



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Magistrsko delo

VPLIV ADITIVOV NA BARVNO STABILNOST POLIETILENA

september, 2022

Mitja Čuš



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Mitja Čuš

Vpliv aditivov na barvno stabilnost polietilena

Magistrsko delo

Maribor, 2022



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo
in kemijsko tehnologijo

Vpliv aditivov na barvno stabilnost polietilena

Magistrsko delo študijskega programa II. stopnje

Študent: Mitja Čuš

Študijski program: magistrski študijski program II. stopnje Kemijsko inženirstvo

Predvideni strokovni naslov: magister inženir kemijskega inženirstva

Mentor: red. prof. dr. Peter Krajnc

Maribor, 2022



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo

Kraj in datum: MARIBOR, 01.04.2022

Na osnovi 330. člena Statuta Univerze v Mariboru (Uradni list RS, št. 41/2021-UPB13) izdajam

SKLEP O PRVEM PODALJŠANJU TEME

MITJA ČUŠ, študent/-ka študijskega programa 2. stopnja MAG KEMIJSKO INŽENIRSTVO, smer KEMIJSKO INŽENIRSTVO, izpolnjuje predpisane pogoje in se mu/ji dovoljuje izdelati zaključno delo.

Tema zaključnega dela je pretežno s področja katedre/oddelka/inštituta: KATEDRA ZA KEMIJO.

Mentorji:

red. prof. dr. PETER KRAJNC, univ. dipl. inž. kem., mentor/-ica

Naslov zaključnega dela:

VPLIV ADITIVOV NA BARVNO STABILNOST POLIETILENA

Naslov zaključnega dela v angleškem jeziku:

INFLUENCE OF ADDITIVES ON COLOR STABILITY OF POLYETHYLENE

Na podlagi prošnje študenta/-ke se rok za izdelavo in oddajo zaključnega dela podaljša do 01.04.2023. Zaključno delo je potrebno izdelati skladno z navodili: *Predloge z navodili za pisanje zaključnega dela*, in ga oddati v pristojnem referatu članice. Število izvodov: 0. Hkrati se odda tudi izjava mentorja/-ice (in morebitne/-ga somentorja/-ice) o ustreznosti zaključnega dela.

Pravni pouk: Zoper ta sklep je možna pritožba na Senat članice v roku 10 delovnih dni od dneva prejema sklepa.

red. prof. dr. Zdravko Kravanja, dekan

Obvestiti:

- kandidata/-ko,
- mentorja/-ico,
- somentorja/-ico,
- arhiv.



Kazalo

Kazalo.....	I
Izjava.....	III
Zahvala	IV
Povzetek.....	V
Abstract.....	VI
Seznam tabel.....	VII
Seznam slik.....	VIII
Uporabljeni simboli in kratice	X
1 Uvod.....	1
2 Teoretični del.....	2
2.1 Polietilen	2
2.1.1 Razvrstitev polietilena	3
2.1.2 Proizvodnja polietilena	4
2.2 Aditivi	9
2.2.1 Aditivi za obdelavo.....	9
2.2.2 Antioksidanti in toplotni stabilizatorji	10
2.2.3 UV stabilizatorji.....	11
2.2.4 Sredstva za uravnavanje površinske napetosti.....	12
2.2.5 Barvni pigmenti	12
2.2.6 Aditivi za uravnavanje drsnosti	13
2.2.7 Antistatični aditivi	13
2.2.8 Zaviralci gorenja.....	14
2.3 Barvna stabilnost polietilena.....	15
2.3.1 Oksidacija fenolnih antioksidantov	15
2.3.2 Migracije fenolov.....	16
2.3.3 Vpliv okolja	17
2.3.4 Interakcije med aditivi	17
3 Metode dela	18
3.1 UV komora.....	18
3.2 Soxhletova ekstrakcija	19
3.2.1 Uparjanje z rotacijskim vakuumskim uparjalnikom.....	20
3.3 Tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC).....	20
3.4 Termogravimetrična analiza (TGA).....	22
3.5 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija	23
3.6 Analiza z nuklearno magnetno resonanco (NMR).....	24
4 Eksperimentalni del.....	26
4.1 Preiskovani vzorci in uporabljene kemikalije	26
4.2 Soxhletova ekstrakcija	27
4.3 Uparjanje z rotacijskim uparjalnikom.....	29
4.4 Identifikacija antioksidantov s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC)	29
4.4.1 Priprava mobilnih faz	31
4.4.2 Metoda HPLC.....	33
4.4.3 Priprava raztopine standarda fenolnih antioksidantov.....	33
4.5 Termogravimetrična analiza (TGA).....	34
4.6 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR).....	34

4.7	Testiranje vzorcev v UV komori	35
4.8	Analiza z nuklearno magnetno resonanco (NMR)	36
5	Rezultati in diskusija.....	37
5.1	Identifikacija antioksidantov s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) z UV detekcijo.....	37
5.2	Termogravimetrična analiza (TGA).....	39
5.3	Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR)	40
5.4	Testiranje vzorcev v UV komori	43
5.5	Analiza z nuklearno magnetno resonanco (NMR)	44
6	Zaključek	48
7	Literatura.....	49
8	Življenjepis	53

Izjava

Izjavljam, da sem magistrsko delo izdelal sam, prispevki drugih so posebej označeni. Pregledal sem literaturo s področja magistrskega dela po naslednjih geslih:

Vir: Science direct (<https://www.sciencedirect.com/>)

Gesla:	Število referenc
Polyethylene IN color stability IN phenolic antioxidants	5357
Polyethylene IN HPLC IN antioxidants	7190
Polyethylene IN discoloration IN antioxidants	2324

Vir: COBISS+ (<https://plus.si.cobiss.net/opac7/bib/search/advanced?db=cobib>)

Gesla:	Število referenc
Polietilen IN antioksidanti	36
Polietilen IN antioksidanti IN barvna stabilnost	3

Skupno število pregledanih člankov: 39

Skupno število pregledanih knjig: 19

Maribor, september 2022

Mitja Čuš

Zahvala

Zahvaljujem se mentorju, red. prof. dr. Petru Krajncu, za možnost opravljanja magistrske naloge, nasvete, pomoč in vodenje pri izdelavi magistrske naloge. Iskreno se zahvaljujem podjetju Makoter d.o.o. in njihovim zaposlenim, ki so pripravili vzorce ter pomagali z nasveti. Zahvaljujem se tudi doc. dr. Muzaferi Paljevac, doc. dr. Maši Islamčević Razboršek in asist. dr. Amadeji Koler za vso pomoč pri izvajanju laboratorijskega dela.

Posebej se zahvaljujem moji družini, ki me je vzpodbujala in podpirala tekom študija. Zahvala gre tudi moji puncu in prijateljem za vzpodbudo in nesebično pomoč.

Hvala.

Vpliv aditivov na barvno stabilnost polietilena

Povzetek

Polietilen z aditivi je polimerni material, ki je primeren za aplikacije v različnih industrijah. Najpogosteje ga uporabljamo v pakirni industriji. Zaradi cenovne dostopnosti in raznovrstnosti uporabe narašča povpraševanje po polietilenskih izdelkih. Magistrsko delo je potekalo v sodelovanju s podjetjem Makoter d.o.o.

Namen magistrske naloge je bil raziskati vpliv aditivov na barvno stabilnost polietilena. Tekom proizvodnje polietilenskih filmov prihaja, zaradi različnih razlogov, do prezgodnjega razbarvanja polietilena. Zgodnja sprememba v barvi je pokazatelj degradacije materiala. Cilj magistrske naloge je bil ugotoviti razloge za prezgodnjo razbarvanje in predpostaviti izboljšave za boljšo barvno stabilnost.

V sklopu eksperimentalnega dela smo izvedli Soxhletovo ekstrakcijo vzorcev polietilenskih filmov in analizirali ostanek v destilacijski bučki. Vzorce smo analizirali s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti z UV detekcijo (HPLC-UV), termogravimetrično analizo (TGA), Fourierjevo transformacijsko spektroskopijo (FTIR) in nuklearno magnetno resonanco (NMR). Vpliv UV svetlobe na barvno stabilnost polietilena smo testirali v UV komori.

Z analizo HPLC-UV smo v polietilenskem filmu potrdili prisotnost fenolnega antioksidanta butilhidroksitoluena (BHT). Testiranja vzorcev v UV komori so pokazala, da UV svetloba ne vpliva na takojšnje razbarvanje polietilenskih filmov. Rezultati TGA in FTIR so pokazali, da metodi nista primerni za kvalitativno določanje aditivov v naših vzorcih. Z analizo NMR smo podkrepili rezultate HPLC analize, da je v polietilenskem filmu prisoten BHT.

Rezultati so pokazali prisotnost fenolnih antioksidantov, ki ob prekomerni oksidaciji vodijo v razbarvanje polietilenskih filmov. Na razbarvanje vplivajo tudi okolje, migracije fenolov ter interakcije med različnimi aditivi. Z omejevanjem vplivov lahko do določene mere preprečimo razbarvanje.

Ključne besede: polietilen, aditivi, barvna stabilnost, antioksidanti, Soxhletova ekstrakcija.

UDK: 678.742.2-1(043.2)

Influence of additives on color stability of polyethylene

Abstract

Polyethylene with additives is a polymer material suitable for various industrial applications. It is most commonly used in the packaging industry. The demand for polyethylene products is increasing due to its cost efficiency and widespread application options. This master's thesis was based on the cooperation with the Makoter d.o.o. company.

The aim of this master's thesis was to investigate the influence of additives on the color stability of polyethylene. Premature polyethylene discoloration often occurs due to various reasons during the production of polyethylene films. Premature discoloration is a sign of material degradation. The goal of the master's thesis was to determine the causes of premature discoloration and to present possible improvements for increased color stability.

In the experimental part of the master's thesis we performed the Soxhlet method of extraction of polyethylene film sample and analyzed the residue in a distillation flask. The samples were analyzed using high-performance liquid chromatography with UV detection (HPLC-UV), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The impact of UV light on polyethylene color stability was tested in a UV chamber.

We determined the presence of phenolic antioxidant butylated hydroxytoluene (BHT) in polyethylene film by HPLC analysis. Tests in the UV chamber showed that UV light has no impact on the immediate discoloration of polyethylene film. TGA and FTIR results showed that these methods are not suitable for qualitative determination of additives in our samples. Using NMR analysis we were able to confirm results of the HPLC analysis which showed the presence of BHT in the polyethylene film.

The results showed that excessive oxidation of phenolic antioxidants leads to discoloration of polyethylene film. Discoloration is also affected by the environment, migration of phenolic compounds and interactions between various additives. Discoloration may be minimized by limiting the exposure to these factors.

Key words: polyethylene, additives, color stability, antioxidants, Soxhlet extraction.

UDK: 678.742.2-1(043.2)

Seznam tabel

Tabela 2-1: Glvane lastnosti različnih vrst polietilena.[8].....	4
Tabela 4-1: Metoda HPLC za detekcijo fenolnih antioksidantov.	33
Tabela 4-2: Podatki termogravimetričnih analiz.	34
Tabela 4-3: Pogoji izvajanja testiranja vzorcev v UV komori.	35

Seznam slik

Slika 2-1: Struktura polietilena.[7].....	2
Slika 2-2: Shematski primerjava zgradbe struktur polietilena glede na gostoto.[9]	3
Slika 2-3: Shematski prikaz visokotlačnega postopka proizvodnje polietilena.[17]	5
Slika 2-4: Nastanek radikalov.[18]	5
Slika 2-5: Nastanek polimernega radikala.[18].....	5
Slika 2-6: Nastanek verig polimernih radikalov.[18].....	6
Slika 2-7: Terminacija s kombinacijo oz. sklopitvijo.[18].....	6
Slika 2-8: Terminacija z disproporcionacijo.[18]	6
Slika 2-9: Shematski prikaz postopka Ziegler-Natta.[20].....	6
Slika 2-10: Phillipsov postopek proizvodnje polietilena.[23].....	7
Slika 2-11: Metalocenski katalizator.[26]	8
Slika 2-12: Delovanje aditiva za obdelavo.[31].....	9
Slika 2-13: Fenolni antioksidant BHT.[35].....	10
Slika 2-14: Struktura zamreženegaaminskega svetlobnega stabilizatorja.[37].....	11
Slika 2-15: Barvni pigmenti.[42]	12
Slika 2-16: Delovanje aditiva za uravnavanje drsnosti.[43]	13
Slika 2-17: Delovanje zaviralcev gorenja.[46]	14
Slika 2-18: Rumenenje polietilena.[47]	15
Slika 2-19: Reakcija rumenenja BHT.[3]	16
Slika 3-1: UV komora Intelli-Ray 600.....	18
Slika 3-2: Soxhletov ekstrakcijski aparat.[55]	19
Slika 3-3: Laboratorijski rotacijski vakuumski uparjalnik.....	20
Slika 3-4: Shematski prikaz HPLC sistema.[57]	21
Slika 3-5: Naprava Mettler Toledo za termogravimetrično analizo (TGA).[60]	23
Slika 3-6: Osnovne komponente FTIR.[61].....	24
Slika 3-7: Naprava za izvajanje nuklearne magnetne resonance (NMR).	25
Slika 4-1: Ekstrakcija polietilenskega filma z 2-propanolom (levo) in diklorometanom (desno).....	27
Slika 4-2: Ekstrakcija vzorca 10 z 2-propanolom (levo) in diklorometanom (desno).....	28
Slika 4-3: Ekstrakcija vzorca 1 in vzorca 10 za analizo z NMR.....	28
Slika 4-4: Vzorec v destilacijski bučki po uparjanju z rotacijskim uparjalnikom.	29
Slika 4-5: Redčenje in priprava vzorca v 10 mL bučki.....	30
Slika 4-6: Test topnosti vzorca trdnih delcev v topilih: metanol (levo), 2-propanol (na sredini) in acetonitril (desno).	30
Slika 4-7: Raztapljanje pripravljenih vzorcev v ultrazvočni kopeli.....	31
Slika 4-8: Filtriranje raztopine s PTFE filtrom.	31
Slika 4-9: Priprava mobilne faze B v digestoriju.....	32
Slika 4-10: Razplinjenje mobilne faze B v ultrazvočni kopeli.	32

Slika 4-11: Vzorci v avtomatskem vzorčevalniku med izvajanjem HPLC analiz.....	33
Slika 4-12: Viali s standardom BHT.	34
Slika 4-13: Vzorec filma pred analizo FTIR.	35
Slika 5-1: HPLC-UV kromatogram vzorca 1 (Soxhletova ekstrakcija z diklorometanom)...	37
Slika 5-2: HPLC kromatogram standardne raztopine BHT.....	38
Slika 5-3: Termogravimetrična analiza vzorca 1 v atmosferskem zraku.	39
Slika 5-4: Termogravimetrična analiza vzorca 1 v dušiku.	39
Slika 5-5: Primerjava FTIR spektrov vzorca 1 (oranžna barva), vzorca 2 (modra barva), vzorca 3 (zeleno barva) in vzorca 8 (turkizna barva).	40
Slika 5-6: Primerjava FTIR spektrov vzorca 4 (vijoličasta barva), vzorca 5 (rumena barva) in vzorca 6 (rdeča barva).	41
Slika 5-7: Primerjava FTIR spektrov vzorca 7 (črna barva) in vzorca 9 (temno zelena barva).	41
Slika 5-8: FTIR spekter vzorca 10.....	42
Slika 5-9: Testiranja vzorcev 1, 2, 3, 4 in 5 v UV komori.....	43
Slika 5-10: Testiranje vzorcev 6, 7, 8 in 9 v UV komori.....	43
Slika 5-11: Struktura BHT in odzivi na NMR spektru.[70]	44
Slika 5-12: Spekter analize NMR za vzorec 1.....	45
Slika 5-13: Izrezani signali za fenolni antioksidant BHT v vzorcu 1.....	45
Slika 5-14: Spekter analize NMR za vzorec 10.....	46
Slika 5-15: Izrezani signali za fenolni antioksidant BHT v vzorcu 10.....	46

Uporabljeni simboli in kratice

Kratice

ADC	analogno-digitalni pretvornik
angl.	Angleško
BHT	butilhidroksitoluen
FDA	uprava za hrano in zdravila (angl. Food and Drug Administration)
FTIR	Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija
HALS	zamreženi aaminski svetlobni stabilizatorji (angl. Hindered amine light stabilizers)
HDPE	polietilen visoke gostote (angl. High-density polyethylene)
HPLC	tekočinska kromatografija visoke ločljivost (angl. High-performance liquid chromatography)
HPLC-UV	tekočinska kromatografija visoke ločljivosti z UV detektorjem (angl. High-performance liquid chromatography with UV detection)
<i>in situ</i>	na mestu
IR	infrardeča svetloba
LDPE	polietilen nizke gostote (angl. Low-density polyethylene)
LLDPE	linearni polietilen nizke gostote (angl. Linear low-density polyethylene)
MDPE	polietilen srednje gostote (angl. Medium-density polyethylene)
MS	masna spektrometrija (angl. Mass spectrometry)
NMR	nuklearna magnetna resonanca (angl. Nuclear magnetic resonance)
PTFE	politetrafluoroetilen
RI	detektor na lomni količnik (angl. Refractory index)
RP-HPLC	tekočinska kromatografija visoke ločljivosti z reverzno fazo (angl. Reversed-phase high-performance liquid chromatography)
SEC	velikostno izključitvena kromatografija
TGA	termogravimetrična analiza
UHMWPE	polietilen ultra visoke molekulske mase
UV	ultravijolična svetloba
VIS	vidna svetloba
VLDPE	polietilen zelo nizke gostote (angl. Very low-density polyethylene)

1 Uvod

Polietilen je najpogosteje uporabljena plastika, ki jo najdemo v različnih industrijah. Zaradi fizikalnih in kemijskih lastnosti je primeren za izdelavo pakirnih filmov, vodovodnih cevi, medicinske opreme, delov za prehransko industrijo, rezervoarjev za kemijske spojine, tekočih trakov in vrvi. Polietilen je kot material odporen na več vrst kislin in baz ter na različne detergente. Prav tako ima dobre izolacijske lastnosti in se lahko vari. V zadnjem času polietilen uporabljajo tudi v sodobnih tehnologijah tridimenzionalnega tiskanja.[1]

Magistrsko delo je potekalo v sodelovanju s podjetjem Makoter d.o.o., s katerim smo izbrali polietilenske filme za analizo. Možne vzroke za prezgodnjo razbarvanje smo poiskali skupaj s podjetjem in v literaturi. Izvedli smo Soxhletovo ekstrakcijo, analizo s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti z uporabo UV detekcije (HPLC-UV, Fourierjevo transformacijsko infrardečo spektroskopijo (FTIR), termogravimetrično analizo (TGA), nuklearno magnetno resonanco (NMR) in testiranja v UV komori.

Industrija polietilenskih izdelkov uporablja več vrst aditivov za doseganje mehanskih lastnosti in stabilnosti končnih produktov. Nepogrešljivi aditivi so antioksidanti, aditivi za obdelavo, UV stabilizatorji in barvni pigmenti. Z aditivi upočasnjujejo neizogibno degradacijo polietilenskih izdelkov. Razgradnjo povzročajo prosti radikali, ki postopoma tvorijo zelo reaktivne perokside. Z uporabo antioksidantov preprečujejo nastanek peroksidov ali pa peroksid pretvorijo v spojine, ki niso reaktivne.[2]

Prvi znaki razgradnje polietilena se odražajo v spremembi barve. Prezgodnja sprememba barve je lahko posledica nezadostne količine ali nepravilne izbire antioksidanta. Tekom proizvodnje, zaradi višjih temperatur, prihaja do hlapenja antioksidantov. Končni polietilenski izdelki lahko po enem dnevu izpostavljenosti višjim temperaturam in UV svetlobi izgubijo do 1 % vezanega antioksidanta. Prekomerna oksidacija fenolnih antioksidantov formira spojine, ki polietilen obarvajo. Vpliv na razbarvanje polietilena imajo tudi okolje, migracije fenolov in interakcije med aditivi. Zrak, onesnažen z NO_x , katalizira reakcijo nastanka kinonov iz fenolnih antioksidantov, ki polietilen obarvajo.[3]

Namen magistrske naloge je bil določiti vpliv aditivov na barvno stabilnost polietilena. S polietilenskimi filmi smo izvajali Soxhletovo ekstrakcijo in nato pripravili vzorce za analizo s HPLC-UV in NMR. Izvedli smo TGA analizo in vzorcem posneli FTIR spektre. Vpliv UV svetlobe smo določili s testiranjem polietilenskih filmov v UV komori. Cilj magistrske naloge je bil določiti vpliv aditivov na barvno stabilnost polietilena ter predpostaviti možne ukrepe za izboljšanje barvne stabilnosti.

2 Teoretični del

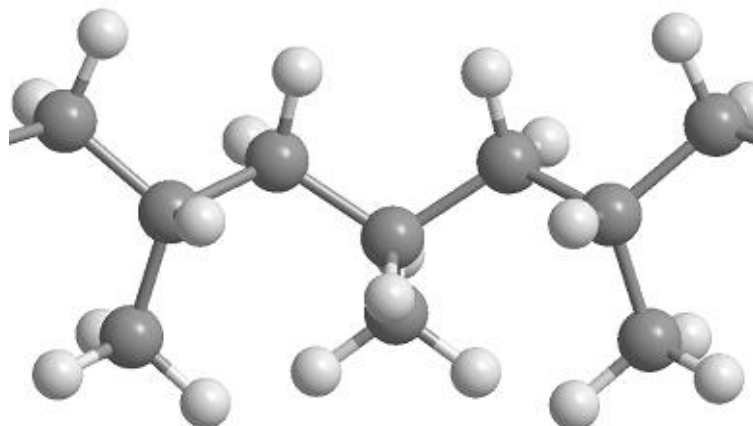
Polietilen je od odkritja prejel veliko zanimanje za razvoj in uporabo. Tekom razvijanja materiala ter aditivov, ki jih uporabljajo pri proizvodnji, prihaja do nekaterih neželenih reakcij, ki vodijo v razbarvanje polietilena. Prezgodnja sprememba v barvi osnovnega materiala je lahko pokazatelj degradacije materiala, zato je potrebno prezgodnje razbarvanje preučiti in ovrednotiti. Dobro poznavanje polimernega materiala in aditivov bistveno omeji prezgodnjo degradacijo polietilena.

2.1 Polietilen

Polietilen so po naključju odkrili leta 1898, kot belo, vosku podobno snov. V novo odkriti substanci niso videli potenciala za uporabo vse do leta 1933. V omenjenem letu sta angleška kemika, Eric Fawcett in Reginald Gibson, med preizkusom pri visoki temperaturi in visokem tlaku proizvedla belo voskasto substanco, polietilen.[4] Polietilen je polimer, ki ga pridobivajo s polimerizacijo etena oz. etilena. Polimer večinoma sestavlja približno 2000-20000 monomernih enot etena. Proizvodnja etena v industrijskem merilu poteka po različnih postopkih, pri visokih temperaturah in tlaku.[5]

Za proizvodnjo polietilena nizke gostote (LDPE), ki ga bomo podrobneje analizirali v magistrski nalogi, uporabljajo visokotlačno metodo v cevnem reaktorju. Pri tej metodi etilen vstopa v reaktor pri temperaturi 200 – 300 °C in tlaku 100 – 300 MPa. Polimerizacija se prične z iniciacijo, nato nastopi propagacija in na koncu terminacija. Kot iniciator se uporabljajo kisikovi ali peroksidni ioni.[6]

Polietilen je zaradi svojih fizikalnih in kemijskih lastnosti primeren za uporabo v več industrijah. Iz polietilena izdelujejo filme za pakiranje, vodovodne cevi, medicinsko opremo, dele za prehransko industrijo, rezervoarje za kemijske spojine, tekoče trakove in vrvi. Z različnimi postopki pridelave ima polimerni material različne gostote in strukture. Raznovrstnost uporabe je glavni razlog naraščajočega povpraševanje po tem polimernem materialu.[1]



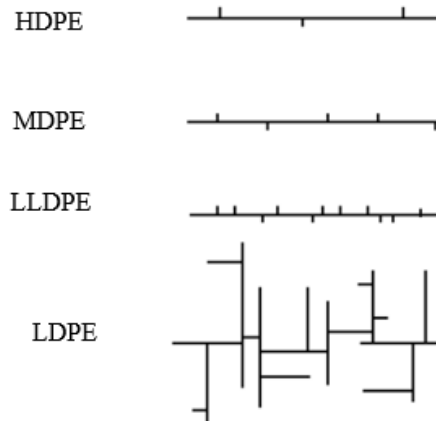
Slika 2-1: Struktura polietilena.[7]

Na sliki 2-1 je prikazana struktura molekule polietilena.

2.1.1 Razvrstitev polietilena

Polietilen razvrščamo glede na gostoto v pet večjih skupin:

- Polietilen visoke gostote (HDPE),
- Polietilen srednje gostote (MDPE),
- Polietilen nizke gostote (LDPE),
- Linearni polietilen nizke gostote (LLDPE),
- Polietilen z zelo nizko gostoto (VLDPE).[8]



Slika 2-2: Shematski primerjava zgradbe struktur polietilena glede na gostoto.[9]

Na sliki 2-2 je shematski prikaz primerjave razvejanosti verig polietilena glede na gostoto. Polietilen visoke gostote (HDPE) ima večjo gostoto zaradi dolgih, nerazvejanih verig v strukturi polimera. HDPE ima zaradi nerazvejanih, in posledično visoke gostote, visoko stopnjo kristaliničnosti. Podatki o fizikalnih lastnostih so zbrani v tabeli 2-1. Material je primeren za uporabo v prehranski, cevni, kuhinjski ter drugih industrijah. HDPE je enostaven za predelavo, kemijsko nereaktiven, odporen na udarce in zunanje vplive ter cenovno dostopen.[10]

Polietilen srednje gostote (MDPE) ima nekoliko nižjo gostoto kot HDPE, saj ima na strukturo vezanih več etilnih skupin. V primerjavi z ostalimi vrstami polietilena je MDPE najbolj primeren za izdelavo vodovodnih cevi, saj dobro prenaša temperature do 105 °C. Aditivi se dobro zamrežijo v jedro MDPE, zato je material inerten ob stiku s toplo vodo. MDPE je primeren tudi za izdelavo plinskih cevi, namakalnih sistemov, žic in skrčljivih filmov. Podatki o fizikalnih lastnostih so zbrani v tabeli 2-1.[11]

Polietilen nizke gostote (LDPE) je, v primerjavi s HDPE in MDPE, po strukturi še bolj razvejan. Veriga polimera ima na osrednji del vezane etilne in butilne skupine. Zaradi steričnih ovir v strukturi ima LDPE nizko stopnjo kristaliničnosti in neprosojen izgled. Podatki o fizikalnih lastnostih so zbrani v tabeli 2-1. Uporaba te vrste polietilena je najbolj razširjena, saj ima najširši spekter uporabe in je v primerjavi z ostalimi vrstami zelo odporna na kisline in baze.[12]

Linearni polietilen nizke gostote (LLDPE) je sestavljen iz makromolekul, pri čemer je osnovna struktura polietilena linearna. Na verigo LLDPE so na vsakih 25 – 100 ogljikovih atomov vezane kratke alkilne skupine. LLDPE nastane s kopolimerizacijo etena in 1-alkenov.

Kemijsko gledano, je struktura LLDPE kombinacija linearnega polietilena in polietilena nizke gostote (LDPE). Podatki o fizikalnih lastnostih so zbrani v tabeli 2-1. Ta vrsta polietilena je privlačna v industriji, ker je manj energetsko potratna in ima odlične fizikalne lastnosti za pakirno industrijo.[13]

Polietilen z zelo nizko gostoto (VLDPE) je derivat LLDPE. V primerjavi z LLDPE je razvejanost verige v bolj pogostih intervalih, nekje na vsakih 7 – 25 ogljikovih atomov. Visoka stopnja razvejanosti močno zavira kristalizacijo, zato ima VLDPE nizko stopnjo kristaliničnosti. Podatki o fizikalnih lastnostih so zbrani v tabeli 2-1. Ta vrsta polietilena je primerna za izdelavo filmov, ki so odporni na vbode in so termoskrčljivi.[14]

Tabela 2-1: Glvane lastnosti različnih vrst polietilena.[8]

Lastnost polietilena	Polietilena visoke gostote (HDPE)	Polietilen srednje gostote (MDPE)	Polietilen nizke gostote (LDPE)	Linearni polietilen nizke gostote (LLDPE)	Polietilen zelo nizke gostote (VLDPE)
Gostota [g/cm ³]	0,94 – 0,97	0,94	0,91 – 0,94	0,90 – 0,94	0,86 – 0,90
Natezna trdnost [bar]	220 - 310	140	80 - 310	130 - 450	170 - 350
Upogibni modul pri 23 °C [MPa]	1000 - 1600	500	250 - 340	280 - 1100	< 280
Temperatura tališča [°C]	125 -132	120 - 125	98 - 115	100 - 125	60 - 100
Stopnja kristaliničnosti [%]	55 - 77	40 - 55	30 - 54	22 - 55	0 - 22

2.1.2 Proizvodnja polietilena

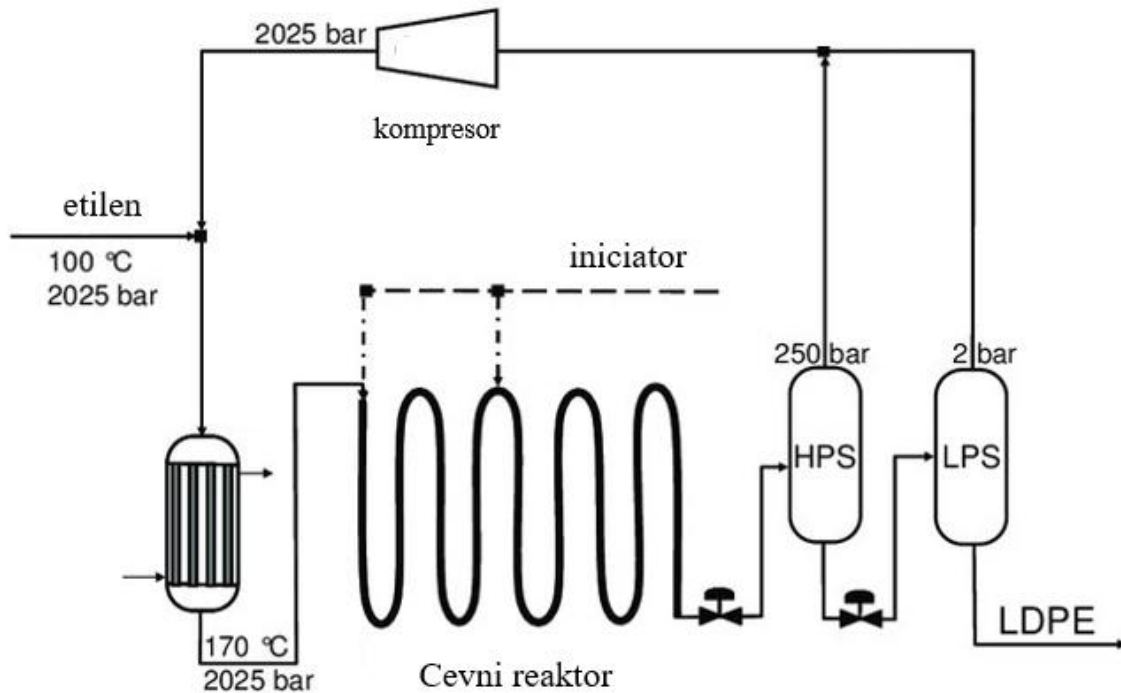
Monomerne enote etena so v devetdesetih odstotkih proizvedene iz zemeljskega plina ter drugih plinov naftnih rafinerij. V razvoju polietilena so do leta 1940 eten pridobivali z dehidracijo etanola, ki je nastal kot stranski produkt melase pri predelavi sladkorne pese. Danes eten za proizvodnjo pridobivajo s pirolizo različnih ogljikovodikov. Od preostali ogljikovodikov eten ločijo z destilacijo.[15]

Pri proizvodnji polietilena govorimo o adicijski polimerizaciji. Tekom razvoja polietilena so registrirali različne patentne postopke proizvodnje polietilena. Zraven uveljavljenega postopka adicijske polimerizacije obstajajo tudi laboratorijski postopki, s katerimi lahko proizvedemo polietilen s kondenzacijsko polimerizacijo. V industrijskem merilu so uveljavljeni naslednji postopki:

- Visokotlačni postopek,
- Ziegler-Natta postopek,
- Phillipsov postopek,
- Metalocenski postopek.

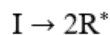
Našteti postopki imajo med seboj različne fizikalne lastnosti in s tem raznovrstnost uporabe.[16]

Visokotlačni postopek



Slika 2-3: Shematski prikaz visokotlačnega postopka proizvodnje polietilena.[17]

Na sliki 2-3 je shematski prikaz visokotlačnega postopka proizvodnje polietilena. Visokotlačni postopek je najbolj primeren za proizvodnjo polietilena nizke gostote. Ta proizvodni postopek predstavlja približno eno tretjino vsega proizvedenega polietilena nizke gostote. Polimerizacija etilena poteče z mehanizmom prostega radikala v cevnem reaktorju ali avtoklavu. Obratovalni tlak v reaktorju je 1000 - 3000 atm, reakcija polimerizacije poteče med 140 – 330 °C. Prosti radikali imajo vlogo iniciatorja polimerizacije in nastanejo z dekompozicijo organskih peroksidov ali azo spojin. Tako nastali radikali so reaktivni vmesni produkti s prostim elektronom.[18]



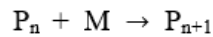
Slika 2-4: Nastanek radikalov.[18]

Na sliki 2-4 je predstavljena reakcija dekompozicije spojine (I), to so organski peroksidi ali azo spojine, iz katerih nastanejo prosti radikali (R). Ob interakciji prostega radikala (R) z monomerno enoto etilena (M) nastane polimerni radikal (P₁).[18]



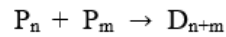
Slika 2-5: Nastanek polimernega radikala.[18]

Na sliki 2-5 je prikazan nastanek polimernega radikal (P₁), omogoča propagacijo polimerizacije na ta način, da se veriga polimera, ob reakciji z monomerno enoto etilena, daljša.[18]

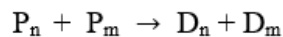


Slika 2-6: Nastanek verig polimernih radikalov.[18]

Na sliki 2-6 je prikazano nastajanje daljših verig polimernih radikalov (P_{n+1}) z dodajanjem monomernih enot (M). Polimerizacijo med proizvodnjo zaustavimo s terminacijo na dva načina. Obstaja postopek terminacije s kombinacijo oz. sklopitvijo in postopek terminacije z disproporcionacijo.[18]



Slika 2-7: Terminacija s kombinacijo oz. sklopitvijo.[18]

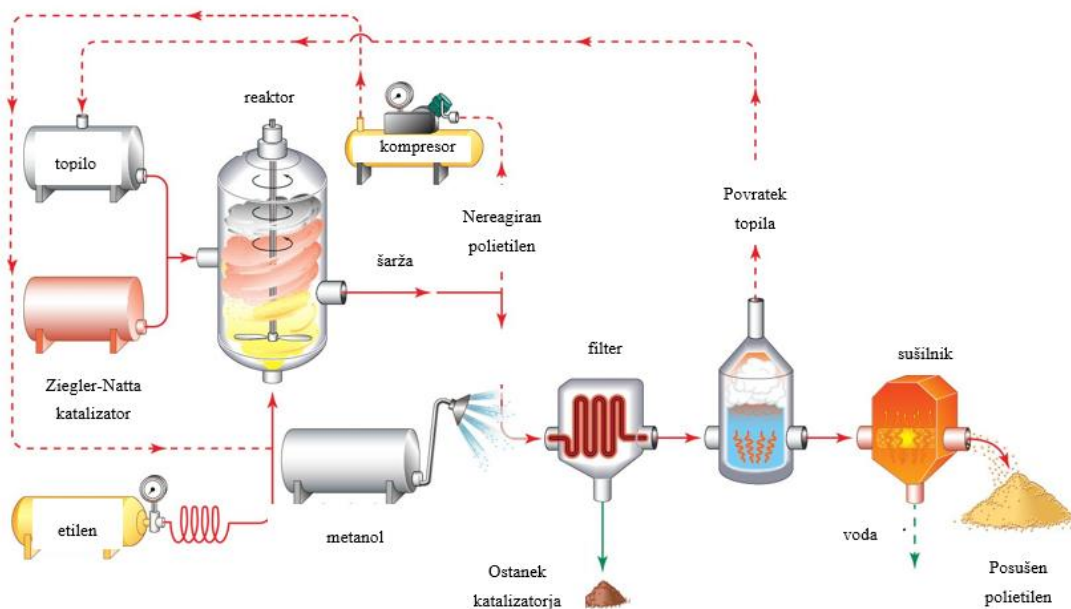


Slika 2-8: Terminacija z disproporcionacijo.[18]

Na sliki 2-7 je prikazana reakcija terminacije s kombinacijo oz. sklopitvijo, pri kateri kot produkt nastane daljša veriga polimera (D_{n+m}). Ta veriga ima število monomernih enot $n + m$. Na sliki 2-8 je prikazana reakcija terminacije z disproporcionacijo, katere produkt sta dve molekuli polimera s številom monomernih enot n in m . Prosti radikali se iz reakcije polimerizacije izločijo s prenosom na topilo, iniciator, ali polimerno enoto.[18]

Z visokotlačnim postopkom proizvajajo polietilen gostote med $0,915 - 0,930 \text{ g/cm}^3$. Ta postopek proizvodnje polietilena je energetsko potraten, saj je zraven visoke temperature in tlaka med proizvodnjo, polimerizacija eksotermen proces. Avtoklavi in cevni reaktorji so hlajeni s hladilno vodo, ki imajo protitočni režim.[19]

Ziegler-Natta postopek



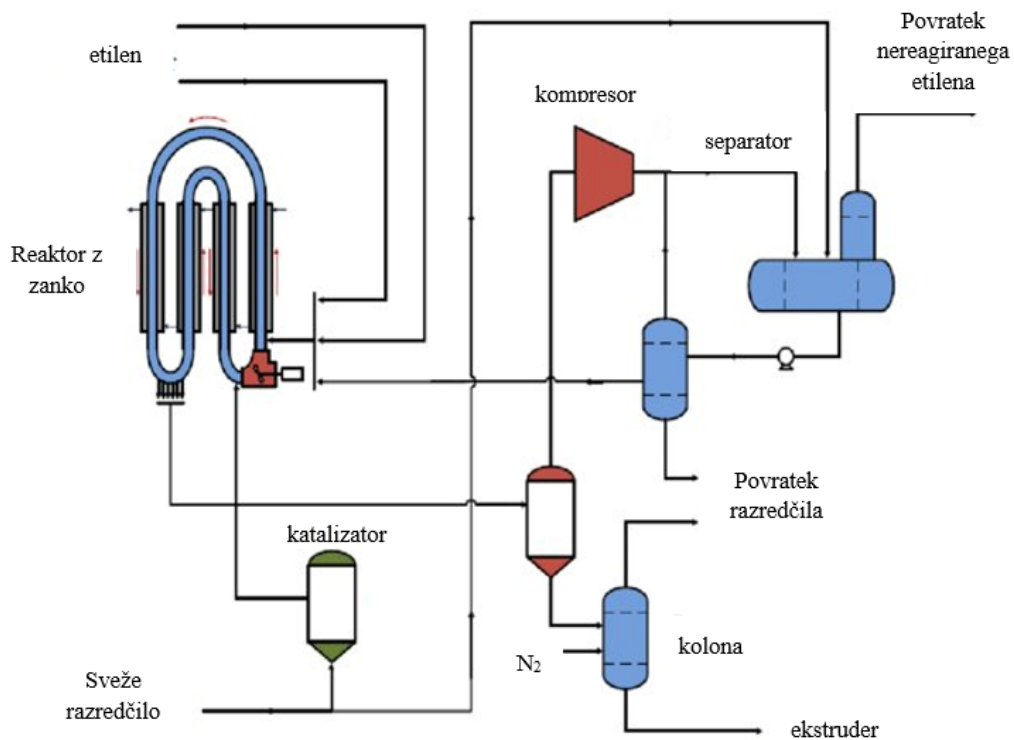
Slika 2-9: Shematski prikaz postopka Ziegler-Natta.[20]

Na sliki 2-9 je shematski prikaz proizvodnje polietilena po postopku Ziegler-Natta. Pri tem postopku gre za koordinacijsko polimerizacijo. Mehanizem polimerizacije poteče z oblikovanjem monomerne koordinacijske spojine s katalizatorjem. Koordinacijske spojine se

tvorijo s kombinacijo kovin prve, druge in tretje skupine periodnega sistema ter elementi, ki se nahajajo med četrto in osmo skupino periodnega sistema. Tako tvorjeni kompleksi nadzorujejo potek polimerizacije in rast verig v Ziegler-Natta postopku proizvodnje. Najpogosteje uporabljena katalizatorja pri proizvodnji sta titanov tetraklorid in aluminijev trietil. Katalizator lahko predhodno sintetizirajo in ga dodajo v reaktor na vtoku reaktantov, lahko pa ga sintetizirajo s postopkom *in situ* direktno v reaktorju. V reaktor vteka eten pri nizkem tlaku in temperaturi pod 100 °C. V reaktorju ne sme biti molekul vode ali kisika, saj močno vplivata na učinkovitost katalizatorja. Ko nastane večja količina polietilena je potrebno reakcijo po tem postopku zaustaviti, saj se z večanjem mase produkta znižuje prenos toplote in reaktorja ni možno več ustrezno hladiti. Katalizator po reakciji ostane razpršen med produktom. Eliminacijo katalizatorja dosežemo z dodajanjem etanola ali vode, ki povzročita razgradnjo le-tega. V produktu se nahajajo ostanki katalizatorja, katere je potrebno očistiti s separacijskimi tehnikami. Uporaba polietilena, proizvedenega po tem postopku, ni primerna za nekatere industrije, v kolikor je produkt slabo očiščen.[21]

Z razvojem postopkov proizvodnje so modificirali tudi Ziegler-Natta katalizatorje, s katerimi se proizvaja polietilen z boljšimi fizikalnimi lastnostmi. V novejših katalizatorjih se nahajajo silicijev dioksid, magnezij in vanadij. Z večjo poroznostjo in večjo specifično površino se na katalizatorju ustvarijo dodatna reaktivna mesta. Gostota polietilena po tem postopku je približno 0,945 g/cm³. Ziegler-Natta postopka se najpogosteje poslužujejo za proizvodnjo LLDPE in HDPE.[22]

Phillipsov postopek

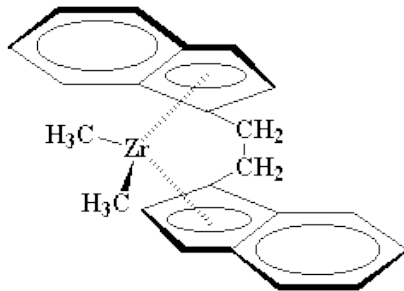


Slika 2-10: Phillipsov postopek proizvodnje polietilena.[23]

Na sliki 2-10 je prikazana shema Phillipsovega postopka proizvodnje polietilena. S Phillipsovim postopkom proizvajajo polietilen tako, da etilen raztopijo v cikloheksanu ob prisotnosti kovinskega katalizatorja. Reakcija poteka pri temperaturi 130 – 160 °C in tlaku 1,4 – 3,5 MPa. Topilo, v katerem je ogljikovodik raztopljen, mora biti inertno. Nosilec katalizatorja je v 90 % sestavljen iz silicijevega dioksida (SiO_2) in glinice (Al_2O_3). Na nosilec je nanešen 5 % kromov trioksid (CrO_3). Katalizator iz produkta ločimo s sedimentacijo tekom ohlajanja produkta. S Phillipsovim postopkom proizvajajo polietilen HDPE z gostoto 0,960 g/cm^3 . [24]

Princip polimerizacije po Phillipsovem postopku je podoben postopku Ziegler-Natta, saj oba delujeta na kovinskem katalizatorju. Število monomernih enot v polimeru definiramo z izbiro temperature reakcije, medtem ko tlak, višji od 2,8 MPa, nima vpliva na molekulsko maso in izkoristek reakcije. Proizvodnja pri temperaturah okrog 100 °C daje polietilenu kristalno strukturo. [25]

Metalocenski postopek



Slika 2-11: Metalocenski katalizator. [26]

Na sliki 2-11 je prikazan metalocenski katalizator. Metalocenski postopek je znan tudi kot postopek nove generacije, saj lahko po tem postopku proizvajajo polietilen vseh gostot. V razvoju proizvodnje polietilena so se osredotočili na proizvodnjo polimera s kratkimi in razvejanimi verigami. Razvejane verige polietilena dajejo nizko stopnjo kristaliničnosti in manjšo gostoto, zaradi steričnega vpliva. Metalocenski postopek poteka v reaktorju s fluidiziranim slojem, v katerega vteka etilen v plinastem agregatnem stanju. Reakcija poteka pri tlaku 24 bar in temperaturi nižji od 100 °C. Metalocenski katalizatorji imajo vgrajene katione titana ali cirkonija na strukturo pentadiena. [27]

Z majhnimi spremembami pri pogojih reakcije lahko manipuliramo s strukturo polietilena. Z metalocenskim postopkom proizvajajo vse od polietilena z zelo nizko gostoto (VLDPE) do polietilena z ultra visoko molekulsko maso (UHMWPE). Z dodatkom propena, heksena in oktana na vtoku vplivamo na razvejanost polimerne verige. Metalocenski polietilen je, v primerjavi z drugimi polietileni, bolj odporen na ponovno predelavo in v strukturi zadrži več aditivov, ki preprečujejo degradacijo polimera. [28]

2.2 Aditivi

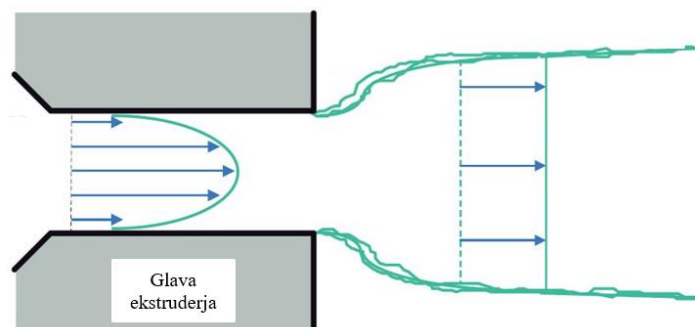
Tekom razvoja polietilena in njegovih proizvodnih postopkov so raziskovalci in podjetja razvijali različne aditive. Dodatek aditiva polimernemu materialu je nujen, saj izboljšajo fizikalne lastnosti materiala. V začetku uporabe so polietilenski materiali hitro zbledeli in niso bili obstojni. Danes se polietilenski izdelki nahajajo v gospodinjstvu, industriji pakiranja, elektronskih komponentah, avtomobilski in telekomunikacijski industriji. Raznovrstnost uporabe in specifične zahteve industrij so sprožile razvoj aditivov, s katerimi proizvajalci dosegajo stroge standarde. Dodajanje aditivov predstavlja izdatek v proizvodnji, vendar je na dolgi rok material trajen in s tem industrija minimalizira uporabo svežega osnovnega materiala. Glavni aditivi, ki jih uporabljajo v proizvodnji so:

- aditivi za obdelavo,
- antioksidanti in toplotni stabilizatorji,
- UV stabilizatorji,
- sredstva za uravnavanje površinske napetosti,
- barvni pigmenti,
- aditivi za uravnavanje drsnosti,
- antistatični aditivi,
- zaviralci gorenja.

Pri predelavi polietilena uporabljajo tudi sredstva za uravnavanje razpihovanja filma, redčenje polimera, vonja in sredstva za uravnavanje viskoznosti materiala.[29]

2.2.1 Aditivi za obdelavo

Aditivi za obdelavo osnovnega materiala se dodajajo pri predelavi polimera v končni produkt. S tem aditivom uravnavamo viskoznost polietilena, ki vpliva na tečnost materiala v tekočem agregatnem stanju. Z delovanjem znižajo trenje med raztaljenim polimerom in kovinskimi deli v napravi za predelavo. Obstajata dva tipa aditivov za obdelavo in ju ločimo glede na pozicijo delovanja. Prvi tip aditivov deluje v notranjosti, pri čemer šarži na vtoku zniža viskoznost. Drugi tip aditiva vpliva na zunanji strani s tem, ko migrira na površino polimera. Z delovanjem na površini znižuje trenje in preprečuje sprijemanje raztopljenega materiala s kovinskimi deli predelovalne naprave. Predelava polietilena višjih gostot je nemogoča brez uporabe aditiva za obdelavo, ki učinkuje že ob zelo nizkih koncentracijah. Tekom predelave polietilena lahko nastanejo področja nehomogenega mešanja ali slabega prenosa toplote, ki se v strukturi materiala odražajo v obliki gelov.[30]



Slika 2-12: Delovanje aditiva za obdelavo.[31]

Na sliki 2-12 je prikazano delovanje aditiva za obdelavo. Pri predelavi LDPE se uporablja aditiv za obdelavo v obliki maziv, ki znižajo trenje in viskoznost tekočega polietilena. Maziva delujejo znotraj molekul in omogočajo lažje drsenje med molekulami. Ti tipi aditivov so različna mila s kovinskimi kationi, voski ogljikovodikov, amidni voski, maščobne kisline in estri. Drugi tipi aditivov za obdelavo so fluorovi polimeri, ki jih sintetizirajo s kopolimerizacijo vinil fluorida in heksafluoropropilena. Komercialno so poimenovani kot fluorovi elastomeri.[32]

2.2.2 Antioksidanti in toplotni stabilizatorji

Veliko organskih materialov, med njimi tudi polietilen, se tekom uporabe v življenjskem ciklu sooča z reakcijami s kisikom. Z oksidacijskimi reakcijami polietilen izgubi nekatere mehanske lastnosti, med njimi je najbolj kritična natezna trdnost. Degradacija polietilena se kaže tudi v spremembi barve in površinskih razpokah materiala. Z uporabo antioksidantov in toplotnih stabilizatorjev lahko eliminiramo ali upočasnimo neizogibno degradacijo polietilena. Antioksidanti in toplotni stabilizatorji se uporabljajo v vseh poliolefinih, polikarbonatih, poliestrih in poliamidih. Odvisno od materiala in vrste uporabe vsebuje končni izdelek 0,05-1 % masnega deleža antioksidantov.[33]

Princip zaviranja oksidacije polietilena z antioksidanti poteka ali s kombinacijo s prostimi radikali ali z reakcijo s hidroperoksidom. Primarni antioksidanti so zamreženi fenolni antioksidanti, sekundarni antioksidanti so aromatski amini. Naloga antioksidantov je lovljenje radikalov, ki povzročajo degradacijo polietilena. Najbolj enostaven fenolni antioksidant je butilirani hidroksitoluen (BHT) in je zelo razširjen za uporabo, saj je odobren za uporabo v stiku z živili s strani FDA (angl. Food and Drug Administration). Zamreženi fenolni antioksidanti so, v primerjavi z aromatskimi amini, bolj primerni za predelavo pri višjih temperaturah saj so zaradi višje molekulske mase manj hlapni. Sekundarne antioksidante imenujemo tudi razkrojevalci peroksidov zaradi svojega delovanja. Za učinkovite antioksidativne lastnosti se v proizvodnji uporabljajo primarni in sekundarni antioksidanti skupaj, saj delujejo v sinergiji. Primeren sekundarni antioksidant za indirektno uporabo v prehranski industriji so antioksidanti na bazi fosfitov.[34]



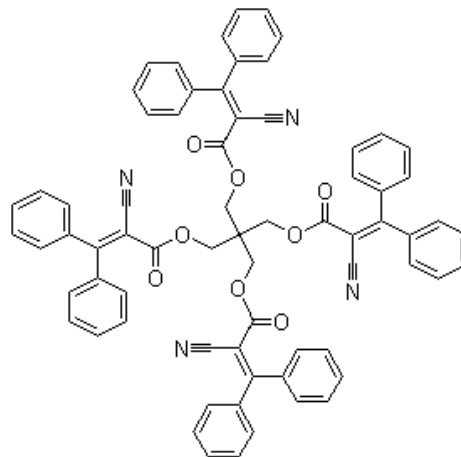
Slika 2-13: Fenolni antioksidant BHT.[35]

Na sliki 2-13 je prikazan čisti fenolni antioksidant BHT.

2.2.3 UV stabilizatorji

Ob izpostavljenosti svetlobi prične polietilen postopoma razpadati. Znaki razpadanja se vidijo v mikroskopskih razpokah, krhkosti, razbarvanju, v slabšem raztezku materiala in udarni odpornosti. Izpostavljenost UV žarkom valovnih dolžin med 290 – 400 nm povzroči začetek degradacije, vendar različne valovne dolžine degradirajo polietilen z različno hitrostjo. UV stabilizatorji, imenujemo jih tudi svetlobni stabilizatorji, se v proizvodnji polietilena uporabljajo kot inhibitorji fizikalnih in kemijskih reakcij. Degradacijo polietilena ustavijo z absorpcijo UV žarkov ali z dušenjem kromofora, katerega elektromagnetno valovanje transformirajo v toploto.[36]

Absorpcija UV žarkov poteka z optičnimi filtri, ki spremenijo te žarke v odvečno toploto. Spojine, ki se uporabljajo za ta namen so 2-hidroksitriazoli, 2-hidroksibenzofenoni, nikljeve organske spojine in zamreženi amini svetlobni stabilizatorji (angl., Hindered Amine Light Stabilizer, HALS). Kjer ni posebej zahtevana transparentnost izdelka, lahko vlogo UV stabilizatorja opravijo različni pigmenti. UV stabilizatorji, ki stabilizirajo polietilen na podlagi dušenja vzbujenega stanja kromofora, pretvorijo energijo vzbujenega stanja v toploto, pri tem se kromofor vrne v osnovno stanje. V osnovnem stanju kromofor ne vpliva na degradacijo polimera, energija pri prehodu v osnovno stanje, se relaksira s toploto ali fluorescenco. Za to vrsto stabilizacije so primerne nikljeve organske spojine, nikljeve soli tiokarbonata in nikljevi kompleksi s fenoli. Navadno se dušilci uporabljajo v kombinaciji s spojinami, ki absorbirajo UV svetlobo.[32]



Slika 2-14: Struktura zamreženega aminskega svetlobnega stabilizatorja.[37]

Na sliki 2-14 je prikazana struktura zamreženega aminskega svetlobnega stabilizatorja. Stabilizatorji nove generacije so zamreženi amini svetlobni stabilizatorji (HALS), ki polietilen stabilizirajo na enak način kot sekundarni antioksidanti, to je z lovljenjem prostih radikalov. Prosti radikali so reaktivni, HALS stabilizatorji pa z njimi tvorijo nereaktivne produkte. Prav tako lahko ti stabilizatorji delujejo kot dušilci kromofora ali kot razkrojevalci peroksida. Zaradi nizke hlapnosti in dobre stabilnosti pri visokih temperaturah je ta tip stabilizatorja primeren za predelavo polimerov višjih gostot.[38]

2.2.4 Sredstva za uravnavanje površinske napetosti

Za uravnavanje površinskih napetosti se uporabljajo sintetični glikol etri, ki imajo raznolike lastnosti. Uporabljajo se v industriji polietilena in v strukturah nekaterih kozmetičnih in medicinskih produktov. Površinska napetost in obdelava sta najbolj pomembni za nadaljnjo predelavo polietilenskih filmov. Dodajanje sredstev za uravnavanje površinske napetosti do določene mere preprečuje korozijo.[39]

2.2.5 Barvni pigmenti

Pigmenti se k polietilenu dodajajo za proizvodnjo različnih barv. So organske ali anorganske spojine, ki se raztapljajo v polietilenu. Pigmenti se nahajajo v obliki prahu, koncentriranih raztopin ali obarvanega granulata. Aditiv se dodaja v majhnih količinah, zato je pomembno dobro mešanje tekom proizvodnje za enakomerno porazdelitev barve. Nekateri pigmenti se zamrežijo v notranjosti polietilena, spet drugi migrirajo na površino in ob stiku z drugimi materiali puščajo sledi. Pri izbiri pigmenta je pomembna kompatibilnost z osnovnim polimerom. Visoka temperatura in napetosti tekom obdelave lahko vplivajo na porazdelitev barve produkta. Nekateri pigmenti se lahko ob neprimernih obratovalnih pogojih obnašajo kot nukleacijska sredstva. Anorganski barvni pigmenti so sestavljeni iz oksidov, sulfidov, hidroksidov, kromatov in nekaterih koordinacijskih spojin. V primerjavi s pigmenti organskega izvora so termično stabilni in odporni na migracije pigmenta na površino materiala. Zakonodaja strogo omejuje uporabo določenih pigmentov anorganskega izvora zaradi toksičnosti. Med prepovedane pigmente so uvrščene spojine na osnovi svinca.[40]

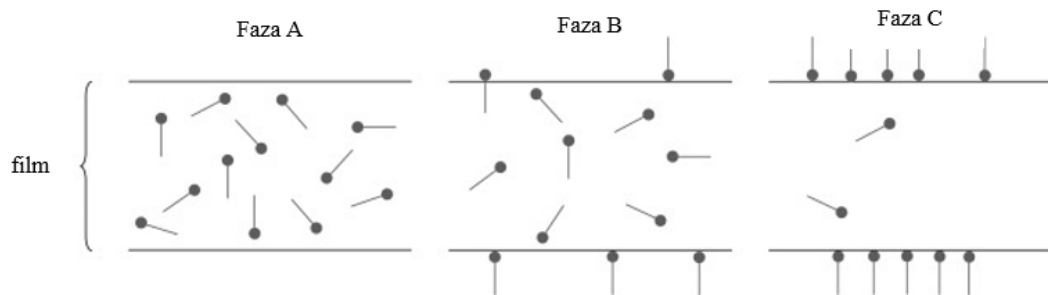
V industriji polietilena je, za doseganje zelene barve produkta, najbolj primerna uporaba pigmentov in nebarvnih koncentratov. Uporaba barvnih koncentratov ni primerna, saj polietilen ni dobro topilo. Obstaja tudi velika verjetnost migracij barvnega koncentrata na površino, kjer se lahko barva ob stiku z drugo snovjo prenaša. Pigmenti bele barve so narejeni iz titanovega oksida, ki je najpogosteje uporabljen, cinkovega oksida in cinkovega sulfida. Črni pigmenti so narejeni specifično iz spojin z ogljikom, medtem ko so pigmenti ostalih barv narejeni iz spojin, ki vsebujejo krom, nikelj, titan, kadmij, železov oksid in kromov oksid.[41]



Slika 2-15: Barvni pigmenti.[42]

Na sliki 2-15 so prikazani različni barvni pigmenti.

2.2.6 Aditivi za uravnavanje drsnosti



Slika 2-16: Delovanje aditiva za uravnavanje drsnosti.[43]

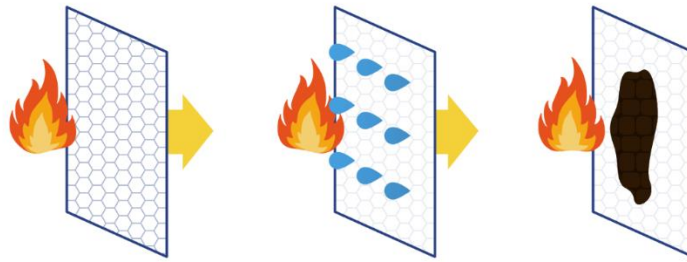
Na sliki 2-16 je prikazano delovanje aditiva za uravnavanje drsnosti v treh fazah. V fazi A je aditiv raztopljen v osnovnem materialu, v fazi B prične aditiv prehajati na površino. V zadnji fazi C je prikazan stabilizirani polietilenski film z orientiranim aditivom za uravnavanje drsnosti. Z aditivi za uravnavanje drsnosti (angl. Slip Agents) polimeru znižujejo koeficient trenja, s tem pa produkt bolje drsi. Uporablja se posebej v proizvodnji polietilenskih filmov, saj s svojim delovanjem omogoča tekoče drsenje polimernega materiala med valji. Plasti razvitega filma se lahko zaradi nižjega koeficienta trenja gibljejo z veliko hitrostjo tekom proizvodnje. Aditiv nastane kot produkt maščobnih kislin in aminov. Imajo podoben princip delovanja kot sekundarni antioksidanti, ki migrirajo na površino polimera. Na mikroskopski ravni tvorijo na površini kristalinično strukturo, ki zmanjša trenje. Uporabljajo se primarni in sekundarni amidi maščobnih kislin. Primarni amidi so primerni za industrijo poliolefinov, zaradi hitre migracije na površino, medtem ko se sekundarni amidi uporabljajo za večslojne filme in brizgano plastiko. Za večslojne filme so primerni zaradi nizke hlapnosti pri višjih temperaturah.[44]

2.2.7 Antistatični aditivi

Med proizvodnjo in uporabo polietilenskih izdelkov se zaradi trenja na površini ustvari elektrostatični naboj. Ta naboj privlači prašne delce na površino polietilenskega filma, s tem pa se spreminjajo površinske lastnosti polietilena. Elektrostatični naboj lahko z iskro zaneti požar ali poškoduje druge komponente. Kot antistatične aditive uporabljajo ionske in neionske spojine. Med prve spadajo kvartarne amonijeve soli, anionske kompleksne skupine, karboksilne kisline in žveplove soli. Druga skupina antistatičnih aditivov so terciarni amini ter estri glicerola in maščobnih kislin.[32]

Antistatični aditivi imajo hidrofilne in lipofilne lastnosti hkrati. Hidrofobni del aditiva se orientira na površino polietilena, kar omogoči hidrofilnemu delu vezavo vlage iz zraka. Molekule vode ustvarijo na mikroskopskem nivoju prevodno plast, ki razprši elektrostatični naboj. Uporabljajo se notranji in zunanji antistatični aditivi. Notranji antistatični aditivi se uporabljajo za dolgotrajni antistatični učinek, za doseganje kratkotrajnega antistatičnega učinka uporabljajo aditive v obliki razpršilcev, ki delujejo površinsko.[45]

2.2.8 Zaviralci gorenja



Slika 2-17: Delovanje zaviralcev gorenja.[46]

Tako naravni kot sintetični polimeri imajo zaradi visoke vsebnosti ogljika potencial za vžig. Na sliki 2-17 je prikazano delovanje zaviralcev gorenja. Zaviralci gorenja delujejo tako, da preprečujejo vžig, zavirajo gorenje ali sproščajo pline, ki gasijo požar. Zaviralci gorenja med opravljanjem svoje funkcije ne smejo proizvajati spojin ali plinov, ki bi ogrozili zdravje ljudi. Podobno kot pri drugih aditivih se za zaviranje gorenja uporabljajo tako organske kot anorganske spojine. Med anorganske zaviralce gorenja uvrščamo aluminijev trihidrat, magnezijev hidroksid, antimonov oksid in cinkov borat. Organski zaviralci gorenja imajo visoko vsebnost broma, ki med gorenjem zavirajo vodikove radikale. Alifatske bromove spojine so manj termostabilne v primerjavi z aromatskimi bromovimi spojinami. Zaviralci gorenja se akumulirajo v naravi in so toksični, zato se uporabljajo v malih koncentracijah in le v določenih predelavah polietilena.[44]

2.3 Barvna stabilnost polietilena

Barva polietilenskih izdelkov pove veliko o polietilenskem izdelku. Estetski videz je lahko pokazatelj degradacije polimernega materiala. Na barvno stabilnost polietilena vpliva več dejavnikov. Tekom življenjskega cikla se, zaradi izpostavljenosti UV svetlobi in drugim zahtevnim razmeram na površini polietilena pojavijo mikroskopske razpoke, ki povzročajo degradacijo polimera. Vzporedno s spreminjanjem barve polimer izgublja tudi druge mehanske in fizikalne lastnosti. V magistrski nalogi smo se osredotočili na barvno stabilnost polietilenskih filmov in razloge za razbarvanje filmov po predelavi. Prehitro razbarvanje imenujemo rumenenje ali pojav t.i. *pink efekta*, kot je prikazano na sliki 2-18.



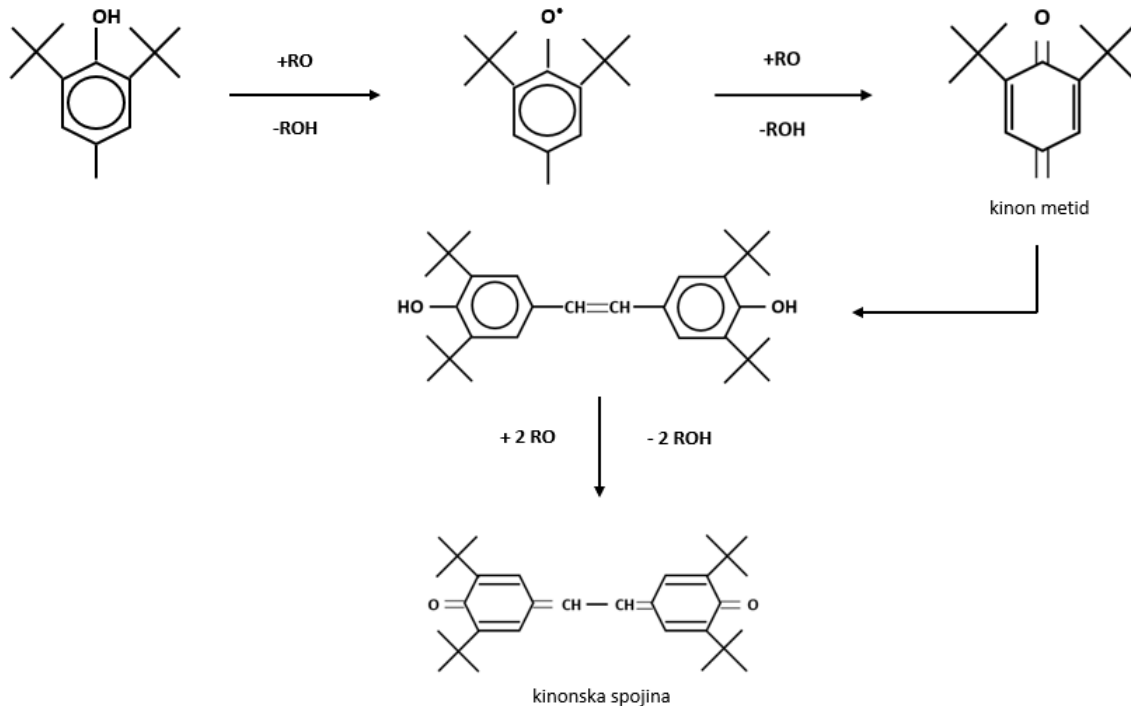
Slika 2-18: Rumenenje polietilena.[47]

2.3.1 Oksidacija fenolnih antioksidantov

Zamreženi fenolni antioksidanti so najpogosteje uporabljeni primarni antioksidanti. Tekom razvoja polietilenskih produktov so se pojavile težave z razbarvanjem po izdelavi. Tekom življenjskega cikla prihaja, zaradi različnih temperatur in svetlobe, do sprememb v fizikalnih lastnostih in estetskem videzu. Ob preveliki temperaturi predelave polietilena se lahko tvorijo peroksidi, ki sprožajo reakcije degradacije. Razgradnja polietilenskih izdelkov se prične tako, da toplota ali svetloba povzročita trganje verige polimera, ob pretrgu nastaneta dve verigi s prostim radikalom. Prosti radikal ob stiku s kisikom tvori peroksilni radikal, ki ob stiku z drugo polimerno verigo nase veže vodikov atom. Ob vezavi nastane peroksid, ki je zelo reaktiven in povzroča nadaljnjo degradacijo polimerne verige. Z oksidacijo polimer izgublja na molekulski masi, s tem se pojavijo spremembe v barvi in na površini materiala. Proces degradacije lahko ustavimo na dva načina, z razgradnjo vodikovega peroksida ali z donacijo vodikovega atoma. Primarni antioksidanti donirajo vodikove atome, s tem pa ostanejo polimerne verige nepoškodovane. Sekundarni antioksidanti razgradijo vodikov peroksid v spojine, ki niso reaktivne.[2]

Oksidacija primarnih zamreženih fenolnih oksidantov se lahko pojavi zaradi nezadostne količine ali nepravilne izbire antioksidanta. Najpogostejši fenolni antioksidant je butilirani hidroksitoluen (BHT), ki je najbolj razširjen za uporabo zaradi cenovne dostopnosti in dovoljenja za uporabo v stiku z živili. BHT ob povišanih temperaturah hlapi, zato se med predelavo polietilena izgubi določena količina antioksidanta. Zaradi hlapnosti lahko polietilenski film v enem dnevu izpostavljenosti višjim temperaturam izgubi do 1 % vezanega

BHT. Ob višjih temperaturah tekom predelave prihaja do prekomerne oksidacije primarnih fenolnih antioksidantov. Prevelika oksidacija formira spojine, ki polietilenski film obarvajo.[3]



Slika 2-19: Reakcija rumenjenja BHT.[3]

Na sliki 2-19 je prikazan potek reakcije fenolnega antioksidanta BHT v kinon. Poteče sekundarna oksidacija, kjer se hidroksilna skupina, vezana na benzenov obroč, oksidira do ketonske funkcionalne skupine. BHT se tako pretvori v spojino kinon metid, katera se spoji z drugo molekulo kinon metida. Skupaj tvorita kinonsko spojino, ki daje polietilenskemu filmu svetlo rumeno do rumeno-rjavo barvo. Odtенок barve je odvisen od strukture polimera in primarne strukture fenolnega antioksidanta.[3]

Tveganje za razbarvanje predstavlja tudi čistost fenolnih antioksidantov, ki jih dodajajo polimernemu materialu. Nekateri proizvajalci antioksidantov se za doseganje konkurenčnih cen izogibajo dodatnemu prečiščevanju produkta. Produkt slabše kvalitete vsebuje primesi, ki so potencialna jedra za tvorjenje obarvanih struktur.[48]

2.3.2 Migracije fenolov

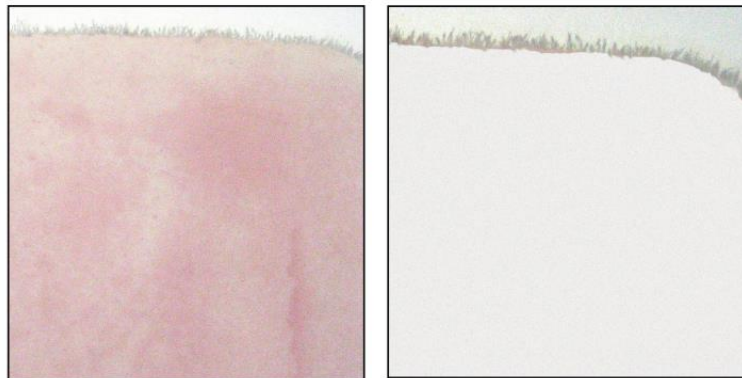
Izgubo fizikalnih lastnosti polietilenskih filmov povzroča tudi migracija fenolnih antioksidantov na površino polimera. Ob stiku različnih materialov, ki vsebujejo fenolne antioksidante, prihaja do migracije fenolov preko stične površine. Do medfaznih migracij fenolov prihaja pri antioksidantih, ki imajo manjše molekule, medtem ko antioksidanti z večjo molekulsko maso niso tako dovzetni za migracije. Migracije fenolov povzročajo razbarvanje polietilenskih filmov. Pojav razbarvanja je najbolj izrazit ob stiku filma z lepenko, katera

vsebuje druge fenolne antioksidante. Rezultat te vrste migracij fenolov je rumenkasto obarvan film na tistem delu, ki je bil v fizičnem stiku z lepenko.[49]

2.3.3 Vpliv okolja

Okolje ima na stabilnost polietilena in njegovo barvno stabilnost velik vpliv. Zraven vpliva UV svetlobe in toplote imajo pomembno vlogo tudi dušikovi oksidi (NO_x). Tveganje za razbarvanje polietilenskih filmov se pojavi ob višjih koncentracijah dušikovega oksida (NO) in dušikovega dioksida (NO_2), ki nastajata kot izpušna plina pri motorjih z notranjim izgorevanjem. Povišana koncentracija NO_x je pokazatelj onesnaženega zraka.[3]

Fenolni antioksidant BHT, ob izpostavljenosti dušikovim oksidom (NO_x), reagira v kinonsko funkcionalno skupino. Kinoni so spojine, ki jih človeško oko zazna kot rumeno-rdečo barvo. Odvisno od koncentracije in vrste aditiva lahko razbarvanje polietilenskega filma poteka od rumene do rdeče barve. V praksi se razbarvanje prozornih polietilenskih filmov odraža v rumeni barvi, v kombinaciji z drugimi aditivi dajejo polietilenski filmi roza razbarvanje. V nekaterih predelovalnih industrijah se za reševanje razbarvanja uporablja cinkov stearat, ki ob tovrstnih reakcijah oksidacije tvori brezbarvne spojine namesto rumeno obarvanih spojin.[3] Na sliki 2-20 je prikazan pojav pink efekta.



Slika 2-20: Pink efekt.[50]

2.3.4 Interakcije med aditivi

Aditivi, ki služijo lovljenju kislin v polimeru, imajo presenetljivo pozitiven ali negativen učinek na razbarvanje polietilenskih filmov. Vzajemno delovanje tega aditiva z drugimi aditivi bodisi stabilizira prvotno barvo, bodisi razbarva polietilenski film. Predvideti ali bo prvotna barva stabilna, ali bo prišlo do razbarvanja, ni možno. Razbarvanje polietilenskega filma v roza barvo se pojavlja v interakciji fenolnih antioksidantov z alkalnimi zamreženimi amini in določenimi vrstami titanovega dioksida (TiO_2).[3]

Titanov dioksid (TiO_2) se uporablja kot barvni pigment v predelovalni industriji polietilena. Izvor TiO_2 iz minerala rutila najverjetneje botruje razbarvanju belih pigmentov. Zaradi slabe termične obdelave minerala pride do tvorbe kinonskih kompleksov na bazi titana. Nastali kompleksi se odražajo v bledi rdeči barvi.[3]

Polietilen, ki je izdelan po Ziegler-Natta in Phillipsovem postopku, vsebuje ostanke kovin katalizatorjev. Neustrezno ločevanje ostankov katalizatorja iz polimernega materiala pusti sledi kovin. Ti kovinski delci lahko, v kasneje predelanem polietilenu, povzročijo center za nastajanje neželenih spojin, ki povzročajo razbarvanje v polietilenu.[51]

3 Metode dela

V sklopu raziskovalnega dela smo v začetku izvedli analizo vzorcev v UV komori. Na ta način smo določevali vpliv UV svetlobe na stopnjo razbarvanja polietilenskega filma. Nadaljevali smo z ekstrakcijo polietilenskega filma po Soxhletu ter ekstrakte analizirali s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti z UV detektorjem (HPLC-UV). S termogravimetrično analizo smo ugotavljali vpliv aditivov v polietilenskem filmu. Opravili smo Fourierjevo transformacijsko spektroskopijo (FTIR) in analizo z nuklearno magnetno resonanco (NMR).

3.1 UV komora

Za analizo vzorcev smo uporabili UV komoro IntelliRay 600 podjetja Uvitron International. UV komora ima vgrajeno svetilko, ki je povezana s krmilnim sistemom. Na krmilnem sistemu je moč nastaviti čas izpostavljenosti vzorcev ter intenziteto UV žarkov. Svetilka ima najvišjo intenziteto 600 W. Na sprednji strani ima UV komora zaslon, na katerem je tekom izpostavljenosti izpisan čas izpostavljenosti ter stopnja intenzitete.[52]



Slika 3-1: UV komora Intelli-Ray 600.

3.2 Soxhletova ekstrakcija

Ekstrakcija po Soxhletu je tehnika ekstrakcije, kjer vzorec postavimo v Soxhletov ekstrakcijski aparat. Ekstrakcijski aparat je zasnovan tako, da je na spodnjem delu vstavljen v destilacijsko bučko s topilom, na zgornjem delu aparata pa se nahaja vodni hladilnik. Destilacijska bučka s topilom je obdana z električnim grelcem, ki topilo upari. Hlapi topila prehajajo preko sifona na vrh ekstrakcijskega aparata, kjer jih vodni hladilnik kondenzira. Kondenzirano topilo kaplja v predel Soxhletovega aparata, kjer se nahaja material, ki ga želimo ekstrahirati. Material navadno postavimo v aparat v papirnatem tulcu. Kondenzirano topilo kaplja v Soxhletov aparat tako dolgo, da doseže hidravlično višino sifona. Kakor hitro topilo doseže vrh sifona, hidrostatični tlak potisne topilo v destilacijsko bučko. Opisan cikel se kontinuirno ponavlja tekom ekstrakcije. Ta tehnika ekstrakcije je iz vidika nasutja materiala šaržni proces, iz vidika vračanja topila pa je kontinuirni proces.[53]

Obstajajo različne kombinacije ekstrakcij po Soxhletu, pri katerih konvencionalni aparat nadgradimo z drugimi tehnikami. Posebej prirejeni aparati omogočajo avtomatsko, ultrazvočno in visokotlačno ekstrakcijo ter ekstrakcijo z mikrovalovi. Naštete nadgradnje občutno skrajšajo čas ekstrakcije, v primerjavi s konvencionalno Soxhletovo ekstrakcijo. Pri izbiri vrste aparata je potrebno dobro poznati material, katerega ekstrahiramo, saj lahko z napačno izbiro razgradimo labilne komponente. S primerno pripravo vzorca lahko ekstrakcijo po Soxhletu uporabimo kot analitsko metodo, vendar je ta metoda časovno potratna.[54]



Slika 3-2: Soxhletov ekstrakcijski aparat.[55]

Na sliki 3-2 je prikazan primer Soxhletovega ekstrakcijskega aparata, ki ima v spodnjem delu električni grelnik, v sredini Soxhletov aparat in na vrhu vodni hladilnik.

3.2.1 Uparjanje z rotacijskim vakuumskim uparjalnikom

Rotacijski vakuumski uparjalnik sestavljajo ogrevana vodna kopel, v katero je delno potopljena destilacijska bučka z vzorcem. Bučka je tekom uparjanja pritrjena na vrtečo se glavo, s katero reguliramo hitrost vrtenja. V rotacijski vakuumski uparjalnik je speljana cevka, ki je povezana z membransko črpalko na kateri izberemo želeni podtlak. Hlapi topila so vodeni k vodnemu hladilniku, kjer se kondenzirajo in se zberejo na dnu v bučki za destilacijski ostanek.[56]



Slika 3-3: Laboratorijski rotacijski vakuumski uparjalnik.

Na sliki 3-3 je rotacijski vakuumski uparjalnik Buchi, s katerim smo uparjali vzorce po Soxhletovi ekstrakciji. Rotacijski vakuumski uparjalnik se uporablja za separacijo komponent, ki imajo različna vrelišča. Pri uparjanju je potrebno paziti na podtlak uparjanja, saj so antioksidanti termolabilne spojine, ki se razgradijo pri višjih temperaturah.

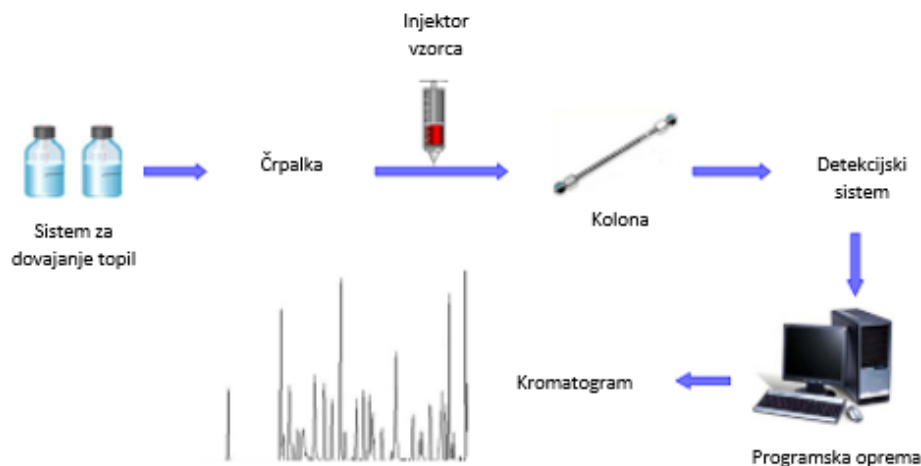
3.3 Tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (HPLC)

Tekočinska kromatografija visoke ločljivosti (angl. High performance liquid chromatography, HPLC) je separacijska tehnika, kjer komponente ločimo na podlagi porazdelitve med dvema fazama, med katerima je ena mobilna faza (tekočina, ki se giblje v določeni smeri) in druga stacionarna faza (mirujoča faza). Preiskovane spojine imajo običajno različne interakcije z mobilno in stacionarno fazo. Stacionarna faza je mirujoča faza, zato se bodo molekule, ki imajo večjo afiniteto do stacionarne faze gibale počasneje kot tiste z manjšo afiniteto. Kromatografske separacije so torej odvisne od jakosti interakcij preiskovancev s fazami in prav te interakcije določajo čas, ki ga molekule preidejo znotraj kolone ter višino vrhov. Spojine se torej eluirajo iz kolone in dosežejo detektor ob različnih časih, ki jih detektor spremlja med potekom kromatografije. Po obdelavi podatkov so rezultati prikazani v kromatografih.[57]

Poznamo več različnih sistemov HPLC, ki se med seboj razlikujejo po stacionarni fazi:

- Kromatografija z normalno fazo (HPLC),
- Kromatografija z reverzno fazo (RP-HPLC),
- Ionsko izmenjevalna kromatografija (IC),
- Velikostno izključitvena kromatografija (SEC),
- Bioafinitetna kromatografija.[58]

HPLC sistem je opremljen s sistemom za dovajanje topil, injektorjem vzorca, kolono, detekcijskim sistemom in programsko opremo. Slika 3-4 prikazuje shematski diagram HPLC instrumenta.



Slika 3-4: Shematski prikaz HPLC sistema.[57]

HPLC sistemi so opremljeni z različnimi dovodi topil in mešalno komoro. Volumsko razmerje topil se lahko spreminja linearno ali eksponentno skozi čas delovanja. Posledično lahko sistemi za dovajanje topil delujejo z uporabo dveh različnih načinov eluiranja: izokratskega in gradientnega eluiranja. Pri izokratskem eluiranju se po začetku eluiranja sestava mobilne faze med potekom kromatografske ločbe ohranja konstantno. Glavne pomanjkljivosti te metode so, da v teh kromatografskih pogojih mešanica komponent, ki imajo podobno polarnost kot mobilna faza, ni dobro ločena. Pri gradientnem eluiranju se sestava mobilne faze med potekom spremeni po linearnem ali večstopenjskem linearnem gradientu. Tukaj se uporabi dve ali tri različna topila z bistveno različno polarnostjo, s čimer se doseže ločevanje molekul v krajšem času.[57]

Najpogostejše črpalke so batne in potisne črpalke. Pri batnih črpalakah se pretok mobilne faze krmili s pomočjo dveh krogelnih povratnih ventilov, ki se odpirata in zapirata z gibanjem bata. Tok torej ni zvezen in je potrebno dušenje toka z dušilci impulzov (dolgo zvite kapilarne cevi). Potisne črpalke so sestavljene iz enosmernega bata, ki ga poganja motor in ta potiska mobilno fazo.[57]

Injektor vzorca služi za vnos tekočega vzorca v sistem s pretokom mobilne faze. Glavne zahteve za vbrizganje vzorca ohranjajo lastnosti vzorca in so sposobne prenesti visoke pritiske sistema. Glavna problema, ki lahko nastaneta so deformacije vrhov ali dvojni vrhovi, zato je pomembno, da se vbrizga le majhen volumen vzorca.[57]

Kolone za tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti so običajno izdelane iz cevi, ki je iz nerjavečega jekla, čeprav se tudi včasih uporabljajo steklene cevi z debelimi stenami. Premer kolone pri analitičnem ločevanju je približno 2 – 5 mm, njena dolžina pa je približno 10 – 30 cm. Pogosto se pred analitično kolono uvede kratka zaščitna predkolona, ki odstranjuje delce

in onesnaževala iz topil, ter tako podaljša življenjsko dobo analitske kolone. Materiale za pakiranje kolon je mogoče razvrstiti v skupine glede na različne lastnosti: toge čvrste snovi, trdni ali mehki geli; kroglasti ali nepravilno oblikovani delci; porozen znotraj ali porozen na površini. Silikagel je najpogosteje uporabljen adsorbent v tekočinski kromatografiji visoke ločljivosti.[57]

Detektor je komponenta, ki oddaja odziv, ki ga ustvari eluirana vzorčna spojina, nato pa se signali spremenijo v vrhove na kromatogramu. Detektor je postavljen za stacionarno fazo in zaznava spojine, ko se eluirajo iz kolone. Dober detektor mora biti občutljiv na nizke koncentracije molekul, mora imeti majhno prostornino, hiter odziv na spremembo koncentracije vzorca, ter mora biti zanesljiv. Občutljiv univerzalni detektor, s katerim bi lahko detektirali skoraj vse spojine, ne obstaja. Vendar pa obstaja več vrst detektorjev, primernih za HPLC, kot so:

- detektor na lomni količnik (RI),
- ultravijolično (UV) – vidni (VIS) detektor,
- elektrokemijski detektor,
- detektor prevodnosti,
- fluorescenčni detektor,
- detektor masne spektrometrije (MS), itd.[58]

3.4 Termogravimetrična analiza (TGA)

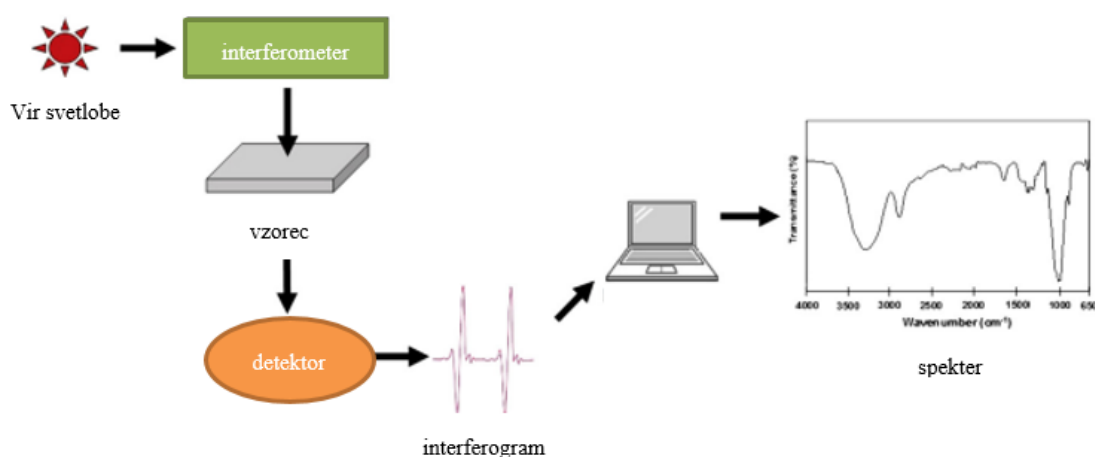
Termogravimetrična analiza (TGA) je analitska tehnika, pri kateri merimo maso polimera v odvisnosti od temperature ali časa. Med izvajanjem analize je predpisan program, po katerem kontrolirano dvigujemo temperaturo v kontrolirani atmosferi. Temperatura, pri kateri opravljamo analizo lahko presega 1000 °C, sicer je nastavljena temperatura odvisna od vzorca, ki ga analiziramo. TGA se uporablja za določevanje sestave polimernih materialov, preko grafov TGA pa lahko preučujemo termično stabilnost polimera. Potek analize izgleda tako, da vzorec polimera postavimo na lonček, ki meri maso. Nadalje nastavimo program spreminjanja temperaturnega gradienta, medtem pa naprava meri maso večkrat na sekundo. Prav tako lahko reguliramo dotok zraka ali drugega inertnega plina, kot so: dušik, argon ali helij. Rezultat TGA analize je graf mase v odvisnosti od temperature.[59]



Slika 3-5: Naprava Mettler Toledo za termogravimetrično analizo (TGA).[60]

3.5 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija

Infrardeča spektroskopija je analitična metoda, pri kateri spektroskop preko interferometra generira infrardečo (IR) svetlobo. IR svetloba potuje skozi preiskovan vzorec, pri tem molekule v vzorcu absorbirajo določene valovne dolžine elektromagnetnega valovanja. Različne strukture v molekuli absorbirajo specifično valovno dolžino IR svetlobe. Absorpcija IR svetlobe povzroči resonanco, ki se odraža v nihanju oziroma vibriranju molekul. Za preiskovanim vzorcem se nahaja detektor, ki zazna motnje v IR spektru. Motenj v spektru ne znamo direktno interpretirati, zato ima spektroskop programsko opremo, ki iz teh motenj v IR spektru oblikuje diagram. Diagram prikazuje prepustnost oziroma transmitenco v odvisnosti od valovne dolžine IR spektra. Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR) ima posebno programsko opremo, ki na podlagi Fourierjeve transformacije pretvori motnjo v končni IR spekter. FTIR ima bistveno krajši odzivni čas, kot tradicionalna IR spektroskopija. Spekter valovne dolžine se nahaja v območju med $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Metoda je primerna za preučevanje kovalentnih vezi v molekulah. Posebnost IR spektroskopije je ta, da funkcionalne skupine v molekuli vzorca absorbirajo specifične valovne dolžine. Funkcionalne skupine se na IR spektru odzivajo unikatno, zato pravimo, da so odzivi njihov prstni odtis.[61]



Slika 3-6: Osnovne komponente FTIR.[61]

3.6 Analiza z nuklearno magnetno resonanco (NMR)

Nuklearna magnetna resonanca (NMR) je primerna za širok spekter aplikacij. Zelo uporabna je v farmacevtski, medicinski in petrokemični industriji ter na področju polimerov, znanosti o materialih, celulozi, itd. Lahko se uporablja za tekočine, trdne snovi ali pline. Na nek način je »univerzalni detektor«, saj zazna vsa obsevana jedra v vzorcu, ne glede na vir. Signali se pojavijo iz vseh komponent v mešanici, sorazmerno z njihovo koncentracijo. NMR je torej naravno dopolnilo tehnikam ločevanja, kot je kromatografija, ki zagotavljajo visoko stopnjo selektivnosti komponent v mešanici.[62]

Poleg kvalitativnih molekularnih informacij, ki jih ponuja NMR, lahko pridobimo tudi kvantitativne informacije. Odvisno od vzorca lahko NMR izmeri relativne količine komponent v mešanici tudi med 0,1 – 1 % v trdnem stanju. Meje zaznave NMR so veliko nižje v tekočem stanju, tudi od 1000:1 do 10 000:1. Za pretvorbo teh vrednosti v absolutne količine je mogoče uporabiti interne standarde. Seveda pa meja kvantifikacije ni odvisna samo od vrste vzorca, temveč tudi od količine vzorca.[62]

NMR spektroskopija je področje raziskovanja, ki temelji na obnašanju jeder v molekuli, ko je izpostavljeno zunanjemu magnetnemu polju. Jedra se vrtijo okoli osi zunanjega magnetnega polja in imajo posledično gibalno količino. NMR spektrometri so v današnjih laboratorijih sofisticirani kot kosi instrumentov, ki so sposobni izvajati nešteto poskusov za analizo vprašanj, ki segajo od molekularne strukture neznanih organskih spojin do različnih kristalnih oblik, ki jih vsebuje trdna snov. Čeprav je NMR spektrometer precej zapleten, je sestavljen iz nekaj ključnih komponent: magneta, podložk, RF generatorja in sprejemne sonde ter iz sprejemnika.[62]

Magneti se uporabljajo v sodobnih NMR instrumentih za doseganje zahtevanih močnih magnetnih polj. Osnovna zasnova teh magnetov je sestavljena iz velike tuljave iz zelo sofisticirane žice, v kateri teče električni tok in s tem inducira magnetno polje. Žica je oblikovana v tuljave, da inducira linearno magnetno polje. Zasnova »pločevinke«, ki je povezana z instrumentom NMR, je izključno namenjena prilagajanju kriogenih tekočin, ki se uporabljajo za ohranjanje magnetnih tuljav pri nizki temperaturi. Tuljave so potopljene v kopel s tekočim helijem. Za zmanjšanje hitrosti vrenja tekočega helija je posoda obdana s kopeljo tekočega dušika.[62]

Hitro izotropno kroženje molekul v tekočinah povzroči zelo ozke črte v NMR spektru. Da bi dosegli širine črt 1 - 10 Hz, mora biti zunanje magnetno polje izjemno homogeno. Današnji magneti ne morejo proizvesti zahtevane homogenosti, zato so nameščene podložne tuljave v različnih delih magnetnega polja, ki zajema območje vzorca.[62]

Jedrski vrtljaji so kot majhni magneti, ki skupaj inducirajo električni tok, ko se poravnajo vzdolž y-osi magnetnega polja. Ta električni tok zazna tuljava NMR sonde. Ker je ta signal izjemno majhen, v velikosti mikrovoltov, je zato ojačan, da ga je lažje natančneje zaznati. Predojačevalnik se uporablja za izboljšanje šibkega vzorčnega signala, ki prihaja iz tuljave sonde RF. Ko je signal ojačan, se pošlje v sprejemnik, kjer se nato prenese na analogno-digitalni pretvornik (ADC) za digitalizacijo dohodnega analognega signala.[62]



Slika 3-7: Naprava za izvajanje nuklearne magnetne resonance (NMR).

Na sliki 3-7 je prikazana naprava za izvajanje NMR analiz. Prikazan je osrednji del, v katerem se nahaja žična tuljava, ki inducira magnetno polje. Na levem zgornjem delu sta dve cevki, preko katerih dotočijo tekoči helij in tekoči dušik, namenjeni hlajenju.

4 Eksperimentalni del

V sklopu raziskovalnega dela smo se osredotočili na dokazovanje in raziskovanje faktorjev, ki vplivajo na barvno stabilnost polietilena. Vzroke za razbarvanje smo poiskali v literaturi in v sodelovanju s podjetjem Makoter d.o.o., ki imajo na tem področju veliko tehničnega znanja. Za potrebe raziskovanja smo v sodelovanju s podjetjem Makoter d.o.o. izbrali vzorce polietilenskih filmov. Vzorci so se v preteklosti zaradi določenih pogojev že obarvali, zato smo se odločili, da podrobneje preučimo in analiziramo izbrane vzorce. V eksperimentalnem delu smo vzorce polietilenskih filmov izpostavili različnim intenzitetam v UV komori, izvedli smo Soxhletovo ekstrakcijo, termogravimetrijo, Fourierjevo transformacijski spektroskopijo (FTIR) in tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti z UV detekcijo (HPLC-UV).

4.1 Preiskovani vzorci in uporabljene kemikalije

Tekom eksperimentalnega dela magistrske naloge smo uporabili naslednje vzorce:

- vzorec 1 (polietilenski film bele barve tip 1),
- vzorec 2 (polietilenski film bele barve tip 2),
- vzorec 3 (polietilenski film bele barve tip 3),
- vzorec 4 (polietilenski film prozoren tip 1),
- vzorec 5 (polietilenski film prozoren tip 2),
- vzorec 6 (polietilenski film prozoren tip 3),
- vzorec 7 (polietilenski film belo-črne barve tip 1),
- vzorec 8 (polietilenski film bele barve tip 4),
- vzorec 9 (polietilenski film belo-črne barve tip 2),
- vzorec 10 (aditiv z antioksidanti).

Za izvedbo eksperimentalnega dela smo uporabili naslednje kemikalije:

- deionizirana voda,
- 2-propanol ($w \geq 99,8\%$, Honeywell),
- diklorometan (CARLO ERBA Reagents),
- acetonitril (Sigma Aldrich HPLC grade),
- očetna kislina (Sigma Aldrich).
- Standard butilhidroksitoluen ($w \geq 99,99\%$, Sigma Aldrich)

4.2 Soxhletova ekstrakcija

Iz preiskovanih vzorcev smo želeli ekstrahirati specifično fenolne antioksidante. V literaturi smo poiskali primerne ekstrakcijske tehnike za ekstrakcijo fenolnih antioksidantov in izbrali Soxhletovo ekstrakcijo. Za ekstrakcijo fenolnih antioksidantov sta najbolj primerni nepolarni topili kloroform in diklorometan.[29] V prvi fazi smo vzporedno izvajali ekstrakcijo vzorca z nepolarnim topilom diklorometanom, in s polarnim topilom 2-propanolom. V izbranih vzorcih je prisoten enak aditiv z antioksidanti, zato smo izbrali enega izmed teh vzorcev.



Slika 4-1: Ekstrakcija polietilenskega filma z 2-propanolom (levo) in diklorometanom (desno).

Na sliki 4-1 je prikazana ekstrakcija vzorca 1 (polietilenski film bele barve tip 1). Vzorec 1 smo v obliki filma ovili v krog in ga postavili v Soxhletov aparat. V prvo destilacijsko bučko smo z merilnim valjem odmerili 300 mL topila 2-propanol in v Soxhletov aparat ovili vzorec 1 z maso 2,139 g. V drugo destilacijsko bučko smo z merilnim valjen odmerili 300 mL topila diklorometan in v Soxhletov aparat ovili vzorec 1 z maso 2,385 g. Soxhletov aparat smo sestavili in zatesnili obruse ter pričeli z ekstrakcijo. Ekstrakcija je potekala 24 ur, temperatura ekstrakcije z diklorometanom je bila 40 °C, temperatura ekstrakcije z 2-propanolom pa 85 °C.



Slika 4-2: Ekstrakcija vzorca 10 z 2-propanolom (levo) in diklorometanom (desno).

Na sliki 4-2 je prikazana ekstrakcija vzorca 10 (aditiv z antioksidantom). Natehtali smo 22,919 g vzorca v granulah in ga postavili v papirnati tulec ter ga položili v Soxhletov aparat. V destilacijsko bučko smo z merilnim valjem odmerili 300 mL topila 2-propanol. V drugi papirnati tulec smo natehtali 23,056 g vzorca in ga položili v Soxhletov aparat. V drugo destilacijsko bučko smo z merilnim valjem odmerili 300 mL topila diklorometan. Ekstrakcija je potekala 24 ur, pri tem je bila temperatura ekstrakcije z diklorometanom je bila 40 °C, temperatura ekstrakcije z 2-propanolom pa 85 °C.



Slika 4-3: Ekstrakcija vzorca 1 in vzorca 10 za analizo z NMR.

Na sliki 4-3 je prikazana Soxhletova ekstrakcija vzorca 1 (polietilenski tip bele barve tip 1) in vzorec 10 (aditiv z antioksidanti). Za pripravo vzorcev na analizo NMR smo izbrali ekstrakcijo s topilom diklorometan. V papirnati tulec smo natehtali 33,048 g vzorca 10 v granulah ter tulec položili v Soxhletov aparat. V drugi ekstrakcijski aparat smo natehtali 21,348 g vzorca 1 in ga položili v Soxhletov aparat. V prvo in drugo destilacijsko bučko smo z merilnim valjem odmerili 300 mL topila diklorometan in pričeli z ekstrakcijo pri 40 °C, ki je trajala 24 ur. Vzorca ekstrakcije smo pripravili za nadaljnjo analizo z NMR.

4.3 Uparjanje z rotacijskim uparjalnikom

Po opravljeni Soxhletovi ekstrakciji smo topilo iz destilacijske bučke uparili z rotacijskim uparjalnikom Buchi Rotavapor R-100. Destilacijske bučke smo postavili v vodno kopel ogreto na 40 °C. Pri uparjanju smo za topilo 2-propanol izbrali tlak 137 mbar, topilo diklorometan smo uparjali pri atmosferskem tlaku. Podatke za primeren tlak uparjanja smo poiskali v literaturi.[63]

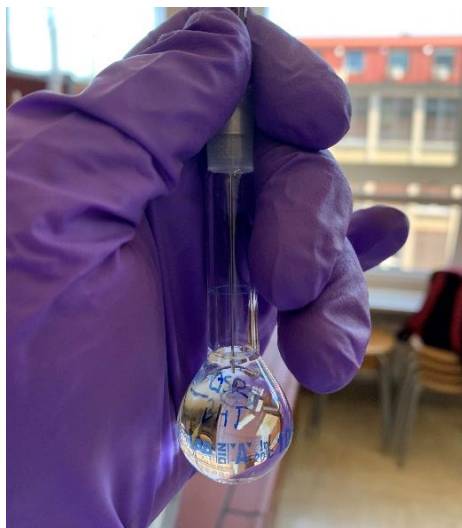


Slika 4-4: Vzorec v destilacijski bučki po uparjanju z rotacijskim uparjalnikom.

Pri uparjanju z rotacijskim uparjalnikom smo bili posebej pozorni na izbiro podtlaka in primerno temperaturo, saj je bil primaren namen ekstrahirati fenolne antioksidante, ki so termolabilne spojine. Z neustrezno izbiro podtlaka ali previsoke temperature lahko nehote razgradimo fenolne antioksidante.

4.4 Identifikacija antioksidantov s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC)

Za separacijo in identifikacijo fenolnih antioksidantov smo izbrali tehniko tekočinske kromatografije visoke ločljivosti (HPLC) z UV detektorjem. Analize smo izvajali na kromatografskem sistemu Varian (ProStar), opremljenem s samodejnim vzorčevalnikom (ProStar 410), binarno črpalko (ProStar 210) in UV-VIS detektorjem (ProStar 310). Separacijo smo dosegli s kromatografsko kolono Eclipse XDB-C18. Vzorce smo analizirali pri valovni dolžini 280 nm, ker je ta valovna dolžina primerna za zaznavo fenolnih antioksidantov.[64]



Slika 4-5: Redčenje in priprava vzorca v 10 mL bučki.

Na sliki 4-5 je prikazana priprava in redčenje vzorca v 10 mL bučki. Ekstrahirani vzorec v destilacijski bučki se je nahajal v obliki trdnih delcev bele barve. V tej obliki ni primeren za injiciranje v kolono. Za pripravo vzorcev smo v začetku naredili hiter test topnosti, s katerim smo ugotovili v katerem topilu so ekstrahirani trdni delci topni. V tri epruvete smo nasuli majhno količino vzorca in s Pasteurjevo pipeto dodali topila, ki bi lahko bila primerna za HPLC analizo in sicer metanol, 2-propanol in acetonitril. Po izvedenem testu topnosti smo videli, da ekstrahirani vzorec ni topen v metanolu, v 2-propanolu se je vzorec raztopil po mešanju na vortex mešalniki, medtem ko se je vzorec nemudoma raztopil v stiku acetonitrilu. Dobro raztapljanje vzorca je pomembno za nadaljnjo detekcijo na HPLC.



Slika 4-6: Test topnosti vzorca trdnih delcev v topilih: metanol (levo), 2-propanol (na sredini) in acetonitril (desno).

Na sliki 4-6 je prikazana izvedba testa topnosti vzorca ekstrakcije. Vzorcem v destilacijski bučki smo s pipeto dodali 10 mL 2-propanola in bučko postavili v ultrazvočno kopel za 10 min pri 30 °C. Raztopljen osnovni vzorec smo pred nadaljnji HPLC analizami primerno redčili. Iz osnovnega vzorca smo z avtomatsko pipeto odvzeli ustrezne alikvotne volumske dele (100 μ L, 500 μ L in 1000 μ L) v tri ločene 10 mL merilne bučke in jih do oznake redčili z

2-propanolom. Za nekaj minut smo te bučke postavili v ultrazvočno kopel pri 30 °C. tik pred HPLC analizami smo vse vzorce prefiltrirali skozi politetrafluoroetilenski (PTFE) filter (velikost por 0,45 µm) v 2 mL HPLC viale.



Slika 4-7: Raztapljanje pripravljenih vzorcev v ultrazvočni kopeli.

Na sliki 4-7 so prikazani vzorci v merilnih bučkah med raztapljanjem v ultrazvočni kopeli.



Slika 4-8: Filtriranje raztopine s PTFE filtrom.

Na sliki 4-8 je prikazana brizga in PTFE filter, s katerim smo vzorce filtrirali ter jih prenesli v viale primerne za HPLC analizo.

4.4.1 Priprava mobilnih faz

Za izvedbo analize je bilo potrebno pripraviti dve organski mobilni fazi A in B. Mobilno fazo A je predstavljal 100 % acetonitril (HPLC grade), medtem ko je bila mobilna faza B 1 % raztopina oetne kisline. Mobilno fazo B smo pripravili v laboratoriju tako, da smo v 1 L merilno bučko nalili nekoliko ultračiste vode, s polnilno pipeto dodali 10 mL 100 % oetne kisline ter bučko in do oznake dopolnili z ultračisto vodo.



Slika 4-9: Priprava mobilne faze B v digestoriju.

Na sliki 4-9 je prikazana priprava mobilne faze B v laboratoriju. Pred uporabo mobilne faze na HPLC je bilo potrebno mobilno fazo B razpliniti. Razplinjenje smo opravili tako, da smo mobilno fazo postavili v ultrazvočno kopel za 30 minut pri sobni temperaturi z rahlo privitimi pokrovi.



Slika 4-10: Razplinjenje mobilne faze B v ultrazvočni kopeli.

Na sliki 4-10 je prikazano razplinjenje štirih pripravljenih mobilnih faz B v ultrazvočni kopeli.

4.4.2 Metoda HPLC

Analize smo izvajali po programu, napisanem v tabeli 4-1.

Tabela 4-1: Metoda HPLC za detekcijo fenolnih antioksidantov.

	Čas [min:sek]	Mobilna faza A [%]	Mobilna faza B [%]	Pretok [mL/min]
1	0:00	0	100	1
2	1:00	5	95	1
3	18:00	26	74	1
4	28:00	32	68	1
5	40:00	41	59	1
6	40:10	5	95	1
7	47:00	0	100	1

Za analizo smo izbrali detekcijo pri valovni dolžini 280 nm, saj je primerna za zaznavo fenolnih antioksidantov.[64] Program injiciranja mobilnih faz in pretok je bil optimalen za obstoječo kolono. Celotni program analize je potekal 47 minut, pred analizo in po analizo smo kolono izpirali z metanolom.

Po pripravi vzorcev, mobilnih faz in programa, smo vialo postavili v samodejni vzorčevalnik ter pričeli z analizami.



Slika 4-11: Vzorca v avtomatskem vzorčevalniku med izvajanjem HPLC analiz.

Na sliki 4-11 je prikazan avtomatski vzorčevalnik v katerem so viala. Injektor v kromatografskem sistemu po izbranem vrstnem redu injicira vzorce v kolono.

4.4.3 Priprava raztopine standarda fenolnih antioksidantov

Metoda HPLC s katero smo analizirali vzorce ni bila povzeta iz literature, zato nismo mogli primerjati rezultatov HPLC analiz s kromatogrami v literaturi. Za identifikacijo fenolnih antioksidantov smo pripravili raztopino standarda BHT. V 10 mL bučko smo natehtali 10,018

mg standarda BHT in ga raztopili v 2-propanolu. Standardno raztopino smo nato prefiltrirali s PTFE filtrom in prenesli v vialo.



Slika 4-12: Viali s standardom BHT.

Na sliki 4-12 sta viali s prefiltrirano raztopino standarda BHT v topilu 2-propanol. Standardno raztopino BHT smo analizirala pod enakimi eksperimentalnimi pogoji in z isto HPLC metodo, kot ekstrahirane vzorce.

4.5 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrične analize (TGA) smo izvedli na napravi TGA Mettler Toledo. Za analizo smo odrezali 2 mala koščka vzorca 1. Izvedli smo analizi z vtokom zraka in v dušika (N₂). Analizo smo izvajali pri temperaturi 30 °C – 800 °C. Preostali podatki analize so zbrani v tabeli 4-2.

Tabela 4-2: Podatki termogravimetričnih analiz.

Plin	Masa vzorca [mg]	Pretok plina [mL/min]	Hitrost naraščanja temperature [°C/min]	Začetna temperatura analize [°C]	Končna temperatura analize [°C]
Zrak	4,6094	100	10	30	800
Dušik (N ₂)	4,3775	100	10	30	800

4.6 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR)

Analizo FTIR smo izvedli na napravi Shimadzu model IRAffinity-1S. Spektre smo posneli vzorcem od 1 – 10. Za izvedbo analize smo vzorce razrezali v primerno obliko za vpetje v pripravo prikazano na sliki 4-13. Namen analize je bil identificirati druge spojine zraven osnovnega materiala polietilena.



Slika 4-13: Vzorec filma pred analizo FTIR.

Na sliki 4-13 je prikazan vzorec filma pred analizo FTIR. Vzorec v granulah je bilo potrebno prepoloviti za primerno vpetje v napravo.

4.7 Testiranje vzorcev v UV komori

Testiranje smo izvedli z UV komoro Intelli-Ray 600 in z njo analizirali vzorce od 1 – 9. Vzorce smo razrezali na pravokotne kose v velikosti cca. 2 cm x 3 cm in jih postavili na stekleno petrijevko. V tej obliki smo vzorce položili v UV komoro in pričeli z analizo. Naprava ima krmilni sistem, s katerim lahko reguliramo čas izpostavljenosti in intenziteto. Tekom izpostavljenosti vzorcev v komori smo izmerili temperaturo v komori ter uporabljali zaščitna očala za UV žarke in temno pregrado, ki je predpisana s strani proizvajalca. S testiranjem vzorcev v UV komori smo analizirali spreminjanje barve vzorcev in opazovali morebitno degradacijo. V tabeli 4-3 so prikazani pogoji pri katerih smo izvajali analize.

Tabela 4-3: Pogoji izvajanja testiranja vzorcev v UV komori.

Intenziteta [%]	Temperatura [°C]	Čas izpostavljenosti [sek]
50	48	300
60	52	300
70	57	300
80	62	300
90	64	300
100	66	300

4.8 Analiza z nuklearno magnetno resonanco (NMR)

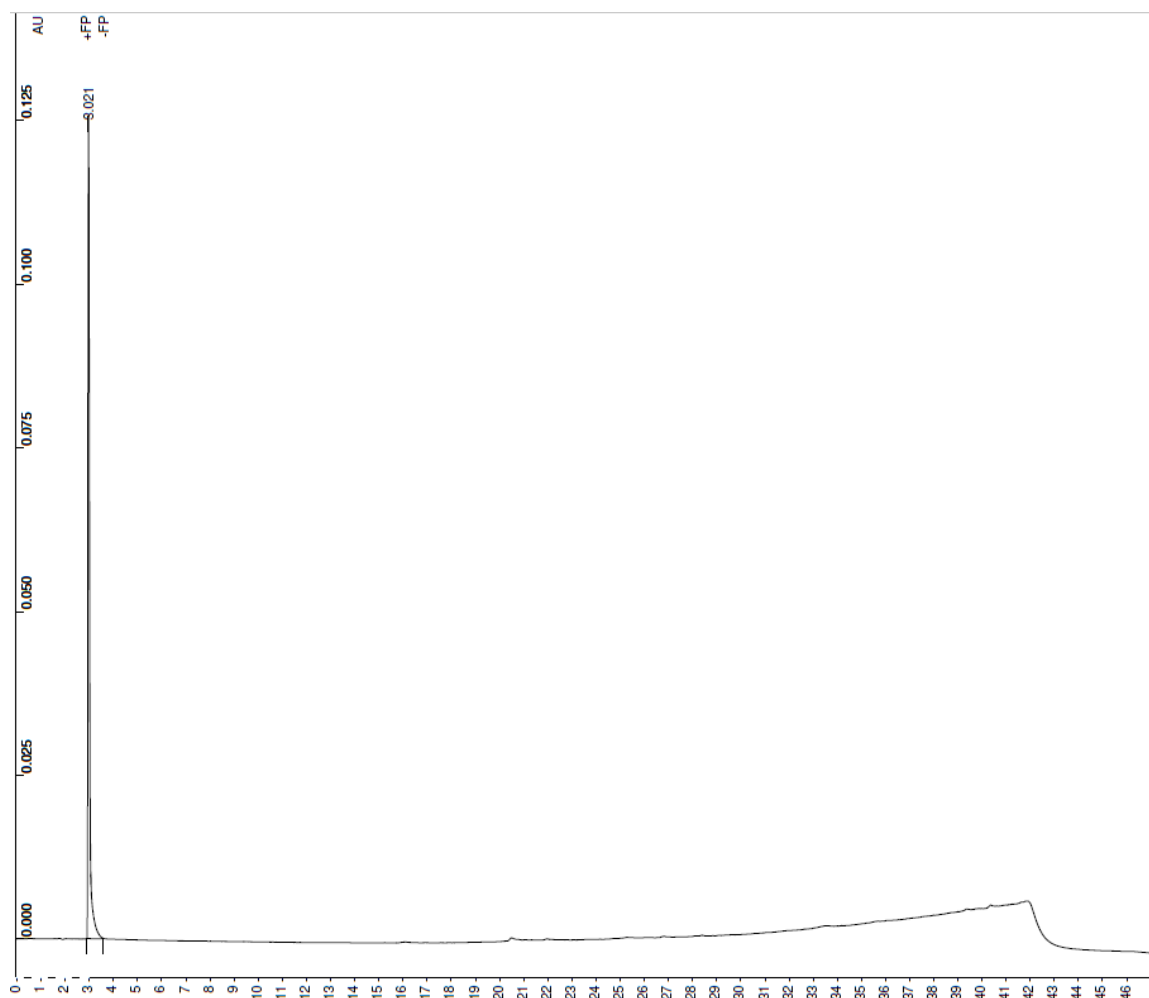
S Soxhletovo ekstrakcijo z diklorometanom smo naredili ekstrakcijo vzorca 1 in vzorca 10. Vzorec iz destilacijske bučke smo prenesli v epruveto, ki je primerna za analizo NMR. Vzorca smo raztopili v devteriranem kloroformu (CDCl_3), ki je primerno topilo za analize NMR. Dobro raztopljen vzorec smo vstavili v pripravo za analizo. Vzorcem smo posneli ^1H spektre ter s pomočjo literature primerjali vrhove. Za uspešno izvedbo NMR analize je bilo potrebno vzdrževati konstantno magnetno polje in dobro hlajenje. Spekter analize NMR smo primerjali s predhodnimi rezultati drugih analiz.

5 Rezultati in diskusija

V poglavju rezultati in diskusija so prikazani rezultati izvedenih analiz ter ovrednotenje le-teh. S pridobljenimi izsledki izpostavljamo možne vplive aditivov na barvno stabilnost polietilena.

5.1 Identifikacija antioksidantov s tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) z UV detekcijo

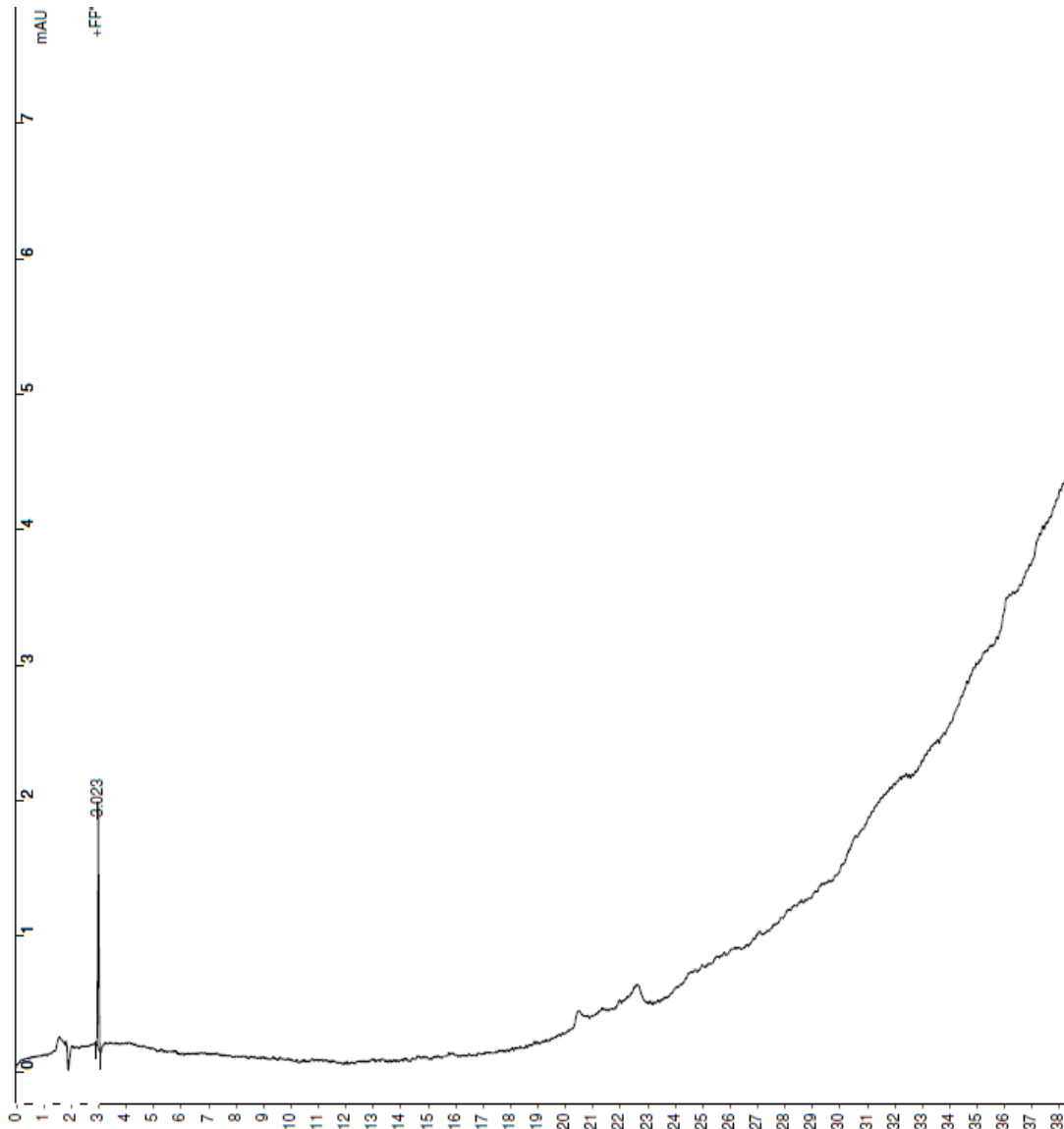
S tekočinsko kromatografijo visoke ločljivosti (HPLC) smo analizirali vzorce, ki smo jih pripravili s Soxhletovo ekstrakcijo. Cilj HPLC-UV analiz je bil ločiti in identificirati antioksidante v analiziranih vzorcih. V industriji polietilenskih filmov so najpogosteje uporabljeni zamreženi fenolni antioksidanti Irganox 1010, Irganox 1076, Cyanox 2246 in BHT.[65]



Slika 5-1: HPLC-UV kromatogram vzorca 1 (Soxhletova ekstrakcija z diklorometanom).

Na sliki 5-1 je prikazan HPLC-UV kromatogram vzorca 1. Iz kromatograma je razvidno, da se je ob času 3,021 min eluirala komponenta. V literaturi nismo zasledili raziskave s podobno HPLC-UV metodo, zato s pomočjo literature nismo identificirali eluirane spojine. Glede na podatke o najpogosteje uporabljenih zamreženih fenolnih antioksidantih v polietilenskih filmih in glede na dostopnost standardnih spojin znotraj našega laboratorija, smo za morebitno

potrditev spojine pripravili standardno raztopino BHT v določeni koncentraciji (50 mg/L) in jo analizirali pod enakimi HPLC pogoji kot ekstrahirane vzorce.



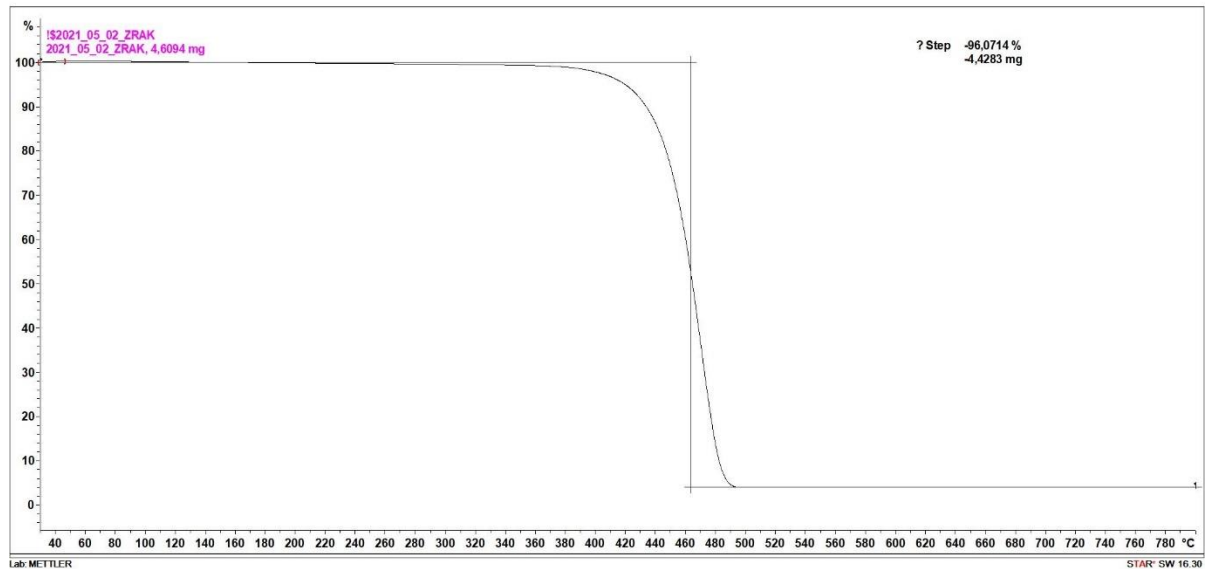
Slika 5-2: HPLC kromatogram standardne raztopine BHT.

Na sliki 5-2 je HPLC kromatogram standardne raztopine BHT. Iz kromatograma je razvidno, da se je fenolni antioksidant BHT eluiral ob času 3,023 min. Komponenta iz vzorca 1 in standardna raztopina BHT imata enak retencijski čas, kar pomeni da gre za enaki spojini. S HPLC analizo smo dokazali prisotnost fenolnega antioksidanta v vzorcu 1.

V okviru HPLC analiz smo izvedli analize vzorca 1, ki je bil ekstrahiran v topilu 2-propanol in vzorca 10, ki je bil ekstrahiran v diklorometan in 2-propanol. Na kromatogramih omenjenih vzorcev nismo identificirali nobene spojine. BHT je fenolni antioksidant, ki pri višjih temperaturah sublimira.[66] Soxhletovo ekstrakcijo s topilom 2-propanolom smo izvajali pri temperaturi 85 °C, zato sklepamo, da je fenolni antioksidant BHT izhlapel iz vzorca. Ekstrakcije smo izvajali 24 ur kar je relativno dolgo in omogoča evaporacijo BHT. Diklorometan ima temperaturo vrelišča pri 40 °C, kar je v primerjavi s temperaturo vrelišča 2-propanola bistveno nižje. Ugotovili smo, da ekstrakcija pri nižji temperaturi bistveno omejuje izhlapevanje BHT.

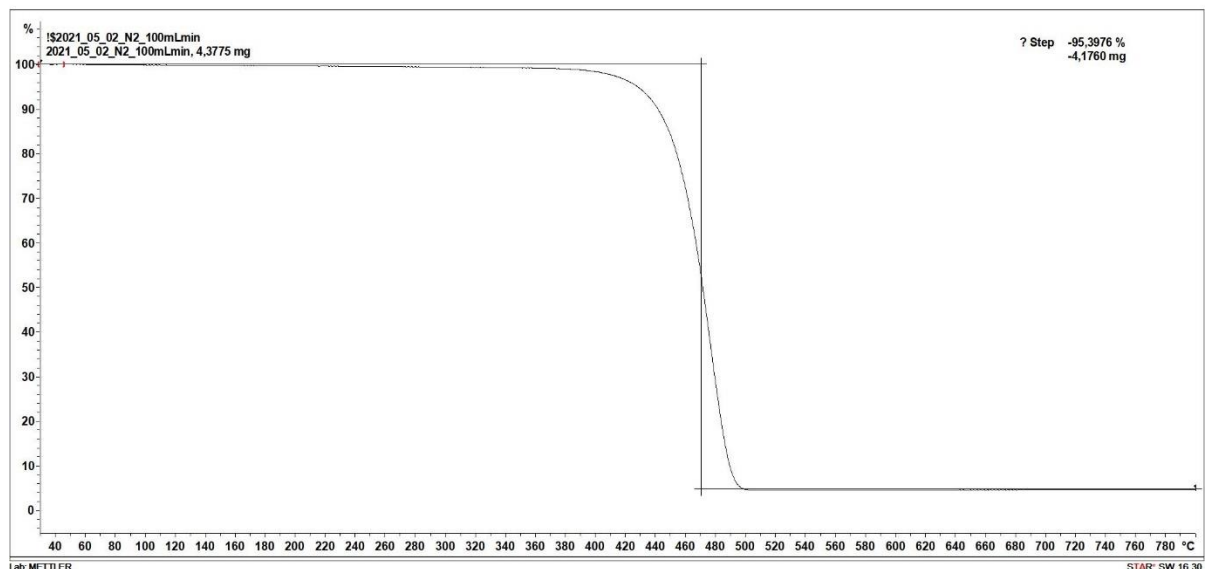
5.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Namen TGA je bil določiti vzorcem aditive in polnila. Z analizo smo spremljali kako se spreminja masa vzorca v odvisnosti od temperature. Analizirali smo vzorec 1, ki vsebuje fenolni antioksidant BHT. TGA smo izvedli v atmosferskem zraku in dušiku.



Slika 5-3: Termogravimetrična analiza vzorca 1 v atmosferskem zraku.

Na sliki 5-3 je graf TGA spreminjanja mase vzorca 1 v odvisnosti od temperature. Analizirali smo kos vzorca 1 z maso 4,6094 g. Vzorec je začel izgubljati maso pri temperaturi 360 °C, najvišja hitrost izgube mase se je pojavila pri temperaturi 465 °C. Tekom analize se je razgradilo 96,0714 % mase vzorca. S TGA analizo nismo zaznali drugih komponent, razen osnovnega materiala polietilena.



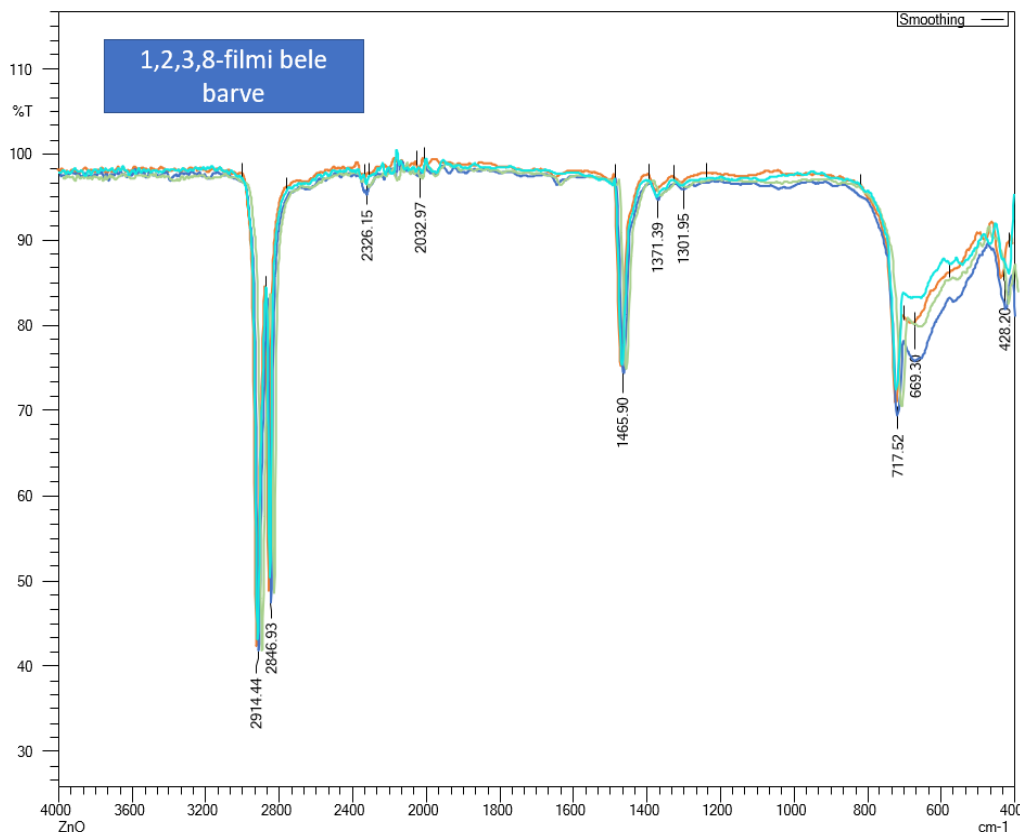
Slika 5-4: Termogravimetrična analiza vzorca 1 v dušiku.

Na sliki 5-4 je graf TGA spreminjanja mase vzorca 1 v odvisnosti od temperature. Analizirali smo kos vzorca 1 z maso 4,3775 g. Vzorec je začel izgubljati maso pri temperaturi 340 °C, najvišja hitrost izgube mase se je pojavila pri temperaturi 470 °C. Tekom analize se je razgradilo 95,3976 % mase vzorca. S TGA analizo nismo zaznali drugih komponent, razen osnovnega materiala polietilena.

S TGA se določa razgradnja vzorca. Ugotovili smo, da v našem primeru metoda ni primerna za določanje ali identificiranje aditivov. Sklepamo, da TGA ni zaznala drugih vrhov zaradi premajhne količine aditiva v vzorcu. TGA graf je enak grafu v literaturi za LDPE.[67]

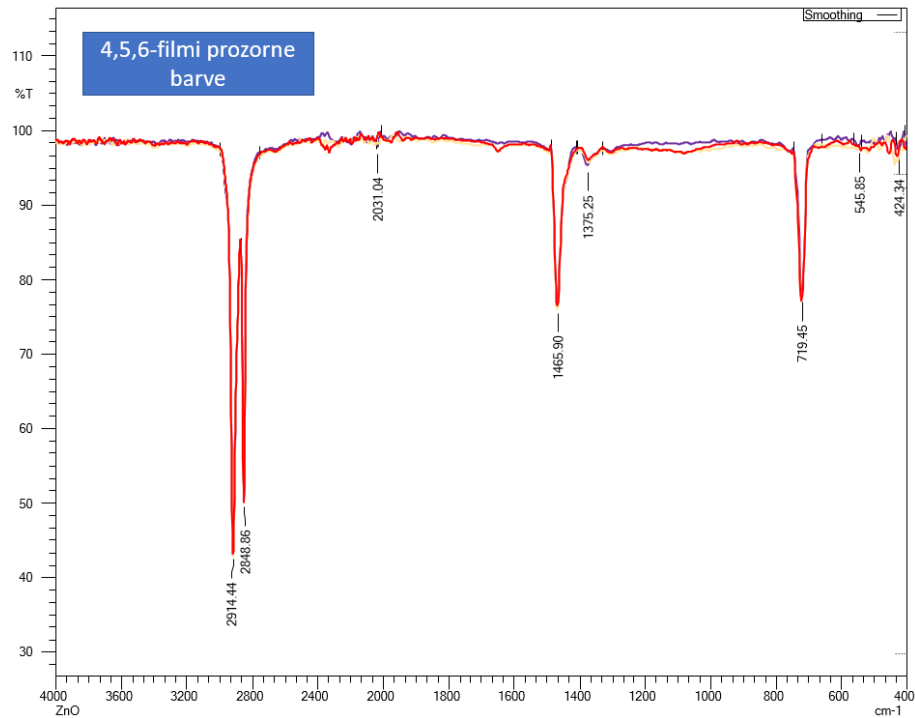
5.3 Fourierjeva transformacijska infrardeča spektroskopija (FTIR)

S posnetimi FTIR spektri lahko določimo sestavo snovi, iz pozicije vrhov pa lahko določimo strukturo molekul v vzorcu. Med seboj smo primerjali vzorce 1,2,3 in 8, saj so polietilenski filmi bele barve. Nato smo primerjali med seboj prozorne polietilenske filme vzorce 4,5 in 6 ter belo – črne polietilenske filme vzorec 7 in 9. FTIR spekter vzorca 10 smo primerjali s spektri vzorcev polietilenskih filmov.



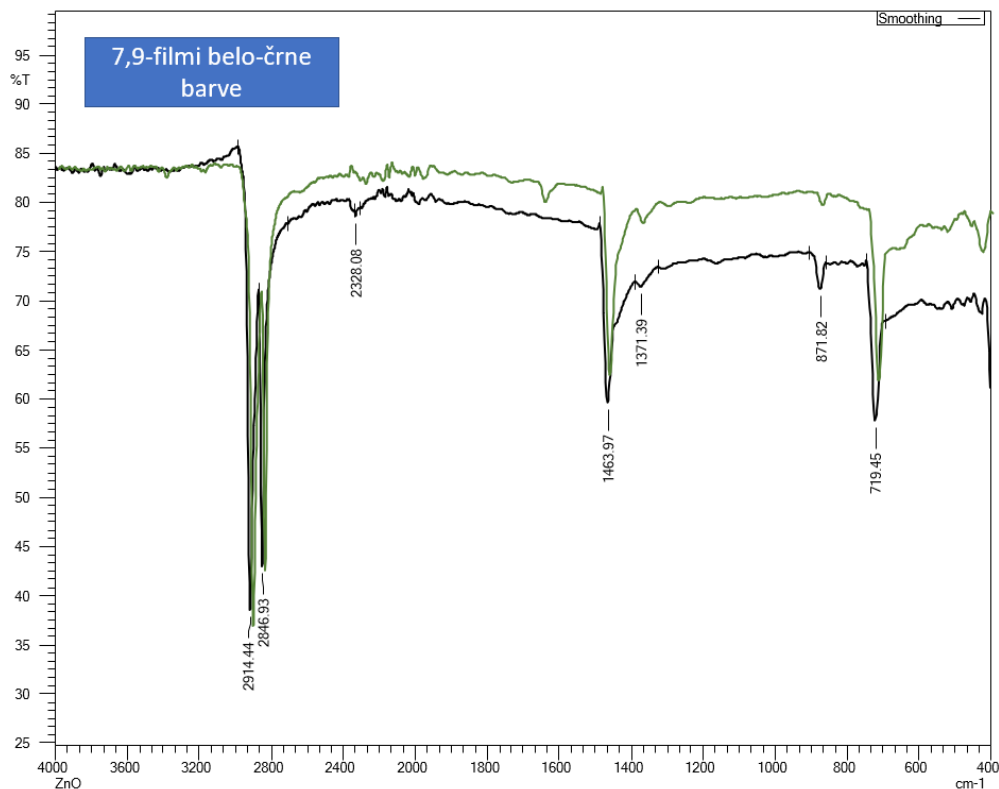
Slika 5-5: Primerjava FTIR spektrov vzorca 1 (oranžna barva), vzorca 2 (modra barva), vzorca 3 (zelena barva) in vzorca 8 (turkizna barva).

Na sliki 5-5 vidimo ujemanje v posnetih FTIR spektrih polietilenskih filmov bele barve. Vrh pri 2914,44 cm^{-1} predstavlja asimetrično raztezanje CH_2 skupine, medtem ko je vrh pri 2846,93 cm^{-1} simetrično raztezanje CH_2 skupine. Izrazit vrh pri 1465,90 cm^{-1} predstavlja upogibanje CH skupine, vrh pri 717,52 cm^{-1} pa predstavlja zibanje CH_2 skupine.[68] Iz preostalih vrhov ne moremo sklepati, katere spojine predstavljajo.



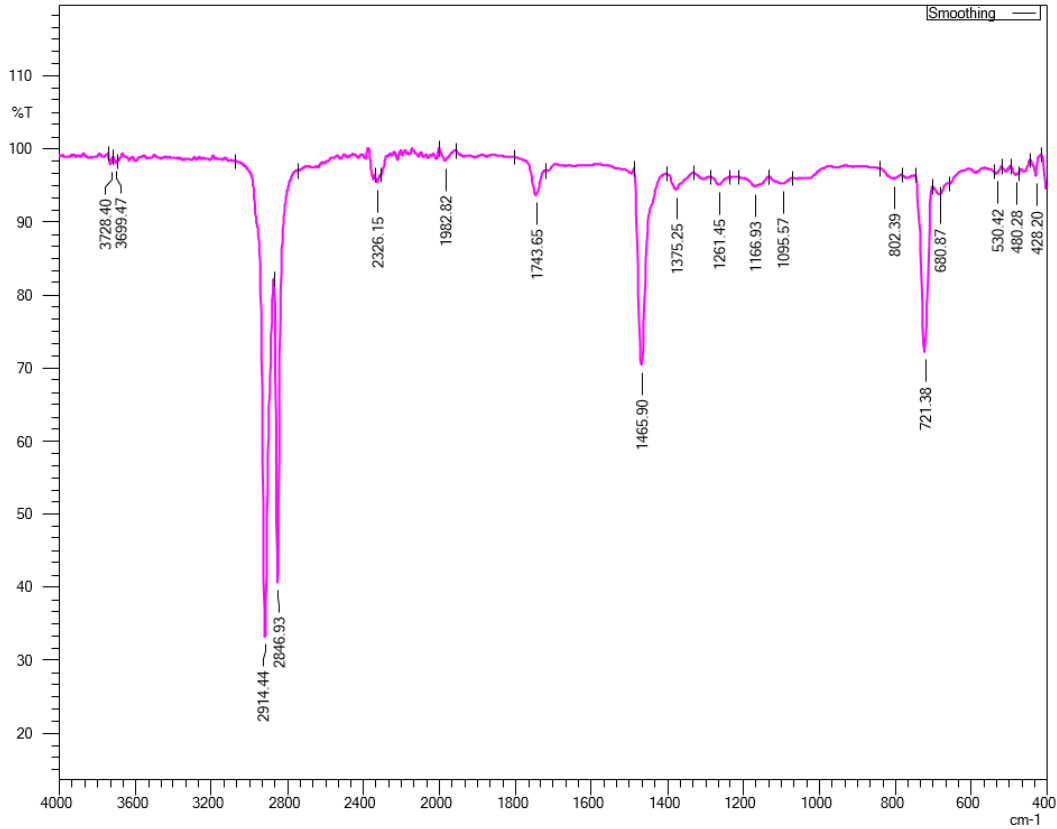
Slika 5-6: Primerjava FTIR spektrov vzorca 4 (vijoličasta barva), vzorca 5 (rumena barva) in vzorca 6 (rdeča barva).

Na sliki 5-6, kjer smo primerjali FTIR spektre prozornih tipov polietilenskih filmov, gre za enake vrhove, kot v primerjavi FTIR spektrov polietilenskih filmov bele barve. Pri tej primerjavi FTIR spektrov ne moremo identificirati aditivov v polietilenskih filmih.



Slika 5-7: Primerjava FTIR spektrov vzorca 7 (črna barva) in vzorca 9 (temno zelena barva).

Na sliki 5-7 smo med seboj primerjali FTIR spektra belo-črnega polietilenskega filma. V primerjavi s FTIR spektri belih in belo-črnih polietilenskih filmov opazimo razliko v prepustnosti, medtem ko so vrhovi, ki predstavljajo polietilen, enaki. Prepustnost je nižja zaradi dodanega črnega barvnega pigmenta.

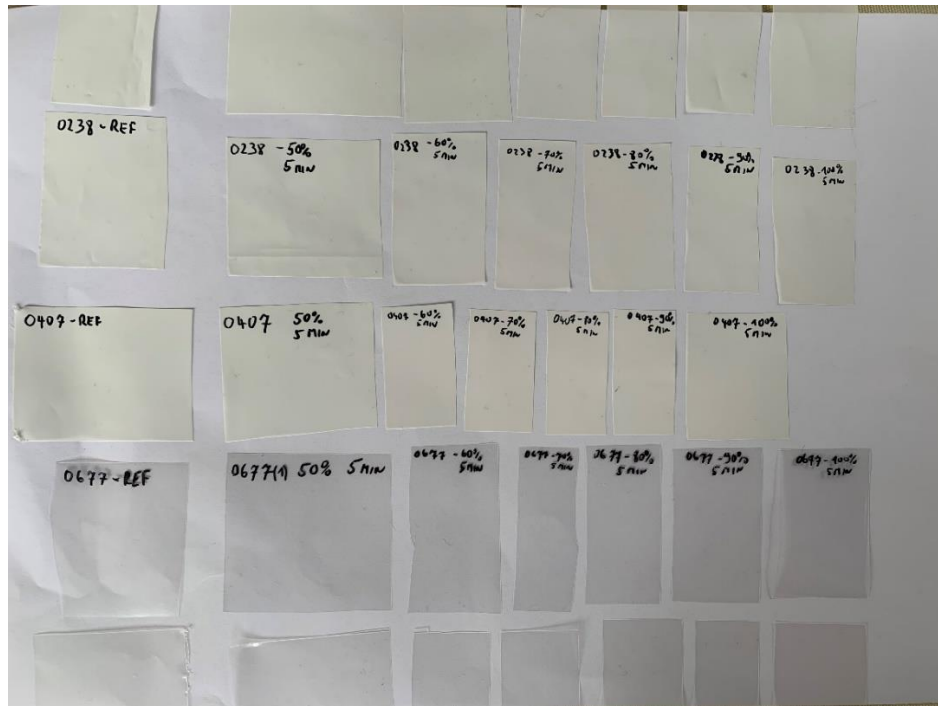


Slika 5-8: FTIR spekter vzorca 10.

Na sliki 5-8 je predstavljen FTIR spekter aditiva z antioksidanti. Izraženi vrhovi predstavljajo polietilen, medtem ko preostali vrhovi ne dajejo jasne strukture fenolnih antioksidantov.

Sklepamo, da je v vzorcu vsebnost fenolnih antioksidantov premajhna, da bi lahko s FTIR določili antioksidante v vzorcu. FTIR v našem primeru ni dobra metoda za kvalitativno ovrednotenje antioksidantov v polietilenskih filmih.

5.4 Testiranje vzorcev v UV komori



Slika 5-9: Testiranja vzorcev 1, 2, 3, 4 in 5 v UV komori.

Na sliki 5-9 so prikazani vzorci polietilenskih filmov, ki so bili izpostavljeni različnim intenzitetam UV svetlobe. Na levi strani slike 5-9 se nahaja referenčni kos filma posameznega vzorca, ki služi za primerjavo z ostalimi vzorci, ki so bili v UV komori. S testiranjem vzorcev v UV komori smo ugotovili, da temperatura in intenziteta UV nista povzročili vidnega razbarvanja polietilenskih filmov vzorcev 1, 2, 3, 4 in 5.



Slika 5-10: Testiranje vzorcev 6, 7, 8 in 9 v UV komori.

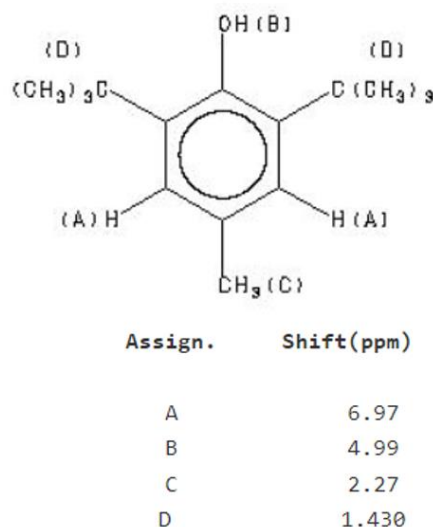
Na sliki 5-10 so prikazani vzorci polietilenskih filmov, ki so bili izpostavljeni različnim intenzitetam UV svetlobe. Na levi strani slike 5-10 se nahaja referenčni kos filma posameznega vzorca, ki služi za primerjavo z ostalimi vzorci, ki so bili v UV komori. S testiranjem vzorcev v UV komori smo ugotovili, da temperatura in intenziteta UV nista povzročili vidnega razbarvanja polietilenskih filmov vzorcev 6, 7, 8 in 9. Pri vzorcu 7 in 9, ki imata drugo stran obarvano črno, se opazi termično krčenje folije.

V literaturi opisujejo reakcijo razbarvanja polietilenskih filmov, ki je posledica zamreženih fenolnih antioksidantov, kot reverzibilno reakcijo. Opisujejo, da se barva razbarvanega polietilenskega filma ob izpostavljenosti UV svetlobi več kot 40 minut, povrne v prvotno barvo.[50]

Po drugi strani smo v literaturi zasledili, da ni možno potrditi, da je reakcija razbarvanja polietilenskih filmov popolnoma reverzibilna reakcija. Obstajajo indici, da se nastali kinon, ob izpostavljenosti UV svetlobi, spremeni v strukturo, ki ni obarvana. S podrobnejšo analizo so ugotovili, da število oddanih vodikov atomov pri stabilizaciji polietilena, ni enako številu prejetim vodikovim atomom, kar pomeni da ne poteča v celoti redukcija kinona v fenol. Da bi lahko trdili, da je reakcija razbarvanja popolnoma reverzibilna, bi moral oksidirani fenol, v reakciji redukcije, prejeti enako število vodikovih atomov, kot jih je oddal tekom oksidacije.[3]

5.5 Analiza z nuklearno magnetno resonanco (NMR)

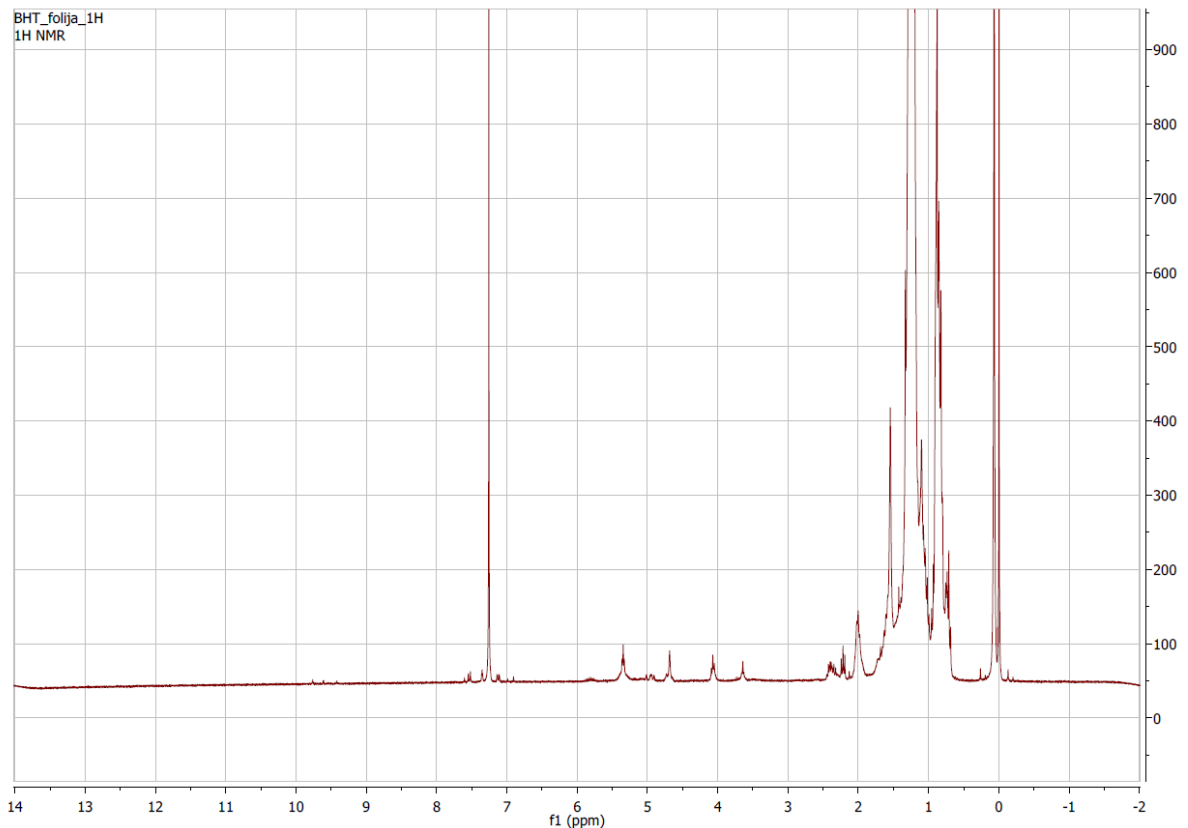
Z NMR analizo smo posneli spektre ekstrakcije vzorca 1 in vzorca 10. Vzorca sta bila raztopljena v CDCl_3 . Posneli smo H protonski spekter. Namen analize NMR je bil dodatno potrditi prisotnost fenolnega antioksidanta BHT. Odzive na NMR spektru smo primerjali z literaturo.



Slika 5-11: Struktura BHT in odzivi na NMR spektru.[69]

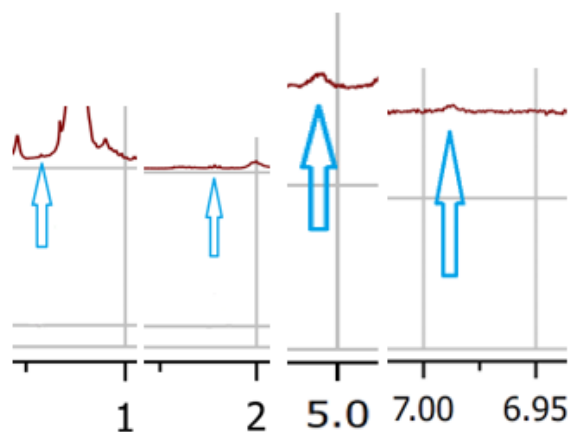
Na sliki 5-11 je prikazana struktura BHT. S črkami so označeni odzivi protonov. Črka A predstavlja proton vodika, ki je direktno vezan na benzenov obroč in ima odziv pri 6,97 ppm. S črko B je označen proton v hidroksilni skupini, kateri ima odziv pri 4,99 ppm. Črka C

predstavlja tri vodikove protone v metilni skupini, ki je vezana na benzenov obroč in ima odziv pri 2,27 ppm. S črko D so označeni protoni tert-butila, ki imajo odziv pri 1,43 ppm.[69]



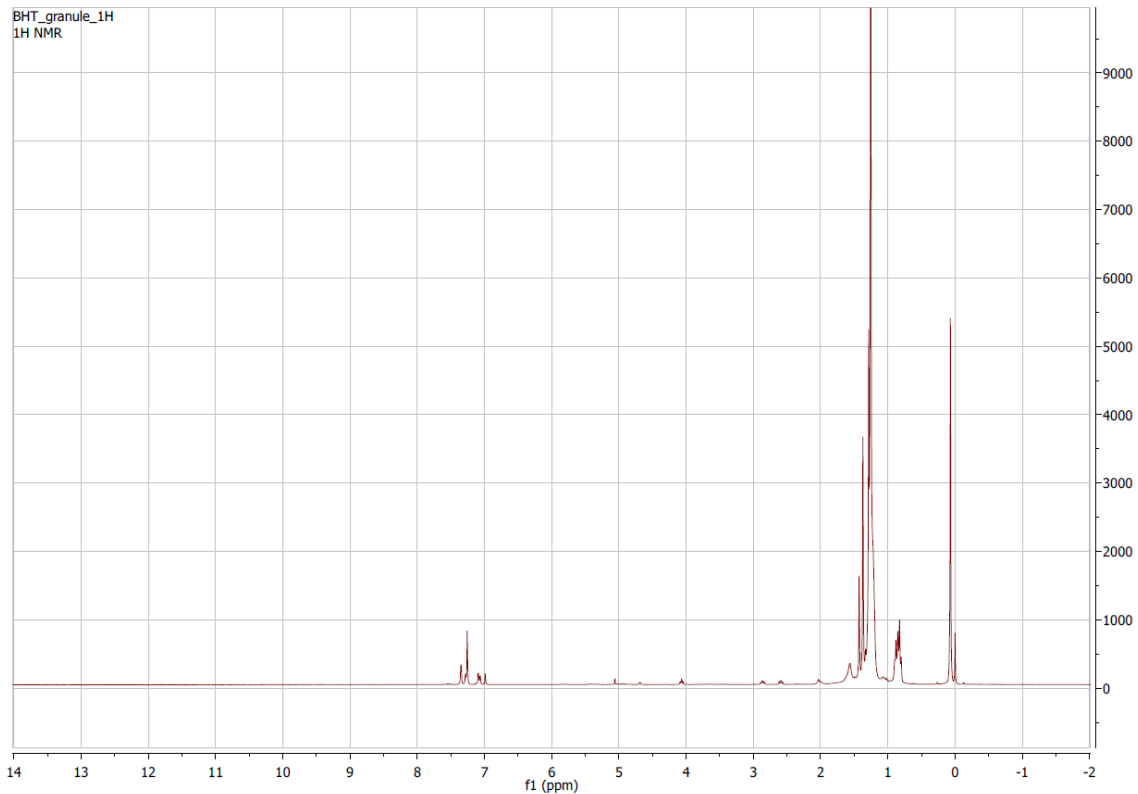
Slika 5-12: Speker analize NMR za vzorec 1.

Na sliki 5-12 je prikazan H protonski spekter za vzorec 1. Spekter daje zraven omenjenih signalov BHT tudi druge signale. Izrazit odziv pri 7,26 ppm je singlet, ki predstavlja topilo CDCl_3 v katerem je bil vzorec raztopljen. Signal pri 1,54 ppm predstavlja vodo, ki je bila vezana v vzorcu.



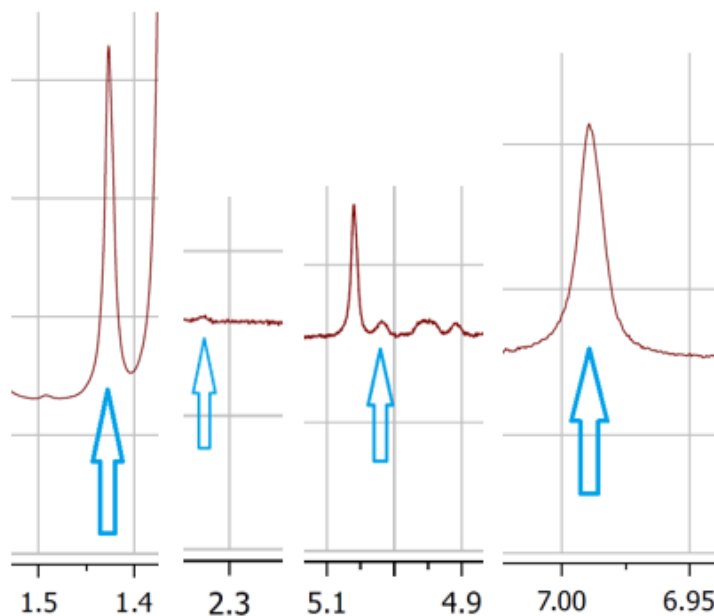
Slika 5-13: Izrezani signali za fenolni antioksidant BHT v vzorcu 1.

Na sliki 5-13 so približno prikazani signali NMR spektra fenolnega oksidanta BHT v vzorcu 1. Vsi signali se ujemajo z odzivi, ki jih daje fenolni antioksidant. S tem smo potrdili prisotnost BHT v vzorcu 1.



Slika 5-14: Speker analize NMR za vzorec 10.

Na sliki 5-14 je prikazan ^1H protonski spekter za vzorec 10. Odzivi na NMR spektru so podobni kot odzivi na NMR spektru vzorca 1. Zraven signalov, ki predstavljajo strukturo BHT se nahajajo tudi drugi signali. Izrazit odziv pri 7,26 ppm je singlet, ki predstavlja topilo CDCl_3 v katerem je bil vzorec raztopljen. Signal pri 1,54 ppm predstavlja vodo, ki je bila vezana v vzorcu.



Slika 5-15: Izrezani signali za fenolni antioksidant BHT v vzorcu 10.

Na sliki 5-15 so približno prikazani signali NMR spektra fenolnega oksidanta BHT v vzorcu 10. Vsi signali se ujemajo z odzivi, ki jih daje fenolni antioksidant. S tem smo potrdili prisotnost BHT v vzorcu 10. V primerjavi z odzivi NMR spektra vzorca 1, so odzivi pri vzorcu 10 nekoliko zamaknjeni. Odzivi se lahko pri nekaterih vzorcih zamaknejo zaradi prisotnosti kisikovih spojin v vzorcu.

Zraven fenolnega antioksidanta BHT je bilo zaznanih več odzivov, med njimi topilo CDCl_3 , voda in daljši ogljikovodiki. Odziv pri 1,56 ppm predstavlja vodo, odziva pri 1,26 ppm in 0,86 predstavljata daljši ogljikovodik. Daljše ogljikovodike uporabljajo pri predelavi kot aditiv za obdelavo.[70]

Z analizo NMR smo podkrepili izsledke analize HPLC, v katerih smo detektirali fenolni antioksidant BHT.

6 Zaključek

Glavni cilj magistrske naloge je bil ugotoviti vzroke za razbarvanje polietilenskih filmov in raziskati vpliv aditivov na barvno stabilnost polietilena. Magistrsko nalogo smo izvedli v sodelovanju s podjetjem Makoter d.o.o., in sicer z njihovimi vzorci polietilenskih filmov. Pri izbranih vzorcih smo spremljali morebitno razbarvanje. Pri izbranih vzorcih je v preteklosti že prišlo do prezgodnjega razbarvanja in pojava t.i. *pink efekta*. Dotične vzorce, ki smo jih izbrali, se po izdelavi niso razbarvali. Vzroke za razbarvanje smo poiskali v literaturi ter na podlagi podatkov iz sodelujočega podjetja.

V literaturi navajajo vpliv antioksidantov kot poglavitni razlog za prezgodnje razbarvanje. Poiskali smo primerno metodo za ekstrakcijo antioksidantov, prisotnih v polietilenskih filmih. Laboratorijsko delo smo pričeli s Soxhletovo ekstrakcijo polietilenskih filmov s polarnim topilom 2-propanol in nepolarnim topilom diklorometan. Kot primerno topilo za ekstrakcijo se je izkazal diklorometan, s katerim smo nadaljevali ekstrakcije ter pripravljali vzorce za analize. Visoko vrelišče 2-propanola, v primerjavi z diklorometanom, lahko razgradi antioksidante. S HPLC analizo smo v ekstraktu polietilenskega filma vzorca 1 zaznali fenolni antioksidant BHT. Prisotnost BHT smo potrdili s primerjavo z eksternim standardom BHT. V drugih vzorcih polietilenskih filmov nismo zaznali niti identificirali antioksidativnih ali drugih razgradnih komponent. Fenolni antioksidanti so hlapne spojine zato sklepamo, da so zaradi dolgega časa ekstrakcije in višjih temperatur tekom ekstrakcije izhlapeli.

V sklopu laboratorijskega dela smo izvedli TGA analizo ter posneli FTIR spektre vzorcem. Ugotovili smo, da v našem primeru, zaradi relativno nizke vsebnosti aditivov, metodi nista primerni za kvalitativno določanje aditivov. S krivuljo TGA analize smo zaznali le osnovni material polietilen. FTIR spektri dajejo jasne signale za polietilen, medtem ko so preostali vrhovi neizraziti, zato ni možno identificirati prisotnih aditivov.

Prisotnost fenolnega antioksidanta BHT smo s HPLC-UV analizo zaznali v vzorcu Soxhletove ekstrakcije polietilenskega filma z diklorometanom. Z NMR analizo smo prav tako potrdili prisotnost BHT, s čimer smo podkrepili izsledke HPLC analize. Izbrane vzorce smo testirali v UV komori, s katero smo določali vpliv UV žarkov na razbarvanje polietilenskih filmov. Ugotovili smo, da UV žarki ne povzročijo prezgodnjega razbarvanja.

Na barvno stabilnost polietilena vpliva prekomerna oksidacija fenolnih antioksidantov, migracije fenolov, okolje in interakcije med različnimi aditivi. Prezgodnje razbarvanje, ki je posledica prekomerne oksidacije fenolnih antioksidantov lahko omejimo s stabilizacijo le-teh. Vpliv okolja na razbarvanje lahko omejimo z vzpostavljanjem čistejšega okolja pri skladiščenju polietilenskih izdelkov. Interakcije med različnimi aditivi lahko privedejo do nastanka struktur, ki obarvajo polietilensko folijo. Na razbarvanje vpliva tudi čistost dodanih antioksidantov.

Za povečanje barvne stabilnosti polietilena je potreben razvoj fenolnih antioksidantov, ki so odporni na prekomerno oksidacijo. Alternativa fenolnim antioksidantom so antioksidanti na osnovi aminov, ki dajejo boljšo barvno stabilnost.

7 Literatura

- [1] Omnexus. Polyethylene (PE). <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyethylene-plastic> (dostop: 11.7.2022)
- [2] Vulic I., Vitarelli G., Zenner J. M. Structure-property relationships: phenolic antioxidants with high efficiency and low colour contribution. *Polymer Degradation and Stability* 78, 27-34, 2002.
- [3] Ampacet. Yellowing and Pinking of White PE/PP. <https://www.ampacet.com/faqs/yellowing-and-pinking-white-pe-pp/> (dostop: 10.7.2022)
- [4] Deffree S., Polyethylene synthesis is discovered by accident (again), March 27, 1933, 2019. <https://www.edn.com/polyethylene-synthesis-is-discovered-by-accident-again-march-27-1933/> (dostop: 19.1.2022).
- [5] Stork K., Winter O., Kniel L. Ethylene – A Keystone to the Petrochemical Industry (Chemical Industries). New York: M. Dekker, 1980.
- [6] Zhong X., Zhao X., Qian Y., Zou Y. Polyethylene plastic production process. *Insight – Material Science*, 1(1), 2018.
- [7] Chemical Book. Polyethylene. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5128662.htm (dostop: 18.7.2022)
- [8] Etienne Grau. Polymerization of ethylene : from free radical homopolymerization to hybrid radical / catalytic copolymerization. *Polymers*. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. English.
- [9] McKeen L. *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers*. Elsevier Inc., 2016.
- [10] Piedmontplastics. Where Is HDPE Plastic Used?. <https://www.piedmontplastics.com/blog/where-is-hdpe-plastic-used> (dostop: 8.7.2022)
- [11] Karlsson K., Smith G. D., Gedde U. W. Molecular structure, morphology, and antioxidant consumption in medium density polyethylene pipes in hot-water applications. *Polymer Engineering & Science*, 32 (10), 649-657, 1992.
- [12] Matmatch. LDPE vs. HDPE: Properties, Production and Applications. <https://matmatch.com/learn/material/ldpe-vs-hdpe> (dostop: 8.7.2022)
- [13] Britannica. Polyethylene. <https://www.britannica.com/science/polyethylene#ref1049315> (dostop: 8.7.2022)
- [14] Lustig S., Mack N. M., Schuetz J. M. Process for making puncture resistant, heat-shrinkable films containing very low density polyethylene. *Združene države Amerike*. US-4976898-A. 1990. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/US-4976898-A#section=Important-Dates> (dostop: 8.7.2022)
- [15] Aylward B., Kurek Jr. A. J., Todtenhagen K., Polyethylene CE 435 – Introduction to Polymers Term Project, 1999. (dostop: 19.1.2022).
- [16] Ronca S. Chapter 10 – Polyethylene. *Brydon's Plastics Materials*. Elsevier Ltd, 2017.
- [17] Indolean L. C. N-Alkylation of acridone by means of microwave irradiations without solvent. *Studia Universitatis Babeş-Bolyai. Chemia* 53 (1), 83-88. 2009.
- [18] Bokis C. P., Ramanathan S., Franjione J., Buchelli A., Call M. L., Brown A. L. Physical Properties, Reactor Modeling, and Polymerization Kinetics in the Low-Density

- Polyethylene Tubular Reactor Process¹. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41 (5), 1017-1030, 2002.
- [19] Kusolsongtawee T., Bumroongsri P. Optimization of Energy Consumption in Gas-Phase Polymerization Process for Linear Low Density Polyethylene Production. *Energy Procedia*, 138, 772-777, 2017.
- [20] Britannica. Ziegler-Natta catalyst. <https://britannica.com/science/Ziegler-Natta-catalyst> (dostop: 18.7.2022)
- [21] Arianpou F., Jahangiri M., Abedi S., Vafae F., Yousif Q. A., Salavati-Niasari M. In-situ polymerization of silica/polyethylene using bisupported Ziegler-Natta catalyst of nanosilica/BOM/TiCl₄/TEAL: Study of thermo-mechanical properties system. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 2022.
- [22] Pullukat T. J., Hoff R. E. Silica-Based Ziegler-Natta Catalysts: A Patent Review. *Science and Engineering*, 41 (3-4), 389-428, 1999.
- [23] Alkatheri M. Catalytic Olefin Polymerization: Modelling Of Heterogeneous Kinetics and Single-Particle Growth. *Master of Science in Chemical Engineering*, 2015.
- [24] Ahmadi e., Rahimi S., Mohamadnia Z., Armanmehr M. H. Preparation of Polyethylene using Phillips Chromium Catalyst based on Silica Aerogel in Slurry Phase. 8th International Chemical Engineering Congress & Exhibition (IChEC), 2014.
- [25] Liu K., Liu Z., Cheng R., He X., Liu B. Mechanistic study of vanadium-modified and sulfation-modified Phillips catalyst. *Molecular Catalysis*, 513, 2021.
- [26] Metallocene Catalysis Polymerization. [Pslc.ws/macrog/mcene.htm](https://pslc.ws/macrog/mcene.htm) (dostop: 19.7.2022)
- [27] Kaminsky W. Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1413-1418, 1998.
- [28] Antonov A. A., Bryliakov K.P. Post-metallocene catalysts for the synthesis of ultrahigh molecular weight polyethylene: Recent advances. *European Polymer Journal*, 142, 2021.
- [29] Pritchard G., *Plastics Additives: An A-Z reference*. London: Chapman & Hall, 1998.
- [30] Amcor. Benefits of Polymer Processing Aids Amcor. <https://amcorplastics.com/blog/benefits-polymer-processing-aids-amcor/> (dostop: 9.7.2022)
- [31] Arkema HPP. Kynar Polymer Processing and Recycling Aids for Polyolefins and other Polymers <https://hpp.arkema.com/en/markets-and-applications/chemical-industry-and-general-industry/fluoropolymer-processing-aids/> (dostop: 19.7.2022)
- [32] Maier C., Calafut T. *Polypropylene The Definitive User's Guide and Databook*. William Andrew Inc. 1998.
- [33] Zweifel H., Amos St. E. *Plastics additives handbook*. Cincinnati, OH: Hanser Gardner Publications, 2001.
- [34] Drobny J. G., *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Elsevier Science, 2014.
- [35] Alibaba. Food Additives. https://www.alibaba.com/product-detail/CAS-128-37-0-C15H24O-low_1600149239447.html (dostop: 19.7.2022)
- [36] Gugumus F., Gächter R., Müller H. *Plastics additive handbook*. München: Hanser Publishers, 1987.
- [37] Green Chemicals. UV Absorbers. <https://greenchemicals.eu/product-category/uv-absorbers/> (dostop: 19.7.2022)

- [38] Additivesforpolymer. What is Polymer Light Stabilizers (HALS) And How Does It work? <https://www.additivesforpolymer.com/light-stabilizers-definition-mechanism/> (dostop: 9.7.2022)
- [39] Casiraghi A., Selmin F., Minghetti P., Cilurzo F., Montanari L. Nonionic Surfactants: Polyethylene Glycol (PEG) Ethers and Fatty Acid Esters as Penetration Enhancers. Berlin: Springer-Verlag, 2015.
- [40] Nagy T., White J. L. The effect of colorants on the properties of rotomolded polyethylene parts. *Polymer Engineering & Science*, 36 (7), 1010-1018, 1996.
- [41] Spalding M. A., Chatterjee A. M. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*. Scrivener Publishing LLC, 2018.
- [42] Dai A Industry. Benefits of Polymer Processing Aids Masterbatch in Polyethylene Film Extrusion. <https://daiaplastic.com/en/benefits-of-polymer-processing-aids-masterbatch-in-polyethylene-film-extrusion/> (dostop:19.7.2022)
- [43] Keck-Antoine K., Lievens E., Bayer J., Mara J., Jung D., Jung S. Additives to Design and Improve the Performance of Multilayer Flexible Packaging, *Plastics Design Library*, 53-76, 2016.
- [44] Höfer R. *Processing and Performance Additives for Plastics*. Düsseldorf: Elsevier B.V., 2012.
- [45] Hausmann K. Permanent antistatic agent offers long term performance for films and containers. *Plastics, Additives and Compounding*, 9 (3), 40-42, 2007.
- [46] USI Corporation. Freva – Green Fireproof Material & Fire Retardants. <https://www.usife.com/en-us/dirProduct/frmProduct8> (dostop: 19.7.2022)
- [47] NOVA Chemicals. Gas Fading Discoloration of Polyethylene Resins. https://na-prod-aventri-files.s3.amazonaws.com/html_file_uploads/82d33bb22fb169cd2b49ab31cf45b52b_WaldiePresentation.pdf?response-content-disposition=inline%3Bfilename%3D%22Waldie%20Presentation.pdf%22&response-content-type=application%2Fpdf&AWSAccessKeyId=AKIA3OQUANZMGCIZWZ6F&Expires=1658225140&Signature=0eFnSE0LwxcqPz47E0W1sZBSWe0%3D (dostop: 19.7.2022)
- [48] Stabilization technologies. Transformation of Hindered Phenolic Antioxidants. <http://stabilization-technologies.com/wp-content/uploads/2019/06/Transformation-of-Hindered-Phenolic-Antioxidants.pdf> (dostop: 15.7.2022)
- [49] Lundbäck M., Hedenqvist M. S., Mattozzi A., Gedde U. W. Migration of phenolic antioxidants from linear and branched polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 91, 1571-1580, 2005.
- [50] King Plastic Corporation. Is there an easy way to reverse sheet "pinking/yellowing" or discoloration?. <https://www.kingplastic.com/qa/easy-way-reverse-sheet-pinkingyellowing-discoloration/> (dostop: 6.7.2022)
- [51] Allen N. S., Liauw C. M., Reyes A., Edge M., Johnson B., Keck-Antoine K. Color Inhibition of Phenolic Antioxidants in Ziegler-Natta Polyethylene. I. In-Situ Polymer Studies. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 2009.
- [52] Uvitron International, IntelliRay. <https://www.uvitron.com/products/uv-flood-systems/intelliray/> (dostop: 20.6.2022).

- [53] López-Bascón M. A., Luque de Castro M. D. Liquid-phase Extraction. Córdoba: University of Córdoba, Department of Analytical Chemistry, 2020.
- [54] Luque de Castro M. D., Priego-Capote F. Soxhlet extraction: Past and present panacea. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2383-2389, 2010.
- [55] Leybold. Soxhlet extraction from leaves. <https://www.leybold-shop.com/vc2-4-2-1.html> (dostop: 12.7.2022)
- [56] Donau Lab Ljubljana. <https://www.donaulab.si/en/products/evaporators/laboratory-rotary-evaporators/rotavapor-r-100?lang=sl> (dostop: 21.6.2022)
- [57] Lozano-Sanchez J., Borrás-Linares I., Sass-Kiss A., Segura-Carretero A. *Modern Techniques for Food Authentication (Second Edition)*. Elsevier Inc., 2018.
- [58] Ghanjaoui M. E., Mandil A., Ait Sidi Mou A., Slimani R. High performance liquid chromatography quality control. *International Journal of Advanced Chemistry*, 8 (1), 160-169, 2020.
- [59] Mencil J. D., Prime R. B., *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. New Jersey: Wiley, 2009.
- [60] Environmental experts. Model TGA/DSC 2 – Thermogravimetric Analyzer <https://www.environmental-expert.com/products/model-tga-dsc-2-thermogravimetric-analyzer-377459> (dostop: 18.7.2022)
- [61] Mohamed M. A., Jaafar J., Ismail A. F., Othman M. H. D., Rahman M. A., *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. Johor: Universiti Tekniku Malaysia, 2017.
- [62] Lohr L., Marquez B., Martin G. Chapter 10 Nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 47, 259-317, 2006.
- [63] University of Wollongong School of Chemistry. <https://documents.uow.edu.au/content/groups/public/@web/@sci/@chem/documents/doc/uow093125.pdf> (dostop: 30.6.2022)
- [64] Haney M.A., Dark W.A. A Reversed-Phase High Pressure Liquid Chromatographic Method for Analysis of Additives in Polyolefins. *Journal of Chromatographic Science*, 18 (12), 655-659, 1980.
- [65] Liao W., Chen A., Yang Y. Determination of hindered phenolic antioxidants in plastic packaging injections by magnetic solid phase extraction followed by high performance liquid chromatography. *The Royal Society of Chemistry*, 1-8, 2014.
- [66] Hwang H.-S., Winkler-Moser J. K. Food Additives Reducing Volatility of Antioxidants-at Frying Temperatures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 91 (10), 1745-1761, 2014.
- [67] Su X., Zhao Y., Zhang R., Bi J. Investigation on degradation of polyethylene to oils in supercritical water. *Fuel Processing Technology*, 85, 1249-1258, 2004.
- [68] Silva D. J., Wiebeck H. ATR-FTIR Spectroscopy Combined with Chemometric Methods for the Classification of Polyethylene Residues Containing Different Contaminants. *Journal of Polymers and the Environment*, 2022.
- [69] PubChem. Butylated hydroxytoluene (Compound) Butylated hydroxytoluene | C15H24O - PubChem (nih.gov) (dostop: 18.7.2022)
- [70] Sigma Aldrich. NMR Chemical Shifts of Impurities Charts <https://www.sigmaaldrich.com/SI/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/nuclear-magnetic-resonance/1h-nmr-and-13c-nmr-chemical-shifts-of-impurities-chart> (dostop: 19.7.2022)

8 Življenjepis

Mitja Čuš

Državljanstvo: slovensko ☎ (+386) 41864242 Datum rojstva: 19/7/1996 Spol: Moški

✉ E-naslov: cusmitja@gmail.com

📍 Naslov: Žamenci 10, 2252 Dornava (Slovenija)

DELOVNE IZKUŠNJE

Delo v razvojnem laboratoriju

Silkem d.o.o. [1/3/2019 – 1/10/2019]

Kraj: Kidričevo

Država: Slovenija

Praktično usposabljanje in izvajanje diplomskega dela v sodelovanju s podjetjem

Opravljanje meritev na terenu

Haberkorn d.o.o. [1/1/2018 – 1/10/2019]

Kraj: Maribor

Država: Slovenija

Opravljanje meritev emulzij na terenu. Študentsko delo ob študiju.

Študentsko delo v laboratoriju za separacijske procese in produktno tehniko

Univerza v Mariboru, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo [1/6/2017 – 1/10/2017]

Kraj: Maribor

Država: Slovenija

Delo v laboratoriju, merjenje tališča v superkritičnih tekočinah.

Prodekan za študentska vprašanja

Univerza v Mariboru [11/3/2020 – 26/2/2022]

Kraj: Maribor

Država: Slovenija

Opravljanje funkcije prodekana za študentska vprašanja. Organiziranje in vodenje Študentskega sveta FKKT, sklicevanje in vodenje sej, prijavljanje in vodenje prodejektov.

IZOBRAŽEVANJE IN USPOSABLJANJE

Osnovna šola dr. Franja Žgeča Dornava

[2003 – 2011]

Naslov: (Slovenija)

Gimnazija Ptuj

[2011 – 2015]

Naslov: (Slovenija)

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Univerza v Mariboru

[2015 – 2019]

Naslov: (Slovenija)

JEZIKOVNO ZNANJE

Materni jezik/-i: **slovenščina**

Drugi jeziki:

angleščina

SLUŠNO RAZUMEVANJE C1

BRALNO RAZUMEVANJE C1 PISANJE B2

GOVORNO SPOROČANJE C1

GOVORNO SPORAZUMEVANJE C1

nemščina

SLUŠNO RAZUMEVANJE B2

BRALNO RAZUMEVANJE B2 PISANJE B2

GOVORNO SPOROČANJE B2

GOVORNO SPORAZUMEVANJE B1



Univerza v Mariboru

Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo
(ime članice UM)

IZJAVA O AVTORSTVU ZAKLJUČNEGA DELA

Ime in priimek študenta/-ke: Mitja Čuš

Študijski program: KEMIJSKO INŽENIRSTVO

Naslov zaključnega dela: Vpliv aditivov na barvno stabilnost polietilena

Mentor/-ica: Peter Krajnc

Somentor/-ica: _____

Podpisani/-a študent/-ka Mitja Čuš

- izjavljam, da je zaključno delo rezultat mojega samostojnega dela, ki sem ga izdelal/-a ob pomoči mentorja/-ice oz. somentorja/-ice;
- izjavljam, da sem pridobil/-a vsa potrebna soglasja za uporabo podatkov in avtorskih del v zaključnem delu in jih v zaključnem delu jasno in ustrezno označil/-a;
- na Univerzo v Mariboru neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve avtorskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi zaključno delo javnosti na svetovnem spletu preko DKUM; sem seznanjen/-a, da bodo dela, deponirana/objavljena v DKUM, dostopna široki javnosti pod pogoji licence Creative Commons BY-NC-ND, kar vključuje tudi avtomatizirano indeksiranje preko spleta in obdelavo besedil za potrebe tekstovnega in podatkovnega rudarjenja in ekstrakcije znanja iz vsebin; uporabnikom se dovoli reproduciranje brez predelave avtorskega dela, distribuiranje, dajanje v najem in priobčitev javnosti samega izvirnega avtorskega dela, in sicer pod pogojem, da navedejo avtorja in da ne gre za komercialno uporabo;
- dovoljujem objavo svojih osebnih podatkov, ki so navedeni v zaključnem delu in tej izjavi, skupaj z objavo zaključnega dela.

Uveljavljam permisivnejšo obliko licence Creative Commons: _____
(navedite obliko)

Kraj in datum:
Maribor, 31.08.2022

Podpis študenta/-ke:

