

A polietilén feldolgozási stabilizálása természetes antioxidánsokkal

Kirschweg Balázs^{1,2}, Tátraaljai Dóra^{1,2}, Zsuga Miklós³, Pukánszky Béla^{1,2}

¹ Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag és Gumiipari Laboratórium

² Magyar Tudományos Akadémia, Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

³ Debreceni Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszék

Bevezetés

Kutatómunkám célja a flavonoidok közé tartozó természetes antioxidánsok stabilizáló hatékonyságának vizsgálata a polietilén (PE) feldolgozási körülményei között. Jelen kutatás során a flavonoid kvercetin (K) és a flavonolignán szilimarín (Sz) hatékonyságát hasonlítottuk össze. Az adalékmentes polimer porhoz a természetes antioxidánsok egyikét primer stabilizátorként 0–500 ppm koncentrációban adagoltuk, szekunder stabilizátorként a Sandostab *PEPQ* vegyületkeverékét használtuk 1000 ppm mennyiségben. A porkeveréket hatszori degradatív extrúzióval dolgoztuk fel, a kapott mintákon funkciós csoport vizsgálatot, folyásindex- és termooxidatív stabilitás mérést végeztünk, továbbá jellemeztük a minták színének változását. Az eredmények alapján a szilimarín hatékonysága jelentősen elmaradt a kvercetinéhez képest. A különbség részben a két antioxidáns eltérő kémiai szerkezetével, részben a szekunder stabilizátorral kialakított eltérő kölcsönhatásokkal magyarázható.

A munka háttere

A poliolefin feldolgozása során jelentkező magas hőmérséklet, az alkalmazott nyíróerők és a kismennyiségben jelenlévő oxigén hatására termooxidatív degradációs folyamatok indulhatnak meg [1]. Ez a gyökös láncreakció a körülményektől függően lánctördelődéshez vagy hosszúláncú elágazások kialakulásához is vezethet [2]. A két folyamat ellentétesen befolyásolja a polimer átlagos molekulatömegét és ezzel folyóképességét, ugyanakkor mindkét változás feldolgozási problémákat és végül használhatatlan terméket eredményez. A folyamat elkerülése érdekében stabilizátor adalékcsomagokat alkalmaznak, amelyek általában egy primer és egy szekunder stabilizátort tartalmaznak. A primer stabilizátorok többnyire fenolos, gyökfogó vegyületek, amelyek általában hidrogén atom átadás útján semlegesítik a reaktív gyököket. A reakció-

ban a fenolos hidroxil csoport hidrogén atomja vesz részt, így a primer stabilizátorok fenolos híd-roxil csoportjainak száma és elhelyezkedése, kémiai környezete nagymértékben befolyásolja a hatékonyságot. A szekunder stabilizátorok többnyire foszfor vagy kéntartalmú redukáló szerek, amelyek a láncreakcióban keletkező peroxidokat és hidroperoxidokat alakítják át stabil alkoholokká és éterekké [2-4].

Az iparban bevett gyakorlatnak számít az ilyen stabilizátorcsomagok alkalmazása. Brocca kutatási eredményei azonban rámutattak arra, hogy a fenolos stabilizátorok, illetve azok reakciótermékei kidiffundálhatnak a poliolefin termékekből és végül az emberi szervezetbe kerülhetnek [5]. Noha az élelmiszerekkel kapcsolatba kerülő polimer adalékok szigorú vizsgálaton kell, hogy átessenek, ezek reakciótermékeit már nem vizsgálják és így az emberi szervezetre gyakorolt hatásuk sem ismert teljes mértékben [6].

A természetben az UV fény indukálta fotooxidáció káros hatásai ellen antioxidánsok széles palettája alakulhatott ki a növények leveleiben és termésében. Számos ilyen vegyületet alkalmaz az orvostudomány is, egészségmegőrzés céljára. A fotooxidáció és a szervezetben lejátszódó gyökös reakciók is bizonyos elemeiben hasonlítanak a poliolefinnek feldolgozása során lezajló, termooxidatív gyökös láncreakcióhoz, így felmerült a természetes antioxidánsok primer feldolgozási stabilizátorként való alkalmazásának ötlete. Több kutatócsoport is vizsgálta az E-vitamin [7-10], különböző flavonoidok [11-14], vagy a lignin stabilizáló hatékonyságát [15-17] különböző polimerek feldolgozása során, ám a vizsgálatok többségében kis hangsúlyt kapott a hatásmechanizmus feltárása, vagy az alkalmazott koncentráció hatásának vizsgálata [13-14].

A flavonoidok közé tartozó kvercetin hatékonyságát egy gátolt fenolos ipari stabilizátoréval (Irganox 1010) vetettük össze a Műanyag és Gumiipari Laboratóriumban végzett kísérletek kezdeti szakaszában. A természetes antioxidánst hatékonyabbnak találtuk az ipari referenciánál, és már 50 ppm koncentrációban megakadályozta a vizsgált Phillips típusú polietilén degradációját. A kvercetin alkalmazásának ugyanakkor több nehézség is gátat szabott, mint a magas olvadáspont, a rossz oldhatóság miatti nehéz eloszthatóság vagy az erőteljes színező hatás [18]. A kutatás következő szakaszában a flavonoid váz kémiai szerkezete és hatékonysága között kerestünk kapcsolatot, aminek érdekében a kvercetint egy másik flavonoid vegyület, a szilimarin feldolgozási stabilizáló hatékonyságával vetettük össze.

Mintakészítés

A vizsgálatokhoz a MOL Petrolkémia Zrt. (korábban TVK Nyrt.) Tipelin FS-471-02 típusú, Phillips katalizátorral készült, adalékmentes PE-HD porát használtuk. A polimer porhoz primer stabilizátorként 0–500 ppm koncentrációban adagoltuk a kvercetint (95% tisztaság, Sigma Aldrich), vagy a szilimarint. Utóbbit a Debreceni Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszékén nyerték ki közvetlenül a máriatövis (*Silybium marianum*) terméséből egy általuk fejlesztett extrakciós módszer segítségével [19]. Szekunder stabilizátorként a Sandostab PEPQ (Clariant) vegyületkeverékét használtuk

1000 ppm koncentrációban. A porkeverékeket Henschel FM/A10 típusú gyorskeverőben homogenizáltuk 500 1/min fordulatszám mellett, keverékenként 10 percig. A kvercetint rossz eloszlathatósága miatt előzőleg 200 cm³ acetonban fel kellett oldanunk és ebben a formában adagoltuk a polimer porhoz a gyorskeverőbe. A homogenizálás után a mintákat egy éjszakáig pihentettük, ami alatt az aceton elpárolgott. Az így kapott keverékeket Haake Rheocord EU 10V meghajtó egységhez kapcsolt Rheomex S ¾” típusú egycsigás extruderen dolgoztuk fel hatszori extrúzióval, 4 mm-es szerszámátmérőt használva, 50 1/min fordulatszám, a következő zónahőmérsékletek mellett: 180 °C, 220 °C, 260 °C, 260 °C. A terméket vízfürdőn vezettük keresztül és hűtöttük le, majd granuláltuk. A granulátumokból minden extrúziós lépés után mintát vettünk, ezeken végeztük el a reológiai, termikus és színvizsgálatokat. A funkciós csoport elemzéséhez használt infravörös spektroszkópiás mérésekhez a granulátumokat egy Fontijne SRA 100 típusú laboratóriumi présrel 190 °C-on, 3 min előmelegítési és 2 min préselési idővel ~100 µm vastag fóliákká préseltük.

Vizsgálati módszerek

A polietilén kémiai szerkezetében bekövetkező változásokat bizonyos funkciós csoportok (vinil-, karbonil), valamint a szekunder stabilizátor mennyiségének csökkenését Fourier transzformációs infravörös spektroszkópiával (FTIR) követtük nyomon. A méréseket a préselt fóliákon, transzmissziós módban végeztük el egy Bruker Tensor 27 típusú berendezésen 4000–400 cm⁻¹ hullámszám tartományban, 2 cm⁻¹ felbontással és 16-szoros ismétléssel. A polimer folyóképességének változását szabványos folyásindex (MFI) méréssel vizsgáltuk egy Göttfert MPS-D berendezés segítségével 190 °C-on, 2,16 kg terhelés mellett. Az egyes extrúziós lépéseket követő maradék termooxidatív stabilitásról a minták oxidációs indukciós ideje (OIT) adott tájékoztatást, amit egy Perkin Elmer DSC-7-es differenciális pásztázó kaloriméteren mértünk 200 °C-on, nyitott alumínium mintatartókban, 20 ml/min oxigénáramot alkalmazva. A polimer minták színében bekövetkező változásokat Hunterlab Colourquest 45/0 típusú színmérő berendezéssel vizsgáltuk.



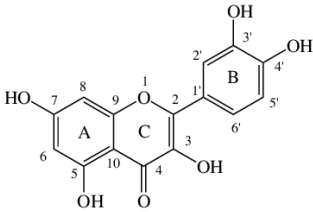
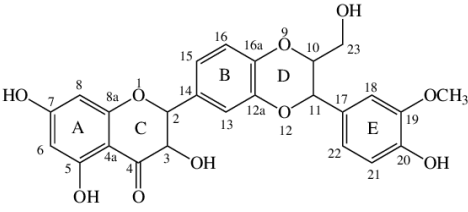
A stabilizátorok összehasonlítása

A felhasznált természetes antioxidánsok fontosabb tulajdonságait az *1. táblázatban* ismertetem. A szilimarín forrásából adódóan egy termékelegy, össztömegének 70–80%-át több, hasonló szerkezetű flavonolignán alkotja, 20–30%-át pedig zsírsavak képezik [19]. Az *1. táblázatban* a szilimarín főkomponensének (a flavonolignán hányad ~70%-át teszi ki), a szilibinnek az adatai láthatók. A továbbiakban a szilibin szerkezetét kapcsolom a szilimarín megnevezéshez. A táblázatban jól láthatóak a kvercetin felhasználását akadályozó tényezők: erős sárga színe és a feldolgozási hőmérsékletnél nagyobb olvadáspontja. A szilimarín okkersárga színe várhatóan ezúttal is a polimer markáns elszíneződéshez vezet, ám alacsony olvadáspontja könnyebb eloszlathatóságot biztosít, ami megkönnyítette a mintakészítést is. Kémiai szerkezetüket

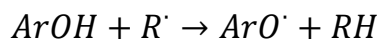
összehasonlítva látható, hogy a kvercetin több fenolos hidroxil csoporttal rendelkezik, mint a szilimarin, ám korábbi tapasztalatink szerint nem elsősorban ezeknek a csoportoknak a száma határozza meg a hatékonyságot: eltérő mennyiségű fenolos hidroxil csoporttal rendelkező stabilizátorok is eredményezhetnek hasonló termooxidatív stabilitást [20].

1. táblázat

A kétféle természetes antioxidáns összehasonlítása

Tulajdonság	Kvercetin	Szilimarin
Molekulatömeg (g/mol)	302,2	482,4
Olvadáspont (°C)	316	167
Szín		
Kémiai szerkezet		
Szerkezeti különbségek	<ul style="list-style-type: none"> – kettős kötés a C gyűrűben – 2 –OH csoport a B gyűrűn 	<ul style="list-style-type: none"> – egyszeres kötés a C gyűrűben – 0 –OH csoport a B gyűrűn – 1 –OH csoport az E gyűrűn
Fenolos hidroxil csoportok száma	4	3

A hidrogén atom átadás folyamata egy fenolos stabilizátor esetén az 1. reakció-séma szerint játszódik le [21-22]. A reakció sebességének szempontjából fontos paraméter az O-H kötési disszociációs energia (BDE), amely megadja, mekkora energia befektetése szükséges a fenolos hidrogén atom eltávolításához a hidroxil csoportból. Ez az érték nagymértékben függ a hidroxil csoport kémiai környezetétől, de kvantum-kémiai módszerekkel megbecsülhető a különböző környezetben található hidroxil csoportokban.



1. reakció-séma: A hidrogénatom-átadás általános mechanizmusa

A felhasznált természetes antioxidánsok fenolos hidroxil csoportjaira kiszámolt BDE értékek a 2. táblázatban olvashatók. Noha a két vegyület BDE értékeit más-más kutatócsoport határozta meg, ezek összehasonlítása így is szolgál némi információval a vegyületek várható hatékonyságáról. A kisebb értékek alapján várhatóan gyorsabb lesz a hidrogén atom átadás a kvercetin tartalmazó mintákban. A legkisebb BDE értékekkel a B3' és B4' pozícióban található hidroxil csoportok jellemezhetők, amelyek a szilimarinnal hiányoznak. A stabilizálás hatékonyságát ugyanakkor már paraméterek: az elegyedés, a kölcsönhatások és a termikus stabilitás is befolyásolják.

2. táblázat

A fenolos hidroxil csoportok kötési disszociációs energiái (BDE) a felhasznált természetes antioxidánsokban

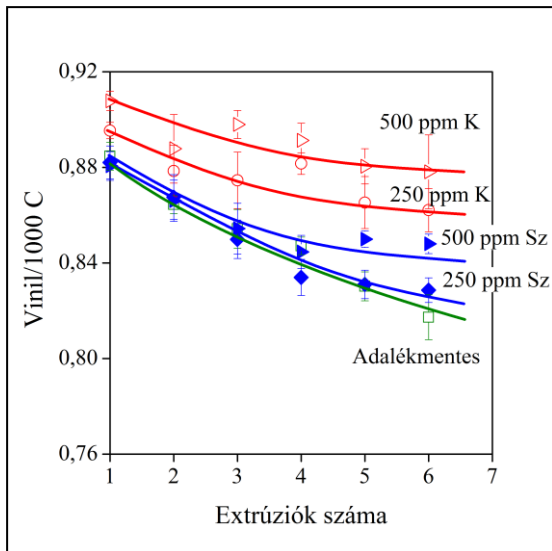
Fenolos -OH csoport helye	Kötési disszociációs energia (kJ/mol)	
	Kvercetin [23]	Szilimarinnal [24]
B4'	305,0	–
B3'	315,9	–
A7	361,9	400,0
A5	398,3	410,5
E20	–	367,8

Stabilizáló hatékonyság

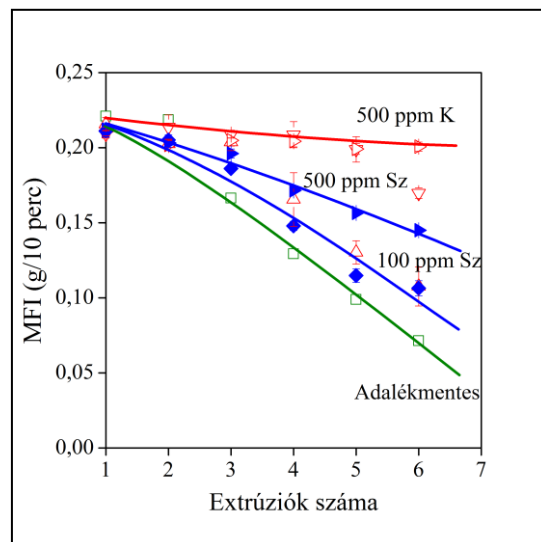
A poliolefin termooxidatív degradációja a körülményektől és a kiindulási szerkezettől függően láncördelődéshez és hosszúláncú elágazások kialakulásához is vezethet. A Phillips típusú katalizátorral polimerizált polietilén nagy kezdeti vinil csoport koncentrációval rendelkezik, ami a hosszúláncú elágazások kialakulásának kedvez. A vinil csoportok koncentrációjának csökkenése figyelhető meg az 1. ábrán, az extrúziók számának függvényében.

A vinil csoportok mennyiségének csökkenése jelzi a degradációs reakciók megindulását. Ennek megfelelően a polimer folyóképességének is csökkennie kellene, a hosszúláncú elágazások megjelenése miatt. A minták folyóképességének alakulása a 2. ábrán látható az extrúziók számának függvényében.

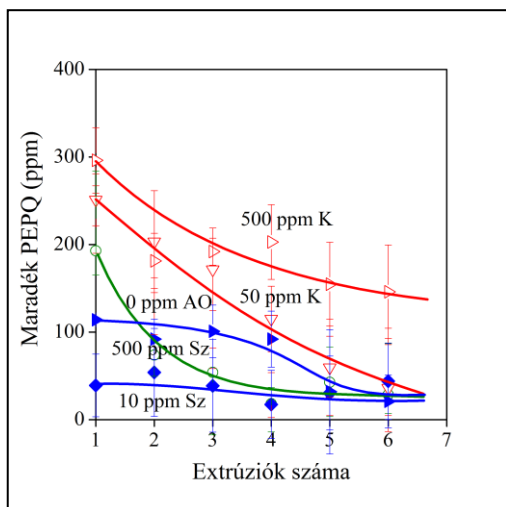
Az 1. és 2. ábrák alapján a kvercetin hatékonyabban akadályozta meg a hosszúláncú elágazások kialakulását a polietilén feldolgozása során, sőt 500 ppm kvercetin mellett a minták folyásindexe gyakorlatilag nem is csökkent a hatszori extrúzió alatt. Az eredmények hasonló lefutást mutatnak az eltérő molekulatömeg és az egy molekulán található fenolos csoportok eltérő mennyiségének figyelembe vételével is (jelen írásban ezeket az ábrákat nem tüntetjük fel). A különbségek a többszöri feldolgozás után a leglátványosabbak. A 3. ábrán a szekunder stabilizátor koncentrációjának változását mutatjuk be az extrúziók számának függvényében. Látható, hogy a kvercetin hatékonyan akadályozta meg a PEPQ fogyását a hatszori extrúzió során, míg a szilimarinnal az 1000 ppm PEPQ gyakorlatilag teljes egészében elreagál a negye



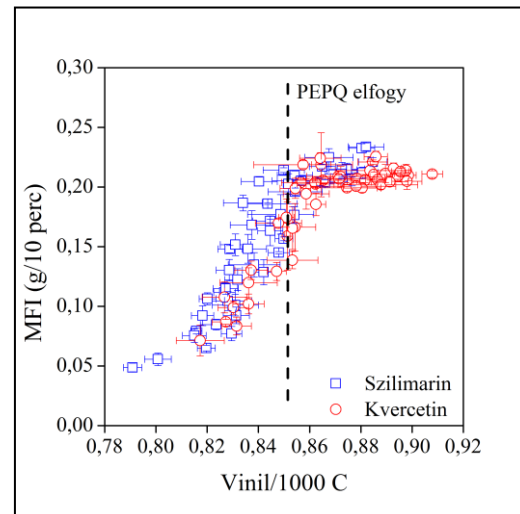
1. ábra: A vinil csoportok mennyiségének fogyása az extrúziók számának függvényében. Szimbólumok: (□) adalékmentes, (◆) 250 ppm szilimarin, (▶) 500 ppm szilimarin, (○) 250 ppm kvercetin, (◁) 500 ppm kvercetin



2. ábra: A minták folyásindexének változása az extrúziók számának függvényében. Szimbólumok: (□) adalékmentes, (◆) 100 ppm szilimarin, (▶) 500 ppm szilimarin, (△) 25 ppm kvercetin, (▽) 50 ppm kvercetin, (▷) 500 ppm kvercetin



3. ábra: A minták folyásindexének változása az extrúziók számának függvényében. Szimbólumok: (○) adalékmentes, (◆) 10 ppm szilimarin, (▶) 500 ppm szilimarin, (▽) 50 ppm kvercetin, (▷) 500 ppm kvercetin

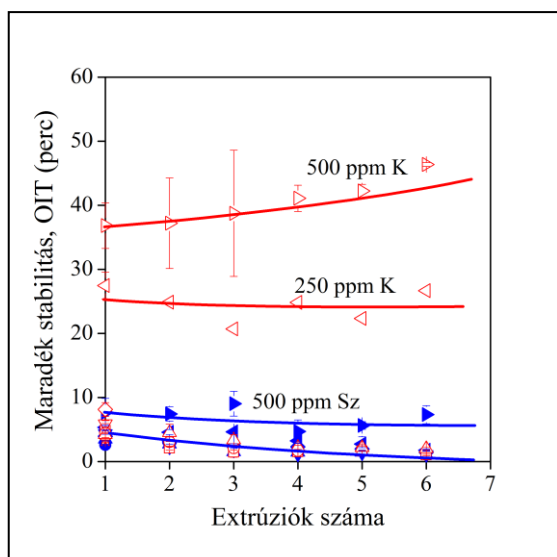


4. ábra: Összefüggés a vinil csoportok fogyása és a folyásindex csökkenése között. Szimbólumok: (□) szilimarin, (○) kvercetin

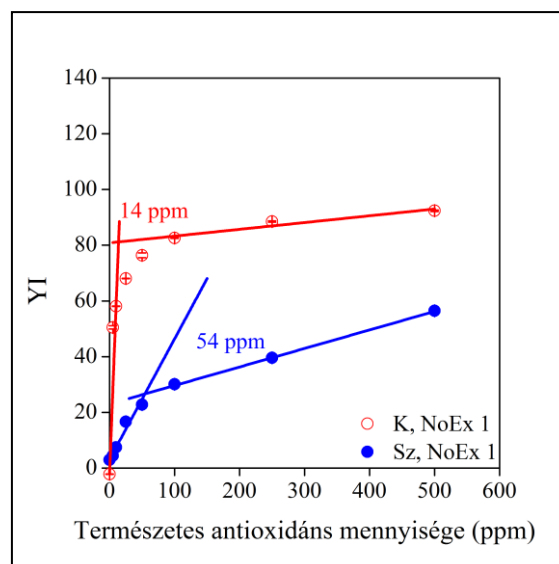
dik extrúzió végére. Az első extrúziót követően kapott eredmények alapján azt a következtetést is levonhatjuk, hogy a szilimarin, legalábbis kis koncentrációban alkalmazva, még fel is gyorsítja a szekunder stabilizátor fogyását. A 4. ábrán látható, hogy a szekunder stabilizátor jelenléte kulcsfontosságú a hosszúlancú elágazások kialakulásának megakadályozása szempontjából: az ábrán a vinil csoportok mennyiségét és az MFI értékeket egymás függvényében ábrázolva kirajzolódik, hogy a feldolgozás során, kezdetben, noha a vinil csoportok mennyisége csökken, ám reakcióik nem vezetnek hosszúlancú elágazások kialakulásához, amik csökkentenék a folyásindexet, csak a szekunder stabilizátor elfogyása után.

Maradék termooxidatív stabilitás, színváltozások

Az 5. ábrán a minták maradék termo-oxidatív stabilitását ábrázoltuk az extrúziók számának függvényében. Az ábráról leolvasható, hogy a szilimarin még 500 ppm koncentráció mellett sem volt képes számottevő maradék stabilitást biztosítani a polimer számára.



5. ábra: A minták oxidációs indukción idejének változása az extrúziók számának függvényében. Szimbólumok: (▷) 500 ppm kvercetin, (◁) 250 ppm kvercetin, (▶) 500 ppm szilimarin



6. ábra: A minták sárgasági indexének (YI) változása az extrúziók számának függvényében. Szimbólumok: (○) kvercetin, (●) szilimarin

A 6. ábrán a polimer minták színének változását mutatjuk be a sárgasági index (YI) alakulásával az első extrúziót követően, a hozzáadott természetes antioxidánsok mennyiségének függvényében. Az ábráról jól látszik, hogy noha a szilimarin színező hatása nem volt annyira markáns, mint a kvercetiné, ez a vegyület is megszínezte a

polietilént, a várakozásoknak megfelelően. A mérés jellegéből adódóan a görbék kezdeti, lineárisan növekvő szakaszára, majd a következő, telítésbe hajló szakaszra illesztett egyenesek metszéspontjából következtetni lehet az adalékok oldhatóságára a polimer mátrixban. Leolvasható, hogy a szilimarín valóban jobban elegyíthető a polietilénben.

Összefoglalás

A bemutatott eredmények alapján kijelenthető, hogy a szilimarín hatékonysága alulmarad a kvercetinéhez képest, dacára az alacsonyabb olvadáspontnak és könnyebb elegyíthetőségének. A szilimarín nem volt képes megakadályozni a vinil csoportok hosszú láncú elágazások kialakulására vezető reakcióit, a szekunder stabilizátor fogyását pedig felgyorsította, ami a minták folyóképességének csökkenéséhez vezetett. Az eredmények háttérében a szilimarín fenolos hidroxil csoportjaira jellemző nagy diszociációs energia értékek állnak, de a PEPQ felgyorsult fogyása alapján feltételezhető, hogy a szilimarín és a szekunder stabilizátor között a stabilizálás szempontjából előnytelen kölcsönhatások is kialakultak. Hasonló jelenségeket flavonoid-PEPQ keverékek termikus tulajdonságainak vizsgálatokor tapasztaltunk [25].

Hivatkozások listája

1. Gol'dberg, VM, Zaikov, GE: Polym Degrad Stab, 221-250, 19(3), 1987.
2. Moss, S, Zweifel, H: Polym Degrad Stab, 217-245, 25(2-4), 1989.
3. Pospíšil, J: Polym Degrad Stab, 103-115, 39(1), 1993.
4. Pospíšil, J: Polym Degrad Stab, 217-232, 40(2), 1993.
5. Brocca, D, Arvin, E, Mosbæk, H: Water Res, 3675-3680, 36(15), 2002.
6. Iverson, F: Cancer Let, 93(1):49-54, 1995.
7. Al-Malaika, S, Ashley, H, Issenhuth, S: J Polym Sci A-1, 3099-3113, 32, 1994.
8. Al-Malaika, S, Goodwin, C, Issenhuth, S, Burdick, D: Polym Degrad Stab, 145-156, 64(1): 1999.
9. Al-Malaika, S, Issenhuth, S: Polym Degrad Stab 143-151, 65(1), 1999.
10. Al-Malaika, S, Issenhuth, S, Burdick, D: Polym Degrad Stab, 491-503, 73(3), 2001.
11. Koontz, JL, Marcy JE, O'Keefe SF, Duncan SE, Long TE, Moffitt RD: J Appl Polym Sci, 2299-2309, 117(4), 2010.
12. Samper, MD, Fages, E, Fenollar, O, Boronat, T, Balart R: J Appl Polym Sci, 1707-1716, 129(4), 2013.
13. Xin, M, Ma, Y, Xu, K, Chen, M: J Therm Anal Calorim, 1167-1175, 114(3), 2013.
14. Xin, M, Ma, Y, Lin, W, Xu, K, Chen, M: J Therm Anal Calorim, 1741-1747, 120(3), 2015.
15. Alexy, P, Kosikova, B, Podstranska, G: Polymer, 4901-4908, 41(13), 2000.
16. Pouteau, C, Dole, P, Cathala, B, Averous, L, Boquillon, N: Polym Degrad Stab, 9-18, 81(1), 2003.
17. Gregorová, A, Kosikova, B, Moravcik, R: Polym Degrad Stab, 229-233, 91(2), 2006.
18. Tátraaljai, D, Földes, E, Pukánszky, B: Polym Degrad Stab, 41-48, 102(1), 2014.

19. Kuki, Á, Nagy, L, Deák, Gy, Nagy, M, Zsuga, M, Kéki, S: *Chromatographia*, 175–180, 75, 2012.
20. Kirschweng, B, Bencze, K, Sárközi, M, Hégely, B, Samu, Gy, Hári, J, Tátraaljai, D, Földes, E, Kállay, M, Pukánszky, B: *Polym Degrad Stab*, 192-200, 133(11), 2016.
21. Burton, GW, Doba, T, Gabe, EJ, Hughes, L, Lee, FL, Prasad, L, Ingold, KU: *J Am Chem Soc*, 7053-7065, 107, 1985.
22. de Heer, MI, Mulder, P, Korth, HG, Ingold, KU, Luszyk, J: *J Am Chem Soc*, 2355–2360, 122, 2000.
23. Osorio, E, Pérez, EG, Areche, C, Ruiz, LM, Cassels, BK, Flórez, E, Tiznado, W. *J Mol Model*, 2165-2172, 19(5), 2013.
24. Pyszková, M, Biler, M, Biedermann, D, Valentová, K, Kuzma, M, Vrba, J, Vacek, J: *Free Radic Biol Med*, 114-125, 90, 2016.
25. Kirschweng, B, Tilinger, MD, Hégely, B, Samu, Gy, Tátraaljai, D, Földes, E, Pukánszky, B: *Eur Polym J*, 228-237, 103, 2018.