

# Polietilén feldolgozási stabilizálása kvercetin természetes antioxidánssal

Tátraaljai Dóra<sup>\*,\*\*</sup> tudományos segédmunkatárs, Dr. Földes Enikő<sup>\*,\*\*</sup> címzetes egyetemi tanár, Dr. Pukánszky Béla<sup>\*,\*\*</sup> tanszékvezető egyetemi tanár

## 1. Bevezetés

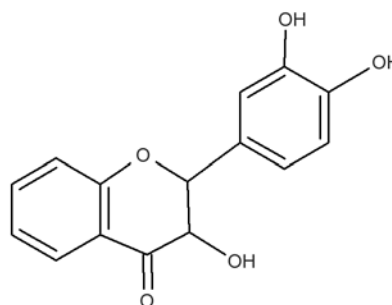
A polietilént nagy mennyiségben alkalmazzák csomagolóanyagként, ezen belül is élelmiszerek csomagolására. A polimereket a feldolgozás, alkalmazás, tárolás során bekövetkező degradációs reakciók megakadályozása végett stabilizálni kell [1]. Bár az élelmiszerek csomagolására szánt polimereket viszonylag rövid ideig használjuk, ebben az időtartamban kiváló minőségűnek kell lenniük, vagyis nem szakadhatnak ki, törhetnek el, amíg az élelmiszertároló funkciót el kell látniuk, hiszen ez az étel szavatossági idő előtti tönkremenetelét okozhatja. A feldolgozás során a polimer kevés oxigén jelenlétében magas hőmérsékletnek és nyíró igénybevételnek van kitéve. Ennek megfelelően olyan adalékokat kell alkalmazni, amelyek biztosítják a polimer termikus és termooxidatív stabilitását.

A polimer feldolgozásakor molekulatömeg növekedési és lánc-tördelődési folyamatok egyidejűleg játszódhatnak le. A degradációs folyamat iránya függ a telítetlen (elsősorban vinil) csoportok koncentrációjától, a feldolgozási hőmérséklettől, a nyíróerő nagyságától és az oxigén koncentrációjától [1]. A molekulatömeg növekedés hatására csökken a polimer folyásindexe (MFI) és nő a viszkozitása, míg a lánc-tördelődés a jellemzők ellenkező irányú változását eredményezi. Az általunk is alkalmazott *Phillips* típusú polimer viszonylag sok vinil csoportot tartalmaz (~1 vinil/1000 C), így elsősorban lánc-növekedési reakciókban vesz részt, ami a vinil csoportok koncentrációjának, vagyis a folyóképesség csökkenését okozza.

Feldolgozási stabilizátorként általában egy gyökfogyó vagy H-donor stabilizátort (szterikus gátolt fenolszármazék, primer antioxidáns) és egy hidroperoxid bontó (szerves foszforvegyület, szekunder antioxidáns) keverékét használják. Az alkalmazott szintetikus fenolos antioxidánsok reakciótermékei azonban kioldódhatnak a termékből, amelyek emberi szervezetre és környezetre gyakorolt hatásáról keveset tudunk [2]. Számos kutatócsoport figyelme a természetes antioxidánsok polimer-stabilizátorként való alkalmazhatósága felé fordult [3–6]. Kísérletek irányulnak magas természetes antioxidáns tartal-

mú élelmiszeripari melléktermékek stabilizátorként való alkalmazására is, ám ezek hatékonysága eddig elmaradt a várttól [7].

A kvercetin (1. ábra) egy természetes antioxidáns, főként gyümölcsökben, zöldségekben, levelekben, magvakban fordul elő. Flavonol típusú flavonoid. Antioxidatív, antivirális és gyulladáscsökkentő hatása az élő szervezetben. Molekulatömege 302,2 g/mol, olvadáspontja magas, 316°C, színe citromsárga [8, 9]. Alkoholos és alkáli oldatokban UV fény hatására degradálódik, azonban nem nukleofil oldatokban, aminek a PE is tekinthető, stabilis [10].



1. ábra. Kvercetin szerkezeti képlete

Néhány kutatócsoport foglalkozott a kvercetin antioxidánsként való alkalmazhatóságával polimerekben [5, 6]. Mások aktív csomagolóanyag előállításához a kvercetin kioldódását vizsgálták etilén-vinilalkohol kopolimer (EVOH) fóliákból modell élelmiszerekbe [11]. *Koontz* és munkatársai [5] LLDPE mátrixba keverték be kétszáz extruder segítségével a kvercetin, illetve annak ciklodextrin komplexét. Úgy találták, hogy megfelelően sikerült elosztatniuk az adalékanyagokat, és az alkalmazott, 2000 ppm mennyiségű kvercetin nagyban növelte a polimer termooxidatív stabilitását, csökkentette az oxigénáteresztést. Egy másik kutatócsoport különböző flavonoidokkal feldolgozott polipropilén termo- és UV stabilitását vizsgálta [6]. Megállapították, hogy a flavonol típusú antioxidánsok voltak a leghatékonyabbak, amilyen a kvercetin is. *Lopez-de-Dicastillo* és munkatársai

\*MTA Természettudományi Kutatóközpont, Anyag- és Környezetkémiai Intézet

\*\*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag- és Gumiipari Laboratórium, telefon: +36-1-463-2479; e-mail: [tatraaljai@mail.bme.hu](mailto:tatraaljai@mail.bme.hu)

[11] arra az eredményre jutottak, hogy a kvercetin növeli az EVOH termikus stabilitását.

Kutatómunkánk célja annak megállapítása volt, hogy az *Irganox 1010* szintetikus fenolos antioxidáns helyettesíthető-e kvercetin természetes antioxidánssal, továbbá meghatározni a kvercetin koncentrációjának hatását a polimer jellemzőire.

## 2. Kísérleti rész

### 2.1. Alkalmazott anyagok

A kísérletekhez *Tipelin FS 471* márkanevű, *Phillips* típusú, TVK gyártmányú etilén/1-hexén kopolimert használtunk. A kiválasztott termék extrúziós típusú polimer (por MFI = 0,3 g/10 min, 190°C-on, 2,16 kg terhelés) volt, sűrűsége 0,9471 g/cm<sup>3</sup>, >95% tisztaságú (SIGMA) kvercetint, és referencia stabilizátorként *Irganox 1010* (CIBA, *I1010*) fenolos antioxidánsokat alkalmaztunk. Szekunder antioxidánsként *Hostanox P-EPQ* (CLARIANT, *P-EPQ*) foszfinitot használtunk.

A vizsgált adalékreceptúrák 2000 ppm *P-EPQ* mellett 0, 5, 10, 15, 20, 50, 100, 250, 500 és 1000 ppm kvercetint tartalmaztak. Referenciaként 1000 ppm *I1010* hatását vizsgáltuk *P-EPQ* nélkül, vagy 2000 ppm *P-EPQ*-val társítva.

### 2.2. Mintakészítés

A polimert az adalékokkal HENSCHEL *FM/A10* típusú gyorskeverőben homogenizáltuk 500 fordulat/min fordulatszámmal, 10 percen át. Munkánk során a kvercetint acetonban oldva kevertük a PE por közé, majd az acetont elpárologtattuk a polimer porról. Ezután HAAKE *Rheocord EU 10V* meghajtó egységhez kapcsolt *Rheomex S 3/4"* típusú egycsigás extruderen hatszori degradatív extrúziókat vetettük alá az anyagot, minden extrúzió után mintát véve.

A fordulatszám 50 fordulat/min volt, az alkalmazott zónahőmérsékletek: 180, 220, 260 és 260°C.

Extrudálás után FONTIJNE *SRA 100* laboratóriumi présen 3 min előmelegítés és 2 min préselési idővel ~100 µm vastag fóliákat és 1 mm vastag lemezeket készítettünk 190°C-on.

### 2.3. Vizsgálati módszerek

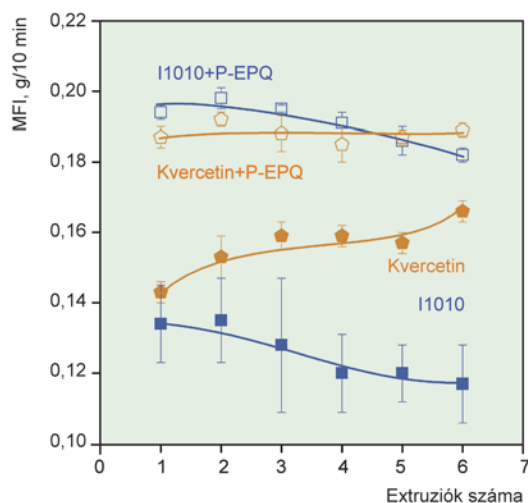
A polimer funkciós csoportjainak (telítetlen, karbonil) koncentrációját mintaként 5 párhuzamos méréssel határoztuk meg a 100 µm vastag polietilén fóliákon, BRUKER gyártmányú *Tensor 27* típusú infravörös spektrofotométerrel. A polimer folyásindexét (MFI) 190°C-on 2,16 kg terheléssel GÖTTFERT *MPS-D* típusú MFI mérővel mértük, mintaként 5 párhuzamos vizsgálattal. A maradék stabilitást 200°C-on mértük oxigén áramban PERKIN ELMER *DSC-2* berendezéssel, mintaként 3 párhuzamos méréssel. A termooxidatív stabilitást az oxidáció kezde-

téhez tartozó idővel (*OIT*) jellemeztük. A minták színét a sárgasági indexel (*YI*) jellemeztük, a vizsgálatokat 1 mm vastag lemezekon végeztük HUNTERLAB *Colorquest 45/0* színmérő berendezéssel, 3 párhuzamos méréssel. ZEISS gyártmányú *Axioskop-20* típusú fénymikroszkóppal optikai vizsgálatokat végeztünk tárgylemezek között 190°C-on préselt polimer mintákról, 200-szoros nagyítást alkalmazva. A mikroszkóphoz LEIKA *DFC320 R2* típusú digitális kamerát csatlakoztattunk.

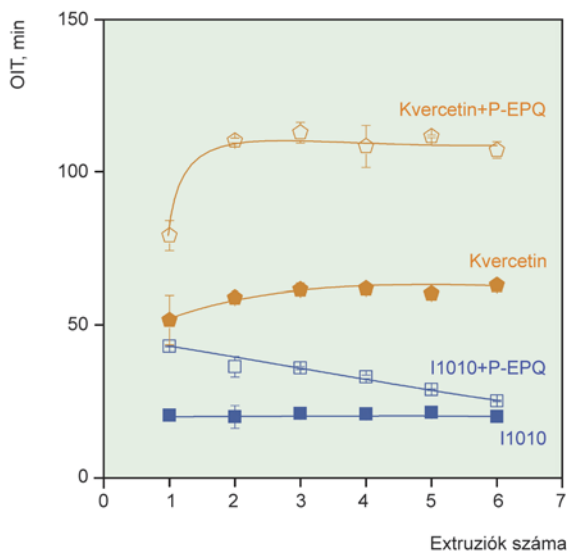
## 3. Kísérleti eredmények és értékelésük

### 3.1. Szintetikus antioxidáns és a kvercetin hatékonyságának összehasonlítása

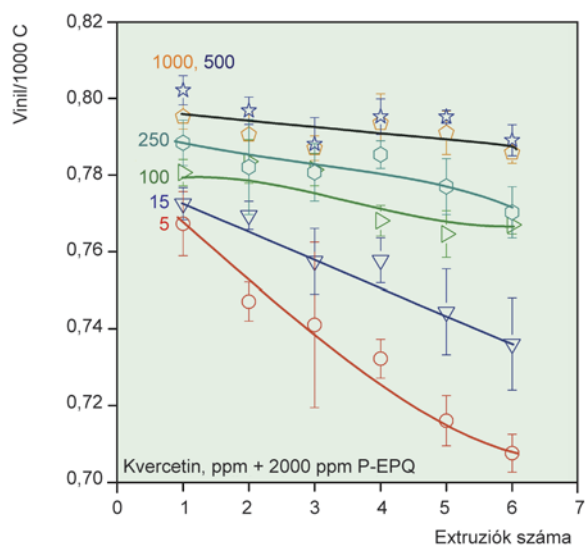
A 2. és a 3. ábrán az 1000 ppm kvercetin és az ugyanilyen mennyiségű *I1010* stabilizáló hatását mutatjuk be *P-EPQ* szekunder antioxidáns adagolása mellett és anélkül. Ha összehasonlítjuk a csak kvercetint és csak ipari antioxidánsot tartalmazó minta folyóképességét (2. ábra), megállapíthatjuk, hogy a természetes antioxidáns alkalmazása mellett nagyobb MFI értékeket mértünk, vagyis a kvercetin hatékonyabban akadályozta a vinil-csoportok reakcióit, ezáltal a hosszúláncú elágazások kialakulását, mint az *I1010*. A kvercetin tartalmú minta folyóképessége a többszöri extrúzió során enyhe növekedést mutatott, ami azt jelzi, hogy a láncnövekedési reakciók mellett a láncnövekedési folyamatok kerülnek előtérbe. Ez azt jelzi, hogy a kvercetin stabilizálási mechanizmusa eltér az *I1010*-étől. *P-EPQ* alkalmazásával javul a két fenolos antioxidáns feldolgozási stabilizáló hatékonysága, közel azonos MFI értékeket mértünk a természetes és az ipari antioxidánsal. Ez azzal magyarázható, hogy a fenolos antioxidáns típusa (kémiai felépítése, funkcionalitása) mellett a foszforstabilizátor típusa, hatékonysága és meny-



2. ábra. A polimer folyóképessége az extrúziók számának függvényében 1000 ppm primer antioxidáns (kvercetin és *I1010*), valamint 2000 ppm *P-EPQ* alkalmazásával és anélkül



3. ábra. A polimer maradék termooxidatív stabilitása az extruziók számának függvényében 1000 ppm primer antioxidáns (kvercetin és I1010), valamint 2000 ppm P-EPQ alkalmazásával és anélkül



4. ábra. A polimer vinil csoport koncentrációjának változása az extruziók számának függvényében különböző mennyiségű kvercetin, valamint 2000 ppm P-EPQ alkalmazása mellett

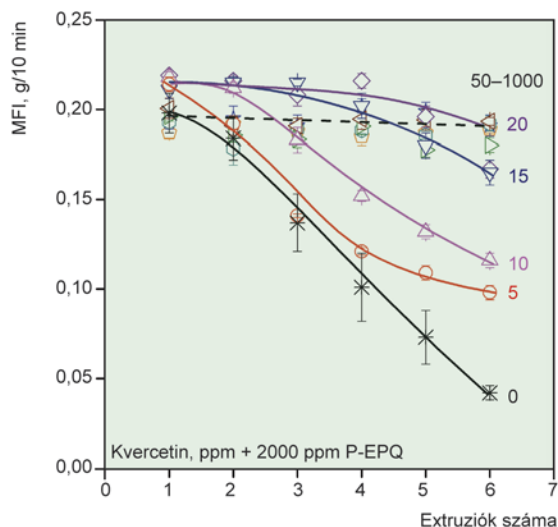
nyisége jelentős szerepet játszik a polimer reakcióiban a feldolgozás során.

Az oxidációs indukciós idő (3. ábra) értékek alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kvercetin nagyobb termooxidatív stabilitást biztosít a polimernek 200°C-on, mint a vizsgált ipari antioxidáns. Jól látható, hogy a kvercetin körülbelül kétszer hatékonyabban védi az oxidációtól a polietilént, mint az I1010, mind P-EPQ alkalmazása mellett, mind anélkül. A kvercetin tartalmú minták OIT értékei nőnek a többszöri extruzió során, ami eltér az általános tapasztalattól és arra utal, hogy a többszöri extruzió során nő az adalék eloszlásának homogenitása.

### 3.2. Kvercetin koncentrációjának hatása a polimer jellemzőire

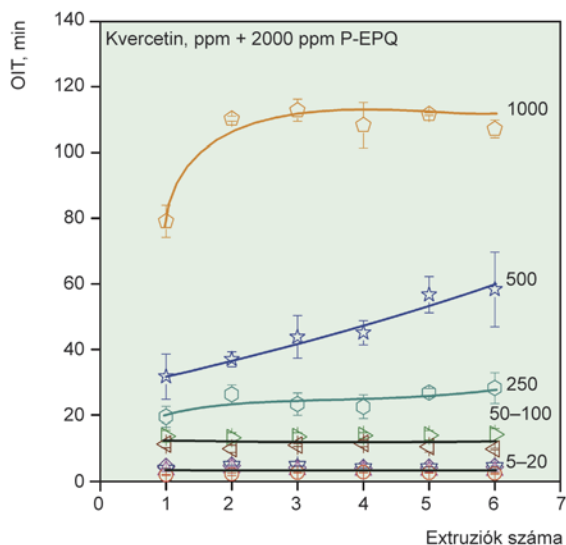
A kvercetin koncentrációjának hatását a 4–6. ábrákon mutatjuk be. A 4. ábrán látható, hogy a polimer vinil csoport koncentrációja jelentősen lecsökkent a 0,91 vinil/1000 C tartalmú por első extruziója során. A csökkenés mértékét a kvercetin tartalom 500 ppm-ig befolyásolta. Az extruziók számának növekedésével tovább csökkent a vinil tartalom. A kvercetin koncentrációjának növelésével a változás mértéke fokozatosan csökkent. 500 és 1000 ppm mellett azonos értékeket mértünk, a többszöri extruzió alatt csak nagyon kis mértékben változott a vinil tartalom. A polimer folyóképessége (5. ábra) már 50 ppm fölött gyakorlatilag állandónak tekinthető, mind a többszöri extruziók során, mind pedig a további kvercetin tartalom emelésének függvényében. Ebből arra következtethetünk, hogy a vinil csoportok reakciói nem minden esetben jártak együtt a polimer láncnövekedésével, ami szintén a kvercetin eltérő stabilizáló mechaniz-

musát jelzi. Figyelemre méltó, hogy a kvercetin stabilizáló hatása már 5 ppm mennyiség alkalmazása mellett megmutatkozik a folyóképesség értékekben. A csak P-EPQ-t tartalmazó minta hatszori extruzió alatt bekövetkező folyóképesség csökkenéséhez képest kisebb ütemű változást tapasztaltunk.

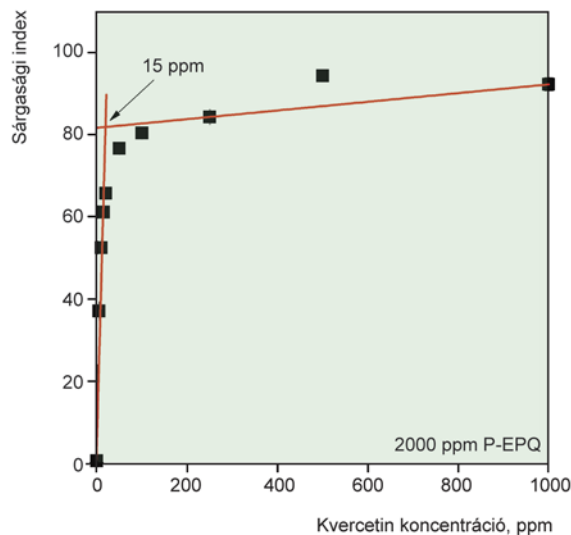


5. ábra. A polimer folyóképességének változása az extruziók számának függvényében különböző mennyiségű kvercetin, valamint 2000 ppm P-EPQ alkalmazása mellett

A polimer oxidációs indukciós idejének változása az extruziók számának függvényében a 6. ábrán látható. Megállapíthatjuk, hogy iparilag elfogadott 20 min OIT értékeket 250 ppm kvercetin alkalmazása mellett és a felett értünk el.



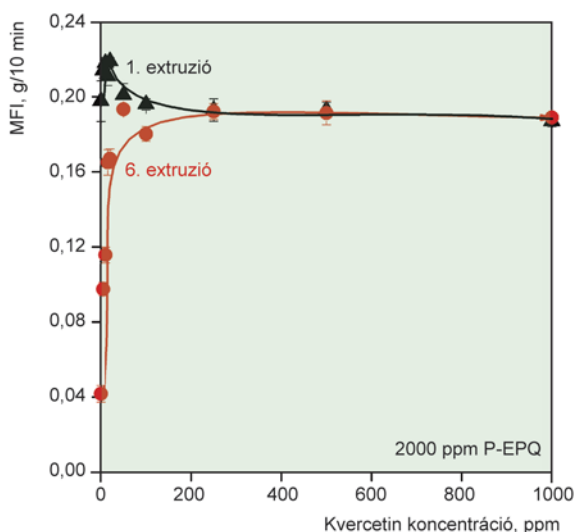
6. ábra. A polimer 200°C-on mért maradék termooxidatív stabilitásának változása az extruziók számának függvényében, különböző mennyiségű kvercetin, valamint 2000 ppm P-EPQ alkalmazása mellett



8. ábra. Különböző mennyiségű kvercint és 2000 ppm P-EPQ-t tartalmazó minták sárgasági indexe az első extrúzió után

### 3.3. Kvercetin eloszthatósága, oldódása a polimerben

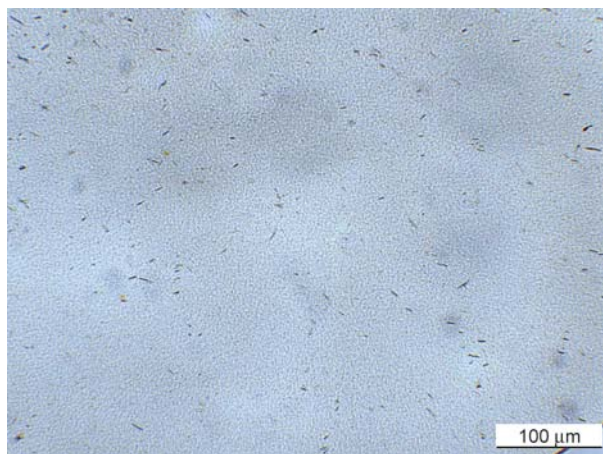
Ha a kvercetin mennyiségének függvényében ábrázoljuk a folyóképesség értékeket (7. ábra), akkor az első extrúzió eredményei alapján szembetűnik, hogy 10 és 20 ppm között a folyóképesség maximumon megy át, majd nagyobb kvercetin tartalmaknál állandó értékre áll be. A hatodik extrúzió után eltűnt a kis koncentráció tartományban megjelenő maximum, ami a stabilizátor fogyásra vezethető vissza. Nagyobb koncentrációknál az első extrúzió után mért állandó értékre állt be az MFI. A



7. ábra. A polimer folyóképessége a kvercetin koncentrációjának függvényében az első és a hatodik extrúzió után, 2000 ppm P-EPQ alkalmazása mellett

nem térgátolt fenolokra jellemző, hogy kis koncentrációknál már hatékonyak, de nagyobb koncentrációknál csökkenti a hatékonyságot a funkciócsoportok kölcsönhatása, ezért a stabilizáló hatás nem nő az adalék koncentrációjának növekedésével.

Az MFI értékeknél tapasztalt maximum egybeesik a 8. ábrán, egy közvetett módszerrel meghatározott oldhatósági értékkel. A kvercetin sárga színéből eredően elszínezi a polimert. Ez a színező hatás azonban nem egyenesen arányos a bekevert adalék mennyiségével, ami annak köszönhető, hogy a kvercetin a polimerben asszociátumokat képez az oldhatósági határa felett, és így csak kis mértékben növeli a polimer sárgasági indexét. A 8. ábra pontjaira illesztett két egyenes segítségével megállapítottuk, hogy a kvercetin oldhatósága a polietilénben megközelítően 15 ppm. A két különböző jellemző összehasonlí-



9. ábra. 1000 ppm kvercint és 2000 ppm P-EPQ-t tartalmazó minta optikai mikroszkópos felvétele 200×-os nagyítás mellett

tásával arra következtethetünk, hogy a polimer folyóképességében tapasztalt anomáliák a kvercetin oldhatósági határa felett jelentkeznek, amik a szomszédos molekulák stabilizálási reakcióban résztvevő hidroxil csoportjainak kölcsönhatására vezethetők vissza. A kvercetin molekulák asszociációját bizonyítják az 1000 ppm kvercetint és 2000 ppm *P-EPQ*-t tartalmazó minta optikai mikroszkópos felvételén (9. ábra) jól látható tűs, néhány mikrométer hosszúságú kristályok.

#### 4. Összefoglalás

Munkánk során a kvercetin természetes antioxidáns feldolgozási stabilizáló képességét tanulmányoztuk *Phillips* típusú polietilénben. Összehasonlítottuk az antioxidáns hatékonyságát az egyik leggyakrabban alkalmazott szintetikus fenolos antioxidáns hatékonyságával, valamint meghatároztuk a természetes antioxidáns legkisebb alkalmazhatósági értékét. Az eredményekből megállapítottuk, hogy azonos koncentrációk esetén a kvercetin hatékonyabb, mint az *II010* ipari antioxidáns. A kvercetin mennyiségének hatása a vizsgált jellemzőkre különböző. Már 5 ppm mennyiség hatása mérhető az MFI értékeken, de a folyóképesség csökkenését az első extrúzió után körülbelül 15 ppm mennyiség képes megakadályozni a leghatékonyabban. Ez az érték egybeesik a kvercetin oldhatósági határával, e fölött az érték fölött intermolekuláris kölcsönhatás alakul ki a funkciócsoportok között, ami rontja az antioxidáns hatékonyságát. Az *OIT* értékek alapján legalább 250 ppm mennyiségben szükséges alkalmazni, hogy az iparilag elfogadott termooxidatív stabilitást elérjük. Színező hatása miatt a kvercetin olyan

termékek előállítására alkalmazható, ahol a sárga szín nem rontja az értékesíthetőséget.

*A munkát az Országos Tudományos Kutatási Alapprogram támogatta (OTKA K 77860 és K 101124). A szerzők köszönetüket fejezik ki a TISZAI VEGYI KOMBINÁT NYRT-nek a rendelkezésükre bocsátott polietilén porért, valamint Meskó Mónikának, Selmeci Józsefnek és Vágó Baláznak a mérésekben nyújtott segítségükért.*

#### Irodalomjegyzék

- [1] Pospisil, J.; Nespurek, S.: *Polym. Degrad. Stabil.*, 49/1, 99–110 (1995).
- [2] Brocca, D.; Arvin, E.; Mosbaek, H.: *Water Res.*, 36/15, 3675–3680 (2002).
- [3] Al-Malaika, S.; Goodwin, C.; Issenhuth, S.; Burdick, D.: *Polym. Degrad. Stabil.*, 64/1, 145–156 (1999).
- [4] Tátraaljai, D.; Kirschweng, B.; Kovács, J.; Földes, E.; Pukánszky, B.: *Eur. Polym. J.*, 49/6, 1196–1203 (2013).
- [5] Koontz, J., L.; Marcy, J., E.; O'Keefe, S., F.; Duncan, S., E.; Long, T., E.; Moffitt, R., D.: *J. Appl. Poly. Sci.*, 117/4, 2299–2309 (2010).
- [6] Samper, M., D.; Fages, E.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Ballart, R.: *J. Appl. Poly. Sci.*, 129/4, 1707–1716 (2013).
- [7] Cerruti, P.; Malinconico, M.; Rychly, J.; Matisova-Rychla, L.; Carfagna, C.: *Polym. Degrad. Stabil.*, 94/11, 2095–2100 (2009).
- [8] Andersen, Ø., M.; Markham, R., K.: *Flavonoids: Chemistry, Biochemistry and Applications*, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, pp. 219–262, 2006.
- [9] <http://www.sigmaaldrich.com/quercetin>.
- [10] Dall'Acqua, S.; Miolo, G.; Innocenti, G.; Caffieri, S.: *Molecules.*, 17/8, 8898–8907 (2012).
- [11] Lopez-de-Dicastillo, C.; Alonso, J., M.; Catala, R.; Gava-ra, R.; Hernandez-Munoz, P., J.: *Agr. Food Chem.*, 58/20, 10958–10964 (2010).