



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

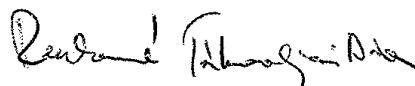
Szőlőkivonatok olajtartalmának hatása a stabilizáló képességre Phillips típusú PE többszöri feldolgozása során

Készítette: Slezák Emese
Témavezető: Dr. Tátraaljai Dóra

Budapest, 2023

Témavezetői nyilatkozat a dolgozat beadhatóságáról

Alulírott Dr. Tátraaljai Dóra témavezető nyilatkozom, hogy
..... Slezák Emese , Neptun kódja: YAMZMT
Szólókivonatok olajtartalmának hatása a stabilizáló képességre Phillips típusú PE többszöri
feldolgozása során című dolgozata a hallgató témavezetése mellett végzett önálló munkája és
megfelel a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kar Szakdolgozat és diplomamunka
szabályzatban előírt tartalmi és formai követelményeknek, így a dolgozat beadható.



Budapest, 2023.01.09.

.....
(témavezető)

Konzulensi nyilatkozat a dolgozat beadhatóságáról

Alulírott (név) konzulens nyilatkozom, hogy
..... (hallgató neve), Neptun kódja: (Neptun-
kód)

.....
..... (cím) című dolgozata a hallgató konzultációval segített
önálló munkája, szakmai tartalma alapján a dolgozat beadható.

.....
(konzulens)

Hallgatói nyilatkozat a dolgozat önálló tevékenységéről

Alulírott Slezák Emese hallgató, Neptun kód: YAMZMT nyilatkozom, hogy a Szőlőkivonatok olajtartalmának hatása a stabilizáló képességre Phillips típusú PE többszöri feldolgozása során című dolgozatom készítése során betartottam a szerzői jogról szóló 1999. évi LXXVI. tv. szabályait, valamint a BME TVSZ és a BME Vegyészmérnöki és Biomérnöki Kara által előírt, a dolgozat készítésére vonatkozó szabályokat, különösen a hivatkozások és idézések tekintetében.

Tudomásul veszem, hogy szakdolgozat esetén plágiumnak/szerzői jogsértésnek számít:

- szó szerinti idézet közlése idézőjel és hivatkozás megjelölése nélkül;
- tartalmi idézet hivatkozás megjelölése nélkül;
- más szerző publikált gondolatainak saját gondolatként való feltüntetése.

Kijelentem továbbá, hogy a dolgozat készítése során az önálló munka kitétel tekintetében a konzulenszt, illetve a feladatot kiadó témavezetőt nem tévesztettem meg.

Budapest, 2023. 01. 05.

Slezák Emese
(hallgató)

Tartalom

1. Rövidítések jegyzéke	6
2. Bevezetés	7
3. Irodalmi áttekintés	8
3.1. HDPE jellemzői, felhasználása	8
3.2. Polietilén degradációja	8
3.2.1. Degradációt befolyásoló tényezők	8
3.2.2. HDPE autooxidációja	9
3.3. Az antioxidánsok típusai, kiválasztási szempontok	12
3.4. Természetes antioxidánsok	14
3.4.1. Kvercetin	14
3.4.2. Fenolos polimerek: lignin	16
3.4.3. Karotinoidok	16
3.4.4. Szőlő kivonatok	18
4. Szakirodalom összefoglalása és célkitűzés	21
5. Kísérletek	22
5.1. Felhasznált anyagok	22
5.1.1. Polimer	22
5.1.2. Szőlőtörköly kivonatok	22
5.1.3. Irganox 1010 ipari antioxidáns	23
5.1.4. Szekunder antioxidáns	24
5.2. Receptúrák	24
5.3. Mintaelőkészítés	26
5.4. Extrúzió	26
6. Műszeres analízis	27
6.1. Szőlőtörköly kivonatok jellemzése	27
6.1.1. DPPH és polifenol tartalom mérés	27
6.1.2. Termogravimetria (TGA)	28
6.2. Extrudált minták jellemzése	29
6.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)	29
6.2.2. Színvizsgálat	29
6.2.3. Folyásindex (MFI)	30
6.2.4. Oxidációs indukciós idő (OIT)	30
7. Eredmények értékelése	31
7.1. Szőlőtörköly kivonatok jellemzése	31
7.1.1. DPPH és polifenol tartalom mérés	31
7.1.2. Termogravimetria értékelése	31
7.2. Extrudált minták jellemzése	33
7.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)	33
7.2.1.1. Vinil csoportok száma	33
7.2.1.2. Vinilidén csoportok száma	36
7.2.1.3. Maradék foszfonit mennyisége	38

7.2.2.	Színvizsgálat	40
7.2.2.1.	L* optikai paraméter.....	40
7.2.2.2.	Fehérségi index (WI)	42
7.2.2.3.	Sárgasági index (YI).....	44
7.2.3.	Folyásindex (MFI)	46
7.2.4.	Oxidációs indukciós idő (OIT)	49
8.	Összefoglalás	51
9.	Megoldásra váró feladatok.....	52
10.	Köszönetnyilvánítás	53
11.	Irodalomjegyzék	54

1. Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Jelentése
DPPH	2,2-difenil-1-pikril-hidrazil (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)
FTIR	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (Fourier-transform infrared spectroscopy)
HDPE	nagy sűrűségű polietilén (high-density polyethylene)
IC ₅₀	közepes hatásos koncentráció (half maximal inhibitory concentration)
I1010	Irganox 1010 primer antioxidáns (Irganox 1010 primer antioxidant)
L*	optikai L-paraméter (lightness parameter)
MFI	folyásindex (melt flow index)
m/m%	tömegszázalék (weight percentage)
OIT	oxidációs indukciós idő (oxidation induction time)
PBS	poli(butilén-szukcinát) (poly(butylene succinate))
PE	polietilén (polyethylene)
PEPQ	foszfor tartalmú szekunder antioxidáns (Sandostab PEPQ phosphorus based secondary antioxidant)
PHB	poli(3-hidroxi-butirát) (poly(3-hydroxybutyrate))
PP	polipropilén (polypropylene)
TG	termogravimetria (thermogravimetry)
WI	fehérségi index (whiteness index)
YI	sárgasági index (yellowness index)

2. Bevezetés

A polimereket feldolgozásuk és felhasználásuk során különböző stressz faktorok érik – oxigén, hő, UV fény, mechanikai hatások, pára – amelyek rontják a műanyag termékek tulajdonságait és megjelenését [1]. A magas hőmérsékleten, oxigén hatására lezajló degradáció mérséklésére primer és szekunder antioxidánsokat alkalmaznak, ezek között azonban gyakoriak a fenol vegyületek, amelyek reakciótermékei környezet- és egészségkárosító hatásúak lehetnek [2]. Több tanulmány beszámolt a fenol antioxidánsok ivóvízbe és élelmiszerbe történő diffúziójáról [3], [4].

Jelenleg három kutatási irány létezik a szabályozatlan hatóanyagleadás és élő szervezetben végbemenő felhalmozódás megakadályozására. Az egyik lehetséges út az antioxidáns molekulák immobilizálása a polimer lánchoz történő kovalens kapcsolással. Egy másik lehetőség a különféle nanorészecskék: szilika, montmorillonit stb. alkalmazása. Az utolsó, és számomra legígéretesebb irányt a természetes antioxidánsok képviselik, amelyek a szintetikus antioxidánsokhoz hasonló hatással rendelkeznek, ám nem jelentenek veszélyt az emberi szervezetre és fenntartható forrásból származnak [1].

Diplomamunkámban a természetes antioxidánsok csoportjába sorolható szőlőtörköly kivonatok hatását vizsgálom. Kutatásom során arra keresek választ, hogy a szőlőtörköly kivonatok olajtartalma hogyan befolyásolja a stabilizáló képességet Phillips típusú, nagysűrűségű polietilén (HDPE) hatszori extrúzióját követően. A mintákat Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR), színvizsgálat, folyásindex mérés (MFI) és oxidációs indukciós idő (OIT) segítségével hasonlítom össze.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. HDPE jellemzői, felhasználása

A nagysűrűségű polietilén (HDPE) főként elágazásmentes, illetve kevés, szabályozott, rövidláncú elágazást tartalmazó molekulákból épül fel, hibahely elvétele fordul elő benne. Szabályos szerkezetének köszönhetően nagy kristályossági fok érhető el, így a többi polietilén típushoz képest viszonylag nagy sűrűség jellemzi. Legfontosabb paramétereit az 1. táblázat foglalja össze [5].

1. táblázat: HDPE fontosabb paramétereit [5]

Tulajdonság	Érték
Sűrűség (g/cm ³)	0,94 – 0,97
Kristályossági fok sűrűségből meghatározva (%)	62 – 82
Hajlító modulusz (MPa)	1000 – 1550
Rugalmassági modulusz (MPa)	1068 – 1379
Olvadási hőmérséklet (°C)	125 – 132
Shore D keménység (-)	66 – 73

A HDPE-t leggyakrabban extrúzióval, fröccsöntéssel, rotációs öntéssel és fűvási technológiákkal dolgozzák fel. Sík- és fűjt fólia előállítására is előszeretettel alkalmazzák [6]. Nagy kristályossági fokának köszönhetően jó merevséggel és alacsony áteresztő képességgel rendelkezik. Ez a kombináció alkalmassá teszi kis, közepes és nagy folyadéktárolók készítésére: tejes és vegyszeres flakonok, vödrök, vegyszer tároló tartályok. Korrózióállósága miatt gyakori alapanyaga a víz, szennyvíz és földgáz szállító csöveknek. Jó húzószilárdsága ideálissá teszi rövid időtartamú teherbírásra bevásárló szatyrok és szemeteszsákok formájában. Egyéb alkalmazási területei a teljesség igénye nélkül: ételhordók, játékok, raklapok és ládák [5].

3.2. Polietilén degradációja

3.2.1. Degradációt befolyásoló tényezők

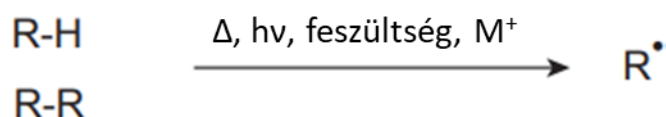
A polimerek degradációja számos tényezőtől függ, többek között a polimer kémiai szerkezetétől, morfológiájától, molekulatömegétől. Emellett a feldolgozási paraméterek és a használata során fellépő hatások is befolyásolják a degradáció lefutását és mértékét [1]. A

polietilén (PE) tipikus feldolgozási tartománya 180 – 280 °C között van. A magas hőmérséklet mellett a polimert nagy mechanikai nyírás is éri az extruderben. Zárt térben – mint például a hengeren belül – elegendő oxigén van oldva a polimerben, hogy termooxidatív degradáció következzen be [7].

Nem szabad megfeledkezni arról sem, hogy a polimer szintézise során alkalmazott katalizátor maradványai is jelen lehetnek a rendszerben és idő előtti oxidációhoz vezethetnek. Továbbá nagyon nehéz megakadályozni, hogy ne keletkezzenek telítetlen vegyületek a polimer előállítása során. Habár ezek a specieszek csak kis koncentrációban vannak jelen, hatásuk jelentős lehet. A polimerláncok elágazottsága is egy, a degradációt befolyásoló faktor: az elágazott polimerek könnyebben oxidálódnak, mint a lineárisak a labilis terciér hidrogén atomok miatt. A különböző polimerizációs utak eltérő minőségű és mennyiségű telítetlen termékek – vinil, transzvinilén és vinilidén vegyületek – keletkezéséhez vezetnek, amelyek beavatkoznak a primer reakcióutakba [7].

3.2.2. HDPE autooxidációja

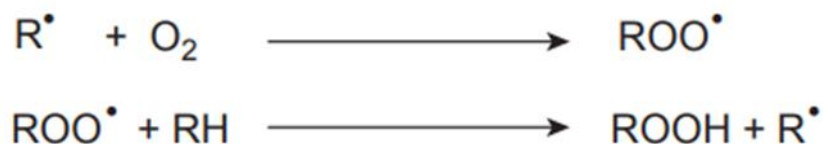
Iniciálás



1. ábra: Iniciálás [8]

Az iniciálási lépésben a szén-hidrogén kötés felbomlik, és alkil, valamint hidrogén gyök keletkezik [9], a folyamatot az 1. ábra szemlélteti. A hő, a fény, a mechanikai feszültség és az átmeneti fém szennyeződések hatással vannak a makroalkil gyökök képződésére [8].

Láncnövekedés

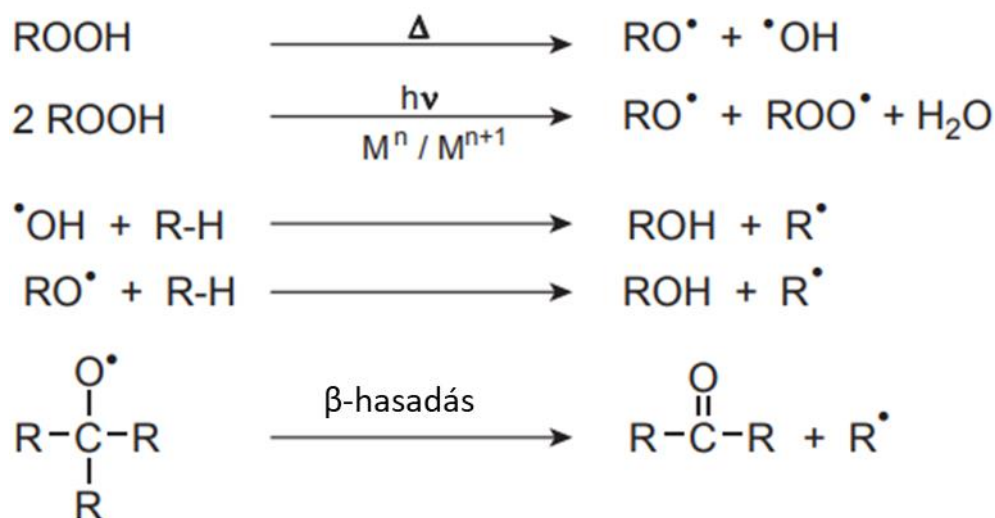


2. ábra: Peroxi gyök keletkezése és reakciója [8]

A láncnövekedési lépésekben a polimer gyök gyorsan elreagál a molekuláris oxigénnel – amely kettős gyök – és peroxi gyök jön létre (2. ábra, felső egyenlet). A peroxi gyök képes a

polimerláncból elvenni egy hidrogén gyököt, így hidroperoxid és valamilyen polimer gyök keletkezik (2. ábra, alsó egyenlet). Ez a lépés a C-H kötés felhasításával jár, így nagyobb aktiválási energiát igényel, mint a makrogyök oxigénnel történő reakciója. A lépés sebessége függ a C-H kötés disszociációs energiájától (allil<benzil<tercier<szekunder<primer) és a keletkező makroalkil gyök stabilitásától [8].

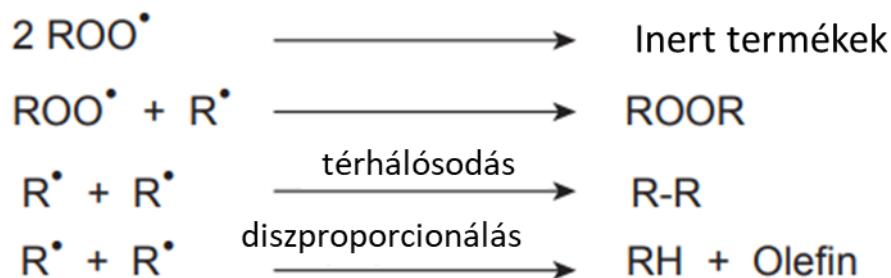
Láncelágazás



3. ábra: Láncelágazási reakciók [8]

A makro hidroperoxidok hő, fény vagy fém katalizátor maradvány jelenlétében homolitikusan hasadnak, alkoxil és hidroxil makrogyököket eredményezve. Mindkettő képes hidrogént elvonni a polimer molekuláktól, amely újabb makrogyökök képződésével tartja fenn a láncreakciót. Az alkoxil gyökök további reakciókban vehetnek részt, például β -hasadásban [8]. A lehetséges lépések a 3. ábrán láthatóak.

Lánczáródás

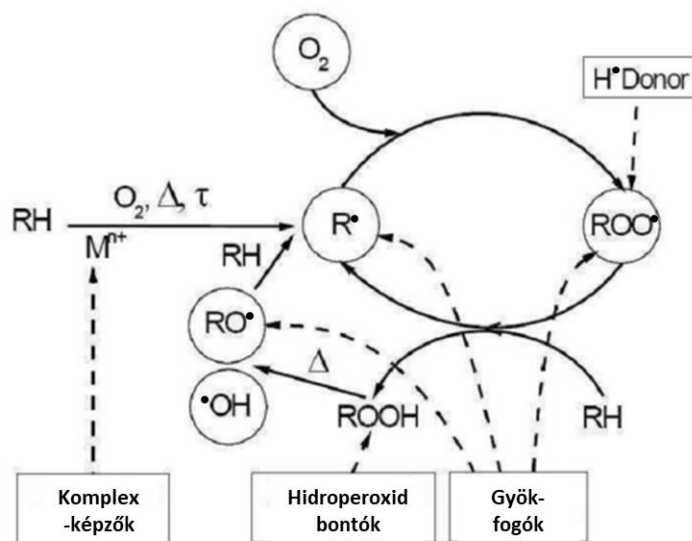


4. ábra: Lehetséges lánczáródási mechanizmusok [8]

A lánczáródás végbemehet rekombinációval vagy diszproporcionálással, ennek módját a polimer szerkezete és a jelenlévő oxigén koncentrációja határozza meg. Oxigéndús környezetben az alkilperoxil gyökök a elsődleges reaktív komponensek, és a lánczáródás főként diperoxidok, alkoholok és karbonil vegyületek keletkezése révén valósul meg. Ezzel szemben oxigén szegény légtérben az alkil gyökök mennyisége nagyobb, és a diszproporcionálás, valamint a térhálósodás lesznek a meghatározó lépések. Emellett egyéb reakciók is végbemehetnek, mint például fragmentáció, vagy kettőskötésre történő addíció [8]. A lánczáródás mechanizmusait a 4. ábra ismerteti.

A Phillips típusú PE-ek minden molekulája láncvégi kettős kötést tartalmaz, amely a feldolgozás során reakcióba lép és hosszúláncú elágazások keletkeznek. Ez a folyásindex csökkenéséhez vezet [10].

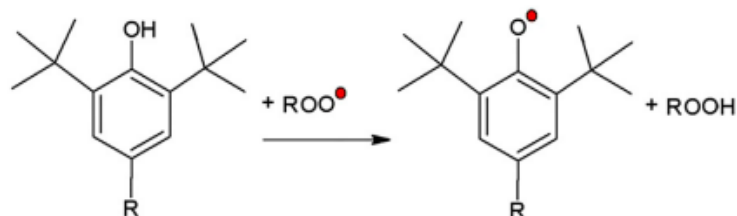
A bemutatott kémiai reakciók a PE molekulatömegének és molekulatömeg eloszlásának megváltozásához vezetnek. A polimer kémiai szerkezetében bekövetkező változások hatására módosulnak a PE reológiai, mechanikai jellemzői és gyakran megjelenése is. Kritikus alkalmazási területeken – nagy nyomású csövek, nagy teljesítményű filmek – ezek a változások nemcsak az anyag feldolgozhatóságát, de a végtermék teljesítményét, élettartamát is csökkentik. Az 5. ábra szemlélteti az autooxidáció ciklikus jellegét, illetve az antioxidánsok beavatkozását a folyamatba. Ha már megtörtént a gyökképződés és van jelen oxigén a rendszerben, egyre több és több gyök és köztitermék, végül degradált polimer keletkezik. Ha a körfolyamat elindul, nem áll le, hacsak nincs egy nagyon hatékony antioxidáns, amely befogja a gyököket, lelassítva, sőt ideális esetben leállítva az autooxidációs folyamatot [9].



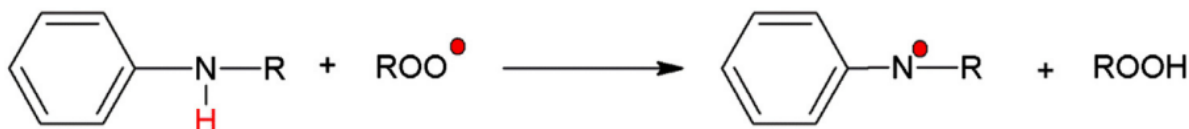
5. ábra: Autooxidációs ciklus [11]

3.3. Az antioxidánsok típusai, kiválasztási szempontok

Az antioxidánsok két fő csoportba sorolhatóak mechanizmusuk szerint. A primer antioxidánsok – fenolok, aminok és fémsók – gyökfogóként működnek és reaktív hidrogénüket a peroxi szabadgyököknek adva akadályozzák meg további szabadgyökök keletkezését (6. és 7. ábra). Ezután az antioxidánsból létrejött szabadgyök elektron delokalizációval stabilizálódik [12].



6. ábra: Gátolt fenol reakciója peroxi gyökkel [13]



7. ábra: Szekunder aromás amin gyökfogó hatása [13]

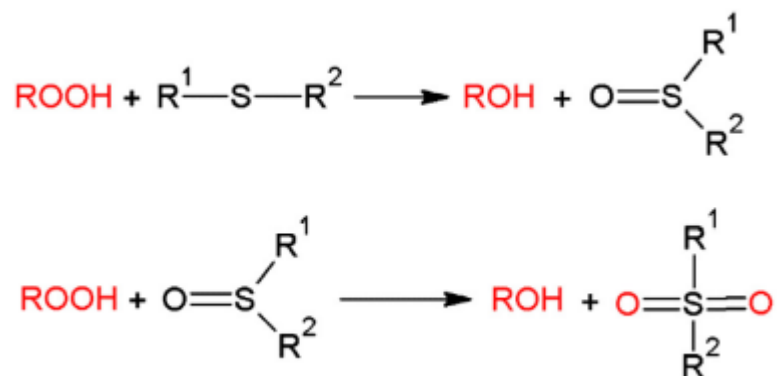
A szekunder antioxidánsok – organofoszfátok és tioészterek – az alkoxi és hidroxil gyökök számának növekedését gátolják a hidroperoxidok nem reaktív termékekké történő bontásával [12]. A leggyakrabban alkalmazott szekunder antioxidánsok közé tartoznak a háromértékű foszforvegyületek, amelyek a 8. ábrán bemutatott séma szerint bontják le a hidroperoxid vegyületeket. A komponensek egy része érzékeny a víztartalomra és hidrolizálhat, ezért savmegkötő hozzáadására van szükség. A hidrolízis rezisztens antioxidánsok kifejlesztésével azonban alkalmazásuk háttérbe szorult [13].



8. ábra: Szerves foszforvegyületek hidroperoxid bontó hatása [13]

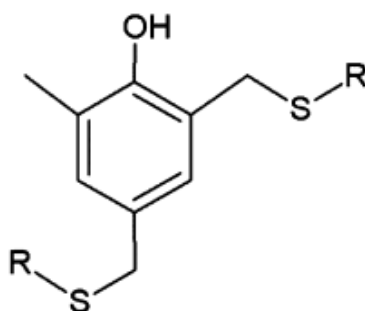
A kén tartalmú antioxidánsok közül a tioészterek és a 3,3'-tiodipropionsav észterek a legfontosabbak (9. ábra), amelyek együttes alkalmazása szinergikus hatást fejt ki. A hidroperoxiddal kölcsönhatva azokat alkohollá redukálják, miközben oxidált kénvegyületek (szulfonsav, szulfénsav) keletkeznek belőlük. Habár nem javítják a polimerek ömledékstabilitását a feldolgozás során, hosszútávú termikus öregedéssel szemben jól

alkalmazhatóak. Többnyire gátolt fenolvegyületekkel kombinálva használják őket. A kereskedelmi forgalomban kapható komponensek általában laurinsav vagy sztearinsav alapúak [13].



9. ábra: Kéntartalmú hidroperoxid bontók hatásmechanizmusa [13]

Az antioxidánsok új generációját a többfunkciós stabilizátorok képviselik. Speciális molekulaszervezetüknek köszönhetően a primer és szekunder antioxidánsokra jellemző funkciós csoportokkal egyaránt rendelkeznek (10. ábra), így nincs szükség kostabilizátor alkalmazására. Ez nemcsak a kompaundálást, de a stabilizátor tárolását, kezelését és alkalmazását is megkönnyíti [13].



10. ábra: Multifunkcionális antioxidáns szerkezete [13]

Az antioxidánsok esetén, mint bármely más adalék kiválasztásánál, kompromisszumot kell kötni a hatékonyság és az ár között. Fontos szempont, hogy a polimert milyen paraméterek mellett dolgozzák fel, illetve a termék alkalmazása során milyen hőmérsékletet kell elviselnie. Eszerint megkülönböztetnek ömledék stabilitást, illetve hosszútávú hőstabilitást nyújtó antioxidánsokat. Szigorúbbak az előírások, ha a polimer élelmiszerrel érintkezik, illetve

kozmetikai termékek esetén, ahol nem megengedett az elszíneződés vagy a kellemetlen szagok. Egy másik kulcskérdés a polimer típusa (homopolimer vagy kopolimer), illetve kémiai szerkezete, de a belőle készülő végtermék tulajdonságait is figyelembe kell venni (film, lemez, fröccsöntött vagy rotációs öntéssel készült darabok). Az antioxidánsok egymással, valamint más adalékokkal történő kölcsönhatása sem hanyagolható el. Ha két adalékanyag teljesítménye jobb, mint a kettő összege, akkor szinergensek, míg, ha az egyik csökkenti a másik hatékonyságát, akkor antagonisták. Az adalék kiszterelése (folyadék, por, előre bekevert koncentrátum) és ennek költséghatékonysága a polimer feldolgozása során is befolyásolja a döntést. Manapság a potenciális környezeti és egészségügyi kockázatok is meghatározóak [14].

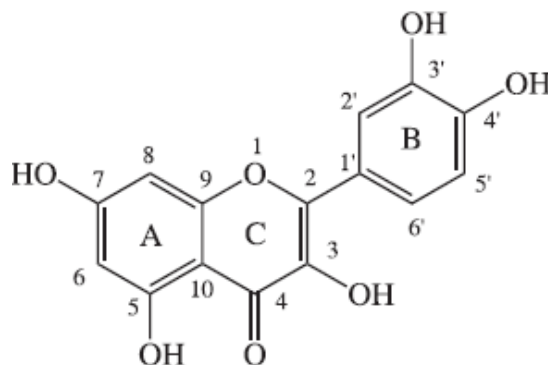
3.4. Természetes antioxidánsok

A természetes antioxidánsok általában zöldségekben és gyümölcsökben találhatóak polifenol vegyületek formájában, és hatásuk megegyezik szintetikus alternatíváikkal. Alkalmazásuk még inkább fenntartható, ha az antioxidánsokat mezőgazdasági vagy élelmiszeripari hulladékból nyerik ki a Cirkuláris Biogazdaság koncepciójának megfelelően. A citrusfélék és a szőlő sokféle fenolos vegyületet tartalmaz a leveleiben, a héjában, a gyümölcshúsban és a magokban [12], ezért ígéretes alapanyagnak bizonyul antioxidánsok kinyerésére. A következő alfejezetekben néhány természetes stabilizátor jellemzőit, és a velük kapcsolatos kutatási eredményeket mutatom be.

3.4.1. Kvercetin

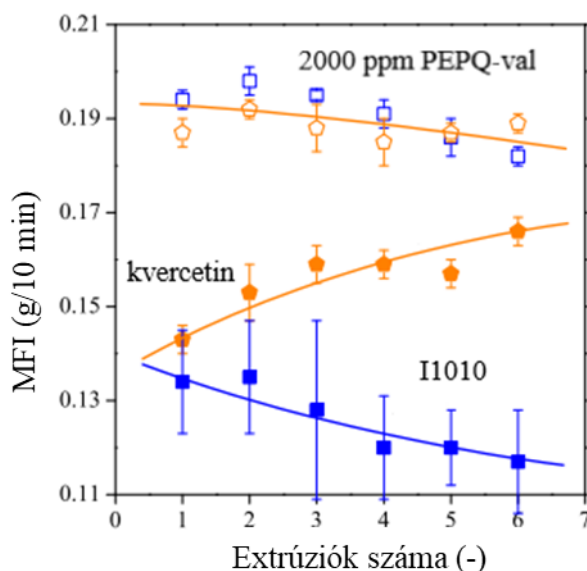
A kvercetin (11. ábra) egy flavonoid típusú antioxidáns, amelyet hatékonyan alkalmaztak polietilén stabilizálásra a polimer feldolgozási körülményei mellett. Hátránya, hogy magas az olvadási hőmérséklete, amely homogenizálási problémákat okoz, illetve rossz az oldhatósága a polimerben már kis koncentráció esetén is. További kihívás, hogy sárgára színezi a felhasználásával készült terméket [15]. Tátraaljai [10] és munkatársai a kvercetin és az Irganox 1010 (I1010) stabilizáló hatását hasonlították össze PEPQ foszfonit szekunder antioxidáns mellett Phillips típusú HDPE mintákon. PEPQ-ból minden esetben 2000 ppm-et alkalmaztak, míg a kvercetin tartalom 5, 10, 15, 20, 50, 100, 250, 500 és 1000 ppm volt. Referenciaként egy adalékmentes, valamint egy csak 2000 ppm PEPQ tartalmú összetételt is vizsgáltak. A kvercetint 200 ml acetonban oldották, majd a polimer port és az adalékokat gyorskeverőben homogenizálták. Az aceton leszárlása után 6 egymást követő extrúziót hajtottak végre, és minden lépés után félretettek egy kevés anyagot a műszeres analízishez. A mintákat MFI, OIT, DSC, színvizsgálat és FTIR módszerekkel hasonlították össze. Megállapították, hogy a

kvercetin sokkal hatékonyabb, mint az I1010 ipari primer antioxidáns, amely feltehetően az aktív hidroxil csoportok eltérő számával és a stabilizálási mechanizmussal magyarázható. Továbbá a szekunder antioxidánssal kölcsönhatva javult a kvercetin eloszlása és ezáltal hatása is.



11. ábra: Kvercetin molekulaszervezete [10]

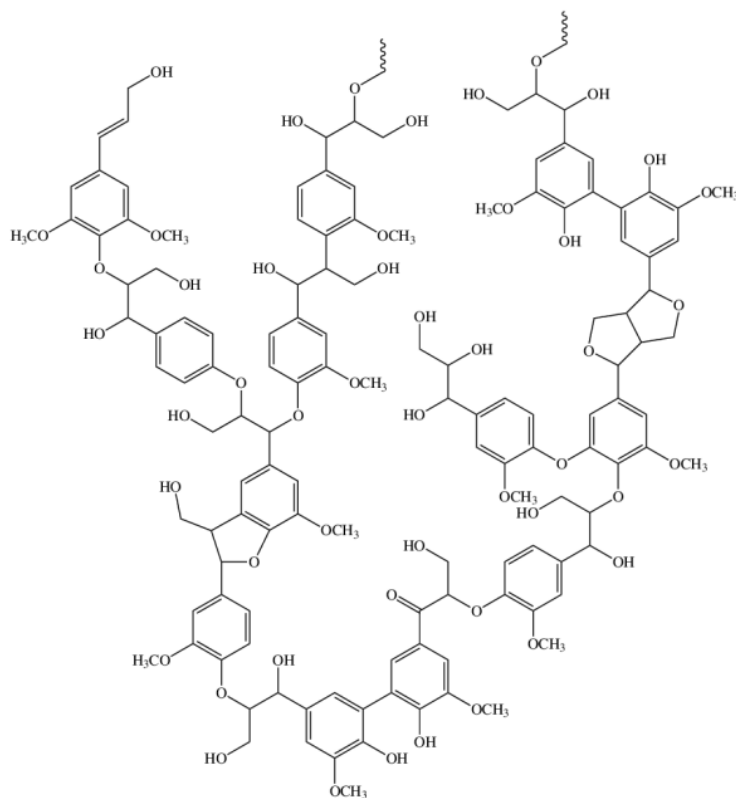
A 12. ábra az MFI értékeket prezentálja az extrúziók számának függvényében. A csak kvercetint tartalmazó minta esetén egy érdekes jelenség figyelhető meg: a feldolgozási lépések számával javul a rendszer stabilitása. Epacher és társai [16] korábban beszámoltak már javuló stabilitásról, amely az extrúziós lépések során javuló homogenitással, illetve a stabilizátor rossz oldhatóságával és a felhasznált molekulák utánpótlásával magyarázható.



12. ábra: Kvercetin, I1010 és PEPQ tartalmú összetételek folyásindexe az extrúziók számának függvényében [10]

3.4.2. Fenolos polimerek: lignin

A lignin egy térhálós polifenol [17], amely a fűfélék, puha és kemény fák sejtfalának egyik fő komponense [18]. Ismétlődő egységei a monolignolok, amelyek lehetnek para-kumaril alkoholok, koniferil alkoholok és szinapil alkoholok, változatos kovalens kötéssel kapcsolódnak egymáshoz, és arányuk meghatározza a lignin tulajdonságait [18], [19]. Kémiai szerkezetét a 13. ábra szemlélteti. A jelenlévő fenolos hidroxil csoportoknak köszönhetően a lignin gyökfogó, kelátképző és stabilizáló hatással rendelkezik [20]. Kosikava és társai [21] polipropilén (PP) és PE stabilizálására alkalmazták, és megállapították, hogy a feldolgozás során hatékonyan gátolta az oxidációt, de ultraibolya sugárzás hatására degradatív folyamatokat indított 10 m/m% felett alkalmazva. Levon és társai [22] termooxidatív stabilizáló hatást tapasztaltak amikor PE-hez lignoszulfonátot adtak. Gregorová és társai [23] hasonló következtetéseket vontak le, amikor eredeti és reciklált PP-hez adtak lignint, továbbá megfigyelték, hogy a lignin és az I1010 ipari antioxidáns szinergisták.

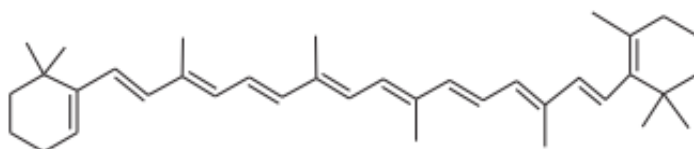


13. ábra: Lignin kémiai szerkezete [24]

3.4.3. Karotinoidok

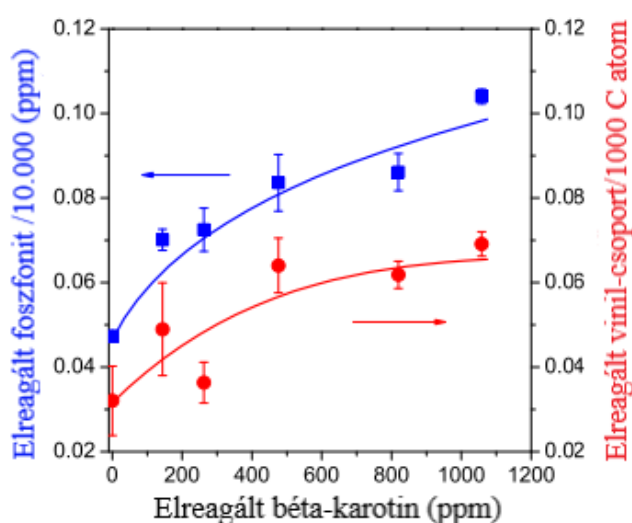
A β -karotin a karotinoidok közé tartozó, antioxidáns aktivitással rendelkező vegyület. Erőteljes vöröses-sárga színű pigment, amely számos zöldségben és gyümölcsben megtalálható, például

a sárgarépában, a sütőtökben és az édesburgonyában [25]. Kémiai szerkezetét tekintve (14. ábra) apoláris, 11 telítetlenséget tartalmaz, utóbbinak köszönhető élénk színe. Olvadása 180 °C felett bekövetkező irreverzibilis folyamat, ám a pontos olvadáspont nem ismert [26]. A molekuláris oxigénnel reagálva oxidálódik egy autokatalitikus, szabadgyökök képződésével járó folyamat során, termékként epoxi-karotinoidok, apokarotinal és oligomer/polimer jellegű vegyületek keletkeznek [27].



14. ábra: β -karotin molekulaszerkezete [25]

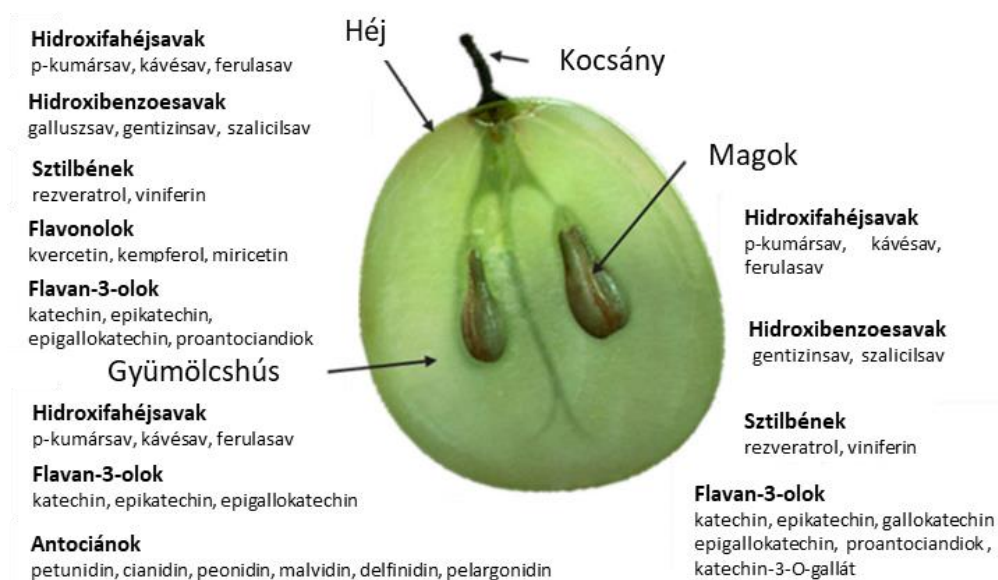
Tátárajai és társai [25] a β -karotin hatását tanulmányozták α -tokoferollal és foszfonittal stabilizált polietilénre. A β -karotin mennyisége 0-2000 ppm között változott. Rájöttek, hogy a vegyület meggátolja a polietilén oxidációját, és nem növeli a lánchosszabbító reakciókat feldolgozás során, ám több vinil csoport és foszfonit molekula reagál el (15. ábra). A β -karotin nem befolyásolta a primer és szekunder antioxidáns hatását, hátránya azonban, hogy már kis koncentráció esetén is jelentősen elszínezte a mintákat. A polimer színét a karotin reakciója során keletkező termékek határozták meg: sötétben élénk narancssárga színű, ám fény hatására hamar kifakul. Indikátorként való viselkedése miatt potenciális alapanyag lehet funkcionális csomagolások előállítására.



15. ábra: Elreagált foszfonit és vinil-csoport mennyisége a β -karotin tartalom függvényében

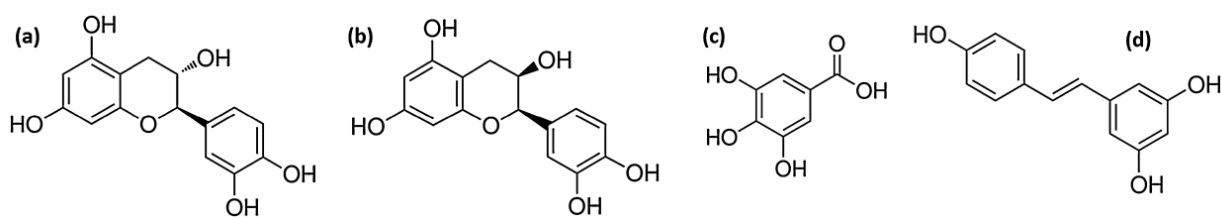
3.4.4. Szőlő kivonatok

Magyarországon mintegy 450.000 tonna szőlőt dolgoznak fel, amely 20.000-40.000 tonna mellékterméket eredményez. A szőlőben található fenol vegyületek antioxidáns, gyulladáscsökkentő és antibakteriális hatása mára már ismert. A fenoltartalmat azonban sokféle hatás befolyásolja: a szőlő típusa, a szemek érettsége, a talaj minősége és a szőlőművelési eljárások. A szőlőszemekben belül sem egyenletes a fenoltartalmú komponensek eloszlása. A szabad fenolvegyületek mintegy 64 %-a található meg a magokban, 30 %-a héjban és 6 %-a gyümölcshúsban [28]. Elsősorban fenolsavak, flavonoidok, transz-rezveratrol, antocianinok és ezek glükozidjai találhatóak meg a borkészítés során keletkező melléktermékekben [29]. A szőlőszemen belül a polifenol komponensek megoszlását a 16. ábra szemlélteti [30].



16. ábra: Polifenol komponensek előfordulása a szőlőszemen belül [30]

Marqués [31] és társai szuperkritikus antiszolvens extrakcióval nyertek ki polifenol komponenseket szőlőmagból. A szőlőmagot először zsírtalanították, majd etanollal extrahálták. 1 kg nyersanyagból 151 mg galluszsavat, 49 mg katechint, 53 mg epikatechint és 667 mg rezveratrolt sikerült extrahálniuk (17. ábra), amelyek mennyiségét diódasoros detektorral felszerelt folyadékkromatográfiával határozták meg. A kinyert minták összes polifenol tartalma szintén magas volt: 15,6 és 22,56 g galluszsav ekvivalens / kg szőlőmag.



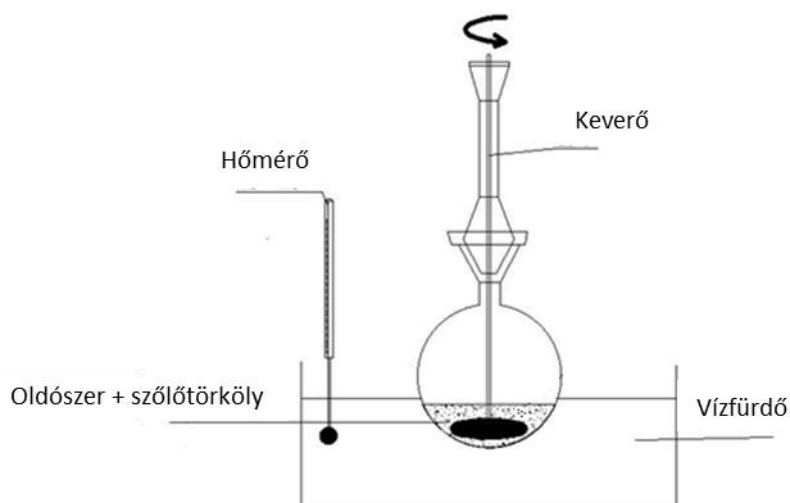
17. ábra: catechin (a), epikatechin (b), rezveratrol (c) és galluszsav (d) molekulaszervezete [31]

Marchante és munkatársai [32] 45 °C-on végzett hőkezeléssel igyekeztek konzerválni a borkészítésből származó melléktermékekben található antioxidáns komponenseket. A hőkezelt, illetve referencia mintákból ezután ultrahangos extrakcióval, etanolban nyerték ki a kivonatot. A szárítás jelentősen csökkentette az összes polifenol tartalmat, illetve a flavan-3-ol, flavonol és sztilbén koncentrációt, amely gyengébb antioxidáns hatást eredményezett.

Cerruti és társai [33], [34] borászati melléktermékekből származó kivonatok stabilizáló hatását vizsgálták kivonatok és szőlőmag porok formájában polipropilén mintákon. A szőlőkivonatokat Cabernet törkölyből nyerték ki hidroalkoholos extrakció révén, 70:30 V/V% etanol/víz eleggyel. A kivonat 5000 ppm koncentrációban hasonló hatást fejtett ki, mint az ipari antioxidánsok 1000 ppm-nél, de a minták homogenitása nem volt megfelelő. Biopolimerek, például poli(3-hidroxi-butirát) (PHB) stabilizálhatóságát is vizsgálták szőlő kivonatokkal [35]. Nanni és társai [36] három féle szőlő alapú szilárd hulladék (héj, magok és szárak) stabilizáló képességét vizsgálták polipropilénben. A szilárd hulladékot 6 m/m%-ban adták a polimerhez, és tapasztalatuk szerint a szőlő stabilizátor növelte az oxidációs indukciós időt és nem befolyásolta a polimer mechanikai tulajdonságait. Azonban a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek rámutattak, hogy az adalék 200-400 µm-es szemcséket tartalmaz, amely problémát jelent a feldolgozás és a felhasználás során. További kísérleteket végeztek, amelyben porok és extraktumok hatását hasonlították össze, és igazolták, hogy mindkettő biztosít védelmet a termikus és hosszútávú UV degradációval szemben PP-ben. Leghatékonyabbnak a szőlőmag kivonatok bizonyultak mivel a termikus, reológiai és mechanikai tulajdonságok ebben az esetben változtak legkevésbé [37]. A kutatócsoport poli(butilén-szukcinát) (PBS) stabilizálását is vizsgálta szőlőtörköly és szőlőmag kivonatokkal, utóbbiak az ipari I1010-hez hasonló hatékonyságot mutattak [38].

Rakhmetbayeva [39] szakdolgozatában a különféle extrakciós módszerek segítségével kinyert szőlőhéj kivonatok stabilizáló képességét vizsgálta nagysűrűségű polietilénben. Zsírtalanított szőlőhéjből indult ki, amelyet ezután Soxhlet, kevertetési és ultrahanggal segített extrakcióval

kezelt 96 % etanolban (18. és 19. ábrák). A kevertetési extrakció során a szőlő és az oldószer közvetlenül érintkezik meghatározott hőmérsékleten (40 °C).



18. ábra: Kevertetési extrakció elrendezése

Az ultrahang javítja az extrakció hatékonyságát: hatására a sejtfal mátrixa felbomlik, amely növeli az extraktumban a fenolos vegyületek és alkaloidok mennyiségét [40]. A háromféle módszer közül a Soxhlet extrakció esetén volt a legnagyobb a kihozatal, de sok időt és energiát igényel. A kivonatok közepes hatásos koncentrációja (IC_{50}) hasonló volt, 17,56 - 18,01 $\mu\text{g/ml}$ között változott, amely erős antioxidáns aktivitásra utal. Az összes polifenol tartalom a kevertetési és a Soxhlet extrakció esetén 16 % körüli volt, míg az ultrahangosnál 11,5 %. A vizsgálatok alapján mindegyik extraktum hatásosan gátolta az MFI és vinil csoportok csökkenését, de az OIT értékek alacsonyak voltak (körülbelül 10 perc). A különféle eljárásokkal kinyert kivonatok stabilizáló hatása között nem volt lényeges különbség, még az alacsonyabb polifenol tartalmú ultrahangos extrakciónál sem.



19. ábra: Ultrahanggal segített extrakció mérési elrendezése

4. Szakirodalom összefoglalása és célkitűzés

A polimerek feldolgozása, és újrafeldolgozása során kulcsfontosságú a megfelelő stabilizátor rendszer alkalmazása. Oxigén hatására autooxidációs folyamat indul el, amely gyökös köztitermékek keletkezésével jár. A polietilén esetén ez megnyilvánulhat lánctördelődés, vagy hosszúláncú elágazások képződésében is. Az általunk vizsgált Phillips típusú polimerre az utóbbi jellemző. Ha elindul az oxidációs ciklus nem áll le, ha csak nincs jelen a rendszerben gyökfogó (primer antioxidáns) és hidroxid bontó (szekunder antioxidáns) [9].

A szintetikus fenol vegyületek hatékonyak, de az emberi egészségre potenciálisan veszélyt jelenthetnek [3], [4]. Emiatt intenzíven kutatják a természetes eredetű alternatívákat. Ide tartoznak a kvercetin, a karotinoidok, illetve a polifenol vegyületek. Utóbbiak a szőlőben is megtalálhatóak többek között rezveratrol, flavonolok, flavan-3-ol, galluszsav és katechinek formájában [29], [31]. Nemcsak a szőlő húsa, de héja és magja is gazdag az antioxidáns hatású vegyületekben, amelyeket a szőlő zsírtalanításával, majd extrakciójával nyernek ki. Az extrahálószer sokféle lehet, de elsősorban etanolt alkalmaznak. Az extrakciós eljárások megfelelően beállított paraméterek mellett nem befolyásolják jelentősen a kinyert kivonat antioxidáns tartalmát [39], a szőlő fajtája és a termesztés körülményei annál inkább [28].

Kutatásom során szőlőtörköly kivonat stabilizáló hatását vizsgálom nagysűrűségű polietilén többszöri extrúzióját követően. A szakirodalomban nem találtam olyan kutatómunkát, amely a zsírtalanított, illetve az olajos szőlőtörköly minta antioxidáns aktivitását hasonlítja össze, így diplomadolgozatomban elsősorban erre keresek választ. Emellett a zsírtalanítás során kapott olaj primer antioxidánsként való alkalmazhatóságát is elemzem. Kutatásom célja az volt, hogy megállapítsam, hogy az olajtartalom kedvezően vagy kedvezőtlenül befolyásolja-e az antioxidánsok stabilizáló-képességét. Az olajtartalom javítja-e az adalék diszpergálhatóságát a PE mátrixban, csökkenti-e a másodlagos kölcsönhatásokat a természetes antioxidáns-keverék vegyületei között.

5. Kísérletek

Az alábbi fejezetben a vizsgálatok során alkalmazott anyagok (polietilén, szőlőtörköly kivonatok és olaj, ipari primer és szekunder antioxidáns), az elkészített összetételek és a mintakészítés lépései kerülnek bemutatásra.

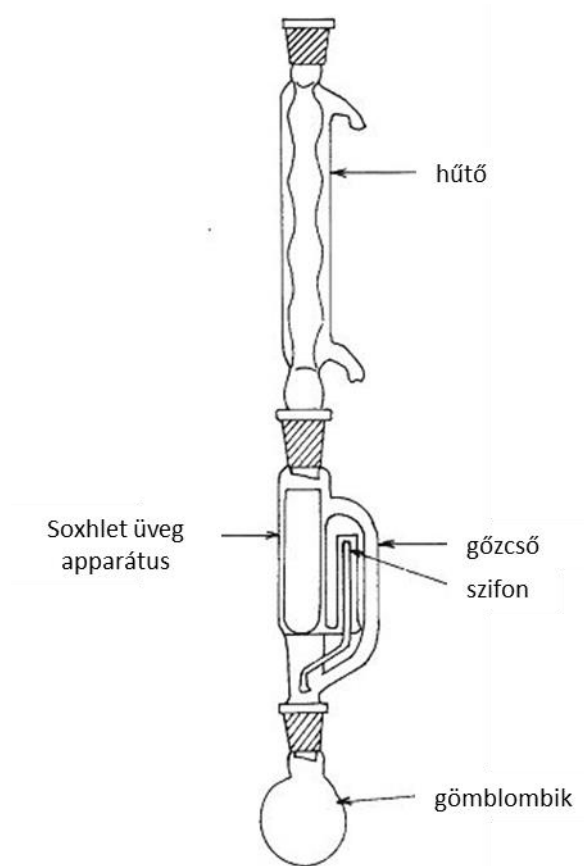
5.1. Felhasznált anyagok

5.1.1. Polimer

A kísérletekhez TIPELIN FS 471 HDPE port használtam, amelyet a MOL Petrolkémiai Zrt. forgalmaz. A polimer előállítása Phillips technológiával, folyamatos szuszpenziós polimerizációval történik, kis nyomású katalitikus eljárással. Az alapanyagot extrúzióra és fóliagyártásra javasolják [41].

5.1.2. Szőlőtörköly kivonatok

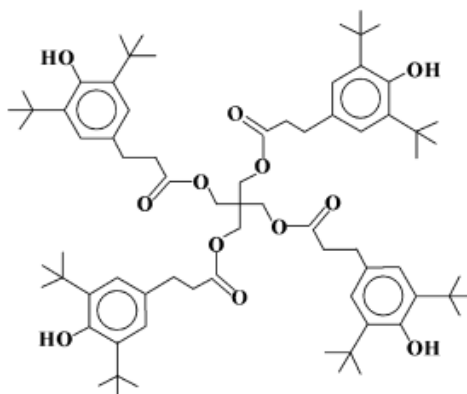
A szőlőtörköly kivonatok Dr. Vági Erika csoportja készítette a BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszéken. A porrá őrölt Bodrogkeresztúri és hárslevelű-furmint szamorodni szőlőtörköly (szár, héj, mag) egy részét pentánnal zsírtalanították Soxhlet extraktorban, a pentán a forráspontján kondenzál. Ezt követően a pentánt rotációs bepárlón eltávolították, a végtermék sárgás-zöldes olaj volt, kihozatala 6,61 % volt. A zsírtalanított törkölyt tovább extrahálták Soxhlet extraktorban (20. ábra), 96 % etanolban kimerülésig. Az etanolos oldat rotációs desztillációval végzett bepárlásával jutottak az olajmentes kivonathoz, amelynek hozama 25,8 % volt. Az olajos kivonat esetén a zsírtalanítási lépés kimaradt, a szőlőtörköly port közvetlenül extrahálták 96 % etanolban, a hozam 39 % volt. A szőlőtörköly kivonatokhoz közepes hatásos koncentráció (IC_{50}) és összes polifenol-tartalom mérés (Σ polifenol) eredményeket is mellékeltek.



20. ábra: Soxhlet extraktor elrendezése [39]

5.1.3. Irganox 1010 ipari antioxidáns

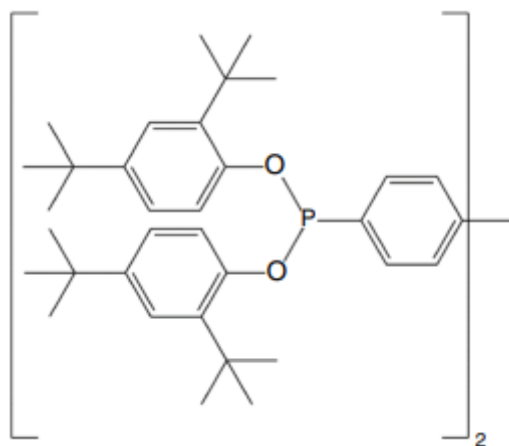
Referenciaként a BASF által gyártott primer antioxidánst, az Irganox1010-et (I1010): tetrakis[metilén-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-fenil-propionát)]-metánt is alkalmaztunk, amely egy nagy molekulatömegű, gátolt fenol típusú antioxidáns. Szerkezetét a 21 ábra szemlélteti.



21. ábra: I1010 molekulaszerkezete [42]

5.1.4. Szekunder antioxidáns

Az adalékmentes minták kivételével minden összetétel esetén alkalmaztam szekunder antioxidánst, amely a Clariant-tól származó Sandostab PEPQ volt. Kémiai szerkezete a 22. ábrán látható. Foszfonit típusú stabilizátor, amely a keletkező hidrogénperoxid lebontásáért felelős.



22. ábra: Sandostab PEPQ molekulaszerkezete [43]

5.2. Receptúrák

Az olajos vagy olajmentes primer antioxidánst 50-100-250-500-1000-2000 ppm-ben tartalmazó minták mellett nem stabilizált (adalékmentes), csak szekunder antioxidánst tartalmazó és a PEPQ mellett 1000 ppm olajat tartalmazó összetételt is vizsgáltam. Az elkészített receptúrákat a 2. táblázat foglalja össze.

2. táblázat: Az előállított minták összetétele

Sorszám	Primer antioxidáns	Szekunder antioxidáns
1	-	-
2	1000 ppm I1010	1000 ppm PEPQ
3	-	1000 ppm PEPQ
4	50 ppm olajos	1000 ppm PEPQ
5	100 ppm olajos	1000 ppm PEPQ
6	250 ppm olajos	1000 ppm PEPQ
7	500 ppm olajos	1000 ppm PEPQ
8	1000 ppm olajos	1000 ppm PEPQ
9	2000 ppm olajos	1000 ppm PEPQ
10	50 ppm olajmentes	1000 ppm PEPQ
11	100 ppm olajmentes	1000 ppm PEPQ
12	250 ppm olajmentes	1000 ppm PEPQ
13	500 ppm olajmentes	1000 ppm PEPQ
14	1000 ppm olajmentes	1000 ppm PEPQ
15	2000 ppm olajmentes	1000 ppm PEPQ
16	1000 ppm olaj	1000 ppm PEPQ

5.3. Mintaelőkészítés

Adott receptúrához 1,5 kg HDPE porból indultam ki, amelyhez hozzákevertem a PEPQ port. A szőlőtörköly kivonatokat abszolút etanolban oldottam fel. A komponenseket 10 percen át, 1000 1/min fordulatszám mellett homogenizáltam Henschel FM/A10 gyorskeverőben, és extrudálás előtt leszáritottam róla az alkoholt 50 °C-on, szárítószekrényben.

5.4. Extrúzió

Az extrúzió Haake EU 10V egységigás laborextruderen történt, 50 1/min fordulatszám mellett. A zónahőmérsékletek az alábbi sorrendben változtak: 180 °C, 220 °C, 260 °C, 260 °C. A zsinórszerszámon átréselt végtelenített szálát vízűtést követően granuláltam. Minden összetételt hatszor extrudáltam át, és a következő extrúziós lépés előtt félretettem 0,15-0,2 kg granulátumot műszeres analízishez. Az első extrúzió során mivel még porral dolgoztam, a beboltozódás elkerülése érdekében rázatót alkalmaztam a garatban. Az elkészült granulátumok képe a 23. ábrán látható.



23. ábra: Referencia mintákról (fent), olajmentes mintákról (balra) és olajos mintákról (jobbra) készült fotók

6. Műszeres analízis

A szőlőtörköly kivonatokat és az extrudált granulátumokat különféle műszeres módszerekkel jellemeztem, a mérések elvi háttérét és a paramétereit az alábbi fejezetben ismertetem.

6.1. Szőlőtörköly kivonatok jellemzése

Az olajos és a zsírtalanított kivonatokon DPPH és polifenol tartalom mérést végeztek a BME Kémiai és Környezeti Folyamatmérnöki Tanszéken.

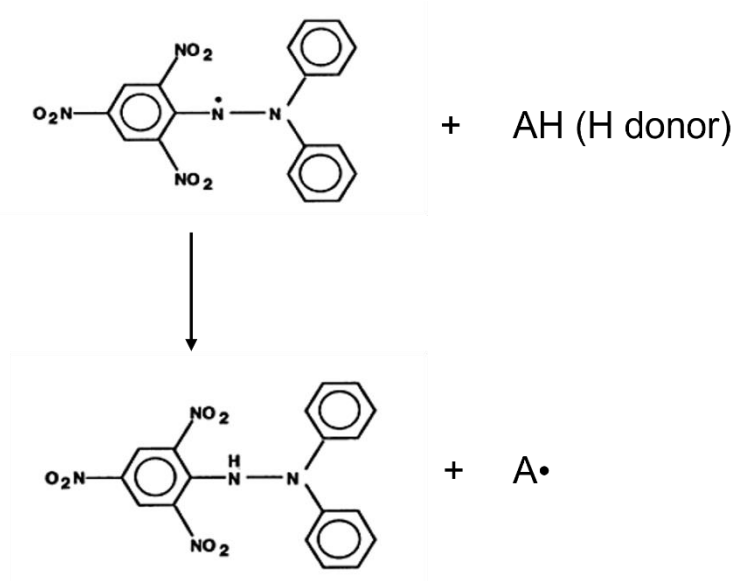
6.1.1. DPPH és polifenol tartalom mérés

DPPH mérés:

A DPPH mérés alapja, hogy a 2,2-difenil-1-pikril-hidrazil (DPPH) molekula egy stabil szabadgyök, amely stabilitását az egész molekulán delokalizálódó elektronnak köszönheti. Élénk lila színe szintén a delokalizációnak tudható be, amelyet 520 nm körül elhelyezkedő abszorpciós sáv jellemez. Ha a DPPH oldatát hidrogéndonor vegyülettel keverjük össze, akkor a gyök redukálódik, és elveszíti ibolya színét, ahogy azt a 24. ábra is szemlélteti [44].

A spektrofotométert 517 nm hullámhosszra állították, a vakpróba tiszta metanol volt. A DPPH oldatot metanolban készítették el, 0,485 mg/ml koncentrációban. Ennek az oldatnak egy részét metanollal hígították egy másik lombikban, hogy elérjék a 0,7-0,9 közötti abszorbanciát. Az extraktummintákat lombikban állították elő, 0,5 mg/ml koncentrációjú metanolos kivonatként. Mindegyik küvettába 2,5 ml hígított DPPH-oldatot pipettáztak, és növekvő térfogatú mintaoldatot (0-500 µl) adtak hozzá. Mindegyik küvetta tartalmát vortex-szel homogenizálták, fóliával lefedték, és 30 percig szobahőmérsékleten sötétben tartották. A küvettákban lévő egyes oldatok abszorbanciáját spektrofotométerrel rögzítették [39]. 3 párhuzamos mérést végeztek.

A DPPH eredményének értelmezésére vezették be az IC_{50} mérőszámot, azaz az effektív koncentrációt. Ez a szubsztrát azon koncentrációját jelenti, amely a DPPH modellgyök aktivitásának (színének) 50%-os csökkenését eredményezi. Minél világosabb az oldat annál erősebb az antioxidáns hatás, illetve minél kisebb IC_{50} értéke, annál nagyobb az aktivitás [39].



24. ábra: A DPPH mérés elvi háttere [44]

Összes polifenol tartalom meghatározása:

Az összes polifenol tartalom meghatározása spektrofotometriai mérésen alapul 760 nm-en, a referencia anyag pirogallol. A polifenolok redukálják a sárga színű Folin-Ciocalteu reagenst bázikus pH-n, így kék színű molibdén- és wolfram-vegyületek keletkeznek. A kék színű termékek kvantitatív analízisével meghatározott érték megegyezik a polifenol koncentrációjával [45].

A minták mérése előtt pirogallol kalibrációt készítettek. A szőlőkivonatok 10 mg-ját 10 ml 96 %-os etanolban oldották, majd ultrahangos fürdőben homogenizálták. A mintaoldatok 800 µl-éhez 4 ml desztillált vizet és 400 µl Folin- Ciocalteu reagenst adtak, illetve nátrium-karbonátot. Vortex-szel homogenizálták az oldatokat, majd 30 percen át állni hagyták őket szobahőmérsékleten. Ezután megmérték az abszorbanciát, a vakminta desztillált víz volt [39].

6.1.2. Termogravimetria (TGA)

A szőlőtörköly kivonatokat nitrogén és oxigén atmoszférában egyaránt vizsgáltam TGA mérések segítségével. A vizsgálat során konstans sebességgel fűtöttem a mintát és a készülék detektálta a tömegcsökkenést a hőmérséklet függvényében, amely információt szolgáltat a szőlőtörköly kivonatok termikus stabilitásáról. A mérési paramétereket a 3. táblázat tartalmazza.

3. táblázat: TGA mérés paramétere

Paraméter	Mennyiség
Közeg	oxigén/nitrogén
Minták tömege	80 – 90 mg
Kezdeti hőntartás időtartama	5 perc
Hőmérséklettartomány	20 – 1000 °C
Fűtési sebesség	20 °C/perc

6.2. Extrudált minták jellemzése

6.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az FTIR méréshez fóliát préseltem a granulátumokból 190 °C-on, 2 perc előmelegítési és 1 perc préselési idő mellett, amelyet 7 perc hűtés követett. Az elkészült mintákról transzmissziós üzemmódban FTIR spektrumot vettem fel. A spektrumok alapján vizsgáltam a vinil, vinilidén és foszfor (III) csoportok mennyiségének változását, amellyel nyomon követhető a degradáció mértéke. A mérési paramétereket a 4. táblázat tartalmazza.

4. táblázat: FTIR mérés paramétere

Paraméter	Mennyiség
Felbontás	2 cm ⁻¹
Háttérpektrumok száma	16
Mintáról készített spektrumok száma	16
Hullámszám tartomány	4000 – 400 cm ⁻¹
Ismétlések száma	5

6.2.2. Színvizsgálat

A granulátumokon színvizsgálatot végeztem, 3 párhuzamos mérést összetételenként. Az optikai L-paraméter (L*), sárgasági index (YI) és fehérségi index (WI) alapján hasonlítottam össze a mintákat, azt vizsgálva, hogy a szőlő extraktumok milyen mértékben színezik el a polimert. A termék színe bizonyos felhasználási területeken (élelmiszeripar, kozmetikai ipar) kulcsfontosságú, így limitálhatja az adalékanyag alkalmazhatóságát. L* a szürke skála,

amelynek értéke 0 (fekete) és 100 (fehér) között változik [46]. A sárgasági index sárgás minták esetén pozitív, míg kékesek estén negatív értéket vesz fel [47].

6.2.3. Folyásindex (MFI)

A folyásindex mérést Dynisco LMI készüléken végeztem. A mérési körülményeket az 5. táblázatban foglaltam össze. Az MFI vizsgálattal jól nyomon követhető a termooxidatív degradáció, hiszen a Phillips típusú HDPE esetén a kialakuló hosszúláncú elágazások növelik az ömledékviszkózitást, amely a folyásindex csökkenésében nyilvánul meg [48].

5. táblázat: Folyásindex mérés paraméterei

Paraméter	Mennyiség
Metódus	MFI
Súly	21,6 kg
Hőmérséklet	190 °C
Előmelegítési idő	90 s
Vágási idő	5 s
Vágások száma	3
Párhuzamos mérések száma	5

6.2.4. Oxidációs indukciós idő (OIT)

Az OIT mérést Setaram 131 Evo differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) készüléken hajtottam végre. A vizsgálat információt szolgáltat arról, hogy a szőlőtörköly kivonatok biztosítanak-e hosszútávú hőstabilitást a polimernek. A mérési paraméterek a 6. táblázatban láthatóak.

6. táblázat: OIT mérés körülményei

Paraméter	Mennyiség
Közeg	oxigén
Gázáram	20 ml/min
Felfűtési sebesség	40 °C/min
Hőn tartás hőmérséklete	200 °C
Párhuzamos mérések száma	3

7. Eredmények értékelése

Az előbbi fejezetben ismertetett vizsgálati módszerekkel mért eredmények grafikus szemléltetése és az összefüggések értékelése olvasható az alábbi fejezetben.

7.1. Szőlőtörköly kivonatok jellemzése

7.1.1. DPPH és polifenol tartalom mérés

Az IC_{50} annál kedvezőbb, minél kisebb az értéke [39]. Megmutatja, hogy a vizsgált antioxidáns milyen hatékonyan reagál el a DPPH modellgyökkel. A Phongpaichit és társai [49] által végzett kutatás alapján 10-50 $\mu\text{g/ml}$ között erős, 50-100 $\mu\text{g/ml}$ között közepes, míg 100 $\mu\text{g/ml}$ felett gyenge antioxidáns hatással rendelkezik egy kivonat. Ez alapján a zsírtalanított minta rendelkezik intenzívebb antioxidáns hatással, de még az olajos is erős aktivitást mutat. Az olaj azonban csak igen gyenge hatással bír (7. táblázat).

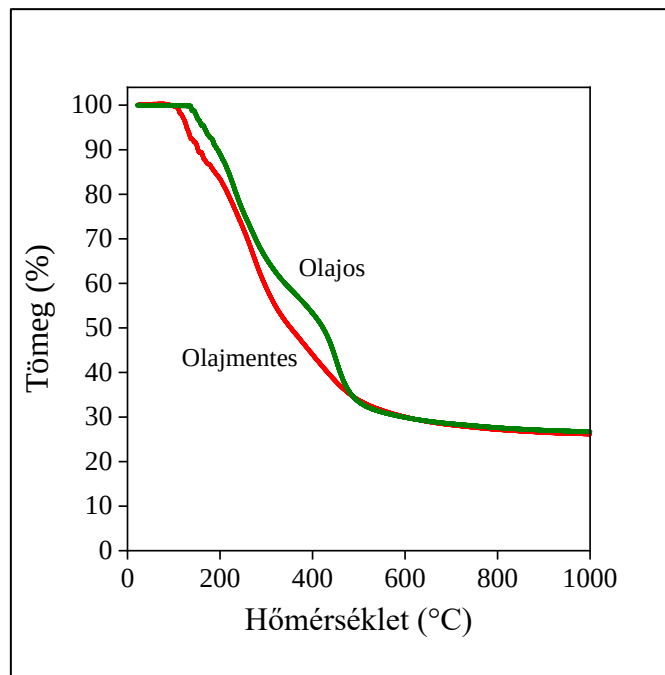
Ezzel szemben az összes polifenol tartalom esetén nincs számottevő különbség a kétféle kivonat között, amely alapján hasonló eredmény várható a stabilizált granulátumok vizsgálatakor. Az olajon végzett mérések megmutatták, hogy polifenol tartalma igen csekély (7. táblázat).

7. táblázat: IC_{50} és összes polifenol tartalom mérés eredményei

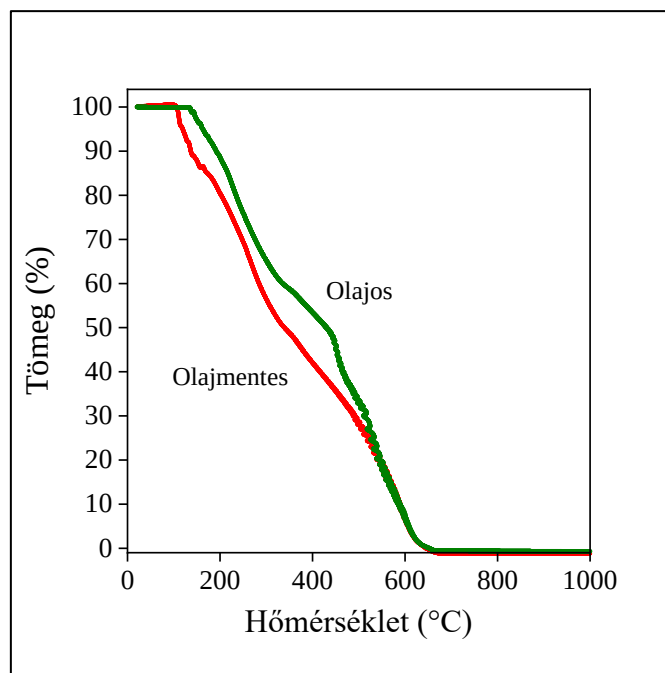
Kivonat	IC_{50} ($\mu\text{g/ml}$)	Σ polifenol (%)
olajos	$35,02 \pm 0,70$	$8,40 \pm 0,06$
zsírtalanított	$29,30 \pm 0,49$	$9,68 \pm 0,16$
olaj	$220,50 \pm 16,77$	$0,67 \pm 0,18$

7.1.2. Termogravimetria értékelése

A termogravimetria görbéket a 25. és 26. ábrák szemléltetik. Az oxigénben mért görbéken 400-600 °C tartományban zajossá válik a diagram, amely a minta kigyulladásához köthető. A görbék lefutása hasonló, nitrogénben 30 % körüli a végleges tömeg, míg oxigénben 600 °C felett csökken a tömeg 0 %-ra. Összehasonlítva a bomlás kezdeti hőmérsékletét mindkét közegben az olajos kivonat volt stabilabb, ez befolyásolhatja a szőlő minták feldolgozás során mutatott hatékonyságát.



25. ábra: Olajmentes (piros) és olajos (zöld) szőlőtörköly kivonat termogravimetria görbéje: nitrogén atmoszférában



26. ábra: Olajmentes (piros) és olajos (zöld) szőlőtörköly kivonat termogravimetria görbéje oxigén atmoszférában

7.2. Extrudált minták jellemzése

7.2.1. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FTIR)

Az infravörös spektrumok kiértékelése során az alábbi összefüggéseket alkalmaztam a vinil, vinilidén és maradék foszfonit mennyiségének meghatározásához [50].

Vinil csoportok számának meghatározása:

$$\frac{\text{Vinil}}{1000\text{C}} = \frac{0,5 \cdot A_{909}}{A_{2018} \cdot \rho} \quad (1)$$

Ahol A_{909} a 909cm^{-1} hullámszámnál mért abszorbanca, A_{2018} a 2018 cm^{-1} hullámszámon mért abszorbanca és ρ a polimer sűrűsége g/cm^3 -ben ($0,9471\text{ g/cm}^3$).

Vinilidén csoportok számának meghatározása:

$$\frac{\text{Vinilidén}}{1000\text{C}} = \frac{0,5654 \cdot A_{888}}{A_{2018} \cdot \rho} \quad (2)$$

Ahol A_{888} a vinilidén csoport elnyelése 888 cm^{-1} hullámszámnál.

Maradék foszfor (III) mennyiségének meghatározása:

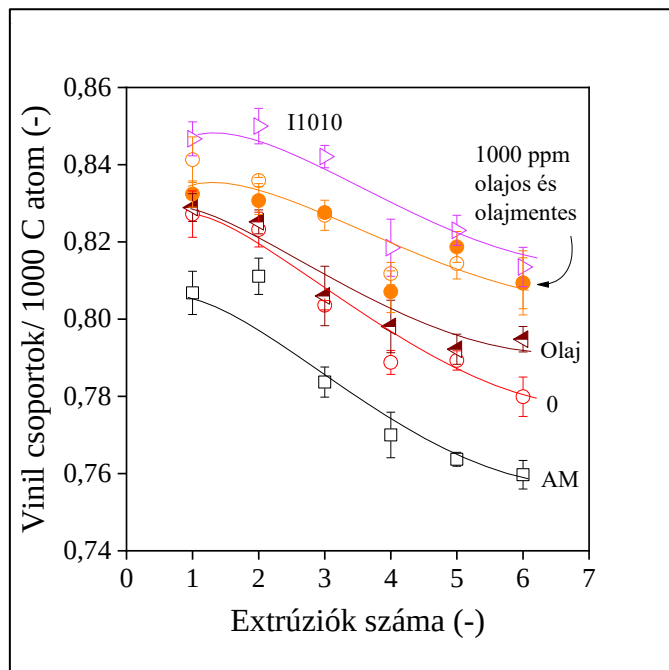
$$C_{P(III)}(\text{ppm}) = \frac{5,21}{\varepsilon} \cdot \frac{A_{P(III)}}{A_{2018} \cdot \rho} \quad (3)$$

Ahol $C_{P(III)}$ a foszfor-stabilizátor koncentrációja ppm-ben, $A_{P(III)}$ a foszfor-stabilizátor P(III)-O-C csoportjának rezgési intenzitása. A PEPQ stabilizátor koncentrációjának számításához meghatározott állandó: $5,21/\varepsilon_{850} = 4955$.

7.2.1.1. Vinil csoportok száma

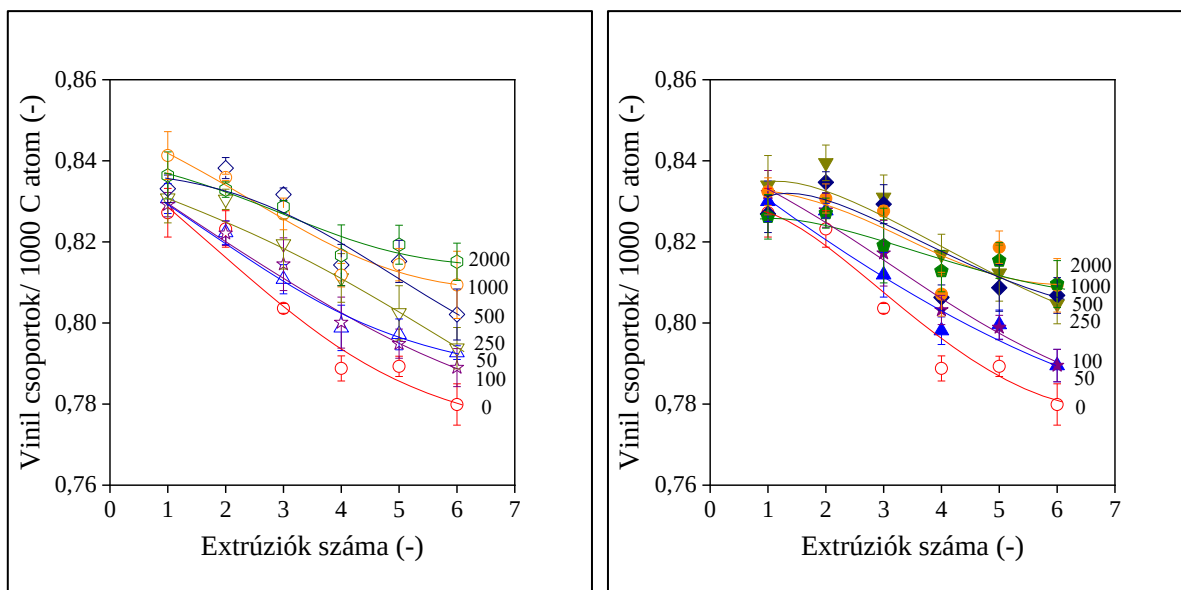
A degradáció nyomon követésének egyik módja a vinil csoportok csökkenésének vizsgálata. A 27. ábrát – amelyen az extrúziók függvényében ábrázoltam az 1000 szén atomra vonatkoztatott vinil csoportok mennyiségét – megfigyelve látható, hogy az 1000 ppm olajos, illetve zsírtalanított minták esetén a vinil csoportok mennyisége hasonló volt az extrúziós ciklusok során. Hatásuk nem volt olyan intenzív, mint az I1010 ipari antioxidánsé, de így is elmondható, hogy hatékonyan gátolták a vinil csoportok számának csökkenését. Az 1000 ppm olajat tartalmazó minta görbéjének lefutása hasonló volt a csak PEPQ-t tartalmazóhoz, amely

megegerősíti a polifenol és DPPH méréseket, miszerint az olaj nem rendelkezik antioxidáns hatással.



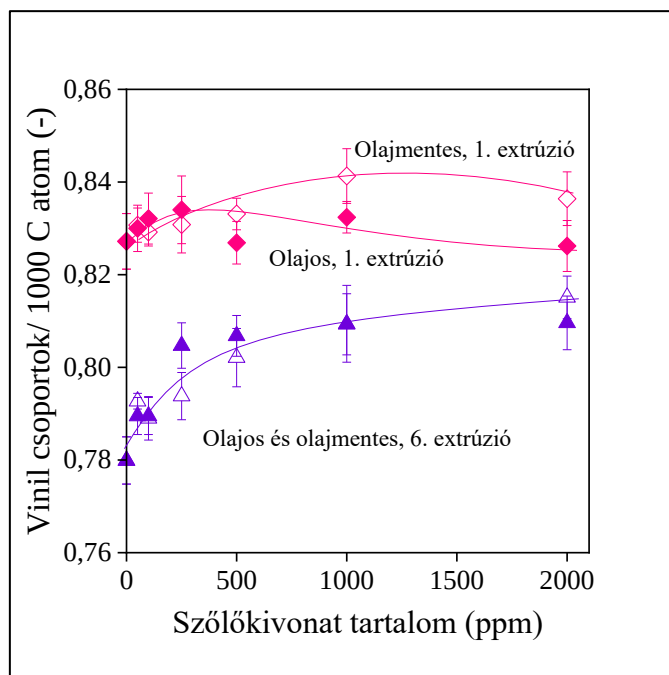
27. ábra: Referencia minták vinil csoport száma 1000 C atomra vonatkoztatva, az extrúziók számának függvényében. Szimbólumok: adalékmentes (□), csak PEPQ (piros ○), 1000 ppm olaj tartalmú (◄), 1000 ppm I1010 (▷), 1000 ppm olajmentes (narancssárga ○) és 1000 ppm olajos (narancssárga ●)

A 28. ábra az olajmentes és olajos szőlőkivonatot, illetve csak PEPQ-t tartalmazó összetételek vinil tartalmát hasonlítja össze. Mindkét esetben növekvő szőlőtörköly tartalommal kisebb mértékben csökkent a vinil csoportok száma a kezdetihez képest, de a különbség nem volt jelentős. Azonos olajos és zsírtalanított stabilizátor tartalom mellett pedig egymáshoz közeli értékeket tapasztaltam.



28. ábra: Olajmentes (balra) és olajos (jobbra) minták vinil csoport tartalma 1000 C atomra vonatkoztatva, az extrúziók számának függvényében. Szimbólumok: csak PEPQ (piros ○), 50 ppm olajmentes (△), 100 ppm olajmentes (☆), 250 ppm olajmentes (▽), 500 ppm olajmentes (◇), 1000 ppm olajmentes (narancssárga ○), 2000 ppm olajmentes (◈): olajos mintáknál ugyanolyan alakú, de teli jelölők

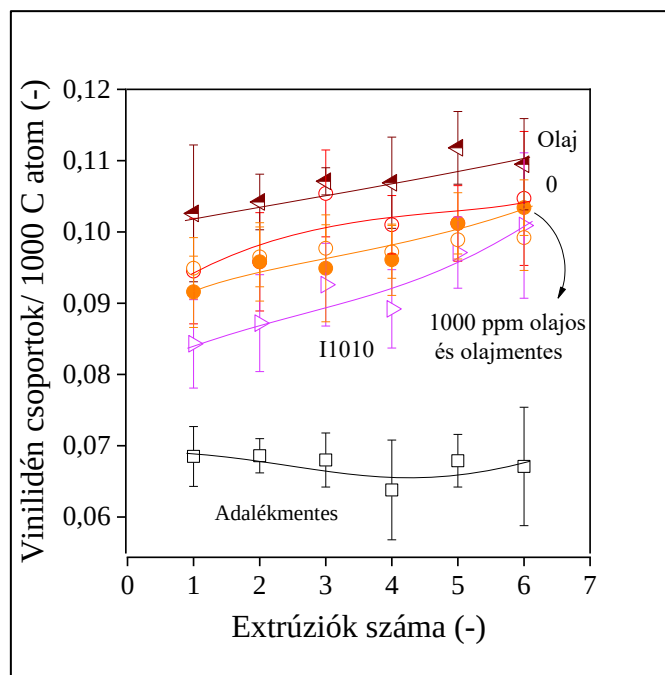
A 29. ábra az 1. és 6. extrúzió során mért vinil csoportok mennyiségét szemlélteti a szőlőtörköly koncentrációjának függvényében. A stabilizátor mennyiségének növelése 500 ppm felett már nem biztosít jobb hatást. A kétféle kivonathoz tartozó görbék lefutása hasonló, bár az első extrúzió után kis mértékben jobb hatást mutatott az olajmentes kivonat. A különbség a 6. extrúziót követően már nem észlelhető.



29. ábra: Olajos és olajmentes minták vinil csoport tartalma 1000 C atomra vonatkoztatva, a szőlőkivonat tartalom függvényében. Szimbólumok: olajmentes 1. extrúzió (◇), olajmentes 6. extrúzió (△), olajos 1. extrúzió (◆) és olajos 6. extrúzió (▲)

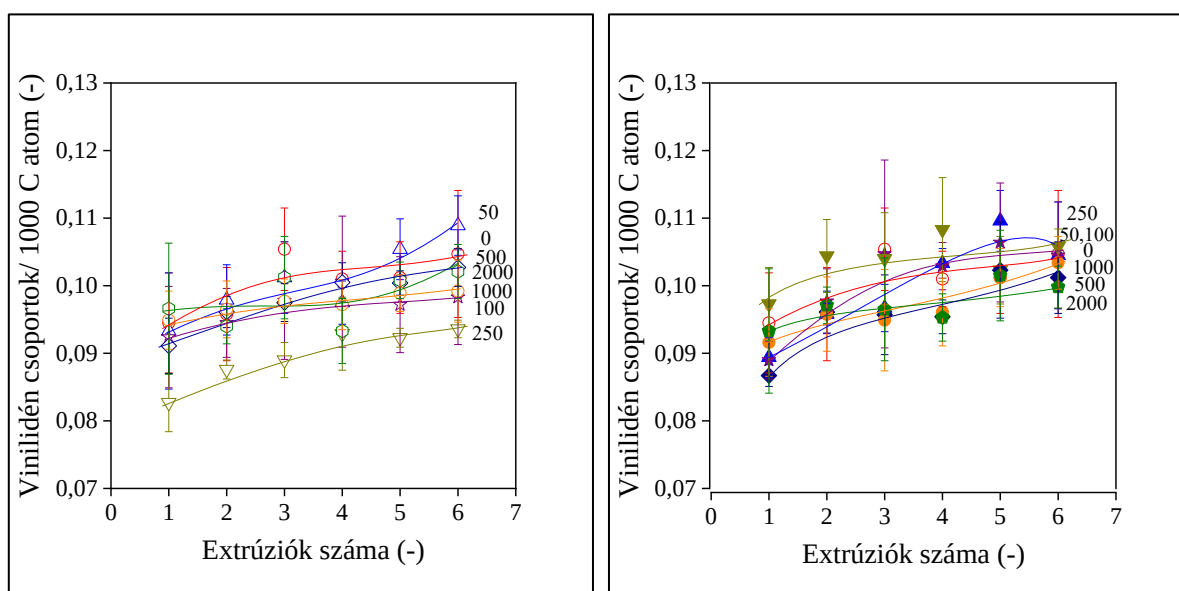
7.2.1.2. Vinilidén csoportok száma

Az adalékmentes minták kivételével a vinilidén csoportok száma nőtt az extrúziós ciklusok függvényében. Az 1000 ppm olajat tartalmazó minták esetén volt a legnagyobb a vinilidén csoportok mennyisége, míg a csak PEPQ-t tartalmazó és az 1000 ppm olajos és olajmentes kivonattal stabilizált rendszer hasonló viselkedést mutatott. Az eredmények a 30. ábrán láthatóak. A jelenség magyarázata az, hogy a PEPQ oxidált reakciótermékének elnyelése egybe esik a vinilidén csoport elnyelésével (888 1/cm), ezért minél több PEPQ reagál el, annál nagyobb lesz ennek a sávnak az intenzitása. Tehát az eredmények értékelése nagy körültekintést igényel. Az adalékmentes mintánál ez a zavaró hatás nem figyelhető meg, hiszen nem tartalmazott PEPQ-t. Az ennél mért értékek alapján a többszöri extrúziónak gyakorlatilag nincs hatása a vinilidén csoportok koncentrációjának változására. Az olajtartalom bevisz plusz telítetlenségeket, aminek következtében ennél a mintánál mértük a legnagyobb vinilidén koncentrációt. A jelölések megegyeznek a 27.-29. ábráknál ismertetett szimbólumokkal.



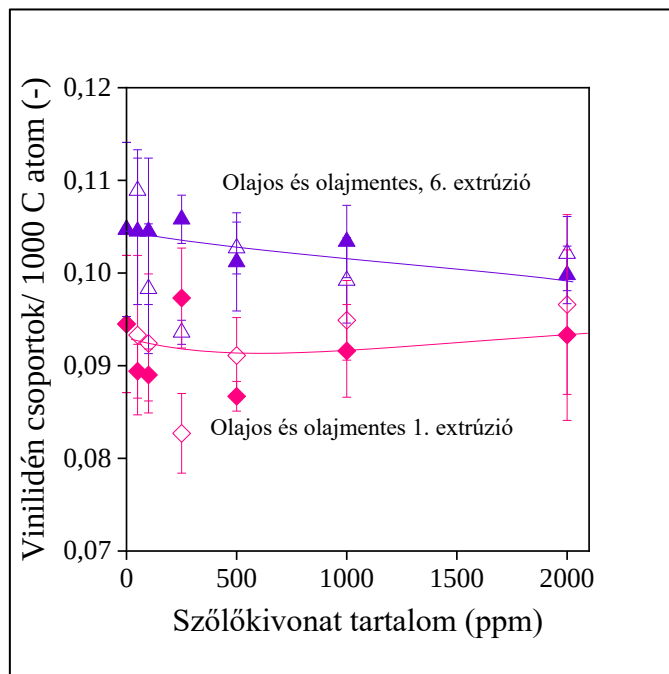
30. ábra: Referencia minták vinilidén csoport száma 1000 C atomra vonatkoztatva, az extrúziók számának függvényében

A 31. ábra alapján a vinilidén csoportok száma enyhén növekedett minden összetételnél, az előbb említett ok miatt, vagyis, hogy a többszöri extrúzió során a PEPQ elreagál, és növeli a vizsgált elnyelés intenzitását. A szőlőtörköly kivonat mennyiségével és típusával nem mutattak egyértelmű korrelációt a mért értékek.



31. ábra: Olajmentes (balra) és olajos minták (jobbra) vinilidén csoport tartalma 1000 C atomra vonatkoztatva, az extrúziók számának függvényében

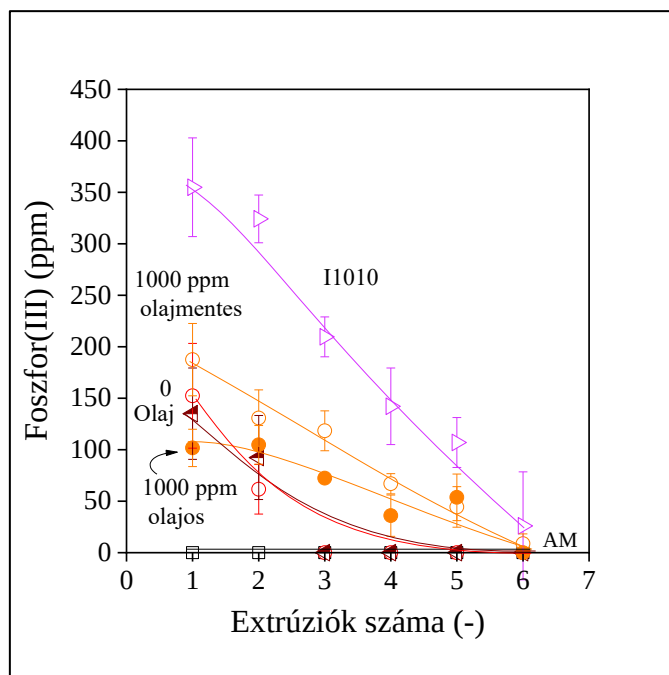
Az olajos és olajmentes minták vinilidén csoport tartalma hasonló volt mind az 1., mind a 6. extrúzió után azonos koncentráció mellett, az eredményeket a 32. ábra szemlélteti. Az első és hatodik extrúzió közötti különbséget pedig az elreagált PEPQ hatása okozza.



32. ábra: Vinilidén csoportok száma 1000 C atomra vonatkoztatva a szőlőkivonat tartalom függvényében: 1. és 6. extrúzió esetén

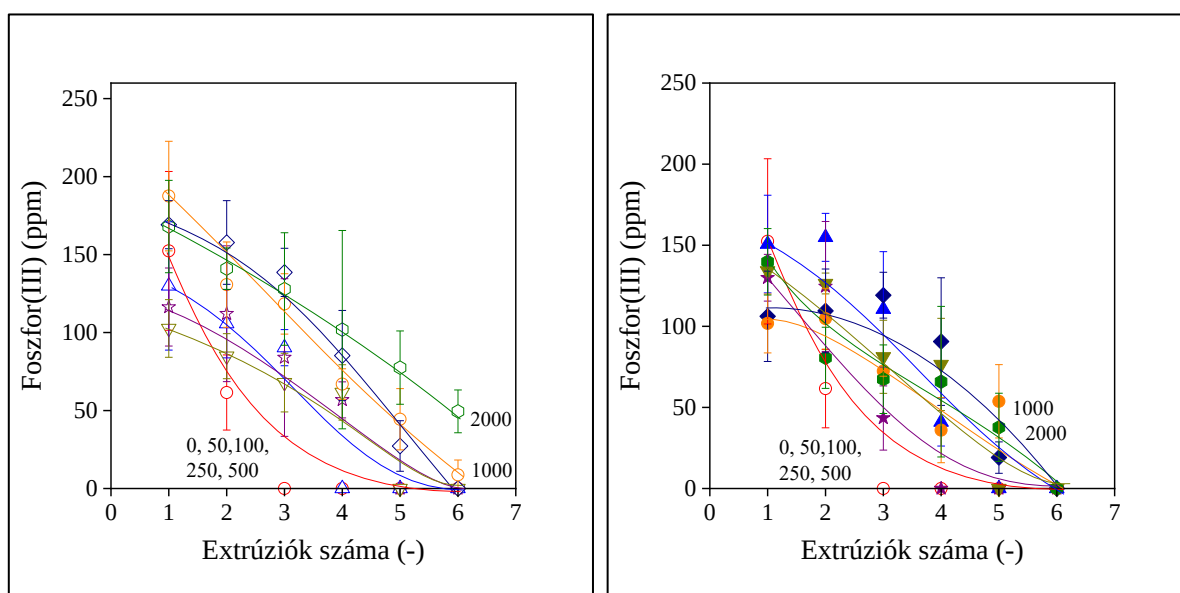
7.2.1.3. Maradék foszforit mennyisége

A PEPQ szekunder antioxidáns hidroperoxid bontóként funkcionál és a kémiai reakció során az oxidációs foka 3-ról 5-re nő. Az extrúziók számának növelésével tehát csökken a foszfor (III) mennyisége a rendszerben. A 33. ábrát vizsgálva megállapítható, hogy az Irganox1010 esetén volt a legnagyobb az 1. extrúzió után maradó foszfor (III) mennyisége, illetve a 6. extrúziót követően sem fogyott el teljesen. Az 1000 ppm olajmentes mintánál kezdetben nagyobb a vizsgált foszfor stabilizátor koncentrációja, mint az azonos szőlőtörköly tartalmú, de olajos kivonatot tartalmazó összetételeknél, ám az 5. extrúzióra szinte azonos mennyiség marad mindkét esetben, az utolsó ciklusban pedig már teljesen elfogy a szekunder antioxidáns. Az olaj esetén is hasonló a maradék foszfor (III) tartalom kezdetben, ám itt gyorsabban, már a 3. ciklusra elfogy a PEPQ.



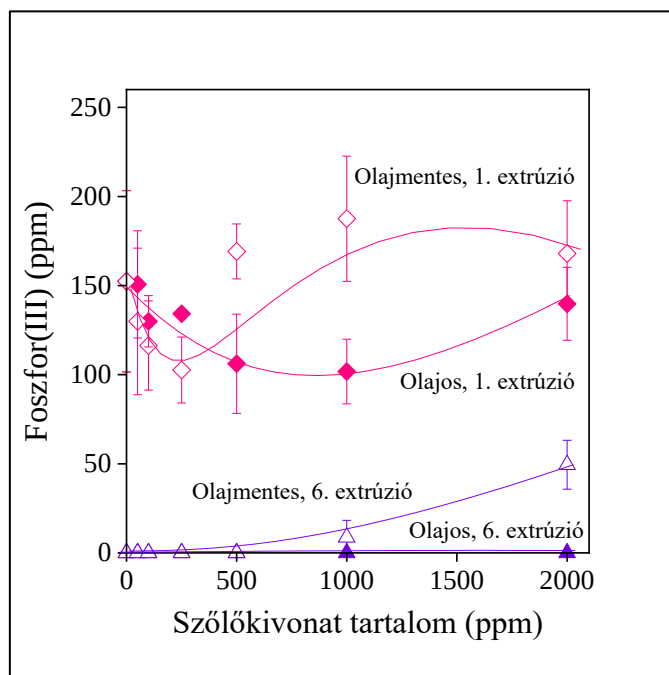
33. ábra: Referencia minták foszfor (III) tartalma az extrúziók számának függvényében

A 34. ábrán az olajmentes és olajos minták láthatóak. Nem figyelhető meg egyértelmű összefüggés a szőlőtörköly koncentrációja és a PEPQ fogyása között. Az olajos minták mindegyikéből elfogy a szekunder stabilizátor a 6. extrúzió után, míg a zsírtalanított esetén megfigyelhető valamennyi maradék 1000 ppm és 2000 ppm esetén. A csak PEPQ-t tartalmazó összetételhez képest lassabban fogy el a foszfor tartalmú antioxidáns.



34. ábra: Olajmentes (balra) és olajos minták (jobbra) foszfor (III) tartalma az extrúziók függvényében

A 35. ábra alapján az olajmentes mintákhoz magasabb értékek tartoznak mind az 1., mind a 6. ciklus után. A primer antioxidáns koncentráció növelésének nem volt számottevő hatása, mindössze lassabban fogyott el a PEPQ a rendszerből.

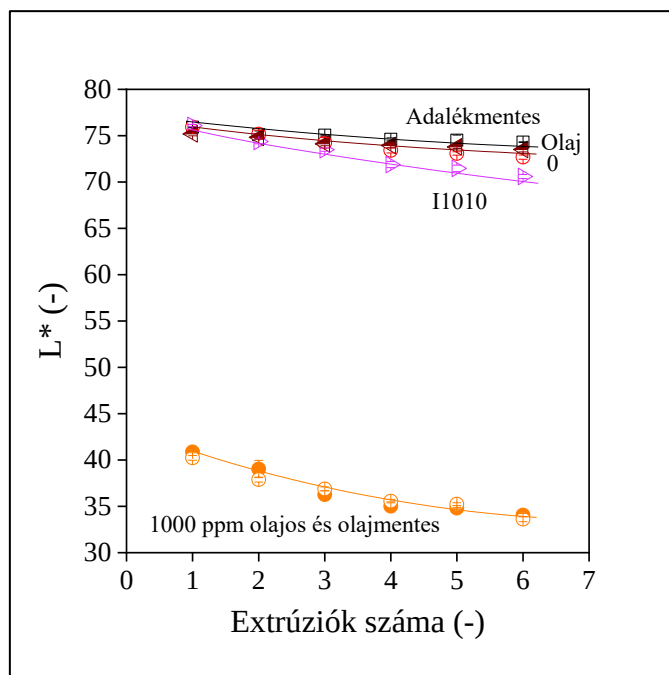


35. ábra: Fosfor (III) tartalom 1. és 6. extrúzió esetén a szőlőkivonat koncentráció függvényében

7.2.2. Színvizsgálat

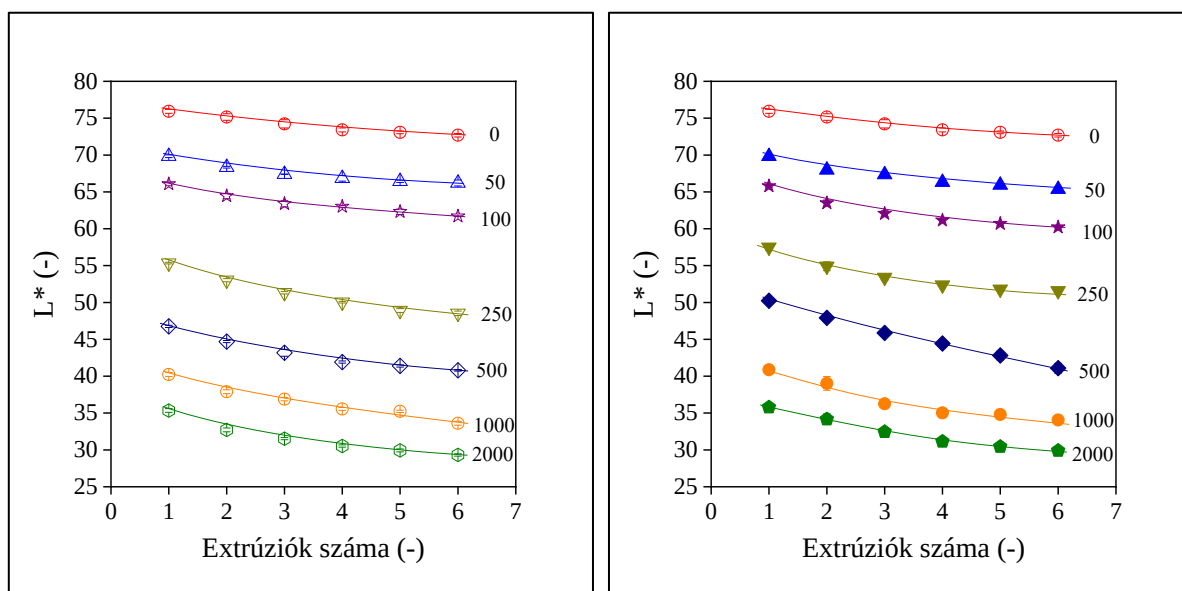
7.2.2.1. L^* optikai paraméter

Az L^* értéke az adalékmentes minta esetén csökkent a legkevésbé (36. ábra). Az 1000 ppm olaj tartalom ellenére az elszíneződés mértéke kicsi volt a 3. extrúzió után még a csak PEPQ-val adalékolt mintánál is nagyobb volt az L^* értéke. Az I1010 ipari stabilizátorral szintén sikerült megtartani a granulátum fehér színét. Az 1000 ppm olajos és olajmentes minták esetén a színező hatás intenzív volt, ám a két kivonat nagyon hasonló értékeket mutatott.



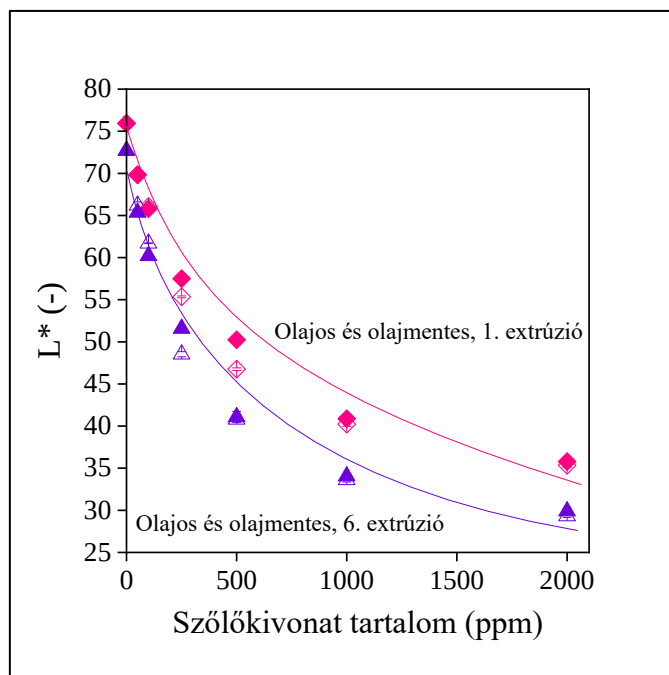
36. ábra: L^* az extrúziók számának függvényében, a referencia minták esetén

A 37. ábra alapján látható, hogy a minták optikai L-paraméter értéke csökken a hozzáadott szőlőkivonat mennyiségével, illetve az extrúziók számának növelésével, utóbbi azonban nem okoz jelentős változást. Azonos primer stabilizátor koncentráció mellett a kétféle kivonatnál mért értékek hasonlóak voltak.



37. ábra: L^* az extrúziók számának függvényében, olajmentes (balra) és olajos minták (jobbra) esetén

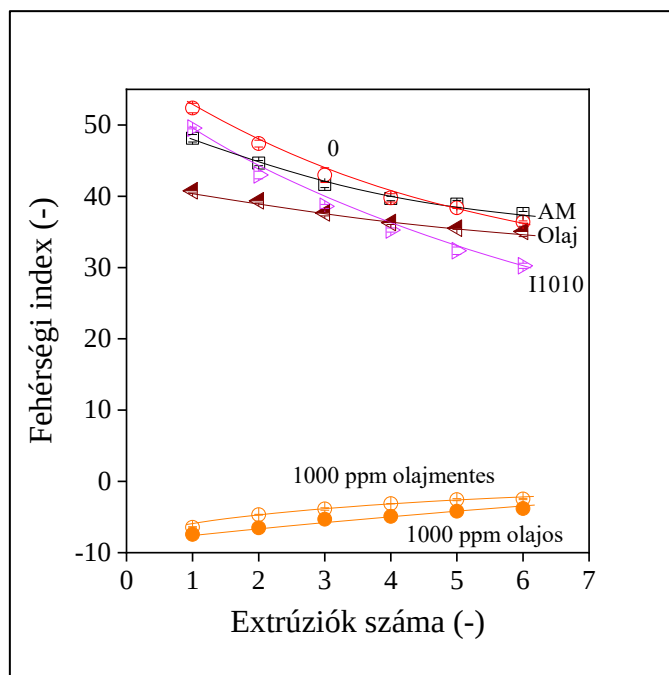
A 38. ábra az 1. és 6. extrúzió során mért L^* értékeket szemlélteti a szőlőkivonat tartalom függvényében. Azonos koncentráció mellett a kétféle kivonattal szinte azonos L^* értékeket mértem, míg az extrúzió szám növelésével a görbe jellege nem változott, csak kisebb értékek felé tolódott el.



38. ábra: L^* a szőlőkivonat tartalom függvényében: 1. és 6. extrúzió esetén

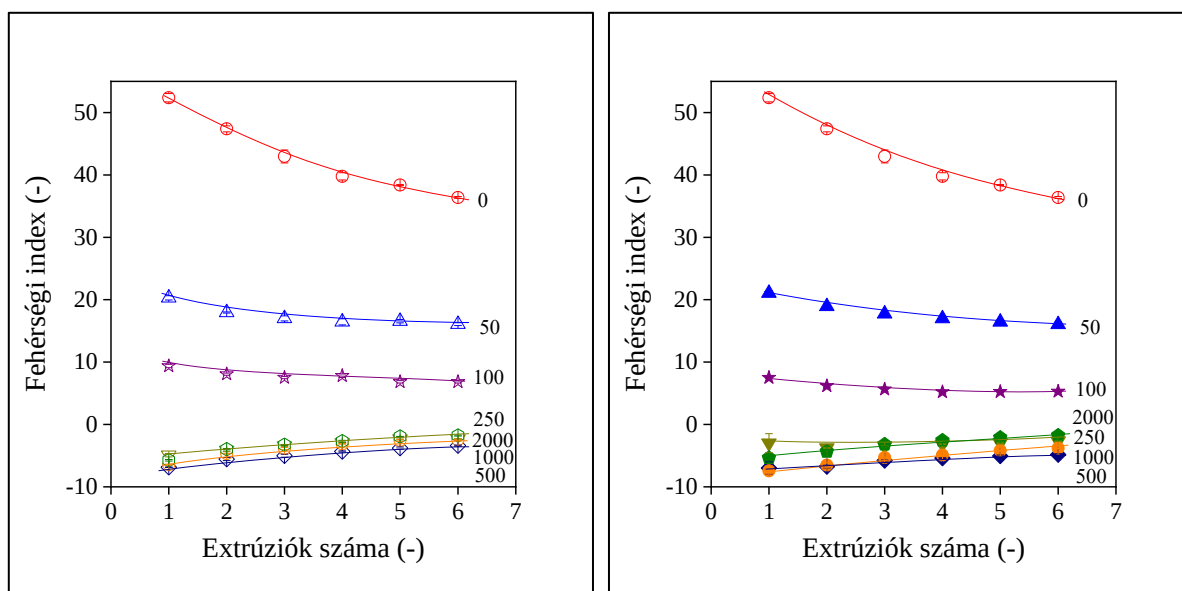
7.2.2.2. Fehérségi index (WI)

A fehérségi index az L optikai paraméterhez hasonlóan a színváltozást jellemző mennyiség. L^* -gal összevetve itt is megfigyelhető, hogy az I1010 + PEPQ, csak PEPQ, illetve 1000 ppm olaj és PEPQ tartalmú mintáknál nem figyelhető meg változás az értékben, sőt amikor csak szekunder antioxidánst alkalmaztam, még nőtt is WI értéke. A szőlőtörköly kivonatok hozzáadásával szignifikánsan csökkent a fehérségi index, ám itt az extrúziók száma kevésbé befolyásolta a mért értékeket (39. ábra).



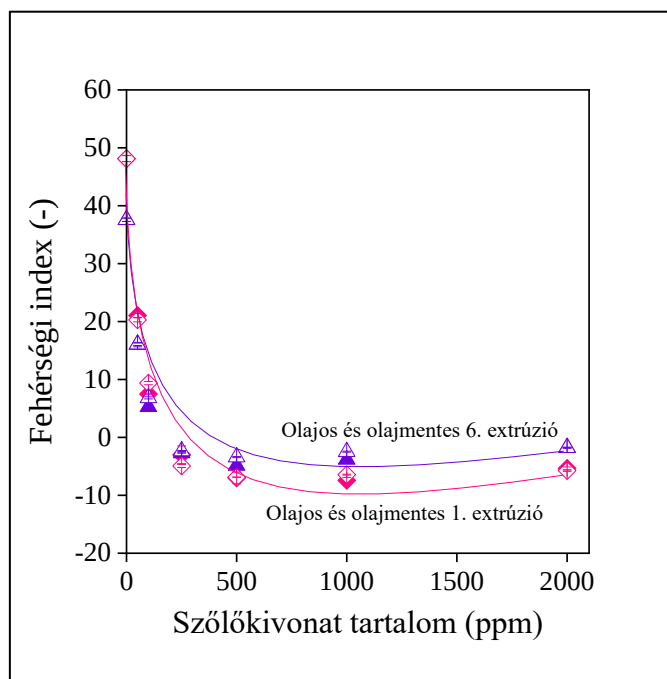
39. ábra: Fehérségi index az extrúziók számának függvényében, referencia mintákra

A 40. ábra alapján látható, hogy a csak PEPQ-t tartalmazó minta esetén csökkent legmeredekebben a fehérségi index az extrúziók függvényében. A szőlőtörköly mintáknál nem volt egyértelmű koncentrációfüggés 250 ppm felett, továbbá megfigyelhető, hogy nagyobb koncentrációk esetén még kismértékű növekedés is megfigyelhető a degradatív ciklusok számával.



40. ábra: Olajmentes (balra) és olajos minták (jobbra) fehérségi indexe a feldolgozási ciklusok számának függvényében

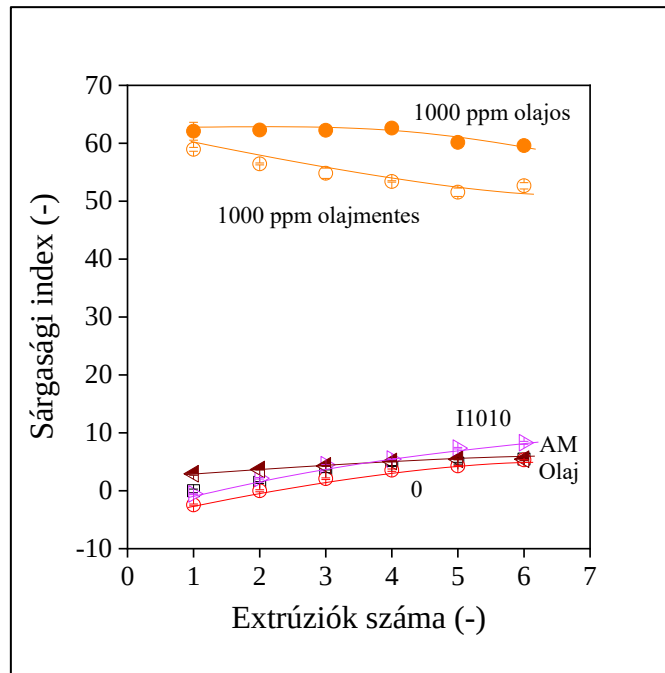
Látható a 41. ábrát vizsgálva, hogy az 1. és 6. extrúzió során mért értékek lefutása megegyezik. Azonos koncentrációkat összehasonlítva nem volt nagy különbség a zsírtalanított és olajos kivonatok hatása között.



41. ábra: Fehérségi index a szőlőkivonat tartalom függvényében: 1. és 6. extrúzió esetén

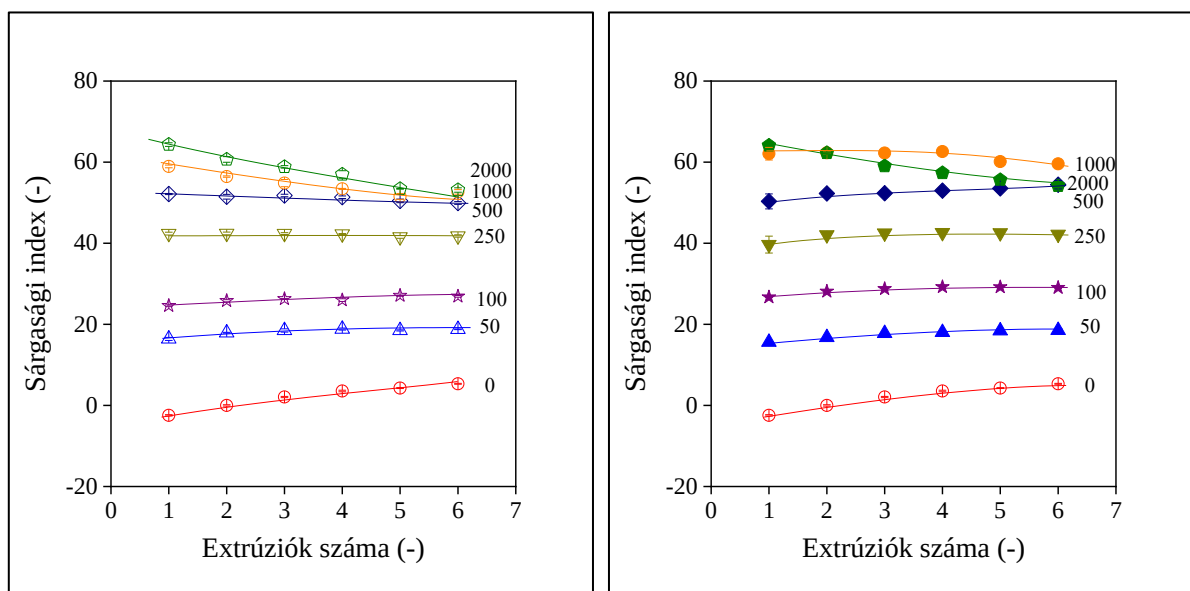
7.2.2.3. Sárgasági index (YI)

A sárgasági index az I1010 + PEPQ, csak PEPQ és 1000 ppm olaj + PEPQ esetén hasonló volt az adalékoltatlan mintához és az extrúziók számával kismértékben nőttek az értékek. A szőlős minták színező hatása is jól látható a 42. ábrán, mintegy 60 egységgel nagyobbak voltak a sárgasági indexek az adalékmenteshez képest.



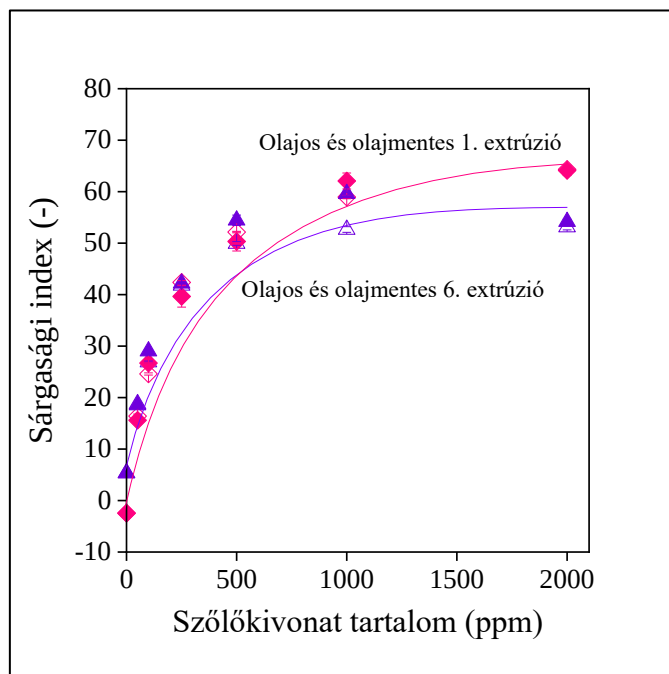
42. ábra: Sárgasági index az extrúziók számának függvényében, referencia minták esetén

A fehérségi indexhez hasonlóan (40. ábra) itt sincs nagy különbség ugyanannál a koncentrációnál a kétféle kivonat esetén. 250 ppm felett az extrúziók számával csökken a sárgasági index, míg az alatt enyhén növekedik (43. ábra). Feltételezésünk szerint a nagy koncentrációknál kölcsönhatás alakul ki a kivonat degradációs termékei között, ami megváltoztatja a vegyületek delokalizációját és ezzel a színét is.



43. ábra: Olajmentes (balra) és olajos minták (jobbra) sárgasági indexe az extrúziók számának függvényében

Az 1. és 6. extrúzió után is hasonló a sárgasági index koncentrációfüggése mindkét kivonat esetén (44. ábra).

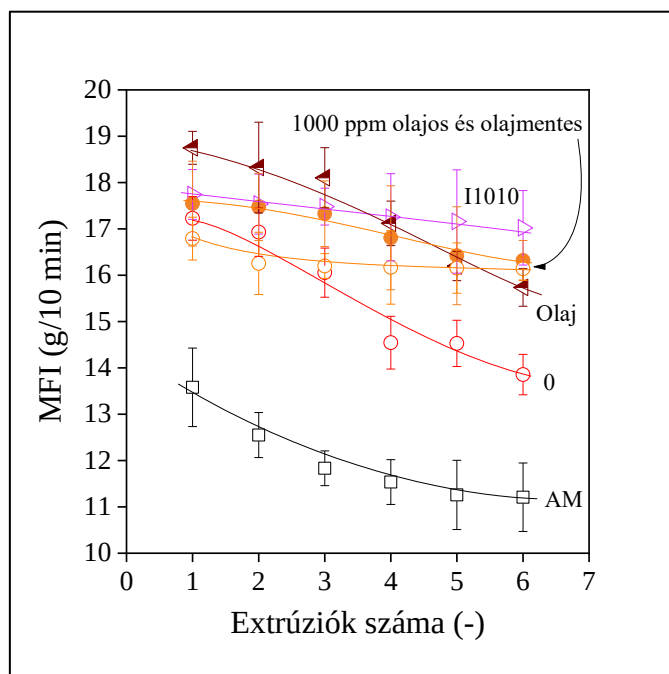


44. ábra: Sárgasági index a szőlőkivonat tartalom függvényében: 1. és 6. extrúzió esetén

7.2.3. Folyásindex (MFI)

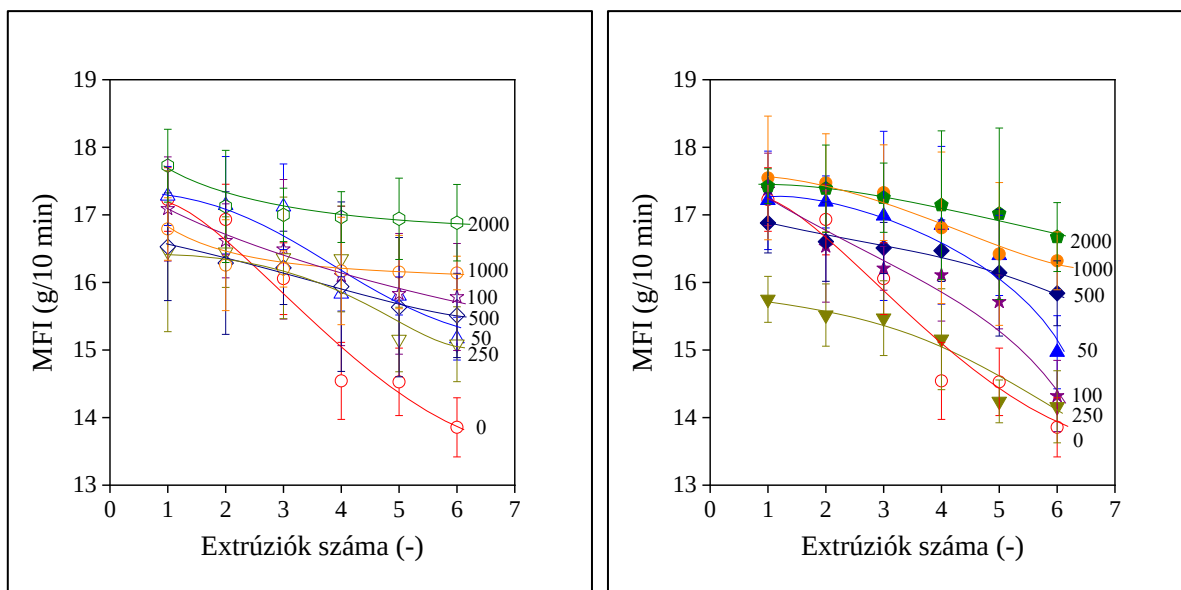
A Phillips típusú polietilén degradációja során a vinil csoportok reakcióin keresztül hosszúláncú elágazások keletkeznek. Ennek hatására nő a viszkozitás, és csökken a folyásindex. A referenciák esetén negatív korreláció figyelhető meg a folyásindex és a degradatív extrúziók száma között (45. ábra). Az adalékmentes minta folyásindexe jóval alacsonyabb az antioxidáns tartalmazó összetételekénél. A csak PEPQ-val stabilizált minták esetén csökken legmeredekebben az MFI. Az olajtartalmú minta esetén a vártnál magasabb MFI értékeket mértem, csak a 3. extrúziót követően lesznek kisebbek az értékek az ipari I1010 adaléknál. Az olajtartalmú referencia nagy folyási indexének hátterében feltehetően nem kémiai hatás áll, hiszen a DPPH és összes polifenol tartalom mérés nem mutatott antioxidáns aktivitásra utaló jelet, valamint a vinil-csoportok száma jelentősen csökkent az extrúziók számával, hasonlóan a csak a PEPQ-t tartalmazó mintához. Ez esetben inkább fizikai hatás léphet fel: az olaj kimigrál a nyírás hatására, emiatt az ömledék megcsúszik a falon és nagyobbak a mért MFI eredmények.

Az 1000 ppm olajos és olajmentes minták esetén a mért értékek hasonlóak, az MFI alig csökkent, ennek mértéke nem érte el a 10 %-ot. Az MFI vizsgálatok megerősítik a vinil csoportok esetén megfogalmazott konklúziót, azaz a szőlőtörköly kivonat hatékonyan gátolja a térhálósodást okozó reakciókat.



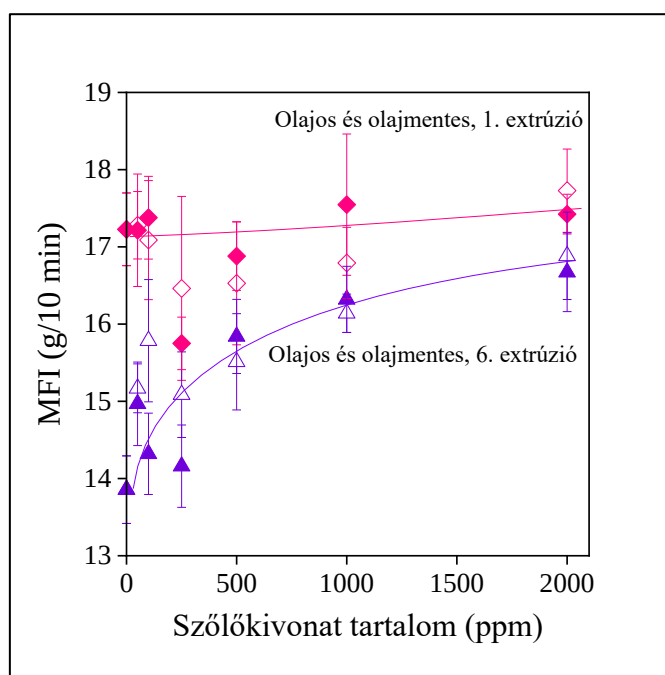
45. ábra: Referenciák folyásindexe az extrúziók számának függvényében

A csak PEPQ-t tartalmazó minta folyásindexe az 1. extrúzió során elérte a szőlőtörkölyvel stabilizált összetételekét, de a degradatív ciklusok számával meredeken csökkent az MFI. A kivonatok esetén a koncentráció növelése nem eredményezett jelentős javulást. A 250 ppm olajos minta folyásindexe még a primer antioxidánst nem tartalmazónál is kisebb volt, ennek háttérében feltehetően mérés technikai hiba, vagy a komponensek nem elégséges homogenitása állhat. Az eredményeket a 46. ábra mutatja be.



46. ábra: Olajmentes (balra) és olajos minták (balra) folyásindexe az extrúziók számának függvényében

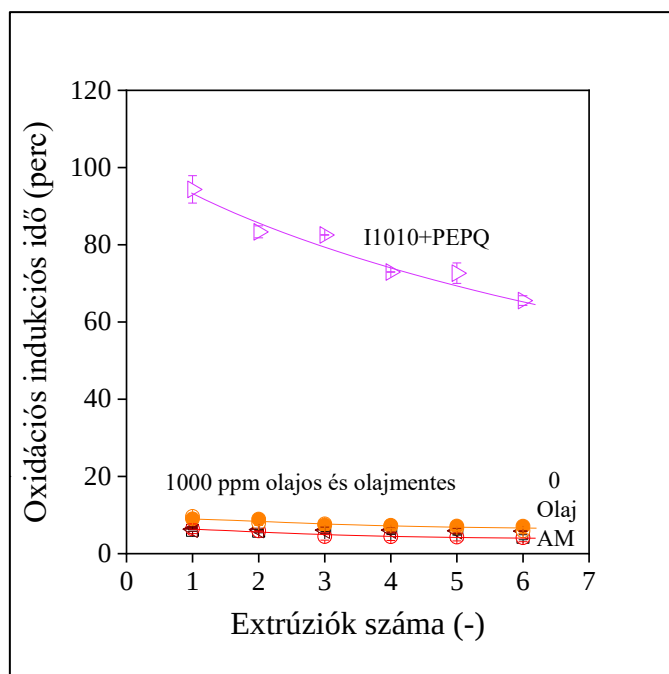
A 47. ábra alapján látható, hogy a szőlőtörköly kivonatok koncentrációjának növelése az egyszer extrudált minták esetén nem mutatott javulást a folyásindex értékekben. A 6. extrúziót követően azonban a 2000 ppm-ben hozzáadott stabilizátor nagymértékben növeli az MFI értékeket, illetve az is látható, hogy itt a legkisebb a különbség az 1. és a 6. extrúzió eredményei között, vagyis hat extrúziós cikluson keresztül képes volt megvédeni a polimert a degradációtól.



47. ábra: Folyásindex 1. és 6. extrúzió során a szőlőkivonat tartalom függvényében

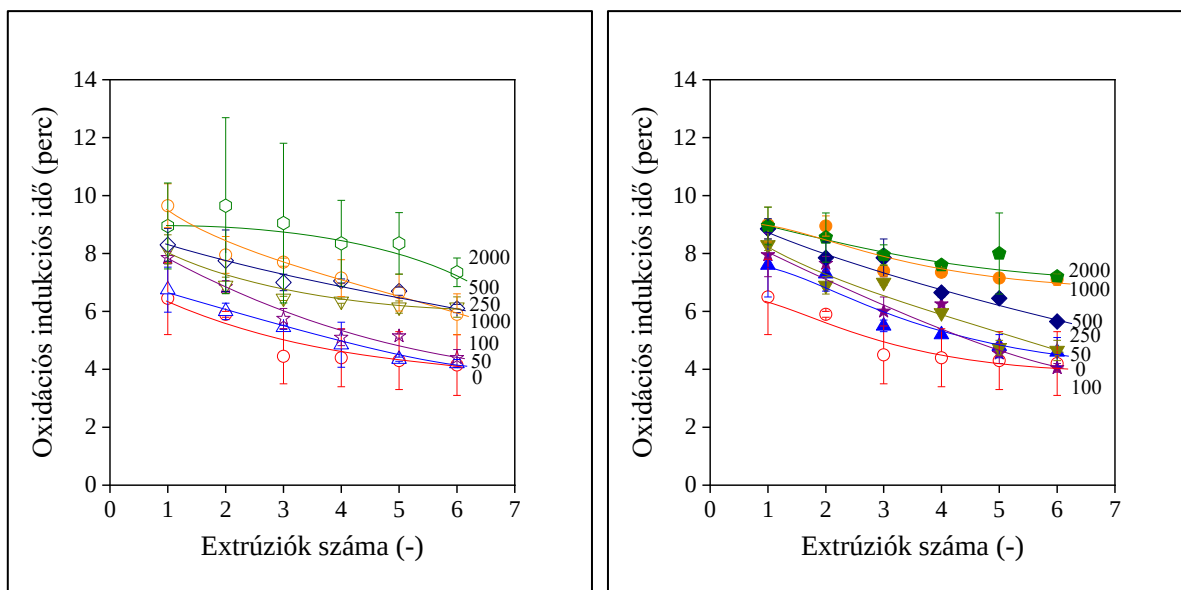
7.2.4. Oxidációs indukciós idő (OIT)

Az oxidációs indukciós idő a minták feldolgozás utáni (maradék) hőstabilitásáról szolgáltat információt. Segítségével meghatározható a minta oxidációjának kezdete, amelyet exoterm hőváltozás kísér. A 48. ábra alapján megállapítható, hogy az I1010 + PEPQ esetén az 1. extrúzió után magas, 90 perc feletti az OIT, de a 6. ciklusra meredeken lecsökken az értéke. Sem a PEPQ, sem az olaj, de még a szőlőtörköly kivonatok sem javítják a hosszútávú hőstabilitást jelentősen az adalékmentes mintához képest, viszont az extrúziók száma nem csökkenti jelentősen az oxidációs indukciós idejüket.



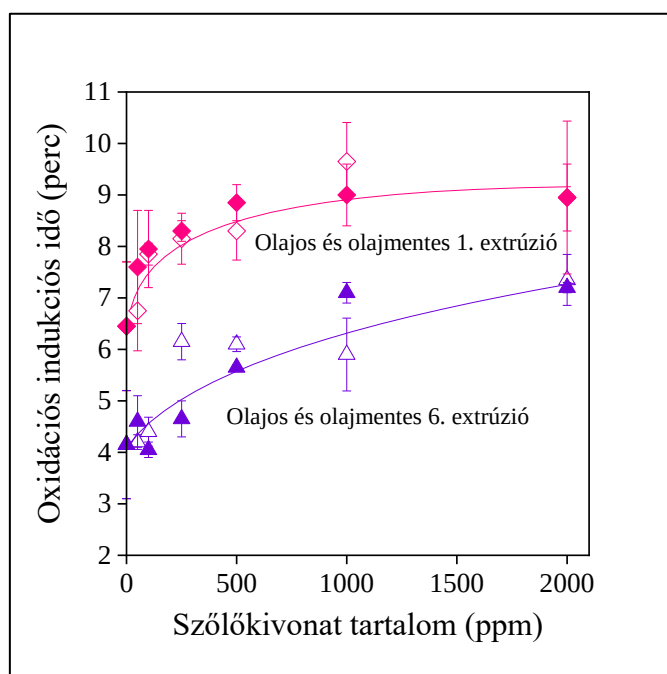
48. ábra: Referenciák oxidációs indukciós ideje a feldolgozási ciklusok számának függvényében

Az olajos és olajmentes minták OIT-je nagyon hasonló volt azonos kivonatkonzentráció mellett (49. ábra). Az értékek 4-10 perc között változtak, és alig csökkentek az extrúziók számával.



49. ábra: Olajmentes (balra) és olajos minták (jobbra) oxidációs indukciós ideje a feldolgozási ciklusok számának függvényében

Az 50. ábra alapján a primer antioxidáns koncentrációjának növelése nem eredményezett jelentős javulást, mindössze néhány perccel voltak nagyobbak az 1000 és 2000 ppm szőlőtörkölyt tartalmazó összetételek.



50. ábra: Oxidációs indukciós idő a szőlőkivonat tartalom függvényében, 1. és 6. extrúzió során

8. Összefoglalás

Diplomamunkámban a szőlőtörköly kivonatok stabilizáló képességét, valamint az olajtartalom antioxidáns aktivitásra gyakorolt hatását vizsgáltam. Ehhez 0-50-250-500-1000-2000 ppm koncentrációban alkalmaztam pentánnal zsírmintesített, illetve nem zsírtalanított kivonatokat. Referenciaként adalékmentes, 1000 ppm olaj tartalmú és csak PEPQ tartalmú összetételeket is vizsgáltam. Hatszori extrúziót követően FTIR, MFI, OIT és színmérés (L^* , fehérségi és sárgasági index) segítségével jellemeztem a mintákat. Emellett a szőlő kivonatokról TGA görbét vettem fel, illetve DPPH és összes polifenol tartalom eredményeket is rendelkezésemre bocsátottak.

Megállapítottam, hogy az olajos minták hőstabilitása mind nitrogénben, mind oxigénben jobb a zsírtalanított mintáknál. Az olajmentes kivonat alacsonyabb IC_{50} értékkel rendelkezik, azaz hatékonyabban reagál el a DPPH modellgyökkel. A polifenol tartalomban azonban alig különbözik a kétféle antioxidáns esetén. A zsírmintesítés során kapott olaj polifenol tartalma kevesebb mint 1 % volt, IC_{50} értéke pedig 200 $\mu\text{g/ml}$ feletti, amely elenyésző antioxidáns hatásra enged következtetni.

A polimer granulátumokon végzett vizsgálatok alapján a kivonatok hatékonyan gátolják az MFI és a vinil csoportok csökkenését, hosszútávú hőstabilitást azonban nem biztosítanak, az oxidációs indukciós idő 4-10 perc között változott. Színező hatásuk már kis koncentráció esetén is erőteljes. Az olaj nem rendelkezik antioxidáns hatással, de fizikaival igen: feltehetően kimigrál az MFI mérés során, amely az ömledék megcsúszásához vezet, ezért a vártnál nagyobb folyásindex értékeket mértem.

A feltételezésünk, miszerint az olaj tartalmú kivonat kedvezőbb hatású lesz, mint a zsírtalanított, nem igazolódott be. Hiába volt jobb a termikus stabilitása mind oxigén, mind nitrogén áramban, illetve csökkentette elvileg a szekunder kölcsönhatásokat az antioxidatív hatású polifenol molekulák között, ez a stabilizálóképességben nem nyilvánult meg. Általánosságban azt mondhatjuk, hogy kis mértékben inkább az olajmentes minta bizonyult hatékonyabbnak, de a különbség elhanyagolható mértékű.

9. Megoldásra váró feladatok

A kivonatok folyadékkromatográfia-tömegspekrometriával történő elemzése információt szolgáltatna a jelenlévő antioxidáns komponensekről és azok mennyiségéről. A vizsgálatok más szőlőfajtákból származó kivonatokkal történő végrehajtásával összehasonlítható lenne, hogy melyik szőlő rendelkezik a legkedvezőbb tulajdonságokkal.

Az antioxidáns eloszlásáról a polimerben, valamint a törkölyből származó szemcsék méretéről jelenleg nem áll rendelkezésre információ, a feldolgozás és a felhasználás szempontjából azonban kulcsfontosságú. A granulátumok pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatával meghatározható lenne a szemcsék átmérője, illetve az esetleges aggregátumok jelenléte.

10.Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom konzulensemnek, Dr. Tátraaljai Dórának a kísérletekben, valamint a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségért, tanácsaiért. Köszönöm továbbá Furó Lilinek, Plachi Dórának, Pregi Emesének és Takács Katának a közreműködést az extrudálásban, Cseke Lászlónak a prés gép használatának betanításában, valamint Imre Bálintnak az FTIR vizsgálatokban nyújtott segítséget. Köszönöm a Jász-Plasztik Kft. Anyagvizsgáló Laboratórium munkatársainak, hogy lehetőséget biztosítottak az OIT, MFI és TGA mérések elvégzéséhez.

Végül, de nem utolsó sorban köszönöm a családom és barátom támogatását és bátorítását.

11. Irodalomjegyzék

- [1] N. T. Dintcheva and F. D'anna, "Anti-/pro-oxidant behavior of naturally occurring molecules in polymers and biopolymers: A brief review," *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 7, no. 15, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b02127.
- [2] D. Brocca, E. Arvin, and H. Mosbæk, "Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water," *Water Res.*, vol. 36, no. 15, pp. 3675–3680, 2002, doi: 10.1016/S0043-1354(02)00084-2.
- [3] R. Rodil, J. B. Quintana, G. Basaglia, M. C. Pietrogrande, and R. Cela, "Determination of synthetic phenolic antioxidants and their metabolites in water samples by downscaled solid-phase extraction, silylation and gas chromatography-mass spectrometry," *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, no. 41, 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2010.08.020.
- [4] W. W. Anku, M. A. Mamo, and P. P. Govender, "Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods," in *Phenolic Compounds - Natural Sources, Importance and Applications*, 2017.
- [5] A. J. Peacock, "Introduction," in *Handbook of Polyethylene: Structure, Properties and Applications*, Marcel Decker Inc, vol. 7, no. 1, New York, 2000, pp. 1–27.
- [6] G. Wypych, "HDPE high density polyethylene," in *Handbook of Polymers (Second Edition)*, Second Edition., G. Wypych, Ed. ChemTec Publishing, 2016, pp. 156–163.
- [7] K. D. T. Sánchez, N. S. Allen, C. M. Liauw, and B. Johnson, "Effects of type of polymerization catalyst system on the degradation of polyethylenes in the melt state. Part 1: Unstabilized polyethylenes (including metallocene types)," *J. Vinyl Addit. Technol.*, vol. 17, no. 1, 2011, doi: 10.1002/vnl.20244.
- [8] S. Al-Malaika, F. Axtell, R. Rothon, and M. Gilbert, "Chapter 7 - Additives for Plastics," in *Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition)*, 2017.
- [9] M. A. Spalding and A. M. Chatterjee, "Principles and Properties of Polyethylene, Additives for Polyethylene," in *Handbook of industrial polyethylene and technology : definitive guide to manufacturing, properties, processing, applications and markets*, 2017, pp. 25–217, 753–771.
- [10] D. Tátraaljai, E. Földes, and B. Pukánszky, "Efficient melt stabilization of polyethylene with quercetin, a flavonoid type natural antioxidant," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 102, no. 1, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.010.
- [11] H. Zweifel, "Stabilization of polymeric materials," *Springer, Berlin*, 1998.
- [12] S. Rojas-Lema, S. Torres-Giner, L. Quiles-Carrillo, J. Gomez-Caturla, D. Garcia-Garcia, and R. Balart, "On the use of phenolic compounds present in citrus fruits and grapes as natural antioxidants for thermo-compressed bio-based high-density polyethylene films," *Antioxidants*, vol. 10, no. 1, 2021, doi: 10.3390/antiox10010014.
- [13] V. Ambrogio, C. Carfagna, P. Cerruti, and V. Marturano, "Additives in Polymers," in *Modification of Polymer Properties*, 2017.
- [14] M. Tolinski, "Antioxidants and Heat Stabilization," in *Additives for Polyolefins*, 2015, pp. 19–31.
- [15] B. Kirschweng *et al.*, "Melt stabilization of PE with natural antioxidants: Comparison of rutin and quercetin," *Eur. Polym. J.*, vol. 103, 2018, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2018.04.016.
- [16] E. Epacher, J. Tolvéth, K. Stoll, and B. Pukánszky, "Two-step degradation of high-density polyethylene during multiple extrusion," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 6, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19991107)74:6<1596::AID-APP35>3.0.CO;2-D.
- [17] K. Freudenberg, "Lignin: Its Constitution and Formation from p-Hydroxycinnamyl Alcohols: Lignin is duplicated by dehydrogenation of these alcohols; intermediates explain formation and structure," *Science*, vol. 148, no. 3670, 1965.
- [18] G. L. F. Gellerstedt and E. G. Henriksson, "Lignins: Major sources, structure and properties," in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, 2008.
- [19] W. Boerjan, J. Ralph, and M. Baucher, "Lignin Biosynthesis," *Annual Review of Plant Biology*, vol. 54, 2003, doi: 10.1146/annurev.arplant.54.031902.134938.
- [20] X. Guo, S. Zhang, and X. quan Shan, "Adsorption of metal ions on lignin," *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 1, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.05.065.

- [21] P. Alexy, B. Košíková, and G. Podstránska, "The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 13, 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00714-4.
- [22] K. Levon, J. Huhtala, B. Malm, and J. J. Lindberg, "Improvement of the thermal stabilization of polyethylene with lignosulphonate," *Polymer (Guildf)*, vol. 28, no. 5, 1987, doi: 10.1016/0032-3861(87)90223-0.
- [23] A. Gregorová, Z. Cibulková, B. Košíková, and P. Šimon, "Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 89, no. 3, 2005, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.007.
- [24] E. Adler, "Lignin chemistry-past, present and future," *Wood Sci. Technol.*, vol. 11, no. 3, 1977, doi: 10.1007/BF00365615.
- [25] D. Tátraaljai, L. Major, E. Földes, and B. Pukánszky, "Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of β -carotene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 102, no. 1, 2014, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.02.012.
- [26] R. G. Laughlin, G. M. Bunke, C. D. Eads, W. D. Laidig, and J. C. Shelley, "Preparation and physical characterization of pure β -carotene," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 115, no. 1–2, 2002, doi: 10.1016/S0009-3084(02)00008-7.
- [27] A. Zeb, "Oxidation and formation of oxidation products of β -carotene at boiling temperature," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 165, no. 3, 2012, doi: 10.1016/j.chemphyslip.2012.02.005.
- [28] F. xiang LI, F. hua LI, Y. xuan YANG, R. YIN, and J. MING, "Comparison of phenolic profiles and antioxidant activities in skins and pulps of eleven grape cultivars (*Vitis vinifera* L.)," *J. Integr. Agric.*, vol. 18, no. 5, pp. 1148–1158, 2019, doi: 10.1016/S2095-3119(18)62138-0.
- [29] D. D. Milinčić *et al.*, "Phenolic compounds and biopotential of grape pomace extracts from Prokupac red grape variety," *LWT*, vol. 138, 2021, doi: 10.1016/j.lwt.2020.110739.
- [30] F. Cosme, T. Pinto, and A. Vilela, "Phenolic Compounds and Antioxidant Activity in Grape Juices: A Chemical and Sensory View," *Beverages*, vol. 4, no. 1, 2018, doi: 10.3390/beverages4010022.
- [31] J. L. Marqués, G. Della Porta, E. Reverchon, J. A. R. Renuncio, and A. M. Mainar, "Supercritical antisolvent extraction of antioxidants from grape seeds after vinification," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 82, 2013, doi: 10.1016/j.supflu.2013.07.005.
- [32] L. Marchante, S. Gómez Alonso, M. E. Alañón, M. S. Pérez-Coello, and M. C. Díaz-Maroto, "Natural extracts from fresh and oven-dried winemaking by-products as valuable source of antioxidant compounds," *Food Sci. Nutr.*, vol. 6, no. 6, 2018, doi: 10.1002/fsn3.697.
- [33] P. Cerruti, M. Malinconico, J. Rychly, L. Matisova-Rychla, and C. Carfagna, "Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 94, no. 11, 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.023.
- [34] V. Ambrogi *et al.*, "Natural antioxidants for polypropylene stabilization," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, no. 12, 2011, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.015.
- [35] P. Persico *et al.*, "Enhancement of poly(3-hydroxybutyrate) thermal and processing stability using a bio-waste derived additive," *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 51, no. 5, 2012, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2012.08.036.
- [36] A. Nanni and M. Messori, "A comparative study of different winemaking by-products derived additives on oxidation stability, mechanical and thermal proprieties of polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 149, 2018, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.01.012.
- [37] A. Nanni, D. Battegazzore, A. Frache, and M. Messori, "Thermal and UV aging of polypropylene stabilized by wine seeds wastes and their extracts," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 165, 2019, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2019.04.020.
- [38] A. Nanni, A. Ricci, A. Versari, and M. Messori, "Wine derived additives as poly(butylene succinate) (PBS) natural stabilizers for different degradative environments," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 182, 2020, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2020.109381.
- [39] Zere Rakhmetbayeva, "Processing stabilization of polyethylene with different types of grape peel extracts - BSc thesis," Budapest University of Technology and Economics, 2021.
- [40] E. Karvela, D. P. Makris, N. Kalogeropoulos, and V. T. Karathanos, "Deployment of response surface methodology to optimise recovery of grape (*Vitis vinifera*) stem polyphenols," *Talanta*,

- vol. 79, no. 5, 2009, doi: 10.1016/j.talanta.2009.05.042.
- [41] “Közepes- és nagysűrűségű polietilén (MDPE és HDPE).”
<https://www.molgroupchemicals.com/hu/termek/polimerek/hdpe>.
 - [42] D. Wei, L. Chen, J. Xu, and F. Li, “Solubility of Irganox 1010 in (alcohol + water) mixtures from (293.15 to 333.15) K,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 54, no. 8, 2009, doi: 10.1021/je900435t.
 - [43] Kata Takacs, Dora Tatraaljai, Emese Pregi, Peter Huszthy, Bela Pukanszky, “Synthesis and evaluation of a novel natural-based phosphine antioxidant for the thermal stabilization of polyethylene,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 147, pp. 12513–12522, 2022, doi: <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11421-5>.
 - [44] S. Taylor and P. A. Todd, “Understanding information technology usage: A test of competing models,” *Inf. Syst. Res.*, vol. 6, no. 2, pp. 144–176, 1995, doi: 10.1287/isre.6.2.144.
 - [45] L. G. Malta and R. H. Liu, “Analyses of Total Phenolics, Total Flavonoids, and Total Antioxidant Activities in Foods and Dietary Supplements,” in *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems*, 2014.
 - [46] B. C. K. Ly, E. B. Dyer, J. L. Feig, A. L. Chien, and S. Del Bino, “Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry: A Reliable Technique for Objective Skin Color Measurement,” *Journal of Investigative Dermatology*, vol. 140, no. 1. 2020, doi: 10.1016/j.jid.2019.11.003.
 - [47] H. Jung and T. Sato, “Comparison between the Color Properties of Whiteness Index and Yellowness Index on the CIELAB,” *Text. Color. Finish.*, vol. 25, no. 4, 2013, doi: 10.5764/tcf.2013.25.4.241.
 - [48] S. Moss and H. Zweifel, “Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 25, no. 2–4, 1989, doi: 10.1016/S0141-3910(89)81009-2.
 - [49] S. Phongpaichit *et al.*, “Biological activities of extracts from endophytic fungi isolated from *Garcinia* plants,” *FEMS Immunol. Med. Microbiol.*, vol. 51, no. 3, 2007, doi: 10.1111/j.1574-695X.2007.00331.x.
 - [50] E. Földes, E. Maloschik, I. Kriston, P. Staniek, and B. Pukánszky, “Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene,” in *Polymer Degradation and Stability*, 2006, vol. 91, no. 3, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.024.