

Országos Tudományos Diákköri Dolgozat

Alexy Andrea

Kémia BSc, III. évfolyam

A kurkumin mint természetes alapú antioxidáns hatása a PVC degradációjára

Témavezetők:

Prof. Iván Béla tudományos osztályvezető, egyetemi magántanár

Dr. Szarka Györgyi tudományos munkatárs



MTA TTK Polimer Kémiai Kutatócsoport

Eötvös Loránd Tudományegyetem,

Természettudományi Kar

Szerves Kémia Tanszék

Budapest, 2014.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném köszönetemet kifejezni Dr. Iván Bélának, az MTA levelező tagjának a témaválasztásbeli segítségét és messzemenő támogatását.

Köszönettel tartozom Dr. Szarka Györgyi tudományos munkatársnak a fogyhatatlan segítőkészségeért, szakmabeli szakértelméért, türelméért, segítségéért.

Köszönöm az MTA TTK AKI Polimer Kémiai kutatócsoport valamennyi tagjának a segítséget és az irántam tanúsított bizalmat.

Köszönöm a családomnak és a barátaimnak a támogatást, a türelmet és a szeretetet.

Rövidítésjegyzék

PVC: poli(vinil-klorid)

BHT: 2,6-bisz(1,1-dimetiletil)-4-metilfenol; ((2,6-di-*terc*-butil)-4-metilfenol)

BHA: butilált hidroxianizol (2(3)-*terc*-butil-4-hidroxianizol)

Irganox 1010: pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionát)

LDPE: low- density polyethylene- kis sűrűségű polietilén

TCB: 1,2,4-triklór-benzol

DOP: bisz-(2-etil-hexil)-ftalát, dioktil- ftalát

Kurkumin: (1*E*,6*E*)-1,7-bisz(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadién-3,5-dion

THF: tetrahidrofurán

M_w = számátlag- molekulatömeg

M_n = tömegátlag- molekulatömeg

PDI: polidiszperzitás

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés.....	5
2. Irodalmi rész.....	5
2.1. A PVC és tulajdonságai.....	6
2.2. Stabilizátorok.....	9
2.3. Antioxidánsok	9
2.4. Polifenol alapú antioxidánsok	10
2.5. BHT	11
2.6. Irganox 1010.....	13
2.7 Kurkumin.....	15
3. Célkitűzések.....	18
4. Kísérleti rész	19
4.1. Alkalmazott anyagok.....	19
4.2. Alkalmazott kísérleti körülmények	19
4.3. Alkalmazott analízis módszerek.....	23
5. Eredmények	24
5.1. Az 1,2,4-triklór-benzolban végzett kísérletsorozat eredményei	24
5.2. A dioktil-ftalát oldószerben végzett kísérletsorozat eredményei.....	28
6. Összefoglalás.....	31
7. Irodalomjegyzék.....	32

1. Bevezetés

A polimerek a mindennapi élet nélkülözhetetlen részei, mivel számos tulajdonságukban megelőzik a hagyományos anyagokat, mint például az üveg, a fémek, acél, fa, papír.

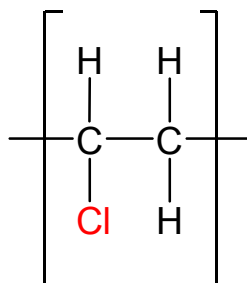
Például könnyebbek, optikai tulajdonságaik jobbak, számos hagyományos anyaggal kombinálhatók, ugyanakkor rugalmasak lehetnek, és egyedi tulajdonságokkal ruházhatók fel mind optikai, elektromos, mind termikus paramétereiket tekintve. Ezen tulajdonságokat a modernkori ipar feldolgozáskor alakítja ki. A polimerek jelentős részéhez különféle adalékanyagokat adnak, így teszik őket alkalmassá számos területen (csomagolótechnikában, élelmiszeriparban, mezőgazdaságban, gyógyszergyártásban) alkalmazhatóvá. Adalékanyagok nélkül ridegek, mechanikai tulajdonságaik gyengék lennének, ezért felhasználási körük jelentős mértékben visszaszorulna.

Az adalékanyagok műanyagokban betöltött funkcióik szerint lehetnek: töltőanyagok, lágyítók, felületaktív anyagok, stabilizátorok, csúsztató-, vagy erősítő anyagok, színezékek, pigmentek, lángmentesítő-, habosító-, ütésállóság növelő anyagok, antisztatikus, gócképző, antibakteriális, kondenzáció ellen alkalmazott, elektromos vezetőképesség növelő, nedvesítők, UV stabilizátorok, savas kötőanyagok, optikai tulajdonság-javító szerek, kompatibilizálók [1,2].

Ezen adalékanyagok közül két fő típust különböztetünk meg: a stabilizátorokat és az lágyítókat. A következőkben a stabilizátorokról szeretnék majd beszélni.

2.1. A PVC és tulajdonságai

A poli(vinil-klorid) (PVC) fehér színű por. Előállítása leggyakrabban vinil-klorid polimerizációjával és acetilénből tömény hidrogén klorid addícióval történik vízmentes körülmények között nehézfém-sók katalizátorként történő alkalmazásával. Fizikai tulajdonságait tekintve vízben, alkoholban, telített szénhidrogénekben oldhatatlan, míg ciklohexanonban, tetrahidrofuranban és terahidro-furfuril alkoholban oldódik, sőt kisebb molekulatömegű egységei észterekben, ketonokban, klórbenzolban is feloldhatók. Jó vegyszerállósága ellenére rossz hő- és fényálló képességű. Mivel nem csak használatakor van fény-, hő- és vegyi hatásoknak kitéve, hanem feldolgozás (extrudálás, kalenderezés, préselés) közben is jelentős mennyiségű hő éri, ezért degradálódása valamilyen mértékben mindig megvalósul, ám a PVC degradációs mechanizmusa jelenleg még nem tisztázott teljes részletességgel.



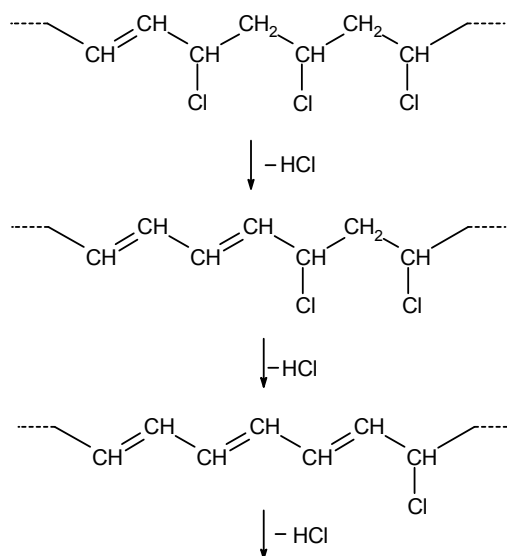
1. ábra A PVC szerkezete

A PVC degradációját már az 1960-as évek óta vizsgálják. Több feltételezés született ennek mechanizmusával kapcsolatban. A teóriák abban megegyeznek, hogy a folyamat során a konjugált kettős kötések száma nő. Ez a hidrogén-klorid eliminációjának tudható be. A degradáció bekövetkeztének leggyakoribb kiváltó okai a levegő, hő-, fény- és mechanikai hatások. Én az első kettő együttes hatását vizsgáltam kísérleteimben.

Hő hatására általában hidrogén-klorid- elimináció játszódik le.

Kelen Tibor és Tüdös Ferenc 1973-as cikke alapján az említett HCl elimináció nem a teljes láncon játszódik le, csupán annak részleteiben [3,4]. Ezen kívül megállapították, hogy

az láncátadási folyamat hibahelyek kialakulását eredményezi a makromolekulán belül. Ezt a típusú, kettős kötések számának szisztematikus növekedésével járó lehasadást cipp-eliminációnak nevezzük. (A képződés helyében és sebességében különbség van az egyes szénatomok konfigurációja között is).



2. ábra A PVC termikus degradációja

Houang és Guyot is részletesen tárgyalják a PVC degradációját [5]. Elméletük szerint iniciálást követően konjugált kettős kötések (ú.n. polién-szekvenciák) alakulnak ki és számuk a degradáció során egy bizonyos mértékig (3-20 db) nő.

Minden lépésben egy klorid gyök és vele párhuzamosan egy proton hasad le a polién láncból, ami HCl-kilépést eredményez. A problémát az jelenti, hogy a degradáció közben keletkezett polién-szekvenciák oxigénnel érintkezve peroxidokat képeznek, amelyek pedig a szabaddá vált gyökök képesek megtámadni a polimer lánc ép részeit. Ezen folyamatok során a degradálódott polimer elszíneződik, keresztkötések alakulnak ki benne, így a mechanikai tulajdonságai romlanak.

A 3. ábrán az említett mechanizmust szeretném szemléltetni.

2.2. Stabilizátorok

Mivel a PVC termikus stabilitása gyenge, azért az ipar különböző antioxidánsokat használ ezen tulajdonság kiküszöbölésére illetve javítására. Manapság már a stabilizátorok széles köre került kifejlesztésre a legkülönbözőbb célokra, főként feldolgozási és környezeti ártalmak kivédésére, illetve ezen ártalmak csökkentésére.

A stabilizátorokat az irodalom a következőképpen kategorizálja:

fénystabilizátorok, feldolgozást elősegítő antioxidánsok, kén-tartalmú, ko- stabilizátorok, fémdeszaktivátorok és antisztatizáló szerek, hőstabilizátorok, antiozonizáló ágensek és UV-elnyelők [6-9].

A legfőbb követelmények a polimer adalékokkal szemben, hogy megfelelően oldódjanak az adott polimerben, alacsony illékonyaságúak legyenek, a polimer végtermék színére kedvezően hassanak, és a megfelelő koncentrációban vegyenek részt a reakcióban [6-9].

2.3. Antioxidánsok

Az oxidáció az egyik legfontosabb folyamat, melynek során a hő, fény és egyéb környezeti tényező hatására a polimerek jelentős mértékben degradálódhatnak. Az antioxidánsok azok az anyagok, amelyek késleltetik, gátolják az oxidációt és az ebből fakadó öregedését a polimernek. Az antioxidánsoknak két fő csoportját különböztetjük meg: az elsődleges vagy lánc-letörő antioxidánsok, melyek a propagációs lépést zavarhatják, és a másodlagos, vagy preventív antioxidánsok a hidroperoxid csoportokra vannak romboló hatással, amelyek a lánc iniciálási és lánc-letörő szakaszban vesznek részt [9].

Az elsődlegesek között szerepelnek a szterikusan gátolt polifenolok, (mint az alkilfenolok, hidroxifenol-propionátok), hidroxibenzol származékok, alkilidén biszfenolok, szekunder aromás amidok, tiobiszfenolok és aminofenolok. A másodlagosak között a tioéterek, foszfítok, foszfinátok és a sztereoikusan gátolt aminok találhatók. A legcélszerűbb a két csoport kombinációját alkalmazni. Sokszor ez szinergizmushoz vezet (pl. aszkorbinsav és α -tokoferol, tokoferol és karotin, nyersolaj kivonat, bojtorján és tokoferol, szőlőmag extraktum és aszkorbinsav reakciója), míg más szervesen, például az ellaginsav és a katechin között antagonizmus állapítható meg [6-9].

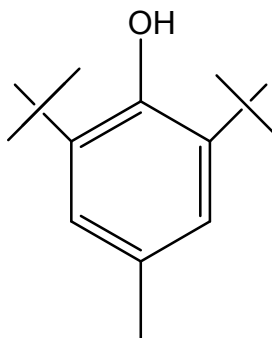
2.4. Polifenol alapú antioxidánsok

A polifenol struktúrából kifolyólag aromás (benzil- ill. fenilgyűrűt) tartalmaznak ugyanakkor a hidroxilcsoportok számában, konfigurációjukban, konformációjukban is eltérhetnek egymástól. Ez utóbbi következményeként fizikai-, kémiai-, biológiai-, orvosiológiai hatásuk is elérő; míg némelyek toxikusak, másokat a gyógyászatban alkalmazzák.

Manapság a tudósok egy része azon fáradozik, hogy lehetne a szintetikus antioxidánsokat természetes forrásból származókkal helyettesíteni. A természetben számos antioxidáns fellelhető: pl. C- vitamin, E-vitamin ($=\alpha$ -tokoferol), β -karotin, polifenol-származékok, továbbá endogén enzimek (szuperoxidáz dizmutáz, glutation peroxidáz és kataláz). Az antioxidáns hatáson kívül többségük antibakteriális, antimutagén, anitallergén, antikarcinogén is.

Egy antioxidáns tartalmú növény hatékonyságát nagyban befolyásolja a geográfiai eredet, az éghajlati feltételek, a minőség, az betakarítás és feldolgozás időpontja, (a szárítás) és tárolás körülményei [11-39].

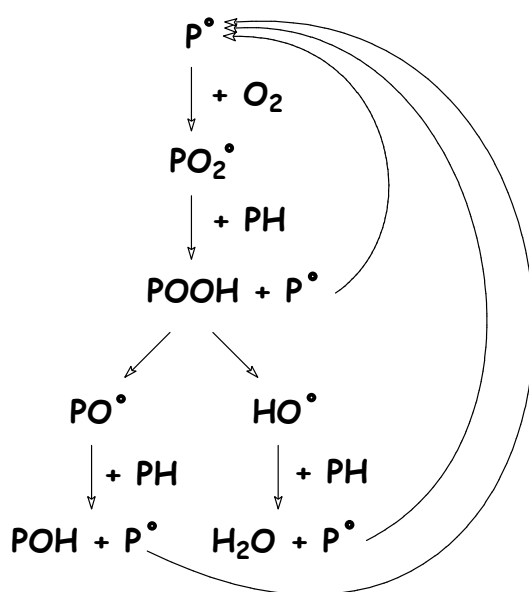
2.5 BHT



4.ábra A BHT szerkezete

A (2,6-di-terc-butil)-4-metilfenol (BHT), az iparban a „Butylated hydroxytoluene” néven vált ismertté. Ez a fenol származék antioxidáns tulajdonságának köszönhetően vált ismertté: az élelmiszeriparban E321 néven adagolják különböző élelmiszerekhez. Az USA Food and Drug Administration (FDA) rendszere is nyilvántartja. Más, oxidációt gátló tulajdonságát felhasználó alkalmazási területe is ismert: olaj-, kozmetikai-, gyógyszer-, gumi-, és vegyipar, hogy csak a nagyobbakat említsem. Hajtóműolajok, űrrakéta-hajtóanyagok ma már szintén nélkülözhetetlen adalékanyaga a BHT.

A butilált hidroxianizol (BHA) hasonló tulajdonságú antioxidáns, gyakran a kettőt együtt alkalmazzák az antioxidáns hatás fokozása érdekében.



5. ábra A szabad gyökök lehetséges reakciói polimerek termooxidációja során

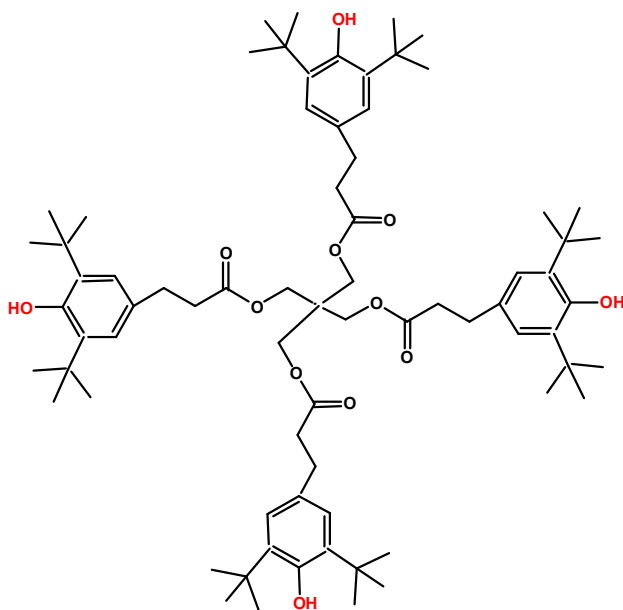
Az 5. ábrán a szabad gyökök oxigénnel és oxigén specieszekkel történő lehetséges kölcsönhatásait szemléltetem.

A kezdeti gyök oxigénnel reagálva peroxo gyököt képez. Ez egy molekulával reagálva peroxidkötést alakít ki, és ismét szabad gyök keletkezik. Mivel a peroxidok köztudottan instabilak, ezért további gyökök keletkezésével bomlanak. A szabad gyökök pedig fentiek alapján reagálhat egy újabb oxigénnel, így láncreakció valósul meg.

A BHT a fent említett kedvező tulajdonságai ellenére azonban problémák merültek fel egészségkárosító hatását tekintve: már a JECFA (Joint Expert Committee on Food Additives) és a FAO (Food and Agricultural Organization of the United Nations) honlapján is olvasható, hogy tüdő-, máj- és vesekárosító tulajdonságú és rákkeltő hatású is lehet és alkalmazásuk is egyes élelmiszerekben csak meghatározott értékig engedélyezett [40].

A BHT és BHA esetleges karcinogenitásának vizsgálata már az 1990-es évek előtt megkezdődtek [41,42], azonban mind a mai napig általánosan használt antioxidánsok. A BHA egyértelműen, míg a BHT feltételezetten rákkeltőnek bizonyult a rágsálókkal végzett kísérleteken [43].

2.6. Irganox 1010



6. ábra Irganox 1010 szerkezeti képlete

Az Irganox 1010 egy szterikusan gátolt, nagy hatékonyságú antioxidáns, melyet műanyagok, elasztomerek, szintetikus szálak, viaszok, ragasztók, olajok és oxidációjának kivédésére alkalmaznak az iparban [44]. Polietilénben, polipropilénben, polibuténben és olefinekben való alkalmazása a BHT-hez hasonló mechanizmussal játszódik el, így hatása is a BHT-hez hasonló. Felhasználása azonban még a BHT-nél is szélesebb körű. A fentiekén kívül poliamidok, poliacetátok, poliuretánok, poliészterek, poli(vinil-klorid), sztirol homo- és kopolimereinél, (ABS), valamint más szintetikus gumik, ragasztók, természetes és szintetikus gyanták tapadást fokozó szerként is alkalmazzák [45,46]. Fizikai tulajdonságait tekintve alacsony illékonyságú, szagtalan és íztelen. Más antioxidánsokkal vegyíthető. Azonban, minthogy a BHT-hez hasonló tulajdonságú és alkalmazási területei is hasonlóak, egy nemzetközi összefogással készült cikkből kiderül, hogy etil-vinil-acetát (EVA) filmekből az Irganox 1010 három különböző oldószerekbe (normál heptán, etanol, kukoricaolaj) a fent említett antioxidáns sokkal gyorsabban diffundál ki, mint az LDPE-ből. Az expozíciót vízben is kivitelezték [45].

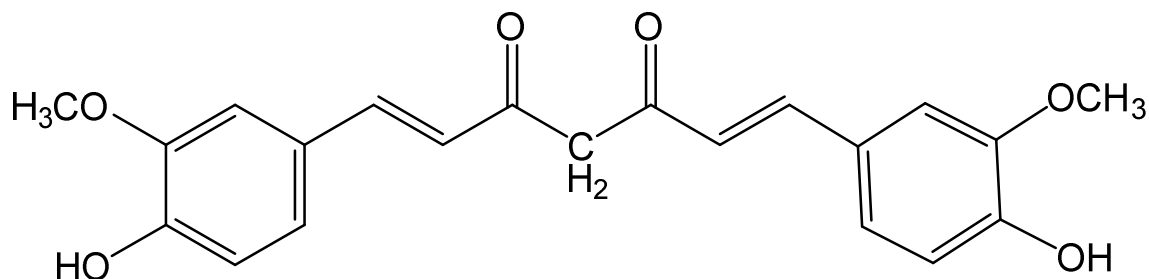
A szintetikus antioxidánsok mellett napjainkban a polimer ipar is kezdi felfedezni a természetes antioxidánsokat, mint feldolgozási segédanyagokat, azonban a poli(vinil-klorid) esetén tudomásunk szerint még nem vizsgálták a hatásukat.

A BHT-t és az Irganox 1010 az LDPE élelmiszer-csomagolásokban végzett kísérletei alapján (LDPE) a csomagolóanyag készítése során arra törekednek, hogy az antioxidáns mennyiségét minimalizálják, csupán a végén kerül bele több száz ppm mennyiségben. Ezeket a változásokat izotópjelzéses módszerrel követték. Ez azért volt így, mert feldolgozás alatt sokszor kimigrál a csomagolóanyagból és az adott élelmiszerbe kerül. Az LDPE vizsgálatok során mind szilárd- mind folyadékokra teszteket végeztek, mivel polietilén csomagolásba kerülnek a margarinok, a rizs, sőt még a tej is. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a BHT könnyebben migrál az egyes élelmiszerekbe, mivel illékonyabb és kisebb molekulatömegű, mint az Irganox 1010, így fennáll a veszélye annak, hogy ilyen jellegű élelmiszerek tartós fogyasztása során egészségkárosító hatás léphet fel. Az antioxidáns vizes közegben szétbomlik. Magyarán, ha víz, esetleg nyomnyi nedvesség éri ezen két antioxidáns által stabilizált polimert, azok könnyebben migrálnak és, bár helyesen van tárolva az étel, az ember akár meg is betegedhet tőle [45]. Igaz, hogy a BHT migrációs sebessége nagyobb az Irganox1010-nél, de néhány nap elteltével (a vizsgálat körülményein) mindkettő teljesen „kioldódik” a csomagolóanyagból.

Más kutatók szintén a természetes alapú antioxidánsokkal foglalkozik [47]. A cikk végén kiderül, hogy azért van erre szükség, mert mind a BHT (és a BHA) toxikussága és bizonyos mértékű veszélyessége miatt ipari célra való alkalmazása megkérdőjelezendő. Ezzel szemben a természetes antioxidánsok biztonságosak és bioaktívak. Igaz, hogy a legtöbb természetes antioxidánsokból azonos mennyiséget véve kevésbé hatékonyak a szintetikus BHT-hez képest, viszont sok formában és „korlátlan mennyiségben” rendelkezésre állnak és élelmiszeripari alkalmazásuk sem olyan kockázatos.

Napjainkban a polimerek természetes alapú antioxidánsokkal történő stabilizálására fellendült. Számos antioxidáns, így a β -karotin [10], az α -tokoferol [13,15,18], galluszsav [23,29] különféle polimereken, mint például polietilénen, polipropilénen, poli(etilén-tereftaláton), poli(etil-vinil alkoholon), politejsavon, továbbá ko- valamint keresztkötött polimereken kifejtett hatása igazolódott. Nemcsak, hogy jótékony hatással vannak az emberi szervezetre de biokompatibilisak is [18], így ipari méretű alkalmazásuk is elképzelhető [24].

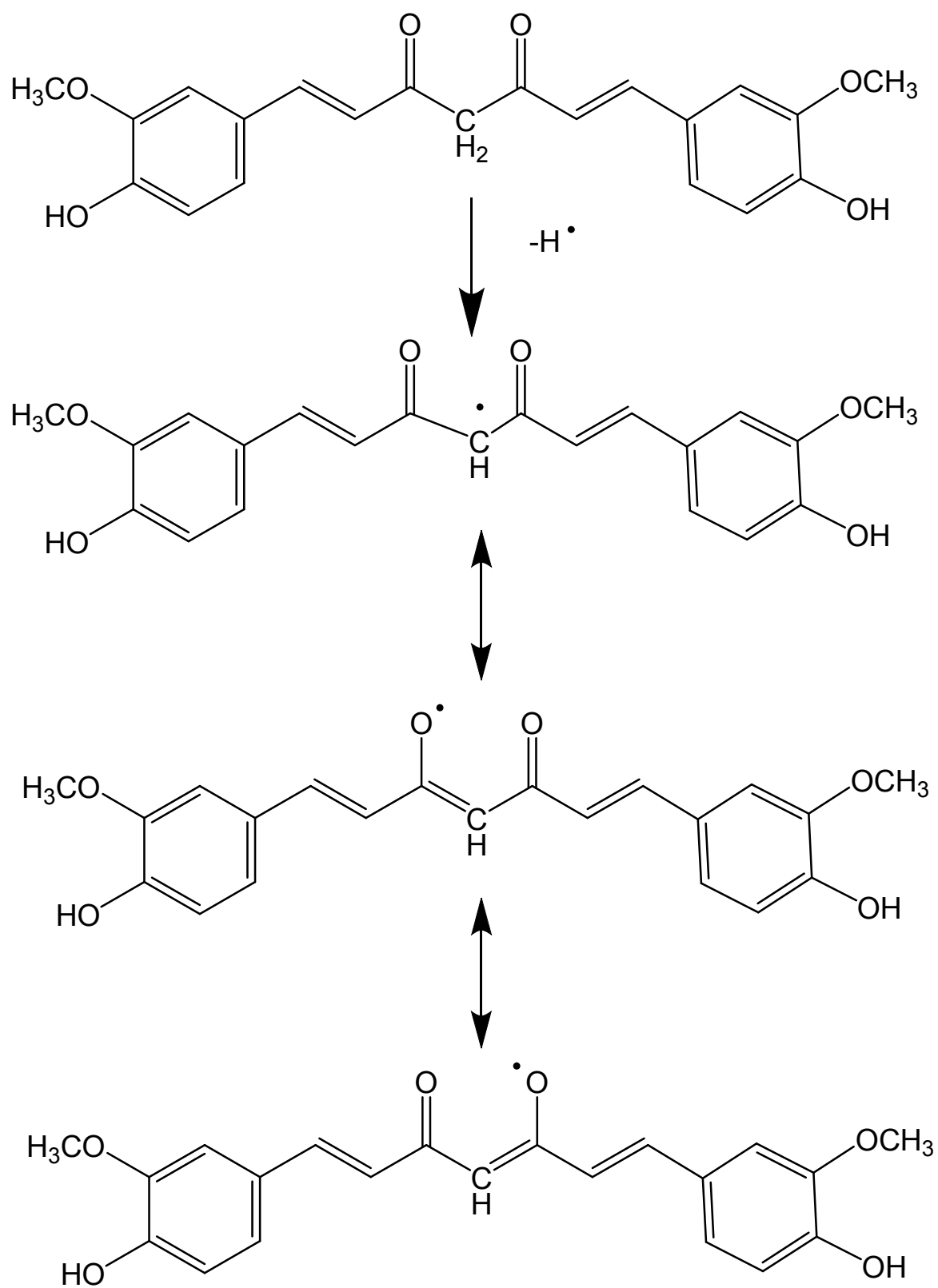
2.7. Kurkumin



7. ábra A kurkumin szerkezete (keto-forma)

A kurkumin egy sárga színű por, melyet a *Curcuma longa* gyökeréből nyernek. Számos kultúra (India, Kína) népi gyógy módjai között fellelhető (pl. Ajurveda), így több mint 5000 éves múltra tekint vissza felfedezése és gyógyászati célú hasznosítása. A XXI. században újból kezdik felfedezni a kurkumin egyéb pozitív tulajdonságait is, nemcsak az orvoslás és medicinának (daganatos betegségek, Alzheimer kór, Parkinson kór, kardiovaszkuláris megbetegedések) kapcsán kifejtett jótékony hatását. Ez nem csupán jellegzetes sárga színének és az emésztő- és keringési rendszerben kifejtett jótékony hatásának tudható be, hanem annak is, hogy szabadgyök-fogó képességgel rendelkezik. Így a polimer iparban is felmerült antioxidánsként való alkalmazása.

Mivel a kurkumin polifenol gyűrűs rendszert tartalmaz, joggal gondolható egy lehetséges természetes antioxidánsnak a PVC stabilizálására. Ezen kívül érdemes még tudni, hogy a láncközi kettős kötésű rendszernek és a két oxocsoportnak köszönhetően tautomerizációra képes [48]. Míg pH 3-7-ig vagyis közepesen savas és semleges közegben a keto- forma dominál, addig pH 8 fölött enolként tekintünk rá [49,50]. Savas közegben H-donorként viselkedik. Lúgos közegben elektron donorként viselkedik. A lipid peroxidációval szemben is az elektronküldő sajátosságát használják ki a kurkuminnak. Elektrokémiai mérésekkel megállapították, hogy a heszperidinhez hasonlóan a C- és az E-vitamint is képes oxidálni. Ezen kívül egy zsírban oldódó antioxidáns [49,50].



8. ábra A kurkumin egyensúlyi formái oldatban

A keto formulát- heptadiketon kötés a két metoxifenil- csoport között, ami magasan aktivált C atomot eredményez- a 8. ábra mutatja be. A C-H kötés gyenge, az elektronpárok könnyebben képesek delokalizálódni és könnyebben képesek oxigénnel és oxigéngyökökkel reagálni. Ezeket pH 7 alatt aprotikus közegben fényben mutatták ki. Az ionizált kurkumin jobban vízoldható és jobb elektron donor is, mint a nem ionizált forma. A nem ionizált, főként a keto forma jó H-donor.

A kurkumin reakciókészsége nagymértékben koncentráció- és pH függő [50]. Kimutatták, hogy telítetlen zsírsavakkal a kurkumin intermolekuláris Diels- Alder reakcióba lép [51]. A peroxid-csoportokkal való kötélésítésre további vizsgálatok folytak az irodalomban [48-53]. Tényleges szabadgyök-fogó mechanizmusát tekintve azonban nincs egységes koncepció az irodalomban: körülményektől függően egyes szerzők szerint a láncközi keto csoportok aktívak, míg mások más reakciókban a láncvégi fenil csoportoknak tulajdonítanak gyökmegkötő képességük [54-57].

Egy magyar kutatócsoport vizsgálta a kurkumin antioxidáns tulajdonságát részletesebben polietilén extrudálás során. Referenciaként az Irganox 1010-et használták. Itt figyeltek fel többek között a kurkumin stabilitására (fényre téve, hő hatásra, valamint oldatokban bomlik) és szabadgyök-fogó mechanizmusára: mivel egységnyi (fenil csoportokra számolt) adagot téve a vizsgált polimerhez hatásosabbnak bizonyult az Irganox 1010-nél. Márpedig ez csak úgy lehetséges, hogy lennie kell a molekulán belül még egy reaktív helynek. Ez pedig nem más, mint a láncközi ketocsoport. Megállapították még, hogy a kurkumin nem befolyásolja a monomer csoportok közötti reakciót az első extrudálás alatt szemben az Irganox 1010-zel [58].

3. Célkitűzések

A poli(vinil-klorid) a világon a harmadik legnagyobb mennyiségben gyártott polimer annak dacára, hogy gyenge termikus és termooxidatív stabilitással rendelkezik. Így feldolgozásánál kiemelkedő szerep jut az adalékanyagoknak. Célom egy természetes antioxidáns, a kurkumin PVC degradációra gyakorolt hatásának vizsgálata annak érdekében, hogy az iparban használatos szintetikus adalékok helyett más alternatíva is adódjék. Továbbá a kurkumin szabadgyök- fogó csoportjainak számát is meg szeretném határozni, mivel az irodalom e tekintetben nem mutatkozik egységesnek.

Szisztematikus munkát végeztem azért, hogy teszteljem a kurkumin hatékonyságát poli(vinil-klorid) (PVC) esetén termooxidatív körülmények között.

Oldat fázisú kísérleteket hajtottam végre annak céljából, hogy az egyéni reakciókat vizsgálhassam és az esetleges keresztköti folyamatokat megelőzzem. Oldószerként a polimerkémiai kísérletekben inert közegként használt nagy forráspontú anyagot az 1,2,4-triklór-benzolt használtam, valamint elvégeztem a kísérletet dioktil-ftalátban is, ami a PVC legnagyobb mennyiségben használt lágyítószer.

4. Kísérleti rész

4.1. Alkalmazott anyagok

Poli(vinil-klorid) PVC-por szuszpenziós polimerizációval készült ONGROVIL S5070 (Borsod Chem Rt.)

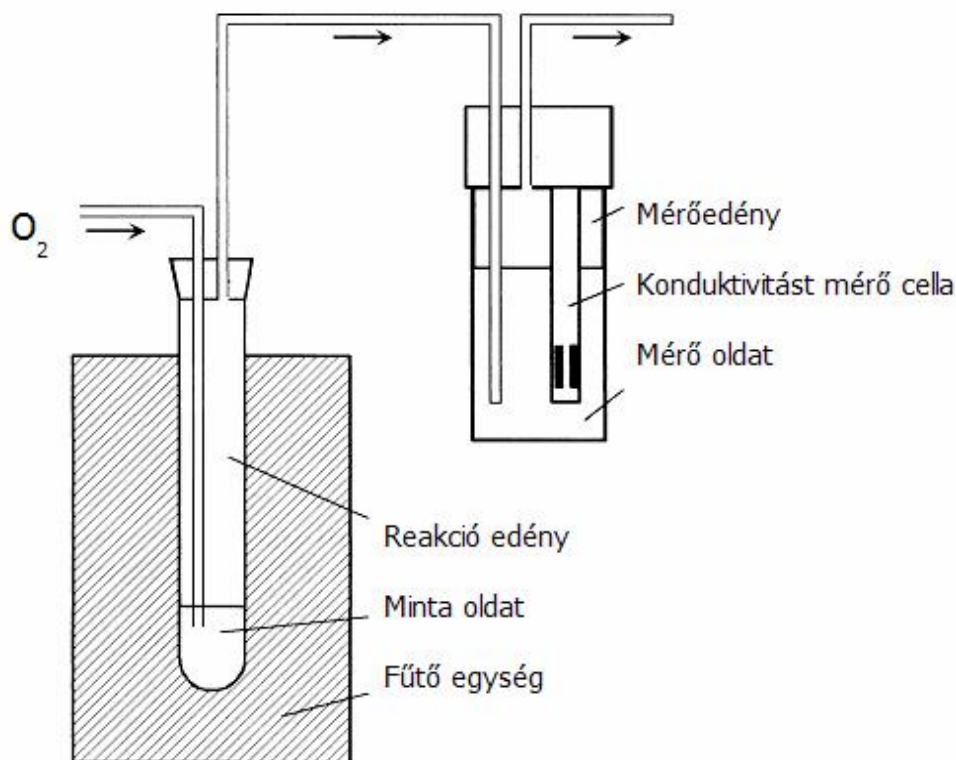
Oldószer: 1,2,4-triklór-benzol (TCB) (Merck) és bisz-2-etil-hexil-ftalát (DOP) (Aldrich). Mindkét oldószer tisztítása alkalmazás előtt semleges alumínium-oxidon való átengedéssel történt, n-hexán (Molar Chemicals) 96%.

Antioxidánsok: Az általam felhasznált antioxidánsok a következők:

- 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT) 98% (Sigma-Aldrich),
- pentaeritritol tetrakis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxihidrocinnamát) (Irganox 1010) 95% (Sigma-Aldrich),
- természetes forrásból származó kurkumin (Alfa-Aesar) 95%.

4.2. Alkalmazott kísérleti körülmények

Kísérleteimet Thermomat 763 PVC készülékkel végeztem annak megállapítására, hogy az általam vizsgált antioxidánsok milyen hatással vannak a PVC termooxidatív degradációjára oldatban.



9. ábra A Thermomat 763 PVC- készülék felépítése

A reaktoredényhez két fő csatlakozó cső tartozik. A bal oldali a PVC-oldattal érintkezik, ez az ún. gázbevezető: az egyes gázok (esetünkben oxigén) reaktortérbe történő bejuttatását teszi lehetővé. A másik a PVC degradáció során kilépő hidrogén-klorid gáz elvezetésére szolgál. A keletkező gázt ismert mennyiségű desztillált vízbe vezetjük bele, mivel ebben kiválóan oldódik. A desztillált vízbe konduktométer is merül, ami az oldat vezetőképességét méri folyamatos monitorálást téve lehetővé. A mérés során a kémcsövek termosztátba merülnek. A HCl-elimináció mérési hibahatára 1%, tehát viszonylag kis hibahatárral rendelkezik.

Az antioxidáns-hatás vizsgálatánál minden kísérletsorozatban 0,2-0,2 g PVC port mértem az egyes oldószerekbe, melyeket előzetesen semleges alumínium-oxid oszlopon tisztítottam, majd ehhez adtam a különböző antioxidánsokat. A bemért mennyiségeket az 1. táblázat tartalmazza. Ebből a táblázatból az derül ki, hogy az egyes antioxidánsok mennyisége nem azonos. Ez azért van, mert az antioxidáns hatást kiváltó –a BHT és az Irganox 1010

esetén fenil; a kurkumin esetén fenil-és feltételezésem szerint a láncközi karboxil- csoportok száma eltér egymástól. Ezért az adatokat egyenlő antioxidáns hatással rendelkező mennyiségekre vonatkoztattam, hogy azonos hatást fejtsenek ki a vizsgált polimerre.

A bemért mennyiségeket az alábbi táblázat foglalja össze:

1. táblázat: Bemért mennyiségek

<i>Minta neve</i>	<i>Antioxidáns típusa</i>	<i>Antioxidáns mennyisége</i>	<i>Oldószer</i>	<i>PVC</i>
a, PVC	-	-	TCB	0,2 g
a, PVC +BHT	BHT	0,0014 g	TCB	0,2 g
a, PVC + Irganox 1010	Irganox 1010	0,0018g	TCB	0,2 g
a, PVC + kurkumin	kurkumin	0,0008 g	TCB	0,2 g
b, PVC	-	-	DOP	0,2 g
b, PVC +BHT	BHT	0,0014 g	DOP	0,2 g
b, PVC + Irganox 1010	Irganox 1010	0,0018g	DOP	0,2 g
b, PVC + kurkumin	kurkumin	0,0008 g	DOP	0,2 g

Minden kísérletsorozatban 90 percen keresztül vizsgáltam a degradációt. A reaktorcsöveket 200 °C-ra fűtöttem fel folyamatos, 5 dm³/h oxigénáramot biztosítva. A legtöbb esetben inert gázt alkalmaznak a PVC degradációs vizsgálatok során, azonban figyelembe kell venni, hogy mind feldolgozás alatt, mind utána a műanyagtermékek közvetlenül érintkezésbe kerülnek a levegő oxigénjével. Ezért teszteltem tisztán oxigénáramban az egyes antioxidánsok hatását. Referenciaként minden kísérletsorozatban PVC port antioxidánsok nélkül is bemértem. A reaktorcsöveket a kísérlet végén kivettem a termosztátból és szobahőmérsékletűre hűtöttem. Ezt követően az oldatokat kicsaptam 200 ml hexánban, majd Macherey-Nagel feketeszalagos szűrőpapíron szűrtem. Ezután mintatartókba helyeztem és szobahőmérsékleten tömegállandóságig szárítószekrényben szárítottam a mintákat.

4.3. Alkalmazott analízis módszer

Gélpermeációs kromatográfia

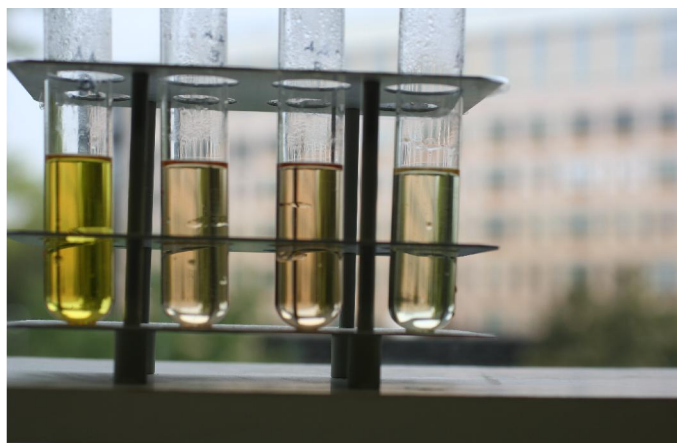
A gélpermeációs kromatográfia (GPC) makromolekulák molekulatömeg-eloszlásának meghatározását teszi lehetővé. Polimerek vizsgálatára ez a leggyorsabb és legegyszerűbb molekulatömeg meghatározási eljárás.

Mérési elvét a porózus és a vizsgált anyaggal szemben affinitással nem rendelkező tölteten áthaladó molekulák oszlopendszerről érkezésének időbeli különbsége, azaz az elúciós térfogat-béli különbségek adják. Mivel először a nagyobb-majd az egyre kisebb molekulák jelennek meg, ezért az elúciós térfogat arányos a méretük (hidrodinamikai térfogatuk) logaritmusával- ez képezi a kiértékelés alapját. (Minél kisebb az adott molekula, annál több pórusba kúszik be, tehát annál később éri el a detektort.) A GPC mérés nem abszolút molekulatömeg-értékeket ad eredményül, hanem kalibrálni kell ismert, keskeny molekulatömeg-eloszlású- jelen esetben polisztirol- mintával. Az adott standardok segítségével a kalibráció elvégezhető és megszerkeszthető a molekulatömeg-eloszlás görbe.

A GPC mérés során tetrahidrofuránt (THF) alkalmaztunk eluensként. A hőmérséklet 35°C, az áramlási sebesség 1 ml/perc volt. Az a készülék felépítését tekintve Waters Styragel oszlopokat, detektorként pedig Agilent Infinity 1260 differenciál refraktométer, differenciál viszkozimétert tartalmazott. Az általunk végett univerzális kalibrációt polisztirol standardekre végeztük.

5. Eredmények

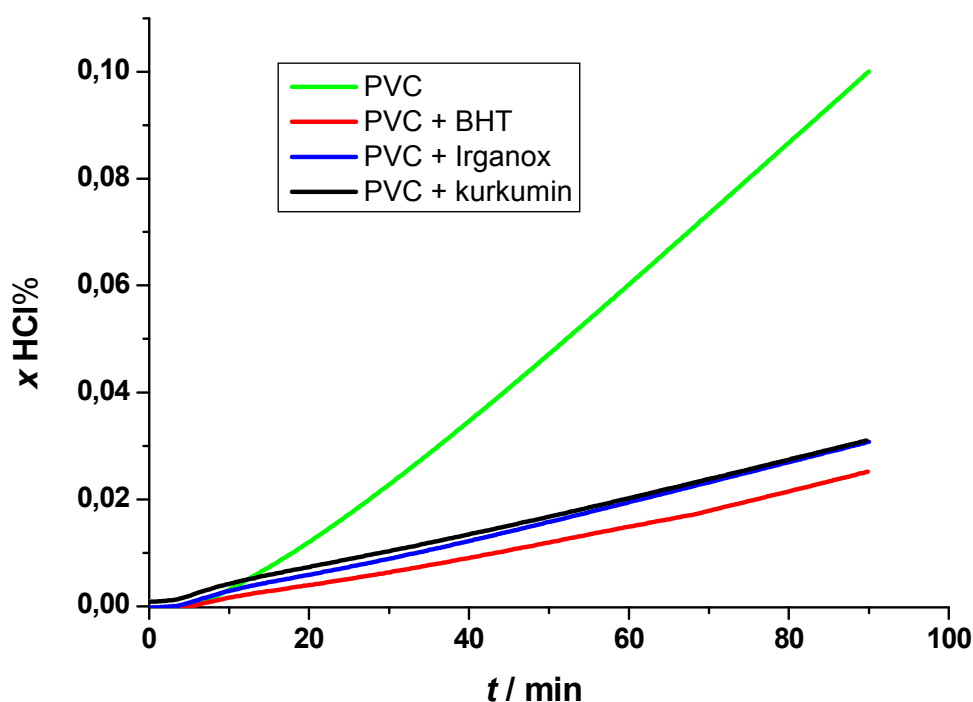
5.1. Az 1,2,4-triklór-benzolban oxidatív körülmények között végzett kísérletsorozat eredményei



1. kép: TCB-ben, oxigénáramban felvett mintaoldatok képei degradációt követően

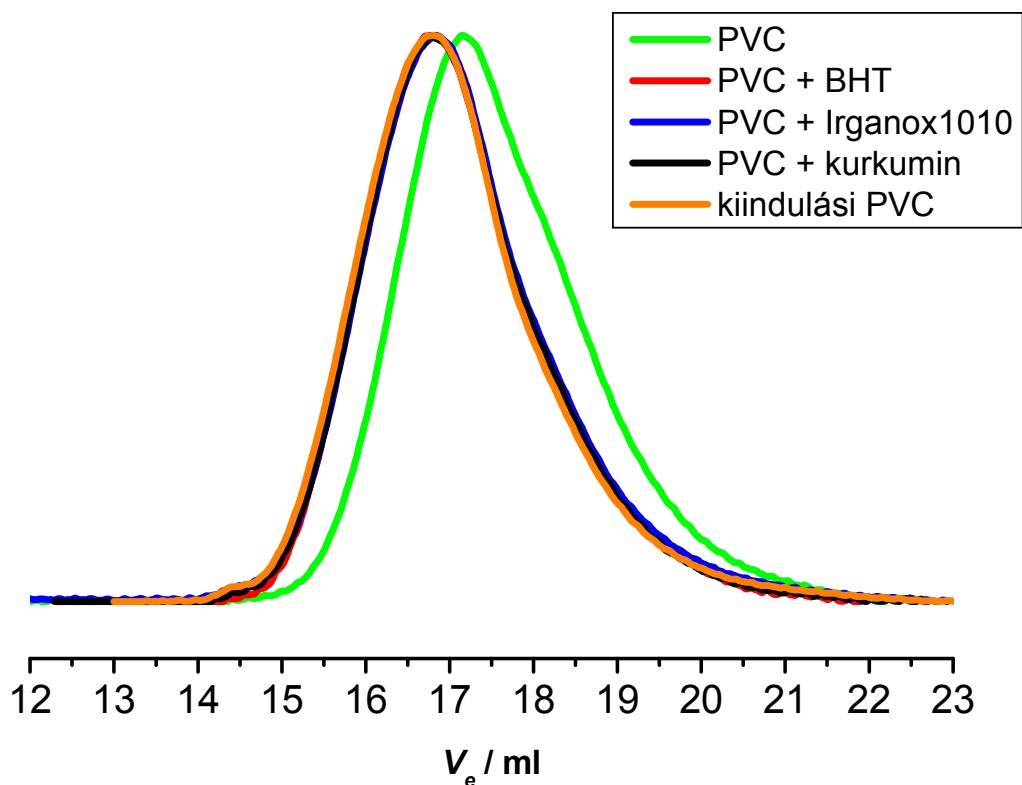
Az 1. kép a TCB-ben degradált oldatokat ábrázolja a termooxidatív degradáció után balról jobbra haladva a következő sorrendben: kurkumint, Irganox 1010-et, BHT-t, tartalmazó és végül az antioxidáns nélküli minta.

A kurkumin már a kísérlet elején jellegzetes sárgára színezte az oldatot, ami a kísérlet végére is megmaradt. A BHT-t és az Irganox 1010-et tartalmazó minta színei hasonlóak, míg az antioxidáns nem tartalmazó halványabb, de mindhárom drappos-barnás.



10. ábra A TCB-ban felvett HCl-eliminációs görbék

A 9. ábrán látható HCl-eliminációs görbékből egyértelműen leolvasható, hogy az antioxidáns nélküli PVC minta degradációja lényegesen nagyobb mértékű, mint az antioxidánst tartalmazóké. Látható még, hogy mind a BHT, mind az Irganox 1010, mind pedig a kurkumin közel azonos mértékű antioxidáns hatást eredményez az előzőekben ismertetett mennyiségek bemérésekor. Az indukciós periódus az egyes mintáknál közel azonos időknél jelentkezik, továbbá az antioxidánst nem tartalmazó minta görbéjén is látható. Ez a reaktoredény felfűtésével van kapcsolatban. Ezután lép csak ki hidrogén-klorid a PVC-oldatból. Az indukciós periódus után a kilépő HCl mennyisége szemmel láthatóan kevesebb az antioxidánst tartalmazó, mint az azt nem tartalmazó minták esetén. Mivel a görbék lefutása az antioxidánstartalmú minták esetén közel azonos, számításaink igazolják a kurkumin láncközi hidroxilcsoportjának szabadgyök-fogó hatását. Ilyen körülmények között a kurkumin tehát hatékony, három gyökfogó-csoporttal rendelkező antioxidáns.



11. ábra A TCB-ben végzett kísérlet során nyert PVC minták és a kiindulási PVC kromatogramjai

A 11. ábra a degradálódott PVC minták gélpermeációs kromatográfiás vizsgálatából származó eredményeket mutatja. Az ábrán zöld színnel jeleztem az antioxidánst nem tartalmazó mintát, mely jelentős mértékben degradálódott. A kiindulási PVC-hez képest a degradálódott, antioxidáns nélküli minta elúciós térfogata nagyobb, tehát molekulatömege csökkent az eredetihez képest. Ezzel szemben az antioxidánst tartalmazó minták mondhatni közel azonos elúciós térfogattal jöttek le az oszlopról, mint a kiindulási PVC, tehát képesek megakadályozni a láncszakadást.

A szám és tömeg szerinti átlag molekulatömeg valamint a polidiszperzitás értékeket az 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat A TCB oldószerben degradált PVC minták számátlag és tömeg szerinti átlag molekulatömeg értékei, valamint polidiszperzitásai

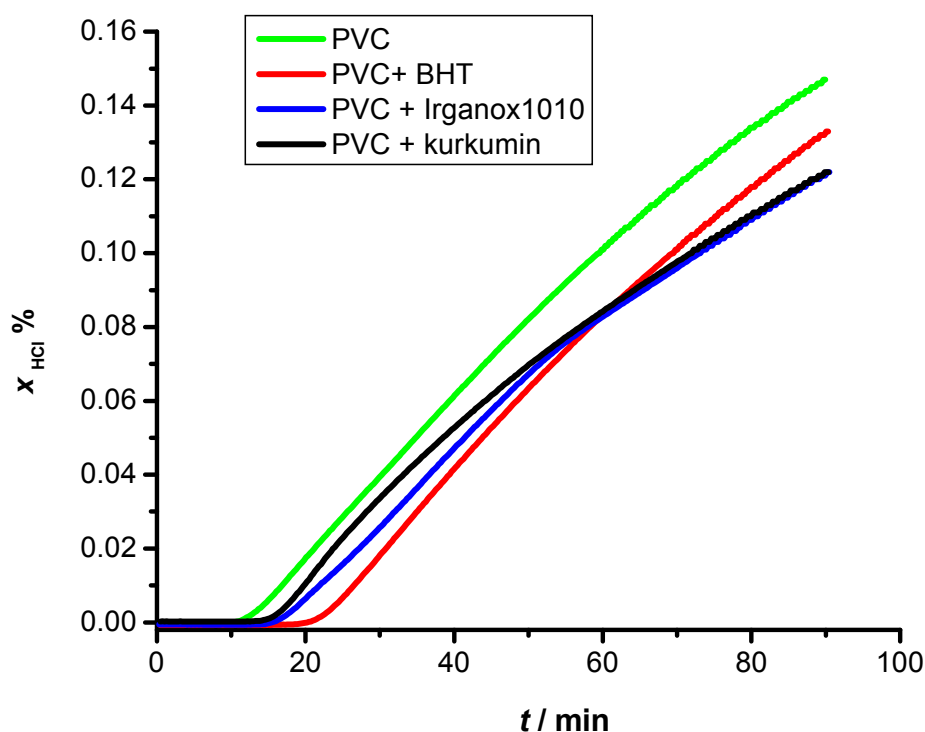
Minta neve	$M_n / \text{g mol}^{-1}$	$M_w / \text{g mol}^{-1}$	$PDI = M_w / M_n$
PVC	57400	117000	2,03
PVC +BHT	89600	157700	1,76
PVC +Irganox 1010	78400	15700	2,03
PVC +kurkumin	97100	159500	1,79
kiindulási PVC	82200	164400	2,00

A 2. táblázatból kiolvasható, hogy a kiindulási PVC-hez képest az antioxidánst nem tartalmazó minta jelentős mértékű (~30%-os) molekulatömeg-csökkenésen ment át a degradáció során. Megállapítható, hogy mindhárom antioxidáns molekulatömeg értékei számottevő mértékben nem térnek el a kiindulási PVC molekulatömegétől. A legjelentősebb tömegátlag-molekulatömeg (M_w) csökkenés az antioxidánst nem tartalmazó PVC esetén tapasztalható. A polidiszperzitás értékekből pedig azt az eredményt kaptam, hogy a BHT-t és a kurkumint tartalmazó degradált minták polidiszperzitása kisebb, míg a többi háromé kb. azonos. A fentiekből, és abból, hogy nincs jelentős PDI növekedés, arra következtetek, hogy az antioxidánst tartalmazó minták esetén nem lép fel jelenetős láncszakadás és térhálósodás sem.

5.2. A dioktil-ftalát oldószerben oxidatív körülmények között végzett kísérletsorozat eredményei

Az előzőekben leírtakhoz hasonlóan itt is az antioxidánsok poli(vinil-klorid)ra kifejtett hatását tanulmányoztam termooxidatív körülmények között, de az inert TCB helyett most poláros dioktil-ftalátot (DOP)-ot alkalmaztam oldószerként. A dioktil-ftalát azért fontos, mert a PVC legnagyobb mennyiségben használt lágyítószer. A bemért mennyiségeket az 1. táblázat tartalmazza.

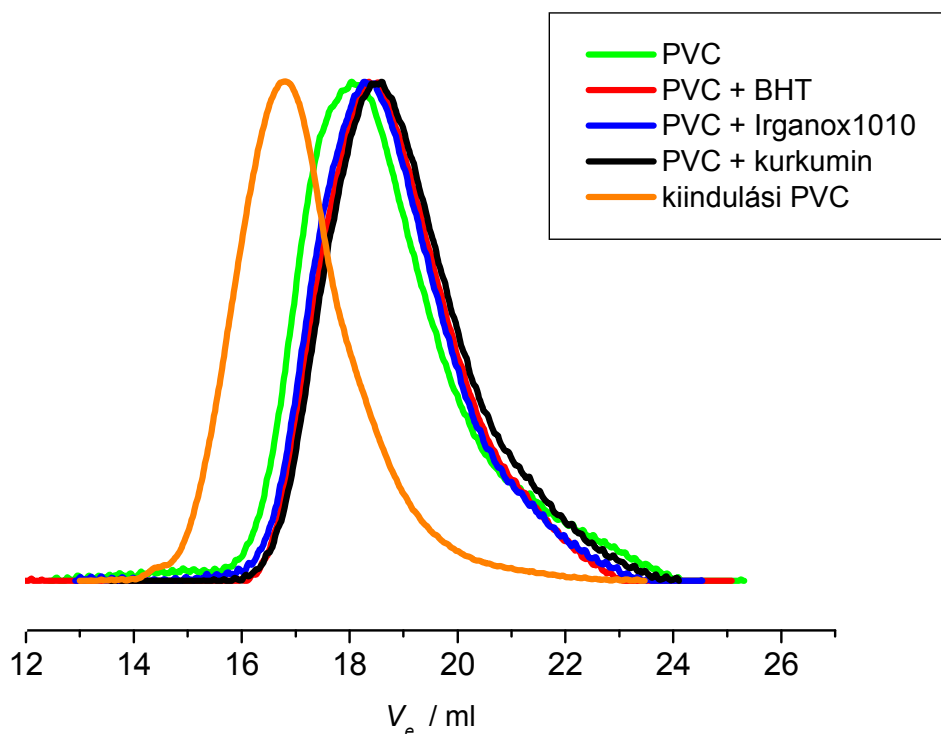
A dioktil-ftalátban végzett kísérletek során mintaelőkészítéskor csak a kurkumin színezte sárgára az oldatot. A degradációt követően azonban minden oldat erős sárga színt kapott. Ez az előző kísérletsorozattól eltérően a dioktil-ftalát oldószer jelen körülmények között bekövetkező degradációjának tudható be.



12. ábra: A DOP-ban felvett HCl-eliminációs görbék

A 12. ábrán a degradáció során felvett HCl-eliminációs görbék láthatók. Az antioxidánsok degradációt késleltető hatást fejtenek ki a PVC-re, ám egyik antioxidáns sem olyan hatékony DOP oldószerben mint TCB-ben. Az indukciós periódus kitolódik 17 és 22

perc közé az ipari antioxidánst tartalmazó minták esetén. A kilépő HCl mennyisége is lényegesen több mint az előző sorozatban és a HCl -elimináció kezdete után az antioxidánsok egyike sem fejt ki jelentős hatást. Kijelenthető, hogy a kurkumin ezen körülmények között nem stabilizálja jelentős mértékben a PVC-t a HCl-eliminációs görbe alapján.



13. ábra: A DOP-ban végzett kísérlet során kapott PVC minták és a kiindulási PVC GPC kromatogramjai

A gélpermeációs kromatográfiás eredményekből egyértelműen látszik, hogy a DOP-ban termooxidatíven degradált minták mindegyike lényegesen nagyobb elúciós térfogatnál jelentkezik a degradálatlan, kiindulási PVC néven szereplő mintához képest. Észrevehető, hogy a degradált PVC szélesebb molekulatömeg-tartományban jelentkezik, mint az antioxidánsokat tartalmazó, illetve az előző kísérletsorozatban. Ezt a 3. táblázat egyértelműen szemlélteti.

3. táblázat: A degradált PVC minták számátlag és tömeg szerinti átlag molekulatömeg értékei és polidiszperzitása DOP oldószerben

Minta neve	M_n	M_w	$PDI = M_w / M_n$
PVC	28200	73500	2,61
PVC +BHT	32200	51700	1,61
PVC +Irganox 1010	32600	58900	1,81
PVC +kurkumin	25200	43200	1,71
kiindulási PVC	82200	164400	2,00

A molekulatömeg értékeket összefoglaló táblázatból egyértelműen látszik, hogy DOP-ban degradált minták mind számátlag- mind tömegátlag molekulatömeg értékei jelentősen alulmaradnak a TCB-ban végzett vizsgálatban tapasztaltakhoz képest. Az antioxidáns nem tartalmazó PVC számátlag- molekulatömege mintegy 34%-a a kiindulásiénak, míg a TCB-ben közel 70%-a volt. Mondhatni „fele akkora láncok” keletkeztek. Ez azért történt így, mert a DOP is jelentős mértékben hozzájárul a PVC degradációjához azáltal, hogy ő maga is bomlik ezen körülmények között. A DOP bomlástermékei pedig gyorsítják a degradációt, révén, hogy számos gyök keletkezik a folyamat során. (A bomlástermékek egyébiránt tartalmaznak ftlászav-anhidridet és 2-etilhexil-hidrogén-ftalátot, alkoholokat és olefineket [59-60].) A polidiszperitás értékek viszont az antioxidánsokat tartalmazó minták esetén valamivel jobbak, mint az antioxidáns nélküli PVC minta esetén.

6. Összefoglalás

TDK munkám során egy természetben előforduló antioxidáns hatását vizsgáltam az iparban egyik legnagyobb mennyiségben előállított polimer, a poli(vinil-klorid) (PVC) termooxidatív degradációjára különböző oldószerekben. Erre azért van szükség, mert az iparban általánosan használt szintetikus antioxidánsok, mint a BHT vagy az Irganox1010 kimigrálhatnak a hétköznapi használatos cikkekből, mint például infúziós csövek, egyes élelmiszersomagolások, fóliák. A kurkumin antioxidáns hatására az irodalomban számos példa lelhető, azonban a PVC termooxidatív stabilizására kurkuminnal eddig még nem irányult kutatás. Kísérleti eredményeim összegzéseként elmondható, hogy a PVC oldott állapotú, antioxidánsokat tartalmazó minták 1,2,4-triklórbenzolban, vagyis inert oldószerben történő vizsgálatoknál a kurkumin mind a hidrogén-klorid elimináció-, mind a molekulatömegváltozás szempontjából ugyanolyan hatékonynak bizonyult, mint az iparban használatos szintetikus antioxidánsok.

A dioktil-ftalátban (DOP) végzett kísérletsorozatban a kurkumin termooxidatív körülmények között szintén stabilitást fejt ki a vizsgált polimerre, de az előzőekben mérthez képest kisebb mértékűt. Az egyes antioxidánsok szabadgyök-fogó hatása ugyanakkor összemérhető.

Meghatároztam továbbá a kurkumin szabadgyök-fogó helyeinek számát.

Eredményeim egyértelműen arra utalnak, hogy a természetes eredetű kurkumin hatékony antioxidánsként alkalmazható a PVC stabilizálására. Ezen túlmenően korlátlan mértékben adagolható az adott polimerhez és emberi egészségre nem káros.

7. Felhasznált irodalom

- [1] Stucky D. J., Randall Elinski, R. US 6344268 B1, Foamed polymer-fiber composite
- [2] <http://www.epito.bme.hu/eat/oktatas/feltoltesek/BMEEOEMMST3/plugin-a-muanyagok-tartossaga-01.pdf>
- [3] Iván B., Kennedy J. P., Kelen T., Tüdős F., Nagy T. T., Turcsányi B.,
Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition 21, (8), 2177–2188, (1983)
- [4] <http://www.inc.bme.hu/hu/subjects/biokomp/BIOCOM20.pdf> (p.7-10.)
- [5] Guyot A., *Polyvinilchloride-2* (Lyon, Viilleurbane, Pergamonn Press, (1976)
539, 544-547, 641-647
- [6] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=16371222>
- [7] <http://www.clariant.com/bu/additives/internet.nsf/vwWebPagesByID/27712AB9D294DD45C125768F004996DA?OpenDocument>
- [8] <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/Stabilizer+of+Polymer+Plastics>
- [9] Gächter R., Müller H., *Plastics Additives Handbook* 4th Edition, Hanser Publishers, 25-37, 40-54 (1993)
- [10] N.Tz. Dintcheva, R. Arrigo, C. Gambarotti, S. Carroccio, G. Filippone, F. Cicogna, M. Guenzi, *Carbon* 74, 14-21 (2014)
- [11] Tátraaljai D., Major L., Földes E., Pukánszky B., *Polymer Degradation and Stability* 102, 33-40, (2014)
- [12] <http://ods.od.nih.gov/factsheets/VitaminE-HealthProfessional>
- [13] Vieira M.G.A., da Silva M. A., dos Santos L.O., Beppu M.M, *European Polymer Journal* 47, 254–263 (2011)
- [14] Al-Malaika S., Goodwin C., S. Issenhutha, D. Burdick, *Polymer Degradation and Stability* 64, 145-156 (1999)
- [15] Dintcheva N. Tz., Arrigo R., Gambarotti C., Carroccio S., Filippone F. G., , Guenzi C. M., *Journal of Vinyl and Additive Technology*; 4, (2), 139–150, (1998)
- [16] López-Rubio A, Lagaron J.M, *Polymer Degradation and Stability* 95, (11), 2162–2168 (2010)
- [17] Chen C., Li J., Li R., Xiao G., Yan D, *New J. Chem.*, 37, 2778-2783 (2013)
- [18] Liao R., Tang Z., Lei Y., Guo B., *J. Phys. Chem. C*, 115, (42), 20740–20746 (2011)

- [19] Ho Y. C., Young S. S., Yam K. L., *Journal of Vinyl and Additive Technology* 4, (2), 139-150 (1998)
- [20] Al-Malaika S., Issenhuth S., Burdick D., *Polymer Degradation and Stability*, 73, (3), 491–503 (2001)
- [21] Vasile C., Nicoleta Darie R., Natalia Cheaburu-Yilmaz C., Pricope G.M., Brac̃ic̃ M., Pamfil D., Elena Hitruc G, Duraccio D., *Composites: Part B* 55, 314–323 (2013)
- [22] Kade I. J., Johnson D. O., Akpambang V. O. E, Rocha J. B. T, *Biokemistri: An International Journal of the Nigerian Society for Experimental Biology* 24 (2) 15-22 (2012)
- [23] Spizzirri U.G., Iemma F., Puoci F., Cirillo G, Curcio M., Parisi O.I., Picci N., *Biomacromolecules*. 10, (7) 1923-30 (2009)
- [24] Anand P., Hareesh B., Nair H. B., Sung B., Kunnumakkara A. B., Yadav V. R., Tekmal R. R., Aggarwal B. B., *Biochemical Pharmacology* 79, 330–338, (2010)
- [25] Reina A, Gerken A, Zemann U, R. Kricheldorf H., *New polymer syntheses*, 101. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, 7, 1784–1791,(1999)
- [26] Dopico-Garcíaa M.S., Aresa A., Lasagabáster-Latorreb A., Garcíaa X., Arboledaa L., Abad M. J., *Synthetic Metals* 189, 193–202 (2014)
- [27] Dorniani D., Umar Kura A., Hasan Hussein-Al-Ali S. Zobir Bin Hussein M., Fakurazi S, Halim Shaari A., Ahmad Z., *Hindawi Publishing Corporation, e Scientific World Journal* 11, (2004)
- [28] Chen S., Li X., Yang Z. L., Zhou S., Luo R. F., Maitz M. F., Zhao Y., Wang J., Xiong K. Q., Huang N. Coloids, Surfaces B., *Biointerfaces* 113, 125-133, (2014)
- [29] Lopez M. D. C., de Dicastillo C. L., Viarino, J. M. L., Rodriguez, M. V. G., *J. Agric. Food Chem.*, 61 (35), 8462–8470 (2013)
- [30] Ren J., Li Q., Dong F., Feng Y., Guo Z., *International Journal of Biological Macromolecules* 53, 77– 81, (2013)
- [31] Pan, J. Z.; Ma L. F., Zhao, Y., Zhao, J., Ouyang, L., Gou, L., *International Journal of Biological Macromolecules* 53, 77– 81, (2013)
- [32] de la Fuente M., Ravina M., Sousa- Herves A., Correa J., Riguera R., Fernandez-Megia, E., Sanchez A., Alonso M., *Nanomedicine* 7, (11), 1667-1681, (2012)
- [33] de Dicastillo, C. L, Nerin C., Alonso M., *J., Agric. Food Chem.*, 59, (14), 7832-7840 (2011)
- [34] Musuc A. M., Badea-Doni, M., Jecu L., Rusu A., Popa V. T., *Journal of Analysis and Calorimetry* 114, (1), 169-177, (2013)

- [35] Jipa S., Zaharescu T., Setnescu R., Gorghiou L. M., Dumitrscu C., Santos C., Silva AM., Gigante B., *Journal of Applied Polymer Science* 95, (6), 1571-1577, (2005)
- [36] Konwarth R., Pramanik S., Devi K. P. S., Saikia N., Boruah R., Maiti T. K., Deka R. C., Karak N., *Journal of Materials Chemistry* 22, (30), 15062-15070 (2012)
- [37] Cho H. K., Cho J. H., Choi S. W., Cheong I. W. *J.of Microencapsul.* 29, (8), 739-46, (2012)
- [38] Kasetaitė S., Ostrauskaitė J., Grazuleviciene V., Svediene J., Bridziuvienė D. *Journal of Applied Polymer Science* 131, (17), (2014)
- [39] Kelly, Heim E. K., Tagliaferro R. A., Bobilya D. J. *The Journal of Nutritional Biochemistry* 13, (10), 572–584, (2002)
- [40] <http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v35je02.htm>
- [41] Kensler T. W., Egner P. A., Trush M. A., Bueding E., Groopman J. D., *Carcinogenesis* 6, (5), 759-63 (1985)
- [42] Williams G. M., Iatropoulos M. J., *Cancer Lett.* 104(1), 49-53. (1996)
- [43] Iverson F., *Cancer Letters* 93, 49-54, (1995)
- [44] http://www.telko.com/files/images/telko/ru/basf/termostabilizator/irganox_1010_tds.pdf
- [45] Schwoppe A. D., Till D. E., Ehntholt D. J., Sidman K. R., Whelan R. H., Schwartz P. S., Ried R. C. *Fd Chem Toxic* 25. (4) 317-326, (1987)
- [46] <http://www.polivinilplastic.com/urunler/i1010.pdf>
- [47] Vinay R. Patel, Prakash R. Patel, Sushil S. Kajal, *Advances in Biological Research* 4, (1), 23-26, (2010)
- [48] Grynkiewicz G., Ślifirski P., *Acta Biochimica Polonica* 59, (2), 201–212 (2012)
- [49] Jovanovic S. V., Steenken S., Boone C. W., Simic M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, 121, (41), 9677–9681 (1999)
- [50] K. Indira Priyadarsini, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 10, 81–95, (2009)
- [51] Masuda T., Maekawa T., Hidaka K., Bando H., Takeda Y., Yamaguchi H., *J. Agric. Food Chem.*, 49, (5), 2539–2547 (2001)
- [52] Masuda T., Toi Y., Bando H., Maekawa T., Takeda Y., Yamaguchi H., *J. Agric. Food Chem.* 50, 2524-2530, (2002)
- [53] Tuba Ak, İlhami Gülçin, *Chemico-Biological Interactions* 174, 27–37, (2008)
- [54] Priscilla P., Luz & Lizandra G., Magalhães & Ana Carolina Pereira & Wilson R. Cunha & Vanderlei Rodrigues & Marcio L. Andrade e Silva, *Parasitol Res* 110, 593–598, (2012)

- [55] Jackson J. K., Higo T., Hunter W. L. and Burt H. M., *Inflamm. res.* 55, 168–175, (2006)
- [56] Li X., Chenb S., Zhanga B., Mei M., Diaoa K., Zhanga Z., Li J., Xua Y., Wangc X., Hao Chena H., *International Journal of Pharmaceutics* 437, 110– 119 (2012)
- [57] Li X., Nan K., Li L., Zhang Z., Chen H., *Carbohydrate Polymers* 88, 84–90 (2012)
- [58] Tátraaljai D., Kirschweng B., Kovács J., Földes E., Pukánszky B., *European Polymer Journal* 49, 1196–1203 (2013)
- [59] Saido K., Tomono K., Taguchi H., Ishihara Y., Kuroki T., *J. Oleo Sci.*, 50 (11) (2001)
- [60] Saido K., Taguchi H., Yada S., *Macromolecular Research* 11, (3), 178-182 (2003)