Ispitivanje oksidacijske postojanosti polimernih materijala na osnovi polipropilena

Ćaleta, Sanja

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:129402

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

ISPITIVANJE OKSIDACIJSKE POSTOJANOSTI POLIMERNIH MATERIJALA NA OSNOVI POLIPROPILENA

ZAVRŠNI RAD

Sanja Ćaleta

Matični broj: 859

Split, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

KEMIJSKO INŽENJERSTVO

ISPITIVANJE OKSIDACIJSKE POSTOJANOSTI POLIMERNIH MATERIJALA NA OSNOVI POLIPROPILENA

ZAVRŠNI RAD

Sanja Ćaleta

Matični broj: 859

Split, srpanj 2016.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ORIENTATION CHEMICAL ENGINEERING

INVESTIGATION OF OXIDATION STABILITY OF POLYPROPYLENE BASED POLYMER MATERIALS

BACHELOR THESIS

Sanja Ćaleta

Parent number: 859

Split, July 2016.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Tema rada je prihvaćena na 4. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta
Mentor: izv. prof. dr. sc. Matko Erceg
Pomoć pri izradi: izv. prof. dr. sc. Matko Erceg

ISPITIVANJE OKSIDACIJSKE POSTOJANOSTI POLIMERNIH MATERIJALA NA OSNOVI POLIPROPILENA

Sanja Ćaleta, Br. indeksa 859

Svrha ovoga rada je provesti ispitivanje diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, odrediti indukcijsko vrijeme i indukcijsku temperaturu oksidacije materijalima na osnovi polipropilena kako bi se definirale njihove toplinske značajke, ukazalo na njihov sastav i utvrdila njihova relativna oksidacijska postojanost.

Naime, polipropilenski materijali se često koriste za izradu višeslojne ambalaže. Tijekom proizvodnje višeslojne ambalaže na podlogu (aluminijska folija, karton, papir, tekstil) nanose se dva ili više sloja polipropilena procesom ekstruzijskog oslojavanja. Previsoka temperatura i predugo vrijeme zadržavanja polipropilenskih materijala u ekstruderu može rezultirati oksidacijskom razgradnjom tih materijala. Uslijed oksidacijske razgradnje na polipropilenskim filmovima stvaraju se nakupine u obliku gela koje uzrokuju pucanje polipropilenskog filma, a time i nekvalitetnu (neuporabljivu) višeslojnu ambalažu.

Na temelju dobivenih rezultata određena je relativna oksidacijska otpornost šest polimernih materijala na osnovi polipropilena, odnosno zaključeno koji materijali pokazuju veću, a koji manju oksidacijsku postojanost te time i sklonost stvaranju gela prilikom prerade ekstrudiranjem.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, višeslojna ambalaža, gel, antioksidans, indukcijsko vrijeme oksidacije, indukcijska temperatura oksidacije

Rad sadrži: 50 stranica, 39 slika, 12 tablica, 10 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović - član
3. Izv. prof. dr. sc. Matko Erceg - član

Datum obrane: 18.7.2016.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Proffesional Study of Chemical Technology; Orientation of Chemical Engineering

Scientific area: Chemical Engineering
Scientific field: Chemical Engineering in Materials Development
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 4.
Mentor: Matko Erceg - associate prof., Ph.D.
Technical assistance: Matko Erceg - associate prof., Ph.D.

INVESTIGATION OF OXIDATION STABILITY OF POLYPROPYLENE BASED POLYMER MATERIALS

Sanja Ćaleta, Index number 859

The purpose of this work is to perform differential scanning calorimetry analysis, to determine the oxidation induction time and oxidation induction temperature of materials based on polypropylene in order to define their thermal characteristic, indicate their composition and to establish their relative oxidative stability.

The polypropylene materials are often used to produce multilayer packaging. During the production of multi-layer packaging two or more layers of polypropylene are applied by extrusion coating process to the substrate (aluminum foil, cardboard, paper, textiles). Too high extrusion temperature and long residence time of the polypropylene material in the extruder can result in oxidative degradation of these materials. As a result of oxidative degradation of polypropylene films the so called "gels" are produced which cause cracking of polypropylene film and thus unusable multilayer packaging.

On the basis of the obtained results the relative oxidation stability of six polymer materials based on polypropylene is determined and concluded which materials showes greater and which lower oxidation stability and thus the tendency to form gel during the extrusion process.

Keywords: differencial scanning calorimetry, multilayer packaging, gel, antioxidants, oxidation induction time, oxidation induction temperature

Thesis contains: 50 pages, 39 figures, 12 tables, 10 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandečić –full prof., Ph.D. — chair person
2. Ladislav Vrsalović – associate prof., Ph.D. — member
3. Matko Erceg - associate prof., Ph.D. — member

Defence date: 18.7.2016.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis are deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen na Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom izv. prof. dr. sc. Matka Ercega u vremenu od veljače do srpnja 2016. godine.

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Matku Ercegu na predloženoj temi, stručnoj pomoći i savjetima tijekom izrade završnog rada.
Zahvaljujem se i svima na Zavodu za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade eksperimentalnog rada bili od velike pomoći.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti ispitivanje materijala diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom u skladu s normom HRN EN ISO 11357-3:2009.

2. Odrediti oksidacijsko indukcijsko vrijeme materijalima u skladu s normom HRN EN ISO 11357-6:2013.

3. Odrediti oksidacijsko indukcijsku temperaturu materijalima u skladu s normom HRN EN ISO 11357-6:2013.

4. Na osnovu dobivenih rezultata zaključiti o relativnoj postojanosti ispitivanih materijala prema oksidacijskoj razgradnji.

SAŽETAK

Svrha ovoga rada je provesti ispitivanje diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, odrediti indukcijsko vrijeme i indukcijsku temperaturu oksidacije materijalima na osnovi polipropilena kako bi se definirale njihove toplinske značajke, ukazalo na njihov sastav i utvrdila njihova relativna oksidacijska postojanost.

Naime, polipropilenski materijali se često koriste za izradu višeslojne ambalaže. Tijekom proizvodnje višeslojne ambalaže na podlogu (aluminijska folija, karton, papir, tekstil) nanose se dva ili više sloja polipropilena procesom ekstruzijskog oslojavanja. Previsoka temperatura i predugo vrijeme zadržavanja polipropilenskih materijala u ekstruderu može rezultirati oksidacijskom razgradnjom tih materijala. Uslijed oksidacijske razgradnje na polipropilenskim filmovima stvaraju se nakupine u obliku gela koje uzrokuju pucanje polipropilenskog filma, a time i nekvalitetnu (neuporabljivu) višeslojnu ambalažu.

Na temelju dobivenih rezultata određena je relativna oksidacijska otpornost šest polimernih materijala na osnovi polipropilena, odnosno zaključeno koji materijali pokazuju veću, a koji manju oksidacijsku postojanost te time i sklonost stvaranju gela prilikom prerade ekstrudiranjem.

Ključne riječi: diferencijalna pretražna kalorimetrija, višeslojna ambalaža, gel, antioksidans, indukcijsko vrijeme oksidacije, indukcijska temperatura oksidacije

SUMMARY

The purpose of this work is to perform differential scanning calorimetry analysis, to determine the oxidation induction time and oxidation induction temperature of materials based on polypropylene in order to define their thermal characteristic, indicate their composition and to establish their relative oxidative stability.

The polypropylene materials are often used to produce multilayer packaging. During the production of multi-layer packaging two or three layers of polypropylene are applied by extrusion coating process to the substrate (aluminum foil, cardboard, paper, textiles). Too high extrusion temperature and long residence time of the polypropylene material in the extruder can result in oxidative degradation of these materials. As a result of oxidative degradation of polypropylene films the so called "*gels*" are produced which cause cracking of polypropylene film and thus unusable multilayer packaging.

On the basis of the obtained results the relative oxidation resistance of six polymer materials based on polypropylene is determined and concluded which materials showes greater and which lower oxidation stability and thus the tendency to form gel during the extrusion process.

Keywords: differencial scanning calorimetry, multilayer packaging, gel, antioxidants, oxidation induction time, oxidation induction temperature

SADRŽAJ

UVOD

1. OPĆI DIO 2

1.1. AMBALAŽA 2

1.1.1. Općenito o ambalaži 2

1.1.2. Ambalažni materijal 4

1.2. POLIMERNA AMBALAŽA 7

1.2.1. Podjela i vrsta polimera 8

1.3. POLIPROPILEN 9

1.4. VIŠESLOJNA SAVITLJIVA AMBALAŽA (LAMINATI) 11

1.4.1. Postupci proizvodnje laminata 12

1.5. EKSTRUDIRANJE 13

1.5.1. Ekstruzijsko oslojavanje 15

1.5.2. Koekstrudiranje 17

1.6. OKSIDACIJSKA RAZGRADNJA POLIMERA 17

1.6.1. Mehanizam i kinetika 17

1.7. METODE ODREĐIVANJA OKSIDACIJSKE POSTOJANOSTI POLIMERA 22

1.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) 22

1.7.2. Određivanje tališta i kristališta te topline taljenja i kristalizacije diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom 24

1.7.3. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije prema HRN EN ISO 11357-6:2013 27

1.7.4. Određivanje indukcijske temperature oksidacije prema HRN EN ISO 11357-6:2013 27

2. EKSPERIMENTALNI DIO 29

2.1. MATERIJALI 29
2.2. METODA RADA I APARATURA 31
2.2.1. DSC analiza 31
2.2.2. Postupak određivanja indukcijskog vremena oksidacije (izotermne OIT) 32
2.2.3. Postupak određivanja indukcijske temperature oksidacije (dinamičke OIT) 33
3. REZULTATI 34
3.1. Diferencijalna pretražna kalorimerija 34
3.2. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije prema
HRN EN ISO 11357-6:2013 38
3.3. Određivanje indukcijske temperature oksidacije prema
HRN EN ISO 11357-6:2013 41
4. RASPRAVA 46
5. ZAKLJUČAK 49
6. LITERATURA 50

UVOD

Polipropilen (PP) je plastomer linearnih makromolekula s ponavljanim jedinicama $-CH(CH_3)-CH_2-$. Jedan je od najlakših polimernih materijala (gustoća 0,90-0,91 gcm^{-3}), a visoko talište (160-170 °C) omogućuje njegovu uporabu u relativno širokom temperaturnom području. Po svojstvima je sličan polietilenu, ali ima višu tvrdoću i rasteznu čvrstoću, elastičniji je, prozirniji i sjajniji uz podjednaku propusnost za plinove i pare. Postojan je prema djelovanju vode, organskih otapala, maziva i anorganskih kemikalija. Međutim, nepostojan je prema jakim oksidansima, pa je podložan oksidacijskoj razgradnji, osobito pri povišenim temperaturama kojima je izložen tijekom prerade. Ta slaba oksidacijska postojanost potječe od reaktivnog vodikovog atoma na tercijarnom ugljikovom atomu ponavljanih jedinica. Dodavanjem malih količina antioksidansa, kao što su supstituirani fenoli i amini, taj se nedostatak gotovo potpuno uklanja.

Polipropilenski materijali koji se koriste za izradu višeslojne ambalaže su predmet istraživanja ovoga rada. U procesu proizvodnje višeslojne ambalaže na podlogu od aluminija, kartona, papira ili tekstila nanose se dva ili više slojeva polipropilena procesom ekstruzijskog oslojavanja. Jedan od najčešćih problema pri ovoj proizvodnji je pucanje polipropilenskog filma. Pucanje polipropilenskog filma je posljedica stvaranja tzv. gela, tj. vidljivih nakupina polipropilena na filmovima. Uzroci stvaranja gela su brojni, a jedan od njih je previsoka temperatura i predugo vrijeme zadržavanja materijala u ekstruderu tijekom prerade, usred čega dolazi do oksidacijske razgradnje polipropilena i posljedično stvaranje gela.

Da bi se utvrdilo jesu li ispitivani materijali podložni oksidacijskoj razgradnji u uvjetima prerade, odnosno da bi se utvrdila njihova relativna oksidacijska stabilnost, provedeno je određivanje njihovog indukcijskog vremena oksidacije i indukcijske temperature oksidacije u skladu s normom HRN EN ISO 11357-6:2013.

1. OPĆI DIO

1.1. AMBALAŽA

1.1.1. Općenito o ambalaži

Ambalaža je svaki proizvod, bez obzira na prirodu materijala od kojeg je izrađen, koji se koristi za držanje, zaštitu, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina do gotovih proizvoda, od proizvođača do potrošača. Ambalaža predstavlja i nepovratne predmete namijenjene za izradu ambalaže koja će se koristiti za spomenute namjene kao i pomoćna sredstva za pakiranje, koja služe za omatanje ili povezivanje robe, pakiranje, nepropusno zatvaranje, pripremu za otpremu i označavanje robe.

Ambalaža se može podijeliti na puno različitih kriterija. Prema trajnosti dijeli se na:

- jednokratna
- povratna

Prema osnovnoj namjeni u prometu dijeli se na:

- prodajna (primarna)
- skupna (sekundarna)
- transportna (tercijarna).

Prema ambalažnom materijalu dijeli se na:

- papirna i kartonska
- drvena
- tekstilna
- metalna
- staklena
- ambalaža od polimernih materijala
- ambalaža od višeslojnih materijala

Jednokratna ambalaža je ambalaža izrađena samo za jednu uporabu.

Povratna ambalaža (višekratna) je ona ambalaža koja se, nakon što se isprazni, ponovno uporabljuje u istu svrhu i čiju višekratnu uporabu osigurava proizvođač sustavom pologa (kaucije) ili na neki drugi način.

Višeslojna (kompozitna) ambalaža je ambalaža izrađena/načinjena iz različitih materijala koji se ne mogu odvojiti ručno.

Prodajna ili primarna ambalaža je ambalaža u kojoj se proizvod prodaje ili daje konačnom potrošaču na prodajnom mjestu.

Skupna ili sekundarna ambalaža je ambalaža koja sadrži više proizvoda u prodajnoj ili primarnoj ambalaži tako da je proizvod pristupačan potrošaču u skupini i pojedinačno ili koja služi samo u svrhu punjenja polica na prodajnom mjestu, a može se izdvojiti od proizvoda bez da utječe na njegova svojstva.

Transportna ili tercijarna ambalaža je zaštitna ambalaža koja omogućava prijevoz, pretovar i rukovanje određenom količinom proizvoda pakiranog samo u prodajnoj ili u prodajnoj i skupnoj ambalaži. U ovu vrstu ambalaže ne spadaju spremnici (kontejneri) za cestovni, željeznički, brodski i zračni prijevoz robe.

Ambalaža su također predmeti prema sljedećim kriterijima:

- predmeti koji udovoljavaju navedenoj definiciji ambalaže ne dovodeći u pitanje ostale funkcije koje ambalaža može također obavljati, osim ako su predmeti sastavni dio proizvoda ili je nužno da sadrže, podržavaju ili čuvaju taj proizvod za vrijeme njegova trajanja i osim ako je namjena svih predmeta da se s proizvodom zajedno koriste, troše ili zbrinjavaju
- predmeti dizajnirani, odnosno zamišljeni i namijenjeni za punjenje na mjestu prodaje i predmeti za jednokratnu uporabu koji se prodaju, pune ili koji su dizajnirani/zamišljeni i namijenjeni za punjenje na mjestu prodaje, smatraju se ambalažom pod uvjetom da ispunjavaju funkciju ambalaže
- predmeti koji su sastavni dijelovi ambalaže i predmeti koji su kao pomoćni dijelovi uklopljeni u ambalažu smatraju se dijelom ambalaže u koju su uklopljeni. Pomoćni dijelovi koji su izravno obješeni ili pričvršćeni na proizvod i koji su u funkciji ambalaže smatraju se ambalažom, osim ako nisu sastavni dio toga proizvoda i namijenjeni da se s proizvodom zajedno koriste, troše ili odbacuju.[1]

1.1.2. Ambalažni materijal

Ambalažni materijal je osnovni element dizajniranja ambalaže (za realizaciju zaštitnih funkcija: postojanost i nepropustljivost ambalažnog materijala). On mora biti postojan mehanički, kemijski, biološki, toplinski i optički. [2]

Mehanička postojanost – otpor ambalažnog materijala prema deformacijama ili oštećenjima pod utjecajem vanjskih mehaničkih sila. Najvažnija mehanička svojstva ambalažnog materijala su: čvrstoća (rastezna ili vlačna, savojna), tvrdoća i otpor na habanje (trošenje). Kemijska postojanost je važna zbog mehaničke postojanosti i izgleda ambalaže. Vanjska površina ambalaže je u kontaktu sa zrakom i ona mora biti postojana prema komponentama zraka, dok je unutrašnja površina u izravnom dodiru s robom i kemijska postojanost je prilagođena robi. Kriteriji za izbor ambalažnog materijala za pakovanje namirnica su netoksičnost, neutralnost okusa i mirisa, biološka postojanost ambalažnog materijala, tj. postojanost prema djelovanju mikroorganizama i štetočina te nepropustljivost ambalažnog materijala.

Nepropustljivost ambalažnog materijala može biti:

a) mehanička:

- gubitak robe ili njezinih sastojaka

- prodiranje komponenata zraka u ambalažu

b) optička (realizacija zaštitne i prodajne funkcije):

- na svjetlu nepostojane robe - neprozirni ambalažni materijal

- problem prezentacije robe kupcu.

Vodljivost ambalažnog materijala može biti:

a) toplinska vodljivost

aa) materijali koji dobro vode toplinu:

- za robe koje treba toplinski obraditi prije otvaranja ambalaže

- za robe koje se steriliziraju

ab) materijali koji loše vode toplinu:

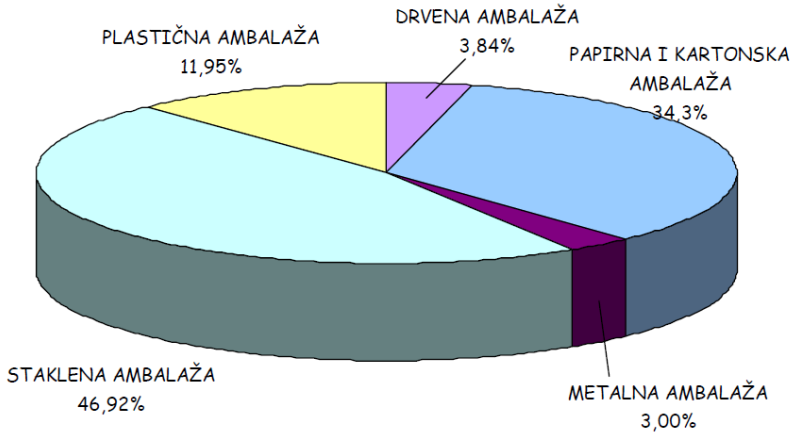
- za robe kod kojih izmjena topline s okolinom oštećuje robu

b) električna vodljivost

- realizacija prodajnih funkcija ambalaže

- materijali koji ne vode struju - statički elektricitet – skupljanje prašine.

Pod tehnološkim svojstvima ambalažnog materijala podrazumijeva se izbor postupka proizvodnje ambalaže, konstantnost dimenzija ambalaže, brzina proizvodnje, izbor oblika ambalaže, izbor postupka grafičkog oblikovanja i kvalitete obrade, te troškovi prostornog i grafičkog oblikovanja. [2]



Slika 1.Udio pojedine vrste ambalaže u Hrvatskoj prema masi [2]

Drvo je najstariji ambalažni materijal. Upotrebljava se za izradu transportne ambalaže raznih oblika i veličina (u obliku letvi za poboljšanje mehaničkih svojstava transportne ambalaže, u obliku gredica i greda za učvršćivanje teških i glomaznih investicijskih roba u transportu) i za izradu kalema raznih dimenzija. Zamjenjuje se suvremenijim materijalima kao što su karton, ljepenka, metali ili polimerni materijali.

Papir, karton i ljepenka – ambalaža dobrih svojstva i niske cijena. Papir i karton su dvodimenzijske tvorevine nastale križanjem, preplitanjem i međusobnim povezivanjem vlakanaca uglavnom biljnog porijekla. Razlikuju se po debljini i gramaturi. Ljepenka je

višeslojni karton, ne može se savijati, svi su slojevi iste kvalitete. Proizvodi se od mokrih listova papira koji se slažu jedan preko drugog, prešaju i suše. Ima dobra mehanička svojstva. Valovita ljepenka ima više slojeva papira međusobno slijepljenih, od kojih su neki ravni, a neki valoviti.

Prednosti **metala** su nepropusnost za tekućine, plinove i svjetlost, velika mehanička čvrstoća (ambalaža za komprimirane i ukapljene plinove i ambalaža velikih dimenzija) i dobra toplinska provodnost (ambalaža za proizvode koji se toplinski steriliziraju), a nedostatci korozivnost u prisustvu kisika i lužina i toksičnost. Metali koji se koriste za ambalažu su željezo (čelik), aluminij, kositar, cink, olovo (samo za radioaktivne robe). U proizvodnji višeslojne ambalaže aluminij je metal na koji se nanose slojevi polimera (polipropilena, polietilena) pa se u nastavku navode osnovna svojstva aluminija.

Aluminij

Aluminij (*Al*) je metal srebrnasto-bijele boje sa slabim plavkastim odsjajem, niske gustoće (2,7 gcm^{-3}). Neznatno omekšava zagrijavanjem, na niskim temperaturama ne postaje krhak pa je stoga pogodan za pakiranje namirnica koje se toplinski steriliziraju ili zamrzavaju. *Al* i njegove legure ne propuštaju vodu, masnoće, vodenu paru i druge plinove, pa služi za pakiranje higroskopnih, aromatičnih i drugih proizvoda koji ne smiju stupati u interakcije s okolinom. Aluminij je amfoteran, lako se spaja s kisikom stvarajući na površini zaštitni sloj Al_2O_3 ili hidratiziranog $Al_2O_3 * H_2O$. Debljina sloja ovisi o uvjetima oksidacije, sloj oksida ne otapa se u vodi, otporan je prema svim otopinama u području pH 4,5-8,5 . Topljivost *Al* u kiselinama ovisi o njegovoj čistoći, vrsti kiseline i njezinoj koncentraciji. *Al* i njegove legure pogodni su za obradu plastičnim deformacijama (prešanje, valjanje, izvlačenje). Aluminijski dijelovi ambalaže spajaju se savijanjem, zavarivanjem ili lemljenjem. Tanje *Al* trake služe za proizvodnju čaša, staklenki, poklopaca za staklene boce, dok deblje *Al* trake za razne posude za pakiranje. Mehanička svojstva aluminija ovise o čistoći, odnosno sastavu *Al* legura. Aluminij je mek, žilav, niske savojne čvrstoće, niskog stupnja elastičnosti, te nije toksičan metal. Jedan od načina zaštite aluminija je lakiranje. Stvaranjem umjetnog zaštitnog sloja Al_2O_3 zaštićuje se aluminij, a taj postupak se naziva eloksiranje. U postupku eloksiranja *Al* je anoda, *Pb* katoda, a elektrolit otopina sulfatne, oksalne ili kromne kiseline. [2]

1.2. POLIMERNA AMBALAŽA

Polimerni materijali su potpuno novi materijali koji nalaze primjenu u gotovo svim područjima ljudskog djelovanja. Danas se u velikim količinama koriste za izradu ambalaže. Općenita fizička svojstva polimernih materijala su niska gustoća, netopljivost, optička prozirnost, toplinska nepostojanost. Proces oksidacije ubrzava se djelovanjem svjetla i povišene temperature. Toplinska razgradnja uobičajeno se odvija pri temperaturama iznad 200 ºC. Otporni su prema djelovanju kiselina, lužina i soli (slabe kiseline i lužine bez obzira na koncentraciju, razrijeđene jake kiseline i lužine). Polimerni materijali vrlo se lako mehanički oblikuju uz mali utrošak rada, energije i vremena. U pravilu nema naknadne površinske obrade, a bojenje se izvodi dodavanjem bojila *„u masu“* tijekom prerade ili priprave materijala. Zahvaljujući plastičnosti moguće je proizvesti proizvode vrlo različitih oblika i svojstava uz primjenu velikog broja postupaka prerade. Između ostalog mogu se proizvesti vrlo tanke folije koje se nanose u tankom sloju na drugi materijal. Polimerni materijali koriste se za pakiranje namirnica, lijekova, higijenskih i kozmetičkih proizvoda. Dodatci polimerima ne smiju migrirati iz polimernog materijala. Polimeri su uglavnom fiziološki neškodljivi. Polimerni materijali ne smiju sadržavati teške metale (*Pb, Hg, Cd, Be, Se*) iznad dopuštenih granica niti aromatske amine, pogotovo ako se koriste kao ambalažni materijali. [2] Za proizvodnju ambalaže koriste se najvše polietileni (*PE),* polipropileni *(PP),* poli(vinil-klorid) *(PVC),* polistiren *(PS) i* poli(etilen-tereftalat) *(PET)* na što otpada oko 65% ukupne proizvodnje polimera. [2]

Polietilen niske gustoće *(PE-LD)* upotrebljava se za proizvodnju tuba i druge fleksibilne ambalaže za pakovanje vrlo viskoznih ili pastoznih roba. Najveća količina *PE-LD-a* koristi se za proizvodnju folija za različite namjene. *PE* folije loše primaju tisak pa se površina mora obraditi posebnim postupcima npr. kloriranjem, oksidacijom ili električnim pražnjenjem (eng. *corona discharge treatment*). Vrlo su mekane i fleksibilne. Zadržavaju fleksibilnost i pri -50 ºC pa se koriste za pakiranje namirnica koje se zamrzavaju. Koriste se za izradu vreća, vrećica i za proizvodnju laminata. *PE-LD* se zbog veće čvrstoće, postupno zamjenjuje linearnim polietilenom niske gustoće (*PE-LLD-om),* posebno za izradu ambalažnih filmova. Folije od polietilena visoke gustoće (*PE-HD)* su mliječno bijele, čvrste i krute, te postojane do 110 ºC.

Kruti poli(vinil-klorid) *PVC* koristi se za proizvodnju ambalaže stabilnog oblika. Kod omekšanog poli(vinil-klorida) folije se proizvode s debljinom od 0,6-0,8 mm. Savitljivi *PVC*, tj. *PVC* s 10- 50 % omekšavala koristi se samo za proizvodnju fleksibilne ambalaže (vreće, vrećice, tube).

Standardne polistirenske *(PS)* folije se upotrebljavaju za proizvodnju ambalaže postupkom dubokog izvlačenja, za pakiranje voća, povrća, sira, svježe ribe i duboko smrznutih kašastih namirnica.

Polistiren visoke udarne žilavosti (*PS-HI*) koristi se za izradu čaša, šalica, kutija i sanduka raznih oblika i dimenzija, postupcima dubokog izvlačenja, brizganjem ili puhanjem.

Poli(etilen-tereftalat) *(PET)* je poliester tereftalne kiseline i etilen glikola. Ima visoku molekulsku masu, relativno visoko talište i stupanj kristalnosti, odlična mehanička svojstva, te kemijsku i toplinsku postojanost. Koristi se za izradu vlakana, molofilomenata visoke čvrstoće, za izradu filmova, folija i kao konstrukcijski materijal. Također se koristi za izradu transparentne ambalaže za hranu, kozmetiku, lijekove, boce za gazirana pića. Glavni nedostatak mu je otežana prerada zbog relativno spore kristalizacije iz taljevine, što zahtjeva održavanje temperature prerade u uskim granicama. Pri preradi nastaju velike količine tehnološog otpada, pa je važno oporabljivanje PET-a.

1.2.1. Podjela i vrsta polimera

1. PREMA PODRIJETLU

A) **prirodni polimeri**: celuloza, škrob, kaučuk, svila, vuna, pamuk, biopolimeri

B) **sintetički polimeri**

a) *prema reakcijskom mehanizmu nastajanja*

- stupnjeviti (postupni, kondenzacijski)
- lančani (adicijski)

b) *prema vrsti ponavljanih jedinica*

- homopolimeri
- kopolimeri

c) *prema oblicima makromolekula*

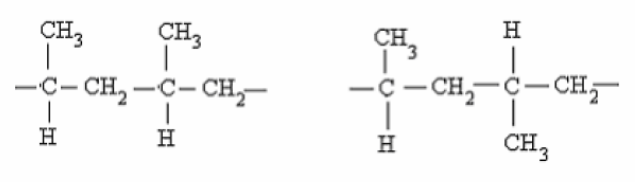
- linearni
- granati
- umreženi
- trodimenzijski

2. PREMA PONAŠANJU PRI POVIŠENIM TEMPERATURAMA

- poliplasti (plastični materijali):
    - plastomeri (termoplastične mase)(plastične mase, plastika)
    - duromeri (termoreaktivne plastične mase)
- elastomeri.

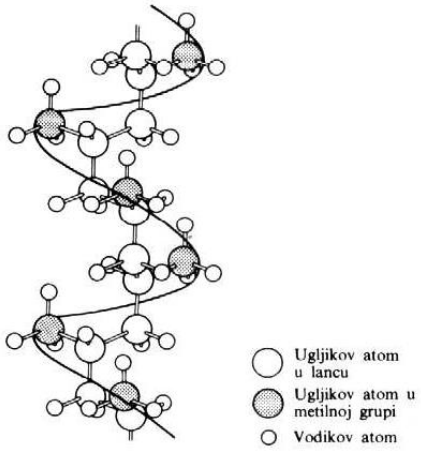
1.3. POLIPROPILEN

Polipropilen je kristalasti plastomer visokog tališta (160-170 ºC). Pri niskim temperaturama (< 0 ºC) je krhak s obzirom na to da mu je staklište oko -20 ºC. Polipropilen ima vrlo široko područje primjene, npr. dijelovi unutrašnjosti automobila, filmovi za pakiranje, dijelovi namještaja i brojni drugi. Jedan je od najlakših polimernih materijala gustoće 0,90-0,91 gcm^{-3}. Polipropilen je plastomer s lineranim makromolekulama s ponavljanim jedinicama $-CH(CH_3)-CH_2-$. Strukture makromolekula PP-a razlikuju se s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina. Stereoponavljane jedinice mogu biti *izotaktne* ili *sindiotaktne,* a PP bez stereoponavljanih jedinica naziva se *ataktni* polipropilen.



Slika 2. Izotaktne (a) i sindiotaktne (b) polipropilenske ponavljane jedinice [3]

Poželjno je da *PP* sadrži što veći udio izotaktne strukture jer tada lanci makromolekula tvore spiralnu, vijčanu konformaciju, koja pogoduje procesu kristalizacije što je preduvjet dobrim svojstvima polipropilena. [3]



Slika 3. Vijčana (helikoidalna) konformacija izotaktnog polipropilena [3]

S povećanim udjelom ataktne strukture smanjuje se tvrdoća, čvrstoća, gustoća, krutost, postojanost izmjera i tecljivost taljevine PP-a. Tecljivost taljevine povećava se s većim udjelom nižih molekulnih masa ali istodobno opada udarna žilavost materijala.

Nedostatak PP-a je mala udarna čvrstoća, osobito pri nižim temperaturama. Taj se nedostatak može ukloniti kopolimerizacijom polipropilena s drugim α-olefinima, najviše s etilenom, koji se dodaju u količini 5-20 %, kao i dodavanjem malih količina elastomera na temelju etilena i propilena i nekonjugiranih diena *(EPDM)* samom polimeru. Čisti polipropilen izvrstan je električni izolator zahvaljujući nepolarnom karakteru makromolekula. Kao i većina kristalnih poliolefina polipropilen je vrlo postojan prema djelovanju vode, organskih otapala, maziva i anorganskih kemikalija. Međutim nije postojan prema jakim antioksidansima stoga je podložan oksidacijskoj razgradnji pri povišenim temperaturama kojima je izložen tijekom prerade. Ta slaba

oksidacijska stabilnost potječe od reaktivnog vodikovog atoma na tercijarnom ugljikovom atomu ponavljanih jedinica. Dodavanjem malih količina antioksidansa, kao što su supstituirani fenoli i amini, taj se nedostatak gotovo potpuno uklanja. Raznolike mogućnosti primjene PP-a proizlaze iz njegovih uravnoteženih svojstava, mogućnosti kopolimerizacije, modifikacije i lakoće prerade. Za razliku od drugih poliolefina, PP lakoćom tvori kompozitne materijale s anorganskim punilima.

Stoga se polipropilenski materijali mogu svrstati u tri skupine:

- homopolimeri
- kopolimeri s malim udjelom drugih α-olefina
- modificirani polipropilen s punilima (talk, kalcijev karbonat, staklena vlakna, grafitna vlakna...).

Najviše se upotrebljava kao vlaknasti materijal, a zatim kao plastomer.

1.4. VIŠESLOJNA SAVITLJIVA AMBALAŽA (LAMINATI)

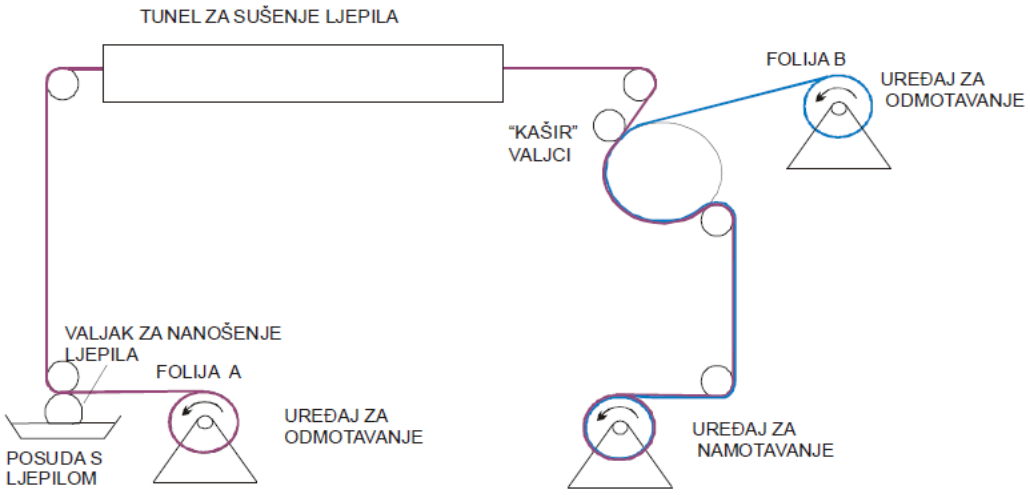
Laminati su materijali sastavljeni od više međusobno čvrsto spojenih ambalažnih materijala u obliku folija. Pravilnim izborom pojedinih slojeva dobije se laminat čija svojstva najbolje odgovaraju određenoj robi i zahtjevima tržišta uz minimalnu cijenu. Princip izbora folija:pozitivna svojstva jedne folije trebaju nadopunjavati negativna svojstva druge folije uzimajući pritom u obzir cijenu pojedine folije i troškove spajanja.[2] Najprije se bira ona folija koja laminatu daje osnovna mehanička svojstva i koja određuje cijenu laminata. Za neprozirne laminate koristi se papir ili tanji karton, a za prozirne *PE* ili *PP* folija. Redoslijed slojeva u laminatu određuje se prema svojstvima robe i zahtjevima tržišta. Na vanjski sloj ide folija koja ima dobra grafička svojstva i ona svojstva o kojima ovisi estetski izgled ambalaže (glatka površina, visoki sjaj), a na unutrašnji sloj folija koja ima najmanju propustljivost za plinove i vodenu paru. Također za namirnice unutrašnji sloj mora biti od netoksičnog materijala, bez vlastitog mirisa i okusa, a za pakiranje kemijski agresivnih roba materijal koji je otporan na agresivnost robe.



Slika 4. Tripleks i kvadripleks folije

1.4.1. Postupci proizvodnje laminata

Postupci proizvodnje laminata temelje se na spajanju folija u kompaktnu cjelinu postupkom koji se općenito naziva laminiranje. Postupak spajanja dviju ili više folija može se odvijati uz upotrebu adheziva ili bez upotrebe adheziva. Postupak spajanja dviju folija uz upotrebu adheziva (dvokomponentnih ljepila, prirodnih ljepila i voskova) nazova se kaširanje (*slika 5*). Podjela postupaka kaširanja prema vrsti adheziva su suhi, mokri i toplinski postupak.



Slika 5. Prikaz postupka suhog kaširanja [2]

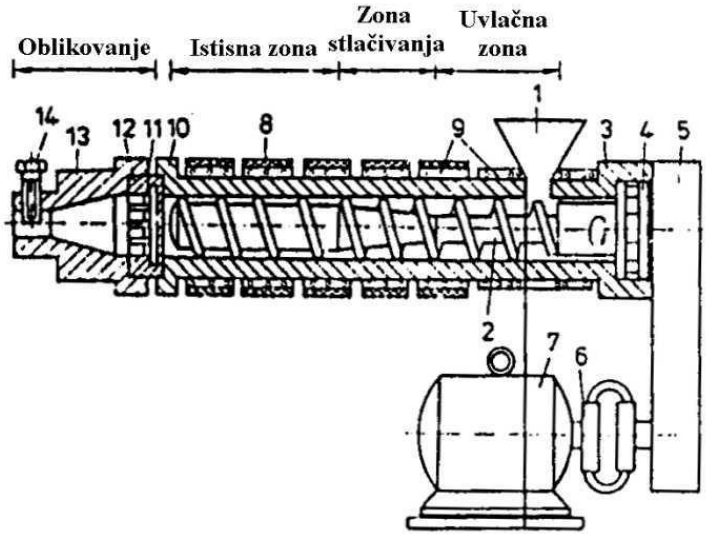
Ekstruzijsko oslojavanje je postupak proizvodnje laminata kojim se folija od plastomera proizvodi postupkom ekstruzije i odmah nakon izlaska iz mlaznice još vruća nanosi na podlogu ili drugu foliju s kojom se tlačenjem i hlađenjem spoji bez upotrebe adheziva. Od postupaka proizvodnje laminata važno je istaknuti i koekstrudiranje.

1.5. EKSTRUDIRANJE

Ekstrudiranje je najrašireniji postupak prerade polimernih materijala. Postupkom ekstrudiranja se izrađuju tzv. beskonačni proizvodi ili poluproizvodi (ekstrudati), tj. oni kojima sve dimenzije nisu konačne i točno određene. To su npr. krute i gipke cijevi, štapovi i ostali profili, vlakna, obloženi kabeli itd. Ekstrudiranje je postupak kontinuiranog praoblikovanja potiskivanjem kapljevitog polimera kroz mlaznicu. Istisnuti polimer očvršćuje u tvorevinu koja se naziva, ekstrudat, hlađenjem, polimerizacijom i / ili umreživanjem. Ekstrudat se slaže (ploče) ili namotava (filmovi, folije). Osnovni elementi linije za ekstrudiranje su ekstruder (stroj) (*slika 6*) i alat (tvorilo) za ekstrudiranje.

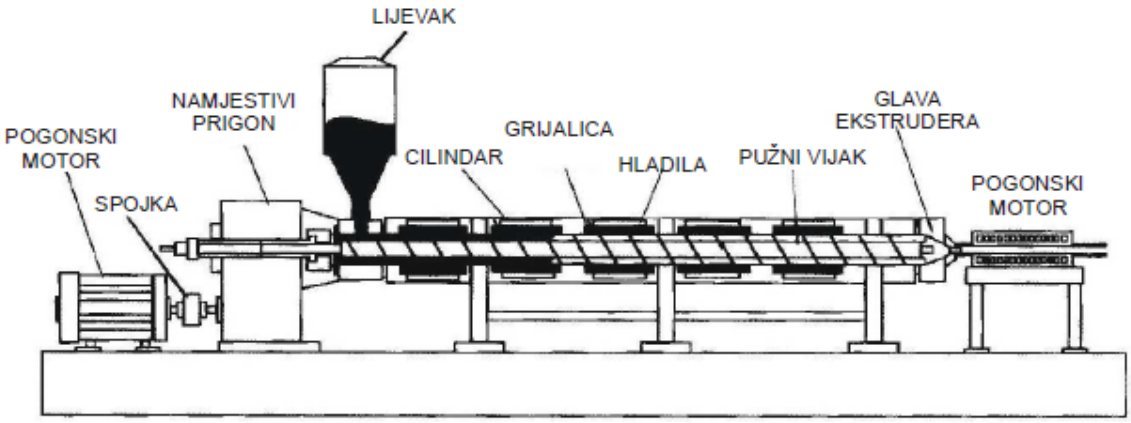
Plastificirajući ekstruderi su oni koji prevode polimer iz čvrstog u kapljevito stanje, a ako se polimer dobavlja ekstruderu u obliku kapljevine dobivene omekšavanjem ili otapanjem, takav ekstruder naziva se kapljevinskim. Prema načinu zagrijavanja ekstruderi mogu biti politropni i adijabatni. Kod adijabatnih ekstrudera, grijala služe

samo za početno zagrijavanje i održavanje temperaturnog režima. Ostali dio topline potječe od mehaničkog rada trenjem. Ekstruder s pužnim vijkom sastoji se od lijevka, cilindra, pužnog vijka i glave. Pužni vijak je smješten u cilindar za taljenje. Čvrsti polimer u obliku granula ili praha ulazi u ekstruder kroz ljevak. Ulazak polimera često se pospješuje djelovanjem pretlaka ili podtlaka. Polimer upada u cilindar i tada ga zahvaća rotirajući pužni vijak te potiskuje kroz ostale zone prema glavi ekstrudera. Pritom se polimer stlačuje, smanjuje mu se obujam i zagrijava. Ako zagrijavanje polimera uzrokovano trenjem nije dovoljno cilindar ekstrudera zagrijava se izvana elektrootpornim pojasnim grijalima, a pužni vijak održava pri propisanoj temperaturi. Prolaskom kroz cilindar omekšani se polimer može vrlo dobro izmiješati te toplinski i mehanički homogenizirati. Cilindar završava prirubnicom na koju se pričvršćuje glava ekstrudera. Glava je element kalupa ili spojni dio između alata za ekstrudiranje i cilindra. Tu su smještena sita i cjedilo. Sita zadržavaju nečistoće, strana tijela i izgorjele djeliće polimera. Osim toga, sita i cjedila omogućavaju homogeniziranje i jednolikost dobave materijala glavi ekstrudera. Alat za ekstrudiranje mora dobavljenu kapljevinu oblikovati u poluproizvod propisana presjeka, jednolične strukture i kvalitetne površine. Pri određivanju oblika mlaznice za neki željeni profil ekstrudata treba uzeti u obzir visoku elastičnost polimera i njihovo skupljanje hlađenjem. Nakon izlaska iz alata proizvedeni ekstrudat prolazi i kroz ostale uređaje, koji zajedno s ekstruderom čine liniju za ekstrudiranje. [4]



Slika 6. Elementi jednopužnog plastificirajućeg ekstrudera

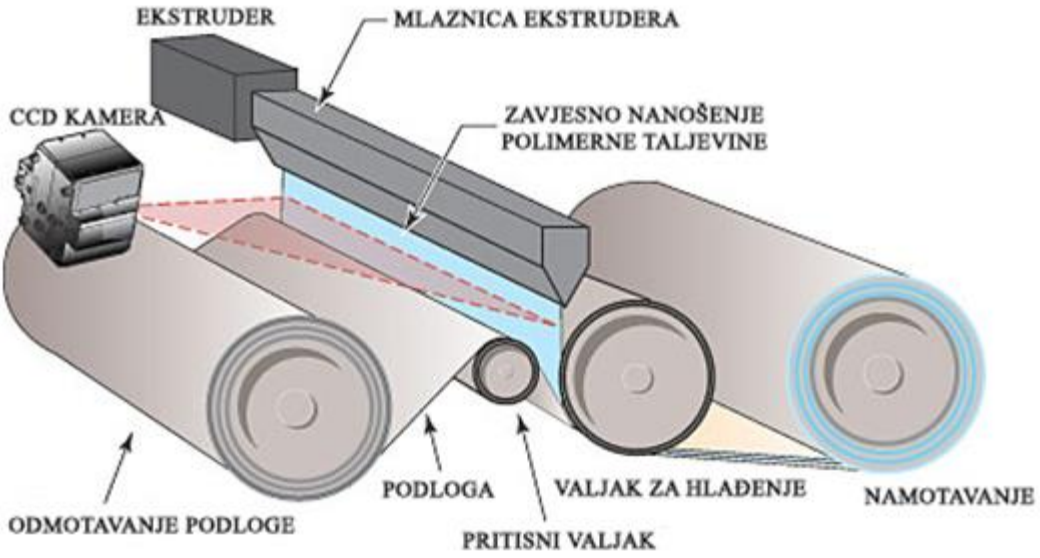
1-lijevak, 2-pužni vijak, 3-cilindar za taljenje, 4-tlačni ležaj, 5-namjestivi prigon, 6-spojka, 7-pogonski motor, 8-grijala, 9-hladila, 10-prirubnica, 11-sita, 12-cijedilo, 13-glava ekstrudera (ujedno i mlaznica), 14-prigušnica



Slika 7.Shema postupka ekstrudiranja [2]

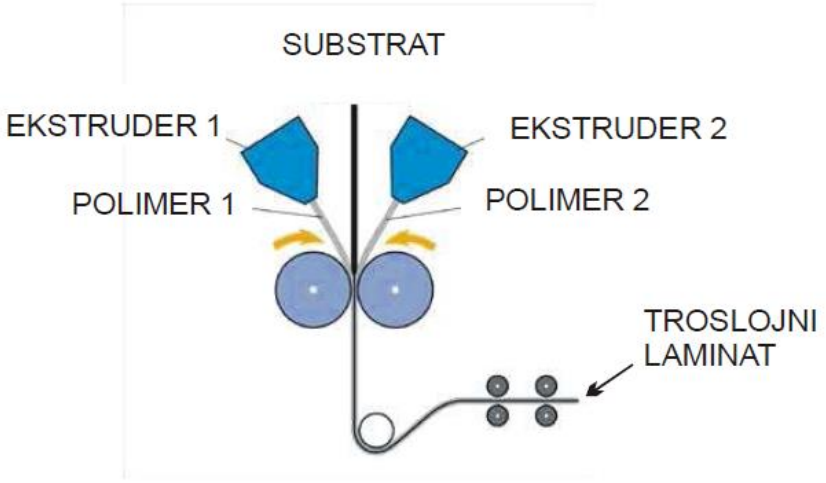
1.5.1. Ekstruzijsko oslojavanje

Ekstruzijsko oslojavanje je postupak kojim se polimer u obliku filma nanosi na podlogu. Podloga je u obliku traka pa to može biti vrlo dug trak papira, metala, tekstila ili nekog drugog tkanja, a tako se mogu proizvoditi i trakovi od polimernog materijala bez podloge. Kao polimerni materijali za prevlačenje prikladni su oni koji mogu tvoriti otopine, disperzije i taljevine. Na slici 8 prikazano je postrojenje za prevlačenje koje se sastoji od ekstrudera, uređaja za odmotavanje i namotavanje podloge, dijela za nanošenje polimera i valjka za hlađenje. Materijali ulaz u ekstruder je polimer u obliku granula koji se u ekstruderu prevodi u polimernu taljevinu. Polimerna taljevina iz ekstrudera se zavjesno nanosi na podlogu, a zatim se pritisnim valjcima lijepi na podlogu nakon čega se hladi i namotava. Prolaskom između valjaka, ukoliko je jedan od njih s mjestimično izbočenom površinom, trak može poprimiti reljefnu strukturu (utiskivanje). Trakovi bez podloge proizvode se tako da se polimer nanosi na beskonačne trakove od metalnih sita, s kojih se proizvedeni polimerni trakovi poslije skidaju. [4]



Slika 8. Postrojenje za ekstruzijsko prevlačenje [5]

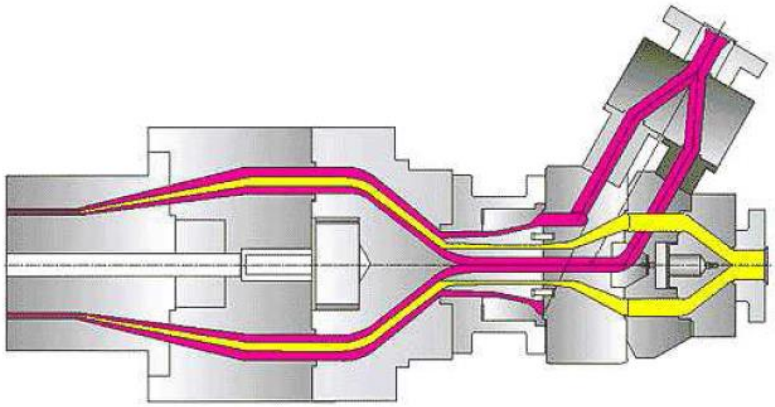
Ukoliko se želi nanositi polimer u više slojeva, potrebno je imati onoliko ekstrudera koliko ima slojeva, a takav postupak se naziva koekstrudiranje, a oslojavanje može biti i obostrano (*slika 9*).



Slika 9.Obostrano ekstruzijsko oslojavanje [2]

1.5.2. Koekstrudiranje

Koekstrudiranje je poseban oblik ekstrudiranja. Često jedan polimerni materijal ne može svojim svojstvima udovoljiti svim zahtjevima koji se postavljaju pri uporabi, npr. pri izradbi najrazličitije ambalaže. U takvim slučajevima pribjegava se proizvodnji kompozitnih tvorevina koje sadržavaju od dva do sedam, pa i više slojeva. Na primjer, za pakiranje pečenih proizvoda upotrebljava se troslojni, kompozitni film koji čine slojevi od polietilena niske gustoće, polietilena visoke gustoće i kopolimera etilen/vinil-acetata (*PE-LD/PE-HD/E/VAC*). Kompozitni, koekstrudirani filmovi prave se s pomoću posebno konstruiranog alata za koekstrudiranje. Za pravljenje tih filmova potrebno je toliko ekstrudera koliko film ima slojeva, odnosno jedan manje, ako su dva sloja od istog materijala. [4]



Slika 10. Koekstrudiranje troslojnog laminata – presjek mlaznica ekstrudera [2]

1.6. OKSIDACIJSKA RAZGRADNJA POLIMERA

1.6.1. Mehanizam i kinetika

Oksidacijska razgradnja polimera je reakcija između polimera i kisika pri temperaturama kod kojih je toplinska razgradnja zanemariva. U praksi gotovo nema ni jednog razgradnog procesa u kojem ne sudjeluje kisik. Polimeri su, kao i svi organski spojevi, izuzetno podložni oksidaciji. Djelovanje kisika ovisi o tome jesu li makromolekule zasićene ili nezasićene. Dok nezasićeni polimeri podliježu oksidaciji

već pri sobnoj temperaturi zasićeni su relativno stabilni. Pri povišenim temperaturama ili u prisustvu ultraljubičaste svjetlosti dolazi do izraženije oksidacijske razgradnje. Uvjeti reakcije mogu biti raznoliki. Postoje dva tipična slučaja oksidacijske razgradnje:

a) polimer je u čvrstom stanju, a temperatura niža od tališta ($T<T_m$), a često je i niža od stakliša ($T<T_g$) pa je brzina reakcije vrlo mala i kontrolirana difuzijom kisika. Odvija se u uvjetima primjene pa je materijal izložen i djelovanju ultraljubičastog svjetla, atmosferlijama i sličnim utjecajima.
b) polimer je u obliku taljevine, pa je $T>T_m$ uz vrlo nisku koncentraciju kisika. Reakcija teče uobičajeno u uvjetima prerade pa je uz oksidacijsku zastupljena i toplinska razgradnja.[6]

Oksidacijska razgradnja polimera *(RH)* odvija se mehanizmom slobodnih radikala. Osnovna značajka procesa jest stvaranje, a u sljedećem koraku raspadanje hidroperoksida *(ROOH)*. Izravan napad kisika na jake C-H ili C-C veze u relativno blagim uvjetima nije moguć. Incijacija se odvija kroz nastanak slobodnih radikala, a može biti uzrokovana toplinom UV-svjetlošću, katalitičkim djelovanjem molekulnog kisika, ozona ili hidroperoksida nastalih tijekom sinteze ili prerade polimera:

$$RH \xrightarrow{X^*} R^* + H^*$$

gdje * označava slobodni radikal, X^* inicirajući slobodni radikal, a R^* makromolekulni radikal. U fazi propagacije u kontaktu kisika s makromolekulnim radikalom R^* u vrlo brzoj reakciji nastaje peroksiradikal:

$$R^* + O_2 \rightarrow ROO^*$$

koji je dovoljno reaktivan za napad na neku od C-H veza u novoj makromolekuli:

$$ROO^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$$

To je spora reakcija pa ona određuje brzinu oksidacijskog procesa. Preferirani položaj napada kisika je tercijarni C-atom. To je razlog što brzina oksidacije ovisi o stupnju grananja i prisutnosti dvostrukih veza u polimeru.

Novonastali makromolekulni radikal brzo reagira s kisikom dajući opet peroksidradikal:

$$R^* + O_2 \rightarrow ROO^*$$

koji se stalno obnavlja i napada novu C-H vezu.

Hidroperoksid nastao predhodnom reakcijom može u seriji reakcija dati više slobodnih radikala. Ove reakcije induciraju i kataliziraju ioni prijelaznih metala.

$$ROOH \rightarrow RO^* + HO^*$$

$$ROOH + R^* \rightarrow RO^* + ROH$$

$$2\,ROOH \rightarrow ROO^* + RO^* + H_2O$$

Oksi-radikal *(RO^*)* i hidroksi-radikal *(HO^*)* reagiraju s novim makromolekulama ili s hidroperoksidom:

$$RO^* + RH \rightarrow ROH + R^*$$

$$HO^* + RH \rightarrow H_2O + R^*$$

$$RO^* + ROOH \rightarrow ROH + ROO^*$$

Faza propagacije tj. aktivnost radikala se nastavlja do reakcije terminacije, odnosno sudara dvaju radikala u inertne produkte:

$$ROO^* + ROO^* \rightarrow$$

$$ROO^* + R^* \rightarrow$$

$$R^* + R^* \rightarrow$$

RAZNI INERTNI PRODUKTI

Smatra se da je najvažnija reakcija terminacije nastajanje peroksida:

$$2ROO^* \rightarrow ROOR + O_2$$

a moguća je i rekombinacija slobodnih radikala.

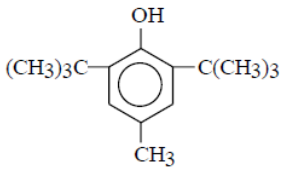
Na mehanizmu terminacije lančane reakcije oksidacije temelji se mehanizam djelovanja primarnih antioksidansa *(AH)* ili općenito inhibitora oksidacije:

$$ROO^* + AH \rightarrow ROOH + A^*$$

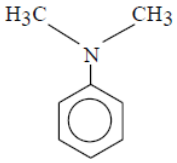
$$RO^* + AH \rightarrow ROH + A^*$$

Primarni antioksidans u vrlo brzoj reakciji s peroksi ili oksiradikalom daje reaktivni H-atom te prelazi u radikal A^* koji je stabilan, tj. neaktivan. [6] Pokazana shema mehanizma oksidacije polimera opća je shema, koja se modificira za svaki pojedinačni slučaj.

Najpoznatiji primarni antioksidansi su supstituirani, sterički smetani fenoli i amini, a zatim sulfidi i tioli. Primjer fenolnog antioksidansa je 2,6- di-*t*-butil-*p*-krezol *(TBC),* a aminskog dimetilanilin *(DMA).*



TBC



DMA

Slika 11. Prikaz fenolnog i aminskog antioksidansa [7]

Iako primarni antioksidansi uspješno zaustavljaju propagaciju radikala, od peroksidnog radikala nastaje hidroperoksid čija razgradnja, kako je ranije pokazano, rezultira autokatalitičkom razgradnjom polimernog materijala. Stoga se polimerima dodaju tzv. sekundarni antioksidansi koji zaustavljaju raspad hidroperoksida. Tercijarni fosfini (npr. trifenilfosfin) i fosfiti (npr. dilaurilditiopropionat) su spojevi koji s hidroperoksidom stvaraju neaktivne fosfin-okside i alkohol:

$$R_3P + ROOH \rightarrow R_3PO + ROH$$

Izbor antioksidansa ovisi o brojnim čimbenicima, uključujući kompatibilnost s osnovnim polimerom, temperaturu preradbe i konačnu namjenu proizvoda.

Antioksidansi se obično dodaju u količinama do 1 % u odnosu na masu polimera. Više od 90 % svih antioksidansa koristi se za stabilizaciju polietilena, polipropilena, akrilonitril/butadien/stirena *(ABS)* i polistirena. Poželjno je da se dodaju u što ranijoj fazi životnog ciklusa polimernog materijala, a s obzirom na način djelovanja razlikuju se primarni i sekundarni antioksidansi.

Oksidacijska razgradnja tijekom prerade jedan je od uzroka stvaranja gela na polipropilenskim filmovima (*slika 12*).



Slika 12. Prikaz nakupine gela na polipropilenskom filmu

Gel je svaka vidljiva nakupina na polipropilenskim filmovima. Gelovi su primarno greške u izgledu uzrokovane malim nakupinama polimera velike molekulen mase ili nakupine onečišćenja. Oni nisu problem kod neprozirnih filmova ili filmova debelih stijenki, ali kod tankih filmova predstavljaju velik problem pri preradi.

Postoje više vrsta gelova, a najčešći razlozi nastajanja su:
1) oksidacija polimernih materijala tijekom prerade pa se gel pojavljuje u obliku krhkih crnih mrlja
2) umrežavanje polimernih materijala zbog oksidacijskog procesa (zbog čega se teško raspršuju u postupku ekstruzije)
3) nastajanje velikog stupnja zapletenosti polimernih makromolekula tijekom prerade
4) nerastaljeni polimer (pri jako velikim brzinama ekstrudiranja)
5) aglomerati punila
6) druge vrste onečišćenja, kao što su metal, drvo, vlakna ili prljavštine.

Dakle, uzroci stvaranja gelova mogu biti različiti i mogući su tijekom proizvodnje polimernih materijala, procesa njihove prerade, miješanja materijala znatno različite smične viskoznost te zbog izravne kontaminacije. U pravilu gelovi ne nastaju tijekom proizvodnje materijala, ali se može dogoditi da materijali nisu dovoljno stabilizirani što rezultira oksidacijskom razgradnjom tijekom prerade i nastajanjem gelova. Nepravilno dizajniran proces ekstrudiranja najčešće dovodi do oksidativne razgradnje i umrežavanja polimernih materijala, odnosno stvaranja gelova. Nakupine gela na poliolefinskom filmu su fenomen koji je teško predvidjeti, reproducirati i riješiti.

U praksi se primjenju dvije strategije sprječavanja nastanka gela. Primarna strategija se odvija u nekoliko koraka te je potrebno:

- zamjeniti istrošeni vijak
- koristiti pužni vijak posebno optimiziran za polimer koji se ekstrudira
- ukoliko je moguće sniziti temperaturu prerade
- pojednostavniti proizvodni ciklus
- redovito preventivno rasklapati i čistiti ekstruderske linije

Sekundarna strategija se odvija u nekoliko koraka te je potrebno:

- gdje je moguć povrat troškova koristiti proizvodna pomagala
- koristiti antioksidanse kada oni ne utječu na daljnje operacije prerade.

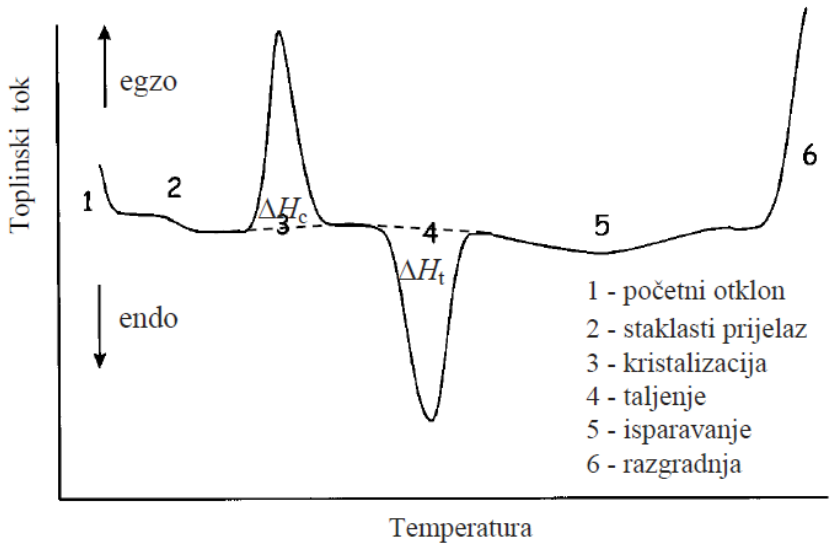
1.7. METODE ODREĐIVANJA OKSIDACIJSKE POSTOJANOSTI POLIMERA

Važno je poznavati oksidacijsku postojanost polimernog materijala, odnosno njegovu otpornost prema djelovanju kisika kako bi se prema potrebi dodavali antioksidansi, međutim važno je i odrediti učinkovitost djelovanja dodanih antioksidansa. Konkretno to znači odrediti koliko vremena se uzorak može zagrijavati pri određenoj temperaturi ili do koje temperature se može kontinuirano zagrijavati u kisiku ili zraku prije nego dođe do oksidacijske razgradnje. Na ovaj način se određuju indukcijsko vrijeme oksidacije (izotermna OIT) i indukcijska temperatura oksidacije (dinamička OIT). Prema HRN EN ISO 11357-6:2013 i izotermna OIT i dinamička OIT određuju se primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i predstavljaju relativnu mjeru otpornosti materijala prema oksidaciji.

1.7.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC)

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (*eng. differencial scanning calorimetry*) je toplinska metoda određivanja temperaturnih i toplinskih tokova povezanih s faznim i ostalim prijelazima u materijalima. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzorka (oko desetak miligrama). Princip rada je da se uzorak i referenti materijal podvrgnu istom temperaturnom programu (zagrijavanju, hlađenju, zadržavanju

pri konstantnoj temperaturi). Za vrijeme mjerenja temperaturnih razlika, razlika između uzorka i referentnog materijala ne smije biti. Da bi se to ostvarilo uzorku treba dovoditi ili odvoditi određenu količinu topline koja se registrira kao pik (*eng. peak*) na DSC krivulji (*slika 13*). Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se temperaturni prijelazi (taljenje ili kristalizacija, staklasti prijelaz) što rezultira endotermnim ili egzotermnim efektima.



Slika 13. Zbirna DSC krivulja [7]

Prema dogovoru, endotermni prijelazi i promjena toplinskog kapaciteta očituju se kao dolje, a egzotermni prijelazi kao pomak ordinate od bazne linije prema gore. Apscisa je kalibrirana u stupnjevima celzijusa.

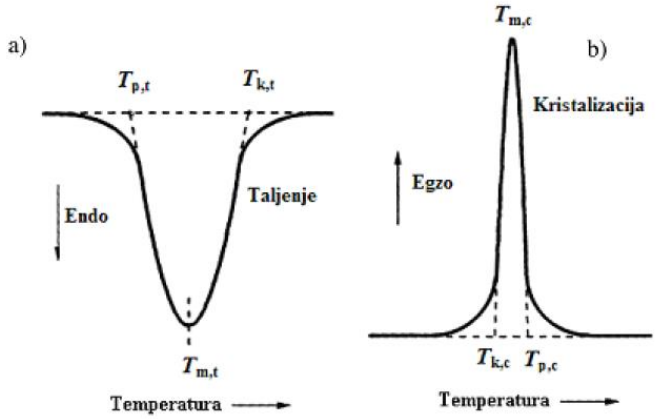
Iz termograma se mogu izravno očitati temperatura uzorka, toplinski tok u ili iz uzorka *(dH/dt)*, te djelomična ili ukupna entalpija (*ΔH*). Površina ispod pika definira entalpiju reakcije.

Iz DSC krivulja može se odrediti:

- staklište (T_g), talište (T_t) i kristalište (T_c) polimera
- toplina taljenja (ΔH_t) i toplina kristalizacije (ΔH_c)
- stupanj kristalnosti (X_c) i kinetika kristalizacije
- podaci za praćenje kemijskih procesa polimerizacije, umrežavanja i razgradnje.

1.7.2. Određivanje tališta i kristališta te topline taljenja i kristalizacije diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Talište (T_t) je karakteristika kristalastih polimera, a definira se kao fazni prijelaz prvog reda pri kojem dolazi do porasta entalpije, odnosno do apsorpcije topline. Talište je izotermno svojstvo, tj. temperatura uzorka ne raste tijekom faznog prijelaza. Kod čistih niskomolekulnih tvari talište je oštar prijelaz, dok polimeri imaju šire temperaturno područje taljenja bez oštrog maksimuma.



Slika 14. Određivanje tališta (a) i kristališta (b) iz DSC krivulje [8]

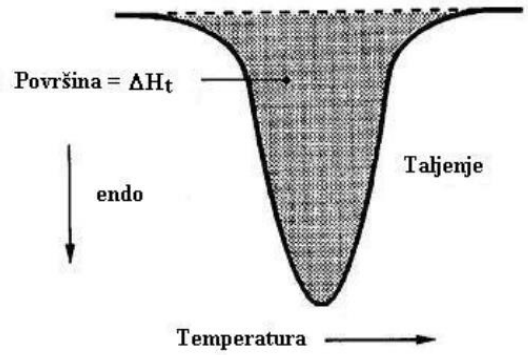
Prema HRN ISO 11357-3:2009 talište se izražava preko tri temperature (*slika 14 a*):

$T_{p,t}$ - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C

$T_{m,t}$ - temperatura u minimumu pika taljenja / °C

$T_{k,t}$ - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C.

Toplinu taljenja (ΔH_t) predstavlja površina ispod endoterme taljenja na DSC krivulji (*slika 15*).

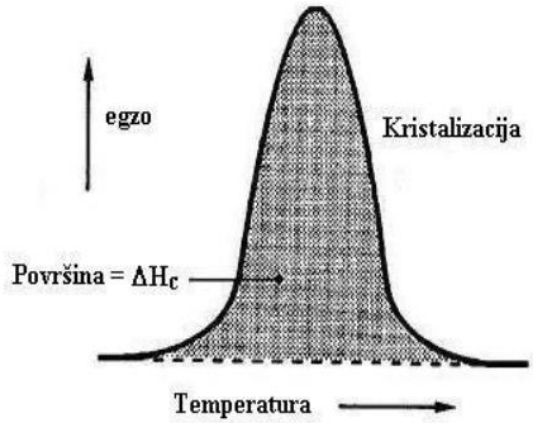


Slika 15. Određivanje topline taljenja iz DSC krivulje [8]

Količina uzorka nema utjecaja na $T_{p,t}$, ali ima $T_{m,t}$ koja se pomiče prema višim vrijednostima povećanjem mase uzorka, te na toplinu taljenja. Stoga se dobivene krivulje u svrhu usporedbe svode na jediničnu masu (1 gram) tzv. postupkom normalizacije. Iz DSC krivulje hlađenja određuje se kristalište, koje se također izražava preko tri temperature (*slika 14*):

- $T_{p,c}$ - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C
- $T_{m,c}$ - temperatura u maksimumu pika kristalizacije / °C
- $T_{k,c}$ - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C.

Površina ispod egzoterme kristalizacije predstavlja toplinu kristalizacije (ΔH_c) (*slika 16).*



Slika 16. Određivanje topline kristalizacije iz DSC krivulje [8]

Ekstrapolirana početna temperatura prijelaza (taljenja, kristalizacije) je sjecište ekstrapolirane bazne linije i tangente na silazni dio DSC krivulje u točki infleksije, a

odgovara početku prijelaza. Ekstrapolirana konačna temperatura prijelaza (taljenja, kristalizacije) je sjecište ekstrapolirane bazne linije i tangente na uzlazni dio DSC krivulje u točki infleksije, a odgovara završetku prijelaza.

Toplina taljenja omogućava izračunavanje stupnja kristalnost uzorka (X_c) primjenom jednadžbe:

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0 * w} * 100$$

gdje je:

ΔH_t - toplina taljenja komponente određene DSC analizom / J g^{-1}

ΔH_0 - toplina taljenja 100% kristalne komponente / J g^{-1}

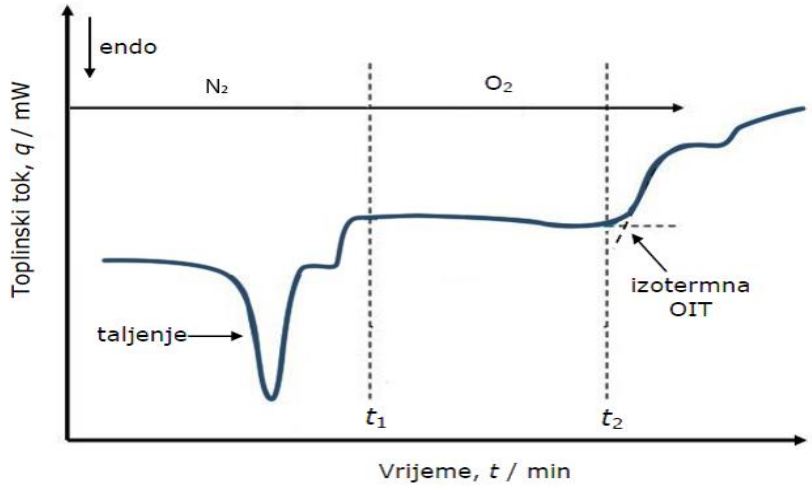
w - udio komponente kojoj se određuje stupanj kristalnosti.

Tablica 1. Vrijednosti ΔH_0 nekih polimera [7]

Polimer	Kratica	ΔH_0 / kJ kg^{-1}
poli(oksimetilen)	POM	326
polietilen	PE	293
poli(heksametilen-dodekanamid)	PA612	258
poli(heksametilen-sebacamid)	PA610	254
poli(laurillaktam)	PA12	245
poliundekanamid	PA11	244
poli(ε-kaprolaktam)	PA6	230
poli(heksametilen-adipamid)	PA66	226
polipropilen	PP	207
poli(etilen-oksid)	PEO	197
poli(vinil-klorid)	PVC	176
poli(vinil-fluorid)	PVF	164
poli(vinil-alkohol)	PVOH	161
poli(butilen-tereftalat)	PBT	145
poli(etilen-tereftalat)	PET	140
poli(eter-eter-keton)	PEEK	130
polibuten	PB	125
poli(viniliden-fluorid)	PVDF	105
poli(tetrafluoretilen)	PTFE	82
poli(monoklortrifluoretilen)	PCTFE	43

1.7.3. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije prema HRN EN ISO 11357-6:2013

Indukcijsko vrijeme oksidacije (izotermna OIT) određuje se primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije prema HRN EN ISO 11357-6:2013. Izotermna OIT se provodi linearnim zagrijavanjem uzorka u inertnoj atmosferi (N_2) do testne temperature, nakon čega se prebaci u atmosferu kisika ili zraka. Trenutak promjene atmosfere predstavlja početak (*nulto vrijeme*) ispitivanja. Obzirom da je teško odrediti točan početak okisdacije, izotermna OIT se određuje metodom tangente i to kao sjecište tangenti povučenih na baznu liniju i uzlazni dio DSC krivulje *(slika 17).* Ako je OIT vrijeme kraće od 10 minuta, ispitivanje je potrebno provoditi pri temperaturama nižim za 10 ºC sve dok se ne postigne OIT vrijeme duže od 10 minuta. [9]

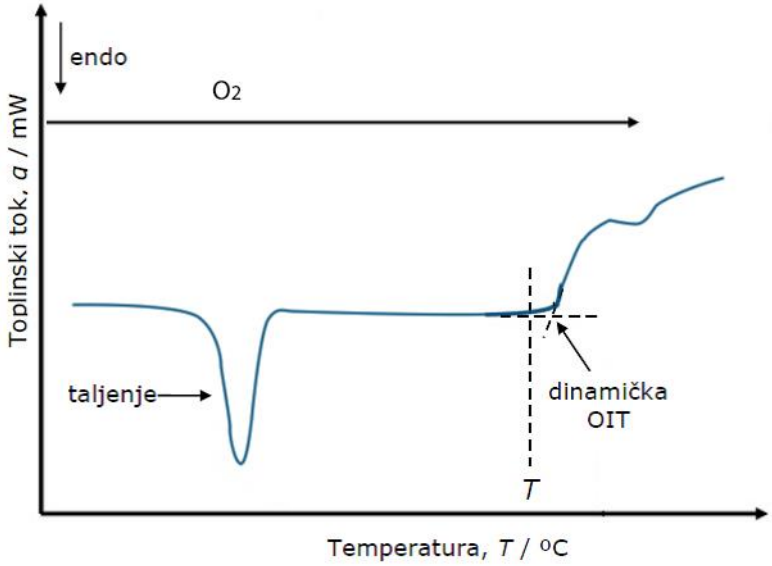


Slika 17. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije metodom tangente [9]

1.7.4. Određivanje indukcijske temperature oksidacije prema HRN EN ISO 11357-6:2013

Indukcijska temperatura oksidacije (dinamička OIT) određuje se primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije prema HRN EN ISO 11357-6:2013. linearnim zagrijavanjem ispitka u kisiku ili zraku. I dinamička OIT se određuje metodom tangente i to kao sjecište tangenti povučenih na baznu liniju i uzlazni dio DSC krivulje (*slika 18*). Rezultati izotermne OIT izražavaju se u minutama (s jednim decimalnim mjestom,

primjerice 16,8 minute) dok se dinamička OIT izražava u °C, zaokruženo na najbliži cijeli broj (primjerice 203 °C). [9]



Slika 18. Određivanje indukcijske temperature oksidacije metodom tangente [9]

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

Pri ispitivanju oksidacijske stabilnosti materijala korišteno je šest različitih uzoraka (u daljnjem tekstu *uzorak 1, uzorak 2, uzorak 3, uzorak 4, uzorak 5, uzorak 6*). Značajke uzoraka prikazane su tablično.

Uzorak 1 je premazni adheziv za koekstrudiranje i ekstrudiranje na osnovi polipropilena modificiran maleinskim anhidridom. Kod višeslojne ambalaže nanosi se kao prvi sloj na podlogu. Materijal je dostupan u obliku granula, a potrebno ga je čuvati na suhom mjestu zaštićenog od UV-svjetla. Neadekvatno skladištenje može uzrokovati razgradnju materijala i imati posljedice na svojstva materijala.

Tablica 2. Svojstva uzorka 1

Karakteristike	Vrijednost	Metoda
Indeks tečenja	35 g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Talište	160 ºC	ISO 11357-3
Gustoća	0,91 g/cm^3	ISO 1183 / ASTM D1505

Uzorak 2 je također premazni adheziv za koekstrudiranje i ekstrudiranje na osnovi polipropilena modificiran maleinskim anhidridom. Kod višeslojne ambalaže nanosi se kao prvi sloj na podlogu. Sličnih je svojstava kao i materijal 1, dostupan u obliku granula, a potrebno ga je čuvati na suhom mjestu zaštićenog od UV-svjetla. Neadekvatno skladištenje može uzrokovati razgradnju materijala i imati posljedice na fizička svojstva materijala.

Tablica 3. Svojstva uzorka 2

Karakteristike	Vrijednost	Metoda
Indeks tečenja	35 g/10min	ISO 1133 / ASTM D1238
Talište	160 ºC	ISO 11357-3
Gustoća	0,92 g/cm^3	ISO 1183 / ASTM D1505

Uzorak 3 je mješavina polipropilena s dodatkom anorganskih punila posebno razvijen za ekstruzijsko laminiranje na aluminijske folije. Može se koristiti u standardnim

ekstruzijskim linijama, a preporučeno je predsušenje uzorka neposredno prije ekstruzije kako bi se izbjegla oksidacijska razgradnja materijala. Uobičajeno je da se uzorak suši četiri sata pri temperaturi od 90 ºC.

Tablica 4. Svojstva uzorka 3

Karakteristike	Vrijednost	Metoda
Indeks tečenja	18 g/10min	ISO 1133
Talište	142 ºC	ISO 306
Gustoća	1,04 g/cm^3	ISO 1183

Materijal bi se trebao čuvati na suhome mjestu pri temperaturi nižoj od 50 ºC i zaštititi od UV-svjetla. Neadekvatno čuvanje može uzrokovati razgradnju što rezultira neugodnim mirisom, promjenom boje i može imati negativan utjecaj na fizička svojstva materijala.

Uzorak 4 je homopolimer polipropilena koji se prvenstveno koristi za izradu vlakna čija je primjena vezana za tekstilnu industriju (tepisi). Ovaj materijal bi se također trebao čuvati na suhome mjestu pri temperaturi nižoj od 50 ºC i zaštiti od UV-svjetla. Neadekvatno čuvanje može uzrokovati razgradnju što rezultira neugodnim mirisom, promjenom boje i može imati negativan utjecaj na fizička svojstva materijala.

Tablica 5. Svojstva uzorka 4

Karakteristike	Vrijednost	Metoda
Indeks tečenja	37 g/10min	ISO 1133
Talište	161 - 165 ºC	ISO 3146

Uzorak 5 je strukturno modificiran homopolimer polipropilena. Ovaj materijal je općenito karakteriziran poboljšanom mogućnošću prerade, posebno za ekstruzijsko oslojavanje jer pokazuje poboljšanu toplinsku toljivost i razvlačivost. Materijal je potrebno čuvati na suhome mjestu pri temperaturi nižoj od 50 ºC i zaštiti od UV-svjetla. Neadekvatno čuvanje može uzrokovati razgradnju što rezultira neugodnim mirisom, promjenom boje i može imati negativan utjecaj na fizička svojstva materijala.

Tablica 6. Svojstva uzorka 5

Karakteristike	Vrijednost	Metoda
Indeks tečenja	22 g/10min	ISO 1133
Snaga taljenja	4 c N	Borealis
Elastičnost	240 mm/sek	Borealis

Uzorak 6 je modificirani polipropilen s izvrsnim preradbenim karakteristikama. Posebno je razvijen za ekstruzijsko laminiranje i koekstrudiranje na papir, karton i aluminij. Laminati s ovim materijalom imaju izvrsnu toplinsku postojanost.

Tablica 7. Svojstva uzorka 6

Karakteristike	Vrijednost	Metoda
Indeks tečenja	25 g/10min	ISO 1133
Talište	132 ℃	ISO 306
Gustoća	0,91 g/cm^3	ISO 1183

2.2. METODA RADA I APARATURA

2.2.1. DSC analiza

Snimanje i obrada podataka provedeno je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo 823^e *(slika 19)* i STAR^e softwareom. Svi analizirani uzorci su prvo zagrijani na temperaturu od 25 °C i na toj temperaturi zadržani 5 minuta. Zatim su zagrijani od 25 do 200 °C brzinom 20 °C/min te su pri toj temperaturi zadržani 5 minuta. Uzorci se potom hlade s 200 na 25 °C istom brzinom -20 °C i zadržavaju se pri toj temperaturi (25 °C) 5 min. Konačno uzorci se zagriju ponovno na 200 istom brzinom u atmosferi dušika protoka (30 ml/min).



Slika 19. DSC 823^e Mettler Toledo [10]

Postupak rada

1. Uključiti računalo, zatim DSC, termostatirati uz konstantan protok plina (30 ml/min).
2. Odvagani uzorak staviti u aluminijsku posudicu, poklopiti poklopcem i zatvoriti u presi. Ukoliko je uzorak u obliku filma, poklopac je potrebno lagano utisnuti. Ako uzorak zagrijavanjem otpušta plinovite produkte, potrebno je prethodno iglicom probušiti aluminijski poklopčić.
3. Uzorak staviti u lijevi dio mjernog osjetnika (S), a praznu aluminijsku posudicu sa poklopcem u desni dio mjernog osjetnika (R) kalorimetra (*slika 20*).
4. Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STARe softwarea.



Slika 20. Mjerno osjetilo FRS 5 [10]

2.2.2. Postupak određivanja indukcijskog vremena oksidacije (izotermne OIT)

Nakon termostatiranja u trajanju od 5 minuta (dušik, protok 50 ml/min) zagrijati ispitak do zadane temperature brzinom od 20 ºC/min u atmosferi dušika, te ga zadržati 3 minute pri toj temperaturi. Nakon toga prebaciti na kisik ili zrak uz identičan protok. Trenutak promjene atmosfere predstavlja početak (nulto vrijeme) ispitivanja. Ispitivanje se provodi najmanje dvije minute nakon skokovite promjene na DSC krivulji u atmosferi kisika ili zraka. Nakon završetka, ponovno prebaciti na dušik i držati pri zadanoj temperaturi 3 minute, te ohladiti DSC do sobne temperature.

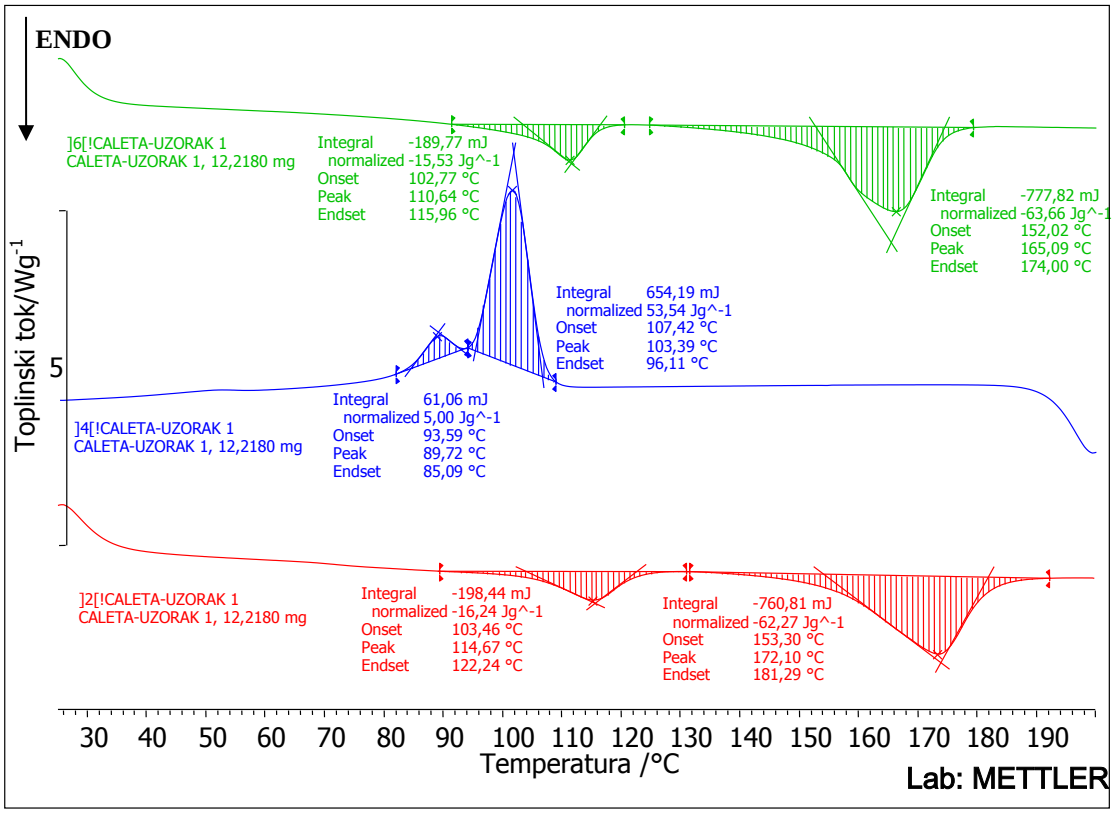
2.2.3. Postupak određivanja indukcijske temperature oksidacije (dinamičke OIT)

Nakon termostatiranja u trajanju od 5 minuta (kisik, protok 50 ml/min), linearno zagrijavati od 25 do 300 ºC brzinom od 20 ºC/min u atmosferi kisika. Držati pri 300 ºC 5 minuta u atmosferi dušika. Nakon završetka, DSC ohladiti do sobne temperature.

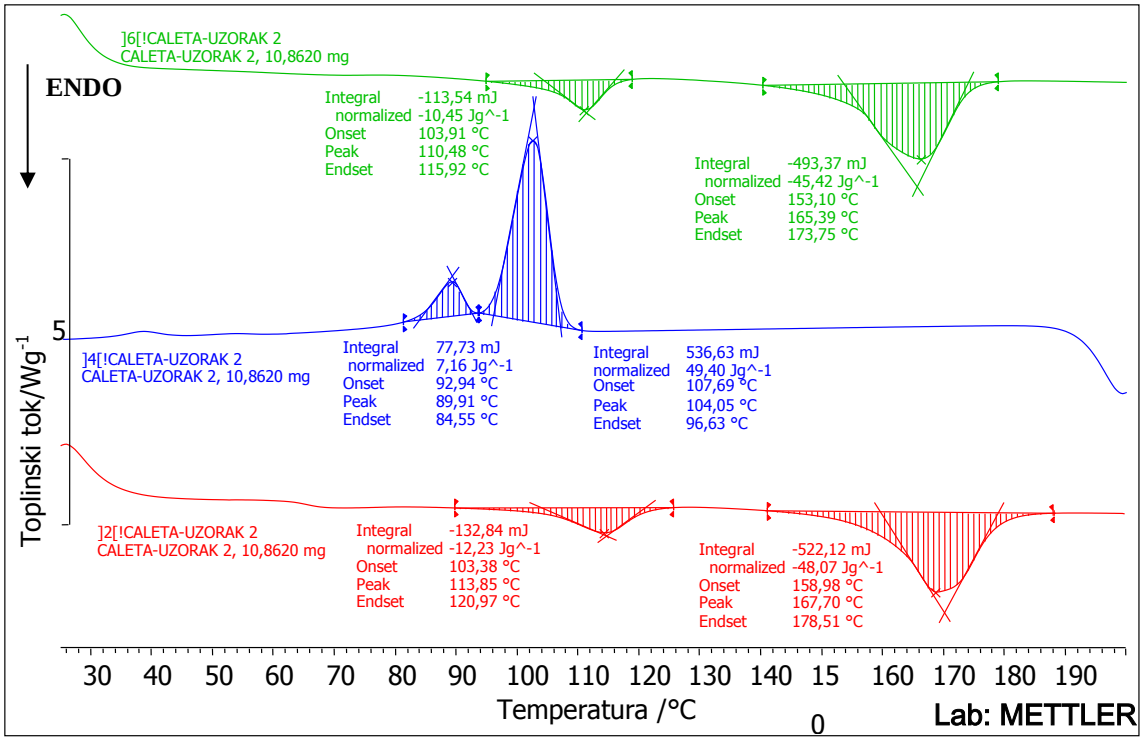
3. REZULTATI

3.1. Diferencijalna pretražna kalorimerija

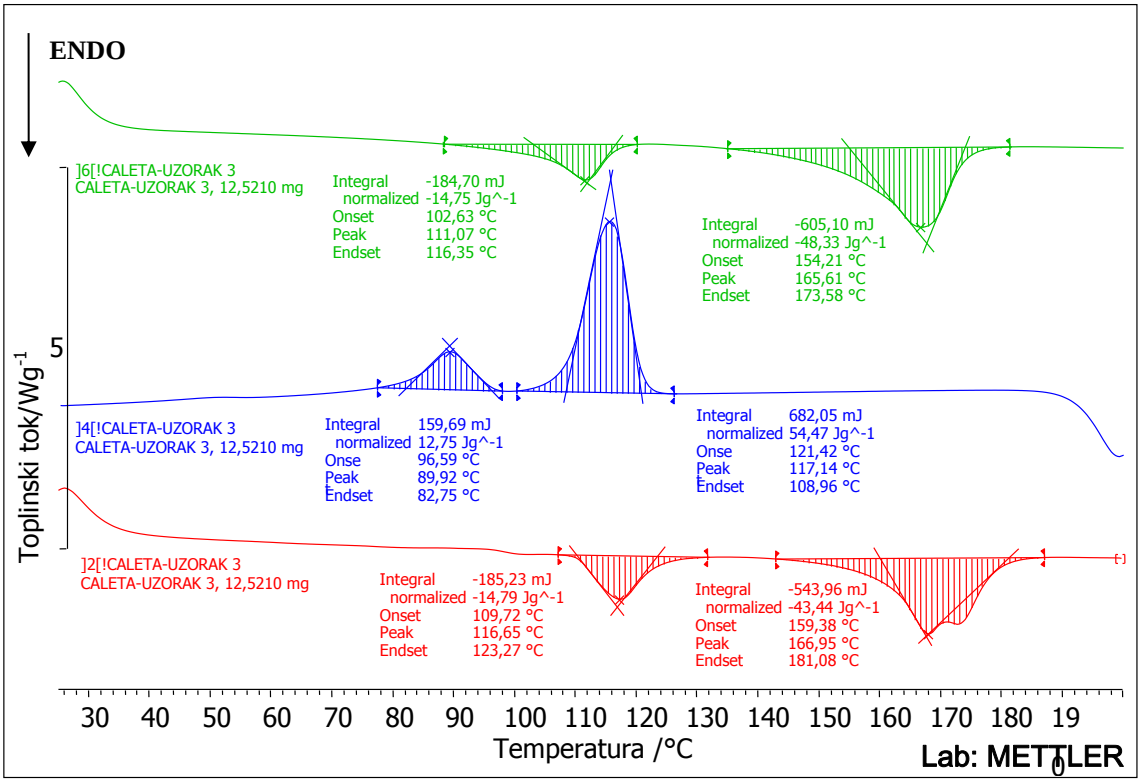
Normalizirane DSC krivulje i njihove toplinske značajke prikazane su na slikama 21-26. Sve krivulje su normalizirane, tj. svedene na masu 1 g kako bi se mogli uspoređivati toplinski efekti. Krivulje prvog zagrijavanja prikazane su na slikama 21-26 crvenom bojom, krivulje hlađenja plavom bojom, a krivulje drugog zagrijavanja zelenom bojom. Značajke analiziranih uzoraka (T_i), talište (T_t), toplina taljenja (ΔH_t), kristalište (T_c), te toplina kristalizacije (ΔH_c) prikazane su u tablicama 8-10.



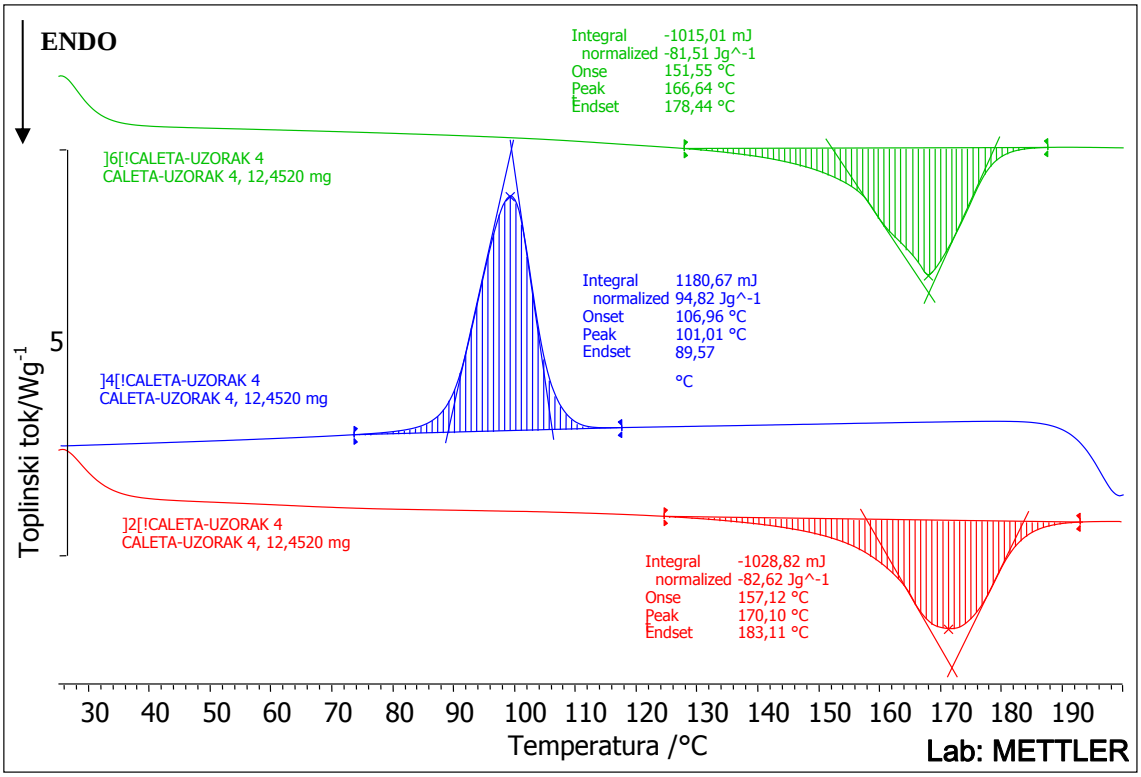
Slika 21. Normalizirana DSC krivulja uzorka 1



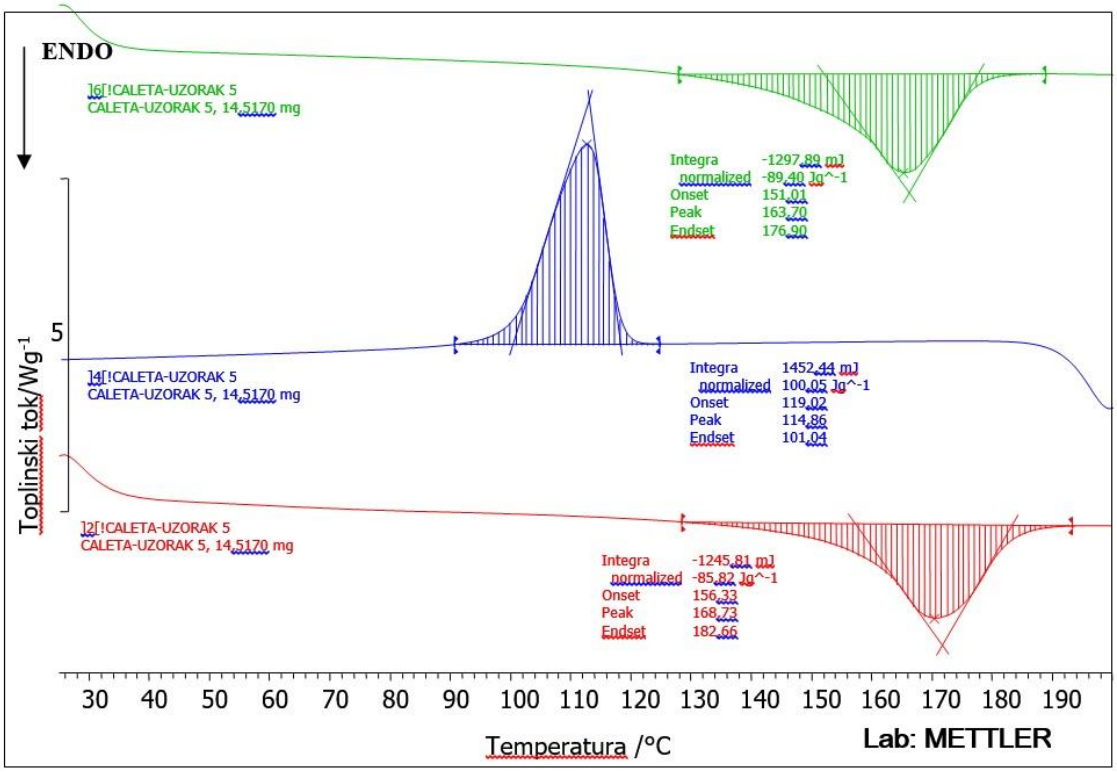
Slika 22. Normalizirana DSC krivulja uzorka 2



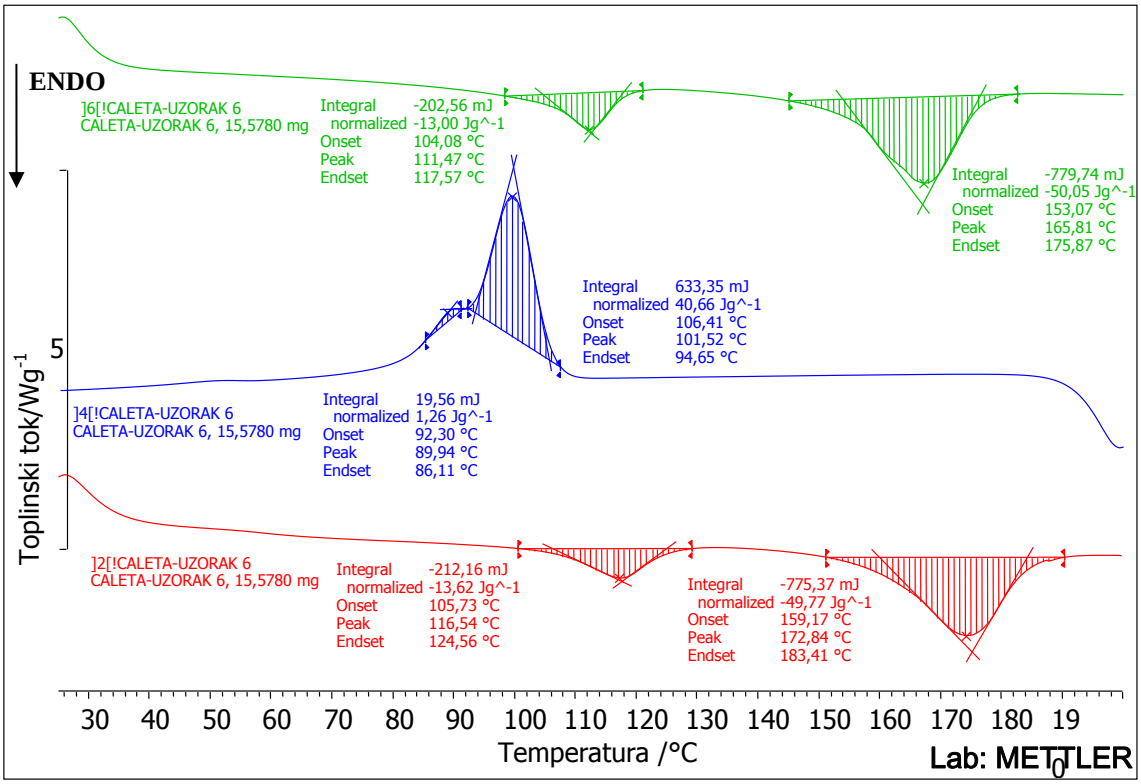
Slika 23. Normalizirana DSC krivulja uzorka 3



Slika 24. Normalizirana DSC krivulja uzorka 4



Slika 25. Normalizirana DSC krivulja uzorka 5



Slika 26. Normalizirana DSC krivulja uzorka 6

Tablica 8. Toplinske značajke 1. zagrijavanja uzoraka

UZORAK	Prvo zagrijavanje							
	$T_{1,p,t}$ / °C	$T_{1,m,t}$ / °C	$T_{1,k,t}$ / °C	$-\Delta H_{1,t}$ / J g^{-1}	$T_{2,p,t}$ / °C	$T_{2,m,t}$ / °C	$T_{2,k,t}$ / °C	$-\Delta H_{2,t}$ / J g^{-1}
1	103	115	122	16,2	153	172	181	62,3
2	103	114	121	12,2	159	168	179	48,1
3	110	117	123	14,8	159	167	181	43,4
4	157	170	183	82,6	/	/	/	/
5	156	169	183	85,8	/	/	/	/
6	106	117	125	13,6	159	173	183	49,8

Tablica 9. Toplinske značajke hlađenja uzoraka

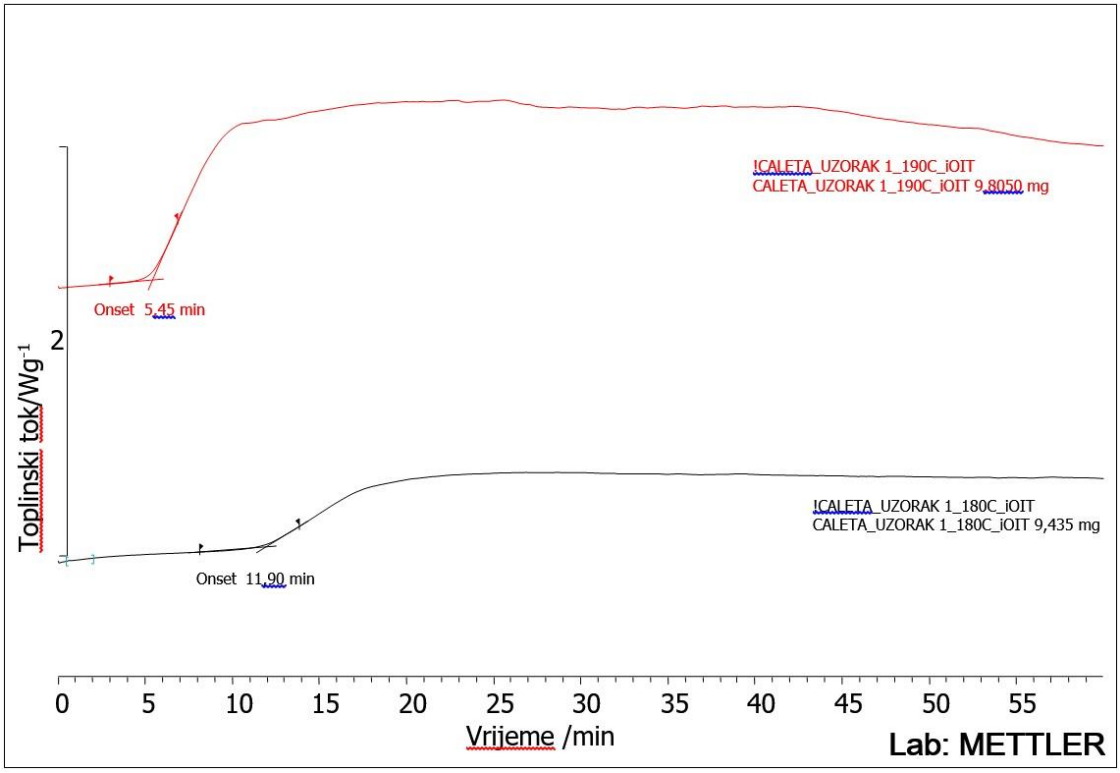
UZORAK	Hlađenje							
	$T_{1,p,c}$ / °C	$T_{1,m,c}$ / °C	$T_{1,k,c}$ / °C	$\Delta H_{1,c}$ / J g^{-1}	$T_{2,p,c}$ / °C	$T_{2,m,c}$ / °C	$T_{1,k,c}$ / °C	$\Delta H_{2,c}$ / J g^{-1}
1	94	90	85	5,0	107	103	96	53,5
2	93	90	85	7,2	108	104	97	49,4
3	97	90	83	12,8	121	117	109	54,5
4	107	101	90	94,8	/	/	/	/
5	119	115	101	100,0	/	/	/	/
6	92	90	86	1,3	106	102	95	40,7

Tablica 10. Toplinske značajke 2. zagrijavanja uzoraka

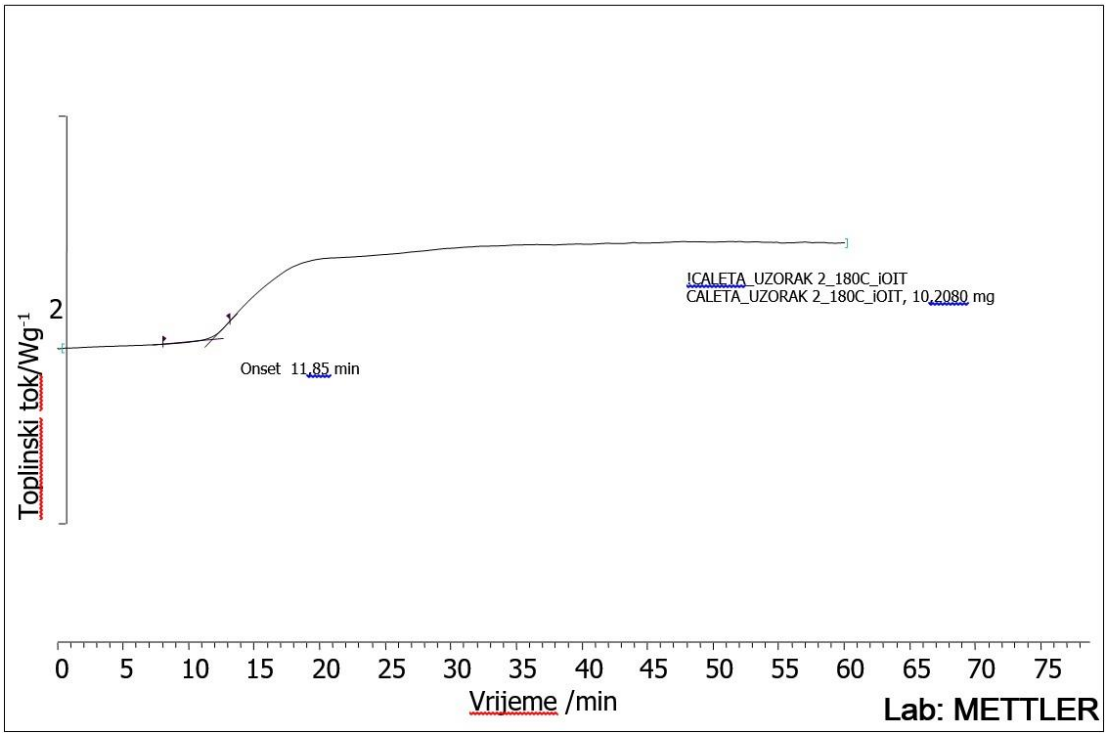
UZORAK	Drugo zagrijavanje							
	$T_{1,p,t}$ / °C	$T_{1,m,t}$ / °C	$T_{1,k,t}$ / °C	$-\Delta H_{1,t}$ / J g^{-1}	$T_{2,p,t}$ / °C	$T_{2,m,t}$ / °C	$T_{2,k,t}$ / °C	$-\Delta H_{2,t}$ / J g^{-1}
1	103	111	116	15,5	152	165	174	63,7
2	104	110	116	10,5	153	165	174	45,4
3	103	111	116	14,8	154	166	174	48,3
4	152	167	178	81,5	/	/	/	/
5	151	164	177	89,4	/	/	/	/
6	104	111	118	13,0	153	166	176	50,1

3.2. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije prema HRN EN ISO 11357-6:2013

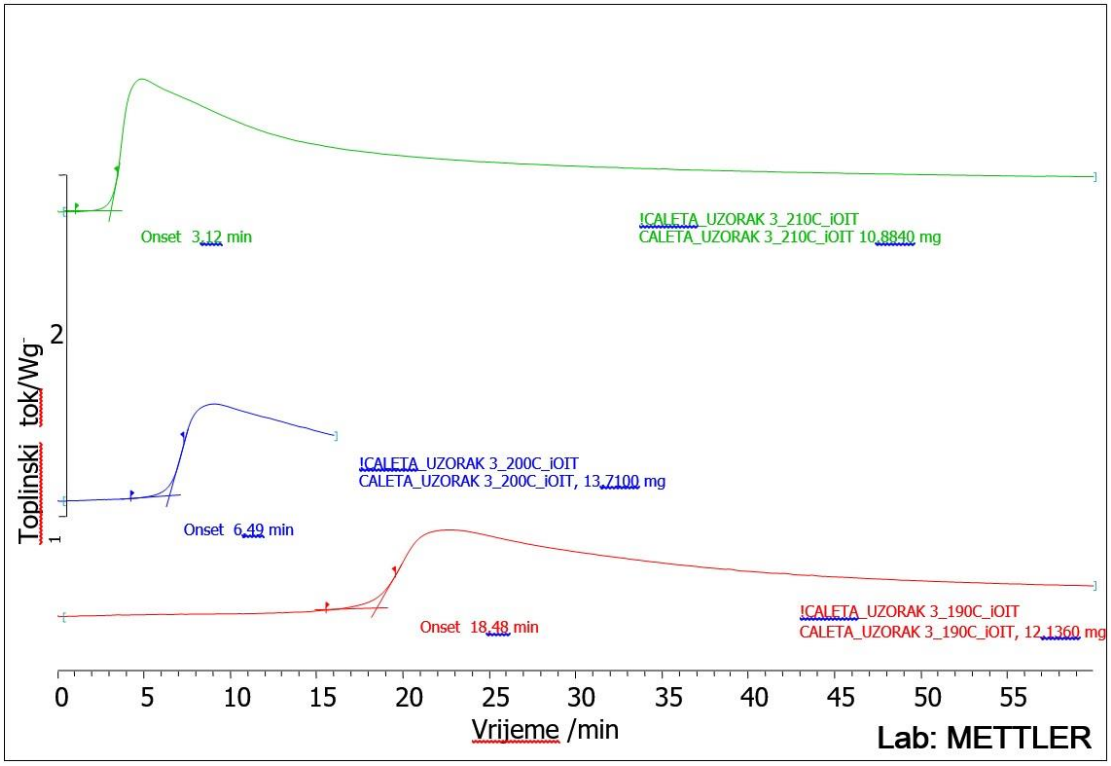
Na slikama od 27-32 prikazane su DSC krivulje iz kojih su određena indukcijska vremena oksidacije svih uzoraka, a zbirni podatci su prikazani u tablici 11.



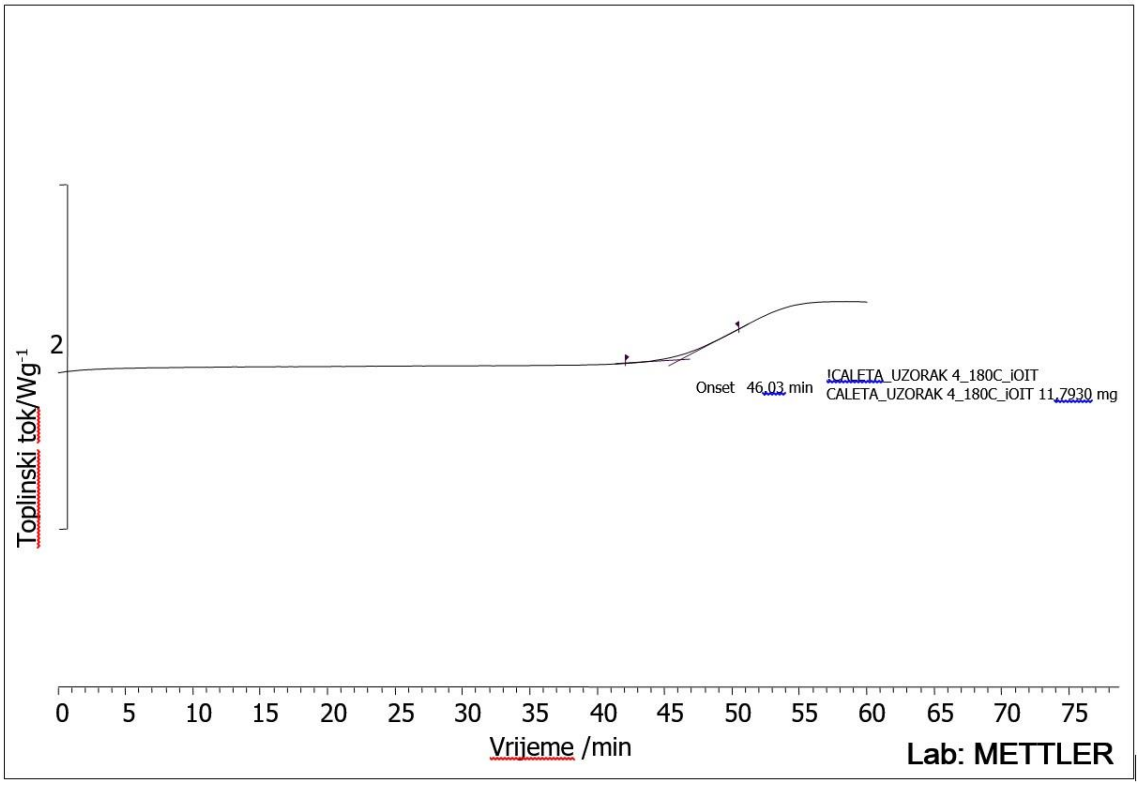
Slika 27. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije uzorka 1



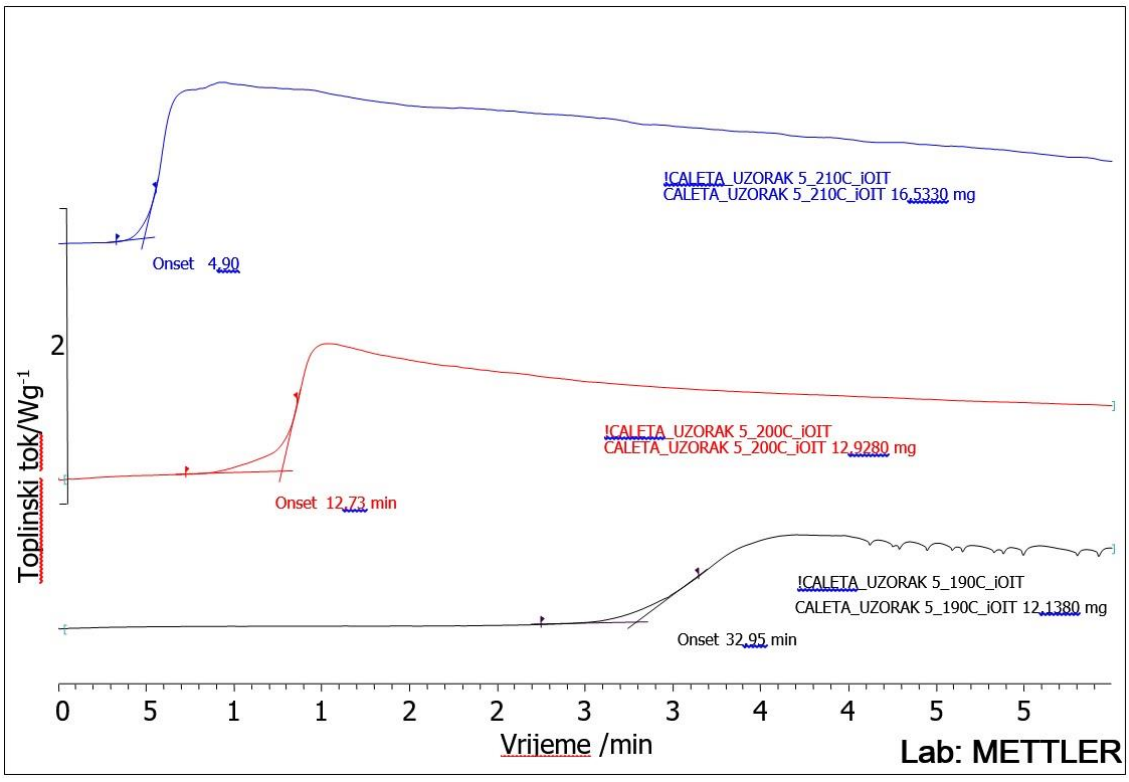
Slika 28. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije uzorka 2



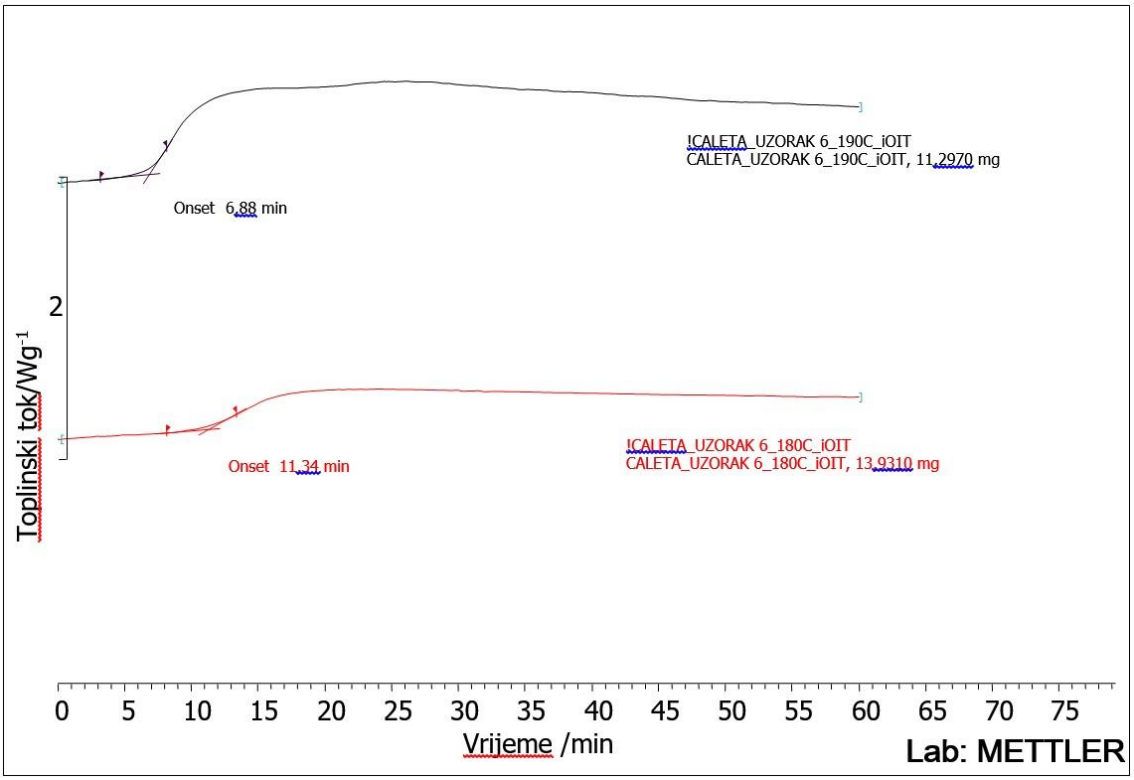
Slika 29. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije uzorka 3



Slika 30. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije uzorka 4



Slika 31. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije uzorka 5



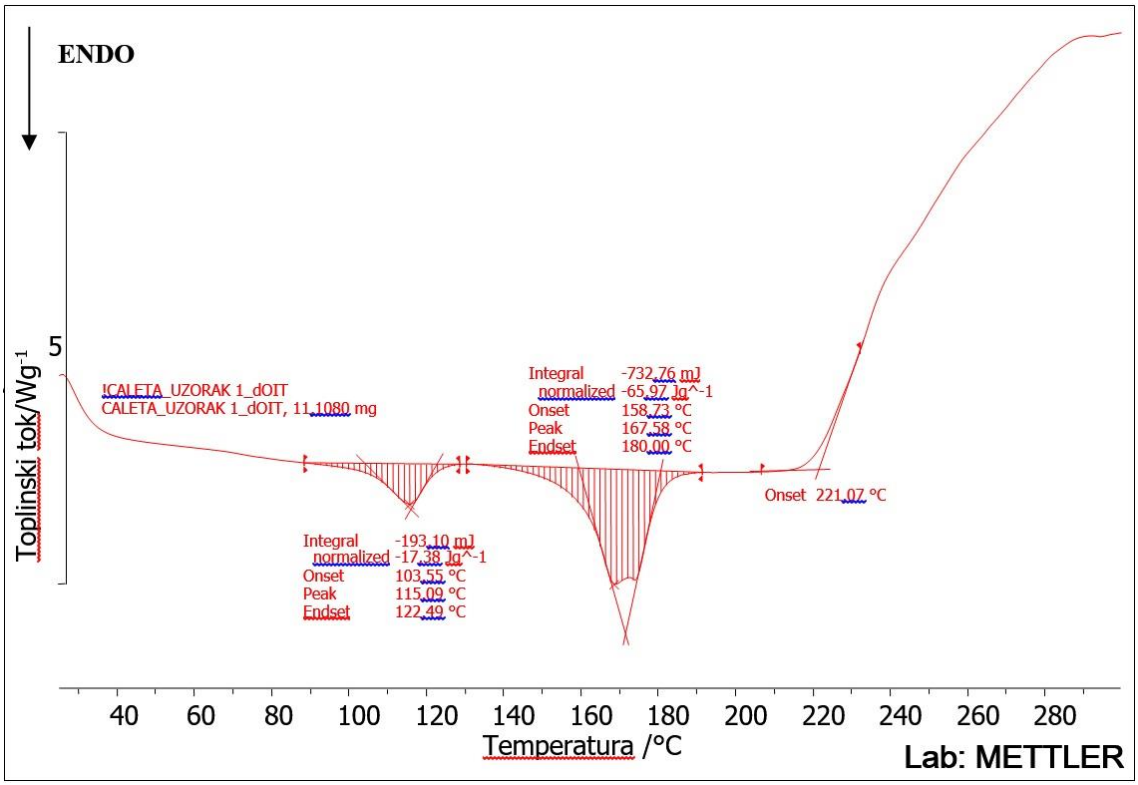
Slika 32. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije uzorka 6

Tablica 11. Oksidacijsko indukcijsko vrijeme analiziranih uzoraka

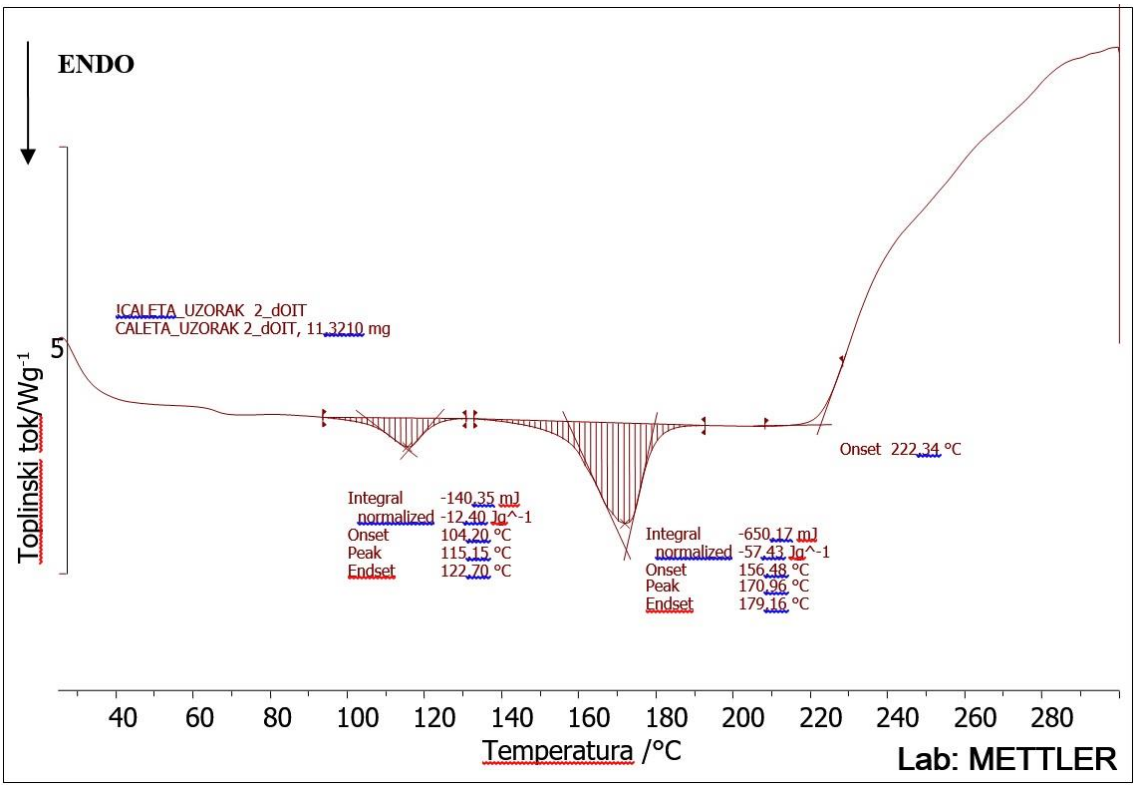
UZORAK	Oksidacijsko - indukcijsko vrijeme / min			
	180	**190**	**200**	**210**
1	11,9	5,5	/	/
2	11,9	/	/	/
3	/	18,5	6,5	3,1
4	46,0	/	/	/
5	/	33,0	12,7	4,9
6	11,3	6,9	/	/

3.3. Određivanje indukcijske temperature oksidacije prema HRN EN ISO 11357-6:2013

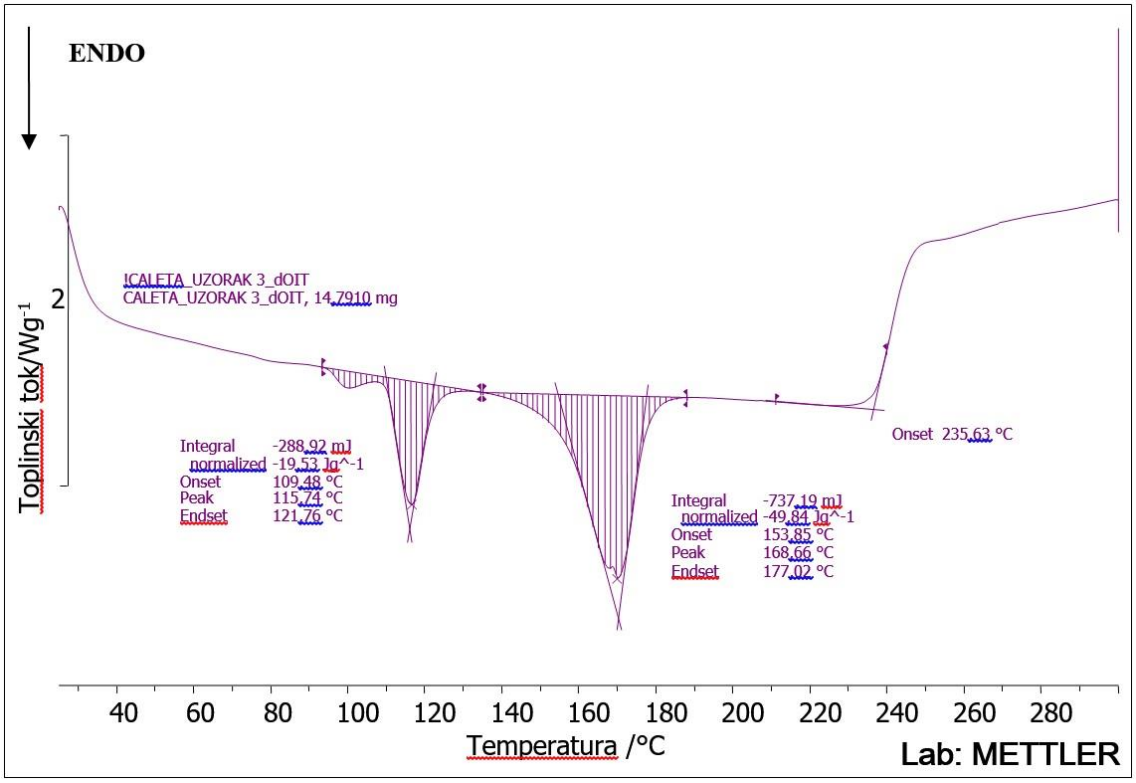
Na slikama od 33-38 prikazane su DSC krivulje iz kojih su određena indukcijska temperature oksidacije svih uzoraka, a na slici 39 prikazane su zbirne krivulje svih uzoraka. U tablici 12 prikazane su indukcijska temperature oksidacije svih uzoraka.



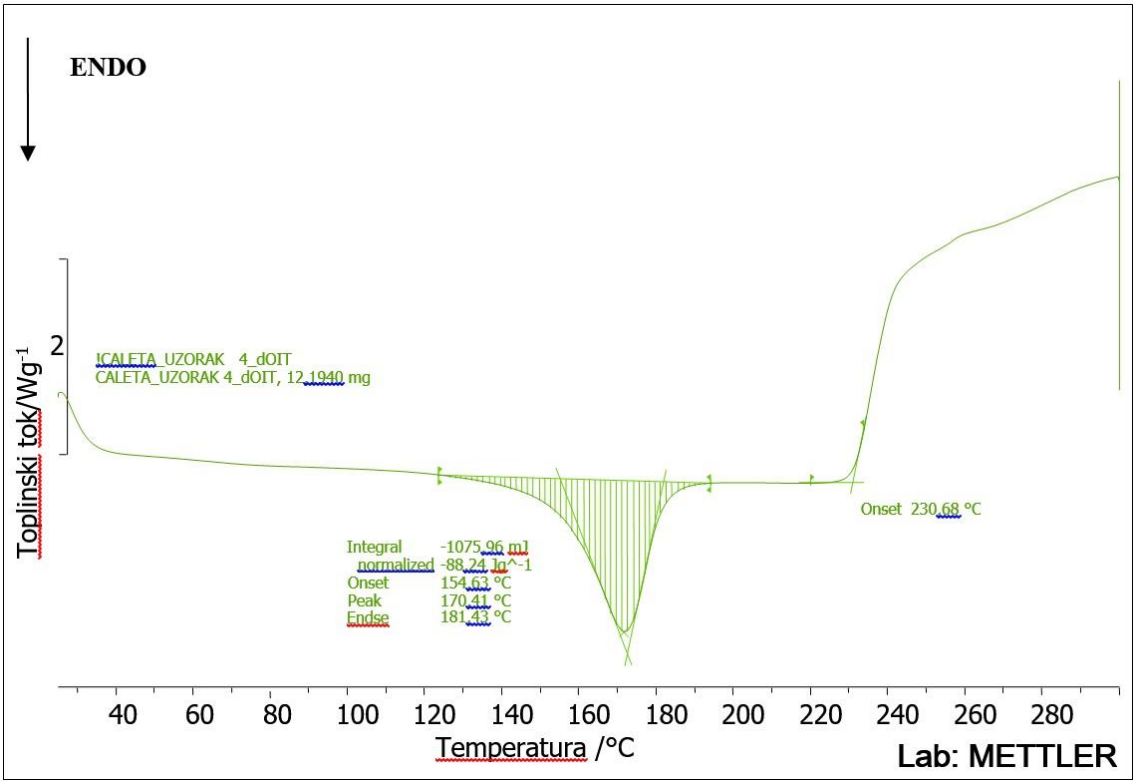
Slika 33. Određivanje indukcijske temperature oksidacije uzorka 1



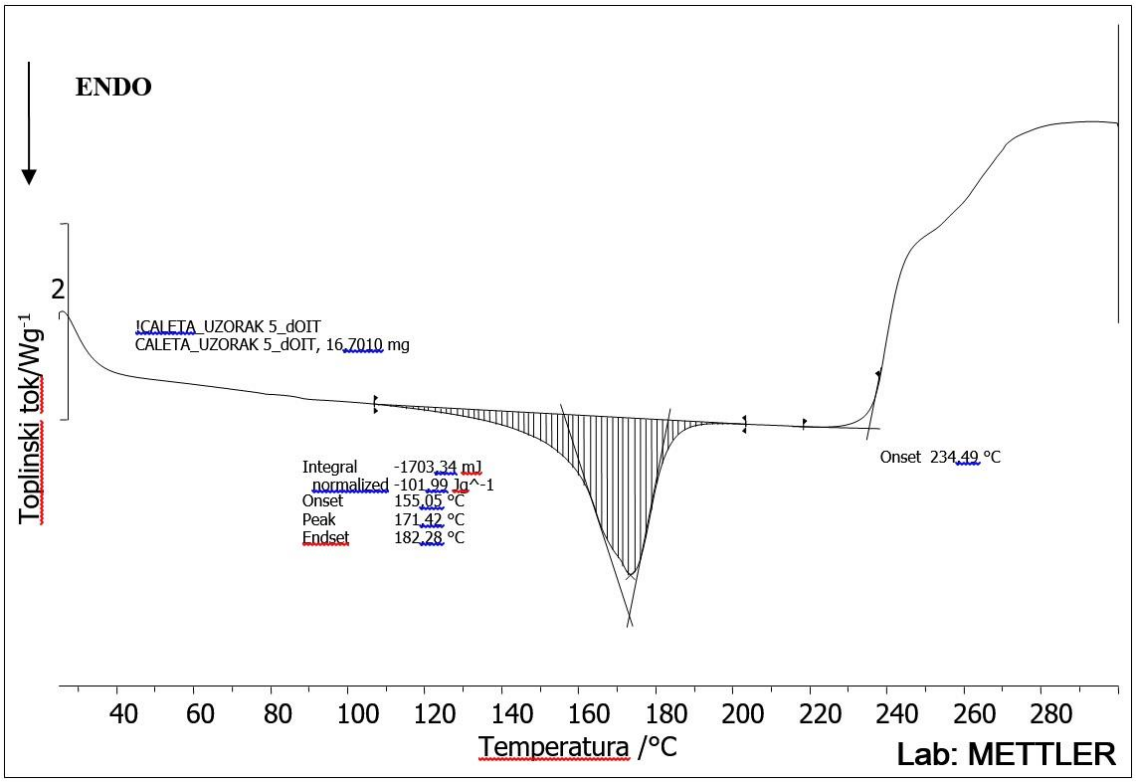
Slika 34. Određivanje indukcijske temperature oksidacije uzorka 2



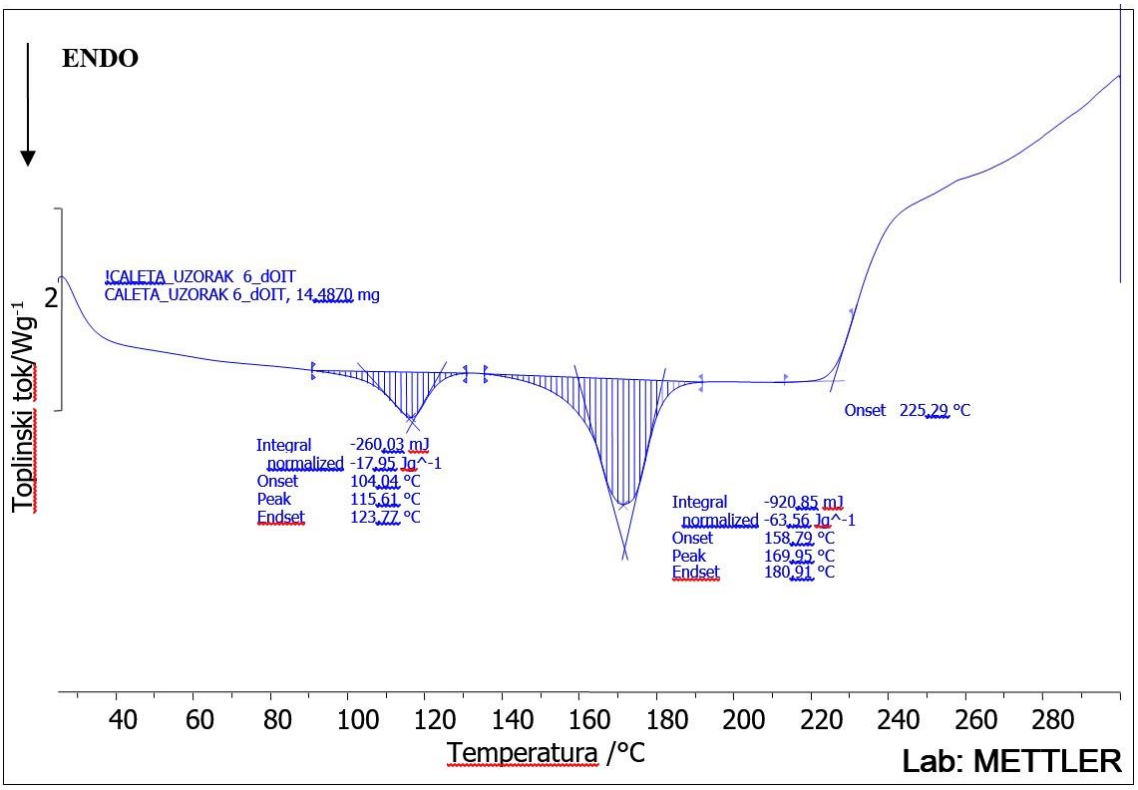
Slika 35. Određivanje indukcijske temperature oksidacije uzorka 3



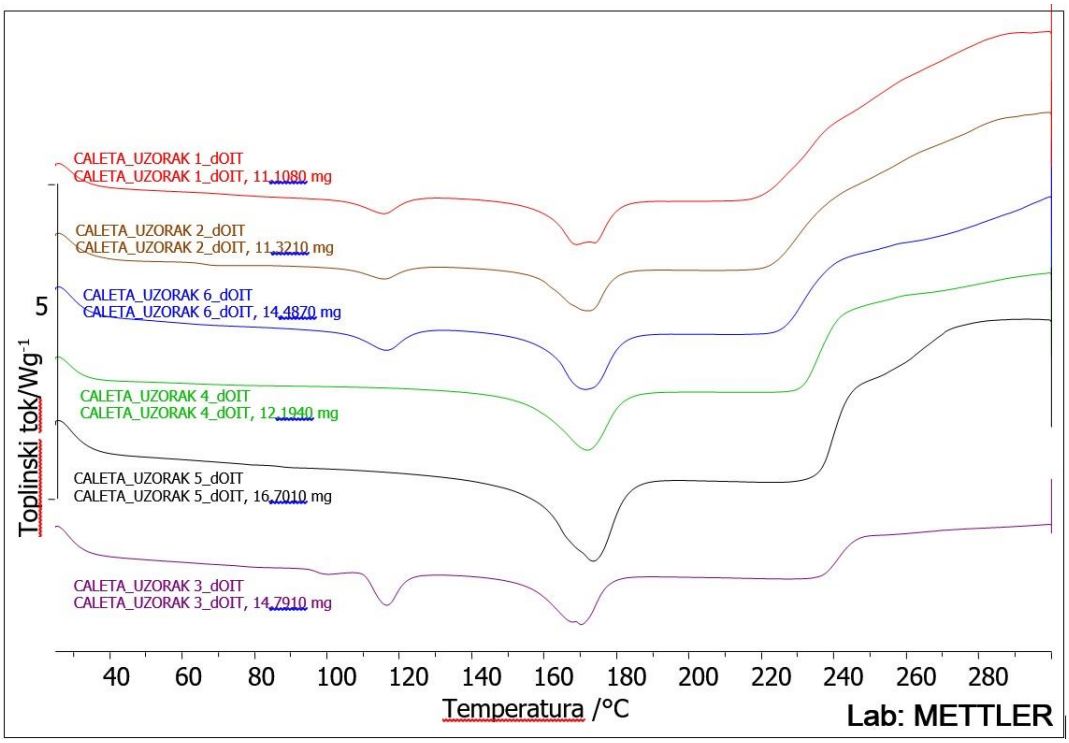
Slika 36. Određivanje indukcijske temperature oksidacije uzorka 4



Slika 37. Određivanje indukcijske temperature oksidacije uzorka 5



Slika 38. Određivanje indukcijske temperature oksidacije uzorka 6



Slika 39. Zbirni prikaz određivanja indukcijske temperature oksidacije svih uzoraka

Tablica 12. Indukcijske temperature oksidacije i toplinske značajke za ispitivane uzorke

UZORAK	Toplinske značajke								
	T / °C	**$T_{1,p,t}$ / °C**	**$T_{1,m,t}$ / °C**	**$T_{1,k,t}$ / °C**	**$-\Delta H_{1,t}$ / J g^{-1}**	**$T_{2,p,t}$ / °C**	**$T_{2,m,t}$ / °C**	**$T_{2,k,t}$ / °C**	**$-\Delta H_{2,t}$ / J g^{-1}**
1	221	104	115	122	17,4	159	168	180	66,0
2	222	104	115	123	12,4	156	171	179	57,4
3	236	109	116	122	19,5	154	169	177	49,8
4	230	155	170	181	88,2	/	/	/	/
5	234	155	171	182	102,0	/	/	/	/
6	225	104	116	124	18,0	159	170	181	63,6

4. RASPRAVA

Zadatak i svrha ovog rada je provesti ispitivanje ukupno šest materijala na osnovi polipropilena diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom kako bi se utvrdile njihove toplinske značajke i ukazalo na njihov sastav, odrediti njihovo oksidacijsko indukcijsko vrijeme oksidacije i oksidacijsko indukcijsku temperaturu oksidacije kako bi se na temelju dobivenih rezultata moglo zaključiti o relativnoj postojanosti ispitivanih materijala prema oksidacijskoj razgradnji.

Ispitivanja su započela provedbom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) u skladu s normom HRN ISO 11357-3:2009. Ispitci za analizu pripravljeni su na način da se uzme oko 10 mg uzorka, stavi u aluminijsku posudicu, poklopi poklopcem i zatvori pomoću preše. Kako postoji mogućnost da prilikom ispitivanja dođe do otpuštanja plinovitih produkate potrebno je iglicom probušiti aluminijski poklopčić. Diferencijalnim pretražnim kalorimetrom Mettler Toledo 823^e i STAR^e softwareom provedena je analiza uzoraka. Normalizirane DSC krivulje uzorka 1, uzorka 2, uzorka 3 i uzorka 6 (slike 21, 22, 23 i 26) pokazuju dvije endoterme odnosno dva tališta što ukazuje da se radi o polimernim mješavinama. DSC krivulje uzorka 4 i uzorka 5 pokazuju jednu endotermu. Toplinske značajke svih uzoraka za prvo zagrijavanje, hlađenje i drugo zagrijavanje prikazane su u tablicama 8-10. Iz navedenih slika i tablica vidljivo je da temperature prvog prijelaza uzoraka 1, 2, 3 i 6 odgovaraju temperaturama prijelaza polietilena niske gustoće, dok temperature drugog prijelaza odgovaraju polipropilenu. Temperature prijelaza kod uzoraka 4 i 5 odgovaraju polipropilenu. Navedeno je u skladu sa specifikacijama materijala, samo što u specifikacijama nije navedena druga komponenta već je naznačeno da se radi o mješavinama na osnovi polipropilena.

Da bi se neki materijal mogao koristiti za proizvodnju višeslojne ambalaže postupkom ekstruzijskog oslojavanja važno je poznavati njegovu oksidacijsku postojanost, tj. njegovu otpornost prema djelovanju kisika u uvjetima preradbe kako bi se prema potrebi dodavali antioksidansi. Važno je i odrediti učinkovitost djelovanja dodanih antioksidansa, a to znači odrediti koliko vremena se uzorak može zagrijavati pri određenoj temperaturi ili do koje temperature se može kontinuirano zagrijavati u kisiku ili zraku prije nego dođe do oksidacijske razgradnje. U skladu s dobivenim rezultatima i

ako dolazi do oksidacijske razgradnje pri uporabi ovih materijala, moguće je pregovarati s dobavljačima o kvaliteti materijala i poboljšanju navednih svojstava. Stoga je materijalima određeno indukcijsko vrijeme oksidacije (izotermna OIT) i indukcijska temperatura oksidacije (dinamička OIT). Prema HRN EN ISO 11357-6:2013 i izotermna OIT i dinamička OIT određuju se primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) te predstavljaju relativnu mjeru otpornosti materijala prema oksidaciji.

Izotermna OIT se provodi linearnim zagrijavanjem uzorka u inertnoj atmosferi (N_2) do testne temperature, nakon čega se prebaci u atmosferu kisika ili zraka. Trenutak promjene atmosfere predstavlja početak (nulto vrijeme) ispitivanja. Indukcijsko vrijeme oksidacije određuje se metodom tangente kao sjecište tangenti povučenih na baznu liniju i uzlazni dio DSC krivulje (*slika 17*). Ako je OIT vrijeme kraće od 10 minuta, ispitivanje je potrebno provoditi pri temperaturama nižim za 10 ºC sve dok ne postigne OIT vrijeme duže od 10 minuta. Slike od 27 do 32 prikazuju krivulje određivanja indukcijskog vremena oksidacije svih uzoraka, a zbirni rezultati prikazani su u tablici 11. Mjerenja su provedena pri temperaturama 180, 190, 200 i 210 ºC kako bi se za pojedini uzorak zadovoljio zahtjev da OIT vrijeme bude duže od 10 minuta. Iz rezultata je vidljivo da samo uzorak 4 može izdržati dulje od 10 minuta pri 200 ºC u skladu sa zahtjevima norme, uzorak 3 i 5 pri 190 ºC, dok svi zadovoljavaju uvjete norme pri temperaturi 180 ºC. Na osnovi navedenog možemo zaključiti da najveću oksidacijsku postojanost pokazuje uzorak 5, zatim uzorak 4, pa uzorak 3, dok uzorci 1, 2 i 6 pokazuju najnižu i međusobno vrlo sličnu oksidacijsku postojanost.

Indukcijska temperatura oksidacije (dinamička OIT) također se određuje metodom tangente i to kao sjecište tangenti povučenih na baznu liniju i uzlazni dio DSC krivulje (*slika 18*). Rezultati dinamičke OIT izražava u ºC. Na slikama od 33 do 38 prikazane su krivulje određivanja indukcijske temperature oksidacije uzoraka kao i njihove toplinske značajke dok su zbirni podatci prikazani u tablici 12. Vidljivo je da uzorak 3 pokazuje najvišu indukcijsku temperaturu oksidacije, zatim uzorak 5, pa uzorak 4, uzorak 6 i dok uzorci 1 i 2 pokazuju najnižu i međusobno vrlo sličnu oksidacijsku postojanost. Podatci se dobro, iako ne u potpunosti, slažu s podatcima izotermne OIT.

Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da najveću sklonost oksidacijskoj razgradnji i nastanku gelova pri izradi višeslojne ambalaže procesom ekstruzijskog

oslojavanja primjenom ovih materijala imaju uzorci 1 i 2, zatim uzorak 6, dok su uzorci 4, 3 i 5 postojaniji prema oksidacijskoj razgradnji, a time i formiranju gela.

5. ZAKLJUČAK

1. Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije utvrđeno je da su uzorci 4 i 5 materijali na osnovi polipropilena, dok ostali materijali osim polipropilena sadrže i polietilen niske gustoće.

2. Najveće vrijednosti indukcijskog vremena oksidacije (izotermna OIT), a time i najbolju oksidacijsku postojanost pokazuje uzorak 5, zatim uzorak 4, pa uzorak 3, dok uzorci 1, 2 i 6 pokazuju najnižu i međusobno vrlo sličnu oksidacijsku postojanost.

3. Najveće vrijednosti indukcijske temperature oksidacije (dinamička OIT), a time i najbolju oksidacijsku postojanost pokazuje uzorak 3, zatim uzorak 5, pa uzorak 4, uzorak 6 i dok uzorci 1 i 2 pokazuju najnižu i međusobno vrlo sličnu oksidacijsku postojanost.

4. Na osnovi dobivenih rezultata može se zaključiti da najveću sklonost oksidacijskoj razgradnji i stvaranju gelova pri izradi višeslojne ambalaže procesom ekstruzijskog oslojavanja primjenom ovih materijala pokazuju uzorci 1 i 2, zatim uzorak 6, dok su uzorci 4, 3 i 5 postojaniji prema oksidacijskoj razgradnji, a time i stvaranju gela u procesu ekstruzijskog oslojavanja.

6. LITERATURA

1. Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, NN 88/ 2015. URL:http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2015_08_88_1735.html (7.7.2016)
2. *N. Stipanelov Vrandečić,* Ambalaža, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, Split, 2015.
3. *Z. Janović,* Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str. 442 – 444.
4. *A. Rogić, I. Čatić, D. Godec* ,Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb 2008., str. 92 – 102.
5. URL: http://archive.sensorsmag.com/, (7.7.2016.)
6. *T. Kovačić,* Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010., str. 81 – 84.
7. *M. Erceg,* Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015., str. 93 – 95.
8. HRN EN ISO 11357-3:2009, Plastika- Diferencijalna pretražna kalorimetrija- 3. dio: Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije
9. HRN EN ISO 11357-6:2013. Plastika- Diferencijalna pretražma kalorimetrija- 6. dio. Određivanje indukcijskog vremena oksidacije (izotermna OIT) i indukcijske temperature oksidacije (dinamička OIT).
10. URL: http://www.mt.com, (7.7.2016.)