



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

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

A kurkumin feldolgozási stabilizáló hatékonyságának és hatásmechanizmusának tanulmányozása Phillips típusú polietilénben

OTDK - Pályamunka

Készítette:

Kirschweng Balázs

Vegyésszmérnök MSc szak, II. évfolyam

Témavezető:

Dr. Földes Enikő

kutató professzor emeritus

Konzulens:

Renkeczné Tátraaljai Dóra

tudományos segédmunkatárs

Készült:

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. A primer antioxidánsok stabilizálási mechanizmusa	7
2.2.2. A szekunder antioxidánsok stabilizálási mechanizmusa.....	8
2.2.3. Természetes antioxidánsok	9
2.3. A munka célja.....	20
3. Kísérleti rész.....	21
3.1. Alkalmazott anyagok.....	21
3.2. Mintakészítés.....	25
3.3. Kísérleti módszerek.....	27
4. Eredmények és az eredmények értékelése	30
4.1. Kurkumin feldolgozási stabilizáló-képessége polietilénben	30
4.1.1. Előzmények	30
4.1.2. A kurkumin és a P-EPQ koncentrációjának hatása a polimer feldolgozási stabilitására.....	31
4.1.3. Az eredmények összegzése, optimális stabilizátor összetétel kiválasztása.....	43
4.2. A kurkumin modell reakciói	44
4.2.1. A kurkumin jellemzése a reakciók előtt	44
4.2.2. A kurkumin termikus és termooxidatív stabilitása.....	46
4.2.3. A kurkumin reakciója széncentrumú gyökökkel.....	48
4.2.4. A kurkumin reakciója peroxi gyökökkel.....	50
4.2.5. A kurkumin reakciója hidroperoxiddal	50
4.2.6. A kurkumin reakciója oxi gyökökkel.....	51
4.2.7. A modell kísérletből levonható következtetések.....	52
5. Összefoglalás.....	53
7. Köszönetnyilvánítás	54
8. Irodalomjegyzék.....	54

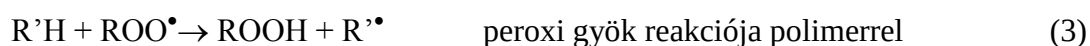
1. Bevezetés

A természetes antioxidánsok gyökfogó képességük, és emiatt egészség megőrző, illetve gyógyító hatásuk miatt kutatások középpontjában állnak. A vizsgálatok többsége az ilyen anyagok gyógyászatban való lehetséges felhasználását célozzák, ott is a legígéretesebb irányvonal a rákellenes szerként való alkalmazás. Gyökös reakciókon alapuló folyamatok azonban nem csak az élő szervezetekben jelentkeznek, ilyen folyamatok mennek végbe a polimerek feldolgozása során is, amely magas hőmérsékleten, nyíró igénybevétellel, kismennyiségű oxigén jelenlétében történik, és ezek a polimer degradációját, tulajdonságainak leromlását okozzák. Az ipari gyakorlatban hagyományosan alkalmazott szintetikus antioxidánsok jó hatékonysággal védik meg a polimert ezektől a reakcióktól, ám a stabilizátorok és reakciótermékeik a mindennapos használat során kioldódhatnak a polimer mátrixból, ahonnan ételeinkbe, italainkba, majd szervezetünkbe kerülhetnek. A hagyományos szintetikus antioxidánsok egészségre gyakorolt hatása ismert, reakciótermékeik emberi szervezetre kifejtett hatása azonban jelenleg is kutatások tárgyát képezi. Ezek alapján felmerült az igény olyan anyagok használatára, melyek megvédik a feldolgozandó polimert a gyökös degradációs folyamatoktól, és ha idővel távoznak is a műanyagból, az emberi szervezetre vélhetően reakciótermékeik sem jelentenek fenyegetést. Korábbi munkám során a BME Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék és az MTA Anyag és Környezetkémiai Intézet Közös Laboratóriumának kutatásába kapcsolódtam be, melynek során egy természetes, bizonyítottan egészséges antioxidáns, a kurkumin feldolgozási stabilizáló hatását vizsgáltuk polietilén mátrixban. A polimert többszöri degradatív extrúzióval vetettük alá, majd a termékek vizsgálatával megállapítottuk, hogy a kurkumin hatékonyan védi a polietilént a degradációtól a feldolgozás során. Megállapítottuk továbbá, hogy a kurkumin hatásmechanizmusa eltér az iparban leggyakrabban alkalmazott Irganox 1010 fenolos antioxidánsétól. A munkát folytatva a jelen kutatás célja az volt, hogy megállapítsuk a polimerhez adagolandó kurkumin optimális mennyiségét, továbbá megismerjük a kurkumin hatásmechanizmusát. Többszöri extrúzióval tanulmányoztuk a kurkumin koncentrációjának hatását a polietilén feldolgozási stabilitására, 1000 és 2000 ppm szekunder antioxidáns mellett. A kurkumin reakciómechanizmusának feltárására modell kísérleteket végeztünk a polietilén feldolgozási hőmérséklettartományában. A reakciótermékeket minőségi és mennyiségi analízissel elemeztük.

2. Irodalmi háttér

2.1. A polietilén degradációja

A polietilén (PE) hő, nyíró igénybevétel, oxigén vagy fény hatására degradálódik, amibekövetkezik 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]:

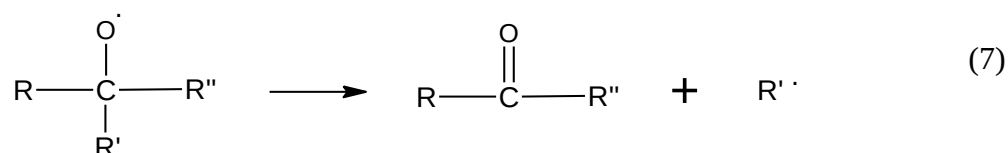


Az első lépésben egy H atom lehasadásával, vagy egy polimer lánc szakadásával alkil gyök képződik (1. reakció), ami azonnal reakcióba lép a rendszerben jelenlévő oxigénnel, és peroxi gyököt alakít ki vele (2. reakció). A reakció olyan gyors, hogy kísérletileg a mai napig nem tudták bizonyítani az alkil gyök képződésének pontos mechanizmusát. A képződő peroxi gyök igen reaktív, rögtön leszakít egy további hidrogén atomot 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 igénybevétele 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]:



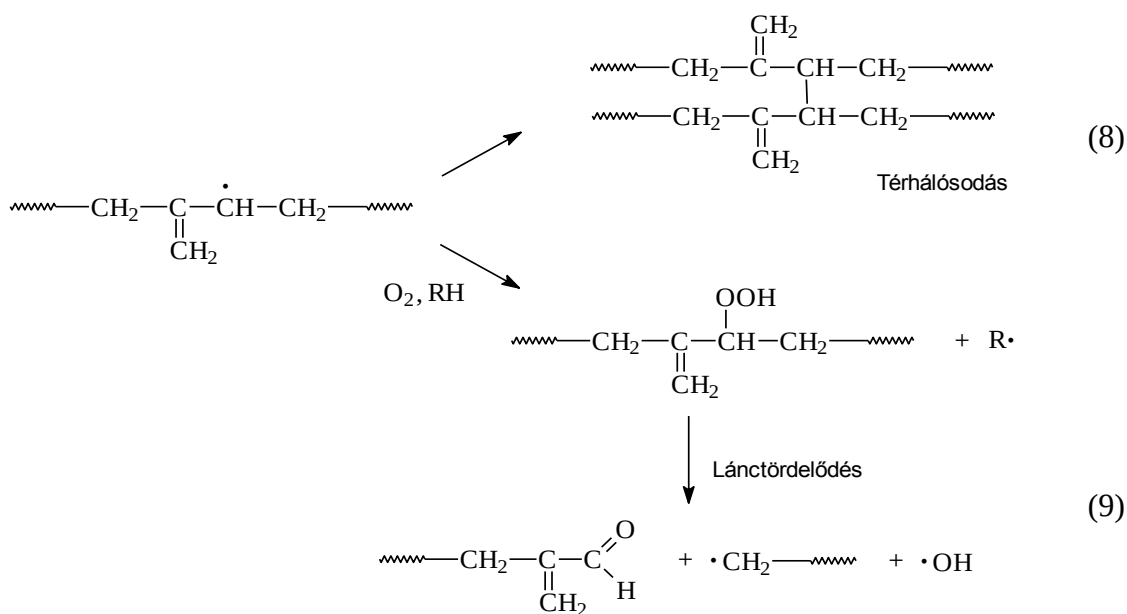
Ha $\text{R}'' = \text{H}$, a bomlás során aldehid csoportot tartalmazó láncvég keletkezik. A polimerben képződő karboxilcsoport a fenti reakcióban képződő aldehid csoport oxidációjának eredménye. A szakirodalom szerint ez az elemi lépés meglehetősen gyors [2]. A makromolekulák lánc menti tördelődése 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 termooxidatív reakciókban képződő reaktív gyökök rekombinációja többféle módon történhet. A reaktív peroxi gyökök reagálhatnak polimer gyökökkel, illetve más peroxi gyökökkel. A polimer gyökök rekombinálódhatnak másik polimer gyökökkel, valamint oxi gyökökkel.

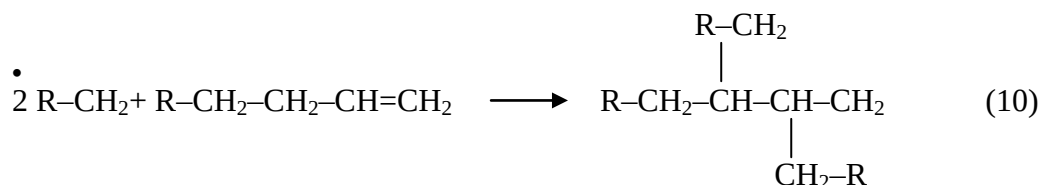
A polimer termooxidatív stabilitását a telítetlen csoportok (elsősorban a vinil) koncentrációja és a katalizátor maradék jelenléte egyaránt befolyásolja. Néhány tanulmány [4,5] arra utal, hogy magas hőmérsékleten a katalizátor maradék jelenlétének nagyobb a hatása, mint a telítetlen csoportoknak. George és munkatársai [6] egyértelműen kimutatták a katalizátor maradékok degradációt gyorsító hatását. Ugyanakkor Allen és munkatársai [7-9] azt áll-

pították 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 addíciós 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 köztitermékkel (hidroperoxidok) és stabilis termékeket hoznak létre, miközben önmaguk is olyan stabilis vegyületekké alakulnak át, amelyek már nem viszik tovább a degradációt [1]. Feldolgozási stabilizátorként – az esetek többségében – egy szterikusan 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. A primer antioxidánsok 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. A makrogyökök képződésének megakadályozásában van szerepük. Működési elvüket tekintve a polimer mozgékony hidrogén atomjai helyett lépnek reakcióba az makrogyökökkel [alkilperoxi (ROO•), alkoxi (RO•) és alkil (R•)] miközben fenoxi vegyületek képződnek [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-trisubsztituált fenolok (szterikusan gátolt fenolok) a leghatékonyabb antioxidánsok. A

szubsztituensek lehetnek lineárisak, gyűrűsek, alifás vagy aromás karakterűek, sőt, gyakran heteroatomot (O, N, P, S) is tartalmaznak. Technikai és gazdaságossági okok miatt a leggyakrabban alkalmazott szubsztituens két tercier butilcsoport, 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.

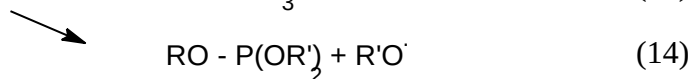
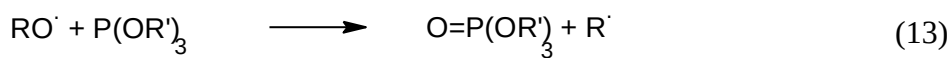
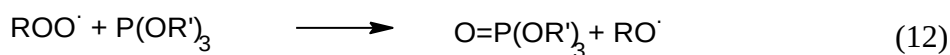
A PE feldolgozása során a fenolos antioxidánsok akadályozzák a reakciólánc növekedésére vezető folyamatokat. A hatékonyság függ a fenolos OH csoportok számától, az OH-hoz viszonyított orto- és para-helyzetű szubsztituensek típusától, valamint a degradáció során keletkezett termékek típusától (stabilizáló képességétől) és koncentrációjától. A polimer oxidatív degradációja során a stabilizátorból képződő átalakulási termékek koncentrációja folyamatosan nő, és akkumulálódik.

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 [17-19], hogy a fenolos antioxidáns önmagában nem rendelkezik megfelelő ömledék stabilizáló hatékonysággal. Nem tudja megakadályozni a polietilén telítetlen csoportjainak reakcióit, és a stabilizátlanmintához 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 [19].

2.2.2. A szekunder antioxidánsok 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 foszfortartalmú szekunder antioxidánsok (foszfit és foszfonit) reakciómechanizmusára azonos sémát dolgoztak ki a szakirodalomban [20-22]. 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 [23] 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 oxigén gyök keletkezik (14 reakció). A képződő oxigén gyök tovább reagál peroxi gyökökkel.

2.2.3. Természetes antioxidánsok

Az iparban döntő többségben szintetikus stabilizátorokat alkalmaznak [a poliolefinnek stabilizálására leggyakrabban alkalmazott szterikusán 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 [24].

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 [25-27] átfogóan tanulmányozták az α -tokoferol stabilizáló-képességét poliolefinekben. Kimutatták, hogy már nagyon kis mennyiségben, akár 150 ppm adagolásával, hatékonyan stabilizálja 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 [28] rozmaring extraktum stabilizáló-képességét vizsgál-

ták LDPE mátrixban, melynek fő alkotója a carnosic sav. A természetes antioxidánson kívül még három 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 [29] 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

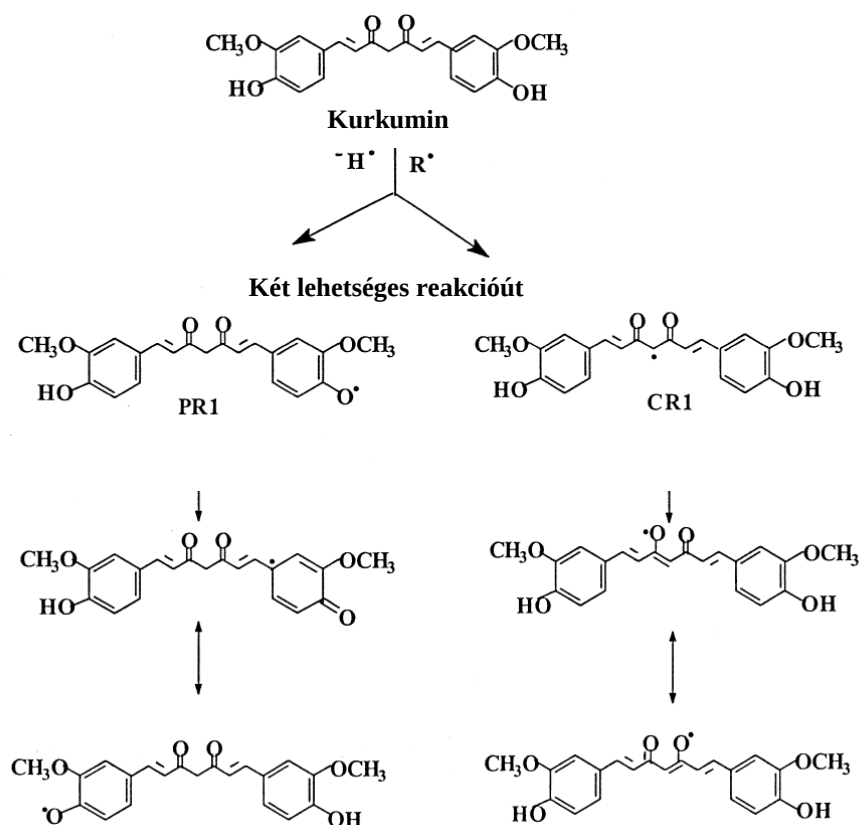
A kurkumin a legfontosabb kurkuminoid, az indiai kurkuma fűszer (turmeric, *Curcuma longa*) fő alkotója. A fűszer sárga színét is ez adja. A kurkuminoidok természetes polifenolok. A kurkumin két tautomer formában lehet jelen, keto és enol formában. Szilárd fázisban a keto forma az energetikailag stabilabb, míg oldatban az enol forma. A kurkumin pH indikátor: savas közegben ($\text{pH} < 7,4$) sárga, bázikus közegben ($\text{pH} > 8,6$) élénkpiros. A kurkumin jelentős gyógyszeres aktivitást mutat, beleértve a gyulladáscsökkentő, rákmegelőző, és antioxidatív tulajdonságait is [30-35].

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 [36], 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 [37] a kurkumint, UV érzékenységet kihasználva, jó eredménnyel alkalmazta iniciátorként 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 [38-44]. Az már régen bebizonyosodott, hogy a gyökfogó 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 [44]. 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 (1. reakcióséma).



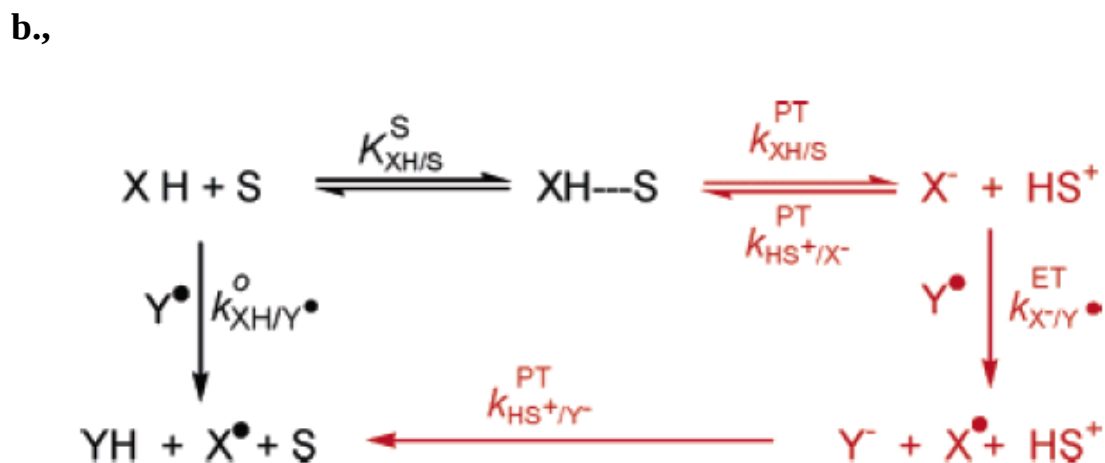
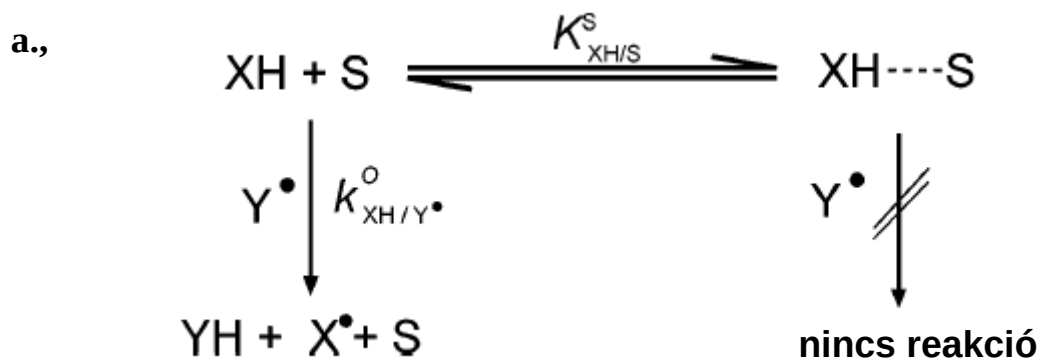
1. reakcióséma: A kurkumin lehetséges gyökfogási mechanizmusai

Az egyetlen elektron átadás (Single Electron Transfer; SET) elmélet [45,46] szerint a kurkumin gyökös reakciói során a fenolos csoport egy elektront ad át a gyöknek, miközben önmaga gyök-ionná alakul. Wright [38] szerint hidrogén atom transzfer (Hydrogen Atom Transfer; HAT) megy végbe, a molekula fenolos OH csoportjáról. Tonnensen és Greenhill kutatásai alapján a központi csoport is aktív antioxidatív szempontból [39]. Állításukat azzal bizonyították, hogy fenolos hidroxil csoportjaitól megfosztott kurkumin származékokkal is végeztek kísérleteket, melyek szintén jó stabilizáló hatékonyságot mutattak. Jovanovic és munkatársai [40] azt állapították meg, 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 játszódik, illetve, hogy a kurkumin képes a központi szénatomja és a fenolos OH csoportja segítségével is gyökfogásra, a fenti mechanizmusok valamelyikével.

Kim és munkatársai [44] megállapították, hogy a központi szén csoportról történő hidrogén átadás felerősíthető különböző szubsztituensek alkalmazásával. Barclay [41] peroxi gyökökkel kísérletezett benzil-kloridban, és arra a következtetésre jutott, hogy a meghatározó folyamat során a fenolos hidroxil csoportról, nem a központi CH_2 -ről történik hidrogén atom átadás, mert a folyamat sav adagolásával drasztikusan lelassul. Véleménye szerint a központi CH_2 csoport nem aktív.

Litwinienko és Ingold [42] difenil pikril hidrazint (DPPH) használtak 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 (2. reakcióséma/a.). Ezzel szemben gyorsabb volt a DPPH stabil szabadgyökkel való reakciója a kurkuminnal, etanolban és metanolban, a sebességi állandók (k) sokkal nagyobbak voltak, mint heptánban. Nem vették figyelembe annak lehetőségét, hogy a gyökfogó tulajdonságért a központi CH_2 csoport a felelős. Megalkották a szekvenciális protonvesztés és elektron átadás (Sequential Proton Loss Electron Transfer; SPLET) elméletet (2. 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 egy elektront ad át, és maga gyökké, az eredeti gyök anionná alakul, ami protonálódik az oldószerrel kapott H atommaggal. Az eredmény ugyanaz, mint a HAT elmélet szerint, csak ami ott egy lépésben játszódik le, itt több lépésben megy végbe.



2. 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)

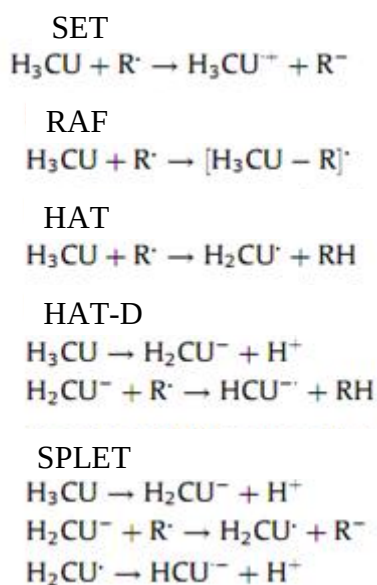
Felfedezték, hogy a folyamatnak komoly feltételei vannak, amelyek hiányában a hidrogén-transzfer (HAT) mechanizmus működik, teljesülésük esetén viszont a SPLET. Hogy a két folyamat közül melyik dominál, az függ az alkalmazott gyöktől és az oldószertől. A hidrogén donor (jelen esetben kurkumin) minél 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 szolvatáló 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 elektronnaffinitása is döntő, amennyiben ez nem elegendően nagy, úgy HAT mechanizmus játszódik le.

A fentiek mellett további elméletek is napvilágot láttak [43], 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)[43]. 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 [43] átfogó tanulmányt készítettek, melyben összevetették ezeket az elméleteket. Elméleti számításokat, továbbá metoxigyökkel és difenilpikril hidrazinnal kísérleteket is végeztek. Munkájuk előtt összegyűjtötték az addig napvilágot látott elméleteket, melyek a következők:



3. reakcióséma: *A gyökfogást leíró mechanizmusok*
(H_3CU : kurkumin, $\text{R}^\cdot$: aktuálisan alkalmazott gyök)

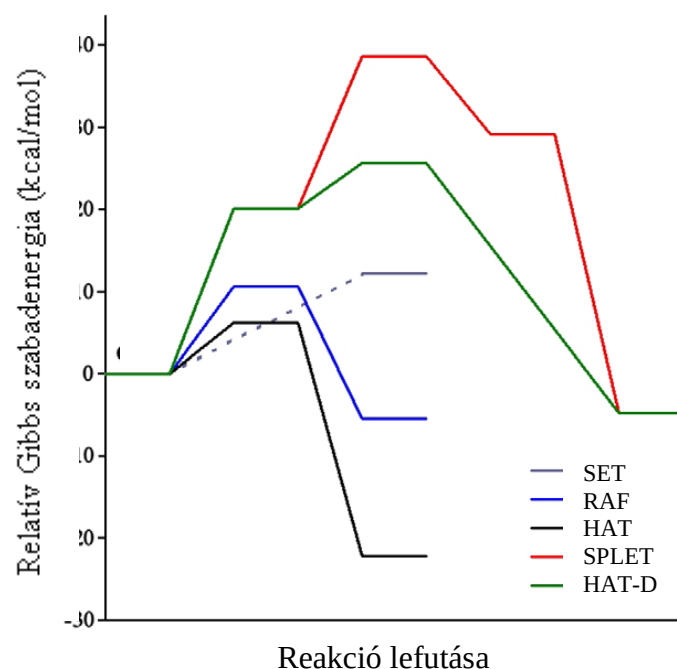
Sokféle oldatban kurkuminon, kurkuminhoz hasonló molekulán és kurkumin származékon követték nyomon a lejátszódó folyamatokat, és az eredmények alapján jellemezték a feltételezett mechanizmusokat:

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 a H atom leadás szempontjából. Összehasonlították ezek aktiválási energiáit. Az eredmények alapján a legnagyobb aktiválási energiája enol forma esetén az enolos OH, keto forma esetén a központi CH₂-ről való H atom 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.

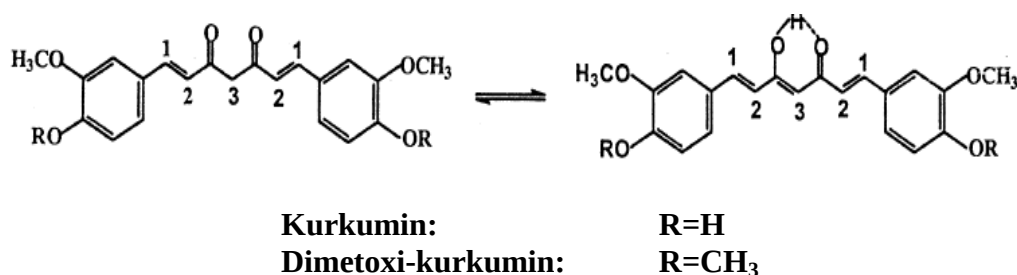
SPLET: Elsősorban erősen ionizáló oldatokban nagy az aránya. A különböző lehetséges mechanizmusok reakciósebességi állandói között nagyságrendi különbségek vannak. Annak ellenére, hogy a SPLET az elméleti számítások szerint a megfelelő közegben gyorsabb, a reakciók 95%-át a HAT mechanizmus teszi ki,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



1. ábra: 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 [47] kurkumin és dimetoxikurkumin, a fenolos OH csoportoktól megfosztott forma (4. reakcióséma) aktivitását hasonlította össze.

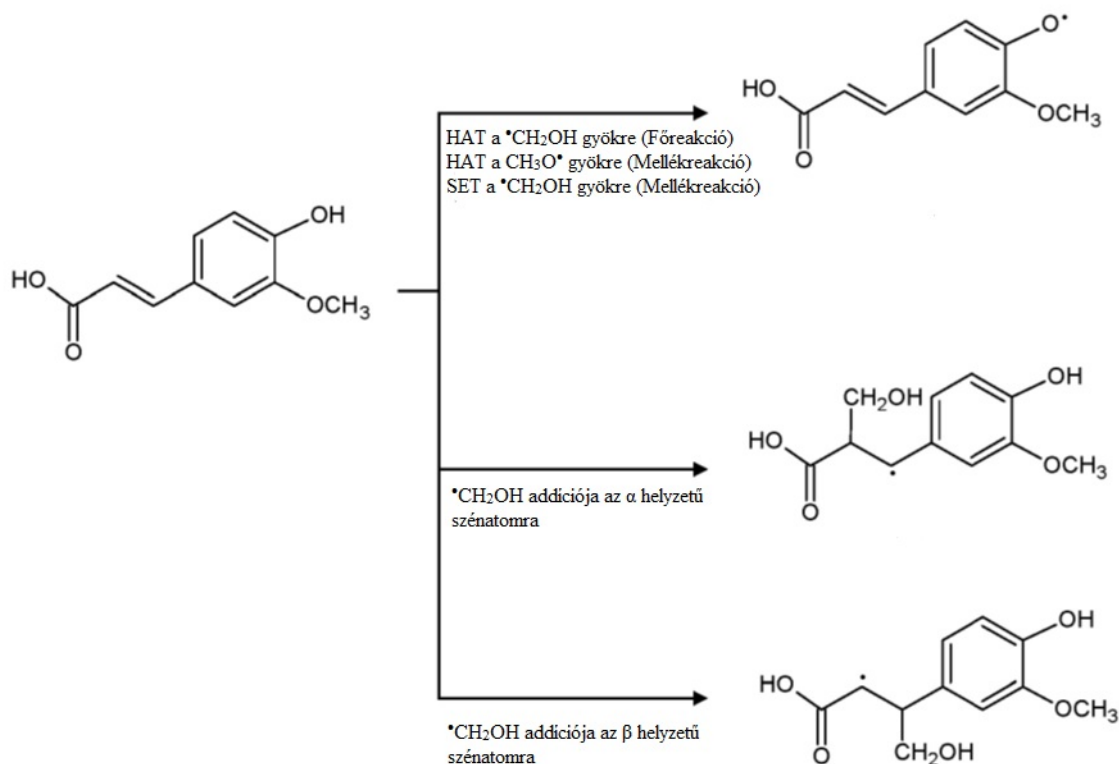


4. reakcióséma: *A kurkumin és a dimetoxikurkumin egyensúlyi reakciói*

A kísérletek eredményei megerősítették, hogy a kurkumin H-donor képessége és az antioxidáns hatása erősebb a fenolos OH csoportok miatt, mint a dimetoxikurkuminé. 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 sűrűségfunkcionál 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 [43] következtetéseivel.

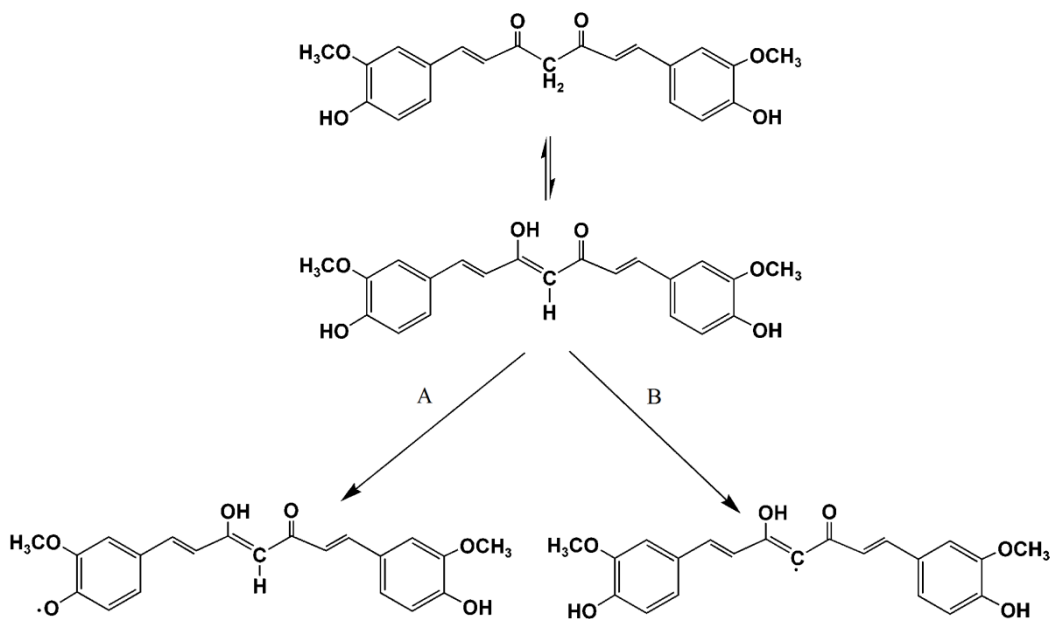
Anouar és kutató csoportja [48] a ferulasav (gyakorlatilag a kurkumin molekula fele) metanolos oldatát sugározta be 12 kGy dózissal, hélium védőgáz alatt, majd a gyökös reakciók termékeit HPLC-vel választotta el, és NMR illetve UV-VIS mérésekkel azonosította. A folyamatokat időfüggő sűrűségfunkcionál elmélet (TD-DFT) alapú számításokkal is modellezte. A metanol a sugárzás hatására $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ és $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ gyököket produkált, melyek reagáltak a ferulasavval (5. reakcióséma). A kapott termékeket két csoportra osztotta: addukt formák, és ciklizált formák. A termékek és a modellszámítások alapján az antioxidáns

gyökfogyó reakcióját szintén két lépésre osztotta fel: az első, gyors lépés során játszódik le az elektrontranszfer (SET), a hidrogénatom transzfer (HAT), a illetve a gyök addukt képzés (RAF) mechanizmus valamelyike, melyet követ a lassabb második fázis, amely során átrendeződés, rekombináció, ciklizáció történhet. A kutatócsoport nem foglalkozott külön a SPLET és HAT-D mechanizmusokkal. Számításaik szerint a domináló mechanizmus a folyamat első felében a HAT, míg a SET és RAF mechanizmusok csak kiegészítő szerephez jutnak.



5. reakcióséma: Aferulasav gyökfogyási mechanizmusának első lépése

Shen és kutatócsoportja [49] kizárólag a HAT mechanizmust vizsgálta a kurkumin molekulán, időfüggő sűrűségfunkcionál elmélet (TD-DFT) alapú számításokkal. Arra kereste a választ, hogy a hidrogén atom átadás a fenolos OH, vagy a központi CH_2 csoportról történik-e meg nagyobb valószínűséggel (6. reakcióséma).



6. reakcióséma: *A HAT mechanizmus kétféle lehetősége (A: fenolos OH-ról, B: központi szénatomról)*

Vizsgálatai során arra a következtetésre jutott, hogy az oldószer jellege és a kiindulási gyök meghatározó szerepet játszik a transzfer helyét illetően. A hidrogén atom akceptor jellegű, poláris oldószerekben, mint például az acetonitril, hidrogén-híd épül ki az oldószer és a fenolos hidroxil csoport között, az ebből fakadó sztérikus hatások pedig meggátolják a fenolos csoportról történő hidrogén atom transzfert, ami ehelyett a központi CH_2 csoportról történik meg nagyobb eséllyel. Apoláris oldószerekben nem alakul ki hidrogén-hidas szerkezet a kurkumin és az oldószer molekulák között, a hidrogén atom transzfer pedig főképpen a fenolos hidroxil csoportról fog lejátszódni. Azt is kimutatta, hogy Barclay és munkatársai [41] azért találták inaktívnak a központi CH_2 csoportot a HAT szempontjából, még poláris oldószerben is, mert az általuk alkalmazott $\text{ROO}^\bullet$ peroxi gyök termodinamikai okokból nem képes leszakítani a hidrogén atomot innen: a keletkező ROOH vegyület O-H disszociációs energiája nagyobb, mint a fenolos OH csoporté, viszont jóval kisebb, mint a C-H kötésé a központi CH_2 csoportban. Más típusú gyökök esetén azonban a központi CH_2 csoport is aktív.

2.2.3.4. A kurkumin minőségi és mennyiségi meghatározása folyadékkromatográfias módszerrel

A kurkumin minőségi és mennyiségi meghatározására számos módszert kifejlesztettek, az erre irányuló kutatások a vegyület lehetséges gyógyászati hatóanyagként való felhasználása miatt széleskörűek [50]. A természetes antioxidáns működési mechanizmusának vizsgálata előtt pontos és megbízható minőségi és mennyiségi meghatározási módszer kifejlesztése szükséges. A kurkumin fluoreszcens aktivitást mutat, jó ideig ez volt a biológiai rendszerekben való kimutatásának alapja. A molekula emellett jól detektálható fényelnyelést mutat az ultraibolya tartományban 200 nm-nél, illetve a látható fény tartományában 426 nm-nél, így UV-VIS módszerrel is jó pontossággal vizsgálható [51]. A kurkumin rutinszerű meghatározására vékonyréteg kromatográfias (TLC), nagypontosságú vékonyréteg kromatográfias (HPTLC) eljárást [52,53], vagy folyadékkromatográfias módszert alkalmaznak a legelterjedtebben, fluoreszcens (HPLC-FL) [54], vagy diódasoros detektorral (HPLC-DAD) [50,51,55-59]. Az antioxidáns reakciók mechanizmusának vizsgálata céljából jellemzően tömegszelektív detektort használnak a HPLC alapú elválasztást követően [48,51,56,60], de nyomon követhetők ezek a reakcióutak NMR [48,51,58], vagy ESR [48] berendezés segítségével is. A tapasztalati eredményekkel jó összhangban álló értékeket érnek el a számítástechnikai kémia eszközeivel is. A polifenolok és a természetes antioxidánsok modellezésére, valamint működési mechanizmusuk megértésére a legelterjedtebben az időfüggő sűrűségfüggő elméletet (TD-DFT) alkalmazzák [48,49].

A kurkumin minőségi és mennyiségi meghatározását nehezíti, hogy természetes forrásából, a *Curcuma longa* fűszernövényből nem nyerhető ki tisztán. A növényből kinyert kurkuminoid elegy körülbelül 65%-át teszi ki a kurkumin, a maradék 35%-ot demetoxikurkumin (DMC) és bisdemetoxikurkumin (BDMC) alkotja. A molekulaszervezetben bekövetkező változás megnehezíti a kurkumin analitikai meghatározását, és mivel a különbség a kurkumin, a DMC és a BDMC molekulák között nem számottevő, analitikai elválasztásuk problémás. Számos folyadékkromatográfias kromatogramon a kurkumin emiatt a hatás miatt egy jellegzetes, hármas csúccsal ad jelet [50,60]. Scotter [51], a meglévő receptúrák alapján [61] szintetikus úton, specifikusan állította elő a kurkumint és annak két származékát, amelyeket UV-VIS, NMR, HPLC és HPLC-MS mérőeszközök eredménye alapján alkalmasnak talált analitikai standardoknak. Jayaprakasha és kutatócsoportja [62] munkája során igazolta, hogy a két kurkuminszármazék a kurkuminnal

közel azonos erősségű antioxidáns, igaz, működési mechanizmusukban már eltérhetnek az eredeti molekulától.

A kurkumin analitikai meghatározását tovább nehezíti annak két tautomer formája. Kawano és munkatársai [56] fordított fázisú HPLC-hez kapcsolt QIT/TOFMS (quadrupole ion trap / time of flight mass spectrometry) detektorral vizsgálta a kurkuminoid elegyet. Negatív ion detektálási módban két jellegzetes csúcsot kaptak, amit azzal magyaráztak, hogy a molekuláról a kvadrupolban leválasztható hidrogén ionok száma eltérő az enol és a keto formában: előbbiben két fenolos OH csoport hidrogén ionja, és egy alifás OH csoport hidrogén ionja, utóbbi esetben pedig csak a két fenolos OH csoport hidrogén ionja távolítható el a molekuláról. Ilyen módon az enol forma háromszorosan negatív töltésű aniont produkál, míg a keto forma csak kétszeresen negatív töltésűt, és ezzel a detektorban előbb kell jelet adnia. A két csúcs közül a hamarabb érkező területe a későbbinél jóval kisebb volt, vagyis a vizsgált acetonitril – víz eluens oldatban a kurkumin enol formája a meghatározó. A tautomeria, még ha eltolt egyensúlyú is, csúcskiszélesedést okoz, amelyet az eluens pH-jának erősen savas irányba való eltolásával küszöbölhetünk ki.

2.3. A munka célja

Korábbi munkám 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. A kísérletek eredményeiből azt a következtetést vontam le, hogy a vizsgált kurkumin feldolgozási stabilizáló hatékonysága hasonló, mechanizmusa azonban eltér az ipari antioxidánsétól. A biztató eredmények után jelen munkám célja az volt, hogy megkeressük a kurkumin és a mellette alkalmazott szekunder antioxidáns optimális mennyiségét, és ezzel egy kipróbált, megbízható receptúrát dolgozzunk ki. Különböző mennyiségű kurkumint alkalmaztam stabilizátorként a polietilénben 1000, illetve 2000 ppm foszfonit szekunder antioxidáns adagolása mellett. Az eredmények kiértékelésénél a korábbi munka során kapott eredményeket is figyelembe vettem. Céлом volt továbbá feltárni a kurkumin antioxidáns reakcióinak mechanizmusait polietilénben a feldolgozási körülmények között, mivel a szakirodalomban leírt reakciómechanizmusok oldószeres kísérleteken alapulnak. Modell kísérleteket végeztünk magas hőmérsékleten a termikus és termooxidatív

környezet hatásának megismerésére, valamint vizsgáltuk a kurkumin reakcióit a polietilénből képződő reaktív (szén centrumú, peroxi és oxi) gyökökkel és csoporttal (hidroperoxid). Munkám során nem törekedtünk a kurkumin, a DMC és a BDMC analitikai elválasztására, mivel a három kurkuminoid együttesen vesz részt a polietilén stabilizálásában is, amelynek alapja az antioxidáns jelleg, amiben a három molekula feltételezhetően csak mérsékelten tér el. A kapott reakciótermékeken minőségi és mennyiségi elemzést végeztünk, majd következtetést vontunk le a kurkumin reakciómechanizmusára.

3. Kísérleti rész

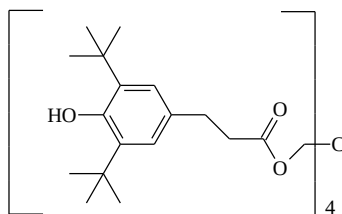
3.1. Alkalmazott anyagok

Polimer

Munkám során a Tiszai Vegyi Kombinált Nyrt.-ben előállított Phillips típusú FS 471 márkanevű polietilént (etilén/1-hexén kopolimer; névleges sűrűség 0,9471 g/cm³) stabilizáltuk.

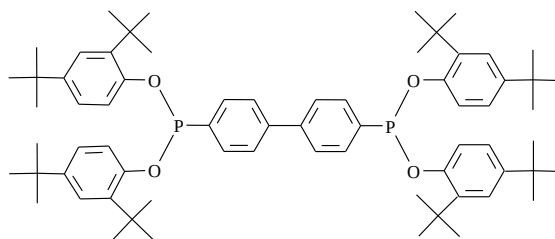
Adalékok

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

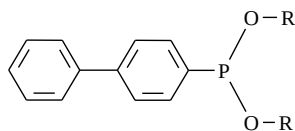


- Sandostab P-EPQ (P-EPQ; *Clariant*) foszforos szekunder antioxidáns, ami difoszfinit (~70 %), monofoszfinit és foszfit keveréke:

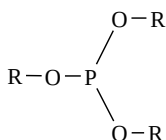
- Difoszfinit



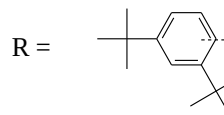
- Monofoszfinit



- Foszfít

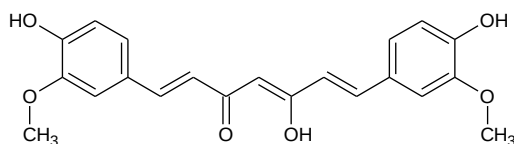


Ahol

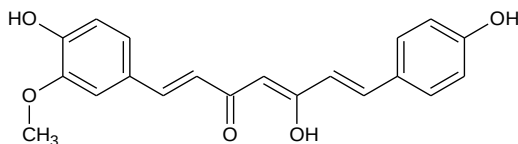


- Kurkuminés származékai (Curcuma from curcuma longa; *Sigma-Aldrich*) természetes antioxidánsok:

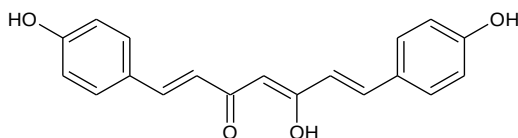
- Kurkumin (~65 %)



- DMC (Demetoxikurkumin)



- BDMC (Bisdemetoxikurkumin)



Adalék receptúrák

A kurkumin és a szekunder antioxidánsként alkalmazott P-EPQ optimális mennyiségének meghatározásához a természetes antioxidánst különböző mennyiségben kevertük a polietilénhez. A P-EPQ-t két koncentrációban alkalmaztuk: 1000 ppm (1. recept sorozat) és 2000 ppm (2. recept sorozat). Referenciaként csak P-EPQ-t tartalmazó mintákon is elvégeztük a vizsgálatokat. A vizsgált adalék összetételeket az 1. táblázatban foglaltam össze.

A stabilizáló hatékonyságot a korábbi munkánkban [64,65]alkalmazott módszerekkel vizsgáltuk, az összehasonlíthatóság kedvéért az akkor tanulmányozott receptúrák a 2. táblázatban találhatóak. Mint látható, a kurkumin stabilizáló hatékonyságát önmagában abban a munkában elemeztük.

1. táblázat: Többszöri extrúzióval feldolgozott minták stabilizátor összetétele

Receptúra száma	Kurkumin mennyisége (ppm)	P-EPQ mennyisége (ppm)
1.1	1000	1000
1.2	500	1000
1.3	250	1000
1.4	100	1000
1.5	50	1000
1.6	25	1000
1.7	5	1000
1.8	0	1000
2.1	1000	2000
2.2	250	2000
2.3	25	2000
2.4	5	2000
2.5	0	2000

2. táblázat: Korábbi munkám során vizsgált összetételek, I1010 referencia antioxidánsal

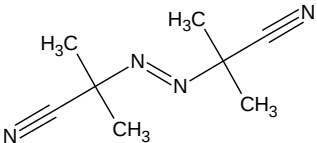
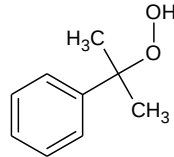
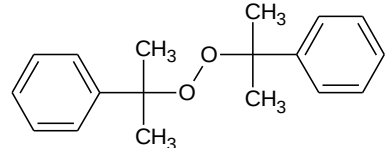
Elnevezés	Primer antioxidáns		Szekunder antioxidáns	
	Típus	Mennyiség (ppm)	Típus	Mennyiség (ppm)
I1010	I1010	1000	-	0
I1010+P-EPQ	I1010	1000	P-EPQ	2000
Kurkumin	kurkumin	1000	-	0
Kurkumin+P-EPQ	kurkumin	1000	P-EPQ	2000

Modell kísérletben alkalmazott anyagok

A modell kísérlethez alkalmazott molekulákat a 3. táblázatban adom meg. 100 mg kurkumin mellé a kurkuminra vonatkoztatva 200 mol% gyökdonort adagoltunk, a

mennyiségeket analitikai mérleg segítségével mértük ki – ez alól kivétel az oldatban forgalmazott CHP, amit mikropipetta segítségével adagoltuk a kurkuminhoz. A kísérletben felhasznált mennyiségek a 3. táblázatban olvashatók.

3. táblázat: Alkalmazott gyökdonorok és mennyiségük, a képződő gyökök várható típusa

Anyag neve	Móltó- meg (g/mol)	Keletkező gyökök száma	Szükséges mennyiség	Atmoszféra és várt gyöktípus
AIBN–Azoizobutironitril Tisztaság: >98% <i>Fluka</i> 	164	2	164 g → 1 mol kurkuminhoz; 100 mg kurkuminhoz 44,5 mg szükséges.	O ₂ gáz → peroxi gyök Ar gáz → szénközpontú gyök
CHP - Kumilhidroperoxid Tisztaság: 88%-os vizes oldat <i>Luperox CU90- Sigma Aldrich</i> 	152	1	304 g → 1 mol kurkuminhoz; 100 mg kurkuminhoz 93,9 mg=94 µl szükséges. (ρ=1,038 g/cm ³)	O ₂ gáz → hidroperoxid Ar gáz → hidroperoxid
DCP - Dikumilperoxid Tisztaság: 99%- <i>Sigma Aldrich</i> 	270	2	270 g → 1 mol kurkuminhoz; 100 mg kurkuminhoz 73,4mg szükséges.	O ₂ gáz → oxigyök Ar gáz → oxigyök

Oldószerek

HPLC tisztaságú Metanol(*Merck*), acetonitril (*Merck*), desztillált víz (*Merck*), 10 mM-os ammónium acetát puffer (*Merck* desztillált víz és 98%-os *Merck* ammónium-acetát oldata), ecetsav (*Molar*, 95%).

3.2.Mintakészítés

3.2.1. Polimer feldolgozása

Homogenizálás

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

Degradatív extrúzió

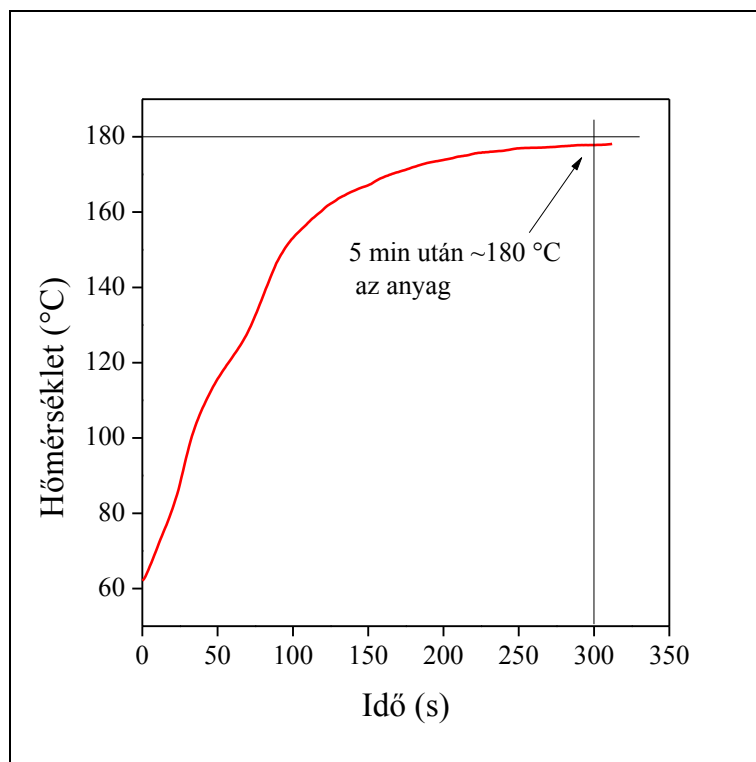
Haake Rheocord EU 10V meghajtó egységhez kapcsolt Rheomex S ¾” típusú egycsigás extrúderen hatszori, degradatív extrúzióknak vetettük alá a stabilizátorokkal kevert polimer port, minden extrúzió után mintát vettünk a granulátumból. Feldolgozási paraméterek: fordulatszám: 50 1/min, zóna hőmérsékletek: 180 °C, 220 °C, 260 °C, 260 °C.

Mintapréselés

Fontijne SRA 100 laboratóriumi présen 190 °C-on 3 min előmelegítés és 2 min préselési idővel ~100 µm vastag fóliákat készítettünk infravörös spektroszkópiás vizsgálatokhoz.

3.2.2. Modell reakciók

A modell reakciókat 200 °C hőmérsékletű olajba mártott 100 cm³-es gömblombikban hajtottuk végre. Első lépésben 1 g P-EPQ-t vizsgálva termoelemmel megmértük a gömblombik belsejében kialakuló hőmérséklet profilt, amit a 2. ábrán mutatok be. Megállapítható, hogy az anyag hőmérséklete 180 °C-ig emelkedik 5 min alatt.



2. ábra: 1 g P-EPQ termoelemmel mért hőmérsékletváltozása 200 °C hőmérsékletű olajba merített gömblombikban

A következő lépésben megvizsgáltuk a tiszta gyökdonorokat a 3. táblázatban foglalt mennyiségekben a modell kísérleteknek megfelelő körülmények között, hogy megtudjuk, az adott hőmérsékleten hagynak-e hátra maradék anyagot, vagyis a pontos mennyiségi meghatározás érdekében szükséges-e a reakciók után gyökdonor-maradék vizsgálatot is végeznünk. A vizsgált gyökdonorok a hőkezelés során teljes mértékben elbomlottak és elillantak a lombikból, tehát az egyes molekulák modellgyökké alakulása vélhetően 100%-ban végbement, így utóvizsgálatokat erre vonatkozólag nem végeztünk.

Tanulmányoztuk 100 mg tiszta kurkumin termikus stabilitását Ar atmoszférában, valamint termooxidatív stabilitását oxigén atmoszférában, a gömblombikot 5 min időre bemártva a 200 °C hőmérsékletű olajfürdőbe.

A modell reakciók végrehajtására a reakciópartnereket a 3. táblázatban megadott mennyiségben 100 cm³-es, kétnyakú üveglombikokba adagoltuk és spatulával összekevertük. A lombikok egyik kimenetére visszafolyó hűtőt, a másikra gázbeadagoló csonkot rögzítettünk, majd 10 min ideig mostuk az atmoszférául szolgáló gázzal. Az argongázt pirogallol oldaton, majd CaCl₂-al töltött csövön vezettük keresztül az oxigéntől és nedvességtől való megtisztítás érdekében. Oxigén atmoszféra esetében csak a CaCl₂-os csövet alkalmaztuk. A mosást követően a lombikokat 5 min időre 200 °C-os olajfürdőbe mártottuk, majd onnan kiemelve 15

percig hagytuk hűlni. A reakció során kevertetést nem alkalmaztunk, mert a keverőtest a kis mennyiségű keverékben túl nagy anyag- és hőveszteséget okozott volna. A reakciópartnerek átlagosan fél perc eltelte után megolvadtak, a gyökdonorokból felszabaduló gázok pedig elvégezték a komponensek keverését. A lehűtött szilárd reakciótermékeket acetonnitrilben oldottuk 50 cm³-re hígítva az analízishez.

3.3. Kísérleti módszerek

3.3.1. Polimer vizsgálata

FT-IR spektroszkópia

A vizsgálatokat Bruker gyártmányú, Tensor 27 típusú spektrofotométerrel végeztük.

Mérési körülmények:

Hullámszám tartomány: 4000 – 400 cm⁻¹

Felbontás: 2 cm⁻¹

Pásztázások száma: 16

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

Folyóképesség, MFI

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

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) Hunterlab Colorquest 45/0 színmérő berendezéssel határoztuk meg 3 párhuzamos mérés átlagából.

3.3.2. Kurkumin és a modell reakcióban képződő anyagok vizsgálata

Kurkumin termikus analízise

A kurkumin termikus stabilitásának vizsgálatára Mettler TA 4000 termikus analizátor DSC-30 cellájával differenciális pásztázó kalorimetriás méréseket végeztünk oxigén és nitrogén áramban. A termikus analízist -50 és 300 °C hőmérséklettartományban végeztük 10 °C/min fűtési és hűtési sebességgel, 2 fűtési és egy hűtési ciklust alkalmazva.

Elvégeztük a kurkumin termogravimetriás analízisét is, 35 °C-tól 300 °C-ig, 3,5 °C/min fűtési sebességgel, Mettler TA 4000 termikus analizátor TG-50 egységében, oxigén áramban, nitrogén áramban és levegőn gázbevezetés nélkül.

A reakciótermékek UV-VIS vizsgálata

A modell reakcióban képződött molekulák acetonitriles oldatát megfelelő hígítás után UV-VIS spektroszkópiás vizsgálattal analizáltuk. 0,0132 mg/ml-re hígítottuk az oldatokat. Referenciaként mértük a kezeletlen kurkumin oldatát is. A vizsgálatokat UNICAM UV 500 típusú berendezésen végeztük 200-600 nm hullámhossztartományban. A mintákat 5 mm úthosszú kvarc küvettába helyeztük, háttérként a tiszta acetonitril elnyelését használtuk.

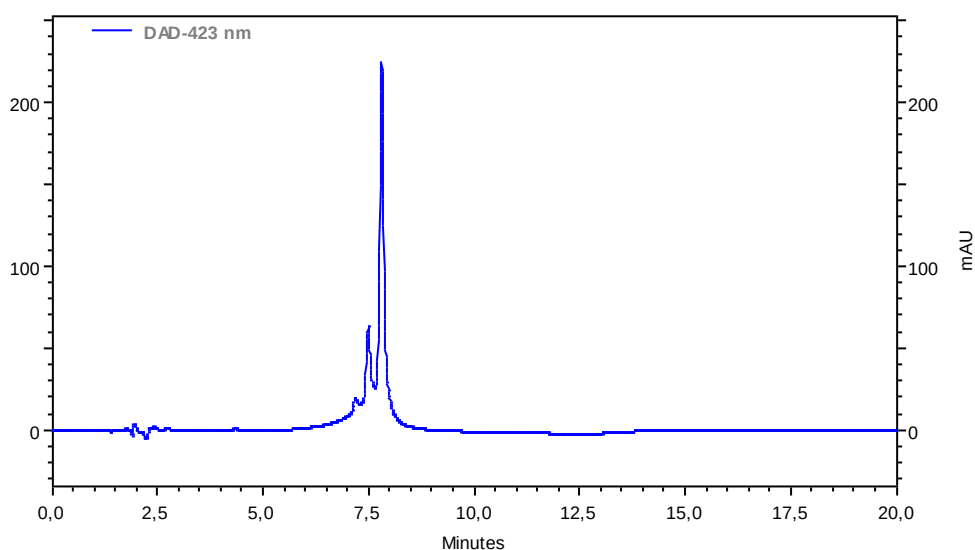
Maradék kurkumin mennyiségi meghatározása reakció után

A reakciótermékekoldatain 100X-os hígítást hajtottunk végre 1:1 arányú, HPLC tisztaságú acetonitril – víz eleggyel. A hígítást 2 ml-es fiolákban végeztük el mikropipetta segítségével, a mennyiségi meghatározás során a HPLC készüléket már közvetlenül ezekből a fiolákból injektáltattuk, mintánként 10 µl-t. A méréseket Merck Hitachi Elite LaChrome 2000 System diódasoros HPLC készüléken végeztük, a kromatogramokat 423 nm-en detektáltuk. Az alkalmazott kolonna fordított fázisú, 25 cm hosszú (250-4) HPLC LiChroCart típusú kolonna volt (LiChrosphere 100), C18-as alkil lánccal módosított felületű 5 µm-es RP-18 töltettel. Mozgófázisként acetonitril – savas kémhatású puffert használtunk. Ecetsavval 2,3-as pH-ra savanyított ammónium acetát puffert alkalmaztunk, ezzel a kurkumin tautomer jellege okozta csúcskiszéledést vissza tudtuk szorítani. Annak érdekében, hogy több mérést egymás után, megszakítás nélkül tudjunk elvégezni, vagyis két mérés között legyen idő a kolonna kitisztulására, és hogy a kurkumin jele ne érkezzen se túl későn, se túl korán, gradiens elúciót alkalmaztunk. A túl késői jel nagyon elnyújtotta volna a mérési időt, a túl korai (3 t_0 -nál rövidebb idő, ahol t_0 az eluens csúcsa) pedig pontatlanná tette volna a mennyiségi

meghatározást. Az alkalmazott gradiens elúciós program a következő volt: A kezdetben 70% puffer – 30% acetonitril elegy 10 min alatt 10% puffer – 90% acetonitrillé változott egyenletesen, majd ugyanilyen sebességgel visszaállt 70% puffer – 30% acetonitril eleggyé. Így egy mérés 20 percig tartott, a kurkumin 9 percnél adott csúcsot, t_0 pedig 2 min volt.

A mérések elvégzése előtt két eltérő koncentrációjú kurkumin oldatot készítettünk (0,3 mg/ml és 0,276 mg/ml) 10 cm³-es analitikai bemérőlombikban, amelyek 5X, 10X, 20X, 50X és 100X-os hígításával kalibrációs oldatsorozatot hoztunk létre. Ezekkel végeztük el a HPLC berendezés kalibrálását. A kísérletek során folyamatosan ellenőriztük a kalibrációt. Ismétlődő mérést végeztünk a fenti sor valamelyik elemével, amit beillesztettünk a kész kalibrációs egyenesbe. Ha a pont nem illeszkedett az egyenesre, új kalibrációs egyenest készítettünk az adott mérés kiértékeléséhez.

A mennyiségi meghatározás során nem törekedtünk a kurkumin, a DMC és BDMC alkotta hármas csúcs szétválasztására, mivel pontos kalibrációt tudtunk készíteni a hármas jel együttes kiintegrálásával (3. ábra). Az szakirodalom szerint a három komponens közel azonos hatékonyságú antioxidáns [62].



3. ábra: A kurkumin standard kromatogramja

Reakciótermékek minőségi elemzése tömegspektroszkóppal

A reakcióelegy minőségi elemzése az eredeti oldatokból történt, hígítás nélkül, csökkentve ezzel annak az esélyét, hogy valamilyen kis mennyiségben képződött komponens a detektálási határ alatt maradjon. A méréseket Perkin Elmer Sciex API 365 LC/MS/MS

System berendezésén végeztük, azzal a kolonnával, amit a maradék kurkumin mennyiségi meghatározásnál is használtunk (előző fejezet). A készüléket pozitív ESI ionizációs módban működtettük. A kromatogramokat az m/z 100-800 tartományban regisztáltuk Q1 pásztázó módban, a következő beállítások mellett: deklaszter feszültség: 21 V, fókuszfeszültség: 130 V, belépő feszültség: 4,5 V, ionspray feszültség: 5000 V, ionforrás-hőmérséklet: 500 °C, porlasztó gáz, szárító gáz és függőnygáz is nitrogén volt, térfogatáramuk pedig sorrendben 10 egység, 7 l/perc, 10 egység. Az injektált térfogat 10 μ l volt.

4. Eredmények és az eredmények értékelése

4.1. Kurkumin feldolgozási stabilizáló-képessége polietilénben

4.1.1. Előzmények

Az előző munkában [64,65] összehasonlítottuk 1000 ppm kurkumin és ugyanolyan mennyiségű Irganox 1010 fenolos antioxidánsok feldolgozási hatékonyságát polietilénben, önmagukban, illetve 2000 ppm P-EPQ foszfonit antioxidánssal társítva. Megállapítottuk, hogy többszöri extrúzió során folyamatosan csökken a polimer vinil csoport koncentrációja, de az alkalmazott stabilizátor-rendszer típusának nincs számottevő hatása a változásra. Az I1010-el stabilizált polimer bizonyos mértékben oxidálódik, míg a kurkumin teljesen megakadályozza a polimer oxidációját a feldolgozás során. Az I1010-el stabilizált polimer folyásindexe (MFI) folyamatosan csökken az extrúziók számának növekedésével, ami a makrogökök rekombinációs reakcióit jelzi. Ezzel ellentétesen, a kurkuminnal stabilizált polietilén folyásindexekissé nő az extrúziók számának növekedésével. A kurkuminnal stabilizált polimernek nagyobb a maradék termooxidatív stabilitása, mint az I1010-el stabilizálté. A kurkumin a sárga színével jelentősen elszínezi a polimert. A színváltozásban is ellentétes tendencia figyelhető meg a két vizsgált fenolos antioxidáns hatásában. Míg az I1010-el stabilizált polietilén sárgasági indexe nő az extrúziók számának növekedésével, a kurkuminnal stabilizált polimer sárgasági indexe csökken.

Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a kurkumin hatékonyabb feldolgozási stabilizátor polietilénben, mint az I1010, és a stabilizálási reakciómechanizmusa eltér az iparilag alkalmazott fenolos antioxidánsétól. A Phillips típusú polietilén feldolgozása során a láncnövekedési folyamatok dominálnak, ami a viszkozitás növekedésével, a molekulatömegeloszlás kiszélesedésével és hosszúláncú elágazások kialakulásával jár [18,19]. Az antioxidánsok döntő többsége megakadályozza/késlelteti a folyamatot, de a változás irányát

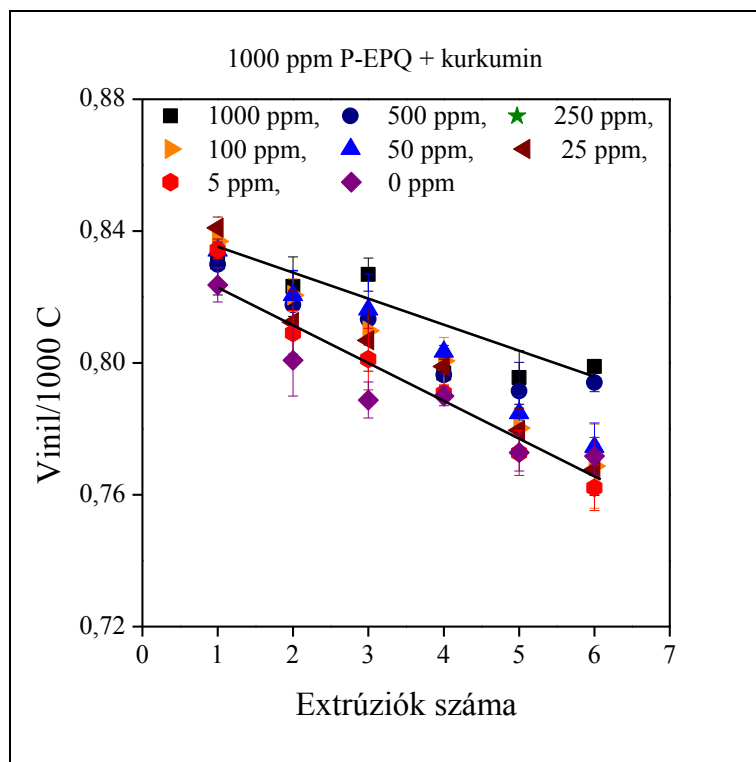
nem módosítja. Míg a folyásindex csökken az I1010-el feldolgozott mintákban, a kurkumin tartalmúaknál kismértékű növekedés figyelhető meg. Ezek az eredmények azt jelzik, hogy a láncnövekedési folyamatok mellett a láncördelődés is fontos szerepet játszik, ha fenolos antioxidánsként kurkumint alkalmazunk a polietilénben.

A polimer színének változását az antioxidánsok reakciói okozzák. Az I1010-el stabilizált polimer sárgasági indexének növekedése az I1010-nél erősebben színező reakciótermékek koncentrációjának növekedésével magyarázható. A kurkuminnal stabilizált polimer sárgasági indexének csökkenése 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.

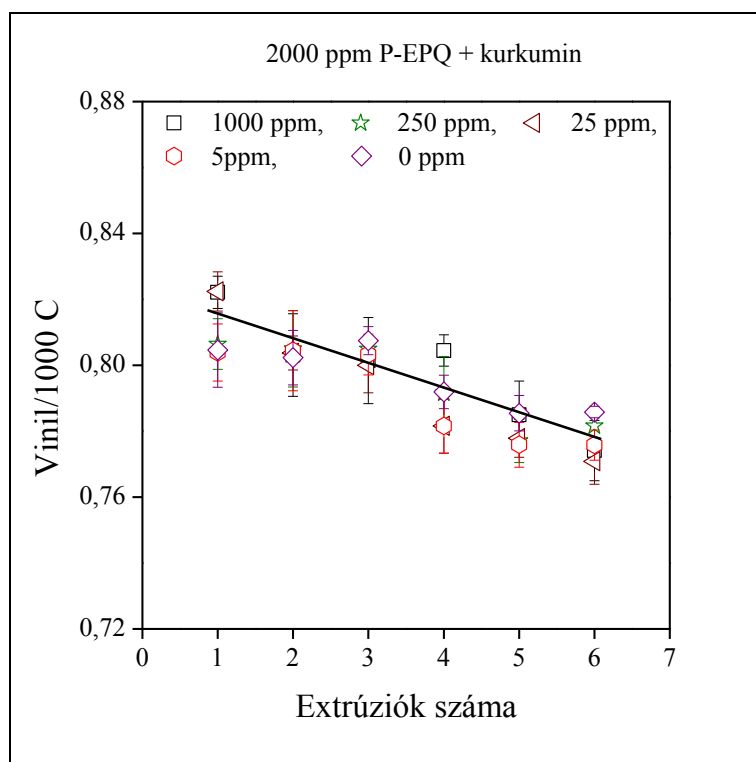
4.1.2.A kurkumin és a P-EPQ koncentrációjának hatása a polimer feldolgozásstabilitására

A polimer kémiai jellemzői

Az extrúziók száma és a különböző mennyiségű kurkuminnal feldolgozott polietilén vinil-csoport koncentrációja közötti összefüggést szemlélteti a 4. ábra az 1000 ppm P-EPQ-t tartalmazó mintákra és az 5. ábra a 2000 ppm tartalmú mintákra. Megállapítható, hogy a vinil-csoportok koncentrációjának változása hasonló a különböző mintáknál, nincs számottevő különbség a különböző kurkumin koncentrációjú minták között. A P-EPQ koncentrációjának 1000 ppm-ről 2000 ppm-re növelésével is csak kismértékű módosulás figyelhető meg, de csökken a mért értékek szórása.



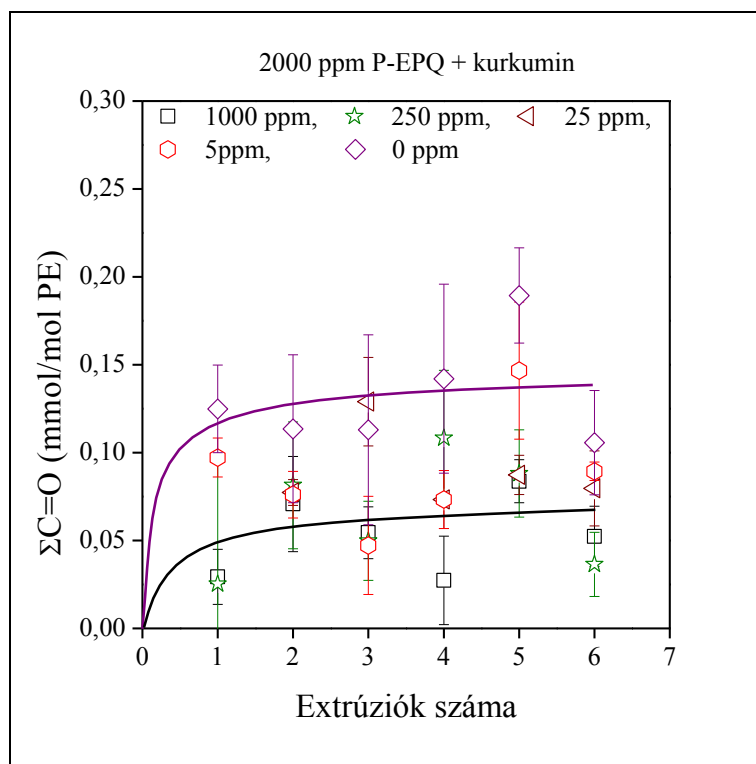
4. ábra: A vinilcsoport koncentrációjának változása a többszöri extrúzió során, 1. sorozat



5. ábra: A vinilcsoport koncentrációjának változása a többszöri extrúzió során, 2. sorozat

Bár a polimerben mért karbonil csoport koncentrációk kicsik, és jelentős szórás mutatnak, megállapíthatjuk, hogy a kurkumin csökkenti a polimer oxidációját.

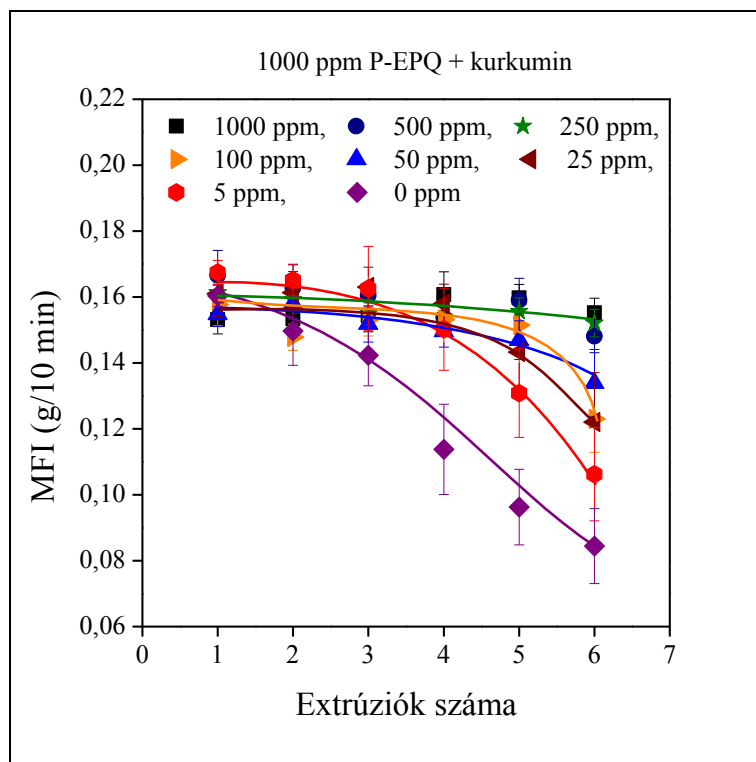
Szemléltetésként a 6. ábrán a különböző mennyiségű kurkuminnal és 2000 ppm P-EPQ-val stabilizált minták karbonil csoport koncentrációjának változását mutatom be az extrúziók számának függvényében.



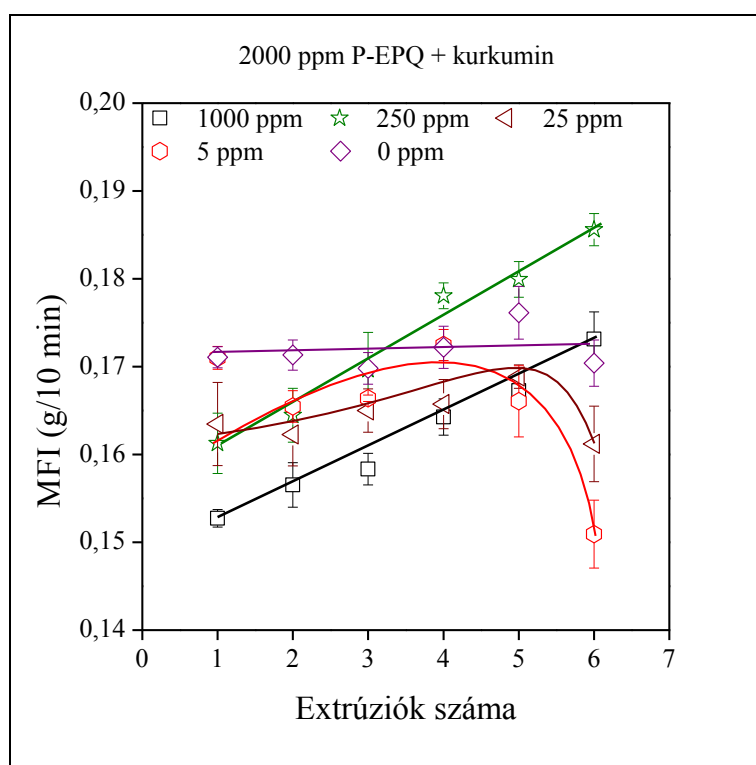
6. ábra: A karbonil csoport koncentrációjának változása a többszöri extrúzió során, 2. sorozat

A polimer folyásindexe

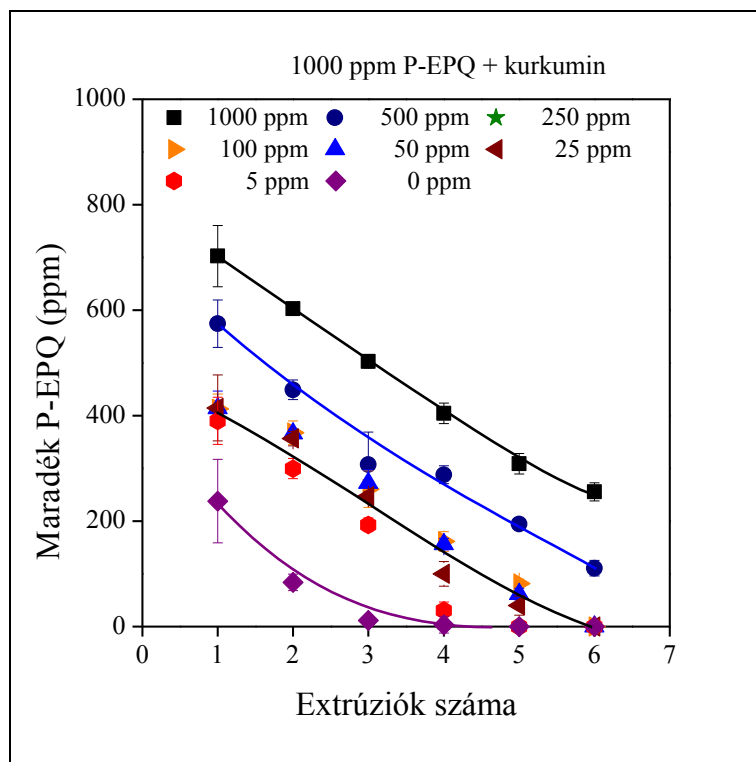
Az 1000 és 2000 ppm P-EPQ tartalmú, különböző mennyiségű kurkuminnal stabilizált polimerek folyásindex értékeit a 7. és 8. ábrák szemléltetik az extrúziók számának függvényében. Eltérés állapítható meg a két különböző mennyiségű P-EPQ-val stabilizált minta folyóképességének változásában a többszöri extrúzió során. A kurkumin nélkül 1000 ppm P-EPQ-val stabilizált polimer folyásindexe meredeken csökken az extrúziók számának növekedésével (7. ábra), ami a szekunder antioxidáns gyors fogyásával magyarázható (9. ábra). Már 5 ppm kurkumin hatása is jelentős, lecsökken a foszfonit antioxidáns fogyásának és az MFI változásának mértéke a többszöri extrúzió során. A kurkumin mennyiségének növekedésével nő a polimer ömledék stabilitása, csökken a foszfonit antioxidáns fogyása.



7. ábra: A folyókéesség változása a többszöri extrúzió során, 1. sorozat

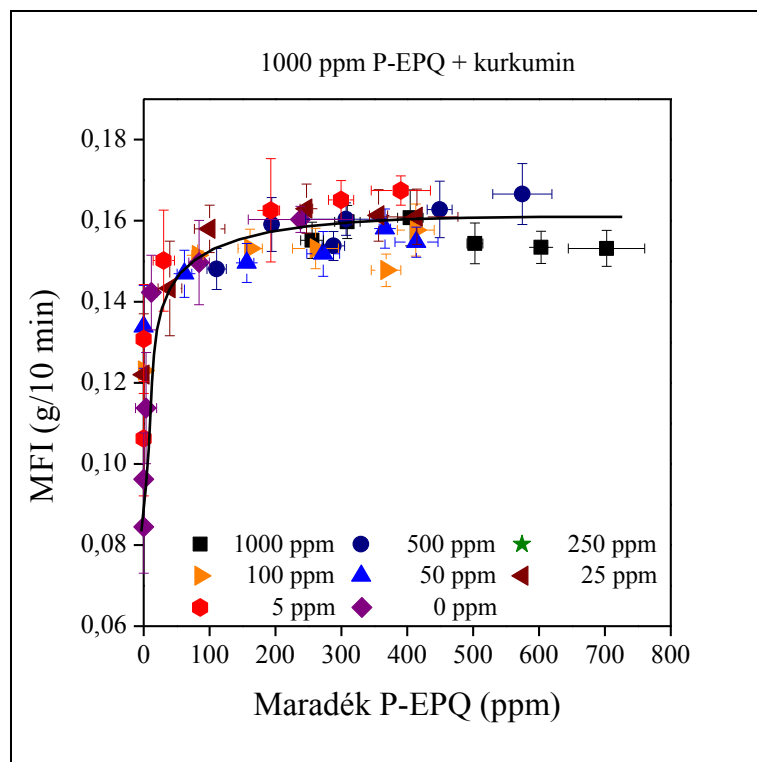


8. ábra: A folyásindex változása a többszöri extrúzió során, 2. sorozat



9. ábra A kurkumin mennyiségének hatása a P-EPQ fogyására a polimer többszöri extrúziója során

A folyásindex csökkenése összefügg a foszfortartalmú antioxidáns fogyásával. Amint a 10. ábrán látható, a polimer folyásindexe akkor kezd jelentősebben csökkenni (0,14 g/10 min alá), amikor a foszfonit antioxidáns elfogy a rendszerből. A kurkumin abban segít, hogy ez a folyamat minél lassabban következzen be.

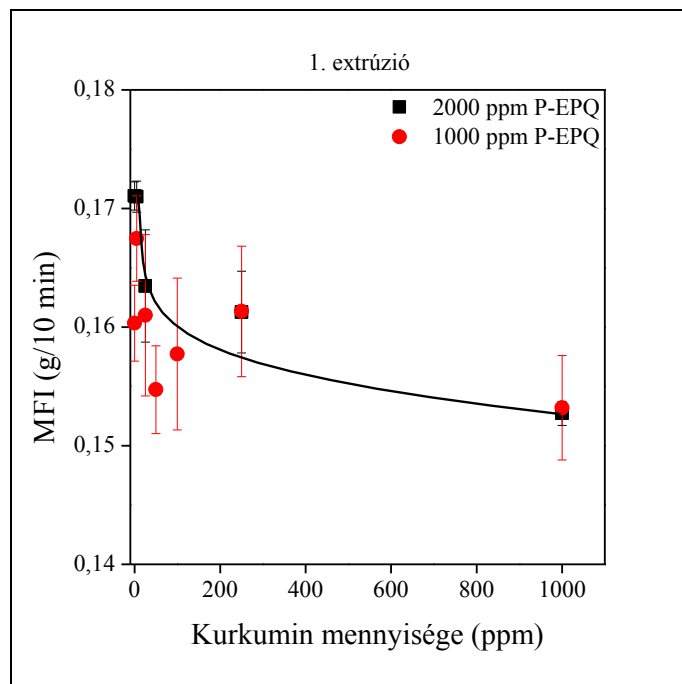


10. ábra Összefüggés a maradék foszfonit antioxidáns mennyisége és a polimer folyásindexe között

2000 ppm P-EPQ nem fogy el a polimerből a hatszori ismételt extrúzió során, ha önmagában alkalmazzuk, amit az jelez, hogy a polimer folyásindexe nem változik (8. ábra). Ilyen mennyiségű foszfonit stabilizátor mellett a polimer folyásindexe lényegesen kisebb mértékben (0,15 – 0,18 g/10 min tartományban) változik a többszöri extrúzió során minden adalék összetételnél, mint 1000 ppm P-EPQ-val. Ha kinagyítjuk ezt a folyásindex tartományt, akkor megállapíthatjuk, hogy többféle reakció játszódik le párhuzamosan, amelyek bruttó irányára hatással van a kurkumin mennyisége. A 250 és 1000 ppm kurkuminnal stabilizált polimer folyásindexe lineárisan nő az extrúziók számával, ami azt jelzi, hogy a polimer lánc-tördelődési reakciói kerülnek előtérbe. 5 és 25 ppm kurkumin tartalmaknál kezdetben nő a folyásindex, majd a 4., ill. 5. extrúzió után csökkenni kezd. A 6. extrúzió után ezeknél a mintáknál kisebb a polimer folyásindexe, mint a kurkumin nélkül feldolgozott polimeré. Feltételezhető, hogy a kismennyiségű kurkumin elreagálásával megnő a foszfonit fogyása, ami folyásindex csökkenését eredményező, polimer lánc-növekedési reakciók előtérbe kerüléséhez vezet.

Az is megállapítható, hogy az első extrúzió után mért MFI kissé csökken (<0,02 g/10 min) a kurkumin koncentrációjának növekedésével (11. ábra). Feltételezhető, hogy a polimer

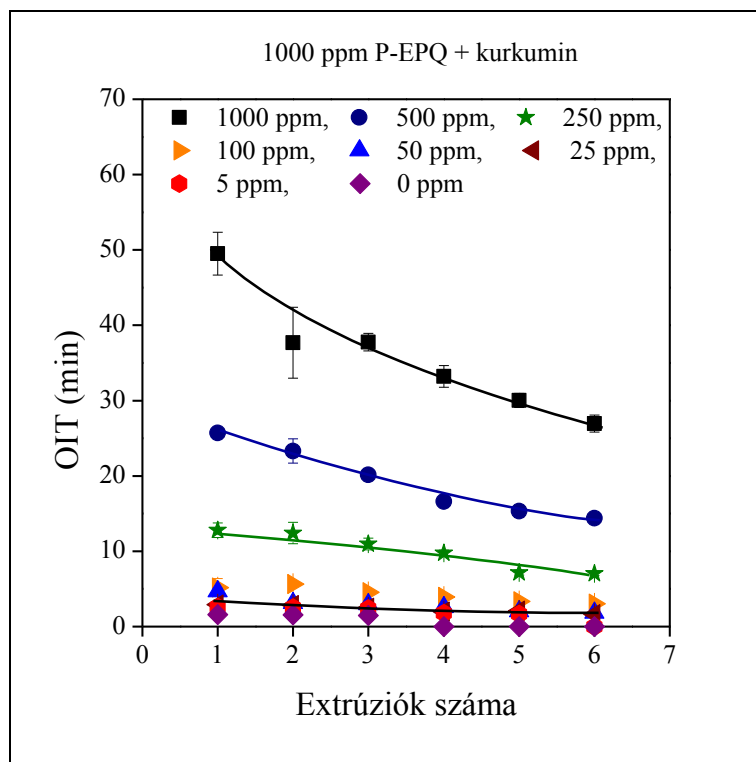
por első extrúziója során a P-EPQ nemcsak a polimer, hanem a kurkumin különböző reakcióiban is részt vesz.



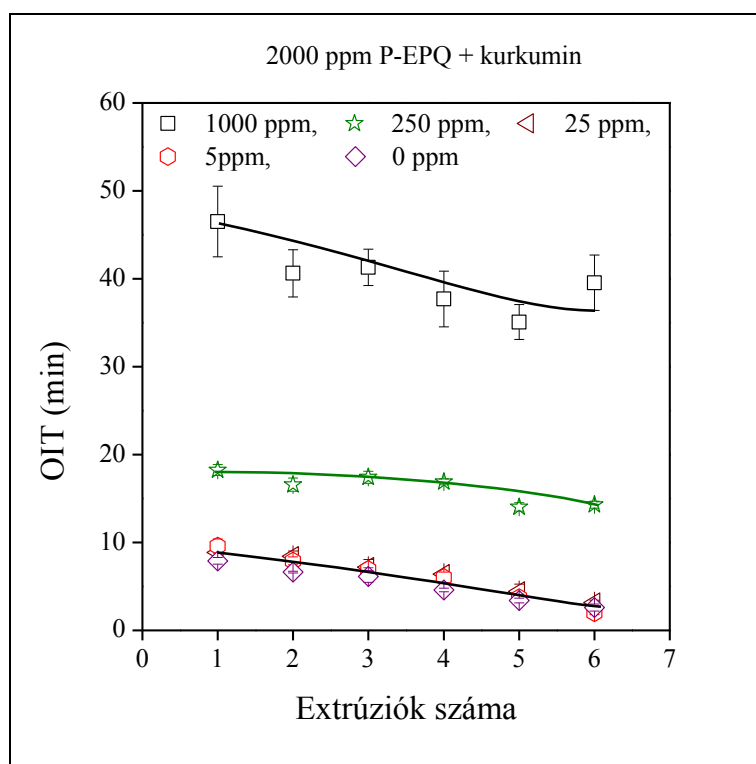
11. ábra: A folyásindex az első extrúzió után, a kurkumin koncentrációjának függvényében.

A polimer termooxidatív stabilitása

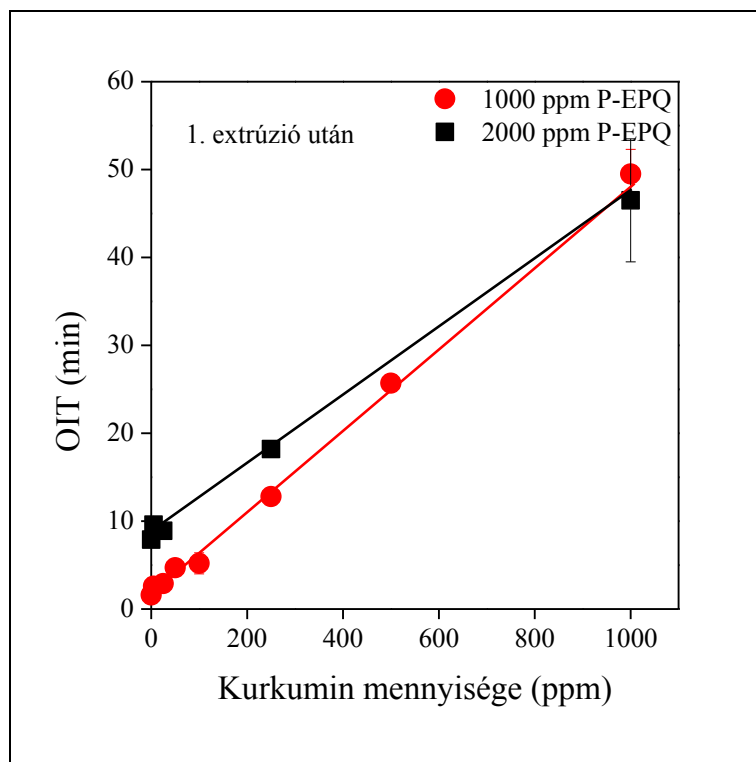
A különböző mennyiségű kurkuminnal feldolgozott polimer 200 °C-on mért maradék termooxidatív stabilitásának változását az extrúziók számának függvényében a 12. ábra szemlélteti az 1000 ppm P-EPQ-t tartalmazó mintákra, míg a 13. ábra mutatja a 2000 ppm P-EPQ-val stabilizáltakra. Megállapíthatjuk, hogy a kurkumin jelentősen javítja a polimer termooxidatív stabilitását. Az első extrúzió után mért OIT értékek lineárisan nőnek a polimerhez kevert kurkumin koncentrációjának növekedésével (14. ábra). A P-EPQ is hozzájárul a termooxidatív stabilitáshoz. A 14. ábra azt mutatja, hogy az első extrúzióban a P-EPQ mennyiségének növelése különösen a kis kurkumin koncentrációknál eredményez jelentős növekedést a termooxidatív stabilitásban. 5 – 25 ppm kurkumin koncentráció tartományban az OIT érték háromszorosra nő a P-EPQ mennyiségének 1000 ppm-ről 2000 ppm-re növelésével. A 15. ábra azt bizonyítja, hogy a többszöri extrúzió során is jelentős szerepe van a foszfónit antioxidánsnak a polimer termooxidatív stabilitásában. A 2000 ppm P-EPQ-val stabilizált minták OIT értékei kevésbé csökkennek a többszöri extrúzió során, mint az 1000 ppm P-EPQ-val feldolgozottaké. Kivételt képeznek a kismennyiségű kurkuminnal (≤ 25 ppm) és 1000 ppm P-EPQ-val stabilizált minták, ahol az OIT igen kicsi (< 3 min) már az első extrúzió után.



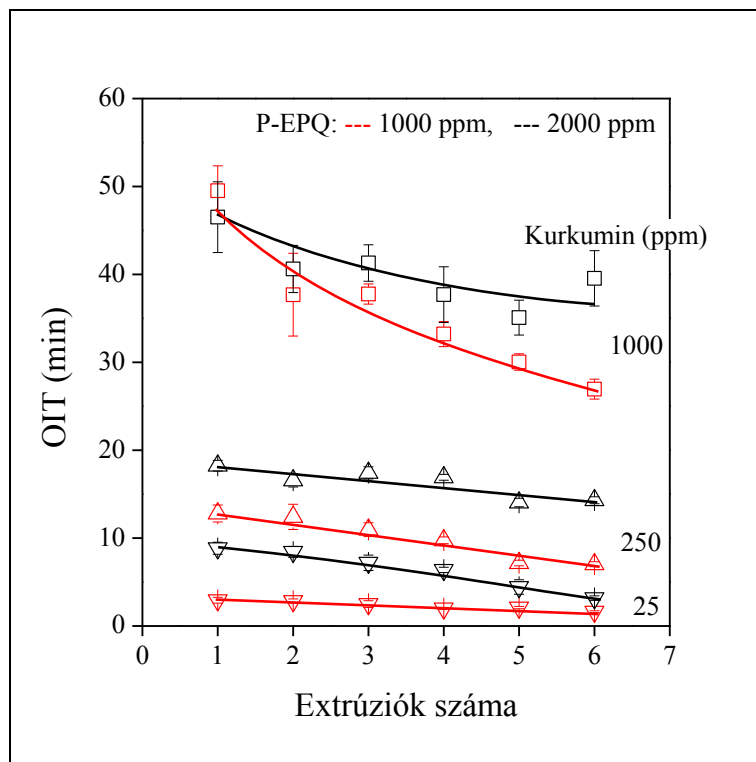
12. ábra: A maradék termooxidatív stabilitás változása a többszöri extrúzió során, 1. sorozat



13. ábra: A maradék termooxidatív stabilitás változása a többszöri extrúzió során, 2. sorozat



14. ábra: A polimerhez kevert kurkumin és P-EPQ mennyiségének hatása a polimer 1. extrúziója után mért termooxidatív stabilitásra

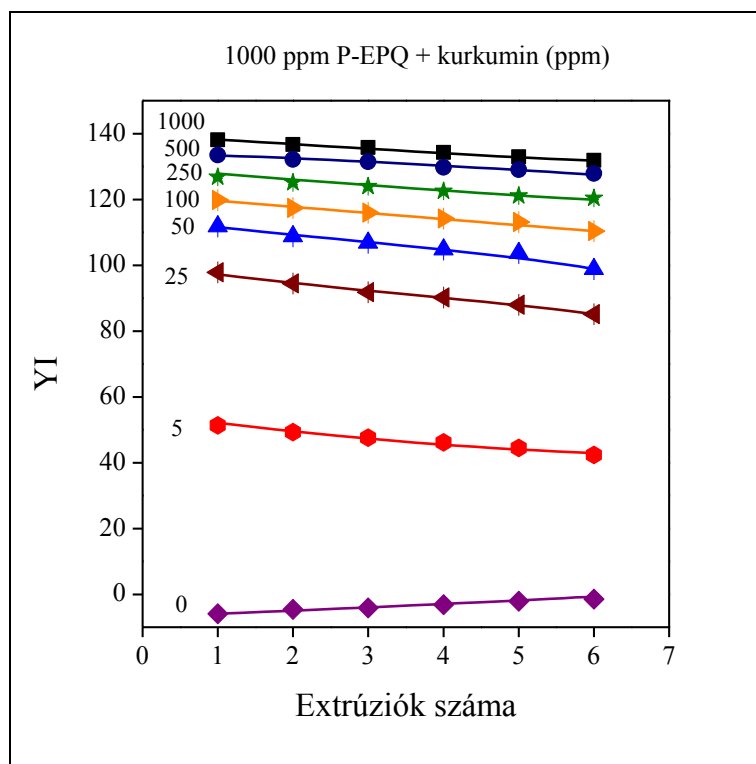


15. ábra: A polimerhez kevert kurkumin és P-EPQ mennyiségének hatása a polimer termooxidatív stabilitásának változására a többszöri extrúzió során

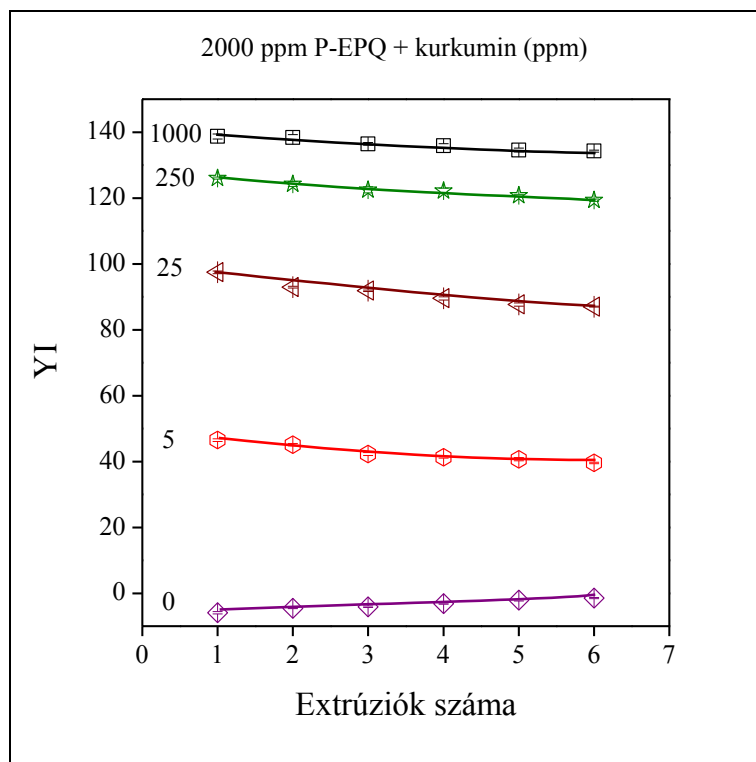
A polimer színe

A kurkumin sárgára festi a polietilént és ezzel jelentősen megnöveli a sárgasági indexet. A különböző mennyiségű kurkuminnal, valamint 1000 és 2000 ppm P-EPQ-val stabilizált minták sárgasági indexét a 16. és 17. ábrán mutatom be. Látható, hogy a kurkumin mennyiségének növelésével nő a polimer elszíneződésének mértéke, nő a sárgasági index. A kurkuminnal stabilizált minták színváltozása a többszöri extrúzió során eltér a csak P-EPQ-val stabilizált mintákétól. Ha csak P-EPQ-val stabilizálunk, nő a sárgasági index a többszöri extrúzió során, amit az antioxidáns reakciótermékeinek színező hatása okoz. A kurkumin tartalmú mintáknál fokozatosan csökken a sárgasági index az extrúziók számának növekedésével. Ez azt jelzi, hogy a kurkumin molekula kettős kötéseket tartalmazó lineáris része részt vesz a kémiai reakciókban, csökken a konjugált kettőskötések száma.

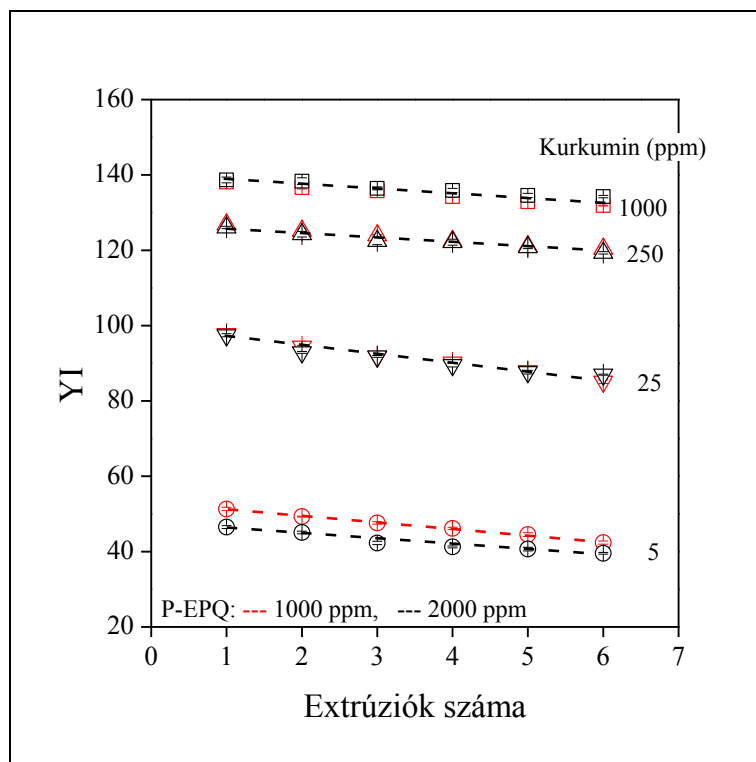
A P-EPQ mennyisége lényegében nem befolyásolja a sárgasági indexet, csak nagyon kis kurkumin koncentrációnál érzékelhető a színstabilizáló hatás (18. ábra). 5 ppm kurkumin koncentráció esetén a 2000 ppm P-EPQ-val stabilizált minta sárgasági indexe valamivel kisebb, mint az 1000 ppm P-EPQ tartalmúé.



16. ábra: A sárgasági index változása a többszöri extrúzió során, 1. sorozat

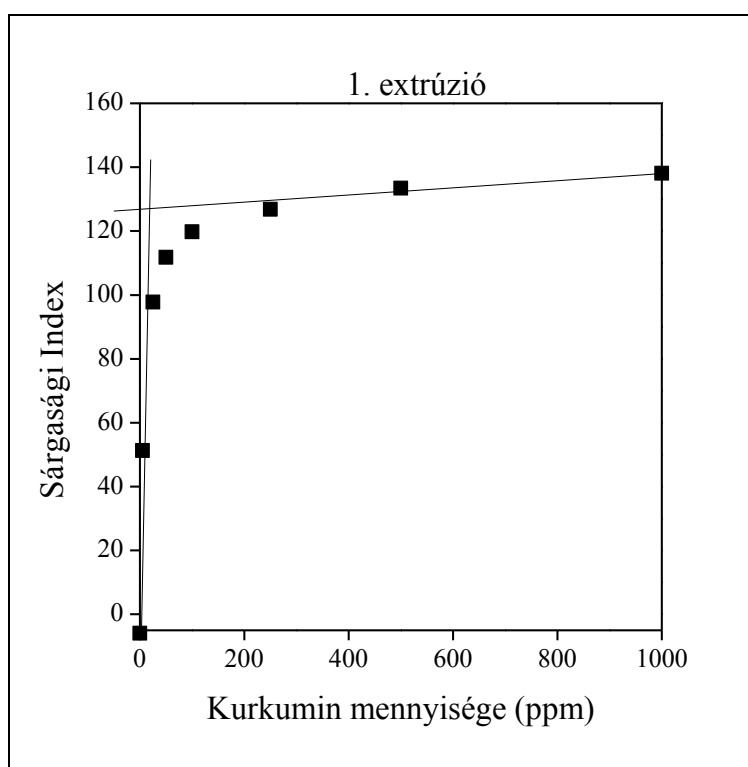


17. ábra: A sárgasági index változása a többszöri extrúzió függvényében, 2. sorozat

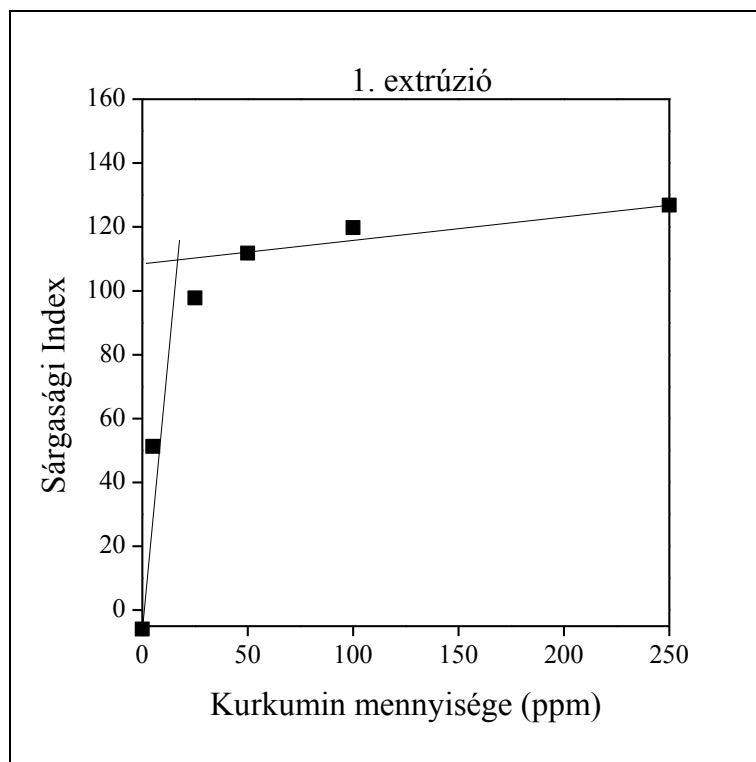


18. ábra A kurkumin és a P-EPQ mennyiségének hatása a polimer sárgasági indexének változására a többszöri extrúzió során

A polimer sárgasági indexe nem-lineárisan változik a kurkumin koncentrációjával. Kis koncentrációknál meredeken nő a YI, majd a koncentráció további növelésével fokozatosan csökken a változás mértéke, telítésbe hajló görbét kapunk. Ezt jól szemléltetik a 19. és 20. ábrák, ahol az első extrúzió után mért sárgasági indexeket ábrázoltuk a kurkumin koncentrációjának függvényében. Az elszíneződés ilyen jellegű változását azzal magyarázzuk, hogy a sárgasági index addig nő lineárisan a koncentrációval, amíg a kurkumin el nem éri az oldhatóság értékét a polimerben. E felett csak kis mértékben módosítja a YI értékét. Ezért a koncentráció függvényében ábrázolt sárgasági indexekből következtetni tudunk a kurkumin oldhatóságára, ami a 19. és 20. ábrák szerint 15 – 20 ppm.



19. ábra: Az 1. extrúzió után mért sárgasági index a kurkumin koncentrációjának függvényében (1. sorozat)



20. ábra: Az 1. extrúzió után mért sárgasági index a kurkumin koncentrációjának függvényében 250 ppm-ig ábrázolva (1. sorozat)

4.1.3. Az eredmények összegzése, optimális stabilizátor összetétel kiválasztása

A kísérleti eredmények egyértelműen bizonyították, hogy a kurkumin és a foszfonit antioxidáns egyaránt részt vesz a polietilén feldolgozási stabilizálásában. A foszfonit döntő szerepet játszik a polimer feldolgozása során lejátszódó kémiai folyamatokban, gátolja a makrogyökök rekombinációs reakcióit. A polimer viszkozitása akkor kezd el jelentősen növekedni (a folyásindex csökkenni), amikor a foszfonit elfogy a polimerből. Amennyiben önmagában alkalmazzuk a foszfonit antioxidánst, hamar elfogy a polietilén feldolgozása során. A kurkumin hatékonyan csökkenti a foszfonit fogyásának sebességét már 5 ppm koncentrációban. A kurkumin koncentrációjának növekedésével fokozatosan lassul a foszfonit fogyása, ezzel együtt a viszkozitás jelentősebb növekedésének a kezdete. A foszfonit mennyiségének növelése természetesen szintén növeli a hatékonysági időt. Hatékony P-EPQ jelenlétében a kurkumin reakcióinak hatására nő a polimer folyásindexe, tehát a természetes antioxidáns reakciói azt eredményezik, hogy a polimer lánctördelődési reakciói kerülnek előtérbe. Bár a vinil csoportok fokozatosan elreagálnak a többszöri extrúzió során, a reakcióik nem vezetnek minden esetben a polimer láncok növekedéséhez. Feltételezhető, hogy a

kurkumin, és/vagy a belőle képződő gyökök reagálnak a feldolgozás során képződő makrogyökökkel, ami eredményezheti a molekulatömeg csökkenését. A kurkumin gátolja a polimer oxidációját, vagy azért mert önmaga reagál a feldolgozó gépben jelen levő kismennyiségű oxigénnel, vagy reagál a széncentrumú makrogyökökkel és megakadályozza a peroxi gyökök képződését. A kurkumin és a foszfonit antioxidáns egyaránt növeli a polimer magas hőmérsékletű oxidatív stabilitását is, mindkét antioxidáns mennyiségének növelése javítja a termooxidatív stabilitást. A kurkumin azonban elszínezi a polimert, és ezen lényegében nem változtat a P-EPQ jelenléte, ami a szintetikus ipari antioxidánsoknál általában csökkenti az elszíneződést. Többszöri extrúzió során azonban csökken a sárgasági index, ami a kurkumin reakcióira vezethető vissza. Ezek megismerésére végeztünk modell kísérleteket, amelyek eredményét a következő fejezetben ismertetjük részletesen.

Itt az a kérdés, hogy mit nevezünk optimális koncentráció összetételnek a polietilén stabilizálásához. 250 ppm kurkumin és 1000 ppm P-EPQ hatékonyan gátolja a polimer láncnövekedésre vezető reakcióit a többszöri extrúzió során. Az OIT értékek azonban viszonylag alacsonyak (~10 min). Amennyiben az ipari alkalmazás nem ír elő nagyobb értéket az OIT-re, mint 10 min, ez az adalék összetétel megfelelő a polietilén stabilizálására. Amennyiben nagyobb OIT értékeket kell elérni (~ 20 min), a P-EPQ mennyiségének növelésére van szükség.

4.2.A kurkumin modell reakciói

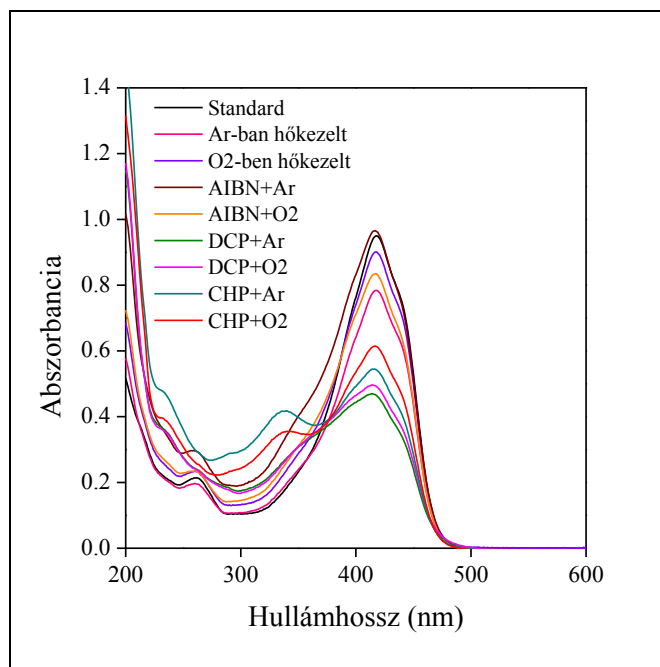
4.2.1. A kurkumin jellemzése a reakciók előtt

A kurkumin HPLC-vel mért kromatogramját a 3. ábra szemlélteti. A kurkumin (I.; 368 g/mol) 9 min-nél eluálódik és a kromatogram fő csúcsát adja. A 8,7 min-nél megjelenő csúcs a DMC-hez (II.; 338 g/mol) tartozik, míg a 8,5 min-nél eluálódó anyag a BDMC (III.; 308 g/mol), amelyeket a HPLC-MS vizsgálatokkal azonosítottunk be. A HPLC-MS vizsgálatok alapján egy 662 tömegszámú anyag (IV.) is kimutatható, amely képződhet a komponensek összekapcsolódásával. A feltételezett molekula szerkezeteket a 4. táblázatban mutatjuk be.

4. táblázat: *A kurkumin standard összetevői*

Szerkezet jelölése	Moltömeg (g)	Kémiai szerkezet
I	368	
II	338	
III	308	
IV	662	

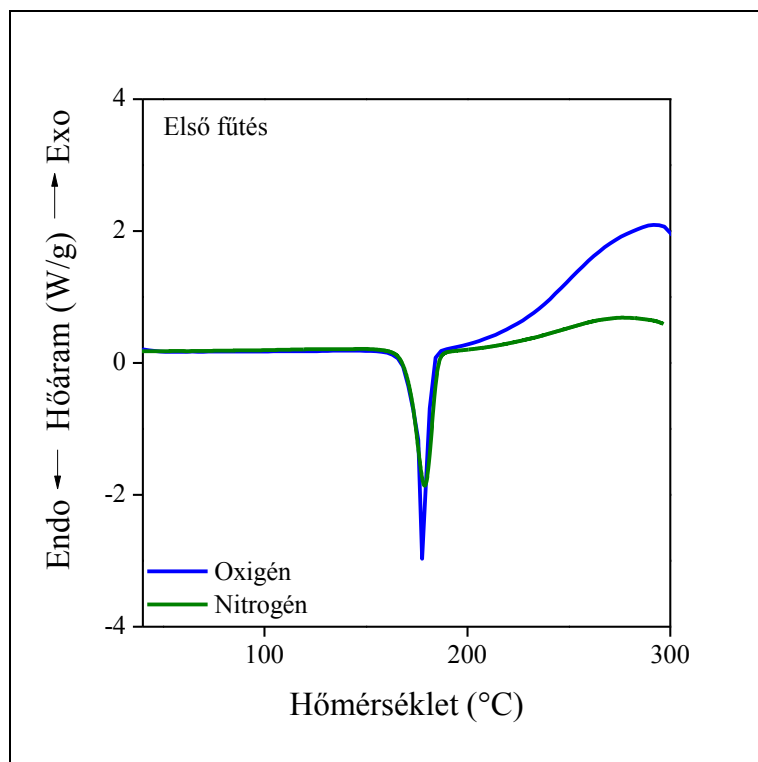
A vizsgált kurkumin UV-VIS spektruma (21. ábra) összetett, a 417 nm-nél megjelenő csúcs aszimmetrikus, magasabb és alacsonyabb hullámhosszoknál vállak láthatók, valamint egy kisebb intenzitású csúcs 262 nm-nél.



21. ábra: *A kurkumin minták acetonnitriles oldatainak UV-VIS spektrumai*

4.2.2. A kurkumin termikus és termooxidatív stabilitása

A kurkumin termikus és termooxidatív stabilitását, valamint oxigénnel való reakcióját különböző módszerekkel tanulmányoztuk. A nitrogén és oxigén áramban mért DSC görbék (22. ábra) azt mutatják, hogy 170 – 190 °C hőmérséklettartományban megolvad, 177 °C-os olvadási csúccsal. 190 °C felett exoterm reakciókkal lassan bomlani kezd, úgy nitrogén, mint oxigén áramban. Oxigénben nagyobb az exoterm hő.

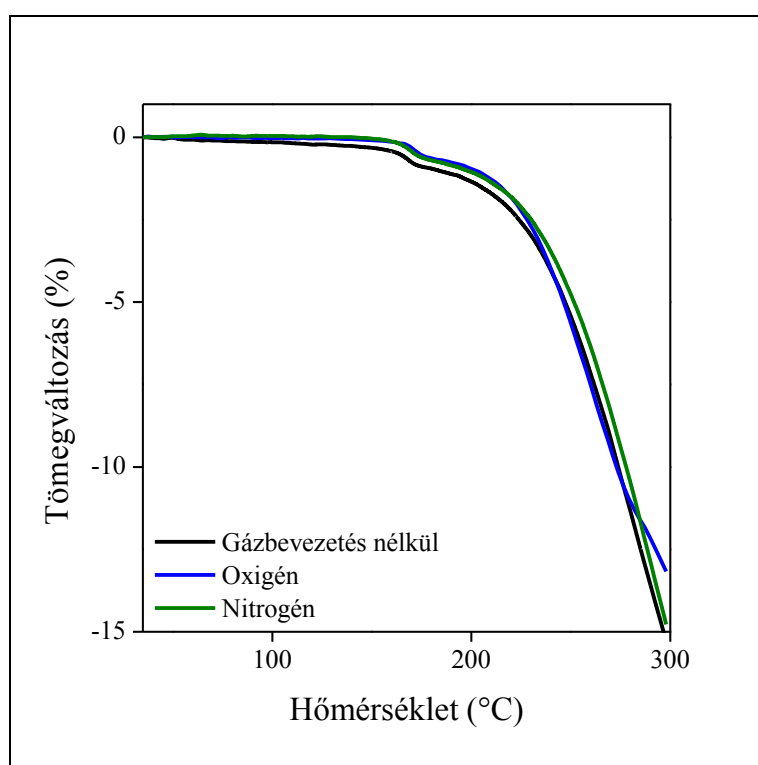


22. ábra: A kurkumin 1. fűtés során mért DSC görbéje 10°C/min fűtési sebességgel

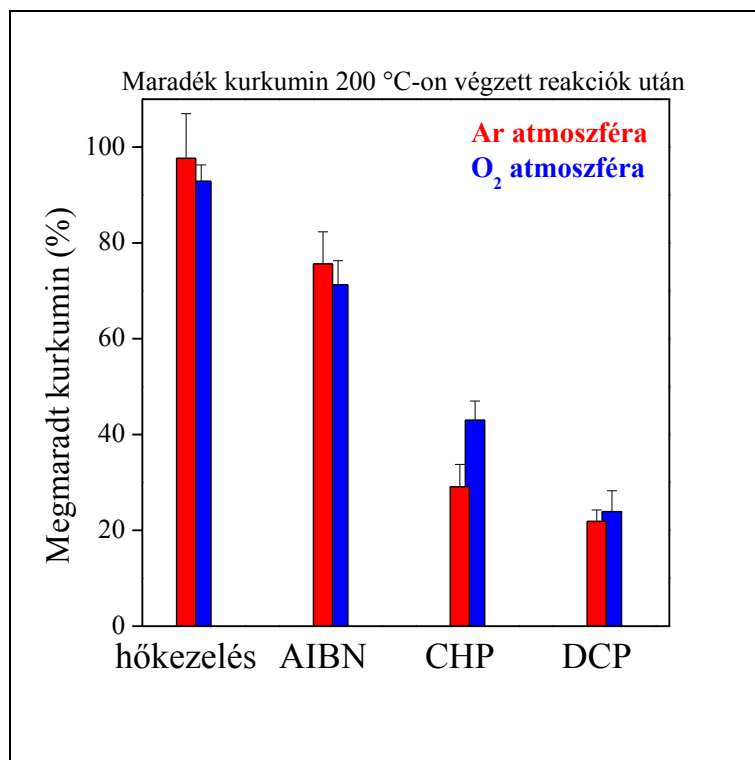
A termogravimetriás vizsgálatok eredményei (23. ábra) azt mutatják, hogy a kurkumin viszonylag stabilis molekula, 300 °C-on ~15 % a tömegveszteség. A bomlás két lépcsős: 160 és 180 °C között ~0,5 % tömegveszteség lép fel, ezt követően a bomlás lelassul és 200 °C-nál gyorsul fel ismét. A 23. ábra azt jelzi, hogy a kurkumin elsősorban termikusan bomlik, oxigén és a bomlás során képződő, el nem vezetett reakciótermékek nem gyorsítják meg jelentősen a bomlást.

A kurkumin termikus és termooxidatív stabilitásának meghatározására a modell reakciókkal azonos körülmények között (200 °C-os olajfürdő, 5 min reakcióidő) hőkezelést végeztünk argon és oxigén áramban. A minőségi analízishez a hőkezelés után megmértük az acetonnitrilben oldott anyagok UV-VIS spektrumát (21. ábra), amelyen nem látható jelentős változás a kiindulási anyaghoz viszonyítva, kismértékű intenzitás csökkenéstől eltekintve. A

HPLC-vel végzett mennyiségi elemzés azt mutatja (24. ábra), hogy a maradék kurkumin (DMC-vel és BDMC-vel) mennyisége több mint 90 %, és csak kissé kevesebb az oxigénes kezelés után (93 %), mint argonban (97 %). HPLC-MS vizsgálatokkal kimutatható a kezeletlen kurkumin minden komponense (I. – IV. szerkezetek), valamint egy kis intenzitású 718 tömegszámú anyag, amely minden valószínűség szerint a komponensek reakciójával képződik, és amihez az 5. táblázatban található V. lehetséges szerkezetet javasoljuk. Figyelembe véve a termogravimetriás vizsgálatok eredményeit is (23. ábra), azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kurkumin kettős kötése ellenére molekuláris oxigénnel nem, vagy csak igen jelentéktelen mértékben reagál 250 °C alatt.



23. ábra: A kurkumin TG görbéi gázbevezetés nélkül, oxigén és nitrogén áramban, 3.5 °C/min fűtési sebességgel



24. ábra: A HPLC-vel végzett mennyiségi analízis eredményei

5. táblázat: Kurkumin standardból képződött melléktermék hőkezelés hatására oxigén és argon atmoszférában (feltételezett szerkezet)

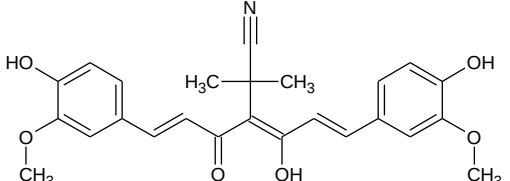
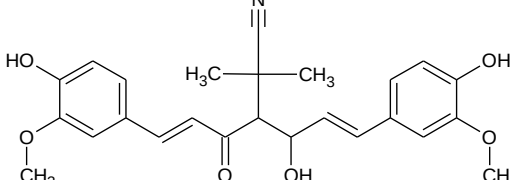
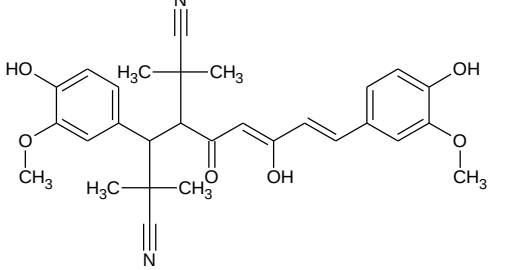
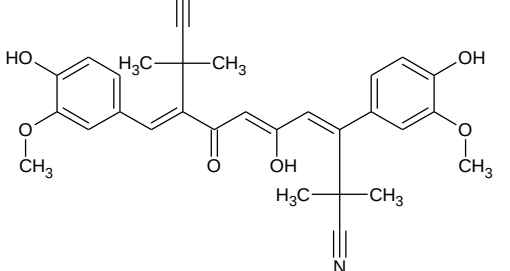
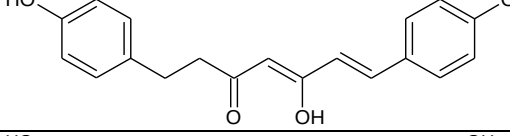
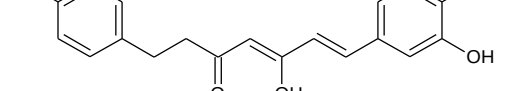
Szerkezet elnevezése	Moltömeg (g)	Kémiai szerkezet
V	718	

4.2.3. A kurkumin reakciója széncentrumú gyökökkel

A polietilén degradációja során első lépésben leszakad egy H atom, és alkil gyök képződik. Annak megállapítására, hogy a kurkumin reagál-e az alkil gyökökkel, a modell kísérletekben AIBN-el reagáltattuk argon atmoszférában. A reakcióban 25 %-ot csökken a kurkumin mennyisége (24. ábra). Az UV-VIS spektrumban (21. ábra) csökken az elnyelés intenzitása 417 nm-nél és nő az abszorpció mértéke 300 és 400 nm között. Ez a konjugált kettős kötések számának csökkenését jelzi. A HPLC-MS vizsgálatok eredményei azt bizonyítják, hogy a széncentrumú gyök addicionálódni tud a kurkumin lineáris

láncszakaszára. 435, 437, 504 és 502 tömegszámú komponensek jelenléte mutatható ki a kiindulási anyag komponensei (I. – IV. szerkezetek) mellett. Bár az addicionálódás pontos helyét nem tudjuk, a 6. táblázatban megadott VI. – IX. szerkezetek kialakulása feltételezhető. A HPLC-MS spektrumban továbbhárom igen gyenge jel is megfigyelhető 311, 326 és 718 tömegszámokkal, amelyek a kurkumin bomlási, ill. termikus reakció termékei, és amelyekhez a X., XI., ill. V. feltételezett kémiai szerkezetek rendelhetők.

6. táblázat: Kurkumin standard és az AIBN reakciója során képződött termékek feltételezett szerkezete

Szerkezet jelölése	Moltömeg (g)	Kémiai szerkezet
VI	435	
VII	437	
VIII	504	
IX	502	
X	311	
XI	326	

4.2.4. A kurkumin reakciója peroxi gyökökkel

A polietilén feldolgozása során az (1) reakcióban képződő alkil gyök azonnal reagál a levegő oxigénjével és peroxi gyök képződik (2. reakció). A kurkumin peroxi gyökfogóképességének megismerésére AIBN-nel reagáltattuk oxigén atmoszférában. A reakció után a kiindulási anyag mennyisége 29 %-al csökken (24. ábra), nem sokkal nagyobb mértékben, mint a széncentrumú gyökkel történt reagáltatás után. Az UV-VIS spektrum (21. ábra) alakja hasonlóan változik, mint a széncentrumú gyökkel történt reakció után. A HPLC-MS vizsgálatok azt mutatják, hogy a kurkumin magas hőmérsékletű reakciója során elbomlik a peroxi gyök és annak széncentrumú töve addicionálódik a kurkumin lineáris részére. A reakció elegyben a vizsgált kurkumin komponensei (I. – IV. szerkezetek) mellett 435 (VI.), 437 (VII.), 502 (IX), 504 (VIII) és 718 (V) tömegszámú reakciótermékek mutathatók ki.

4.2.5. A kurkumin reakciója hidroperoxiddal

A polietilén feldolgozása során képződő peroxi gyökök a (3) reakciónak megfelelően H atomot szakítanak le a polimer láncról és hidroperoxid csoport képződik. A modell kíséretekben a kumilhidroperoxid reakcióit tanulmányoztuk kurkuminnal argon és oxigén atmoszférában. A HPLC-vel meghatározott maradék anyagmennyiségek (24. ábra) azt jelzik, hogy a kurkumin aktívan reagál a hidroperoxiddal, ill. a hidroperoxid termikus bomlási termékeivel. A maradék kurkumin mennyisége (DMC-vel és BDMC-vel együtt) a reakció után 29 % argonban és 43 % oxigénben. A reakciótermékek UV-VIS spektruma (21. ábra) hasonló az argonban és oxigénben végzett reagáltatás után. Lecsökken a kurkumin elnyelési intenzitása 417 nm-nél, eltűnik az abszorpciós sáv 262 nm-nél, ezzel egyidejűleg 338 nm-es csúccsal megjelenik egy intenzív sáv 300 és 400 nm között, valamint megnő az elnyelés intenzitása 232 nm-nél. Argon atmoszférában nagyobb a 417 nm-es csúcs intenzitásának csökkenése és viszonylag nagy a 338 nm-es csúcs intenzitása, míg oxigénben végzett reakció után fordított az arány: a 417 nm-es csúcs intenzitása kevésbé csökken és a 338 nm-es csúcs intenzitása kisebb. HPLC-MS vizsgálatokkal a kiindulási (I-IV) komponensek mellett új kémiai szerkezetű összetevők mutathatók ki a reakció elegyben. Az argon atmoszférában végzett reagáltatás után 382 (XII), 482 (XIII), 484 (XIV), 486 (XV) és 544 tömegszámú, míg oxigén áramban 384 (XVI) és 544 tömegszámú molekulákat mutattunk ki. A reakciótermékek feltételezett kémiai szerkezete a 7. táblázatban található. Az 544 tömegszámú molekula kémiai szerkezetét jelenleg nem tudtuk beazonosítani, a munka folyamatban van. Ezek az eredmények azt jelzik, hogy a kurkumin reagál a hidroperoxiddal és elbontja azt. Oxigénben a hidroperoxid oxidálja a kurkumint (XVI). Az argon atmoszférában végzett kísérlet

reakciótermékeinek tömegszáma arra enged következtetni, hogy a kurkumin elvon egy oxigént a hidroperoxidból (XII), ill. a bomlástermékei addíciós reakciókkal reagálnak (XIII-XV).

7. táblázat: Kurkumin standard és a DCP reakciója során képződött termékek feltételezett szerkezete

Szerkezet jelölése	Moltömeg (g)	Kémiai szerkezet
XII	382	
XIII	482	
XIV	484	
XV	486	
XVI	384	

4.2.6. A kurkumin reakciója oxi gyökökkel

A polietilén feldolgozása során képződő hidroperoxid csoportok hő hatására bomlanak oxi és hidroxil gyökökké a (4) reakció szerint. Az oxi gyökökkel való reakciók tanulmányozására a kurkumint dikumilperoxiddal reagáltattuk argon és oxigén atmoszférában. A 24. ábra alapján a reakció mértéke mind argonban, mind oxigénben nagy volt, 22 % (oxigén) illetve 24 % (argon) maradt meg a kiindulási standard anyagból. A reakciótermékek UV-VIS spektrumában (21. ábra) a kiindulási anyagéhoz viszonyítva

csökken a fő elnyelési csúcs intenzitása 417 nm-nél, nő az abszorpció mértéke 300-400 nm tartományban és eltűnik az abszorpciós csúcs 262 nm-nél. HPLC-MS módszerrel a kiindulási anyag komponensei (I-IV) mellett 382 g/mol tömegű terméket mutattunk ki mind argon, mind oxigén atmoszférában. A feltételezett kémiai szerkezet (XII) azt jelzi, hogy a kurkumin fő reakciója oxigén elvonás. Argon atmoszférában végzett reakció után detektáltunk még 3 nagyon gyenge jelet az MS vizsgálatok során, melyek a 326 (XI.), 380, 485 g/mol értékekkel rendelkeznek. A gyenge jelet adó (XI) reakciótermék a kurkumin kisfokú termikus bomlását jelzi. A 380; 485 g/mol szerkezeti azonosítása jelenleg folyamatban van.

4.2.7. A modell kísérletből levonható következtetések

A kurkumin és származékai (DMC és BDMC) keverékének különböző módszerekkel végzett vizsgálata azt mutatja, hogy a polietilén feldolgozási hőmérséklettartományában (200 °C körül) termikusan stabilis, molekuláris oxigénnel nem reagál. A modell reakciókból az a következtetés vonható le, hogy a kurkumin standard keverék reagál a széncentrumú, a peroxi és az oxi gyökökkel, bontja a hidroperoxidot. A reakciókészség mértéke eltérő a különböző gyökdonorok esetén. A legnagyobb mértékben az oxi gyökökkel és a hidroperoxiddal reagálva fogy a kurkumin, DMC és BDMC keveréke. Összefoglalásként a 8. táblázatban bemutatjuk az összes detektált molekulatömeget.

8. táblázat: A HPLC-MS vizsgálat során detektált moltömegek (a gyenge jelet mutató tömegek zárójelben szerepelnek)

Vizsgált minta		Detektált tömeg	
Standard kurkumin		368, 338, 308, 662	
		Ar atmoszféra	O ₂ atmoszféra
Hőkezelt standard		368, 338, 308, 662, 718	368, 338, 308, 662, 718
Standard + AIBN	szén centrumú gyök	368, 338, 308, 662, 435, 437, 504, 718, (326, 311)	-
	peroxi gyök	-	368, 338, 308, 662, 435, 437, 504, 502, 718
Standard + CHP (hidroperoxid)		368, 338, 308, 662, 382, 482, 484, 486, 544	368, 338, 308, 662, 384, 544
Standard + DCP (oxi gyök)		368, 338, 308, 662, 382, (326, 380, 485)	368, 338, 308, 662, 382

A PE stabilizálási vizsgálatának eredményeiből arra következtettünk, hogy a kurkumin OH csoportjairól történő H atom leadás mellett addíciós reakciók is lejátszódnak. A modell reakciók termékeinek vizsgálatával nem tudtuk kimutatni közvetlenül az hidrogén leadást az

OH csoportról, ami azt jelzi, hogy párhuzamosan több reakció játszódik le. A dikumil peroxiddal és a kumil hidroperoxiddal végzett reakciók során úgy találtuk, hogy a kurkumin reakcióképessége kis mértékben nagyobb argon atmoszférában, mint oxigén atmoszférában. Feltételezésünk szerint ennek az lehet a magyarázata, hogy a peroxidok a jelenlevő oxigénnel reakcióba léphetnek, olyan termékeket (pl. savakat) létrehozva, melyek reakciókészsége a kurkuminnal kisebb, mint az argonban képződő bomlástermék (oxigén központú gyök).

A detektált tömegekből és az általunk feltételezett szerkezetek alapján arra következtethetünk, hogy a szénközpontú gyökök (AIBN-ből, DCP-ből és CHP-ből képződő) képesek addicionálódni a kurkumin telítetlen kötéseire, illetve középső csoportjára. Ez lehet az oka annak, hogy nem csökken, hanem inkább kissé nő a polimer folyásindexe megfelelő mennyiségű kurkumin és/vagy kurkumin + P-EPQ koncentrációknál, ahol a polimer degradációs reakcióit az antioxidánsok visszaszorítják.

5. Összefoglalás

Korábbi munkánk során arra a következtetésre jutottunk, hogy a kurkumin hatékonyabban védi a polietilént a termikus és termooxidatív degradációtól, mint az iparban leggyakrabban alkalmazott Irganox 1010 szintetikus antioxidáns. A két fenol származék stabilizáló mechanizmusa eltér. Jelenlegi munkánk során közvetett módszer segítségével, a sárgasági index értékek alapján megállapítottuk, hogy a kurkumin oldhatósága polietilénben szobahőmérsékleten ~15-20 ppm. Két receptúra-sorozatot állítottunk elő többszöri extrúzióval. A két sorozat 1000 illetve 2000 ppm szekunder antioxidánst tartalmazott különböző mennyiségű kurkuminnal társítva (5 – 1000 ppm). Infravörös spektroszkópiás, reológiai, termikus és szín vizsgálatuk alapján meghatároztuk a polietilénhez adagolandó kurkumin és P-EPQ optimális mennyiségét, mellyel az iparban jelenleg elterjedten alkalmazott szintetikus antioxidánsokkal megegyező, vagy azokénál hatásosabb stabilizálás valósítható meg. Arra a következtetésre jutottunk, hogy 250 ppm kurkumin + 1000 ppm P-EPQ stabilizátor összetétel megfelelően védi a polimert a degradációtól feldolgozás során, és iparilag is alkalmazható, ha a receptúrával szemben támasztott igények között nem szerepel magas OIT érték. Amennyiben magasabb OIT értéket kell elérni, a szekunder antioxidáns mennyiségét növelni kell.

Termogravimetriás és DSC vizsgálatokkal, valamint hőkezeléssel megállapítottuk, hogy a kurkumin 180 °C alatt termikusan stabilis, a felett lassan bomlik. Oxigénre csak kevésbé érzékeny és nem reagál vele ~200 °C-ig. A kurkumint modell gyökdonorokkal reagáltattuk 200 °C-on argon és oxigén áramban. A termékeket UV-VIS spektroszkópiával, mennyiségileg (HPLC) és minőségileg (HPLC-MS) elemeztük. Az eredmények alapján elmondhatjuk, hogy a természetes antioxidáns hatásos az alkil, peroxi és oxi gyökökkel szemben is, vagyis a polietilén feldolgozása során képződő összes gyöktípussal képes reakcióba lépni, valamint a hidroperoxidokat is hatékonyan bontja. A reakciótermékeken elvégzett minőségi elemzés igazolta, hogy a polietilén feldolgozása során a fenolos hidroxil és a központi CH₂ csoportról történő hidrogén atom transzfer mellett addíciós reakciók is lejátszódnak a kurkumin gyökfogó reakcióiban, ami a hagyományos szintetikus, fenolos antioxidánsra nem jellemző. Ez magyarázattal szolgálhat arra, hogy a polietilén degradációs reakciói során a vinil-csoportok számának csökkenését miért nem kíséri minden esetben a folyóképesség csökkenése. A gyökök addíciója részben képes háttérbe szorítani a hosszúláncú elágazások képződését a lántördelődéssel szemben, ami a folyóképesség növekedését eredményezi.

7. Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Földes Enikő témavezetőmnek, hogy lehetőséget kaptam a kutatómunkában való részvételre, és hogy dolgozatomat kritikus szemmel átnézte, javította.

Köszönetet mondanék továbbá Renkeczné Tátraaljai Dórának, hogy bármikor segítségét kérhettem a felmerülő problémák kezelésében, szakmai tanácsát bármikor kikérhettem.

Köszönetemet fejezem ki Meskó Monikának az OIT mérésekben, Selmeczi Erikának az IR mérésekben és Renkecz Tibornak a HPLC-MS vizsgálatokban nyújtott segítségével, valamint a Műanyag – és Gumiipari Laboratóriumnak, hogy kutató munkámat a labor berkein belül végezhettem, és bármikor kérhettem az ott dolgozók segítségét.

8. Irodalomjegyzék

1. **Zweifel, H.:** Stabilization of Polymeric Matrials, Springer, Berlin, 1998.
2. **Iring, R.-né, Tüdös, 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, Padgett, 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. **Földes, E, Maloschik, E, Kriston, I, Staniek, P, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 91, 476-487 (2006).
18. **Kriston, I, Orbán-Mester, Á, Nagy, G, Staniek, P, Földes, E, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 94, 719-729 (2009).
19. **Kriston, I, Orbán-Mester, Á, Nagy, G, Staniek, P, Földes, E, Pukánszky, B**, Polym. Degrad. Stab., 94, 1448-1456 (2009).
20. **Neri, C, Costanzi, S, Riva, RM, Farris, R, Colombo, R**, Polym. Degrad. Stab., 49, 65-69 (1995).
21. **Schwetlick, K, König, T, Rüger, C, Pionteck, J, Habicher, WD**, Polym. Degrad. Stab., 15, 97-108 (1986).
22. **Walling, CH, Rabinowitz, R**, J. Am. Chem. Soc., 81, 1243-1249 (1958).
23. **Schwetlik, K, Habicher, WD**, Angew. Makromol. Chem., 46, 232-239 (1995).
24. **Brocca, D, Arvin, H, Issenhuth, S**, J. Polym. Sci., 36, 3675-3680 (2002).

25. **Al-Malaika, S, Ashley, H, Issenhuth, S,** J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 32, 3099-3113 (1994).
26. **Al-Malaika, S, Goodwin, C, Issenhuth, S, Burdick, D,** Polym. Degrad. Stab., 64, 145-156 (1999).
27. **Al-Malaika, S, Issenhuth, S,** Polym. Degrad. Stab., 65, 143-151 (1999).
28. **Jipa, S, Zhareescu, T, Setnescu, R, Gorghiu, LM, Dumitrescu, C, Santos, C, Silva, AM, Gigante, B,** J. Appl. Polym. Sci., 95, 1571-1577 (2005).
29. **Cerruti, P, Malinconico, M, Rychly, J, Matisova-Rychla, L, Carfagna, C,** Polym. Degrad. Stab., 94, 2095-2100 (2009).
30. **Sharma, O P,**Biochem. Pharmacol. 25, 1811–1812 (1976).
31. **Masuda, T, Toi, Y, Bando, H, Maekawa, T, Takeda, Y, Yamaguchi, H,**J.Agric. Food Chem. 50, 2524–2530 (2002).
32. **Mehta, K, Pantazis, P, McQueen, T, Agarwal, B,**Anti-cancer Drugs 8,471–480 (1987).
33. **Nurfina, AN, Reksoha Diprodjo, MS, Timmerman, H, Jenie, U, Sugianto, D, van der Goot, H,**Eur.J. Med. Chem. 32, 321–328 (1997).
34. **Sreejayan, N, Priyadarsini, KI, Devasagayam, TPA, Rao, MNA,** Int. J. Pharmacol.151, 125–129 (1997).
35. **Venkatesan, P, Rao, MNA,** J. Pharm. Pharmacol. 52, 1123-1128 (2000).
36. **Priyadarsini, KI,** J. Photochem. Photobiol., C, 10(2), 81-95 (2009).
37. **Mishra, A, Daswal, S,** Colloid Polym. Sci., 285, 1109–1117 (2007).
38. **Wright, JS,** J. Mol. Struct. THEOCHEM., 591, 207-217 (2002).
39. **Tonnensen, HH, Greenhill, JV,** Int. J. of Pharmaceutics,87, 79-87, (1992).
40. **Jovanovic, SV, Steenken, S, Boone, CW, Simic, MG,**J. Am. Chem. Soc.121, 9677-9681 (1999).
41. **Barclay, LRC, Vinqvist, MR,** Org. Lett., 2, 2841-2843 (2000).
42. **Litwinienko, G, IngoldKU,**J. Org. Chem., 69, 5896 (2004).
43. **Galano, A, Álvarez-Diduk, R, Ramírez-Silva, MT, Alarcón-Ángeles, G, Rojas-Hernández, A,** Chem. Phys. 363, 13–23 (2009).
44. **Kim, MK, Jeong, W, Kang, J, Chong, Y,**Bioorg. Med. Chem., 19, 3793–3800 (2011).
45. **Eberson, L,** Adv. Free Radical Biology& Medicine, 1, 19-90 (1985).
46. **Barzegar, A,** Food Chem.,135, 1369-1376 (2012).
47. **Priyadarsini, KI, Maity, DK, Naik, GH, Kumar, MS, Unnikrishnan, MK, Satav, JG, Mohan, H,** Free Radical Biol. Med., 35, 475-484 (2003).

48. **Anouar, E, Kosinová, P, Kozłowski, D, Mokrini, R, Duroux, J, L, Trouillas, P,** Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 7659-7668 (2009).
49. **Shen, L, Zhang, H, Ji, H,** Org. Lett., 2, 243-246 (2005).
50. **Korany, M, A, Haggag, R, S, Ragab, M, A, A, Elmallah, O, A,** Arabian J. of Chem., 13, In Press (2013).
51. **Scotter, M, J,** LWT - Food Sci. Techn., 42, 1345-1351 (2009).
52. **Ansari, M, J, Ahmadb, S, Kohli, K, Alia, J, Khar, R, K,** J. of Pharmaceutical and Biomed. Anal., 39, 132-138 (2005).
53. **Ashraf, K, Mujeeb, M, Ahmad, A, Amir, M, Mallick, Md, N, Sharma, D,** Asian Pacific J. of Tropical Biomed., 584-588 (2012).
54. **Zhang, J, Jinnai, S, Ikeda, R, Wada, M Hayashida, S, Nakashima, K,** Anal. Sci., 25, 385-388 (2009).
55. **Singh, R, S, P, Das, U, Dimmock, J, R, Alcorn, J,** J. of Chrom. B, 878, 2796-2802 (2010).
56. **Kawano, S, Inohana, Y, Hashi, Y, Lin, J, M,** Chinese Chem. Lett., 24, 685-687 (2013).
57. **Yang, K, Y, Lin, L, C, Tseng, T, Y, Wang, S, C, Tsai, T, H,** J. of Chrom. B, 853, 183-189 (2007).
58. **Goren, A, C, Cıkrıkçı, S, Cergel, M, Bilsel, G,** Food Chem., 113, 1239-1242 (2009).
59. **Chen, W, Fan-Havard, P, Yee, L, D, Cao, Y, Stoner, G, D, Chan, K, K, Liu, Z,** J. of Chrom. B, 900, 89-93 (2012).
60. **Liu, A, Lou, H, Zhao, L, Fan, P,** J. of Pharmaceutical and Biomed. Anal., 40, 720-727 (2006).
61. **Nurfina, A, N, Reksohadiprodjo, M, S, Timmerman, H, Jenie, U, A, Sugiyanto, D, van der Goot, H,** Eur. J. of Med. Chem., 32, 321-328 (1997).
62. **Jayaprakasha, G, K, Rao, L, J, Sakariah, K, K,** Food Chem., 98, 720-724 (2006).
63. **Tonnesen, H, H, Karlsen, I, J, van Henegouwen G, B,** Z. Lebensm. Unters. Forsch., 183(2), 116-122 (1986).
64. **Kirschweng, B.:** A kurkumin feldolgozási stabilizáló hatása Phillips típusú polietilénben, TDK dolgozat, BME, Budapest, 2011.
65. **Tátraaljai, D, Kirschweng, B, Kovács, J, Földes, E, Pukánszky, B,** Eur. Polym. J., 49, 1196-1203 (2013).