Polymerization
Quarterly, 2018
Volume 8, Number 1
Pages 69-79
ISSN: 2252-0449

The Effect of Natural Stabilizers on Melt Processing of Polyethylene: A Review

Azar Zare*, Nasrin Etesami, and Rouhollah Bagheri
Polymer Group, Chemical Engineering Department, Isfahan University of Technology
Postal code: 84156-83111, Isfahan, Iran

Received: 1 July 2017, Accepted: 20 November 2017

Abstract

Polyethylene is degraded by exposure to heat, shear rate and oxygen in melting process. In order to achieve the polyethylene melt stability against thermal oxidation phenomena, the use of stabilizers is a key factor for the preservation of physical and chemical properties. In recent years, various natural stabilizers during the melting process of polyethylene have been of interest to the researchers, since during storage of food in packaging containers produced with synthetic stabilizers, these additives can migrate to food and endanger human health. Some natural stabilizers are phenolic compounds in plant sources that have higher resistance to synthetic stabilizers at high temperatures and have higher melt stability. In this paper, the effect of several natural stabilizers on the polyethylene melt stability is investigated. Stability performance is determined by measuring rheological properties, thermal oxidation stability and polymer color. The results of the flow index measurement of polyethylene containing these natural stabilizers show that the viscosity changes are insignificant during the melt process, but the synthetic stabilizers undergo changes in their molten flow index and it is degraded during the melt process. On the other hand, the evaluation of yellowness index shows that the natural stabilizer affects the color of polyethylene. However, despite this slight weakness of natural stabilizers, it can be used to prevent heat damage in cases where the color of the product is a secondary issue. As a result, natural stabilizers can be a good alternative to synthetic stabilizers during the melting process of polyethylene.

Key Words

**natural stabilizer,
polyethylene,
melt processing,
viscosity,
thermal degradation**

(*) To whom correspondence should be addressed.
E–mail: azar.zare@ce.iut.ac.ir

مقالات علمی

مروری بر تأثیر پایدارکننده‌های طبیعی در فراورش مذاب پلی‌اتیلن

آذر زارع*، نسرین اعتصامی، روح‌الله باقری

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، کد پستی: ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

بسپارش
فصلنامه علمی- ترویجی
سال هشتم، شماره ۱،
صفحه ۷۹-۶۹، ۱۳۹۷
ISSN: 2252-0449

دریافت: ۱۳۹۶/۴/۱۰، پذیرش: ۱۳۹۶/۸/۲۹

چکیده

پلی‌اتیلن طی فرایندهای مذاب در معرض گرما، تنش برشی و اکسیژن دچار تخریب گرمایی می‌شود. به‌منظور دست‌یابی به پایداری مذاب پلی‌اتیلن در برابر پدیده‌های اکسایش گرمایی، استفاده از پایدارکننده‌ها عامل کلیدی در حفظ خواص فیزیکی و شیمیایی است. در سال‌های اخیر، پایدارکننده‌های طبیعی مختلف حین فراورش مذاب پلی‌اتیلن‌ها مورد توجه پژوهشگران بوده است. زیرا طی نگه‌داری مواد غذایی در ظروف بسته‌بندی تولید شده با پایدارکننده‌های سنتزی، این افزودنی‌ها می‌توانند به مواد غذایی مهاجرت کنند و باعث به‌خطر افتادن سلامت انسان شوند. برخی از پایدارکننده‌های طبیعی، ترکیبات فنولی موجود در منابع گیاهی هستند که نسبت به پایدارکننده‌های سنتزی مقاومت بیشتر در دماهای زیاد و پایداری مذاب بیشتری دارند. در این مقاله، اثر چند پایدارکننده طبیعی بر پایداری مذاب پلی‌اتیلن بررسی می‌شود. عملکرد پایدارکنندگی با اندازه‌گیری خواص رئولوژیکی، پایداری اکسایش گرمایی و رنگ پلیمر تعیین می‌شود. نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن دارای این پایدارکننده‌های طبیعی نشان داد، گرانروی در طول فرایند مذاب به مقدار کمتری تغییر می‌کند. اما در صورت استفاده از پایدارکننده‌های سنتزی، تغییر در شاخص جریان مذاب ادامه می‌یابد و مذاب در طول فرایند دچار تخریب می‌شود. از سوی دیگر، بررسی شاخص زردی نشان داد، پایدارکننده طبیعی باعث تغییر رنگ پلی‌اتیلن می‌شود. اما، با وجود این نقطه ضعف جزئی از پایدارکننده‌های طبیعی می‌توان برای جلوگیری از تخریب گرمایی در مواردی استفاده کرد که رنگ محصول در درجه دوم اهمیت قرار دارد. در نتیجه، پایدارکننده‌های طبیعی می‌توانند جایگزین مناسبی برای پایدارکننده‌های سنتزی در حین فرایند مذاب پلی‌اتیلن باشند.



آذر زارع



نسرین اعتصامی



روح‌الله باقری

واژگان کلیدی

پایدارکننده طبیعی،
پلی‌اتیلن،
فراورش مذاب،
گرانروی،
تخریب گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
azar.zare@ce.iut.ac.ir

مقدمه

در میان پلی‌اولفین‌ها، پلی‌اتیلن فراوان‌ترین و پرمصرف‌ترین پلاستیک در دنیاست که در زمینه‌های مختلف کاربردهای گسترده‌ای یافته است [۱]. این پلیمر دارای چگالی کم، مقاومت زیاد در برابر آب، دسترس‌پذیری آسان، فرایندپذیری، مقاومت شیمیایی و مکانیکی خوب، وزن سبک و هزینه تولید کم و برای سلامت انسان بی‌ضرر است. با وجود این، ساختار پلی‌اتیلن‌ها طی فرایندهای مذاب در معرض گرما، سرعت برش و اکسیژن قرار می‌گیرند و دچار تخریب گرمایی و اکسایشی می‌شوند [۸-۲].

به‌طور کلی، واکنش‌های تخریب به سه دسته تقسیم می‌شوند:

۱- واکنش‌های منتهی به گسست زنجیر مولکولی که باعث کاهش متوسط وزن مولکولی می‌شوند.

۲- واکنش‌های شبکه‌ای‌شدن که به موجب آن وزن مولکولی افزایش می‌یابد.

۳- واکنش‌های گروه‌های استخلافی که در آن، گروه‌های موجود روی زنجیر اصلی به‌گونه‌ای واکنش می‌دهند که ماهیت شیمیایی واحد تکراری تغییر می‌کند [۴].

تخریب پلی‌اتیلن در قسمت‌های ضعیف زنجیرهای پلیمر (پیوندهای دوگانه، نقاط شاخه‌ای) شروع می‌شود، به‌طوری که درشت‌رادیکال تولیدشده با اکسیژن واکنش می‌دهد و رادیکال پراکسی ایجاد می‌کند [۸]. رادیکال‌های پراکسی واکنشگر هستند. این رادیکال‌ها یک اتم هیدروژن را با فرایند بین‌مولکولی یا درون‌مولکولی جذب کرده و یک گروه هیدروپراکسید و یک درشت‌رادیکال دیگر ایجاد می‌کنند [۹]. پس از آن هیدروپراکسیدها متلاشی می‌شوند و رادیکال‌های آلکوکسی و هیدروکسی را به‌وجود می‌آورند. سپس، واکنش‌های انتقال به زنجیر انجام می‌گیرد که به تسریع واکنش‌های جذب اتم هیدروژن منجر می‌شود و اجزای رادیکالی بیشتری را به‌وجود می‌آورند. چون این ترکیبات به‌عنوان عوامل شروع تخریب عمل می‌کنند، بنابراین فرایند تخریب به‌طور خود شتاب‌دهی انجام می‌شود. تخریب باعث تغییر خواص از جمله کاهش وزن مولکولی، مقاومت کششی، مقاومت به ضربه، ازدیاد طول تا پارگی، شفافیت و ساییدگی سطح و نیز تغییر ساختار شیمیایی و به‌وجودآمدن عوامل فعالی نظیر گروه‌های سیرنشده، هیدروکسیل، کربونیل و هیدروپراکسیدها می‌شود که به‌عنوان عوامل شروع تخریب عمل می‌کنند [۳].

برای ممانعت از تخریب پلی‌اتیلن تنها دو راه‌کار وجود دارد:

- افزودن موادی به پلیمرکه مانع از تولید رادیکال‌های آزاد شود یا سرعت تولید آن‌ها را کاهش دهد و
- به‌دام انداختن یا خنثی‌سازی رادیکال‌های تولیدشده ضمن فرایند.

از آنجا که جلوگیری از واکنش به تولید رادیکال‌های آزاد پراکسی منجر می‌شود، استفاده از پایدارکننده‌ها به‌طور کامل امکان‌پذیر نیست. در حالت کلی، استفاده از پایدارکننده‌ها در برابر پدیده‌های اکسایش گرمایی عامل کلیدی در حفظ خواص فیزیکی و شیمیایی است [۳]. ترکیب فنول‌های ممانعت‌کننده و پایدارکننده‌های فسفری معمولاً به‌عنوان پایدارکننده فرایندی استفاده می‌شود [۱۰]. پایدارکننده فنولی (نوع اولیه) با دادن یک اتم هیدروژن به درشت‌رادیکال، رادیکال روی زنجیر را خنثی کرده و زنجیر را پایدار می‌کند. در مقابل، پایدارکننده به رادیکال پایدار تبدیل می‌شود که ممکن است فقط با رادیکال‌های موجود در زنجیرهای درشت‌رادیکال واکنش دهد و آن‌ها را به‌شدت پایدار کند، اما تمایلی به جذب هیدروژن زنجیرهای پلیمر و تبدیل آن‌ها به درشت‌رادیکال ندارد [۴].

کارایی پایدارکننده‌های فنولی به تعداد گروه‌های هیدروکسیل بستگی دارد. پایدارکننده‌های فسفری (نوع ثانویه) متلاشی‌کننده‌های پراکسیدها هستند. زیرا، واکنش رشد اکسایش خودبه‌خود باعث تولید هیدروپروکسید می‌شود که ماده‌ای نسبتاً ناپایدار است و باید با کمک پایدارکننده به‌شکل الکلی پایدارتر درآید [۲]. استفاده هم‌زمان از پایدارکننده‌های اولیه و ثانویه باعث حالت هم‌افزایی شده و تا حدی موجب کاهش مصرف هر نوع پایدارکننده در حین فرایند مذاب پلی‌اتیلن می‌شود [۱۰]. با وجود استفاده گسترده از این پایدارکننده‌ها چند سوال مطرح می‌شود، به‌عنوان مثال آیا این پایدارکننده‌ها می‌توانند کارایی درخور توجهی در شرایط فرایند مذاب پلی‌اتیلن داشته باشند و آیا می‌توانند بدون ایجاد خطر برای سلامت انسان از تخریب پلی‌اتیلن در طول فرایند مذاب جلوگیری کنند [۱۱].

درسال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه استفاده از پایدارکننده‌های طبیعی انجام شده است. نتایج به‌دست آمده از این پژوهش‌ها نشان می‌دهد، پایدارکننده‌های طبیعی می‌توانند جایگزین مناسبی برای نوع سنتزی باشند [۱۷-۱۲]. برخی از پایدارکننده‌های طبیعی، ترکیبات فنولی موجود در منابع گیاهی (مانند سبزیجات، میوه‌جات، برگ‌ها و دانه‌ها) هستند که نسبت به پایدارکننده‌های سنتزی فراریّت کمتر و مقاومت بیشتر در دماهای زیاد داشته و از پایداری مذاب بیشتری نیز برخوردارند [۱۲]. به‌طور کلی، می‌توان پایدارکننده‌های طبیعی را در قالب گروه‌های عمده کاروتنوئیدها، فلاونوئیدها، کورکومینوییدها، اسیدهای آمینه، پروتئین‌ها، محصولات آبکافت پروتئینی، فسفولیپیدها و استرول‌ها تقسیم‌بندی کرد. در این مقاله، به بررسی عملکرد پایدارکننده‌های طبیعی در

حین فرایند مذاب پلی‌اتیلن پرداخته می‌شود.

پایدارکننده‌های طبیعی به‌کار رفته در فرایند مذاب پلی‌اتیلن

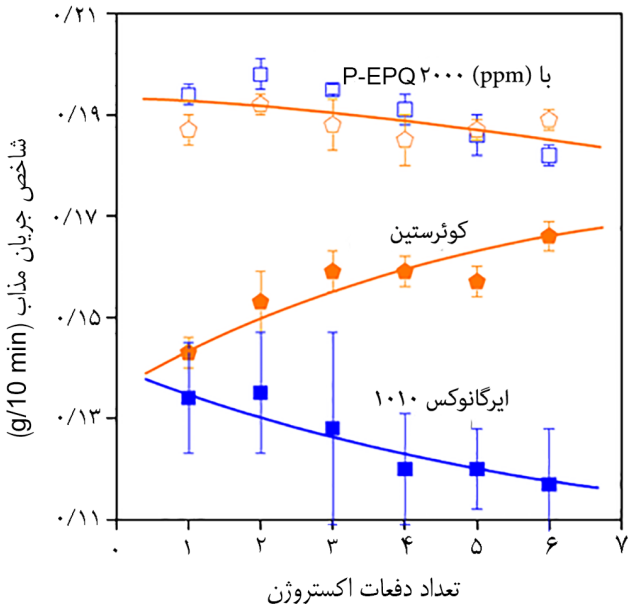
در سال‌های اخیر، پژوهشگران پایدارکننده‌های طبیعی مختلفی را حین فرایند مذاب پلی‌اتیلن‌ها استفاده کرده‌اند که در ادامه شرح داده می‌شوند.

کوئرستین

کوئرستین (quercetin, Q) پایدارکننده طبیعی از نوع فلاونوئیدی است. فلاونوئیدها ترکیبات پلی‌فنولی هستند که به‌طور عمده در گیاهان یافت می‌شوند و به‌عنوان ترکیبات ضداکسنده و ضدرادیکال قوی ظاهر می‌شوند. قدرت پایدارکنندگی این ترکیبات وابسته به موقعیت گروه‌های هیدروکسیل فنولی در مهار رادیکال آزاد است که بسیار مهم‌تر از تعداد گروه‌های هیدروکسیل فنولی است. مهم‌ترین سازوکار پایدارکنندگی فلاونوئیدها در مهارکردن رادیکال آزاد است [۱۸].

پژوهشگران متعددی از کوئرستین برای پایدارکردن پلی‌اولفین‌ها استفاده کردند. به‌عنوان مثال، Tátraaljai و همکاران درسال ۲۰۱۴ اثر کوئرستین را در محدوده وسیعی از غلظت بر پایداری مذاب پلی‌اتیلن بررسی و کارایی آن را با ایرگانوکس ۱۰۱۰ در بود و نبود پایدارکننده ثانویه فسفونیتی مقایسه کردند. آن‌ها از ppm ۱۰۰۰ کوئرستین و مخلوطی از ppm ۱۰۰۰ کوئرستین و ppm ۲۰۰۰ سندوستاب P-EPQ برای بررسی اثر پایدارکنندگی بر پلی‌اتیلن استفاده کردند. به‌منظور مقایسه، آن‌ها ایرگانوکس ۱۰۱۰ را با همان غلظت و شرایط فراورش یکسان (به‌عنوان پایدارکننده مرجع) در ترکیب با پلی‌اتیلن نیز به‌کار بردند. در این پژوهش، همه نمونه‌ها با استفاده از اکسترودر تک‌پیچی و با انجام ۶ مرحله اکستروژن تهیه شدند.

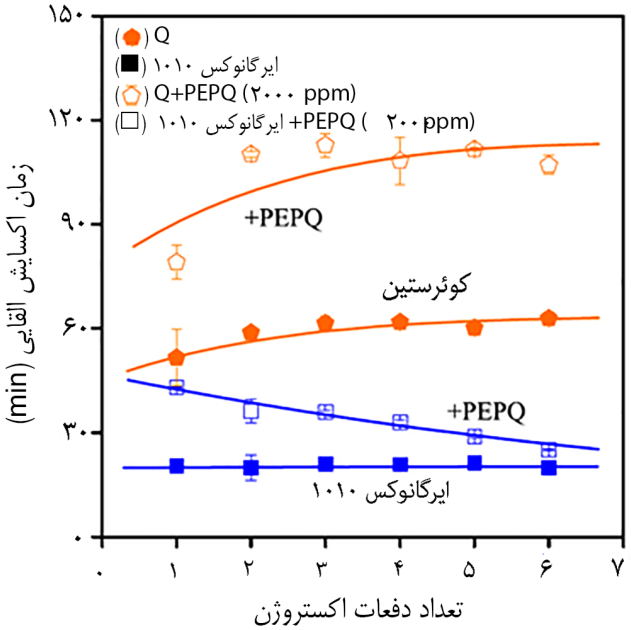
نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن دارای این پایدارکننده‌ها، به‌شکل تابعی از تعداد مراحل اکستروژن نشان داد، شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن در مجاورت ایرگانوکس ۱۰۱۰ و با افزایش تعداد مراحل اکستروژن کاهش می‌یابد. در حالی که در مجاورت کوئرستین شاخص جریان مذاب افزایش می‌یابد که نشانگر کمتر شاخه‌ای‌شدن زنجیر با افزایش تعداد مراحل اکستروژن است (شکل ۱). کوئرستین نسبت به ایرگانوکس ۱۰۱۰ دمای ذوب بیشتری دارد و قطبی‌تراست. در نتیجه در پلی‌اتیلن کمتر حل شده و به‌شکل قطره‌های کوچک، ذرات و بلور در پلیمر پراکنده می‌شود. با وجود این، با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، کوئرستین همگن‌تر



شکل ۱- مقایسه اثر ppm ۱۰۰۰ کوئرستین و ppm ۱۰۰۰ ایرگانوکس ۱۰۱۰ بر شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن‌های نوع فیلیپس [۱۳].

می‌شود. در مجاورت پایدارکننده ثانویه فسفیتی، شاخص جریان مذاب هر دو پایدارکننده یکسان است. از سوی دیگر، تجزیه زمان القای اکسایش نشان داد، پایداری اکسایش گرمایی پلی‌اتیلن دارای کوئرستین نسبت به ایرگانوکس ۱۰۱۰ بیشتر بوده و مقدار این پایدارکنندگی با وجود پایدارکننده ثانویه فسفیتی بسیار بیشتر است (شکل ۲). مشخص است، با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، کاهش در پایداری سامانه به‌وجود می‌آید. با این حال، Tátraaljai و همکاران نتیجه‌گیری کردند، به‌دلیل همگن‌ترشدن پایدارکننده با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، پایداری بهبود می‌یابد و از تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی، اکسایش و فرایندهای تخریب جلوگیری می‌شود.

افزون بر این، آن‌ها اثر غلظت کوئرستین بر پایداری گرمایی پلی‌اتیلن را بررسی کردند. در غلظت‌های کم کوئرستین (ppm ۲۰-۵) ایجاد گروه‌های وینیلی با شدت بیشتری کاهش می‌یابد. اما، هر چه غلظت کوئرستین بیشتر باشد، تشکیل گروه‌های وینیلی با شیب بسیار کمتری کاهش می‌یابد. نتایج این پژوهش نشان داد، در غلظت‌های بیش از ppm ۵۰ از کوئرستین، با افزایش تعداد مراحل اکستروژن شاخص جریان مذاب کاهش نمی‌یابد، اما زمان اکسایش القایی به‌طور خطی افزایش می‌یابد. در غلظت‌های کمتر از ppm ۵۰، شاخص زردی کاهش پیدا می‌کند، در ppm ۵۰۰ ثابت است و در ppm ۱۰۰۰ افزایش می‌یابد. بنابراین، طبق نتایج گزارش شده توسط



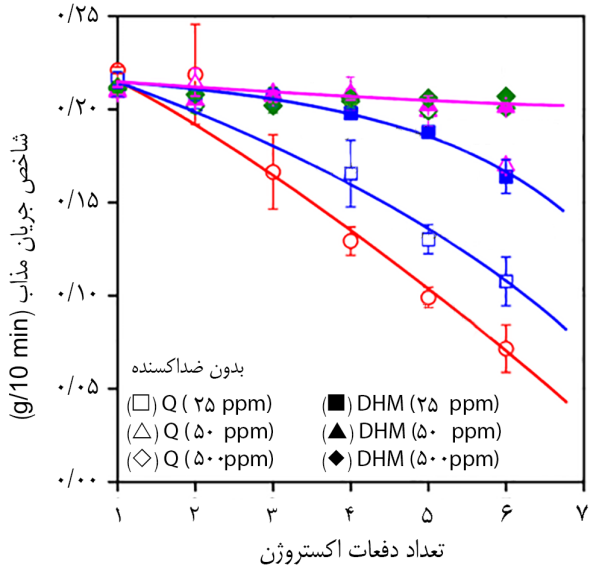
شکل۲- اثر ضداکسنده طبیعی و ایرگانوکس ۱۰۱۰ برپایداری پلی‌اتیلن با و بدون وجود پایدارکننده فسفونیتی [۱۳].

Tátraaljai و همکاران، کوئرستین پایدارکننده مفیدی است که در غلظت ppm ۵۰ از تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی جلوگیری کرده و در غلظت‌های ppm ۲۵۰ پایداری طولانی‌مدت برای پلیمر ارائه می‌کند. به‌طور کلی، عملکرد پایدارکنندگی این پایدارکننده، در مجاورت پایدارکننده فسفیتی افزایش یافته است [۱۲].

دی‌هیدرومریستین

دی‌هیدرومریستین (DHM) نیز نوعی فلاونوئید است که از ساقه و برگ‌های گیاهان زینتی Ampelopsis grossedentaata استخراج می‌شود. این پایدارکننده عملکردهای دارویی بسیاری در ارتباط با اندام انسان دارد، مانند تسکین سرفه، از بین‌بردن خلط، مهار فشار خون زیاد، محافظت از کبد، جذب تابش فرابنفش، ضداکسندگی در مواد غذایی و خواص ضدباکتریایی. به‌دلیل فعالیت پایدارکنندگی زیاد دی‌هیدرومریستین در بدن انسان، پژوهشگران به مطالعه این فعالیت احتمالی در پلیمرها پرداختند.

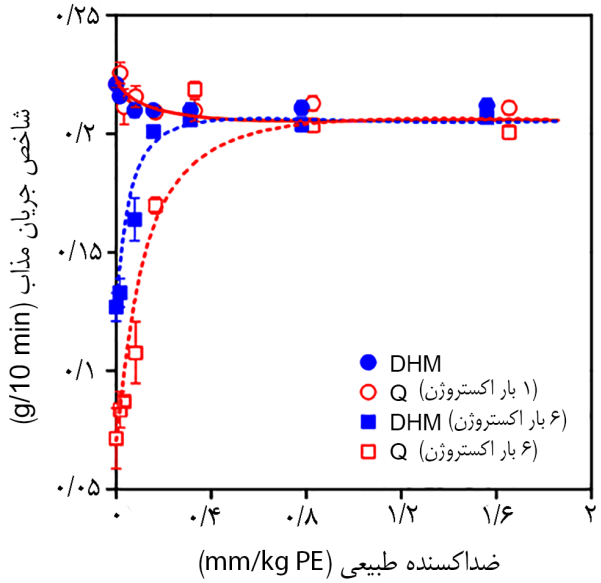
Kirschweng و همکاران در سال ۲۰۱۶، عملکرد پایدارکننده دی‌هیدرومریستین در پلی‌اتیلن را بررسی و آثار پایدارکنندگی دو نوع پایدارکننده طبیعی فلاونوئیدی، دی‌هیدرومریستین وکوئرستین را با یکدیگر مقایسه کردند. همان‌طور که این پژوهشگران در پژوهش قبلی (مطالعه کوئرستین در پلی‌اتیلن) بیان کردند، با وجود کارایی زیاد دی‌هیدرومریستین کوئرستین به‌عنوان پایدارکننده مذاب، این ماده دارای معایبی از جمله دمای ذوب بسیار زیاد، انحلال‌پذیری محدود



شکل۳- اثر مقدار افزودنی و تعداد دفعات اکستروژن بر پایداری مذاب پلی‌اتیلن فیلیپس [۱۴].

در پلی‌اتیلن و رنگ زرد قوی است که سعی شد تا این معایب با استفاده از نوعی پایدارکننده طبیعی، دی‌هیدرومریستین، بهبود یابند. دی‌هیدرومریستین بسیار شبیه به کوئرستین است، اما بی‌رنگ بوده و دمای ذوب کمتری دارد. Kirschweng و همکاران در این مطالعه غلظت افزودنی‌ها را بین ppm ۵۰۰-۰ در چند مرحله درنظر گرفته و ppm ۱۰۰۰ پایدارکننده ثانویه به هر ترکیب اضافه کردند.

Kirschweng و همکاران شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن دارای دی‌هیدرومریستین و کوئرستین در مقادیر مختلف را در برابر تعداد اکستروژن‌ها اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد، شاخص جریان مذاب نمونه پلی‌اتیلن خالص به‌سرعت با افزایش تعداد اکستروژن‌ها کاهش می‌یابد. افزایش گرانروی (کاهش شاخص جریان مذاب) با تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی همراه است که هردو پایدارکننده به‌طور مؤثر از این واکنش‌ها در غلظت‌های بسیار کم جلوگیری می‌کنند. ppm ۵۰ پایدارکننده، به‌طور کامل از پلیمر محافظت می‌کند. شاخص جریان مذاب در بیش از ppm ۱۰۰ پایدارکننده، تغییری نمی‌کند (شکل ۳). با توجه به نتایج به‌نظر می‌رسد، دی‌هیدرومریستین نسبت به کوئرستین پایدارکننده مذاب کارآمدتری است و از پایدارکننده ثانویه در طول فرایند مذاب بهتر محافظت می‌کند. Kirschweng و همکاران برای نشان‌دادن اثر مقدار افزونی، سرعت شاخص جریان مذاب را در برابر مقدار پایدارکننده‌ها رسم کردند (شکل ۴). اثر دو پایدارکننده در اولین اکستروژن مشابه بود، اما دی‌هیدرومریستین نسبت به کوئرستین در تعداد مراحل اکستروژن‌های کارآمدتر بود.



شکل۴- اثر شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن بر پایدارکنندگی طی تعداد مراحل اکستروژن مختلف [۱۴].

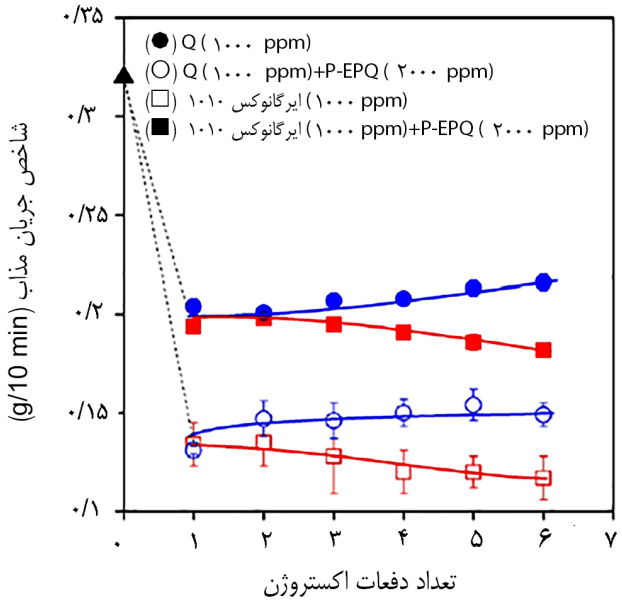
نتایج حاصل از اندازه‌گیری طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه نشان داد، با افزایش غلظت پایدارکننده تعداد گروه‌های وینیل افزایش می‌یابد. این نتیجه بیانگر آن است که گروه‌های وینیل کوچک‌تری در طول فرایند به واکنش‌های گسترش زنجیر وارد می‌شوند. از سوی دیگر، تحلیل شاخص زردی نمونه‌ها در برابر غلظت پایدارکننده نشان داد، تغییر رنگ کوئرستین بسیار شدید است. به‌طوری که شاخص زردی در غلظت‌های زیاد کوئرستین به بیش از ۹۰ می‌رسد. دی هیدرومریستین در اصل پودر سفید رنگی است که تغییر رنگ شدیدی نشان می‌دهد و شاخص زردی آن در محدوده ۵۰ اندازه‌گیری شده است. بنابراین Kirschweng و همکاران نتیجه‌گیری کردند، محصولات حاصل از واکنش پایدارکننده دی‌هیدرومریستین بی‌رنگ نیستند. با وجود این نقطه ضعف جزئی، هر دو پایدارکننده طبیعی می‌توانند به‌طور مؤثر در پایداری پلیمر در مواردی استفاده شوند که رنگ در درجه دوم اهمیت قرار می‌گیرد [۱۳].

کورکومین

کورکومین پلی‌فنول موجود در ریشه گیاه زردچوبه است. کورکومین که در دسته کورکومینوییدها قرار می‌گیرد، دارای خواص زیادی است که از میان آن‌ها می‌توان به ضدسرطان بودن، ضداکسندگی (بازدارنده رادیکال آزاد و پراکسید)، ضدباکتریایی و درمان دیابت و سایر موارد اشاره کرد. هنگامی که کورکومین درترکیب با اسکوربیک اسید استفاده می‌شود، فعالیت پایدارکنندگی و ضدقارچی آن افزایش می‌یابد. سازوکار بازدارندگی رادیکال آزاد کورکومین هنوز به‌طور کامل مشخص نشده است. برخی از پژوهشگران ادعا کرده‌اند، گروه OH در دو حلقه فنیل در واکنش شرکت می‌کند. سایر پژوهشگران بدین نتیجه رسیدند، قسمت β-دایکتون مسئول فعالیت پایدارکنندگی است، درحالی که سایر پژوهش‌ها نشان می‌دهد، فعالیت پایدارکنندگی شدید کورکومین به‌طور عمده از گروه OH فنولی سرچشمه می‌گیرد.

Tátraaljai و همکاران در سال ۲۰۱۳ اثر کورکومین را بر پایداری مذاب پلی‌اتیلن در بود و نبود پایدارکننده فسفونیت، بررسی و با پایدارکننده فنولی ایرگانوکس ۱۰۱۰ مقایسه کردند. آن‌ها از ppm ۱۰۰۰ کورکومین با مخلوطی از ppm ۱۰۰۰ کورکومین و ppm ۲۰۰۰ سندوستاب P-EPQ برای بررسی اثر پایدارکنندگی پلی‌اتیلن استفاده کردند. به‌منظور مقایسه، از ایرگانوکس ۱۰۱۰ با همان غلظت و شرایط فرایند یکسان به‌عنوان پایدارکننده سنتزی (مرجع) در ترکیب با پلی‌اتیلن نیز استفاده شد. همه نمونه‌ها با استفاده از اکسترودر تک‌مارپیچی و با انجام ۶ مرحله اکستروژن تهیه شدند. نتایج حاصل از اندازه‌گیری طیف uv-vis نشان داد، کورکومین به‌عنوان جامد بلوری در دمای محیط پایدار است. وقتی کورکومین در انواع مختلف محلول‌ها ذخیره شود و در تاریکی قرار گیرد، پایداری خود را حفظ می‌کند، اما در نور تجزیه می‌شود. سرعت تجزیه به حلال استفاده شده بستگی دارد. از سوی دیگر، تجزیه گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) نمونه‌ها نشان داد، کورکومین تا ۱۹۰°C پایداری گرمایی خوبی دارد، اما برهم‌کنش با پایدارکننده فسفونیت به مقداری کاهش در دمای شروع تجزیه گرمایی منجر می‌شود.

نتایج حاصل از اندازه‌گیری طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه در پژوهش Tátraaljai و همکاران نشان داد، در پلی‌اتیلن دارای کورکومین در بود و نبود سندوستاپ P-EPQ گروه‌های کربونیل تشکیل نمی‌شود. اما با افزایش تعداد مراحل اکستروژن در نمونه‌های دارای ایرگانوکس ۱۰۱۰، غلظت گروه‌های کربونیل افزایش یافته است. از سوی دیگر، شاخص جریان مذاب همه نمونه‌ها به‌طور شایان توجهی در اولین مرحله عبور از اکستروژن، کاهش می‌یابد. درحالی که پایدارکننده فسفونیت پایداری ذوب هر دو پایدارکننده طبیعی وسنتزی را افزایش می‌دهد. با افزایش تعداد مراحل اکستروژن شاخص جریان مذاب در مجاورت کورکومین کمتر تغییر می‌کند. ولی در مجاورت ایرگانوکس ۱۰۱۰ کاهش در شاخص جریان مذاب ادامه می‌یابد (شکل ۵). Tátraaljai و همکاران با اندازه‌گیری گرانروی خزشی مشاهده کردند، در مجاورت ایرگانوکس ۱۰۱۰ با افزایش تعداد مراحل



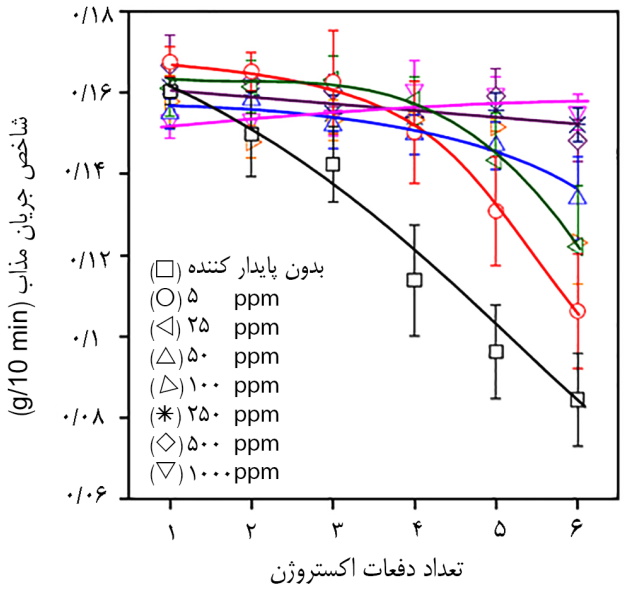
شکل ۵- اثر تعداد مراحل اکستروژن روی شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن پایدارشده [۱۵].

اکستروژن، گرانروی خزشی افزایش می‌یابد. ولی با وجود کورکومین گرانروی خزشی به مقدار کمتری افزایش می‌یابد. کورکومین در پایدارسازی پلی‌اتیلن در برابر اکسایش گرمایی و ذوب آن، نسبت به پایدارکننده سنتزی استفاده شده به‌عنوان مرجع، کارآمدتر است که با افزودن پایدارکننده فسفونیت ثانویه کارایی آن بیشتر می‌شود. شاخص زردی نیز با افزایش تعداد اکستروژن کاهش می‌یابد. نتایج این آزمایش‌ها نشان می‌دهد، سازوکار پایدارکنندگی پایدارکننده‌های طبیعی و سنتزی با یکدیگر فرق می‌کند. افزون بر گروه‌های OH فنولی و همچنین پیوندهای خطی بین دو حلقه متوکسی فنیل از کورکومین در واکنش‌های پایداری شرکت می‌کنند [۱۴].

Kirschweng و همکاران در سال ۲۰۱۵ در پژوهش دیگر اثر کورکومین در محدوده وسیعی از غلظت (ppm ۱۰۰۰- ۰) بر پایداری مذاب پلی‌اتیلن در مجاورت پایدارکننده فسفونیت (۱۰۰۰ و ppm ۲۰۰۰) را بررسی کردند. آن‌ها پلی‌اتیلن و افزودنی‌ها را در مخلوط‌کنی با سرعت زیاد ترکیب و همه نمونه‌ها را با استفاده از اکسترودر تک‌پیچی و با انجام ۶ مرحله اکستروژن تهیه کردند. در این پژوهش، طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه پلی‌اتیلن دارای غلظت‌های مختلف کورکومین، به‌شکل تابعی از تعداد مراحل اکستروژن اندازه‌گیری شد. نتایج نشان داد، غلظت گروه‌های وینیلی در اولین مرحله از اکستروژن به‌طور درخور توجهی کاهش می‌یابد. افزایش مقدار پایدارکننده فسفونیتی از ppm ۱۰۰۰ به ppm ۲۰۰۰ روی فرایندپذیری اثرگذار نیست. درحالی‌که با افزایش غلظت کورکومین کاهش گروه‌های وینیل در اثر افزایش تعداد مراحل اکستروژن، تا حدودی با سرعت کمتر اتفاق می‌افتد. از سوی دیگر، با افزایش غلظت پایدارکننده طبیعی مقدار گروه‌های کربونیل تشکیل شده، کاهش می‌یابد. کورکومین درغلظت ppm ۵ از پلی‌اتیلن در برابر اکسایش محافظت می‌کند و افزایش غلظت کورکومین به کاهش در مقدار مصرف پایدارکننده فسفونیت منجر می‌شود.

افزون براین، آن‌ها شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن را نیز بررسی کردند. در مجاورت ppm ۱۰۰۰ سندوستاپ با افزایش تعداد مراحل اکستروژن، شاخص جریان مذاب کاهش می‌یابد. در نبود کورکومین، شاخص جریان مذاب کاهش بیشتری نشان می‌دهد. پایداری پلی‌اتیلن در ppm ۵ کورکومین، افزایش‌یافته است. در ppm ۱۰۰۰ کورکومین شاخص جریان مذاب در طول مراحل اکستروژن به مقدار کمی افزایش یافته است. شاخص جریان مذاب با افزایش تعداد مراحل اکستروژن در غلظت‌های بیش از ppm ۲۵۰ کورکومین، افزایش می‌یابد (شکل ۶).

از سوی دیگر، تحلیل زمان القای اکسایش نشان داد، با افزایش غلظت‌های کورکومین و سندوستاپ، اکسایش زمان القا افزایش می‌یابد. کورکومین حتی در غلظت‌های کم باعث تغییر رنگ پلی‌اتیلن می‌شود. شاخص زردی با افزایش تعداد مراحل اکستروژن کاهش می‌یابد که نشانگر شرکت قسمت خطی غیراشباع کورکومین



شکل ۶- اثر تاریخچه فرایند روی شاخص جریان مذاب پایدارشده با کورکومین در ترکیب با ppm ۱۰۰۰ پایدارکننده ثانویه [۱۶].

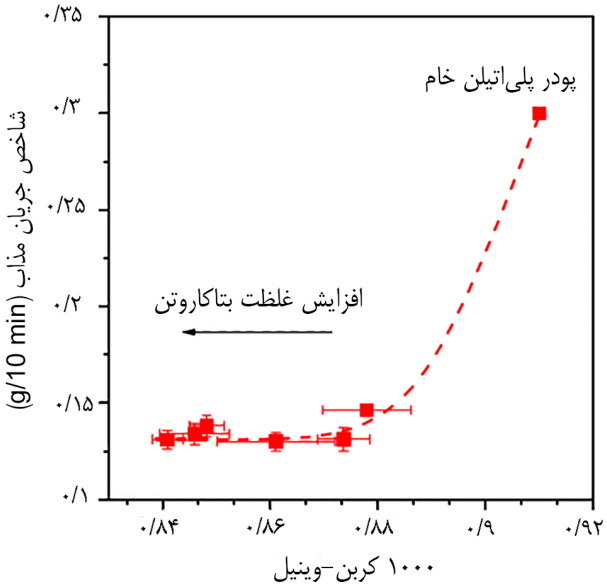
در واکنش‌های شیمیایی در طول فرایند پلی‌اتیلن است [۱۵].

بتاکاروتن

بتاکاروتن از کارتنوئیدهای مفید با خواص ضداکسندگی است که در بسیاری از گیاهان و میوه‌ها مانند هویج وجود دارد. کاروتن پیش‌ساز ویتامین A است و به‌طور گسترده به‌عنوان رنگ در مواد غذایی و نوشیدنی استفاده می‌شود. بتاکاروتن ترکیب هیدروکربن چربی‌دوست مزدوج و بسیار غیرقطبی است. پیوند دوگانه C=C، مسئول جذب نور و رنگ بتاکاروتن است. دمای ذوب بتا کاروتن بیش از ۱۸۰°C است. بتاکاروتن در برابر گرما مقاومت بیشتری نسبت به اکسیژن نشان می‌دهد. پایدارکننده فنولی مانند BHT و آلفاتوکوفرول از اکسایش بتا کاروتن جلوگیری می‌کند.

Tátraaljai و همکاران در سال ۲۰۱۴ اثر بتاکاروتن را بر رفتار پلی‌اتیلن پایدارشده با آلفاتوکوفرول و پایدارکننده ثانویه فسفونیت در شرایط فراورش و نگه‌داری در تاریکی و نور مطالعه کردند. آن‌ها از ppm ۵۰۰ آلفاتوکوفرول، ppm ۲۰۰۰ پایدارکننده فسفونیت (سندوستاپ P-EPQ) و مقادیر مختلف بتاکاروتن (بین ppm ۲۰۰۰–۰) استفاده کردند. در این پژوهش، آن‌ها آلفاتوکوفرول را در استون حل کرده و همراه با پایدارکننده فسفونیتی در مخلوط‌کن پرسرعت به‌تدریج به پودر پلیمر اضافه کردند. سپس، آمیزه حاصل را در دمای محیط خشک کرده و پس از تبخیر استون، بتاکاروتن را به آن اضافه کردند. در پایان، همه نمونه‌ها را با استفاده از اکسترودر تک‌پیچی تهیه کردند. در این پژوهش، غلظت فسفونیت باقی‌مانده و گروه‌های وینیلی و کربونیلی در پلی‌اتیلن فراورش‌شده با طیف‌سنجی جذبی فیلم‌های به‌دست‌آمده از قالب‌گیری فشاری تعیین‌شده است. نتایج نشان داد، با افزودن بتاکاروتن به پکیج پایدارکننده، غلظت گروه وینیلی به‌آرامی کاهش پیدا می‌کند. همچنین، غلظت پایدارکننده فسفونیت باقی‌مانده با افزایش بتاکاروتن کاهش پیدا می‌کند. افزون بر این، شاخص جریان مذاب پودر پلیمر در حال تشکیل (۰/۳۲ g/10min) به ۰/۱۳–۰/۱۴ g/10min کاهش یافت که از مقدار بتاکاروتن پس از فراورش مستقل است. مستقل‌بودن شاخص جریان مذاب از غلظت بتاکاروتن نشان می‌دهد، واکنش گروه‌های وینیلی همواره موجب ازدیاد طول زنجیره پلیمر نمی‌شود، اگرچه این مشخصه‌ای برای تخریب پلی‌اتیلن‌های نوع فیلیپس است (شکل ۷).

بتاکاروتن در طول فرایند از پلیمر در برابر اکسایش محافظت می‌کند. در نبود بتاکاروتن پلیمر به‌آرامی اکسید می‌شود، اما گروه کربونیلی شکل نمی‌گیرند. بتاکاروتن به‌سرعت با اکسیژن مولکولی



شکل ۷– ارتباط بین غلظت گروه وینیل و شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن پیش و پس از فراورش با بسته افزودنی دارای آلفاتوکوفرول– فسفونیت و مقادیر مختلف بتاکاروتن [۱۷].

واکنش می‌دهد که با غلظت کم در اکسترودر وجود دارد و از تشکیل درشت‌رادیکال‌های پروکسی جلوگیری می‌کند. واکنش‌پذیری بتاکاروتن با اکسیژن به اثر متضادی در غلظت‌های زیادی اکسیژن منجر می‌شود. زمان القای اکسایش اندازه‌گیری‌شده در ۲۰۰°C در اتمسفر دارای اکسیژن خالص، با افزایش غلظت بتاکاروتن واکنش نداده، کاهش می‌یابد. این موضوع بیانگر این است که بتاکاروتن خاصیت پایدارکنندگی خود را از دست می‌دهد و در غلظت‌های زیاد اکسیژن اثر پراکسیدانی دارد. بتاکاروتن حتی در غلظت‌های کم، در اثر یازده پیوند دوگانه کربن–کربن باعث تغییر رنگ پلیمر می‌شود. ppm ۲۵۰ بتاکاروتن شاخص زردی را از ۲/۵ به ۱۳۵ تغییر می‌دهد.

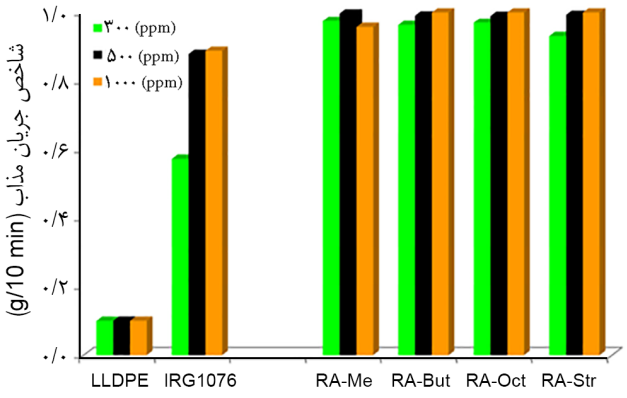
با افزودن مقدار بیشتری بتاکاروتن، غلظت رنگ به‌تدریج بیشتر می‌شود و رنگ آن از نارنجی به قرمز تغییر می‌کند. این تغییر رنگ نشانگر آن است که غلظت‌های زیاد بتاکاروتن انحلال‌پذیری محدودی را ایجاد می‌کنند. بنابراین، برای افزایش انحلال‌پذیری باید زیر ppm ۲۰۰ بتاکاروتن به‌کار برده شود. با قراردادن نمونه‌ها در تاریکی ساختار مولکولی پلیمر به‌شکل محسوسی تغییر نکرده است، در حالی که واکنش‌های بتاکاروتن به افزایش شاخص زردی منجر شده است. با قراردادن نمونه‌ها زیر نور، مشخصات مولکولی پلی‌اتیلن متحمل تغییرات محسوسی شامل بلندشاخه‌ای‌شدن شده است. بنابراین Tátraaljai و همکاران بدین نتیجه رسیدند،

بتاکاروتن با اکسیژن، چه در دمای زیاد و چه دمای محیط، واکنش می‌دهد. بتاکاروتن از اکسایش پلی‌اتیلن به‌طور کامل در شرایط واکنش و به‌کار بردن بسته پایدارکننده فنول-فسفونیت جلوگیری می‌کند [۱۶].

رزماری

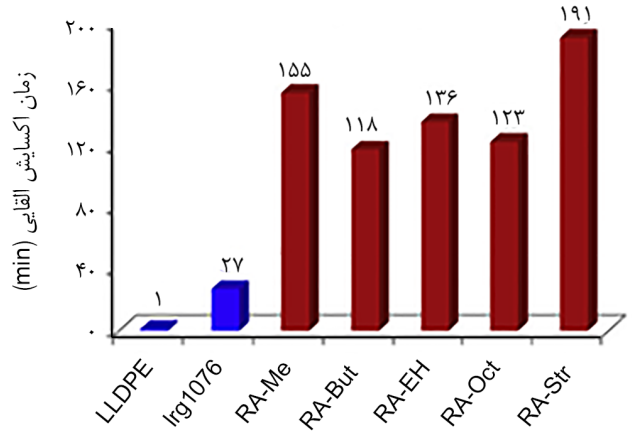
رزماری نوعی گیاه بومی حوزه مدیترانه است، اما در حال حاضر با موفقیت در بریتانیا و سراسر جهان رشد می‌کند. این گیاه دارای انواع ترکیبات ضداکسنده پلی‌فنولی مانند کارنوسیک اسید، کارنوسول و رزمارینیک اسید است. Doudin و همکاران در سال ۲۰۱۶ عملکرد پایدارکنندگی ضداکسنده‌های رزماری در پلی‌اولفین‌ها، نقش پایدارکننده مشتقات استر رزمارینیک اسید در پلی‌اولفین‌ها را تحت فرایند مذاب و شرایط گرمااکسایش طولانی‌مدت بررسی کردند. آن‌ها ابتدا تعداد جدیدی از مشتقات استر (رزمارینیت) از رزمارینیک اسید را سنتز کردند. سپس، کارایی پایدارکننده رزمارینیت سنتزشده در پلی‌اتیلن‌های کم‌چگالی (LDPE) و کم‌چگالی خطی (LLDPE) و پلی‌پروپیلن (PP) را بررسی و با پایدارکننده‌های فنولی تجاری معمول برای پلی‌اولفین‌ها مانند ایرگانوکس ۱۰۷۶، ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ویتامین E مقایسه کردند. در این پژوهش، فرایند مذاب LLDPE و PP همراه با مقدار متفاوتی از پایدارکننده‌ها در مخلوط‌کن داخلی بسته انجام شد. فرایند مذاب LDPE نیز با استفاده از اکسترودر دوپیچی در مجاورت ppm ۱۰۰۰ از پایدارکننده‌ها طی ۵ مرحله اکستروژن انجام گرفت.

رزمارینیت در دمای فراورش پلی‌اولفین‌ها (۱۸۰-۲۴۰°C) پایدار

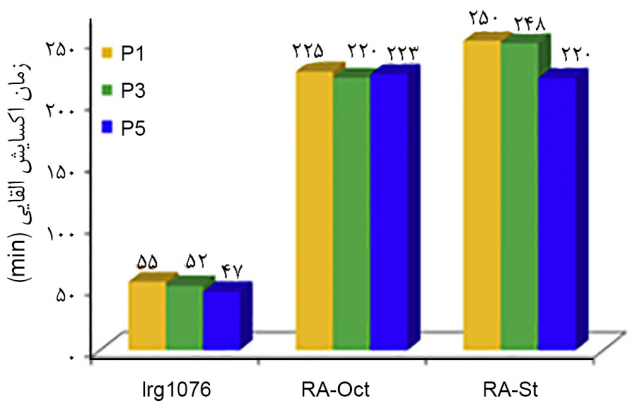


شکل ۸- شاخص جریان مذاب LLDPE در بود و نبود ۳۰۰، ۵۰۰ و ppm ۱۰۰۰ ضداکسنده: ایرگانوکس ۱۰۷۶، رزمارینیت متیل، بوتیل، اکتیل و استیریل (به‌ترتیب RA-Me، RA-But، RA-Oct و RA-Str) [۱۸].

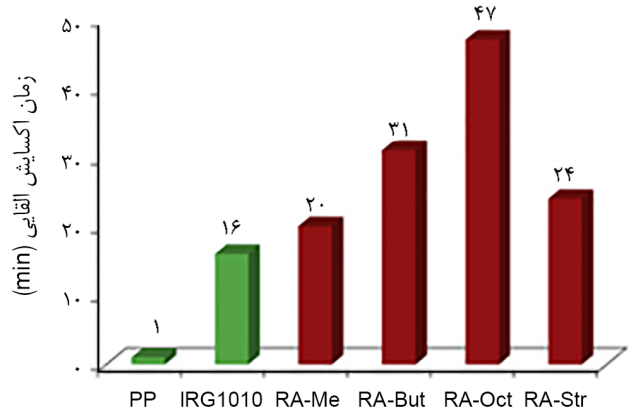
است. مشتق استریل، پایداری زیادی را در هوا و همچنین نیتروژن نشان می‌دهد و دمای تجزیه آن ۳۳۵°C است. این پژوهشگران مقدار مهاجرت پایدارکننده در پلیمرها، انحلال‌پذیری و ضریب انتشار



(الف)



(ب)



(پ)

شکل ۹- منحنی‌های DSC-OIT: (الف) پلی‌اتیلن کم‌چگالی خطی، (ب) پلی‌اتیلن کم‌چگالی و (پ) پلی‌پروپیلن، دارای ppm ۱۰۰۰ ضداکسنده. نتایج برای LDPE برای سه مرحله اکستروژن نشان داده شده است [۱۸].

رزمارینیت استریل (RA-Str) در LDPE را اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد، ضریب انتشار این پایدارکننده در همه دماهای اندازه‌گیری شده کمتر از ایرگانوکس ۱۰۷۶ است. این کمتربودن می‌تواند ناشی از ساختار سخت، به‌دلیل وجود دو حلقه بنزن، در مقایسه با ساختار انعطاف‌پذیر ایرگانوکس ۱۰۷۶ باشد. به‌طور کلی، Doudin و همکاران بدین نتیجه رسیدند، پایدارکننده‌های رزمارینیک اسید به‌خوبی می‌توانند در پلیمر ذخیره شوند. این پژوهشگران فعالیت مهارکنندگی رادیکال آزاد پایدارکننده‌های رزمارینیت را با استفاده از آزمون DPPH (۲،۲–دی‌فنیل–۱–پیکریل هیدرازیل) بررسی کردند. آن‌ها بدین نتیجه رسیدند، فعالیت مهارکنندگی DPPH از رزمارینیت سنتز شده به‌طور درخورتوجهی بیش از ایرگانوکس ۱۰۷۶ است. افزون بر این، فعالیت پایداری مذاب پایدارکننده‌های رزمارینیت را در پلی اولفین‌ها با استفاده از آزمون شاخص جریان مذاب انجام دادند (شکل ۸). نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب نمونه‌های LLDPE دارای پایدارکننده‌ها، کارایی پایدارکنندگی عالی رزمارینیت را در همه غلظت‌ها نشان داده است. عملکرد برتر رزمارینیت در مقایسه با ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ایرگانوکس ۱۰۷۶ در LDPE و PP به‌وضوح بر اساس تغییر کم گرانروی نسبی با زمان فرایند قابل تشخیص است. این مسئله نیز نشان می‌دهد، رزمارینیت در پلی‌اولفین‌ها در شرایط فرایند مذاب، دما و سرعت برش زیاد پایداری اکسایشی زیادی دارد. در پژوهش آن‌ها، ارزیابی اثر پایدارکننده‌های رزماری بر پایداری گرمایی طولانی‌مدت با استفاده از اندازه‌گیری زمان شکنندگی (embrittlement time, EMT) روی فیلم‌های LLDPE نشان داد، رزمارینیت سترون بهتر از سایر پایدارکننده‌ها عمل می‌کند. آزمون زمان القای اکسایش برای نمونه‌های دارای پایدارکننده نیز نشان داد، در LLDPE و LDPE نیز RA-Str پایداری بهتری در مقایسه با سایر پایدارکننده‌ها نشان می‌دهد (شکل ۹). افزودن RA-Str به PP پایداری اکسایشی کمتری نسبت به سایر مشتقات استر نشان داد، اما همچنان زمان القای اکسایش بیشتری نسبت به ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ایرگانوس ۱۰۷۶ مشاهده شد [۱۷].

نتیجه‌گیری

مطالعه اثر پایدارکنندگی مذاب پایدارکننده‌های طبیعی نشان می‌دهد، پایدارکننده‌های طبیعی نسبت به سنتزی برای پلی‌اتیلن بسیار کارآمدترند و از تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی و گروه‌های کربونیل جلوگیری می‌کند. در حالی که پایدارکننده‌های سنتزی نمی‌توانند مانع از واکنش‌هایی شوند که به تشکیل زنجیر با شاخه‌های طولانی منجر می‌شوند. تفاوت در عملکرد پایدارکنندگی مواد طبیعی می‌تواند ناشی از تعداد متفاوت گروه‌های –OH فعال و موقعیت آن‌ها روی پایدارکننده باشد. بررسی شاخص زردی توسط بسیاری از گروه‌های پژوهشی نشان داد، پایدارکننده طبیعی باعث تغییر رنگ پلی‌اتیلن می‌شود. با وجود این نقطه ضعف جزئی، پایدارکننده‌های طبیعی می‌توانند برای جلوگیری از تخریب اکسایشی و گرمایی در مواردی استفاده شوند که رنگ محصول در درجه دوم اهمیت قرار می‌گیرد. از سوی دیگر، نتایج حاصل از اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب پلی‌اتیلن دارای این پایدارکننده‌های طبیعی نشان داد، شاخص جریان مذاب و گرانروی در طول فرایند مذاب به مقدار کمتری تغییر می‌کند. اما، تغییر شاخص جریان مذاب پایدارکننده‌های سنتزی ادامه می‌یابد و در طول فرایند مذاب دچار تخریب بیشتر می‌شوند. با اندازه‌گیری زمان اکسایش القایی همه پژوهشگران بدین نتیجه رسیدند، پایدارکننده‌های طبیعی نسبت به پایدارکننده‌های سنتزی پایداری اکسایشی بیشتری داشته و زمان شروع تخریب بیشتر است.

مراجع

1. Qiao J., Guo M., Wang L., Liu D., Zhang X., Yu L., Song W., and Liu Y., Recent Advances in Polyolefin Technology, *Polym. Chem.*, **2**, 1611-1623, 2011.
2. Allen N.S., Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization, *J. Appl. Polym. Sci.*, ????, 100-108, 1992.
3. Al-malaika S. and Peng X., Metallocene Ethylene-1-octene Copolymers: Effect of Extrusion Conditions on Thermal Oxidation of Polymers with Different Comonomer Content, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 2136-2149, 2007.
4. Hoàng E.M., Allen N.S., Liauw C.M., Fontán E., and Lafuente P., The Thermo-Oxidative Degradation of Metallocene Polyethylenes: Part 2: Thermal Oxidation in the Melt State, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1363-1372, 2006.
5. Hinsken H., Moss S., Pauquet J.R., and Zweifel H., Degrada-

tion of Polyolefins During Melt Processing, *Polym. Degrad. Stab.*, **34**, 279-293, 1991.

6. Clough R.L., Billingham N.C., and Kenneth T.G., Polymer Durability: Degradation, Stabilization, and Lifetime Prediction, *Am. Ceram. Soc. Bull*., **43**, pages????, 1996.
7. Foster G.N., Wassennan S.H., and Yacka D.J., Oxidation Behavior and Stabilization of Metallocene and Other Polyolefins, *Angew. Makromol. Chem.*, **252**, 11-32, 1997.
8. Osawa Z., Role of Metals and Metal-Deactivators in Polymer Degradation, *Polym. Degrad. Stab.*, **20**, 203-236, 1998.
9. Hussein I.A., Ho K., Goyal S.K., Karbashewski E., and Williams M.C., Thermomechanical Degradation in the Preparation of Polyethylene Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 381-392, 2000.
10. Malik J., Stoll K.H., Cabaton D., and Thürmer A., Processing Stabilization of HDPE: A Complex Study of an Additive Package, *Polym. Degrad. Stab.*, **50**, 329-336, 1995.
11. Xin M., Ma Y., and Xu K., Dihydromyricetin: An Effective Non-Hindered Phenol Antioxidant for Linear Low-Density Polyethylene Stabilisation, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **114**, 1167-1175, 2013.
12. Tátraaljai D., Földes F., and Pukánszky B., Efficient Melt Stabilization of Polyethylene with Quercetin, A Flavonoid Type Natural Antioxidant, *Polym. Degrad. Stab*., **102**, 41-48, 2014.
13. Kirschweng B., Bencze K., Sârkozi M., Hêgely B., Samu G.Y., Hâri J., Tâtraaljai T., Foldes E., Kâllay M., and Pukânszky B., Melt Stabilization of Polyethylene with Dihydromyricetin, A Natural Antioxidant, *Polym. Degrad. Stab.*, **133**, 192-200, 2016.
14. Tâtraaljai D., Kirschweng B., Kovâcs J., Foldes E., and Pukânszky B., Processing Stabilisation of PE with a Natural Antioxidant Curcumin, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1196-1203, 2013.
15. Kirschweng B., Tâtraaljai D., Foldes E., and Pukanszky B., Efficiency of Curcumin, A Catural Antioxidant, in the Processing Stabilization of PE: Concentration Effects, *Polym. Degrad. Stab.*, **118**, 17-23, 2013.
16. Tâtraaljai D., Major L., Foldes E., and Pukánszky B., Study of the Effect of Natural Antioxidants in Polyethylene: Performance of β-Carotene, *Polym. Degrad. Stab.*, **102**, 33-40, 2014.
17. Doudin K., Al-Malaika S., Sheena H.H., Tverezovskiy V., and Fowler P., New Genre of Antioxidants from Renewable Natural Resources: Synthesis and Characterisation of Rosemary Plant-Derived Antioxidants and Their Performance in Polyolefins, *Polym. Degrad. Stab.*, **130**, 126-134, 2016.
18. Rice-Evans C.A., Miller N.J., and Paganga G., Structure-Antioxidant Activity Relationships of Flaonoids and Phenolic Acids, *Free Radical Biol. Med.,* **20.37**, 933-656, 1996.