



M Ű E G Y E T E M 1 7 8 2

Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar

Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék

Műanyag- és Gumiipari Laboratórium

TDK dolgozat

***Transz-rezveratrol természetes antioxidáns
stabilizáló hatásának vizsgálata polietilénben***

Készítette:

Németh Miklós Ákos

Témavezető:

Dr. Renkeczné Tátraaljai Dóra, tudományos munkatárs

Konzulens:

Takács Kata, doktorandusz

2023

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	5
2. Irodalmi áttekintés	6
2.1. Polietilén a műanyagiparban	6
2.2. Polietilén degradációja	6
2.2.1. Degradációról általánosan	6
2.2.2. Termikus degradáció	7
2.2.3. Termooxidatív degradáció.....	8
2.3. Polietilén stabilizálása	10
2.3.1. Primer antioxidánsok.....	11
2.3.2. Szekunder antioxidánsok.....	12
2.4. Természetes antioxidánsok.....	13
2.4.1. <i>Transz</i> -rezveratrol természetes antioxidáns	14
3. Kísérleti rész	17
3.1. Felhasznált alapanyagok.....	17
3.1.1. Polietilén.....	17
3.1.2. Irganox 1010	17
3.1.3. <i>Transz</i> -rezveratrol	18
3.1.4. Sandostab PEPQ.....	18
3.2. Mintakészítés	19
3.2.1. Rezveratrol olvadási és bomlási jellemzőinek meghatározása.....	19

3.2.2.	Rezveratrol és PEPQ összeolvasztási kísérlete	19
3.2.3.	Receptúrák elkészítése	20
3.2.4.	Extrúzió, préselés	20
3.3.	Mérési módszerek.....	21
3.3.1.	Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)	21
3.3.2.	Termogravimetria (TGA).....	21
3.3.3.	Digitális optikai mikroszkópia (DOM)	21
3.3.4.	Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)	21
3.3.5.	Folyóképesség vizsgálata (MFR)	22
3.3.6.	Oxidációs indukciós idő meghatározása	23
3.3.7.	Színmérés	24
4.	Eredmények és értékelésük.....	24
4.1.	Rezveratrol DSC és TGA mérések eredményei	24
4.2.	Rezveratrol és PEPQ összeolvasztási kísérletének eredményei	26
4.3.	Rezveratrol hatásának vizsgálata polietilénben-összehasonlító vizsgálatok	28
4.3.1.	FT-IR mérési eredmények.....	29
4.3.2.	Folyóképesség vizsgálat mérési eredményei.....	33
4.3.3.	Oxidációs indukciós idő mérésének eredményei	35
4.3.4.	Színmérés eredményei.....	36
4.4.	Rezveratrol hatásának vizsgálata polietilénben-eltérő rezveratrol koncentrációjú minták során kapott eredmények	38
4.4.1.	FT-IR mérések eredményei	39

4.4.2.	Folyóképesség vizsgálat mérési eredményei.....	47
4.4.3.	Oxidációs indukciós idő mérésének eredményei	49
4.4.4.	Színmérés eredményei.....	51
5.	Konklúzió.....	57
6.	Köszönetnyilvánítás	59
7.	Irodalomjegyzék	60

1. Bevezetés

Az elmúlt évtizedek során a műanyagipar rengeteget fejlődött és ma már mindennapi életünk szerves részét képezik a különféle műanyag termékek, hiszen nincs olyan terület, ahol ne használnák ezeket a mesterséges anyagokat. Nagy mennyiségben alkalmaz műanyagokat pl. az autóipar, orvostechika, csomagolóipar, textilipar, elektronikai ipar és még rengeteg más terület. Emiatt elengedhetetlen ezeknek a termékeknek a megfelelő minősége, élettartama. Ennek érdekében a polimerekhez adalékokat, töltőanyagokat adagolnak. Az adalékok egyik nagy csoportja a stabilizátorok, vagy más néven antioxidánsok. Az iparban legelterjedtebben alkalmazott stabilizátorok közül kiemelendők a fenolos stabilizátorok. Ezeket már az 1970-es évek óta előszeretettel használja a vegyipar, hiszen bevált, nem túl drága, hatékony vegyületek. Napjainkban egyre nagyobb hangsúly van a környezetvédelmen, az egyén egészségének megőrzésén. Emiatt több kutatás zajlik környezetkímélő, természetes módon előállított vegyületek alkalmazására, annak érdekében, hogy az elterjedt szintetikus anyagokat a közeljövőben potenciálisan leválthassák.

Egy másik lényeges törekvés a környezetünk védelme érdekében a műanyagok megfelelő hulladékkezelése. Hagyományosan fűtőértékük miatt a műanyagokat elégetik vagy lerakóba helyezik, azonban az elmúlt évtizedekben egyre jobban előtérbe kerültek az egyéb, környezetbarát hulladékkezelési megoldások. Ebből az egyik legfontosabb a fizikai újrahasznosítás. Ez azonban több technológiai problémát is felvet. Újrahasznosítás során az anyagok nagy hőmérsékletnek, nyírásnak, egyéb tipikus feldolgozási technológiák során fellépő hatásnak vannak kitéve, ami a polimer elkerülhetetlen degradációját eredményezi. A fent említett stabilizálási kérdések még jelentősebbé válnak, ha a polimer többszöri újrafeldolgozása során kell megvédeni az anyagot a degradációtól.

Kutatómunkám céljaul egy természetes antioxidáns, a *transz*-rezveratrol stabilizáló hatásának tanulmányozását tűztem ki. Továbbá az eredmények alapján vizsgálom és értékelem, hogy mekkora létjogosultsága lehet a mai műanyagiparban primer antioxidánsként a polietilén stabilizálása során.

2. Irodalmi áttekintés

2.1. Polietilén a műanyagiparban

A polietilén a világ egyik legnagyobb mennyiségben gyártott tömegműanyaga. 2021-ben globálisan 390,7 Mt műanyagot gyártottak a Plastics Europe forrásai alapján, aminek 14,4 %-a (kb. 56 Mt) LDPE, LLDPE, valamint 12,5 %-a (kb. 49 Mt) HDPE, MDPE volt [1]. Ez nem meglepő, hiszen a polietilénből készült termékek rendkívül sokfélék, mivel az egyes típusainak (kis-, lineáris kis-, közepes-, illetve nagy sűrűségű polietilén) eltérőek a mechanikai tulajdonságai, hiszen szerkezetükben nagy mértékben különböznek. A kis sűrűségű polietilén (LDPE) több és hosszabb elágazással rendelkezik a polimerláncban, kristályossági foka, valamint sűrűsége kisebb, mint a nagy sűrűségű polietilén (HDPE) esetében, következésképp alacsonyabb szakítószilárdsággal rendelkezik, ellenben nagyobb mértékben rugalmas. A lineáris kis sűrűségű polietilén (LLDPE) az LDPE-hez hasonlóan elágazásokat tartalmaz, de ezek hossza kisebb, míg a közepes sűrűségű polietilén (MDPE) szerkezetét tekintve az LDPE és HDPE között található. Ezek a szerkezeti különbségek eltérő reológiai tulajdonságokat eredményeznek a tipikus feldolgozási körülmények során, ami számos feldolgozási technológia alkalmazását teszi lehetővé. Ezzel magyarázható a polietilénből készült termékek meglehetősen széles palettája: használják pl. élelmiszerek csomagolására, zacskók, szemeteszsákok előállítására, csövek gyártására, orvostechikában [2, 3].

2.2. Polietilén degradációja

2.2.1. Degradációról általánosan

A polimerben a feldolgozás és a használat során végbemenő kémiai folyamatokat, amelyek hatására a polimer fizikai, valamint használati tulajdonságai romlanak degradációnak nevezzük. Degradáció során változik a polimer morfológiája, mechanikai, valamint makroszkopikus tulajdonságai, amik idővel a polimer tönkremenetelét eredményezik [4]. Degradáció lehet termikus, foto-, kémiai, mechanikai, nagy energiájú sugárzás hatására bekövetkező degradáció, illetve biológiai lebomlás. Ezek a kiváltó okok jelentkezhetnek önmagukban, vagy szimultán is. Mechanizmust tekintve a degradáció végbemehet depolimerizációval, mely során makrogyökök keletkeznek, amik további reakciókban vesznek részt, kis moltömegű komponensek eliminációjával, gyökös reakciókkal, melynek eredménye lánc törlelődés, vagy térhálósodás, illetve egyéb (pl. inter-, intramolekuláris átrendeződés, ciklizáció) módokon.

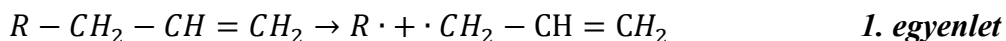
A poliolefinek degradációja bonyolult gyökös mechanizmussal történik, melynek eredménye lánc törlelődés, illetve térhálósodás. Az, hogy melyik a domináns mechanizmus a külső körülmények (pl. feldolgozási hőmérséklet) határozzák meg [5]. A kutatásom során vizsgált Phillips-típusú polietilén (heterogén, króm-alapú katalizátorral gyártott HDPE) esetében a jellemző feldolgozási körülmények közben a keresztkötések képződése, térhálósodás dominál [6, 7].

2.2.2. Termikus degradáció

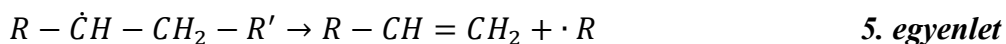
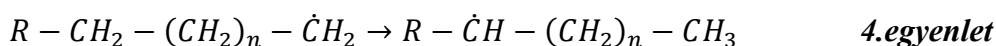
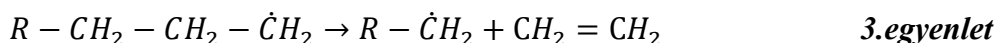
A tisztán termikus degradációt nehéz vizsgálni, ugyanis teljesen oxigén mentes atmoszférát feldolgozás közben nehéz létrehozni. A termikus viselkedésre azonban következtetni lehet a C-C kötések kötési energiáiból: a szén atomok rendűségének növekedésével ez csökken, vagyis az elágazások pozitív induktív effektusa növeli a lánc törlelődésre való hajlamot. Tehát nem meglepően ezek a kötések fognak felszakadni először termikus degradáció során, ezek lesznek az úgynevezett iniciálási/gyenge helyek (láncelágazások, telítetlenségek, karbonil csoportok a láncban). A króm-alapú katalizátorral gyártott HDPE esetében, ahogy már korábban is említettem, a tipikus feldolgozási körülmények között a keresztkötések, elágazások létrejötte dominál a lánc törlelődéssel szemben. Ennek magyarázata, hogy a degradációs folyamat során keletkező alkil gyökök a polimerláncban lévő vinil csoportokra addicionálódnak [8].

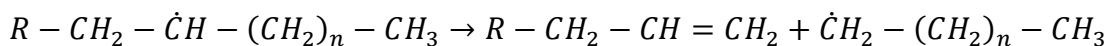
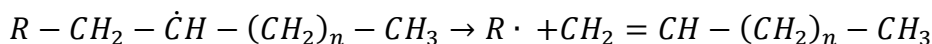
A poliolefinek (a kutatásom során használt HDPE is ide tartozik) termikus degradációja gyökös láncfolyamat, elemi lépései a következők: iniciálás, láncnövekedés, láncátadás, láncelágazás és lánczáródás:

1. *Iniciálás*



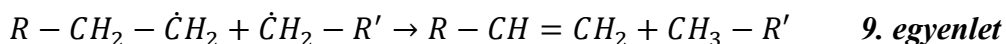
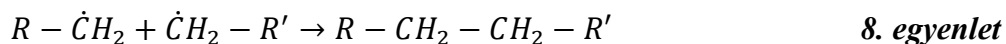
2. *Láncnövekedés, láncátadás*





6-7. egyenletek

3. Lánczáródás



Az iniciálási lépésben alkil gyökök képződnek (**1-2. egyenlet**), amik további reakciókban vesznek részt. A láncnövekedési, illetve láncátadás lépés (**3-7. egyenletek**) végbemehet depolarizációval, inter-, intramolekuláris hidrogén elvonással, az ezt követő β -tördelődéssel, vagy akár a vinil-csoportok izomerizációjával is. A lánczáródási (**8-9. egyenletek**) folyamat lehet rekombináció, illetve diszproporció [9]

2.2.3. Termooxidatív degradáció

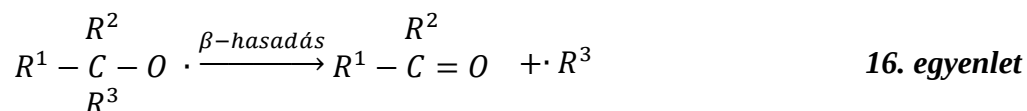
Termooxidatív degradáció során a polimer tulajdonságainak romlását a magas hőmérséklet, illetve az oxigén jelenlétének együttese eredményezi. Tipikus feldolgozási körülmények között a polimerben végbemenő folyamatok, termooxidatív degradációt feltételezve pontosabban leírhatók, mint a tiszta termikus degradációs modell esetében. Ez azzal magyarázható, hogy az oxigén jelenléte feldolgozás során szinte elkerülhetetlen, tekintve, hogy az anyag a feldolgozás valamilyen pontján nagy valószínűséggel levegővel érintkezni fog. A polimerek oxidációja egy autooxidációs folyamat, mely értelmében a keletkező szabad gyökök egy láncreakciót iniciálnak [8]. Boland és Glee bebizonyították, hogy a folyamat autokatalitikus, amely kezdetben lassú (iniciálási lépés), majd a keletkező hidroperoxidok növekvő mennyiségével egyre gyorsabbá válik [10, 11].

A termikus degradációhoz hasonlóan a termooxidatív degradáció is az alábbi elemi lépésekből áll: iniciálás, láncnövekedés, láncelágazás és lánczáródás.

1. Iniciálás



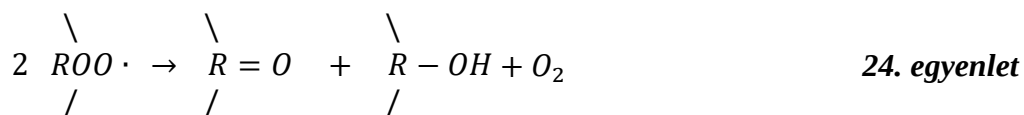
2. Láncnövekedés



3. Láncelágazás



4. Lánczáródás

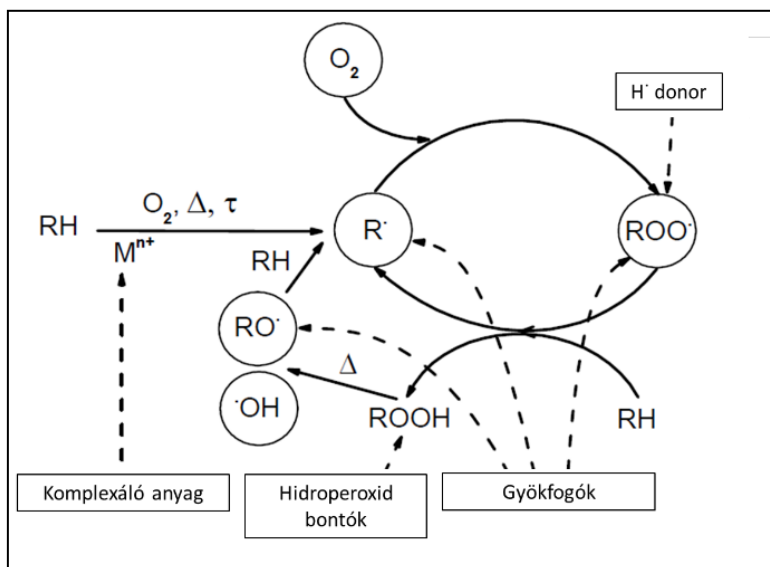


Az iniciálási lépés során (**10. egyenlet**) a polimerlánc gyenge helyein alkil gyökök képződnek a feldolgozási körülmények hatására (magas hőmérséklet, oxigén, nagy nyírás), majd a jelenlévő oxigénnel peroxi gyököket képeznek (**11. egyenlet**). Ezek a polimerlánc hidrogénjeivel reagálva hidroperoxidokat hoznak létre (**12. egyenlet**). A hidroperoxidok, pedig

hidroxi-, valamint alkoxi-gyökökké bomlanak (**18-19. egyenletek**) [8]. Az egyes katalizátor maradékok, fém, fémsók az oxidációs folyamatokat gyorsíthatják. Az átmeneti fémek (pl. Cu, Co, Fe), pedig a hidroperoxidokat redox reakciókban szabad gyökökké bontják [8].

2.3. Polietilén stabilizálása

Annak érdekében, hogy a feldolgozás, tárolás, illetve a műanyag termék felhasználása során a polimer minél tovább megőrizze pozitív tulajdonságait, a degradáció lassítására, gátlására van szükség [12]. Ez megfelelő stabilizálással érhető el. Stabilizálás során a feldolgozandó polimerhez stabilizátorokat kevernek. Stabilizátoroknak nevezzük azokat az anyagokat, amiket kis mennyiségben (10-1000 ppm) a polimerhez adagolva hatástalanítják a degradáció során képződő szabad gyököket, valamint nem stabil köztitermékeket. Lényeges, hogy az alapanyagelőállítás/feldolgozás alatt adagolják be ezeket a vegyületeket, ugyanis az említett folyamatok során is olyan hatások érik a polimert (hő, nyírás), amik degradációhoz vezetnek.

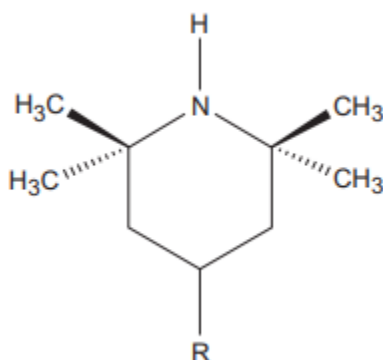


1. Ábra Termooxidatív degradáció általános sémája és a stabilizálás lehetséges módjai [13]

A stabilizátorokat alapvetően két csoportra szokás osztani: primer és szekunder stabilizátorok (antioxidánsok).

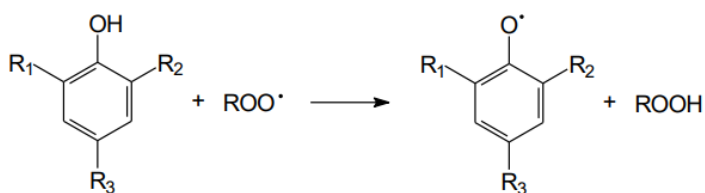
2.3.1. Primer antioxidánsok

A primer (elsődleges) antioxidánsok alapvetően alkil-gyökfogó, valamint hidrogén-donor (H-donor) vegyületek. Az alkil-gyökfogók pl. szterikusan gátolt-amin stabilizátorok, másnéven HAS vegyületek [14, 15], hidroxilaminok és szén központú gyökfogók a keletkező alkil gyököket hivatottak hatástalanítani. Elméletben ezek az autooxidációs folyamatot már az iniciálási lépésben azonnal megakadályoznák, azonban a gyököknek az oxigénnel történő reakciója (**11. egyenlet**) annyira gyors, hogy elkerülhetetlen peroxi gyökök keletkezése. Tehát az alkil-gyökfogók önmagukban nem képesek a degradáció megakadályozására [13, 16].



2. Ábra Egy példa HAS vegyületre [15]

Az elsődleges stabilizátorok másik csoportja a H-donorok pl. szterikusan teljesen, illetve részlegesen gátolt fenolos antioxidánsok és aromás aminok, bár az utóbbi vegyületeket poliolefineknél kevésbé alkalmazzák, ugyanis idővel elszínezik a terméket. Az alkil gyökökből képződő peroxi gyökökkel lépnek reakcióba, ami HAT („Hydrogen atom transfer”) mechanizmussal írható le [17]. Fenolos antioxidánsok esetén a fenolos hidroxilcsoport hidrogént ad át a peroxi gyöknek és hidroperoxid, illetve fenoxil gyök keletkezik. Ezt követően a fenoxil gyök képes a polimer láncról hidrogént elvonni, mely következtében visszanyeri eredeti formáját [13]. A **25. egyenlet** egy fenolos antioxidáns reakcióját mutatja egy peroxi gyökkel.

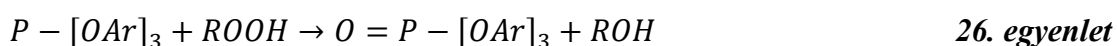


25. egyenlet

2.3.2. Szekunder antioxidánsok

A szekunder (másodlagos) antioxidánsok a primer stabilizálási reakciókból keletkező hidroperoxidokat bontják, emiatt hidroperoxid bontóknak is nevezik ezeket a vegyületeket. A hidroperoxidok a poliolefinek átlagos feldolgozási hőmérsékletén gyakorlatilag nincsenek jelen a rendszerben, ugyanis gyors homolitikus reakcióban kifejezetten reaktív alkoxi és hidroxil gyökökké bomlanak. A szekunder antioxidánssal való reakciónak a homolízisnél gyorsabban kell végbemennie, hogy a hidroperoxid bontó hatás érvényesülni tudjon [13]. Másodlagos stabilizátorként tipikusan foszfor-, illetve szerves kénvegyületeket alkalmaznak.

Foszforvegyületekből foszfitokat és foszfonitokat alkalmaznak stabilizálásra, ugyanis a hidroperoxidokkal sztöchiometrikusan reagálnak, és reakciójuk során a megfelelő alkohol, illetve foszfát képződik (**26. egyenlet**) [13, 18-20].



A foszforvegyületeket gyakran együtt alkalmazzák a primer fenolos antioxidánsokkal, mivel megfigyelt szinergikus hatás van közöttük, ugyanis a primer antioxidáns és a peroxi gyök reakciójából keletkező hidroperoxidot a korábban említett foszforvegyületek hatékonyan tudják elbontani [19, 21, 22].

A szerves kénvegyületek pl. szulfidok, dialkil ditiokarbamátok, tiodipropionátok esetében a hidroperoxid bontást a reakció közben keletkező kéntartalmú termékek katalizálják. A reakcióban először a szulfidok sztöchiometrikusan reagálnak a hidroperoxiddal és szulfoxiddá alakulnak. Termikus bomlás következtében a szulfoxidból szulfonsav képződik, amiből szulfon, illetve a hidroperoxidokkal oxidálva kénsav keletkezhet [13]. Hátrányuk, hogy kellemetlen szaggal rendelkeznek és a reakciók során keletkező termékek (pl. kénsav, kénessav) roncsolhatják a primer antioxidánsokat: pl. aromás aminokkal sóképzési reakció megy végbe, így az amin labilis, könnyen leszakítható hidrogénjét elveszti, vagyis megszűnne a primer stabilizálási reakciókban a H-donor képessége.

Ahogy korábban is említettem általában nem önmagukban alkalmazzák a stabilizátorokat, hanem együtt, stabilizátor rendszereket használnak a degradáció lassítására. Itt lényeges szem előtt tartani azt, hogy az alkalmazni kívánt stabilizátorok szinergikus (pl. polietilén esetében fenolos primer antioxidáns és foszfor-alapú hidroperoxid bontó), vagy antagonisztikus (pl. aromás, amin és szerves kénvegyület) hatással vannak egymásra [13, 21].

2.4. Természetes antioxidánsok

Az előző pontokban említett stabilizátorok hatékonyak a degradáció megakadályozásában és az iparban elterjedten alkalmazzák ezeket a vegyületeket, azonban az utóbbi években egyre többet foglalkoznak ezen anyagok egészségkárosító hatásával [23]: pl. Brocca, Arvin és Mosbæk polietilénből készült vízvezeték csövekből, az ivóvízbe kioldódó szerves vegyületeket vizsgáltak, és a vízmintákban fenolos antioxidánsok degradációs termékeit, valamint egyéb polimer adalékanyag maradványokat azonosítottak [24]. Következésképp, napjainkban egyre nagyobb figyelem fordul a természetben megtalálható antioxidánsokra és felhasználásukra polimerek stabilizátoraiként. A természet nagy mennyiségben állít elő antioxidáns vegyületeket, amik könnyen hozzáférhetőek az emberek számára: már a Paleolitikumban is fogyasztottak antioxidánsokban gazdag növényi részeket pl. gyümölcsöket, leveleket, gyökereket, valamint a történelem során is gyakran alkalmazták ezeket a gyógyászatban [25, 26]. A természetes antioxidánsoknak kulcsszerepe van az emberi szervezetben lejátszódó gyökös folyamatok lassításában, amik párhuzamba vonhatóak a poliolefinok feldolgozása során végbemenő gyökös reakciókkal. Továbbá a káros melléktermékek keletkezésének kockázata jelentősen kisebb, mint a szintetikus fenolos antioxidánsok esetén. Széles körben való alkalmazásukhoz azonban további kutatómunkára van szükség, de fontos megemlíteni, hogy pl. az α -tokoferolt (E-vitamin) a gyakorlatban, az orvostechikában már használják stabilizálási célra [21, 27].

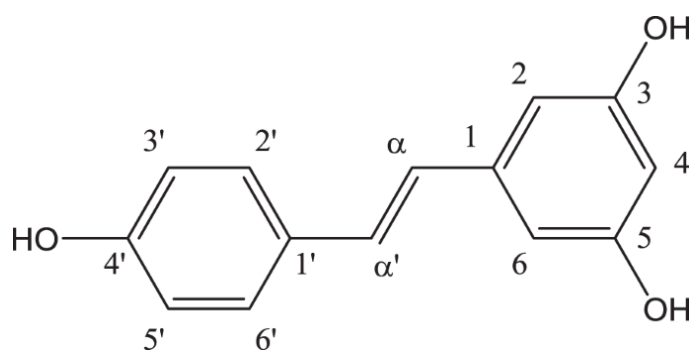
A természetes polifenolok antioxidáns hatásukat a vegyületben megtalálható fenolos hidroxilcsoportnak/csoportoknak köszönhetik. A stabilizáló hatás az előzőleg ismertetett H-donor jellegből ered, és a stabilizáló reakció mechanizmusa feltehetőleg a már korábban is említett HAT mechanizmus, vagyis hidrogén atom donálás a fenolos hidroxilcsoportról a szabad gyökre [28].

A fent említett E-vitaminon kívül számos természetes vegyülettel kapcsolatban folynak, illetve folytak kutatások, amik alkalmazhatóak lehetnek a szintetikus fenolos antioxidánsok kiváltására. Kutatócsoportunk több évtizede foglalkozik a polimerek stabilizálásával és degradációjának vizsgálatával, az utóbbi években elsősorban a természetes antioxidánsokkal. Vizsgálatokat folytattak például β -karotinnal [29], kvercetinrel [30], rutinral [31], szilimarinnal [32], kurkuminnal [33]. A mezőgazdasági hulladékból származó természetes kivonatok is hatékonyak lehetnek a stabilizálásban. Az egyik ígéretes jelölt a gránátalma héjának kivonata, amely számos antioxidáns hatású komponenst tartalmaz [34]. A gránátalma

egy népszerű gyümölcs, amelyet főként Ázsiában termesztnek nagy mennyiségben és a hulladék-arány a feldolgozás után nagyon magas. Szintén ígéretes anyagnak tekinthető a szőlőhéj kivonata a polimerek stabilizálására [21]. Az ilyen kivonatok előállítása egyszerű és költséghatékony, mivel csak szerves oldószerre van szükség, és egyszerű felszereléseket, például keverőtartályt vagy Soxhlet reaktort igényel. Az extraktumban található különböző komponensek és azok arányának változékonysága azonban nehezítheti a mérések ismételhetőségét és az eredmények értelmezését, emiatt szükség van az extraktumok analitikai vizsgálatára és a fő komponensek stabilizálási mechanizmusának mélyebb tanulmányozására.

2.4.1. *Transz*-rezveratrol természetes antioxidáns

A természetes polifenolok csoportjába tartoznak a fenolsavak, flavonoidok, sztilbének, valamint lignánok [35]. Kutatómunkám során a *transz*-rezveratrol (*transz*-3,5,4'-trihidroxisztilbén) természetes antioxidánst használtam polietilén stabilizálásához. A *transz*-rezveratrol egy sztilbenoid vegyület, amit kórokozókkal (baktériumok pl. *Enterococcus faecalis* és gombák pl. *Penicillium expansum*) szembeni védelem céljából állítanak elő egyes növények [36]. A vegyület megtalálható málna-, áfonya- és faeper héjában, azonban legnagyobb koncentrációban szőlőhéjban, szőlővesszőben van jelen, így az ember számára a vörösbor a legnagyobb mennyiségben rezveratrolt tartalmazó élelmiszerforrás [37, 38]. Tisztított formában táplálékkiegészítőként is fogyasztják. Világosbarna, szobahőmérsékleten szilárd por formájú anyag, mely magas olvadásponttal (~270 °C) rendelkezik.

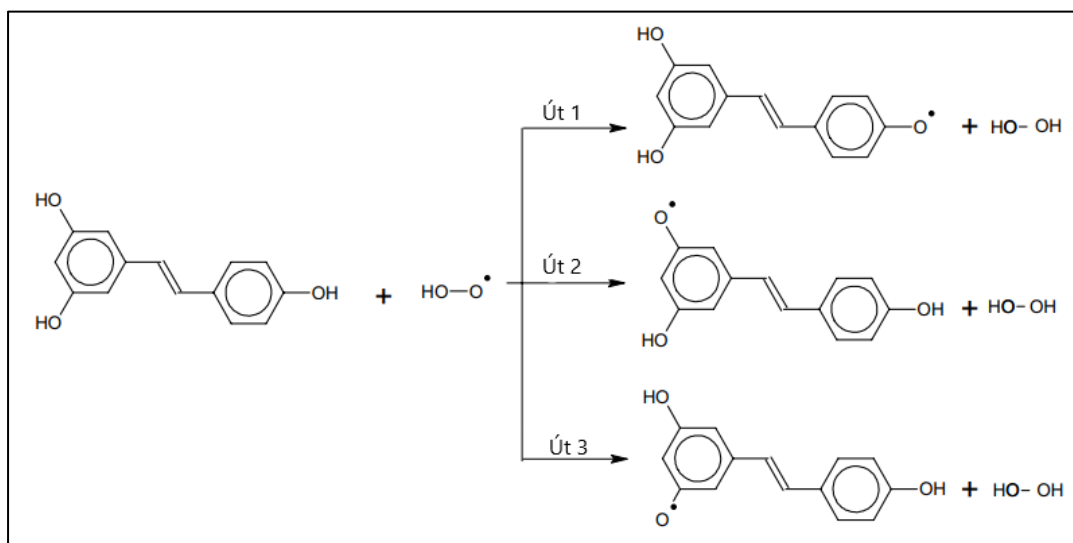


3.Ábra *Transz*-rezveratrol szerkezete

A rezveratrolnak két geometriai izomerje létezik: *cisz*- (Z), illetve *transz*- (E). Mindkettő előfordulhat tisztán önmagában, vagy glükóz molekulához kötve, azonban a *transz*-rezveratrol (továbbiakban rezveratrol) jelentős biológiai hatással is rendelkezik.

Antioxidánsként gyökfogó vegyület, de tumorellenes szerként is vizsgálják a rákkutatásban: számos in vitro és in vivo kísérletet végeztek, melyek eredményeképp a rezveratrol a karcinogenezis (tumor kialakulásának folyamata) mindegyik szakaszát gátolta [39]. Emellett hatással lehet a sejtek apoptózisára („programozott sejthalál”), antiproliferatív tulajdonságokkal (sejtosztódást és sejtnövekedést gátló, daganatellenes) rendelkezhet, és gyulladásgátló hatást is rendelnek hozzá [40]. Potenciális gyógyszeripari alkotó, azonban maga a molekula vízben rosszul oldódik, alacsony a fényvel szembeni stabilitása, valamint a speciális metabolizmusa miatt a biohasznosulása alacsony. Úgynevezett „first pass metabolism”-al szívdízik fel, vagyis a szervezetben egy specifikus helyen (májban/gyomorban) bomlik, majd biológiai átalakulásokon megy keresztül, mielőtt a célhelyen kifejtené a hatását, vagy a keringésbe juthatna. Ennek az áthidalására a nanoformulázás (nanoformulációk készítése) megoldást jelenthet [41]. Egyéb jelentős alkalmazási területe a csomagoló-, valamint élelmiszeripar. Habár egy hatékony antioxidánsról beszélhetünk, a fénystabilitása meglehetősen rossz. Különböző módszerekkel pl. hidrolizált búzakeményítővel növelhető az UV és a termikus stabilitása, valamint a hidrofilitása, ezáltal a biológiai hozzáférhetősége is javítható [42]. A csomagolóiparban fólia alkotóelemeként a már említett antimikrobiális hatása kifejezetten előnyös, hiszen ennek következtében hosszabb élettartamot képes biztosítani az élelmiszereknek [36]. Polimerek degradációja elleni stabilizálására nem találtunk példát az irodalomkutatásunk során.

Antioxidáns hatásának leírásához fontos kiemelni, hogy a molekulában megtalálható három hidroxil csoport eltérő gyökfogó aktivitással rendelkezik, így a HAT mechanizmus alapvetően háromféle módon mehetne végbe:



4.Ábra *Transz-rezveratrol lehetséges reakcióútvai gyökökkel [43]*

A Zhengzhoui Egyetem kutatói a **4. Ábrán** megtalálható három reakcióút közül az első aktiválási energiáját találták a legkisebbnek HAT mechanizmust feltételezve. Emellett jelentős exoterm hatást figyeltek meg, illetve a legnagyobb szabadenergia csökkenést is ugyanennél a reakcióútnál tapasztalták, így az első reakcióút játszódik le a legnagyobb eséllyel [43].

TDK munkám során egy olyan kutatásba kapcsolódtam be a Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumban, melynek során a *transz*-rezveratrol stabilizáló hatását vizsgálták a polietilén feldolgozási körülményei között. Ahogy említettem, egy hatékony, természetben megtalálható antioxidáns, aminek felhasználása potenciálisan az iparra is kiterjedhet.

3. Kísérleti rész

Mivel a kutatócsoport már régebb óta foglalkozik a témával, én a kutatásba a munka megkezdése után kapcsolódtam be. A minták a rendelkezésemre álltak és nem minden mérést kizárólag saját magam végeztem, ezeket a köszönetnyilvánításnál részletesen ismertetem.

3.1. Felhasznált alapanyagok

3.1.1. Polietilén

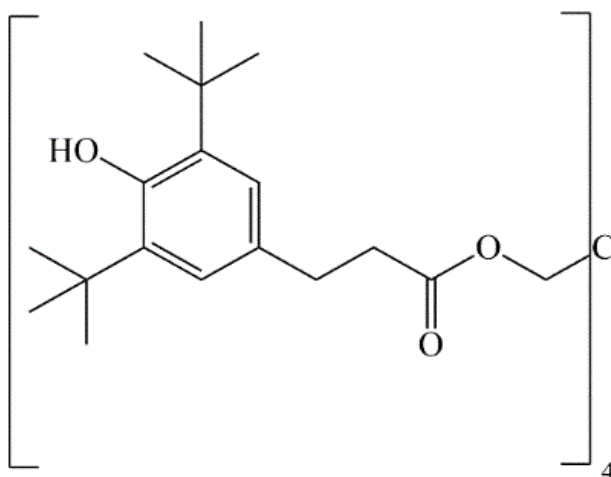
Kutatómunkámhoz a MOL Petrolkémia Zrt. által gyártott Tipelin FS471 etilén/1-hexén nagysűrűségű (HDPE), Phillips-típusú polietilén kopolimert használtam. A kísérletekben adalékolva, illetve adalékmentesen is vizsgáltam.

1. Táblázat A felhasznált polietilén jellemzői

MFR (190 °C, 2,16 kg)	0,3 g/10 min
Névleges sűrűség	0,9471 g/cm ³

3.1.2. Irganox 1010

Kutatásom során a referencia minták stabilizátoraként használtam az iparban gyakran alkalmazott Irganox 1010 (5. *Ábra*) gátolt fenolos, primer stabilizátort. A referencia minták 1000 ppm koncentrációban tartalmazták a vegyületet. Gyártó: BASF, Németország



5. *Ábra* Irganox 1010 (I1010) szerkezete

3.1.3. *Transz*-rezveratrol

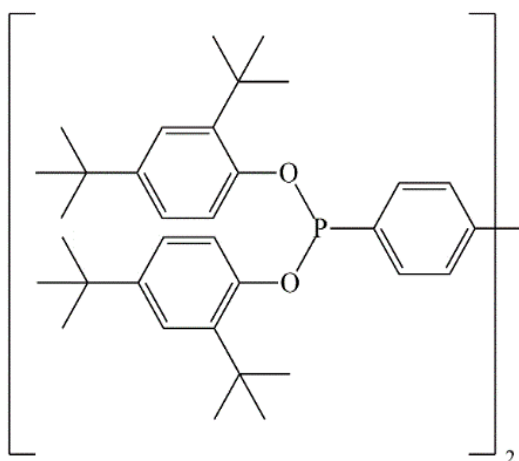
A *transz*-rezveratrol (3. *Ábra*) természetes primer antioxidáns, a kutatásom középpontjában lévő vegyület, világosbarna por. Az egyes minták a szintetikus I1010 helyettesítése céljából 0-1000 ppm koncentrációban tartalmaztak rezveratrolt. Mivel táplálékkiegészítőként boltokban megvásárolható, könnyű hozzáférni az anyaghoz. A ~99%-os tisztaságú port a CurEase gyártótól (McEwen, Tennessee, USA) szerezte be a kutatócsoport [44]. Tisztaságát HPLC/MS-MS vizsgálattal ellenőriztük.



6. *Ábra* Rezveratrol por

3.1.4. Sandostab PEPQ

A munkám során használt foszfor-alapú másodlagos antioxidáns. Vizsgáltam egyedüli adalékként, illetve I1010, valamint rezveratrol primer stabilizátorokkal keverve is. A minták 1000 ppm mennyiségben tartalmazták a vegyületet. Gyártó: Clariant AG, Svájc.



7. *Ábra* Sandostab PEPQ (PEPQ) szerkezete

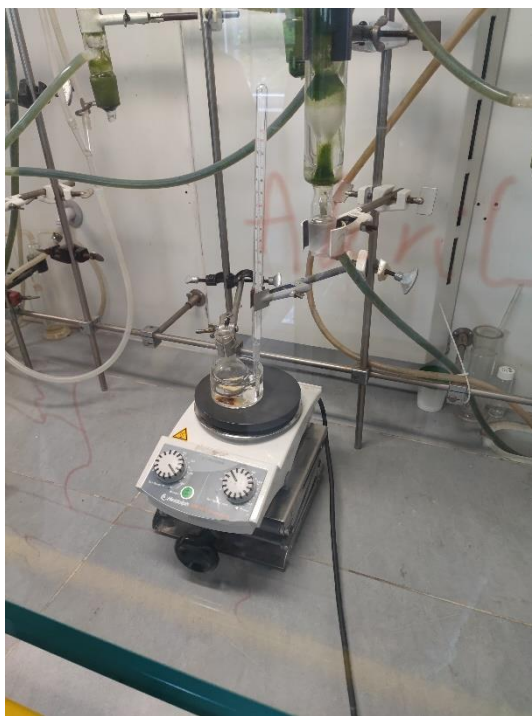
3.2. Mintakészítés

3.2.1. Rezveratrol olvadási és bomlási jellemzőinek meghatározása

Előkészítésre nem volt szükség, a pormintát differenciális pásztázó kalorimetriával, valamint termogravimetriával vizsgáltuk. Ennek részleteit a 3.3. Mérési módszerek fejezetben ismertetem.

3.2.2. Rezveratrol és PEPQ összeolvasztási kísérlete

A két stabilizátor egymásra gyakorolt hatásának vizsgálatához összeolvasztási kísérletet végeztem. Az összeolvasztáshoz gömblombikot használtam, a hőmérsékletet úgy választottam meg, hogy közelítse a polimer feldolgozási hőmérsékletét (260 °C). A mérési elrendezés a 8. *Ábrán* látható. A kísérlet kivitelezéséhez 0,5g - 0,5g *transz*-rezveratrol és PEPQ stabilizátort alkalmaztam porként. Az olajfürdő felmelegítését (~250 °C, kb. 30 perc alatt) követően 10 percig hagytam az anyagokat összeolvadni, ekkor a lombikban mérhető hőmérséklet 230 °C volt. A keletkező anyag az összeolvasztás során egy ideig jól keverhető volt, de utána összetapadt. A terméket a kísérlet végeztével dörzsmozsárban elporítottam, majd DSC-vel, illetve TGA-val vizsgáltam. A termék homogenitását digitális optikai mikroszkóppal ellenőriztük. Az eredményeket a 4. fejezetben ismertetem.



8. *Ábra* Összeolvasztási kísérlet mérési elrendezése

3.2.3. Receptúrák elkészítése

Az antioxidánsokat rendre 1 dl acetonban oldva adagoltuk a polimer porhoz gyorskeverőben. A keverést egy Henschel FM/A10 típusú gyorskeverő segítségével végeztük 10 percig 1000 1/min fordulatszám mellett, majd az acetonos port lehetőség szerint egy éjszakán át, szobahőmérsékleten szárítottuk tálcán. A mintakészítéshez Phillips-típusú polietilént használtunk, az egyes mintareceptúrák a **2. Táblázatban** olvashatóak. Minden esetben 1,5 kg polietilént alkalmaztunk, az elkészült mintákon hatszori-extrúziót végeztünk.

2. Táblázat A kísérletsorozatokban felhasznált minták

Minta száma	Minta összetétele	Minta jele	Receptúra	
			Primer	Szekunder
1	Adalékmentes	AM		
2	1000 ppm PEPQ	PEPQ		1,5 g PEPQ
3	1000 ppm I1010	I1010	1,5 g I1010	
4	1000 ppm I1010 +1000 ppm PEPQ	I1010+PEPQ	1,5 g I1010	1,5 g PEPQ
5	1000 ppm Rezveratrol	1000 ppm Rez	1,5 g Rez	
6	1000 ppm PEPQ+ +10 ppm Rezveratrol	10 ppm Rez+PEPQ	0,015 g Rez	1,5 g PEPQ
7	1000 ppm PEPQ+ +25 ppm Rezveratrol	25 ppm Rez+PEPQ	0,0375 g Rez	1,5 g PEPQ
8	1000 ppm PEPQ+ +50 ppm Rezveratrol	50 ppm Rez+PEPQ	0,075 g Rez	1,5 g PEPQ
9	1000 ppm PEPQ+ +100 ppm Rezveratrol	100 ppm Rez+PEPQ	0,15 g Rez	1,5 g PEPQ
10	1000 ppm PEPQ+ +250 ppm Rezveratrol	250 ppm Rez+PEPQ	0,375 g Rez	1,5 g PEPQ
11	1000 ppm PEPQ+ +500 ppm Rezveratrol	500 ppm Rez+PEPQ	0,75 g Rez	1,5 g PEPQ
12	1000 ppm PEPQ+ +1000 ppm Rezveratrol	1000 ppm Rez+PEPQ	1,5 g Rez	1,5 g PEPQ

3.2.4. Extrúzió, préselés

Az elkészített mintákon hatszori extrúziót végeztünk és minden extrúzió után mintavételezés történt az elkészült granulátumokból, a kísérletsorozatok elvégzéséhez. Az extrúzió egy Haake Rheocord EU 10V meghajtó egységhez kapcsolt Rheomex S ¾ egycsigás extruderrel történt 50 1/min csigafordulatszám mellett. A beállított zónahőmérsékletek: 180, 220, 260, 260 °C voltak. Az első extrúziók során szükség volt a beboltozódás csökkentésére,

célszerű volt rázatót alkalmazni. Minden lépés után 15-20 dkg granulátum került kivételre, a következő extrúzió elindítása előtt.

A kísérletsorozatokban főként granulátumot használtunk, de az FT-IR mérésekhez, préseléssel nagyjából 100 μm vastagságú filmeket kellett készíteni, amiket egy Fontijne SRA 100 prés gép segítségével állítottunk elő. A préselés 190 °C-on, 150 kN erővel, 2 perces előmelegítési és 1 perces préselési idővel történt.

3.3. Mérési módszerek

3.3.1. Differenciális pásztázó kalorimetria (DSC)

A rezveratrol, illetve összeolvasztási kísérlet termékének termikus jellemzésére és a lejátszódó hőfolyamatok vizsgálatához a minták hőkapacitását mértük differenciális pásztázó kalorimetria (DSC) segítségével. A mérések egy Perkin Elmer DSC 7 (Norwalk, CT, USA) berendezéssel történtek, a 3-5 mg-os mintákat 30° C-ról 300 ° C-ra fűtöttük 10° C/min fűtési sebességgel, oxigén atmoszférában.

3.3.2. Termogravimetria (TGA)

A rezveratrol, illetve az összeolvasztási kísérlet után kapott termék stabilitásának vizsgálatát Perkin Elmer TGA 6 készülékkel végeztük. 30 és 700 °C közötti méréstartományt alkalmaztunk. 10 mg mintát vizsgáltunk 10 °C/min felfűtési sebességgel oxigén és nitrogén áramban.

3.3.3. Digitális optikai mikroszkópia (DOM)

Az összeolvasztási kísérlet termékét DOM mérési módszerrel vizsgáltuk. Ehhez egy Keyence VHX 5000 digitális optikai mikroszkópot és 1000x-es nagyítást alkalmaztunk.

3.3.4. Fourier-transzformációs infravörös spektroszkópia (FT-IR)

A polimer kémiai szerkezetének változását a többszöri feldolgozás során, infravörös spektroszkópiával vizsgáltuk (FT-IR). Az elkészült mintákról transzmissziós üzemmódban FTIR spektrumot vettünk fel. A spektrumok alapján a funkciós csoportok változásából a stabilizátorok hatékonyságára lehet következtetni. A méréshez egy Tensor 27 FT-IR spektrofotométert (Gyártó: Bruker Optik GmbH, Lipcse, Németország) alkalmaztunk. A használt filmek vastagsága 100 μm volt. A méréseket 4000 és 400 cm^{-1} közötti hullámhossz tartományban végeztük 2 cm^{-1} -es felbontást és 16 pásztázást alkalmazva.

A feldolgozott polietilénben lévő funkciós csoportok (vinil, vinilidén, *transz*-vinilén, karbonil, foszfor (III)) számát a préselt polimer fóliákon felvett abszorbanancia spektrumokból határoztuk meg a belső standard módszerrel az **27. egyenlet** szerint.

$$C = \frac{K}{g} \left(\frac{A_{inv}}{A_{ref}} \right) \quad \text{27. egyenlet}$$

Az egyenletben C az adott funkciós csoport koncentrációja, K az abszorpciós együttható, g a polimer sűrűsége (g/cm³) mértékegységben. A_{inv} és A_{ref} a vizsgált és a referencia abszorpciós sáv intenzitása.

Az elemzett abszorpciós sávok abszorpciós együtthatóinak és karakterisztikus hullámhosszainak összefoglalója a **3. Táblázatban** találhatóak.

3. Táblázat Elemzett abszorpciós sávok abszorpciós együtthatóinak és karakterisztikus hullámhosszainak összefoglaló táblázata

Antioxidáns funkcionális csoportja/típusa	Egység	K	Hullámszám [cm ⁻¹]	
			A _{inv}	A _{ref}
Vinil	1/1000C	0,5000	908	2018
Vinilidén	1/1000C	0,5654	888	2018
<i>Transz</i> -vinilén	1/1000C	0,4342	965	2018
Karbonil	mmol/molPE	0,03826	1780-1690*	2018
Foszfor (III)	ppm	4955	850	2018

*: Integrált intenzitás 1780-1690 cm⁻¹ tartományban

A vinil-rezgés abszorpciós együtthatóját ¹H NMR spektroszkópiás módszerrel, előzetesen határozták meg (K=0,5) [45, 46].

3.3.5. Folyóképesség vizsgálata (MFR)

Az MFR (Melt Flow Rate) vizsgálattal jól nyomon követhető a termooxidatív degradáció, hiszen a Phillips típusú HDPE esetén a kialakuló hosszúláncú elágazások növelik az ömledékviszkózitást, amely a folyásindex csökkenéséhez vezet. A méréseket egy Göttfert MPS-D MFI-mérő (gyártó: Buchen, Németország) berendezésen végeztük, 190 °C-on és 2,16 kg terhelés alkalmazása mellett (szabványos mérés). A berendezés geometriai paramétereit a **4. Táblázatban** foglaltam össze.

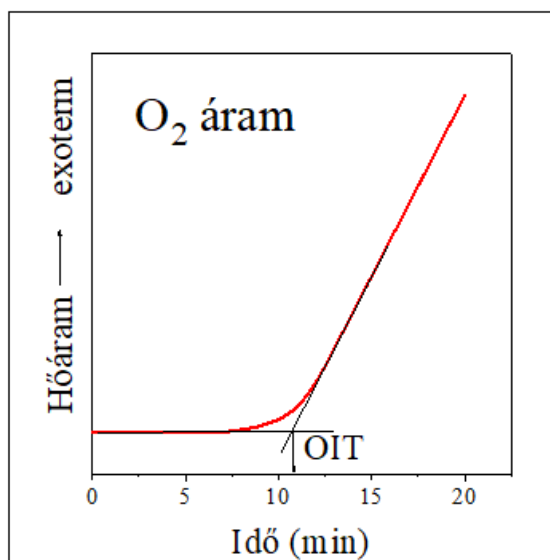
4. Táblázat Az MFI mérő berendezés geometriai paramétere

Henger átmérője	9,3 mm
Kapilláris átmérője	2,095 mm
Kapilláris hossza	8 mm
A dugattyút terhelő tömeg	2,16 kg

A granulátum minták tömörítését követően az előmelegítési idő 4 perc, a mintavételi idő, pedig 3 perc volt. Minden esetben 5 párhuzamos mérést végeztünk és az eredményeket 10 percre átszámolva adtuk meg. A mérések között a készüléket alaposan kitakarítottuk.

3.3.6. Oxidációs indukciós idő meghatározása

A méréssel a polimerek hőstabilitásáról kaphatunk információkat. Kutatásom során azt vizsgáltam ezzel a mérési módszerrel, hogy a rezveratrol hozzáadása javítja-e a polietilén hőstabilitását. A méréseket egy Perkin Elmer DSC 8500 berendezésen végeztem. A mérések során 3-6 mg tömegű mintákat vágtam le a receptúrák alapján készített granulátumokból, majd oxigén atmoszférában vizsgáltam az időt, aminél az anyag elkezd oxidálni. Mindezt nyitott mintatartóban, 190 °C-on végeztem. Az OIT meghatározásának menete a **9. Ábrán** látható.



9. Ábra Oxidációs indukciós idő meghatározásának menete

A minta oxidációja exoterm folyamat, ez jól követhető a diagramon. Az oxidáció kezdetének megállapításához a diagramokra egyeneseket szükséges illeszteni, majd ezek metszéspontjához tartozó időegység lesz az OIT értéke.

3.3.7. Színmérés

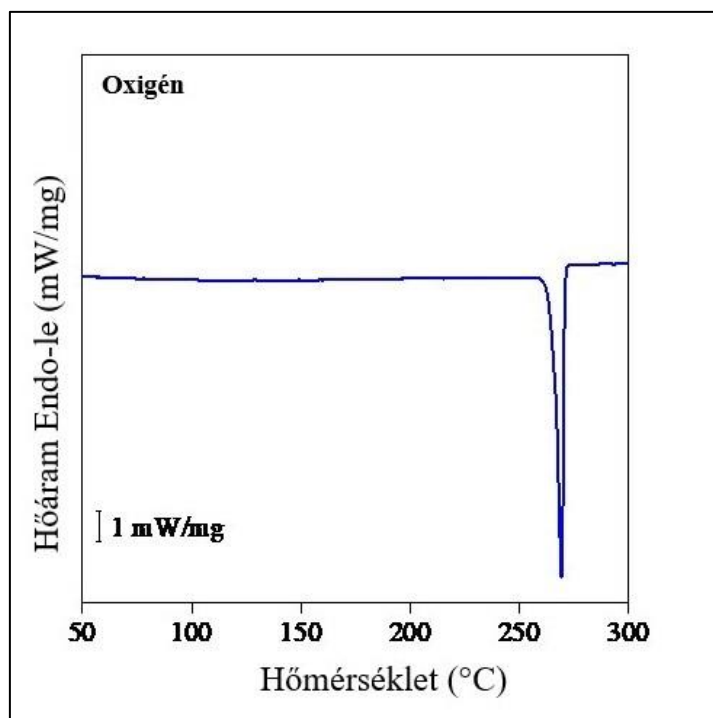
A granulátumokon színvizsgálatot végeztünk, 3 párhuzamos mérést összetételenként. Vizsgáltuk az optikai L-paramétert (L^*), sárgasági indexet [YI D1925 (2/C)] és fehérségi indexet [WI E313(2/C)]. Ezek alapján meg lehet határozni, hogy az adott stabilizátor, milyen mértékben színezi el a polimert. A színméréshez egy Hunterlab Colourquest 45/0 berendezést alkalmaztunk. Továbbá a sárgasági index ábrázolásából meghatároztam a rezveratrol polietilénben való oldhatóságát. Ennek részleteit a 4. fejezetben ismertetem.

4. Eredmények és értékelésük

Dolgozatom ezen szekciójában szeretném ismertetni az előzőekben bemutatott kísérletek, mérések eredményeit. Az eredmények ábrázolásához az OriginLab szoftvert használtam. Az ábrákban található görbék csak szemvezető görbék, az eredmények jobb követhetősége érdekében alkalmaztam őket.

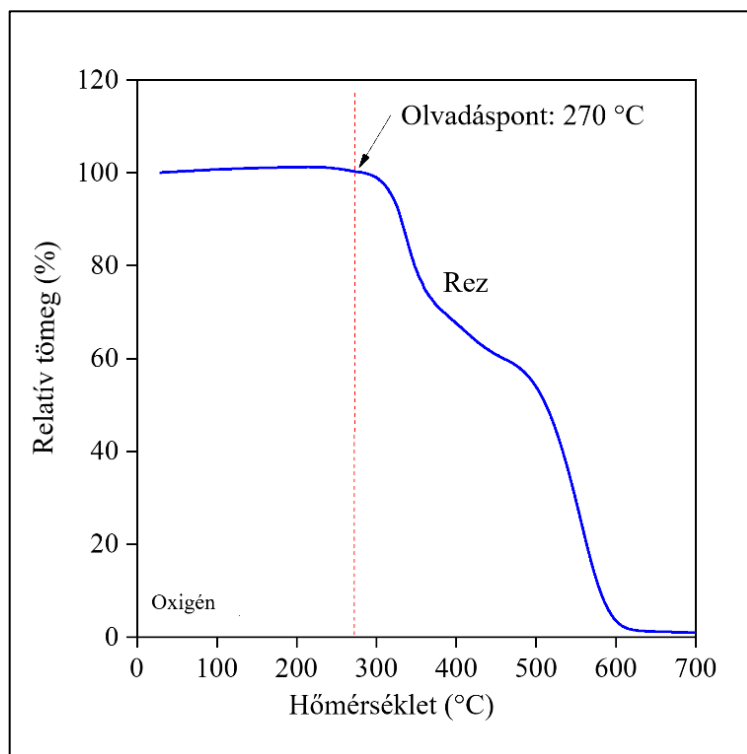
4.1. Rezveratrol DSC és TGA mérések eredményei

Ahogy korábban említettem a két mérési módszer lehetőséget teremt arra, hogy információkat kapjunk az anyagunk olvadási és bomlási jellemzőiről.



10. Ábra Rezveratrol DSC görbéje

A DSC görbe alapján megállapítható, hogy a rezveratrol magas olvadásponttal rendelkezik, körülbelül 270 °C az olvadási hőmérséklete. Az anyag tisztaságát alátámasztja az éles olvadási csúcs és hogy nincs a görbén más leolvasható jel. A homogén eloszlítás érdekében, praktikus szempontokat szem előtt tartva nem előnyös a magas olvadáspont, de nem is zárja ki az adalék ipari alkalmazását.



11. Ábra Rezveratrol TGA görbéje

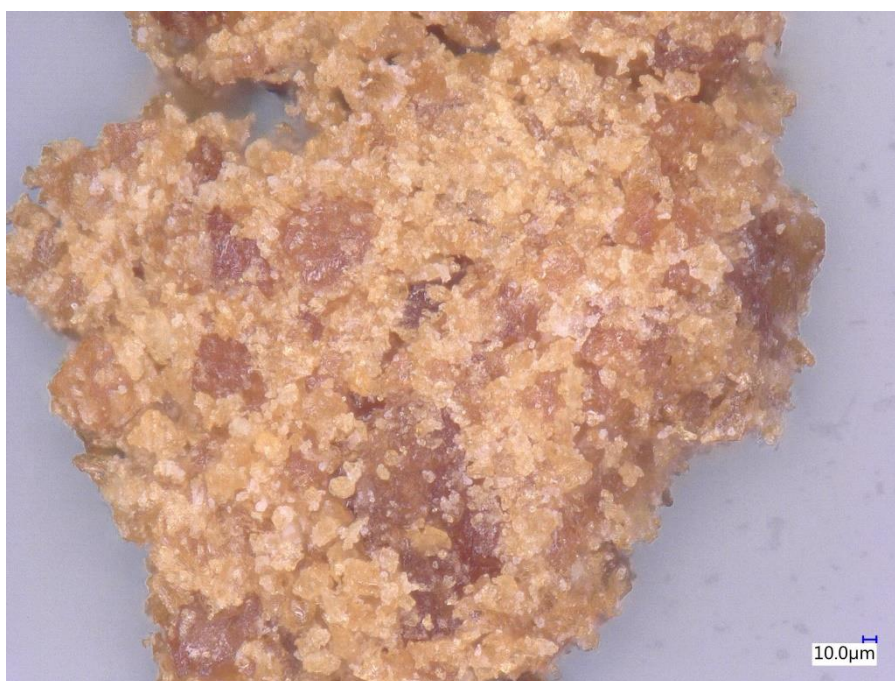
A termogravimetriás görbéből (**11. Ábra**) látható, hogy a rezveratrol oxigénben az olvadási hőmérsékletéig stabil. Ezt követően a hőmérséklet emelésével rohamosan nő a relatív tömegveszteség, 400 °C-on már az anyag kb. 40%-a, 600 °C-on, pedig gyakorlatilag teljesen elbomlott az antioxidáns. A polietilén stabilizálása szempontjából ez előnyös, hiszen az ajánlott feldolgozási hőmérséklet 180-220 °C a gyártó technikai adatlapja alapján [47], tehát az antioxidáns nem fog ezen a hőmérsékleten elbomlani.

4.2. Rezveratrol és PEPQ összeolvasztási kísérletének eredményei

Az összeolvasztás után kapott terméket DOM-mal, DSC-vel, illetve TGA-val vizsgáltuk.

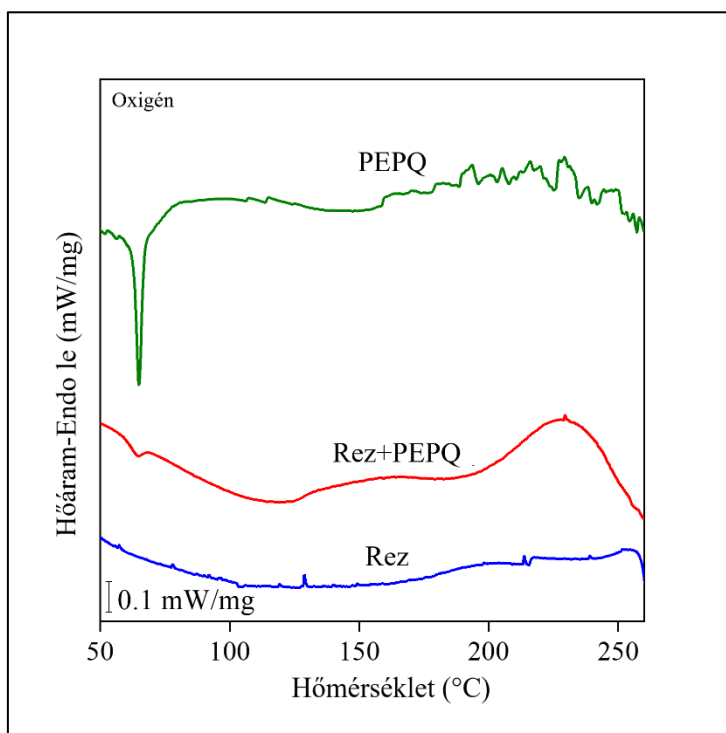


12. Ábra Az összeolvasztás után mozsárral elporított termék



13. Ábra Digitális optikai mikroszkóppal alkotott kép az összeolvasztás utáni termékről

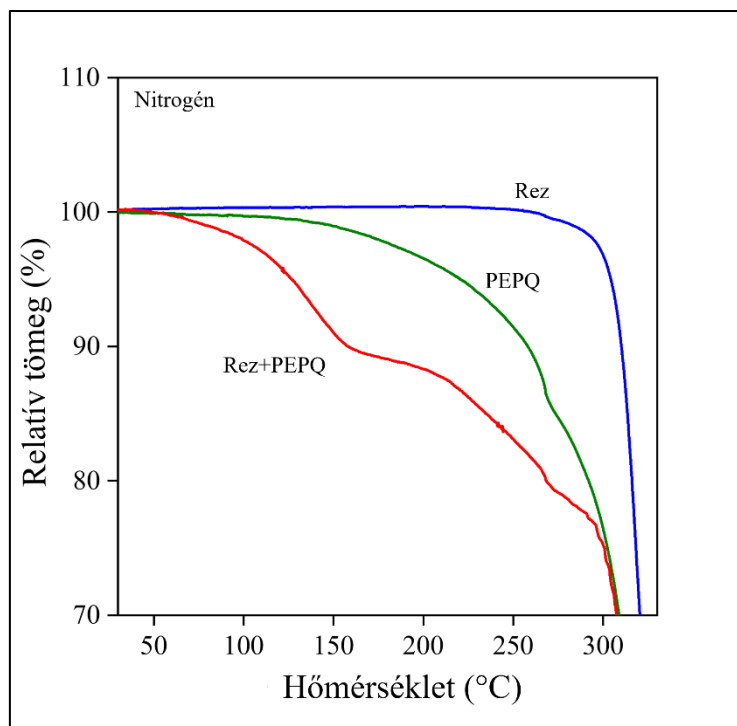
A mikroszkópos kép (13. *Ábra*) alapján megállapítható, hogy a két anyag összeolvadt az alkalmazott 230 °C-os hőmérsékleten a PEPQ alacsonyabb (~70 °C), olvadási hőmérsékletének köszönhetően, tehát a kölcsönhatásukat érdemes lehet vizsgálni műszeres analitikai módszerekkel. Azonban azt szem előtt kell tartani, hogy a rezveratrol ezen a hőmérsékleten nem tudott megolvadni, így valamelyest inhomogén maradt a termék, ahogyan az a mikroszkópos felvételtől is látható.



14. *Ábra* Összeolvasztási termék DSC görbéje

A DSC görbének (14. *Ábra*) 200 °C felett maximuma van az összeolvasztott termék esetében (Rez+PEPQ). Ez egy exoterm reakciót jelent. Feltételezhetőleg a két stabilizátor együttes jelenléte gyorsíthatja a bomlást, illetve oxidáció is lejátszódhat.

A terméket termogravimetriával is vizsgáltam nitrogén áramban, hogy az oxidáció jelét kizárjam, csak a kölcsönhatásukból eredő jeleket detektáljam. A kapott görbét összehasonlítottam a tiszta rezveratrol és PEPQ TGA görbéivel (15. *Ábra*)

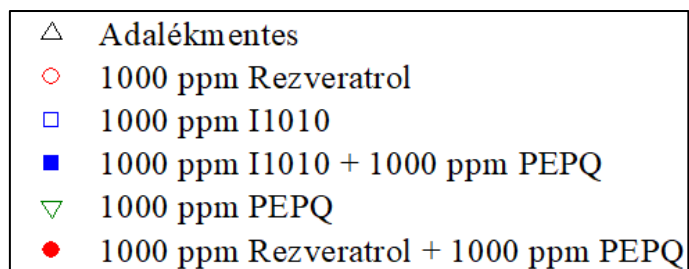


15. Ábra Összeolvasztási termék és a tiszta stabilizátorok TGA görbéi

Látható, hogy a stabilizátor-keverék alacsonyabb hőmérsékleten kezdett el bomlani, mint a tiszta antioxidánsok önmagukban. Ez a jelenség arra utalhat, hogy a PEPQ-ból keletkező bomlástermékek gyorsítják a rezveratrol bomlási folyamatát, azonban a pontos magyarázathoz további vizsgálatok szükségesek.

4.3. Rezveratrol hatásának vizsgálata polietilénben-összehasonlító vizsgálatok

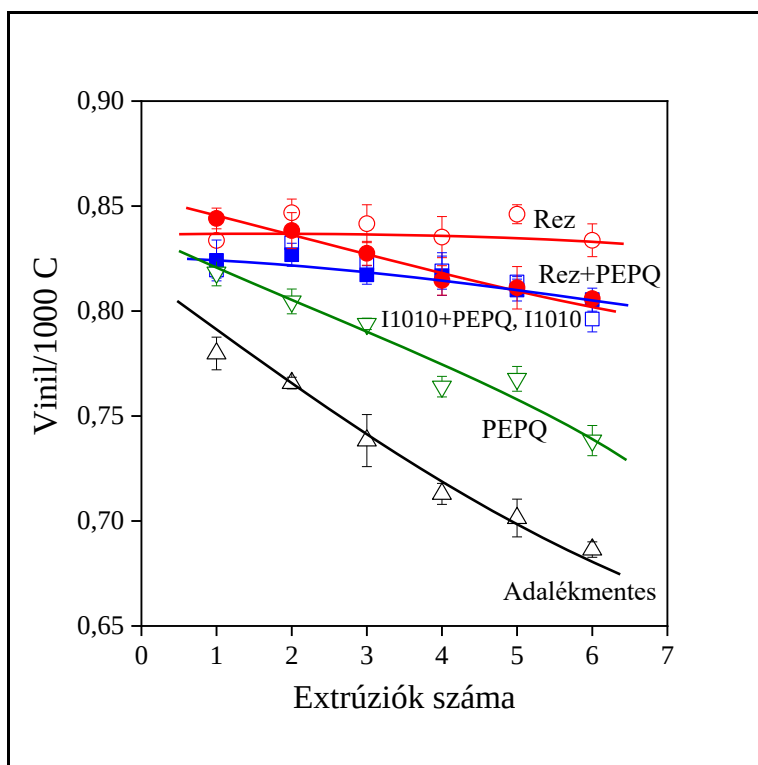
A következőkben a mérési eredmények alapján összehasonlítom az 1000 ppm rezveratrolt tartalmazó mintákat az iparban alkalmazott, szintetikus antioxidánsokkal stabilizált polietilén mintákkal. Ezáltal információt nyerhetünk arról, hogy a rezveratrol alkalmazásának valóban van-e létjogosultsága az iparban használatos szintetikus stabilizátorok mellett. A különböző mérési módszerek eredményeit az extrúziók számának függvényében ábrázoltam. Továbbá a következő jelölésjegyzéket használtam az eredmények ábrázolása során:



16. Ábra A 4.3.-as fejezetben használt jelölésjegyzék

4.3.1. FT-IR mérési eredmények

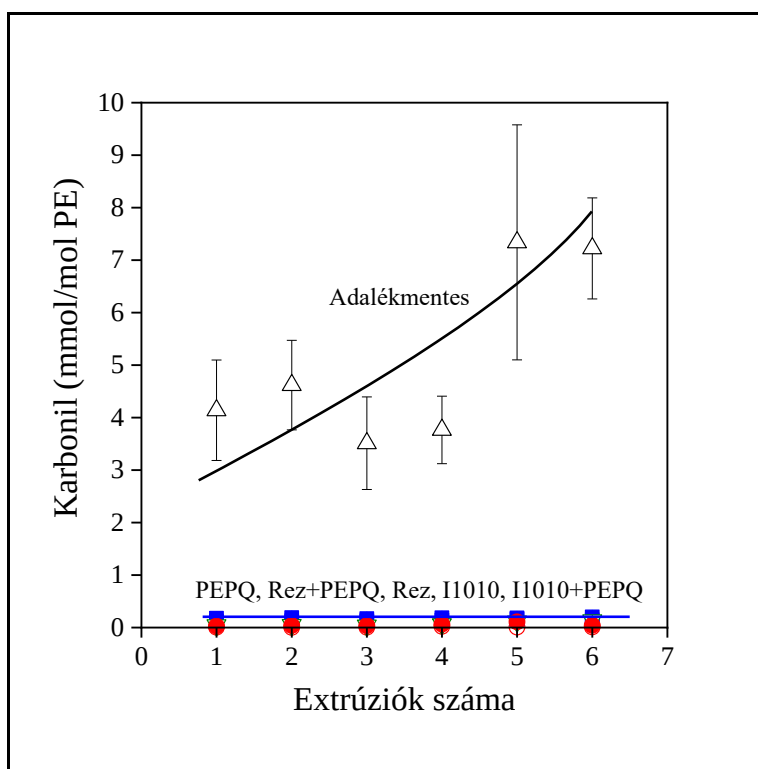
A króm katalizátorral (Phillips eljárás) gyártott polietilén aránylag nagy mennyiségben tartalmaz lánc végi telítetlenséget. Ezek a csoportok reaktívak, feldolgozás során számuk csökken, elágazások/keresztkötések jöhetnek létre, amely a folyóképesség (MFR) csökkenését eredményezi. Ez nyomon követhető a vinil-csoportok mennyiségi változásával.



17. Ábra Vinil-csoport mennyisége az extrúziók számának függvényében

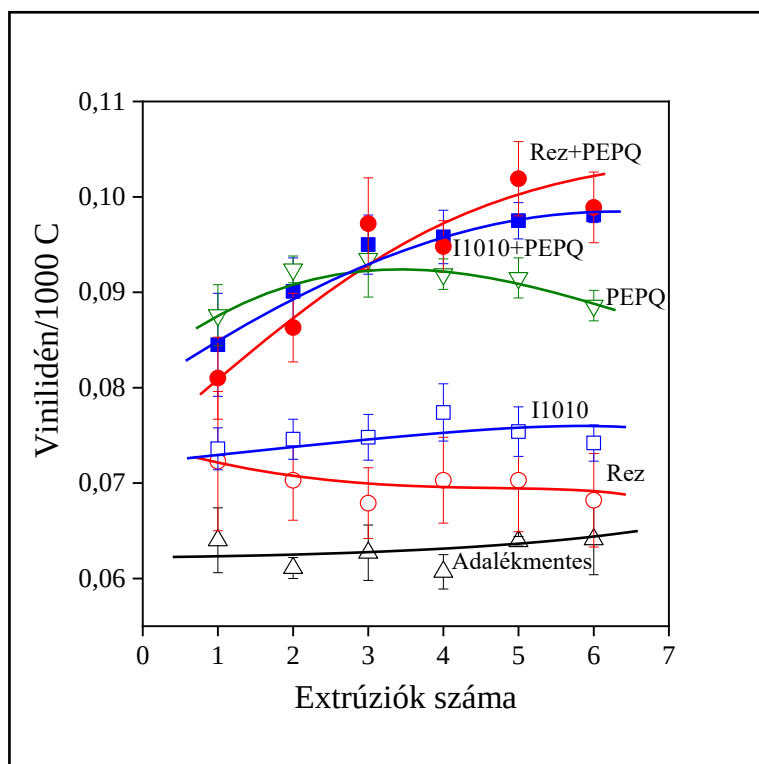
A 17. Ábrán megfigyelhető, hogy a vinil-csoportok mennyisége az extrúziók során folyamatosan csökken. A legkifejezettebben az adalékmentes mintánál olvasható ez le, de a csak PEPQ-t tartalmazó polimer vinil-csoport koncentrációja is gyorsan csökken az extrúziók

számának növekedésével. Ez alátámasztja az előbb leírtakat, vagyis a feldolgozások során a reaktív telítetlen csoportok elreagálnak és elágazásokat, keresztkötéseket alakítanak ki. Az is jól látható, hogy a szintetikus ipari I1010 stabilizátor mind önmagában, mind pedig PEPQ szekunder antioxidánssal keverve hatásos a polietilén stabilizálásában. Kiemelendő, hogy az 1000 ppm rezveratrolt tartalmazó mintában a vinil-csoportok mennyisége gyakorlatilag nem változott, ami azt jelenti, hogy önmagában kiemelkedően hatékony a hosszúláncú elágazások kialakulásának akadályozásában. Továbbá megfigyelhető, hogy a szekunder antioxidáns (PEPQ) adagolása a várttal ellentétben nem javítja a stabilizáló-képességet, hanem rontja: a rezveratrolhoz adagolva nagyobb mértékben csökken a vinil-csoportok száma az extrúziók során, mint a PEPQ nélküli mintánál.



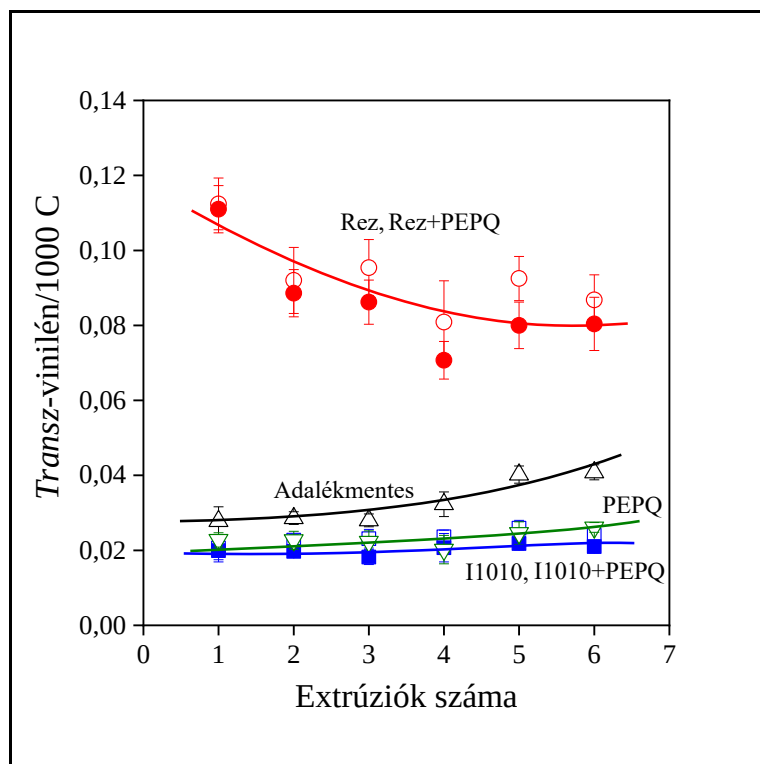
18. Ábra Karbonil-csoport mennyisége az extrúziók számának függvényében

Karbonil-csoportok változását a feldolgozás során az oxigén jelenléte okozza. Az adalékmentes minta esetében a nagyobb értékek annak tudhatóak be, hogy a polimer könnyebben oxidálódik, több karbonil-csoport keletkezik az extrúziók számának növekedésével, hiszen nem tartalmazott stabilizátorokat. A többi, adalékolt minta esetében jóval alacsonyabb értékeket mértünk.



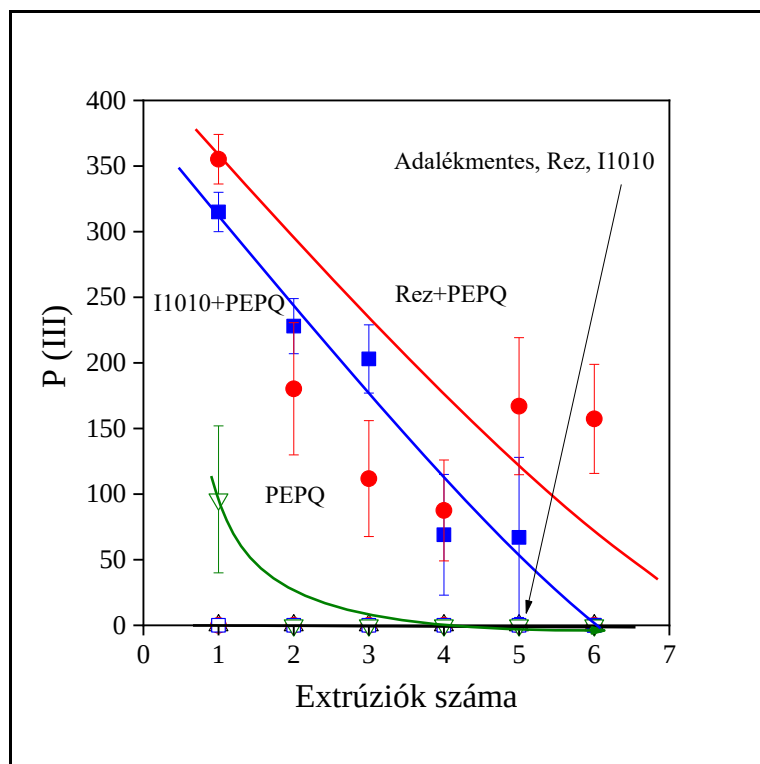
19. Ábra Vinilidén-csoport mennyisége az extrúziók számának függvényében

A vinilidén-csoportok változása esetén (**19. Ábra**) nehéz pontos következtetéseket levonni, ugyanis a PEPQ oxidálódásából keletkező termék elnyelése megegyezik a vinilidén-csoportok elnyelésével (888 l/cm). Ezzel magyarázható, hogy a PEPQ tartalmú mintáknál kezdetben egy erős növekedés tapasztalható az extrúziók számának növekedésével. Ez a tendencia a 4. extrúzió után változik, ami annak köszönhető, hogy a foszfor (III) tartalmú csoportok oxidálódnak, elfogynak a rendszerből. A PEPQ-t nem tartalmazó minták esetében jelentős változás nem tapasztalható a többszöri extrúzió során. Az első extrúziót követő mérésnél volt különbség a vizsgált minták vinilidén-csoport tartalmában, ami vélhetően az adalékok valamelyik saját csoportjának elnyelésével hozható összefüggésbe, ami átfed a vizsgált csoport rezgésével.



20. Ábra Transz-vinilén csoport mennyisége az extrúziók számának függvényében

A *transz*-vinilén csoportok változása (20. Ábra) a degradáció mértékével hozható összefüggésbe: a degradáció mértékének növekedése a *transz*-vinilén csoportok mennyiségének növekedésével jár együtt. Ez összhangban van azzal, amit az adalékmentes mintánál tapasztalhatunk: a csoportok száma növekszik, tehát a degradáció mértéke is növekszik, ami egy stabilizálatlan mintánál nem meglepő. Megfigyelhető továbbá, hogy az I1010-et, valamint a tiszta PEPQ-t tartalmazó mintáknál nincs számottevő változás, vagyis feltételezhetően ebben az esetben a stabilizálás hatásos volt. A rezveratrol tartalmú minták esetén az első extrúziót követően jóval nagyobb értékeket határoztunk meg, ami a rezveratrol saját vinilén tartalmával hozható összefüggésbe (3. Ábra). A többszöri extrúzió során csökken ez az érték, ami arra utal, hogy a rezveratrol nem csak a fenolos hidrogén-csoportjával vesz részt a gyökös reakciókban, hanem a molekula közepén található telítetlen csoportnak is jelentősége lehet az antioxidáns hatékonyságában. A PEPQ adagolásának nincs hatása a *transz*-vinilén csoportok számának alakulására a rezveratrol mellett.

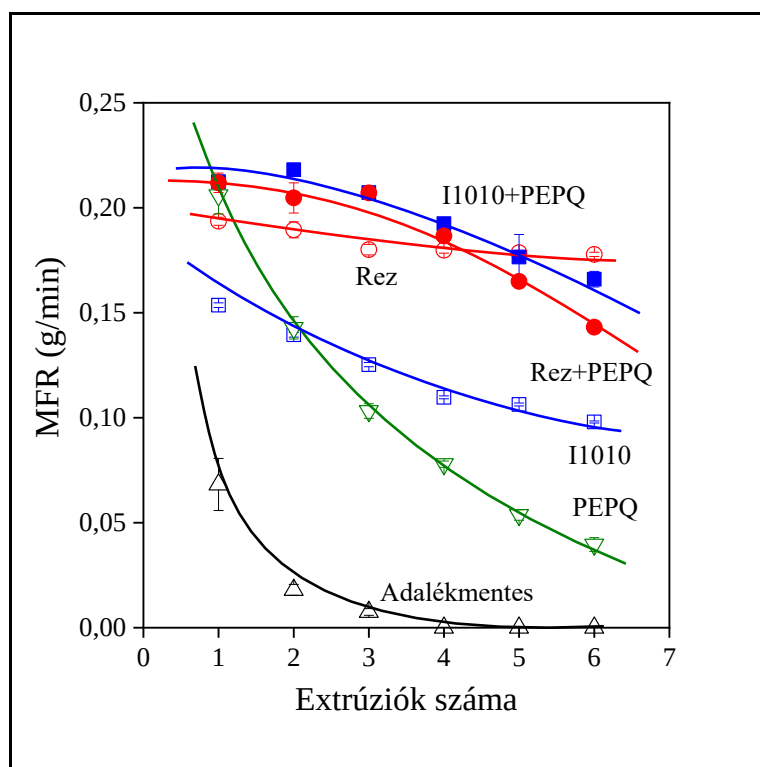


21. Ábra Foszfor (III)-csoport mennyisége az extrúziók számának függvényében

A **21.Ábrán** a foszfor (III)-csoport mennyiségének változása követhető nyomon a többszöri extrúziók során. Értelmszerűen a PEPQ-t nem tartalmazó minták esetében nincs értelme foszfor (III)-csoportról beszélni, hiszen az alappolimer nem tartalmaz ilyen csoportokat, illetve a többi stabilizátor sem foszfor-alapú. Az olyan mintáknál, ahol PEPQ-t is alkalmaztunk, ott az extrúziók számával csökken a foszfor (III) tartalom, ami nem meglepő, ugyanis feldolgozás során a PEPQ oxidálódik. A mérés szórása ugyan elég nagy, de az leolvasható, hogy a csak PEPQ-t tartalmazó minta esetén nagyon gyorsan, gyakorlatilag egy extrúzió után 0-ra csökken az értéke, azonban fenolos antioxidánst is tartalmazó adalékcsoomag esetén sokkal lassabban fogy el a rendszerből a három értékű foszfor csoport.

4.3.2. Folyóképesség vizsgálat mérési eredményei

Az FT-IR mérések kiértékelésénél már említettem, hogy a kutatásomhoz használt HDPE nagy számú telítetlenséggel rendelkezik a polimerláncok végein. Ezek a telítetlen csoportok feldolgozás során elreagálnak és keresztkötések, elágazások alakulnak ki, vagyis térhálópontok keletkeznek, növekszik a térhálósűrűség. Ez természetesen hatással van a polimer reológiai tulajdonságaira. Ezt az MFR mérési eredmények alapján jól nyomon lehet követni.

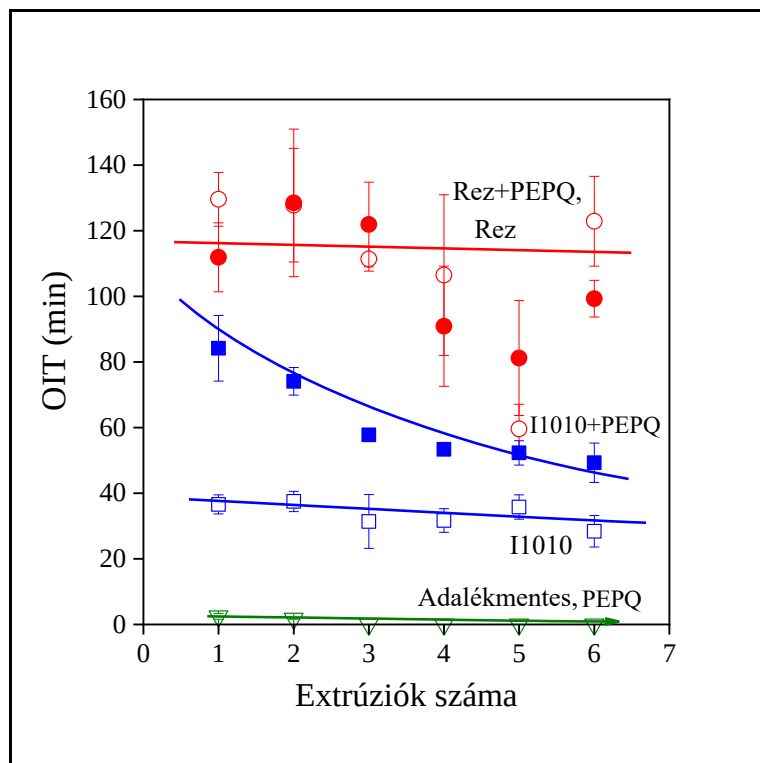


22. Ábra MFR vizsgálat eredményei az extrúziók számának függvényében

A 22. Ábrán jól megfigyelhetők az előbb leírtak: bár eltérő mértékben, de minden minta esetén az extrúziók számának növekedésével az MFR értékek csökkennek, tehát az ömledék folyóképessége csökken (tehát viszkozitása növekszik) a már előzőekben tárgyalt okok következtében. Adalékmentes esetben a 4-szeres extrúziót követően az anyag MFR-je gyakorlatilag zérus, vagyis az anyag feldolgozása az adott körülmények között, hagyományos módszerekkel már nem lehetséges. A tisztán PEPQ-val stabilizált minta szintén jóval elmarad a többi adalékhoz képest, már a második extrúziót követően az MFR nagyjából 0,06 egységet csökken az első utáni kb. 0,2 g/min értékről. A tisztán I1010-et tartalmazó minta esetében a csökkenés már kisebb mértékű, de szintén elmarad a többihez képest. A primer és szekunder antioxidánst is tartalmazó minták közül az I1010+PEPQ esetében kicsit jobb értékeket figyelhetünk meg, de számottevő különbség nincs a Rezveratrol+PEPQ mintához képest. Kiemelném azonban a csak rezveratrol mintát, ugyanis ebben az esetben az anyag MFR-je a 6. extrúzió után is csak kis mértékben tér el a kezdetihez képest.

4.3.3. Oxidációs indukciós idő mérésének eredményei

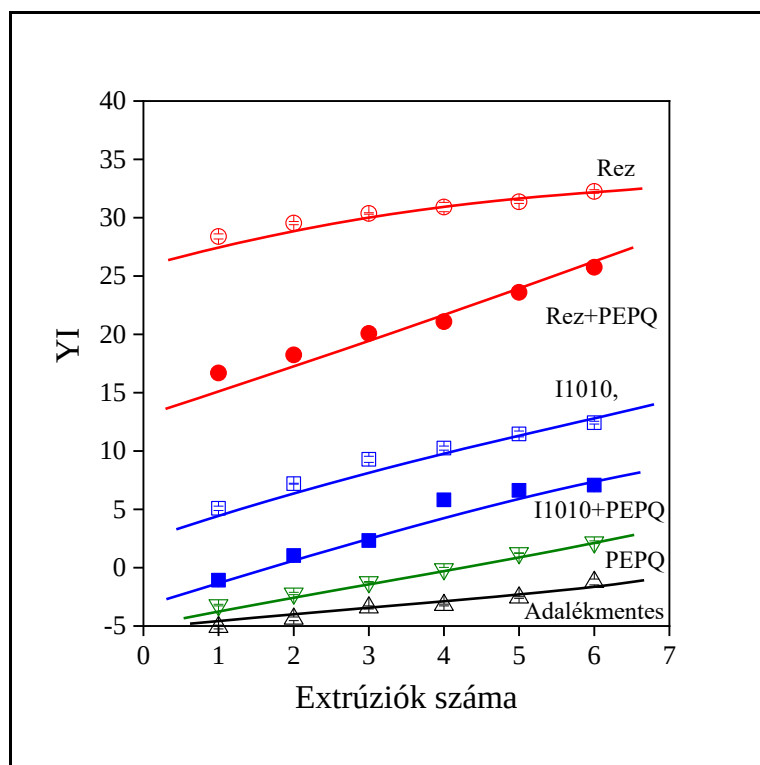
Az egyes stabilizátorok hőstabilizáló hatása az OIT eredmények alapján könnyen összevethető.



23. Ábra OIT eredmények az extrúziók számának függvényében

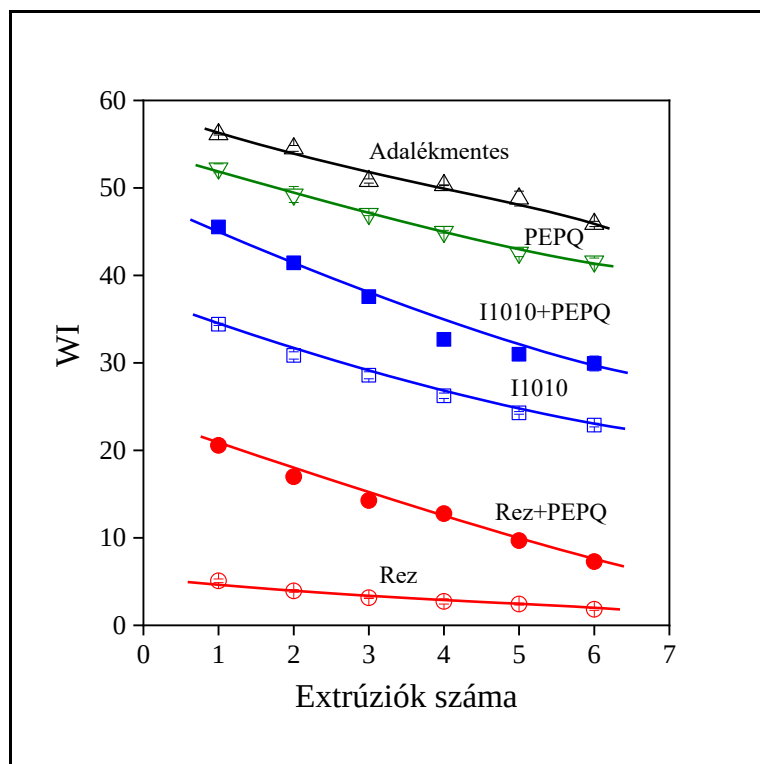
A 23. Ábrán látható, hogy az OIT értékek az extrúziók számával eltérő mértékben csökkennek. A csökkenés legjobban az I1010+PEPQ mintánál figyelhető meg. A legjobb értékeket a Rez+PEPQ, illetve a csak rezveratrolt tartalmazó minták esetében értem el. Ezek nagyjából megegyező mértékben voltak hatásosak. Kiemelném, hogy a rezveratrols minták esetében az OIT kb. az I1010-es értékek 3-szorosa lett. A rezveratrolt tartalmazó minták esetében a 4. extrúzió után mért értékek eltérnek a megállapított trendtől, ennek okát még vizsgáljuk. Az adalékmentes, illetve PEPQ-s mintának a hőstabilitása gyenge, az OIT értékek gyakorlatilag 0-3 perc között helyezkednek el. Az I1010-es minta esetében, habár kisebb OIT értékeket mértem, de ezek az extrúziók során nem változtak számottevően.

4.3.4. Színmérés eredményei



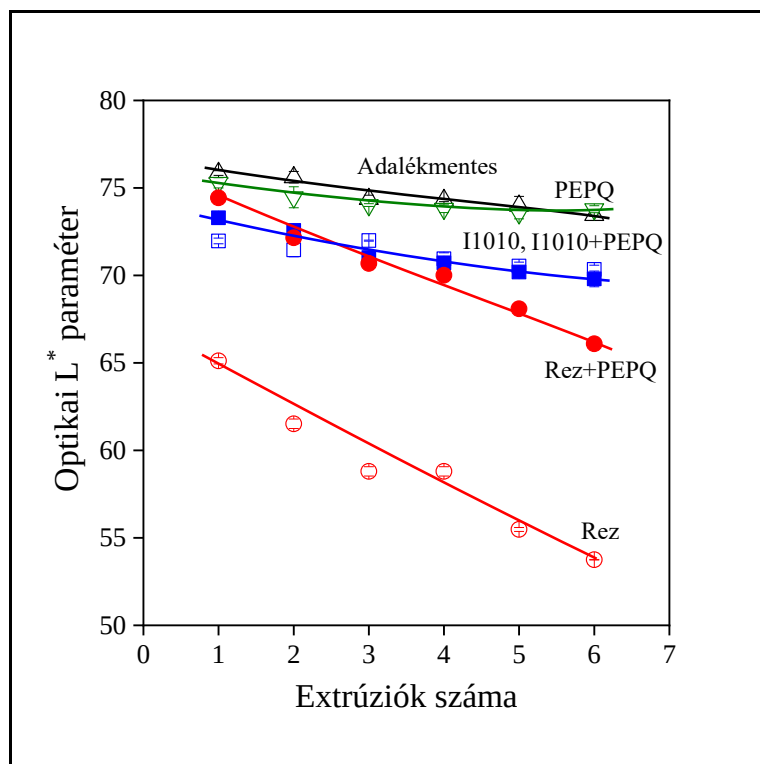
24. Ábra YI az extrúziók számának függvényében

A 24. Ábra alapján megállapítható, hogy az összes felhasznált adalék elszínezi a polimert, azonban a rezveratrol a legnagyobb mértékben, hiszen a sárgasági index (YI), itt a legmagasabb. A rezveratrol mintáknál ez szabad szemmel is egyértelműen látható volt, az 1000 ppm rezveratrolt tartalmazó minták halványbarna színűek voltak. A többi minta esetében szabad szemmel nem érzékelhető a színező hatás, csak a műszeres vizsgálattal válik egyértelművé. Belátható, hogy PEPQ hozzáadásával a rezveratrol színező hatása csökkenthető. Ez azzal magyarázható, hogy a rezveratrol reakciótermékeinek színező hatása erősebb, mint a kiindulási molekuláé, a PEPQ jelenléte pedig visszaszorítja a *transz*-rezveratrol reakcióit. Ugyanez a jelenség figyelhető meg az I1010 jelenlétében. Az ipari stabilizátorból képződő kinoidális szerkezetű reakciótermékek színező hatását csökkenti a PEPQ jelenléte [48].



25. Ábra *WI az extrúziók számának függvényében*

A fehérségi index alapján (25. *Ábra*), a sárgasági indexhez hasonlóan a rezveratrolt tartalmazó minták esetében a legkisebbek a WI értékek. Azaz a fehér-fekete színskálán a rezveratrolt tartalmazó minta színe áll a legtávolabb a fehértől, a rezveratrolt minták halványbarna színűek.

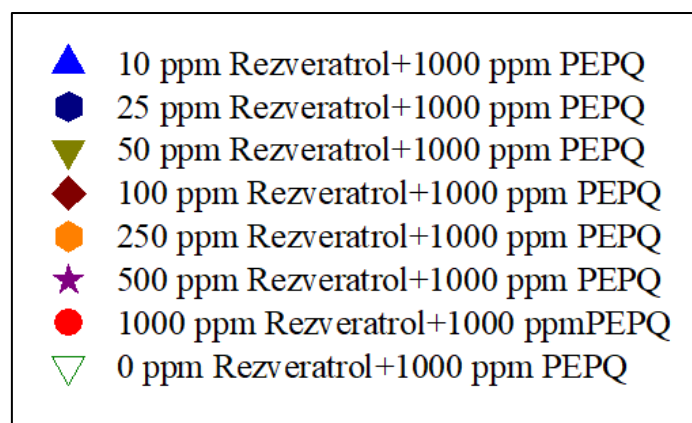


26. Ábra Optikai L^* paraméter az extrúziók számának függvényében

Az optikai L^* paraméter kifejezi a minta világosságát. A **26. Ábráról** megállapítható, hogy a minták az extrúziók számának növekedésével sötétednek, ez főként a csak rezveratrolt tartalmazó minta esetén volt jól megfigyelhető.

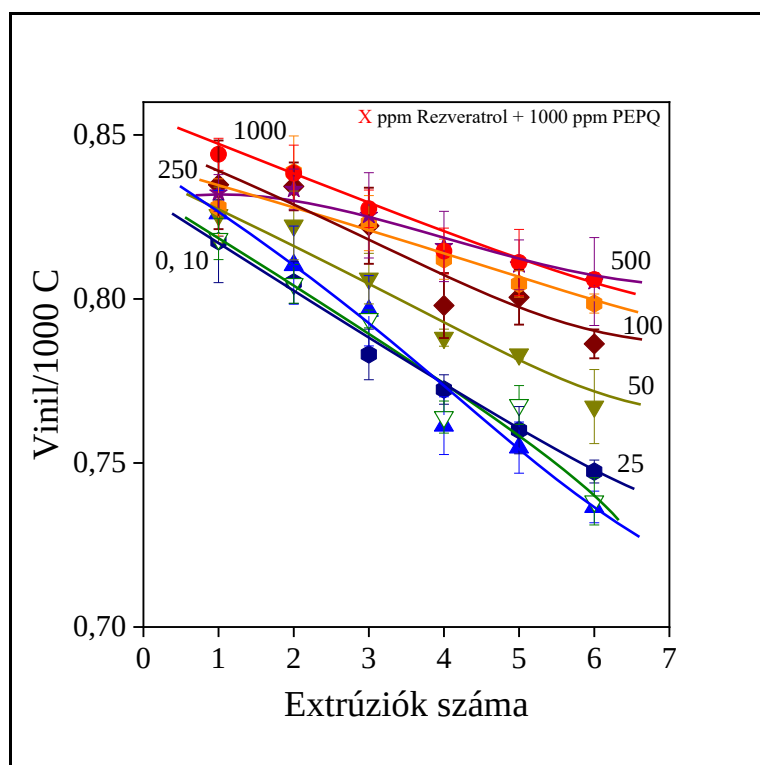
4.4. Rezveratrol hatásának vizsgálata polietilénben-eltérő rezveratrol koncentrációjú minták során kapott eredmények

Ebben a fejezetben bemutatom a különböző koncentrációban rezveratrolt tartalmazó mintákon végzett mérések eredményeit. Referenciaként 1000 ppm PEPQ-t tartalmazó polietilént használtam. A jobb követhetőség végett az előző fejezettel megegyező sorrendben mutatom be az eredményeket, valamint minden mérés esetében egy külön ábrát is készítettem, ahol csak az 1. és 6. extrúzió során mért eredményeket ábrázolom a koncentráció függvényében, így pontosabb következtetéseket lehet levonni az eredményekből. A fejezetben használt jelölésjegyzék a **27. Ábrán** látható.



27. Ábra A 4.4.-es fejezet jelölésjegyzéke

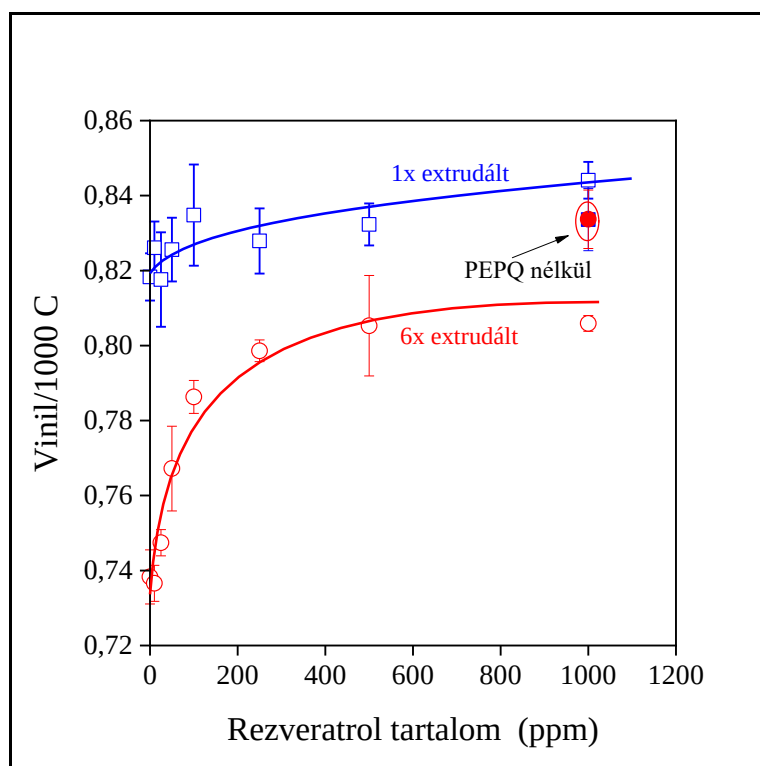
4.4.1. FT-IR mérések eredményei



28. Ábra Vinil-csoport mennyiségének változása eltérő rezveratrol koncentráció mellett

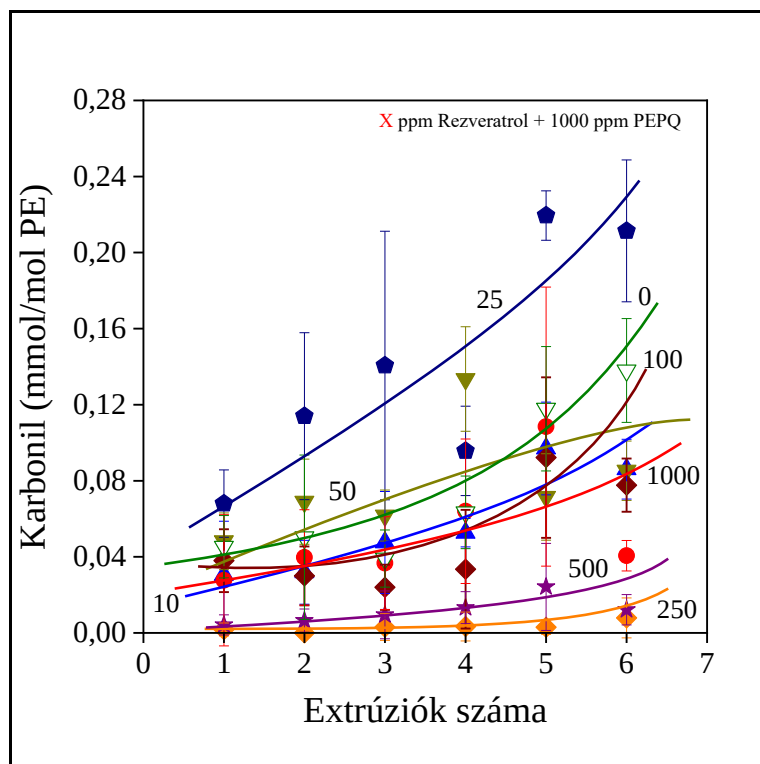
Az 28. Ábrán jól látszik, hogy a vinil-csoportok száma csökken az extrúziók számának növekedésével, vagyis a vinil-csoportok elreagálnak és keresztkötések, elágazások jönnek létre. Az is megfigyelhető, hogy a vinil-csoportok száma a rezveratrol koncentráció növelésével növekszik, azaz minél több rezveratrolt alkalmaztunk, annál hatékonyabban tudta megakadályozni a telítetlen csoportok reakcióit. Azt azonban meg kell jegyeznünk, hogy 250

ppm mennyiség fölött a koncentráció növelésének hatása már sokkal kisebb, mint ez alatt. A csak PEPQ-t tartalmazó és a 10 ppm rezveratrolt is tartalmazó minta esetén a kapott értékek nagyon hasonlóak, vagyis 10 ppm rezveratrol hatása már elhanyagolható.



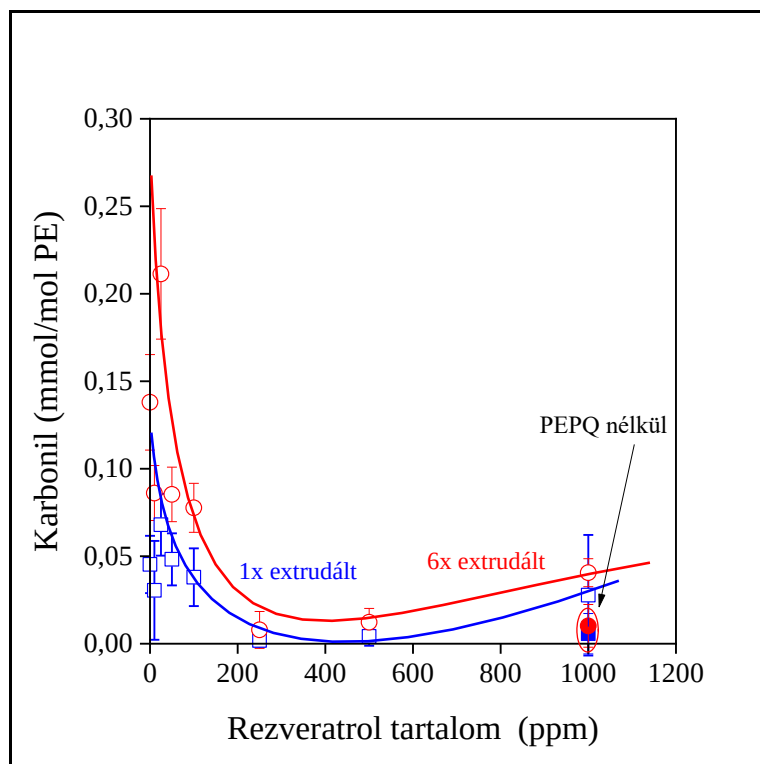
29. Ábra Vinil-csoport mennyisége 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében

A két ábra alapján (28-29. *Ábrák*) levonható a következtetés, hogy a nagyobb rezveratrol koncentrációk esetében kisebb a vinil-csoportok számának változása az 1. és 6. extrúzió között, tehát a rezveratrol magasabb koncentrációkban jobban kifejti stabilizáló hatását. A 29. *Ábra* kapcsán fontos megemlíteni, hogy a csak tiszta 1000 ppm rezveratrolt tartalmazó minta (az ábrán „PEPQ nélkül”) esetében gyakorlatilag nincs különbség a vinil-csoportok számában a 6. extrúzió után sem, ami nagyon hatékony stabilizálásra utal és e tekintetben igazolja a PEPQ adagolásának hátrányos hatását.



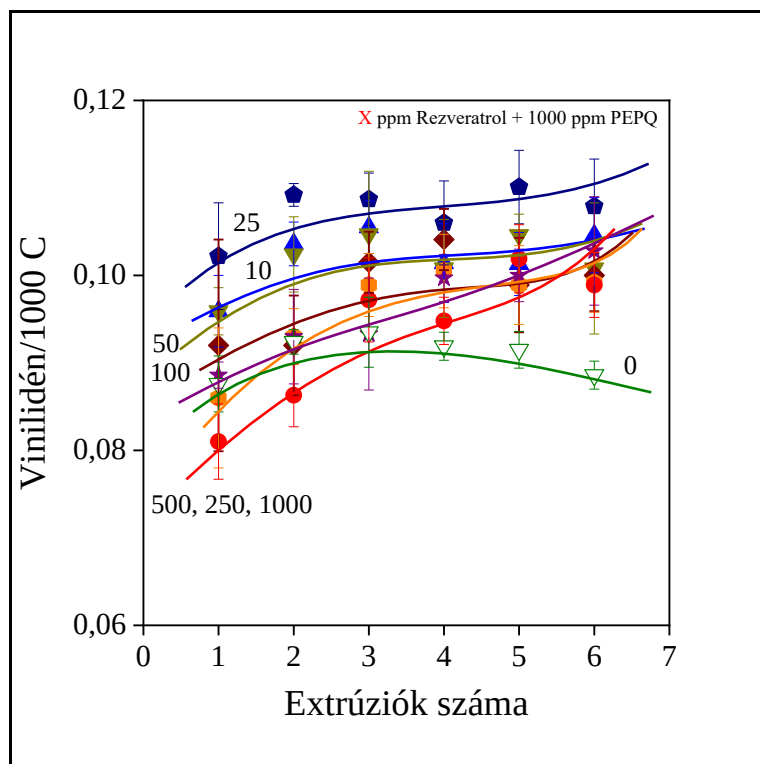
30. Ábra Karbonil-csoport mennyiségének változása eltérő rezveratrol koncentráció mellett

A **30. Ábra** szerint azt tapasztaljuk, hogy a kis koncentrációk, valamint csak PEPQ alkalmazása esetén nagyobb mértékben növekszik a karbonil-csoportok száma (pl. 10 ppm esetén kb. 0,6 mmol/mol PE mennyiségről 20 mmol/mol PE mennyiségre növekszik), mint a nagyobb koncentrációk alkalmazásakor (pl. 100 ppm esetén már csak nagyjából 0,4-ről 0,7 mmol/mol PE-re növekszik). Az előző fejezetben már kifejtettem, hogy a karbonil-csoportok változása az oxigénnel szembeni stabilizáló hatásról ad információt. Ezek alapján a magasabb rezveratrol koncentrációval jobb stabilitást lehet elérni. Érdekes azonban megjegyezni, hogy a legnagyobb mennyiségben rezveratrolt tartalmazó mintánál kis mértékű növekedés figyelhető meg a karbonil-tartalomban a kevesebb adalékot tartalmazókhöz képest. Ennek a jelenségnek a magyarázata is az lehet, hogy a PEPQ és a rezveratrol negatívan befolyásolják egymás hatékonyságát.

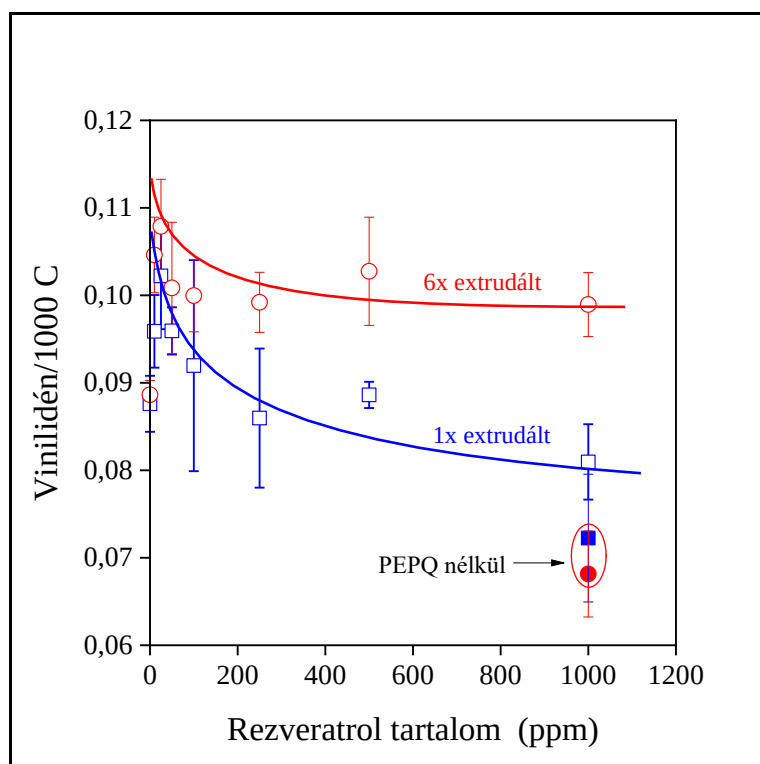


31. Ábra Karbonil-csoport mennyisége 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében

A **31. Ábrán** még jobban kivehető, hogy kis koncentrációk esetén a 1. és 6. extrúzió után mért értékek között jóval nagyobb a különbség, mint a magasabb koncentrációk esetén. Emellett a csak 1000 ppm rezveratrol mintánál a karbonil-csoportok száma gyakorlatilag nem változik az extrúziók számának növekedésével, tehát ismételt hatékony stabilizáló hatásra lehet következtetni.



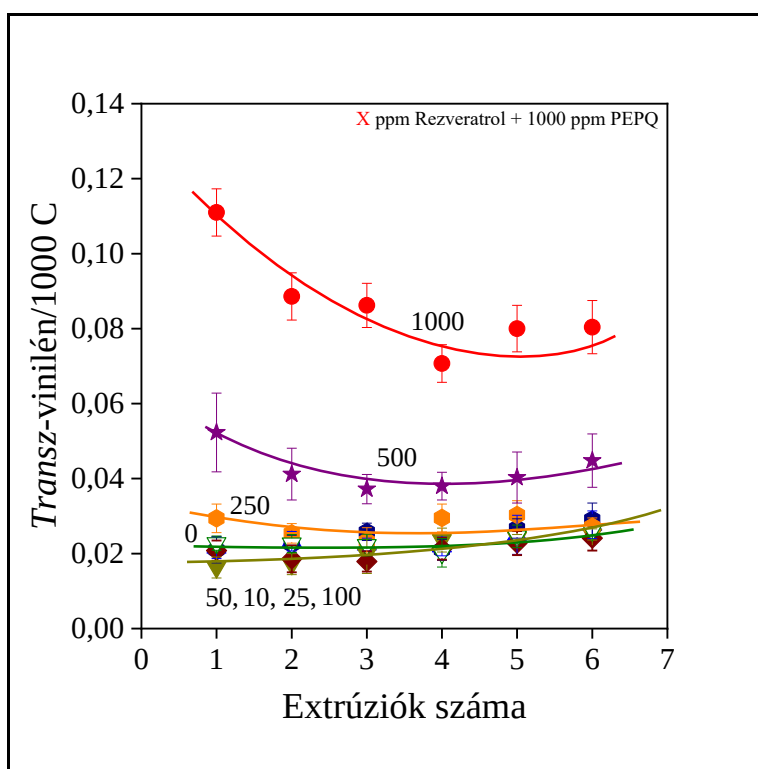
32. Ábra Vinilidén-csoport mennyiségének változása eltérő rezveratrol koncentráció mellett



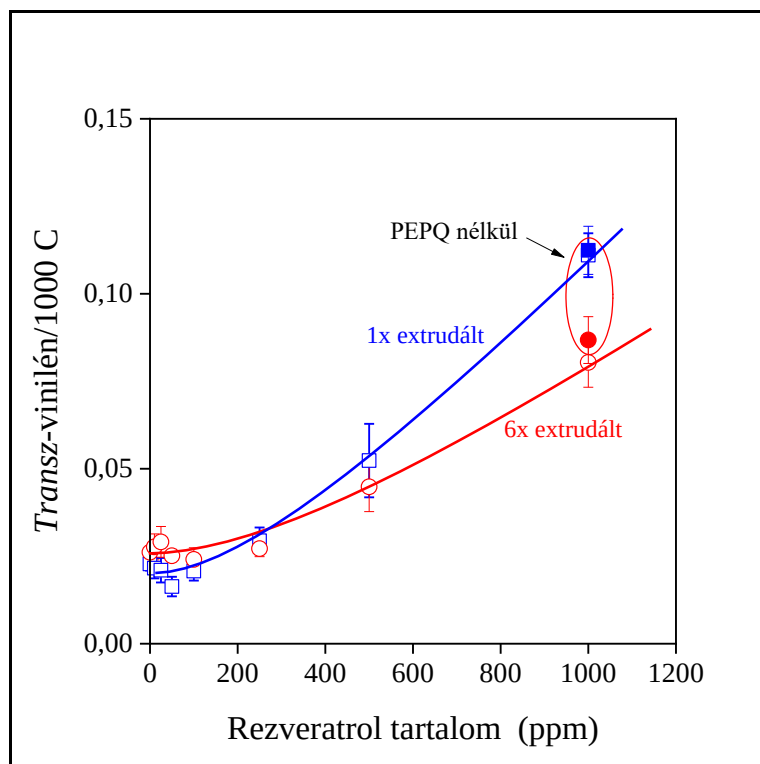
33. Ábra Vinilidén-csoport mennyisége 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében

A 32. *Ábra* szerint az extrúziók számának növekedésével a PEPQ-s referencia kivételével minden esetben nő a vinilidén-csoportok látszólagos száma. Ez részben a lejátszódó degradációs folyamatokra utal, részben azonban a korábban említett oxidált, öt értékű foszfor elnyelésével való átfedésre is, ami növeli a vinilidén-csoportok látszólagos mennyiségét.

A 33. *Ábrát* megfigyelve látható, hogy kis koncentrációk esetén a vinilidén-csoportok száma csak kis mértékben változik, hiszen már az első extrúzió során átalakult a PEPQ P(III) csoportja P(V)-é. A PEPQ nélküli mintában a nagy rezveratrol koncentráció ellenére is van egy kis különbség a vinilidén-csoportok mennyiségi változásában, kis mértékben fogyott a vinilidén a rendszerből hat extrúzió során. Ebben az esetben a PEPQ P(V) csoportjának elnyelés-növelő hatása nem jelentkezik.

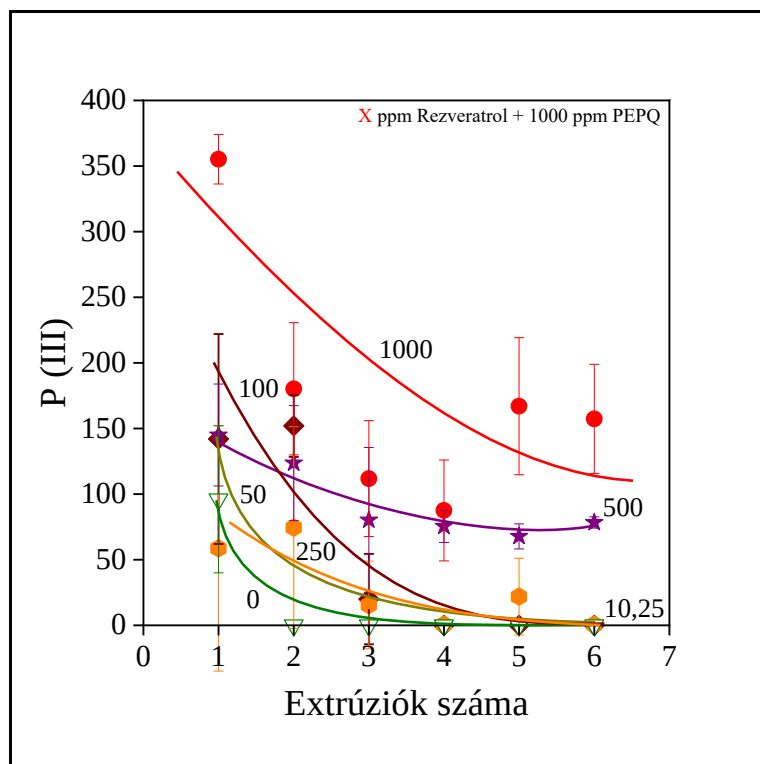


34. *Ábra* Transz-vinilén-csoport mennyiségének változása eltérő rezveratrol koncentráció mellett

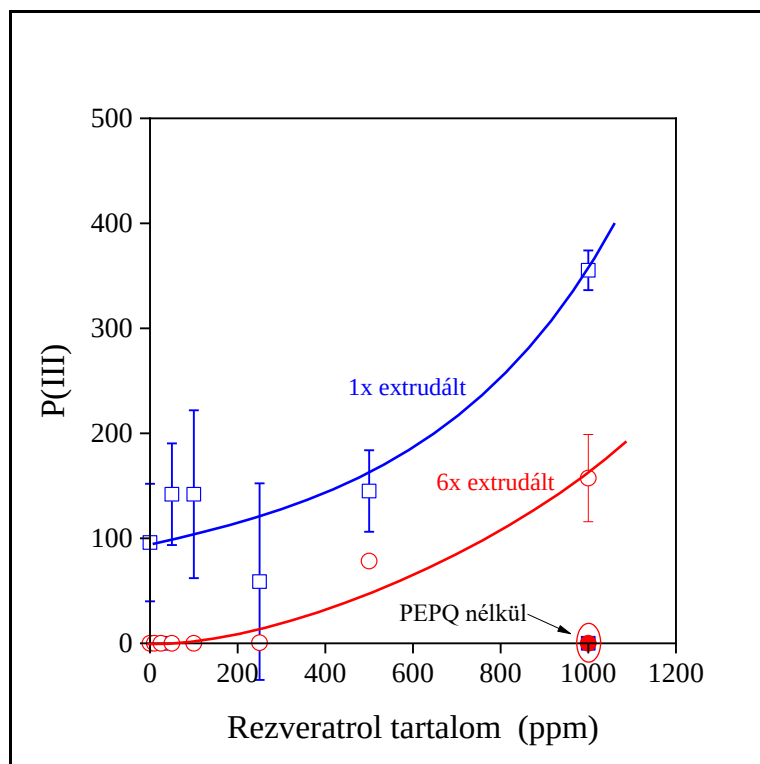


35. Ábra *Transz-vinilén-csoport mennyisége 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében*

A **34. Ábrán** megfigyelhető, hogy 0-250 ppm koncentrációig nincs jelentős változás a csoportok mennyiségében sem a többszöri extrúzió során, sem a koncentráció változtatásának hatására. 500 és 1000 ppm esetében a rezveratrol saját *transz*-vinilén tartalmának köszönhetően magasabb értékeket mértünk, ami a többszöri extrúzió során csökkent. Ennek lehetséges magyarázatát már a **20. Ábránál** ismertettem, a rezveratrol vinilén csoportja vélhetően részt vesz a stabilizálási reakciókban. A **35. Ábra** alapján a PEPQ nélküli és a PEPQ-t tartalmazó minták között nincs számottevő különbség.



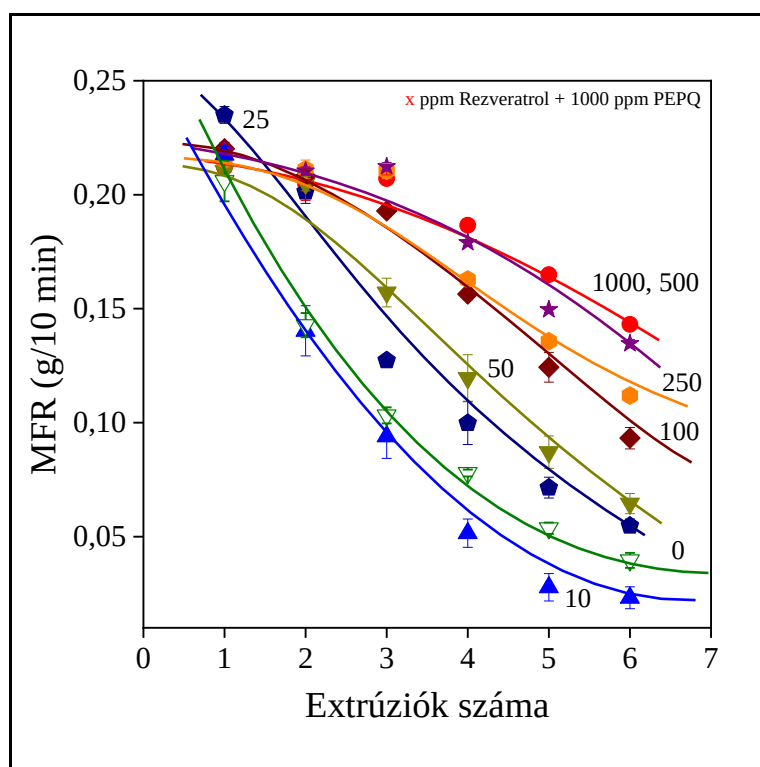
36. Ábra Foszfor (III)-csoport mennyiségének változása eltérő rezveratrol koncentráció mellett



37. Ábra Foszfor (III)-mennyisége 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentrációjának függvényében

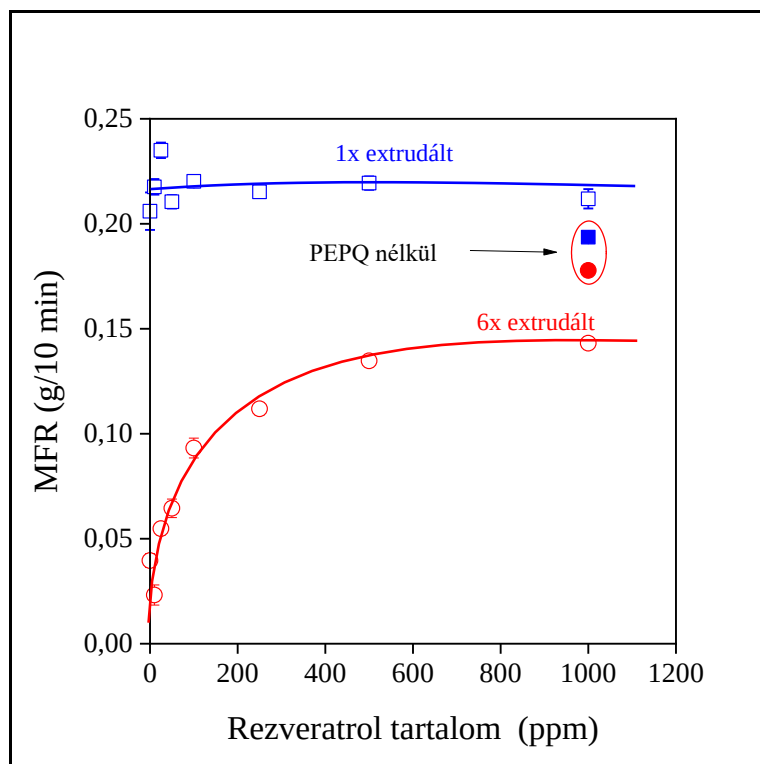
A 36-37. Ábráról levonható a következtetés, hogy a magasabb koncentrációk esetén nagyobb mennyiségű P(III)-csoportot mértünk, ez egybeesik a korábbi tapasztalatokkal, a fenolos antioxidáns jelenléte gátolja a foszforos antioxidáns fogyását. Emellett az 1. és 6. extrúzió után mért értékek között a különbség nagyjából azonos az összes koncentráció esetében. Érdekes megjegyezni, hogy a korábban ismertetett eredményeknél kimutatható antagonisztikus, kedvezőtlen kölcsönhatás a P(III) koncentrációjában nem tükröződik.

4.4.2. Folyóképesség vizsgálat mérési eredményei



38. Ábra MFR mérési eredmények eltérő rezveratrol koncentráció mellett

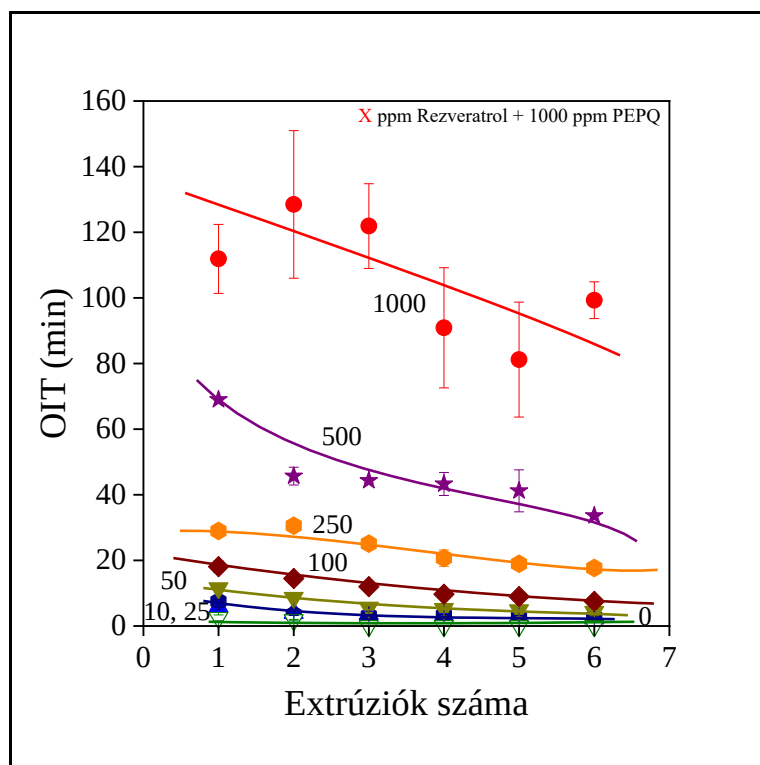
A 38. Ábrából azt a következtetést vonom le, hogy 10 ppm-ben alkalmazva a rezveratrol pozitív hatása nem mérhető, kisebb folyóképesség értékeket kaptunk a többszöri extrúziók számának növelésével, mint, ha nem alkalmaztuk volna. 25-250 ppm között a rezveratrol mennyiségének növelésével egyre jobban közelítjük a folyóképesség állandóságát a többszöri extrúzió során. A koncentráció növelésével kisebb mértékben történik az MFR értékek csökkenése.



39. Ábra MFR értékek 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében

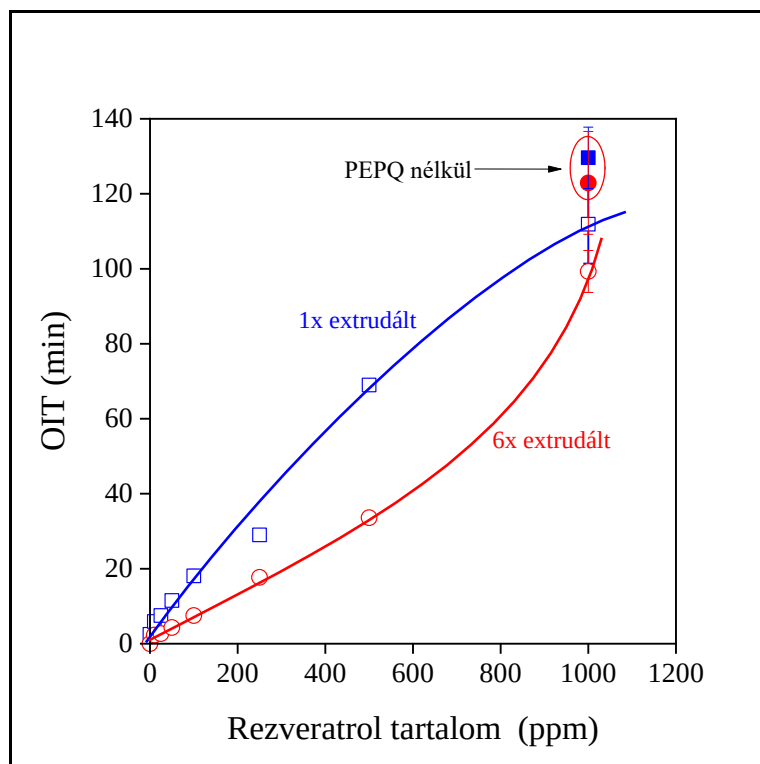
A **39. Ábráról** megállapítható, hogy 400 ppm felett (500 és 1000 ppm-es minták) az MFR értékek közötti különbségek az 1. és 6. extrúziók után gyakorlatilag nem változnak. A PEPQ nélküli minta esetén az első és utolsó extrúziót követő MFR értékek nem különböznek jelentősen, ez mutatja, hogy tisztán a rezveratrol hatékony adalék lehet az ömledék folyóképességének megőrzését tekintve.

4.4.3. Oxidációs indukciós idő mérésének eredményei



40. Ábra OIT mérési eredmények eltérő rezveratrol koncentráció mellett

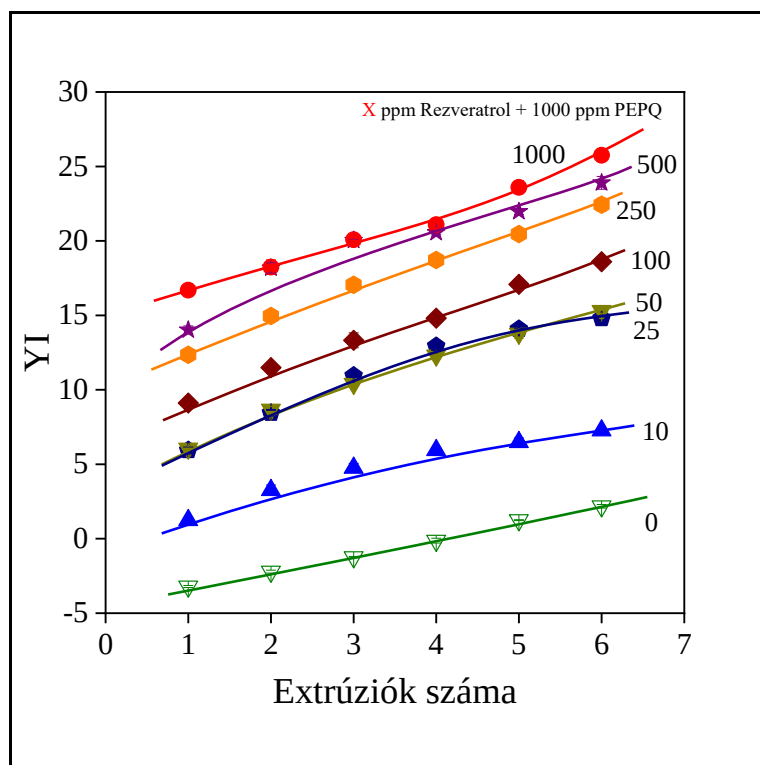
A 40. Ábrán egyértelműen látszik, hogy 250 ppm feletti koncentráció esetén az OIT értékek magasak lettek. Mindegyik minta közül kiemelkedik az 1000 ppm Rezveratrol+PEPQ minta, ugyanis itt 2 órás értéket is mértem, amíg kizárólag PEPQ esetén a maximális OIT érték 3 perc körüli. Ez alapján a rezveratrol rendkívül hatékony a polietilén hőstabilizálásában oxigénben gazdag környezetben. Megfigyelhető továbbá, hogy a kis koncentrációk esetében az OIT értéke kisebb mértékben csökken, mint a 500 és 1000 ppm-nél, viszont fontos megjegyezni, hogy a szórás a mérési módszerből adódóan jelentős. Emellett az ábra jól mutatja, hogy az extrúziók számának növekedésével az OIT értékek csökkennek. Az 1000 ppm-es minta esetén az 1. extrúziót követően leolvasható egy ugrás, ez valószínűleg abból fakad, hogy az 1. extrúziónál még nem sikerült teljesen homogén terméket gyártani, így a 2. extrúzió során javult az adalékok eloszlása a polimerben, ami nagyobb fokú stabilitást eredményezett. Továbbá megemlíteném, hogy az OIT értékét (ezáltal szórását is) befolyásolhatta a mintater tisztasága is. Amennyiben nem volt kellően tiszta a mintater fedője, gyorsabb bomlást tapasztaltunk. Kutatásom során igyekeztem mindig tiszta mintateret biztosítani, ettől függetlenül ez minimális hibát vihetett a méréseimbe. A diagramokon (40-41. Ábrák) a tendenciák még így is jól láthatóak, a rezveratrol nagyon jó hosszútávú stabilizátornak bizonyult.



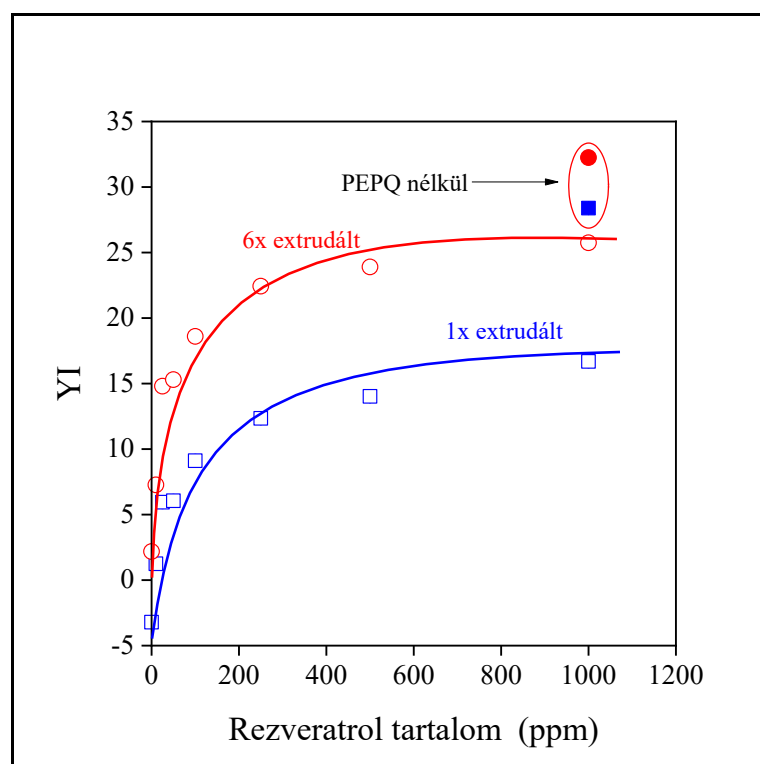
41. Ábra OIT értékek 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében

A **41. Ábra** jól szemlélteti, hogy habár az 1000 ppm rezveratrol+PEPQ tartalmú minta messze felülmúlta a többi receptúrával előállított polietilén hosszútávú hőstabilitását, a PEPQ nélküli még ennél is jobban teljesített. Ráadásul, bár nem számottevően, de az OIT értékek különbsége is kisebb az első és hatodik extrúzió után.

4.4.4. Színmérés eredményei



42. Ábra YI mérési eredmények eltérő rezveratrol koncentráció mellett

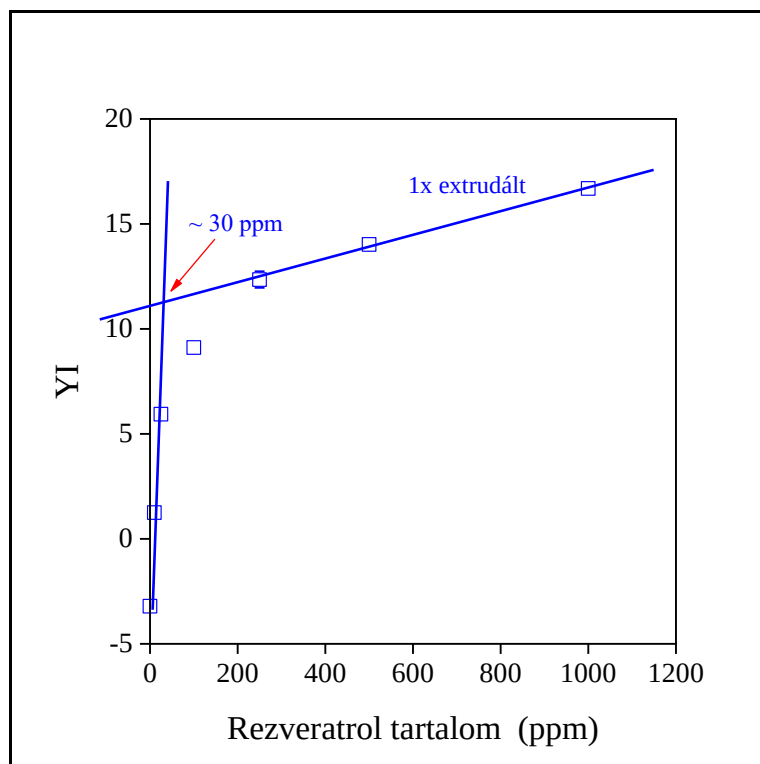


43. Ábra YI értékek 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében

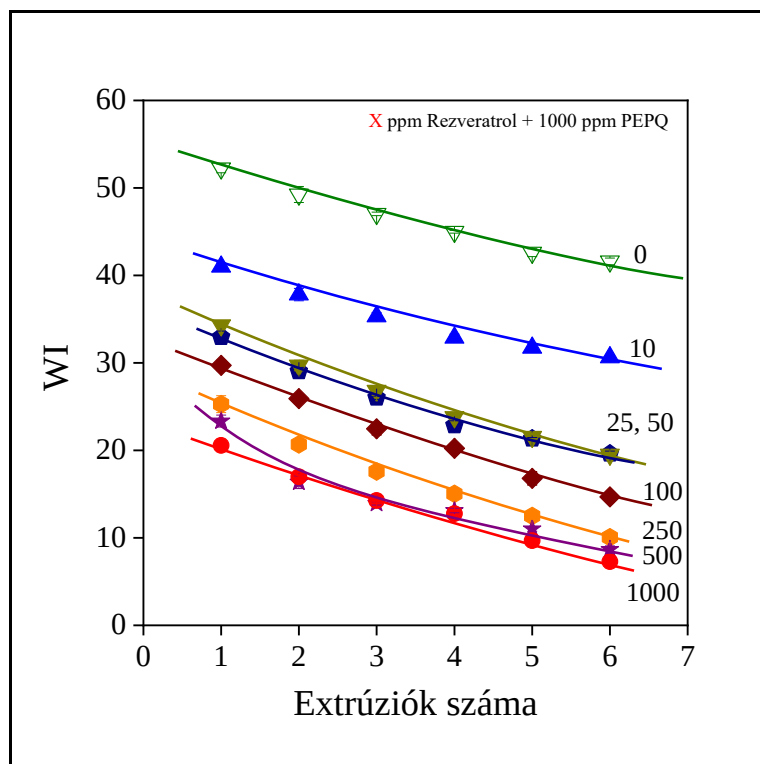
A **42. Ábra** alapján a növekvő rezveratrol koncentrációval, valamint extrúziók számával a sárgasági index növekszik. Ez továbbra sem meglepő, hiszen, ahogy korábban már említettem a rezveratrolnak önmagában is karakterisztikus halványbarna színe van, így várható volt, hogy nagy mértékben el fogja színezni a polietilént.

A **43. Ábra** megmutatja, hogy a nagyobb koncentrációk esetén a két extrúziót követően a YI indexek közötti különbség is nagyobb lesz, mint a kisebb koncentrációknál. Emellett lehet vonni a következtetést, hogy a PEPQ valamelyest enyhíti a rezveratrol színező hatását, ugyanis PEPQ nélkül a YI értéke még magasabb, mint az 1000 ppm Rezveratrol+PEPQ esetén.

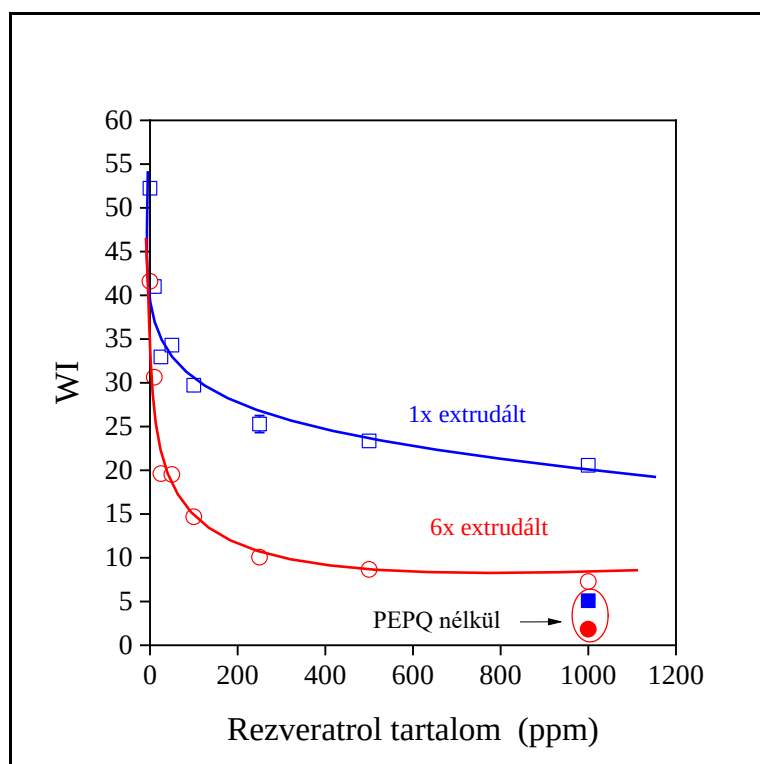
A sárgasági index alapján meghatározható a rezveratrol oldhatósága a polietilénben, ugyanis a színező hatású adalékok sárgasági indexe lineárisan változik a koncentrációval az oldhatóság határáig. Ezt a **44. Ábrán** szemléltetem egyszeri extrúzió esetén, hiszen ez modellezi a tipikus feldolgozási körülményeket. Az egyenesillesztéseket követően az oldhatóság 30 ppm-nek bizonyult. Az oldhatóság befolyásolja egy adott stabilizátor hatékonyságát. Minél nagyobb az oldhatóság, annál szignifikánsabb a stabilizáló hatás is.



44. Ábra Rezveratrol oldhatóságának meghatározása YI segítségével

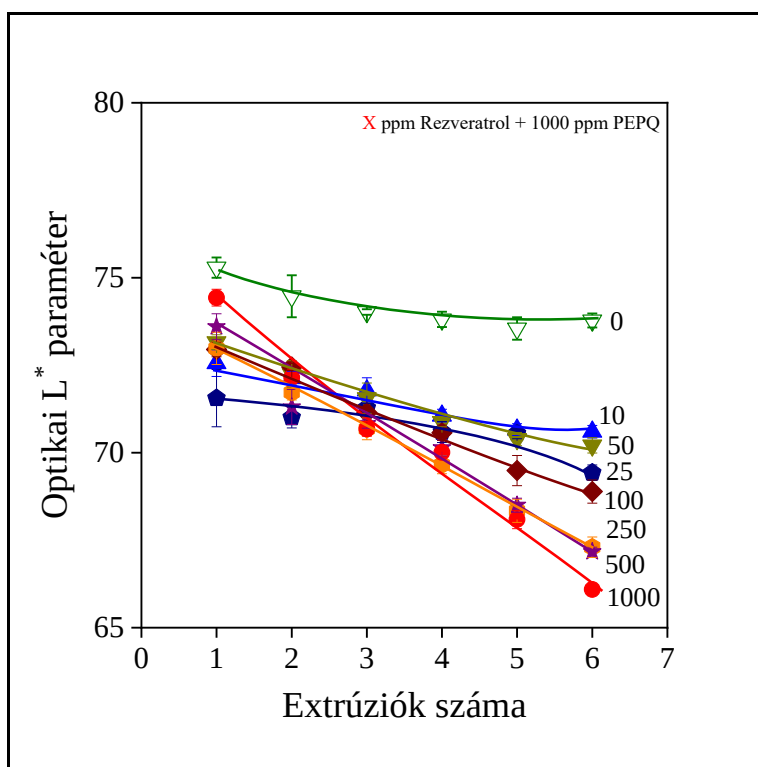


45. Ábra WI mérési eredmények eltérő rezveratrol koncentráció mellett



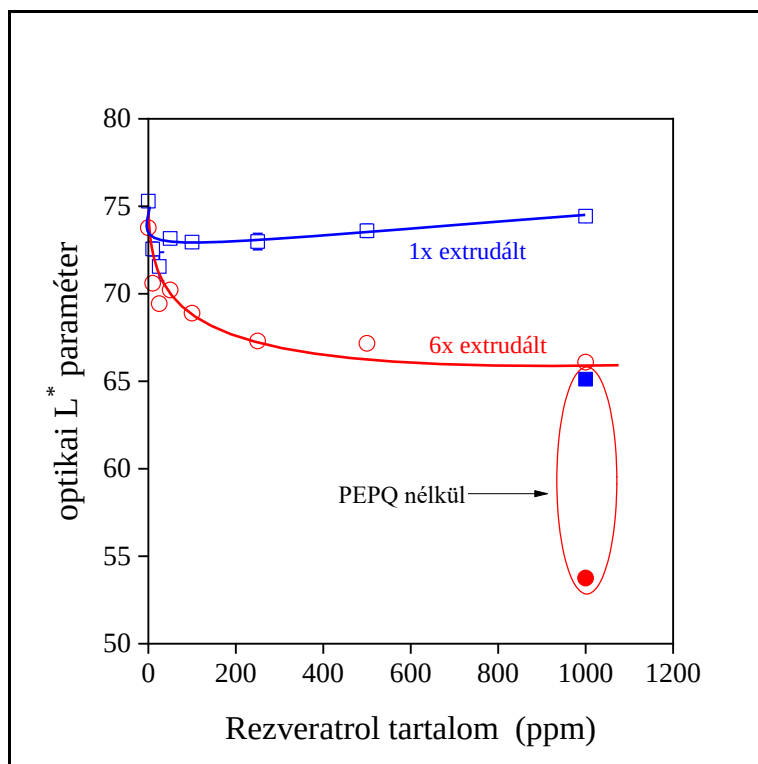
46. Ábra WI értékek 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében

A 45.-46. Ábrákon megfigyelhető a fehérségi index változása a rezveratrol koncentráció függvényében. Azt tapasztaljuk, hogy a növekvő rezveratrol tartalommal és az extrúziók számával ez az érték csökken, vagyis a mért szín egyre távolabb esik a referencia fehér színtől. Emellett a 46. Ábra ismét igazolja, hogy a PEPQ kis mértékben ellensúlyozza a rezveratrol elszínező hatását, hiszen a PEPQ nélküli minta fehérségi indexe kisebb, mint a PEPQ-val adalékolt esetben.



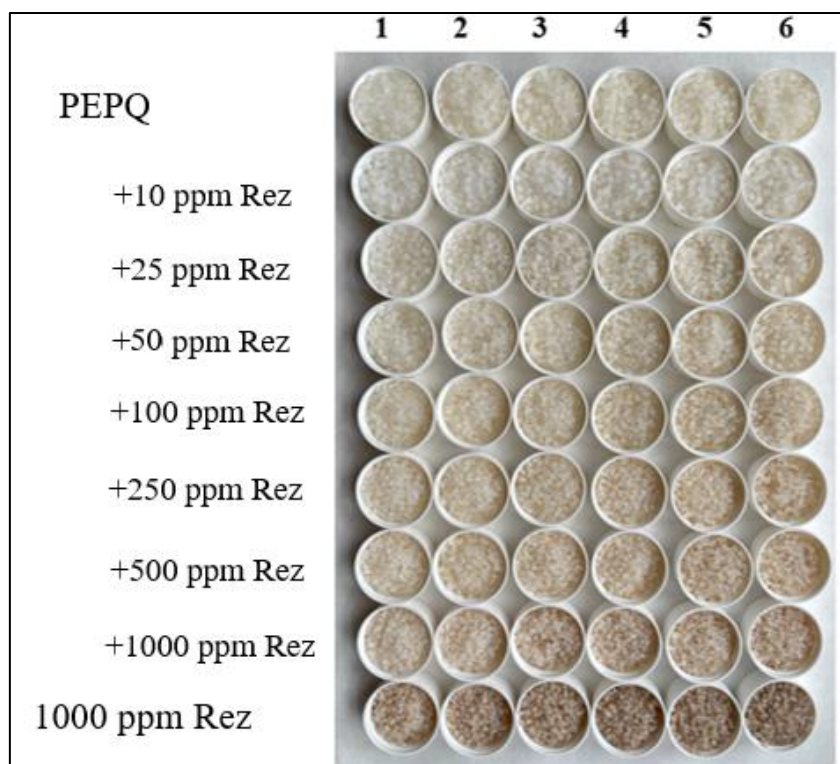
47. Ábra Optikai L^* paraméter értéke eltérő rezveratrol koncentráció mellett

A 47. Ábra jól szemlélteti a minták „világosságának” változását a rezveratrol koncentráció függvényében. Megállapítható, hogy az optikai L^* paraméter a koncentráció növelésével csökken, ami azt jelenti, hogy a minták színe egyre sötétedik.



48. Ábra Optikai L* paraméter értékek 1. és 6. extrúziót követően a rezveratrol koncentráció függvényében

A **48. Ábrán** ismét jól látszik a PEPQ színezéskompenzáló hatása. A különbség igen jelentős a PEPQ tartalmú és a csak rezveratrolt tartalmazó minták között. Ennek lehetséges magyarázata az lehet, hogy a csak rezveratrolt tartalmazó mintákban minden gyökös folyamat megakadályozását a rezveratrol végzi, míg PEPQ jelenlétében kisebb mértékben alakulnak át az eredeti kevésbé színező rezveratrol molekulák erős színű degradációs termékekké, hiszen a PEPQ is részt vesz a stabilizálásban. A pontos hatásmechanizmus és a rezveratrolból képződő reakciótermékek feltérképezése folyamatban van. Mivel a színmérések mellett a rezveratrol színező hatása szabad szemmel is egyértelműen látható, a könnyebb vizualizáció kedvéért a **49. Ábrán** a különböző koncentrációban rezveratrolt tartalmazó mintákról készült fényképet is bemutatok.



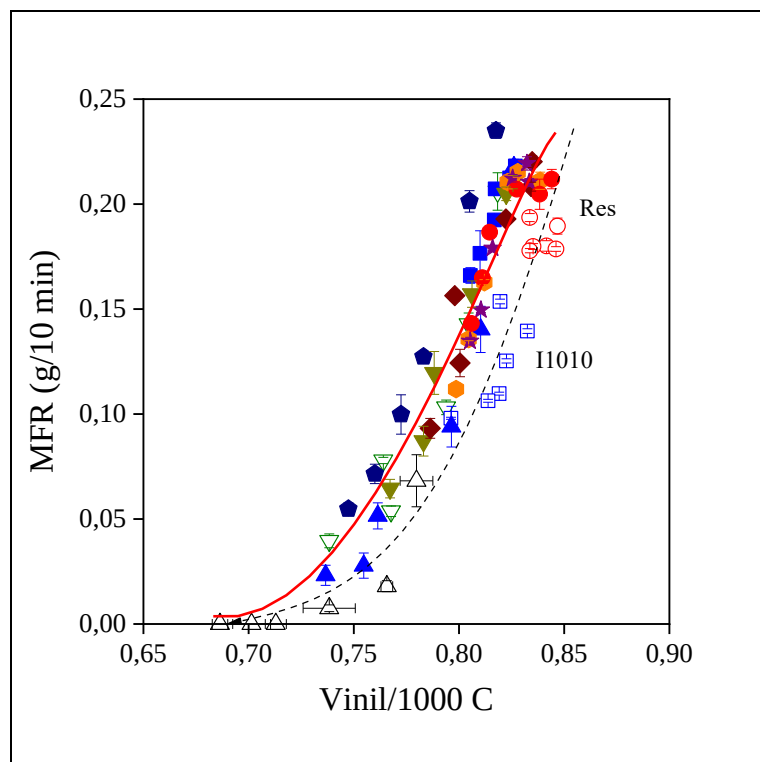
49. Ábra *Eltérő koncentrációban rezveratrolt tartalmazó mintákról készült fénykép*

5. Konklúzió

A TDK dolgozatom elkészítéséhez szükséges kutatómunkát a Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumban végeztem. Kutatómunkám célkitűzése a *transz*-rezveratrol természetes primer antioxidáns stabilizáló hatásának vizsgálta Phillips-típusú, nagysűrűségű polietilénben volt. Ezen kívül az, hogy a kapott eredményeket kiértékelve tanulmányozzam az iparban alkalmazott I1010 szintetikus fenolos, primer antioxidáns rezveratrollal való leváltásának lehetőségét, korlátait. Meghatároztam a rezveratrol olvadási, illetve bomlási jellemzőit, majd összeolvasztási kísérletet végeztem PEPQ szekunder foszfor-alapú antioxidánssal, a két stabilizátor egymásra gyakorolt hatásának vizsgálata érdekében. Ezt követően többszöri extrúzió során vizsgáltam a rezveratrol stabilizáló hatását önmagában, valamint PEPQ-val társítva különböző koncentrációkban alkalmazva. Referenciaként a már említett I1010 szintetikus, primer antioxidánst alkalmaztam önmagában és PEPQ-val társítva.

Az összeolvasztási kísérlet során a rezveratrol és PEPQ között antagonisztikus hatást véltem felfedezni, a PEPQ bomlástermékei gyorsították a rezveratrol bomlását. A két adalék közötti antagonisztikus hatásra, a polimer minták vizsgálatának eredményei is több esetben rámutattak.

A rezveratrol hatékony stabilizáló hatását több mérési eredmény is igazolta. A tisztán 1000 ppm rezveratrolt tartalmazó minták esetében a vinil-csoportok száma a többszöri extrúziók során gyakorlatilag nem változott. Emellett az MFR mérések eredményei alapján hatásos volt ömedékstabilizátorként, vagyis a többszöri extrúzió következtében az MFR értékek sem csökkentek számottevően. Ha egymás függvényében ábrázoljuk az összes mért MFR és vinil-csoport koncentrációt (**50. Ábra**), akkor egyértelmű összefüggést kaphatunk a két mért jellemző között. Ez nem meglepő, hiszen a hosszúláncú elágazások kialakulásával, vagyis a vinil-csoportok számának csökkenésével csökken a polimer folyóképessége. Érdekes azonban megjegyezni, hogy a PEPQ nélküli minták görbéjének lefutása eltérő a PEPQ tartalmú minták lefutásától, ami alátámasztja azt, hogy a stabilizálási mechanizmusban eltérés van a két csoport között.



50. Ábra A Vinil-csoportok koncentrációjának és a folyóképesség értékének összefüggése

A minták termikus stabilitása alapján is a legjobb választásnak a PEPQ szekunder antioxidáns elhagyása bizonyult, hiszen a legnagyobb OIT értékeket a csak 1000 ppm rezveratrol tartalmú minták esetén mértünk. A színvizsgálatok eredményei alapján azonban 1000 ppm rezveratrol alkalmazása mellett volt a legnagyobb a színező hatás, ami a PEPQ adagolásával javult.

Összességében úgy gondolom, hogy az eredmények alapján a rezveratrolnak van létjogosultsága, mint polimerekben alkalmazott primer antioxidáns, azonban az ipar számára kedvezőtlen a színező hatása. Mindazonáltal olyan területeken, ahol a termék színe kevésbé kulcskérdés, például reciklátumokban vagy orvosi segédeszközökben, közvetlen élelmiszerekkel érintkező termékekben, ahol a biztonság kérdése elsődleges, ott egy rendkívül hatékony stabilizátorként, akár csak önmagában, szekunder antioxidáns nélkül is alkalmazható lehet. Amennyiben a polimer adalékanyagokkal kapcsolatban szigorúbb, szabályozást vezetnek be, akkor a rezveratrol segítségével egy teljesen természetes-alapú, biztonságosnak tekinthető stabilizátor-csomagot tudunk ajánlani a polimer-gyártóknak.

6. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani témavezetőmnek, Dr. Renkeczné Tátraaljai Dórának, illetve konzulensemnek, Takács Katának, akik TDK dolgozatom elkészítése során figyelemmel kísérték munkámat, tanácsaikkal, szakmai tudásukkal segítettek megoldani az esetlegesen felmerülő nehézségeket, megtanították a kutatás során alkalmazott berendezések, módszerek használatát. A kutatómunkám során, valamint a dolgozat írása közben bármikor számíthattam rájuk és nagyon örülök, hogy együtt dolgozhattunk a témán.

Köszönöm Dr. Renkecz Tibornak a HPLC/MS-MS vizsgálat elvégzését. Továbbá köszönöm Imre Bálintnak az FT-IR mérésekben és Berzai Kornélnak az MFR mérésekben nyújtott segítségüket.

Végül köszönöm a Műanyag- és Gumiipari Laboratóriumban dolgozó valamennyi kollégának, hogy kérdéseimmel bátran fordulhattam hozzájuk.

7. Irodalomjegyzék

- [1] <https://www.achberg.com/hu/termek/silo/silok/?sectionid=p106>.
- [2] S. Ronca, Chapter 10 - Polyethylene, in: M. Gilbert (Ed.), *Brydson's Plastics Materials* (Eighth Edition), Butterworth-Heinemann 2017, pp. 247-278.
- [3] T.J. Gioe, A.V. Maheshwari, The All-Polyethylene Tibial Component in Primary Total Knee Arthroplasty, *JBJS* 92(2) (2010) 478-487.
- [4] W.L. Hawkins, Polymer Degradation, in: W.L. Hawkins (Ed.), *Polymer Degradation and Stabilization*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1984, pp. 3-34.
- [5] G.R. Rideal, J.C. Padget, The thermal-mechanical degradation of high density polyethylene, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* 57(1) (1976) 1-15.
- [6] V.M. Gol'dberg, G.E. Zaikov, Kinetics of mechanical degradation in melts under model conditions and during processing of polymers—A review, *Polymer Degradation and Stability* 19(3) (1987) 221-250.
- [7] S. Moss, H. Zweifel, Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions, *Polymer Degradation and Stability* 25(2) (1989) 217-245.
- [8] H. Zweifel, Principles of Oxidative Degradation, in: H. Zweifel (Ed.), *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998, pp. 1-40.
- [9] N.S. Allen, Degradation and stabilisation of polyolefins, Applied Science Publishers, London, 1983, pp. 1-28.
- [10] J.L. Bolland, G. Gee, Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins, *Transactions of the Faraday Society* 42(0) (1946) 236-243.
- [11] J.L. Bolland, Kinetics of olefin oxidation, *Quarterly Reviews, Chemical Society* 3(1) (1949) 1-21.
- [12] V. Ambroggi, C. Carfagna, P. Cerruti, V. Marturano, 4 - Additives in Polymers, in: C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny (Eds.), *Modification of Polymer Properties*, William Andrew Publishing 2017, pp. 87-108.
- [13] H. Zweifel, Principles of Stabilization, in: H. Zweifel (Ed.), *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1998, pp. 41-69.
- [14] P. Gijsman, A review on the mechanism of action and applicability of Hindered Amine Stabilizers, *Polymer Degradation and Stability* 145 (2017) 2-10.
- [15] A. Shrivastava, *Introduction to Plastics Engineering*, 1st ed., Elsevier 2018.
- [16] J. Pospíšil, S. Nešpůrek, Chain-breaking stabilizers in polymers: the current status, *Polymer Degradation and Stability* 49(1) (1995) 99-110.

- [17] B. Kirschweng, D. Tátraaljai, E. Földes, B. Pukánszky, Natural antioxidants as stabilizers for polymers, *Polymer Degradation and Stability* 145 (2017) 25-40.
- [18] K. Schwetlick, W.D. Habicher, Organophosphorus antioxidants action mechanisms and new trends, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 232(1) (1995) 239-246.
- [19] T. Haruna, Aspects of stabilization with phosphorous antioxidants in polymers, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 232(1) (1995) 119-131.
- [20] E. Földes, E. Maloschik, I. Kriston, P. Staniek, B. Pukánszky, Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene, *Polymer Degradation and Stability* 91(3) (2006) 479-487.
- [21] K. Takács, E. Pregi, E. Vági, T. Renkecz, D. Tátraaljai, B. Pukánszky, Processing Stabilization of Polyethylene with Grape Peel Extract: Effect of Extraction Technology and Composition, *Molecules* 28(3) (2023) 1011.
- [22] W.D. Habicher, I. Bauer, J. Pospíšil, Organic Phosphites as Polymer Stabilizers, *Macromolecular Symposia* 225(1) (2005) 147-164.
- [23] R. Liu, S.A. Mabury, Synthetic Phenolic Antioxidants: A Review of Environmental Occurrence, Fate, Human Exposure, and Toxicity, *Environmental Science & Technology* 54(19) (2020) 11706-11719.
- [24] D. Brocca, E. Arvin, H. Mosbæk, Identification of organic compounds migrating from polyethylene pipelines into drinking water, *Water Research* 36(15) (2002) 3675-3680.
- [25] I.F.F. Benzie, Evolution of dietary antioxidants, *Comparative Biochemistry and Physiology Part A: Molecular & Integrative Physiology* 136(1) (2003) 113-126.
- [26] S.B. Eaton, S.B. Eaton, M.J. Konner, Review Paleolithic nutrition revisited: A twelve-year retrospective on its nature and implications, *European Journal of Clinical Nutrition* 51(4) (1997) 207-216.
- [27] S. Al-Malaika, H. Ashley, S. Issenhuth, The antioxidant role of α -tocopherol in polymers. I. The nature of transformation products of α -tocopherol formed during melt processing of LDPE, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 32(16) (1994) 3099-3113.
- [28] M. Galleano, S.V. Verstraeten, P.I. Oteiza, C.G. Fraga, Antioxidant actions of flavonoids: thermodynamic and kinetic analysis, *Archives of Biochemistry and Biophysics* 501(1) (2010) 23-30.
- [29] D. Tátraaljai, L. Major, E. Földes, B. Pukánszky, Study of the effect of natural antioxidants in polyethylene: Performance of β -carotene, *Polymer Degradation and Stability* 102 (2014) 33-40.
- [30] D. Tátraaljai, E. Földes, B. Pukánszky, Efficient melt stabilization of polyethylene with quercetin, a flavonoid type natural antioxidant, *Polymer Degradation and Stability* 102 (2014) 41-48.

- [31] B. Kirschweng, D.M. Tilinger, B. Hégely, G. Samu, D. Tátraaljai, E. Földes, B. Pukánszky, Melt stabilization of PE with natural antioxidants: Comparison of rutin and quercetin, *European Polymer Journal* 103 (2018) 228-237.
- [32] B. Kirschweng, B. Vörös, D. Tátraaljai, M. Zsuga, E. Földes, B. Pukánszky, Natural antioxidants as melt stabilizers for PE: Comparison of silymarin and quercetin, *European Polymer Journal* 90 (2017) 456-466.
- [33] D. Tátraaljai, B. Kirschweng, J. Kovács, E. Földes, B. Pukánszky, Processing stabilisation of PE with a natural antioxidant, curcumin, *European Polymer Journal* 49(6) (2013) 1196-1203.
- [34] D. Tátraaljai, Y. Tang, E. Pregi, E. Vági, V. Horváth, B. Pukánszky, Stabilization of PE with Pomegranate Extract: Contradictions and Possible Mechanisms, *Antioxidants* 11(2) (2022) 418.
- [35] H. Amawi, C.R. Ashby, T. Samuel, R. Peraman, A.K. Tiwari, Polyphenolic Nutrients in Cancer Chemoprevention and Metastasis: Role of the Epithelial-to-Mesenchymal (EMT) Pathway, *Nutrients* 9(8) (2017) 911.
- [36] M.A. Busolo, J.M. Lagaron, Antioxidant polyethylene films based on a resveratrol containing Clay of Interest in Food Packaging Applications, *Food Packaging and Shelf Life* 6 (2015) 30-41.
- [37] N. Latruffe, A. Lançon, E. Limagne, J.-J. Michaille, Bioreactivity of resveratrol toward inflammation processes, *Recent Advances in Redox Active Plant and Microbial Products: From Basic Chemistry to Widespread Applications in Medicine and Agriculture* (2014) 193-207.
- [38] N. Latruffe, D. Vervandier-Fasseur, Strategic syntheses of vine and wine resveratrol derivatives to explore their effects on cell functions and dysfunctions, *Diseases* 6(4) (2018) 110.
- [39] B. Salehi, A.P. Mishra, M. Nigam, B. Sener, M. Kilic, M. Sharifi-Rad, P.V.T. Fokou, N. Martins, J. Sharifi-Rad, Resveratrol: A Double-Edged Sword in Health Benefits, *Biomedicines* 6(3) (2018) 91.
- [40] J.K. Aluyen, Q.N. Ton, T. Tran, A.E. Yang, H.B. Gottlieb, R.A. Bellanger, Resveratrol: Potential as Anticancer Agent, *Journal of Dietary Supplements* 9(1) (2012) 45-56.
- [41] N. Summerlin, E. Soo, S. Thakur, Z. Qu, S. Jambhrunkar, A. Popat, Resveratrol nanoformulations: Challenges and opportunities, *International Journal of Pharmaceutics* 479(2) (2015) 282-290.
- [42] C. Liu, S. Ge, J. Yang, Y. Xu, M. Zhao, L. Xiong, Q. Sun, Adsorption mechanism of polyphenols onto starch nanoparticles and enhanced antioxidant activity under adverse conditions, *Journal of Functional Foods* 26 (2016) 632-644.
- [43] S. Xu, G. Wang, H.-M. Liu, L.-J. Wang, H.-F. Wang, A DMol 3 study on the reaction between trans-resveratrol and hydroperoxyl radical: Dissimilarity of antioxidant activity among O–H groups of trans-resveratrol, *Journal of Molecular Structure-theochem - J MOL STRUC-THEOCHEM* 809 (2007) 79-85.
- [44] Amazon. <https://www.amazon.com/CurEase-Trans-Resveratrol-Powder-Servings/dp/B00C89W0CW>.

[45] R.J. de Kock, P.A.H.M. Hol, H. Bos, Infrared determination of unsaturated bonds in polyethylene, Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie 205(1) (1964) 371-381.

[46] E. Földes, Z. Szabo, Á. Janecska, G. Nagy, B. Pukanszky, Quantitative analysis of functional groups in HDPE powder by DRIFT spectroscopy, Macromolecular Symposia 202 (2003) 97-116.

[47] Technikai adatlap. https://mol.hu/images/mol_hu/pdf/vallalati_ugyfelek/polimer-termekek/termekek/hdpe-kozepes-es-nagysurusegu-polietilenek/TIPELIN_FS_471-02_HU1809.pdf.

[48] N.S. Allen, M. Edge, Perspectives on additives for polymers. 1. Aspects of stabilization, Journal of Vinyl and Additive Technology 27(1) (2021) 5-27.