

Polymeerien lisäaineet ja lisäaineantioksidanttien kemialliset määrittämenetelmät

Pro gradu -tutkielma

Antti Nikala

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Soveltavan kemian osasto

10.5.2017

Tiivistelmä

Muovien käyttö on lisääntynyt runsaasti viimeisten vuosikymmenten ajan valmistus- ja työstöprosessien sekä lisäaineiden kehityksen myötä. Nykyaikaisten korkealaatuisten muovituotteiden valmistuksessa käytetään lukuisia erilaisia lisäaineita, joiden avulla pystytään vaikuttamaan esimerkiksi muovien pintaominaisuuksiin sekä pidentämään niiden käyttöikää. Käyttöikään vaikuttavat oleellisesti hapen aiheuttamat reaktiot polymeerirakenteessa ja näiden ei-haluttujen reaktioiden rajoittamiseksi on kehitetty erilaisia stabilointiaineita, kuten antioksidantteja.

Muovien sisältämät lukuisat lisäaineet voivat reagoida keskenään aiheuttaen synergisiä tai antagonisia vaikutuksia, jolloin tiettyjen lisäaineiden teho voi kasvaa tai heikentyä. Samoin ne voivat aiheuttaa erilaisia haju- ja makuvaikutuksia. Osa lisäaineista on myös helposti kulkeutuvia, jolloin ne voivat siirtyä esimerkiksi elintarvikepakkauksesta elintarvikkeeseen. Tämä taas aiheuttaa aiheellisia kysymyksiä yhdisteiden terveysvaikutuksista ja lisäaineisiin sekä niiden kulkeutumiseen liittyvä lainsäädäntö onkin kiristynyt viime vuosina.

Opinnäytetyön kokeellisessa osassa kehitettiin menetelmä polymeerien sisältämien antioksidanttien ja niiden hajoamistuotteiden määrittämiseen. Erottamismenetelminä käytettiin Soxhlet- ja ultraääniuuttoja sekä detektointiin massaspektrometrillä varustettua neste-kromatografiaa. Lisäksi kehitetyllä menetelmällä tutkittiin eräitä polyeteeni- ja polyetyleni-tereftalaattimuovilaatuja.

Soxhlet- ja ultraääniuuttoja vertailtaessa ultraääniuutto havaittiin hieman paremmaksi erotusmenetelmäksi ja dikloorimetaani 2-propanolia paremmaksi uuttoliuottimeksi. Tutkituissa muovilaaduissa ei havaittu tutkittavia yhdisteitä tai niiden pitoisuudet olivat liian pienet luotettavan tuloksen toteamiseksi. Tulosten tulkintaa vaikeuttivat myös lukuisat kontaminaatiolähteet, joiden vaikutusta tuloksiin ei voitu kokonaan estää.

Esipuhe

Tämä työ tehtiin Stora Enso Oyj:n toimeksiannosta Jyväskylän yliopiston soveltavan kemian osastolla kesän 2016 ja kevään 2017 välisenä aikana. Työssä tutkitut muovit toimitti Stora Enso Oyj.

Opinnäytetyön ohjaajina toimivat Stora Enso Oyj:n FT Jari Räsänen ja FM Paula Hirsilä sekä Jyväskylän yliopiston professori Raimo Alén, joita haluan kiittää arvokkaista neuvoista projektin aikana. Lisäksi haluan kiittää muuta soveltavan kemian osaston henkilökuntaa, joilta sain arvokasta apua niin laiteteknisissä kuin käytännön asioissakin. Lopuksi suurkiitokset vielä vanhemmilleni, Kaijalle ja Lasselle, kaikesta saamastani tuesta opintojeni aikana.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo	iii
Lyhenteet ja vierasperäiset sanat.....	v
Kirjallinen osa	1
1 Johdanto.....	1
2 Yleisesti käytettävät muovit, niiden valmistus ja ominaisuudet	1
2.1 Polyolefiinit	4
2.1.1 Polyeteeni (PE)	4
2.1.2 Polypropeeni (PP)	4
2.2 Polyesterit	5
2.2.1 Polyetylenitereftalaatti (PET).....	5
2.2.2 Polylaktidi (PLA).....	5
3 Polymeerien työstömenetelmät	6
4 Polymeerien hajoamismekanismit	9
4.1 Lämpöhapettava hajoaminen	10
4.2 Valohapettava hajoaminen.....	13
4.3 Muut mekanismit	13
5 Polymeerien lisäaineet.....	14
5.1 Täyteaineet.....	17
5.2 Pinnan ominaisuuksia muuttavat apuaineet	18
5.2.1 Antiblock-aineet.....	18
5.2.2 Slipit.....	19
5.2.3 Voiteluaineet	20
5.2.4 Antifog-aineet	20
5.2.5 Antistaatit.....	21
5.3 Mekaanisia- ja rakenteellisia ominaisuuksia muuttavat apuaineet	23
5.3.1 Nukleaatioaineet	23
5.3.2 Pehmittimet.....	24
5.3.3 Yhdistämisaineet.....	25
5.3.4 Iskusitkeyden parantajat.....	26
5.4 Pigmentti- ja väriaineet	26
5.5 Muita yleisiä apuaineita	27
5.5.1 Palonestoaineet	27
5.5.2 Antimikrobiset aineet.....	29
6 Stabilointiaineet.....	29
6.1 Antioksidantit	31
6.1.1 Primaariset antioksidantit.....	31
6.1.2 Sekundaariset antioksidantit	35
6.2 Valostabilointiaineet	38
6.2.1 HALS	38
6.2.2 UVA-aineet	40
6.3 Käyttö polymeereissä.....	41
6.4 Stabilointiaineiden aiheuttamat värjäytymisongelmat	46
6.5 Muiden lisäaineiden vaikutus stabilointiaineisiin	47
7 Apu- ja NIAS-aineet.....	48
7.1 NIAS-aineet	48
7.2 Stabilointiaineiden hajoamistuotteet	49
7.3 Kulkeutuminen	53
7.4 Haju- ja maku ominaisuudet	55
7.5 Analytiikka	59

Kokeellinen osa.....	64
8 Johdanto.....	64
9 Erotus- ja detektointimenetelmät	64
9.1 Nestekromatografia (HPLC).....	64
9.2 Massaspektrometria (MS).....	65
10 Antioksidanttien HPLC-MS-määritysmenetelmä.....	66
10.1 Näytteiden esikäsittely ja uuttoluottelu	66
10.1.1 Polymeerin esikäsittely	66
10.1.2 Uuttomenetelmä.....	67
10.1.3 Uutteiden jälkikäsittely	68
10.2 Uutteiden analysointi	69
10.2.1 Laitteisto	69
10.2.2 Standardiyhdisteet ja näytteet	69
10.2.3 Ionisointiasetukset.....	71
10.2.4 Ajo-ohjelma	72
11 Uuttoluuottelu.....	73
11.1 Ensimmäinen näytestarja	73
11.2 Toinen näytestarja.....	74
11.3 Kolmas näytestarja.....	74
12 Tulokset ja niiden tarkastelu.....	75
12.1 Menetelmän kehitys	75
12.1.1 Standardiyhdisteet ja näytteet	75
12.1.2 Ionisointiasetukset.....	76
12.1.3 Ajo-ohjelma	82
12.1.4 Toteamis- ja määritysrajat (LOD ja LOQ).....	86
12.1.5 Uuttomenetelmä.....	87
12.2 Uuttoluuottelu.....	88
12.2.1 Ensimmäinen näytestarja	88
12.2.2 Toinen näytestarja	88
12.2.3 Kolmas näytestarja.....	92
12.3 Kontaminaatio-ongelmat	93
12.3.1 Asetoni	94
12.3.2 Kolonni	94
12.3.3 Ruiskusuodattimet ja ruisku.....	96
12.3.4 Uuttoluuottimet	97
13 Yhteenveto	99
14 Kirjallisuusluettelo	101

Lyhenteet ja vierasperäiset sanat

Lyhenteet

APCI	Ilmanpaineessa tapahtuva kemiallinen ionisaatio (atmospheric pressure chemical ionization)
APPI	Ilmanpaineessa tapahtuva fotoionisaatio (atmospheric pressure photoionization)
BHT	2,6-di- <i>tert</i> -butyyli-4-metyylifenoli
COF	Kitkakerroin
DAD	Ionirividetektori
DCM	Dikloorimetaani
DTBP	Di- <i>tert</i> -butyyllifenoli
EMV	Elektronimonistimen jännite (electron multiplier voltage)
ESI	Sähkösumutusionisaatio
EVA	Etyleeni-vinyyli-asettaatti
GC	Kaasukromatografia
HALS	Estyneet amiinivalostabilointiaineet (hindered amine light stabilizers)
HPLC	Korkean erotuskyvyn nestekromatografia
HPDE	Korkean tiheyden polyeteeni
IPA	Isopropanoli
LDPE	Matalan tiheyden polyeteeni
LLDPE	Lineaarinen matalan tiheyden polyeteeni
<i>m/z</i>	Massa/varaus
MFI	Sulaindeksi
MRM	Useiden reaktioiden seuranta (multiple reaction monitoring)
MS	Massaspektrometria
NIAS	Tahattomasti lisätyt aineet (non intentionally added substances)
NO _x	Typen oksidit
PBT	Polybutyleenitereftalaatti
PC	Polykarbonaatti
PE	Polyeteeni
PET	Polyetyleenitereftalaatti

PLA	Polylaktidi
PP	Polypropeeni
PTFE	Polytetrafluorieteeni
PUR	Polyuretaani
QqQ	Kolmoiskvadrupoli
SRM	Valittujen reaktioiden seuranta (selected/single reaction monitoring)
TBP	<i>tert</i> -Butyylifenoli
THF	Tetrahydrofuraani
TOF	Lentoaika-analysaattori
UVA-aineet	UV-säteilyä absorboivat yhdisteet

Vierasperäiset sanat

Kuivauskaasu	Desolvation gas
Lähtöioni	Precursor ion
Tuoteioni	Product ion
Törmäyskaasu	Collision gas
Törmäyskammio	Collision cell

Kirjallinen osa

1 Johdanto

Nykykaikaamme voisi luonnehtia muoviajaksi, sillä muovia esiintyy kaikkialla ympäristössämme. Muovien käyttö on 1950-luvulta alkaen kasvanut merkittävästi valmistus- ja työstöprosessien sekä muovien ominaisuuksien ja lisäaineiden kehittyessä. Muovi on korvannut useita perinteisiä materiaaleja, kuten metalleja ja lasia.¹ Muovit ovat perinteisesti valmistettu öljypohjaisista raaka-aineista ja niiden kierrättäminen on ollut vähäistä. Viime aikoina biopohjaisten ja -hajoavien muovimateriaalien käyttö on lisääntynyt.

Muoveja tuotettiin vuonna 2013 lähes 300 miljoonaa tonnia ja Euroopassa käytetystä muovista suurin yksittäinen käyttökohde ovat erilaiset pakkaukset (40 %).² Yleisimpiä käytettyjä muoveja (ja niiden markkinaosuudet) ovat polyeteeni (PE, 30 %), polypropeeni (PP, 19 %), polyvinyylikloridi (PVC, 10 %), polyetyleenitereftalaatti (PET, 7 %), polystyreeni (PS, 7 %) ja polyuretaani (PUR, 7 %).

2 Yleisesti käytettävät muovit, niiden valmistus ja ominaisuudet

Muovit koostuvat yhdestä tai useammasta polymeeristä sekä mahdollisista lisäaineista, jotka ovat usein välttämättömiä nykyaikaisten muovien valmistuksessa.³ Polymeeri taas koostuu peräkkäisistä monomeeriyksiköistä, jotka on liitetty yhteen polymerointireaktiolla. Monomeerit sisältävät tavallisesti hiilten välisiä kaksois- tai kolmoissidoksia tai muita funktionaalisia ryhmiä ja polymerointi tapahtuu paineen, lämpötilan ja katalyyttien avulla. Olosuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa muodostuvan polymeeriketjun pituuteen. Polymeerit voidaan jakaa additio- ja kondensaatiopolymeereihin niiden monomeerien reaktiotavasta riippuen. Additioreaktiossa monomeerit liittyvät yhteen ilman sivutuotteiden muodostumista. Merkittävimpiä additio-polymeerejä ovat polyolefiinit (kuten PE ja PP), PS, PVC ja PUR. Kondensaatioreaktion yhteydessä lohkeaa jokin pienimolekyylinen yhdiste, kuten vesi, ja reaktio tapahtuu aina tietyn heteroatomin kautta. Yleisiä kondensaatiopolymeerejä ovat PET ja polykarbonaatti (PC). Muovit ovat yleensä homopolymeerejä eli ne koostuvat yhdestä polymeerityypistä. Kopolymeerit koostuvat sen sijaan kahdesta tai useammasta erilaisesta monomeeristä ja niiden polymerointireaktiota kutsutaan kopolymeroinniksi. Polymerointivaihetta seuraa polymeerin

kompaundointi, jonka aikana sula polymeerimateriaali ja lisäaineet yhdistetään. Granulaatit (käytetään myös termiä rakeet) toimitetaan muovituotteen valmistajalle, joka sulattaa ja muovaa tuotteen ekstruusio- tai ruiskuvaluprosessissa.

Muovit voidaan jakaa kesto- ja kertamuoveihin sekä elastomeereihin.³ Kestomuoveissa polymeeriketjut ovat lineaarisia tai haarautuneita ja niiden välillä esiintyy vain heikkoja vuorovaikutuksia, joita kutsutaan sekundaarisidoksiksi. Lämmittäminen pehmentää muoveja ja lämpötilan noustessa riittävän korkealle sekundaarisidokset katkeavat ja muovi sulaa. Kertamuovien rakenne sen sijaan ristosilloittuu jäähtyessään ja niiden uudelleensulattaminen ei ole mahdollista. Tämän ilmiön ansioista kertamuovit ovat mekaanisesti kestäviä ja niillä on korkea lämmönsietokyky. Elastomeerit ovat polymeerejä, joilla on suuri liikkuvuus ja ne palautuvat takaisin muotoonsa rasituksen jälkeen. Ne voidaan jakaa kumeihin ja termoplastisiin elastomeereihin, joista jälkimmäiset muistuttavat ominaisuuksiltaan kestopuoveja.

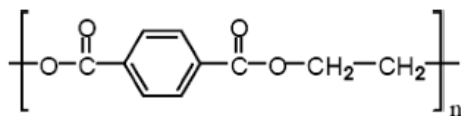
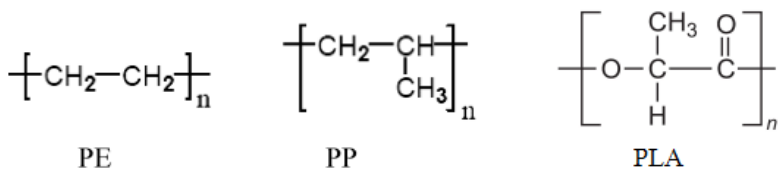
Muovin ominaisuudet määräytyvät polymeerimatriisin liikehtimiskyvyn perusteella.³ Liikehtimiskykyyn vaikuttavat polymeerin molekyylimassa, massajakauma, kiteisyys ja molekyylirakenne. Molekyylimassan kasvaminen ja massajakauman kaventuminen parantavat polymeerin mekaanisia ominaisuuksia, kuten veto- ja iskulujuutta, jännityssäilyä ja sään kestoja sekä kasvattavat sulamispistettä ja vähentävät muovituotteen vääntyilyä. Toisaalta molekyylimassan kasvaessa muodostuvat pitkät polymeeriketjut hankaloittavat kiteytymistä, minkä seurauksena polymeerien kiteisyys on yleensä suurimmillaan tietyllä molekyylimassa-alueella. Polymeerit voivat olla joko osakiteisiä tai amorfisia. Kiteisyyden kasvattaminen lisää yleensä polymeerin vetolujuutta, jäykkyyttä, kovuutta ja lämmönkestävyyttä sekä parantaa barrier-ominaisuuksia. Toisaalta iskulujuus ja läpinäkyvyys heikkenevät ja polymeerin kutistuminen ja vääntyily lisääntyvät.

Myös taktisuudella on vaikutusta kiteisyyteen. Taktisuus tarkoittaa polymeerin sivuketjujen orientaatiota toisiinsa nähden. Isotaktisessa polymeerissä sivuketjut ovat samalla puolella, syndiotaktisesta eri puolilla säännöllisesti ja ataktisessa eri puolilla epäsäännöllisesti. Taktiset polymeerit ovat kiteisempiä kuin ataktiset, jolloin niiden lujuusominaisuudet ovat paremmat kuin ataktisilla polymeereillä.³ Polymeerin valmistusprosessilla on suuri vaikutus polymeerin rakenteeseen ja sitä kautta polymeerin ominaisuuksiin. Tämän vuoksi polymeerien ominaisuuksille on vaikea antaa tarkkoja numeroarvoja. Taulukossa 1 on esitetty muutamien polymeerien sulamis- ja lasittumislämpötilat sekä kuvassa 1 niiden rakenteet.

Taulukko 1. Yleisten polymeerien sulamis- ja lasittumislämpötilat^{4,5}

Polymeeri*	LDPE	LLDPE	HDPE	PP	PET	PLA
Sulamispiste (°C)	105–115	120–130	130–138	160–167	240–270	130–180
Lasittumislämpötila (°C)	-100	-100	-100	-5 – -35	70–80	40–70

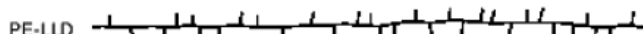
- * Matalan tiheyden polyeteeni (LDPE)
 Lineaarinen matalan tiheyden polyeteeni (LLDPE)
 Korkean tiheyden polyeteeni (HDPE)
 Polypropeeni (PP)
 Polyetyleenitereftalaatti (PET)
 Polylaktidi (PLA)



PET



Linear molecule
 ca. 4 to 10 short side chains
 per 1000 C - atoms



Linear molecule
 ca. 10 to 35 short side chains
 per 1000 C - atoms

Kuva 1. Ylhäällä PE-, PP-, PLA- ja PET-polymeerien toistuvien yksiköiden rakenteet ja alhaalla yleiset kaaviokuvat PE:n kolmesta yleisestä polymeerirakenteesta (kuva muokattu lähteestä⁶).

2.1 Polyolefiinit

Polyolefiinit ovat polymeerejä, jotka on valmistettu polymeroimalla olefiinejä eli alkeeneita, additioreaktiolla.⁴ Yleisimmin alkeenit ovat peräisin öljyteollisuuden krakkausprosessista, jossa monimutkaisemmat orgaaniset yhdisteet pilkkotaan näitä pienemmiksi yksiköiksi. Merkittävimmät polyolefiinit ovat eteenistä valmistettu PE ja propeenista valmistettu PP. Polyolefiineillä on useita hyviä ominaisuuksia, kuten edullisuus ja hyvät barrier-ominaisuudet vettä vastaan.

2.1.1 Polyeteeni (PE)

PE on muovilaadusta käytetyin yli 60 miljoonan tonnin vuosituotannollaan. Sen yleisimpiä käyttökohteita ovat erilaiset pakkaukset, kuten muovikassit ja pullot. PE-polymeeri voidaan luokitella sen tiheyden sekä haaroittuneisuuden perusteella, ja joista yleisimmät ovat korkean tiheyden HDPE, matalan tiheyden LDPE sekä lineaarinen matalan tiheyden LLDPE.

LDPE valmistetaan vapaaradikaalipolymeroinnilla korkeassa paineessa ja lämpötilassa autoklaavissa tai putkireaktorissa. HDPE valmistetaan Ziegler-Natta-katalyyttien avulla ja sen rakenne poikkeaa radikaalipolymeroinnilla valmistetusta LDPE:stä.⁴ HDPE on huomattavasti vähemmän haaroittunutta kuin LDPE, mikä lisää HDPE:n kiteisyyttä, kiteytymisnopeutta ja tiheyttä. Tämän seurauksena HDPE:llä on suurempi vetolujuus ja jäykkyys, parempi kemiallinen ja mekaaninen kestävyys sekä korkeampi käyttölämpötila, mutta sen katkeamisvenymä ja läpinäkyvyys ovat heikompia kuin LDPE:llä. LLDPE valmistetaan kopolymeroimalla eteeniä ja tiettyä komonomeeriä, kuten buteeniä, hekseeniä tai okteeniä. Komonomeerit toimivat LLDPE:n sivuketjuina. LLDPE:n sivuketjut ovat lyhyempiä kuin LDPE:n, mutta niitä on enemmän. Tällöin LLDPE:n vetolujuus on hyvä ja se sopii ohuiden kalvojen valmistukseen paremmin kuin LDPE. LLDPE:n molekyyli­massajakauma on kapeampi kuin LDPE:n ja HDPE:n.

2.1.2 Polypropeeni (PP)

PP on toiseksi tärkein kaupallinen polyolefiini. Sitä käytetään useissa erilaisissa käyttökohteissa, kuten autojen muoviosissa, kalvoissa ja pakkauksissa. PP:n valmistuksessa käytetään Ziegler-Natta-katalyyttejä samoin kuin HDPE:n valmistuksessa. Isotaktisen PP:n tiheys on yleisistä muoveista pienin ja sillä on korkea kiteisyys.⁴ PP:n ominaisuudet ovat samankaltaiset kuin HDPE:n, mutta sen lasittumis- ja sulamislämpötilat ovat HDPE:n vastaavia arvoja korkeammat.⁷ Homopolypropeenin ohella valmistetaan myös kopolymeriä, jossa komonomeerinä käytetään usein eteeniä.

2.2 Polyesterit

Polyesterit ovat esterisidoksen sisältäviä polykondensaatioreaktiolla tuotettuja polymeerejä. Yleisin polyesteri on PET, mutta myös muita polyestereitä, kuten polybutyleenitereftalaatti (PBT) ja polytrimetyleenitereftalaatti (PTT), on olemassa. Lisäksi biopohjaisesta raaka-aineesta tuotettava polylaktidi (PLA) on polyesteri. PET on osittain aromaattinen ja PLA alifaattinen.

2.2.1 Polyetyleenitereftalaatti (PET)

PET on useimmille tuttu muovi virvoitusjuomapakkauksista ja suurin osa Euroopassa käytetystä PET:stä kuluu pakkausteollisuuden tarpeisiin.² Tämän lisäksi sitä käytetään kuituna esimerkiksi vaateteollisuudessa ja erikoismuovina vaativissa käyttökohteissa. PET:in käyttö lisääntyy jatkuvasti sen hyvien ominaisuuksien, kuten keveyden, iskunkestävyyden, läpinäkyvyyden ja kierrätettävyyden ansioista.⁸

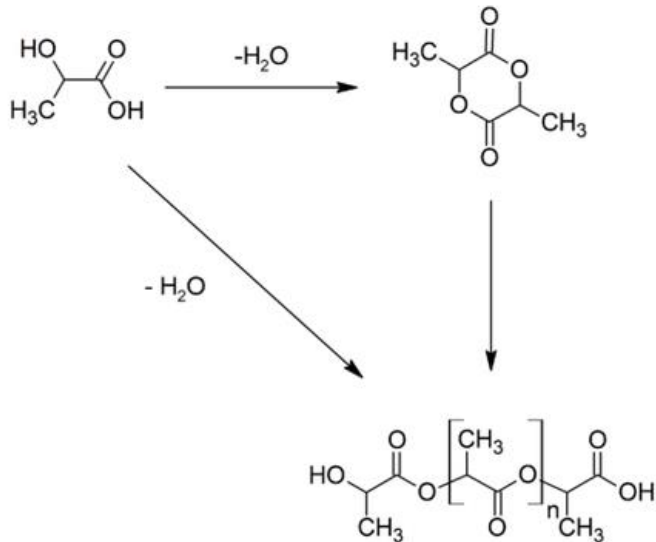
PET on osakiteinen polymeeri, jonka kiteisyys riippuu valmistusprosessista.⁹ Kiteisyyden muuttaminen vaikuttaa PET:in ominaisuuksiin, kuten läpinäkyvyyteen, barrier-ominaisuuksiin ja käyttölämpötila-alueeseen. PET on luontaisesti hidas kiteytymään ja sillä on taipumusta haurastua kiteytymisen aikana, minkä vuoksi sen käyttäminen esimerkiksi pulloissa oli aikaisemmin haastavaa. Nykyisin PET:lle on saatavilla sopivia nukleaatioaineita, joiden avulla kiteytymistä nopeutetaan. Muita PET:in ongelmia ovat hygroskooppisuus ja matala lasittumislämpötila, joita voidaan parantaa apuaineiden avulla.

2.2.2 Polylaktidi (PLA)

Perinteisillä öljypohjaisilla muoveilla on useita vahvuuksia, kuten edullisuus ja valmistusnopeus, hyvät ominaisuudet ja monipuoliset lisäainevalikoimat.⁵ Ne ovat kuitenkin yleensä heikosti biohajovia ja niiden kierrätys on haastavaa. Lisäksi ilmastonmuutoksen myötä öljyteollisuuden tuotteille etsitään jatkuvasti korvaavia vaihtoehtoja. Tähän tarpeeseen on kehitetty biomuovit, jotka ovat biohajoavia ja joiden raaka-aine on peräisin luonnosta.

PLA on polyestereihin kuuluva biomuovi, jolla on useita etuja verrattuna muihin biomuoveihin ja sitä käytetään esimerkiksi pakkauksissa ja 3D-tulostusmuovina.⁵ PLA koostuu maitohappomonomeereistä, jotka tuotetaan fermentoimalla tai kemiallisen synteessin avulla. PLA:ta voidaan tuottaa useasta luonnonmateriaalista, kuten maissista tai selluloosasta. Varsinainen polymerointi tapahtuu maitohapon suoralla kondensaatioreaktiolla tai laktidinmuodostuksella (kuva 2), josta jälkimmäinen on yleisin menetelmä teollisuudessa. Polymeroinnin tuloksena muodostuu L- ja D-

laktidia sekä mesolaktidia. PLA:n työstäminen tapahtuu vastaavasti kuin öljypohjaisten polymeerien prosessointi. PLA on muiden biopolymeerien tapaan herkempi kovalle reaktioolosuhteille kuin öljypohjaiset polymeerit. Tämän vuoksi esimerkiksi PLA:n ekstruusio- puhalluskalvojen valmistus voi olla haastavaa.



Kuva 2. PLA:n valmistus suoralla kondensaatioreaktiolla tai laktidinmuodostuksen kautta.

PLA:n laajempaa käyttöä rajoittavat sen matala lasittumislämpötila, hidas kiteytyminen, heikko terminen stabiilius sekä pehmeys ja hauraus.⁵ Näitä heikkouksia on koetettu parantaa erilaisilla sekoituksilla, kuten lisäämällä pienen molekyyli­massan yhdisteitä pehmentäjiksi PLA:n sekaan. Toisaalta matalien sulamis- ja lasittumislämpötiloista johtuen se sopii esimerkiksi kuuma­saumaukseen ja lämpömuovaukseen paremmin kuin PET.

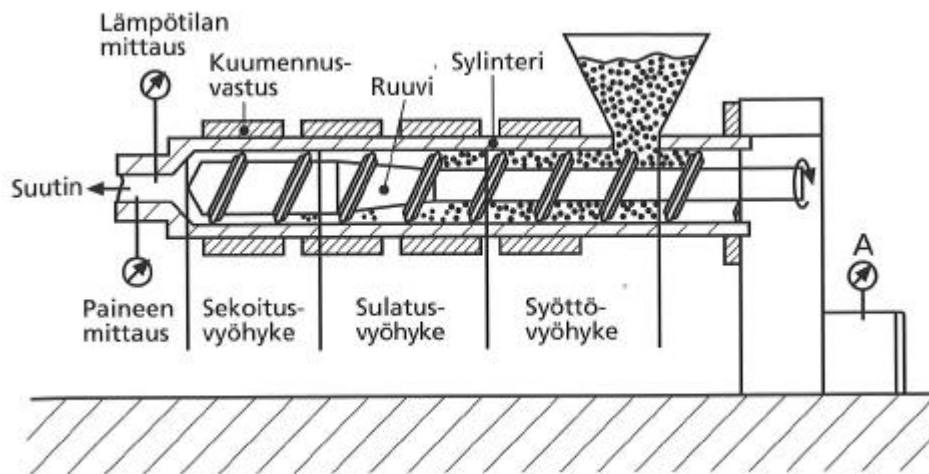
3 Polymeerien työstömenetelmät

Polymeerivalmistajat toimittavat polymeerimateriaalin muovinvalmistajille pääosin granulaatteina, mutta joissain tapauksissa myös jauhemaisena.⁷ Prosessilaitteistoon lisätty polymeerimateriaali tiivistyy, sulaa, homogenisoituu ja puristuu ulos. Ruiskuvalu ja ekstruusio eli suulakepuristus ovat kaksi käytössä olevaa tekniikkaa.

Ruiskuvalutekniikassa polymeeri plastisoidaan sulamassaksi lämpö­vastusten ja prosessilaitteen kierukkaruuvien pyörimisestä aiheutuvan kitkalämmön avulla.³ Massa puristetaan nopeasti

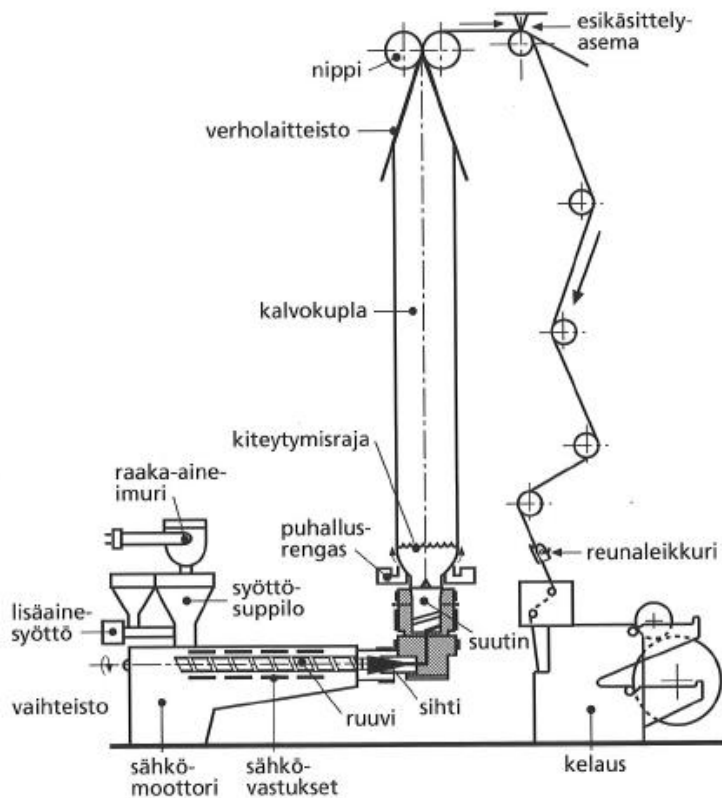
muottiin kierukkaruuvia työntämällä. Muovin jäähtyttyä muotti avataan ja muovituote poistetaan.

Ekstruusio (kuva 3) on ruiskuvalua monipuolisempi menetelmä, jolla pystytään tuottamaan monenlaisia muovituotteita käytetystä suuttimesta riippuen.³ Näitä ovat esimerkiksi kalvot, levyt, putket ja erilaiset päällysteet. Ekstruusiossa polymeerin sulatus tapahtuu ekstruuderissa paikallaan pyörivän kierukkaruuvien tai -ruuvien synnyttämän kitkalämmön avulla, jota voidaan tehostaa lämpövastuksen avulla. Toisin kuin ruiskuvalu, ekstruusio on jatkuvatoiminen prosessi.



Kuva 3. Ekstruuder.³

Puhalluskalvojen valmistuksessa ekstruuderista tuleva muovisula syötetään rengassuuttimen läpi, jolloin massasta muodostuu putkimaista muovikalvoa (kuva 4).³ Putken pää suljetaan ja suuttimen keskeltä puhalletaan ilmaa putkeen. Tällöin putki pullistuu ja sen suljettu pää kiinnitetään yleensä ylhäällä olevaan nippiin (kuva 4), joka litistää kalvon ja venyttää sen sopivan paksuiseksi. Ilman puhaltamista jatketaan, kunnes haluttu halkaisija on saavutettu. Tämän jälkeen kalvoputki johdetaan kelojen läpi jatkokäsittelyvaiheisiin, kuten reunaleikkureille. Valmistettavan kalvon paksuus on 5-1000 µm ja sitä voidaan muuttaa prosessin aikana tarpeen mukaan.



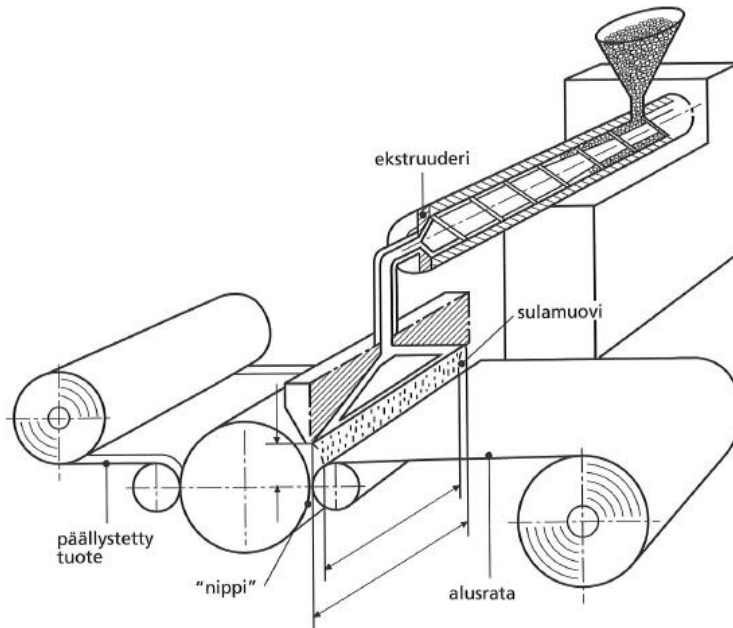
Kuva 4. Puhalluskalvojen valmistusprosessi.³

Tasokalvon valmistuksessa muovisula syötetään kapean tasosuuttimen läpi, jolloin se muotoutuu tasomaiseksi ja valuu jäähdytystelan pinnalle. Tällä menetelmällä voidaan valmistaa myös levyjä.³ Menetelmän haasteena on saada muovimassa virtaamaan tasaisesti koko suuttimen leveydeltä.⁷

Koekstruusiossa kahdelta tai useammalta ekstruuderilta tulevat massat syötetään saman suuttimen läpi. Tekniikkaa voidaan käyttää puhallus- ja tasokalvojen valmistuksessa. Näin voidaan valmistaa esimerkiksi monikerroskalvoja, jolloin kalvoille saadaan yksikerroskalvoja parempia ominaisuuksia.³ Esimerkiksi eräs tyypillinen maatalousmuovi koostuu yhdestä LDPE-kerroksesta ja kahdesta etyleeni-vinyyli-asetaatikerroksesta (EVA). Polymeerikerrosten välissä voidaan käyttää erilaisia apuaineita sopivissa pitoisuuksissa, jolloin saavutetaan juuri halutut ominaisuudet pienemmällä lisäainemäärällä ja toisaalta voidaan vähentää lisäaineiden keskinäisiä vaikutuksia.¹⁰

Ekstruusiopeällystyksessä (kuva 5) ekstruuderilta tuleva massa ajetaan suuttimen läpi ja yhdistetään esimerkiksi paperin tai kartongin kanssa laminaattorissa. Tällaisten tuotteiden

ominaisuudet ovat paremmat kuin alkuperäisen. Esimerkiksi kartongista valmistettujen kahvikuppien vedenpitävyyttä voidaan parantaa päällystämällä ne PE:llä.³ Pinnoitteen paksuus voi olla 6-50 µm. Ekstruusiopäällystyksessä käytetään muita menetelmiä korkeampia lämpötiloja, esimerkiksi LDPE:n työstölämpötila on yli 300 °C.⁷



Kuva 5. Ekstruusiopäällystys.³

Puhallusmuovauksen avulla pystytään valmistamaan onttoja kappaleita, esimerkiksi pulloja. Tällöin ekstruuderilta tuleva massa syötetään pullomuottiin putkena, muotti suljetaan ja letkuun syötetään ilmaa, joka pullistaa muovin muotin seinämiä vasten. Tämän jälkeen muovi jäädytetään ja muotti avataan. Myös koekstruusion käyttö on mahdollista.³ Esimerkiksi PET-pullojen ominaisuuksia voidaan parantaa yhdistämällä kahta PET-polymeeriä, joissa toisessa on barrier-ominaisuuksia parantavia yhdisteitä. Tällöin lisäaineiden kulkeutumista pakkauksesta juomaan voidaan rajoittaa.¹¹ Puhallusmuovaustuotteita voidaan tehdä myös ruiskuvalun avulla.³

4 Polymeerien hajoamismekanismit

Polymeerit altistuvat käyttöikänsä aikana lämmölle, valolle, ilmalle, vedelle, kemikaaleille ja mekaaniselle rasitukselle.⁴ Nämä olosuhteet aiheuttavat polymeerissä muutoksia molekyylimassajakaumassa ja kemiallisessa rakenteessa. Polymeerin esteettiset ominaisuudet, kuten kirkkaus ja väri, tai mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus, iskulujuus ja sitkeys,

heikentyvät ja voivat lopulta johtaa polymeerin tuhoutumiseen. Polymeerin käyttöiän aikana tapahtuvan altistuksen lisäksi polymeerin työstöprosessin rankat olosuhteet, kuten korkea paine ja lämpötila, aiheuttavat edellä mainittuja ongelmia.

Polymeerien hajoamisreaktiot tapahtuvat pääasiassa lämmön, valon, hapen tai niiden yhteisvaikutuksen vuoksi (taulukko 2). Lämpöhajoaminen tapahtuu joko työstöprosessin tai pitkäaikaisen altistuksen aikana, joista jälkimmäinen tarkoittaa polymeerin käyttöiän aikana tapahtuvaa lämpöhajoamista.⁴ UV-säteilyn aiheuttamaa hajoamista tapahtuu lähinnä polymeerin käyttöiän aikana, mutta se on lämpöhapettavaa hajoamista merkittävämpi tekijä ulkomuoveissa.¹ Tämän lisäksi hydrolyysi ja polymeroinnin katalyyttijäämät sekä ilmassa, polymeerissä ja apuaineissa esiintyvät epäpuhtaudet edesauttavat polymeerin hajoamista. Samoin elintarviketeollisuuden pakkauksien sterilointi tai altistus mikroaalloille voivat edesauttaa hajoamisprosesseja.¹²

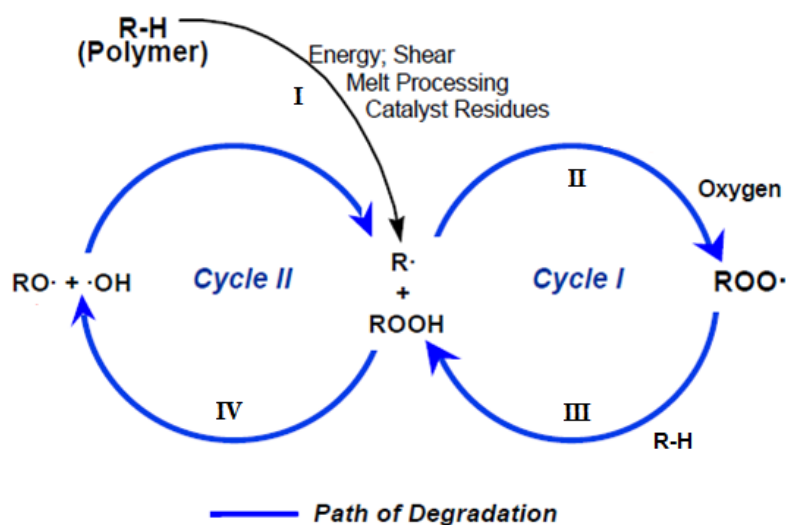
Taulukko 2. Polymeerien hajoamismekanismit ja niiden päätekijät⁴

Hajoamismekanismi	Hajoamiseen vaikuttavat päätekijät
Lämpöhajoaminen	Lämpötila
Lämpöhapettava hajoaminen	Lämpötila ja happi
Valohajoaminen (fotolyysi)	Valo
Valohapettava hajoaminen	Valo, happi ja lämpötila
Hydrolyysi	Vesi ja lämpötila

4.1 Lämpöhapettava hajoaminen

Useimmilla polymeereillä pelkästään lämmön vaikutuksesta tapahtuva hajoaminen ei ole merkittävää. Esimerkiksi polyolefiineillä inertissä atmosfäärissä lämpöhajoaminen alkaa vasta lämpötilassa 350 °C. Sen sijaan polyesterien esterisidos on heikompi prosessin lämmön aiheuttamaa hajoamista vastaan, mutta senkään hajoaminen ei ole merkittävää. Suurin osa lämmön aiheuttamista hajoamisreaktioista johtuu lämmön ja hapen yhteisvaikutuksesta, jolloin puhutaan lämpöhapettavasta hajoamisesta.⁴ Hapettuminen johtaa polymeeriketjujen katkeiluun, ristosilloittumiseen tai happea sisältävien funktionaalisten ryhmien muodostumiseen.¹³ Koska happea on läsnä kaikkialla, lämpöhapettavaa hajoamista tapahtuu niin työstöprosessin kuin polymeerin käyttöiän aikana.

Hajoamisprosessi käynnistyy alkyyliradikaalin muodostumisella. Tällöin polymeeriketju katkeaa lämmön, valon tai muun polymeeriä kuormittavan tekijän vaikutuksesta (kuva 6, I).⁴ Samoin reaktiot ilmakehän radikaalin kanssa voivat käynnistää reaktioketjun, jossa polymeerin vety siirtyy radikaalille.¹⁴ Muodostunut alkyyliradikaali reagoi nopeasti hapen kanssa muodostaen peroksidiradikaalin (kuva 6, II), joka reagoi edelleen polymeerin kanssa muodostaen uuden alkyyliradikaalin ja hydroperoksidin (kuva 6, III). Alkyyliradikaali reagoi hapen kanssa muodostaen uuden peroksidiradikaalin. Hydroperoksidi on hyvin epävakaa ja hajoaa helposti alkoksiradikaaliksi ja hydroksyyliiradikaaliksi (kuva 6, IV) esimerkiksi valon tai metalli-ionien vaikutuksesta kiihdyttäen hajoamisprosessia.¹¹ Ilman stabilointiaineita hajoamisreaktio keskeytyy kahden peroksidiradikaalin reagoidessa ja muodostaessa esimerkiksi alkoholeja, ketoneja ja happea. Työstöprosessin happivajaimmissa olosuhteissa myös muut radikaalit voivat reagoida keskenään. Esimerkiksi alkyyliradikaalien reagoidessa keskenään syntyy normaalia suurempia molekyyliä tai ristisilloittumista.⁴



Kuva 6. Polymeerin hapettava hajoamismekanismi (kuvaa muokattu lähteestä¹⁵).

Hajoamisreaktion käynnistävä alkyyliradikaali voi muodostua polymeeriketjun heikkojen sidosten sattumanvaraisella katkeilulla, jolloin kyseisen polymeeriketjun molekyyliässä pienenee nopeasti. Lisäksi polymeeriketjun ja sen sivuketjujen päiden hiili-hiili-sidokset voivat katketa, jonka seurauksena muodostuu suuri määrä monomeerejä ja muutokset

molekyylimassassa ovat hitaampia. Joidenkin polymeerien rakenteessa on heikompia sidoksia, jotka voivat katketa helposti.⁴ Tällainen on esimerkiksi PET:in esterisidos, jonka hajotessa syntyy vinyylistereitä ja karboksyyliapäteryhmiä.¹⁶ PLA:ssa sama esterisidos, joka mahdollistaa polymeerin biohajoavuuden, on muiden polyesterien tapaan altis katkeamaan. Yleisesti ottaen polymeereissä esiintyvät heteroatomit ja hiilen substituointiasteen kasvu lisäävät alttiutta hajoamiselle.⁴ Myös polymeerin kiteisyydellä on merkitystä, sillä hapen kulkeutuminen kiteisillä alueilla on hitaampaa kuin amorfisilla alueilla. Samoin lisäaineilla voi olla merkitystä, esimerkiksi lignoselluloosapohjaisia täyteaineita käyttäessä polymeerin lämpöstabiilius heikkenee hieman.¹ Luonnollisesti prosessin lämpötilan ja prosessiajan kasvattaminen tehostaa hajoamista.

Polyolefiineistä PP ja PE kärsivät polymeeriketjujen katkeamisreaktioista, mutta PP:n hajoaminen synnyttää myös suuria määriä monomeerejä. Tämä johtuu sen sisältämistä metyyliryhmistä, joiden irtoaminen kiihtyy erittäin nopeaksi sulamispisteessä aiheuttaen nopeita olomuodonmuutoksia ja minkä vuoksi lämpöstabilointiaineiden käyttäminen työstöprosessissa on välttämätöntä. PE on vähemmän altis lämpöhajoamiselle kuin PP ja sillä hapen aiheuttamat hajoamisreaktiot kiihtyvät vasta 270 °C:en yläpuolella.¹⁷ LDPE on LLDPE:tä ja HDPE:tä herkempi lämpöhajoamaan, koska LDPE:n tertiaaristen hiilten vedyt irtoavat helpommin muodostaen radikaaleja. Polymeerit voivat kärsiä myös ristosilloittumisesta ja korkeissa työstölämpötiloissa LDPE ristosilloittuu muita polyeteeneitä helpommin haaroittuneesta rakenteestaan johtuen. Toisaalta HDPE:nkin on raportoitu ristosilloittuvan lämpörasituksessa, mutta se on silti pysyvämpi kuin LDPE.⁴ Ristosilloittumisen seurauksena polymeerin molekyylimassa kasvaa, mitä voidaan vähentää stabilointiaineiden avulla. PET on polyolefiinejä pysyvämpi hapettumista vastaan, mutta työstöprosessin korkeissa lämpötiloissa reaktiot hapen kanssa johtavat myös sen hajoamiseen.¹¹ PLA:n lämpöhajoamista tapahtuu huomattavasti jo ennen sulamispistettä polymeeriketjujen sattumanvaraisella katkeilulla.

Polymeerien lämpöhapettava hajoaminen tuottaa pääosin erilaisia aldehydejä, ketoneja ja karboksyylihapoja, mutta tietyssä määrin myös alkoholeja, alkaaneja ja alkeeneja.¹⁸ Eri yhdisteryhmien yleisyyteen vaikuttaa esimerkiksi työstöprosessin lämpötila. PET:ssä päähajoamistuote on vinyylistereistä nopeasti muodostuva asetaldehydi, mutta tällöin esiintyy myös formaldehydiä ja bentsaldehydiä.¹² LDPE:n yleisin hajoamistuote on asetaldehydi.¹⁷ PLA koostuu puolestaan maitohappoyksiköistä, joten sen monomeerit, dimeerit ja oligomeerit ovat

yleisimpiä hajoamistuotteita hydrolysoituen kuitenkin pelkäksi maitohapoksi.⁵ Muodostuvilla yhdisteillä tai niiden johdannaisilla on vaikutusta polymeerin haju-, maku-, väri- ja pintaominaisuuksiin.

4.2 Valohapettava hajoaminen

Useimmat polymeerit ovat alttiita UV-valolle ja osittain näkyvälle valolle, mutta suoraan UV-valon vaikutuksesta tapahtuvaa hajoamista (fotolyysiä) esiintyy vain osalla polymeereistä, kuten polyestereillä. Hapettumiselle altistuneet polymeerit, kuten PE, voivat hajota myös valon vaikutuksesta. Useimmiten valon aiheuttama hajoaminen tapahtuu valohapettumisella lämpöhapettumista vastaavalla reaktiomekanismilla. Eroavaisuutta on kuitenkin mekanismin aloitusvaiheessa, jonka valohapettumisessa käynnistävät fotolyytiset reaktiot. Tällöin esimerkiksi karbonyylihiilen ja sen viereisen hiilen, hapen tai typen välinen sidos katkeaa. Polyolefiinit eivät normaalisti sisällä karbonyylihiiliä, vaan reaktion käynnistävät prosessin tai säilytyksen aikana muodostuneet hydroperoksidit tai ketonit, joista ensin mainitun hajoamista UV-säteily katalysoi. Polyolefiineillä varauksensiirtokompleksit polymeerin ja hapen välillä ovat merkittävässä osassa reaktion käynnistyksessä.⁴ Tämän lisäksi valohapettava hajoaminen kohdistuu pääosin polymeerin pintaan ja lämpöhapettava koko polymeeriin. Valohapettavan hajoamisen merkittävin aallonpituusalue on 290-400 nm eli UV-alue. Polymeerin rakenne vaikuttaa aallonpituuden haitallisuuteen: PE:lle haitallisin aallonpituus on 300 nm ja PP:lle 370 nm.¹ Hajoamisen seurauksena syntyy esteri-, aldehydi-, formiaatti- ja propyyliipääteryhmiä. UV-säteilyllä on riittävästi energiaa myös hiili-hiili-sidosten katkaisuun. Korkea lämpötila ja kosteus edesauttavat valohapettavaa hajoamista. Lisäksi polymeerien kaksoissidokset ovat heikkoja kohtia, jotka voivat muuntua yksinkertaisiksi sidoksiksi ja muodostaa hydroperoksidiryhmän.¹ Tämän vuoksi esimerkiksi tyydyttymättömät polyolefiinit ovat herkempiä hapen aiheuttamille hajoamisreaktioille kuin tyydyttyneet.

4.3 Muut mekanismit

Polykondensoidut polymeerit, kuten polyesterit, hydrolysoituvat helposti erityisesti työstöprosessin korkeissa lämpötiloissa ja hydrolyysi onkin muita hajoamismekanismeja merkittävämpi syy polyestereiden prosessinaikaiseen hajoamiseen.⁴ Tämän vuoksi polyesterit on kuivattava huolellisesti ennen prosessia, tai käytettävä vettä poistavia yhdisteitä.¹¹ Polymeerin käyttöiän aikana myös ympäristön vesi voi käynnistää hydrolyysireaktion tai aiheuttaa lisäaineiden huuhtoutumista. PET:in hydrolyysin tehokkuuteen vaikuttavat karboksyyliipääteryhmät, joiden

määrän lisääntyessä hydrolyysi tehostuu. Happamat tai emäksiset epäpuhtaudet tehostavat hydrolyysiä.¹⁶ Hydrolyysin lisäksi ilman epäpuhtaudet voivat edesauttaa polymeerien hajoamista, joista merkittävimmät ovat otsoni sekä typen oksidit (NO_x) ja happoyhdisteet.⁴

5 Polymeerien lisäaineet

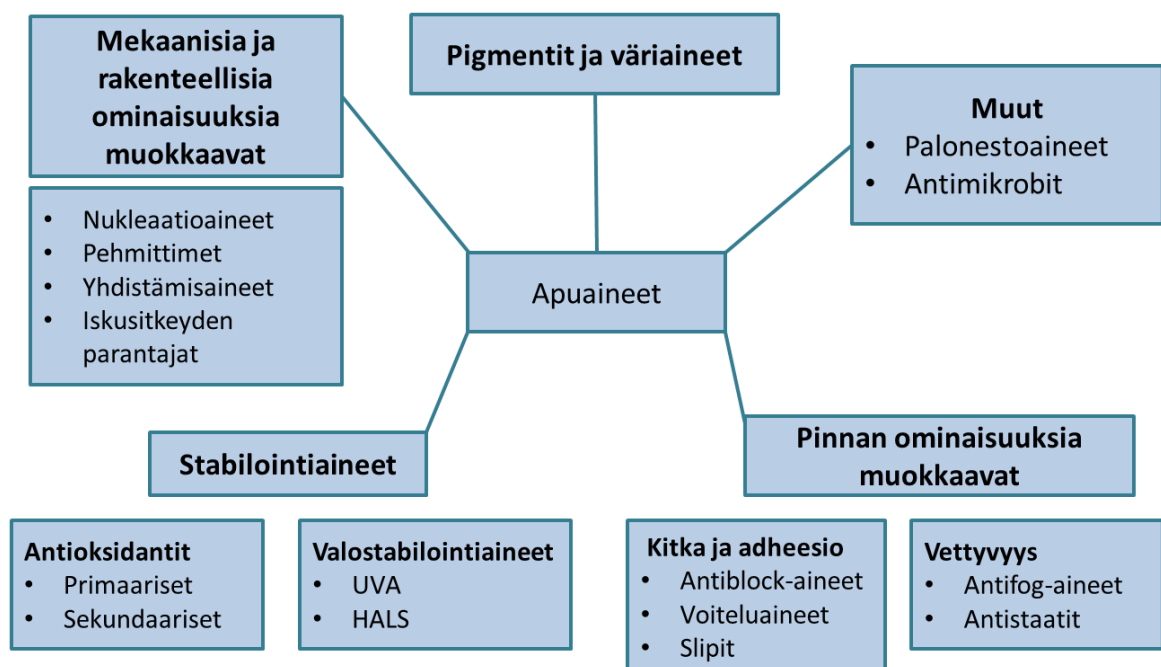
Ympäristössämme olevat muovit koostuvat harvoin pelkästä polymeerimateriaalista, vaan niihin lisätään lähes poikkeuksetta erilaisia lisäaineita niiden ominaisuuksien parantamiseksi.¹⁹ Lisäaineet ovat nopeasti kasvava alue polymeeriteollisuudessa ja ne ovat mahdollistaneet muovien käytön lisääntymisen ja nykyiset laadukkaat muovituotteet. PP on erinomainen esimerkki siitä, miten epästabiilista polymeeristä voidaan lisäaineiden avulla valmistaa useisiin erilaisiin käyttökohteisiin sopivia tuotteita.²⁰ Erilaisia lisäaineita on lukuisia ja niiden ansioista valmistajat pystyvät räätälöimään muovituotteensa toimimaan juuri tietyssä käyttökohteessa.

Lisäaineita käytetään vuosittain noin 8 miljoonaa tonnia ja 15 miljardin euron arvosta.¹³ Merkittävä osa lisäaineista käytetään PVC:lle ja 40 % käytetyistä stabilointiaineista kuluu PP:n suojaamiseen. Polyolefiinien kehityksen myötä myös stabilointiaineet ovat kehittyneet ja eri apuaineiden tarjoamia synergiaetuja osataan hyödyntää. Toisaalta myös lisäaineiden väliset antagoniset vaikutukset tunnetaan entistä paremmin ja ne on otettava huomioon muovireseptiä suunniteltaessa. Valmistajat tarjoavat merkittävän määrän erilaisia lisäaineita polymeereille, mutta pääosa niistä on suunnattu polyolefiineille.

Lisäaineet voidaan jakaa apu- ja täyteaineisiin. Apuaineet parantavat polymeerin ominaisuuksia, kuten iskunkestävyyttä ja käyttöikää sekä helpottavat polymeerin prosessointia.⁴ Yleisimpiä polymeerien apuaineita ovat stabilointiaineet, pehmittimet ja slipit/voiteluaineet. Täyteaineita käytetään yleensä korvaamaan osa varsinaisesta polymeerimateriaalista, jolloin muovin hintaa pystytään laskemaan, mutta ne voivat parantaa myös polymeerin ominaisuuksia. Esimerkiksi polymeerin lujuutta parantavat lujiteaineet lasketaan kuuluviksi täyteaineisiin. Apuaineiden pitoisuus polymeerissä on tyypillisesti alle prosentin, kun täyteaineiden osuus polymeerimateriaalista on usein 10-60 %.³

Apuaineiden luokittelu perustuu yleensä niiden ominaisuuksiin, mutta tämä ei ole aina yksinkertaista, eikä mielekäästä apuaineiden monitoiminnallisuuksista johtuen.¹³ Kirjallisuudessa esiintyy useita eri luokittelutapoja, jotka voivat poiketa toisistaan hyvinkin paljon. Valmistajat jaottelevat apuaineet usein kirjallisuutta johdonmukaisemmin ja tässä työssä noudatetaan

valmistajien käyttämää luokittelua (kuva 7). Apuaineiden merkittävimmät ryhmät ovat polymeeriä suojaavat stabilointiaineet, polymeerin pintaominaisuuksia (esimerkiksi kitkaa, adheesiota ja vettyvyyttä) muokkaavat aineet, mekaanisia ja rakenteellisia ominaisuuksia muokkaavat aineet ja väriaineet. Näiden lisäksi on olemassa useita muita apuaineita useisiin käyttötarkoituksiin.



Kuva 7. Polymeerien apuaineiden ryhmittelyä.

Käytössä olevat lisäaineet ovat pääosin kiinteitä aineita, jotka toimitetaan granulaatti- tai pellettimuotoisina masterbatcheina (käytetään myös termiä konsentraatti).¹³ Osa aineista on kuitenkin nestemäisiä, esimerkiksi stabilointiaineena käytettävä E-vitamiini, joiden käsittely poikkeaa kiinteiden granulaattien käsittelystä.²¹ Masterbatchit koostuvat polymeerimateriaalista ja lisäaineesta tai -aineista, joiden osuus on yleensä 40-65 % masterbatchista.⁴ Nykyään monet lisäainesekoitteet ovatkin suosittuja niiden helppokäyttöisyyden vuoksi. Tällainen yhdistelmätuote voi sisältää esimerkiksi antioksidantteja, voiteluaineita ja happosieppareita (korroosionestoaineita).²¹ Lisäainemasterbatchien polymeerimateriaali ei ole välttämättä sama kuin lisäaineistettava polymeeri ja tämä voi aiheuttaa muutoksia prosessissa. Esimerkiksi HDPE:n ja PP:n lisäaineistuksessa käytetään LDPE- ja EVA-masterbatcheja. Masterbatchien

etuina ovat käsittelyn ja sekoittamisen helppous, eivätkä ne pölyä kuten pulverit. Valmistetuista lisäaineista 75 % on orgaanisia yhdisteitä ja loput 25 % epäorgaanisia aineita.¹³

Lisäaine voidaan sekoittaa polymeerin joukkoon useassa vaiheessa: polymeroinnin aikana tai välittömästi synteessin jälkeen, kompaundoinnin yhteydessä tai työstöprosessin (ekstruusion tai ruiskuvalun) aikana. Pieni määrä antioksidantteja (<0,01 %) lisätään usein heti polymeroinnin jälkeen ja suuremmat pitoisuudet kompaundoinnin yhteydessä.^{21,22} Lisäksi polymeroinnin aikana tapahtuvaa lisäystä on tutkittu, mutta haasteena ovat stabilointiaineiden reaktiot polymerointikatalyyttien kanssa.²⁰ Polymeerin valmistajien toimittamat granulaatit sisältävätkin apuaineita jo valmiiksi ja muovituotteen valmistaja valitsee mahdolliset lisäapuaaineet riippuen muovin halutuista ominaisuuksista. Lisäaineiden valmistajat antavat tuotteilleen LDR-arvon (let down ratio), joka ilmaisee masterbatchien sopivan annostelun suhteessa polymeeriin. Lisäaineiden tasainen sekoittuminen polymeeriin on tärkeää, jotta lopputuote on homogeeninen lisäainepitoisuuksiltaan ja ominaisuuksiltaan. Joskus lisäaineet voivat agglomeroitua, jolloin homogeenisuus heikkenee.¹³

Lisäaineet eivät yleensä muuta polymeerin rakennetta, eivätkä ne muodosta sidoksia polymeerin kanssa.¹³ Osa lisäaineista voidaan kuitenkin liittää osaksi polymeeriä tai ne voivat yhdistää polymeeriketjuja toisiinsa. Polymeerin seassa olevat lisäaineet ovat joko kiinteitä tai nestemäisiä. Esimerkiksi vahoilla on matala sulamispiste ja ne ovat nestemäisiä toimiessaan voiteluaineina työstöprosessissa. Pehmittimistä osa on myös nestemäisiä. Useimmiten lisäaineet ovat rakenteeltaan monimutkaisia suuria molekyyliä, jotka ovat kiinteässä muodossa polymeerissä. Ne eivät saa aiheuttaa väri-, haju- tai makuhaittoja polymeerille, eivätkä ne saa heikentää polymeerin muita ominaisuuksia, olla liian kalliita tai hajota helposti korkeissa prosessilämpötiloissa. Koska polymeereissä voidaan käyttää useita lisäaineita, voivat niiden väliset reaktiot aiheuttaa ongelmia, kuten värjäytymistä. Värjäytymistä voivat aiheuttaa myös apuaineiden altistus lämmölle, hapelle, katalyyttijämille ja säteilylle.

Elintarviketeollisuudessa pakkausten barrier-ominaisuudet ovat tärkeässä asemassa tuotteen säilyvyyttä ajatellen.¹⁹ Perinteisten passiivisten pakkausten rinnalle on tullut aktiivisella suojauksella varustettuja pakkauksia. Tällaiset pakkaukset voivat vähentää pakkauksen sisälle jääneen hapen, kosteuden tai muiden haitallisten aineiden pitoisuuksia. Ne voivat tuoda myös antimikrobista suojaa tuotteelle. Pakkauksen tuoma suojan merkitys kasvaa elintarvikevalmistajien vähentäessä säilöntäaineiden määrää tuotteissa kuluttajien vaatimuksesta.

Samalla tuoteturvallisuuteen liittyvät säädökset kiristyvät ja lisäaineiden terveysvaikutukset on tiedettävä aiempaa tarkemmin.

Polymeerien kierrätyksessä on omat haasteensa lisäaineiden suhteen. Koska osalla lisäaineista on keskenään antagonisia vaikutuksia, tällaisia yhdisteitä sisältävien polymeerien sekoittaminen voi aiheuttaa ongelmia. Eri polymeerilaadut voivat myös helposti sekoittua keskenään kierrätyksen aikana. Kierrätetty polymeeri on herkempää lämpö- ja valohapettavalle hajoamiselle ja voi sisältää sinne kulkeutuneita ylimääräisiä aineita. On olemassa apuaineita, joilla pystytään parantamaan kierrätysmateriaalien stabiiliutta ja yhteensopivuutta.²³ Samoin polymeerien maatuvuutta voidaan parantaa apuaineiden avulla.

Erilaisten lisäaineyhdisteiden IUPAC:n mukaisten nimien lisäksi valmistajat käyttävät luonnollisesti omia tuotenimiään. Esimerkiksi oktadekyyli-3-(3,5-*tert*-butyyli-4-hydroksifenyyli)propionaatti tunnetaan tuotenimillä Irganox 1076, Ultrinox 276 ja ANOX PP18. Tässä työssä käytetään pääsääntöisesti BASF:n (aiemmin Ciba Specialty Chemicals) käyttämiä tuotenimiä, jotka ovat laajalti tunnettuja.

5.1 Täyteaineet

Täyteaineita on perinteisesti käytetty pienentämään polymeerin valmistuskustannuksia korvaamalla osa polymeerimateriaalista. Osa täyteaineista kuitenkin parantaa samalla polymeerin ominaisuuksia ja täyteaineiksi laskettavat **lujiteaineet** polymeerin lujuutta. Täyteaineilla voidaan vaikuttaa jäykkyyteen, viskositeettiin ja painoon sekä sähköisiin, kemiallisiin ja palonesto-ominaisuuksiin.³ Yleensä täyteaineita sisältävät polymeerit ovat jykkiä, mutta hauraita. Täyteaineet voivat olla orgaanisia tai epäorgaanisia. Ne voivat sisältää metalleja, mutta talkki, kalsiumkarbonaatti ja lasikuitu ovat käytetyimpiä täyteaineita.¹³ Täyteaineen ominaisuuksiin ja käyttäytymiseen polymeerimateriaalissa vaikuttavat partikkelien muoto, koko ja kokojakauma.³ Tärkeää on myös hinta, jonka pitäisi olla itse polymeerimateriaalia matalampi.

Talkki ja kalsiumkarbonaatti ovat halpoja mineraalitäyteaineita, jotka eivät aiheuta haitallisia hankauksia prosessin aikana. Kalsiumkarbonaatista on tullut tärkein täyteaine polymeereissä ja sitä on saatavilla monessa muodossa. Lasikuidut parantavat polymeerin mekaanisia ominaisuuksia, kuten kestävyyttä, iskulujuutta, kimmokerrointa ja lämmönkestävyyttä.⁴ Täyteaineet voivat myös heikentää polymeerin ominaisuuksia. Esimerkiksi talkki laskee polymeerin sitkeyttä ja täyteaineet yleisesti pienentävät sulaindeksiä (MFI). Lisäksi haasteena on

täyteaineiden ja polymeerin välinen heikko yhteensopivuus, joka heikentää aineiden homogeenistä sekoittumista keskenään. Lasikuidun ohella käytetään muitakin kuituja, kuten hiilikuitua ja luonnonkuiduista puuvillaa ja selluloosaa. Luonnonkuitujen hydrofiilinen luonne aiheuttaa yhteensopivuusongelmia hydrofobisten polymeerien kanssa.¹³

5.2 Pinnan ominaisuuksia muuttavat apuaineet

5.2.1 Antiblock-aineet

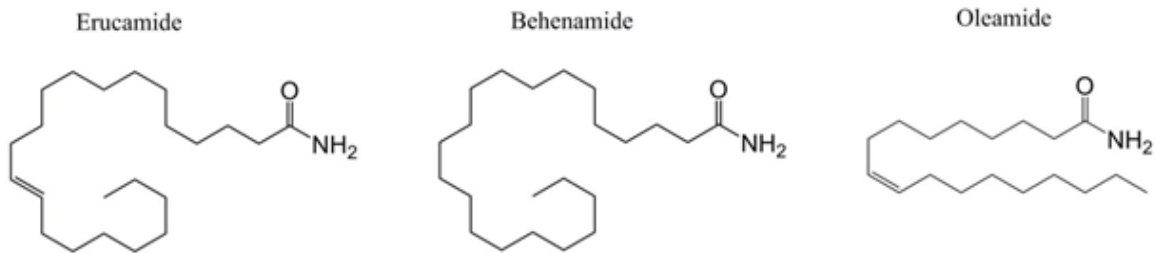
Antiblock-aineet vähentävät kalvojen välisiä adheesiovoimia, joita voidaan havainnoida yksinkertaisesti hankaamalla kahta kalvoa toisiaan vasten.¹⁹ Ilmiö johtuu polymeerin amorfisten alueiden välisistä elektrostaattisista tai Van der Waalsin voimista,²⁴ jotka lisääntyvät kalvojen keskinäisen etäisyyden pienentyessä esimerkiksi puristuksessa. Blocking-ominaisuuksiin vaikuttavat myös prosessiolosuhteet, kuten lämpötila, paine ja prosessointiaika, ja kalvon ominaisuudet, kuten kovuus ja käytetyt lisäaineet. Polyolefiinit ja PVC kärsivät kalvojen välisestä adheesiosta enemmän kuin kovempi PET.¹⁹

Antiblock-aineet ovat joko epäorgaanisia tai orgaanisia aineita.¹⁹ Epäorgaaniset aineet ovat suosituimpia johtuen niiden matalasta hinnasta, termisestä kestävyydestä ja sopivuudesta useimpiin käyttökohteisiin. Ne muodostavat polymeerin pintaan mikrorakeisuutta, joka kasvattaa kalvojen välistä etäisyyttä, mikä taas vähentää niiden keskinäistä vuorovaikutusta. Mikrorakeiden koolla, kokojakaumalla ja muodolla on suuri merkitys tehokkuuteen. Yleisiä epäorgaanisia antiblock-aineita ovat erilaiset silikat, zeoliitit, talkki, kaoliitti, ja piimaa. Synteettinen silika on tehokkain ja käytetyin antiblock-aine, jolla on useita etuja muihin aineisiin verrattuna. Synteettisenä valmistena sen kokojakauma on pieni ja partikkelikoko voidaan valita kalvon paksuuden mukaisesti (yleensä 6-20 % kalvon paksuudesta). Lisäksi huokoisena materiaalina se on kevyt ja pehmeä, jolloin partikkelien määrä on hyvin suuri painoyksikköä kohti ja pehmeys vähentää prosessilaitteiden kulumista ja kalvon naarmuuntumisen aiheuttamaa samentumista.

Orgaaniset antiblock-aineet ovat luonteeltaan kulkeutuvia yhdisteitä, jotka kertyvät kalvon pintaan muodostaen kiteisen pintarakenteen kalvojen väliin.²⁵ Käytettyjä yhdisteitä ovat esimerkiksi amidit, rasvahapot ja niiden suolat.²⁴ Orgaanisia antiblock-aineita käytetään usein korkeaa kirkkautta vaativissa kalvoissa ja release-tehtävissä, minkä vuoksi niitä kutsutaan joskus **release-aineiksi** (helpotetaan muovituotteen irtoamista muotista). Käytön rajoitteena on epäorgaanisiin aineisiin verrattuna suurempi hinta.²⁵

5.2.2 Slipit

Polymeerikalvojen välisiä ja prosessilaitteiston metalliosien ja kalvojen välisiä kitkavoimia pystytään vähentämään slipien avulla niin työstöprosessin kuin polymeerin käyttöiänkin aikana. Ne ovat kulkeutuvia aineita, jotka kertyvät kalvon pintaan muodostaen liukkaan pinnan ja näin nopeuttavat ja helpottavat tuotteiden valmistusta sekä käsittelyä. Slipien tehoa voidaan mitata kitkakertoimen (COF) avulla²⁵ ja polyolefiinikalvoille hyvä arvo olisi 0,2-0,4.²⁶ Tämän saavuttamiseksi kalvoissa vaaditaan noin 0,05 %:n slip-pitoisuutta. Yleisimpiä slip-yhdisteitä ovat amidit, joista oleamidi ja erukamidi ovat suosituimpia (kuva 8). Näistä oleamidi on niin kutsuttu fast bloom slip, joka kulkeutuu kalvon pintaan nopeasti ja erukamidi slow bloom slip, jonka kulkeutuminen pintaan on edellistä hitaampaa. Nopeasti kulkeutuvien slipien molekyyliketju on lyhyempi ja niitä käytetään, kun kitkavoimia halutaan pienentää nopeasti. Hitaasti kulkeutuvat erukamidiyhdisteet ovat termisesti kestävämpiä, vähemmän alttiita hapettumiselle, haihtumattomampia, pitkäikäisempiä ja kalvojen valmistuksen jälkeinen pintakäsittely on helpompaa. Myös COF-arvo on lopulta matalampi ja haju- ja makuominaisuudet paremmat, kuten myös antiblock-ominaisuudet.^{13,26} Haju- ja makuhaittoja voidaan vähentää käyttämällä yhdisteiden tyydyttyneitä muotoja, kuten erukamidin tyydyttynyttä beheamidimuotoa. Lisäksi on olemassa **anti-slipejä**, joiden avulla kitkakerrointa voidaan kasvattaa liukuvuuden vähentämiseksi.¹³



Kuva 8. Erukamidi ja sen tyydyttynyt beheamidimuoto sekä oleamidi.²⁷

Kulkeutuvien slipien rinnalla on olemassa kulkeutumattomia yhdisteitä, joita voidaan käyttää monikerroskalvoissa.²⁶ Ne pystytään kiinnittämään esimerkiksi vain kalvon toiselle puolelle, mutta yksikerroskalvoissa niiden käyttäminen ei ole järkevää suurten pitoisuuksien vuoksi. Kulkeutumattomina yhdisteinä niiden COF-arvo ei muutu käyttöiän aikana, jonka lisäksi ne sopivat korkean lämpötilan sovelluksiin. PET:in slip-aineet ovat useimmiten tämäntyyppisiä.

Antiblock-aineet ja slipit toimitetaan nykyään usein seosmasterbatcheina, jotka sisältävät niin antiblock- kuin slip-aineetkin. PLA-kalvot ovat luonnostaan läpinäkyviä, mutta tahmeita, joten niiden kanssa tarvitaan väröttömiä ja kirkkauteen vaikuttamattomia antiblock-aineita ja slipejä.²⁸

5.2.3 Voiteluaineet

Voiteluaineet voidaan käsittää suuremmaksi ryhmäksi polymeerin prosessointia helpottavia aineita. Polymeerien makromolekyyliarakenteesta johtuen polymeerisulat ovat erittäin viskooseja, jolloin prosessiolosuhteet lämpötilan ja paineen osalta ovat vaativat. Lämpö voi aiheuttaa polymeeriketjujen hajoamista ja heikentää valmiin polymeerin ominaisuuksia. Voiteluaineita käyttämällä pystytään vaikuttamaan sulan reologiaan vähentämällä sulan ulkoisia ja sisäisiä kitkavoimia.¹⁹ Voiteluaineiden kitkaa alentava vaikutus perustuu niiden pitkään hiiliketjuun (>C12), jotka vähentävät polymeerimatriisin ja prosessilaitteiden metallipintojen välisiä vuorovaikutuksia. Yleisiä voiteluaineita ovat rasvahapot, hydroksihapot ja näiden johdannaiset, kuten metallistaraatit ja esterit. Myös vahoja käytetään esimerkiksi PET:lle.²⁹ Mielenkiintoinen uuden sukupolven voiteluaine on modifioitu soodaligniini.¹⁹ Lisäksi voiteluaineet hajottavat pigmenttiagglomeraatteja sekä parantavat täyteaineiden sekoittumista, polymeerimateriaalin release-ominaisuuksia ja optisia ominaisuuksia. Edellä mainitut slipit määritellään joskus yhdeksi voiteluainealaryhmäksi.²⁹ Voiteluaineet voidaan jakaa sisäisiin ja ulkoisiin voiteluaineisiin.

Sisäiset voiteluaineet ovat yhteensopivia polymeerimatriisin kanssa.²⁹ Tällöin hydrofobisissa polymeerimatriiseissa voiteluaine on hydrofobinen ja hydrofiilisissä matriiseissa hydrofiilinen. Voiteluaineet turvottavat polymeeria, jolloin polymeeriketjujen liikehdintä toisiinsa nähden lisääntyy ja pehmenemislämpötila alenee. Tämän seurauksena polymeeripartikkelien ja molekyylien välinen kitka pienenee ja sulan viskositeetti laskee.

Ulkoiset voiteluaineet ovat yhteensopimattomia polymeerimatriisin kanssa.²⁹ Ne vähentävät kitkaa ja adheesiota polymeerisulan ja kuumien metallipintojen välissä, mutta myös valmiiden muovituotteiden välisiä vuorovaikutuksia. Tämä vaikuttaa sulan viskositeettiin ja prosessoitavuuteen, sekä valmiiden tuotteiden jatkoprosessointiin. Slipit voidaan laskea ulkoisiksi voiteluaineiksi.

5.2.4 Antifog-aineet

Polymeerikalvojen pintoihin, erityisesti pakkausten sisäpintoihin, kondensoituu helposti nestepisaroita pakkauksen ja ympäristön välisten lämpötilaerojen vuoksi. Tästä aiheutuva haitta

on pääosin esteettinen, mutta kondensoitunut vesi voi aiheuttaa ongelmia myös pakkauksen sisällölle. Esimerkiksi kasvihuoneissa kalvoon tiivistyvä kosteus heikentää valonläpäisykykyä ja tippuvat pisarat voivat vahingoittaa kasveja. Sama pätee elintarvikepakkauksien sisältöön. Päätekijä veden pisaroitumiseen on polymeerin pinnan ja veden välinen ero pintajännityksessä. Antifog-aineet kasvattavat pintaenergiaa nostamalla pinnan poolisuutta ja vähentävät veden pintajännitystä. Tällöin pinnan ja veden välinen kontaktikulma pienenee ja pisarat muodostavat tasaisen kerroksen kalvon pintaan.¹⁰ Tällöin kalvon läpinäkyvyys kasvaa.¹⁹

Antifog-aineet ovat pääasiassa ionittomia pinta-aktiivisia aineita, kuten glyseroli- ja sorbitaaniestereitä, minkä pitoisuus polymeerissä on yleensä 1-3 %. Amfifilisinä aineina ne vuorovaikuttavat polyolefiinien kanssa voiteluaineiden tapaan: pitkä hydrofobinen hiiliketju vuorovaikuttaa polyolefiinien polymeeriketjujen kanssa ja hydrofiilinen pää vesimolekyylien kanssa. Antifog-aineet voidaan jakaa joko sisäisiin aineisiin tai ulkoisiin pinnoitteisiin. Sisäiset antifog-aineet kulkeutuvat polymeerin pintaan sen käyttöiän aikana. Tämä on erittäin tärkeä ominaisuus erityisesti maatalousmuoveissa. Polyolefiineille löytyy runsaasti antifog-aineita, mutta polyestereille niitä on vähemmän.¹⁰ Tämä johtuu polyolefiinien hydrofobisesta luonteesta, jolloin se ei ole yhteensopiva useimpien apuaineiden kanssa aiheuttaen yhdisteiden kulkeutumisen polymeerin pintaan. Polaarisempiin polyestereihin apuaineet tarttuvat kiinni liian tiukasti.¹⁹

Ulkoiset antifog-aineet lisätään kalvon tai levyn pintaan suihkuttamalla tai allasupotusmenetelmällä, jonka jälkeen liuottimen annetaan haihtua pois polymeerin pinnalta.¹⁹ Toimintamekanismiltaan ulkoiset pinnoitteet vastaavat sisäisiä antifog-aineita. Menetelmä sopii polaarisemmille polymeereille, kuten PET:lle. Lisäksi PET:in työstöprosessin korkea lämpötila voi aiheuttaa sisäisten apuaineiden hajoamista. Erillisten apuaineiden lisäksi polymeerin antifog-ominaisuuksia voidaan parantaa pinnoittamalla polymeeri käyttämällä sopivaa hydrofiilistä polymeeriä, kuten tärkkelystä, etyleenivinyylialkoholia (EVOH) tai polyakrylaattia.

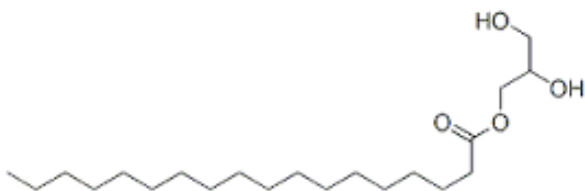
Kuivausaineet lasketaan joskus mukaan antifog-aineiksi.¹⁹ Ne ovat apuaineita, jotka voidaan lisätä monikerroksisen polymeerin kerroksien väliin ja jotka absorboivat kosteutta.

5.2.5 Antistaatit

Muovit ovat pääsääntöisesti hyviä eristeitä, mutta niiden pinnassa voi tapahtua erilaisia sähköstaattisia vuorovaikutuksia.¹³ Tällöin niiden pinta voi varautua voimakkaasti ja varaukset

voivat vapautua kipinä ja aiheuttaa ongelmia elektronisille laitteille tai pahimmillaan jopa räjähdyksiä. Sähköiseen pintaan kertyy helposti myös pölyä tai likaa, joista varsinkin ensin mainittu voi aiheuttaa räjähdysvaaran. Sähköiset varaukset syntyvät kun elektronit liikkuvat hankauskosketuksissa olevien pintojen välissä ja pintojen erkaantuessa varaukset ovat usein epätasapainossa. Antistaatteja käytetään lisäämään polymeerin pinnan sähkönjohtavuutta ja vähentämään näitä riskejä. Antifog-aineiden tapaan antistaatit voidaan jakaa sisäisiin ja ulkoisiin yhdisteisiin.

Yleisimpiä sisäisiä antistaatteja ovat esterit, amiinit ja amidit. Glyserolimonostearaatti (kuva 9) on yleisesti käytetty yhdiste polyolefiineille ja sen toiminta-aika polymeerissä on yhdestä kahteen kuukautta. Pidempiaikaiseen käyttöön amiinit ja amidit ovat tehokkaampia.³⁰ Sisäiset antistaatit eivät ole erityisen yhteensopivia polyolefiinien kanssa, jolloin ne kulkeutuvat polymeerin pinnalle ja muodostavat sen pintaan ohuen vesikerroksen ilmankosteudesta. Tämän vuoksi useampien antistaattien teho heikkenee ilmankosteuden laskiessa. Antistaatteja ei tarvita jos polymeerin pinta on sähkönjohtava muiden lisäaineiden ansioista tai jos polymeeri on itsessään sähköä johtava. Useimmilla antistaateilla on myös antiblock-ominaisuuksia, sillä lisääntyneet sähköiset vuorovaikutukset esimerkiksi kalvojen välillä lisäävät adheesiota. Toisaalta osalla voiteluaineista on antistaattisia ominaisuuksia.¹³



Kuva 9. Yleisesti käytetty glyserolimonostearaattiantistaatti.

Antistaattien kulkeutumiseen vaikuttavat samat tekijät kuin muillakin yhdisteillä. Sopiva antistaattipitoisuus polyolefiineissä on yleensä alle 1 %, joskin esimerkiksi eletroniikkapakkauksissa pitoisuus voi olla jopa 10 %.¹¹ Suurempina pitoisuuksia antistaatit voivat vaikuttaa polymeerin ominaisuuksiin heikentävästi. Kulkeutuvien antistaattien heikkoutena on antifog-aineiden tapaan matala terminen kestävyys. Ulkoiset antistaatit lisätään polymeerin samaan tapaan kuin ulkoiset antifog-aineet, suihkuttamalla tai allasupotuksella. Tällaisten apuaineiden

teho heikkenee niiden hävitessä polymeerin pinnalta esimerkiksi mekaanisen kulutuksen seurauksena.¹³

Jotkut täyteaineet, kuten hiilimusta, hiilinanoputket ja metalliset täyteaineet toimivat polymeerissä antistaatteina, minkä lisäksi ne ovat kulkeutumattomia.³¹ Niiden pitoisuus polymeerissa täytyy olla yleensä vähintään 5 % riittävän antistaattisuuden aikaansaamiseksi, ja näin suuret pitoisuudet voivat heikentää polymeerien optisia ja mekaanisia ominaisuuksia.

5.3 Mekaanisia- ja rakenteellisia ominaisuuksia muuttavat apuaineet

5.3.1 Nukleaatioaineet

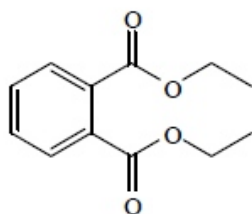
Nukleaatioaineita käytetään nopeuttamaan polymeerin kiteytymistä nostamalla sen kiteytymislämpötilaa, jolloin prosessiaikaa saadaan lyhennettyä ja näin laskettua valmistuskustannuksia.³² Niiden teho perustuu aktiiviseen pintaan, johon polymeeri pystyy adsorboitumaan ja muodostuu sferuliittejä (pallokasaumia). Aktiivisen pinnan tehokkuus kasvaa pintaenergian ja pinta-alan kasvaessa. Nukleaatioaineiden avulla sferuliittejä muodostuu enemmän, ne ovat pienikokoisempia ja niiden kokojakauma on kapeampi. Tällöin polymeerin mekaaniset ja optiset ominaisuudet paranevat. Esimerkiksi PP-kalvojen läpinäkyvyys kasvaa.¹³ Nukleaatioaine vaikuttaa kiteytymisen määrään ja kiteiden kokoon ja käytettävä nukleaatioaine on valittava polymeerikohtaisesti. On myös olemassa kiteytymistä hidastavia aineita. Tämän lisäksi prosessin lämpötila ja sulan jäähtymisnopeus vaikuttavat kiteytymiseen. Kiteytymisen säätely on haastavaa ja sillä on suora vaikutus polymeerien ominaisuuksiin. Esimerkiksi nopean kiteytymisen seurauksena kiteet ovat pieniä, mikä on toivottava ominaisuus ohuissa läpinäkyvissä kalvoissa. Joskus pienikokoiset kiteet voivat kuitenkin kasvaa polymeerin ikääntyessä ja näin muuttaa polymeerin ominaisuuksia sen käyttöänsä aikana. Pienemmät kiteet voivat parantaa iskulujuutta.⁴

Talkki on runsaasti käytetty nukleaatioaine polyolefiineille ja jo parin promillen lisäys hienotalkkia parantaa PP:n kiteytymistä merkittävästi. Lisäksi täyteaineet ja pigmentit voivat toimia polyolefiinien nukleaatioaineina.⁴ Toinen yleinen epäorgaaninen nukleaatioaine on silika ja orgaanisista yhdisteistä aromaattiset metallikarboksylaattit, sorbitolijohdannaiset ja fosfaatit ovat käytetyimpiä. Pigmenttien nukleaatio-ominaisuudet aiheuttavat kutistumis- ja käyritysongelmia polymeerissä sekä heikentävät sen mekaanisia ominaisuuksia. Nämä ovat yleisiä ongelmia valmistettaessa värikkäitä polyolefiinituotteita, mutta joita voidaan vähentää lisäämällä polymeeriin voimakkaampia nukleaatioaineita.¹³

PET kiteytyy luonnostaan hitaasti ja tuloksena on usein hauras ja samea polymeeri, mikä johtuu suurikokoisista sferuliiteista.⁹ Jäähdytystä nopeutettaessa muodostuneet sferuliitit ovat pieniä, mutta rakenne pysyy amorfisena. Hidas jäähtyminen taas kuluttaa aikaa ja tuottaa suurikokoisia sferuliittejä. Sopivan nukleatioaineen valinnalla saadaan tuotettua pienikokoisia sferuliittejä ja riittävä kiteisyysaste. Talkki on tehokas myös PET:lle, mutta suurimolekyylimassaisten karboksyylihappojen alkalimetallisuolat ovat tehokkaampia. Jos PET:iä halutaan käyttää ruiskuvalussa, nukleatioaineet ovat välttämättömiä. Myös PLA kärsii hitaasti kiteytymistä, minkä vuoksi puhtaan PLA:n käyttö on rajoitettua.

5.3.2 Pehmittimet

Polymeerien pehmittimet parantavat polymeerien joustavuutta, sitkeyttä ja muokattavuutta.³ Työstöprosessin aikana ne vähentävät leikkausvoimia, jolloin sulan virtaus ja prosessoitavuus helpottuvat. Pehmittimet ovat matalassa lämpötilassa sulavia kiinteitä aineita tai korkeissa lämpötiloissa (300-600 °C) kiehuvia, heikosti haihtuvia nesteitä. Ulkoiset pehmittimet ovat nestemuotoisia, eivätkä ne muodosta sidoksia polymeerin kanssa ja ovat näin kulkeutuvia. Sisäiset pehmittimet liitetään sen sijaan osaksi polymeeriketjua ja joskus niitä kutsutaankin sisäisiksi voiteluaineiksi. Ne lisäävät polymeeriketjujen liikkumatilaa toisiinsa nähden. Tällöin polymeeri pehmenee ja muuttuu joustavammaksi lasittumislämpötilan laskiessa. Lisäksi polymeerin tiheys ja viskositeetti pienenevät. Sen sijaan polymeerin kiteisyys sekä optiset ja palonesto-ominaisuudet usein heikentyvät.¹³ Yleisimmät pehmittimet ovat orgaanisia yhdisteitä, kuten ftalaatteja, joita käytetään erityisesti PVC:lle, mutta myös PE:lle.³³ Pehmittimien pitoisuus polymeereissä on korkeampi kuin muilla apuaineilla ja suuri osa valmistetuista pehmittimistä käytetään PVC:lle.⁷ Lisäksi on olemassa antipehmittäjiä, jotka jäykistävät polymeeriä.¹³ Kuvassa 10 on esitetty eräs yleinen ftalaattipehmitin, dietyyliftalaatti (DEP).



Kuva 10. Eräs yleinen ftalaattipehmitin, dietyyliftalaatti (DEP).

PET:in pehmentämiseen voidaan käyttää esimerkiksi polyeettereitä, jotka ovat nestemäisiä yhdisteitä ja joiden pitoisuus polymeerissä on 2-4 %. Pehmennysominaisuuksien lisäksi ne nopeuttavat polymeerin kiteytymistä nukleatioaineiden kanssa käytettynä. PET:iä voidaan käyttää myös muiden polymeerin pehmittämiseen.⁹ Se ja muut polyesteripohjaiset pehmittimet ovat merkittävässä roolissa elintarvikepakkauksia ajatellen, sillä monien erillisten pehmittimien terveysvaikutuksista ei ole täyttä tietoa.²³ PLA on huoneenlämmössä melko jäykkää, joten sille käytetään usein pehmittimiä, kuten polyetyleeniglykolia.³⁴

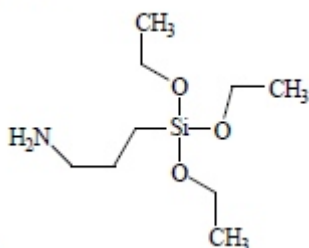
5.3.3 Yhdistämisaineet

Yhdistämisaineita ovat **ketjunjatkaja-**, **ristisilloitus-** ja **kytkentäaineet**. Näistä kaksi ensin mainittua ovat pienimolekyylisiä, reaktiivisia yhdisteitä, jotka muuttavat polymeerimatriisin rakennetta yhdistämällä polymeeriketjuja toisiinsa additioreaktioilla. Yleisesti käytettyjä aineita ovat amiinit, amidit, peroksidit, silaanit, fosforipohjaiset yhdisteet ja anhydritit, joista viimeksi mainitulla on havaittu olevan synergiaa fenolisten antioksidanttien kanssa. Yhdisteiden funktionaalisten ryhmien määrästä riippuen ne voivat toimia joko ketjuja yhdistäen tai ristisilloittaen. Kaksi funktionaalista pääteryhmää sisältävät aineet toimivat polymeerissä ketjunjatkaja-aineina ja useampia funktionaalisia pääteryhmiä sisältävät aineet ristisilloittavat polymeeriä.⁹ Ristisilloitus voidaan tehdä myös säteilyn avulla. Lisäksi monien polymeeriseoksien yhteensopivuutta voidaan parantaa näiden yhdisteiden avulla.¹³

Polymeeriketjujen additioreaktioissa yhdistämisaineet reagoivat polyesterien hydroksyyli- ja karboksyyli-pääteryhmien kanssa.⁹ Reaktioiden seurauksena polymeeriketjujen molekyyli-massa kasvaa. Jo hyvin pienellä pitoisuudella (0,25-0,50 %) PET:in polymeeriketjujen pituus ja haaroittuneisuus kasvavat, jolloin sulan elastisuus ja kestävyys lisääntyvät. Tällöin PET:iä voidaan käyttää puhalluskalvojen valmistamiseen.²³ Aineita voidaan käyttää myös hydrolyysille altistuneen PET:in molekyyli-massan kasvattamiseen. Tämän vuoksi ketjunjatkaja- ja ristisilloitusaineista käytetään joskus termiä **korjauslisäaineet**.⁹ Tämän lisäksi ne helpottavat PET:in kierrätystä, sillä käyttösykliä lisääntyessä polymeerin laatu heikkenee. Heikko-laatusempaa polymeeriä voidaan käyttää tietyissä käyttökohteissa, kuten kuiduissa, mutta suurta osaa ei pystytä hyödyntämään. Tällöin molekyyli-massaa kasvattamalla polymeeri saadaan takaisin kiertoon.³⁵ Ristisilloitusaineet taas vähentävät valetun muovituotteen kutistumista jäädytyksen aikana. Niiden ja ketjunjatkaja-aineiden käyttö synnyttää usein epähaluttuja

sivutuotteita ja liiallisen käytön seurauksena polymeeri voi haaroittua liikaa ja muodostuneet sidokset voivat olla termisesti liian kestäviä (vrt. kertamuovit).¹³

Kytkeäaineita käytetään muokkaamaan täyteaineiden pintaominaisuuksia ja parantamaan niiden ja polymeerin välistä adheesiota, joka lujitetuissa muoveissa on yleensä heikkoa.¹³ Tällöin polymeerin mekaanisia ja kemiallisia ominaisuuksia saadaan parannettua. Esimerkiksi vetolujuus kasvaa, mutta murtolujuus heikkenee. Pääosa yhteensopivuusaineista ovat epäorgaanisia aineita, kuten silaaneita, titanaatteja tai zirkoneita. Kuvassa 11 on esitetty eräs silaanikytkentäaine.



Kuva 11. Eräs silaanikytkentäaine, tunnetaan kauppanimellä Silquest A-1100.³⁶

5.3.4 Iskusitkeyden parantajat

Polymeerien kovuus on tärkeä tekijä useissa muoveissa. Useiden lisäaineiden käyttäminen parantaa polymeerin iskusitkeyttä, mutta sitä varten on myös kehitetty erityisiä apuaineita. Ne parantavat polymeerin viskositeettiä, jolloin iskusitkeys paranee. Tällöin työstöprosessin olosuhteet koventuvat ja voiteluaineiden käyttö on välttämätöntä. Iskusitkeyden parantajat vaikuttavat polymeerin optisiin ja palonesto-ominaisuuksiin, säänkestävyyteen ja vetolujuuteen. Iskusitkeyden parantajia käytetään erityisesti PVC:lle ja kloorattu PE on eräs yleisimmistä aineista. Amorfiset polymeerit ovat erityisen hauraita. Iskusitkeyden parantajien avulla voidaan samalla vähentää muiden apuaineiden mahdollisesti aiheuttamaa polymeerin heikentymistä ja parantaa tiettyjen polymeeriseoksien yhteensopivuutta.¹³ PET:in iskusitkeyttä parantavat aineet ovat yleensä elastomeerisiä yhdisteitä, kuten kumia, mutta on olemassa myös graftattavia yhdisteitä. Niissä on funktionaalisia pääteryhmiä ja niiden tehtävä on sitoa elastomeeriset aineet osaksi polymeeriä.⁹

5.4 Pigmentti- ja väriaineet

Pigmentti- ja väriaineita käytetään polymeerin esteettisten ominaisuuksien muuttamiseen. Pigmentit ovat polymeeriin liukenemattomia orgaanisia tai epäorgaanisia yhdisteitä ja väriaineet

liukenevia orgaanisia yhdisteitä.¹³ Niiden pitoisuus polymeerissä on yleensä 0,05-2 %.³ Polymeerin värjääminen suojaa sitä valon aiheuttamilta hajoamisreaktioilta, mutta tietyt pigmentit voivat heikentää polymeerin stabiiliutta. Lisäksi pigmenttien absorboima valo nostaa polymeerin lämpötilaa ja voi osaltaan kiihdyttää polymeerin hajoamista. Ne sisältävät myös usein erilaisia epäpuhtauksia, jotka voivat hajottaa polymeeriä tai apuaineita. Väriaineita käyttämällä voidaan välttää pigmenttien aiheuttamat ongelmat. Pigmentit ja väriaineet toimitetaan pellettimuodossa, jauheena tai nesteinä. Jauhemuotoiset pigmentit toimivat nukleatioaineina ja voivat aiheuttaa polymeerissä kutistumista, käyristymistä ja muiden ominaisuuksien heikentymistä. Nämä ovat yleisiä ongelmia tuotettaessa värjättyjä polyolefiinejä. Väriaineet eivät toimi nukleatioaineina, eivätkä näin aiheuta edellä mainittuja ongelmia.¹³

Hiilimusta on eräs polymeerien tärkeimmistä pigmenttiaineista.^{4,13} Se absorboi tehokkaasti UV-säteilyä ja suojaa polymeeriä valon aiheuttamilta hajoamisreaktioilta. Se sopii erityisesti kaapeleihin, jotka altistuvat erilaisilla sääolosuhteille ja auringonvalolle. Sen lisäksi hiilimusta toimii polymeerin täyteaineena, stabilointiaineena ja sillä on antistaattisia ominaisuuksia.

Väriaineiden lisäksi on olemassa polymeerin kirkkautta lisääviä aineita.¹³ Erilaiset bentsoaatit, fenyylifosfaatit, stearaatit ja sorbitolit ovat sopivia yhdisteitä polyolefiineille. Osa näistä parantaa polymeerien mekaanisia ominaisuuksia ja nopeuttavat kiteytymistä.

5.5 Muita yleisiä apuaineita

5.5.1 Palonestoaineet

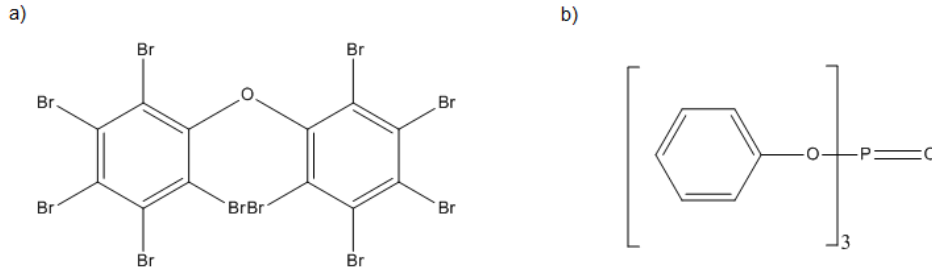
Polymeerit ovat paloherkkiä materiaaleja, jotka voivat synnyttää myrkyllisiä tai korroosiota aiheuttavia kaasuja palaessaan. Tämän vuoksi palonestoaineiden käyttäminen on välttämätöntä tietyissä muovituotteissa, kuten televisioissa.¹³ Palonestoaineet voidaan jakaa halogeenija sisältäviin ja halogeenivapaisiin aineisiin. Näistä jälkimmäiset ovat suositeltavampia, koska ne ovat vähemmän myrkyllisiä ja säännösteltyjä. Lisäksi ne ovat optisesti parempia valkoisesta tai vaaleasta väristään johtuen. Kuitenkin joissain sovelluksissa vain halogenisoiduilla palonestoaineilla saavutetaan vaaditut palonesto-ominaisuudet. Tietyt polymeerit, kuten PC, eivät tarvitse suurta määrää palonestoaineita rakenteestaan johtuen.⁴ Erilaisten palonestoaineiden sopivuutta PLA:n suojaamiseksi ei ole tutkittu merkittävästi, koska PLA:ta on käytetty tähän mennessä lähinnä pakkauksissa.

Lisätyt palonestoaineet katalysoivat polymeerirakenteen uudelleenjärjestäytymistä heikentäen paloherkkyyttä.⁴ Polymeerin prosessilämpötilalla ja palonestoaineen hajoamislämpötilalla on suuri merkitys palonestoainetta valittaessa, sillä tarpeeksi korkean lämpötilan saavutettuaan palonestoaine hajoaa ja muodostaa vettä palon hillitsemiseksi. Lisäksi muodostunut vesihöyry rajoittaa paloa. Tämän lämpötilan on oltava korkeampi kuin prosessilämpötilan, koska muulloin palonestoaine hajoaa jo prosessivaiheessa ja polymeeri vaahtoutuu.

Halogeenivapaat palonestoaineet jaetaan epäorgaanisiin mineraaleihin ja orgaanisiin yhdisteisiin.⁴ Alumiinitrihydraatti (ATH) ja vastaavat hydraatit ovat halvimpia, eniten käytettyjä ja todennäköisesti vähiten myrkyllisiä epäorgaanisia palonestoaineita. Niiden pitoisuus polymeerissä täytyy olla suuri, jopa yli 60 %, riittävän vaikutuksen aikaansaamiseksi. Tällöin ne toimivat myös polymeerin täyteaineina. Suurina pitoisuuksina käytettäessä niillä on taipumus lisätä polymeerin tiheyttä ja haurautta, kasvattaa sulan viskositeettiä sekä joskus reagoida joidenkin polymeerien kanssa (esimerkiksi PBT:n).

Orgaanisia halogeenivapaita palonestoaineita ovat fosfori- ja typpiyhdisteet, sekä tietyt muut hiilenmuodostusmekanismilla toimivat palonestoaineet. Näistä fosforiyhdisteet ovat parhaita suojaamaan happipitoisia polymeerejä⁴ ja ne toimivat esimerkiksi PET:in kanssa.¹¹ Hiilenmuodostusmekanismeissa fosfori- tai typpiyhdisteet ja happi muodostavat monimutkaisen hiilipinnoitteen polymeerin pinnalle, mikä estää hapen kontaktin monomeerien tai muun palavan materiaalien kanssa. Lisäksi nanoaineita, kuten nanosavea, voidaan käyttää palonestoaineina.⁴

Halogenisoituja tai antimonia sisältäviä palonestoaineita käytetään edelleen, koska ne ovat olleet perinteinen menetelmä palonestoon ja tietyissä tapauksissa ne toimivat paremmin kuin muut vaihtoehdot.⁴ Näistä dekabromidifenyylietteri (DECA) (kuva 12) ja antimonitrioksidi ovat suosituimmat. Muitakin bromiyhdisteitä on olemassa, mutta ne ovat usein edellisiä myrkyllisempiä ja osa on myös kiellettyjä EU-alueella.



Kuva 12. Palonestoaineet dekabromidifenyylieetteri (DECA) (a) ja trifenyylifosfaatti (TPP) (b).

5.5.2 Antimikrobiset aineet

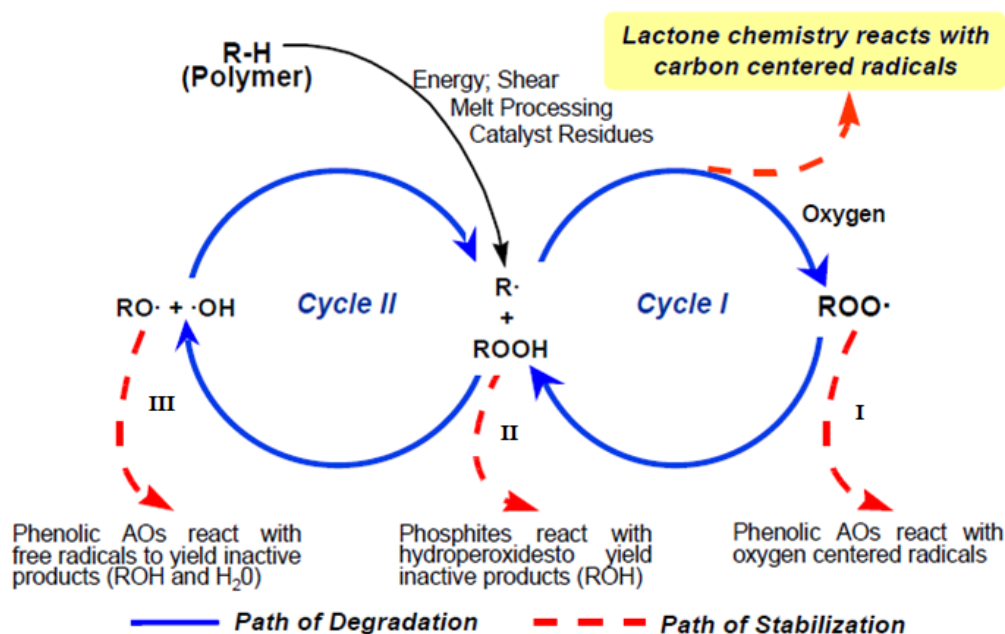
Polymeerit voivat altistua käyttökänsä aikana monille mikro-organismeille, kuten bakteereille, sienille ja homeelle. Biomuovit ovat herkempiä kuin synteettisesti tuotetut polymeerit, jotka ovat hyvin vastustuskykyisiä mikro-organismeja vastaan. Tietyt lisäaineet, kuten pehmittimet, voivat edesauttaa mikrobien toimintaa toimimalla niiden energianlähteenä. Antimikrobisten aineiden tarve riippuu paljon polymeerin käyttökohteesta.¹³ Nykyaikaisissa aktiivisissa pakkauksissa on kahdenlaisia antimikrobisia aineita. Toiset sidotaan tiukasti kiinni polymeeriin, jolloin ne ovat kulkeutumattomia ja toisten tarkoitus on kulkeutua hitaasti suojattavaan elintarvikkeeseen. Haasteena on kuitenkin tällaisten aineiden hallittu vapautuminen erityisesti kalvoissa. Lisäksi vain harvat antimikrobiset aineet ovat saaneet viranomaisten hyväksynnän. Hopea- ja sinkkizeoliitit ovat käytetyimpiä aineita, minkä lisäksi tietyt zeoliitit pystyvät muuntamaan happea reaktiivisemmaksi otsoniksi, mikä osaltaan hillitsee mikrobitoimintaa. Osa tutkimuksesta on keskittynyt erilaisissa olosuhteissa aktivoituviiin lisäaineisiin, jotka voisivat vapauttaa antimikrobiologisia aineita pakkauksen altistuttua esimerkiksi kosteudelle tai UV-säteilylle.¹⁹

6 Stabilointiaineet

Polymeerit kärsivät erilaisista hajoamisreaktioista käyttökänsä ja valmistuksen aikana, minkä vuoksi nykyaikaisissa muovituotteissa näiden reaktioiden rajoittamiseksi tai estämiseksi kehitettyjen stabilointiaineiden käyttäminen on välttämätöntä. Erilaisia stabilointiaineita on lukuisia ja niiden ominaisuudet ja kemialliset rakenteet vaihtelevat. Stabilointiaineet ja niiden tarvittavat pitoisuudet riippuvat polymeeristä, sen käyttökohteesta, tulevasta käyttäjästä ja muista lisäaineista,⁴ mutta useimmiten niiden pitoisuus on 0,02-1 %.¹¹ Samoin reaktiot toisten lisäaineiden kanssa sekä kulkeutumis-, hinta-, värjäytymis- ja myrkyllisyystekijät on otettava

huomioon. Tärkeää on myös itse stabilointiaineiden kestävyys korkea lämpötilaa ja hapettumista vastaan. Varsinaisen polymeerin stabiloinnin lisäksi polymeeripohjaiset masterbatchit saattavat tarvita stabilointiaineita kärsiessään hapettumisreaktioista kuten muutkin polymeerit. Tällä on merkitystä erityisesti masterbatchien prosessoitavuuteen.³⁷

Tärkeimmät stabilointiaineet ovat primaariset ja sekundaariset **antioksidantit** sekä **valostabilointiaineet**. Primaariset antioksidantit reagoivat pääasiassa peroksidiradikaalien kanssa ja sekundaariset antioksidantit hajottavat hydroperoksideja (kuva 13). Antioksidantit voivat reagoida myös muissa prosessivaiheissa rakenteestaan tai ympäristön happipitoisuudesta riippuen.⁴ Stabilointiaineet kuluvat polymeerin suojauksen aikana, jolloin muodostuu erilaisia hapettumis- ja hajoamistuotteita. Osa stabilointiaineista pystyy osittaiseen regeneroitumiseen tai niiden johdannaisilla voi olla stabiloivia ominaisuuksia.³² Stabilointiaineet ovat yleensä orgaanisia yhdisteitä, mutta PVC:lle on olemassa myös epäorgaanisia lämpöstabilointiaineita.¹³



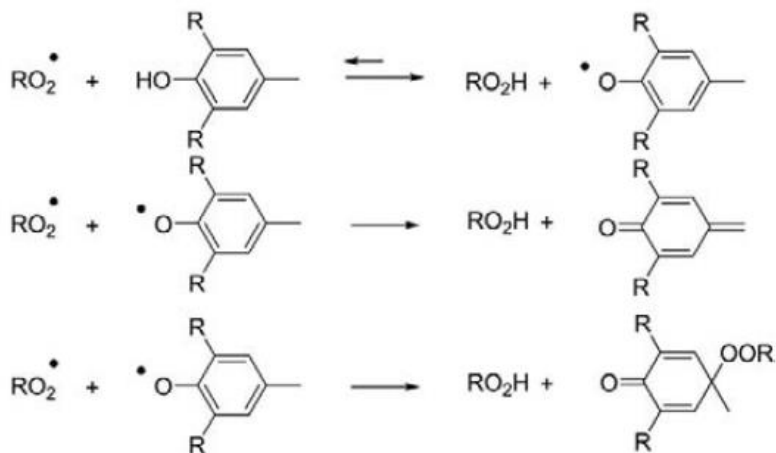
Kuva 13. Antioksidanttien stabilointimekanismit (kuvaa muokattu lähteestä¹⁵).

6.1 Antioksidantit

6.1.1 Primaariset antioksidantit

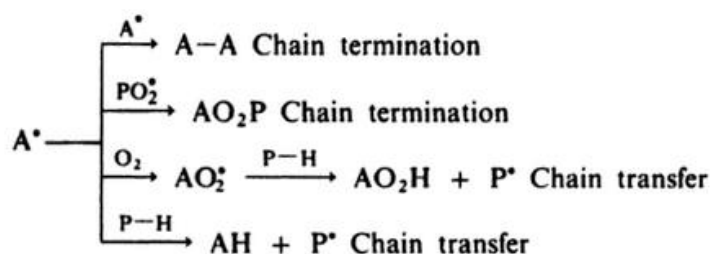
Primaariset antioksidantit ovat radikaalisieppareita, joiden teho perustuu reaktiiviseen O-H- tai N-H-sidokseen.⁴ Ne reagoivat hajoamisprosessin aikana syntyvien peroksidiradikaalien kanssa luovuttaen niille vetynsä (kuva 13, I), jolloin muodostuu hydroperoksidi ja antioksidanttiradikaali (esimerkiksi fenoksidiradikaali). Näin peroksidiradikaali ei pääse reagoimaan polymeeriketjun kanssa kiihdyttäen hajoamisprosessia. Tämän lisäksi primaariset antioksidantit voivat reagoida hydroperoksidien hajoamisreaktioissa syntyvien alkoksidiradikaalien kanssa (kuva 13, III). Primaarisia antioksidantteja käytetään polymeerin suojaamiseksi prosessin ja polymeerin käyttöiän aikana.

Steerisesti estyneet **fenoliset antioksidantit** ovat yleisimpiä primaarisia antioksidantteja. Ne suojaavat polymeeriä erityisesti sen käyttöiän aikana, mutta myös prosessin korkeissa lämpötiloissa.³⁸ Reagoidessaan peroksidiradikaalien kanssa ne muuntuvat fenoksidiradikaaleiksi, jotka voivat reagoida ainakin kertaalleen uudestaan peroksidiradikaalin kanssa muodostaen lopulta useimmiten kinonirakenteen (kuva 14). Fenoksidiradikaalit voivat reagoida myös keskenään. Reagoidessaan happimolekyylin tai polymeeriketjun kanssa voi muodostua uusi alkyyliradikaali ja polymeerin hajoamisreaktio käynnistyy uudestaan (kuva 15).³⁹ Fenoliset antioksidantit aiheuttavat polymeeriin usein värjäytymisongelmia, joita voidaan vähentää fosfiittien avulla.⁴ Estyneet fenolit ovat tehokkaita antioksidantteja pienilläkin pitoisuuksilla (0,01-0,1 %).⁴⁰



Kuva 14. Fenolisten antioksidanttien reaktioita peroksidiradikaalien kanssa.⁴

Fenolisten antioksidanttien steerinen estyneisyys vaikuttaa niiden reaktiivisuuteen ja näin stabilointikykyyn.⁴ Useimmat fenoliset antioksidantit sisältävät *tert*-butyyliiryhmiä jolloin ne ovat muihin antioksidantteihin verrattuna steerisesti estyneempiä. Tällöin ei-haluttuja jatkoreaktiotuotteita esiintyy vähemmän, mutta antioksidanttiset ominaisuudet heikkenevät. Tämä tasapaino on merkittävässä roolissa antioksidantin toiminnallisuutta arvioidessa. Polymeerin käyttöiän aikaisessa suojauksessa fenolisten antioksidanttien estyneisyys ja fenoliryhmien määrä parantavat yhdisteiden suorituskykyä ja näin polymeerin stabiilisuutta. Esimerkiksi E-vitamiini on vähemmän estyneenä yhdisteenä tehokas antioksidantti prosessin happivajaimmissa olosuhteissa, mutta vähemmän tehokas käyttöiän aikaisessa suojauksessa liiallisen reaktiivisuutensa takia. Estyneisyys vaikuttaa lisäksi yhdisteiden toimintalämpötila-alueeseen.

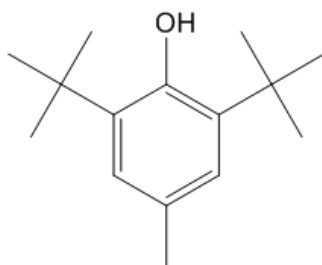


Kuva 15. Fenoksidiradikaalien jatkoreaktioita.³⁹

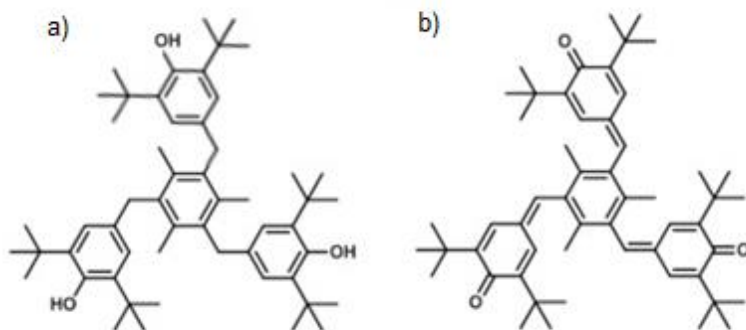
Happivajaisissa olosuhteissa, kuten joskus ekstruusioprosessissa, sulassa esiintyy runsaasti alkyyliradikaaleja peroksidiradikaalien sijaan.⁴ Happivajaudesta johtuen ne ovat pitkäikäisiä, jolloin reaktiivisimmat fenoliyhdisteet voivat reagoida niiden kanssa. Tässä tapauksessa pienempi steerinen estyneisyys voi johtaa entistä parempaan stabiilisuuteen. Suurimman osan ajasta polymeeri on kuitenkin happirikkaassa ympäristössä, jolloin antioksidanttien reaktiivisuus peroksidiradikaalien kanssa on tärkeämpää. Fenolisten antioksidanttien alkyyliradikaalien sieppaustehokkuutta voidaan parantaa reaktiivisten sivuryhmien, esimerkiksi tyydyttymättömien hiilivetysivuketjujen avulla.

Fenolisten antioksidanttien rakenne perustuu fenolirakenteeseen, jossa on useimmiten kaksi *tert*-butyyliiryhmää hydroksyyliiryhmän viereisissä hiilissä, jolloin muodostuu 2,6-di-*tert*-butyylifenoli (2,6-DTBP).⁴ Hydroksyyliiryhmän *para*-asemassa on vähintään yksi metyyliiryhmä, jolloin muodostuu 2,6-di-*tert*-butyyli-4-metyylifenoli (BHT) (kuva 16). BHT:n steerisesti estynyt rakenne tekee siitä erittäin tehokkaan antioksidantin monissa polymeereissä, mutta sen

heikkoutena on pieni molekyyli massa (220,34 g/mol) ja heikko liukoisuus. Tämä aiheuttaa yhdisteen epätoivottavaa kulkeutumista polymeerin pintaan, josta se voi hävitä esimerkiksi sateen tai mekaanisen kosketuksen seurauksena. Kulkeutumista voidaan vähentää kasvattamalla molekyylin molekyyli massaa korvaamalla metyyli ryhmä suuremmilla molekyyyleillä. Lisäksi BHT ei ole erityisen tehokas antioksidantti korkeissa lämpötiloissa, vaikka sen kiehumispiste on vasta 265 °C:ssa. Kuvassa 17 on esitetty molekyyli massaltaan suurempi Irganox 1330 -antioksidantti (775,20 g/mol), joka sisältää kolme aktiivista antioksidanttiryhmää ja sen kokonaan hapettuneen muodon.



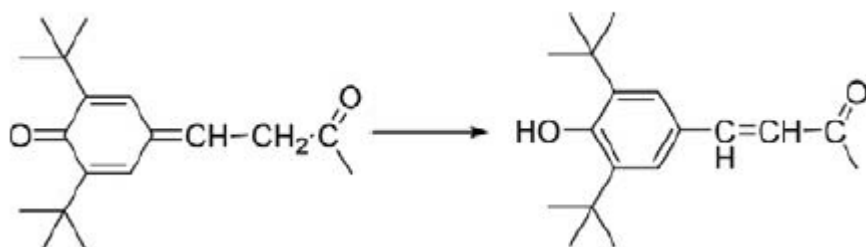
Kuva 16. 2,6-di-*tert*-butyyli-4-metyylifenoli (BHT).



Kuva 17. Irganox 1330 (a) ja sen kokonaan hapettunut kinonimuoto (b).

BHT-rakenne kykenee stabiloimaan vähintään kaksi radikaalia ennen kinonirakenteen muodostumista.⁴ Muodostuneet kinonit eivät ole täysin stabiileja ja jatkoreaktiot ovat mahdollisia. Esimerkiksi propionaattipohjaisten estyneiden fenolien kinonijohdannaiset kykenevät uudelleenjärjestäytymään ja muodostamaan fenolisen antioksidantin, joka pystyy reagoimaan uudestaan kahden radikaalin kanssa (kuva 18). Fenoliset antioksidantit toimivat lämpöhapettavaa hajoamista vastaan ja auringonvalo muuttaa helposti niiden rakenteita, jolloin

ne eivät ole tehokkaita valostabilointiaineita. On kuitenkin olemassa alkyylisubstituoituja fenolisia antioksidantteja, jotka eivät ole valoherkkiä.

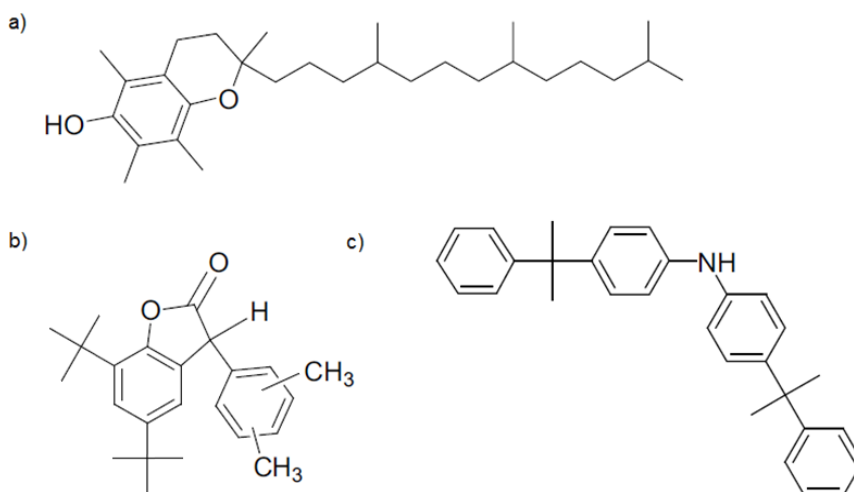


Kuva 18. Propionaattipohjaisen estyneen fenolin kinonijohdannaisen uudelleenjärjestäytyminen fenoliseksi antioksidantiksi.⁴

Sekundaariset aromaattiset amiinit (kuva 19) ovat hyvin reaktiivisia antioksidantteja, joiden radikaalieseppäyksessä muodostuneet yhdisteet voivat muodostaa värikkäitä hajoamistuotteita.⁴ Tämän vuoksi amiinien antioksidanttinen käyttö rajoittuu lähinnä polymeereihin, joissa käytetään hiilimustaa. Lisäksi osalla **hiilimustalaaduista** on antioksidanttisia ominaisuuksia suurina pitoisuuksina käytettynä. Joissain ulkotuotteissa voidaan vähentää kalliimpien antioksidanttien käyttöä hiilimustan avulla (pitoisuus 2-3 %).

E-vitamiini (α -tokoferoli, tunnetaan tuotenimellä Irganox E201) (kuva 19) on eräs tunnetuimmista fenolisista antioksidanteista, jota myös ihmiskeho tarvitsee. Sen steerisesti vähemmän estynyt rakenne tekee siitä tehokkaan antioksidantin alkyyliradikaaleja vastaan, jolloin se sopii hyvin prosessin aikaiseen stabilointiin, mutta on tehottomampi polymeerin käyttöänsä aikana. Pienemmän steerisen estyneisyytensä lisäksi sen tehokkuutta lisää fenoliseen OH-ryhmään nähden *para*-asemassa oleva happisubstituentti.⁴ Riittävä stabilointikyky voidaan saavuttaa huomattavasti perinteisiä fenolisia antioksidantteja pienemmällä pitoisuudella (0,01-0,03 %)⁴¹. E-vitamiini ja laktonit ovat monitoiminnallisia antioksidantteja, jotka voivat reagoida useammalla mekanismilla. Muodostuneet E-vitamiiniradikaalit voivat uudelleenjärjestäytyä eri tavoin ja tämän ansioista se pystyy reagoimaan myös peroksidi- ja alkoksiradikaalien kanssa. Lisäksi sen reaktionopeusvakio on noin 150-kertainen verrattuna fenolisiin antioksidantteihin.⁴² Biohajoavana yhdisteenä se on mielenkiintoinen antioksidantti biomuoveja ajatellen.

Laktonit (kuva 19) ovat tehokkaita lämpöstabilointiaineita työstöprosessin aikana, mutteivät suojaa polymeeriä sen käyttöänsä aikana.⁴³ Laktonien stabilointikyky perustuu bentsofuranonirakenteeseen, joka reagoi alkyyliradikaalien kanssa katkaisten hajoamisketjun ennen peroksidiradikaalin muodostumista.⁴⁴ Ne voivat reagoida myös peroksidi-⁴³ ja alkoksiradikaalien kanssa.⁴² Tämän vuoksi laktonit parantavat polymeerin stabiiliutta pieninäkin pitoisuuksina (0,005-0,01 %) käytettynä yhdessä fenolisten antioksidanttien ja fosfiittien kanssa. Tällöin polymeerisulan työstettävyys voidaan pitää entisellään vaikka stabilointiaineiden pitoisuutta pienennettäisiin.⁴³ Laktonit muistuttavat rakenteeltaan HALS-yhdisteitä, mutta typpivapaina niitä voidaan käyttää halogeenien kanssa.⁴



Kuva 19. E-vitamiini (α -tokoferoli) Irganox E201 (a), laktoni HP 136 (b) sekä sekundaarinen aromaattinen amiini Naugard 445 (c).

Uusimpia primaarisia antioksidantteja ovat edellä mainittujen laktonien lisäksi hydroksyyliamiinit, jotka reagoivat alkyyliradikaalien lisäksi hydroperoksidien kanssa.⁴ Samoin on tutkittu luonnosta peräisin olevia antioksidantteja. Näitä ovat esimerkiksi ligniinit,⁴⁵ flavonoidit⁴⁶ ja tanniinit,⁴⁷ jotka ovat antaneet lupaavia tuloksia.

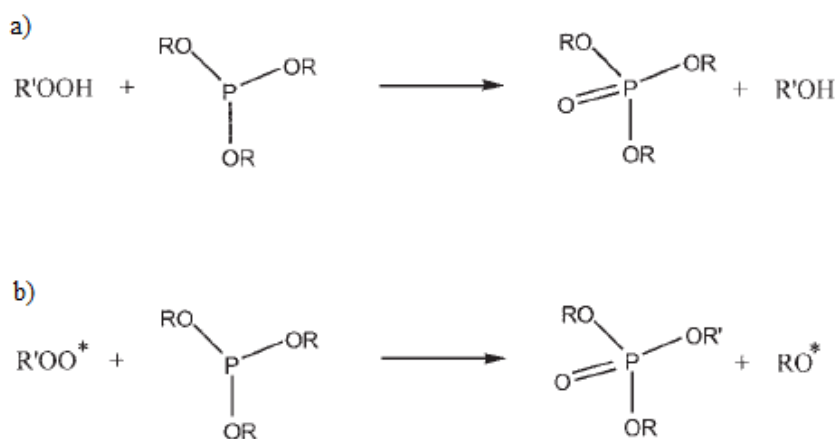
6.1.2 Sekundaariset antioksidantit

Sekundaaristen antioksidanttien polymeerien hajoamisreaktioita hillitsevä toiminta perustuu pääasiassa hydroperoksidien hajottamiseen (kuva 13, II).⁴ Tärkeimpiä sekundaarisia

antioksidantteja ovat fosfori- ja rikkiyhdisteet, yleensä fosfiitit ja tioetterit. Toisin kuin esimerkiksi fenoliset antioksidanttien, fosfiittien ja tioettereiden hapettumistuotteet ovat värittömiä.

Fosfiitit ovat tärkeimpiä sekundaarisia antioksidantteja ja ne suojaavat polymeeriä pääasiassa prosessin korkeissa lämpötiloissa, mutta polymeeristä riippuen joskus myös käyttöiän aikaisessa lämpöstabiloinnissa.⁴ Fosfiittien lisäksi käytetään jonkin verran myös fosfoniittejä.⁴⁸

Kolmenarvoisten fosfiittiantioxidanttien teho perustuu niiden kykyyn hajottaa hydroperoksidgeja stoikiometrisesti alkoholeiksi hapettuen itse fosfaateiksi (kuva 20). Mekanismin on kuitenkin arveltu olevan epätodennäköinen prosessin aikaisessa suojauksessa, koska prosessin korkeissa lämpötiloissa hydroperoksidit hajoavat luonnostaan nopeasti. Prosessin aikaisen stabiloinnin on arveltu johtuvan fosfiittien kyvystä reagoida happimolekyylien kanssa vähentäen hapen määrää polymeerissä.⁴ Nykyiset fosfiittiantioxidantit sisältävät usein fenolisia ryhmiä, minkä takia ne pystyvät toimimaan primaarisina antioksidantteina fenolisten antioksidanttien tapaan. Ongelmana on kuitenkin fosfiittien heikko aktiivisuus matalissa lämpötiloissa.⁴⁹ Tämän lisäksi fosfiitit pystyvät muodostamaan stabiileja komplekseja esimerkiksi polymeroinnin katalyyttijäämistä peräisin olevien metalli-ionien kanssa, jotka muuten kiihdyttäisivät polymeerin hajoamista ja reaktioita muiden stabilointiaineiden kanssa.¹⁸ Hajottamalla hydroperoksidgeja hallitusti ne kasvattavat fenolisten antioksidanttien tehollista pitoisuutta, koska tällöin fenolisia antioksidantteja ei kulu hydroperoksidien normaalien hajoamistuotteiden stabilointiin.¹¹

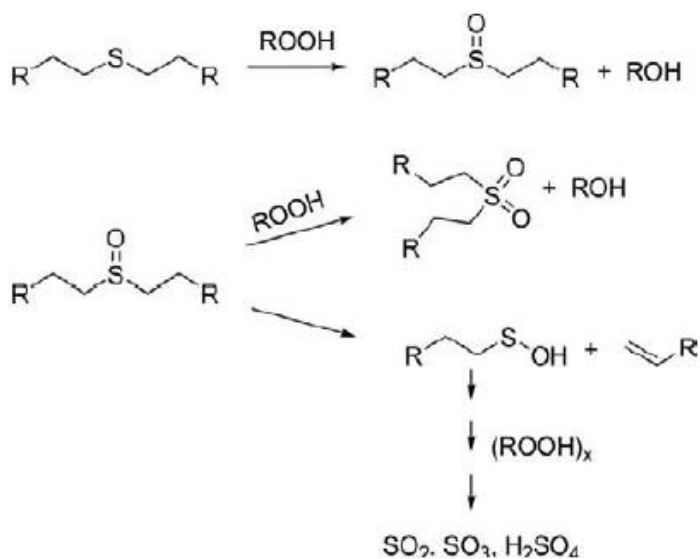


Kuva 20. Fosfiitti (tai fosfoniitti) hajottaa hydroperoksidin alkoholiksi hapettuen itse fosfaatiksi (tai fosfonaatiksi) (a). Lisäksi reaktiot peroksidiradikaalien kanssa ovat mahdollisia (b).⁴²

Fosfiitit ovat kosteusherkkiä yhdisteitä ja hydrolysoituvat helposti muodostaen fosforihappojohdannaisia ja alkoholeja. Hydrolyysireaktion tehokkuus ei ole korkea, mutta syntyneet hajoamistuotteet voivat aiheuttaa ulkonäkö-, hajua- ja makuhaittoja. Suurimmat ongelmat aiheutuvat, jos hydrolyysiä on tapahtunut jo ennen fosfiittien lisäämistä polymeeriin, koska seurauksena voi olla paakkuuntuminen ja annostelun hankaloituminen.⁴ Aromaattiset fosfiitit ovat vähemmän herkkiä hydrolyysille kuin ei-aromaattiset fosfiitit ja fosfoniitit.⁴⁸ Koska fosfiitit ovat antioksidantteja, ne ovat luonnollisesti myös erittäin herkkiä hapettumaan.

Fosfiitteja ja fenolisia antioksidantteja käytetään usein yhdessä niiden synergiaetujen vuoksi.⁴ Fenoliset antioksidantit ovat tehokkaimpia vastustamaan molekyyliympäristön muutoksia ja fosfiittien värjäytymistä.

Tioetterit (kutsutaan myös tioestereiksi tai tiosynergisteiksi) suojaavat polymeeriä lämpöaltistuksessa sen käyttöä aikana, mutteivät prosessin korkeissa lämpötiloissa. Tioetterien pitkäikäinen teho perustuu niiden hajoamistuotteiden kykyyn toimia hapettumisenestoaineina, jotka voivat olla jopa tehokkaampia kuin alkuperäiset yhdisteet.⁴ Tällöin tioetterit hajottavat useita hydroperoksiedeja ennen muuntumistaan hapettuneiksi rikkiyhdisteiksi, kuten sulfoksideiksi, sulfoneiksi ja erilaisiksi hapoiksi (kuva 21).¹¹ Myös tioettereillä on synergiaetuja fenolisten antioksidanttien kanssa, mutta fosfiittien kanssa ne reagoivat ei-toivotusti. Tämä taas aiheuttaa ongelmia polymeerien kierrätysvaiheessa.⁴



Kuva 21. Tioetterien reaktiot hydroperoksidiin kanssa ja yleiset reaktiotuotteet.⁴

6.2 Valostabilointiaineet

Valostabilointiaineet (joskus valoantioksidantit) ovat yhdisteitä, jotka suojaavat polymeerin pintaa sen käyttöään aikana valon aiheuttamilta hapettumisreaktioilta. Pääosa valostabilointiaineista ovat UV-säteilyä absorboivia yhdisteitä (UVA-aineet), mutta nykyään laajalti käytetyt estyneet amiinivalostabilointiaineet (HALS) eivät absorboi UV-säteilyä. Näistä HALS:it ovat tehokkaimpia valostabilointiaineita kaikissa polymeereissä.⁴ Kirkkaissa muoveissa valostabilointiaineet voivat suojata myös pakkauksen sisältöä, kuten elintarvikkeiden vitamiineja. Valostabilointiaineiden pitoisuus polymeereissä on yleensä 0,05-2 %.¹

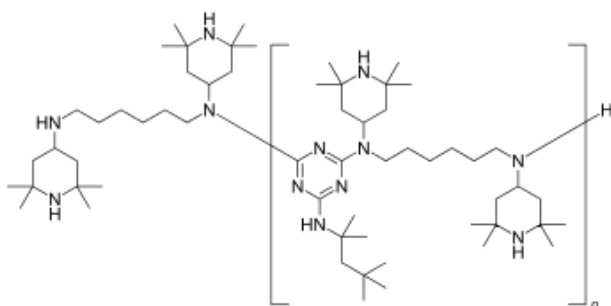
6.2.1 HALS

HALS:it ovat estyneitä amiineita, jotka on kehitetty suojaamaan polymeeriä UV-säteilyn aiheuttamalta hajoamiselta polymeerin käyttöään aikana pitoisuuden ollessa useimmiten 0,1-0,3 %.¹¹ Niiden käyttäminen on usein välttämätöntä ulkokäyttöön tarkoitetuissa polymeereissä, kuten esimerkiksi PP-tekonurmessa, joka tuhoutuu auringonvalon vaikutuksesta ilman HALS:eja. Toisin kuin antioksidantit, HALS:it ovat regeneroituvia yhdisteitä, jolloin ne eivät kulu polymeeriä suojatessaan ja tällöin niiden käyttöikä on antioksidantteja pidempi. Ne vähentävät primaaristen antioksidanttien tapaan vapaiden radikaalien määrää polymeerissä, minkä takia niiden käyttö antioksidantteina on lisääntynyt, erityisesti jos fenolisia antioksidantteja ei voida käyttää värjäytymisongelmien takia. Antioksidanttisista HALS:eista käytetään lyhennettä HAS.⁴

Perinteisten primaaristen antioksidanttien käyttäminen on kuitenkin usein välttämätöntä, koska HALS:it suojaavat polymeeriä lämpöhajoamiselta vain 80-130 °C:seen saakka.^{22,38} Kuormittaessa PP:tä korkeassa lämpötilassa (simuloitu ikääntymistesti) fenolisten antioksidanttien teho pysyy vakaana ennen selkeää stabilointikyvyn heikentymistä, kun taas HALS:ien teho heikentyy tasaisesti ja ne ovat jatkuvasti fenolisia antioksidantteja heikompia stabilointikyvyltään. Polymeerin pitkäaikaisessa lämpöaltistuksessa HALS:ien toimintakyky voi säilyä kohtuullisena vielä senkin jälkeen kun fenoliset antioksidantit ovat kuluneet loppuun.³⁸

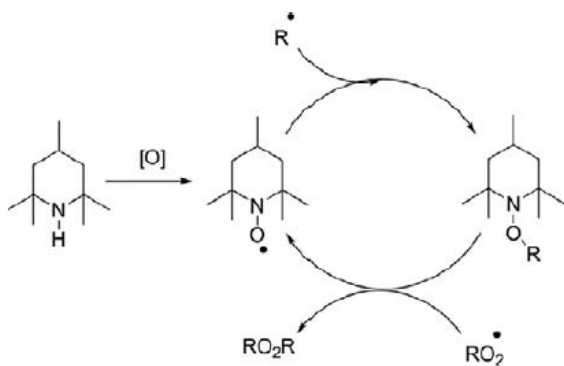
Markkinoilta löytyy useita erilaisia HALS-yhdisteitä, mutta nykyaikaiset HALS:it jakavat 2,2,6,6-tetrametyylipiperidiinirengasrakenteen, jossa nitroksidiradikaali toimii aktiivisena valostabilointiryhmänä (kuva 22). Ensimmäiset HALS:it olivat pienimolekyylimassaisia yhdisteitä, jotka kulkeutuivat helposti pois polymeeristä. Tämä ratkaistiin kasvattamalla molekyylimassaa ja käyttämällä triatsiinipohjaisia yhdisteitä, jotka toimivat hyvänä runkona piperidiinirakenteelle. Nykyaikaiset HALS:it ovat erittäin tehokkaita, stabiileja ja haihtumattomia yhdisteitä. On

olemassa myös UVA-aineiden ja HALS:ien yhdistelmämolekyylejä, jotka sisältävät kummankin yhdisteen reaktiiviset ryhmät.²²



Kuva 22. HALS Chimassorb 944.

HALS:ien toimintamekanismeja on tutkittu paljon ja Hodgson ja Coote¹⁴ ovat esittäneet niistä laajamittaisen selvityksen. Perinteisesti HALS:ien toiminnan on esitetty johtuvan kokonaan niiden kyvystä toimia radikaalisieppareina. Tämä mekanismi tunnetaan Denisovin kiertoa (kuva 23). Todellisuudessa mekanismi on monimutkaisempi ja sen esittämän alkyyliradikaali-reaktiomekanismin lisäksi nitroksidiradikaalit voivat reagoida myös alkoksi- ja peroksidiradikaalien kanssa, joista jälkimmäinen on hidas reaktio. Reaktioiden aikana syntyy useita sivutuotteita, kuten aldehydejä, ketoneja ja alkoholeja, joista osa kuluu syklin eri vaiheissa. Nitroksidiradikaalin muodostumiseen on esitetty eri mekanismeja. HALS-molekyyli voi reagoida aluksi esimerkiksi hydroperoksidin kanssa ja tämän jälkeen hapettua peroksidiradikaalin vaikutuksesta nitroksidiradikaaliksi. Lisäksi HALS:it voivat kompleksoitua siirtymämetallien kanssa, jotka muuten voisivat käynnistää polymeerin hajoamisreaktion.⁴



Kuva 23. HALS:ien toimintamekanismeja on yleensä kuvattu Denisovin kierrolla.⁴

HALS:ien ja fenolisten antioksidanttien välillä on havaittu synergiaa ja antagoniaa ja tietyt stabilointiaineyhdistelmät toimivat paremmin kuin toiset. Keskinäisiin vuorovaikutuksiin vaikuttaa myös se, onko kyseessä lämpö- vai valohapettava hajoaminen.^{18,50} Lämpöhapettavaa hajoamista tarkastellessa yhdisteillä on havaittu merkittävää antagoniaa, joka johtaa kummankin stabilointiaineen reaktiivisten ryhmien kulumiseen ja sitä kautta nopeaan stabilointikyvyn heikkenemiseen. Vaikka fenoliset antioksidantit nopeuttavatkin HALS:ien nitroksidiryhmien muodostumista, antagonisilla vaikutuksilla on suurempi merkitys. Tämä johtuu siitä, että primaaristen antioksidanttien fenolit luovuttavat hydroksyyliiryhmän vedyn helposti HALS:ille, jolloin muodostuu hydroksyyliamiini. Lisäksi nitroksidi- ja fenoksiradikaalit voivat reagoida keskenään muodostaen reagoimattoman molekyylin.⁵⁰ Fenoliset antioksidantit ja HALS:it saavuttavat paremman stabilointikyvyn toimiessaan yksin, joskin pieni fenolisen antioksidantin lisäys HALS:ien sekaan parantaa stabilointikykyä hieman.⁵¹ Myöskään tioettereitä ei voi käyttää yhdessä HALS:ien kanssa, koska niiden yhteisvaikutus estää nitroksidien muodostumisen.⁴

UV-säteilyn aiheuttamassa hapettavassa hajoamisreaktiossa fenolisten antioksidanttien ja HALS:ien välillä on havaittu synergiaa. Tähän asti syyn on arveltu johtuvan hapettuneiden fenolisten antioksidanttien (kinonien) regeneroitumisesta HALS:ien hydroksiamiiniryhmien vaikutuksesta, mutta Maringer *et al.*⁵⁰ ovat esittäneen uuden teorian. Heidän mukaansa synergiavaikutukset perustuvat muodostuneiden kinonijohdannaisien kykyyn absorboida UV-säteilyä. Mittauksissa havaittiin HALS:ien suorituskyvyn parantuvan toimiessaan yhdessä fenolisten antioksidanttien hapettumistuotteiden kanssa.

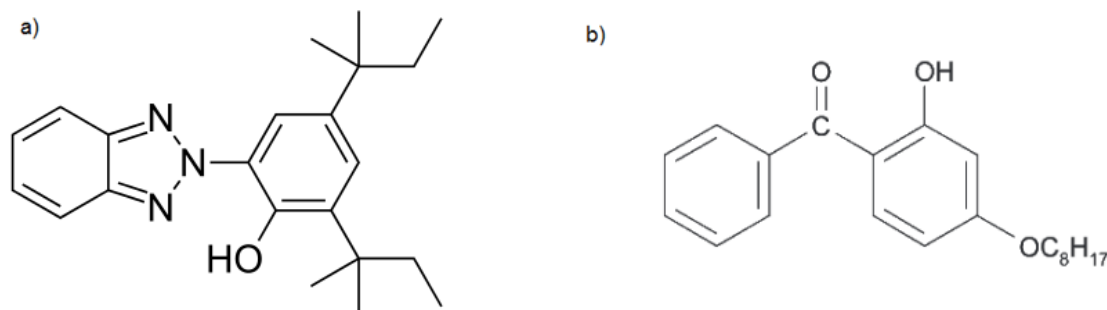
Kahden HALS:in käyttäminen polymeerissä voi tuottaa synergiaa tai antagoniaa.¹⁸ Pieni- ja suurimolekyyli massaisten HALS:ien yhdistäminen tuo usein synergiaetuja, mutta molempien ollessa pienimolekyyli massaisten yhdisteitä yhteisvaikutus voi olla olematon tai antagoninen.

6.2.2 UVA-aineet

Auringonvalon aiheuttamaa hajoamista voidaan rajoittaa lisäämällä polymeeriin aineita, jotka heijastavat, sirottavat tai absorboivat valoa. Tällaisia aineita ovat väriaineet, pigmentit ja UVA-aineet. Väriaineet ja pigmentit pääosin heijastavat ja sirottavat polymeeriin saapuvaa valoa, mutta myös absorboivat sitä jonkin verran. Joskus tällaisista aineista käytetään termiä UV-sirottajat (UV-screensers). Väriaineet ja pigmentit ovat värillisiä aineita, eivätkä siten käy kaikkiin sovelluksiin, toisin kuin lähes tai täysin värittömän UVA-aineet.⁴ Tämän lisäksi on olemassa epäorgaanisia nikkeli-, sinkki- tai kobolttipohjaisia UVA-aineita. Esimerkiksi PP:n valostabiilius

voidaan kaksin- tai kolminkertaistaa niiden avulla. Värillisinä aineina ne eivät kuitenkaan sovi kaikkiin käyttökohteisiin.¹³

UVA-aineiden toimintamekanismi perustuu valon haitallisen aallonpituuden absorbointiin ja sen vapauttamiseen lämpönä tai haitattomana säteilynä.⁴ Esimerkiksi kasvihuonekalvoissa säteily voidaan vapauttaa punaisena valona tehostaen kasvien kasvua tai muissa kalvoissa sinisenä valona kalvon kirkkauden lisäämiseksi. Käytössä on useita erilaisia UVA-aineita, mutta tärkeimmät niistä ovat bentsotriatsolit, bentsofenonit ja triatsiinit (kuva 24). Niiden toimintamekanismi perustuu UV-säteilyn absorbointia seuraavaan protoninsiirtoon. Joidenkin UVA-aineiden reaktiotuotteet voivat olla alkuperäistä tehokkaampia absorboimaan säteilyä. UVA-aineiden on oltava tehokkaita absorboijia, koska myös ne voivat hajota UV-säteilyn vaikutuksesta. Lisäksi polymeerissä muodostuvat radikaalit voivat hajottaa niitä. Ohuissa polymeerirakenteissa, kuten kalvoissa, voi olla vaikea saavuttaa riittävää UVA-kykyä. HALS- ja UVA-aineiden käytössä on usein synergiaetuja ja valmistajat tarjoavat kummatkin yhdisteet sisältäviä masterbatcheja.



Kuva 24. Kaksi yleistä UVA-ainetta: bentotriatsoli Tinuvin 328 (a) ja bentsofenoni Chimassorb 81 (b).

6.3 Käyttö polymeereissä

Useiden polymeerien ominaisuuksien heikentyminen on suorassa yhteydessä hapen kanssa tapahtuvien reaktioiden lukumäärään.⁴ Näitä reaktioita vastustavien antioksidanttien tehokkuutta polymeereissä voidaan arvioida MFI:n avulla, joka kertoo polymeerin juoksevuudesta ja jonka arvo saadaan määrittämällä suuttimen läpikulkeneen polymeerisulan massa 10 minuutin aikana (yksikkö g/10 min). Koska polymeerin hapettumisreaktiot yleensä pienentävät polymeeriketjujen keskimääräistä molekyyliainetta, aineen viskoosisuus pienenee ja MFI kasvaa. Vertaamalla

erilaisilla antioksidanttipitoisuuksilla ja kokonaan ilman antioksidantteja prosessoitujen polymeerien MFI-arvoja voidaan eri antioksidanttien ja pitoisuuksien tehokkuutta arvioida työstöprosessin aikana tai työstämällä polymeeri useita kertoja peräkkäin. Stabilointikykyä voidaan arvioida myös seuraamalla polymeerin värjäytymistä. PET:ssä tehokkuutta voidaan arvioida näiden lisäksi tarkkailemalla muodostuvien karboksyylipääteryhmien ja asetaldehydinin määrää.¹¹

Fenoliset antioksidantit ja fosfiitit toimivat keskenään synergisesti.⁴ PE:n fosfiittipitoisuutta kasvattaessa sulamassan stabiilisuus kasvaa. PP:n parhain suorituskyky saadaan fenoli:fosfiittisuhteella 1:4 ja parhain sulamassan stabiilisuus suhteella 1:2. PP tarvitsee 3-10-kertaa enemmän stabilointiaineita kuin HDPE. Laktoneita voidaan myös käyttää yhdessä fenolisten antioksidanttien ja fosfiittien kanssa. Useat valmistajat tarjoavat erilaisia stabilointiainesekeitä, jotka helpottavat annostelua. Fenolisten antioksidanttien ja fosfiittien sekoitukset ovat yleisimpiä ja ne tunnetaan tuotenimellä Irganox B. Samoin löytyy fenolisten antioksidanttien ja tioetterien yhdistelmiä. HALS:it ovat UVA-aineita tehokkaampia valostabilointiaineita polyolefiineille, mutta kumpienkin käyttäminen yhdessä tuo synergiaetuja. Useat valmistajat tarjoavat UVA- ja HALS-aineet yhdistäviä masterbatcheja. Taulukossa 3 on esitetty stabilointiaineiden keskinäistä yhteensopivuutta.

Taulukko 3. Stabilointiaineiden keskinäinen yhteensopivuus

	Fosfiitti	Tioetteri	Laktoni	HALS
Fenolinen AO	+	+	+	+/-
Fosfiitti		+	+	+
Tioetteri			?	-
Laktoni				?

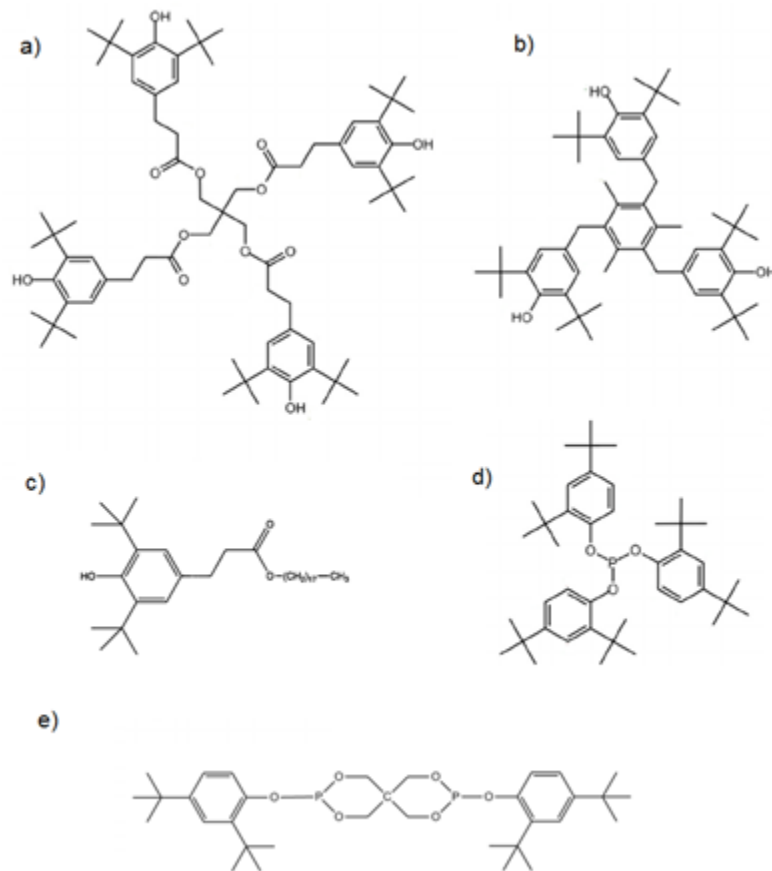
PET:lle ei ole perinteisesti käytetty antioksidantteja, mutta niiden käyttö on kasvanut sen käyttökohteiden lisääntyessä.⁵² PET:llä ei ole suurta taipumusta hajoamiseen käyttöiän aikana, mutta prosessivaiheen korkeat lämpötilat voivat aiheuttaa ongelmia, kuten värjäytymistä, haitallisten karboksyylipääteryhmien muodostumista ja molekyyli­massan pienenemistä. Tämän vuoksi prosessin aikaiset stabilointiaineet ovat tarpeen. Fenoliset antioksidantit ja fosfiitit ovat yleisimpiä antioksidantteja myös PET:lle. Paras teho saavutetaan fenoli:fosfiitti-suhteella 1:4 pitoisuuden ollessa 0,05-1 %.¹¹ Tioettereitä ei suositella käytettäväksi polyestereille.⁴⁰

PET:in ja muiden polyestereiden valostabilointi on tärkeää, koska fotolyysi ja valohapettava hajoaminen ovat pääsyyinä niiden hajoamiseen.⁵² Suosituimpia UVA-aineita PET:lle ovat bentsotriatsolit (pitoisuus yleensä noin 0,2 %). Myös halvempia bentsofenoneita käytetään, mutta ne ovat tehottomampia ja voivat aiheuttaa värjäytymistä. HALS:it ovat tehokkaita valostabilointi-aineita polyolefiineille, mutta PET:in kanssa niitä käytetään vähemmän. Osa valmistajista ei suosittele HALS:ejä käytettäväksi yhdessä polyesterien kanssa haitallisten vuorovaikutusten vuoksi.⁵³

Polyolefiinit ovat suosituimpia polymeerejä ja niille on tämän vuoksi tarjolla runsaimmin apuaineita. Esimerkiksi SpecialChem-lisäainetietokanta³⁶ tarjoaa yli 1400 antioksidanttia polymeereille. Näistä puolet on suunniteltu polyolefiineille, PET:lle 15 ja PLA:lle ei yhtään. PLA:lle kuitenkin käytetään samoja stabilointiaineita kuin polyolefiineille.³⁴ Polyolefiineillä ja PET:illä fenoliset antioksidantit, fosfiitit tai niiden sekoitukset vastaavat yli 90 % antioksidanttitarjonnasta. Yleisimpiä fenolisia antioksidantteja ovat Irganox 1010, 1076 ja 1330 ja fosfiiteista Irgafos 126, 168, TNPP ja P-EPQ,³⁴ sekä näiden sekoitukset. Esimerkiksi Irganox B215 on [1:2] [Irganox 1010:Irgafos 168] -sekoitus ja Irganox HP 2215 [~2:4:1] [Irganox 1010:Irgafos 168:HP 136] -sekoitus. Valmistajat eivät usein ilmoita antioksidanttien yhteensopivuutta PET:in tai PLA:n kanssa ja tietojen löytäminen on vaikeaa. PET:lle kuitenkin käytetään PLA:n tapaan samoja antioksidantteja kuin polyolefiineille. Taulukossa 4 on listattuna yleisesti käytettyjä antioksidantteja ja kuvassa 25 niiden rakenteet.

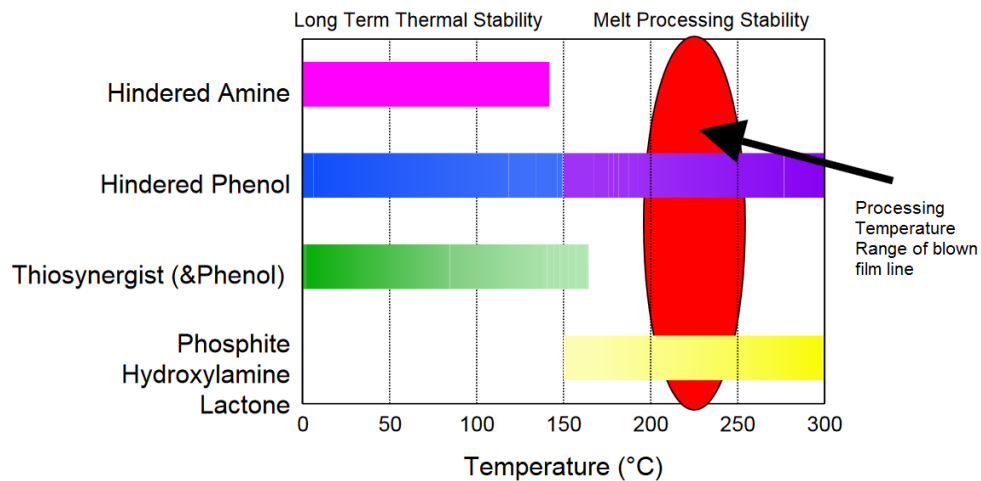
Taulukko 4. Yleisesti käytettyjen antioksidanttien tuotetietoja. Tiedot kerätty valmistajien tiedotteista ja stabilointia käsittelevistä artikkeleista

Kauppanimi	CAS-numero	Tyyppi	Suositeltu pitoisuus polyolefiineissä (%)	Yhteensopivuus	
				PET	PLA
Irganox 1010	6683-19-8	Fenolinen AO	0,05-0,40	+	+
Irganox 1076	2082-79-3	Fenolinen AO	0,10-0,40	?	+
Irganox 1330	1709-70-2	Fenolinen AO	0,05-0,30	+	?
Irgafos 126	26741-53-7	Fosfiitti	0,05-0,20	+	?
Irgafos 168	31570-04-4	Fosfiitti	0,05-0,15	+	+
Irganox B215	-	Sekoitus	0,10-0,25	+	+
Irganox HP 2215	-	Sekoitus	0,10-0,25	+	?



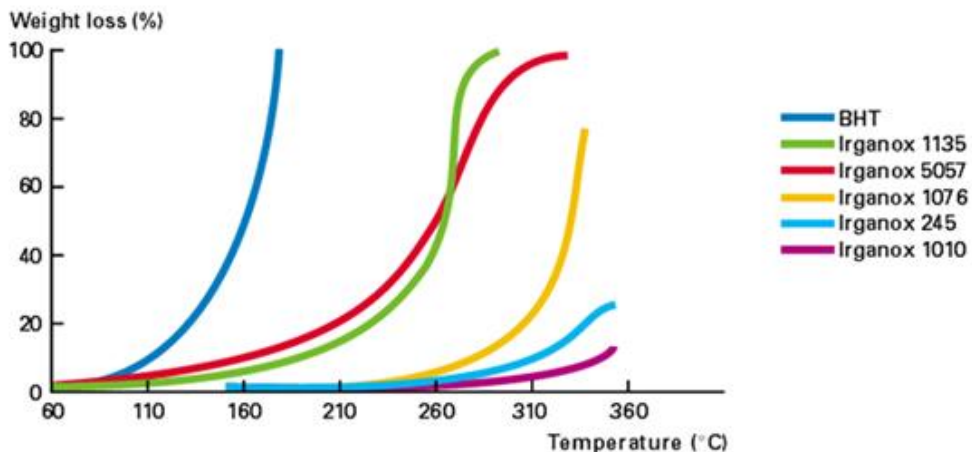
Kuva 25. Yleisesti käytettyjä antioksidanteja: Irganox 1010 (a), Irganox 1330 (b), Irganox 1076 (c), Irgafos 168 (d) ja Irgafos 126 (e).

Polymeerin prosessi- ja käyttölämpötilalla on suuri merkitys stabilointiaineita valittaessa, koska lämpötilan kasvaessa apuaineet voivat hajota tai kulkeutua pois polymeeristä. Esimerkiksi PET:in työstöprosessin lämpötila on usein 270-300 °C,⁹ minkä vuoksi on kehitetty normaaleita korkeammassa lämpötiloissa toimivia stabilointiaineita. Esimerkiksi molekyyli­massan kasvattaminen vähentää yhdisteen haihtuvuutta ja näin parantaa toimivuutta prosessinaikaisessa suojauksessa.⁴⁹ Kuvassa 26 on esitetty stabilointiaineiden tehokkaat lämpötila-alueet. Useimmat stabilointiaineet toimivat joko prosessin tai käyttö­iän aikaisessa suojauksessa, mutta fenoliset antioksidantit suojaavat polymeeriä suuremmalla lämpötila-alueella. Huomattavaa on se, että fosfiitit toimivat pääasiassa prosessin aikana (aktivoitumislämpötila 180-200 °C⁴⁹), mutta esimerkiksi aromaattisten fosfiittien hydrolyysituotteet voivat joskus parantaa polymeerin stabiilisuutta myös käytön aikana.⁴ Tiettyjen laktonien on havaittu toimivan jopa 340 °C:seen saakka.⁴⁴



Kuva 26. Stabilointiaineiden toimintalämpötila-alueet.¹⁵

Yksittäisten stabilointiaineiden toimintalämpötila-alueita tai niiden hajoamislämpöjä on saatavilla heikosti. Termogravimetrisen analyysin (TGA) avulla voidaan kuitenkin tutkia apuaineiden haihtuvuutta eri lämpötiloissa ja arvioida esimerkiksi stabilointiaineiden toimivuutta prosessin aikana (kuva 27). Polymeerin lämpötilan kasvaessa apuaineet voivat hajota tai kulkeutua pois polymeeristä. Helposti haihtuvat yhdisteetkään eivät kuitenkaan kulkeudu täysin pois polymeeristä.⁴⁹

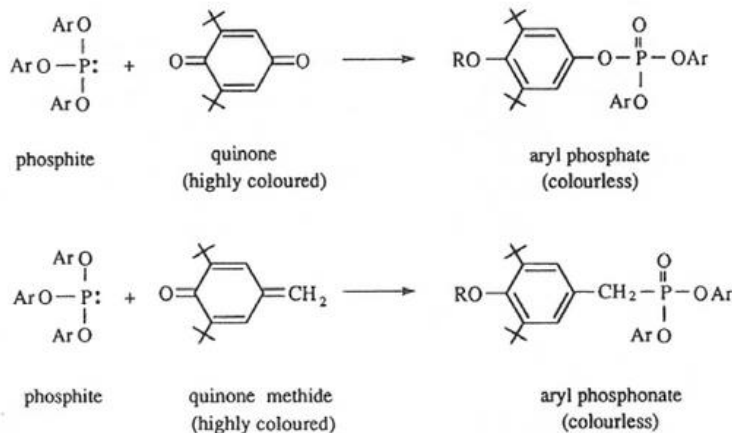


Kuva 27. Muutamien fenolisten antioksidanttien haihtuminen lämpötilan suhteen (lämpötilan nousu 20 °C/min).⁵⁴

6.4 Stabilointiaineiden aiheuttamat värjäytymisongelmat

Polyolefiinit eivät sisällä aromaattisia ryhmiä ja niiden sisältämien tyydyttymättömien sidosten määrä on vähäinen, jolloin niissä esiintyvät värjäytymisongelmat johtuvat pääasiassa käytetyistä lisäaineista.¹⁸ Polyesterit sen sijaan sisältävät karbonyylipääteryhmiä, jotka ovat alttiita värjäytymiselle. Polymeerissä esiintyvien fenolisten yhdisteiden hapettuessa muodostuu värillisiä hapettumistuotteita, jotka aiheuttavat usein polymeerin kellertymistä, mutta joskus myös vaaleanpunaisuutta. Merkittävien fenolisten yhdisteiden alkuperä ovat fenoliset antioksidantit, jotka toimiessaan muodostavat värillisiä kinonijohdannaisia.⁵⁵ Niiden dimerisoitumistuotteet ovat usein myös voimakkaan värisiä.¹⁸ Polymeerissä esiintyvät hapettuneet fenoliyhdisteet voivat olla lähtöisin myös muualta, esimerkiksi tiettyjen fosfiittien hajoamistuotteista. Kovat prosessiolosuhteet ja katalyyttijäämät kiihdyttävät polymeerin hajoamisreaktioita, jolloin antioksidantteja kuluu enemmän ja värillisten ryhmien muodostuminen on todennäköisempää. Lisäksi ilman NO_x-yhdisteet voivat edesauttaa värillisten ryhmien muodostumista hyvinkin pieninä pitoisuuksina.⁵⁵

Fosfiittien käyttäminen vähentää merkittävästi värjäytymisongelmia, koska ne reagoivat värillisten kinoniyhdisteiden kanssa muodostaen värittömiä yhdisteitä (kuva 28). Toinen keino värjäytymisen rajoittamiseksi on vähentää fenolisten antioksidanttien määrää polymeerissä kasvattamalla muiden antioksidanttien määrää tai korvaamalla ne kokonaan toisilla stabilointiaineilla. Esimerkiksi laktonien, fosfiittien ja HALS:ien⁴ tai hydroksyyliamiinien ja HALS:ien yhdistelmät ovat tehokkaita.⁴⁴ Riskinä on kuitenkin polymeerin stabiilisuuden heikentyminen. Samoin fenolisten antioksidanttien rakenne vaikuttaa värillisten ryhmien muodostumiseen, jolloin esimerkiksi kirkkaita kalvoja valmistettaessa voidaan valita vähemmän värjäytyviä antioksidantteja. Fenolisten antioksidanttien ohella E-vitamiini ja sekundaariset aromaattiset amiinit ovat herkkä värjäytymään, mutta näistä E-vitamiinin värjäytymisongelmia voidaan vähentää fosfiittien avulla.⁴



Kuva 28. Fosfiittien reaktiot värillisten kinonijohdannaisten kanssa.¹⁸

Vaikka fenolisten antioksidanttien aiheuttama värjäytyminen on merkityksellistä, niiden pitoisuus polymeerissä on lopulta melko pieni, eivätkä ne ole ainoa syy polymeerin optisten ominaisuuksien heikentymiselle.¹⁸ Esimerkiksi antistaatteja käytetään muita apuaineita suurempina pitoisuuksina ja ne voivat lisätä polymeerin valonsirontaa. Slikeistä muun muassa erukamidi voi aiheuttaa kellertymistä. PET:in polymeroinnissa käytettävät antimonikatalyytit voivat aiheuttaa polymeerin harmaantumista reagoidessaan fosfiittien kanssa.

6.5 Muiden lisäaineiden vaikutus stabilointiaineisiin

Polymeereissä esiintyy runsaasti myös muita lisäaineita, jotka vuorovaikuttavat stabilointiaineiden kanssa parantaen tai heikentäen toistensa ominaisuuksia.^{4,18} Monet epäorgaaniset aineet vuorovaikuttavat stabilointiaineiden poolisten ryhmien kanssa adsorboiden niitä pintaansa, jolloin niiden liikkuvuus ja usein myös stabilointikyky heikkenee. Esimerkiksi kalsiumkarbonaatti-, talkki- ja nanotäyteaineet deaktivoivat erityisesti HALS:eja, mutta myös muita stabilointiaineita. Lisäksi silika-antiblock-aineet voivat adsorboida stabilointiaineita. Adsorptiosta seuraavia ongelmia voidaan vähentää kasvattamalla polymeerin stabilointiainepitoisuutta tai käyttämällä pinnan deaktivointiaineita tai pinnoitteita.

Pigmentit ovat toinen merkittävä stabilointiaineisiin vaikuttava aineryhmä ja ne vaikuttavat useiden stabilointiaineiden kanssa.^{4,18} Niiden reaktiot heikentävät erityisesti HALS:ien, mutta myös muiden stabilointiaineiden tehoa. Lisäksi ne voivat myös haalistua ja himmentyä reaktioiden seurauksena. Kaikki vaikutukset eivät kuitenkaan ole antagonisia, esimerkiksi lyijykromaatti ja rautaoksidi voivat parantaa antioksidanttien tehoa. Hiilimustalla on antagonisia

vaikutuksia HALS:ien kanssa sekä synergisiä ja antagonisia vaikutuksia muiden antioksidanttien kanssa.

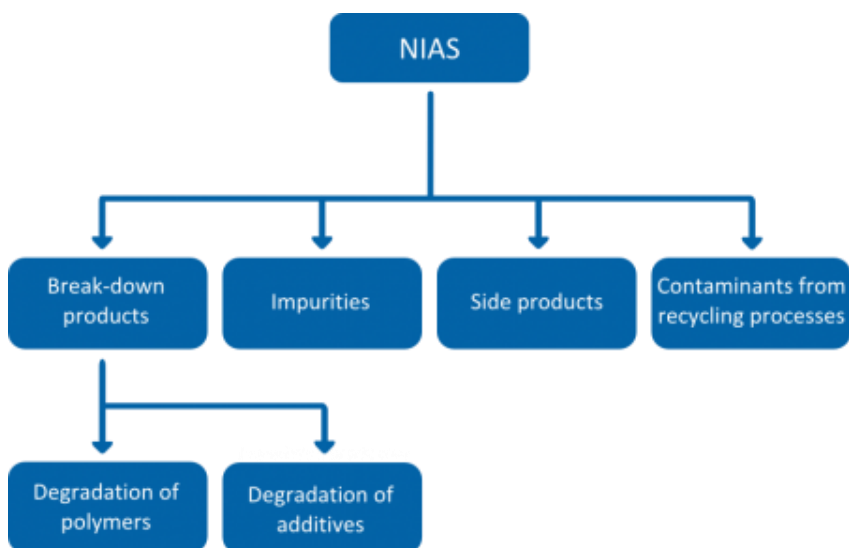
Suurin osa HALS:eista on emäksisiä yhdisteitä, jolloin ne voivat muodostaa ammoniumsuoloja reagoidessaan happoyhdisteiden kanssa. Muodostuneet suolat eivät voi muodostaa enää nitroksideja, eivätkä näin toimia stabiloijina. Tämän lisäksi halogenisoidut palonestoaineet, torjunta-aineet, happosiepparit ja halogeeneja sisältävät polymeerit, kuten PVC, deaktivoivat HALS:eja. Näiden ongelmien seurauksena on kehitetty vähemmän emäksisiä yhdisteitä, joista käytetään nimeä NOR-HALS.⁴ Tällaiset yhdisteet antavat polymeerille suojaa UV-säteilyä, lämpöä ja kemikaaleja vastaan, minkä lisäksi niillä on synergiaetuja joidenkin palonestoaineiden kanssa.²³ Yleisesti voidaan todeta, että mitä vähemmän emäksinen HALS on, sitä tehokkaampi ja vähemmän alttiimpi vuorovaikutuksille se on.

Kalsium- ja sinkkistearaatteja käytetään polymeerissä happosieppareina vähentämään korroosiota ja suojaamaan stabilointiaineita (pitoisuus yleensä 0,1 %), mutta niillä on myös voiteluaineminaisuuksia.¹⁸ Happosieppareina ne neutraloivat happamia katalyyttijäämiä ja näin estävät niiden ja antioksidanttien värillisten reaktiotuotteiden muodostumisen. Ne aiheuttavat kuitenkin myös antagonisia vaikutuksia polymeerin prosessinaikaisessa ja pitkäaikaisessa suojauksessa epäpuhtauksiensa vuoksi.⁴ Lisäksi joidenkin UVA-aineiden ja kalsiumstearaattien välillä voi esiintyä antagoniiaa.

7 Apu- ja NIAS-aineet

7.1 NIAS-aineet

Teollisesti valmistetut muovituotteet voivat sisältää lisättyjen apu- ja täyteaineiden ohella aineita, joita ei ole lisätty tuotteeseen tarkoituksella ja joiden pitoisuuksista ei polymeerin ostajalla, eikä aina valmistajallakaan ole täyttä tietoa. Tällaisia aineita kutsutaan tahattomasti lisätyiksi aineiksi eli NIAS-aineiksi. Kyseisiä aineita ovat polymeerien ja apuaineiden epäpuhtaudet ja hajoamistuotteet, polymeeriin kulkeutuneet epäpuhtaudet ja uudet muodostuneet yhdisteet (kuva 29). Polymeerien ja apuaineiden hajoamisreaktioihin vaikuttavat samat tekijät, kuten altistus lämmölle, säteilylle, vedelle ja hapelle.¹² Lisäksi kierrätetyt polymeerit voivat sisältää NIAS-aineita, jotka ovat peräisin edellisestä muovituotteesta tai kulkeutuneet siihen sen käyttöiän aikana esimerkiksi vääränlaisen käytön seurauksena.⁵⁶



Kuva 29. Polymeereissä esiintyvien NIAS-aineiden lähteitä.⁵⁶

NIAS-aineita sisältävät tuotteet voivat aiheuttaa terveyshaittoja yhdisteiden kulkeutuessa pois tuotteesta esimerkiksi elintarvikkeisiin tai hengitysilmaan. Elintarvikkeet voivatkin sisältää pieniä määriä epäpuhtauksia, joista merkittävä osa on peräisin elintarvikkepakkauksista.¹² Tällaisten aineiden tarkkailu on haastavaa. Myös haju- ja makuhaitat ovat mahdollisia. Sen sijaan elintarvikkepakkauksissa käytettävien apuaineiden ominaisuudet ovat melko hyvin tiedossa ja dokumentoituina, kuten myös niiden sisältämät merkittävimmät epäpuhtaudet.⁸

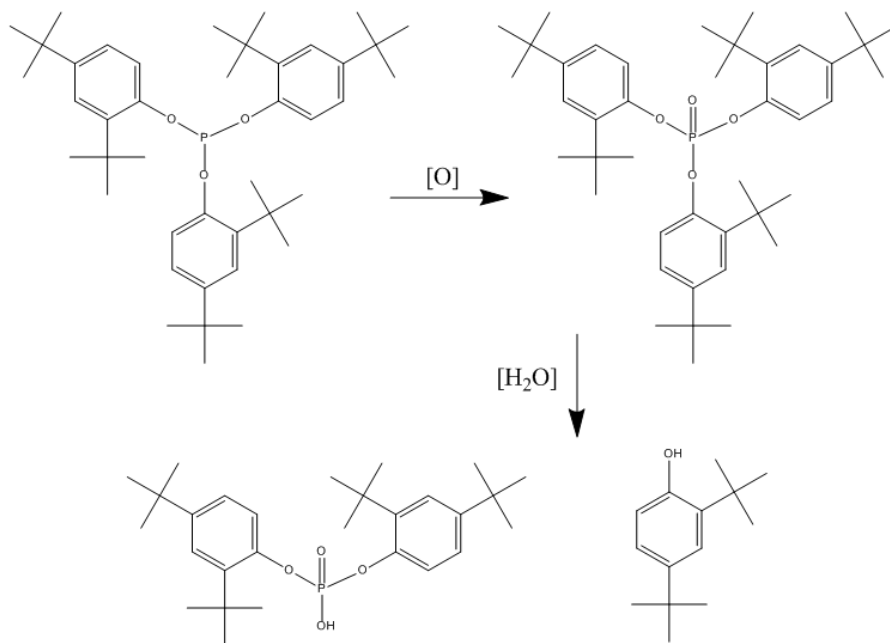
Viime vuosina kulkeutuvien aineiden terveysvaikutuksiin ja kulkeutuvien yhdisteiden määriin on alettu kiinnittää entistä suurempaa huomiota ja useat maat ja alueet ovatkin antaneet suosituksia sekä määräyksiä potentiaalisesti kulkeutuvien yhdisteiden testaamiseksi ja kulkeutumisen rajoittamiseksi.³³ Eräs näistä on EU-asetus 10/2011,⁵⁷ joka käsittelee elintarvikkeiden kanssa kosketukseen joutuvia muovisia materiaaleja ja tarvikkeita. Lista sisältää sallitut yhdisteet ja niiden kulkeutumisrajat. Asetuksen ulkopuolelle on jätetty muun muassa suuren molekyyli-massan kulkeutumattomat yhdisteet ja hajoamistuotteet, jotka ovat alkuperäisiä monomeerejä. Tällaisia ovat esimerkiksi PE:ssä mahdollisesti esiintyvät eteenimonomeerit.

7.2 Stabilointiaineiden hajoamistuotteet

Antioksidantit suojaavat polymeeriä ja muita apuaineita hapen aiheuttamilta hajoamisreaktioilta hapettuen itse niiden sijaan. Tällöin polymeeriin syntyy erilaisia antioksidanttien hapettumistuotteita ja niiden jatkoreaktiotuotteita. Tämän lisäksi antioksidanteille tapahtuu ei-toivottuja hajoamisreaktioita esimerkiksi hydrolyysin seurauksena. Hydrolyysiä esiintyy yleisesti

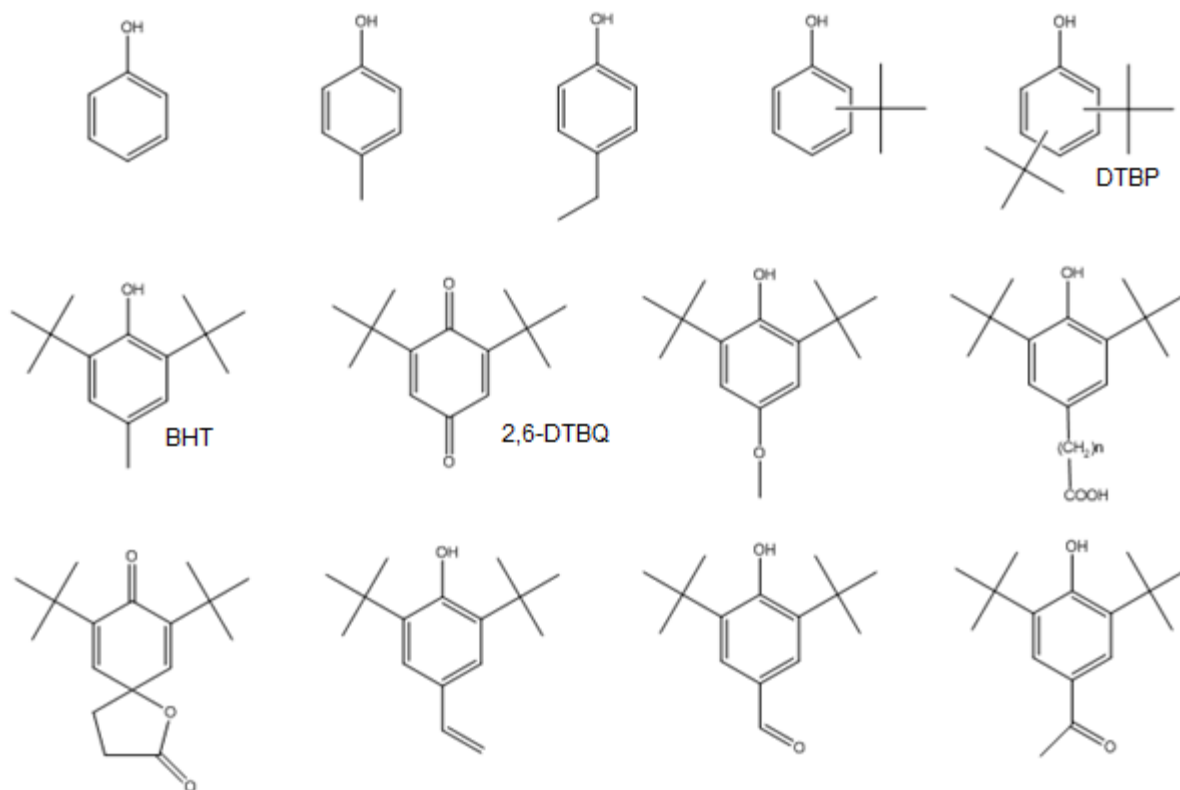
fosfiiteilla, mutta myös fenolisilla antioksidanteilla. Esimerkiksi Irganox 1010:n esterisidos on altis hydrolyysille. Fosfiittien hydrolysoitumisen rajoittamiseksi on kehitetty perinteisiä fosfiitteja vähemmän herkkiä yhdisteitä, kuten TNPP-HP.⁵⁶ Antioksidanttien, kuten polymeerienkin, hajoamisreaktiot kiihtyvät työstöprosessin korkeissa lämpötiloissa, mutta hajoamista esiintyy myös polymeerin käyttöänsä aikana. Tämän vuoksi antioksidantteja sisältäviä polymeerejä analysoidessa niiden hapetus- ja hajoamistuotteiden esiintyminen on väistämätöntä.

Yleisimmin käytettyjä antioksidantteja ovat fenolinen antioksidantti Irganox 1010 ja fosfiitti Irgafos 168, minkä vuoksi näiden hajoamistuotteita on tutkittu eniten.⁵⁸ Saatua tietoa voidaan soveltaa kuitenkin muihinkin antioksidantteihin, koska niiden rakenteet muistuttavat läheisesti toisiaan. Polymeeriä stabiloidessaan fenoliset antioksidantit muuntuvat rakenteestaan riippuen erilaisiksi kinonijohdannaisiksi ja fosfiitit hapettuvat fosfaateiksi, jolloin näiden esiintyminen polymeerissä on yleistä. 2,6-di-*tert*-butyyli-1,4-bentsokinoni (2,6-DTBQ) on usein havaittu kinoni. Koska fenolisten antioksidanttien fenolin *para*-asemaan kiinnittyneet rakenteet poikkeavat antioksidantista riippuen, ovat myös niiden hajoamistuotteet moninaisia. Tällöin hajoamistuotteen *para*-asemassa voi esiintyä alkyyli-, alkenyyli-, eetteri-, aldehydi-, ketoni-, ester- ja karboksyylihapporakenteita. Eräät useimmin kirjallisuudessa esiintyvät hajoamistuotteet ovat 2,6-DTBP ja BHT. Fosfiiteilla 2,4-DTBP:n ja erilaisten fosforiyhdisteiden esiintyminen on yleistä hydrolyysin seurauksena (kuva 30). Lisäksi *tert*-butyyli-ryhmät voivat irrota niin fenolisista antioksidanteista kuin fosfiiteistakin.^{32,56,58,59} Hajoamistuotteet voivat myös reagoida keskenään. Esimerkiksi fenolisten antioksidanttien hapettumistuotteet ja polymeeriradikaalit voivat reagoida keskenään, jolloin muodostuvan yhdisteen molekyyli- ja liukoisuus heikompi. Tällaisen molekyylin analysointi voi olla vaikeaa.³² Kuvassa 31 on esitetty kirjallisuudessa tavattuja fenolisten antioksidanttien ja fosfiittien hajoamistuotteita.



Kuva 30. Irgafos 168:n hapettuminen ja sitä seuraava hydrolyysi.

Sekundaaristen aromaattisten amiinien reaktioista syntyy myös useita erilaisia hajoamistuotteita.⁴ HALS:ien hajoamistuotteita havaitaan yleisesti vähemmän, koska toimiessaan ne regeneroituvat takaisin alkuperäisiksi yhdisteiksi. Tarkoissa mittauksissa voidaan havaita HALS:ien välireaktiotuotteita.³²

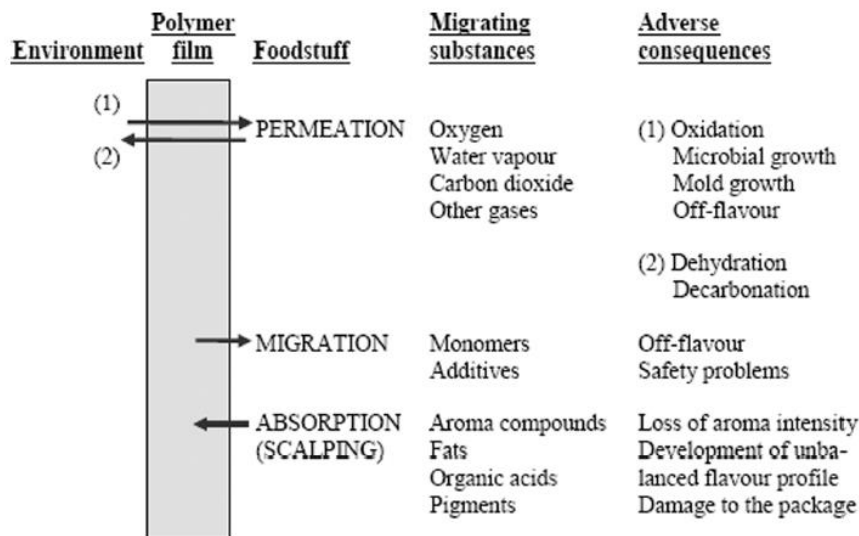


Kuva 31. Kirjallisuudessa^{32,56,58,59} esiintyviä fenolisten antioksidanttien ja fosfiittien hajoamistuotteita, joista tärkeimmät ovat 2,4- ja 2,6-di-*tert*-butyylifenolit (2,4-DTBP ja 2,6-DTBP), 2,6-di-*tert*-butyyl-4-metyylifenoli (BHT) ja 2,6-di-*tert*-butyyl-1,4-bentsokinoni (2,6-DTBQ).

Osa edellä kuvatuista antioksidanttien hajoamistuotteista esiintyy koskemattomissakin polymeereissä. Jos polymeeriä hajotetaan tarkoituksella, muitakin hajoamistuotteita ja niiden reaktiotuotteita muodostuu. Elintarvikkeita simuloivat aineet, säteily, hapot, korkea lämpötila ja mekaaninen rasitus edesauttavat tätä. Samoin käyttövedessä esiintyvä kloori voi hajottaa fenolisia antioksidantteja,⁵⁹ kuten myös talkki, jolloin muodostuu muun muassa 2-metyylipropyleeniä.³² Stabilointiaineiden hajoamista voidaan ennustaa fragmentoimalla niitä massaspektrometrian (MS) avulla. Tällöin stabilointiainemolekyylien helposti hajoavat kohdat ovat esteri- ja alkaanisidokset. Lisäksi esiintyy hapettumisreaktioita ja metyyli ryhmien lohkeamista *tert*-butyyliryhmistä tai koko *tert*-butyyliryhmän lohkeamista molekyylistä. Koska MS-laitteella tapahtuva fragmentoituminen tapahtuu epäluonnollisissa olosuhteissa, hajoamisreaktiot eivät välttämättä vastaa polymeereissä tapahtuvia hajoamisreaktioita.³²

7.3 Kulkeutuminen

Nykyaikaisissa polymeereissä on paljon erilaisia yhdisteitä, jotka voivat kulkeutua polymeerin sisällä ja pois polymeeristä.³³ Tietyt apuaineet, kuten slipit, kulkeutuvat tarkoituksella polymeerin sisältä pinnalle täydentäen huuhtoutumalla, haihtumalla tai kulkeutumalla poistuvia apuaineita ylläpitäen polymeerin ominaisuuksia. Useasti kulkeutuminen ei ole kuitenkaan toivottavaa tai haluttu kulkeutuminen voi olla liian tehokasta, jolloin polymeeristä poistuu sen ominaisuuksiin vaikuttavia aineita. Tällaiset aineet voivat kulkeutua esimerkiksi elintarvikepakkauksista elintarvikkeisiin tai leluista lapsien elimistöön. Polymeerin hajoamistuotteet ovat usein pienimolekyylisiä yhdisteitä ja näin helposti kulkeutuvia. Kuvassa 32 on esitetty yhdisteiden kulkeutuminen polymeerin, elintarvikkeen ja ympäristön välillä.



Kuva 32. Yhdisteiden kulkeutuminen polymeerin, elintarvikkeen ja ympäristön välillä.⁶⁰

Apu- ja NIAS-aineiden kulkeutumiseen vaikuttavat useat tekijät. Polymeerin mikro- ja makroskooppinen rakenne, yhdisteiden kemiallinen luonne ja niiden pitoisuus ovat merkittävimpiä tekijöitä. Tämän lisäksi pakkaustuote voi edesauttaa yhdisteiden kulkeutumista pakkauksesta elintarvikkeeseen, mutta myös toiseen suuntaan. Käyttölämpötilalla on myös merkitystä, jolloin esimerkiksi elintarvikepakkauksen lämmittäminen tehostaa kulkeutumista.³³ Työstöprosessilla on oma vaikutuksensa kulkeutumiseen. Ennen työstöprosessia tai sen aikana syntyvät helposti haihtuvat NIAS-aineet haihtuvat polymeeristä sitä helpommin, mitä kovemmat työstöolosuhteet ovat.⁸ Haihtuminen ei ole kuitenkaan koskaan täydellistä.

Yhdisteiden kulkeutumiseen polymeerissä vaikuttaa polymeerin rakenne. Esimerkiksi kiteisyyden lisääntyminen vähentää polymeerin vapaan tilavuuden määrää ja näin rajoittaa yhdisteen kulkeutumista.¹³ PET:in lasittumislämpötila on noin 75 °C, joten normaalilämpötiloissa kiteisen PET:in haihtuvien yhdisteiden kulkeutuminen on hyvin vähäistä.⁸ Luonnollisesti myös yhdisteiden vuorovaikutukset polymeerin kanssa vaikuttavat kulkeutumiseen. Hydrofiiliset apuaineet ovat sopimattomia hydrofobisten polyolefiinien kanssa ja kulkeutuminen tapahtuu helposti. Yhteensopivuutta voidaan parantaa käyttämällä amfiifiilisiä pinta-aktiivisia aineita.¹⁰ Lisäksi vaikuttaa valmistetun tuotteen makroskooppinen rakenne: ohuissa kalvoissa tapahtuva yhdisteiden kulkeutuminen ja haihtuminen on merkittävää, mikä voi aiheuttaa muutoksia elintarvikkeessa tai johtaa polymeerin tuhoutumiseen apuaineiden pitoisuuden pienentyessä. Tämän vuoksi ohuissa kalvoissa on hyödyllistä käyttää suuremman molekyyli­massan apuaineita. Toisaalta paksummissa esineissä helpompi kulkeutuminen on edullista, jotta polymeerin sisällä olevat apuaineet pääsevät täydentämään pinnalta häviäviä yhdisteitä.⁴

Pitoisuudella on suuri merkitys apuaineiden kulkeutumiseen.⁴ Jos pitoisuus on suuri ja apuaineiden liukoisuusraja polymeerissä ylittyy, ne diffusoituvat helposti polymeerin pintaan. Heikosti haihtuvat yhdisteet eivät haihdu pinnalta, vaan voivat muodostaa valkoisen pulverimaisen pinnan, jota kutsutaan bloomingiksi. Ilmiötä esiintyy lähinnä polymeerin käyttö­ajan aikana, koska työstöprosessin korkeammat lämpötilat parantavat liukoisuutta. Yhdisteen kulkeutumisenopeuteen vaikuttavat siis sen liukoisuus ja diffuusiokerroin. Matalan diffuusiokerroimen hitaasti kulkeutuvat yhdisteet eivät aiheuta bloomingia, vaikka niiden pitoisuus ylittäisikin liukoisuusrajan. Tuotteen tulevalla käyttö­ajalla on olennainen merkitys apuaineiden pitoisuuksiin, esimerkiksi joitain lyhytikäisiä elintarvikepakkauksia ei ole tarpeenmukaista suojata vuosiksi, jolloin stabilointiainepitoisuus voidaan pitää pienempänä ja näin kulkeutuminen on vähäisempää.

Apuaineiden kulkeutumista polymeerissä voidaan rajoittaa eri tavoin, muun muassa molekyyli­massaa kasvattamalla tai kiinnittämällä ne osaksi polymeerirunkoa tai silika­partikkeleja. Molekyyli­massaa voidaan kasvattaa yhdistämällä kaksi tai useampia molekyyliä. Esimerkiksi HALS- ja UVA-molekyyli­ yhdistämällä molekyyli­massaa kasvaa ja yksi yhdiste saa kaksi toiminnallisuutta. Kiinnittämällä apuaineet osaksi polymeeriketjua niitä voidaan käyttää masterbatcheina, jotka on helppo sekoittaa osaksi polymeeriä työstöprosessissa. Sitominen osaksi polymeeriä voidaan tehdä kahdella tavalla: joko kopolymeroimalla stabiloivia monomeerejä

polymeerimonomeerien kanssa tai graftaamalla stabiloivia yhdisteitä valmiin polymeerin kanssa.⁶¹ Kopolymerointi on suoraviivaisin tapa tuottaa funktionaalisia polyolefiinejä erityisesti silloin, jos polymeeriltä halutaan esimerkiksi hyvää painettavuutta ja yhteensopivuutta. Haasteena on poolisten monomeerien polymeerikatalyyttejä deaktivoiva vaikutus ja haasteet teollisen mittakaavan tuotannossa. Graftausmenetelmää käytetään usein kumimateriaaleissa.⁶² Stabilointiaineiden kiinnitys voidaan tehdä myös valograftaamalla, jolloin polymeerin valmistuksen yhteydessä lisätyt yhdisteet kiinnittyvät osaksi polymeerirunkoa keinotekoisien tai luonnonvalon vaikutuksesta.⁶³ Ainakin antioksidanttien, HALS:ien, antistaattien ja anti-fog-aineiden graftaamista on tutkittu. Useimmiten graftattujen aineiden parempi teho vaikutus perustuu niiden pidempään käyttöikänsä, mutta joskus myös niiden ominaisuudet parantuvat.⁶⁴

Yhdisteiden kulkeutumisesta elintarvikkeisiin on tutkittu runsaasti viime aikoina ja tätä varten voidaan käyttää erilaisia elintarvikesimulantteja. Näiden aineiden käyttöä kulkeutumistutkimuksissa käsitellään analytiikkaluvussa (luku 7.5).

7.4 Haju- ja makuominaisuudet

Polymeerit sisältävät lukuisan määrän erilaisia yhdisteitä, joista osa voi aiheuttaa haju- ja makuhaittoja ympäristöön tai pakattuun tuotteeseen kulkeutumisen tai pakkauksen ja tuotteen välisten vuorovaikutusten seurauksena. Tuotteen ei tarvitse aina olla kosketuksissa pakkauksen kanssa, sillä hajuaineet voivat kulkeutua elintarvikkeeseen myös ilmaitse.⁶⁰ Sivuhajuja- ja makuja aiheuttavat yhdisteet ovat useimmiten polymeerin hajoamistuotteita, kuten aldehydejä ja ketoneita, mutta myös apuaineita ja niiden hajoamistuotteita sekä epäpuhtauksia. Esiintyviä sivuhajuja ja -makuja voidaan arvioida vertailuryhmien avulla ja hajuominaisuuksien arviointiin on kehitetty kaasukromatografisiin (GC) yhdistettäviä lisäosia (olfaktometri). Niiden avulla kromatografisesti erotetut yhdisteet voidaan johtaa haistettavaksi ja näin arvioida hajuvastetta.⁶⁵

Polymeerien ja apuaineiden valmistajat ovat tehneet vuosien aikana paljon työtä haju- ja makuhaittojen vähentämiseksi kehittämällä uusia apuaineita, vähentämällä epäpuhtauksien, monomeerien ja muiden pienimolekyylisten yhdisteiden määrää polymeereissä ja apuaineissa, tarjoamalla hajuja absorboivia ja mikrobitoimintaa hillitseviä apuaineita ja hajuja eristäviä kalvoja. Lisäksi on kehitetty hajusteita epämieluisien hajujen peittämiseksi.⁶⁶ Tämän seurauksena nykyisten muovituotteiden aiheuttamat haju- ja makuhaitat ovat hyvin vähäisiä tai olemattomia, mutta osa elintarvikkeista voi silti kärsiä niistä. Esimerkiksi vesi on luonnostaan mautonta, jolloin pienetkin makuainepitoisuudet voivat olla havaittavissa. Osa valmistajista tarjoaa masterbatcheja,

joissa haju- ja makuhaittoja on pyritty minimoimaan. Tällaisten masterbatchien säilytysaika on korkeintaan puoli vuotta, kun normaaleilla masterbatcheilla se on noin kaksi vuotta. Myös masterbatchien vääränlainen säilytys ja käsittely voivat aiheuttaa haju- ja makuhaittoja.⁶⁵

Polymeeriin mahdollisesti syntyvät haju- ja makuhaitat on otettava huomioon käytettäessä orgaanisia apuaineita, kuten antioksidanteja, slipejä, antistatteja ja dispergointiaineita.⁶⁵ Esimerkiksi rasvahapot voivat härskiintyä reagoidessaan hapen kanssa, jolloin muodostuu peroksiedeja. Muodostuneet peroksidit reagoivat edelleen ja lopulta muodostuu pienimolekyylisiä aldehydejä, ketoneja ja muita haihtuvia yhdisteitä, jotka aiheuttavat haju- ja makuhaittoja. Erityisesti monitydyttymättömät molekyylit ovat alttiita härskiintymiselle, mutta reaktio voi tapahtua myös muillekin yhdisteille. Lisäksi apuaineen heteroatomeita (esimerkiksi happea, typpeä, fosforia ja rikkiä) sisältävät funktionaaliset ryhmät lisäävät yhdisteen aiheuttamia haju- ja makuvaikutuksia. Slipien aiheuttamista haju- ja makuhaitoista on saatavilla melko paljon tietoa, mutta muiden apuaineiden suhteen tietoa on rajoitetummin.

Slipit sisältävät usein tyydyttymättömiä sidoksia ja eläinperäiset oleamidislipit aiheuttavat enemmän haittavaikutuksia kuin tyydyttyneemmät kasviperäiset erukamidislipit.⁶⁵ Yhdisteiden hapettumisenestokykyä voidaan parantaa poistamalla amidien rasvahappoketjusta tyydyttymättömät kaksoissidokset. Tyydyttyneiden slipien suorituskyky ei kuitenkaan vastaa perinteisten, tyydyttymättömien slipien tehoa. Tästä on esimerkkinä tyydyttymätön erukamidi ja sen tyydyttynyt behenamidimuoto. Syyksi tähän on havaittu olevan yhdisteiden erilainen morfologia polymeerin pinnassa, jossa erukamidi esiintyy tasaisena kerroksena polymeerin pinnassa, mutta behenamidi ei. Tämän vuoksi tyydyttyneitä amideja ei välttämättä voida käyttää esimerkiksi vesitai virvoitusjuomapulloissa, joissa hapettumista kestävästä yhdisteistä olisi hyötyä. Markkinoille on kuitenkin tuotu slipejä, joiden hiilirunkoa on muokattu jäljittelemään tyydyttymättömiä yhdisteitä ilman kaksoissidoksia. Suorituskyky vastasi hyvin tyydyttymättömiä yhdisteitä polyolefiinikalvoissa ja oli erinomainen perinteisiin slipeihin verrattuna. Koska tyydyttymättömän rasvahappoamidit ovat alttiita hapettumiselle, ne myös värjäytyvät helposti ajan kuluessa, mikä voidaan välttää tyydyttyneitä yhdisteitä käytettäessä.⁶⁷

Slipien sisältämät epäpuhtaudet vaikuttavat mahdollisiin haju- ja makuongelmiin.¹⁹ Pullojen säteilytys tai sterilisointi UV-valolla tai otsonilla voi hajottaa slipien epäpuhtauksia ja aiheuttaa hajuja tai makuja. Elintarvikekäyttöön onkin kehitetty erittäin puhtaita slipejä, joissa on hyvin

vähän haju- ja makuaineita. Esimerkiksi juomapakkauksen korkkiosa sisältää runsaasti slipejä ja puhtaampien aineiden avulla mahdolliset haju- ja makuhaitat pystytään välttämään.

Useat pehmittimet aiheuttavat hajuhaittoja osaltaan johtuen niiden toisia apuaineita suuremmista pitoisuuksista. Esimerkiksi pehmeän PVC:n valmistamiseksi tarvitaan paljon pehmittimiä. Lisäksi ”uuden auton tuoksu” yhdistetään usein pehmittimiin. Väriaineiden aiheuttamia haju- ja makuhaittoja voidaan välttää valitsemalla aineita, jotka eivät sisällä kloori- ja rikkiyhdisteitä. Useimmat Yhdysvaltain elintarvike- ja lääkeviraston (FDA) hyväksymät väriaineet eivät aiheuta haju- ja makuhaittoja, toisin kuin monet pigmentit.⁶⁵ Myös pakkauksien painatuksessa käytetyt liuottimet voivat aiheuttaa hajuhaittoja. Happosieppareina toimivat metallistearaatit muodostavat hajotessaan steariinihappoa, jotka voivat jatkoreagoida hajuhaittoja aiheuttaviksi karbonyyliyhdisteiksi.⁶⁸

Valmistajien tuotetietojen mukaan yleisimmät antioksidantit ovat hajuttomia ja mauttomia, tai tietoja ei ole saatavilla. Samoin niiden hajoamistuotteiden kohdalla tietoa on rajoitetusti (rakenteet esitetty kuvassa 31). Fenoli on hajultaan makea ja sitä useammin hajoamistuotteina esiintyvien estyneiden muotojen (1-2 *tert*-butyyliiryhmää fenolin hydroksiryhmän *orto*- ja *para*-asemissa) haju- ja makuominaisuudet ovat myös heikosti fenolisia ja makeahkoja.^{69,70} Eräässä tutkimuksessa HDPE-putken läpikulkeneesta vedestä havaittiin palanut tai muovinen aromi, jonka todettiin johtuvan BHT:stä.⁶⁸ Fenolien hajuominaisuuksiin vaikuttaa substituentin isomeria, substituenttien määrä ja niiden asema fenolin hydroksiryhmään nähden.⁶⁹ Erilaisten kinonijohdannaisille ei ole saatavilla hajutietoja, mutta 1,4-bentsokinoni on hajultaan voimakkaan kloorinen,⁷⁰ mutta sen esiintyminen hajoamistuotteena ei ole välttämättä todennäköistä. Antioksidanttien hajoamistuotteet voivat sopivissa olosuhteissa hajota eteenpäin uusiksi yhdisteiksi, kuten ketoneiksi ja aldehydeiksi, jotka voivat aiheuttaa haju- ja makuhaittoja. Rikkiä sisältävien tioetterien hajoamistuotteet voivat aiheuttaa hajuhaittoja, joten elintarvikepakkauksissa fosfiittien käyttö tioetterien sijaan on suositeltavaa.⁴ Taulukossa 5 on esitetty muutamien fenolisten yhdisteiden haju- ja makutietoja.

Taulukko 5. Fenolisten yhdisteiden haju- ja makutietoja⁶⁹⁻⁷¹

Yhdiste	Haju	Maku	Haju/makuvaste
Fenoli	Makeahko, fenolinen väriainemäinen ja karvas	Palanut ja laimeissa liuksissa makeahko	Hajukynnys 0,01 ppm ja makukynnys vedessä 7,9 ppm
4- <i>tert</i> -butyylifenoli	Desinfiointiaiemäinen, nahkea	-	-
2,4-DTBP	Oliivimainen	-	-
BHT	Ummehtunut ja kresolimainen	-	-
4-metyylifenoli	Talli- ja ulostemäinen	Tervamainen	Hajukynnys 0,027 ppm
4-etyylifenoli	Talli- ja ulostemäinen, lääkeainemäinen	Tervamainen	Hajukynnys 1,48 ppm
4-hydroksibentsaldehydi	Puinen, pähkinäinen ja mantelimainen	-	-
1-(4-hydroksifenyyl)etanoni	Kukkamainen	-	-

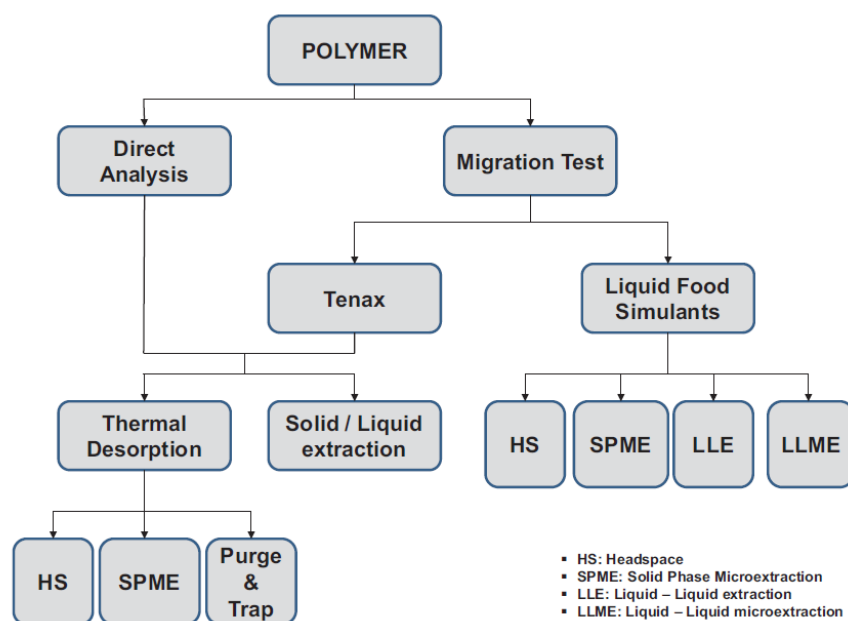
Antioksidantit rajoittavat polymeerin ja muiden apuaineiden hajoamisreaktioita ja näin vähentävät muodostuneiden hapettuneiden hajoamistuotteiden pitoisuuksia. Esimerkiksi erilaisissa ekstruusio-olosuhteissa valmistettujen LDPE-kalvojen aiheuttamia sivumakuja vedelle ja kolmen erilaisen antioksidantin vaikutusta sivumakuihin on tutkittu.⁴² Tulosten mukaan kaikki tutkitut antioksidantit (E-vitamiini Irganox E201, laktoni Irganox HP 136 ja fosfiitti Irgafos 12) vähensivät sivumakuja korkeintaan 290 °C:ssa valmistetuissa kalvoissa, mutta tätä korkeammassa lämpötiloissa hajuhaitat kasvoivat osittain verrattuna stabiloimattomaan kalvoon. E-vitamiinilla makuvaikutukset olivat pienemmät kuin stabiloimattomassa kalvossa kaikissa lämpötiloissa (270-330 °C), laktoni vähensi sivumakujen määrää 280 °C:seen saakka ja fosfiitti oli tehokas alle 300 °C:ssa. Lisäksi on tutkittu⁶⁸ kolmen antioksidantin (E-vitamiini Irganox E201 sekä fenoliset antioksidantit BHT ja Irganox 1010) vaikutusta puhallusmuovattuihin HDPE-pulloihin pakatun veden makuun. E-vitamiini havaittiin muita antioksidantteja huomattavasti paremmaksi yhdisteeksi rajoittamaan vedessä esiintyvien aldehydien ja ketonien pitoisuuksia.

Merkittävin osa polymeerien haju- ja makuongelmista johtuu apuaineiden sijaan polymeeri-materiaalin hajoamistuotteista, sillä apuainepitoisuudet ovat usein pieniä ja tällöin myös niiden hajoamistuotteiden pitoisuudet jäävät pieniksi. LDPE:n ja PET:in yleisimmän hajoamistuotteen asetaldehydinin hajukynnys on vain 10-20 ppb.⁸ Muita voimakkaan hajuisia muodostuvia yhdisteitä ovat heptanaali, 3-heksanoni, butanaali, pentanaali, oktanaali, nonanaali, dekanaali ja

undekanaali. Merkittävä syy polymeerin muoviseen ominaishajuun on 8-nonenaali ja antioksidantit vähentävät sen pitoisuutta polymeerissä.⁷² Polymeerien hajoamistuotteina esiintyvien aldehydien, ketonien ja happojen välillä on havaittu synergiaa, jolloin ne voivat aiheuttaa sivumakuja jopa niiden kynnsarvojen alapuolella.⁴² Polymeerin työstöprosessilla on oma vaikutuksensa syntyvien hajoamistuotteiden määrään ja niiden koostumukseen. Ekstruusioprosessissa syntyy enemmän haju- ja makuaineita kuin ruiskuvalussa korkeammasta työstölämpötilasta johtuen. Esimerkiksi LDPE:n ekstruusiopäällystyksessä syntyy yli 200 haihtuvaa yhdistettä.⁷² Samoin valmistettavalla muovituotteella on vaikutusta: paksummat kalvot vaativat pidemmän jäähtymisajan kuin ohuet, jolloin hajoamisreaktioita tapahtuu pidempään ja enemmän hajoamistuotteita muodostuu.

7.5 Analytiikka

Polymeerien apu- ja NIAS-aineiden analytiikkaan on kaksi lähestymistapaa.¹² Polymeerimateriaalia voidaan tutkia joko erilaisilla analyysimenetelmillä, jolloin saadaan tietoa sen sisältämistä yhdisteistä ja niiden määristä. Toinen tapa on saattaa polymeeri kosketuksiin tietyn elintarvikkeen tai sitä simuloivan aineen kanssa, jolloin saadaan tietoa niistä yhdisteistä jotka voivat kulkeutua elintarvikkeeseen ja olla mahdollisia riskitekijöitä (kuva 33).



Kuva 33. Polymeerin sisältämien yhdisteiden suorat ja epäsuorat analyysimenetelmät.¹²

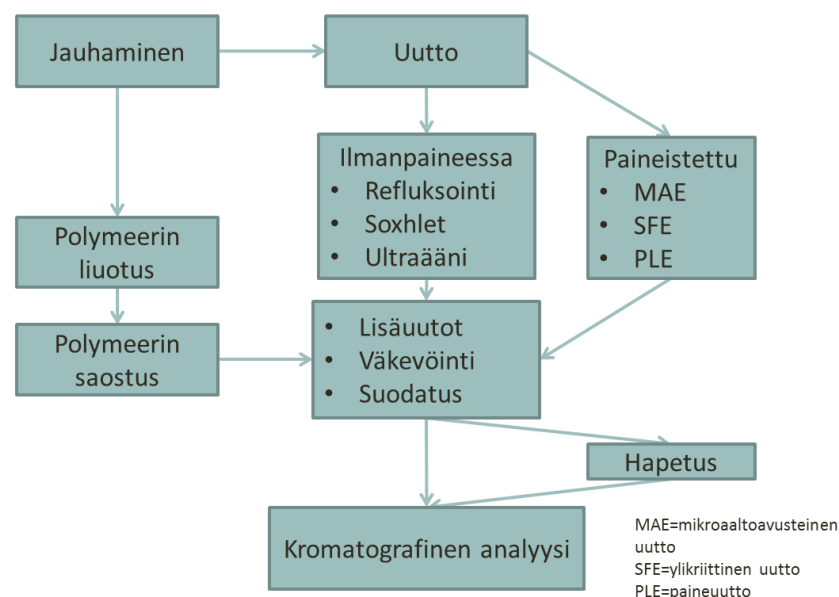
Kulkeutumistutkimuksissa käytetään pääasiassa erilaisia simulanteja elintarvikkeiden sijaan, koska varsinaiset elintarvikkeet voivat itsessään sisältää yhdisteitä, jotka lisäävät analyysin haastavuutta. Lisäksi tutkimuksissa on yleensä keskitytty moolimassaltaan alle 1000 g/mol molekyyleihin, koska sitä suuremmat molekyylit eivät kulkeudu merkittävästi.¹² Koska polymeeri voi olla kosketuksissa elintarvikkeen kanssa jopa vuosia, yhdisteiden liikkumista täytyy usein tehostaa tutkimusajan lyhentämiseksi esimerkiksi lämmön avulla. Tällöin pystytään arvioimaan mikroaaltouunin tai perinteisen uunin vaikutusta kulkeutumiseen. Tutkimuksissa on havaittu mikroaaltouunilämmityksen tehostavan aineiden siirtymistä useimmissa polymeereissä uunilämmitystä enemmän, mutta toisaalta mikroaaltolämmitys kestää lyhyemmän aikaa, jolloin uunin pitkäaikaisessa lämpöaltistuksessa yhdisteiden liikkuminen on tehokkaampaa.⁴ Turvottavien elintarvikesimulanttien, kuten heptaanin, käyttö tehostaa kulkeutumista polymeeriä kuumennettaessa.⁵⁸ Lisäksi simulantin, polymeerin ja apuaineiden poolisuudella on luonnollisesti vaikutusta simulantin kulkeutumistehokkuuteen ja vuorovaikutuksiin yhdisteiden kanssa. Elintarvikesimulanttien käyttöön on olemassa EU-asetus 10/2011⁵⁷ (taulukko 6).

Taulukko 6. EU 10/2011 -säädos elintarvikesimulanteista⁵⁷

Elintarvikesimulantti	Lyh.	Käyttökohde
10 % (v/v) etanoli	A	Hydrofiiliset
3 % (w/v) etikkahappo	B	Hydrofiiliset ja pH <4,5
20 % (v/v) etanoli	C	Hydrofiiliset ja alkoholipitoiset (<20 %) tai lievästi lipofiiliset
50 % (v/v) etanoli	D1	Lipofiiliset ja alkoholipitoiset (>20 %) tai vesi-öljyemulsiot
Kasviöljy	D2	Lipofiiliset ja pinnalla vapaita rasvahappoja
Poly(2,6-difenyylip-fenyleenioksidi) (PPPO/Tenax)	E	Kuivat elintarvikkeet

Lämmittäminen tehostaa yhdisteiden kulkeutumisen lisäksi myös niiden hajoamista. Alin ja Hakkarainen⁵⁸ ovat raportoineet mikroaaltosäteilyn hajottavan tehokkaammin yhdistettä Irgafos 168 kuin perinteinen lämmitys. Apuaineiden hajoamistutkimuksissa voidaan käyttää polymeerimateriaalin lisäksi liuoksia, joiden apuainepitoisuudet tiedetään. Tällöin saadut tulokset eivät ole kuitenkaan sovellettavissa suoraan polymeerissä syntyviin hajoamistuotteisiin ja niiden määriin, koska polymeerimatriisi todennäköisesti rajoittaa hajoamisreaktioita.

Apu- ja NIAS-aineet kulkeutuvat harvoin täydellisesti simulanttiin, joten suurimmat pitoisuudet havaitaan polymeerin analysoinnilla. Tähän on olemassa seuraavat menetelmät: i) polymeerin suora MS-analyysi, ii) altistus korotetulla lämpötilalle ja sitä seuraava haihtuvien aineiden GC-MS-analyysi tai iii) esikäsiteltyjen näytteiden kromatografinen analyysi. Esikäsiteltyä käytetään polymeerin uuttoa tai liuotus/saostusmenetelmää.¹² Yhdisteiden erottamiseksi polymeerimatriisista on olemassa standardeja, kuten ISO 6427:2013.²¹ Huomionarvoista on, se että stabilointiaineita analysoitaessa saatu pitoisuus ei vastaa lisättyä stabilointiainemäärää, koska stabilointiaineita kuluu väistämättä valmistus- ja työstöprosessin aikana sekä hajoaa näytteen esikäsitelyvaiheissa.⁷³ Kuvassa 34 on esitetty uuttoa ja liuotus/saostusmenetelmän käsittelyvaiheet.



Kuva 34. Polymeerin uuttoa- ja liuotus/saostusmenetelmän käsittelyvaiheet.

Jos esikäsitelymenetelmänä käytetään uuttoa, polymeerinäyte on useimmiten jauhattava pienikokoisiksi rakeiksi uuttoa tehokkuuden parantamiseksi.²¹ Sopiva partikkelikoko on yleensä 0,3-0,7 mm. Jauhaminen on tehtävä varovaisesti, jotta polymeeri ei sula ja helposti haihtuvat yhdisteet eivät pääse haihtumaan. Nestemäisen tyyppien käyttäminen helpottaa jauhamista. Jauhaminen parantaa myös polymeerimateriaalin homogeenisuutta, sillä apuaineiden jakautuminen polymeerissä ei ole täydellistä.

Soxhlet-uutto, refluksointi ja liuotus/saostusmenetelmä ovat olleet perinteisesti käytetyimmät menetelmät apuaineiden erottamisessa polymeeristä.²¹ Menetelminä ne ovat yksinkertaisia ja helppoja, mutta aikaavieviä ja niiden liuotintarve on suuri. Soxhlet-uutto on edelleen suosituimpia menetelmiä ja sitä käytetään usein vertailtaessa muita uuttotekniikoita. Uuttoajan lyhentämiseksi voidaan käyttää tehokkaampia Soxhlet-menetelmiä, kuten Soxtecia. Refluksoinnilla saatavat pitoisuudet ovat yleensä kaikkein korkeimmat. Kvantitatiiviseen analyysiin liuotus/saostusmenetelmä on parempi kuin uuttaminen, koska uutto ei ole koskaan täydellinen. Esimerkiksi graftattujen tai suurimolekyyylimassaisten yhdisteiden, kuten Irgafox 1010:n, uuttaminen voi olla hankalaa. Liuotus/saostusmenetelmässä polymeeri liuotetaan täydellisesti jonkin tehokkaan liuottimen avulla, minkä jälkeen polymeeri saostetaan ns. antiliuottimen avulla ja/tai lämpötilaa laskemalla. Liuottimena voidaan käyttää esimerkiksi tolueenia ja antiliuottimena metanolia.

Perinteisten uuttomenetelmien rinnalle ovat tulleet tehokkaammat uuttolaitteistot, kuten paineistettu tai ilmanpaineessa tehtävä mikroaaltoavustettu uutto (MAE), superkriittinen uutto (SFE) ja erilaiset paineumatot (PLE).²¹ Korkean paineen ja lämpötilan avulla uutto tehostuu ja uuttoaika lyhenee murto-osaan. Ne ovat myös automatisoitavissa. MAE-uuton avulla voidaan myös arvioida aineiden hajoamista mikroaaltolämmityksen aikana. Lisäksi ultraääniavusteista uuttoa käytetään jonkin verran ja se voi tapahtua ilmanpaineessa tai paineistettuna. Tehokkaammissa uuttomenetelmissä tarvittavan näytteen määrä on pienempi kuin perinteisissä menetelmissä, jolloin näytteen homogeenisuus on erityisen tärkeää.

Uuttoliuottimen valinnalla on suuri merkitys uuttoon ja näytteen jälkikäsitteilyyn. Hyvä uuttoliuotin on selektiivinen ja polymeeriä liuottamaton, sillä polymeerin liukeneminen uutossa ei ole toivottavaa. Liukoisuuteen vaikuttaa liuotin, uuton kesto, lämpötila ja polymeerin rakenne, kuten kiteisyys, joka heikentää liukoisuutta. Jos lopullinen kromatografinen näyte liuotetaan metanoliin, uutossa liuenneet polymeerit voivat saostua tässä vaiheessa. Hyvä uuttoliuotin on myös helposti haihtuva väkevöimisen helpottamiseksi. Toisaalta kiehumispisteen olisi tärkeää olla lähellä polymeerin sulamispistettä, jolloin voidaan varmistaa polymeerin tehokas turpoaminen ja hyvä uuttotulos. Kehittyneet paineumatot ovat tästä syystä tehokkaita. Edullista olisi myös jos kromatografinen analyysi voitaisiin tehdä käytetyssä uuttoliuottimessa. Lisäksi erilaisten liuotinseosten käyttö on mahdollista, jolloin toinen liuottimista turvottaa polymeeriä ja toinen uuttaa halutut yhdisteet.²¹ Suosittuja uuttoliuottimia ovat muun muassa dikloorimetaani

(DCM) ja trikloorimetaani (kloroformi). Myös apuaineiden reaktiot liuottimen kanssa on otettava huomioon. Esimerkiksi fosfiitit hajoavat helposti poolisissa liuottimissa, kuten tetrahydrofuraanissa (THF) tai asetonitriilissä, mutta eivät poolittomissa liuottimissa, kuten DCM:ssä tai toluenissa. Fosfiittien analysointia voidaan helpottaa hapettamalla ne ennen analyysiä, jolloin yhdisteet ovat varmasti hapettuneessa muodossa. Hapetus on perinteisesti saatu tapahtumaan refluksoimalla ja uudempana menetelmänä on mikroaaltoavusteinen hapetus. Esimerkiksi natriumperoksidisulfaattia voidaan käyttää hapettajana.⁷⁴ Lisäksi Irgafos 168:n on havaittu hapettuvan noin vuorokaudessa ollessaan liuotettuna THF:ään.⁷⁵

Esikäsitelty näyte on useimmiten konsentroitava ja suodatettava ennen kromatografista analyysiä. Joskus myös sen jatkopuhdistaminen tai fraktiointi voi olla tarpeen esimerkiksi neste-nesteuutolla (LLE) tai kiinteäfaasiuutolla (SPE) monimutkaisen näytematriisin vuoksi.²¹ Toistaiseksi ei ole olemassa standardimenetelmää NIAS-aineiden tunnistamiseksi. Tutkimuksissa on havaittu, että nesteuutolla ja sitä seuraavalla GC-MS-analyysillä saadaan tunnistettua eniten NIAS-yhdisteitä. GS-MS-menetelmän etuna ovat kaupallisesti saatavat MS-tietokannat, joita voidaan hyödyntää aineiden tunnistamisessa.^{8,12}

HPLC-MS (nestekromatografiin yhdistetty massaspektrometri) on tehokkain tekniikka itse antioksidanttien (erityisesti suurikokoisten) analysointiin, mutta sille ei ole saatavalla MS-kirjastoja GC-MS:n tapaan.⁷⁶ Käänteisfaasikolonit ovat käytetyimpiä kolonnityyppejä polymeerien apuaineiden ja erityisesti stabilointiaineiden analysoinnissa. Ajoliuoksena käytetään tyypillisesti asetonitriiliä ja vettä, mutta jonkin verran myös metanolia ja vettä, joskin tällöin kromatografisen erottelukyvyn on raportoitu heikentyvän hieman. MS-ionilähteistä sähkösumutus-ionisaatio (ESI) on laajasti käytetty menetelmä, mutta usein polymeerin apuaineet ovat melko poolittomia ja tällöin ESI ei ole optimaalinen vaihtoehto. Poikkeuksena ovat esimerkiksi HALS:it, jotka sisältävät helposti protonoituvan typpiätomia. Yleisesti ottaen APCI (ilmanpaineessa tapahtuva kemiallinen ionisaatio) ja APPI (ilmanpaineessa tapahtuva fotoionisaatio) ovat tehokkaampia ionilähteitä stabilointiaineiden analyysiin kuin ESI, jossa toteamisrajat (LOD) ovat näitä matalammat. APCI on yleisimmin käytetty ionilähde apuaineiden analyysissä, mutta APPI on tehokkaampi menetelmä erityisesti fenolisille yhdisteille. NIAS-aineiden HPLC-analyysissä MS:n käyttäminen on usein välttämätöntä, sillä ultravioletti- (UV), diodirivi- (DAD), infrapuna- (IR) tai fluoresenssidetektorit eivät ole yleensä riittävän tehokkaita.

Kokeellinen osa

8 Johdanto

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa kehitettiin kemiallinen analyysimenetelmä polymeerien sisältämien antioksidanttien ja niiden hajoamistuotteiden määrittämiseen. Erotusmenetelmänä tutkittiin sekä Soxhlet- että ultraääniuuttoja ja yhdisteiden analyysi tapahtui HPLC:n ja MS:n avulla. Lisäksi kehitetyllä menetelmällä määritettiin eräiden PE- ja PET-polymeerien sisältämät antioksidantit ja hajoamistuotteet.

9 Erotus- ja detektointimenetelmät

9.1 Nestekromatografia (HPLC)

Kromatografia on erotusmenetelmä, jossa näytteen sisältävä liikkuva faasi (kaasu tai neste) kulkee stationaarifaasin läpi vuorovaikuttaen sen kanssa.⁷⁷ Tämän seurauksena osa yhdisteistä kulkeutuu stationaarifaasin läpi nopeammin kuin toiset yhdisteet. Kulkeutumisenopeuteen vaikuttavat yhdisteiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet.

HPLC on GC:n ohella yleisimmin käytettyjä kromatografisia menetelmiä.⁷⁷ Siinä ajoliuoksen (liikkuva faasi) mukaan syötetään näyte näytteensyöttäjän avulla ja nestevirta kulkeutuu pakatun kolonnimateriaalin läpi (stationaarifaasi). Saatavilla on useita erilaisia kolonneja, kuten käänteis- (RP) ja normaalifaasikolonneja (NP) sekä kokoeksklusiokolonneja (SEC), joista RP on todennäköisesti käytetyin kolonnityyppi. RP-kolonne koostuu tiukasti pakatusta silika- materiaalista, jonka pintaan on kiinnitetty eripituisia hiiliketjuja. Yleisimmin kyseessä on 8- tai 18-hiilinen ketju, jolloin puhutaan C8- ja C18-kolonneista. Tällaista kolonnia käytettäessä ajoliuoksen mukana kulkeutuvan näytteen poolittomat yhdisteet vuorovaikuttavat silikaan sidottujen hiiliketjujen kanssa poolisia yhdisteitä enemmän ja näin niiden kulkeutuminen hidastuu.

HPLC:n olennaisimmat osat ovat i) pumppu, joka syöttää ajoliuosta vastapainetta aiheuttavalle kolonnille, ii) näytteensyöttäjä (sampleri), joka syöttää näytteen ajoliuoksen sekaan, iii) kolonniuuni, joka pitää kolonnin halutussa lämpötilassa ja iv) detektorin (ilmaisim), joka havaitsee yhdisteen tuottaman vasteen. Erilaisia detektoreja on lukuisia, mutta HPLC:ssä käytetympiä detektoreja ovat UV ja sitä kehittyneempi DAD. Laitteeseen pystytään yhdistämään

myös erilaisia MS-detektoreja, jotka ovat näitä herkempiä ja monimutkaisempia laitteistoja. Detektorilta saatavan tiedon avulla voidaan tuottaa kromatogrammi, jossa näkyvät detektorivasteen antavat yhdisteet.

9.2 Massaspektrometria (MS)

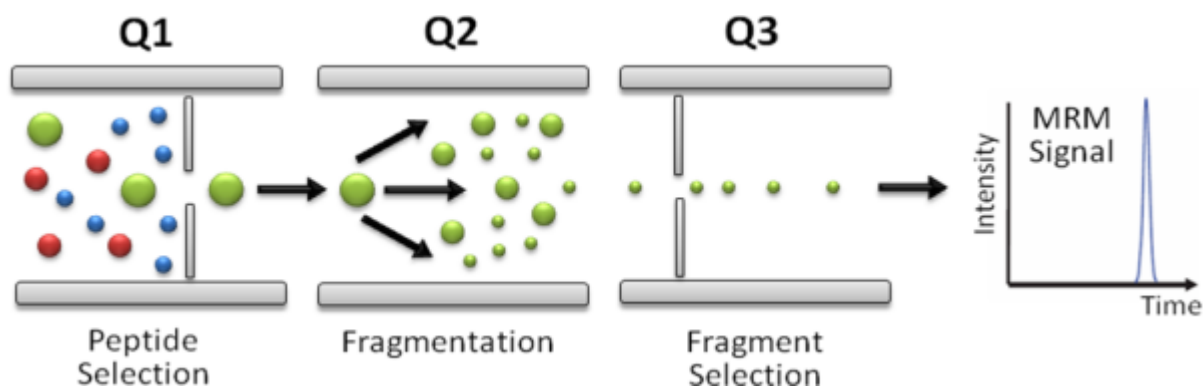
MS on analyysimenetelmä, jossa näytteet/molekyylit ionisoidaan. Kiinteä tai nestemäinen näyte on saatettava kaasumuotoon ennen ionisointia.⁷⁸ Saadut ionit analysoidaan massa-analysaattorilta ja detektorilta kerätyn tiedon avulla, jolloin saadaan määritettyä ionien massa/varaus-suhde (m/z) ja muodostettua massaspektri.

Yhdisteiden ionisointiin on olemassa useita eri tekniikoita ja sopivan tekniikan valintaan vaikuttaa yhdisteiden kemialliset ja fysikaaliset ominaisuudet sekä näytematriisi.⁷⁸ Elektronionisaatio (EI) ja ESI ovat laajalti käytettyjä menetelmiä, joista EI-ionisointia käytetään usein GC:n ja ESI-ionisointia HPLC:n yhteydessä. MS:ää käytetään usein myös ilman kromatografia, jolloin näytteensyöttö voidaan toteuttaa eri tavoin. Ionisointimenetelmät voidaan jakaa pehmeisiin ja koviin tekniikoihin, joista jälkimmäisessä on riittävästi energiaa pilkkomaan yhdisteitä fragmenteiksi. Esimerkiksi EI on kova menetelmä. ESI on sen sijaan pehmeä menetelmä, jolloin fragmenttien muodostuminen on harvinaista. ESI-ionisoinnissa havaitaan yleensä protonoituneita $[M+H]^+$, deprotonoituneita $[M-H]^-$ tai addukti-ioneja $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$ ja $[M+Cl]^-$ (M tarkoittaa molekyyliä).

Muodostuneet ionit kulkeutuvat laitteen massa-analysaattorille, joka erottaa ionit toisistaan perustuen niiden m/z -suhteisiin.⁷⁸ Esimerkiksi lentoaika-analysaattorissa (TOF) ionit erottuvat toisistaan niiden lentoaikojen perusteella, sillä kevyet ionit saavuttavat detektorin nopeammin kuin näitä suurempimassaiset ionit. Kvadrupolianalysaattori (Q) koostuu sen sijaan neljästä sähköisesti varatusta sauvasta, joiden keskeltä ionit kulkevat. Tietyillä jännitearvoilla vain tietyt ionit pääsevät analysaattorin läpi detektorille. Massa-analysaattoreita voidaan myös ketjuttaa, jolloin laitteen tarkkuutta pystytään parantamaan entisestään. Esimerkiksi TOF-massa-analysaattori voidaan yhdistää kvadrupolimassa-analysaattoriin tai useita kvadrupoleja voidaan ketjuttaa peräkkäin.

Kolmoiskvadrupoli (QqQ) koostuu kahdesta kvadrupolista ja niiden välissä sijaitsevasta törmäyskammioista, jota kutsutaan usein virheellisestikin toiseksi tai keskimmäiseksi kvadrupoliksi. Esimerkiksi Agilent 6460 -MS:n törmäyskammio on muodoltaan heksapoli.⁷⁹

Ensimmäisen kvadrupolin läpi pääsevät siis vain tietyn m/z -suhteen omaavat ionit, joita kutsutaan lähtöioneiksi. Tämän jälkeen yhdisteet siirtyvät törmäyskammioon, jossa lähtöionit pilkkoutuvat tuoteioneiksi ja kulkeutuvat viimeiselle kvadrupolille, jonka läpi pääsevät jälleen vain tietyn m/z -suhteen omaavat ionit (kuva 35). Näin saadut tulokset ovat luotettavampia kuin yhden kvadrupolin SIM-mittauksessa, jossa törmäyttämistä ei tapahdu. Tämä johtuu siitä, että näytematriisi voi sisältää useita saman m/z -suhteen omaavia yhdisteitä, jolloin tulokset voivat vääristyä. Sen sijaan epätodennäköisempää on se, että saman m/z -suhteen yhdisteet myös fragmentoituisivat tutkittavan yhdisteen kaltaisesti ja pääsisivät viimeisen kvadrupolin läpi detektorille. Näin yhdisteen tunnistaminen on varmempaa. Edellä kuvailtua menetelmää kutsutaan tandem-massaspektrometriaksi (MS/MS). Tutkittaessa vain yhtä lähtöionia ja sen yhtä tuoteionia, puhutaan SRM-menetelmästä (valittujen reaktioiden seuranta). Usein tarvetta on kuitenkin tutkia useita lähtö- ja tuoteioneja yhtäaikaaisesti, jolloin puhutaan MRM-menetelmästä (useiden reaktioiden seuranta).



Kuva 35. Kolmoiskvadrupolin toimintaperiaate.⁸⁰

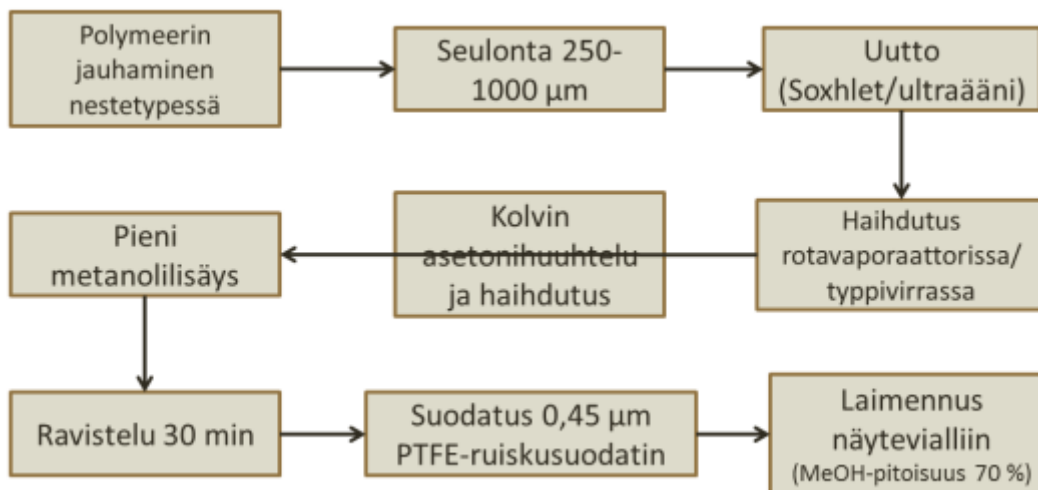
10 Antioksidanttien HPLC-MS-määritysmenetelmä

10.1 Näytteiden esikäsittely ja uuttomenetelmä

10.1.1 Polymeerin esikäsittely

Kaksi tutkittavaa polymeeriä olivat PE1 ja PET1, jotka toimitettiin granulaattimuodossa. Polymeerit jauhettiin Fritschin keskipakaisvoimamylyllä käyttäen reikähalkaisijaltaan 1 mm:n kokoista seulaa. Polymeerin ja laitteiston jäädyttämiseen käytettiin nestetyypeä. Jauhettu PE oli huomattavasti jauhettua PET:iä huokoisempaa ja rakenteeltaan kuitumaista, jolloin se oli tilavuudeltaan 3-4-kertainen painoysikköä kohden PET:iin verrattuna. Jauhetut polymeerit

seulottiin Retsch AS 200 -seulalla kokoon 250-1000 µm. Polymeerinäytteet säilytettiin pimeässä. Työn loppupuolella tutkittiin myös erästä PE-muovipussia, joka leikattiin pienikokoiseksi saksien avulla. Kuvassa 36 on esitetty polymeerin käsittelyvaiheet.



Kuva 36. Polymeerinäytteen käsittelyvaiheet. Asetonihuuhtelusta luovuttiin myöhemmissä uutoissa.

10.1.2 Uttomenetelmä

Tässä työssä vertailtiin Soxhlet- ja ultraääniuuttoja. Liuottimina käytettiin DCM:ää, joka on yleisin uuttoliuotin antioksidanttien uuttamisessa. Sen rinnalle valittiin DCM:ää vähemmän myrkyllinen 2-propanoli (IPA).

Soxhlet-uutto

Soxhlet-uutoissa käytettiin 30 mL:n Soxhlet-uuttolaitteistoa ja VWR Internationalin 22x80 mm 501 asetonipestyjä uuttosukkia, jotka peitettiin asetonipestyllä pumpulilla näytelisäyksen jälkeen. Uuttoliuotinta oli 150 mL 250 mL:n kolvissa. Uutonopeus säädettiin niin, että uuttoliuotin vaihtui noin 4 minuutin välein. Uutto kesti 6 tai 12 tuntia.

Ultraääniuutto

Ultraääniuutto otettiin Soxhlet-uuton rinnalle menetelmänä, jossa liuotinmäärä ja uuttoaika olisivat Soxhlet-uuttoa lyhyemmät. Ultraääniuuttoon käytettiin VWR Internationalin ultraäänipesuria ja yksittäinen uuttokerta kesti 30 minuuttia. Erillistä lämmitystä ei käytetty, koska haude lämpeni ultraäänen vaikutuksesta uuton edetessä. Tämä aiheutti ongelmia erityisesti

DCM:ää käytettäessä, koska hauteen lämpötila nousi lähelle sen kiehumispistettä (39 °C). Tämän vuoksi useita uuttokertoja käytettäessä ultraäänipesurin vesi yleensä vaihdettiin uuttojen välissä.

Ultraääniuutossa käytettiin kahta menetelmää: i) uuttoa erlenmayerpulloissa ja ii) uuttoa Kimax-koeputkissa. Erlenmayerpulloissa tapahtuvassa uutossa liuotin- ja näytemäärät voitiin pitää lähempänä Soxhlet-uuton vastaavia ja näin vertailla tuloksia. Lisäksi koeputkissa tapahtuvan uutossa liuottimen ja polymeerimateriaalin välisen pinta-alan arveltiin olevan pienempi muovin jäädessä koeputken pohjalle. Koeputkissa tapahtuva uutto olisi kuitenkin käytännöllisempi uuttomenetelmä.

Erlenmayerpulloissa tehty uutto tapahtui 50 mL:n pulloissa, jonne lisättiin 30 mL liuotinta. Pullon suut tukittiin foliolla ylipaineen välttämiseksi ja ankkuroitiin ultraäänilaitteeseen. Koeputkissa tapahtuvassa uutossa käytettiin noin 12 mL:n Kimax-koeputkia, joihin lisättiin 5 mL uuttoliuotinta ja suljettiin kiertämällä korkki löysästi paikalleen. Uuttojen välissä ja uuttojen lopuksi koeputket sentrifugoitiin 5 minuuttia nopeudella 1500 rpm.

10.1.3 Uutteiden jälkikäsitely

Soxhletissa ja erlenmayerissa tehtyjen uuttojen uuttoliuokset haihdutettiin kolveissa Buchin R-114 -rotavaporaattorissa, minkä jälkeen kolvin reunoja huuhdeltiin pienellä määrällä asetonia ja kuivattiin tyypivirrassa. Asetonihuuhtelusta luovuttiin ensimmäisen laajan uuttokoesarjan jälkeen. Koeputkissa uutetut näytteet haihdutettiin tyypivirrassa ja niitä ei huuhdeltu asetonilla.

Haihdutuksen jälkeen kolviin tai koeputkeen lisättiin pieni määrä metanolia (yleensä 5 mL) ja ravisteltiin Stuart SF1 Flask Shakers -pulloravistelijassa teholla 700 osc/min 30 minuutin ajan. Tämän jälkeen näytteet suodatettiin ruiskusuodattimella lasipulloihin, joista valmistettiin sopivat näyteliuokset kromatografian näytevialleihin (Agilent 2 mL 5182-0716 ja septumina Agilent PTFE (polytetrafluorieteeni)/silikoni 5182-0730). Ruiskusuodattimina käytettiin kahta eri suodatinta. Ruiskuina käytettiin BD Discardit II -ruiskuja (5 mL).

10.2 Utteiden analysointi

10.2.1 Laitteisto

Kromatografiseen erotteluun käytettiin Agilent 1290 Infinity -HPLC:tä ja Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 RRHD (1,8 µm, 2,1 mm x 50 mm) -käänteisfaasikolonnia, johon oli kiinnitettynä Agilent Zorbax Eclipse Plus C18 (1,8 µm, 2,1 mm x 5 mm) -esikoloni. Yhdisteiden detektointiin käytettiin HPLC-laitteistoon kuuluvaa DAD-detektoria ja Agilent 6460 -kolmoiskvadrupolimassaspektrometriä (MS-QqQ), joka oli varustettu perinteistä ESI-ionilähdettä herkemällä Agilent Jet Stream sähkösumutus-ionisaatiolähteellä (AJS ESI).⁷⁹ Typpeä käytettiin törmäyskaasuna ja kuivauskaasuna. Kolmoiskvadrupolin ansioista laitteella voitiin tehdä ns. törmäysaktivointia, jolloin yhdisteiden tunnistamiseen käytettiin MRM-menetelmää. Ohjelmistona oli MassHunter Workstation (versio B.06.00).

10.2.2 Standardiyhdisteet ja näytteet

Työssä käytettävät standardiyhdisteet valittiin niiden saatavuuden perusteella. Polymeerien sisältämien antioksidanttien yleisistä hajoamistuotteista yhdisteitä 4-TBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBP ja BHT oli saatavilla varastosta. Irganox 1010 on kirjallisuuden perusteella yleisin fenolinen antioksidantti ja Irgafos 168 yleisin fosfiittiantioksidantti. Nämä kaupalliset yhdisteet tilattiin tätä työtä varten. Liuottimina pyrittiin käyttämään HPLC-laatuisia liuottimia. Taulukossa 7 on työssä käytetyt reagenssit ja taulukossa 8 käytetyt liuottimet.

Taulukko 7. Työssä käytetyt reagenssit

Reagenssi	Yleisnimi/lyhenne	Puhtausaste	Valmistaja
4- <i>tert</i> -butyyylifenoli	4-TBP	99 %	Sigma-Aldrich
2,4-di- <i>tert</i> -butyyylifenoli	2,4-DTBP	≥ 98 %	Fluka
2,6-di- <i>tert</i> -butyyylifenoli	2,6-DTBP	99 %	Sigma-Aldrich
2,6-di- <i>tert</i> -butyyli-4-metyylifenoli	BHT	-	Fluka
Tetrakis(3-(3,5-di- <i>tert</i> -butyyli-4-hydroksifenyli)propionaatti)	Irganox 1010	98 %	Sigma-Aldrich
Tris(2,4-di- <i>tert</i> -butyylifenyli)fosfiitti	Irgafos 168	98 %	Sigma-Aldrich
Ammoniumasetaatti	NH ₄ Ac	> 98 %	Riedel-de Haën

Taulukko 8. Työssä käytetyt liuottimet

Liuotin	Yleisnimi/lyhenne	Puhtausaste	Valmistaja
Ammoniumhydroksidi	NH ₄ OH	25 % (NH ₃)	Sigma-Aldrich
Asetoni (muovipullo)		≥ 99,8 %	VWR International
Asetoni (lasipullo)		100 %	VWR International
Asetonitriili	ACN	HPLC-laatua	VWR International
Dikloorimetaani	DCM	HPLC-laatua	VWR International
Etikkahappo	AcOH	> 90 %	VWR International
Metanoli	MeOH	HPLC-laatua	J.T.Baker
2-propanoli	IPA	HPLC-laatua	VWR International
Tetrahydrofuraani	THF	HPLC-laatua	Sigma-Aldrich
Vesi		Ultrapuhdasta	Synergy® Water Purification System -laitteisto

Edellä luetelluista reagensseista valmistettiin sopivan vahvuiset kantaliuokset metanoliin. Irganox 1010 ja Irgafos 168 liukenivat heikosti metanoliin. Tämän vuoksi Irgafos 168 liuotettiin ensin pieneen THF-määrään ja sitten liuos laimennettiin metanoliin siten, että THF-osuus kantaliuoksesta oli 10 %. Hapettunut Irgafos 168ox valmistettiin kirjallisuudessa esitetyllä menetelmällä,⁷⁵ jossa Irgafos 168 liuotetaan THF:ään ja säilytetään huoneenlämmössä vähintään vuorokausi. Tästä liuoksesta valmistettiin varsinainen kantaliuos typpikuivaamalla ja liuottamalla jäännös metanoliin. Valmistettuja kantaliuoksia käytettiin ionisointiasetuksien ja kromatografisen menetelmän kehityksessä.

Kvantitatiivisia analyysyjä varten valmistettiin standardit 20, 50, 100, 250, 500 ja 1000 ng/mL, joskin standardia 1000 ng/mL käytettiin vähemmän sen väkevyyden vuoksi. Negatiiviselle ja positiiviselle polariteetille valmistettiin omat standardinsa, koska Irgafos 168:n ja Irgafos 168ox:n käyttäminen samassa standardissa olisi vaikeuttanut yhdisteiden pitoisuuksien määrittystä. Irgafos 168 hapettuu helposti Irgafos 168ox:ksi standardissa ollessaan, minkä vuoksi standardien ja näytteiden Irgafos 168 -pitoisuuksia laskettaessa oli otettava huomioon hapettuneen muodon osuus. Negatiivisen polariteetin standardi sisälsi yhdisteet 4-TBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBP, BHT ja Irgafos 168ox ja positiivisen yhdisteet Irganox 1010 ja Irgafos 168. Aluksi Irganox 1010 pidettiin mukana myös negatiivisen polariteetin standardissa. Kolmannessa näytesarjassa käytettiin väkevämpiä standardeja, koska näytteet sisälsivät runsaasti tutkittuja yhdisteitä.

Käytetyissä standardeissa (20-1000 ng/mL) metanolin osuus oli 70 % ja veden 30 %. Tällöin standardien metanolipitoisuus vastasi negatiivisen polariteetin ajo-ohjelman alun liuotinsuhdetta ja alussa eluoituvien yhdisteiden kromatografinen erottuminen parantui merkittävästi. Näytteet laimennettiin vastaavalla tavalla. Veden käyttäminen kuitenkin heikensi yhdisteiden ja näytteiden säilymistä. Tämän vuoksi jokaista kolmea koesarjaa varten valmistettiin uudet standardit. Valmistettuja standardeja ja näytteitä käytettiin korkeintaan viikon ajan jos kyseessä oli kvantitatiivinen mittaus. Kaikki työssä käytetyt standardit ja näytteet säilytettiin jääkaapissa. Poikkeuksena oli Irgafos 168ox:n THF-liuos, joka säilytettiin huoneenlämmössä.

10.2.3 Ionisointiasetukset

Yhdisteiden detektointiin käytettiin MRM-menetelmää, jonka kehitys on esitelty tuloksissa. Negatiivisen polariteetin menetelmässä tarkkailtiin yhdisteitä 4-TBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBP ja BHT ja Irgafos 168ox. Aluksi Irganox 1010 oli mukana myös negatiivisen polariteetin menetelmässä. Positiivisen polariteetin menetelmässä tarkkailtiin yhdisteitä Irganox 1010, Irgafos 168 ja Irgafos 168ox. Näistä kaksi viimeisintä yhdistettä todennäköisesti fotoionisoituivat DAD-detektorilla, minkä vuoksi DAD-detektorin käyttäminen oli lähes välttämätöntä yhdisteiden havaitsemiseksi MS:llä. Lisäksi yhdiste hajosi osittain ionisoinnin yhteydessä ja sen hajoamistuote otettiin mukaan menetelmään (m/z 473). Taulukkoon 9 on kerätty MRM-menetelmässä käytetyt ionisointiasetukset.

Taulukko 9. MRM-menetelmän ionisointiasetukset

Yhdiste	Monoiso- tooppinen massa	Polari- teetti	Ioni	Lähtö- ioni	Tuote- ioni	Fragmentor voltage (V)	Collision energy (V)	Cell acceleration voltage (V)
4-TBP	150,10	ESI-	[M-H] ⁻	149,1	133,0	130	24	0
2,4-DTBP ja 2,6-DTBP	206,16	ESI-	[M-H] ⁻	205,1	189,1	150	28	0
BHT	220,18	ESI-	[M-H] ⁻	219,1	163,3 203,3	135 135	24 28	2
Irganox 1010	1176,78	ESI+	[M+Na] ⁺	1199,7	219,1 921,7 1143,7	170 170 170	80 80 56	0
		(ESI-)*	[M-H] ⁻	1175,7	521,3 739,4 957,6	160 160 160	64 56 48	
Irgafos 168	646,45	ESI+	[M+H] ⁺	647,4	57,2 147,2	144 144	76 68	0
		ESI+	[M+Na] ⁺	669,4	463,3	155	32	
Irgafos 168ox	662,44	ESI+	[M+Na] ⁺	685,5	686,7 497,2	155 155	32 16	0
		ESI-	[M-H] ⁻	473,3**	205,1 457,3	170 170	52 52	
		ESI-	[M-H] ⁻	661,4	377,3 393,2	170 170	80 64	

* Irganox 1010:n negatiivisen polariteetin asetukset, mutta näitä ei sisällytetty lopulliseen menetelmään

** Irgafos 168ox:n ionisoinnin yhteydessä muodostunut hajoamistuote bis(2,4-di-*tert*-butyyli)fenoli)fosfaatti

10.2.4 Ajo-ohjelma

Ajo-ohjelman kehitys on esitelty tuloksissa. Negatiivisen polariteetin ajo-ohjelma oli gradientt ajo ja positiivisen isokraattinen ajo (taulukko 10). Ajoliuoksina käytettiin vettä (A) ja metanolia (B) virtauksen ollessa 0,2 mL/min. HPLC-laatusista liuottimista tehtyjä ajoliuoksia ei suodatettu. Kaikki uudet ajoliuokset kuplitettiin heliumissa noin puolen minuutin ajan ennen käyttöä. Injektointitilavuus oli 15 µL ja injektoripesussa käytettiin pesuviallia. Kolonniuunin

lämpötila oli 30 °C. Kuvassa 37 on käytetyt ionilähdeasetukset. EMV (elektronimonistimen jännite) oli 400 V. DAD-detektorin aallonpituus oli 210 nm koko spektrialueen tallennuksella.

Taulukko 10. Negatiivisen ja positiivisen polariteetin ajo-ohjelma

Negatiivinen (virtaus 0,2 mL/min)		Positiivinen (virtaus 0,2 mL/min)	
Min.	B(%)	Min.	B(%)
0	70	0	100
10	100	12	100
17	100		
18	70		
23	70		

Source Parameters

Parameter	Value (+)	Value (-)
Gas Temp (°C)	330	300
Gas Flow (l/min)	7	7
Nebulizer (psi)	45	30
SheathGasHeater	250	250
SheathGasFlow	7	7
Capillary (V)	3500	2500
VCharging	2000	2000

Kuva 37. ESI-ionilähdeasetukset.

11 Uuttonäytesarjat

Kromatografisen menetelmän kehityksen jälkeen siirryttiin tutkimaan saatuja muovilaatuja, joille tehtiin muutamia Soxhlet- ja ultraääniuuttoja menetelmän toimivuuden ja yhdisteiden esiintymisen arvioimiseksi. Kokeissa havaittiin, että antioksidanttien hajoamistuotteita ei esiintynyt merkittäviä määriä ja yhdistettä Irganox 1010 ei havaittu lainkaan. Sen sijaan yhdistettä Irgafos 168ox havaittiin runsaasti. Tämän seurauksena päätettiin tehdä ensimmäinen laaja koesarja. Kaiken kaikkiaan tehtiin kolme laajaa koesarjaa.

11.1 Ensimmäinen näytesarja

Ensimmäisessä näytesarjassa tutkittiin jauhettuja PE1- ja PET1-polymeerejä ja liuottimina olivat DCM ja IPA. Soxhlet-uutossa näytemäärä oli 5 g ja uutto kesti 12 tuntia. Rinnakkaisia määryksiä ei tehty. Erlenmayerultraääniuutossa näytemäärä oli 1-3 g, näytettä uutettiin 1-3

kertaa ja tehtiin rinnakkaiset määritykset. Koeputkiultraääniuutossa näytemäärä oli 0,5 g, puolet näytteistä uutettiin kahdesti ja tehtiin rinnakkaiset määritykset. Sarjoissa oli mukana myös nollanäytteet, jotka käsiteltiin varsinaisia näytteitä vastaavasti. IPA:ssa Soxhlet-uutetut näytteet suodatettiin muodostuneen kiintoaineksen vuoksi Whatman 42 -suodatinpaperilla painovoiman avulla.

Haihduksen jälkeen kolvit (Soxhlet- ja erlenmayerultraääniuutto) huuhdeltiin pienellä määrällä asetonia, joka haihdutettiin typpivirrassa. Tämän jälkeen kolveihin lisättiin 5 mL ja koeputkiin 2 mL metanolia ennen ravistelua. Liuokset suodatettiin Cronuksen ruiskusuodattimilla (Cronus Syringe filter PTFE 13 mm 0,45 µm Yellow) lasipulloihin, joista valmistettiin 70 % metanoli-pitoiset näyteliuokset vialleihin ennen kromatografista analyysyä.

11.2 Toinen näytesarja

Toisessa koesarjassa luovuttiin kolvin asetonihuuhtelusta kontaminaatio-ongelman vuoksi ja uusien uuttosukkien ja pumpulien pesuun hankittiin lasipullossa toimitettavaa asetonia. Tällöin tutkittiin edellisten PE1- ja PET1-polymeerien lisäksi erästä PE-muovipussia Soxhlet-uutolla. Liuottimina oli edelleen DCM ja IPA. Soxhlet-uutossa näytemäärä oli 5 g ja uutto kesti 6 tai 12 tuntia. Erlenmayerultraääniuutossa näytemäärä oli 3 g ja uutto toistettiin kolmesti. Koeputki-ultraääniuutossa näytemäärä oli 0,5 g ja uutto toistettiin kolmesti. PE-muovipussia punnittiin 2,5 g ja uutettiin 6 tuntia DCM:ssä Soxhlet-laitteistossa. Kaikista tehtiin rinnakkaiset määritykset PE-muovipussia lukuunottamatta. Sarjoissa oli mukana myös nollanäytteet, jotka käsiteltiin varsinaisia näytteitä vastaavasti.

Muilta osin toinen koesarja toteutettiin ensimmäisen koesarjan mukaisesti. Soxhletissa uutetut IPA-näytteet suodatettiin ennen haihdutusta kuten ensimmäisessä koesarjassa. Tällä kertaa suodatettiin myös DCM:ssä ultraääniuutetut PE-näytteet viimeisen uuton jälkeen, jotta kaikki liuotin saatiin talteen.

11.3 Kolmas näytesarja

Kolmannessa koesarjassa tutkittiin edellisessä uuttosarjassa käytettyä PE-muovipussia tarkemmin, koska muovipussia uuttamalla havaittiin suuret pitoisuudet yhdisteitä Irganox 1010 ja Irgafos 168. Näin pystyttiin vertailemaan uuttomenetelmien tehokkuutta. Muovipussi pilkottiin saksilla mahdollisimman pieneksi ja punnittiin 1 g Soxhlet- ja ultraääniuuttoa varten. Näytemäärä oli vain 1 g pilkotun pussin viemän tilavuuden vuoksi. Soxhlet-uutossa muovipussia uutettiin

kahdesti 6 tunnin ajan ja uuttoliuokset analysoitiin erikseen. Erlenmayerultraääniuutossa uutto tehtiin kahdesti ja uuttoliuokset analysoitiin erikseen. Koeputkiultraääniuuttoa ei tehty. Kaikista tehtiin rinnakkaiset määritykset. Sarjoissa oli mukana myös nollanäytteet, jotka käsiteltiin varsinaisia näytteitä vastaavasti. Tämän lisäksi mitattiin kolveihin Soxhlet- ja ultraääniuutoissa käytettävät liuotinmäärät (150 mL ja 30 mL), jotka haihdutettiin rotavaporaattorissa, ravisteltiin metanolissa ja siirrettiin näytevialleihin ilman suodatusta. Näin pystyttiin tarkkailemaan käytettyjen uuttoliuottimien puhtautta.

Näytteitä ei tarvinnut suodattaa ennen haihdutusta. Ruiskusuodattimena käytettiin Teknokroman ruiskusuodattimia (Teknokroma OlimPeak Syringe filter PTFE 13 mm 0,45 µm), koska aiemmin käytettyjä Cronuksen suodattimia ei ollut enää tarpeeksi koko sarjaa varten. Kolmatta näytesarjaa varten tehtiin myös uudet positiivisen polariteetin väkevämmät standardit.

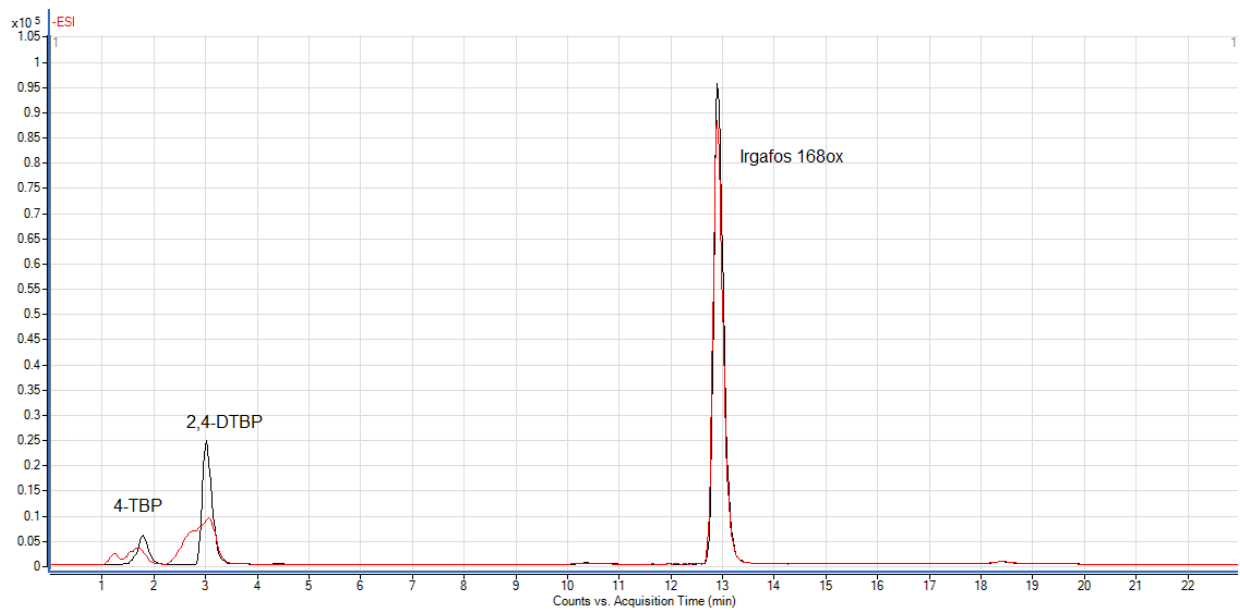
12 Tulokset ja niiden tarkastelu

12.1 Menetelmän kehitys

Menetelmän kehityksen aluksi valmistettiin sopivat kantastandardit, joiden avulla etsittiin sopivat ionisointiasetukset. Tämän jälkeen siirryttiin kehittämään kromatografista menetelmää, jossa kokeiltiin muun muassa ajoliuoksien vaikutusta yhdisteiden ionisoitumiseen. Analyysimenetelmän kehityksen jälkeen siirryttiin kehittämään sopivaa uuttomenetelmää.

12.1.1 Standardiyhdisteet ja näytteet

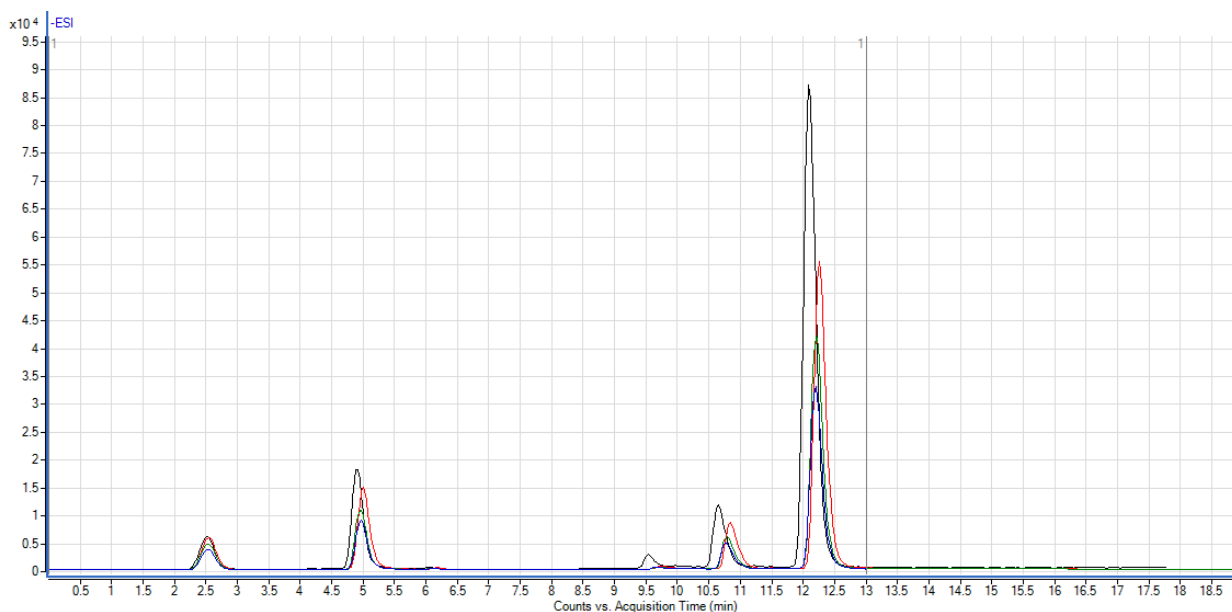
Standardien metanolipitoisuudeksi valittiin 70 % (30 % vettä), jolloin ne vastasivat negatiivisen polariteetin ajo-ohjelman alkutilannetta. Tämä paransi alussa eluoituvien piikkien muotoa huomattavasti (kuva 38). Veden käyttäminen heikensi kuitenkin yhdisteiden säilymistä ja standardien piikkien intensiteetin havaittiinkin pienenevän ajan kuluessa. Vaikka näytteitä (70 % metanoli) säilytettiin jääkaapissa, osaan näytevialleista (erityisesti PE uutoista) havaittiin muodostuvan kolloidinen dispersio muutaman viikon kuluttua valmistuksesta. Näytepulloissa, joissa metanolin osuus oli 100 %, havaittiin sama ilmiö, joskin pienemmässä mittakaavassa. Tämän vuoksi pidempiaikaisessa säilytyksessä näytteiden pakastus saattaa olla välttämätöntä.



Kuva 38. ESI-, 250 ng/mL -standardi, 100 % MeOH (punainen) ja 70 % MeOH (musta). Nopeammin eluotuvien yhdisteiden muoto oli huomattavasti parempi kun liuotinpohja vastasi ajo-ohjelman alun liuotinsuhdetta.

12.1.2 Ionisointiasetukset

Valmistettuja kantastandardeja käytettiin sopivien ionisointiasetuksien selvittämiseksi. Tämä tapahtui syöttämällä standardeja Just Infusion NE-300 -ruiskupumpulla suoraan MS:lle yksi standardiyhdiste kerrallaan. Näin pystyttiin löytämään sopivat ionisointiasetukset ja saatiin käsitystä yhdisteiden ionisoitumisherkkydestä ja muodostuvista tuoteioneista. Riittävän hyvien asetusten löytyttyä siirryttiin ajamaan yhdisteitä kromatografian kautta ja yhdisteiden ionisointiasetukset hienosäädettiin Agilent Optimizer -ohjelmalla. Kuvassa 39 on esitetty cell accelerator voltage -arvon vaikutus yhdisteiden ionisoitumiseen.



Kuva 39. ESI-, cell accelerator voltage -arvon vaikutus yhdisteiden intensiteetteihin. Piikkien koko oli suurimmillaan pienimmällä jännitteellä (0 V) ja pienimmillään suurimmalla jännitteellä (6 V).

Pienet fenoliset yhdisteet (4-TBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBP ja BHT) ionisoituivat parhaiten negatiivisella polariteetilla. Näistä 2,4-DTBP ionisoitui 2,6-DTBP:tä ja BHT:tä selkeästi paremmin. BHT ionisoitui erityisen heikosti, mikä on mainittu usein kirjallisuudessakin. 2,4-DTBP:n muita yhdisteitä parempi ionisoituminen saattoi johtua sen fenolisen hydroksyyliiryhmän pienemmästä sterisistä estyneisyydestä, jolloin deprotonoituminen helpottui. Heikon ionisoitumisen vuoksi BHT:n ja 2,6-DTBP:n havaitseminen standardista 20 ng/mL oli heikkoa. Edellä luetellut yhdisteet ionisoituvat ylipäättään melko heikosti ESI-ionisoinnissa verrattuna happamampiin yhdisteisiin, jotka deprotonoituvat helpommin.

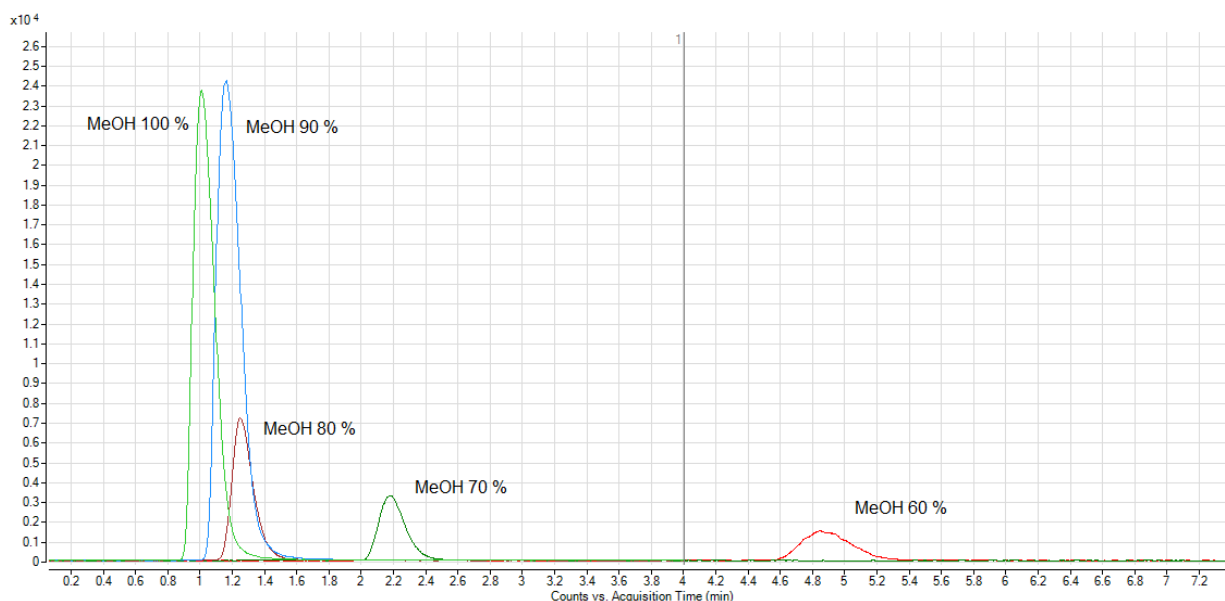
Varsinaisista antioksidanteista Irganox 1010 havaittiin kummallakin polariteetilla, joskin positiivinen polariteetilla intensiteetit olivat selkeästi suuremmat. Irgafos 168 havaittiin selkeästi parhaiten positiivisella polariteetilla ja Irgafos 168ox kummallakin polariteetilla.

Työssä käytettyjen yhdisteiden kemiallinen luonne ei ollut optimaalisin ESI-ionisointia ajatellen ja kirjallisuuden perusteella APPI- ja APCI-ionilähteet ovatkin tehokkaampia tekniikoita.⁷⁶ Esimerkiksi alussa eluoituvien pienten fenolisten yhdisteiden deprotonoituminen ei ollut riittävää erittäin pienten pitoisuuksien havaitsemiseksi. Myöskään Irgafos 168:ssa ei ole sellaisia rakenteellisia kohtia, joiden kanssa positiiviset addukti-ionit vuorovaikuttaisivat helposti.

BHT

Ensimmäinen käytettävissä ollut standardiyhdiste oli BHT. Yhdistettä ei pystytty havaitsemaan MS:llä työn alkuvaiheessa johtuen laitteiston huonosta herkkyydestä ja yhdisteen heikosta ionisoitumisesta. BHT:n ionisoitumisherkkyttä ja puhtautta tutkittiin tämän vuoksi myös MS-TOF-laitteistolla.

Kromatografisen menetelmän kehityksen alussa ajoliuoksena käytettiin asetonitriiliä, jolloin BHT havaittiin hyvin DAD-detektorilla, mutta ei MS:llä. Metanoliin siirryttäessä yhdiste havaittiin MS:llä, mutta parhaan intensiteetin saavuttamiseksi metanolipitoisuuden olisi pitänyt olla yli 80 % (kuva 40). Tämä ei ollut kuitenkaan järkevää kromatografista menetelmään ajatellen, koska alussa eluotuvien yhdisteiden erottuminen toisistaan olisi ollut tällöin erittäin heikkoa.



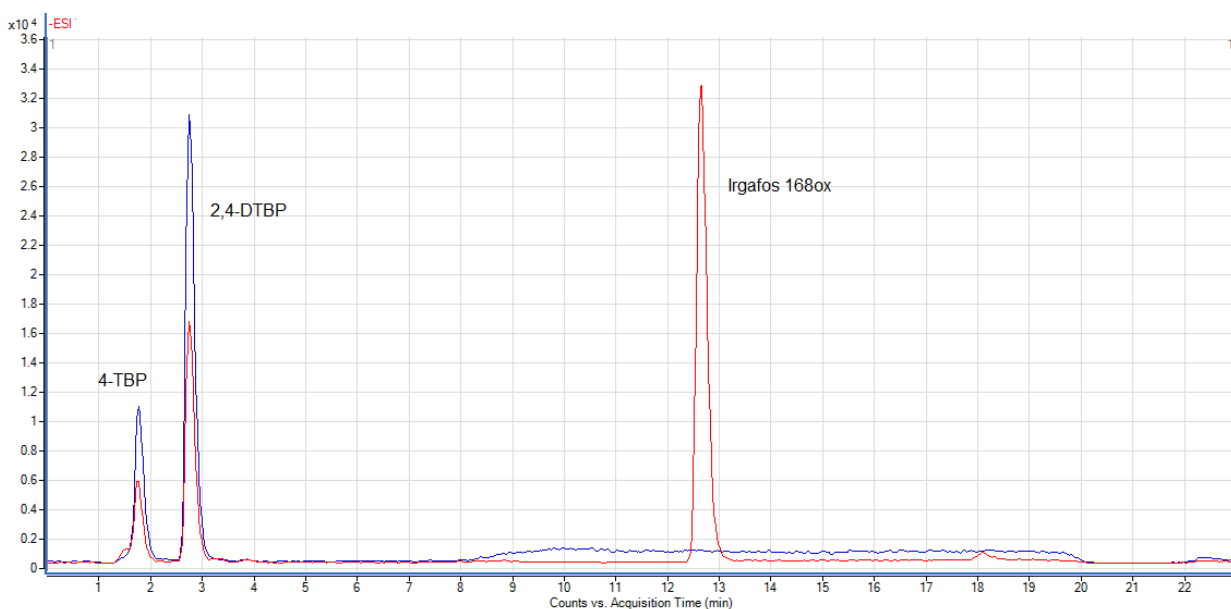
Kuva 40. ESI-, BHT:n ionisoitumisherkkyys ja eluutumisajankohdat eri metanolipitoisuuksilla.

Irgafos 168 ja Irgafos 168ox

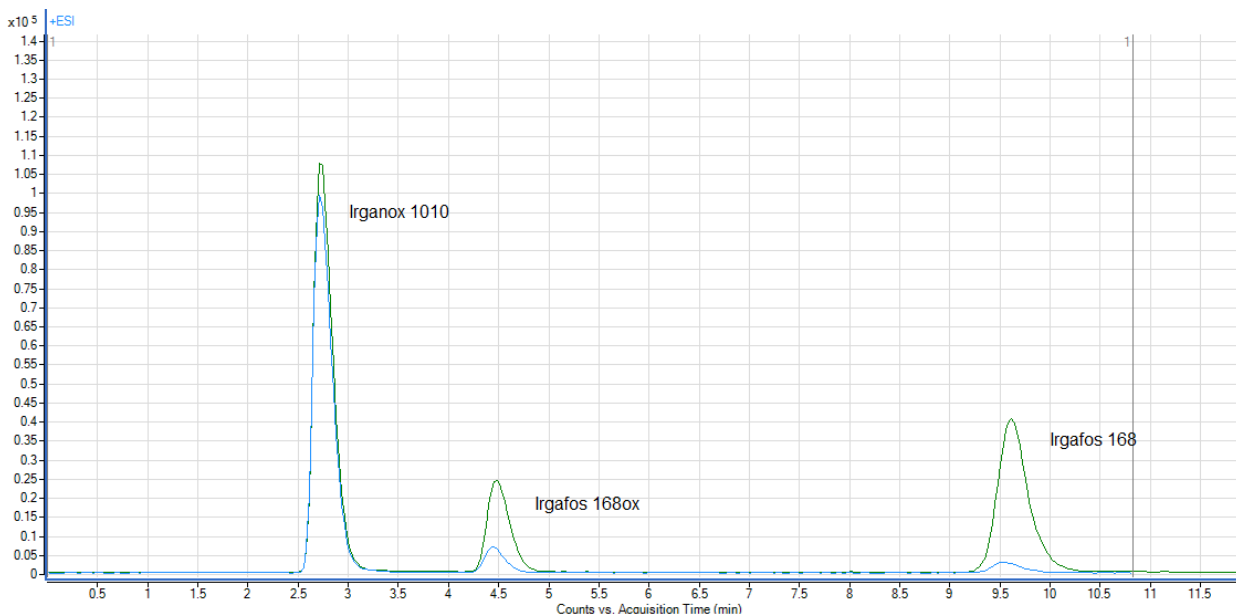
Irgafos 168 ja sen hapettuneen muodon ionisointiasetuksien etsiminen nosti esiin monia kysymyksiä. Kun yhdisteitä syötettiin ruiskupumpun avulla suoraan MS:lle, niiden ionisoituminen oli erittäin heikkoa ja tuoteionien löytäminen vaikeaa järjestelmällisestä etsinnästä huolimatta. Kromatografian kautta syötettäessä yhdisteet saatiin ionisoitua ja tuoteionien löytäminen helpottui. Ionisointiasetuksia etsittäessä Irgafos 168ox:n todettiin hajoavan osittain

ionisoitumisen yhteydessä ja syyksi arveltiin ESI-ionisointia vaikka se onkin hellävarainen ionisointimenetelmä.

Projektin loppuvaiheessa kontaminaatio-ongelmien selvityksen yhteydessä DAD-detektori irrotettiin linjasta. Tämän seurauksena yhdistettä Irgafos 168ox ei löydetty lainkaan negatiivisella polariteetilla (kuva 41). Sama ilmiö toistui myös positiivisella polariteetilla (kuva 42), jossa Irgafos 168:n ja sen hapettuneen muodon intensiteetit olivat huomattavasti matalammat detektorin ollessa pois linjasta. Ilman DAD-detektoria tehdyissä mittauksissa ioneja m/z 463,3 (Irgafos 168) ja m/z 497,2 (Irgafos 168ox) ei esiintynyt lainkaan positiivisella polariteetilla.



Kuva 41. ESI-, 100 ng/mL -standardi DAD-detektorin ollessa päällä (punainen) ja ollessa sammutettuna (sininen). Yhdistettä Irgafos 168ox ei havaittu lainkaan DAD-detektorin ollessa sammutettuna.

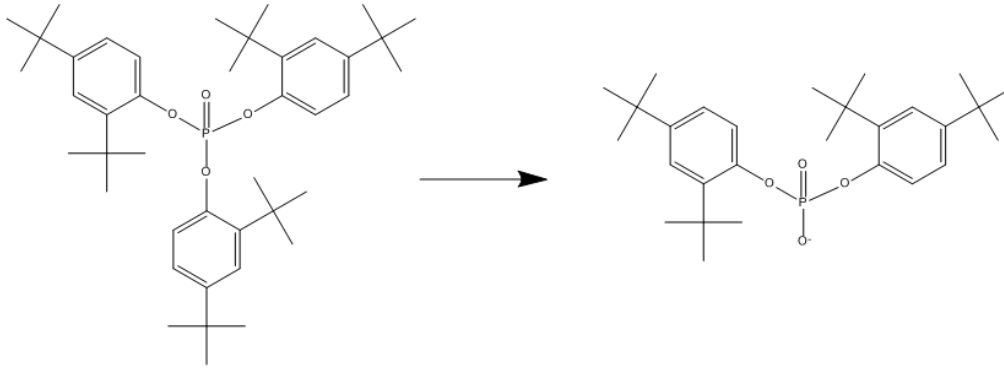


Kuva 42. ESI+, 100 ng/mL -standardi DAD-detektorin ollessa päällä (vihreä) ja ollessa sammutettuna (sininen). Yhdisteitä Irgafos 168 ja Irgafos 168ox havaittiin huomattavasti heikommoin DAD-detektorin ollessa sammutettuna.

Tulokset viittaisivat siihen, että yhdiste ionisoitui pääasiassa DAD-detektorilla, eikä MS:llä. Tämä selittäisi sen, miksi yhdistettä oli vaikea havaita syötettäessä sitä ruiskupumpulla suoraan MS:lle ilman HPLC:tä ja DAD-detektoria. Lisäksi yhdisteen Irgafos 168ox ionisoinnissa muodostuvaa hajoamistuotetta syntyi todennäköisesti DAD-detektorilla ESI-ionisoinnin sijaan. DAD-detektorilla hajoaminen selittäisi myös sen, että yhdisteen hajoamisherkyys ei muuttunut ESI-ionilähteen asetuksia muuttamalla. Näiden seikkojen vuoksi DAD-detektorin käyttäminen oli lähes välttämätöntä yhdisteen havaitsemiseksi MS:llä, erityisesti negatiivisella polariteetilla. Kirjallisuuden perusteella APPI on ESI:ä tehokkaampi menetelmä antioksidanttien ionisointiin.⁷⁶

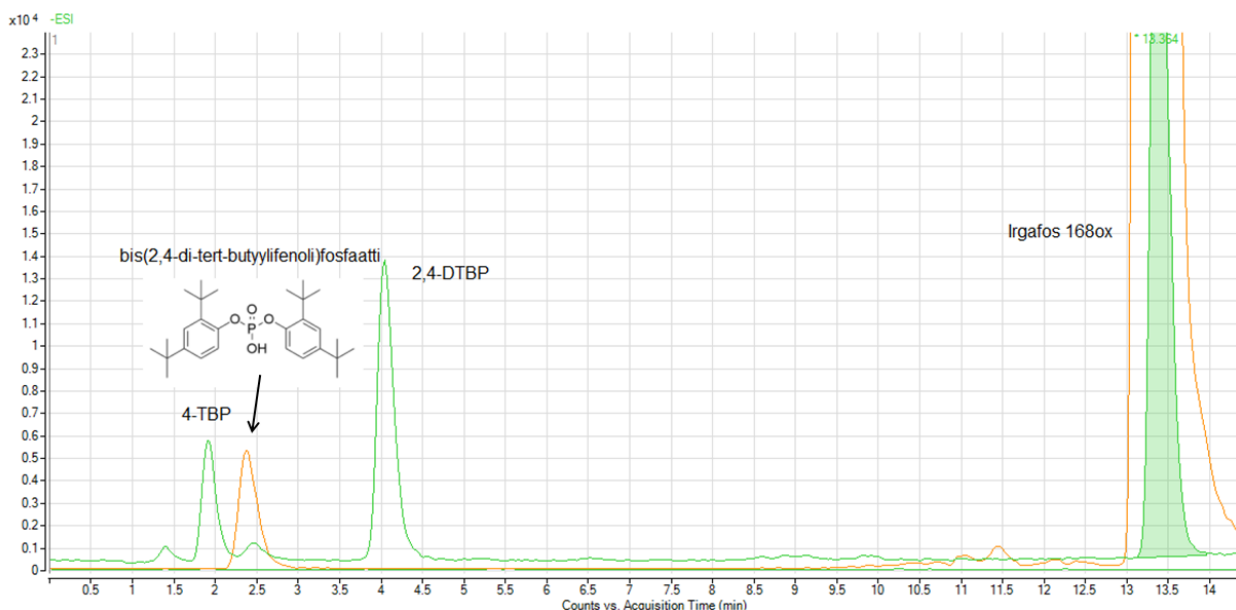
Irgafos 168ox:n hajoamistuote

Edellisen tarkastelun perusteella Irgafos 168ox hajosi siis ionisoinnin yhteydessä ja hajoamistuotteena muodostuu bis(2,4-di-*tert*-butyylibenoli)fosfaattia (lyhenne bis(2,4-DTBP)fosfaatti) (m/z 473,3), jossa Irgafos 168ox:sta on irronnut yksi di-*tert*-butyylibentseeniryhmä (kuva 43). Hydrolyysierkkänä yhdisteenä se pilkkoutui helposti myös muissakin olosuhteissa.



Kuva 43. Irgafos 168ox:n hajoamistuote bis(2,4-DTBP)fosfaatti.

Hajoamistuotetta havaittiin vanhemmissa väkevissä Irgafos 168 -standardeissa, osassa ruiskusuodattimia, asetonissa ja erityisesti PE-muovipussiuutoissa, joka sisälsi suuret määrät yhdistettä Irgafos 168. Yhdisteen tunnistaminen oli mahdollista, koska ionisoinnissa muodostuvaa samaa hajoamistuotetta seurattiin negatiivisen polariteetin MRM-menetelmässä. Muita fenolisia yhdisteitä poolisempana yhdisteenä se eluoitui kolonnista ajon alussa, lähes samalla ajanhetkellä 4-TBP:n kanssa (kuva 44). Koska käytössä ei ollut standardiyhdistettä, yhdisteen identifiointi ei ollut täysin varmaa. Kuitenkin saatavilla ollut difenyylifosfaatti (rakenteesta puuttuvat *tert*-butyyliiryhmät) eluoituu odotetusti hieman tutkittavaa yhdistettä aikaisemmin. Tämän perusteella voitiin suurella todennäköisyydellä todeta kyseessä olevan oikea yhdiste.



Kuva 44. ESI-, eräs uutettu PE-muovipussinäyte (oranssi) ja 100 ng/mL -standardi (vihreä). Pieniä fenolisia yhdisteitä ei esiintynyt muovipussinäytteessä merkittävästi, mutta yhdisteitä bis(2,4-DTBP)fosfiitti ja Irgafos 168ox sen sijaan esiintyi.

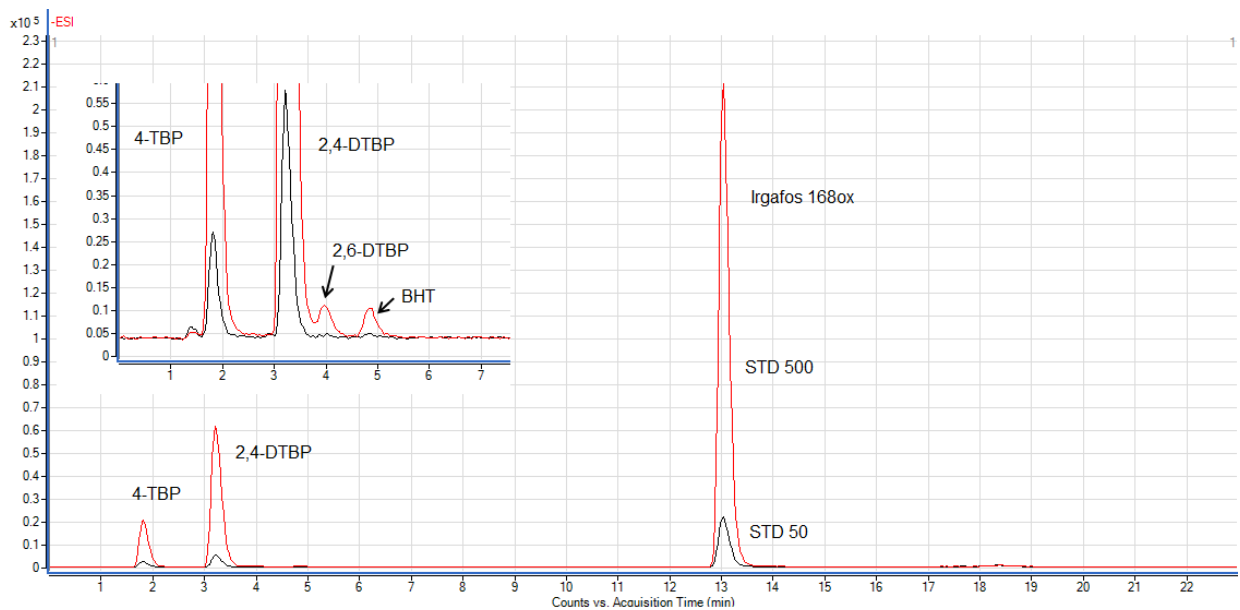
12.1.3 Ajo-ohjelma

Kun sopivat ionisointiasetukset oli löydetty, jokainen laimennettu standardi ajettiin yksitellen HPLC:n kautta MS:lle. Ajo-ohjelma oli isokraattinen tai yksinkertainen gradienttiajo, jolla arvioitiin yhdisteiden eluotumisajankohtia. Tällä tavoin saatiin selvitettyä sopiva ajo-ohjelma negatiivisen ja positiivisen polariteetin yhdisteille.

Metanolia ja asetonitriiliä kokeiltiin ajoliuoksina veden rinnalla. Kumpaakin on käytetty kirjallisuuden perusteella polymeerien lisäainetutkimuksissa. Asetonitriili olisi ollut parempi valinta UV-detektointia ajatellen matalammasta cut-off-aallonpituudestaan johtuen. Näyttematriisissa oletettiin kuitenkin esiintyvän runsaasti muitakin yhdisteitä, joten DAD-detektorin käyttö olisi ollut joka tapauksessa epävarmaa. Käytettäväksi ajoliuokseksi valittiin metanoli, koska pienet fenoliset yhdisteet ionisoituivat paremmin metanolissa kuin asetonitriilissä.

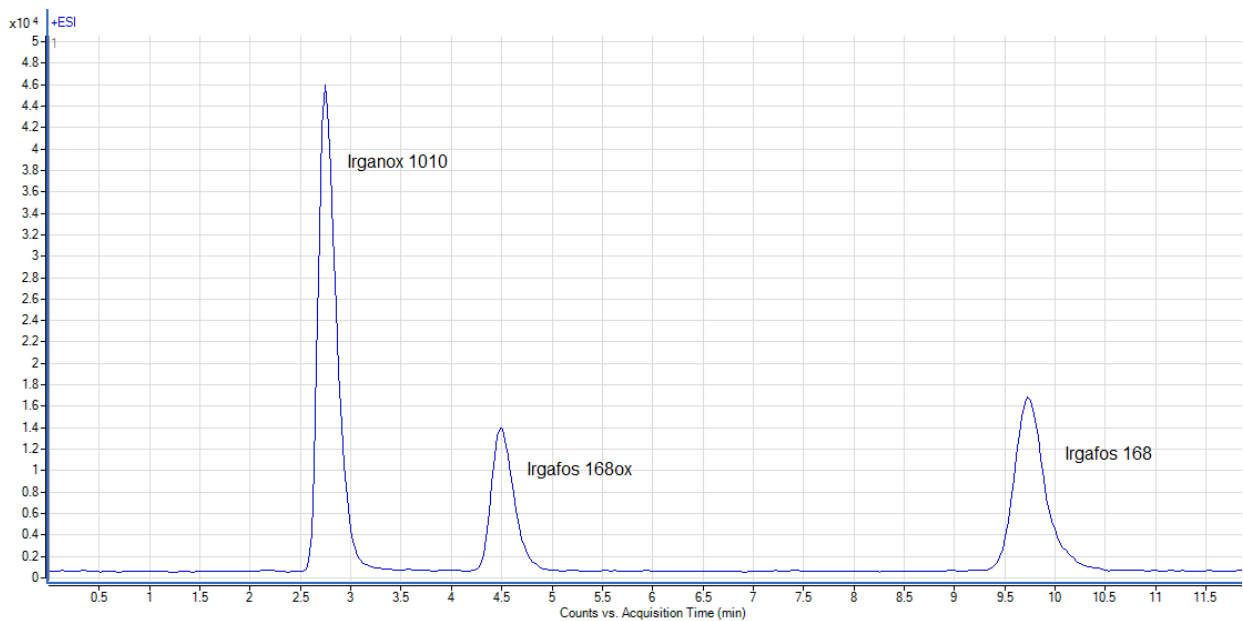
Negatiivisen polariteetin ajo-ohjelma oli aluksi isokraattinen 70 % metanolipitoisuudella. Tällöin pienet fenoliset yhdisteet saatiin erotettua ja erityisesti lähekkäin eluotuvat 2,4- ja 2,6-DTBP. Näiden yhdisteiden kromatografinen erottuminen oli tavoitteena, koska ensin mainittu oli yleinen fosfiittiantioksidanttien hajoamistuote ja jälkimmäinen fenolisten antioksidanttien. Tällöin kyseisten yhdisteiden esiintyminen antaisi viitteitä vastaavien antioksidanttien esiintymisestä.

Ajon edetessä metanolipitoisuus nostettiin 100 %:in, jotta isommat yhdisteet eluoituisivat mahdollisimman nopeasti. Kuvassa 45 negatiivisen polariteetin standardiyhdisteiden kromatogrammi.



Kuva 45. ESI-, 50 ja 500 ng/mL -standardit. 2,6-DTBP ja BHT ionisoituivat heikosti, eivätkä erottuneet hyvin laimeamman standardin kromatogrammissa.

Positiivisen polariteetin menetelmässä metanolipitoisuus oli koko ajan ajan 100 %, koska yhdisteet erottuivat hyvin ja heikosti metanoliin liukeneva Irgafos 168:n eluoituminen helpottui. Pienemmällä metanolipitoisuudella yhdisteen eluoituminen oli erittäin hidasta ja piikki leveni kromatogrammissa. Kuvassa 46 on esitetty positiivisen polariteetin standardiyhdisteiden kromatogrammi. Positiivisen polariteetin standardissa esiintyvä Irgafos 168ox oli seurausta Irgafos 168:n luontaisesta hapettumisesta, eikä yhdistettä oltu lisätty standardiin.



Kuva 46. ESI+, 50 ng/mL -standardi. Osa Irgafos 168:sta oli hapettunut Irgafos 168ox:ksi.

Kummankin polariteetin liuotinvirraksi valittiin 0,2 mL/min, joka toimi parhaiten eroteltaessa alussa eluoituvia pieniä fenolisia yhdisteitä. Positiivisella polariteetilla virtausnopeus olisi voinut olla suurempi ajo-ohjelman lyhentämiseksi, mutta virtausnopeudet päätettiin pitää toisiaan vastaavina, jotta kummankin polariteetin menetelmiä voitaisiin ajaa helpommin peräkkäin. Parhaaksi kolonniuunin lämpötilaksi havaittiin 30 °C. Alle huoneenlämmön lämpötiloja ei kokeiltu, vaikka laitteessa oli jäähdytysmahdollisuus.

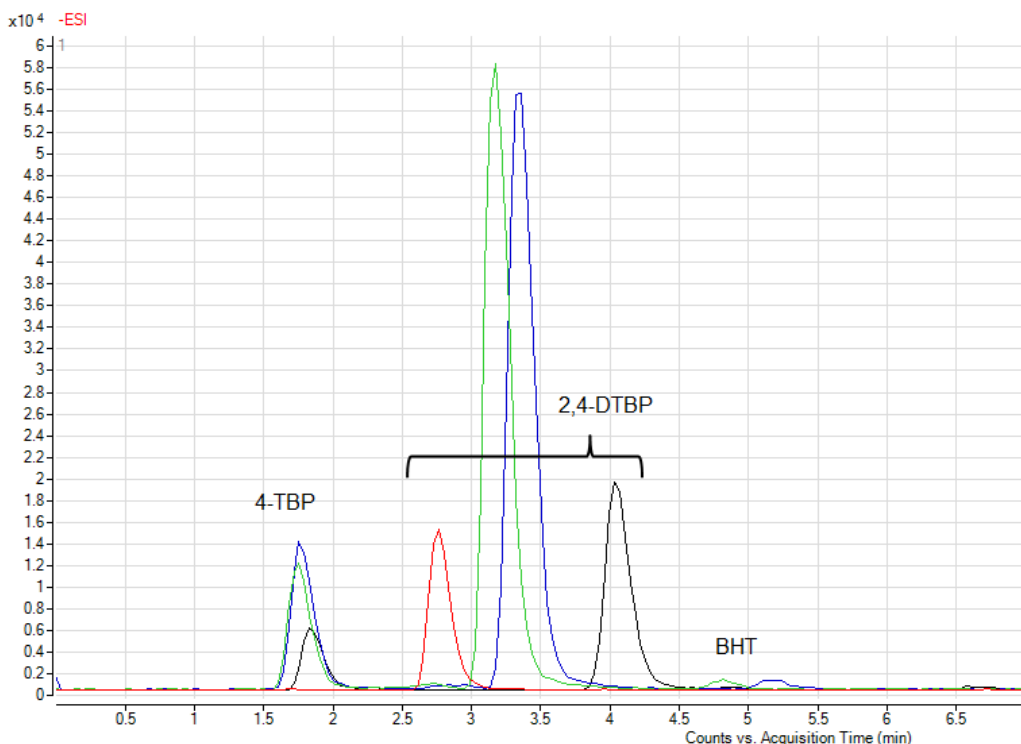
DAD-detektorissa kokeiltiin aallonpituuksia 210 nm ja 280 nm kirjallisuuden perusteella. Aallonpituus 210 nm antoi parhaat tulokset, joten sitä käytettiin varsinaisissa mittauksissa.

Ajoliuosten puskurit

Ajo-ohjelman kehityksen lopuksi tutkittiin erilaisten ajoliuospuskurien vaikutusta yhdisteiden ionisoitumiseen. Usein emäksinen ajoliuos saattaa parantaa negatiivisella polariteetilla tunnistettavien yhdisteiden ionisoitumista ja hapan ajoliuos vastaavasti positiivisen polariteetin yhdisteiden ionisoitumista.

Ajoliuoksina käytettiin vettä ja 95 %:sta metanolia, joihin lisättiin sopiva määrä kantaliuoksia. Näin valmistettiin 10 mM ammoniumasetaatti- (NH₄Ac), pH 8 ammoniumhydroksidi- (NH₄OH) ja pH 4 etikkahappojoliuokset (AcOH). Negatiivisella polariteetilla NH₄Ac:tä käytettäessä yhdisteiden ionisoituminen oli heikompaa kuin puhtaiden ajoliuosten, AcOH:ta käytettäessä

selkeästi heikommalla ja NH_4OH :ta käytettäessä ionisoituminen oli yhtä hyvää tai vain hieman parempaa kuin ilman lisättyjä yhdisteitä (kuva 47). Tämän vuoksi päätettiin käyttää puhtaita ajoliuoksia negatiivisella polariteetilla. Positiivisen polariteetin yhdisteiden käyttäytymistä ei voitu arvioida, koska metanolipitoisuudeksi oli valittu 100 %. Lisäksi positiivisen polariteetin yhdisteiden arvioitiin ionisoituvan riittävän hyvin ilman ionisoitumista tehostavia ajoliuoksiakin. Edellä lueteltujen puskureiden kantaliuokset suodatettiin selluloosaesterisuodattimilla (Whatman ME24 0,2 μm) ennen niiden lisäämistä varsinaisen ajoliuoksen sekaan.

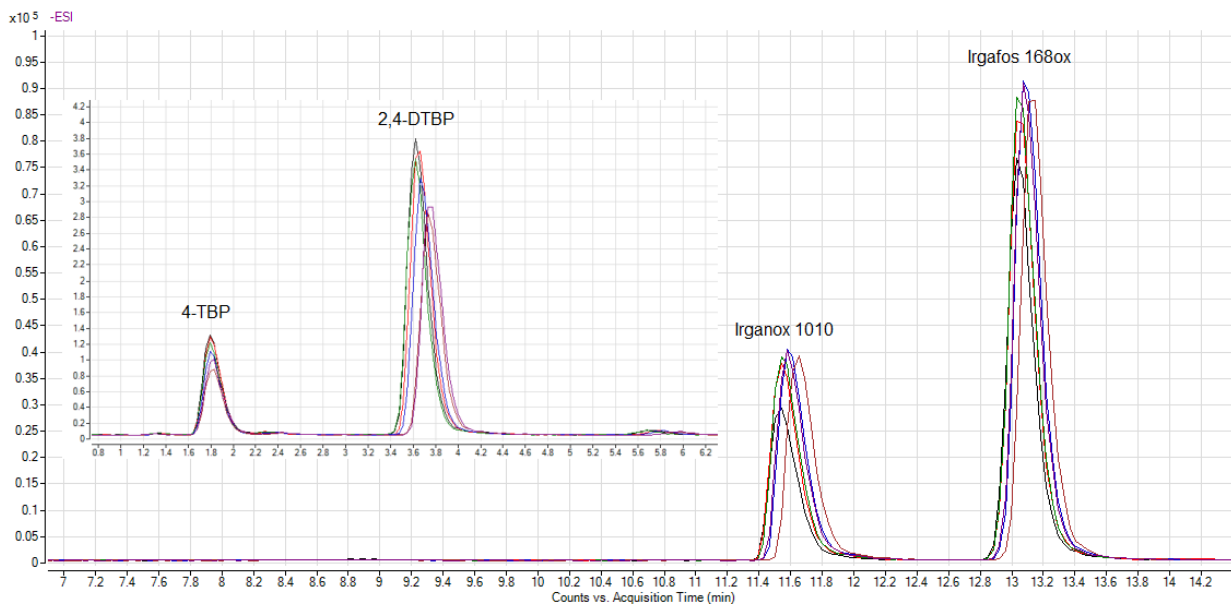


Kuva 47. ESI-, NH_4OH - (vihreä), NH_4AC - (musta), AcOH - (punainen) ja puskuriton ajoliuos (sininen). Alussa eluotuvien pienten fenolisten yhdisteiden ionisoitumisherkkyys oli parhainta NH_4OH - ja puskurittomalla ajoliuoksella.

Ionilähdeasetukset

Ajoliuoksen valinnan jälkeen etsittiin sopivat ionilähdeasetukset kummallekin polariteetille, koska käytetyllä ajoliuoksella on merkittävä vaikutus ionilähdeasetuksiin. Huomattiin, että esimerkiksi matalilla capillary voltage -arvoilla alussa eluotuvien pienten fenolisten yhdisteiden intensiteetti kasvoi ja suurempien antioksidanttien heikkeni (kuva 48). Lisäksi testattiin törmäyskaasun lämpötilan, virtausnopeuden, nebulizerin paineen sekä capillary- ja nozzle-

jännitteiden vaikutusta ionisoitumiseen. Erot eivät kuitenkaan olleet suuria ja lopullisiksi parametreiksi valittiin parhaat kompromissit.



Kuva 48. ESI-, yhdisteiden Irganox 1010 ja Irgafos 168ox intensiteetit eri capillary voltage -arvoilla (2000, 2500, 3000, 3500, 4000 ja 4500). Erot eivät olleet merkittäviä.

12.1.4 Toteamis- ja määrittäysrajat (LOD ja LOQ)

Toteamis- ja määrittäysrajat (LOD ja LOQ) selvitettiin käyttämällä puhtaasti laskennallisia menetelmiä käytännöllisempää menetelmää, jossa valmistettiin laimeimmasta havaittavasta standardista vielä noin puolet laimeampi standardi, josta tehtiin kuusi rinnakkaista mittausta. Näiden mittausten tuloksista laskettiin keskiarvopitoisuus standardisuoran avulla sekä keskihajonta. LOD ja LOQ laskettiin kaavan 1 avulla ja jossa ka. on pitoisuuksien keskiarvo ja s pitoisuuksien keskihajonta. Irgafos 168:sta ja sen hapettuneesta muodosta ei laskettu LOD- ja LOQ-arvoja, koska kolonnin kontaminaatio-ongelmien, yhdisteen kahden esiintymismuodon ja hajoamistuotteiden vuoksi tulokset eivät olisi olleet riittävän luotettavia. Yhdiste kuitenkin havaittiin tunnistettavasti myös standardista 10 ng/mL. Taulukossa 11 on esitetty saadut tulokset.

$$\text{LOD} = \text{ka.} + 3s \text{ ja } \text{LOQ} = \text{ka.} + 10s \quad (1)$$

Taulukko 11. Standardiyhdisteiden LOD- ja LOQ-arvot

Yhdiste (ionisointi)	Alin havaittu standardi (ng/mL)	Standardisuoran korrelaatiokerroin	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
4-TBP (ESI-)	20	0,9997	12,2	15,0
2,4-DTBP (ESI-)	20	0,9996	14,2	15,2
2,6-DTBP (ESI-)	50	0,9944	79,1	110,2
BHT (ESI-)	20	0,9974	43,9	72,8
Irganox 1010 (ESI+)	20	0,9952	7,3	9,0

12.1.5 Uttomenetelmä

Polymeerin sisältämien antioksidanttien uuttamiseen on olemassa useita erilaisia menetelmiä. Näistä Soxhlet-uutto on ollut perinteisesti käytetyin menetelmä, mutta sen rinnalla on myös uudempia paineistettuja uuttomenetelmiä. Työn alkupään kokeiluissa käytettiin Soxhlet-uuttoa, mutta myöhemmin rinnalle otettiin ultraääniuutto. Liuottimina käytettiin DCM:ää ja IPA:a. Kirjallisuudessa näyte:liuotin-suhde on yleensä 1:10-1:30.²¹

Uttomenetelmien kehittäminen oli HPLC-menetelmää suoraviivaisempaa. Soxhlet-uutossa näyte:liuotin-suhteeksi valittiin 1:30 lähinnä kolvien ja uuttosukkien tilavuuksien vuoksi. Kirjallisuuden perusteella uuttoaika on yleensä 12-18 tuntia, mutta tässä työssä kokeiltiin 6 ja 12 tunnin uuttoaikoja.

Ultraääniuutossa näyte:liuotin-suhde vaihteli välillä 1:10-1:30 ja lopulliseen menetelmään valittiin 1:30 Soxhlet-uuton tapaan. Uuttoaika kesti 30 minuuttia, koska tämän jälkeen ultraäänilaitteen vesi alkoi lämmetä lähelle DCM:n kiehumispistettä. Työssä kokeiltiin 1-3 uuttokertaa. Lisäksi ultraääniuutossa haasteita aiheutti hyvin huokoinen PE, joka kellui DCM:n pinnalla.

IPA:ssa Soxhlet-uutettuun PE:hen ilmestyi valkoista harsomaista ainetta uuttokolvin jäähtyttyä. Aine oli todennäköisesti polymeeriä ja runsaan määränsä vuoksi näytteet suodatettiin ennen haihdutusta. Suodatukseen käytettiin suodatinpaperia (Whatman 42) ja suodatus tapahtui painovoiman avulla.

12.2 Uuttonäytesarjat

Näytesarjoista lasketut yhdistepitoisuudet ilmoitettiin laatuna ng/g jauhettua näytettä ja kalvon pinta-alaa kohti (ng/m² tai µg/m²). Käytännössä tämä merkitsi sitä, että tiheydeltään 0,93 g/cm³ olevan 20 µm paksun LDPE-kalvon massa olisi 18,2 g/m². Amorfisen PET-kalvon vastaavien arvojen ollessa 1,38 g/cm³ ja 20 µm, massa olisi 27,5 g/m².

12.2.1 Ensimmäinen näytesarja

Ensimmäisen näytesarjan Soxhlet- ja erlenmayerultraääniuuton tulokset olivat samankaltaiset kuin aiemmin tehtyjen testiuuttojen tulokset. Yhdistettä Irgafos 168ox havaittiin runsaasti, pieniä fenolisia yhdisteitä hieman ja yhdisteitä Irgafos 168 ja Irganox 1010 ei lainkaan. Nollanäytteiden kromatogrammien piikkien intensiteetit vastasivat kuitenkin varsinaisten näytteiden intensiteettiä, mikä viittasi kontaminoitumiseen jossain työvaiheessa. Erityisesti Irgafos 168ox -piikki oli erittäin suuri niin nollanäytteissä kuin näytteissäkin. Kontaminaatiolähde oli valmistajan käyttämä muovinen asetonisäilytyspullo, josta irtosi yhdisteitä asetoniin ja josta ne kulkeutuivat näytteisiin kolvien asetonihuuhtelun ja uuton yhteydessä. Tämän seurauksena hankittiin lasipullossa säilytettävää asetonia, jolla uuttosukat ja pumpuli pestiin. Lisäksi kolvin huuhtelusta asetonilla luovuttiin. Lähes kaikki aikaisemmin tehdyt näytteet piti uusaa.

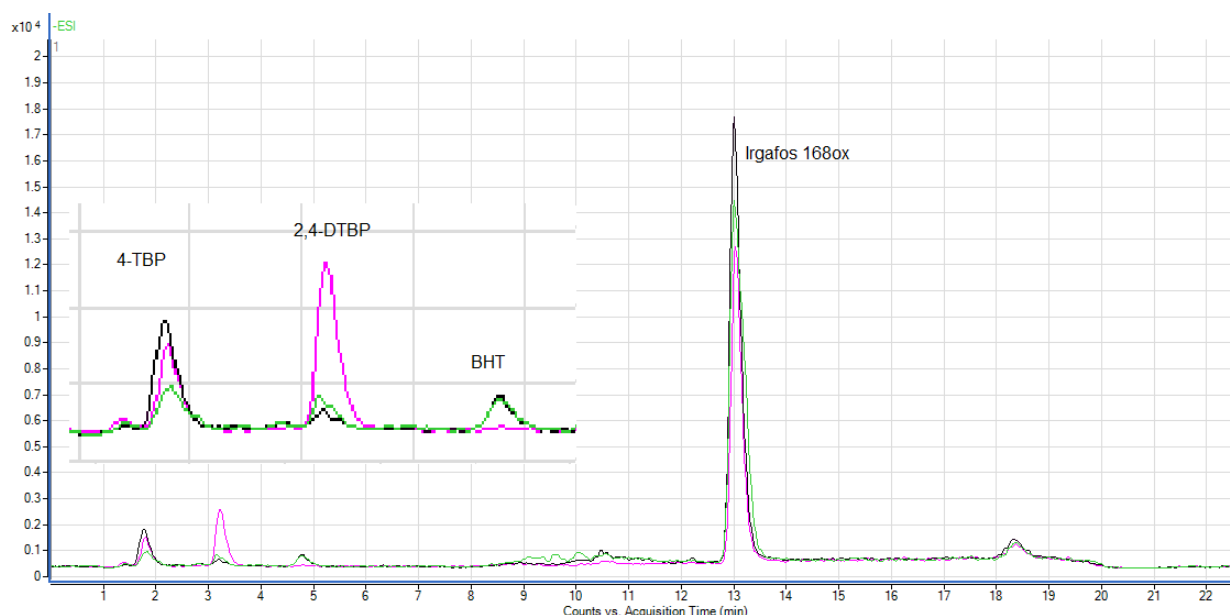
Koeputkissa uutettuihin näytteisiin ei tehty asetonihuuhtelua, jolloin ne eivät kärsineet asetonikontaminaatiosta. Kuitenkin myös niissä nollanäytteen Irgafos 168ox -piikki oli yhtä suuri kuin varsinaisten näytepiikkien, joskin huomattavasti pienempänä kuin edellisissä asetonikontaminoituissa näytteissä, jolloin näytteiden oletettiin kärsivän edelleen kontaminaatiosta. Eri kontaminaatiolähteiden vuoksi ensimmäisen näytesarjan tuloksien tulkitseminen on vaikeaa. Havaittiin kuitenkin, ettei yhdistettä Irganox 1010 ja hapettumatonta yhdistettä Irgafos 168 esiinny näytteissä.

12.2.2 Toinen näytesarja

Toisessa näytesarjassa luovuttiin asetonihuuhtelusta ja uutto-ohjelmaa hienosäädettiin hieman. Irgafos 168ox -piikin koko oli yli 20 kertaa pienempi kuin edellisen mittaussarjan Soxhlet-uutetuissa näytteissä. Kuitenkin nollanäytteistä havaittiin edelleen tiettyjä yhdisteitä. Alussa eluoituvia pieniä fenolisia yhdisteitä ei havaittu pelkkää 70 % metanolia tutkittaessa, mutta nollanäytteistä ja näytteistä havaittiin. Tämä viittasi siihen, että hyvin pieniä määriä tutkittavia yhdisteitä irtoaisi edelleen jostain työvaiheesta. Selvityksien perusteella ainakin ruiskusuodatin ja näytevialliin kiinnitettävä septumi aiheuttaisivat kontaminaatiota. Sen sijaan Irgafos 168ox-piikki

esiintyi myös 70 % metanolia tutkittaessa, joka johtui ilmeisimmin kolonnin kontaminaatiosta. Lisäksi käytettyjen uuttoliuottimien arveltiin sisältävän kontaminaatiolähteen, koska IPA-uutettujen näytteiden ja nollanäytteen yhdisteikkien koot olivat toistuvasti DCM-uutettuja suuremmat.

Näytteiden ja nollanäytteiden kromatogrammeissa yhdisteikkien koot olivat pääsääntöisesti yhtä suuret ja piikkien pinta-alat pieniä, joten epäpuhtauspitoisuudet eivät olleet suuria (kuva 49). Joissain tapauksissa piikin koko oli hieman nollanäytettä suurempi. Tämä viittasi siihen, että kyseiset näytteet sisältäisivät pieniä määriä joitain yhdisteitä. Tosin rinnakkaiset näytteet eivät olleet tämän suhteen vertailukelpoisia, joten ruiskusuodattimista tai ruiskuista irtoava kontaminaatiomäärän vaihtelu saattoivat olla syy pieniin eroihin. Lisäksi laitteiston herkkyyden vaihtelut erittäin pienillä pitoisuuksilla saattoivat osaltaan selittää asiaa. Tätä kuitenkin tutkittiin ajamalla osa näytteistä ja nollanäytteet useita kertoja peräkkäin. Näissä mittauksissa herkkyydessä ei havaittu suurta vaihtelua. Rinnakkaiset näytteet eivät siis osoittaneet keskenään sellaista johdonmukaisuutta, jolla yhdisteiden läsnäolo voitaisiin todeta varmaksi.



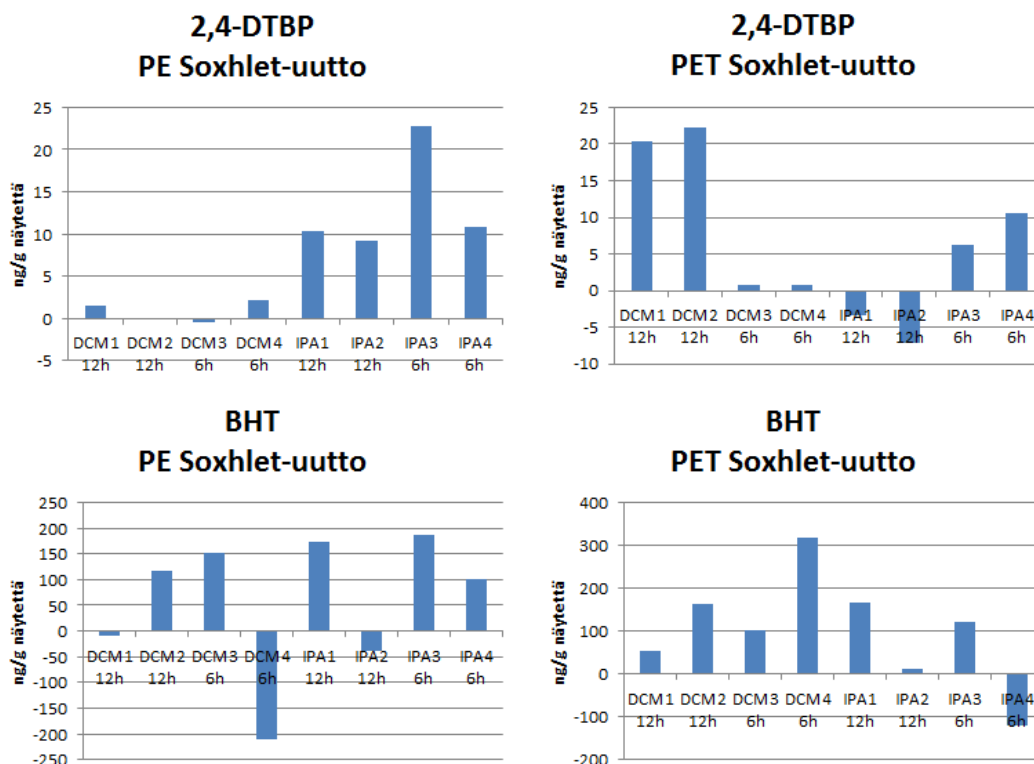
Kuva 49. ESI-, eräs DCM Soxhlet-uuttotulos (vihreä), nollanäyte (musta) ja 20 ng/mL -standardi (violetti). Näytteen ja nollanäytteen piikit olivat lähes samankokoiset.

Polymeerissä mahdollisesti esiintyvät pitoisuudet laskettiin määrittämällä nollanäytteen pitoisuus ja vähentämällä se näytteiden laskennallisista pitoisuuksista. Menetelmä ei ollut täysin luotettava pitoisuuksien suhteen, mutta se osoitti näytteissä esiintyvän vaihtelun. Tällöin osassa näytteissä

yhdisteiden laskennallinen pitoisuus olisi negatiivinen, eli näytepiikin pinta-ala on ollut pienempi kuin nollanäytteen piikin. Mittauksissa esiintyneen vaihteluvälin selvittämiseksi sarjassa olisi pitänyt olla useita nollanäytteitä, joita olisi ajettu useita kertoja peräkkäin. Koska nollanäytteitä oli vain yksi yhtä liuotinta ja uuttomenetelmää kohti, sen käyttäytymistä testattiin viidellä peräkkäisellä testiajolla.

2,4-DTBP:tä piikit olivat osassa näytteistä hieman nollanäytteitä suuremmat. IPA:ssa Soxhlet-uutetussa PE:ssä pitoisuuksiksi saatiin 0-23 ng/g näytettä (0-420 ng/m²). IPA:ssa ja DCM:ssä uutetussa PET:ssä pitoisuuksiksi saatiin -7-22 ng/g näytettä (-190-610 ng/m²). 2,4-DTBP on fosfiittiantioxidantin yleinen hajoamistuote, jolloin näytteessä voisi esiintyä pieniä määriä jotain fosfiittiantioxidanttia.

BHT:n piikit olivat 2,4-DTBP:n tapaan hieman suuremmat näytteissä verrattuna nollanäytteisiin. IPA:ssa ja DCM:ssä uutetussa PE:ssä pitoisuuksiksi saatiin -210-151 ng/g näytettä (-3,8-2,5 µg/m²) ja PET:ssä -121-317 ng/g näytettä (-3,3-8,7 µg/m²). Huomattavaa on BHT:n heikko ionisoituminen, jonka seurauksena piikit ovat kooltaan pieniä ja pienetkin muutokset pinta-alassa vaikuttivat laskettuun pitoisuuteen. BHT on nykyään harvemmin käytetty antioksidantti, mutta se on myös eräs fenolisten antioksidanttien hajoamistuote. Kuvassa 50 on 2,4-DTBP:n ja BHT:n lasketut saannot.



Kuva 50. 2,4-DTBP:n ja BHT:n pitoisuudet PE- ja PET-polymeereissä. Negatiiviset tulokset osoittivat näytteiden välisen vaihtelun.

4-TBP:n ja Irgafos 168ox:n piikit olivat yhtä suuria kuin nollanäytteessä. Tämän perusteella voitiin todeta, että polymeerissä ei todennäköisesti esiinny kyseisiä yhdisteitä. Yhdisteitä Irganox 1010, Irgafos 168 ja 2,6-DTBP ei havaittu näytteistä, eikä nollanäytteistä. Jos valmistaja käyttäisi yhdistettä Irgafos 168 polymeerin stabiloimiseen, sitä todennäköisesti esiintyisi polymeerissä hapettumattomassa muodossa yhdisteen hapettumisherkkyydestä huolimatta. Koska yhdistettä ei kuitenkaan havaittu, voitiin olettaa sen hapettuneen muodon esiintymisen johtuvan kontaminaatiosta. Myöskään yleistä hajoamistuotetta, bis(2,4-DTBP)fosfaattia, ei todettu olevan näytteissä.

Ultraääniuuttotuloksia ei voitu täysin vertailla nollanäytteiden kanssa, koska nollanäytteet uutettiin vain kerran ja varsinaiset näytteet kolmesti. Tällöin liuottimien aiheuttamaa kontaminaatiota oli vaikea vertailla. Ultraääniuuttotulokset olivat kuitenkin vastaavanlaiset kuin Soxhlet-uutettujen näytteiden, eikä yhdisteitä esiintynyt merkittäviä määriä. Poikkeuksena oli kuitenkin DCM-uutettu PET-näyte, jossa 2,4-DTBP:n piikit olivat muita uuttoa suuremmat ja

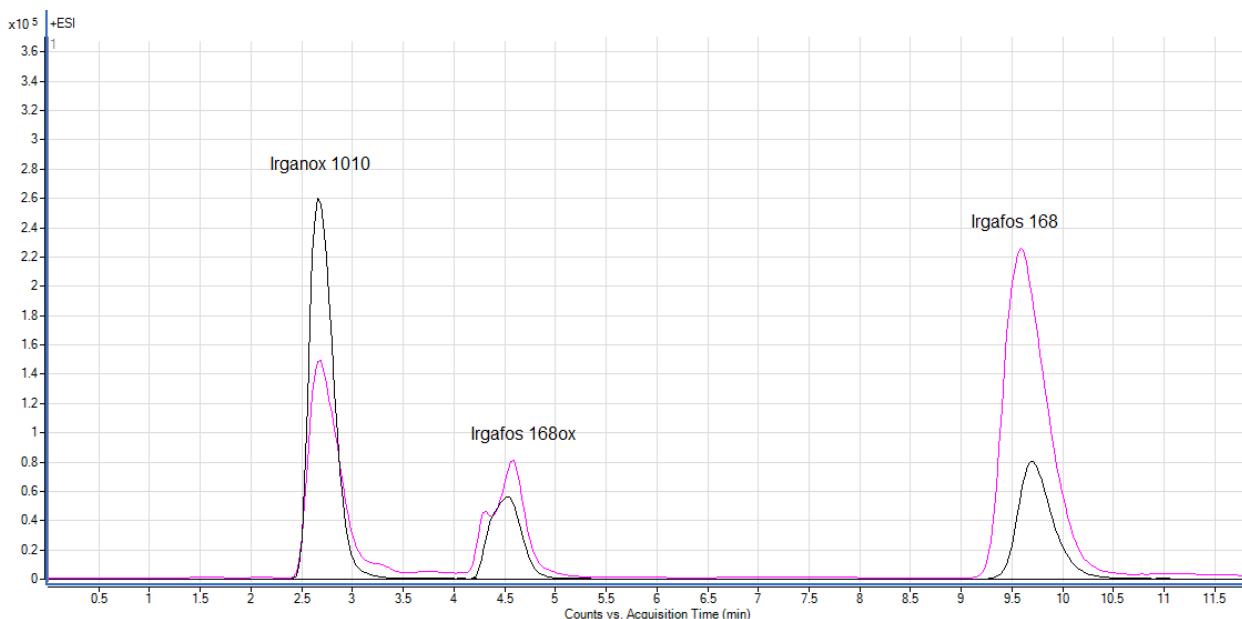
pitoisuudeksi saataisiin tällöin noin 100 ng/g näytettä (2,8 $\mu\text{g}/\text{m}^2$). Myös koeputkiuuton perusteella PET voisi sisältää pieniä määriä 2,4-DTBP:tä.

Soxhlet-uutettu PE-muovipussi antoi erittäin korkeat saannot, jonka vuoksi päätettiin testata uuttomenetelmien tehokkuutta kolmannessa näytesarjassa sen avulla.

12.2.3 Kolmas näytesarja

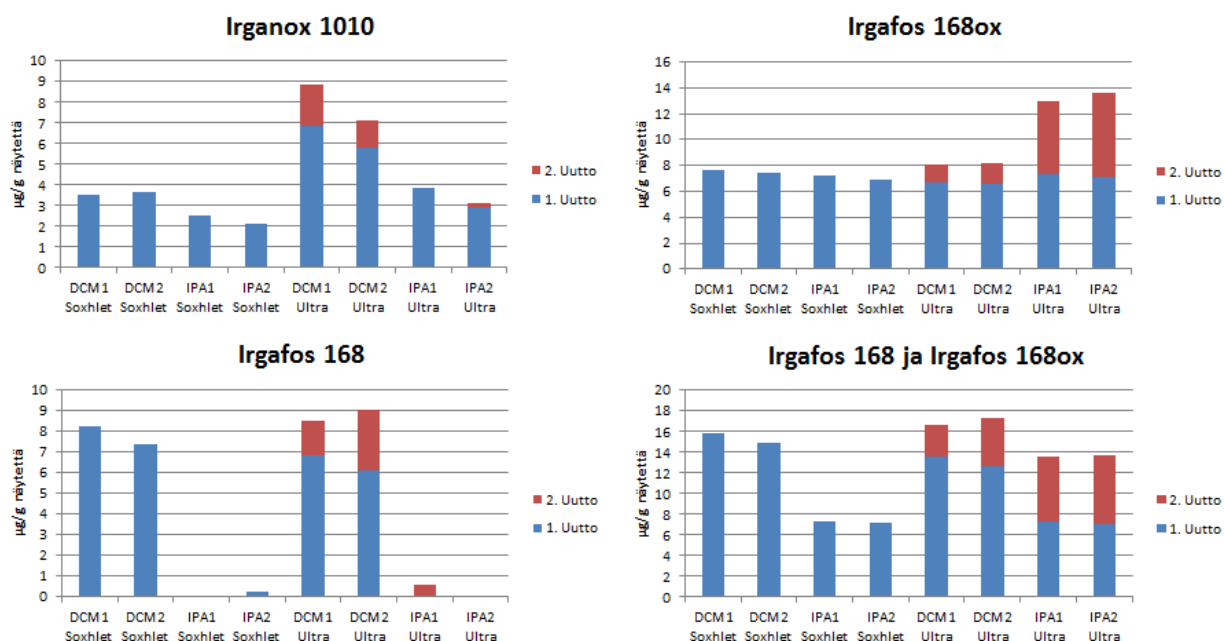
Kolmannessa näytesarjassa tutkittiin PE-muovipussin avulla uuttomenetelmien tehokkuutta, koska varsinaiset näytepolymeerit eivät sisältäneet tutkittavia yhdisteitä tai niiden pitoisuudet olivat liian matalia menetelmien vertailua ajatellen.

Näytteistä havaittiin toisen näytesarjan PE-muovipussiuuton tapaan suuret Irganox 1010, Irgafos 168 ja Irgafos 168ox -piikit (kuva 51). Uuttomenetelmiä vertailtaessa nähtiin se, että ultraääniuutto antoi suuremmat saannot kuin Soxhlet-uutto yhdistettä Irganox 1010 uutettaessa ja hieman paremmat tulokset yhdistettä Irgafos 168 uutettaessa. Irganox 1010:n heikommat Soxhlet-uuttosaannot saattoivat johtua yhdisteen hajoamisesta kiehuvan liuottimen vaikutuksesta. Tätä tutkittiin ajamalla osa näytteistä negatiivisella polariteetilla, jolloin saatiin käsitystä hajoamistuotteiden määrästä. Yleisiä Irganox 1010 -hajoamistuotteita (2,6-DTBP ja BHT) ei kuitenkaan havaittu merkittävästi.



Kuva 51. ESI+, eräs PE-muovipussin DCM Soxhlet-uuttonäyte (punainen) ja 1000 ng/mL -standardi (musta). PE-muovipussi sisälsi runsaasti tutkittavia yhdisteitä.

Uuttokertoja ja -kestoja arvioidessa ensimmäinen kuuden tunnin Soxhlet-uutto näyttäisi riittävän, eikä jälkimmäisellä uuttokerralla uuttunut enää merkittäviä määriä tutkittuja yhdisteitä. Sen sijaan ultraääniuuton toisella uuttokerralla yhdisteitä uuttui edelleen (kuva 52). Liuottimista DCM toimi hieman IPA:a paremmin uutettaessa yhdistettä Irganox 1010 ja selkeästi paremmin uutettaessa yhdistettä Irgafos 168. IPA ei kyennyt uuttamaan yhdistettä Irgafos 168 lähes lainkaan ja laskettaessa yhdisteiden Irgafos 168 ja Irgafos 168ox saannot yhteen, uuttotulokset olivat jonkin verran DCM:ää heikommät. Koska Irgafos 168 hapettui luonnostaan myös standardiliuoksessa ollessaan, sen todellinen pitoisuus laskettiin standardeissa Irgafos 168ox-standardien avulla. Tämän perusteella ultraääniuutto DCM:ssä näyttäisi olevan tehokkain menetelmä. Uuttojen rinnakkaiset näytteet vaikuttivat olevan hyvin vertailukelpoisia keskenään.



Kuva 52. Yhdisteiden Irganox 1010, Irgafos 168 ja Irgafos 168ox pitoisuudet PE-muovipussissa Soxhlet- ja ultraääniuutoilla. Viimeisessä kuvassa laskettiin yhteen Irgafos 168:n hapettuneen ja hapettumattoman muodon saannot.

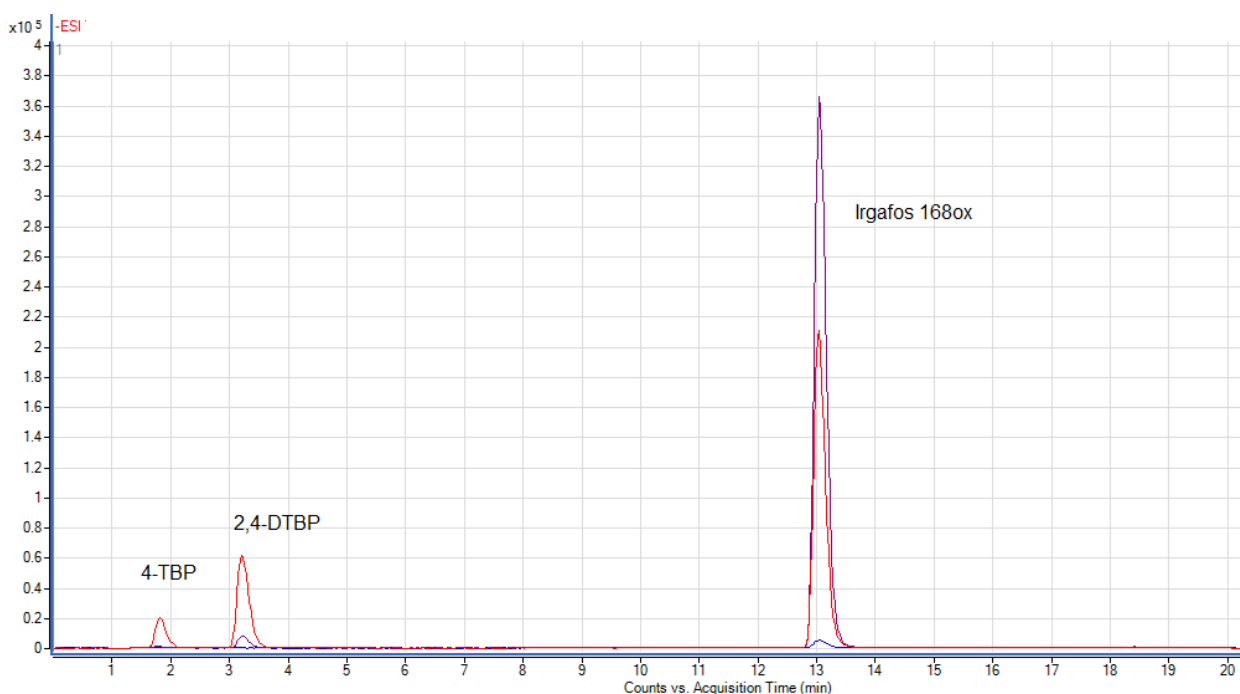
12.3 Kontaminaatio-ongelmat

Muovien tutkimisen haasteeksi havaittiin näytteiden helppo kontaminoituminen eri vaiheissa näytekäsittelyjä ja analysointia. Koska työssä jouduttiin väistämättä käyttämään tiettyjä muoviesineitä, kontaminaation välttäminen oli vaikeaa tai mahdotonta. Menetelmän kehityksen yhteydessä ja projektin loppupuolella tutkittiin monia kontaminaatiolähteitä. Lähes kaikista ruiskusuodattimista irtosi joitain tutkittavista yhdisteistä, kuten myös näyteviallien PTFE-

septumeista. Sen sijaan automaattipipettien muovikärjet olivat inerttejä. Lisäksi käytetyt uuttoliuottimet aiheuttivat kontaminaatiota.

12.3.1 Asetoni

Ensimmäisen näytesarjan näytteitä ja nollanäytteitä vertailtaessa havaittiin erittäin suuri Irgafos 168ox -piikki. Tämä viittasi näytteiden kontaminoitumiseen jossain työvaiheessa ja asian selvittämiseksi tehtiin laaja nollanäytesarja, jossa vertailtiin eri työvaiheita. Lopulta syy paikallistettiin käytettyyn asetoniin. Havaittiin, että uuttokolvin haihduttamista seurannut asetonihuuhtelu aiheutti suuren vasteen MS:llä (kuva 53). Syynä olivat valmistajan käyttämät HDPE-säilytyspullot, joissa asetoni toimitettiin ja säilytettiin.



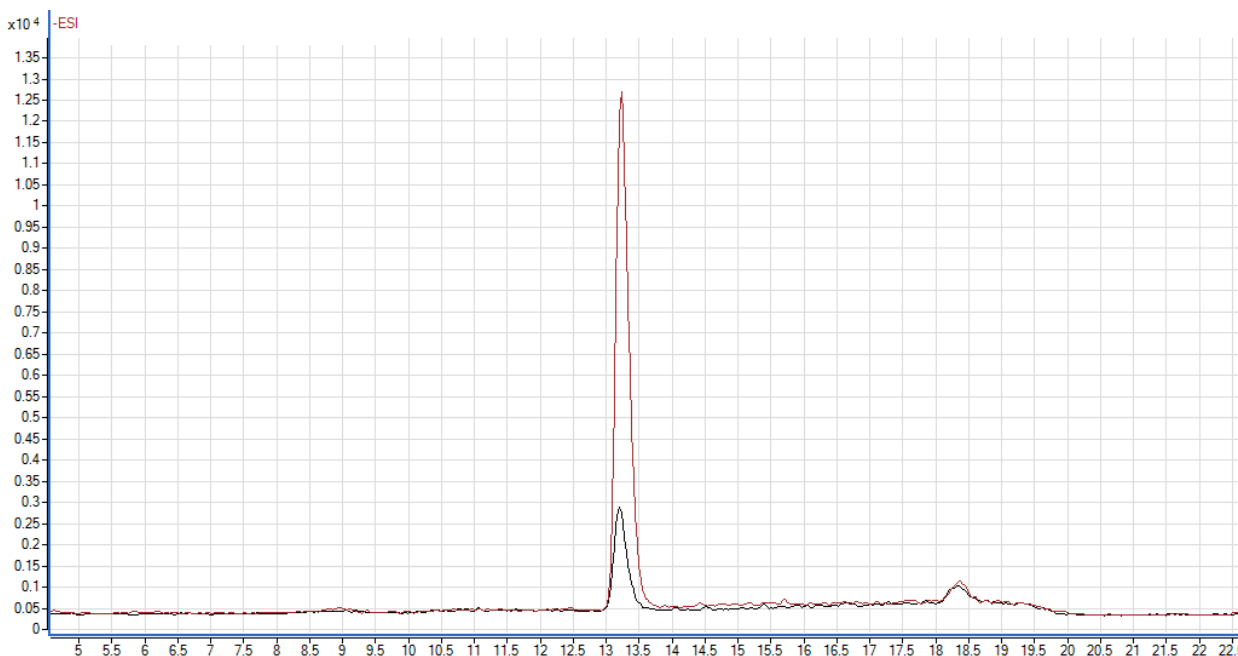
Kuva 53. ESI-, asetonihuuhdeltu kolvi (violetti), huuhtelematon kolvi (sininen) ja 500 ng/mL -standardi (punainen). Asetonihuuhtelu aiheutti suuren Irgafos 168ox -kontaminaation.

12.3.2 Kolonni

Irgafos 168ox oli haastava yhdiste menetelmän kehitystä ajatellen. Projektin aikana havaittiin yhdisteen ja sen hapettumattoman muodon ionisoituvan paremmin DAD-detektorilla kuin ESI-ionisoinnissa, minkä lisäksi se oli herkästi hajoava. Yhdisteellä oli ilmeisesti myös taipumusta kontaminoitua kolonniin.

Ensimmäisestä koesarjasta huomattiin yhdistettä Irgafos 168ox esiintyvän myös niissä negatiivisen polariteetin kromatogrammeissa (kuva 54), jotka saatiin ajamalla laitteelle viallissa

olevaa 70 % metanolia, jonka kontaminoituminen olisi ollut hyvin epätodennäköistä. Asiaa tutkittiin ajamalla näyteajoja ilman injektointeja, jolloin voitiin sulkea pois mahdollisuus metanolin kontaminaatiosta. Sama piikki esiintyi edelleen. Tällöin arveltiin, että metanoliin huonosti liukenevana yhdisteenä se olisi kontaminoitunut kolonniin tai yhdistettä irtoaisi jostain muualta laitteistosta. Kun ajo tehtiin ilman kolonnia ja esikolonnia, piikkiä ei havaittu.



Kuva 54. ESI-, tyhjä injektointi (musta) ja 20 ng/mL -standardi (ruskea). Irgafos 168ox kontaminoitui kolonniin ja aiheutti haamupiikin tyhjiäkin injektointeja tehtäessä. Piikin koko ei ollut kuitenkaan suuri.

Aluksi laitteistoa puhdistettiin ajamalla tyhjiä injektointeja useita kertoja peräkkäin negatiivisen polariteetin ajo-ohjelmalla. Kun tämä ei auttanut, kolonnia puhdistettiin aluksi IPA:lla ja DCM:llä sekä myöhemmin vielä heksaanilla ajamalla liuotinta kolonnissa normaalia liuotinvirtaa vastaan. Puhdistaminen ei vaikuttanut yhdistepiikin intensiteettiin.

Kontaminaation seurauksena näytesarjoihin lisättiin muutaman näytteen välein 100 % tai 70 % metanoli-injektointi, jotta haamupiikin kokoa voitiin ajojen edetessä arvioida. Lopputuloksena oli, että piikin koko ei muuttunut ajojen edetessä, jolloin kontaminaation vaikutusta tuloksiin pystyttiin kontrolloimaan.

Haamupiikin lähde oli todennäköisimmin kolonni. Aikaisempia ajoja tutkimalla selvitettiin, oliko kontaminaatio syntynyt kolonniin jossain vaiheessa vai esiintyikö yhdistettä kolonnissa alun

perin. Ongelmana kuitenkin oli se, että kolonnin läpi oli ajettu yhdistettä jo siinä vaiheessa kun menetelmää vasta kehitettiin. Tämän vuoksi oli mahdotonta arvioida, esiintyikö piikki jo ennen kuin yhdistettä oli ajettu kolonnin läpi suurempia määriä.

12.3.3 Ruiskusuodattimet ja ruisku

Ruiskusuodattimien aiheuttaman kontaminaation selvittämiseksi vertailtiin neljää osastolta löytyvää erilaista ruiskusuodatinta ja käytettävää ruiskua. Tätä varten valmistettiin noin 70 %:nen metanoliliuos lasiastioissa muovikontaminaation välttämiseksi. Liuosta pipetoitiin lasipipetillä noin 1 mL ruiskuun, johon oli kiinnitetty ruiskusuodatin ja suodatettiin näytevialliin. Ruiskun aiheuttamaa kontaminaatiota tutkittiin vastaavasti, mutta ilman ruiskusuodatinta. Nollanäyte tehtiin pipetoimalla liuosta suoraan vialliin.

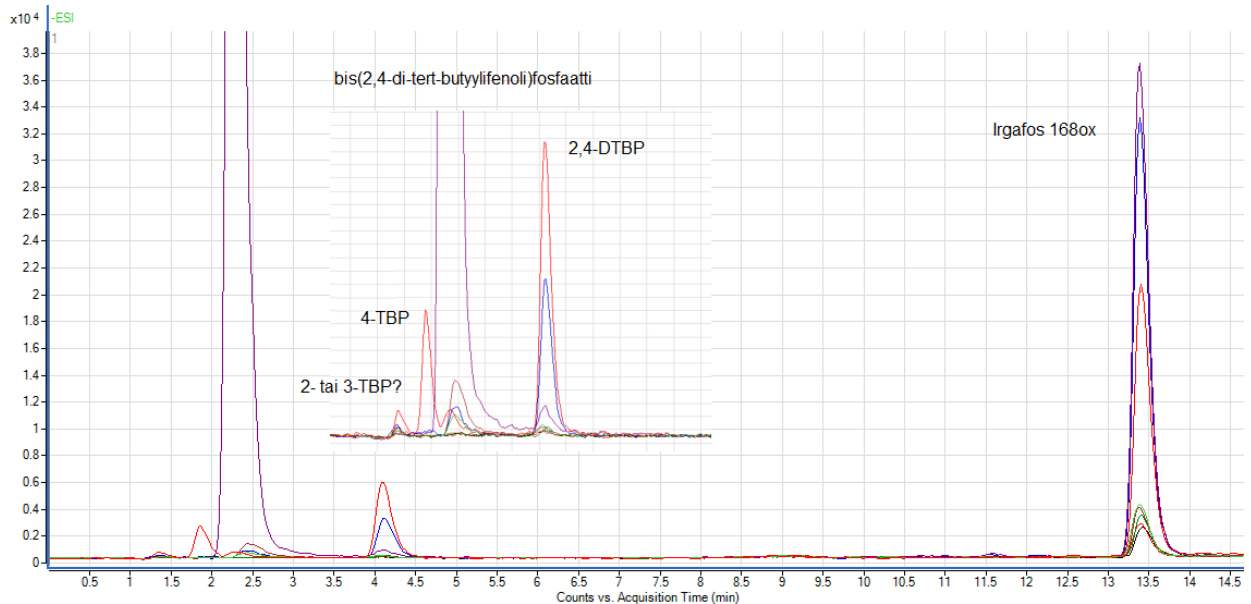
Käytetyt ruiskusuodattimet ja ruisku:

1. Cronus Syringe filter PTFE 13 mm 0,45 μm Yellow
2. Teknokroma OlimPeak Syringe filter PTFE 13 mm 0,45 μm
3. Membrane Solutions Superpure Syringe filter PTFE 25 mm 0,45 μm
4. Cronus Syringe filter PVDF 13 mm 0,45 μm Red
5. Pelkkä ruisku: BD Discardit II (5 mL)

Tutkituista ruiskusuodattimista havaittiin pääasiassa yhdisteitä 2,4-DTBP, Irgafos 168ox ja bis(2,4-DTBP)fosfaatti. Suodattimessa 4 havaittiin muita suodattimia enemmän yhdistettä 2,4-DTBP, suodattimissa 3 ja 4 yhdistettä Irgafos 168ox ja suodattimessa 3 huomattavasti enemmän yhdistettä bis(2,4-DTBP)fosfaatti (kuva 55). Tämän perusteella suodattimet 1 ja 2 toimivat parhaiten tutkittaville yhdisteille. Yhdisteitä Irganox 1010 ja Irgafos 168 ei havaittu. Huomionarvoista oli, että myös standardissa esiintyy pieni määrä bis(2,4-DTBP)fosfaattia. Kyseessä oli hieman vanhempi standardi, jossa osa Irgafos 168ox:sta oli ehtinyt hajoamaan.

Ruiskusuodatintestien yhteydessä tutkittiin septumin aiheuttamaa kontaminaatiota. Havaittiin, että puhdasta liuotinta käytettäessä ensimmäinen injektointi ei aiheuttanut kontaminaatiota, mutta toisella injektoinnilla kromatogrammiin ilmestyi hyvin pieni piikki 4-TBP:n vasemmalle puolelle (kuva 55). Piikki esiintyi useissa kromatogrammeissa ja erityisesti väkeviä 4-TBP-standardeja käytettäessä. Yhdiste detektoitiin 4-TBP:tä vastaavilla ionisointiasetuksilla, joka viittaisi yhdisteeseen, jossa *tert*-butyylyliryhmä sijaitsisi OH-ryhmään nähden *orto*- tai *meta*-asemassa

para-aseman sijaan. Yhdiste on peräisin todennäköisesti osittain 4-TBP-standardista, mutta myös näyteviالیien PTFE-septumeista.

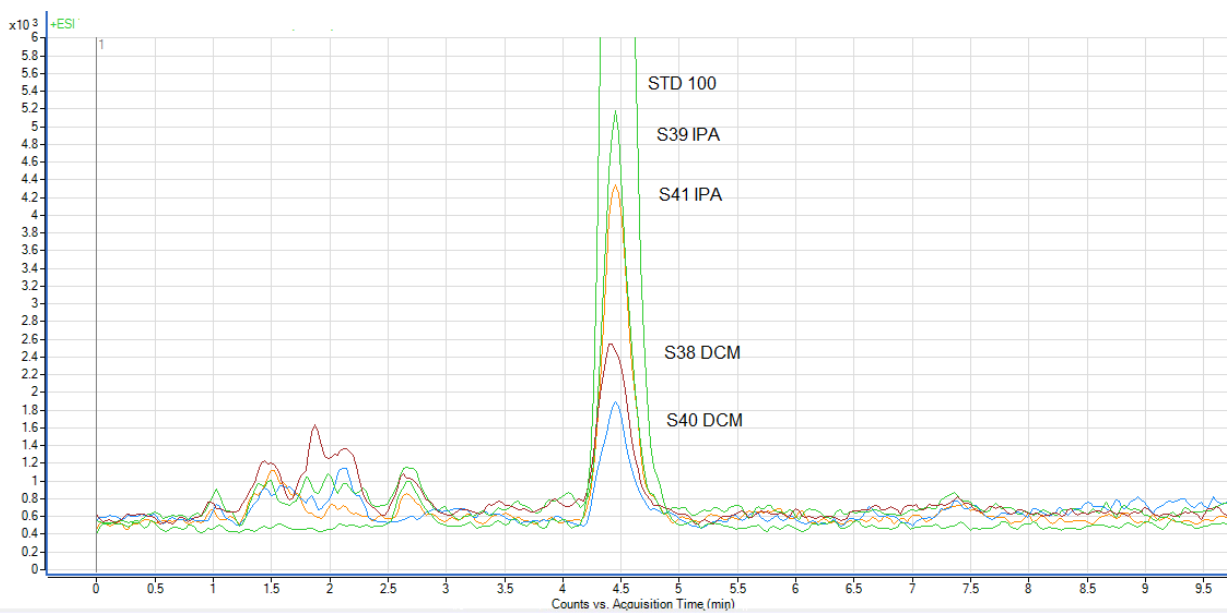


Kuva 55. ESI-, ruiskusuodattimien aiheuttama kontaminaatio. Suodatin 3 (violetti) ja 4 (sininen) aiheuttivat suurimman kontaminaation. Suodattimien 1 ja 2, pelkän ruiskun ja nollanäytteen kromatogrammit vastasivat toisiaan. Punainen kromatogrammi 50 ng/mL -standardi.

12.3.4 Uttoliuottimet

Kontaminaation seurauksena nollanäytteistä havaittiin aina jonkin verran pieniä fenolisia yhdisteitä ja yhdistettä Irgafos 168ox. Edellä luetellut kontaminaatiolähteet olivat kuitenkin hyvin pieniä, eivätkä ne selittäneet kaikkea nollanäytteiden Irgafos 168ox -kontaminaatiosta. Tämän vuoksi kolmanteen näytesarjaan otettiin nollanäytteiden rinnalle näytteet, joilla testattiin DCM:n ja IPA:n vaikutusta Irgafos 168ox:n esiintymiseen. Kolveihin mitattiin Soxhlet- ja ultraääni-uuttoja vastaavat määrät liuotinta (150 mL tai 30 mL), jotka työstettiin mahdollisimman vähäisillä työvaiheilla. Liuottimet lisättiin kolveihin, haihdutettiin rotavaporaattorilla ja ravisteltiin 30 minuuttia metanolisäyksen jälkeen (kuva 56, S40 ja S41). Näytteitä ei suodatettu ennen siirtoa vialleihin. Näissä näytteissä Irgafos 168ox:n intensiteetit olivat hieman pienemmät kuin vastaavien nollanäytteiden (kuva 56, S38 ja S39), mutta silti suurempi kuin esimerkiksi kolonnikontaminaation. Nollanäytteiden ja uuttamattomien liuottimien intensiteettieron selitti todennäköisesti edellä luetellut muut pienet kontaminaatiolähteet. Liuottimia vertailtaessa IPA:n

aiheuttama piikki oli suurempi kuin DCM:n. Tämän seurauksena Irgafos 168ox:n esiintyminen käytetyissä liuottimissa näytti mahdolliselta. Toisaalta käytetyt kolvit voivat sisältää kontaminaation lähteen, mutta tutkittaessa eri näytesarjoissa esiintyviä trendejä, havaittiin IPA:ssa uutettujen näytteiden kromatogrammien Irgafos 168ox-piikkien olevan säännöllisesti suuremmat kuin DCM:ssä uutettujen näytteiden piikit.



Kuva 56. ESI+, Irgafos 168ox-piikki, ylimpänä 100 ng/mL -standardi, S38 oli DCM Soxhlet-uuton nollanäyte, S39 IPA Soxhlet-uuton nollanäyte, S40 uuttamaton DCM ja S41 uuttamaton IPA. IPA-uutetuissa näytteissä Irgafos 168ox -pitoisuus oli järjestelmällisesti DCM-uutettuja suuremmat.

13 Yhteenveto

Kirjallisen osan aluksi käytiin läpi katsaus nykyaikaisissa muoveissa käytettäviin yleisimpiin lisäaineisiin, erityisesti antioksidantteihin, sekä polymeerin hajoamismekanismeihin. Lisäksi käsiteltiin lisäaineiden välistä synergiaa ja antagoniaa, haju- ja makuvaikutuksia sekä yhdisteiden kulkeutumista pois polymeeristä.

Polymeerit kärsivät työstöprosessin ja käyttöikänsä aikana useista kuormittavista tekijöistä, kuten UV-valosta, korkeista lämpötiloista ja mekaanisesta rasituksesta, jotka yhdessä hapen kanssa aiheuttavat muutoksia polymeerirakenteessa. Tämän seurauksena polymeerin ominaisuudet heikentyvät ja käyttöikä lyhenee, mutta sopivien stabilointiaineiden avulla hajoamisreaktioiden määrää voidaan rajoittaa. Näistä valostabilointiaineet suojaavat polymeeriä valohapettavalta ja antioksidantit lämpöhapettavalta hajoamiselta. Antioksidantit voidaan jakaa primaarisiin ja sekundaarisiin antioksidantteihin, joista ensin mainitut suojaavat polymeeriä sen käyttöiän aikana ja jälkimmäiset työstöprosessin korkeissa lämpötiloissa. Yleisimpiä primaarisia antioksidantteja ovat estyneet fenolit ja sekundaarisia fosfiitit. Nämä yhdisteet reagoivat eri vaiheissa hajoamisprosessia muodostuneiden radikaalien tai hydroperoksidien kanssa rajoittaen hajoamisprosessin etenemistä.

Nykyaikaisille polymeereille on saatavilla lukuisia erilaisia lisäaineita, joiden väliset vuorovaikutukset eivät ole aina ennustettavissa, mutta yleensä tietyn toiminnallisuuden omaavien yhdisteiden väliset vuorovaikutukset tunnetaan melko hyvin. Esimerkiksi estyneiden fenolien ja fosfiittiantioxidanttien välillä tiedetään olevan synergiaa, mutta fosfiittiantioxidanttien ja tioetterien (sekundaarinen antioksidantti) välillä antagoniaa. Yleisesti käytettyjen antioksidanttien ja niiden hajoamistuotteiden aiheuttamista haju- ja makuvaikutuksista on tietoa hyvin rajoitetusti, eikä kirjallisuudesta löytynyt tietoa merkittävistä haitoista. Sen sijaan antioksidantit rajoittavat polymeerin hajoamisreaktioita ja vähentävät näin varsinaisesta polymeerimateriaalista muodostuvia haju- ja makutuotteita.

Lisäaineiden kulkeutumiseen on kiinnitetty viime vuosina yhä suurempaa huomiota yhdisteiden mahdollisten terveysvaikutusten vuoksi. Tämän seurauksena lainsäädäntöön on tullut kulkeutumiseen liittyviä säädöksiä ja tulevaisuudessa määräykset tulevat kiristymään entisestään. Antioksidanteista suurten molekyyli­massan yhdisteet ovat luonnollisesti vähemmän kulkeutuvia kuin pienemmän yhdisteet. Tietty lisäaineet ovat tarkoituksella kulkeutuvia, mutta esimerkiksi antioksidanttien kulkeutumisesta on enemmän haittaa kuin hyötyä.

Kokeellisessa osassa kehitettiin menetelmä polymeerien sisältämien antioksidanttien (Irganox 1010 ja Irgafos 168) ja niiden hapettumis- ja hajoamistuotteiden (4-TBP, 2,4-DTBP, 2,6-DTBP, BHT ja Irgafos 168ox) määrittämiseksi ja vertailtiin Soxhlet- ja ultraääniiuttojen tehokkuutta. Lisäksi selvitettiin eräiden PE- ja PET-polymeerien sisältämät antioksidantti- ja hajoamistuotepitoisuudet kehitetyllä menetelmällä.

Antioksidanttien ja niiden hajoamistuotteiden erottamiseen käytettiin HPLC:tä ja tunnistamiseen ESI-ionilähteellä varustettua MS-QqQ:ta. Menetelmän kehitys onnistui ja yhdisteet saatiin erotettua kromatografisesti ja tunnistettua MRM-menetelmän avulla. Irgafos 168 ja Irgafos 168ox näyttäisivät fotoionisoituvan DAD-detektorilla, eikä MS:n ESI-ionilähde ollut riittävän tehokas niiden ionisoimiseen. Lisäksi Irgafos 168ox hajoaa helposti bis(2,4-DTBP)fosfaatiksi niin säilytyksen kuin ionisoinninkin yhteydessä.

Tutkitut PE- ja PET-polymeerit eivät sisältäneet yhdisteitä Irganox 1010, Irgafos 168 ja 2,6-DTBP. Muiden yhdisteiden osalta näytteet ja myös nollanäytteet sisälsivät tutkittavia yhdisteitä kontaminaatio-ongelmien takia, joten niiden esiintymistä ei voitu sulkea täysin pois. Yhdisteitä Irgafos 168ox ja 4-TBP ei todennäköisesti esiintynyt tai niiden pitoisuudet olivat erittäin pieniä. Sen sijaan yhdisteitä 2,4-DTBP ja BHT saattoi esiintyä pieniä määriä, erityisesti PET:ssä.

Uuttomenetelmien vertailussa käytettiin PE-muovipussia, joka sisälsi tutkittuja yhdisteitä. Tulosten perusteella DCM oli IPA:a parempi uuttoliuotin. Uuttotekniikoita vertailtaessa ultraääniiuttoa kahdella puolen tunnin uuttokerralla näyttäisi olevan hieman tehokkaampi kuin Soxhlet-uutto. Soxhlet-uutossa kuuden tunnin uuttoaika oli riittävä.

Kontaminaatio-ongelmat aiheuttivat haasteita koko projektin ajan. Irgafos 168 kontaminoitui pysyvästi kolonniin ja sitä esiintyi ilmeisen laajasti monissa muoviesineissä. Lisäksi käytetyt ruiskusuodattimet ja uuttoliuottimet sisälsivät monia tutkittuja yhdisteitä. Työssä ei ollut mahdollista saavuttaa sellaista menetelmää ja puhtaustasoa, jossa esiintyneet kontaminaatiomäärät olisi voitu estää kokonaan. Tämän vuoksi tiettyjen yhdisteiden osalta ei voida luotettavasti todeta, esiintyykö niitä pieniä määriä polymeerissä vai onko kyseessä vain kontaminaatio.

14 Kirjallisuusluettelo

1. Singh, B. ja Sharma, N., Mechanistic implications of plastic degradation, *Polym. Degrad. Stab.*, 93(3)(2008)561-584.
2. Anon., Plastics - the Facts 2014/2015, An analysis of European plastics production, demand ja waste data, http://www.plasticseurope.org/documents/document/20150227150049-final_plastics_the_facts_2014_2015_260215.pdf, PlasticsEurope ja EPRO, (luettu 20.9.2016).
3. Kurri, V., Malén, T., Sandell, R. ja Virtanen, M., *Muovitekniikan perusteet*, Opetushallitus, 2008.
4. Kutz, M., *Applied Plastics Engineering Handbook: Processing and Materials*, Elsevier, USA, 2011.
5. Jamshidian, M., Tehrany, E.A., Imran, M., Jacquot, M. ja Desobry, S., Poly-Lactic Acid: production, applications, nanocomposites, and release studies, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 9(5)(2010)552-571.
6. Sajilata, M.G., Savitha, K., Singhal, R.S. ja Kanetkar, V.R., Scalping of flavors in packaged foods, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 6(1)(2007)17-35.
7. Seppälä, J., *Polymeeritekniikan perusteet*, Otatieto, Helsinki, 1997.
8. Kassouf, A., Maalouly, J., Chebib, H., Rutledge, D.N. ja Ducruet, V., Chemometric tools to highlight non-intentionally added substances (NIAS) in polyethylene terephthalate (PET), *Talanta*, 115(2013)928-937.
9. Scheirs, J., Additives for the modification of poly (ethylene terephthalate) to produce engineering-grade polymers-grade polymers. Kirjassa Scheirs, J. ja Long, T.E., (toim.), *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, Chichester, Iso-Britannia, 2003, luku 14.
10. Wagner, P., Anti-fog additives give clear advantage, *Plast. Addit. Compd.*, 3(11)(2001)18-21.
11. Pritchard, G., *Plastics Additives: an AZ reference*, Springer Science & Business Media, 1998.
12. Nerin, C., Alfaro, P., Aznar, M. ja Domeño, C., The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: a review, *Anal. Chim. Acta*, 775(2013)14-24.
13. Subramanian, M.N., *Plastics Additives and Testing*, John Wiley & Sons, USA, 2013.
14. Hodgson, J.L. ja Coote, M.L., Clarifying the mechanism of the Denisov cycle: how do hindered amine light stabilizers protect polymer coatings from photo-oxidative degradation?, *Macromolecules*, 43(10)(2010)4573-4583.
15. Stricker, F. ja Horton, M., New stabilizer solutions for polyolefin film grades, *2003 European PLACE Conf. Proc.*, Rooma, Italia, 12.-14.5.2003.
16. Venkatachalam, S., Kelkar, A.K., Labde, J.V., Rao, K., Gharal, P.R. ja Nayak, S.G., Degradation and recyclability of poly (ethylene terephthalate). Kirjassa Saleh, H.E-D.M, (toim.), *Polyester*, INTECH Open Access Publisher, 2012, luku 4.
17. Andersson, T., Wesslén, B. ja Sandström, J., Degradation of low density polyethylene during extrusion. I. Volatile compounds in smoke from extruded films, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86(7)(2002)1580-1586.
18. Bart, J.C.J., *Polymer Additive Analytics: Industrial Practice and Case Studies*, Firenze University Press, Firenze, Italia, 2006.
19. Singh, P., Saengerlaub, S., Abas Wani, A. ja Langowski, H.C., Role of plastics additives for food packaging, *Pigm. Resin Technol.*, 41(6)(2012)368-379.
20. Ranji, A., Arabi, H. ja Jahani, Y., Effect of phenolic, phosphite, lactone, and their mixtures of antioxidants on Ziegler–Natta catalyst performance during propylene polymerization, *J. Vinyl Addit. Technol.*, 21(4)(2015)299-304.
21. Bart, J.C.J., *Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications*, John Wiley & Sons, Chippenham, Iso-Britannia, 2005.

22. Mark, H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3. painos, John Wiley & Sons, USA, 2013, s. 79-81.
23. Pfaendner, R., How will additives shape the future of plastics?, *Polym. Degrad. Stab.*, 91(9)(2006)2249-2256.
24. Zilles, J.U., *Anti-block Additives*, Springer Berlin Heidelberg, Berliini, Saksa, 2016.
25. Anon., Antiblock Additives, <http://www.ampacet.com/faqs/reasons-for-using-antiblock-additives/>, Ampacet Corp., (luettu 28.7.2016).
26. Anon., Slip Masterbatches & Concentrates, <http://www.ampacet.com/masterbatch-products/slip-concentrates/>, Ampacet Corp., (luettu 25.7.2016).
27. Leonard, M., Extraction of the slip-additives erucamide, behenamide and oleamide, <http://www.mj1phd.net/blog/extraction-of-the-slip-additives-erucamide-behenamide-and-oleamide>, (luettu 14.2.2017).
28. Markarian, J., Biopolymers present new market opportunities for additives in packaging, *Plast. Addit. Compd.*, 10(3)(2008)22-25.
29. Wolf, R. ja Kaul, B.L., *Plastics, Additives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Saksa, 2000.
30. Anon., Primer on antistatic masterbatches, <http://www.ampacet.com/faqs/antistatic-masterbatches/>, Ampacet Corp., (luettu 25.1.2017).
31. Zheng, A., Xu, X., Xiao, H., Li, N., Guan, Y. ja Li, S., Antistatic modification of polypropylene by incorporating Tween/modified Tween, *Appl. Surf. Sci.*, 258(22)(2012)8861-8866.
32. Reingruber, E. ja Buchberger, W., Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products, *J. Sep. Sci.*, 33(22)(2010)3463-3475.
33. Bhunia, K., Sablani, S.S., Tang, J. ja Rasco, B., Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 12(5)(2013)523-545.
34. Byun, Y., Kim, Y.T. ja Whiteside, S., Characterization of an antioxidant polylactic acid (PLA) film prepared with α -tocopherol, BHT and polyethylene glycol using film cast extruder, *J. Food Eng.*, 100(2)(2010)239-244.
35. Bimestre, B. H. ja Saron, C., Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer, *Mat. Res.*, 15(3)(2012)467-472.
36. Anon., <http://polymer-additives.specialchem.com/>, SpecielChem-lisäainetietokanta.
37. Carrero, J., Oliva, V., Navascués, B., Borrull, F. ja Galià, M., Determination of antioxidants in polyolefins by pressurized liquid extraction prior to high performance liquid chromatography, *Polym. Test.*, 46(2015)21-25.
38. Gensler, R., Plummer, C.J.G., Kausch, H.H., Kramer, E., Pauquet, J.R. ja Zweifel, H., Thermo-oxidative degradation of isotactic polypropylene at high temperatures: phenolic antioxidants versus HAS, *Polym. Degrad. Stab.*, 67(2)(2000)195-208.
39. Allen, N.S. ja Edge, M., *Fundamentals of Polymer Degradation and Stabilization*, Springer Science & Business Media, Cambridge, Iso-Britannia, 1992, s. 27.
40. Murphy, J., *Additives for Plastics Handbook*, 2. painos, Elsevier, Oxford, Iso-Britannia, 2001, s. 95.
41. Koontz, J.L., Marcy, J.E., O'Keefe, S.F., Duncan, S.E., Long, T.E. ja Moffitt, R.D., Polymer processing and characterization of LLDPE films loaded with α -tocopherol, quercetin, and their cyclodextrin inclusion complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117(4)(2010)2299-2309.
42. Andersson, T., Holmgren, M.H., Nielsen, T. ja Wesslén, B., Degradation of low density polyethylene during extrusion. IV. Off-flavor compounds in extruded films of stabilized LDPE, *J. Appl. Polym. Sci.*, 95(3)(2005)583-595.

43. Mar'in, A., Greci, L. ja Dubs, P., Antioxidative activity of 3-aryl-benzofuran-2-one stabilizers (Irganox® HP-136) in polypropylene, *Polym. Degrad. Stab.*, 76(3)(2002)489-494.
44. Voigt, W. ja Todesco, R., New approaches to the melt stabilization of polyolefins, *Polym. Degrad. Stab.*, 77(3)(2002)397-402.
45. Gadioli, R., Waldman, W.R. ja De Paoli, M.A., Lignin as a green primary antioxidant for polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 133(45)(2016).
46. Xin, M., Ma, Y., Lin, W., Xu, K. ja Chen, M., Use of dihydromyricetin as antioxidant for polypropylene stabilization, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 120(3)(2015)1741-1747.
47. Olejar, K.J., Ray, S. ja Kilmartin, P.A., Enhanced antioxidant activity of polyolefin films integrated with grape tannins, *J. Sci. Food Agric.*, 96(8)(2015).
48. Xanthopoulos, P., Antioxidant stabilizers for LLDPE, <http://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/antioxidant-stabilizers-for-polyethylene/antioxidant-stabilizers-for-lldpe/>, (luettu 6.10.2016).
49. Karian, H., *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*, 2. painos, CRC press, 2003.
50. Maringer, L., Roiser, L., Wallner, G., Nitsche, D. ja Buchberger, W., The role of quinoid derivatives in the UV-initiated synergistic interaction mechanism of HALS and phenolic antioxidants, *Polym. Degrad. Stab.*, 131(2016)91-97.
51. Beißmann, S., Reisinger, M., Grabmayer, K., Wallner, G., Nitsche, D. ja Buchberger, W., Analytical evaluation of the performance of stabilization systems for polyolefinic materials. Part I: Interactions between hindered amine light stabilizers and phenolic antioxidants, *Polym. Degrad. Stab.*, 110(2014)498-508.
52. Begley, T.H., Biles, J.E., Cunningham, C. ja Piringer, O., Migration of a UV stabilizer from polyethylene terephthalate (PET) into food simulants, *Food Addit. Contam.*, 21(10)(2004)1007-1014.
53. Anon., High performance antioxidants for polyesters (PET, PBT, UPE, PLA) & polycarbonates, <https://www.addivant.com/polyesters-polycarbonates>, Addivant, (luettu 3.10.2016).
54. Anon., Additives for Polyurethane, http://www.mufong.com.tw/ciba/ciba_guid/additives_polyurethane.pdf, CIBA:n apuainekatalogi, (luettu 28.9.2016).
55. Anon., Yellowing and Pinking of White PE/PP, <http://www.ampacet.com/faqs/yellowing-and-pinking-white-pe-pp/>, Ampacet Corp., (luettu 25.10.2016).
56. Geueke, B., Dossier – Non-intentionally added substances (NIAS), http://www.foodpackagingforum.org/fpf-2016/wp-content/uploads/2015/11/FPF_Dossier03_NIAS.pdf, (luettu 14.10.2016).
57. Euroopan komission asetus (EU) N:o 10/2011.
58. Alin, J. ja Hakkarainen, M., Microwave heating causes rapid degradation of antioxidants in polypropylene packaging, leading to greatly increased specific migration to food simulants as shown by ESI-MS and GC-MS, *J. Agric. Food Chem.*, 59(10)(2011)5418-5427.
59. Denberg, M., Release of organic compounds from polymer pipes used in drinking water distribution, väitöskirja, Tanskan teknillinen yliopisto, ympäristötekniikan laitos, Lyngby, Tanska, 2009.
60. Sajilata, M.G., Savitha, K., Singhal, R.S. ja Kanetkar, V.R., Scalping of flavors in packaged foods, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 6(1)(2007)17-35.
61. Zhang, Y., Li, H., Zhang, Y., Li, Q., Ma, Z., Dong, J.Y. ja Hu, Y., Synthesis and Properties of Polyethylene-Bound Antioxidants, *Macromol. Chem. Phys.*, 215(8)(2014)763-775.
62. Menichetti, S., Viglianisi, C., Liguori, F., Cogliati, C., Boragno, L., Stagnaro, P., Losio, S. ja Sacchi, M.C., Ethylene-based copolymers with tunable content of polymerizable hindered phenols as nonreleasing macromolecular additives, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 46(19)(2008)6393-6406.

63. Kaci, M., Hebal, G., Touati, N., Rabouhi, A., Zaidi, L. ja Djidjelli, H., Kinetic study of hindered amine light stabilizer photografting in poly (propylene) films under natural weathering and accelerated UV conditions: Effect of additive concentration, *Macromol. Mater. Eng.*, 289(7)(2004)681-687.
64. Shlosman, K., Suckeveriene, R. Y., Rosen-Kligvasser, J., Tchoudakov, R., Zelikman, E., Semiat, R. ja Narkis, M., Controlled migration of antifog additives from LLDPE compatibilized with LLDPE grafted maleic anhydride, *Polym. Adv. Technol.*, 25(12)(2014)1484-1491.
65. Mickey, T. ja Novomesky, R., Taste and odor: Understand the role of colorants and additives in food and beverage packaging, <http://www.ptonline.com/articles/taste-and-odor-understand-the-role-of-colorants-and-additivesin-food-and-beverage-packaging>, Ampacet Corp., (luettu 5.10.2016).
66. Anon., Some measures to control odour in plastic products, http://www.plastemart.com/upload/Literature/Odour_in_plastic.asp, Plastemart, (luettu 5.10.2016).
67. Maltby, A., McCoy, P. ja Read, M., Novel saturated slip additive with superior oxidative stability, *16th Annual SPE TPO Automotive Engineered Polyolefins Conf.*, Detroit, USA.
68. Hodgson, S.C., Casey, R.J., Bigger, S.W. ja Scheirs, J., Review of volatile organic compounds derived from polyethylene, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 39(5)(2000)845-874.
69. Czerny, M., Brueckner, R., Kirchhoff, E., Schmitt, R. ja Buettner, A., The influence of molecular structure on odor qualities and odor detection thresholds of volatile alkylated phenols, *Chem. Senses*, 36(6)(2011)539-553.
70. Anon., <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, Pubchem-tietokanta, (luettu 17.11.2016).
71. Anon., <http://www.thegoodscentscompany.com/>, hajutietokanta, (luettu 17.11.2016).
72. Wypych, G., *Handbook of Odors in Plastic Materials*, ChemTec Publishing, Toronto, Kanada, 2013, luvut 8.19 ja 10.7.
73. Reingruber, E., Himmelsbach, M., Sauer, C. ja Buchberger, W., Identification of degradation products of antioxidants in polyolefins by liquid chromatography combined with atmospheric pressure photoionisation mass spectrometry, *Polym. Degrad. Stab.*, 95(5)(2010)740-745.
74. Garrido-López, Á., Sancet, I., Montañó, P., González, R. ja Tena, M.T., Microwave-assisted oxidation of phosphite-type antioxidant additives in polyethylene film extracts, *J. Chromatogr. A*, 1175(2)(2007)154-161.
75. Farajzadeh, M.A., Vardast, M.R. ja Bahram, M., Optimization of dispersive liquid-liquid microextraction of Irganox 1010 and Irgafos 168 from polyolefins before liquid chromatographic analysis, *Chromatographia*, 69(5-6)(2009)409-419.
76. Buchberger, W. ja Stiftinger, M., Analysis of polymer additives and impurities by liquid chromatography/mass spectrometry and capillary electrophoresis/mass spectrometry. Kirjassa: Hakkarainen, M., (toim.), *Mass Spectrometry of Polymers—New Techniques*, Springer Berlin Heidelberg, 2012, s. 39-67.
77. Riekkola, M-L. ja Hyötyläinen, T., *Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat*, Opetushallitus, Helsinki, 2000.
78. Ketola, R., Kostainen, R., Kotiaho, T. ja Vainiotalo, P., *Massaspektrometrian perusteet*, Suomen massaspektrometrian seura, Helsinki, 2010.
79. *Agilent 6400 Series Triple Quadrupole LC/MS System, Concepts Guide, The Big Picture*, Agilent Technologies, 2014.
80. Schimdt, A., Picotti, P. ja Aebersold, R., Proteomeanalyse und systembiologie, *BIOspektrum*, 14(1)(2008)44.