontosak a gyökfogó folyamat szempontjából, bármilyen mechanizmus alapján működjön is az. Annak érdekében, hogy alátámasszák a kísérleti megfigyeléseket, a sűrűség funkcionális elmélet (Density Functional Theory; DFT) felhasználásával számítógépes modellezést végeztek a kurkuminra, a tényleges reakció utak energetikai értékeinek megbecsülésére. Ennek eredménye szerint a fenolos OH csoport hidrogénje sokkal labilisabb, mint a CH₂ csoporté, ugyanis a molekula síkjából ezek a fenolos csoportok lógnak ki. A számítások eredménye szerint bizonyítható, hogy az antioxidáns aktivitás javarésze a fenolos OH csoportoktól származik a kurkumin molekulában, de a központi CH₂ csoport is szerepet játszik. Ez az eredmény egyezik Galano kutató csoportjának [52] következtetéseivel.

2.3. A munka célja

A kurkumin gyökfogó hatása bizonyított, még akkor is, ha a reakciómechanizmusra több elméletet dolgoztak ki. Kutatásaink során feltételeztük, hogy a polietilén feldolgozása során képződő gyökök további reakcióinak megakadályozására szintén alkalmas lehet ez a természetes antioxidáns. A munka célja az volt, hogy megvizsgáljuk a kurkumin hatását a polietilén feldolgozási stabilitására. Az adalékot önmagában és foszfonit szekunder antioxidánssal kombinálva tanulmányoztam Phillips katalizátorral polimerizált, fólia típusú polietilénben, többszöri extrúziót alkalmazva. A kurkumin hatását összehasonlítottam az iparban leggyakrabban alkalmazott fenolos antioxidánsával, ill. annak foszfonit antioxidánssal társított keverékével. Meghatároztuk a polimer kémiai szerkezetének, reológiai jellemzőinek, színének, maradék stabilitásának és mechanikai szilárdságának változását a többszöri extrúzió során. Az eredmények értelmezéséhez tanulmányoztam a kurkumin szobahőmérsékletű és termikus stabilitását is. A kísérletek eredményeiből következtetést vontam le a vizsgált kurkumin feldolgozási stabilizáló hatékonyságára, összevetve a szintetikus fenolos antioxidáns hatásával.

3. Kísérleti rész

3.1. Alkalmazott anyagok

Polimer

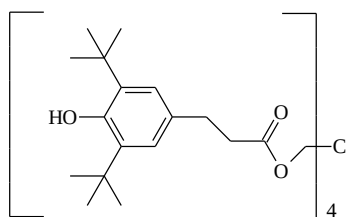
Munkánk során a Tiszai Vegyi Kombinált Nyrt.-ben előállított Phillips típusú FS 471 márkanevű polietilént (etilén/1-hexén kopolimer; névleges sűrűség $0,9471\text{g/cm}^3$) vizsgáltuk. A polimert különböző, az iparban is alkalmazott antioxidánsokkal, illetve egy természetes antioxidánssal, a kurkuminnal dolgoztuk fel többszöri degradatív extrúzióval. A stabilizátor receptúrákat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat: Többszöri extrúzióval feldolgozott minták stabilizátor összetétele

Elnevezés	Primer antioxidáns		Szekunder antioxidáns	
	típus	menyiség (%)	típus	menyiség (%)
I1010	I1010	0,1	-	-
I1010+P-EPQ	I1010	0,1	P-EPQ	0,2
kurkumin	kurkumin	0,1	-	-
kurkumin+P-EPQ	kurkumin	0,1	P-EPQ	0,2

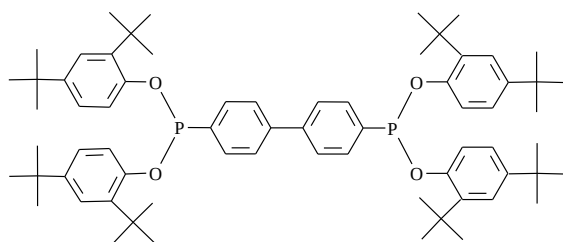
Adalékok

- Irganox 1010 (I1010; *Ciba*) gátolt fenol típusú primer antioxidáns.

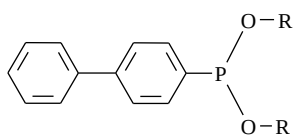


- Sandostab P-EPQ (P-EPQ; *Clariant*) foszforos szekunder antioxidáns, ami difoszfonit (~70 %), monofoszfonit és foszfít keveréke:

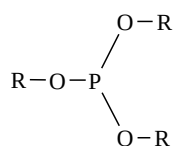
– Difoszfomit



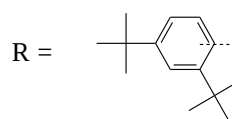
– Monofoszfomit



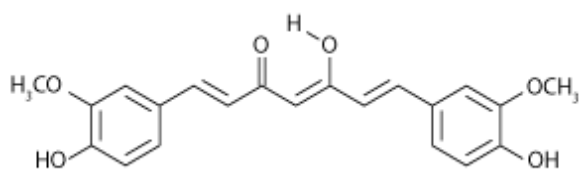
– Foszfít



Ahol



Kurkumin (Curcuma from curcuma longa; *Sigma-Aldrich*) természetes antioxidáns



3.2. Mintakészítés

Homogenizálás

A polimert az adalékokkal Henschel FM/A10 típusú gyorskeverőben homogenizáltuk 500 1/min fordulatszámmal, 10 min időtartamon át.

Degradatív extrúzió

Haake Rheocord EU 10V meghajtó egységhez kapcsolt Rheomex S $\frac{3}{4}$ " típusú egycsigás extruderen hatszori, degradatív extrúziónak vetettük alá az anyagokat, minden extrúzió után granulált mintát véve. Feldolgozási paraméterek: fordulatszám: 50 1/min, zóna hőmérsékletek: 180 °C, 220 °C, 260 °C, 260 °C.

Mintapréselés

Szakítószilárdsági vizsgálatokhoz Fontijne SRA 100 laboratóriumi présen 190 °C-on 1 mm-es lapokat préseltünk a granulátumból 5 min előmelegítési és 2 min préselési idővel. Infravörös spektroszkópiás vizsgálatokhoz 3 min előmelegítés és 2 min préselési idővel ~100 μ m vastag fóliákat készítettünk 190 °C-on.

3.3. Kísérleti módszerek

Kurkumin öregítés vizsgálata

A kurkumin saját stabilitásának jellemzésére tárolási vizsgálatokat végeztünk szobahőmérsékleten. Az antioxidánst por formában, valamint 5 mg/100 ml metanol oldatban, sötétben és világosban tároltuk. Rendszeres időközönként mintát vettünk, amit tömegméréssel, FT-IR és UV-VIS spektroszkópiával analizáltunk.

FT-IR spektroszkópia

A vizsgálatokat Bruker gyártmányú, Tensor 27 típusú spektrofotométerrel végeztük. Mérési körülmények:

Hullámszám tartomány: 4000 – 400 cm^{-1}

Felbontás: 2 cm^{-1}

Pasztázások száma: 16

A kurkumint KBr-ba keverve szilárd fázisban, valamint metanolos oldatban vizsgáltuk. Az utóbbi esetben háttérként a metanol spektrumát használtuk.

A polimer funkciós csoportjainak (metil, telítetlen, karbonil) koncentrációját mintánként 5 párhuzamos vizsgálattal határoztuk meg préselt 100 µm vastag polietilén fóliákon.

UV-VIS spektroszkópia

A kurkumint 5 mg/100 ml metanol oldatban vizsgáltuk HP 8452A típusú UV-VIS spektrofotométerrel (*Hewlett-Packard*) 190-820 nm hullámhossz tartományban, szobahőmérsékleten.

Tömegmérés

A kurkumin szobahőmérsékletű tárolása során bekövetkező tömegváltozást Mettler TA 4000 termikus analízátor TG-50 egységének mérlegével mértük 0,001 mg pontossággal.

Termikus analízis

A kurkumin és a P-EPQ termikus stabilitásának és kölcsönhatásának vizsgálatára Mettler TA 4000 termikus analízátor DSC-30 cellájával differenciális pásztázó kalorimetriás méréseket végeztünk. Az adalékokat és 1:1 arányú keverékeket 220 °C-on megolvasztottuk, majd szobahőmérsékletre hűtöttük. Elvégeztük a tiszta anyagok termikus kezelését is 220 °C-on, az eredmények összehasonlíthatóságáért. A termikus analízist -50 és 300 °C hőmérséklet-tartományban, nitrogén áramban végeztük 10 °C/min fűtési és hűtési sebességgel, 2 fűtési és egy hűtési ciklust alkalmazva.

Folyóképesség, MFI

A polimer folyásindexét Göttfert MPS-D típusú MFI mérővel határoztuk meg 190 °C-on 2,16 kg terheléssel, az ASTM D 1238-79 szabványnak megfelelően, mintánként 5 párhuzamos méréssel.

Reológia vizsgálatok

Rheoplus/32 V3.40 típusú, Anton Paar gyártású dinamikus spektrométerrel, 25 mm átmérőjű lap-lap elrendezésű mérőegységgel, 1 mm-es réstávolsággal 190 °C-on kúszásméréseket végeztünk, 500 Pa terheléssel 300 s terhelési és 600 s pihentetési (0 Pa terhelés) ciklust

alkalmazva. Meghatároztuk a maximális deformálhatóságot (J_m), továbbá a pihentetési ciklus után az elasztikus (J_e) és viszkózus (J_v) deformálhatóság összetevőket.

Maradék termooxidatív stabilitás, OIT

A maradék termooxidatív stabilitásvizsgálatokat Perkin Elmer DSC-2 berendezéssel, 200 °C-on, oxigén áramban végeztük, mintánként 3 párhuzamos méréssel. A termooxidatív stabilitást az oxidáció kezdetéhez tartozó idővel (OIT) jellemeztük.

Színmérés

A granulátumok sárgasági indexét (YI) és fehérségi indexét (WI) Hunterlab Colorquest 45/0 színmérő berendezéssel határoztuk meg 3 párhuzamos mérés átlagából.

Mechanikai szilárdság meghatározása szakítóvizsgálattal

A minták mechanikai tulajdonságainak jellemzése 1 mm vastag préselt lemezekből kivágott próbatesteken történt, szakítással. A vizsgálatokat 75 mm hosszú, piskóta alakú próbatesteken végeztük Instron 5566 típusú univerzális mechanikai vizsgáló berendezéssel. Az alkalmazott befogási hossz 50 mm, a keresztfej sebesség a modulus mérése alatt 0,5 mm/min, majd ezt követően – a minták szakadásáig – 100 mm/min volt. A modulus a feszültség-nyúlás görbékből határoztuk meg, a kezdeti szakaszhoz (0,2-0,4 % nyúlás) húzott érintő meredekségéből.

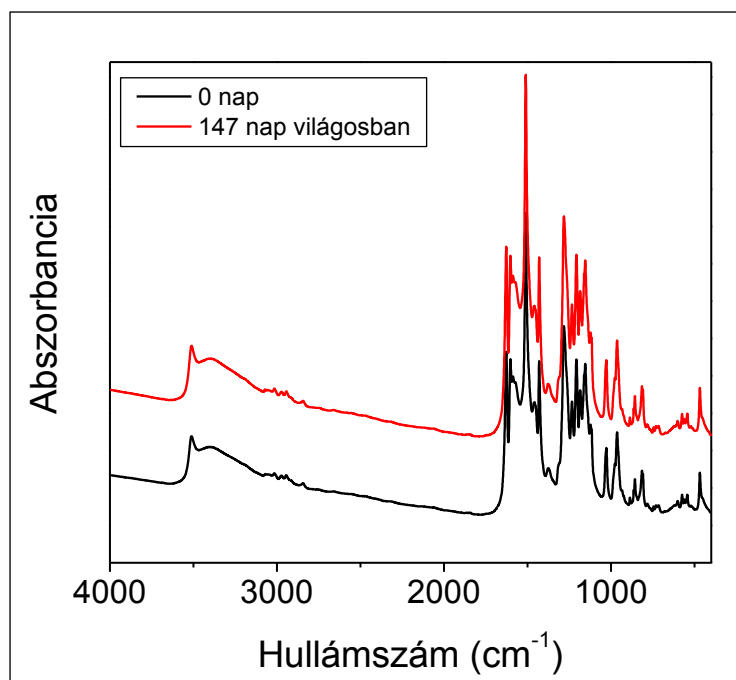
Optikai vizsgálat fénymikroszkóppal

A vizsgált kurkuminnal, illetve szintetikus fenolos antioxidánssal stabilizált polimer mintákból tárgylemezre fóliákat préseltünk 190 °C-on. A mintákat Zeiss gyártmányú Axioskop-20 típusú fénymikroszkóppal vizsgáltuk, ill. a mikroszkópra szerelt Leica DFC320 R2 típusú digitális kamerával fényképeztünk.

4. Eredmények, az eredmények értékelése

4.1. Kurkumin jellemzői

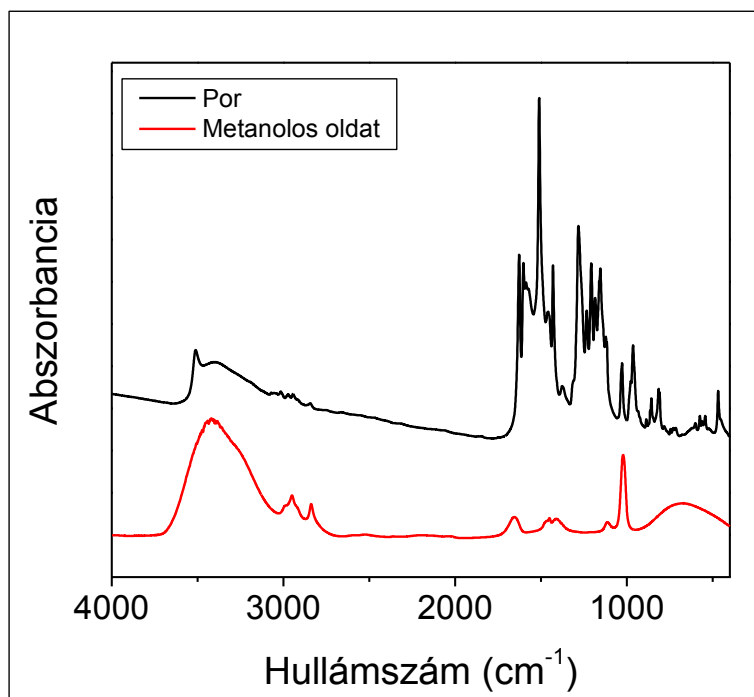
Az 1. ábra a kurkumin por KBr pasztillában mért infravörös spektrumát szemlélteti. A $3600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban megjelenő O-H deformációs rezgések alapján megállapítható, hogy a hidroxil csoportok különböző kötése energiájú hidrogén-hidakat képeznek. A spektrum alapján az is megállapítható, hogy a kurkumin központjában található β -diketon enolos formában van jelen. A β -diketonok keto alakban jelen lévő karbonil csoportjai 1700 cm^{-1} hullámszámnál erős elnyelést adnak [57]. Ez a sáv hiányzik a vizsgált kurkumin spektrumában. Az enolos forma karbonil csoportjának elnyelése $1630\text{-}1610 \text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban található. Az 1. ábrán bemutatott spektrumon az 1626 cm^{-1} hullámszámon megjelenő elnyelés az enolos karbonil csoport jelenlétének tulajdonítható.



1. ábra A kurkumin infravörös spektruma tárolás előtt és 147 nap világosban történt tárolás után. Vizsgálat KBr pasztillában

A kurkumin metanolos oldatának infravörös spektrumát a 2. ábrán mutatjuk be a por spektrumával összehasonlítva. Oldatban a sávok szélesek, és elsősorban az OH csoportok elnyelései dominálnak. Azt azonban megállapíthatjuk, hogy az O-H kötési energia a metanolos oldatban kisebb, mint a porban; a por spektrumában 3510 cm^{-1} -nél megjelenő sáv

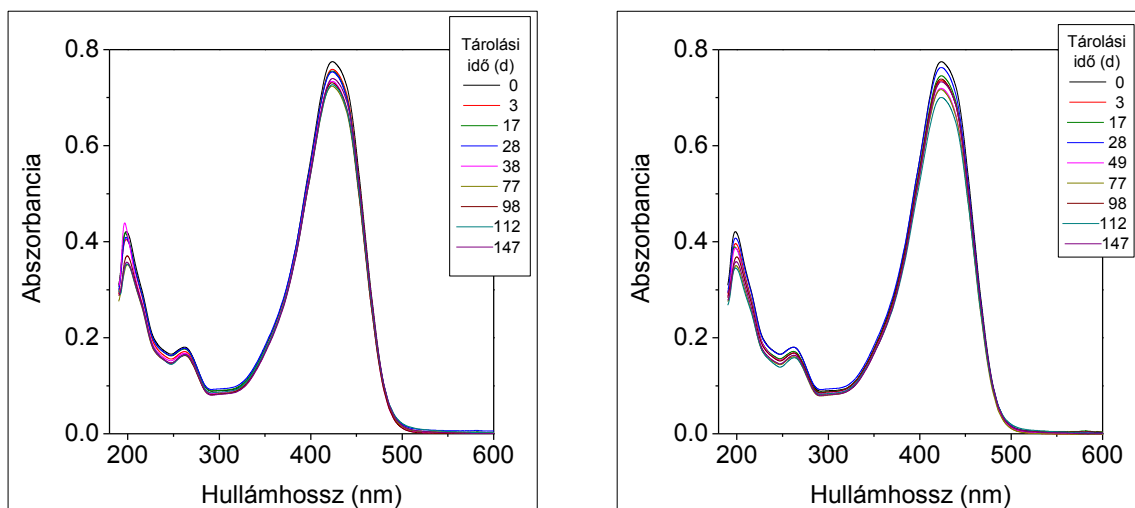
alacsonyabb hullámszámok felé tolódik, a csúcs maximuma 3410 cm^{-1} hullámszámon van. Ez a változás annak tulajdonítható, hogy hidrogén-híd kötés alakul ki a kurkumin és a metanol OH csoportjai között. A kurkumin enolos C=O elnyelése a porban mért 1626 cm^{-1} hullámszámról 1656 cm^{-1} -re tolódik az oldatban, ami azt jelzi, hogy a molekulán belüli hidrogén-híd kötési energiánál valamivel kisebb a kurkumin C=O csoportja és a metanol OH csoportja közötti hidrogén-híd kötési energiája.



2. ábra A kurkumin porban és metanolos oldatban mért infravörös spektrumai

A szobahőmérsékleten világosban és sötétben tárolt kurkumin por infravörös spektrumán nem állapítható meg változás. Szemléltetésként az 1. ábrán bemutatjuk a 147 napig világosban tárolt minta FT-IR spektrumát az alap poréval összehasonlítva. A metanolos oldatban tárolt kurkumin infravörös spektruma sem jelez változást a tárolás során.

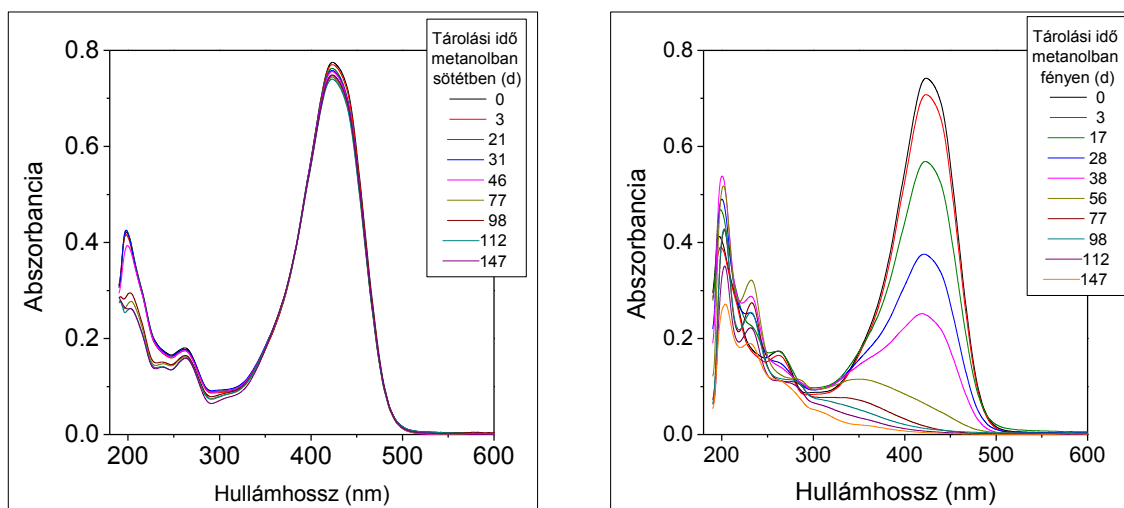
A 3a) ábra a szobahőmérsékleten sötétben, a 3b) ábra a világosban tárolt kurkumin por metanol oldatban mért UV-VIS spektrumait szemlélteti. Megállapítható, hogy a por spektruma csak kismértékű változást mutat 5 hónap levegőn történő tárolás során. Az elnyelési sávok intenzitása kissé csökken, világosban valamivel nagyobb mértékben, mint sötétben.



3. ábra A kurkumin por UV-VIS spektrumának változása szobahőmérsékletű tárolás során a) sötétben, b) világosban. Vizsgálat metanol oldatban.

A különböző körülmények között tárolt por minták vizsgálatának eredményei azt mutatják, hogy sem sötétben, sem világosban nem történt tömegváltozás 5 hónap alatt. A mért eltérések $\pm 0,1$ %-nál kisebbek.

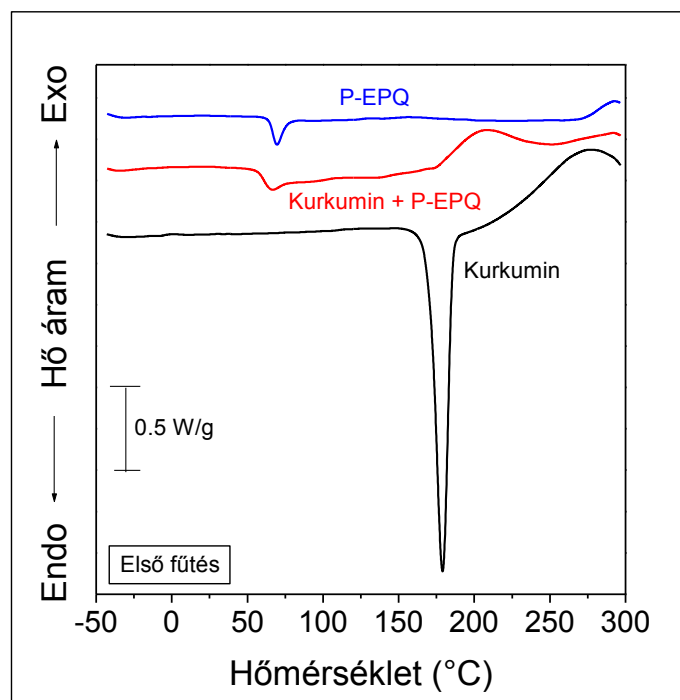
Az 5 mg kurkumin/100 ml metanol oldatok szobahőmérsékletű tárolása során mért UV-VIS spektrumokat a 4. ábra szemlélteti, az a) ábra a sötétben, a b) ábra a világosban tárolt oldatra. Látható, hogy a sötétben történt tárolás során kezdetben nem történt változás az abszorbancia spektrumban, később a 300 nm alatti elnyelés intenzitása fokozatosan csökkent. Világosban még erőteljesebb változás figyelhető meg. A 424 és a 262 nm hullámszámú sávok fokozatosan eltűntek a spektrumból (az oldat kivilágosodott), míg a 232 és 200 nm hullámhosszú sávok intenzitása kezdetben nőtt, majd csökkenni kezdett. Ez az eredmény azt jelzi, hogy metanolos oldatban változás történt tárolás során a konjugált kettőskötések hosszában, különösen világosban.



4. ábra 5 mg kurkumin/100 ml metanol oldat UV-VIS spektrumának változása szobahőmérsékletű tárolás során a) sötétben, b) világosban.

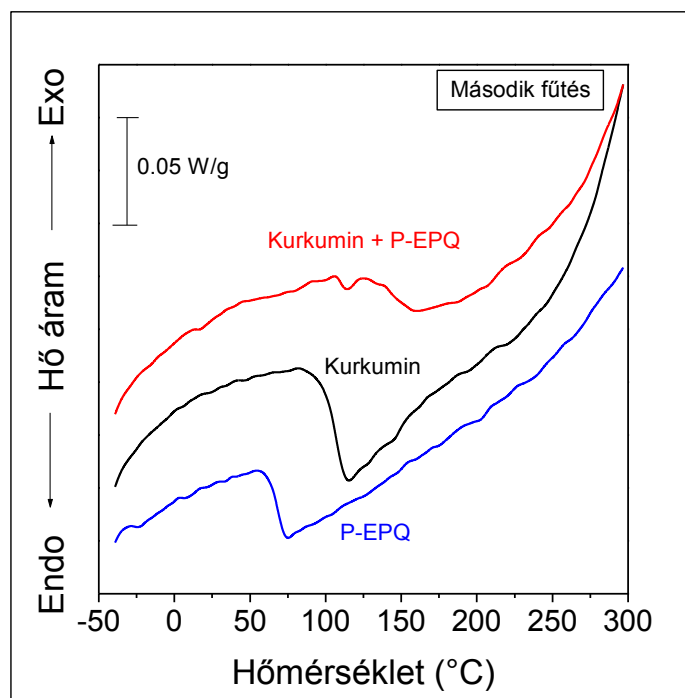
A kurkumin tárolási vizsgálatának eredményei arra engednek következtetni, hogy az OH csoportok stabilizáló hatást fejtenek ki a molekula kettőskötéseire. Metanolos oldatban az OH csoportok hidrogén-hídon keresztül kapcsolódnak az oldószer molekulákhoz, így csökken a stabilizáló hatásuk. A fény gerjeszti a kurkumin kettőskötéseit, így az OH csoportok stabilizáló hatásának csökkenése különösen jelentősé válik, a molekula kémiai változásokat szenved.

A kurkumin és a P-EPQ kölcsönhatásának tanulmányozására mértük a 220 °C-on megolvasztott, majd lehűtött tiszta adalékok és 1:1 arányú keverékük DSC görbáját nitrogén áramban. A P-EPQ megolvasztás után nem kristályosodik, 60-70 °C tartományban üvegesedési átmenettel rendelkezik, amely szobahőmérsékletű állás után túlfűtési csúcsot ad a DSC görbén. Ez jól látható az 5. ábrán, ahol az első fűtés során mért termogramokat mutatjuk be. A foszfonit antioxidáns 265 °C felett exoterm reakcióval degradálódik. A vizsgált kurkumin 179 °C-on olvadási csúccsal rendelkezik, majd az olvadást követően, már 190 °C-on degradálódni kezd. A keverék olvadási görbájén megjelenik a P-EPQ üvegesedési átmenete, de hiányzik a kurkumin olvadási csúcsa, a keverék 139 °C-on degradálódni kezd.



5. ábra A kurkumin, a P-EPQ és 1:1 arányú keverékük nitrogén áramban első fűtés során mért termogramja. Fűtési sebesség: 10 °C/min

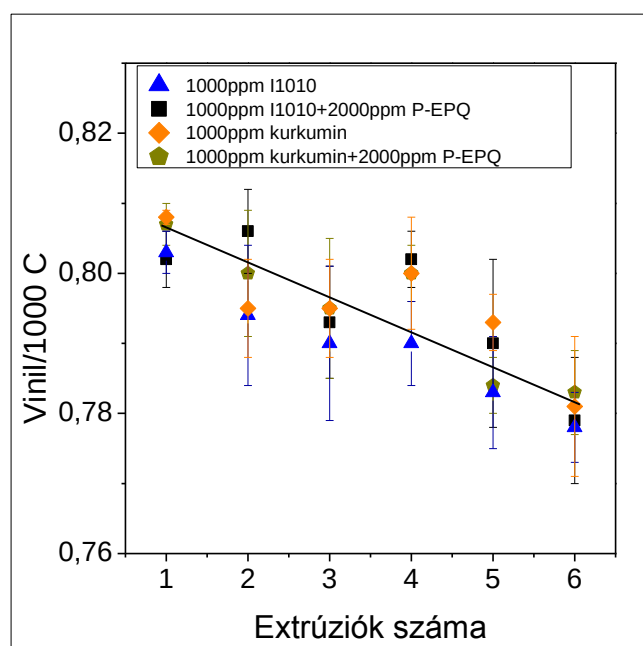
A második fűtés során mért termogramok a 6. ábrán láthatók. Megállapítható, hogy az első ciklusban 300 °C-ra felfűtött, részben degradálódott minták egyike sem kristályosodott a 10 °C/min sebességű hűtés során. A P-EPQ 55 és 73 °C között, míg a kurkumin 83-116 °C tartományban üvegesedési átmenettel rendelkezik. Mindkét adalék azonnal folytatja a degradációt az üvegesedési átmenet felett. A két adalék 1:1 arányú keverékének termogramján 100-160 °C hőmérséklet-tartományban egy kettős átmenet látható, ami egyik adalékhoz sem rendelhető. Az átmenet felett exoterm degradációs reakciók játszódnak le. Ezekből az eredményekből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kurkumin termikusan nem stabilis a polietilén feldolgozási hőmérsékletén, és a P-EPQ jelenléte csökkenti a kurkumin termikus stabilitásának alsó hőmérséklet határát. Feltételezhető, hogy specifikus kölcsönhatás alakul ki a két adalék és/vagy reakciótermékeik között, ami csökkenti a kurkumin OH csoportjainak a kettőskötésekre kifejtett stabilizáló hatását.



6. ábra A kurkumin, a P-EPQ és 1:1 arányú keverékük nitrogén áramban második fűtés során mért termogramja. Fűtési és hűtési sebesség: 10 °C/min

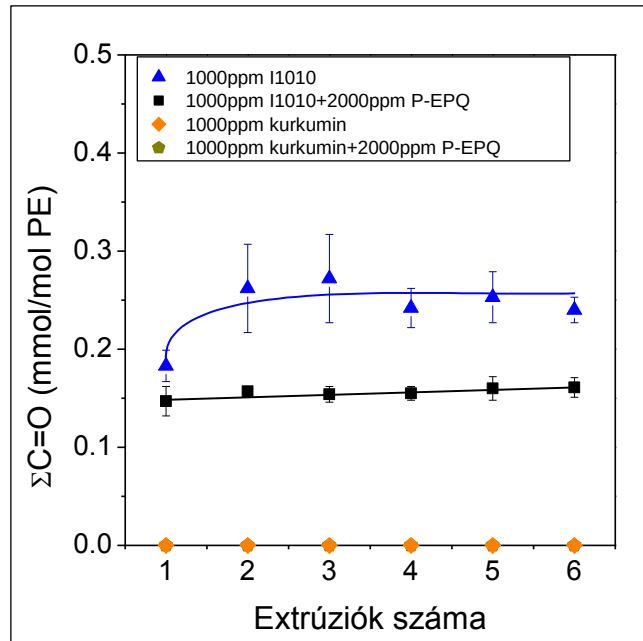
4.2. Stabilizált polimer kémiai jellemzői

A 7. ábra a különböző adalékokkal stabilizált polimer vinil csoport koncentrációját szemlélteti az extrúziók számának függvényében. Az IR mérések eredményéből az látszik, hogy a vinil csoportok koncentrációja folyamatosan csökken az extrúziók számának növekedésével. A változás a mérés hibahatárán belül azonosnak tekinthető a vizsgált mintákra.



7. ábra. A polimer vinil csoport koncentrációjának változása az extrúziók számának függvényében

A karbonil-csoportok koncentrációja az Irganox 1010 tartalmú mintáknál magasabb, mint a kurkumin tartalmúaknál, és nő az extrúziók számával, amint az 8. ábra szemlélteti. A karbonil csoport elnyelés részben onnan származik, hogy az I1010 észter csoportokat tartalmaz. 1000 ppm I1010 0,1 mmol/mol PE egységgel növeli a minta karbonil tartalmát. Ennél nagyobb karbonil koncentráció mérhető a csak I1010-el stabilizált mintában, ami a polimer oxidációjának tulajdonítható. A foszfonittal kombinált I1010 fenolos antioxidánst tartalmazó stabilizátor rendszer jobban gátolja a polimer oxidációját, mint az I1010 önmagában. A kurkumin hatékonyabban akadályozza a polimer degradációját, mint az I1010. A kurkuminnal, ill. kurkumin tartalmú antioxidáns keverékkel stabilizált polimerben nem mérhető karbonil csoport sem az első, sem a további extrúziók után. Megjegyzés: ez az eredmény nem csak azt mutatja, hogy a kurkumin hatékonyan gátolja a polimer oxidációját a feldolgozás során, de azt is jelzi, hogy a kurkumin enolos formában van jelen a polimerben. Az enolos forma karbonil elnyelése 1630 cm^{-1} -nél lenne detektálható, de a polimer karbonil csoportjainak elnyelése $1778 - 1686\text{ cm}^{-1}$ között van, ezért csak itt vizsgáltuk.



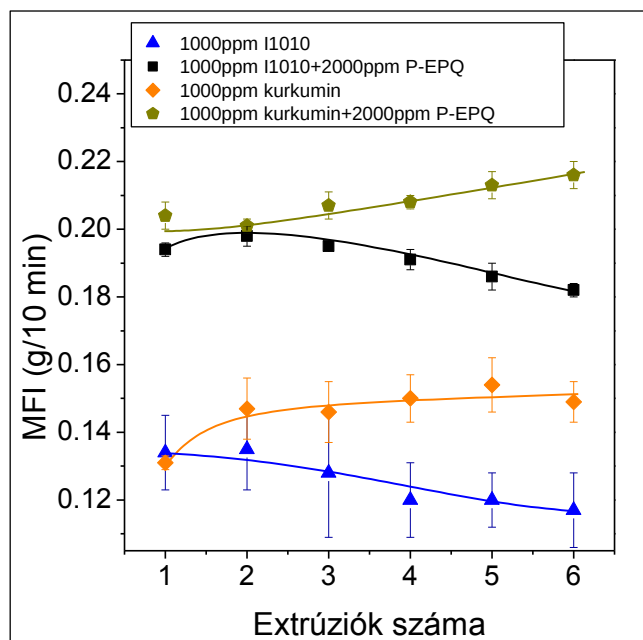
8. ábra A polimer karbonil csoport koncentrációjának változása az extrúziók számának függvényében

4.3. Reológiai jellemzők

4.3.1. Folyóképesség

A stabilizált polietilén minták 190 °C-on mért folyásindex (MFI) értékeit a 9. ábra szemlélteti az extrúziók számának függvényében. A nagyobb érték könnyebb folyást (kisebb viszkozitást) jelent. A Phillips típusú polietilén (ahol viszonylag nagy a telítetlen csoportok koncentrációja) feldolgozása során általában a láncnövekedési folyamatok dominálnak, az extrúziók számának növekedésével folyamatosan csökken az MFI. A változás az első extrúzióban a legnagyobb, azt követően kisebb mértékű [24]. A csak fenolos antioxidánssal stabilizált minta MFI csökkenése nagyobb az első extrúzióban, mint a fenol + foszfortartalmú antioxidáns kombinációval feldolgozott polimeré. A 9. ábrán látható, hogy az ipari stabilizátorokkal feldolgozott polimer MFI változása ennek az általános viselkedésnek felel meg. Az első extrúzió után az I1010 és a kurkumin tartalmú minták folyásindexe hasonló, mindkét esetben lecsökkent az MFI a polimer por folyásindexéhez (0,3 g/10 min) viszonyítva. Az extrúziók számának növekedésével azonban a kurkuminnal és a kurkumin tartalmú stabilizátor keverékkel feldolgozott minta MFI értéke nem csökkent tovább, hanem növekedett. A csak kurkumin tartalmú minta folyásindexe lényegében csak a második extrúzióban nőtt, azt követően a mérés hibahatárán belül állandónak tekinthető. A kurkumin + P-EPQ

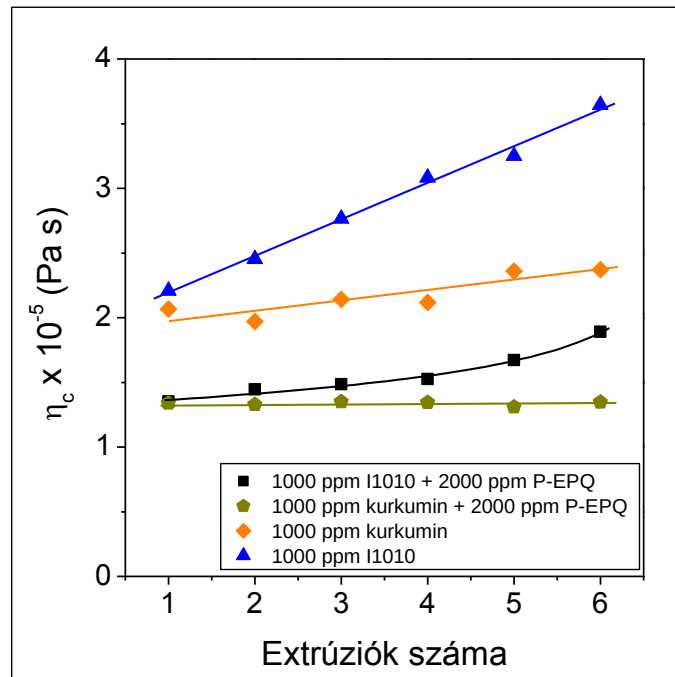
keverékkel stabilizált polimer folyásindexe folyamatos növekedést mutat az extrúziók számának növekedésével.



9. ábra A polimer 190 °C-on mért folyóképességének változása az extrúziók számának függvényében

4.3.2. Kúszási érzékenység

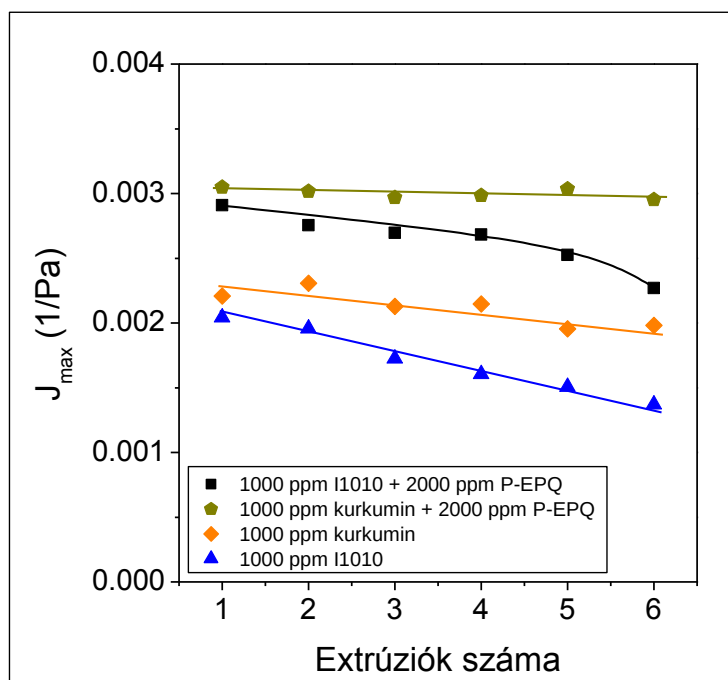
A polimer 190 °C-on mért kúszási viszkozitását (η_c) a 10. ábrán mutatjuk be az extrúziók számának függvényében. A kúszási viszkozitás nő az extrúziók számával, a kurkumin tartalmú kétkomponensű adalékkeverék kivételével, ahol nem tapasztalható változás. A kurkuminnal stabilizált minta η_c értékei kisebbek, mint az I1010-el feldolgozott mintáé. A P-EPQ tartalmú minták kúszási viszkozitása kisebb, mint a csak fenolos antioxidánssal feldolgozott mintáké. Az első extrúzió után hasonló kúszási viszkozitással rendelkezik az I1010 és a kurkumin tartalmú adalékkeverékkel feldolgozott polimer, de az extrúziók számának növekedésével folyamatosan nő a különbség a két minta η_c értéke között.



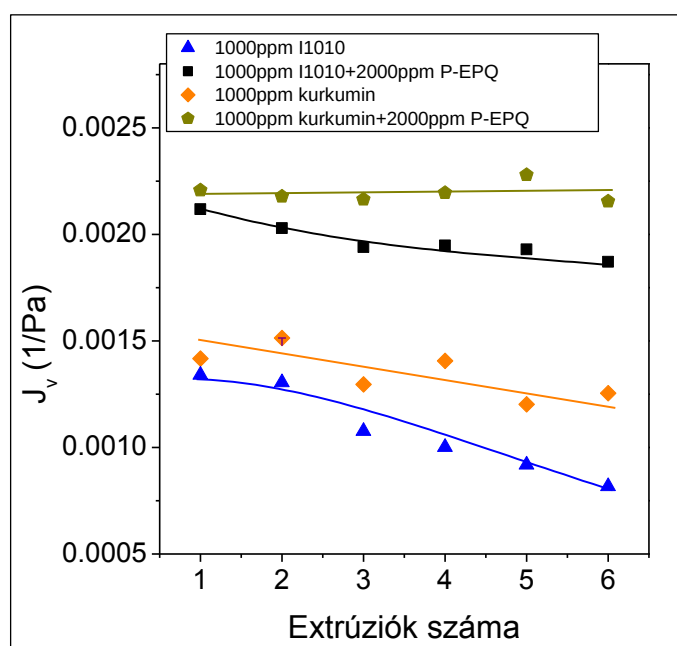
10. ábra A polimer kúszási viszkozitásának változása az extrúziók számának függvényében

A maximális deformálhatóságot a 11. ábra, míg a viszkózus deformálhatóságot a 12. ábra szemlélteti az extrúziók számának függvényében. Az I1010 és a kurkumin, továbbá a két kétkomponensű stabilizátor csomag hatását összehasonlítva megállapítható, hogy a kurkumin tartalmú minták $J_{\max}$ és J_v értékei nagyobbak, mint az I1010 tartalmú mintáké. A maximális és a viszkózus deformálhatóságok csökkennek az extrúziók számának növekedésével, a kurkumin + P-EPQ adalékcsoaggal stabilizált mintát kivéve. Ez utóbbi esetben $J_{\max}$ és J_v nem változik a hatszori extrúzió során.

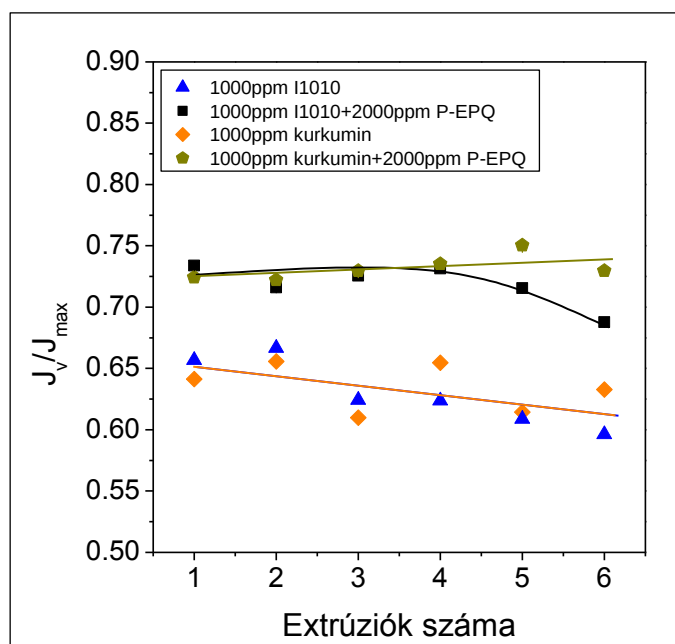
A maximális deformálhatóságra vonatkoztatott viszkózus deformálhatóságokat (relatív viszkózus deformálhatóság) a 13. ábra mutatja az extrúziók számának függvényében. A csak fenolos antioxidánst tartalmazó minták relatív viszkózus deformálhatósága hasonló, és kisebb, mint a kétkomponensű adalékrendszerrel stabilizált mintáké. A két adalékcsoaggal hatása a polimer relatív viszkózus deformálhatóságára hasonló a negyedik extrúzióig. A további feldolgozási műveletekben az I1010 tartalmú minta relatív deformálhatósága csökken, míg a kurkumin tartalmú mintáé gyakorlatilag nem változik.



11. ábra A polimer maximális deformálhatósága az extrúziók számának függvényében



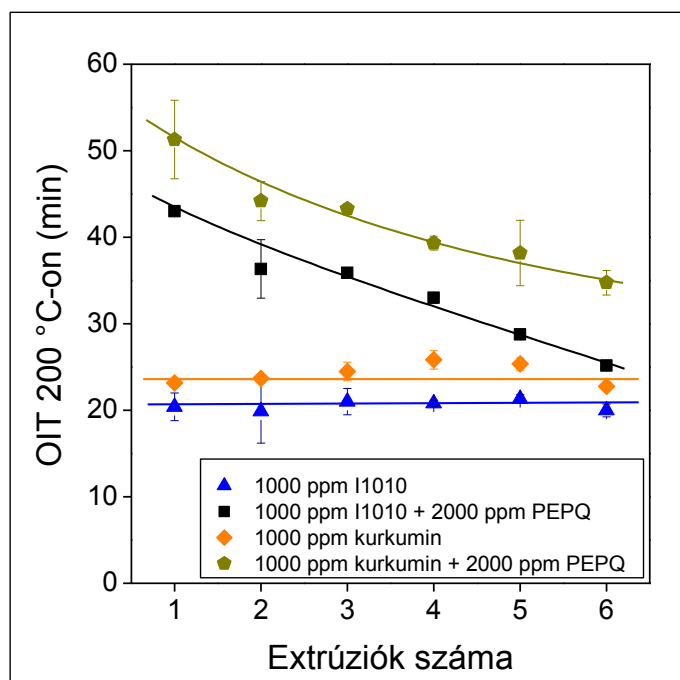
12. ábra A polimer viszkozus deformálhatósága az extrúziók számának függvényében



13. ábra A polimer maximum deformálhatóságra vonatkoztatott viszkozus deformálhatósága az extrúziók számának függvényében

4.4. Maradék termooxidatív stabilitás

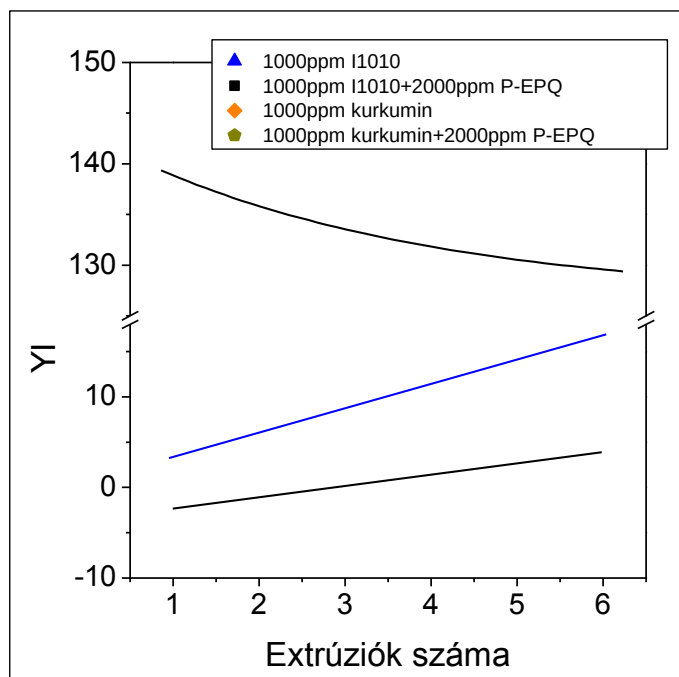
A 200 °C hőmérsékleten oxigén áramban mért OIT értékeket a 14. ábra szemlélteti az extrúziók számának függvényében. Az eredmények azt mutatják, hogy az első extrúzió után a szekunder antioxidáns nélküli minták OIT értéke jóval alacsonyabb, mint a P-EPQ-t tartalmazó keverékekkel feldolgozott mintáké. Az utóbbiak oxidációjának indukciós ideje azonban erősen csökken az extrúziók számának növelésével, míg a csak fenolos antioxidánsokkal stabilizált polimeré nem változik. A korábbi kutatások azt mutatták, hogy a polietilén feldolgozása során elsősorban a foszfortartalmú antioxidáns védi a polimert a degradációtól, és az OIT értékek szorosan összefüggenek a maradék foszforszármazék mennyiségével [22,24]. A 14. ábrán bemutatott eredményekből arra következtethetünk, hogy a P-EPQ fokozatosan elfogy a többszöri extrúzió során. Megállapíthatjuk azt is, hogy a kurkumin nem csak a polietilén feldolgozási stabilitását (kis oxigén koncentráció) javítja hatékonyabban, mint a szintetikus I1010, hanem a magas hőmérsékletű termooxidatív stabilitását (oxigén atmoszférában) is.



14. ábra A polimer maradék termooxidatív stabilitása az extrúziók számának függvényében

4.5. Szín

A kurkuminnal, és kurkumin + P-EPQ keverékkel stabilizált polietilén sárgasági indexét mutatja a 15. ábra az extrúziók számának függvényében. A kurkumin alapvető sárga színe a polimert is megszínezte, élénk narancssárga színt kölcsönzött neki; a sárgasági index az ipari stabilizátorokkal adalékolt polietilén mintákhoz képest két nagyságrenddel nagyobb. Az is látható, hogy az ipari stabilizátorokkal feldolgozott polietilén sárgasági indexe nő az extrúziók számának növekedésével. Az I1010 színező hatását csökkenti a P-EPQ, ami arra vezethető vissza, hogy az I1010 reakciótermékeivel (amelyek az elszíneződést okozzák) kölcsönhatásba lép a P-EPQ és/vagy reakciótermékei [58]. A kurkuminnal és a kurkumin + P-EPQ keverékkel stabilizált polimer színváltozása eltér az ipari stabilizátorokat tartalmazó mintákétól: YI folyamatosan csökken az extrúziók számának növekedésével. A P-EPQ jelenléte nem változtatja meg a kurkumin színező hatását. Ez azzal magyarázható, hogy a kurkumin és annak reakciótermékei erős sárga színét nem a fenolból képződő kinoidális szerkezetű molekula, hanem a lineáris láncon is áthaladó konjugált kettőskötések sora okozza. Az eredmények arra utalnak, hogy a többszöri extrúzió során csökken ezeknek a konjugált kettőskötéseknek a száma, azaz a telítetlen csoportok kémiai reakcióban vesznek részt.

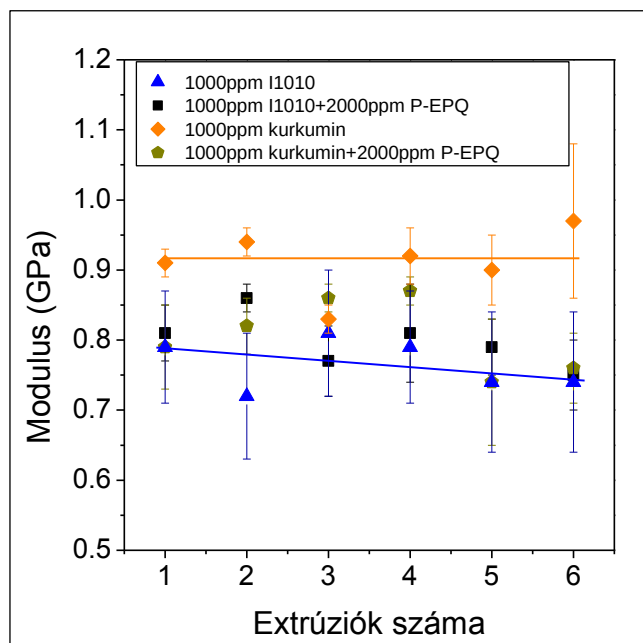


15. ábra A polimer sárgasági indexe az extrúziók számának függvényében

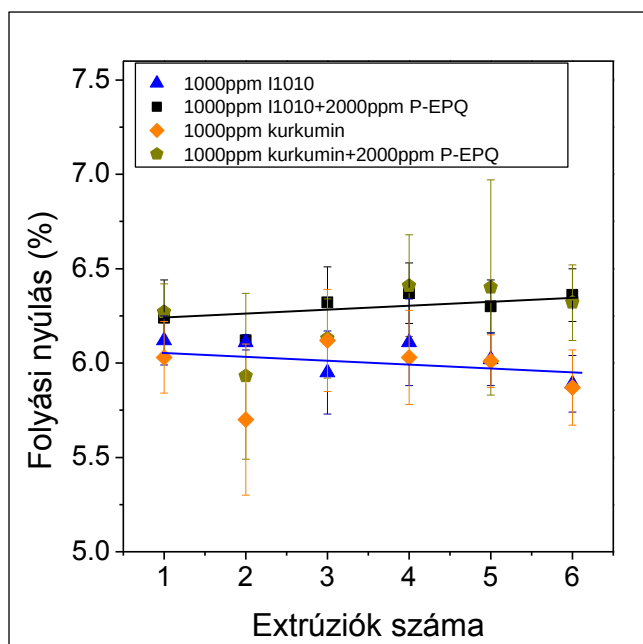
4.6. Mechanikai tulajdonságok

A szakítóvizsgálatokkal meghatározott húzószilárdsági jellemzőket a 16.-20. ábrákon mutatjuk be az extrúziók számának függvényében. Megállapíthatjuk, hogy nincs jelentős eltérés a vizsgált minták között, a szilárdsági jellemzőket nem befolyásolja érdemben, hogy a vizsgált fenolos antioxidánsok közül melyiket alkalmazzuk, sőt az sem, hogy alkalmazunk-e szekunder antioxidáns. A modulusban, valamint a folyáshatáron mért jellemzőkben figyelhető meg különbség. A legnagyobb modulus értékkel a csak kurkuminnal, a legkisebbel a csak I1010-el stabilizált minták rendelkeznek. A kétkomponensű adalécsomagokkal stabilizált minták modulusa a kettő között változik. A csak fenolos antioxidáns tartalmú minták folyáshatáron mért nyúlása valamivel kisebb, mint az antioxidáns keverékkel feldolgozott mintáké, de az eltérés nem jelentős, és a fenolos antioxidáns típusának nincs hatása. A fenol + foszfonit keverékkel stabilizált minták folyáshatáron mért feszültsége kisebb, mint a csak egy antioxidánsot tartalmazó polimeré. Az 1000 ppm kurkuminnal feldolgozott polimer folyáshatáron mért feszültsége valamivel nagyobb, mint az ugyanolyan mennyiségű I1010-t tartalmazó mintáé. A szakítószilárdság és a szakadási nyúlás értékek a mérés hibahatárán belül azonosnak tekinthetők, és nem változnak az extrúziók számával.

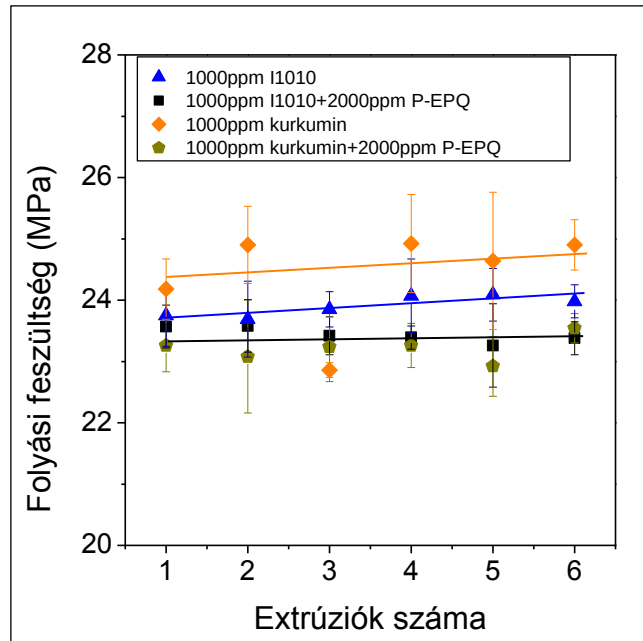
A húzószilárdsági jellemzők arra utalnak, hogy nem befolyásolja lényegesen a polimer mechanikai tulajdonságait, ha a szintetikus I1010-et azonos mennyiségű kurkuminra cseréljük. Ugyanakkor a polimer morfológiája kissé módosul, ha a fenolos antioxidánst P-EPQ-val társítjuk.



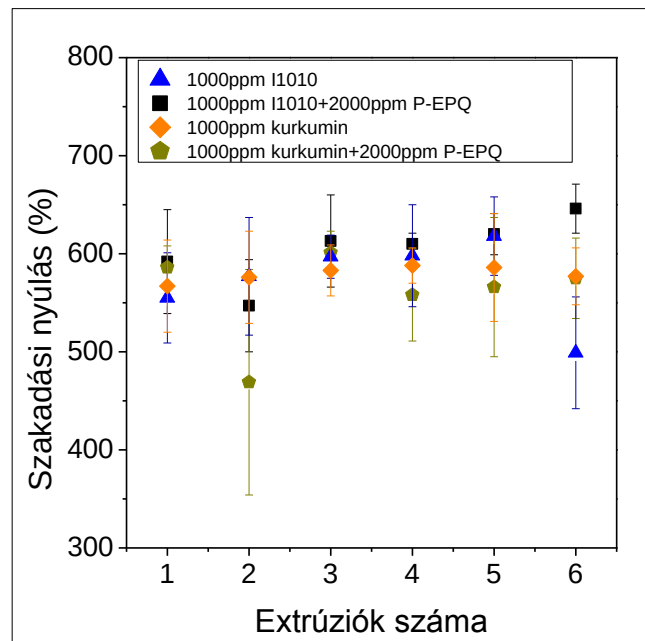
16. ábra A polimer modulusa az extrúziók számának függvényében



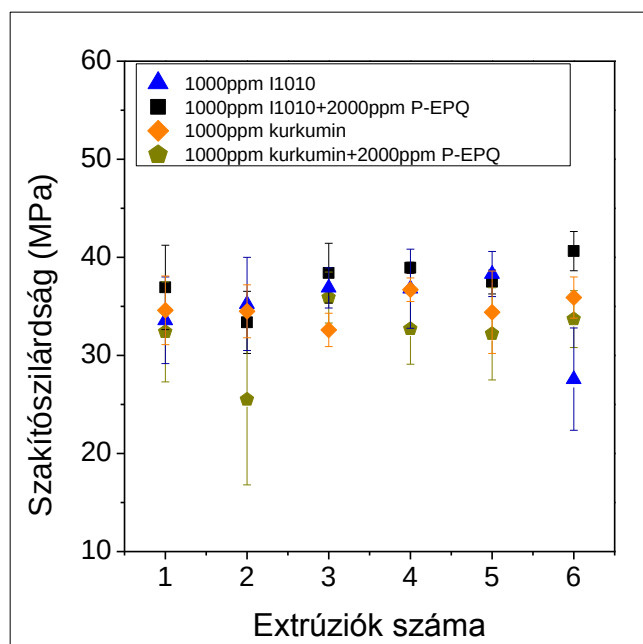
17. ábra A polimer folyási nyúlása az extrúziók számának függvényében



18. ábra A polimer folyási feszültsége az extrúziók számának függvényében



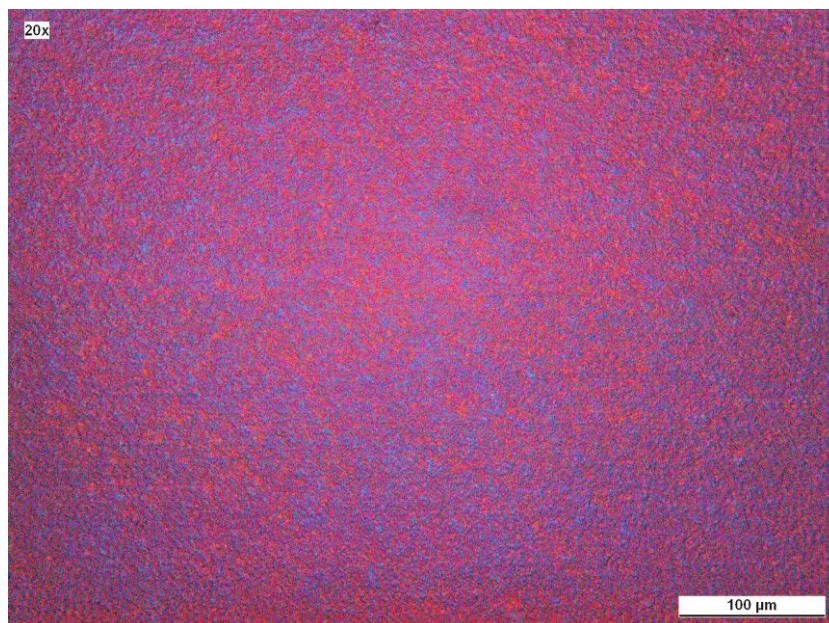
19. ábra A polimer szakadási nyúlása az extrúziók számának függvényében



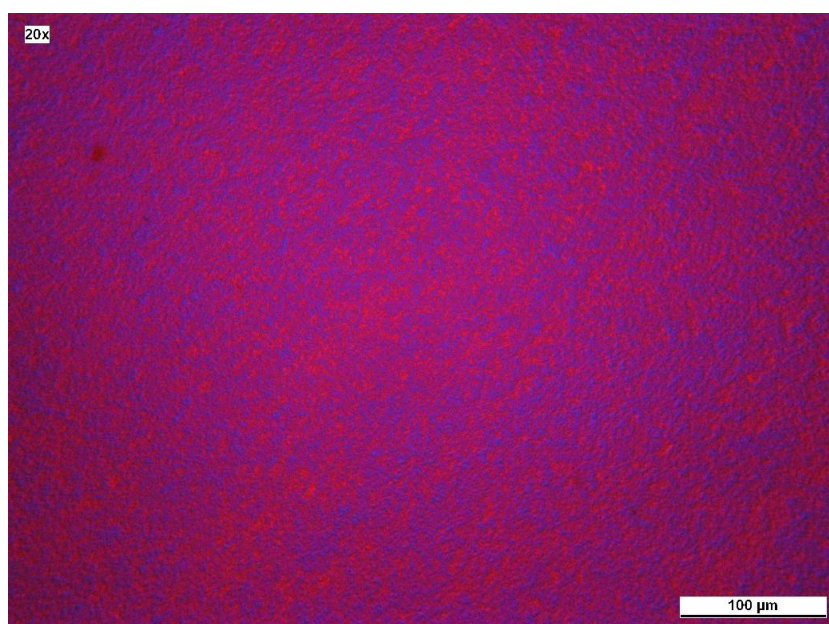
20. ábra A polimer szakítószilárdsága az extrúziók számának függvényében

4.7. Polimer morfológiája

Az adalékok hatását a polimer kristályos szerkezetére az egyszer extrudált minták mikroszkópos vizsgálatával tanulmányoztuk. A 21. ábra az I1010-el, a 22. ábra a kurkuminnal stabilizált polimer mikroszkópos képét szemlélteti. Nem állapítható meg lényeges különbség a két adaléknak a polimer kristályos szerkezetére gyakorolt hatásában.

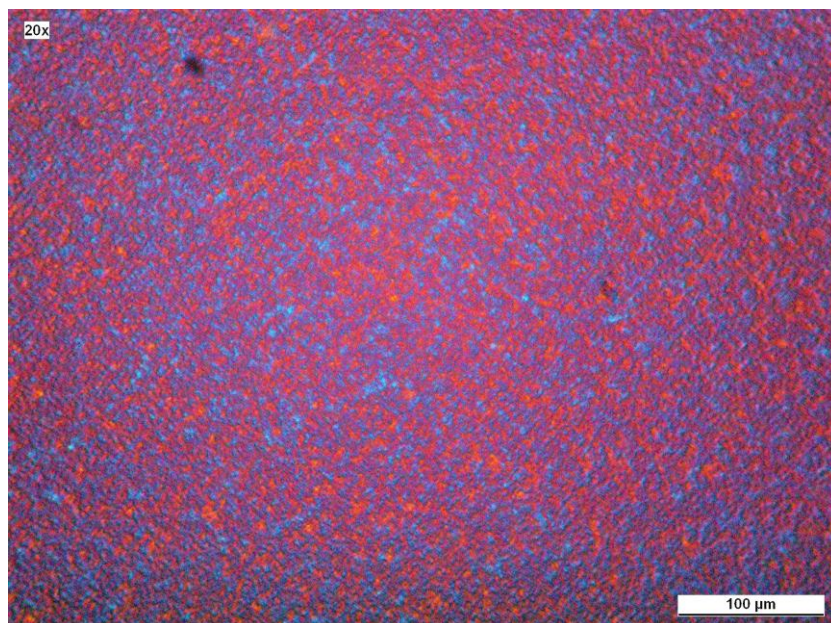


21. ábra 1000 ppm I1010-el stabilizált polietilén mikroszkópos képe

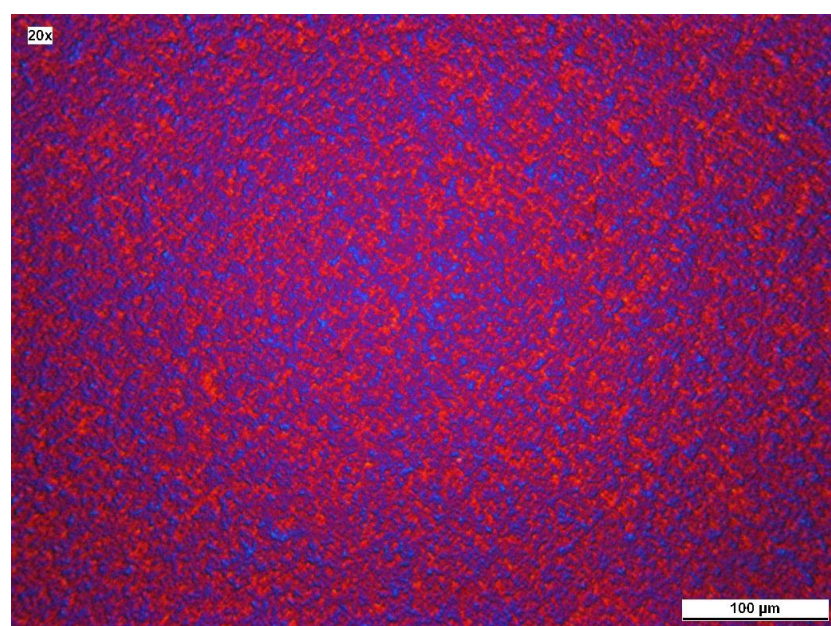


22. ábra 1000 ppm kurkuminnal stabilizált polietilén mikroszkópos képe

Az I1010 + P-EPQ keverékkel stabilizált polimer mikroszkópos képét a 23. ábra, míg a kurkumin + P-EPQ keveréket tartalmazó mintáét a 24. ábra szemlélteti. A képek azt jelzik, hogy a P-EPQ hatással van a polimer kristályosodására, megnő a krisztallitok mérete a csak fenolos antioxidánssal stabilizált polimerhez viszonyítva. Kurkumin jelenlétében hasonló a hatás, mint I1010-el.



23. ábra 1000 ppm I1010 + 2000 ppm P-EPQ keverékkel stabilizált polietilén mikroszkópos képe



24. ábra 1000 ppm kurkumin + 2000 ppm P-EPQ keverékkel stabilizált polietilén mikroszkópos képe

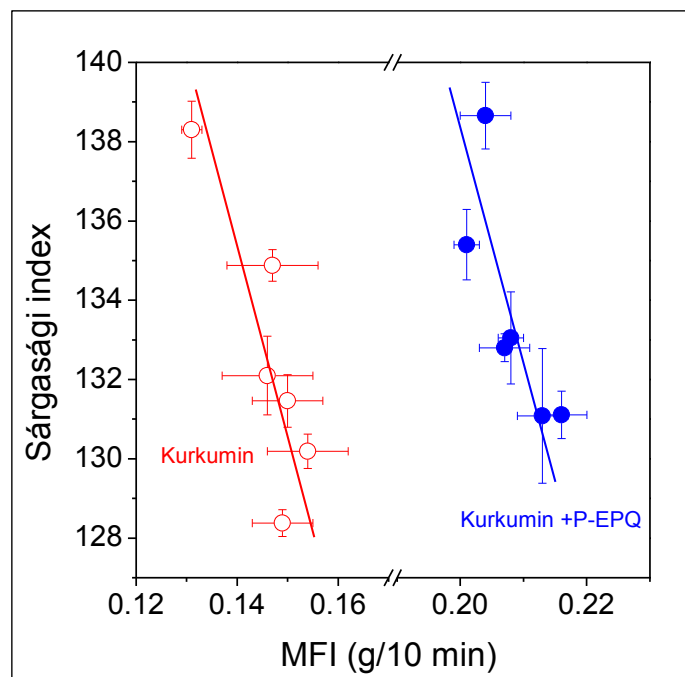
5. Eredmények értékelése

A kurkumin jellemzésére végzett kísérletek eredményei alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy az antioxidáns kettőskötéseit az OH csoportok védik a degradációs folyamatoktól. A fény és a hő gerjeszti a molekula lineáris láncának kettőskötéseit, de

kristályos állapotban nem tapasztalható kémiai reakció. Levegőn a molekula nem oxidálódik, ill. inert közegben az olvadáspontja alatt nem degradálódik. Csökken azonban a stabilitása a molekulának, ha az OH csoportjai hidrogén-hidat alakítanak ki a környező közeggel. Metanolos oldatban, világos helységben elszíntelenedik, valamint P-EPQ-val keverve csökken a termikus stabilitása.

A kurkumin hatékonyan stabilizálja a polietilént a feldolgozás során. A hatékonysága jobb, mint az azonos mennyiségű I1010 szintetikus fenolos antioxidánsé. Tovább nő a hatékonysága, ha P-EPQ szekunder antioxidánssal társítjuk. A kurkuminnal stabilizált polimer viselkedése eltér a szintetikus antioxidánssal stabilizált polietilénétől a többszöri extrúzió során. Amint a Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumban folytatott korábbi kutatások igazolták, a Phillips típusú polietilén feldolgozása során a láncnövekedési folyamatok dominálnak, ami a viszkozitás növekedésével, a molekulatömeg-eloszlás kiszélesedésével és hosszúláncú elágazások kialakulásával jár. Az antioxidánsok döntő többsége megakadályozza/késlelteti a folyamatot, de a változás irányát nem módosítja. A kurkuminnal stabilizált polietilén kúszási viszkozitása (10. ábra) sokkal kevésbé nő az extrúziók számának növekedésével, mint az I1010-el stabilizált polimeré, és a kurkumin + P-EPQ keverékkel stabilizált mintáé lényegében nem változik. Míg a folyásindex csökken az I1010-el feldolgozott mintákban, a kurkumin tartalmúaknál kismértékű növekedés figyelhető meg (9. ábra). Ezek az eredmények azt jelzik, hogy a láncnövekedési folyamatok mellett a lánc-tördelődés is fontos szerepet játszik, ha fenolos antioxidánsként kurkumint alkalmazunk a polietilénben.

A polimer színének változása a többszöri extrúzió során szintén eltér az I1010-et és a kurkumint tartalmazó mintáknál. Míg az I1010-el stabilizált polimer sárgasági indexe nő az extrúzió számával, addig a kurkumin tartalmú mintáknál ellentétes irányú változást látunk: a sárgasági index csökken. A polimert elsősorban a fenolos antioxidánsok színezik el, a konjugált kettőskötések jelenléte okozza a sárgaságot. A polimer sárga színének halványodása azt jelzi, hogy a kurkumin konjugált kettőskötései fokozatosan elreagálnak a polimer többszöri extrúziója során. Ebből arra következtethetünk, hogy a természetes adaléknak nem csak az OH csoportjai fejtik ki stabilizáló hatásukat a polimerben, de a molekula középső része is részt vesz a stabilizálási reakciókban, ami a konjugált rendszer megbomlását eredményezi. Ezt a feltételezést alátámasztja a 25. ábra, ahol az MFI függvényében ábrázoltuk a polimer sárgasági indexét. Jól látható, hogy a két jellemző változása összefügg, a polimer folyóképességének növekedésével csökken a sárgasági index.

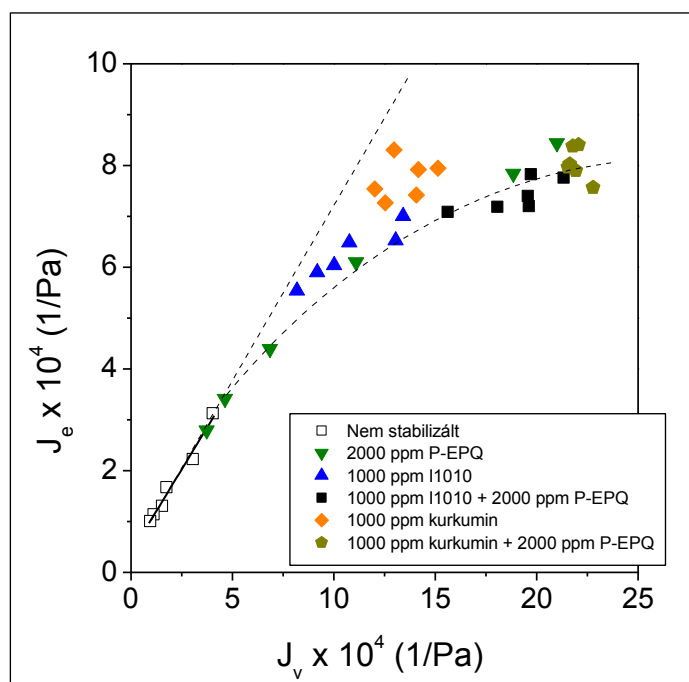


25. ábra Összefüggés az 1000 ppm kurkuminnal és 1000 ppm kurkumin + 2000 ppm P-EPQ adalékkeverékkel stabilizált polietilén 190 °C-on mért folyásindexe és sárgasági indexe között

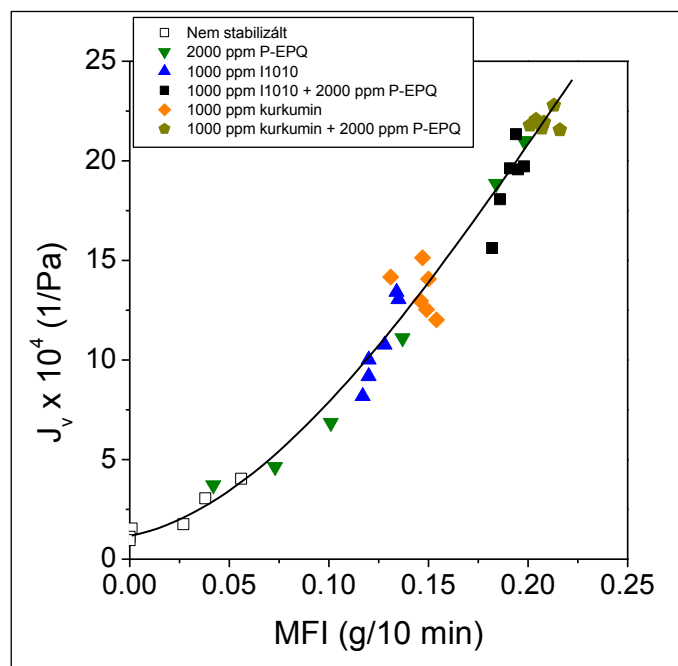
A reológiai jellemzők összehasonlításával további információt kapunk a különböző adalékokkal stabilizált polimer kémiai szerkezetének változásáról a többszöri extrúziók során. Ehhez felhasználok a stabilizátor nélkül és a csak 2000 ppm P-EPQ-val hatszor extrudált polimer jellemzőit is, amit diplomamunkája keretében Diaz Sebastian határozott meg [59]. A Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumban folytatott kutatások azt mutatták, hogy a Phillips típusú polietilén reológiai jellemzői alapján jól összehasonlítható a különböző adalék-csomagok feldolgozási stabilizáló hatékonysága, továbbá következtethetünk a polimer keresztirányú Elmendorf tépőszilárdságára, ami igen érzékeny a hosszúlancú elágazásokra [60]. Már néhány hosszúlancú elágazás jelentősen csökkenti a keresztirányú Elmendorf tépőszilárdságot, amelynek változása összefügg a reológiai jellemzők változásával. Megfelelő fólia szilárdsághoz az szükséges, hogy a relatív viszkózus deformálhatóság (J_v/J_{max}) nagy legyen ($\geq 70\%$). Amint a 13. ábra szemlélteti, ezt a követelményt a fenolos antioxidánsok önmagukban nem teljesítik, csak a foszfonittal kombinálva.

Ha összehasonlítjuk a viszkózus (J_v) és elasztikus (J_e) deformálhatóságokat, akkor azt tapasztaljuk, hogy a különböző hatékonyságú adalékcsoomagok eltérő összefüggést mutatnak (26. ábra). A hosszúlancú elágazásokat hatékonyan gátló adalékcsoomagok nagy viszkózus

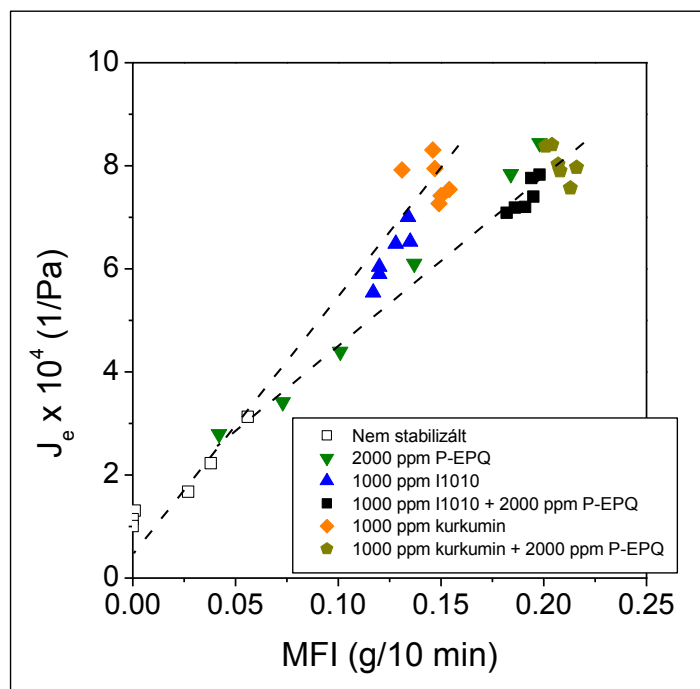
deformálhatóságot biztosítanak az elasztikus deformálhatóság jelentősebb növekedése nélkül. Ilyen hatása van a P-EPQ-nak és a P-EPQ-t tartalmazó két adaléksomagnak. A csak fenolos antioxidánst tartalmazó polimer elasztikus deformálhatósága nagyobb, azonos viszkozus deformálhatóságoknál, mint a P-EPQ-t tartalmazó mintáknak. Ez az eredmény szintén azt jelzi, hogy sem az I1010, sem a kurkumin nem gátolja önmagában hatékonyan a hosszúláncú elágazások kialakulását. Hasonló következtetésre jutunk, ha a folyásindexet összehasonlítjuk a kúszásméréssel meghatározott elasztikus deformálhatósággal. Míg a folyásindex és a viszkozus deformálhatóság közötti összefüggés lényegében független az alkalmazott adalékoktól (27. ábra), addig az MFI és J_e kapcsolatát (28. ábra) az adaléksomag összetétele is befolyásolja. A kevésbé hatékony, a hosszúláncú elágazások kialakulását megakadályozni nem tudó, önmagukban alkalmazott fenolos antioxidánsokkal feldolgozott polimer elasztikus deformálhatósága meredekebben nő a folyásindex növekedésével, mint a csak P-EPQ-val és a P-EPQ-t tartalmazó adaléksomagokkal feldolgozott mintáké.



26. ábra Összefüggés a különböző adalékokkal feldolgozott polietilén 190°C-on kúszásméréssel meghatározott viszkozus és elasztikus deformálhatósága között.



27. ábra Összefüggés a különböző adalékokkal feldolgozott polietilén 190°C-on mért folyásindexe és kúszásméréssel meghatározott viszkozus deformálhatósága között.



28. ábra Összefüggés a különböző adalékokkal feldolgozott polietilén 190°C-on mért folyásindexe és kúszásméréssel meghatározott elasztikus deformálhatósága között.

A szakító vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy az I1010 és a kurkumin, ill. P-EPQ-val társított keverékük hasonlóan befolyásolja a szakadási ponton mért jellemzőket. A folyáshatáron mért jellemzőkben – melyek érzékenyek a polimer morfológiájára – tapasztaltunk eltérést a csak fenolos antioxidánssal, ill. a kétkomponensű adalék keverékekkel feldolgozott mintákra. A mikroszkópos vizsgálatok azt mutatták, hogy a P-EPQ nukleáló hatással van a polimer kristályosodására. A kristályos szerkezet változásával függ össze, hogy a kétkomponensű adalékrendszerrel stabilizált minták folyáshatáron mért nyúlása nagyobb, és feszültsége kisebb, mint a csak fenolos antioxidánsot tartalmazóké.

Összegzésként megállapíthatjuk, hogy a kurkumin hatékonyan védi a polietilént a degradációtól a feldolgozás során. A reakciómechanizmusa bizonyos eltérést mutat az iparilag alkalmazott I1010 fenolos antioxidánsétól. A pontos reakciómechanizmus feltárására modell kísérleteket tervezünk a további munka során.

6. Összefoglalás

Dolgozatomban a kurkumin természetes antioxidánst, mint lehetséges ipari stabilizátort vizsgáltuk Phillips típusú polietilénben. Első lépésben tanulmányoztuk az antioxidáns saját stabilitását, majd polietilénben vizsgáltuk önmagában, és szekunder stabilizátor keverékeként is, összehasonlítva az iparban leggyakrabban használt fenolos antioxidánssal. A fenolos antioxidánsokat 1000 ppm, míg a szekunder antioxidánsként alkalmazott foszfonitot 2000 ppm mennyiségben kevertük a polimerhez. A polietilént 260 °C-on hat egymást követő degradatív extrúzióknak vetettük alá. Minden extrúziós lépés után mintát vettünk a polietilénből, és ezeket a mintákat vizsgáltuk a továbbiakban.

Szobahőmérsékleten végzett tárolási kísérletekkel megállapítottuk, hogy a kristályos kurkumin por hosszú idő alatt sem degradálódik, ami azzal magyarázható, hogy az OH csoportok védik a molekula kettőskötéseit a kémiai reakcióktól. Oxigénmentes környezetben az antioxidáns a kristályok olvadásáig megőrzi a stabilitását. A kristályok megolvadási hőmérséklete felett azonnal degradálódni kezd. A kurkumin metanolos oldatának tárolási vizsgálata, valamint kurkumin/foszfonit keverék termikus jellemzőinek tanulmányozása alapján arra következtettünk, hogy a kurkumin OH csoportjainak hidrogén-hidas kapcsolódása a környező anyaghoz a fény- és termikus stabilitásának csökkenését eredményezi, ami a kettőskötések reakcióinak a következménye.

A polietilén stabilizálására végzett kísérletek eredményei alapján megállapítottuk, hogy a kurkumin hasonló hatású antioxidáns, mint az iparban elterjedten alkalmazott, szintetikus Irganox 1010 (I1010), sőt a stabilizáló hatékonysága mind önmagában, mind foszfonit szekunder stabilizátorral (P-EPQ) kombinálva felülmúlja az azonos mennyiségben alkalmazott ipari stabilizátorét. Az eredmények megerősítették a Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumban folytatott korábbi kutató munkák azon eredményeit, miszerint a foszfonit önmagában hatékonyabb ömledék stabilizátor, mint a gátolt fenol típusú antioxidáns. A fenol – foszfonit stabilizátor keverékben a komponensek szinergetikus hatásúak. A kurkumin hatása a polimer jellemzőinek változására a többszöri extrúzió során azonban bizonyos mértékig eltér a szintetikus I1010 adalékétól. Az utóbbi antioxidáns jelenlétében elsősorban láncnövekedési folyamatokkal degradálódik a polietilén, és a fenolos antioxidáns

reakciótermékei egyre jobban elszínezik a polimert. Ezzel szemben a kurkuminnal stabilizált polimerben a lánc-tördelődési folyamatok hatása is érezhető: az első extrúziót követően a folyásindex nem csökken, hanem kissé nő az extrúziók számának növekedésével. A kurkumin sárgára festi a polimert, de a sárgasági index folyamatosan csökken az extrúziók számának növekedésével. A polimer folyásindexének és sárgasági indexének változása összefügg, ami azt jelzi, hogy a kurkuminnak nem csak a fenolos OH csoportjai, hanem a molekula középső része is részt vesz a stabilizálási reakciókban. A korábbi kutatások eredményeit figyelembe véve, a reológiai jellemzőkből arra következtethetünk, hogy a hosszúláncú elágazások kialakulásának megakadályozásáért elsősorban a foszfonit stabilizátor a felelős, a kurkumin és az I1010 hatása lényegesen kisebb és hasonló. A kurkumin nem csak a polietilén feldolgozása közben hatékony stabilizátor, ahol kicsi az oxigén koncentrációja, ezért az alkil gyökök reakciói dominálnak, hanem hatékonyabban védi a polimert a termikus oxidációtól is, mint az I1010.

A polimer húzószilárdsági vizsgálatait azt mutatják, hogy a kurkuminnal és az I1010-el, valamint a P-EPQ-val alkotott kétkomponensű keverékükkel stabilizált polietilén szakadási ponton mért szilárdsága és nyúlása hasonló. Eltérés tapasztalható a folyáshatáron mért feszültségben és nyúlásban a csak fenolos antioxidánst, ill. a kétkomponensű stabilizátor keveréket tartalmazó mintáknál. Ennek az az oka, hogy a P-EPQ nukleáló hatást fejt ki a polietilén kristályosodására.

A kurkumin hátránya az iparban alkalmazott fenolos antioxidánsokkal szemben, hogy elszínezi a polimert.

7. A kurkumin alkalmazásának lehetőségei a polietilén stabilizálásban

A kurkuminnak, mint polietilén stabilizátornak, előnyei és hátrányai is vannak a jelenleg alkalmazott szintetikus antioxidánsokkal szemben. Lényeges előnye, hogy míg az utóbbiak közül néhány alkalmazását már betiltották az élelmiszeriparban (pl.: BHT), továbbá átalakulási termékeikről a mai napig nem tisztázott, hogy milyen hatást fejtenek ki a környezetre és az emberi egészségre, a kurkuminról ismert, hogy gyulladáscsökkentő, vírusölő és gombásodás gátló. Átalakulási termékeikről sem állapítottak meg negatív hatást.

A kurkuminnal végzett extrudálási kísérletek során azt tapasztaltuk, hogy az extruder utáni vízfürdőben nedvesedik a polimer felülete. Ezért a kurkuminnal stabilizált granulátumok további feldolgozása előtt egy szárítási technológiai műveletet kell beiktatni.

A kurkumin hátrányos tulajdonsága, hogy narancssárga színe még 0,1 %-ban alkalmazva is jelentősen megfesti a polimert, ami szűkíti alkalmazási lehetőségeit. A polimer kellemes narancssárga színe azonban nem zárja ki minden területről az alkalmazását, sőt bizonyos esetekben a szintetikus pigmentek alkalmazása is elkerülhető vele, ami szintén előnyös lehet az emberi egészség megóvásában. Kihasználva az emberi szervezetre gyakorolt pozitív hatását elsősorban az élelmiszeripari csomagoló- és tároló-anyagok, továbbá csecsemő- és gyermekjátékok, iskolaszerek gyártására alkalmazott polietilén stabilizálására használható.

Funkcionális adalék anyagként alkalmazható az élelmiszerek csomagolására és tárolására gyártott fóliáknál, valamint csomagoló- és tároló dobozoknál. Gombásodást gátló és vírusölő hatását figyelembe véve feltételezhető, hogy a csomagolt és tárolt élelmiszerek eltarthatóságát növeli. Granulálás során az extrudert elhagyó forró polimer hideg vízben történő hűtése során fellépő nedvesedés arra utal, hogy az antioxidáns egy része a felületre migrál és hidrogén-híddal víz molekulákat köt meg. Nagy valószínűséggel a levegőből is megköti a felületre migrált kurkumin a vizet. Ezért várható, hogy antisztatikus hatást fejt ki. A további kutatás során kiterjesztjük vizsgálatainkat ezekre a kérdésekre.

A kurkumin további alkalmazási lehetősége a háztartásban használt egyéb polietilén termékek (pl.: sziták, tölcsek, tálak) alapanyagának stabilizálása.

Általános gond, hogy mit adhatunk a csecsemőknek és a kisgyermeknek a kezébe. Tekintettel a kurkumin gyulladáscsökkentő és egyéb pozitív hatására számos csecsemő- és gyermekjáték készítésénél felhasználható. Alkalmazható továbbá iroda – és iskolaszerek (pl.: toll, tolltartó), de akár party-kellékek (szívószál, jégkockatartó, műanyag pohár, tányér) gyártásában is.

A kurkumin felhasználása tehát a műanyagiparban számos helyen lehetséges, még akkor is, ha bizonyos korlátot jelent a színe.



29. ábra A kurkumin tartalmú granulátum és lehetséges felhasználási területek

8. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Földes Enikőnek, témavezetőmnek, hogy lehetőséget kaptam ebben a kutatómunkában, és hogy dolgozatomat kritikus szemmel átnézte, javította.

Köszönetet mondok továbbá Tátraaljai Dórának, hogy bármikor segítségét kérhettem a felmerült problémák kezelésében, szakmai tanácsát bármikor kikérhettem.

Köszönetet mondok végül Meskó Monikának az OIT mérésekben nyújtott segítségéért, Kovács Jánosnak, a reológia mérésekért, illetve a Műanyag – és Gumiipari Laboratóriumnak, hogy kutató munkámat a labor berkein belül elvégezhettem, és bármikor kérhettem az ott dolgozók segítségét.

A dolgozatban bemutatott kutatáshoz az OTKA (K 68748 és K 77860 szerződések) pénzügyi támogatást nyújtott.

9. Irodalomjegyzék

1. **Zweifel, H.:** Stabilization of Polymeric Matrials, Springer, Berlin, 1998.
2. **Iring, R.-né, Tüdős, F, Fodor Zs, Kelen T,** Magy. Kém. Folyóirat, 85, 503-508 (1979).
3. **Moss, S, Zweifel, H,** Polym. Degrad. Stab., 25, 217-245 (1989).
4. **Holmström, A, Sörvik, EM,** Polym. Sci., Polym. Symp., 57, 33-53 (1976).
5. **Tanaka, K, Takakura, M, Koshino, YJ,** J. Appl. Polym. Sci., 18, 1131-1158 (1974).
6. **George, GA, Celina, M, Vassallo, AM,** Polym. Degrad. Stab., 48, 199-210 (1995).
7. **Chirinos, AJ, Chavez, E, Hernandez, PH, Allen, NS,** Eur. Polym. J., 23, 935-940 (1987).
8. **Allen, NS, Edge, M, Holdworth, D, Rahman, A, Catalina, F, Fontan, E, Escalona, AM, Sibon, FF,** Polym. Degrad. Stab., 67, 57-67 (2000).
9. **Corrales, T, Catalina, F, Peinado, C, Allen, NS,** Photochem. Photobiology, 147, 213-224 (2002).
10. **Epacher, E, Kröhnke, C, Pukánszky, B,** Polym. Eng. Sci., 40, 1458-1468 (2000).
11. **Drake, WO, Pauquet, J-R, Todesco, RV, Zweifel, H,** Angew. Makromol. Chem., 176/177, 215-230 (1990).
12. **El'darov, EG, Mamedov, FV, Gol'dberg, VM, Zaikov, GE,** Polym. Degrad. Stab., 51, 271-279 (1996).
13. **Rideal, GR, Padget, JC,** J. Polym. Sci., Polym. Symp., 57, 1-15 (1976).
14. **Hinsken, H, Moss, S, Pauquet, J-R, Zweifel, H,** Polym. Degrad. Stab., 34, 279-293 (1991).
15. **Hussein, IA, Ho, K, Goyal, SK, Karbasheski, E, Williams, MC,** Polym. Degrad. Stab., 68, 381-392 (2000).
16. **Epacher, E, Tolvéth, J, Kröhnke, C, Pukánszky, B,** Polymer, 41, 8401-8408 (2000).
17. **Billingham, NC, Clavert, PD,** In: Development of Polymer Characterisation 3 (Ed. Dawkins, JV), Applied Science Publishers, London, Chap, 6, pp. 229-259, 1982.
18. **Voigt, W, Tedesco, R,** Polym. Degrad. Stab., 77, 397-402 (1993).
19. **Pospisil, J,** Polym. Degrad. Stab., 39, 103-115 (1993).
20. **Vulic, J, Vitarelli, G, Zenner, JM,** Macromol. Symp., 176, 1-16 (2001).
21. **Pospisil, J, Habicher, WD, Pilar, J, Nespurek, S, Kuthan, J, Piringer, GO, Zweifel, H,** Polym. Degrad. Stab., 77, 531-538 (2002).

22. **Földes, E, Maloschik, E, Kriston, I, Staniek, P, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 91, 476-487 (2006).
23. **Kriston, I, Orbán-Mester, Á, Nagy, G, Staniek, P, Földes, E, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 94, 719-729 (2009).
24. **Kriston, I, Orbán-Mester, Á, Nagy, G, Staniek, P, Földes, E, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 94, 1448-1456 (2009).
25. **Neri, C, Costanzi, S, Riva, RM, Farris, R, Colombo, R**, Polym. Degrad. Stab., 49, 65-69 (1995).
26. **Schwetlick, K, König, T, Rüger, C, Pionteck, J, Habicher, WD**, Polym. Degrad. Stab., 15, 97-108 (1986).
27. **Walling, CH, Rabinowitz, R**, J. Am. Chem. Soc., 81, 1243-1249 (1958).
28. **Schwetlik, K, Habicher, WD**, Angew. Makromol. Chem., 46, 232-239 (1995).
29. **Kriston, I, Péntzes, G, Szijjártó, G, Szabó, P, Staniek, P, Földes, E, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 95, 1883-1893 (2010).
30. **Parrondo, A, Allen, NS, Edge, MC, Liauw, M, Fontán, E, Corrales, T**, J. Vinyl Add. Technol., 8, 75. (2002).
31. **Péntzes, G**: Modellkísérletek a polietilén stabilizálásához alkalmazott foszfonit-foszfít antioxidáns keverék reakciómechanizmusának megismerésére, Diplomamunka, BME, Budapest, 2011.
32. **Péntzes, G, Domján, A, Tátraaljai, D, Staniek, P, Földes, E, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 95, 1627-1635 (2010).
33. **Brocca, D, Arvin, H, Issenhuth, S**, J. Polym. Sci., 36, 3675-3680 (2002).
34. **Al-Malaika, S, Ashley, H, Issenhuth, S**, J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 32, 3099-3113 (1994).
35. **Al-Malaika, S, Goodwin, C, Issenhuth, S, Burdick, D**, Polym. Degrad. Stab., 64, 145-156 (1999).
36. **Al-Malaika, S, Issenhuth, S**, Polym. Degrad. Stab., 65, 143-151 (1999).
37. **Jipa, S, Zhareescu, T, Setnescu, R, Gorghiu, LM, Dumitrescu, C, Santos, C, Silva, AM, Gigante, B**, J. Appl. Polym. Sci., 95, 1571-1577 (2005).
38. **Cerruti, P, Malinconico, M, Rychly, J, Matisova-Rychla, L, Carfagna, C**, Polym. Degrad. Stab., 94, 2095-2100 (2009).
39. **Sharma, O P**, Biochem. Pharmacol. 25, 1811-1812 (1976).
40. **Masuda, T, Toi, Y, Bando, H, Maekawa, T, Takeda, Y, Yamaguchi, H**, J. Agric. Food Chem. 50, 2524-2530 (2002).

41. **Mehta, K, Pantazis, P, McQueen, T, Agarwal, B**, Anti-cancer Drugs 8, 471–480 (1987).
42. **Nurfina, AN, Reksoha Diprodjo, MS, Timmerman, H, Jenie, U, Sugianto, D, van der Goot, H**, Eur.J. Med. Chem. 32, 321–328 (1997).
43. **Sreejayan, N, Priyadarsini, KI, Devasagayam, TPA, Rao, MNA**, Int. J. Pharmacol. 151, 125–129 (1997).
44. **Venkatesan, P, Rao, MNA**, J. Pharm. Pharmacol. 52, 1123-1128 (2000).
45. **Priyadarsini, KI**, J. Photochem. Photobiol., C, 10(2), 81-95 (2009).
46. **Mishra, A, Daswal, S**, Colloid Polym. Sci., 285, 1109–1117 (2007).
47. **Wright, JS**, J. Mol. Struct. THEOCHEM., 591, 207-217 (2002).
48. **Tonnensen, HH, Greenhill, JV**, Int. J. of Pharmaceutics, 87, 79-87, (1992).
49. **Jovanovic, SV, Steenken, S, Boone, CW, Simic, MG**, J. Am. Chem. Soc. 121, 9677-9681 (1999).
50. **Barclay, LRC, Vinqvist, MR**, Org. Lett., 2, 2841-2843 (2000).
51. **Litwinienko, G, Ingold KU**, J. Org. Chem., 69, 5896 (2004).
52. **Galano, A, Álvarez-Diduk, R, Ramírez-Silva, MT, Alarcón-Ángeles, G, Rojas-Hernández, A**, Chem. Phys. 363, 13–23 (2009).
53. **Kim, MK, Jeong, W, Kang, J, Chong, Y**, Bioorg. Med. Chem., 19, 3793–3800 (2011).
54. **Khopde, SM, Priyadarsini, KI, Bhide, MK, Sastry, MD, Mukherjee, T**, Res. Chem. Intermed., 29(5), 495-502 (2003).
55. **El-Agamey, A, McGarvey, DJ**, J. Am. Chem. Soc., 125, 3330-3340 (2003).
56. **Priyadarsini, KI, Maity, DK, Naik, GH, Kumar, MS, Unnikrishnan, MK, Satav, JG, Mohan, H**, Free Radical Biol. Med., 35, 475-484 (2003).
57. **Socrates, G**, Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, Chichester, 1980.
58. **Földes, E, Lohmeijer, J, Epacher, E**, ACS Meeting, San Diego, California, April 1-5, (2001).
59. **Diaz, S**, A lignin feldolgozási stabilizáló hatása Phillips típusú polietilénben, Diplomamunka, BME, Budapest, (2011).
60. **Kovács, J, Pataki, P, Orbán-Mester, Á, Nagy, G, Staniek, P, Földes, E, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 96(10), 1771-1779 (2011).