

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nenad S. Jevremović
Uticaj pesticida na strukturu polimera pri
ubrzanom starenju
poli(etilen tereftalata)
Doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nenad S. Jevremović
Influence of pesticides on polymer structure
during accelerated aging of
poly (ethylene terephthalate)
Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021.

Mentori:

dr Ivanka Popović,

redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Rektor Univerziteta u Beogradu

dr Melina Kalagasidis Krušić,

redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

dr Jasna Džunuzović,

naučni savetnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i

metalurgiju

Datum odbrane doktorske teze: _____

Ovom prilikom, želeo bih da pomenem profesore, saradnike i prijatelje koji su mi nesebično pomogli u izradi disertacije.

Dr Ivanki Popović, rektoru Beogradskog Univerziteta, na pomoći i sugestijama koji su doprineli da se realizuje ova disertacija.

Dr Melini Kalagasidis Krušić, redovnom profesoru TMF-a u Beogradu, kao glavnom koordinatoru, na korisnim savetima, instrukcijama i pre svega na strpljenju tokom realizacije disertacije.

Dr Jasni Džunuzović naučnom savetniku Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, na korekcijama, savetima i konstruktivnim predlozima koji su implementirani u izradi disertacije.

Dr Vesni Panić Pavlović i Dr Pavlu Spasojeviću vanrednom profesoru, na korisnim savetima i recenzijama radova koji su objavljeni u međunarodnim časopisima.

Dr Enisu Džunuzoviću, vanrednom profesoru TMF-a u Beogradu i Dr Radmili Jančić-Heinemann redovnom profesoru TMF-a u Beogradu, na pomoći u eksperimentalnom radu i interpretaciji rezultata eksperimenata, kao i savetima za izradu disertacije.

Dr Davoru Antanasijeviću na nesebičnoj podršci u interpretaciji eksperimentalnih podataka kroz modelovanje veštačkih neuronskih mreža.

Dr Savi Veličkoviću, posthumno, dragom prijatelju koji nažalost nije više među nama. Neka ti je večna slava i hvala ti.

Preduzeću Biogenesis, na logističkoj pomoći u pripremi eksperimentalnog dela disertacije.

Veliku zahvalnost na profesionalnoj i stručnoj podršci, tokom eksperimentalnih istraživanja, dugujem „Hemotehni“ iz Subotice, preduzeću koje se bavi proizvodnjom plastične ambalaže. Svi eksperimenti opisani u doktorskoj disertaciji rađeni su sa PET bocama Hemotehne.

Najveću zahvalnost na nesebičnoj podršci dugujem gospodinu Radovanu Mijatoviću, vlasniku preduzeća Hemotehna, koji ni u jednom trenutku nije sumnjao u vrednost i važnost ovakvog sagledavanja problematike PET ambalaže.

Zahvalnost na podršci dugujem roditeljima i prijateljima koji su verovali u moj rad.

Najveću i nemejljivu zahvalnost na strpljenju i pažnji tokom svih ovih godina dugujem supruzi Sunčici i sinovima Iliji i Vojinu.

REZIME

Upotreba ambalaže od poli(etilen tereftalata), PET, u industriji pesticida sve je zastupljenija zahvaljujući dobroj dimenzionoj stabilnosti PET, hemijskoj otpornosti, mehaničkim svojstvima i transparentnosti. Imajući u vidu da se u formulaciji pesticida koriste organski rastvarači i jedinjenja petrohemijskog porekla koja mogu biti i toksična, jasno je da je izbor ambalaže za pakovanje pesticida izuzetno važan. U praksi tu odluku donosi proizvođač pesticida bez validne metode koja bi potvrdila opravdanost izbora određenog pakovanja. Takođe, upotreba pesticida upakovanih u plastičnu ambalažu doprinosi porastu ambalažnog otpada od plastičnih materijala. Na osnovu statističkih analiza o kretanju i postupanju sa ambalažnim otpadom u Evropi iz 2019. godine, oko 75 % ambalažnog otpada od plastičnih materijala se reciklira ili koristi kao energent, dok ostatak (oko 25 %) ukupnih količina ambalažnog otpada biva uskladišteno na deponijama, najčešće kao neadekvatno uskladišten ambalažni otpad bez procene rizika na životnu sredinu i uticaja degradacije polimera i ostataka upakovanih proizvoda koji se mogu zadržati u plastičnom materijalu.

Cilj ove disertacije bio je ispitivanje mogućnosti i opravdanosti pakovanja organskih rastvarača i pesticida u obliku koncentrata za emulzije (EC) sa aspekta stabilnosti, sigurnosti i reciklabilnosti PET ambalaže uzimajući u obzir promene na PET ambalaži do kojih dolazi pod dejstvom upakovanih pesticida tokom životnog veka proizvoda.

Osnova eksperimentalnog rada u disertaciji bila je metoda CIPAC 1.MT.46 koja se koristi za određivanje stabilnosti pesticida u originalnoj ambalaži i podrazumeva skladištenje pesticida na 54 ± 2 °C tokom 14 dana i simulaciju ponašanja proizvoda tokom dve godine roka trajanja („test starenja“).

Promene na PET bocama konstatovane tokom „testa starenja“ (promena mase boca, promena stepena kristaliničnosti, promena dimenzija boca izazvane bubrenjem polimernog materijala, kao i sadržaj apsorbovanog rastvarača/pesticida) ukazale su na promene u strukturi PET boca. Udeo kristalne faze je određen metodom analize slike uz primenu softvera *Image Pro Plus* kao nedestruktivne metode kojom se brzo i efikasno dobijaju informacije o promeni strukture PET ambalaže tokom „veka trajanja“ pesticida. Primenom analize slike detektovane su i izdvojene zone na bocama koje su pretrpele promene tokom „testa starenja“, a merenjem transparentnosti i stepena sivoće izdvojenih zona, izvršena je korelacija dobijenih podataka sa sadržajem udela kristalne faze PET-a. Konvencionalna DSC

metoda za određivanje udela kristalne faze potvrdila je saglasnost sa rezultatima dobijenih određivanjem udela kristalne faze metodom analize slike.

Pored promena u strukturi, eksperimentalni rezultati nakon „testa starenja“ ukazali su na različit stepen difuzije i emisije različitih tipova organskih rastvarača i pesticida kroz PET boce, ali i na značajnu količinu organskih rastvarača/pesticida koji su ostali apsorbirani u PET-u čime je potvrđena opravdanost kategorizacije PET ambalaže za pakovanje pesticida kao opasnog otpada koji zahteva poseban tretman.

Na osnovu rezultata promena mase boca tokom „testa starenja“ različitih formulacija pesticida sa aktivnom materijom Cipermetrin (CY) u disertaciji je opisan i postupak stvaranja veštačke neuronske mreže sa opštom regresijom (*General regression neural network* -GRNN) čijom se primenom može predvideti emisija pesticida kroz PET boce. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka (promena mase boca sa pesticidima i vremena skladištenja), obučavanja i testiranja neuronske mreže, analizom „osetljivosti“ modela veštačke neuronske mreže, dobijeni su pouzdani podaci o proceni emisije pesticida kroz PET ambalažu tokom vremena skladištenja.

Ključne reči: PET, Metoda CIPAC 1.MT.46, Metoda Analiza slike, Image Pro Plus, GRNN-model, DSC, Cipermetrin (CY)

Naučna oblast: Hemija i hemijska tehnologija

Uža naučna oblast: Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo

INFLUENCE OF PESTICIDES ON POLYMER STRUCTURE DURING ACCELERATED AGING OF POLY(ETHYLEN TEREPHTALATE)

Abstract

The use of poly (ethylene terephthalate), PET packaging in the pesticide industry is a consequence of good dimensional stability of PET, chemical resistance, mechanical properties and transparency. Bearing in mind that organic solvents and compounds of petrochemical origin are used in the formulation of pesticides, which can also be toxic, the choice of packaging for pesticide packaging is extremely important. In practice, this decision is made by the pesticide manufacturer without a valid method that would confirm the justification of the choice of a particular package. Also, the use of pesticides packed in plastic packaging contributes to the increase of packaging waste from plastic materials. Based on statistical analyzes on the movement and treatment of packaging waste in Europe in 2019, about 75% of packaging waste from plastic materials is recycled or used as energy, while the rest (about 25%) of total packaging waste is stored in landfills, most often as inadequately stored packaging waste without an environmental risk assessment and the impact of degradation of polymers and residues of packaged products that can be retained in the plastic material.

The aim of this dissertation was to examine the possibility and justification of packaging organic solvents and pesticides in the form of emulsion concentrates (EC) from the aspect of stability, safety and recyclability of PET packaging, taking into account changes in PET packaging that occur under the action of packaged pesticides.

The basis of experimental work in the dissertation was the method CIPAC 1.MT.46 which is used to determine the stability of pesticides in the original packaging and involves storing pesticides at 54 ± 2 ° C for 14 days and simulates the behavior of the product during two years ("aging test").

Changes in PET bottles observed during the "aging test" (change in the bottle weight, change in the degree of crystallinity, change in the bottle size caused by swelling of the polymer material, as well as the content of absorbed solvent / pesticide) indicated changes in the structure of PET bottles. The crystalline phase was determined by the image analysis method using Image Pro Plus software as a non-destructive method that quickly and

efficiently provides information on changes in the structure of PET packaging during the "shelflife" of pesticides. "Aging test", and by measuring the transparency and degree of grayness of the isolated zones, the obtained data were correlated with the content of the crystalline phase of PET.

In addition to the changes in the structure, the experimental results after the "aging test" showed a different degree of diffusion and emission of different types of organic solvents and pesticides through PET bottles, but also a significant amount of organic solvents/pesticides that remained absorbed in PET, confirmed justification of categorization of PET packaging for pesticide packaging as hazardous waste that requires special treatment.

Based on the results of the bottle mass change during the "aging test" of different pesticide formulations with the active substance Cypermethrin (CI), the dissertation describes the procedure of creating artificial neural networks with general regression (General regression neural network-GRNN) which can predict pesticide emissions through PET bottles. Based on the obtained experimental data (change in weight of pesticide bottles and storage time), training and testing of neural networks, analysis of "sensitivity" of artificial neural network models, reliable data on pesticide emissions through PET packaging during storage time were obtained.

Keywords: PET, CIPAC Method 1.MT.46, Image Analysis Method, Image Pro Plus, GRNN model, DSC, Cypermethrin (CY)

Scientific field: Chemistry and chemical technology

Narrower scientific field: Organic chemical technology and polymer engineering

Sadržaj:

- Spisak skraćenica i simbola.....	XIII– XIV
- Spisak tabela.....	XV
- Spisak tabela u prilogu.....	XVI
- Spisak slika.....	XIX-XXIII
UVOD	1
TEORIJSKI DEO	7
1. Poli(etilen tereftalat)	8
1.1 Dobijanje poli(etilen tereftalata).....	8
1.2. Struktura PET-a.....	10
1.3. Fizička svojstva PET-a.....	12
1.4. Proizvodnja PET	
boca	14
2. Karakteristike transporta gasova i tečnosti kroz polimerne materijale.....	15
2.1. Difuzija gasova i tečnosti kroz polimerne materijale.....	16
2.1.1. Uticaj slobodne zapremine polimera na difuziju penetranata.....	18
2.1.2. Uticaj prirode molekula penetranata na koeficijent difuzije.....	19
2.1.3. Uticaj temperature na difuziju.....	19
2.1.4. Morfološka svojstva PET-a koji utiču na difuziju.....	21
2.2. Apsorpcija gasova i tečnosti u polimerne materijale.....	22
2.2.1. Uticaj vrste rastvarača na apsorpciju	23
2.2.2. Parametri rastvorljivosti polimera i rastvarača.....	23
2.2.3. Uticaj temperature na apsorpciju penetranata u polimere.....	29
2.2.4. Apsorpcija tečnosti i gasova u PET boce.....	30
2.2.4.1. Primena parametara rastvorljivosti za interakcije PET/rastvarač.....	31
2.3. Propustljivost polimernih materijala.....	32
2.4. Migracija organskih molekula iz polimernih materijala u upakovani proizvod.....	34
2.4.1. Spoljašnji faktori koji utiču na stepen migracije organskih komponenti iz polimera u sadržaj upakovanog proizvoda.....	35
2.4.2. Uticaj morfologije polimera na migraciju molekula.....	36
2.4.3. Potencijalne migrirajuće supstance iz PET-a.....	37
2.4.3.1. Rezidualne supstance identifikovane tokom proizvodnje PET-a.....	37
2.4.3.2 Ostala jedinjenja koja mogu da migriraju iz PET-a.....	40
2.4.3.2.1. Acetaldehid.....	40
2.4.3.2.2. Oligomeri u PET-u.....	41
2.4.3.2.3. Aditivi.....	42
2.5. Uticaj kristaliničnosti i orijentacije lanaca polimera na transport gasova kroz polimerne materijale.....	42
2.6. Rastvaračima indukovana kristalizacija.....	44
3. Analiza slike u nauci o materijalima.....	46
3.1. Digitalne slike.....	47
3.2. Formiranje digitalne slike.....	50
3.3. Tipovi digitalnih slika.....	51
3.3.1. Binarne slike.....	51
3.3.2. Slike u sivoj skali.....	51
3.3.3. Slike u boji.....	52
3.4. Obrada digitalnih slika.....	52

3.5. Aritmetičke operacije na slikama.....	53
3.5.1. Sabiranje piksela.....	53
3.5.2. Oduzimanje piksela.....	54
3.5.3. Množenje piksela.....	54
3.5.4. Deljenje piksela.....	55
3.6. Morfološke transformacije slike.....	55
3.6.1. Erozija.....	56
3.6.2. Dilatacija.....	56
3.7. Preklapanje (mešanje) slika.....	57
3.8. Određivanje praga (Thresholding).....	57
3.9. Adaptirano određivanje praga	58
3.10. Histogram vrednosti intenziteta piksela.....	59
3.11. Polariskopija.....	60
4. Veštačke neuronske mreže.....	61
4.1. Osnovni tipovi neuronskih mreža i njihova podela.....	65
4.2. Arhitektura neuronskih mreža.....	66
4.2.1. Neuronske mreže sa propagacijom greške unazad (BPNN).....	67
4.2.2. Probabilističke neuronske mreže (PNN).....	68
4.2.3. Rekurentne neuronske mreže (RNN).....	69
4.2.4. Neuronske mreže sa opštom regresijom (GRNN).....	70
4.2.5. Kohonenove neuronske mreže (samoorganizujuće mape)	73
4.3. Proces obučavanja neuronskih mreža.....	73
4.4. Statističke metode i pokazatelji performansi neuronskih mreža.....	74
5. Pesticidi.....	78
5.1. Podela pesticida.....	78
5.2. Formulacije pesticida u tečnom obliku.....	80
5.3. Koncentrati za emulziju.....	81
5.3.1. Emulgatori.....	82
5.3.2. Hidrofilno-lipofilna ravnoteža (HLB).....	84
EKSPERIMENTALNI DEO	86
6. Opis eksperimentalnog rada.....	87
6.1. Materijali.....	88
6.1.1. Poli(etilen-tereftalat).....	88
6.1.2. Organski rastvarači i emulgatori.....	89
6.1.3. Pesticidi.....	91
6.2. Karakterizacija uzoraka.....	93
6.2.1. Softver za analizu slika IMAGE-PRO PLUS.....	93
6.2.1.1. Fotografisanje uzoraka PET boca.....	94
6.2.1.2. Kalibracija uzoraka.....	95
6.2.1.3. Obrada uzoraka u Photoshop-u CS 3-u.....	96
6.2.1.4. Postupak dimenzione analize boca	97
6.2.1.5. Postupak dimenzione analize boca uz upotrebu filtera... ..	98
6.2.1.6. Postupak dimenzione analize obojenih boca.....	101
6.2.1.7. Postupak izdvajanja morfoloških promena na bocama.....	103
6.2.2. Postupak analize slike polariskopijom.....	109
6.2.2.1. Definisavanje površine interesovanja.....	110
6.2.2.2. Rastavljanje slike na primarne boje.....	111
6.2.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija	113
6.2.4. Test starenja - Metoda CIPAC 1-MT 46.....	117
6.2.5. Statistička analiza rezultata eksperimentalnih merenja (mase, površine objekata, transparentnosti, stepena sivoće i	

kristaliničnosti).....	117
6.2.6. Merenje mase.....	118
6.2.7. Modelovanje veštačke neuronske mreže za predviđanje emisije pesticida kroz boce tokom vremena skladištenja.....	118
6.2.8. Određivanje aktivne materije u pesticidima.....	121
REZULTATI I DISKUSIJA.....	122
7. Rezultati i diskusija rezultata na osnovu eksperimenata sa rastvaračima i pesticidima na glatkim bocama od 50 ml.....	123
7.1. Promene mase PET boca.....	123
7.2. Promena dimenzija PET boca.....	127
7.3. Određivanje udela kristalne faze na PET bocama (<i>Image Pro Plus</i>).....	133
7.3.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima..	134
7.3.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima.....	138
7.4. Određivanje udela kristalne faze PET boca DSC analizom.....	140
7.4.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima.....	140
7.4.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima.....	141
7.5. Rezultati polariskopskih ispitivanja PET boca sa rastvaračima.....	142
7.5.1. Rezultati polariskopije za red 30.....	143
7.5.2. Rezultati polariskopije za kolonu 15.....	144
7.6. Zaključak na osnovu eksperimenata za glatke boce od 50 ml.....	146
8. Rezultati i diskusija glatke boce od 100 ml sa organskim rastvaračima i pesticidima.....	150
8.1. Promene mase PET boca.....	150
8.2. Promena dimenzija PET boca.....	152
8.3. Određivanje udela kristalne faze na PET bocama (<i>Image Pro Plus</i>).....	157
8.3.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima.....	157
8.3.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima	161
8.4. Određivanje udela kristalne faze PET boca DSC analizom.....	163
8.4.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima.....	163
8.4.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima.....	163
8.5. Rezultati polariskopskih ispitivanja PET boca.....	165
8.5.1. Rezultati polariskopije boca za red 30.....	165
8.5.2. Rezultati polariskopije za kolonu 15	166
8.6. Zaključak na osnovu eksperimenata za glatke boce od 100 ml.....	167
9. Rezultati i diskusija za orebrene boce od 100 ml sa organskim rastvaračima i pesticidima.....	169
9.1. Promena mase PET boca.....	169
9.2. Promena dimenzija PET boca.....	171
9.3. Određivanje udela kristalne faze na PET bocama (<i>Image Pro Plus</i>).....	176
9.3.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima.....	176
9.3.2. Boce koje su korišćene u eksperimentu sa pesticidima.....	177
9.4. Određivanje udela kristalne faze PET boca DSC analizom.....	179
9.4.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima....	179
9.4.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima.....	180
9.5. Zaključak na osnovu eksperimenata za orebrene boce od 100 ml.....	181
10. Rezultati predviđanja emisije cipermetrina kroz PET boce korišćenjem GRNN modela.....	183
10.1. Promena mase PET boca u zavisnosti od koncentracije pesticida i vremena skladištenja.....	184
10.2. Emisija kroz PET boce.....	185

10.3. Predviđanje emisije PET boca.....	186
10.4. Zaključak na osnovu primene GRNN modela za predviđanje emisije pesticida kroz PET boce.....	188
ZAKLJUČAK.....	190
LITERATURA.....	194
PRILOG.....	206
Izjava o autorstvu.....	231
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	232
Izjava o korišćenju.....	233

Spisak skraćenica i simbola

- **AA** - Acetaldehid
- **AN** - Akrilonitril
- **ANN** – Veštačka neuronska mreža (*Artificial neural network*)
- **BHET** - Bis-(2-hidroksietil) tereftalat (bis-hidroksietil tereftalat)
- **BP** – Algoritam za propagaciju greške unazad (*Backpropagation algorithm*)
- **BPNN** – Neuronska mreža sa propagacijom greške unazad (*Backpropagation neural network*)
- **CED** - gustina kohezivne energije
- **CIPAC** - Međunarodno kolaborativno veće za analitiku pesticida (*eng. Collaborative International Pesticide Analytical Council*)
- **COEX HDPE** – Koekstrudovani polietilen visoke gustine
- **DEG** - Dietilen glikol
- **Di** – Rastojanje podataka za obučavanje mreže
- **DMF** - Dimetilformamid
- **DMT** – Dimetil tereftalat
- **DMSO** -Dimetil sulfoksid
- **DSC** - Diferencijana skenirajuća kalorimetrija
- **DMT** – Dimetil tereftalat
- **EC** -Tečni koncentrat za emulziju
- **EEG** -Elektroencefalografija
- **EFSA** - Evropska agencija za bezbednost hrane
- **EG** – Etilen glikol
- **EKG** - Elektrokardiogram
- **EVOH** - Etilen vinil alkohol
- **F** – Aktivaciona funkcija
- **FDA** - Uprava za hranu i lekove Sjedinjenih Američkih Država
- **FFV** - Parcijalna slobodna zapremina (*engl. fractional free volume*)
- **FTIR** - Furijeova transformacija u infracrvenom spektru (*engl. Fourier transformation nearInfra red*)
- **GA** – Genetski algoritam
- **GC/MS** – Gasna hromatografija sa masenom spektroskopijom
- **GRNN** – Neuronska mreža sa opštom regresijom (*engl. General regression neural network*)
- **HDPE** – Polietilen visoke gustine
- **IUPAC** – Međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju
- **ISF** – Pojedinačni faktor ujednačavanja (*eng. individual smoothing factor*)
- **LDPE** - Polietilen niske gustine
- **LLDPE** – Linearni polietilen niske gustine
- **MAE** – Srednja apsolutna greška (*engl. the mean absolute error*)
- **MAPE** – Srednja relativna greška (*engl. the mean absolute percentage error*)
- **MEG** – Monoetilen glikol
- **MHET** - Monohidroksi etilen tereftalna kiselina
- **NB** -Nitrobenzen
- **NMR** - Nuklearna magnetna rezonanca
- **PE** - Polietilen
- **PET** - Poli(etilen tereftalat)
- **PNN** – Probabilistička neuronska mreža (*engl. probabilistic neural networks*)
- **PP** – Polipropilen
- **PVC** – Poli(vinil hlorid)
- **PS** – Polistiren

- R^2 – Koeficijent linearne korelacije
- r - Koeficijent korelacije
- **RMSE** – Koren srednje kvadratne greške (engl. *the root mean squared error*)
- **RNN** – Rekurentna neuronska mreža (engl. *Recurrent neural network*)
- **SEC HPLC**- Tečna hromatografija sa isključivanjem veličine čestica
- **SINC** -Rastvaračem indukovana kristalizacija (eng. *solvent induced crystalization*)
- **SML** - Specifična ograničenja migracije
- **TPA** – Tereftalna kiselina
- **WAXD** - Širokougaona difrakcija X-zraka
- σ_f – Faktor ujednačavanja (engl. *smoothing factor*)
- σ_x, σ_y – Standardna devijacija
- w_i – Težinski koeficijenti
- X_i – Ulazna promenljiva
- Y – Izlazna promenljiva
- Y_{ac} – Izmerena vrednost izlazne promenljive

Spisak tabela

Tabela 1. Hemijska otpornost PET-a

Tabela 2. Mehanička svojstva PET-a

Tabela 3. Hensenovi parametri rastvorljivosti rastvarača na 25 °C [105]

Tabela 4. Hensenovi parametri rastvorljivosti polimera

Tabela 5. Interakcije PET-a sa različitim rastvaračima na osnovu parametara rastvorljivosti

Tabela 6. Oznake tipa formulacija pesticida [232]

Tabela 7. HLB vrednosti hidrofilnih grupa [236]

Tabela 8. HLB vrednosti lipofilnih grupa [236]

Tabela 9. Fizičko-hemijske karakteristike rastvarača

Tabela 10. Fizičko-hemijske karakteristike pesticida

Tabela 11. Tablične vrednosti potpuno kristaliničnih uzoraka [249]

Tabela 12. Serije pesticida Crna mamba sa različitim sadržajem aktivne materije

Tabela 13. Fizičko-hemijska svojstva i Hildebrand-ov parameter za organske rastvarače i PET [258,259]

Tabela 14. Oznaka boca sa rastvaračima koje su korišćene u polariskopskoj analizi

Tabela 15. Masa apsorbovanog i difundovanog rastvarača za boce zapremine 50 ml

Tabela 16. Masa apsorbovanog i difundovanog pesticida za boce zapremine 50 ml

Tabela 17. Sadržaj aktivne materije pesticida pre i nakon „testa starenja“

Tabela 18. Oznaka boca sa rastvaračima koje su korišćene u polariskopskoj analizi

Tabela 19. Red izohroma u zavisnosti od vrste rastvarača

Tabela 20. Masa apsorbovanog i difundovanog rastvarača za boce zapremine 100 ml

Tabela 21. Masa apsorbovanog i difundovanog pesticida za boce zapremine 100 ml

Tabela 22. Sadržaj aktivne materije pesticida pre i nakon „testa starenja“

Tabela 23. Masa apsorbovanog i difundovanog rastvarača za orebrene boce zapremine 100 ml

Tabela 24. Masa apsorbovanog i difundovanog pesticida za orebrene boce zapremine 100 ml

Tabela 25. Sadržaj aktivne materije pesticida pre i nakon „testa starenja“

Tabela 26. Emisiona stopa kroz PET boce u zavisnosti od vremena i koncentracije cipermetrina

Tabela 27. Procena performansi GRNN modela

Tabela 28. Analiza „osetljivosti“ korišćenog GRNN modela

Tabela 29. Količine difundovanih/apsorbovanih rastvarača u PET boce

Tabela 30. Količine difundovanih/apsorbovanih pesticida u PET boce

Spisak tabela u prilogu

Tabela PT 1. Promena mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Tabela PT 2. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 3. Promena mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Tabela PT 4. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 5. Promena dimenzija uzoraka boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Tabela PT 6. Promena dimenzija uzoraka boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Tabela PT 7. Broj objekata izdvojenih kod boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Tabela PT 8. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Sferičnost, Površinu objekata i Površinu dna boca od 50 ml sa promenjenom transparentnošću boca koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 9. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Promenu transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 10. Broj objekata izdvojenih kod boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Tabela PT 11. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Promenu transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 12. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima boca od 50 ml koji su korišćeni u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 13. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 14. Rezultati intenziteta svetlosti za red 30 boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima A, B i C

Tabela PT 15. Rezultati dobijenih intenziteta svetlosti za kolonu 15 za boce od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima A, B i C

Tabela PT 16. Promena mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Tabela PT 17. Promena mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Tabela PT 18. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 19. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 20. Promena dimenzija uzoraka boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Tabela PT 21. Promena dimenzija uzoraka boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Tabela PT 22. Broj objekata izdvojenih kod boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Tabela PT 23. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Sferičnost, Površinu objekata i Površinu dna boca od 100 ml sa promenjenom transparentnošću boca koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 24. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 25. Broj objekata izdvojenih kod boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Tabela PT 26. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Promenu transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 27. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 28. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 29. Rezultati intenziteta svetlosti za red 30 boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima A, B, C, D i E

Tabela PT 30. Rezultati dobijenih intenziteta svetlosti za kolonu 15 boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima A, B, C, D i E

Tabela PT 31. Promena mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Tabela PT 32. Promena mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Tabela PT 33. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 34. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase orebrenih boca od 100 ml koji su korišćeni u eksperimentima sa pesticidima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 35. Promena dimenzija uzoraka orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Tabela PT 36. Promena dimenzija uzoraka orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Tabela PT 37. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 38. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 39. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 40. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Tabela PT 41. Promena mase boca sa ksilolom C₀ (Serija I)

Tabela PT 42. Promena mase boca sa Cipermetrinom (C₅) (Serija II)

Tabela PT 43. Promena mase boca sa Cipermetrinom (C₁₀) (Serija III)

Tabela PT 44. Promena mase boca sa Cipermetrinom (C₁₅) (Serija IV)

Tabela PT 45. Promena mase boca sa Cipermetrinom (C₂₀) (Serija V)

Spisak slika

- Slika 1.** Osnovna strukturna jedinica PET-a
- Slika 2.** Struktura tereftalne kiseline (a), etilen glikola (b) i dimetil tereftalata (c)
- Slika 3.** Struktura bis-hidroksietil tereftalata (BHET)
- Slika 4.** Shema sferulita i lamelarnih struktura u PET-u
- Slika 5.** Trodimenzionalna struktura trans izomera PET-a
- Slika 6.** Apsorpcija, migracija i propustljivost kroz zidove PET boce
- Slika 7.** Karakteristične zone PET boca i pozicije za difuziju i apsorpciju upakovanih proizvoda
- Slika 8.** Prikaz polimernog lanca tokom difuzije molekula penetranta
- Slika 9.** Vrednosti energije aktivacije difuzije (E_a) za kristalinčne i amorfne polimere u zavisnosti od temperature
- Slika 10.** Parametri rastvorljivosti za polimer i rastvarač [105]
- Slika 11.** Dobijanje dimetil tereftalata i tereftalne kiseline iz p-ksilena
- Slika 12.** Dobijanje bis-(2-hidroksietil)tereftalata iz dimetil tereftalata i etilen glikola
- Slika 13.** Dobijanje PET-a iz bis-(2-hidroksietil)tereftalata
- Slika 14.** Dobijanje acetaldehida iz PET-a
- Slika 15.** Ciklični oligomeri identifikovani u PET-u
- Slika 16.** DSC krive za PET tertiran rastvaračima tokom vremena [185]
- Slika 17.** Fotografija prikazana u različitim rezolucijama
- Slika 18.** Grafički sistem za formiranje digitalne slike
- Slika 19.** Digitalizovana slika
- Slika 20.** Binarna slika
- Slika 21.** Slika u sivoj boji
- Slika 22.** Originalna slika i slika posle množenja konstantom 2
- Slika 23.** Originalna slika i slika posle deljenja konstantom 2
- Slika 24.** Kernel koji se koristi kod erozije
- Slika 25.** Erozija objekta kernel elementom 3x3
- Slika 26.** Kernel koji se koristi kod dilatacije
- Slika 27.** Dilatacija objekta kernel elementom 3x3
- Slika 28.** Slika tamnog predmeta na svetloj pozadini i histogram intenziteta piksela
- Slika 29.** Histogram intenziteta piksela sa uvećanom y-osom i slika predmeta nakon segmentacije
- Slika 30.** Oprema za polariskopska ispitivanja
- Slika 31.** Izgled biološkog neurona
- Slika 32.** Shematski prikaz veštačkog neurona
- Slika 33.** Struktura neuronske mreže na primeru troslojne mreže
- Slika 34.** Nadgledano obučavanje neuronske mreže
- Slika 35.** Nenadgledano obučavanje neuronske mreže
- Slika 36.** Troslojna neuronska mreža sa propagacijom unazad (standardna veza)
- Slika 37.** Arhitektura rekurentne neuronske mreže
- Slika 38.** Arhitektura neuronske mreže sa opštom regresijom

- Slika 39.** Strukturna formula hlorbenzena
- Slika 40.** Strukturna formula izoforona
- Slika 41.** Strukturna formula orto-ksilola
- Slika 42.** Strukturna formula propilen glikola
- Slika 43.** Strukturna formula glicerina
- Slika 44.** Strukturna formula alahlora
- Slika 45.** Strukturna formula trifluralina
- Slika 46.** Strukturna formula fenmedifama
- Slika 47.** Strukturna formula desmedifama
- Slika 48.** Strukturna formula cipermetrina
- Slika 49.** Oprema i uslovi fotografisanja boca
- Slika 50.** Izgled ekrana za čuvanje podataka za kalibraciju uzoraka
- Slika 51.** Prikaz referentnih (kontrolnih) tačaka za glatke boce(a) i orebrene boce(b)
- Slika 52.** Izgled ekrana u programu *Image-Pro Plus* za merenje odstupanja dimenzija glatkih boca od 50 ml
- Slika 53.** Rezultat primene Sobelovog filtra na orebrene boce
- Slika 54.** Rezultat primene Roberstovog filtra na orebrene boce
- Slika 55.** Rezultat primene Laplasovog filtra na orebrene boce
- Slika 56.** Primena filtra na osnovu proračuna varijanse na orebrenu bocu
- Slika 57.** a) Slika dobijena popunjavanjem konture, b) ista slika posle primene erozije objekta
- Slika 58.** Primena oduzimanja vrednosti piksela na izdvajanje konture objekta
- Slika 59.** Segmentacija boja pri izdvajanju konture plave boce
- Slika 60.** Primena Sobelovog filtra na izdvajanje konture plave PET boce
- Slika 61.** Primena Robertsovog filtra na izdvajanje konture plave PET boce
- Slika 62.** Primena Laplasove transformacije na izdvajanje konture plave PET boce
- Slika 63.** Primena filtra baziranog na proračunu Varijanse na izdvajanje konture plave boce
- Slika 64.** Izgled ekrana prilikom primene transformacije *Distance* koja izdvaja oblasti sa morfološkim promenama dna boce
- Slika 65.** Izgled ekrana prilikom definisanja površine interesovanja
- Slika 66.** Izgled ekrana pri izboru kalibracije
- Slika 67.** Izgled ekrana kod obeležavanja objekata u definisanoj površini
- Slika 68.** Izgled ekrana prilikom prebrojavanja objekata
- Slika 69.** Izgled ekrana prilikom izbora veličina koje je potrebno izmeriti
- Slika 70.** Izgled ekrana prilikom prikazivanja rezultata
- Slika 71.** Primena filtera rastojanja na dno boce
- Slika 72.** Izgled ekrana prilikom definisanja površine interesovanja
- Slika 73.** Izgled ekrana u programu *Image-Pro Plus* za izoštravanje detalja unutar slike upotrebom filtera
- Slika 74.** Izgled ekrana pri rastavljanju slike na plavi, zeleni i crveni kanal
- Slika 75.** Izgled ekrana pri prikazivanju intenziteta u različitim tačkama
- Slika 76.** Izgled ekrana prilikom podešavanja čitanja svakog dvadesetog piksela
- Slika 77.** Izgled ekrana prilikom rastavljanja slike na intenzitet kanala
- Slika 78.** DSC dijagram za uzorke praznih (referentnih) boca od 50 ml koje nisu bile napunjene rastvaračima/pesticidima
- Slika 79.** Izgled dna boca sa kojih je uziman uzorak za DSC analizu
- Slika 80.** DSC dijagram za uzorke boca od 50 ml sa rastvaračem/pesticidom
- Slika 81.** DSC kriva providnog dela netretirane boce (crvena boja) i DSC kriva neprovidnih delova boca nakon „testa starenja“ (plava boja)
- Slika 82.** Promena mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima
- Slika 83.** Promena mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

- Slika 84.** Fotografije referentne (prazne) i uzoraka boca nakon „testa“ starenja - tri različita položaja
- Slika 85.** Apsolutna odstupanja dimenzija boca od 50 ml koje su bile napunjene rastvaračima u odnosu na praznu bocu
- Slika 86.** Apsolutno odstupanja dimenzija boca od 50 ml koje su bile napunjene pesticidima u odnosu na praznu bocu
- Slika 87.** Broj objekata na praznoj i bocama od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima
- Slika 88.** Izmerene vrednosti sferičnosti oblasti kristalne faze prazne boce i boca sa rastvaračima od 50 ml
- Slika 89.** Izmerene vrednosti površine oblasti kristalne faze prazne boce i boca sa rastvaračima od 50 ml
- Slika 90.** Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 50 ml sa rastvaračima
- Slika 91.** Izmerene vrednosti transparentnosti dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 50 ml
- Slika 92.** Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 50 ml
- Slika 93.** Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 50 ml
- Slika 94.** Broj objekata na praznoj i bocama od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima
- Slika 95.** Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 50 ml sa pesticidima
- Slika 96.** Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 50 ml
- Slika 97.** Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca sa pesticidima od 50 ml
- Slika 98.** Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti DSC analizom dna prazne boce i dna boca od 50 ml koje su bile napunjene rastvaračima
- Slika 99.** Stepem kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca od 50 ml koje su bile napunjene pesticidima određenih DSC analizom
- Slika 100.** Raspored boja za određivanje reda izohroma
- Slika 101.** Intenzitet boja RGB za red 30 boce A (prazna boca)
- Slika 102.** Intenzitet boja RGB za red 30 boce B (boca sa vodom)
- Slika 103.** Intenzitet boja RGB za red 30 boce C (boca sa hlorbenzenom)
- Slika 104.** Intenzitet boja za kolonu 15 boce A (prazna boca)
- Slika 105.** Intenzitet boja za kolonu 15 boce B (boca sa vodom)
- Slika 106.** Intenzitet boja za kolonu 15 boce C (boca sa hlorbenzenom)
- Slika 107.** Zbirni intenzitet boja za red 30 boca A, B i C
- Slika 108.** Zbirni intenzitet boja za kolonu 15 za boce A, B i C
- Slika 109.** Vizuelne promene na bocama nakon testa starenja
- Slika 110.** Promena boje boca usled apsorpcije pesticida Župilan E 48
- Slika 111.** Linearna zavisnost stepena sivoće i kristaliničnosti
- Slika 112.** Promena mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima
- Slika 113.** Promena mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima
- Slika 114.** Apsolutna odstupanja dimenzija boca od 100 ml koje su bile napunjene rastvaračima u odnosu na praznu bocu
- Slika 115.** Apsolutno odstupanja dimenzija boca od 100 ml koje su bile napunjene pesticidima u odnosu na praznu bocu

Slika 116. Broj objekata na praznoj i bocama od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Slika 117. Izmerene vrednosti sferičnosti oblasti kristalne faze prazne boce i boca sa rastvaračima od 100 ml

Slika 118. Izmerene vrednosti površine oblasti kristalne faze prazne boce i boca sa rastvaračima od 100 ml

Slika 119. Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 100 ml sa rastvaračima

Slika 120. Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 100 ml sa rastvaračima

Slika 121. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 100 ml

Slika 122. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 100 ml

Slika 123. Broj objekata na praznoj i bocama od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Slika 124. Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 100 ml sa pesticidima

Slika 125. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 100 ml

Slika 126. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca sa pesticidima od 100 ml

Slika 127. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti DSC analizom dna prazne boce i dna boca od 100 ml koje su bile napunjene rastvaračima

Slika 128. Stepem kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca od 100 ml koje su bile napunjene pesticidima određenih DSC analizom

Slika 129. Zbirni intenzitet boja za red 30 boce A, B, C, D i E

Slika 130. Zbirni intenzitet boja za kolonu 15 boce A,B,C,D i E

Slika 131. Linearna zavisnost stepena sivoće i kristaliničnosti

Slika 132. Promena mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Slika 132. Promena mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Slika 133. Kontrolne tačke na referentnoj orebrenoj boci od 100 ml

Slika 134. Apsolutna odstupanja dimenzija orebrenih boca od 100 ml koje su bile napunjene rastvaračima u odnosu na praznu bocu

Slika 135. Apsolutno odstupanja dimenzija orebrenih boca od 100 ml koje su bile napunjene pesticidima u odnosu na praznu bocu

Slika 136. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna orebrenih boca sa rastvaračima od 100 ml

Slika 137. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna orebrenih boca sa rastvaračima od 100 ml

Slika 138. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna orebrenih boca sa pesticidima od 100 ml

Slika 139. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna orebrenih boca sa pesticidima od 100 ml

Slika 140. Boca sa Alahlorom E 48 (levo) i boca sa Župilanom E 48 (desno)

Slika 141. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti DSC analizom dna prazne boce i dna orebrenih boca od 100 ml koje su bile napunjene rastvaračima

Slika 142. Stepen kristaliničnosti dna prazne boce i dna orebrenih boca od 100 ml koje su bile napunjene pesticidima određen DSC analizom

Slika 143. Linearna zavisnost stepena krstaliničnosti i sivoće

Slika 144. Promena mase praznih boca ispitivanih serija pesticida u zavisnosti od vremena i koncentracije aktivne materije

Slika 145. Promena mase punih boca ispitivanih serija pesticida u zavisnosti od vremena i koncentracije aktivne materije

Slika 146. Arhitektura GRNN mreže primenjene za predviđanje emisione stope pesticida

Slika 147. Zavisnost procenjene vrednosti emisije u zavisnosti od izmerenih vrednosti na osnovu GRNN mreže

UVOD

Poli (etilen tereftalat) (PET) predstavlja termoplastični polimerni materijal iz grupe poliestara, koji se koristi u obliku vlakana, filmova i boca, a služi za pakovanje širokog spektra komercijalnih proizvoda koji se mogu naći na tržištu (boce za pakovanje bezalkoholnih gaziranih i negaziranih pića, jakih alkoholnih pića, piva i vina, prehrambenih proizvoda, hemikalija, odeće i obuće, instrument-tabli za automobile i dr.) [1].

Postupci dobijanja poliestara datiraju iz tridesetih godina prošloga veka (radovi *Carothers E.I. du Pont*), a prve laboratorijske uzorke PET-a u obliku vlakana razvila je engleska firma *Calico Printers Association* 1941. godine. Intenzivna istraživanja poliestara počinju nakon Drugog svetskog rata, pedesetih godina prošloga veka u Sjedinjenim Američkim Državama. Tokom pedesetih godina prošlog veka istraživanja na polju tekstilnih vlakana dovela su do razvijanja komercijalnih materijala *DuPont's Dacron™* i *ICI's Terylene™*. *Goodyear* je 1962. godine proizveo prve kordove za gume koji su po sastavu bili poliestri, a tek 1977. godine PET je počeo komercijalno da se proizvodi kao ambalaža za pakovanje tečnih proizvoda (plastične PET boce) [2].

Ekspanzija upotrebe PET-a proistekla je iz činjenice da su mehanička svojstva, posebno otpornost, značajno poboljšane postupcima termoformiranja i duvanja. Na tržištu postoji veliki broj različitih vrsta prehrambenih proizvoda upakovanih u PET ambalažu: sveže namirnice, voće, povrće, pasterizovani proizvodi, alkoholna i bezalkoholna pića, ulja, sirupi, prelive i sl. Modifikacija postupaka tokom prerade PET-a poboljšala je termička svojstva ambalaže, čime je omogućeno pakovanje pasterizovanih proizvoda (vino, pivo, majonez i kečap). Zbog mogućnosti sterilizacije PET kontejneri se koriste u zdravstvu, za čuvanje fizioloških rastvora, krvi i plazme. Pene kristaliničnog PET-a, poznatijeg kao *Cell-PET*, imaju visoku toplotnu otpornost i pružaju dobru zaštitu upakovanih proizvoda od spoljašnjih uslova. Kompozitni materijali ojačani vlaknima PET-a koriste se u električnim i elektronskim aparatima za izradu kućišta, obloga za merne sonde, držača sondi i slično.

Na osnovu statističkih podataka iz 2018. godine [3], na svetskom tržištu je proizvedeno oko 359 miliona tona plastičnih materijala, a od toga na Evropskom tržištu je prerađeno oko 51,8 miliona tona plastike. Od ukupne količine proizvedene plastike na Evropskom tržištu, oko 3,9 miliona tona su proizvodi od PET-a. Na osnovu statističkih podataka, prikupljen ambalažni otpad za 2018. godinu na Evropskom tržištu, iznosio je oko 29,1 miliona tona. Od prikupljene količine otpada, reciklirano je oko 32,5 %, dok se 42,6 %

otpadne plastike koristi kao energent, a 24,9 % plastičnog otpada uskladišteno je na deponijama [3].

Široka potrošnja PET-a (najčešće kao ambalaža u prehrambenoj i industriji alkoholnih i bezalkoholnih pića), stvara i veliku količinu otpada, tako da reciklaža polimera i razvoj novih materijala baziranih na recikliranim sirovinama dobija na značaju. Sa ekonomskog aspekta, reciklaža polimernih materijala značajno smanjuje cene osnovnih materijala za proizvodnju, a smanjenje plastičnog otpada, predstavlja veliki doprinos očuvanju životne sredine [4].

Kao što je već pomenuto, PET se kao materijal svrstava u grupu termoplastičnih polimera koji se mogu višestruko koristiti imajući u vidu karakteristike njihovog načina prerade, ali je upotreba recikliranog PET-a ograničena njegovom prethodnom primenom.

Imajući u vidu stalni porast procenta reciklaže termoplastičnih polimernih materijala i dalje zabrinjava velika količina plastičnog otpada koja završava na deponijama, bez adekvatnog uskladištenja i bez procene rizika na životnu sredinu i uticaja degradacije polimera i ostataka upakovanih proizvoda koji se mogu zadržati u plastičnom materijalu.

Cilj ove disertacije bio je da se sagleda mogućnost pakovanja organskih rastvarača i pesticida (odnosno tečnih koncentrata za emulziju–EC) kao specifičnih proizvoda, u PET ambalažu, sa aspekta stabilnosti, sigurnosti i pogodnosti ove ambalaže za pakovanje pesticida kao i posledice promene na PET ambalaži pod dejstvom upakovanih pesticida tokom veka trajanja (životnog veka proizvoda).

Pakovanje tečnih koncentrata za emulziju (EC) na teritoriji Republike Srbije od 2000.-te godine, definisano je **Pravilnikom o vrstama ambalaže za pesticide i đubriva i o uništavanju pesticida i đubriva**, koji se primenjuje od 31.12.2000. [5].

Članovi 6. i 7. pomenutog pravilnika, odnose se na pakovanje tečnih formulacija pesticida. Na osnovu zakonske regulative, preporučeni materijali za pakovanje pesticida definisani su kao:

- pakovanje zapremine od 5 ml do 1000 ml (10, 25, 50, 100, 250, 500 i 1.000 ml) izrađenom od:

- plastične mase, jednoslojne ili višeslojne koja može podneti sadržaj agresivnih rastvarača koji ulaze u sastav formulacije u roku trajanja označenom na deklaraciji;

- stakla, samo za pakovanje do 100 ml;

- aluminijuma, u obliku boce;" [5].

Upotreba „plastičnih” boca za pakovanje pesticida je u proteklom periodu preuzela apsolutni primat u odnosu na staklenu ambalažu i aluminijum, pre svega zbog znatno niže

cene, uslova skladištenja, rukovanja, načina punjenja (gravitacioni punjači), višekratnog korišćenja proizvoda (navojni zatvarači na plastičnim bocama koji obezbeđuju višekratno korišćenje proizvoda upakovanih u plastične boce).

Trend pojeftinjenja troškova ambalaže favorizovao je plastične materijale, ali je doveo i do negativnih posledica zbog nedovoljnog poznavanja kompatibilnosti upakovanih proizvoda, pesticida, sa polimernim materijalima koji se koriste za izradu boca. Jednoslojne plastične boce izrađene od polietilena visoke gustine (HDPE), polipropilena (PP), poli(vinil hlorida) (PVC) i polistirena (PS), nisu mogle da budu korišćene za pakovanje pesticida koji u svom sastavu imaju organske rastvarače, zbog svoje morfologije i propustljivosti. Dvoslojna i četvoroslojna HDPE ambalaža (koekstrudovane – COEX boce), predstavlja adekvatnu ambalažu za pakovanje EC formulacija pesticida, ali je cena ovakve ambalaže i dalje visoka (skuplja je od staklene ambalaže).

Kao dobra alternativa i adekvatan kompromis nametnula se ambalaža od PET-a, jer je jednoslojna, male mase, lako je dostupna i može da se reciklira. I pored navedenih svojstava izbor PET boca za pakovanje pesticida nije uvek opravdan jer može ugroziti stabilnost proizvoda i životnu okolinu. Barijerna svojstva PET-a, čvrstoća i otpornost na udar, zavise od tipa PET-a (granulata) koji se koristi za izradu boca, boje (masterbača) koji se dodaje u polimer, uslova prerade (temperatura, pritisak, vreme hlađenja), ali i pored toga ne postoji odgovarajuća analitička metoda koja potvrđuje adekvatnost PET-a za pakovanje pesticida.

Laboratorijska ispitivanja PET boca u akreditovanim laboratorijama, koja se primenjuju za ispitivanje ambalaže, podrazumevaju:

- dimenziona merenja i vizuelna zapažanja o ambalaži,
- mikrobiološka ispitivanja (ispitivanje mikroorganizama, plesni i kvasaca) sa površine ispitivanih boca,
- fizičko-hemijska ispitivanja (specifična migracija elemenata sa unutrašnje strane boca) korišćenjem model rastvora (40 % v/v etanola i 3 % v/v sirćetne kiseline) i
- određivanje sadržaja metala u predmetnoj ambalaži.
- „drop test” – ispitivanje stabilnosti ambalaže na udar.

Svi ovi testovi daju samo preporuke za pakovanje određenih proizvoda u PET ambalažu i bazirani su na analogiji, jer ne uzimaju konkretne upakovane proizvode za ispitivanja, već samo one definisane standardnim procedurama. Stoga se u praksi često dešava da boce napravljene od PET-a nisu adekvatne za pakovanje agresivnih hemikalija (izrazito baznih proizvoda, proizvoda koji lako hidrolizuju i slično), što se manifestuje najpre

deformacijom boca sa upakovanim proizvodom, a zatim curenja proizvoda. Curenje proizvoda se javlja na mestima gde je boca izrađena od PET- a najslabija (dno boce), a neretko i kroz zatvarače sa aluminijumskom podloškom koja je induktivno zavarena na PET bocu.

Cilj disertacije je bio da se ispita delovanje organskih rastvarača i pesticida na PET boce u periodu „roka trajanja“ (predviđenog životnog veka proizvoda), analizom promena na PET bocama. Osnova eksperimentalnog rada u disertaciji, bila je preporučena metoda Međunarodnog kolaborativnog veća za analitiku pesticida (*eng. CIPAC-Collaborative International Pesticide Analytical Council*) CIPAC 1.MT.46, poznatija kao „test starenja“. Metoda određuje stabilnost pesticida u originalnoj ambalaži i podrazumeva skladištenje rastvarača/pesticida na temperaturama 54 ± 2 °C tokom 14 dana i simulira ponašanje proizvoda tokom dve godine roka trajanja.

Nakon „testa starenja“, ispitivane su promene na PET ambalaži u cilju dobijanja informacija o njenoj stabilnosti i kompatibilnosti sa upakovanim proizvodom. Kao osnov analize korišćeni su parametri: promena mase boca, promena stepena kristaliničnosti, promena dimenzija boca izazvane bubrenjem polimernog materijala, kao i sadržaj apsorbovanog proizvoda u zidovima boca u zavisnosti od parametara rastvorljivosti, na osnovu kojih su dobijene korisne informacije o opravdanosti upotrebe PET boca za pakovanje pesticida. U eksperimentalnom radu, merenjem količine apsorbovanog i difundovanog rastvarača/pesticida kroz zidove boca od PET-a, prikazana je količina organskih rastvarača/pesticida koji ostaju u zidovima PET-a.

Fenomen promene udela kristalne faze PET polimera indukovano organskim rastvaračima je odavno poznat, ali je u disertaciji opisan metod određivanja kristalne faze metodom analize slike i primena softvera *Image Pro Plus* kao nedestruktivne metode kojom bi se brzo i efikasno dobile informacije o promeni strukture PET ambalaže tokom „veka trajanja“ pesticida. Do sada analiza slike nije korišćena za praćenje promena u stepenu kristaliničnosti polimera.

Ideja je bila da se primenom analize slike detektuju i izdvoje zone na bocama koje su pretrpele promene tokom „testa starenja“, a da se zatim merenjem transparentnosti i stepena sivoće, dovedu u vezu sa promenom udela kristalne faze PET-a. Ovakva hipoteza uslovljenosti promene stepena sivoće polimernog materijala sa sadržajem kristalne faze je upoređivana sa DSC analizom istih uzoraka boca i dobijena je potvrda saglasnosti metode analize slike sa konvencionalnom DSC metodom koja se koristi za određivanje udela kristalne faze u polimeru.

Korišćenjem polariskopije na ispitivanim bocama, izvršeno je izdvajanje kritičnih zona koje su posledica apsorpcije organskih rastvarača/pesticida, kao potencijalnih kritičnih zona na kojima se javlja curenje upakovanog sadržaja ili lom boce.

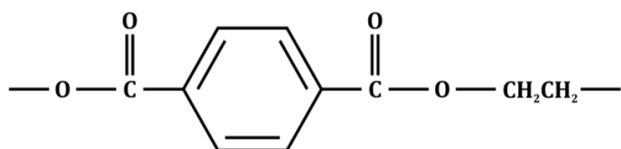
Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka ispitivanja PET boce za pakovanje pesticida i organskih rastvarača, potvrđena je opravdanost kategorizacije ambalaže pesticida kao opasnog otpada koje zahtevaju poseban tretman u skladu sa Evropskom regulativom [6], ali je i konstatovan različit stepen emisije (difuzije) za različite tipove organskih rastvarača i pesticida. Eksperimentalni podaci su jasno ukazali na činjenicu da stepen emisije kroz PET boce zavisi od vrste rastvarača, aktivne materije, njihovog odnosa u gotovom proizvodu (procenat aktivne materije u pesticidu) i vremena emisije, pa je u disertaciji opisan i postupak stvaranja veštačke neuronske mreže sa opštom regresijom (*General regression neural network - GRNN*) pomoću koje može da se predvidi emisija pesticida kroz PET boce. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih podataka (koncentracije aktivne materije u pesticidima i vremena skladištenja), obučavanja i testiranja neuronske mreže, analizom „osetljivosti“ modela veštačke neuronske mreže, dobijeni su pouzdani podaci o proceni emisije pesticida kroz PET ambalažu tokom vremena skladištenja.

TEORIJSKI DEO

1. Poli (etilen tereftalat)

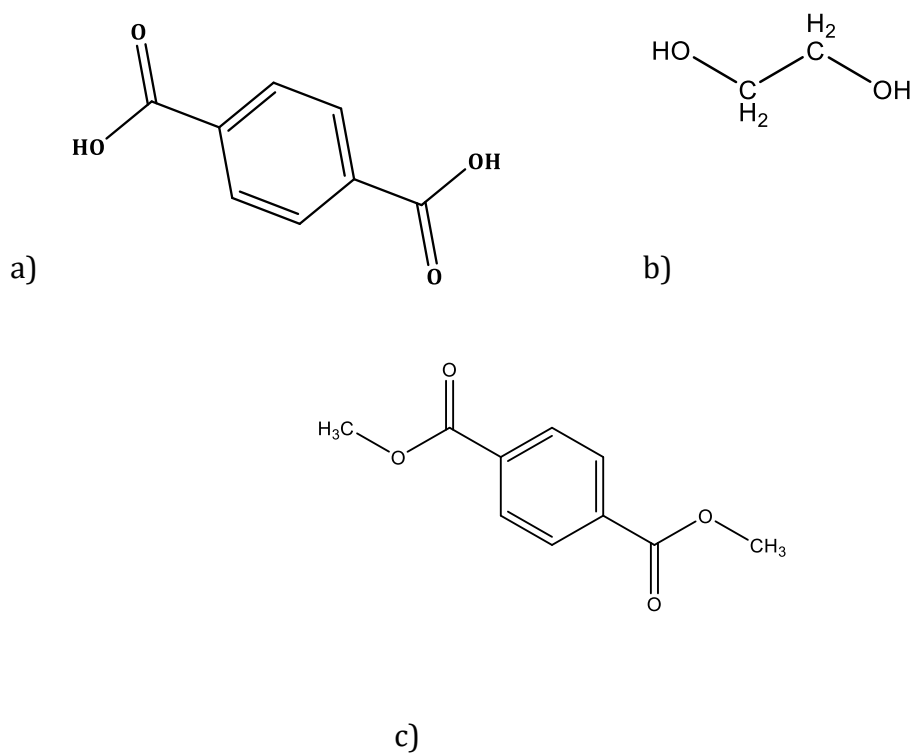
1.1 Dobijanje poli (etilen tereftalata)

Poli(etilen tereftalat) (PET) je linearni poliestar sa osnovnom strukturnom jedinicom prikazanom na slici 1.



Slika 1. Osnovna strukturna jedinica PET-a

Osnovne sirovine za proizvodnju PET-a su: tereftalna kiselina (TPA), etilen glikol (EG) i dimetil tereftalat (DMT) (slika 2.).



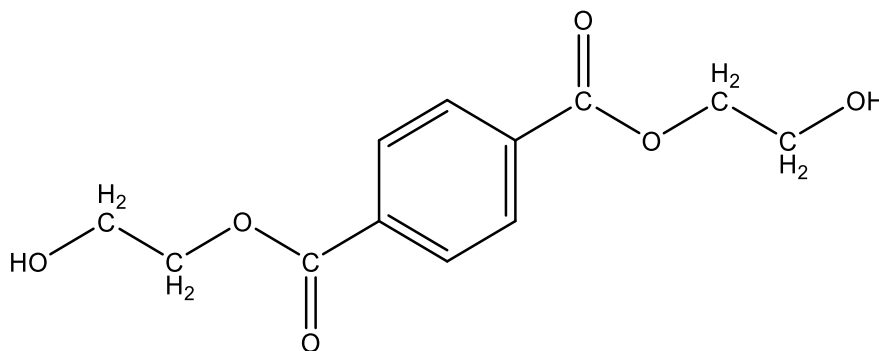
Slika 2. Struktura tereftalne kiseline (a), etilen glikola (b) i dimetil tereftalata (c)

PET se može dobiti na dva načina [7]:

- (1) direktnom esterifikacijom tereftalne kiseline i etilen glikola ili
- (2) transesterifikacijom dimetil tereftalata etilen glikolom

(1) Direktna esterifikacija

Etilen-glikol (EG) i tereftalna kiselina (TPA) međusobno reaguju na temperaturama 190–220 °C u prisustvu inertnog gasa (azota), dajući bis-hidroksietil tereftalat (BHET) (slika 3.):



Slika 3. Struktura bis-hidroksietil tereftalata (BHET)

Transesterifikacija BHET u PET izvodi se na 275–285 °C, u uslovima visokog vakuuma i u prisustvu katalizatora (acetata i oksida antimona, germanijuma ili organskih oksida titana).

(2) Transesterifikacija

Transesterifikacija dimetil-tereftalata etilen-glikolom sprovodi se na sledećim uslovima: 205–220 °C, u prisustvu inertnog gasa (azota) i katalizatora u obliku soli (acetata litijuma, kalcijuma, magnezijuma, mangana, cinka i olova). Monomer BHET se daljim postupcima prevodi u PET. Ovaj postupak se odvija na temperaturama 275–285 °C, pod visokim vakuumom i u prisustvu katalizatora (acetata antimona, cinka i olova, ili oksida antimona germanijuma i olova) i organskih jedinjenja.

Oba navedena postupka prate sporedne reakcije koje dovode do stvaranja sporednih proizvoda esterifikacije: cikličnog etilen-tereftalata, acetaldehida (AA) i dietilen-glikola (DEG). Uslovi odigravanja reakcija esterifikacije, količina i vrsta katalizatora, ukupna zapremina proizvodnih šarži i temperatura procesa, doprinose brzini reakcije i utiču na boju proizvoda.

Dobijanje PET-a sa velikim molekulskim masama ograničeno je reverzibilnom prirodnom reakcijom esterifikacije, reakcijom transesterifikacije i velikom viskoznošću rastopa koja inhibira uklanjanje sporednih proizvoda [7].

1.2. Struktura PET-a

PET pripada grupi kristaliničnih polimera zbog svoje pravilnosti u hemijskoj i geometrijskoj strukturi. Karakteristike polimera menjaju se promenom udela kristalne faze. Amorfni PET je uglavnom sastavljen od neuređenih molekulskih lanaca što daje lošija barijerna svojstva i slabija mehanička svojstva u odnosu na deo PET-a sa kristalnom strukturom. PET sa velikim udelom kristalne faze ima višu temperaturu staklastog prelaza, T_g ($T_g=67$ °C za amorfni PET i $T_g=81$ °C za kristaliničan PET) [8], što ga čini tvrdim, jačim, žilavijim i otpornijim na rastvarače [9].

Kristaliničnost u PET-u može biti indukovana toplotom, naprezanjem ili zaostalim naponima. Proces kristalizacije počinje nukleacijom i nastavlja se kristalizacijom u obliku sferulita i može se pojaviti na temperaturama iznad T_g , a ispod tačke topljenja T_m [10]. PET kristališe sporije od polietilena i polipropilena, čime je potpuno amorfni PET moguće dobiti brzim hlađenjem nakon topljenja [9].

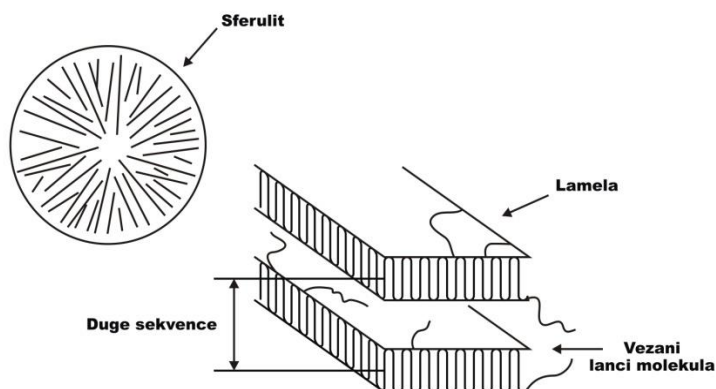
Kristali PET-a su mali i nesavršeni [10]. Struktura kristalita i stepen kristaliničnosti semikristaliničnih polimera su često određeni uslovima odigravanja reakcije (temperaturom i pritiskom tokom prerade) [7]. Pojedinačni kristali često rastu iz razblaženih rastvora sa koncentracijom manjom od 0,1% [10]. Kristalizacija polimera podrazumeva spoljašnji rast kristala, zvezdasto (radijalno) od jezgara, što dovodi do formiranja sferulita. Lamelarna struktura, koja se često tumači kao lanac omotan slojevima, formira radijus sferulita [9,10]. Dugi lanci u amornim regijama povezuju lamele, nazivaju se „vezanim-molekulima” [11]. U mnogim slučajevima prečnik sferulita je manji od 100 μm , a debljina lamela je reda veličine 10 nm [11,12]. Na niskim temperaturama kristalizaciju može izazvati više centara za nukleaciju formiranjem malih sferulita. Veće kristalne strukture mogu se dobiti kada materijali kristališu na višim temperaturama ili sporim hlađenjem nakon topljenja [10].

Shematski dijagram sferulitnih i lamelarnih struktura prikazan je na slici 4. Radijus sferulita, debljina lamela i dužina, odnosno rastojanje između dve susedne lamele, su parametri koji se koriste za opisivanje morfologije PET materijala.

Polimerni lanci obično su velike dužine, pa se delovi jedinica rešetke ne slažu dobro. Imajući u vidu da su nedostaci i poremećaji u kristalnoj rešetki prisutni, potpuna

kristaliničnost polimera (100%) ne može biti postignuta [10], tako da PET najčešće sadrži i kristalne i amorfne faze.

Na osnovu lokacije kristalnih i amorfni faza mogu se razlikovati mobilne amorfne regije i amorfne regije sa ograničenom pokretljivošću čija je mobilnost sprečena blizinom kristalne faze i kristalne regije [13].



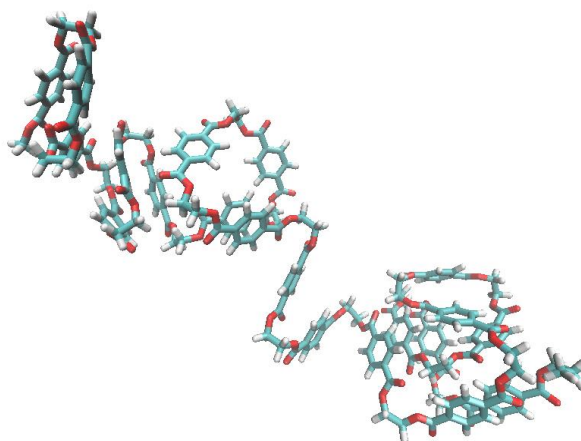
Slika 4. Shema sferulita i lamelarnih struktura u PET-u

Određivanje stepena kristaliničnosti zasniva se na: određivanju gustine polimernog materijala, difrakciji X-zraka, apsorpciji infracrvenih zraka, metodama nuklearne magnetne rezonance (NMR) i diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC). Rezultati udela kristalinične faze mogu biti različiti u zavisnosti od metode.

Stepen kristaliničnosti i morfologija imaju veliki uticaj na karakteristike polimera. Uzorci sa većom kristaliničnošću imaju veće module žilavosti, jačinu na razvlačanje i čvrstinu, ali manju udarnu snagu [14-16]. Čak i pri istom sadržaju kristalne faze uzorci koji kristališu na višoj temperaturi manje su prozirni i lomljivi [17]. Uzorci sa manjim veličinama sferulita imaju veću tačku razvlačenja, manje izduženje, višu temperaturu lomljenja [18] i veću udarnu snagu [19]. Ostale fizičke karakteristike zavise od uslova topljenja [20-24], uslova hladne kristalizacije [24-26], temperature staklastog prelaza T_g [27-31] i fizičkog starenja.

Karakterizacija mikrostrukture PET-a sa aspekta molekulske organizacije podrazumeva konformacione strukture amorfne i kristalne faze. U PET lancima, etilen glikolne veze (-COOCH₂CH₂COO-) između benzenovih prstenova, određuju strukturu ovih lanaca koji mogu postojati u trans-obliku ili neuređenom (relaksiranom) obliku. Na slici 5.

prikazan je trans-oblik konformacije. Amorfna faza PET-a sadrži obe konformacije trans-oblika i neuređenog izomera, dok kristalna faza samo konformaciju u trans-obliku [32].



Slika 5. Trodimenzionalna struktura trans izomera PET-a

Efekte mikrostrukture u PET-u na osnovu trans-izomera, neuređenih oblika i udela kristaliničnosti pokazuju da uzorci, polimerizovani iz različitih monomera i katalizatora, pokazuju različitu mikrostrukturu. Razlike u mikrostrukтури manifestuju se u optičkim karakteristikama PET-a [33].

1.3. Fizička svojstva PET-a

Fizička svojstva PET opisana su u mnoštvu studija i sa različitih aspekata [34].

PET se karakteriše kao semikristalinični polimer koji zagrevanjem iznad temperature od 70–80 °C, pokazuje prelaz iz krutog staklastog stanja u gumoliko stanje, gde polimerni lanci mogu biti istegnuti i poređani u jednom smeru, u obliku vlakana, ili u dva smera (biaksijalno). Temperatura topljenja PET-a se nalazi u intervalu od 250–260 °C. Nakon topljenja i modelovanja u kalupe, hlađenjem polimer postaje vrlo tvrd i može se koristiti za različite namene.

Ako se materijal sa istegnutim lancima na temperaturi iznad temperature staklastog prelaza (70–80 °C) pusti da polako kristališe, materijal počinje da bude neprovidan, više krut, a manje fleksibilan. Takav PET naziva se kristalni PET. U ovom obliku, PET može izdržati visoke temperature. Kontrolisanom manipulacijom između svakog od ovih oblika očvršćavanja stvara se širok raspon različitih proizvoda, što predstavlja varijante obrade istih osnovnih PET materijala.

Kao što je već navedeno, uloga PET-a postaje značajna u pakovanju mnogih vrsta proizvoda, a glavni razlozi za popularnost i favorizovanje PET ambalaže su transparentnost, adekvatna barijerna svojstva i očuvanje svojstava upakovanih proizvoda.

Najvažnija svojstva koja svrstavaju PET u komercijalno važne polimere :

- upijanje vlage je mnogo niže nego kod većine polimera
- odlična dimenziona stabilnost sa vrlo dobrom čvrstoćom
- dobra hemijska otpornost
- odobren je za upotrebu kao ambalaža za hranu od strane Uprave za hranu i lekove Sjedinjenih američkih država (FDA) i Evropske agencije za bezbednost hrane (EFSA)
- dobra električna svojstva
- izvanredna toplotna svojstva koja omogućavaju obradu i korišćenje u širokom opsegu temperatura.

Najvažnija fizičko-hemijska svojstva PET-a navedena su u tabelama 1. i 2. [35, 36].

Tabela 1. Hemijska otpornost PET-a

Vrsta rastvarača	Otpornost
Kiseline koncentrovane	Dobra
Kiseline razblažene	Dobra
Alkoholi	Dobra
Alkalni rastvori	Loša
Aromatski ugljovodonici	Dobra
Masti i ulja	Dobra
Halogeni	Dobra
Ketoni	Dobra

Tabela 2. Mehanička svojstva PET-a

Parametar	Vrednost (SI)
Tvrdoća, Rockwell M	80,0 - 96,0
Tvrdoća, Rockwell R	105 - 125
Tvrdoća, Shore D	79,0 - 87,0
Zatezna čvrstoća	2,10 - 90,0 MPa
Izduženje pri kidanju	4,00 - 600 %
Modul elastičnosti	0,107 - 5,20 GPa
Koeficijent trenja	0,180 - 0,300
Otpornost na cepanje	0,265 - 59,0 kN/m

1.4. Proizvodnja PET boca

Proizvodnja PET boca na tržištu ambalaže zauzima izuzetno važno mesto što je posledica dobrih svojstava PET-a. Neke od prednosti PET boca u odnosu na druge vrste ambalaže su:

- 93 % manju težinu u odnosu na staklenu ambalažu,
- odlična barijerna svojstva, naročito za gasove (kiseonik i ugljen-dioksid) i pare organskih rastvarača
- transparentnost,
- dobra mehanička svojstva,
- otpornost na temperaturne uslove skladištenja,
- dobra hemijska otpornost,
- odobrene su u prehrambenoj industriji (FDA i EFSA)
- mogu se reciklirati.

Proizvodnja PET boca sastoji se iz dva nezavisna postupka:

- „brizganja” PET materijala (pravljenje pretformi) i
- „duvanje” nastalih pretformi u kalupima do željenog oblika.

Ova dva postupka mogu se izvesti istovremeno, pa se takav postupak dobijanja boca naziva jednostepenim postupkom, a kada se postupak sastoji iz faze dobijanja pretforme od PET-a, a nakon toga vrši njihovo naknadno duvanje u kalupima, onda se postupak naziva dvostepeni.

Postupak brizganja podrazumeva topljenje PET granula u vakuumu i ubrizgavanje rastopa polimera u šupljine kalupa. Postupkom trenutnog hlađenja materijala dobija se pretforma u obliku epruvete koja se izbacuje iz kalupa [37].

Postupak „duvanja” pretformi podrazumeva grejanje i mehaničko istezanje pretforme u aksijalnom pravcu korišćenjem vrućeg vazduha [37]. Tokom istezanja i duvanja polimerni lanci se pakuju u pravcu istezanja, poboljšavajući otpornost na gasove i mehanička svojstva boce (zateznu čvrstoću, Jung-ov modul, izduženje pri kidanju) [38]. Sa aspekta uređenosti polimera, gornji delovi boce (vrat i grlo) i donji deo boce (dno) pretežno su amorfne strukture, dok je središnji deo boce kristalan i biaksijalno orijentisan, što je rezultat oblikovanja boce u fazi „duvanja” [39, 40].

2. Karakteristike transporta gasova i tečnosti kroz polimerne materijale

Transport gasova i tečnosti kroz polimere su predmet interesovanja već dugi niz godina. Prva istraživanja počela su ispitivanjem ponašanja balona od prirodne gume punjenih različitim gasovima, pri različitim uslovima, a do danas postignut je značajan napredak u sagledavanju osnova ovog fenomena. U ovom poglavlju su date osnove transporta mase kroz kristalinične polimere i adekvatna matematička objašnjenja.

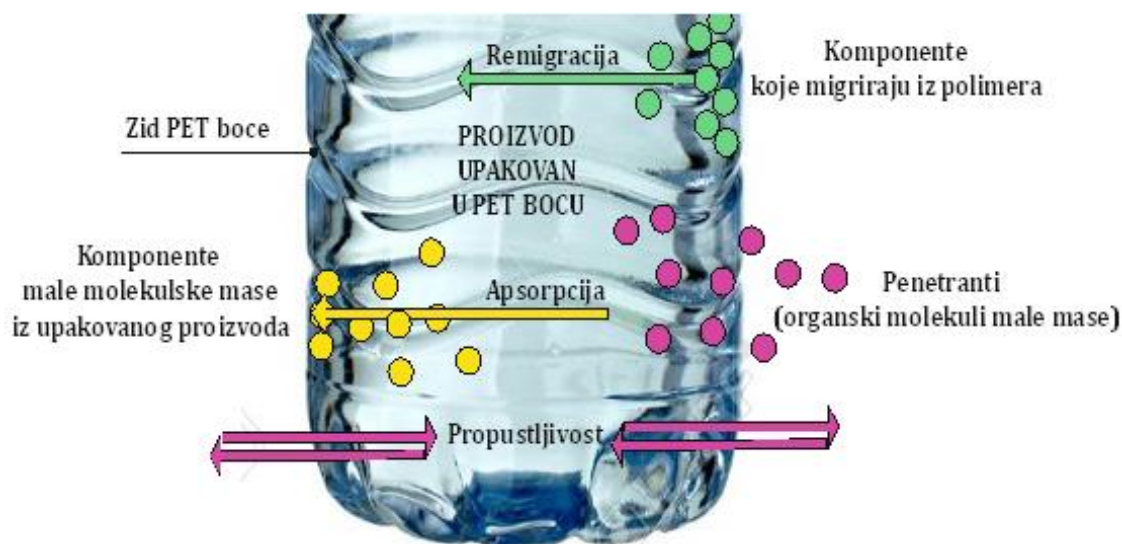
Sposobnost penetranta da se kreće u polimernoj sredini određena je njegovim transportnim svojstvima: difuzivnošću, apsorpcijom i propustljivošću. Pomenuta svojstva određena su brojnim faktorima koji zavise od penetranta, polimernog materijala i uslova pod kojima se nalazi polimerni materijal [41].

Interakcije između upakovanih proizvoda i PET materijala od koga je napravljena boca, mogu se objasniti sledećim mehanizmima:

- **propustljivost gasova (permeabilnost)** kroz zidove boca (najčešće CO₂, O₂ ili para isparljivih proizvoda),
- **migracija** organskih molekula iz polimernog materijala (boce) u upakovani proizvod i
- **difuzija i apsorpcija** sadržaja upakovanih proizvoda u zidove polimernih boca i difuzija kroz zidove u spoljašnju okolinu.

Svi ovi mehanizmi interakcija mogu se analizirati sa aspekta fenomena difuzije, apsorpcije i propustljivosti ili njihovom kombinacijom.

Pomenute interakcije prikazane su na slikama 6. i 7.



Slika 6. Apsorpcija, migracija i propustljivost kroz zidove PET boce



Slika 7. Karakteristične zone PET boca i pozicije za difuziju i apsorpciju upakovanih proizvoda

2.1. Difuzija gasova i tečnosti kroz polimerne materijale

Difuzija gasova (para) i tečnosti u polimere važan je fenomen koji definiše barijerna svojstva polimera koji se koriste u prehrambenoj i hemijskoj industriji. Matematički, koeficijent difuzije (D) može se definisati kao:

$$D = \frac{1}{6} f x^2 \quad 2.1.$$

x – dužina putanje difuzije penetranta (debljina polimernog materijala),

f – učestanost skokova kroz šupljine polimera.

Jednačina 2.2. predstavlja I Fikov zakon, koji se koristi za određivanje difuzionog fluksa za penetrant (J_i) u ravnotežnim uslovima.

$$J_i = -D \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad 2.2.$$

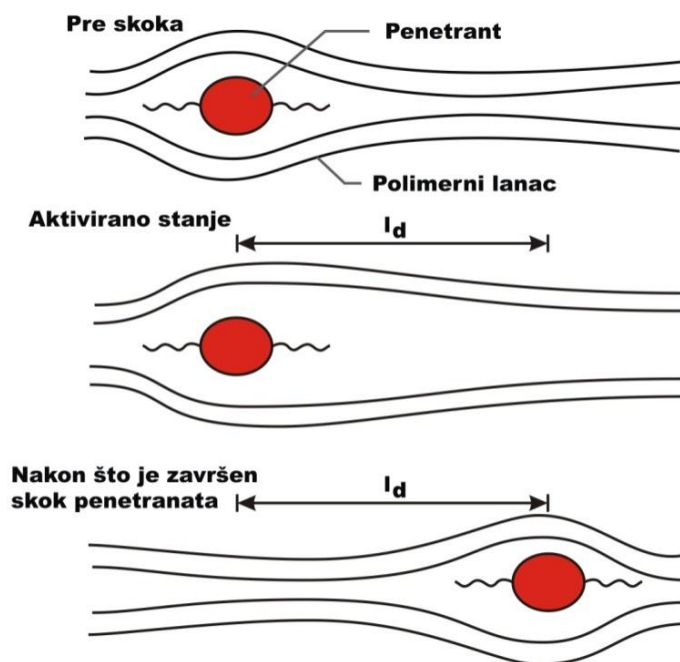
c_i - koncentracija (ili gradijent promene koncentracije) u pravcu Z-ose (ose difuzije) (mol/dm³)

D - koeficijent difuzije (cm²/s)

Pri neravnotežnim uslovima promena koncentracije penetranta u materijal se opisuje II Fikovim zakonom (jednačina 2.3). Ova forma jednačine je primenljiva za sisteme sa konstantnom difuzivnošću.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad 2.3.$$

Difuzija penetranta u polimere je proces aktiviran koncentracijom penetranta koji su kontaktu sa polimerom [42]. U strukturi polimera postoje šupljine (između lanaca polimera), koje su osnov za difuziju penetranta. Nakon difuzije penetranta, javljaju se i prolazne šupljine koje se stvaraju između polimernih lanaca tokom „skokova“ penetranta iz jedne šupljine u drugu. Dužina skokova i frekvencija određene su dostupnošću prolaznih šupljina u polimerima (slika 8.).



Slika 8. Prikaz polimernog lanca tokom difuzije molekula penetranta [43]

Veći penetranti imaju manju verovatnoću pronalazanja šupljina sa pravom dimenzijom, stvorenom segmentalnim pokretima polimernih lanaca, tako da imaju niže difuzione koeficijente [42,44]. Difuzija gasova, para i tečnosti zavisi od koncentracije penetranta u polimeru [45,46]. Zavisnost difuzije može biti uslovljena pakovanjem lanaca i

pokretljivošću penetranta. Dovoljno visoka koncentracija penetranta u polimeru može dovesti do deformacionih efekata – bubrenja (engl. swelling), a rezultat toga je povećana pokretljivost lanaca i koeficijenta difuzije penetranta [47,48]. Ovakvi efekti su takođe razmatrani u gumolikim polimerima [49]. U slučaju da molekuli penetranta ispoljavaju jake međusobne interakcije ili interakcije sa polimerom (vodonične veze), može doći do smanjenja koeficijenta difuzije u polimer [50].

Difuzioni koeficijenti zavise od mnogih faktora od kojih su najznačajniji: morfologija polimera, veličina penetranta, interakcija između polimera i penetranta zasnovana na hemijskoj strukturi i temperatura na kojoj se nalaze polimer i penetrant [51,52].

2.1.1. Uticaj slobodne zapremine polimera na difuziju penetranta

Zavisnost difuzije molekula penetranta kroz polimer se često opisuje preko parcijalne slobodne zapremine (engl. *fractional free volume* – FFV) polimera. Parcijalna slobodna zapremina je deo zapremine u polimeru koji učestvuje u transportu penetranta. Ona ne uključuje zapreminu koju zauzimaju molekuli polimera koja je nedostupna za transport penetranta. Često se izražava korišćenjem udela „slobodne” zapremine u ukupnoj zapremini polimera prema jednačini [53]:

$$FFV = \frac{V - V_0}{V} \quad 2.4.$$

gde je

V – specifična molarna zapremina polimera,

V_0 – „zauzeta” zapremina u polimeru koja nije dostupna za transport penetranta.

Zauzeta zapremina se izražava jednačinom [54]:

$$V_0 = 1.3V_w \quad 2.5.$$

gde je

V_w – Van der Valsova zapremina molekula.

Vrednosti V_w mogu se odrediti radijusom hemijskih veza, Van der Valsovim radijusom atoma polimera i pomoću geometrijskih faktora. Radijusi veza su skoro konstantne vrednosti za molekule, imajući u vidu da iste hemijske veze imaju isti radijus. Najkompletnija lista V_w radijusa može se naći u literaturi [55]. Zavisnost koeficijenta difuzije od FFV može se izraziti [56]:

$$D = A \left(\frac{-B}{FFV} \right) \quad 2.6.$$

gde su

A i B – empirijske konstante.

Više vrednosti FFV uslovljavaju veće difuzione koeficijente.

Kristalinični polimeri su primer neravnotežnih materijala, gde slobodna zapremina zavisi od postupka prerade polimernog materijala [57,58]. Brže hlađenje polimera tokom prerade stvara veću slobodnu zapreminu u staklastom stanju. Efikasniji način promene slobodne zapremine u polimerima može se ostvariti promenom hemijske strukture osnovnog polimernog lanca supstitucijom grupa na osnovnom polimernom lancu [59].

2.1.2. Uticaj prirode molekula penetranta na koeficijent difuzije

Koeficijent difuzije (D) molekula koji se apsorbuje obrnuto je proporcionalan njegovoj veličini, pa se očekuje da se apsorpcija u polimerni materijal smanjuje sa povećanjem prečnika molekula koji se apsorbuje [59-61], u slučaju apsorpcija koje su kontrolisane difuzijom. Koeficijenti difuzije linearnih molekula su niže vrednosti, pa je i njihova difuzija brža [62].

Postoje izuzeci od opšteg pravila da difuzija, a kasnije i apsorpcija, opadaju sa povećanjem veličine molekula. Razlike između difuzije (a kasnije i apsorpcije) i veličine molekula nastaju u slučajevima kada polarnost molekula igra važniju ulogu u apsorpciji od njegove veličine (zapremine). Primećeno je da sa povećanjem broja ugljenikovih atoma u linearnom lancu estara, aldehida i alkohola, raste stepen difuzije i apsorpcije do određenog broja ugljenikovih atoma u lancu, nakon čega se apsorpcija smanjuje. Povećanje sorpcije je moguće objasniti sa aspekta polarnosti molekula. Duži lanci sorbenata, imaju manju polarnost, što omogućava njegovu lakšu apsorpciju u nepolarne polimere. Smanjenje difuzije i apsorpcije (u molekulima sa dužim lancima ugljenikovih atoma), objašnjava se prostornom (stermom) smetnjom [63-66].

2.1.3. Uticaj temperature na difuziju

Uticaj temperature na koeficijent difuzije molekula penetranta u polimerni materijal opisuje se Arenijusovom jednačinom:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}} \quad 2.7.$$

gde je:

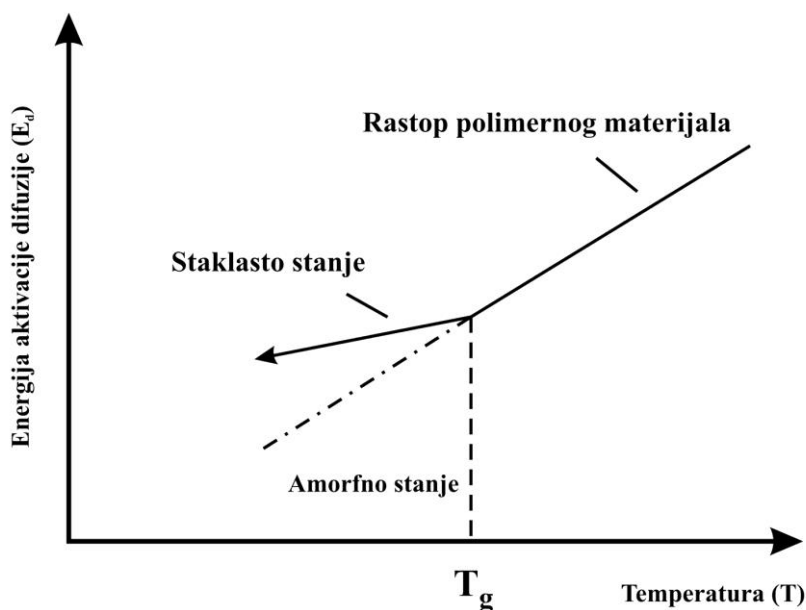
D – difuzioni koeficijent

D_0 – predeksponencijalni faktor

E_d – energija aktivacije difuzije

Poznavanje Temperature staklastog prelaza (T_g) je veoma važno u ovom slučaju. Zavisnost energije aktivacije se utvrđuje na osnovu toga da li je temperatura sistema (boca-proizvod) ispod ili iznad T_g polimera od kog je izrađena boca.

Izrazita promena nagiba na grafiku $\ln D - (1/T)$ pri staklastom prelazu (T_g) definisana je nižom energijom aktivacije za polimer u staklastom stanju [67–69]. U oblasti tačke ostakljivanja javlja se promena u nagibu krive. Razlika iznad i ispod staklastog prelaza je uslovljena manjom dužinom skoka u staklastom stanju. Iznad temperature staklastog prelaza u velikoj meri je povećana pokretljivost segmenata što omogućava veću zonu aktivacije, dovodeći do porasta energije aktivacije, slika 9.



Slika 9. Vrednosti energije aktivacije difuzije (E_d) za kristalinčne i amorfne polimere u zavisnosti od temperature

Razmatranjem energije aktivacije u kombinaciji sa energijama vodoničnih veza i energije aktivacije u relaksacionim procesima [70–72], kvantifikovane su vrednosti vodoničnih veza u rasponu 10–30 kJ/mol, a energija aktivacije, kao glavni faktor relaksacije upravljanja kinetikom transporta, se kreće oko 20–30 kJ/mol. Energija od 10 do 30 kJ/mol potrebna je za prevladavanje vodoničnih veza, a imajući u vidu i energiju aktivacije, dobijene vrednosti su u skladu sa posmatranom energijom 40–60 kJ/mol, energije aktivacije za procese

difuzije. Upoređivanjem energije aktivacije za difuziju sa zbirom energije aktivacije relaksacije i energije vodoničnih veza, zaključuje se da relaksacija i interakcija polimer-penetrant kontrolišu mehanizam difuzije.

Mehanizam difuzije u polimere sa aspekta zapremine šupljina u zavisnosti od veličine molekula penetranta objašnjena je u poglavlju 2.1. Kada je veličina penetranta mnogo manja od prosečne veličine šupljina u polimerima, difuzija se dešava lokalizovanim aktiviranim skokovima iz jedne postojeće praznine u drugu [73]. Difuzijom penetranta u polimernu strukturu povećava se ili smanjuje veličina šupljina u polimeru, pa efekat energije aktivacije prestaje da biva dominantan. Veći broj segmenata monomera biće dislociran da bi penetrant prešao iz jedne praznine u drugu, pa ovakav proces postaje više zavistan od makroskopske slobodne zapremine čitavog polimera. Ova činjenica objašnjava promene energije aktivacije sa temperaturom, a posebno promene na grafiku nastale u okolini tačke ostakljivanja (nastavak krive iznad i ispod temperature staklastog prelaza-slika 9.). Brzina promene slobodne zapremine sa promenom temperature u okolini temperature ostakljivanja utiče na energiju aktivacije.

Rastvorljivost pokretne komponente u polimeru, može se opisati fenomenološki kao raspodela difuzione komponente u polimernom materijalu. Čak i u odsustvu specifičnih interakcija, inicijalno mešanje će se javiti zbog promene entropije i kao rezultat Van der Valsovih sila između komponenti.

2.1.4. Morfološka svojstva PET-a koji utiču na difuziju

Kao što je pomenuto, fenomen difuzije kroz polimerni materijal uslovljen je ne samo karakteristikama apsorbovanih molekula, nego i svojstvima polimernog materijala. Boca napravljena od PET-a definiše se kao kristalinična, biaksijalno orijentisana, sa visokom temperaturom staklastog prelaza i velikom gustinom kohezivne energije (jake intermolekulske veze), koja sprečava difuziju zbog nedostatka slobodne zapremine („šupljina”) u polimernoj strukturi. Povoljna kohezijska energija, polarnost i intermolekulska pakovanja PET lanaca pružaju određeni stepen otpornosti na apsorpciju (ili migraciju), dok u isto vreme deluju kao prepreka za difuziju [74,75]. Visoka temperatura staklastog prelaza (T_g) PET-a otežava slobodne vibracije i rotaciono kretanje segmenata PET-a na sobnoj temperaturi, utičući na difuziju apsorbovanih molekula [76,77]. Povećanjem stepena kristaliničnosti i orijentacije lanaca PET-a, veličina, oblik i raspodela mikrošupljina u PET-u se smanjuju i dodatno smanjuju difuziju [78,79]. Dosadašnja istraživanja su pokazala da se

difuzija kao fenomen javlja samo u amorfnim regionima PET-a [80,81], pa se apsorpcija penetranta proizvoda upakovanih u PET boce očekuje najviše u gornjem delu boce (grlo i vrat) i dnu, koji poseduju veći udeo amorfne faze od biaksijalno orijentisanog dela boce (telo boce), koji se zove i srednji deo boce (slika 7.) [82,83]. Na osnovu rezultata apsorpcije lindana u kristaliničnom i amorfnom PET-u, ustanovljeno je da orijentisani polimerni lanci PET-a sa kristaliničnom strukturom apsorbuju devet puta manju količinu lindana nego amorfni PET [60].

2.2. Apсорpcija gasova i tečnosti u polimerne materijale

Fenomen apsorpcije odnosi se na rastvaranje penetranta u polimeru. Penetrant može biti gasna ili kondenzovana faza u kontaktu sa polimerom. Koncentracija penetranta u polimerima u ravnoteži je sa koncentracijom van polimera, odnosno, sa koncentracijom penetranta u upakovanom proizvodu. Raspodela penetranta između polimera i okolne faze predstavlja se izrazom:

$$C = S_{(p)}P \quad 2.8.$$

C – koncentracija penetranta u polimernom materijalu,

P – pritisak gasne faze penetranta u okolini polimera,

S – koeficijent rastvorljivosti penetranta koja može biti zavisana od pritiska.

Apsorpcija gasovitih molekula penetranta zavisi od sledećih faktora: T_g polimera temperature sistema (upakovani proizvod-boca), strukture polimernog lanca, morfologije polimera i interakcija polimera sa penetrantom.

Vreme potrebno da bi se postigla apsorpciona ravnoteža zavisi od difuzionih koeficijenata [84]. Kinetika apsorpcije služi za proučavanje difuzionih koeficijenata molekula koji su u kontaktu sa polimerom, kao i zavisnost difuzionih koeficijenata od koncentracije apsorbentata i promena u morfologiji polimera tokom apsorpcije [85,86]. Penetranti se mogu ponašati kao plastifikatori u polimernoj strukturi koji dovode do povećanja pokretljivosti polimernih lanaca i smanjenja T_g polimera. Zbog toga, pri visokim koncentracijama penetranta, pojedini polimeri mogu postati gumoliki na temperaturi primene (skladištenje) [87-89].

Kod kristaliničnih polimera, apsorpcija rastvarača koji intenzivno intereaguju sa polimerom može dovesti do kristalizacije polimernih lanaca. Ovaj fenomen se zove rastvaračima indukovana kristalizacija [89-91]. Čak i kada nije prisutan značajan uticaj delovanja penetranta, on može indukovati stalne promene u polimernom materijalu, odnosno dovesti do promene morfoloških i ostalih svojstava polimera [92,93].

U praksi se radi pojednostavljenja eksperimenata, pri ispitivanju uticaja upakovanog proizvoda na ambalažu od polimernog materijala, polimeri tretiraju organskim rastvaračima [94,95].

2.2.1 Uticaj vrste rastvarača na apsorpciju

Kada se apsorpcija posmatra sa aspekta oblika molekula koji se apsorbuje, linearni molekuli se znatno brže apsorbuju kroz polimerne matrice od sfernih molekula, kao što je već navedeno u poglavlju 2.1.2 [62]. Razlike u odnosu na apsorpciju i veličinu molekula javljaju se kada polarnost molekula igra važniju ulogu u apsorpciji nego njegova veličina, odnosno masa.

Kao i u slučaju uticaja molekula penetranata na koeficijent difuzije, broj ugljenikovih atoma u linearnim lancima estara, aldehida i alkohola povećava stepen apsorpcije [64-66].

Polarni molekuli lipofilne strukture lakše se apsorbuju u poliolefinima nego u PET-u [96]. Polarne isparljive supstance sa kratkim lancima iz grupe aldehida i alkohola se apsorbuju u poliolefinima u manjoj meri nego nepolarna ugljovodonična jedinjenja kao što je limonen [97]. Zavisnost apsorpcije od polarosti apsorbovanih molekula u slučaju polietilena niske gustine (LDPE) ukazuje da je apsorpcija estara veća od aldehida, ali manja od apsorpcije alkohola [97]. U slučaju etilen vinil alkohola (EVOH-a), koji je hidrofilan polimer, apsorpcija je drugačija u odnosu na nepolarne polimere, pa je apsorpcija polarnih jedinjenja (alkohola i aldehida) veća nego u slučaju ugljovodonika iz grupe alkana [65].

2.2.2. Parametri rastvorljivosti polimera i rastvarača

Razlika u stepenu apsorpcije različitih vrsta jedinjenja u polimere može se predvideti na osnovu sličnosti *Hildebrand*-ovih parametara rastvorljivosti (δ), ili gustine kohezione energije-CED, između molekula koji se apsorbuje i polimera. Uticaj vodoničnih veza, polarnost molekula, kao i oblik i veličina molekula koji se apsorbuju, moraju se uzeti u obzir, jer se oni ponekad ignorišu ili loše interpretiraju pri izračunavanju parametara rastvorljivosti [66,75,98]. Relativna rastvorljivost molekula penetranata može se dobro predvideti za više polarnih jedinjenja samo na osnovu parametara rastvorljivosti za dati sistem polimer-rastvarač, a takav je slučaj i kod PET-a [71].

Jednačina 2.9 koristi se za izračunavanje parametra rastvorljivosti (δ):

$$\delta = \sqrt{\frac{(\Delta H_V - RT)}{V_m}} \quad 2.9.$$

gde je:

-
- δ - parametar rastvorljivosti $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$,
 - ΔH_v - molarna latentna toplota isparavanja tečnosti (J/mol) ,
 - V_m - molarna zapremina (na temperaturi T) (m^3/mol) ,
 - R - univerzalna gasna konstanta (J/molK) ,
 - T - temperatura (K)

Jedinica parametra rastvorljivosti je $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ ili $(\text{Pa}^{1/2})$, a takođe se naziva 1 Hildebrand (1 H). Ukoliko vrednosti ΔH_v nisu poznate, mogu se izračunati korišćenjem konstanti privlačenja koje su date u literaturi [99].

Razlika u parametrima rastvorljivosti dve komponente opisana je kao „toplota mešanja”. Niže vrednosti toplote mešanja (ili razlika u parametrima rastvorljivosti za dve komponente) rezultuju većom rastvorljivošću organskih molekula u polimeru. Mala razlika u parametrima rastvorljivosti između polimera i rastvarača može dovesti do plastifikovanja polimera rastvaračem, što može povećati propustljivost polimera u odnosu na kiseonik [76] ili druge gasove ili olakšati ekstrakciju molekula sa niskom molekulskom masom iz polimera [100,101].

Parametar rastvorljivosti se definiše kao kvadratni koren iz gustine kohezione energije (CED):

$$CED = \delta^2 \quad 2.10.$$

U molekulima se mogu javiti tri vrste polarnih interakcija, koje se primenjuju za interpretaciju parametara rastvorljivosti: **polarne sile, disperzione sile i vodonične veze.**

Polarne sile koje se mogu javiti u svakom atomu i molekulu, predstavljaju posledice dipolne strukture. Dipolna struktura se javlja između jezgra atoma sa pozitivnim naelektrisanjem i elektrona iz elektronskog omotača. Elektroneutralna struktura atoma/molekula predstavlja ravnotežu između ovih naelektrisanja (što je redak slučaj), dok je stvaranje dipolne strukture u molekulima mnogo češće. Dipolna struktura nastaje usled različitih gustina elektronskog omotača u molekulu, koje u interakcijama sa atmoskim jezgrima pravi male razlike u naelektrisanju unutar molekula što čini njegovu dipolnu strukturu. Rezultujuća sila svih dipola unutar molekula naziva se dipolni moment molekula. Molekuli sa stalnim dipolnim momentom, nazivaju se polarnim, dok se molekuli kod kojih se

pojedinačni dipoli poništavaju (ukupan zbir svih pojedinačnih dipola jednak je nuli), nazivaju nepolarni.

Polarnost molekula predstavlja osnovu međumolekulskih privlačenja, određuje jačinu interakcija između molekula, a time i gustinu kohezivne energije i parametar rastvorljivosti. Međutim, polarnost molekula je najčešće rezultat delovanja svih dipola koji se mogu obrazovati u molekulima, tako da je polarnost molekula određena sumarnim efektom svih dipolnih dipolnih momenata.

U slučaju nepolarnih molekula (alifatični ugljovodonici) međumolekulske privlačne sile su slabog intenziteta zbog nemogućnosti obrazovanja stalnih dipola. U nepolarnim molekulima se ipak javljaju izvesne interakcije kao posledica kretanja elektronskog oblaka i takve interakcije se mogu opisati kvantnom mehanikom. Nasumično kretanje elektrona dovodi do promena polarnosti unutar molekula koje se manifestuju obrazovanjem privremenih dipola. U bliskim kontaktima nepolarnih molekula, privremena polarnost u jednom molekulu ima tendenciju indukovanja odgovarajućeg polariteta na susednom molekulu, što dovodi do međusobnog privlačenja. Ovako indukovane sile, nazivaju se **Londonovim disperzionim silama** ili indukovani dipol-indukovani dipol privlačnim silama. Stepenn polarnosti koji se obrazuje privremenim dipolima unutar molekula nepolarnih rastvarača, povezani su sa površinom molekula, tako da molekuli sa većom molekulskom masom imaju mogućnost obrazovanja većeg broja privremenih dipola i veće međusobno privlačenje. Kad su u pitanju molekuli sa istom molekulskom masom, molekuli sa ravnim nizom, imaju veću površinu što ima za posledicu pojavu većih disperzionih sila u odnosu na molekule sa razgranatim lancima istih molekulskih masa. Zbog toga, vrednosti Hildebrandovih parametara za linearne molekule, uzimaju u obzir veličine molekula i njihove molekulske mase.

Disperzione sile su uvek prisutne u svim molekulima i uslovljavaju određene interakcije između tih molekula, međutim u slučaju polarnih molekula, postoje i jače sile od disperzionih. Kada je raspodela elektrona unutar molekula takva da postoji trajno razdvojeno naelektrisanje između pojedinih atoma u molekulu, molekuli postaju polarni. Polaritet molekula zavisi od vrste atoma koje ga čine, geometrije molekula i njegove veličine. Primeri jako polarnih molekula su voda i alkohol, toluen je slabo polaran, a melekul heksana je nepolaran.

Polarni molekuli imaju tendenciju da se međusobno dodatno orijentišu (orijentacija čitavom dužinom molekula), što dovodi do povećanja međumolekulskog privlačenja. Te

privlačne sile između polarnih molekula (dipol-dipol), nazivaju se i **Kesonove interakcije**. Kesonove sile su uslovljene simetrijom privlačenja i zavise od rasporeda molekula i temperature. Veće temperature povećavaju pokretljivost molekula i smanjuju Kesonove interakcije.

Ukoliko se analizira ponašanje bilo koje vrste molekula (bez obzira na njihovu polarnost), čak i nepolarni molekuli će pod dejstvom polarnih molekula postati delimično polarizovani. Takve vrste sila između dipola i indukovanog dipola, nazivaju se Debajeve interakcije i za razliku od Kesonovih interakcija ne zavise od temperature.

Kesonove orijentacije dipolnih molekula i Debajeve indukcije nepolarnih molekula, smatraju se sličnim interakcijama koje se odnose na polarnost.

Naročito jaka vrsta polarnih interakcija javlja se u molekulima u kojima je atom vodonika vezan za jako elektronegativne elemente (azot, kiseonik i fluor). Atomsko jezgro vodonikovog atoma (pozitivno naelektrisano), ima izražen jak elektrofilni karakter prema elektronima drugih molekula i mogućnost obrazovanja snažne interakcije sa njima, što dovodi do stvaranja **vodoničnih veza**. Vodonične veze su jače od većine ostalih dipolnih interakcija, pa je njihova uloga u proceni rastvorljivosti značajnija u odnosu na ostale polarne interakcije.

Polarnost molekula penetranta i vodonične veze utiču na toplotu isparavanja [102], pa se vrednost H_v izražava kao zbir dve toplote.

$$\Delta H_v = \Delta H_{vd} + \Delta H_{vh} \quad 2.11.$$

Indeks **d** se odnosi na toplotu rastvaranja, a **h** na toplotu vodoničnih veza. Član ΔH_{vh} sadrži i doprinos dipolnih interakcija. Na osnovu izloženog, Hansen [103] je predložio razdvajanje parametara rastvorljivosti na:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_a^2 \quad 2.12.$$

$$\delta_a^2 = \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad 2.13.$$

Indeksi **d**, **p**, **h** i **a** se odnose na energije: rastvaranja, interakcije dipola, vodonične veze i energiju asocijacije. Na osnovu eksperimentalnih rezultata [104] parametar rastvorljivosti koji je uslovljen dipolnim karakterterom rastvarača (δ_p) je zanemarljiv, dok je parametar rastvorljivosti uslovljen vodoničnim vezama (δ_h) značajan i potvrđen.

Parametri rastvoljivosti su veličine koje služe za predviđanje rastvorljivosti polimera u rastvaračima. Rastvorljivost se bazira na činjenici da se polimer može rastvoriti u rastvaračima samo u slučaju sličnih parametara rastvorljivosti. Tri parametra rastvorljivosti δ_d , δ_p , δ_h predstavljaju koordinate u trodimenzionalnom tzv. Hensenovom prostoru. Na osnovu parametara rastvorljivosti polimera (pri čemu se duplira vrednost disperzione

komponente rastvorljivosti δ_d), moguće je obrazovati približno sferni oblik rastvorljivosti polimera. Koordinate centra sfere rastvorljivosti polimera, određene su vrednostima parametara rastvorljivosti polimera (δ_{dp} , δ_{pp} , δ_{hp}), i na osnovu njih se određuje poluprečnik sfere (radijus interakcije-R) koji definiše oblast rastvorljivosti polimera [104-106].

Upoređivanjem parametara rastvorljivosti za polimere δ_{dp} , δ_{pp} , δ_{hp} sa parametrima rastvorljivosti za rastvarač δ_{ds} , δ_{ps} , δ_{hs} , mogu se dobiti koordinate različitih tačaka rastvarača, na osnovu jednačine:

$$D_{(S-P)} = \left[4(\delta_{ds} - \delta_{dp})^2 + (\delta_{ps} - \delta_{pp})^2 + (\delta_{hs} - \delta_{hp})^2 \right]^{1/2} \quad 2.14.$$

$D_{(S-P)}$ - rastojanje između rastvarača i centra sfere polimera

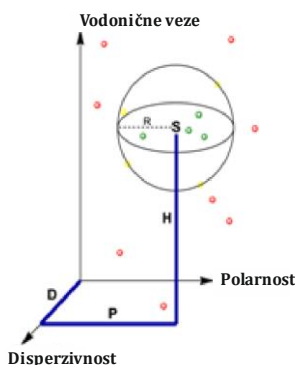
Rastojanje $D_{(S-P)}$ može se uporediti sa radijusom rastvorljivosti polimera R.

Ukoliko je $D_{(S-P)} < R$ postoji velika verovatnoća da se rastvarač rastvori u polimeru.

Odnos $D_{(S-P)}/R$ predstavlja relativnu razliku u energiji sistema

- $D_{(S-P)}/R > 1$ - rastvarač se ne rastvara u polimeru
- $D_{(S-P)}/R < 1$ - rastvarač je rastvoran u polimeru
- $D_{(S-P)}/R = 1$ - rastvarač može dovesti do bubrenja polimera

Pozicija rastvarača u odnosu na sferu polimera prikazana je na slici 10 [107].



Slika 10. Parametri rastvorljivosti za polimer i rastvarač [107]

Na prikazanom grafiku, tačke označene crvenom bojom predstavljaju rastvarače koji ne mogu rastvoriti polimer, dok tačke određene zelenom bojom predstavljaju rastvarače koji mogu rastvoriti polimer.

Vrednost parametra rastvorljivosti (δ) za pojedine rastvarače date su u tabeli 3 [107-109] a parametri rastvorljivosti polimera u tabeli 4 [110, 111].

Tabela 3. Hensenovi parametri rastvorljivosti rastvarača na 25 °C [107]

Rastvarač	Parametar rastvorljivosti δ (MPa) ^{1/2}			
	δ_{uk}	δ_d	δ_p	δ_h
Alkani				
n-Heksan	14.9	14.9	0.0	0.0
n-Heptan	15.3	15.3	0.0	0.0
Cikloheksan	16.8	16.8	0.0	0.2
Aromatični ugljovodonici				
Benzen	18.6	18.4	0.0	2.0
Toluen	18.2	18.0	1.4	2.0
Stiren	19.0	18.6	1.0	4.1
o-Ksilen	18.0	17.8	1.0	3.1
Etil benzen	17.8	17.8	0.6	1.4
Halogeni derivati				
Metilen hlorid	20.3	18.2	6.3	6.1
Hloroform	19.0	17.8	3.1	5.7
Hlorobenzen	19.6	19.0	4.3	2.0
o-Dihlorobenzen	20.5	19.2	6.3	3.3
Etri				
Tetrahidrofuran	19.4	16.8	5.7	8.0
Dietil etar	15.8	14.5	2.9	5.1
Dibenzil etar	19.3	17.4	3.7	7.4
Ketoni				
Aceton	20.0	15.5	10.4	7.0
Cikloheksan	19.6	17.8	6.3	5.1
Dietil keton	18.1	15.8	7.6	4.7
Izoforon	19.9	16.6	8.2	7.4
Alkoholi				
Metanol	29.6	15.1	12.3	22.3
Etanol	26.5	15.8	8.8	19.4
1-Propanol	24.5	16.0	6.8	17.4
1-Butanol	23.1	16.0	5.7	15.8
Cikloheksanol	22.4	17.4	4.1	13.5
Kiseline				
Mravlja kiselina	24.9	14.3	11.9	16.6
Sirćetna kiselina	21.4	14.5	8.0	13.5
Benzoeva kiselina	21.8	18.2	7.0	9.8
Fenoli				
Fenol	24.1	18.0	5.9	14.9
m-Krezol	22.7	18.0	5.1	12.9
Polihidroksilni alkoholi				
Etilen glikol	32.9	17.0	11.0	26.0
Glicerol	36.1	17.4	12.1	29.3
Propilen glikol	30.2	16.8	9.4	23.3
Voda	47.8	15.6	16.0	42.3

Tabela 4. Hensenovi parametri rastvorljivosti polimera

Polimer	Parametar rastvorljivosti δ (MPa) ^{1/2}		
	δ_p	δ_d	δ_h
Poli (vinilhlorid), PVC	8.8	18.6	5.8
Polietilen, PE	0.0	17.6	0.0
Poli(izobutilen)	2.5	16.2	4.3
Polipropilen	0.0	18.0	0.0
Najlon 6,6	5.1	18.2	13.7
Poli(1,4-butadien)	2.3	17.3	2.6
Poliizopren	1.1	16.9	-0.4
Poli(etilen tereftalat), PET	7.3	18.2	7.9
Poli(etil metakrilat), PEMA	7.8	17.9	3.4
Poli(metakrilna kiselina)	12.5	17.4	16.0
Poli(metil metakrilat), PMMA	10.5	18.8	5.7
Poli(akrilonitril), PAN	15.1	20.0	7.9
Polistiren, PS	5.9	18.7	3.5
Poli(vinil alkohol), PVOH	12.5	17.5	10.0
Poli(vinil acetat)	11.3	20.9	9.7
Poli(vinil butirat), PVB	4.4	18.6	13.0

Nepolarne supstance imaju niske vrednosti parametara rastvorljivosti. Supstance sa velikom vrednošću δ imaju veliki dipolni momenat i mogućnost da obrazuju vodonične veze. Ove interakcije uključuju vodonične ili donorsko-akceptorske veze koje dovode do stvaranja solvativovanih kompleksa. Relativna rastvorljivost takođe zavisi od veličine molekula koji penetrira, kao i interakcije između polimera i rastvarača.

2.2.3. Uticaj temperature na apsorpciju penetranta u polimere

Spoljni faktori koji utiču na apsorpciju penetranta u polimer su: temperatura, vreme, pH sistema polimer-penetrant i vrsta kosorbenata [80]. Utvrđeno je da je tri puta više limonena apsorbovano u PET-u na 25 °C nego na temperaturi od 4 °C [40]. Ovaj efekat je primećen i u slučaju drugih polimera [96]. Povećanje apsorpcije sa temperaturom kod PET-a [39] pripisuje se drugačijim ravnotežnim konstantama i/ili bržom difuzijom pri višim temperaturama. Razlog ove pretpostavke je činjenica da koeficijent difuzije (D) eksponencijalno zavisi od temperature (T), što je prikazano Arenijusovom jednačinom (jednačina 2.7) [112]. Koeficijent difuzije apsorbovanog molekula/migranta zavisi od dva faktora koji su kontrolisani temperaturom: vibraciona kretanja polimernih lanaca i veličine molekula koji se apsorbuju.

U Arenijusovoj jednačini, D_0 (cm²/s) je konstanta koja se odnosi na entropiju aktivacije i E_d (kJ mol) je energija aktivacije difuzije, koja se odnosi na energiju koja je potrebna da se napravi pukotina između polimernih lanaca dovoljno velika da omogući prolaz apsorbovanih molekula.

Suprotno rezultatima dobijenim za apsorpciju u tečnoj fazi, pokazano je da se apsorpcija molekula u gasovitoj fazi smanjuje sa temperaturom, što ukazuje na drugačiji mehanizam sorpcije [39,80].

2.2.4. Apsorpcija tečnosti i gasova u PET boce

Interakcija PET boce sa upakovanim sadržajem, sa aspekta apsorpcije, predstavlja jedan od značajnih fenomena, koji ima uticaj na kvalitet upakovanih proizvoda.

U slučaju prehrambenih proizvoda (npr. prirodni voćni sokovi ili bezalkoholna pića) apsorpcija aromatičnih jedinjenja i drugih organskih komponenti (estri, aldehidi, alkoholi) u PET materijal od koga su izrađene boce, direktno utiče na organoleptička svojstva napitka, koja se manifestuje kao gubitak svežine [113].

Kada se radi o proizvodima gde ukus nije dominantna kategorija, moguća je apsorpcija komponenta iz proizvoda koje utiču na kvalitet proizvoda i smanjuju njegovo dejstvo. Apsorpcija aktivnih materija (kada su upakovani proizvodi pesticidi i proizvodi kućne hemije) umanjuje efikasnost upakovanog proizvoda.

Apsorbovane komponente u svim navedenim slučajevima mogu delovati kao zagađujuće materije iz PET-a, što utiče na mogućnost reciklaže ili njeno ponovno korišćenje za pakovanje.

Pored uticaja na organoleptička svojstva upakovanih proizvoda (naročito aroma i drugih isparljivih komponenti), apsorpcija upakovanih proizvoda u polimerni materijal utiče na otpornost na gasove samog polimera [114] i mehanička svojstva polimera [115]. Imajući u vidu prednost PET-a koji ima mali kapacitet apsorpcije u poređenju sa poliolefinima, polikarbonatima i etilen vinil alkoholom (EVOH-om), PET predstavlja pogodan materijal za pakovanje hrane [74,113].

Iako se radi o vrlo malom stepenu apsorpcije karakterističnom za PET, fizička svojstva PET-a [66], kao i organoleptička svojstva upakovanih prehrambenih proizvoda, mogu biti narušena upotrebom granulata dobijenog reciklažom PET-a [40]. Kada su u pitanju barijerna svojstva PET boca na gasove, propustljivost kiseonika iz spoljašnje sredine u PET ne utiče značajno na promenu organoleptičkih svojstava upakovanog proizvoda [76]. Za razliku od

PET-a, polimeri sa niskim temperaturama staklastog prelaza, kao što su polietilen niske gustine (LDPE) i polipropilen (PP), omogućavaju znatnu propustljivost kiseonika, zbog veće slobodne zapremine, što se manifestuje promenom organoleptičkih svojstava upakovanih prehrambenih proizvoda i promenom u sastavu samog proizvoda.

Apsorpcija kao fenomen koji se javlja u slučaju pakovanja proizvoda u PET boce ima sledeće neželjene uticaje na upakovani proizvod i korišćenu ambalažu:

1. može se odraziti na organoleptička svojstva upakovanog proizvoda (gubitak ukusa i aroma, bojnih komponenti),
2. apsorbovane komponente u polimerni materijal najčešće migriraju tokom reciklaže PET-a, što dovodi do promena u strukturi dobijenog granulata,
3. apsorpcija u polimerni materijal dovodi do promena barijernih svojstava PET ambalaže na gasove.

2.2.4.1. Primena parametara rastvorljivosti za predviđanje interakcija PET/rastvarač

Upoređivanjem parametara rastvorljivosti rastvarača i PET-a može se predvideti njihova međusobna interakcija [116]. Pri tome, prisustvo rastvarača može dovesti do rastvaranja PET-a, bubrenja ili indukovanе kristalizacije. Potvrđeno je da PET najbolje interaguje sa rastvaračima čiji su parametri rastvorljivosti $\delta=21,8 \cdot 10^{-3}(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ i $\delta=24,8 \cdot 10^{-3}(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ [117].

Naknadno je konstatovano da rastvarači sa parametrima rastvorljivosti oko vrednosti $21,5 \cdot 10^{-3}(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ interaguju sa aromatičnim prstenom PET, dok rastvarači čiji je parametar rastvorljivosti oko $24,5 \cdot 10^{-3}(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ interaguju sa alifatičnim grupama u lancima PET-a [115]. U prilog ovoj konstataciji idu i eksperimentalna ispitivanja interakcija acetona i dimetil formamida (DMF) sa PET bocama, koja su značajno uticali na promenu strukture PET-a, za razliku od drugih organskih rastvarača [118-120].

Dejstvo različitih organskih rastvarača (u skladu sa parametrima rastvorljivosti) na PET utiče na stepen bubrenja i smanjenje tačke topljenja [121-123]. Bubrenje polimera čini polimernu strukturu „otvorenijom” i olakšava sorpciju i drugih komponenti koje mogu biti apsorbovane u PET.

Dejstvo pojedinih organskih rastvača i interakcije sa PET-om prikazani su u tabeli 5. Promene u strukturi PET-a primećene su u interakcijama sa acetonom, metilen hloridom,

dioksanom i nitrometanom [124-126]. Na osnovu parametara rastvorljivosti tetrahloretana, dihlormetan i nitrobenzen imaju veće interakcije nego DMF, pa se korišćenjem ovih rastvarača javljaju izraženije promene u strukturi PET-a [127].

Tabela 5. Interakcije PET-a sa različitim rastvaračima na osnovu parametara rastvorljivosti

Rastvarači	Karakteristike delovanja	Referenca
NB>DMF>DMSO>TMU>Aceton>AN>Sulfolan>HMPA	Rastvorljivost u PET-u	105
Tetrahloretan>Dihloretan>DMF>Trihloretan	Utiču na bubrenje PET-a	116
NB>AN>MN>BP>PE	Inverzni redosled Tg	106
Benzil alkohol>Hlorbenzen> Perhloretilen>toluen> n-butanol	Različit stepen bubrenja PET-a	117
Tetrahidrofuran>Aceton>DMF	Gubitak mase tokom alkalne hidrolize PET-a	118

Uticao acetona na PET i penetraciju lindana jedan je od primera uticaja apsorpcije organskih rastvarača u PET [60]. PET apsorbuje manje količine estara i aldehida nego poliolefina (tj. LDPE, LLDPE i PP), što je rezultat velikih razlika u parametrima rastvorljivosti između apsorbovanih molekula i PET-a. U slučaju alkohola kao apsorbenta, iako su parametri rastvorljivosti alkohola slični parametrima rastvorljivosti PET-a, apsorpcija alkohola je gotovo zanemarljiva zbog vodoničnih veza koje se obrazuju između alkohola i PET-a.

Razlike u stepenu apsorpcije između PET-a i polimera na bazi poliolefina, posledica su morfoloških svojstava. Razlike u strukturi pakovanja polimernih lanaca poliolefina (pre svega kristaliničnost) utiču direktno na stepen apsorpcije u polimerni materijal zbog činjenice da duže grane polimera imaju manju gustinu pakovanja (utvrđeno je kod LLDPE), pa samim tim i veću mogućnost apsorpcije.

Kada su u pitanju više masne kiseline, PET apsorbuje znatno više masnih kiselina od PP, dok je suprotna tendencija primećena za apsorpciju triglicerida u istim ispitivanim polimerima [75]. Ove činjenice bazirane su na sličnosti u parametarima rastvorljivosti, kao i morfoloških karakteristika (kristaliničnost i pakovanje polimernih lanaca), pri čemu je spiralna struktura pakovanja lanaca PP podložnija apsorpciji od linearne strukture PET-a.

2.3. Propustljivost polimernih materijala

Za polimerne materijale jedno od važnijih svojstava su barijerna svojstva, koja se opisuju propustljivošću molekula gasova i tečnosti, a određena su fluksom gasova kroz

polimer. U slučaju gaziranih i aromatičnih pića, gubitak ugljen-dioksida i penetracija kiseonika iz spoljašnje sredine definišu se propustljivošću za te gasove. U slučaju ostalih vrsta upakovanih proizvoda propustljivost penetranta definiše se kao odnos fluksa i pritiska na polimer:

$$P = \frac{F_{lux}}{\Delta p / l} \quad 2.15.$$

P - koeficijent propustljivosti

Δp - razlika pritiska kroz polimernu membranu ili zid boce,

l - debljina polimera.

Kombinovanjem jednačina 2.2, 2.5 i 2.6, koeficijent propustljivosti može se izraziti proizvodom koeficijenta difuzije (D) i koeficijenta rastvorljivosti (S):

$$P = DS \quad 2.16.$$

Jednačina 2.16 definiše transport penetranta u polimere na osnovu apsorpciono-difuzionog mehanizma. Penetranti se prvo adsorbuju na površini polimera, nakon čega dolazi do sorpcije (rastvaranja) adsorbovanih molekula permeata sa površine u polimer. U narednom stupnju dolazi do difuzije rastvorenih molekula permeata kroz polimer na drugu stranu ambalaže od polimernih materijala. U poslednjem stupnju dolazi do desorpcije molekula permeata sa površine polimera u prostor u kome se nalazi upakovani proizvod. Veličine koje određuju propustljivost (P) su koeficijent difuzije (D), koji predstavlja kinetički faktor, i koeficijent rastvorljivosti penetranta (S), koji je termodinamički faktor. Propustljivost, odnosno permeabilnost, je mera efikasnosti barijere. Prilikom dizajniranja novih materijala ili za određivanje njihovih karakteristika, poželjno je poznavanje fenomena apsorpcije i difuzije molekula penetranta kroz ispitivani materijal. Koeficijenti difuzije i rastvorljivosti u najvećem broju slučajeva zavise od koncentracije. Kada se propustljivost izražava u funkciji koncentracije komponenta, kombinovanjem sa prvim Fik-ovim zakonom, dobija se sledeći izraz:

$$\bar{P} = \frac{\int_{C_1}^{C_2} D(c) dc}{p_2 - p_1} \quad 2.17.$$

Prema tome, na osnovu koeficijenta difuzije (D) pri različitim koncentracijama penetranta (C_1 i C_2) i pritiscima p_1 i p_2 , koeficijent propustljivosti se može izraziti jednačinom 2.18.

$$P = \frac{C_2 - C_1}{p_2 - p_1} \quad 2.18.$$

2.4. Migracija organskih molekula iz polimernih materijala u upakovani proizvod

Kao i kod fenomena apsorpcije u polimerni materijal, količina migrirajućih komponenata iz polimernog materijala u upakovani proizvod zavisi od **spoljašnjih faktora** (temperature, vremena i interakcije površine polimera sa upakovanim proizvodom), **karakteristika polimera** (debljine zidova boce i temperature prelaska u staklasto stanje) i **faktora koji se odnose na migrirajuće proizvode iz polimera** (koncentraciju, veličinu, oblik, polarnost i parametar rastvorljivosti).

Migracija komponenata iz PET-a ispitivana je samo za specifična jedinjenja. Sva ispitivanja vezana za migraciju sprovode se sa aspekta štetnosti i rizika po zdravlje, a izražena su kao maksimalne količine pojedinih komponenata koje se mogu naći u PET-u. Ovakve maksimalne doze migrirajućih komponenata definisane su specifičnim ograničenjima migracije (SML), koja se primenjuju u Evropskoj Uniji (EFSA) i Americi (FDA) i odnose se uglavnom na PET ambalažu predviđenu za pakovanje prehrambenih proizvoda [128,129]. Generalno, ukupne količine komponenata koje migriraju iz PET-a, na osnovu gravimetrijskih određivanja, određene od strane EEZ i FDA, ograničavaju migraciju na prosečne vrednosti od 60 ppm (Evropa) i 50 ppm (Amerika) [128,129].

Ukupna koncentracija migrirajućih zavisi od prirode ili rastvarača. Gravimetrijska analiza je naročito pogodna za vodu i druge polarne rastvarače.

Ostala jedinjenja identifikovana u PET-u

Pored već navedenih organskih molekula u PET-a su identifikovana i sledeća jedinjenja [130]:

- Benzaldehid
- Butoksibenzen
- 2-fenil-1, 3-dioksolan
- 2-metil-1, 3-dioksolan
- Dodekanska kiselina
- Dimetil cikloheksan-1, 4-dikarboksilat

-
- Toluol
 - Heksametil-ciklotrisiloksan
 - Oktametil-ciklotetrasiloksan
 - Dekametil-ciklopentasiloksan.

Ova jedinjenja su ekstrahovana iz PET-a na visokim temperaturama (preko 200 °C) i analizirana pomoću gasne hromatografije sa masenom spektroskopijom (GC/MS) [130].

2.4.1. Spoljašnji faktori koji utiču na stepen migracije organskih jedinjenja iz polimera u sadržaj upakovanog proizvoda

Sposobnost migracije organskih molekula iz polimera povećava se sa temperaturom, vremenom i u prisustvu „agresivnih” ili polimer-interaktivnih sastojaka koji se nalaze u upakovanim proizvodima, koji deluju kao ekstrakciono sredstvo za migrirajuće komponente iz polimera [131].

S obzirom da mlečne masti imaju mogućnost ekstrakcije pojedinih komponenti iz polimera tokom kontakta, ispitivana je mogućnost migracije molekula iz plastičnih boca od polistirola u mleko. Dobijeni rezultati su potvrdili da dolazi do migracije, kao i da stepen migracije zavisi od temperature i vremena skladištenja proizvoda [90]. Migracija stirola iz ambalaže od polistirola ispitivana je sa rastvorima dekanola i etanola (50 %) u zavisnosti od vremena i temperature i konstatovano je povećanje migracije stirola u slučaju povećanja temperature sistema (polimer-rastvarač) sa 40 °C na 70 °C [132]. Kako je migracija teorijski neprimenljiva tokom penetracije rastvarača, koeficijenti difuzije su izračunavani kao „efektivni koeficijenti difuzije”. U slučaju migracije antioksidanasa iz polimera HDPE i PP u serije potencijalnih sastojaka prehrambenih proizvoda, potvrđena je Arenijusova zavisnost između koeficijenta difuzije i temperature migracije [133]. Arenijusova zavisnost između koeficijenta difuzije i temperature potvrđena je i za migraciju antioksidanasa iz HDPE i LDPE u rastvor etanola (95%), kukuruzno ulje i vodu [134], a povećanje migracije cikličnog trimera iz PET-a u kukuruzno ulje upakovano u PET boce konstatovano je sa porastom temperature [135].

Eksperimentalni rezultati potvrdili su „kinetičko pravilo” da se kinetička stopa, koja je proporcionalna koeficijentu difuzije, duplira sa povećanjem temperature za 10 °C tokom

migracije aditiva iz polimera, uključujući i migracije iz PET-a [136, 137]. Za temperature iznad tačke ostakljivanja u slučaju PET-a Arenijusova kriva nije linearne zavisnosti.

2.4.2. Uticaj morfologije polimera na migraciju molekula

Faktori koji utiču na migraciju molekula iz polimernog materijala u sadržaj proizvoda koji je upakovan su: kristaliničnost polimera, debljina zidova boce, temperatura staklastog prelaza polimera, kao i koncentracija molekula migranata iz polimera, njihova veličina, polarnost i rastvorljivost u sadržaju upakovanog proizvoda.

Koeficijent difuzije pri migraciji toluena iz PET-a u vodu raste sa povećanjem početne koncentracije toluena [138]. Jednačina 2.19. opisuje zavisnost količine supstanci koje migriraju iz polimera u zavisnosti od početne koncentracije molekula migranata, površine kontakta polimera sa upakovanim proizvodom i koeficijenta difuzije molekula migranata [139].

$$\frac{M_{ft}}{A} = 2C_{p,0}\sqrt{\frac{D_t}{p}} \quad 2.19.$$

M_{ft} – količina supstance koja migrira u upakovani proizvod u vremenu t (g)

A – kontaktna površina pakovanja koja je u dodiru sa upakovanim proizvodom (cm^2)

$C_{p,0}$ – početna koncentracija molekula migranta u polimeru (g/cm^3)

D_t – koeficijent difuzije molekula migranta u polimeru (cm^2/s).

Korišćenje plastifikatora velike molekulske mase tokom proizvodnje polimera utiče na smanjenje njihove migracije u upakovani proizvod [136, 140], što je uslovljeno smanjenjem koeficijenta difuzije. Eksperimentalni rezultati dobijeni pri ispitivanju migracije oligomera iz PET-a u kukuruzno ulje [135] ukazuju da je procenat migracije cikličnog trimera veći od migracije cikličnog tetramera koja je veća od migracije cikličnog heksamera. Ovakvi rezultati se mogu pripisati razlici u veličini molekula koji migriraju.

Da bi se predvidela količina migracije u datom vremenskom intervalu u zavisnosti od temperature, razvijena je jednačina koja povezuje koeficijent difuzije molekula migranta i njegovu molekulsku masu (jednačina 2.20).

$$D \leq 10000e^{\left(\frac{A-aM-b_1}{T}\right)} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad 2.20.$$

D – koeficijent difuzije [cm^2/s]

M – molekulska masa migranata [g/mol]

T – temperatura [K]

A – bezdimenziona specifična konstanta polimera

a i b – konstante.

Polarnost i rastvorljivost molekula migranata, pa stoga i afinitet za interakcijom sa proizvodom upakovanim u polimer jesu faktori koji upravljaju migracijom [141, 142].

Vodonične veze između komponenata koje migriraju iz PET boca i uticaj vodoničnih veza između jedinjenja koja migriraju sa sadržajem upakovanog proizvoda, direktno utiču na difuziju migranata iz polimera [143].

Eksperimentalno je potvrđeno da debljina polimernog materijala koji služi za pakovanje maslinovog ulja utiče na ukupnu migraciju iz PET boca u maslinovo ulje [109]. Utvrđeno je da se migracija linearno povećava sa povećanjem debljine filma polimera, ali samo do određene debljine, nakon čega se migracija smanjuje. Pretpostavljeno je da se migracija iz uzoraka polimera sa debljim zidovima smanjila zbog nemogućnosti maslinovog ulja da prođe u deblje zidove plastičnog materijala za pakovanje.

Ispitivanje stepena kristaliničnosti PET ambalaže na migraciju pri istim debljinama PET-a ustanovili su niži stepen migracije u slučaju veće kristaliničnosti PET-a, dok je manja kristaliničnost PET-a povećala stepen migracije [136, 144, 145].

Generalno, migracija se smanjuje sa povećanjem kristaliničnosti i orijentacije lanaca PET-a

2.4.3. Potencijalne migrirajuće supstance iz PET-a

Jedinjenja koja se koriste za proizvodnju PET-a su primarni izvor kontaminacije proizvoda upakovanih u PET, osim u slučajevima kada se ambalaža reciklira ili ponovo koristi.

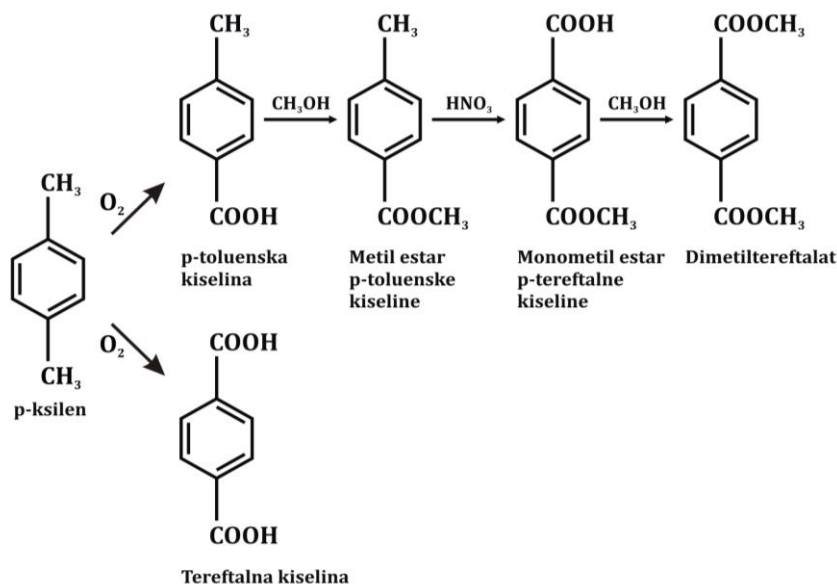
Potencijalne migrirajuće supstance iz PET-a uključuju jedinjenja koja se dodaju kako bi se poboljšala svojstva polimera (aditivi, katalizatori, stabilizatori) i jedinjenja koja nastaju u toku procesa polimerizacije (oligomeri, acetaldehid).

2.4.3.1. Reidualne supstance identifikovane tokom proizvodnje PET-a

Proizvodnja PET-a se sastoji iz tri faze u toku kojih mogu da nastanu ili zaostanu jedinjenja koja kasnije mogu da migriraju u upakovani proizvod

Prva faza proizvodnje PET-a obuhvata proizvodnju tereftalne kiseline i/ili dimetil tereftalata u uslovima povećanog pritiska i temperature. P-ksilen iz frakcije sirove nafte se oksidiše u tereftalnu kiselinu, a kasnije oksidacijom i esterifikacijom metanolom služi za proizvodnju dimetil tereftalata (slika 11.). Etilen glikol se proizvodi oksidacijom etilena iz

gasa etilen oksida (oksidirana), frakcije sirove nafte, koji se hidrolizuje vodom. Oksidacija eten di-oksidirana odvija se u prisustvu katalizatora srebra. Potencijalni migranti (supstance koje migriraju) koje mogu nastati tokom ove faze su katalizatori (soli kobalta, mangana i srebra), p-ksilen i druge komponente sirove nafte, etilen glikol, tereftalna kiselina i/ili dimetil tereftalat, p-toluenska kiselina, metil estar p-toluenske kiseline; p-tereftalat i monometil estar.



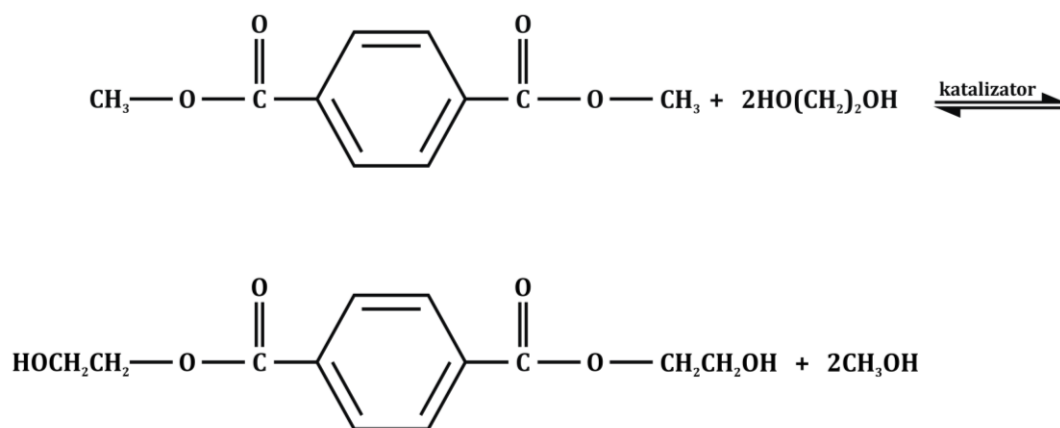
Slika 11. Dobijanje dimetil tereftalata i tereftalne kiseline iz p-ksilena

Prisustvo katalizatora, p-ksilena, etilen glikola, tereftalne kiseline i dimetil tereftalata kao zaostalih (neproreagovanih) niskomolekulskih supstanci u PET-u identifikovani su u različitim oblicima PET ambalaže (filmovi, boce, kese) [146]. Nivo navedenih isparljivih komponenata je nizak, što ukazuje da ne postoji opasnost za narušavanje zdravlja i promenu sastava prehrambenih proizvoda upakovanih u ovu vrstu ambalaže. Ispitivanja na PET bocama namenjenim za pakovanje bezalkoholnih pića, dobijenih od dve vrste komercijalnih PET granulata, ukazala su na postojanje tereftalne kiseline i etilen glikola, a oba jedinjenja su identifikovana i u komercijalnim braon bocama od PET koje sadrže stabilizatore UV zračenja [147].

Migracija etilen glikola iz PET boca u sirćetnu kiselinu (3 mas.% rastvor), iznosi 0,1–5 ppm; migracija u destilovanoj vodi 30 ppm, a migracija u vodenom rastvoru etanola (5 mas.%) je do 2,2 ppm [148, 149].

Ispitivanjem PET ambalaže koja je sadržala rastvor sirćetne kiseline (3 mas.%) i 15% etanola, identifikovano je prisustvo metalnih jona kobalta kao ostatka od katalizatora tokom proizvodnje PET-a [150].

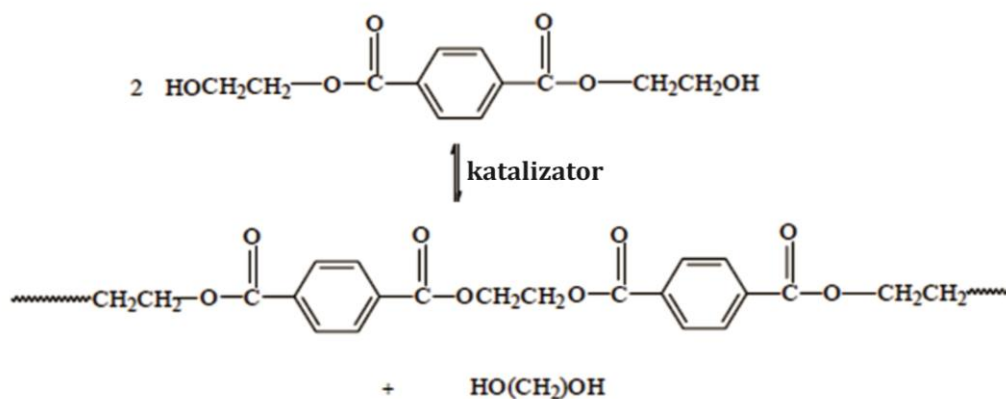
Druga faza proizvodnje PET-a obuhvata formiranje monomera bis-hidroksietil tereftalata esterifikacijom tereftalne kiseline sa etilen glikolom ili transesterifikacijom dimetil tereftalata sa etilen glikolom (slika 12.), pod dejstvom visoke temperature i pritiska. Katalizatori koji se koriste tokom transesterifikacije su soli: acetati kalcijuma, mangana, kobalta, kadmijuma, olova ili cinka. Ovi katalizatori utiču na degradaciju poliestara tokom polimerizacije, dok se jedinjenja fosfora dodaju kasnije, da bi deaktivirali njihovo neželjeno dejstvo. Potencijalni migranti koji se mogu javiti tokom ove faze proizvodnje jesu katalizatori i neizreagovali bis-(2-hidroksietil) tereftalat (BHET), monohidroksi-etilen-tereftalna kiselina (MHET) i tereftalna kiselina. Koncentracije tereftalne kiseline, MHET i BHET u bocama namenjenim za pakovanje bezalkoholnih pića – na osnovu ispitivanja [151] jesu: 6,9 ppm, 34,4 ppm i 49,1 ppm, redom.



Slika 12. Dobijanje bis-(2-hidroksietil)tereftalata iz dimetil tereftalata i etilen glikola

Treća i poslednja faza proizvodnje PET-a podrazumeva sintezu polimera (slika 13.) iz monomera postupkom polimerizacije u čvrstom stanju. Ovaj proces u proizvodnji PET boca podrazumeva korišćenje vakuuma i visokih temperatura pri uslovima niske vlažnosti i u odsustvu kiseonika. Ovakav postupak povećava molarnu masu polimera i uklanja isparljive proizvode koji mogu da migriraju, a nastaju tokom polimerizacije, kao što je acetaldehid. Molarna masa polimera, debljina zidova boca, vezivanje između dugačkih lanaca polimera, kristaliničnost i orijentacija lanaca važni su faktori koji smanjuju gasnu propustljivost PET-a kao materijala za pakovanje. Katalizatori koji se koriste tokom postupka polimerizacije obično

su jedinjenja antimona, germanijuma, titanijuma ili olova, a eksperimentom je pokazano da je migracija antimona i germanijuma iz PET-a u upakovane proizvode mala [151].



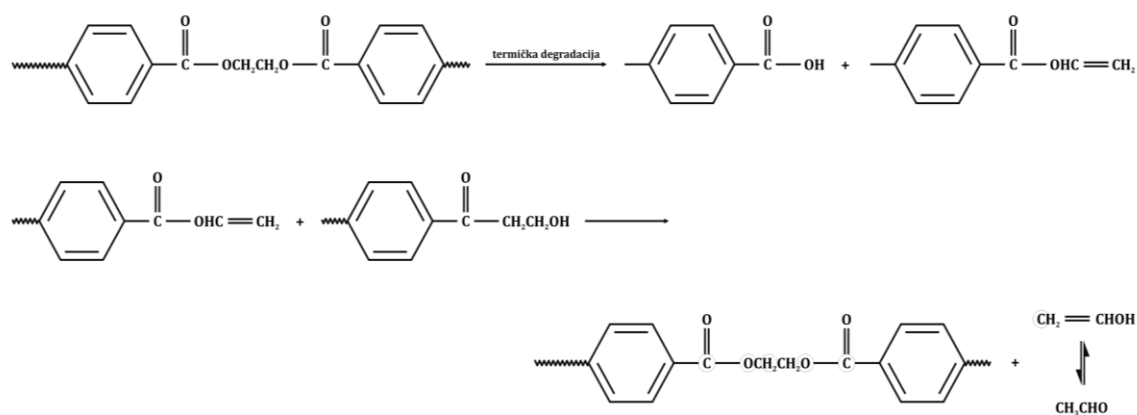
Slika 13. Dobijanje PET-a iz bis-(2-hidroksietil)tereftalata

2.4.3.2 Ostala jedinjenja koja mogu da migriraju iz PET-a

Jedinjenja koja mogu da migriraju ne obuhvataju samo one supstance koje su direktno uključene u proizvodnju PET-a (monomeri, katalizatori i aditivi). Pokretljivi molekuli nastali tokom proizvodnje PET-a, kao što su acetaldehid i oligomeri, takođe mogu da migriraju iz polimernog materijala u upakovani proizvod.

2.4.3.2.1. Acetaldehid

Produženi toplotni tretman tokom polimerizacije rezultira formiranjem karboksilnih i vinil estarskih krajnjih grupa na polimernim lancima. Reakcija između karboksilnih i vinil estarskih krajnjih grupa dovodi do stvaranja vinil alkohola, koji predstavlja tautomerni oblik acetaldehida (slika 14.).



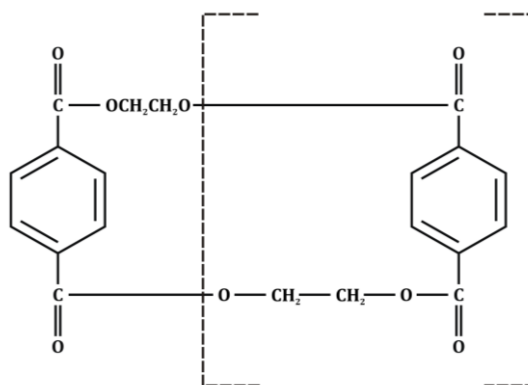
Slika 14. Dobijanje acetaldehida iz PET-a

Sadržaj acetaldehida u upakovanim proizvodima kreće se u intervalu od 4 do 65 ppm [152], što predstavlja značajne količine potencijalnih migrirajućih supstanci, naročito u kontaktu sa prehrambenim proizvodima. Iz tih razloga acetaldehid je molekul koji je često ispitan u PET ambalaži [153-155], a naročito kada se PET ambalaža koristi za pakovanje gaziranih i prirodnih oligomineralnih voda [131, 152, 154, 156]. Dozvoljeni nivo acetaldehida u originalno pakovanim PET bocama sa oligomineralnim vodama, ispituje se pod uslovima skladištenja na temperaturama od 40 °C tokom 10 dana. Dozvoljeni sadržaj acetaldehida u upakovanim proizvodima iznosi 100 ppm, po regulativama evropskih standarda [131,153], pod navedenim uslovima skladištenja. Međutim, konstatovano je da je dozvoljeni sadržaj acetaldehida u ispitivanim uzorcima premašen u slučaju kada su boce ispitivane duže od 30 dana na temperaturi od 40 °C. Kod kontrolnih uzoraka flaširane vode na sobnoj temperaturi u periodu od šest meseci, konstatovan je sadržaj acetaldehida, ispod propisanih vrednosti [152].

Ovakvi rezultati ispitivanja ukazuju na činjenicu da uslovi skladištenja i rok trajanja upakovanog proizvoda značajno utiču na količine acetaldehida koje migriraju u sadržaj ambalaže.

2.4.3.2.2. Oligomeri u PET-u

Analiza oligomera koji ulaze u sastav PET-a je predmet istraživanja duže vreme, ali i dalje je vrlo problematična. Prva istraživanja bila su vezana za ekstrakciju cikličnih trimera (slika 15.) iz PET-a u obliku filma [157] i većina istraživanja je pokazala da je glavna komponenta ekstrakcije iz PET-a ciklični trimer [158-160], mada su identifikovani i ciklični dimeri [161, 162] i oligomeri veće molekulske mase (ciklični dekameri) [151,157,163,164]. U istraživanjima je potvrđeno i prisustvo etarskih oligomera, koji imaju jednu mono-etilen glikolnu jedinicu (MEG), zamenjenu dietilen glikolnom (DEG) jedinicom [156,159,160], kao i linearnih oligomera [151,157]. Na osnovu eksperimentalnih rezultata ukupan sadržaj oligomera u sastavu PET-a ne prelazi 3% [157, 158, 165].



Slika 15. Ciklični oligomeri identifikovani u PET-u

2.4.3.2.3. Aditivi

Aditivi (plastifikatori, termički stabilizatori, lubrikanti, stabilizatori i antioksidansi) su komponente koje se dodaju u polimere tokom proizvodnje u cilju poboljšanja njihovih svojstava [166, 167].

Iako je PET takva vrsta polimera koja u odnosu na druge polimerne materijale sadrži značajno manje količine aditiva, ipak su identifikovane izvesne količine aditiva ekstrakcijom iz PET-a [147].

U ispitivanjima, u kojima je korišćena instrumentalna metoda SEC-HPLC (Size Exclusion High Performance Liquid Chromatography) za određivanje ekstrahovanih komponenti iz PET boca, izdvojeni su plastifikatori, antioksidansi i stabilizatori [130].

Ostala jedinjenja iz grupe aditiva detektovana su u polimerima, ali samo kvalitativno, dok njihova kvantifikacija nije bila moguća [168].

2.5. Uticaj kristaliničnosti i orijentacije lanaca polimera na transport gasova kroz polimerne materijale

Semikristalinični polimeri u svojoj strukturi sadrže i amorfne domene i kristalite. Većina komercijalnih proizvoda za pakovanje izrađuje se od semikristaliničnog PET-a (uniaksijalnog i biaksijalno orijentisanog). PE i PP se takođe koriste kao semikristalinične, orijentisane forme. Kristaliničnost i orijentacija polimernih lanaca su važni faktori koji utiču na transport upakovanih proizvoda kroz polimere [169].

Ispitivanja transporta gasova kroz neorijentisani PE [170, 171] dovela su do zaključka da su kristalne strukture, nasumično raspoređene duž polimernog materijala, nepropustljive. Samo su amorfni regioni polimera sposobni da obezbede prolaz za gasove ili pare organskih molekula. Kao posledica strukture semikristaliničnih polimernih materijala (kristalna i amorfna struktura), molekuli penetranata difunduju oko kristalita i imaju duže putanje koje dovode do smanjenja difuzivnosti. Kretanje molekula penetranata, karakteriše se faktorom τ , koji određuje putanju kretanja molekula. Amorfni delovi polimera se karakterišu imobilisućim faktorom lanaca $-\beta$. Polimerni lanci u staklastom stanju već poseduju smanjenu pokretljivost, tako da faktor imobilizacije lanaca ne igra značajniju ulogu, dok je faktor kretanja molekula penetranata $-\tau$, obrnuto proporcionalan amorfnom udelu u polimeru u slučajevima neorijentisanih kristalnih struktura polimera [172].

U jednačini 2.21. predstavljen je izraz za određivanje koeficijenta difuzije (D) semikristaliničnih polimera:

$$D = D^* \varphi_a \quad 2.21.$$

Gde je:

D^* - koeficijent difuzije kompletno amornog uzorka, a

φ_a - amorfna frakcija u semikristaliničnim polimerima,

Rastvorljivost penetranta u semikristaliničnom polietilenu, linearno se smanjuje sa smanjenjem amorfne frakcije, a ova zavisnost je prikazana jednačinom 2.22.

$$S = S^* \varphi_a \quad 2.22.$$

S^* - koeficijent rastvorljivost u kompletno amornom uzorku, a

S - koeficijent rastvorljivost u semikristaliničnom uzorku.

Propustljivost semikristaliničnih polimera može se izraziti izrazom 2.23:

$$P = \varphi_a^2 P^* \quad 2.23.$$

P^* - koeficijent propustljivost u kompletno amornom uzorku

P - koeficijent propustljivost u semikristaliničnom uzorku.

U slučaju PET-a linearna zavisnost rastvorljivosti definisana jednačinom 2.22., potvrđena je samo za helijum [173]. U velikom broju slučajeva, rastvorljivost je veća nego što se predviđa jednačinom 2.22. Bez obzira na nedostatke koje su konstatovani upotrebom jednačine koja određuje rastvorljivost u polimerima, pretpostavke dvofaznog modela se široko primenjuju u praksi [174]. Model rastvorljivosti semikristaliničnih polimera je jednostavan za upotrebu, a udeo kristalne faze polimera može se odrediti različitim metodama: određivanjem gustine polimera, širokougaonom difrakcijom X-zraka (WAXD) ili diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom (DSC).

Pored dvofazne teorije, postoje i teorije koje ukazuju na postojanje najmanje tri faze u semikristaliničnim polimerima. Pored kristalnih i amornih regiona, postoji i treća faza koja je u kontaktu sa kristalnim i amornim delovima polimera čija se morfologija razlikuje se od morfologije ostatka amorfne faze u polimeru [175–177]. Detaljna morfologija polimera još nije dobro razmotrena, a udeo treće faze je teško tačno proceniti.

Kristaliničnost bitno utiče na barijerna svojstva materijala, pri čemu povećanje kristaliničnosti smanjuje propustljivost, odnosno permeabilnost, gasova i poboljšava mehanička svojstva [178], ali sa visokim stepenom kristaliničnosti materijala dolazi do zamućenja polimera zbog rasipanja svetlosti. Za pakovanje hrane, pića, a posebno za transparentna pakovanja, prozirnost je poželjna kako bi se poboljšao uvid potrošača u proizvod. Prema tome, mora postojati ravnoteža između stepena kristaliničnosti i providnosti materijala koji se koristi za pakovanje.

Orijentacija polimernih lanaca, predstavlja dodatni nivo organizacije u polimerima koji nastaje kao posledica njihove prerade. Prerodom PET-a nastaju različiti oblici (folije i boce), pri čemu dolazi do „razvlačenja”, uniaksijalno ili biaksijalno, lanaca u željene oblike. Orijentacija polimernih lanaca, dovodi do anizotropije u polimeru. Dužina puta koji prelaze molekuli gasova tokom difuzije kroz sloj polimera, povećava se zbog prepletaja i dužine lanaca, što dovodi do smanjenja difuzivnosti [179, 180]. Slično amorfnim oblastima u PET-u, neorijentisani polimerni lanci imaju veću ukupnu zapreminu dostupnu za penetrant, koja se smanjuje poboljšanjem pakovanja lanaca [181]. Ovo smanjenje zapremine dostupne za rastvarače dovodi do smanjenja rastvorljivosti gasova i para u materijalu. Bolje pakovanje polimernih lanaca takođe povećava krutost polimernog materijala i poboljšava njegova mehanička svojstva [182, 183]. Visok stepen razvlačenja polimera tokom prerade može dovesti do kristalizacije, a naknadna istežanja dovode do orijentacije tih kristalita [184]. Primećeno je da uticaj orijentacije takođe zavisi od početnog stepena kristaliničnosti uzorka. Niski početni stepen kristaliničnosti uslovljava veću propustljivost, ali nakon orijentacije polimernih lanaca kristaliničnost postaje veća od početne, što dovodi do smanjenja propustljivosti. Pri velikom izduženju polimernih lanaca, apsorpcija penetranata i transportni procesi kroz polimerne materijale, zavise od koncentracije penetranata. Vremenom, relaksacija polimernih lanaca može dovesti do promena u kinetici difuzije i rastvaranja penetranata u polimeru [185]. Relaksacija polimernih lanaca, dovodi do promena mehaničkih svojstava polimera, ali ne postoji matematička interpretacija povezanosti indeksa loma u zavisnosti od konformacija polimernih lanaca, kao ni zavisnost propustljivosti od stepena razvlačenja i konformacije polimernih lanaca [180, 186].

2.6. Rastvaračima indukovana kristalizacija

Promene u kristaliničnoj strukturi PET-a mogu se izvršiti na različite načine, a najčešće povišenom temperaturom i dejstvom organskih rastvarača. Kada se organski rastvarači koriste u svrhu promene kristalinične strukture, takav postupak se zove rastvaračima

indukovana kristalizacija. Ispitivanjem dejstva acetona na PET potvrđena je promena kristaliničnosti ispitivanog uzorka [187]. Nakon apsorpcije acetona u PET, izvedena su ispitivanja molekulske/konformacijske strukture. Utvrđeno je da indukovana kristalizacija dovodi do smanjenja temperature staklastog prelaza (T_g), što je izazvano smanjenjem energije aktivacije, E_a , koja utiče na segmentalnu pokretljivost polimernih lanaca. Za identifikaciju strukturnih promena korišćen je „trans” izomer –O-C-C- grupe koji je osetljiv na promenu kristalne strukture u polimeru tokom indukovane kristalizacije. Proces indukovane kristalizacije izazvan difuzijom rastvarača pojavljuje se u više faza [188], a promene u strukturi su identifikovane kao:

- reorganizacija amorfne faze PET-a koja uslovljava transport rastvarača kroz polimerni materijal,
- preuređivanje amorfne oblasti što dovodi do stvaranja usklađenih struktura malih kristalita, i na kraju
- lamelarno pakovanje tako uređenih struktura dovodi do obrazovanja kristalne strukture u polimeru.

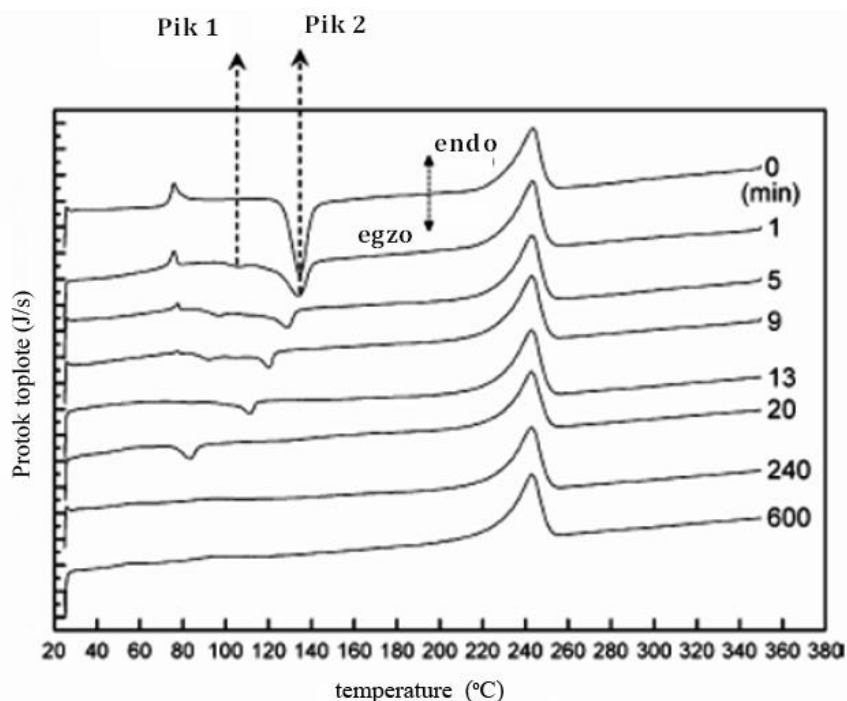
Stepen kristalizacije se povećava sa povećanjem temperature.

Slični rezultati dejstva organskih rastvarača na PET dobijeni su dejstvom izopropanola, nitroetanolu i vode [189]. Ispitivanjem uticaja interakcije rastvarača na PET i proučavanjem posledica indukovane kristalizacije, konstatovano je stvaranje „pukotina” u polimernom materijalu. Pukotine koje su se javile u strukturi polimera bile su indukovane apsorpcijom organskih rastvarača (što je u direktnoj vezi sa parametrima rastvorljivosti) u polimernom materijalu, što dovodi do hidrolize i esterifikacije polimernih lanaca. Mikropukotine u materijalu koje se javljaju pod dejstvom napona, izazvane su plastifikacijom polimera pod dejstvom rastvarača. Promene u ponašanju PET-a izloženog organskim rastvaračima manifestovale su se i kao promene u prirodi loma polimera od duktilnih do krutih.

Interakcija PET-a sa organskim rastvaračima koji imaju slične parametre rastvorljivosti kao i PET izaziva povećanje kristaliničnosti. Ovoj promeni prethodi bubrenje (engl. *swelling*) polimera i sniženje temperature staklastog prelaza. Kada se koriste organski rastvarači koji imaju niže parametre rastvorljivosti od PET-a, nema povećanja kristaliničnosti u PET-u, što direktno ukazuje na činjenicu da je povećanje kristaliničnosti uslovljeno parametrima rastvorljivosti organskih rastvarača kojima je izložen polimer.

Indukovana kristalizacija PET-a pod dejstvom acetona [190, 191] ispitana je primenom DSC i FTIR spektroskopijom. Osnovna pretpostavka bila je da se upotrebom organskih

rastvarača, koji se ponašaju kao plastifikatori PET-a, smanjuje temperatura staklastog prelaza omogućavanjem dodatne slobodne zapremine u polimernoj strukturi. Plastifikacija PET-a direktno je proporcionalna koncentraciji molekula rastvarača kojima je izložen polimer, a ponašanje polimera je usko vezano za transport mase organskih rastvarača u polimer. Proces kristalizacije u ovakvim sistemima posmatra se kroz tri faze [187]. Prve dve faze smatraju se „primarnom kristalizacijom”, a poslednja faza predstavlja „sekundarnu kristalizaciju”. DSC dijagram egzotermnih pikova kristalizacije, koji ukazuje na smanjenje amorfne regije, prikazan na slici 16, predstavlja proces rastvaračem indukovane kristalizacije (SINC).



Slika 16. DSC krive za PET tretiran rastvaračima tokom vremena [187]

Na DSC dijagramima prikazanim na slici 16. moguće je pratiti preostali udeo amorfne faze, a stepen kristalizacije indukovane rastvaračima može se izračunati na osnovu kristalizacionih pikova (pik 2).

3. Analiza slike u nauci o materijalima

Primena analiza slike u nauci datira iz sredine devetnaestog veka. U geologiji je primenjivana da bi se odredio morfološki sastav stena na osnovu odnosa površina pojedinih delova slika dobijenih fotografisanjem rudnih nalazišta. Pojava prvih matematičkih modela za kvantitativnu analizu slike označava početak ubrzanje ekspanzije korišćenja analize slike.

Upotreba matematičkih metoda za analizu slike uslovlila je razvoj dva različita postupka za analizu slike:

-**Tehnologija slike**, kao skup metoda i tehnika koje interpretiraju već postojeće slike i

-**Računarska (kompjuterska) grafika**, koja na osnovu zadatih parametara uz korišćenje računara, može da stvori slike odgovarajućeg kvaliteta, koje su dalje podložne simulacijama, animacijama i daljem korišćenju podataka.

Ukoliko se razvoj ovih postupaka sagleda sa vremenske distance, tehnologija slike i kompjuterska grafika bave se proučavanjem slike sa različitih aspekata, pa se često dešava da se metode koje se koriste u ove dve oblasti međusobno preklapaju [192].

Razvoj računara, i generalno informatičkih sredstava, stvorili su mogućnosti za korišćenje digitalnih slika, koje se dalje mogu transformisati različitim alatima, što je imalo za posledicu razvijanje čitave teorije analize slike, koja je i danas u stalnom razvoju. Računarska analiza slike, kao deo nauke o računarima, razvila se najpre u okviru robotike, veštačke inteligencije, a kasnije stohastike, a potom postala sastavni deo srodnih nauka koje koriste analizu slike kao alat za definisanje karakteristika procesa proizvodnje, svojstava materijala i finalnih procesa [192].

Osnova kompjuterske analize slike predstavlja kvantitativnu i kvalitativnu karakterizaciju dvodimenzionalnih i trodimenzionalnih digitalnih slika, koja se primenjuje u medicini, astronomiji, nauci o materijalima, robotici i mnogim drugim naučnim disciplinama.

Bitan aspekt korišćenja analize slike jeste detektovanje greške u materijalu, što podrazumeva vizuelizaciju strukture finalnog proizvoda (kada je to moguće) koja dalje omogućava njegovu kontrolu kvaliteta. Uslovljenost strukture materijala sa vizuelnim informacijama dobijenim na osnovu analize slike predstavlja osnov za izradu procedura kontrole kvaliteta proizvoda čime se značajno pojednostavljuje sam postupak finalne kontrole, smanjuje broj izvršilaca, a kontrola vrši na osnovu objektivno izmerenih podataka.

3.1. Digitalne slike

Digitalna slika predstavlja dvodimenzionalnu sliku kao binarnu sliku, definisanu pomoću nula i jedinica. Matematički slika se može predstaviti kao funkcija dve realne promenljive, $f(x,y)$ (ili $f(i,j)$), koje predstavljaju prostorne koordinate, a vrednost funkcije se može povezati sa intenzitetom neke fizičke veličine. Generalno, u zavisnosti od rezolucije, slike se mogu podeliti na:

- slike vektorskog tipa i

- slike raster tipa (termin digitalna slika se najčešće vezuje za ovaj termin).

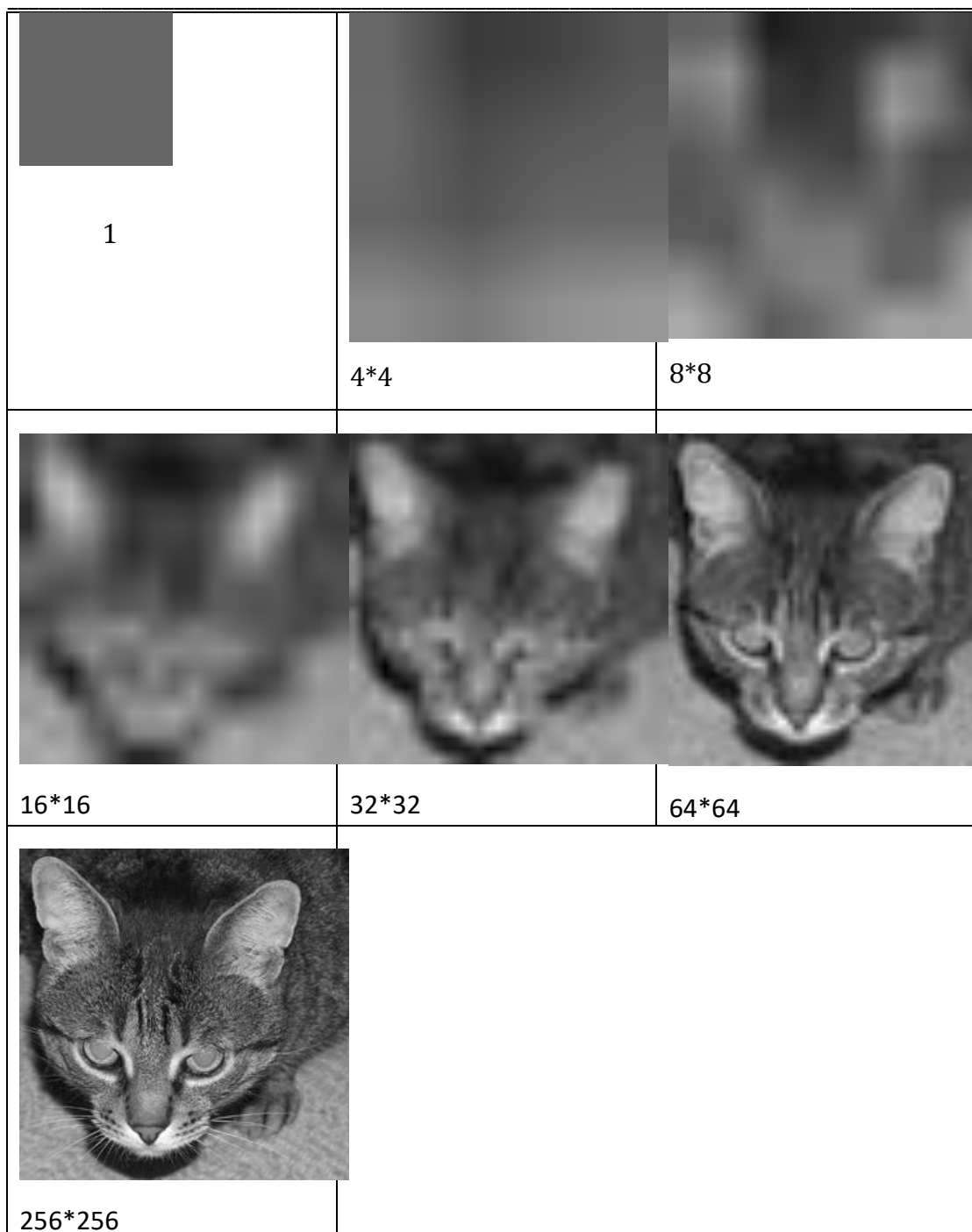
Analogno predstavljanje neke fizičke veličine ostvaruje se preko električnog signala ili neke druge fizičke veličine. Kada se koristi numeričko predstavljanje neke veličine onda se njen intenzitet predstavlja brojem i to predstavlja numerizaciju. Kvalitet predstavljanja slike zavisi isključivo od gustine elemenata koji su predstavljeni brojevima.

Slika je digitalizovana kada je podeljena na određeni način i kada se može pročitati korišćenjem računara. Slika se jednostavno transformiše po logici prisustva ili odsustva signala. Najmanji element konvencionalne slike je jedno zrno, a najmanji element digitalne slike je piksel.

Digitalne slike imaju konačan broj numeričkih vrednosti koji se nazivaju elementi slike, odnosno pikseli. Piksel je najmanji deo digitalne slike kome se mogu dodeliti boja ili neko drugo svojstvo koje se može obraditi.

Rasterska grafika je zasnovana na dvodimenzionalnoj mreži piksela. Slika se prikazuje kao diskretni skup sitnih elemenata slike – piksela, a svakom pikselu je pridružen broj koji predstavlja boju piksela. Vektorska grafika koristi osnovne geometrijske likove (tačke, pravce, kružnice, lukove, poligone) za prikaz slike, što ima za posledicu, da se povećanjem slike ne gubi na kvalitetu slike, za razliku od rasterske grafike.

Rezolucija slike opisuje detalje koje sadrži slika. Termin rezolucija se koristi za izražavanje broja piksela na digitalnoj slici. Najčešće se rezolucija definiše kao ukupan broj piksela na slici, koji predstavlja broj megapiksela dobijen množenjem piksela po koloni i po redu i deljenjem sa milion. Na slici 17. prikazan je izgled slike sa različitim rezolucijama.



Slika 17. Fotografija prikazana u različitim rezolucijama

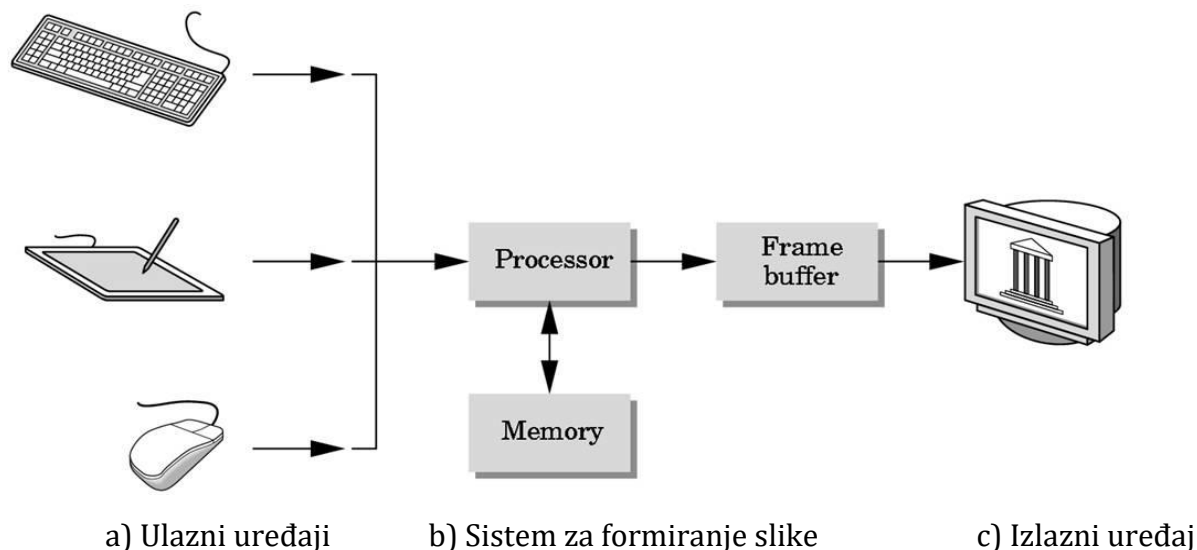
Digitalna slika se sastoji od unapred određenog broja redova i kolona piksela, koji se mogu dobiti različitim uređajima i tehnikama.

Hardver za dobijanje digitalne slike najčešće sadrži sledeće komponente:

- a) ulazni uređaj (fotoaparati, kamera i skener),
- b) sistem za formiranje slike (računar) i

c) izlazni uređaj (monitori, projektori, štampači).

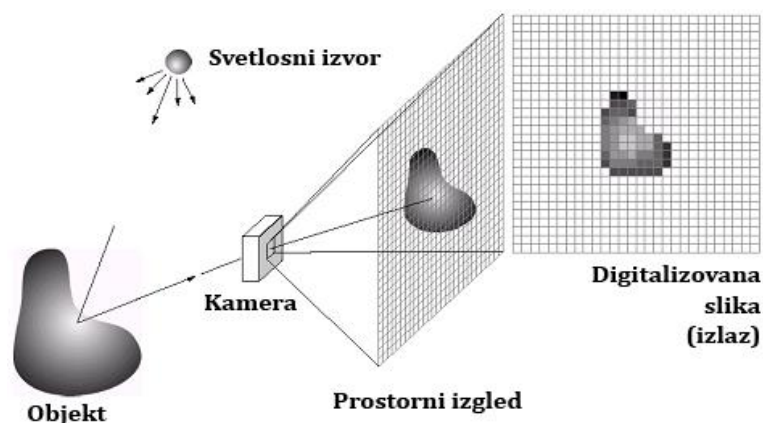
Na slici 18. prikazan je izgled opreme za formiranje digitalne slike [194].



Slika 18. Grafički sistem za formiranje digitalne slike

3.2. Formiranje digitalne slike

Digitalna slika predstavlja aproksimaciju realne slike. Digitalizacija je proces pretvaranja realnih objekata u diskretni set tačaka. Na slici 19. prikazan je postupak formiranja digitalne slike [195].



Slika 19. Digitalizovana slika

Postupak digitalizovanja slike može se uporediti sa virtuelnim postavljanjem dvodimenzionalne mreže preko postojeće slike, pri čemu se svakom od elemenata koji se analizira kroz definisani dijametar dodeljuje broj. Ovakvi skupovi brojeva čine jednu uređenu matricu. Opis slike podrazumeva potreban broj piksela koji sliku čini konačnom, tako da dodavanje piksela ne donosi novu informaciju o slici.

3.3. Tipovi digitalnih slika

Svaki piksel digitalne slike povezan je sa određenom pozicijom u dvodimenzionalnom polju i može imati jednu ili više vrednosti koje određuju to polje. Digitalne slike se na osnovu broja i prirode dodeljenih vrednosti pikselima, mogu podeliti na: **binarne slike**, **slike u sivoj skali** i **slike u boji**.

3.3.1. Binarne slike

Kod binarnih slika svaki piksel ima dve moguće numeričke vrednosti intenziteta: „0“ za crnu boju (što predstavlja pozadinu slike) i „1“ za belu boju (objekat koji se želi prikazati). Binarne slike nastaju kada je izbor piksela takav, da se slika u boji ili sivoj skali, prikaže odvojeno od objekata pozadine. Na slici 20. je prikazan primer binarne slike [196].



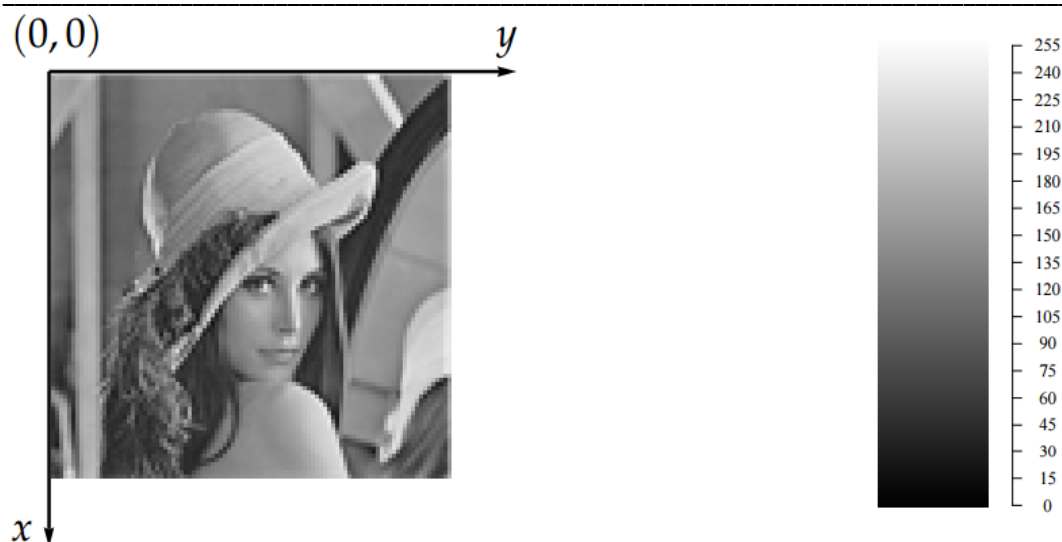
Slika 20. Binarna slika

Boja objekta koji se izdvaja je najčešće bela (predstavljena u prednjem planu), dok je ostatak slike crne boje, što predstavlja pozadinu.

3.3.2. Slike u sivoj skali

Slike u sivoj skali (engl. Grayscale image) prikazuju sliku nijansiranu sivom bojom. Za razliku od slike u boji, slike u sivoj skali zahtevaju manje informacija za svaki piksel. Siva boja je ona u kojoj su sve tri osnovne boje (crvene, plava i zelena) istog intenziteta, tako da je potrebno specificirati samo jednu vrednost intenziteta za svaki piksel, dok je kod slike u boji potrebno specificirati tri intenziteta za svaki piksel.

Intenzitet sive skale u osmobitnoj verziji daje 256 mogućnosti sive boje, u rasponu od crne do bele boje. Kada su nivoi sive boje ravnomerno raspoređeni, razlika između dve nijanse sive boje je bolja nego što ljudsko oko može da razlikuje. Na slici 21. prikazan je izgled slike sa skalom u nijansama sive boje [196].



Slika 21. Slika u sivoj boji

3.3.3. Slike u boji

Kod slika u boji svaki piksel je prikazan sa tri vrednosti, pri čemu svaka od vrednosti predstavlja intenzitet crvene, zelene i plave boje (R-red, G-green, B-blue), a kombinacija tih intenziteta odgovara boji piksela. Slika u boji može zauzimati 24, 48, 96 ili više bita memorije. Za sliku od 8 bita za svaku boju (ukupno 24-to bitna slika), daje prikaz od $2^{24}=16\ 777\ 216$ različitih boja, približno 16,7 miliona boja. Ovakav obim podataka o broju različitih boja, zahteva veliki memorijski prostor za čuvanje slika, što je u principu nepotrebno, pa se zbog toga, svakoj boji za svaki piksel dodeljuje po jedan bit, što daje sliku od 8 bita. Ovakav proces smanjivanja boja sa 24 na 8 bita, zove se kvantizacija boje, pri čemu se broj mogućih boja smanjuje na 256, a bela boja nastaje kombinacijom svih boja.

3.4. Obrada digitalnih slika

Slika u rasterskoj grafici može se predstaviti različitim grafičkim formatima u zavisnosti od kapaciteta memorije koji zauzima. Većina formata koji su u upotrebi podrazumeva neki oblik kompresije – izmene podataka, koji se koristi u cilju smanjenja prostora koji slika zauzima. Najčešći formati zapisa rasterskih slika su:

- JPG (Joint Photographic Experts Group) - najzastupljeniji zapis digitalnih fotografija, koji podržava osmобitnu strukturu slike. Ovaj format podrazumeva „kompresiju“ slike uz gubitak informacija.

- TIFF (Tagged Image File Format) - kompleksan format namenjen profesionalnoj upotrebi, koji podržava razne metode kompresije podataka i razne modele boja.

- GIF (Graphic Interchange Format) - format koji memoriše sliku bez gubitaka informacija, ograničene upotrebe na osmobarne slike u boji (256 boja)

- PNG (Portable Network Graphic) - novija generacija GIF formata koji podržava dublje palete boja i providne elemente.

Obrada digitalne slike podrazumeva uobičajene operacije koje se primenjuju za obradu digitalnih podataka. Obrada digitalnih slika predstavlja određena izračunavanja sa brojevima koji predstavljaju slike. Najčešće operacije na digitalnim slikama, mogu se podeliti na:

- Aritmetičke operacije na slikama
- Logičke operacije
- Geometrijske operacije
- Morfološke operacije
- Primena digitalnih filtera
- Izdvajanje ivica i ostalih karakteristika na slikama itd.

Pomenute operacije na digitalnim slikama predstavljaju jednu od mogućih podela mada se neke od navedenih operacija mogu svrstati u nekoliko srodnih grupa [193].

3.5. Aritmetičke operacije na slikama

Aritmetičke operacije na slikama izvode se piksel po piksel. Vrednost svakog piksela slike menja se nekom od aritmetičkih operacija, tako da se dobija nova slika. Dozvoljene aritmetičke operacije su sabiranje, oduzimanje, množenje i deljenje. Vrednost piksela u osmobarnoj slici se kreće od 0 do 255 (kod crno-bele slike, crna ima vrednost 0, a bela 255, a međuvrednosti su nijanse sive). Aritmetičke operacije je moguće izvesti sa jednom, dve ili više slika pod uslovom da su iste rezolucije (isti broj piksela po horizontali i vertikali). Aritmetičke operacije na slikama su izvodljive i na crno-belim i na slikama u boji, gde se operacije posebno izvode na crvenoj, zelenoj i plavoj boji slike [195].

3.5.1. Sabiranje piksela

Ako je svaka slika predstavljena skupom tačaka, odnosno piksela $P(i,j)$, tada operacija sabiranja dve slike $P1(i,j)$ i $P2(i,j)$ daje treću rezultujuću sliku $Q(i,j)$ ili matematički (jednačine 3.1. i 3.2.):

$$Q(i,j) = P1(i,j) + P2(i,j) \quad 3.1.$$

odnosno

$$Q(i,j) = P1(i,j) + C \quad 3.2.$$

ako se dodaje konstantna vrednost vrednosti piksela.

3.5.2. Oduzimanje piksela

Kod oduzimanja slika vrednost svakog pojedinačnog piksela se umanjuje ili za konstantnu vrednost ili za vrednost odgovarajućeg piksela druge slike. Rezultujuća slika je, razlika prve dve slike ili slika sa uniformno umanjenim vrednostima piksela.

Ova aritmetička operacija nad slikom se može prikazati matematički kao (jednačine 3.3. i 3.4.):

$$Q(i,j) = P1(i,j) - P2(i,j) \quad 3.3.$$

ili

$$Q(i,j) = P1(i,j) - C \quad 3.4.$$

Poseban slučaj je dobijanje apsolutne vrednosti razlike između dve slike (jednačina 3.5.):

$$Q(i,j) = |P1(i,j) - P2(i,j)| \quad 3.5.$$

U slučaju oduzimanja piksela, moguće je dobiti negativne vrednosti piksela koje različiti algoritmi tretiraju ili kao nulu ili kao odgovarajuću pozitivnu vrednost vraćanjem brojača na početak (-50 tako postaje 205).

3.5.3. Množenje piksela

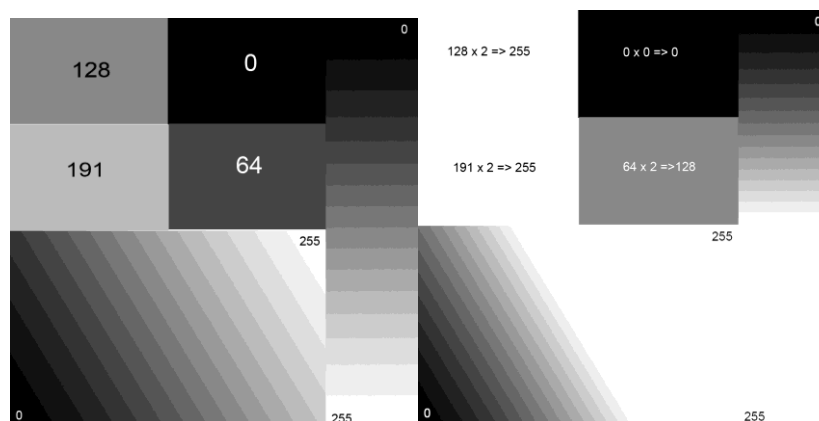
Analogno sabiranju i oduzimanju piksela, moguće je izvršiti i množenje piksela jedne slike konstantnom vrednošću C (jednačine 3.6. i 3.7.):

$$Q(i,j) = P1(i,j) \times C \quad 3.6.$$

ili vrednošću odgovarajućeg piksela druge slike istog formata:

$$Q(i,j) = P1(i,j) \times P2(i,j) \quad 3.7.$$

Na slici 22. prikazan je postupak množenja slike konstantom [195].



Slika 22. Originalna slika i slika posle množenja konstantom 2

3.5.4. Deljenje piksela

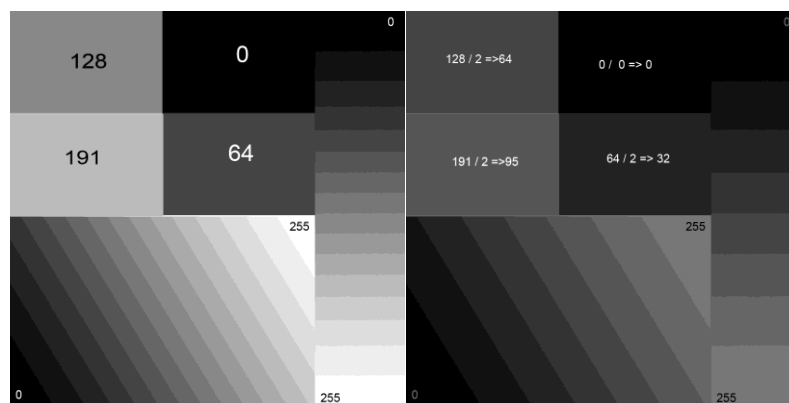
Dve slike istih dimenzija deljenjem daju treću čiji intenzitet sivoće predstavlja količnik vrednosti piksela prve dve. Moguće je i deljenje jedne slike konstantnom vrednošću. Matematički izraz deljenja dat je jednačinom 3.8:

$$Q(i,j) = P1(i,j) \div P2(i,j) \quad 3.8.$$

dok je deljenje jedne slike konstantom prikazano jednačinom 3.9:

$$Q(i,j) = P1(i,j) \div C \quad 3.9.$$

Na slici 23. prikazan je postupak deljenja slike konstantom [195].



Slika 23. Originalna slika i slika posle deljenja konstantom 2

3.6. Morfološka transformacija slike

Matematička morfologija omogućava analizu binarnih slika i slika u sivoj skali, kao i opcije prepoznavanja granica objekta, deljenje na objekte, naglašavanje pojedinih objekata itd. Većina morfoloških operacija predstavlja jednostavno sakupljanje podataka. Na binarnoj slici je objekat, odnosno naglašeni deo slike, predstavljen skupom belih piksela, a osnova ili podloga je predstavljena skupom crnih piksela. U pojedinim slučajevim moguće je definisati i obrnutu konvenciju predmeta i pozadine [197].

Strukturni element slike ili kernel je skup piksela određenih svojstava koji služi za poređenje sa osnovnom slikom. Ovo je element koji se upoređuje sa pikselom na slici i njegovom okolinom i određuje podudarnost ili odsustvo podudarnosti. Kernel je zapravo skup koordinata tačaka različitih vrednosti koji se često prikazuje kao binarna slika u vidu kvadrata dimenzija 3×3, 2×2, 5×5, diska ili sličnim geometrijskim elementima.

Sve operacije zasnovane su na primeni teorije skupova, a dve fundamentalne operacije matematičke morfologije su erozija (smanjenje granica slike) i dilatacija (povećanje granica slike) [193].

3.6.1. Erozija

Postupak erozije koristi dva skupa podataka koji odgovaraju slici i kernel elementu. Od veličine i oblika kernel elementa zavisi i efekat erozije. Na slici 24. prikazana je upotreba kernel elementa kod erozije [196].

1	1	1
1	1	1
1	1	1

Set of coordinate points =

{ (-1, -1), (0, -1), (1, -1),

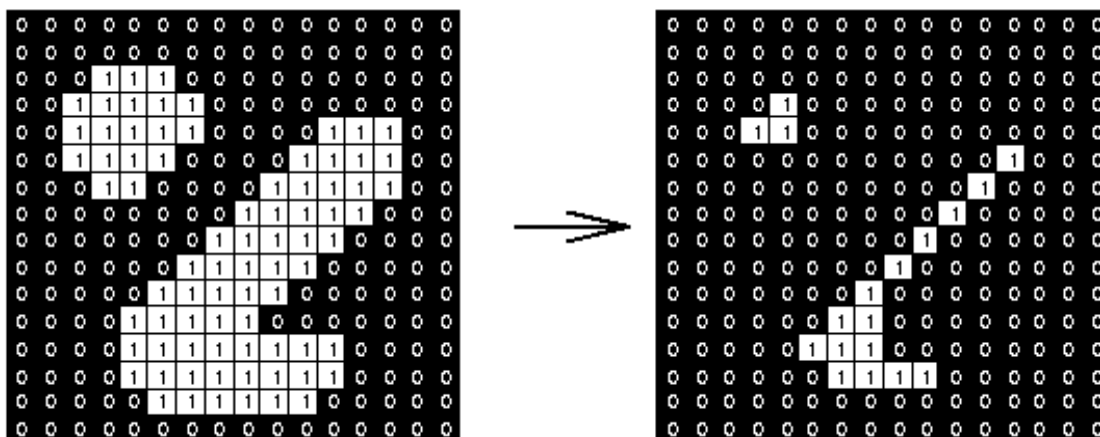
(-1, 0), (0, 0), (1, 0),

(-1, 1), (0, 1), (1, 1) }

Slika 24. Kernel koji se koristi kod erozije

Postupak „erozije“ na slikama, podrazumeva da se svaka tačka objekta preklapa sa kernelom, odnosno njegovim koordinatnim početkom (središnja tačka). Poklapanje svakog piksela kernela sa pikselom na slici i njegovom okolinom određuje piksel slike u originalnom stanju, u suprotnom, ako nema potpunog poklapanja piksela, piksel objekta slike se prevodi u piksel pozadine slike.

Na slici 25. predstavljena je morfološka transformacija – erozija objekta sa kernel elementom 3x3 [193].



Slika 25. Erozija objekta kernel elementom 3x3

3.6.2. Dilatacija

Dilatacija je postupak koji podrazumeva povećavanje granica objekta na slici. Princip postupka je isti kao i kod postupka erozije. Koriste se dva skupa tačaka od kojih je jedan slika, a drugi kernel element. Na slici 26. prikazana je upotreba kernel elementa dilatacije [195].

1	1	1
1	1	1
1	1	1

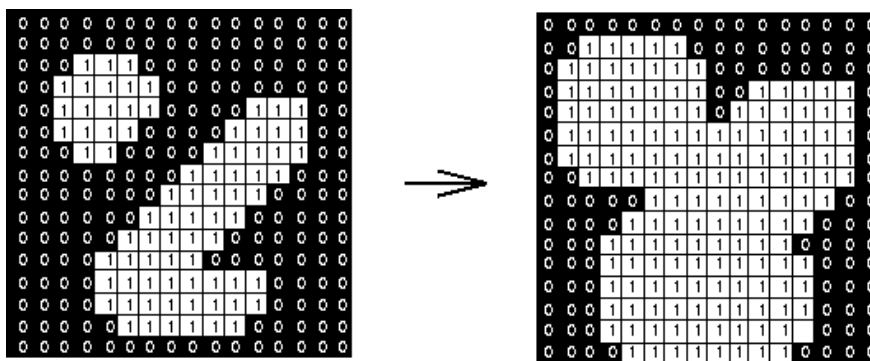
Set of coordinate points =

{ (-1, -1), (0, -1), (1, -1),
 (-1, 0), (0, 0), (1, 0),
 (-1, 1), (0, 1), (1, 1) }

Slika 26. Kernel koji se koristi kod dilatacije

Postupkom „dilatacije“, se vrši poređenje kernel elementa sa odgovarajućim pikselima originala slike. Poklapanje piksela objekta na originalu sa svojom okolinom koja odgovara kernelu, ne izaziva promene na slici, ali ako postoji razlika, pikseli okoline (pozadine), prevode se u piksele bele boje novog objekta [193].

Na slici 27. predstavljena je morfološka transformacija – dilatacija objekta sa kernel elementom 3x3 [193].



Slika 27. Dilatacija objekta kernel elementom 3x3

3.7. Preklapanje (mešanje) slika

Postupak preklapanja (mešanja) slika predstavlja linearnu kombinaciju piksela početnih slika istih dimenzija. Svaka od slika množi se konstantom pre nego što se kombinuje sa drugom slikom. Vrednost piksela rezultujuće slike ne prelazi maksimalno dozvoljenu vrednost definisanu rezolucijom.

Preklapanje slika je operacija koja je slična aritmetičkim operacijama na slikama. Upotreba ove operacije je najčešće deo nekog složenijeg procesa transformacije slika, a koristi se i za ucrtavanje granica objekata na slici originala [195].

3.8. Određivanje praga (Thresholding)

Operacija „određivanja praga“ koristi se za izdvajanje oblasti na slikama koje odgovaraju objektima (predmetu) od oblasti koje pripadaju podlozi. Razdvajanje se obavlja prema intenzitetu osvetljenosti ili obojenosti između objekata i pozadine. Određivanje praga

(*engl. thresholding*) se koristi za izdvajanje piksela koji imaju vrednosti u određenom opsegu vrednosti osvetljenja ili boje [195].

Osnov za primenu operacije *Thresholding* je slika sa nijansama sive boje ili slika u boji. Upotreba ove operacije ima za cilj dobijanje binarne slike na kojoj je primenjeno segmentiranje. Segmentacija je određena samo jednim parametrom, tj. intenzitetom praga. Svaki piksel slike se poredi sa definisanim „pragom“. Kada je intenzitet piksela veći od zadate vrednosti praga, onda je piksel bele boje, a ukoliko je intenzitet piksela manji od zadatog praga, onda je piksel crne boje. Složenija upotreba više „pragova“ osetljivosti, definiše određenu širinu intenziteta, pa je moguće izvršiti precizniju raspodelu podešavanja na segmentiranoj slici [195].

Izdvajanje objekta (prednjeg dela slike) na osnovu intenziteta piksela, podrazumeva jasnu razliku intenziteta piksela prednjeg dela (objekta) od pozadine. U slučaju jasno izdvojenih granica, očekuje se jasno vidljivi, izdvojen pik na histogramu koji odgovara objektu (prednjem delu slike). Ukoliko takav pik ne postoji, onda je veoma složeno prostim *određivanjem praga* dobiti dobru segmentaciju. U tim slučajevima se koristi postupak adaptiranog određivanja praga (*engl. Adaptive thresholding*).

Određivanje praga se kao postupak koristi i za filtriranje izlaza ili ulaza (objekata) u druge operatore. Korišćenjem detektora ivica, mogu se naznačiti regioni slike koji imaju visoke prostorne gradijente. Izdvajanje „oštrih ivica“ (kontura), moguće je izvršiti korišćenjem operatora *Thresholding*, pri čemu se definišu, odnosno biraju, samo najjače izražene linije, a svi ostali delovi se predstavljaju kao crna boja [195].

3.9. Adaptirano određivanje praga

Metoda Adaptiranog određivanja praga (*Adaptive thresholding*), koristi se u slučaju kada nije moguće razdvojiti svetle i tamne objekte postupkom *Thresholding-a*. Ulazna slika je slika sa nijansama sivog ili u boji, ali se primenjuje poseban algoritam za analizu njenih delova.

Postupak je moguće izvršiti podelom slike na manje delove i traženjem optimalnog praga za svaki podskup analizom slike. Rezultat se dobija interpolacijom rezultata podskupova.

Metoda podrazumeva statističko ispitivanje vrednosti intenziteta susednih piksela ulazne slike. Brzi i jednostavni algoritmi uključuju srednju vrednost lokalne raspodele piksela. [195].

$$T = \frac{T_{min} + T_{max}}{2} \quad 3.10.$$

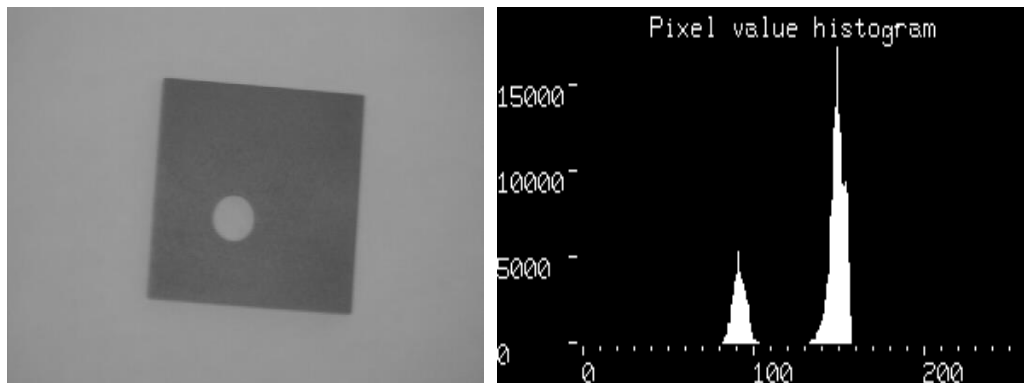
3.10. Histogram vrednosti intenziteta piksela

Histogram slike, u kontekstu obrade slike, odnosi se na histogram vrednosti intenziteta piksela. Histogram je grafik koji pokazuje broj piksela sa slike za svaku različitu vrednost intenziteta. Za 8-bitnu sliku u sivoj skali postoji 256 mogućih različitih vrednosti intenziteta i zbog toga će histogram prikazati raspodelu piksela u sivim tonovima između 256 različitih mogućnosti. Histogrami se takođe mogu primeniti i za slike u boji, i to pojedinačni histogrami za crvenu, plavu i zelenu boju ili zajednički 3D histogram.

Pretvaranjem slike iz sive skale u binarnu sliku pomoću operacije određivanja praga, dobija se binarna slika koja predstavlja segmentiranje definisano intenzitetom praga.

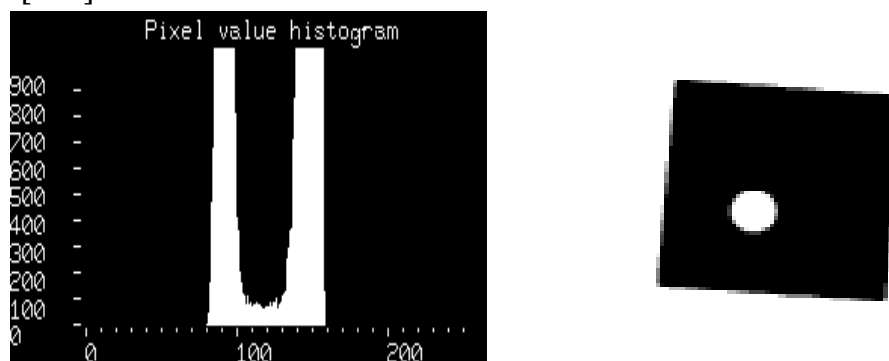
Poređenjem svakog piksela sa slike sa definisanim pragom, dobijaju se vrednosti bele i crne boje, koji se predstavljaju bimodalnim histogramom kod koga su intenziteti piksela grupisani oko dve jasno odvojene vrednosti intenziteta. Jedan pik na histogramu predstavlja intenzitet piksela predmeta, a drugi pik intenzitet piksela pozadine [195].

Na slici 28. data je slika tamnog predmeta na svetloj pozadini i histogram intenziteta piksela.



Slika 28. Slika tamnog predmeta na svetloj pozadini i histogram intenziteta piksela

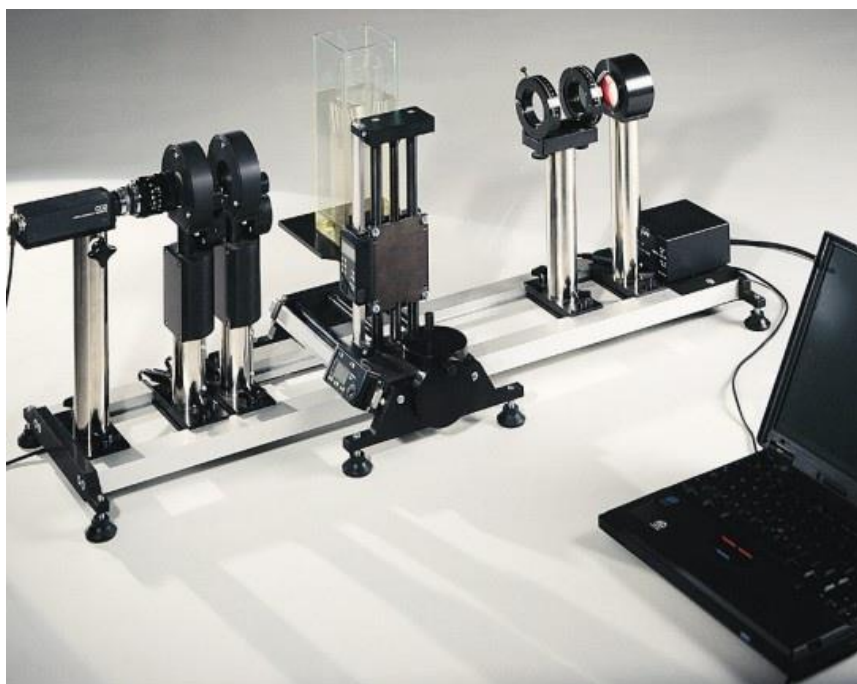
Uvećanjem vrednosti ordinate i definisanjem praga histograma, moguće je dobiti detaljniji prikaz vrednosti na histogramu, a izgled slike na osnovu histograma, prikazan je na slici 29 [195].



Slika 29. Histogram intenziteta piksela sa uvećanom y-osom i slika predmeta nakon segmentacije

3.11. Polariskopija

Određeni providni materijali menjaju optička svojstva ukoliko u materijalu postoje određeni zaostali naponi kao posledica prerade materijala. Na ovoj činjenici se bazira metoda fotoelastičnosti koja se u industriji koristi za kontrolu kvaliteta proizvoda. Fotoelastičnost predstavlja naponsko optičku metodu koja omogućava kompletnu naponsku analizu modela koji se ispituje. Optička promenljivost u materijalu odražava se preko napona i naponskih razlika, čija vrednost zavisi od vrednosti opterećenja (napona) koji deluju na model ili su u njemu prisutni i od geometrijskih karakteristika objekta koji se ispituje [198]. Da bi se tehnika polariskopske analize primenila, neophodno je ustanoviti model odgovarajućih dimenzija. Naponsko stanje modela se razmatra u posebnoj aparaturi (polariskopu) koju čine polaroidi, polarizator i analizator, izvor svetlosti i drugi elementi [199]. Na slici 30. je prikazana oprema za polariskopska ispitivanja.



Slika 30. Oprema za polariskopska ispitivanja

Izvor svetlosti može biti monohromatska svetlost koja obuhvata vibracije samo sa jednom talasnom dužinom, kao i bela, polihromatska svetlost, koja obuhvata vibracije onolikim brojem talasnih dužina koliko ima boja.

Kontinualno prostiranje talasa naziva se talasni niz. Sabiranjem talasa dobijaju se rezultujući talasi čije amplitude zavise od relativnih faza početnih talasa. Povećavanjem jačine

talasa povećava se jačina osvetljenja. Poništavanjem talasa sabiranjem smanjuje se intenzitet svetlosti.

Naponsko stanje modela sa dvostrukim prelamanjem svetlosti analizira se preko interferencione slike pruga koje se pojavljuju kao rezultat optičke razlike hoda između svetlosnih komponenata po pravcima glavnih napona. Interferencionu sliku opisuje intenzitet svetlosti.

Izokline i izohrome predstavljaju linije napona koje se javljaju na modelu. Izokline predstavljaju geometrijska mesta tačaka u kojima su pravci glavnih normalnih napona paralelni sa osama ukrštenih polaroida. Ove linije daju nagibe krsta glavnih napona u odnosu na referentnu ravan. Izohrome predstavljaju geometrijsko mesto tačaka jednake razlike glavnih normalnih napona. One se pojavljuju kao tamne linije samo kada se koristi monohromatski izvor svetlosti. Kada se koristi bela svetlost, izohrome će se pojaviti kao obojene linije. Izohroma reda nula će biti crna, dok će ostale biti u onoj boji koja je komplementarna boji talasne dužine koja se u posmatranoj tački poništava [199].

Primenom računara (automatska obrada merenja, dobijanje dijagrama i sl.), polarizacioni optički metod predstavlja brz i jednostavan način za ispitivanje materijala. Polariskopska analiza se odlikuje visokom tačnošću analize naponskog stanja i minimalnim vremenom obrade rezultata.

4. Veštačke neuronske mreže

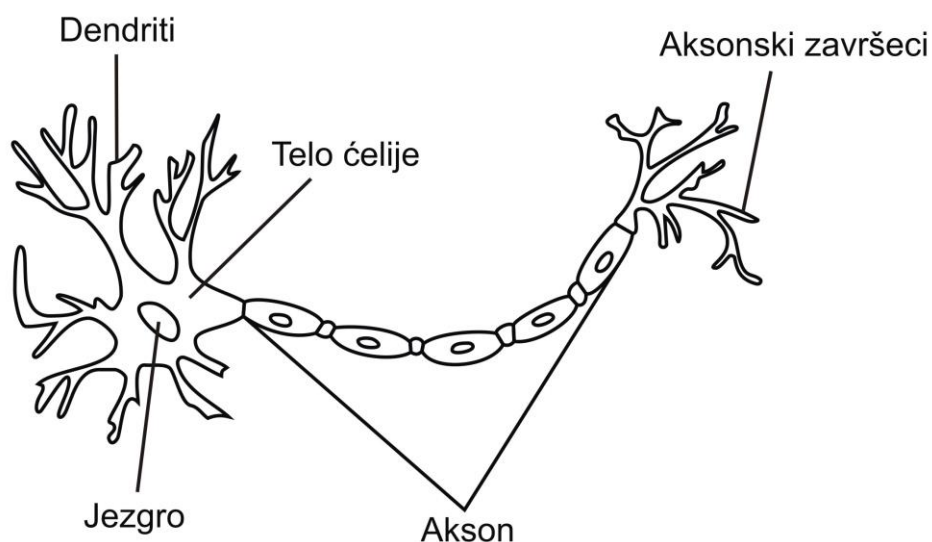
Danas se pod pojmom neuronskih mreža podrazumevaju veštačke neuronske mreže (*Artificial neural networks* - ANNs) koje predstavljaju način obrade informacija inspirisan biološkim nervnim sistemom. Ove mreže se sastoje iz velikog broja povezanih procesnih elemenata neurona koji rade u međusobnoj sprezi i koriste niz procesnih algoritama, kako bi rešili određeni problem. Ovakvi sistemi po ugledu na biološke nervne sisteme mogu da predviđaju stanja kompleksnih sistema na osnovu prethodnog iskustva [200].

Prema definiciji Dr. Robert Hecht-Nielsen, tvorca prvog neuro kompjutera, neuronska mreža se može definisati kao: „računarski sistem sačinjen od brojnih jednostavnih, međusobno povezanih elemenata za obradu, koji obrađuju informacije svojim dinamičkim odzivom stanja na spoljne ulaze” [201].

Upotreba veštačkih neuronskih mreža u pojedinim naučnim oblastima i inženjerskim naukama dolazi sve više do izražaja usled razvoja računarske tehnike. U današnje vreme oblast primene veštačkih neuronskih mreža obuhvata različite grane industrije;

vazduhoplovna industrija (autopiloti i otkrivanje kvarova na avionima), automobilska industrija (sistemi za navođenje automobila, parkiranje bez upotrebe manuelnih komandi), vojna industrija (orijentacija i upravljanje oružjem, praćenje i otkrivanje ciljeva), elektronska industrija (analiza kvarova, predviđanje redosleda čipova), telekomunikacije (kompresija slika i podataka, automatizacija procesa), ali i u samom postupku proizvodnje (kontrola proizvodnog procesa, sistemi za kontrolu kvaliteta, analiza hemijskih proizvoda, dinamičko modelovanje hemijskih procesa, analiza održavanja mašina). Veštačke neuronske mreže se primenjuju i u ekonomiji (procena nekretnina, skrining hipoteka, korporativna i finansijska analiza, predviđanje novčanih tokova), medicini (analiza ćelija kancera, EEG i EKG analiza, optimizacija transplantacije) i mnogim drugim oblastima.

Veštačka neuronska mreža zasnovana je na građi bioloških neuronskih mreža nervnog sistema živih bića. Biološke nervne ćelije ili neuroni, su funkcionalne jedinice mozga i nervnog sistema, ćelije odgovorne za primanje nadražaja (senzornih impulsa) iz spoljašnjeg sveta, putem dendrita, koje taj nadražaj procesuiraju i dalje prenose aksonima. Na slici 31. prikazan je oblik biološkog neurona i njegovi delovi [202].



Slika 31. Izgled biološkog neurona

Telo neuronske ćelije (soma), sadrži jezgro i vrši biohemijsku funkciju neophodnu za život neurona. U sastavu neurona, nalaze se i **dendriti**, cevaste strukture u obliku nastavaka, nalik su na krošnju drveta oko tela ćelije i imaju ulogu prijema ulaznih signala. **Aksoni** su dugačke, tanke, cevaste strukture koje deluju kao prenosni sistemi između neurona. Imajući u vidu da su neuroni međusobno povezani u složenom prostornom rasporedu, vezu između neurona predstavljaju **sinapse**.

Mehanizam funkcionisanja neurona je izuzetno složen i počinje prijemom ulaznih signala iz drugih neurona, preko dendrita. Telo neuronske ćelije obrađuje sve dolazne signale (u određenom vremenu) i pretvara ih u obrađeni signal (izlaz) koji se preko aksona i sinapsi šalje na druge neurone.

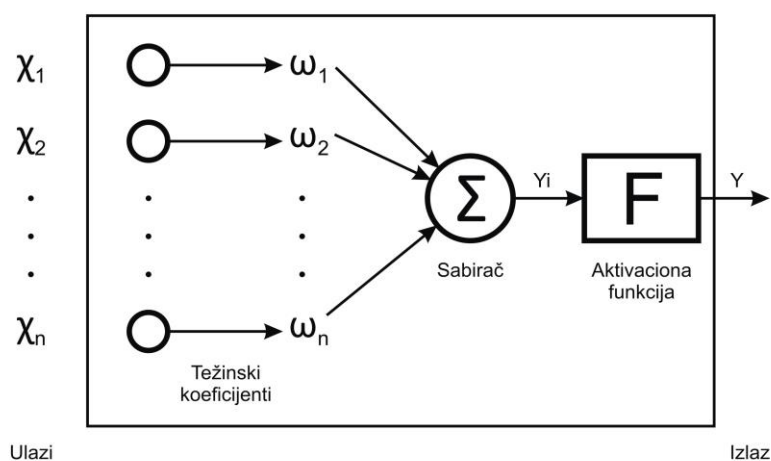
Veštački neuron, kao osnovna jedinica Veštačke neuronske mreže (ANNs), sastoji se iz tri elementa:

- ulazni deo - predstavlja različite ulazne veličine (x_1, x_2, \dots, x_i) nezavisne promenljive i težinski koeficijenti svake od ovih ulaznih veličina (w_i) koji predstavljaju težinu veze ili sinapsu,

- sabirač ulaznih signala (Σ) kao proizvod vrednosti ulazne veličine i težinskog koeficijenta i

- aktivacione funkcije (F).

Sloj neurona koji primaju ulazne podatke naziva se ulazni sloj, a sloj neurona koji daju rezultate naziva se izlazni sloj. Između ulaznog i izlaznog sloja može se nalaziti jedan ili više unutrašnjih (skrivenih) slojeva. Na slici 32. dat je prikaz veštačkog neurona [202].



Slika 32. Shematski prikaz veštačkog neurona

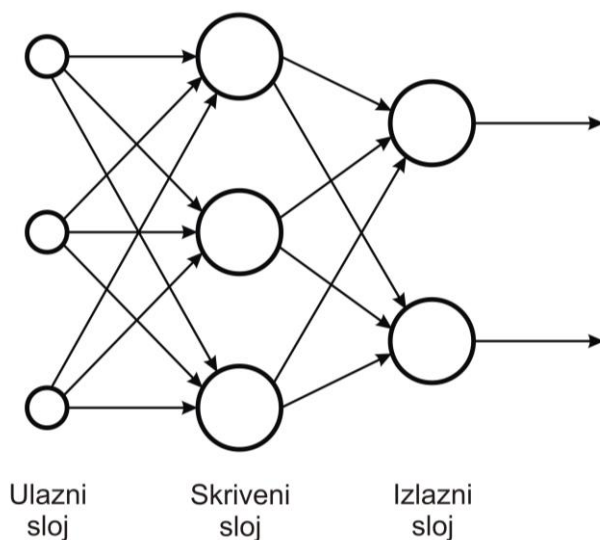
Izlazni signal (Y) iz sabirača ulaznih signala može se predstaviti matematički, formulom:

$$Y' = x_1 w_1 + x_2 w_2 + \dots + x_n w_n \quad 4.1.$$

Izlazni signal Y' , nakon izlaza iz sabirača, obrađuje se aktivacionom funkcijom (F). Aktivaciona funkcija je od izuzetnog značaja, jer omogućava veštačkoj neuronskoj mreži da proceni značaj unetih ulaznih podataka. Na osnovu vrednosti aktivacione funkcije, mreža donosi odluku da li će se neki neuron u snopu aktivirati ili ne, a to se postiže izračunavanjem ponderisane sume unetih ulaznih veličina i njihovih težina. Bez primene aktivacione funkcije, izlazni signali bi uglavnom imali oblik linearnih zavisnosti, čime bi se značajno smanjila sposobnost neuronske mreže. Postoje različiti oblici aktivacionih funkcija (jednostavne linearne, odskočne, sigmoidne...). Sigmoidna funkcija (data jednačinom 4.2.) najčešće se primenjuje u praksi i pokazuje zadovoljavajuće rezultate za ulazne podatke niskog i visokog intenziteta. Nakon primene aktivacione funkcije (F), dobija se izlazni signal neurona (Y).

$$Y = \frac{1}{1+e^{-Y'}} \quad 4.2.$$

Povezivanjem nezavisnih neurona u slojeve dobijaju se neuronske mreže, koje se mogu sastojati od većeg broja slojeva (perceptrona), pri čemu uvek ostaje pravilo da prvi sloj neurona prima ulazne podatke, a sloj neurona koji daje rezultate je poslednji sloj. Između ulaznog i izlaznog sloja može se nalaziti jedan ili više unutrašnjih (skrivenih) slojeva (slika 33.). Neuroni u okviru jednog sloja obično nisu povezani između sebe, već samo sa neuronima ostalih slojeva. Neuronska mreža od tri sloja (sa jednim skrivenim slojem), je dovoljna za zadovoljavajući način aproksimacije nelinearne funkcije [203]. Ovako formirane neuronske mreže mogu da obrađuju ulazne veličine dajući izlazne veličine u vidu klasifikacija ili prognoza.



Slika 33. Struktura neuronske mreže na primeru troslojne mreže

4.1. Osnovni tipovi neuronskih mreža i njihova podela

Postoji veliki broj veštačkih neuronskih mreža koje se koriste u praksi, ali pitanje izbora adekvatne neuronske mreže je zasnovano na vrsti podataka koje mreža obrađuje, mogućnostima neuronske mreže i tipa izlaznih podataka koji se očekuju od neuronske mreže. Postoje različite podele neuronskih mreža koje su moguće na osnovu:

- toka signala neuronske mreže
- načina obučavanja neuronske mreže
- načina primene neuronske mreže (određuje arhitektura neuronske mreže).

U odnosu na tok signala, neuronske mreže mogu se podeliti na:

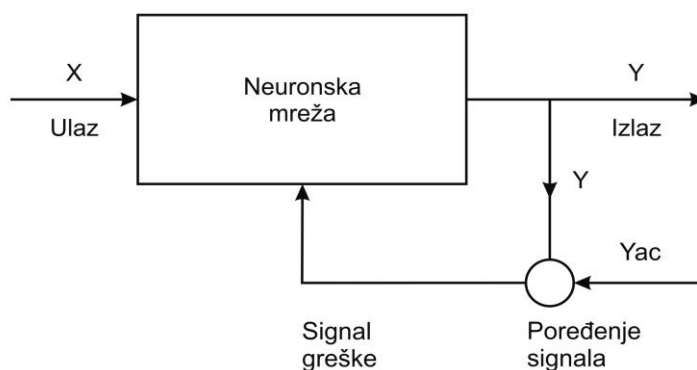
1. Veštačke neuronske mreže kod kojih se signal kreće unapred (***Feed-forward ANNs***), od ulaznog ka izlaznom sloju, preko neurona iz skrivenih slojeva.

2. Rekurentne veštačke neuronske mreže (*Recurrent neural networks – RNN*) sa povratnom spregom, kod kojih se signal može kretati u oba smera između slojeva neurona. Kod ovakvog tipa mreža veza između ulaznog, skrivenog (ili skrivenih) slojeva, postoji međusobna povezanost, pri čemu se povratne veze ponašaju kao dugoročna memorija neuronske mreže.

3. Hibridne neuronske mreže predstavljaju inteligentne sisteme koji u svojoj strukturi sadrže kombinaciju barem dve inteligentne tehnologije (neuronske mreže, genetskog algoritma, nejasne logike...). Ovakvi sistemi poseduju prošireni sistem mogućnosti koji im daju mogućnost rasuđivanja i učenja u nepreciznom okruženju.

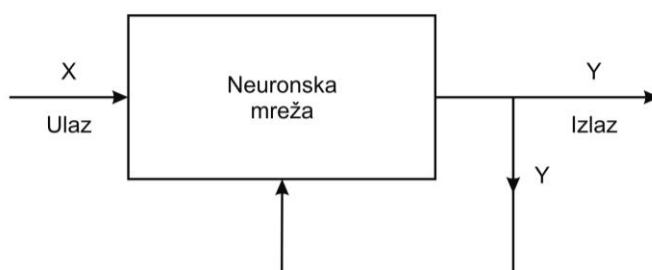
Na osnovu načina obučavanja veštačke neuronske mreže se mogu podeliti na:

- Neuronske mreže sa nadgledanim obučavanjem (*supervised learning*) – to su metode učenja kod kojih se tačno izmerene vrednosti (Y_{ac}), upoređuju sa vrednostima koje daje mreža (Y). Na osnovu razlika između ove dve vrednosti, dobija se odgovarajući signal „greške“, na osnovu koga se vrši korekcija izlaznog signala (promenom težinskih koeficijenata ulaznih podataka). Postupak nadgledanog obučavanja neuronskih mreža je najčešći postupak obučavanja neuronskih mreža (slika 34.).



Slika 34. Nadgledano obučavanje neuronske mreže

- Neuronske mreže sa nenadgledanim obučavanjem (*unsupervised learning*), za razliku od mreža sa nadgledanim obučavanjem, nemaju mogućnost upoređivanja izlaznog signala iz mreže sa tačnom vrednošću (slika 35.)



Slika 35. Nenadgledano obučavanje neuronske mreže

- neuronske mreže sa podsticajnim obučavanjem (*reinforcement learning*) - predstavlja tip obučavanja mreža koji je sličan nadgledanoj obuci, ali izlazni signal ne utiče na neuronsku mrežu, već se prihvata ili odbacuje.

4.2. Arhitektura neuronskih mreža

Na osnovu arhitekture, neuronske mreže se mogu podeliti na [204]:

- Neuronske mreže sa propagacijom greške unazad (BPNN)
- Probabilističke neuronske mreže (PNN)
- Rekurentne neuronske mreže (RNN)
- Neuronske mreže sa opštom regresijom (GRNN)
- Kohonenove neuronske mreže (samoorganizujuće mape)

4.2.1. Neuronske mreže sa propagacijom greške unazad (BPNN)

Neuronske mreže sa propagacijom unazad (***Backpropagation neural networks - BPNNs***) su najčešće korišćene neuronske mreže. Primenom ovih mreža na velikom broju problema dobijaju se pouzdani rezultati. Ove mreže mogu da imaju različiti broj slojeva (uglavnom više od 3 sloja), a koncipirane su na osnovu algoritma sa postepenim smanjenjem greške (*gradient descent*). Poboľšanja tačnosti mreže menjaju se težinskim koeficijentima između neurona, kroz postupke ponavaljanja (iteracije) [205]. Koncept algoritama BPNN neuronskih mreža obuhvata više tipova različitih struktura kojima je zajedničko svojstvo propagacija unazad. Za precizno funkcionisanje ovog tipa neuronskih mreža, neophodno je definisati i ostale parametre ovih mreža:

- **funkcija za skaliranje** - veza između ulaznih i skrivenih neurona (najčešće linearna, sigmoidna ili hiperbolično-tangentna)

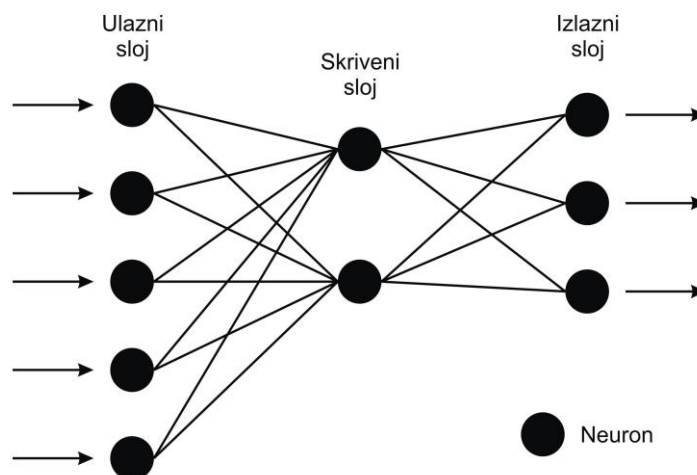
- **aktivacione funkcije po slojevima** - definišu se za skrivene i izlazne neurone (najčešće se koriste linearna, sinusna, hiperbolična)

- **početne vrednosti težinskih koeficijenata** - neophodne za izračunavanje matrice težinskih koeficijenata u prvoj iteraciji algoritma.

- **stopa (korak) obučavanja (*learning rate*)** - predstavlja brzinu promene težinskih koeficijenata u cilju određivanja brže konvergencije mreže.

- **impuls (*momentum*)** - definiše vrednosti težinskog udela iz prethodne vrednosti težinskih koeficijenata u njihovoj novoj vrednosti.

Algoritmi BPNNs mreža nemaju mogućnost samostalnog zaustavljanja, nego korisnik zaustavlja postupak obučavanja mreže. Da bi se obezbedila optimalna obučenost mreže, neophodno je da se tokom procesa obučavanja mreže vrši evaluacija mreže validnim podacima tokom unapred određenog vremenskog termina. U slučaju da je vrednost greške zadovoljavajuća, i da se sukcesivno smanjuje tokom postupka iteracija, prekida se obučavanje mreže i vrši provera modela na osnovu novih (mreži nepoznatih) podataka. Nakon završenog obučavanja mreže, moguće je ispitati značajnost ulaznih promenljivih na osnovu težinskih koeficijenata koji su dobijeni obučavanjem mreže, čime se određuje značaj uticaja ulaznih promenljivih na vrednosti izlaznih promenljivih. Izgled arhitekture BPNNs mreža prikazan je na slici 36.



Slika 36. Troslojna neuronska mreža sa propagacijom unazad (standardna veza)

4.2.2. Probabilističke neuronske mreže (PNN)

Probabilističke veštačke neuronske mreže (*Probabilistic neural networks - PNN*) koriste se pretežno za klasifikaciju podataka u određeni broj kategorija [206]. Ulazni podaci koriste se za mapiranje neuronske mreže, a PNN mreža može predstavljati generalnu funkciju aproksimacije pojedinih unetih podataka.

PNN mreža nastaje implementacijom različitih statističkih algoritama, zvanih kernel, koje se odvijaju diskriminacionom analizom u višeslojnim (*Feed-forward ANN*) mrežama sa četiri sloja neurona: ulazni sloj, unutrašnji sloj, sumarni sloj i izlazni sloj neurona.

Kao posledica primene ovakvih veštačkih neuronskih mreža javljaju se određene prednosti ovakve arhitekture:

- brz postupak obučavanja mreže
- znatno brži rad u odnosu na BPNNs
- glavno svojstvo ovakve mreže je paralelna struktura
- slojevi unutrašnjih neurona se mogu dodavati ili uklanjati bez naknadnog preobučavanja mreže

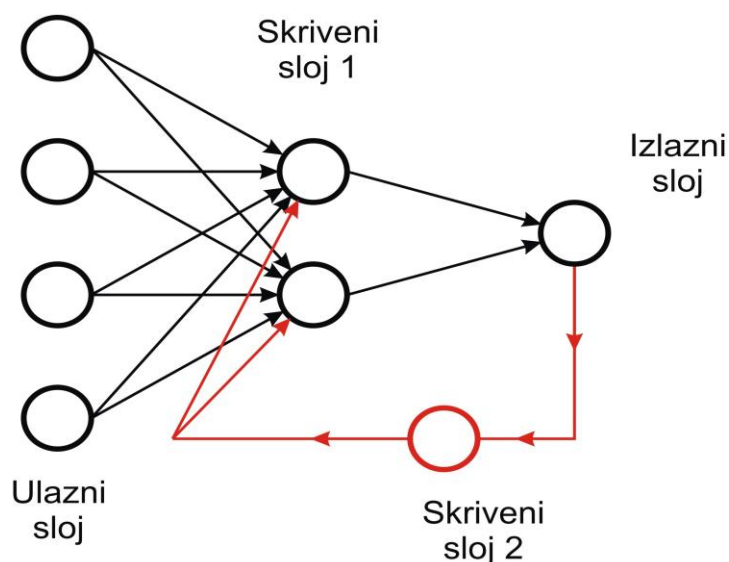
Upotreba ovakve arhitekture neurona u veštačkim mrežama, pokazale su i svoje nedostatke:

- nisu detaljne kao BPNNs mreže
- zahtevaju veliki memorijski prostor za unošenje podataka
- primena („izvršenje“) mreže je spora
- zahtevaju reprezentativni test rezultata za obučavanje mreže u odnosu na druge tipove veštačkih neuronskih mreža.

4.2.3. Rekurentne neuronske mreže (RNN)

Rekurentne neuronske mreže (*Recurrent neural network-RNN*) su tip mreža sa povratnom vezom između slojeva neurona. RNN po arhitekturi spada u neuronske mreže sa propagacijom greške unazad (BPNN) i one se nadgledano obučavaju BP algoritmom sa identičnim procesom obučavanja. Rekurentne mreže se najviše koriste u slučaju kada su podaci dati kao vremenske serije, zbog svoje sposobnosti da „uče“ sekvencijalne zavisnosti iz unetih podataka[207].

Rekurentne mreže se mogu razlikovati po arhitekturi koja je primenjena u mreži. Bez obzira na primenjenu arhitekturu, u slojevima neurona postoji skriveni sloj koji služi za povratni proračun (*dampened feedback*). Tako se u slučaju arhitekture sa četiri sloja pored ulaznog, skrivenog i izlaznog sloja, nalazi i pomenuti skriveni sloj za povratni proračun, koji je u direktnoj povratnoj vezi sa izlaznim slojem, dok ulazni signali ulaze u prvi skriveni sloj. Broj neurona u ulaznom i izlaznom sloju jednak je broju ulaznih i izlaznih promenljivih, dok je broj neurona u drugom skrivenom sloju isti kao i kod izlaznog sloja, pri čemu se ovaj sloj ponaša kao memorija, zbog memorisanja izlaza iz prethodne iteracije prvog skrivenog sloja (slika 37). Definisanje ostalih parametara arhitekture mreže je po istim pravilima kao i kod BPNN mreža.



Slika 37. Arhitektura rekurentne neuronske mreže

4.2.4. Neuronske mreže sa opštom regresijom (GRNN)

Veštačke neuronske mreže sa opštom regresijom (*General regression neural network - GRNN*) predstavljaju neuronske mreže razvijene na osnovu postavki arhitekture PNN mreža [208]. Ovaj tip mreže koristi se za modelovanje višedimenzionalnog prostora na osnovu višedimenzionalnih podataka. Koncept arhitekture mreže razvijen je na osnovu gustine raspodele verovatnoće za predviđanje određenih događaja kod PNN mreža koje su proširene i primenjuju se na određivanje kontinualnih vrednosti promenljivih. Arhitektura mreže kod GRNN je jednostavna i sastoji se iz četiri sloja neurona, a ulazne i izlazne veličine su definisane brojem serija podataka.

Algoritam GRNN koji se najčešće koristi je kernel regresija koji utvrđuje statističku vezu i konvergenciju uzoraka sa optimalnom regresionom površinom u multidimenzionalnom prostoru [209-211].

Određivanje izlazne vrednosti zavisno promenljive (y) u odnosu na ulaznu vrednost nezavisno promenljive (x) u stvari predstavlja određivanje njene najverovatnije vrednosti, a tačnost izlazne vrednosti zavisi od tačnosti primenjene regresione metode. Vrednost (y) i njeno određivanje u odnosu na poznatu vrednost (x), zahteva pretpostavku funkcijske zavisnosti, koja se izražava u vidu funkcije raspodele verovatnoće $f(x,y)$. Kod GRNN mreža, najčešće se koristi Parzenova procena [212], a regresija izlazne vrednosti y , za poznatu vrednost (X), može se prikazati jednačinom:

$$E[y|X] = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} yf(X, y)dy}{\int_{-\infty}^{\infty} f(X, y)dy} \quad 4.3.$$

Na osnovu poznatih vrednosti promenljivih x i y , moguće je odrediti funkciju raspodele $f(X,y)$ koja se koristi za obučavanje mreže. Proračun određivanja funkcije raspodele vrši se predviđanjem nepoznate vrednosti (y), na osnovu verovatnoća, a opseg funkcije raspodele zavisi od parametra koji se naziva faktor ujednačavanja (*smoothing factor* – σ_f) koji se određuje na osnovu poznatih vrednosti svakog para X i Y , pa je konačna verovatnoća jednaka zbiru pojedinačnih verovatnoća [208]. Vrednost faktora ujednačavanja, direktno određuje vrednosti izlazne veličine y , a što je vrednost faktora ujednačavanja bliža vrednosti 0, tačnije su vrednosti koje algoritam predviđa za nepoznatu vrednost y [211].

Praktično, algoritam GRNN mreže, radi tako što upoređuje ulazne podatke i predviđene vrednosti na osnovu jednačine 4.4.:

$$Y(X) = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i \exp\left(\frac{-D_i^2}{2\sigma_f^2}\right)}{\sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{-D_i^2}{2\sigma_f^2}\right)} \quad 4.4.$$

Gde je :

- $Y(X)$ - vrednost dobijena algoritmom GRNN mreže za ulaz X
- Y_i – tačno izmerena vrednost
- D_i –rastojanje vrednosti ulaznih podataka od vrednosti podataka predviđenih mrežom
- σ_f – faktor ujednačavanja.

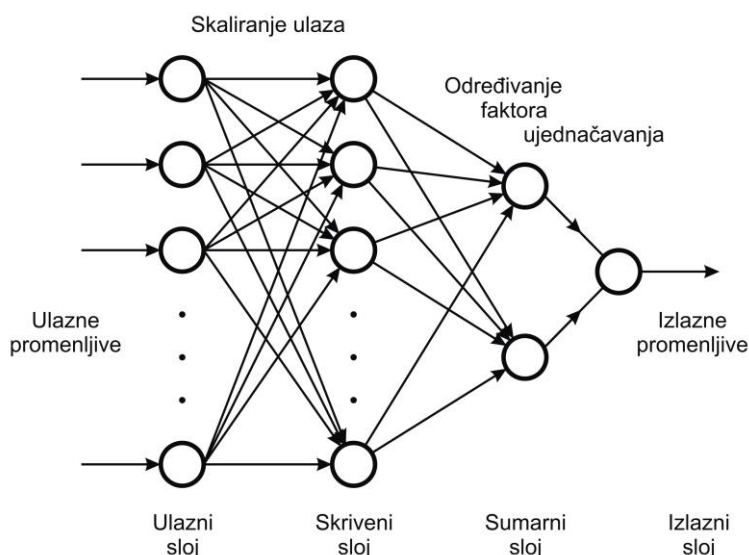
Vrednost parametra D_i određuje rastojanje ulaznih vrednosti X i predviđenih vrednosti Y , na osnovu značajnosti vrednosti ulaznih veličina (razdvajanje značajnih od manje značajnih). Kada vrednost D_i teži vrednosti 0, vrednost brojioca u jednačini 4.4. teži 1 i definiše vrednost eksponencijalnog dela jednačine, pri čemu direktno utiče na vrednost promenljive (y).

Faktor ujednačavanja σ_f predstavlja standardnu devijaciju i predstavlja nepoznati parametar koji se određuje u postupku obučavanja mreže. Na osnovu normalne raspodele GRNN mreže, faktor ujednačavanja se određuje za svaku ulaznu promenljivu kao širina Gausove krive za svaku unetu vrednost ulazne veličine tokom obučavanja mreže. Vrednosti faktora ujednačavanja se kreću u opsegu od 0 do 1, a kada faktor obučavanja ima vrednost bliže jedinici, GRNN mreža je bolje obučena [211].

Kao što je već navedeno, GRNN mreža se uglavnom sastoji iz četiri sloja: ulazni, skriveni, sumarni i izlazni sloj. Broj ulaznih promenljivih određuje broj neurona u ulaznom sloju (jednak je broju promenljivih i neurona). Broj serija podataka u grupi za obučavanje određuje broj neurona u skrivenom sloju. Broj neurona u sumarnom sloju veći je za jedan od broja izlaznih promenljivih, a broj neurona u izlaznom sloju jednak je broju izlaznih promenljivih.

Kod GRNN mreža jedino se funkcija za skaliranje može odabrati u zavisnosti od tipa problema i ona predstavlja vezu između ulaznih i skrivenih neurona. Funkcija za skaliranje

može biti linearna, hiperbolična, sigmoidna i njena upotreba kod GRNN je obavezna da bi se obezbedilo efikasnije obučavanje mreže (slika 38.).



Slika 38. Arhitektura neuronske mreže sa opštom regresijom

GRNN mreža spada u grupu nadgledanih mreža sa jednom iteracijom tokom obučavanja. U drugom delu obučavanja mreže određuje se faktor ujednačavanja, pa je neophodno odrediti optimalan faktor ujednačavanja, što obezbeđuje da predviđanja GRNN mreže imaju sličnu tačnost u celom opsegu vrednosti izlazne promenljive. Ukoliko se funkcija ujednačavanja ne odredi tako da bude optimalna, može se desiti da GRNN mreža daje neprecizna predviđanja, ili se ponaša kao sistem za memorisanje izlaznih vrednosti iz grupe podataka za obučavanje. Faktor ujednačavanja može se odrediti [213]:

-manuelnim testiranjem (dok se ne postigne zadovoljavajuća preciznost mreže). Ovim postupkom se izabrani faktor ujednačavanja ručno menja u zavisnosti od ostvarene tačnosti u mreži.

-automatskim testiranjem uz korišćenje algoritama (iterativnog ili genetskog). Iterativni algoritam daje opis vrednosti faktora ujednačavanja koji se testira, a najčešće je u opsegu 0-1,6, dok se u slučaju upotrebe genetskih algoritama, definiše opseg broja faktora ujednačavanja i kriterijum za zaustavljanje obučavanja (najčešće do 20 generacija/iteracija), bez poboljšanja tačnosti od 1 %.

Pored faktora ujednačavanja (*overall smoothing factor* - σ_f), korišćenje genetskih logaritama daje i pojedinačne faktore ujednačavanja, (*Individual Smoothing Factor-ISF*) za

svaku od ulaznih promenljivih. Pojedinačni faktori ujednačavanja pokazuju uticaj pojedinačnog ulaza na izlaznu promenljivu kreiranog modela i kreće se u granicama od 0 do 3. Što je veća vrednost pojedinačnog faktora, veći je i njegov uticaj na model GRNN mreže, što se može koristiti za analizu značajnosti pojedinih ulaznih vrednosti na izlazne promenljive, ali i kao osnov za eliminaciju beznačajnih vrednosti ulaznih veličina.

4.2.5. Kohonenove neuronske mreže (samoorganizujuće mape)

Kohonenove samoorganizujuće mape (*eng. Kohonen self-organizing map*) su tip nenadgledane veštačke neuronske mreže koji se sastoji iz dva sloja neurona (ulaznog i izlaznog) [214,215]. Zbog svojih karakteristika, Kohonenove mreže se koriste za sagledavanje velikog broja podataka, koji se na osnovu funkcije susedstva, preslikavaju iz višedimenzionog prostora ulaza ka dvodimenzionalnom prostoru mapa. Samoorganizujuće mape, slično kao i ostale neuronske mreže, rade u dva režima: treniranje i preslikavanje. Tokom treniranja (obučavanja mape) izgrađuju se mape korišćenjem ulaznih primeraka, dok preslikavanje automatski klasifikuje novi ulazni vektor.

4.3. Proces obučavanja neuronskih mreža

Nakon odabira arhitekture veštačke neuronske mreže (tok signala i način obučavanja), predstoji proces obučavanja neuronske mreže. Ovaj proces predstavlja osnovu neuronskih mreža i može se opisati kao postupak određivanja vrednosti težinskih koeficijenata veza u neuronima. U osnovi procesa je određivanje skupa vrednosti težinskih koeficijenata, koji će omogućiti da veštačka neuronska mreža daje dobre i pouzdane rezultate [216].

Funkcionalnost i mogućnosti neuronske mreže potvrđuju se radom neuronske mreže za serije potpuno novih (nepoznatih) ulaznih podataka, pa je bez obzira na izbor neuronske mreže i njenu arhitekturu, postupak obučavanja ključna komponenta u razvoju mreže. Postupak obučavanja neuronske mreže vrši se tako što se vrši normalizovanje ulaznih podataka u prvom sloju, a zatim se oni prosleđuju drugom (skrivenom sloju), koji ulazne signale sumiraju i ponderišu i na taj način proizvode izlazni signal. Ponavljanje ovog postupka je u direktnoj vezi sa brojem slojeva u veštačkoj neuronskoj mreži (kao posledica primenjene arhitekture i odabranih parametara neuronske mreže).

Kao dva ključna koraka u obučavanju neuronske mreže, mogu se izdvojiti:

- obučavanje neuronske mreže u cilju smanjivanja greške i
- dimenzionisanje procesa obučavanja neuronske mreže.

Obučavanje mreže u cilju smanjivanja greške (*gradient descent*), zasniva se na prilagođavanju težinskih koeficijenata koji se generišu u neuronskoj mreži [217]. Osnova ovog načina obučavanja je da se najpre ustanovi proizvoljna matrica težinskih koeficijenata, a da se zatim postupcima diferencijacije (ukoliko je funkcija diferencijabilna), funkcija greške postepeno smanjuje. Površina greške u višedimenzionalnom prostoru težinskih koeficijenata daje grešku za svaku matricu težinskih koeficijenata. Diferencijacijom je moguće izračunati višedimenzionalni vektor izvoda greške, a zatim na osnovu infinitezimalnih vrednosti promene težinskih koeficijenata dobiti vektor kojim se maksimalno smanjuje greška. Da bi se realizovao ovakav postupak neophodno je dodatno definisati sve parametre kako bi se i ostvarilo smanjivanje greške [217]. Neki od parametara koji se moraju precizno definisati tokom obučavanja neuronskih mreža su: uslov diferencijabilnosti funkcije greške ili aproksimativne funkcije, kriterijumi za zaustavljanje treninga, iterativni korak, globalni minimum funkcije, period ažuriranja težinskih koeficijenata.

Postupak **dimenzionisanja procesa obučavanja neuronske mreže**, predstavlja drugi značajan korak u obučavanju neuronskih mreža. Na postupak dimenzionisanja utiču vreme obučavanja mreže [204], način prikazivanja podataka u neuronskoj mreži (data representation) [218] i broj podataka koji su uneti u neuronsku mrežu [219].

Kratkotrajan proces obučavanja mreže, dovodi do „nedovoljne obučenosti“ mreže koja nakon obučavanja nije u mogućnosti da „nauči“ zakonitosti problema i daje loša predviđanja [204]. Slično je i u slučaju predugačkog postupka obučavanja mreže čime se dobija mreža koja je „previše“ obučena i ne može da adekvatno predvidi izlazne veličine sa novim ulaznim veličinama. Dimenzionisanje postupka obučavanja mreže ima za cilj dobijanje „optimalno“ obučene neuronske mreže koja se može primeniti na različite ulazne impulse (podatke).

Način prikazivanja podataka, kao i njihov broj, ima za cilj stvaranje optimalne neuronske mreže za predviđanje definisanih ulaznih podataka. U slučaju velikog broja unetih podataka i njihove povezanosti (uslovljenosti), može doći do smanjenja kapaciteta kreiranog modela neuronske mreže [219].

Međusobne povezanosti ulaznih veličina za datu neuronsku mrežu mogu se rešiti primenom statističkih metoda.

4.4. Statističke metode i pokazatelji performansi neuronskih mreža

Statistička analiza ulaznih podataka je proces početne analize ulaznih podataka na osnovu kojih se omogućava smanjenje broja podataka ulaznih veličina. Analiza ulaznih podataka, kroz postupke eliminacije beznačajnih ulaznih promenljivih, dovodi do smanjenja

broja ulaznih veličina, a na osnovu formiranja odnosa između ulaznih veličina, dovodi do stvaranja optimalnog broja ulaznih veličina koji se koriste u neuronskoj mreži. Dodatnom normalizacijom ulaznih veličina, dolazi do pojednostavljenja prostora u kome neuronska mreža radi, a sve u cilju efikasnijeg i bržeg rada mreže, a i osetljivosti njenog rada.

Neke od značajnijih metoda su: analiza glavnih komponenti, korelaciona analiza i genetski algoritam, a analiza tih metoda vrši se statističkim pokazateljima performansi modela.

Analiza glavnih komponenti (Principal Component Analysis - PCA) je statistička metoda koja se koristi u slučaju obrade ulaznih podataka sa više promenljivih [220], čija primena je postala značajna razvojem računara [221]. Ova analiza predstavlja tehniku obrade podataka koja podrazumeva identifikaciju i izračunavanje varijanse i korelacije ulaznih podataka (jednačina 4.5.).

$$\sigma_x^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \quad 4.5.$$

gde je:

Df_x^2 - kvadrat standardne devijacije

X- varijansa promenljive (ulazni podatak)

X_i - ulazna veličina

\bar{X} - srednja vrednost ispitivane populacije ulazne veličine.

Korelaciona analiza je statistička metoda koja se koristi za utvrđivanje linearne zavisnosti dve promenljive ulazne veličine. Koeficijent korelacije (r) određuje linearnu zavisnost između veličina. Vrednost koeficijenta korelacije kreće se u granicama od -1 do +1, pri čemu vrednost -1 predstavlja maksimalno odstupanje od linearnosti, dok vrednost +1 predstavlja maksimalnu linearnu povezanost između veličina. Kada je vrednost koeficijenta korelacije jednaka nuli ($r=0$), onda se radi o paru potpuno nekorelisanih veličina. Izračunavanje koeficijenta korelacije dato je u jednačini 4.6. [222].

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)\sigma_x\sigma_y} \quad 4.6.$$

gde su

- x i y vrednosti promenljivih čija korelacija se ispituje,

- \bar{x} i \bar{y} srednje vrednosti ispitivane populacije ($i=1..n$) i

- σ_x i σ_y , standardne devijacije (date prethodnom jednačinom).

Genetski algoritam (GA) bazira se na analogiji sa Darwinovom teorijom evolucije bioloških sistema. Analogija ovog algoritma sa Darwinovom teorijom zasnovana je na postupcima: selekcije, ukrštanja i mutacije kako bi se početno rešenje problema neuronske mreže (izlazni signal), modifikovalo tokom ponavljanja (iteracija) [223]. Primena algoritma zasnovana je na „borbi“ različitih rešenja (jedinki), kako bi „preživjele“ sledeću iteraciju (generaciju), pri čemu se ukrštanjem (crossover), razmenom genetskog materijala i mutacijama omogućava dobijanje boljih rešenja (jedinki). Prednost upotrebe GA za optimizovanje procesa neuronskih mreža u odnosu na klasične iterativne postupne optimizacije ispoljava se u:

- paralelnom (simultanom) prerađivanju skupa mogućih rešenja,
- bržem pronalaženju globalnog minimuma,
- metoda nije ograničena uslovom diferencijabilnosti [224].

Primenom GA moguće je analizirati više rešenja koja dovode do konvergencije na globalnom nivou, a samim postupkom je obezbeđeno dobijanje najboljeg rešenja [225]. Kod GA, kvantifikator tačnosti (ispravnosti) se proverava funkcijom greške (*fitness* funkcija), koja se definiše u zavisnosti od oblasti primene neuronske mreže. Kao ključni momenat GA je postupak ukrštanja (razmena parametara) između rešenja (jedinki), nakon svake iteracije, pod uslovom da su rešenja u saglasnosti sa funkcijom greške koja eliminiše neželjena rešenja. Mutacija, kao postupak, se odnosi na pojedinačno rešenje, pri čemu se na slučajan način menjaju parametri rešenja. Mutacija prevashodno nije uslovljena dobijanjem što tačnijih rešenja, ali je neophodna zbog sprečavanja rane konvergencije rešenja, čime bi se rešenja koja se dobijaju bila u skladu sa lokalnim, a ne sa globalnim minimumima koji su u suštini optimalna rešenja.

Genetski algoritmi mogu se koristiti i kao tehnike za odabir ulaza u neuronsku mrežu, čime se u samom početku smanjuje greška koju beznačajni ulazi i druge promenljive veličine koje nisu bitne, mogu da izazovu u radu mreže [226].

Nakon razvoja modela veštačke neuronske mreže neophodno je izvršiti analizu i ocenu statističkim pokazateljima primenjenim na vrednosti izlaznih podataka dobijenih iz mreže. Postoji veliki broj statističkih pokazatelja kojima se vrši analiza performansi neuronske mreže, a gotovo u svakom slučaju, neophodna je primena većeg broja statističkih pokazatelja (višestruka statistička analiza performansi mreže), kako bi se u potpunosti sagledala predviđanja mreže [227].

Neki od značajnih statističkih pokazatelja su:

- **Koeficijent linearne korelacije (R^2) (koeficijent determinacije)** - predstavlja stepen linearne korelacije predviđenih i tačnih vrednosti. Vrednost koeficijenta linearne korelacije

statistički je najmanje značajan ali se koristi za razvoj modela ANN zbog prostih proračuna i crtanje dijagrama. Izračunavanje linearnog stepena korelacije dato je jednačinom 4.7.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{Y} - \bar{Y})^2}{\sum_{i=1}^n (Y - \bar{Y})^2} \quad 4.7.$$

gde je:

Y_i - vrednost izlazne veličine (dobijena iz ANN)

\bar{Y} - srednja vrednost izlazne veličine (dobijena merenjem)

\hat{Y} - procenjena vrednost izlazne veličine.

- **Srednja apsolutna greška (*mean absolute error - MAE*)** - koristi se za određivanje, kvantifikaciju, rezidualne greške pri čemu se njena vrednost nalazi između predviđenih i izmerenih vrednosti (jednačina 4.8.) [228].

$$MAE = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (Y_i - \hat{Y}_i) \quad 4.8.$$

- **Kvadratni koren srednje kvadratne greške (*the root mean squared error - RMSE*)**, predstavlja „kvadratnu“ grešku pa je precizniji pokazatelj ekstremnih grešaka u odnosu na srednju apsolutnu grešku (jednačina 4.9.) [228].

$$RMSE = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=0}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \right]^{1/2} \quad 4.9.$$

- **srednja relativna greška (*the mean absolute percentage error - MAPE*)** - pokazuje srednju vrednost relativne greške (jednačina 4.10.) [228].

$$MAPE\% = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^n \left| \frac{Y_i - \hat{Y}_i}{Y_i} \right| \quad 4.10.$$

5. Pesticidi

Pod pesticidima, sredstvima za zaštitu bilja, podrazumevaju se proizvodi hemijskog ili biološkog porekla koji su namenjeni zaštiti ekonomski značajnih biljaka i životinja od korova, bolesti ili štetnih insekata, grinja i drugih štetnih organizama [229]. Pod pojmom štetnosti, prodradumeva se ekonomska šteta u poljoprivredi i industriji, smanjenje prinosa ili količine i kvaliteta dobijene hrane.

Sa hemijskog aspekta pesticidi predstavljaju homogenu i stabilnu mešavinu aktivne materije i inertnih komponenti, koje proizvod čine jednostavnijim, sigurnijim i efikasnijim za korišćenje i primenu na štetočinama [230]. Pesticidi predstavljaju mešavinu različitih komponenti, ali je za njihovu formulaciju i proizvodnju neophodno poznavanje različitih hemijskih i termodinamičkih principa i zakonitosti (mešanje, ravnoteža faza, rastvorljivost, koloidni sistemi, emulzije, suspenzije itd)[230].

U sastav pesticida ulaze:

- aktivna materija (*active material - a.m.*) – svojim delovanjem deluje na suzbijanje ciljane štetočine (korovske biljke i insekti)
- rastvarač /„nosač“–voda, organski rastvarač, kaolin (ili neka druga vrsta mineralnih glina) i
- pomoćne komponente (*adjuvents*) - supstance koje omogućavaju efikasnije dejstvo pesticida (okvašivači, dispergenti, emulgatori, stabilizatori, boje ili pojačivači aktivnosti pesticida).

5.1. Podela pesticida

Osnovu delovanja svakog sredstva za zaštitu bilja (pesticida) čini aktivna materija pesticida, a na osnovu **porekla aktivnih materija** pesticidi se mogu podeliti [230] na:

- *Pesticidi sa aktivnom materijom koja je dobijena hemijskim putem (commonly used pesticides)*. Aktivna materija za ovu vrstu pesticida dobija se u laboratorijama ili sintezom u industrijskim postrojenjima,

- *Pesticidi sa aktivnom materijom dobijenom ekstrakcijom iz biljaka ili kao proizvod metabolizma mikroorganizama (Biopesticidi)*. Ovoj grupi pesticida pripadaju aktivne materije: piretrin, nikotin, rotenon i slične. Proizvodi metabolizma mikroorganizama predstavljaju vodene rastvore koji sadrže veliki broj različitih organskih molekula sa specifičnim

terapeutskim dejstvom. Neki od mikroorganizama iz ove vrupe su: *Bacillus thuringiensis*, *Bacillus Subtilis* i sl.

Na osnovu **primene (delovanja)**, opšta podela pesticida je na [231]:

- *Akaricide* – sredstva za suzbijanje štetnih grinja
- *Fungicide* - sredstva za suzbijanje gljiva
- *Herbicide* – sredstva za suzbijanje korova
- *Insekticide* – sredstva za suzbijanje štetnih insekata
- *Limacide* – sredstva za suzbijanje puževa
- *Nematocide* – sredstva za suzbijanje štetnih nematoda
- *Rodenticide* – sredstva za suzbijanje štetnih glodara
- *Repelente* – sredstava za odbijanje štetočina
- *Regulatore rasta* – sredstva za regulaciju rasta biljaka.

Bez obzira na izvor i postupak dobijanja aktivnih materija, aktivne materije pesticida se uglavnom razlikuju po rastvorljivosti. Pojedine aktivne materije su rastvorljive u vodi, pojedine u uljima ili organskim rastvaračima, dok postoje aktivne materije koje se ne mogu proizvesti u tečnom obliku. Rastvorljivost aktivne materije predstavlja osnovu za razvrstavanje aktivnih materija prema tipu formulacije.

Tipovi formulacija pesticida zavise od konzistencije i agregatnog stanja pesticida, a **najčešći tipovi formulacija** koji su zastupljeni na tržištu mogu se svrstati u sledeće kategorije [232]:

- *Aerosoli*, pesticidi koji sadrže aktivnu materiju u lako isparljivom obliku,
- *Tečni oblici pesticida* (vodeni rastvori, emulzije, suspenzije, gelove, pesticide ultra malih zapremina, disperzije i njihove kombinacije)
- *Pesticidi u čvrstom obliku* (prahovi, disperzivne granule, peleti)

Ovakva podela pesticida predstavlja načelnu podelu pesticida, koja definiše način pakovanja pesticida. Aerosoli se pakuju u aluminijumske ili plastične boce, tečni oblici pesticida se pakuju u HDPE, PET ili COEX boce (ređe staklene), dok se praškasti pesticidi pakuju u folije u obliku kesa (troslojne aluminijumske folije, natron vreće, PE džakovi). Deklaracija pesticida predstavlja zakonski osnov za promet i distribuciju pesticida, pa je

proizvođač obavezan da u deklaraciji, između ostalih obaveznih stavki, obeleži i tip formulacije pesticida. Neke od oznaka formulacija pesticida date su u tabeli 6. [232].

Tabela 6. Oznake tipa formulacija pesticida [232]

Oznaka formulacije	Značenje	Agregatno stanje
A	Aerosol	Gasovito
B	Mamci	Čvrsto
CM	Koncentrovane mešavine	Čvrsto
CG	Koncentrovane granule	Čvrsto
D	Prah	Čvrsto
DF	Suvi tečni prah	Čvrsto
DS, SD, SP	Rastvorljivi prah	Čvrsto
G, SG, WDG	Granule	Čvrsto
P, PS	Peleti	Čvrsto
W, WP, WS	Vodorastvorljivi prah	Čvrsto
AS	Vodeni rastvori	Tečno
L	Tečnosti	Tečno
S, SL	Rastvori	Tečno
LC	Tečni koncentracije	Tečno
LV	Nisko isparljive tečnosti	Tečno
LS	Rastvor za tretiranje semena	Tečno
F	Rastvorljive tečnosti	Tečno
GL	Gel	Tečno/Čvrsto
E	Emulzioni koncentracije	Tečno
EC, CE	Koncentrat za emulziju	Tečno
M, CS	Mikroinkapsulirani	Tečno
ULW, ULV	Ultra male težine/zapremine	Tečno
EW	Emulzije ulje u vodi	Tečno
EO	Emulzija ulje u ulju	Tečno
ES	Emulzije za tretiranje semena	Tečno
SE	Suspoemulzije	Tečno
SC	Koncentrovane suspenzije	Tečno
ME	Mikroemulzije	Tečno
FS	Koncentrat suspenzije	Tečno
OD	Uljane disperzije	Tečno
OL	Uljani rastvori	Tečno

5.2. Formulacije pesticida u tečnom obliku

Tečne formulacije pesticida u svom sastavu mogu sadržati vodu, ali se u zavisnosti od tipa formulacije, mogu formulirati sa drugim „rastvaračima“ (aromatični ugljovodonici, mineralna ulja, derivati nafte, kerozin ili neka druga vrsta nosača) [232].

Tečni oblici formulacije pesticida mogu se podeliti na: **rastvore, suspenzije i emulzije.**

Formulacije pesticida u obliku **vodenog rastvora** (SL, LS, AS) predstavljaju proizvode u kojima se aktivna materija nalazi rastvorena u vodi. Aktivna materija sa vodom obrazuje pravi rastvor, pa je nemoguće izvršiti mehaničko razdvajanje aktivne materije iz rastvora. Ovakav tip formulacija pesticida ne zahteva dodatna mešanja pre rastvaranja sa vodom (primene), u pesticidima ne dolazi do taloženja aktivne materije, a pesticidi su transparentni.

Formulacija pesticida u obliku **suspenzije** (SC, CS, FS) je mešavina sitnih čestica aktivnih materija (u čvrstom obliku) dispergovanih u tečnosti (najčešće vodi). Za razliku od rastvora, aktivna materija nije rastvorena u rastvaraču, već je ravnomerno raspoređena, što utiče na sam izgled suspenzije. Suspenzije najčešće imaju izgled mutnih rastvora i podložni su taloženju.

Formulacije pesticida u obliku **emulzija** (EC, E, CE, EW, EO, ES, ME, SE) nastaju rastvaranjem aktivne materije pesticida u organskom rastvaraču (ili smeši organskih rastvarača). Vrlo su efikasni protiv štetočina (korova i insekata) i pri malim koncentracijama primene (0,01-0,2 %).

5.3. Koncentrati za emulziju

Pesticidi u obliku emulzija su najzastupljenija vrsta formulacija pesticida koja se nalazi u komercijalnoj upotrebi. Primena pesticida u obliku emulzija ima raznovrsnu primenu: tretman na otvorenom polju i plastenicima, tretman travnjaka, ukrasnog bilja, u industriji prerade hrane, građevinarstvu, ali se koriste i kao biocidi za suzbijanje štetočina u bolnicama i skladištima. Zbog oblika formulacije mogu se nanositi različitom opremom, od ručnih prskalica, preko atomizera, do specijalnih uređaja koji vrše zamagljivanje, a moguća je aplikacija iz aviona [232].

U odnosu na druge tipove formulacija pesticida, glavne prednosti ovakvog tipa formulacija su:

- lako rukovanje, pakovanje, skladištenje i priprema rastvora za primenu
- lako rastvaranje u vodi i bez obrazovanja taloga u rezervorima tokom primene
- nisu abrazivni
- mala veličina čestica koje nesmetano prolaze kroz sve tipove mlaznica i dizni
- ostaci na tretiranim površinama su jedva vidljive.

Međutim, postoje i nepoželjni efekti primene pesticida EC tipa formulacije:

- visok sadržaj aktivne materije u pesticidu može da dovede do prevelike doze primene (greške koje se javljaju prilikom odmeravanja pesticida za pripremu radnih rastvora za tretiranje)

- moguća je pojava fitotoksičnosti na biljkama

- lako se apsorbuju preko respiratornih organa i kože ljudi i životinja

- rastvarači koji su u sastavu pesticida mogu da dovedu do oštećenja plastičnih i gumenih delova na prskalicama, atomizerima i pumpama

- mogu izazvati promenu boje na obojenim površinama

- zapaljivi su zbog prisustva organskih rastvarača, što zahteva specifične uslove prilikom rukovanja i aplikacije

- mogu biti korozivni.

Pesticidi u obliku emulzija najčešće se sastoje iz [232]:

- **aktivne materije** (sadržaj 5 do 95 %)

- **organskog rastvarača i/ili korastvarača** (sadržaj do 90 %)

- **dataka (adjuvenata)**-emulgatori (sadržaj 5 do 10 %) i

-ostali (stabilizatori, ugušćivači, antipenušavci, komponente koje sprečavaju mržnjenje pesticida) (sadržaj do 3 %)

Aktivne materije koje ulaze u sastav pesticida u obliku emulzija su različite hemijske grupe: triazoli, piretroidi, neonicotinoidi, organohlorne i organofosfatne terapijske grupe. Uslov da aktivna materija bude korišćena u pesticidima u obliku emulzija je rastvorljivost u organskim rastvaračima.

Organski rastvarači koji se najčešće koriste za formulisanje pesticida u obliku emulzija su: ksilol, cikloheksanon, N-metilpirolidon ili mešavine aromatičnih ugljovodonika (Solvesso 100, Solvesso 150, Shellsol 200-trgovački brendovi), pa su ovakvi tipovi formulacije prepoznatljivi po specifičnom mirisu (miris sličan nafti ili naftnim derivatima).

Dodaci (adjuventi) su različite vrste hemijskih proizvoda koje poboljšavaju funkcionalnost pesticida i odnose se na sve ostale komponente koje ulaze u sastav pesticida (izuzev aktivne materije i organskog rastvarača).

5.3.1. Emulgatori

Emulgatori (**surfaktanti ili tenzidi**) su organska jedinjenja koja su po hemijskom sastavu amfifilna, što znači da ovi molekuli sadrže hidrofobne i hidrofilne grupe, čime je obezbeđen afinitet prema različitim fazama sistema. Hidrofobni deo emulgatora sadrži alkil

lance sastavljene od 8 do 20 ugljenikovih atoma i ovaj deo emulgatora ne pokazuje afinitet prema vodi. Hidrofilna grupa molekula emulgatora ima afinitet prema vodi [232].

Uloga emulgatora je da obezbedi bolje „kvašenje“ pesticida nakon rastvaranja u vodi. U fizičkom smislu, emulgatori su supstance koje svojim sastavom menjaju površinski napon koncentrata za emulziju (pesticida) tokom njegovog rastvaranja u vodi. Da bi se obezbedila glavna funkcija pesticida, neophodno je da se emulzija pesticida može da se rastvori u predviđenoj količini vode, a zatim prilikom tretiranja, okvasi listove biljke i ravnomerno se proširi po čitavoj površini lista. Emulgatori su upravo supstance koje omogućavaju rastvaranje pesticida u vodi, obezbeđuju stabilnost dobijene emulzije i povećavaju površinu koju rastvor pesticida pokriva nakon nanošenja (pokrovnost rastvora pesticida), čime povećavaju mogućnost kontakta pesticida sa ciljanim insektima ili gljivicama. Posebno važna uloga surfaktanata je u slučaju listova čija je površina prekrivena slojem voska ili dlačica. U slučaju da pesticidi ne poseduju surfaktante, dolazi do toga da kapljica rastvora pesticida (radnog rastvora) usled smanjenja površinskog napona, obrazuju veće kapi, koje mogu da iscure sa površine lista, čime se smanjuje dejstvo pesticida. Odsustvo surfaktanata u sastavu pesticida (ili njihova nedovoljna količina), može da spreči kontakt pesticida sa površinom lista, pri čemu se smanjuje njegova efikasnost.

Sa hemijskog aspekta, emulgatori u pesticidima imaju dvostruku namenu. Osnovna uloga je njihovo delovanje pri stvaranju emulzije, a potom i u održavanju stabilnosti dobijene emulzije. Pod terminom stvaranje emulzije se prodrzumeva stvaranje finih čestica emulgovanih pesticida u vodi. U praktičnom smislu emulzije predstavljaju sistem od dve nemešljive tečnosti, pri čemu se prva faza naziva disperzna faza (uljana faza - pesticid), koja se rastvara u kontinualnoj fazi (voda). Disperzna faza se tokom procesa rastvaranja mora ravnomerno rasporediti po kontinualnoj fazi i tako dobijena emulzija mora da bude stabilna (CIPAC 1-MT36 metoda) [233]. Imajući u vidu različite hemijske strukture disperzne i kontinualne faze, očekivano je stvaranje velike dodirne površine između njih tokom rastvaranja, a takođe i velike razlike u površinskim naponima dve različite vrste tečnosti (pesticid i voda) što bi dovelo do očekivanog razdvajanja dve faze sa jasnom granicom faza između njih. Međutim, to se ne dešava zbog prisustva emulgatora. Prisustvo emulgatora u pesticidima obezbeđuje stvaranje homogene smeše (emulzije), umesto razdvajanja na faze. Izbor adekvatnih emulgatora na osnovu hemijske strukture aktivne materije u pesticidu omogućava smanjenje površinskog napona između faza ili u najboljem slučaju vrednost

površinskog napona postaje 0, čime se omogućava stvaranje emulzije dve različite vrste tečnosti i ostvaruje stabilnost emulzije.

Podela **surfaktanata**, izvršena je na osnovu njihovih sposobnosti razdvajanja molekula na jone. Surfaktanti sa negativnim naelektrisanjem nazivaju se **anjonski** surfaktanti, sa pozitivnim naelektrisanjem-**katjonski**, a bez naelektrisanja-**nejonski** surfaktanti. Izbor surfaktanata, kao površinski aktivnih sredstava, direktno utiče na efikasnost pesticida, a može dovesti i do oštećenja površine lista i nekroze lista. Anjonski surfaktanti pokazuju najveću aktivnost u sastavu pesticida sa kontaktnim dejstvom (pesticidi koji deluju na ciljane štetočine direktnim kontaktom). Katjonski surfaktanti se ne koriste samostalno (van formulacija pesticida), jer su fitotoksični, dok se nejonski surfaktanti koriste u sistemskim pesticidima, kad je neophodno da aktivna materija pesticida prodre kroz kutikulu lista u unutrašnjost biljke. Nejonski surfaktanti su kompatibilni sa većinom pesticida i preporučeni od strane EPA. Da bi se postigli idealni rezultati u stvaranju emulzija prilikom primene pesticida, najčešće se koriste mešavine dva emulgatora u optimalnom odnosu i to anjonskih i nejonskih emulgatora.

5.3.2. Hidrofilno-lipofilna ravnoteža (HLB)

Hidrofilno-lipofilna ravnoteža (**hydrophilic-lipophilic balance - HLB**) predstavlja karakterističnu vrednost amfifilnog molekula emulgatora, a može se odrediti na osnovu doprinosa svake od funkcionalnih grupa u molekulu surfaktanta [234]. Vrednosti HLB za emulgatore su konstantne i sastavni su deo Sertifikata o analizi proizvoda koje isporučuje proizvođač emulgatora.

HLB vrednost se može koristiti za predviđanje svojstava površinski aktivnih supstanci (emulgatora) u sastavu pesticida. U načelu, vrednosti HLB brojeva za izabrane emulgatore mogu predvideti ponašanje emulgatora u nekom sistemu [235].

- HLB < 10: rastvorljivi u uljnim fazama (nerastvorljivi u vodi)
- HLB > 10: rastvorljivi u vodi (nerastvorljivi u uljima)
- HLB od 1 do 3: emulgatori koji se koriste kao sredstva za smanjenje pene
- HLB od 3 do 6: emulgatori za sisteme voda u ulju
- HLB od 7 do 9: okvašivači
- HLB od 13 do 16: detergents
- HLB od 8 do 16: emulgatori za sisteme ulje u vodi
- HLB od 16 do 18: rastvarači [235]

Izbor emulgatora koji se koriste za formulaciju pesticida mora biti u saglasnosti sa HLB vrednošću aktivne materije koja ulazi u sastav pesticida. Za svaku aktivnu materiju pesticida moguće je izračunati HLB broj na osnovu jednačine 5.1. [236].

$$\text{HLB} = 7 + \sum \text{hidrofilnih grupa} - \sum \text{lipofilnih grupa} \quad 5.1.$$

pri čemu se vrednosti pojedinih hidrofilnih i lipofilnih grupa mogu naći u tabelama 7. i 8.

Ukoliko su HLB vrednosti aktivne materije i emulgatora približnih vrednosti, može se očekivati i dobra emulzivnost pesticida tokom primene [236].

Tabela 7. HLB vrednosti hidrofilnih grupa [236]

Hidrofilne grupe	Vrednost HLB
-SO ₄ -Na ⁺	38,7
-COO-K ⁺	21,1
-COO-Na ⁺	19,1
N (tercijerni amini)	9,4
Estar (sorbitanski ciklični)	6,8
Ester (slobodni)	2,4
-COOH	2,1
Hidroksilna grupa (slobodni)	1,9
-O-	1,3
Hidroksilna grupa (sorbitanski ciklični)	0,5

Tabela 8. HLB vrednosti lipofilnih grupa [236]

Lipofilne grupe	Vrednost HLB
-CH-	-0,475
-CH ₂ -	-0,475
CH ₃ -	-0,475
=CH-	-0,475

EKSPERIMENTALNI DEO

6. Opis eksperimentalnog rada

U eksperimentima su korišćene PET boce sa glatkim zidovima zapremine 50 i 100 ml i PET boce sa orebrenim zidovima zapremine 100 ml. Sve boce koje su korišćene u eksperimentima su iz istih proizvodnih serija i proizvedene su od istog tipa PET granulata (poglavlje 6.1.1.).

Za eksperimentalna ispitivanja korišćeni su organski rastvarači koji se najčešće koriste u formulacijama pesticida i to:

- Ksilol (ksilen) najčešći organski rastvarač i u finalnim proizvodima (pesticidima) zastupljen je u količini 400–950 g/l.

- Espesol, Shellsol A 100, Solvesso 150 (organski rastvarači na bazi smeše aromatičnih ugljovodonika) zastupljeni su u količinama 370–970 g/l.

- Hlorbenzen i izoforon kao rastvarači učestvuju u finalnom proizvodu u količinama 400–650 g/l

- Propilen-glikol i glicerol koriste se kao korastvarači i pomoćne aktivne materije (stabilizatori i komponente koje sprečavaju smrzavanje), a zastupljeni su u količinama 50–200 g/l.

Pored organskih rastvarača, ispitivan je i uticaj pesticida, komercijalnih proizvoda, a na osnovu sadržaja organskih rastvarača koji su imali najviše uticaja na promenu kristaliničnosti i morfologiju PET boca:

- Alahlor E 48 (480 g/l aktivne materije alahlor i rastvarač hlorbenzen 450 g/l),

- Župilan E 48 (480 g/l aktivne materije trifluralina i rastvarač ksilol 560 g/l)

- Difama EC 16 (aktivne materije desmedifam 80 g/l i fenmedifam 80 g/l, rastvarač je izoforon 650 g/l).

- Crna Mamba EC (aktivna materija cipermetrin 50 g/l, 100 g/l, 150 g/l i 200 g/l).

Urađene su tri serije eksperimenata sa PET bocama glatkih zidova zapremine 50 i 100 ml i orebrenim PET bocama zapremine 100 ml. Na pomenutim bocama, ispitivano je dejstvo vode, organskih rastvarača i komercijalnih proizvoda pesticida u odnosu na referentne (prazne) boce u uslovima testa starenja (metoda CIPAC, poglavlje 6.2.4). Pre i nakon testa starenja, merena je masa praznih i punih boca, kako bi se ustanovila promena mase boca usled apsorpcije i difuzije tokom testa starenja.

Ispražnjene boce su fotografisane, a zatim su upotrebom softvera za analizu slike Image Pro Plus (poglavlje 6.2.1.), izdvojene površine na ispitivanim bocama sa promenjenom morfologijom (u poredjenju sa referentnim bocama nakon testa starenja). Kao osnova za

određivanje promene u sastavu PET boca korišćeni su sledeći parametri: površina, prečnik, obim, sferičnost objekata i broj objekata, pri čemu objekat predstavlja deo uzorka sa promenjenom morfologijom koja se razlikuje u odnosu na referentne uzorke. Na osnovu broja izdvojenih objekata, upotrebom softvera Image Pro Plus, izvršeno je izdvajanje zona sa promenjenom transparentnošću i stepenom sivoće koji su ukazali na promenu kristaliničnosti uzoraka boca.

Potvrda pretpostavki o promeni strukture PET boca, odnosno povećanju udela kristalne faze, koje su utvrđene analizom slike na izdvojenim delovima boca (dno boce), a kod kojih je uočena promenjena morfologija, izvršena je DSC analizom (poglavlje 6.2.3.) i upoređeni su rezultati merenja.

Procena emisije pesticida kroz zidove PET boca, tokom perioda skladištenja, izvršena je korišćenjem opšte regresijske neuronske mreže (GRNN), sa nadgledanim učenjem i kretanjem signala unapred na osnovu promena mase boca tokom „testa starenja“ (poglavlje 6.2.7.).

Sadržaj aktivne materije u pesticidima određen je upotrebom gasne i tečne hromatografije (poglavlje 6.2.8.), pre i nakon testa starenja, kako bi se ustanovila promena u sadržaju aktivne materije.

6.1. Materijali

6.1.1. Poli(etilen-tereftalat)

Boce koje su korišćene u eksperimentima proizvedene su od granulata sledećih karakteristika:

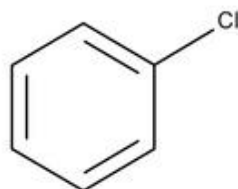
- Granulat: PET poly JADE Brand „CZ 302“ Bottle grade polyester chips,
- Unutrašnja viskoznost: IV $0,82 \pm 0,02$ dl/g,
- Kristaliničnost: ≤ 60 %,
- Sadržaj COOH grupa ≤ 25 ml/t,
- Sadržaj acetaldehida (ppm) $\leq 1,0$,
- Tačka topljenja ≥ 248 °C,
- Težina: 100 chips g $1,55 \pm 0,10$.

6.1.2. Organski rastvarači i emulgatori

U eksperimentima su korišćeni sledeći organski rastvarači:

- Hlorbenzen

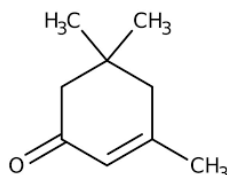
Hlorbenzen (monohlor benzol), (*Aldrich, p.a*) je organski rastvarač, bezbojna, veoma zapaljiva tečnost. Koristi se kao intermedijer u organskim sintezama za dobijanje hlor nitrobenzena i difenil-oksida u proizvodnji pesticida. Molekulska formula hlorbenzena je C_6H_5Cl , a strukturna formula prikazana je na slici 39.



Slika 39. Strukturna formula hlorbenzena

-Izoforon

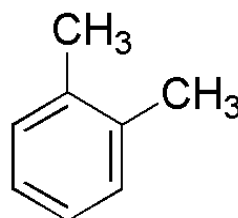
Izoforon (*Brentag, p.a*) predstavlja organski rastvarač karakterističnog mirisa u obliku bezbojne do žućkaste tečnosti. Molekulska formula izoforona je $C_9H_{14}O$, a po IUPAC nomenklaturi se naziva 3,5,5-trimetil-2-cikloheksen-1-on (slika 40.). Koristi se kao intermedijer u raznim organskim sintezama.



Slika 40. Strukturna formula izoforona

-Ksilen

Ksilen, ksilol, (JT Baker, p.a.) je rastvarač iz grupe aromatičnih ugljovodonika. Bezbojna je tečnost karakterističnog mirisa i jedan od najčešće korišćenih organskih rastvarača u industriji pesticida. Molekulska formula ksilola je C_6H_{10} . Tehnički ksilol je mešavina izomera: meta-ksilola, orto-ksilola i para-ksilola (slika 41.). Često se koristi kao rastvarač, umesto benzena, u industriji papira, gume i kože.



Slika 41. Strukturna formula orto-ksilola

-Espesol

Espesol (Exxon Mobil) je mešavina aromatičnih ugljovodonika, koja se koristi kao organski rastvarač u industriji pesticida.

-Solvesso 150

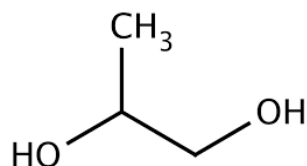
Solvesso 150 (Tonengeneral Sekiyu K.K) je mešavina aromatičnih ugljovodonika, koja se koristi kao organski rastvarač u industriji pesticida.

- Shellsol A 100

Shellsol A 100 (Shell Cemical) je mešavina aromatičnih ugljovodonika, koja se koristi kao organski rastvarač u industriji pesticida.

-Propilen-glikol

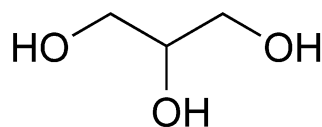
Propilen-glikol (1,2, -propandiol)(Brenntag Poland), je viskozna tečnost bez boje i mirisa. Molekulska formula propilen-glikola je $C_3H_8O_2$ (slika 42.). Dobro se meša sa vodom i organskim rastvaračima.



Slika 42. Strukturna formula propilen glikola

-Glicerin

Glicerin (1,2,3-propan triol) (Brenntag Poland) je viskozna tečnost bez boje i mirisa. Molekulska formula glicerina je $C_3H_8O_3$ (slika 43.) Dobro se rastvara u vodi i organskim rastvaračima.



Slika 43. Strukturna formula glicerina

U tabeli 9. date su vrednosti fizičko-hemijskih parametara rastvarača koji su korišćeni u eksperimentima [237,238].

Tabela 9. Fizičko-hemijske karakteristike rastvarača

Rastvarač	Gustina (g/cm ³)	Tačka ključanja (°C)	Napon pare (Pa) na 20 °C
Voda	1,001	100	2300
Hlorbenzen	1,106	132	1173
Espesol	0,900	169	200
Izoforon	0,923	213	26,6
Shellsol A 100	0,868-0,885	155-185	210-1300
Ksilen	0,864	138,5	900
Solvesso 150	0,899	178	100
Propilen-glikol	1,036	188	0
Glicerin	1,250	182	130

Geronol FF/4

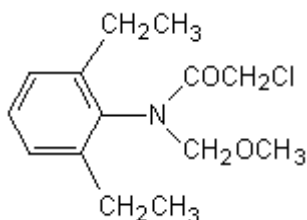
Emulgator Geronol FF/4 (*Solvay, Italy*) je smeša anjonskih i nejonskih emulgatora. Po sastavu je smeša kalcijum dodecilbenzensulfonata (sadržaja 40-50 %), 2-metil propan 1-ol-a (30-40 %) i poli(oksi-1,2-etandiil) alfa[tris(1-feniletil) fenil]-omega hidroksida (sadržaj 20-25 %). Geronol FF/4 je viskozna tečnost karakterističnog mirisa [239] čiji je HLB broj je 8,8.

Geronol MS

Emulgator Geronol MS (*Solvay, Italy*) je smeša anjonskih i nejonskih emulgatora. Po sastavu je smeša: etoksilovanog oleilamina kalcijumove soli dodecilbenzensulfonske kiseline (sadržaja 30-40 %), kalcijumove soli benzensulfonske kiseline (linearnih) alkil derivata sa 10 do 13 C atoma (10-15 %) i 2-metil propan 1-ol-a (30-45 %). Geronol MS je viskozna tečnost karakterističnog mirisa [240] čiji je HLB broj 12,8.

6.1.3. Pesticidi***- Alahlor E-48***

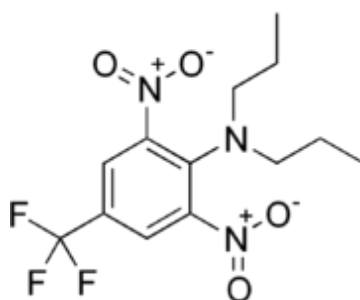
Alahlor E-48 je herbicid sa aktivnom materijom alahlor iz grupe hlrooacetanilida. Po Medjunarodnoj nomenklaturi za čistu i primenjenu hemiju (IUPAC nomenklatura) hemijsko ime alahlora je: 2-hloro-N-(2,6-dietilfenil)-n-(metoksidimetil)acetamid. Opšta formula alahlora je C₁₄H₂₀ClNO₂, a molarna masa je M=269,767 g/mol (slika 44.). Kao herbicid najčešće se koristi za suzbijanje jednogodišnjih trava i širokolisnih korova u kukuruzu i soji. U eksperimentu je korišćen koncentrovani rastvor (480 g/l aktivne materije alahlora) i rastvarač hlorbenzen (oko 450 g/l).



Slika 44. Strukturna formula alahlora

-Župilan E-48

Župilan E-48 je herbicid sa aktivnom materijom trifluralin. Po IUPAC nomenklaturi, ime trifluralina je: 2,6-dinitro-N,N-dipropil-4-(triflurometil)anilin. Opšta formula je $C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$, a molarna masa je $M=335,28$ g/mol (slika 45.). Na sobnoj temperaturi ova supstanca je u čvrstom stanju u vidu žutih kristala koji se tope na temperaturi 46–47 °C. U eksperimentu je korišćen koncentrovani rastvor 480 g/l i rastvarač ksilol (oko 560 g/l).

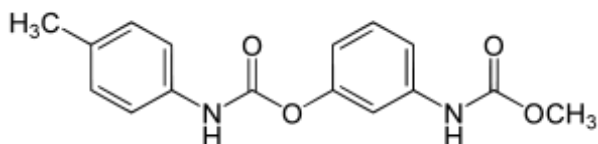


Slika 45. Strukturna formula trifluralina

-Difam EC - 16

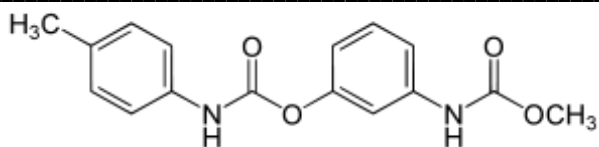
Difam EC-16 je komercijalni naziv herbicida u obliku emulzije koji se sastoji iz jednakih delova dva herbicida: 80 g/l fenmedifama i 80 g/l desmedifama. Rastvarač je izoforon (oko 650 g/l).

Fenmedifam je herbicid sa opštom formulom $C_{16}H_{16}N_2O_4$. Ime ovog herbicida po IUPAC nomenklaturi je [3-(metoksikarbonilamino)fenil] N-(3-metilfenil)karbammat. Molarna masa fenmedifama je $M=300,34$ g/mol. Struktura fenmedifama prikazana je na slici 46.



Slika 46. Strukturna formula fenmedifama

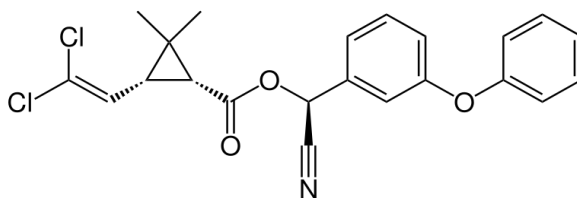
Desmedifam je herbicid sa opštom formulom $C_{16}H_{16}N_2O_4$. Po IUPAC nomenklaturi naziv ovog herbicida je etil 3-fenilkarbamiloksikarbanilat. Strukturna formula prikazana je na slici 47.



Slika 47. Strukturna formula desmedifama

- Crna mamba EC

Crna mamba EC je insekticid sa aktivnom materijom cipermetrin sa opštom formulom $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$. Ime cipermetrina po IUPAC nomenklaturi je: [cijano-(3-fenoksifenil)metil] 3-(2,2-dihloroetenil)-2,2-dimetilciklopropan-1-karboksilat. Molarna masa cipermetrina je $M=416,3$ g/mol. Struktura cipermetrina prikazana je na slici 48.



Slika 48. Strukturna formula cipermetrina

U eksperimentima je korišćen koncentrat za emulziju sa sadržajem cipermetrina od 5, 10, 15 i 20 % i rastvaračem ksilolom.

U tabeli 10. date su vrednosti fizičko-hemijskih parametara pesticida koji su korišćeni u eksperimentima [241-243].

Tabela 10. Fizičko-hemijske karakteristike pesticida

Pesticid	Gustina (g/cm ³)	Tačka ključanja (°C)	Napon pare (Pa) na 20 °C
Alahlor 480 EC	1,167	133,0	2790
Župilan E-48	1,080-1,100	160,0	137
Difam EC 16	1,030	166,6	860
Crna mamba 5 %	0,970	52,0	3021
Crna mamba 10 %	0,980	54,0	2980
Crna mamba 15 %	0,985	55,0	2940
Crna mamba 20 %	0,995	56,0	2790

6.2. Karakterizacija uzoraka

6.2.1. Softver za analizu slika *IMAGE-PRO PLUS*

Image-Pro Plus predstavlja specijalizovani program za analizu i obradu slike koji se primenjuje u industriji [244]. Program prepoznaje i omogućava rad sa svim poznatim formatima slika (TIFF, JPEG, BMP, TGA...). *Image-Pro Plus* poseduje niz korisnih alata za prikupljanje informacija i obradu podataka sa ulaznih slika, koji podrazumevaju: merenje

objekata na slikama (dimenzije, određivanje površina na objektima, određivanje „stepena sivoće“ i sl.), analizu izmerenih podataka i njihovo arhiviranje, prikazivanje slika i pravljenje izveštaja. Za razliku od manuelnih metoda ili postojećih sličnih sistema, program *Image-Pro Plus* se veoma lako koristi i daje pouzdane rezultate.

Baza podataka programa *Image-Pro Plus* specijalizovana je za čuvanje slika i podataka u posebne foldere, upravljanje tim podacima i menjanje digitalnih slika. Polja koja definišu posebne podatke omogućavaju merenje i analizu podataka za svaku snimljenu sliku ili folder. Ova polja podataka pružaju brzo i efikasno analiziranje zadate slike.

Program *Image-Pro Plus* sve podatke arhivira u *Excel-u*, što pruža mogućnost statističke i grafičke obrade dobijenih rezultata.

Na osnovu potreba eksperimenata i ispitivanja promena na uzorcima, operacije koje su korišćene u radu sa programom *Image-Pro Plus* su: kalibrisanje polaznih uzoraka, merenje objekata na slikama (sferičnost, dimenzija, promena boje), filtriranje slika, definisanje površine interesovanja na slikama, aritmetičke operacije sa slikama (tj. mešanje slika), određivanje praga i adaptirano određivanje praga (*thresholding* i *adaptive thresholding*).

6.2.1.1. Fotografisanje uzoraka PET boca

Uzorci boca koji su korišćeni u eksperimentima fotografisani su digitalnim fotoaparatom *NIKON D80* sa rezolucijom 10.3 mega piksela. Tokom fotografisanja uzoraka korišćena je maksimalna rezolucija, koja omogućava najbolje uočavanje detalja na slici. Fotografije su snimane u *.RAW* formatu zbog lakšeg rukovanja snimljenim materijalom i podešavanja osvetljenosti na slikama što ima veliki uticaj na analizu slike.

Za primarnu obradu slika u *.RAW* formatu korišćen je program *PhotoShop CS3*. Slike uzoraka boca, nakon obrade u *PhotoShop CS3*, za dalju analizu sačuvane su u *.TIFF* formatu koji omogućava čuvanje informacija bez gubitaka.

Uslovi snimanja za svaki uzorak boce bili su isti, kako bi informacije objekata na fotografijama bile uporedive:

- Rastojanje između uzorka i fotoaparata iznosilo je 30 cm,
- Uzorci boca koji su fotografisani, postavljeni su u horizontalnoj osi sa fotoaparatom, da bi se izbegla deformacija objekata na slikama,
- Fokus aparata bio je 50 cm,
- Uzorci boca snimani su uz korišćenje blica koji je stvarao uslove indirektnog osvetljenja na crnoj podlozi,

- Uzorci boca bili su udaljeni od pozadine 40 cm,
 - Svaki od uzoraka je fotografisan tri puta, u tri različita položaja.
- Na slici 49. prikazan je izgled opreme i uslovi fotografisanja boca.



Slika 49. Oprema i uslovi fotografisanja boca

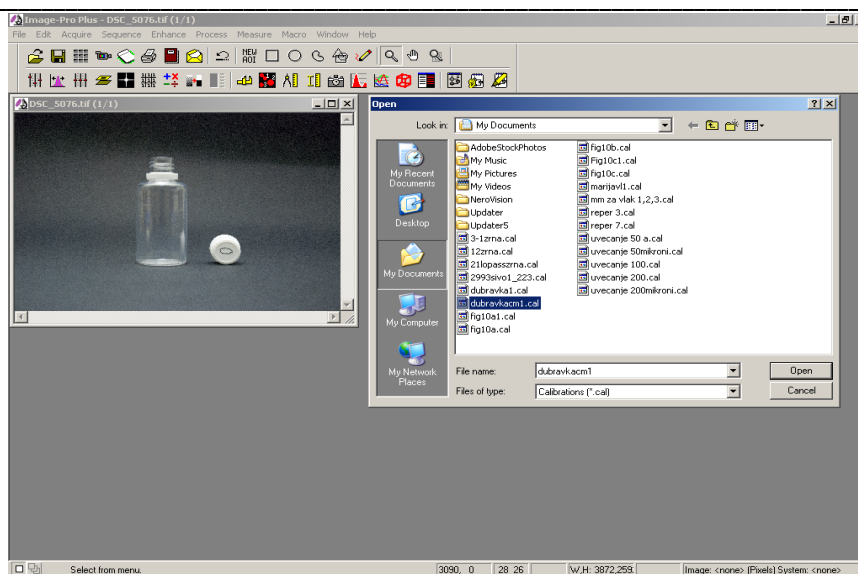
6.2.1.2. Kalibracija uzoraka

Postupak kalibracije podrazumeva definisanje standardnih dimenzija uzoraka koji postaju referentni za određivanje promena u dimenzijama nakon ispitivanja, odnosno nakon testa starenja.

Kao referentni uzorci korišćene su PET boce nakon proizvodnje koje nisu podvrgnute naknadnom tretmanu rastvaračima/pesticidima (prazne boce). Referentni uzorci boca fotografisani su pod istim uslovima kao i boce koje su predmet eksperimentalnog rada.

Rad u programu *Image-Pro Plus* podrazumeva definisanje uslova rada prilikom kalibracije. Opcija *Calibration*, a zatim opcija *Spatial*, u meniju *Measure*, zadaje mernu jedinicu (centimetar). Opcija *Image*, dodeljuje stvarnu fizičku veličinu uzorka snimku (fotografiji) i koristi je za određivanje ostalih dimenzija uzorka. Kalibracija izmerenog uzorka je osnova postavke merenja, dostupna za bilo koju kasniju analizu.

Na slici 50. prikazan je izgled ekrana za „čuvanje" podataka uzoraka koji su kalibrisani.



Slika 50. Izgled ekrana za čuvanje podataka za kalibraciju uzoraka

6.2.1.3. Obrada uzoraka u Photoshop CS3-u

Slike kontura željenih objekata na fotografisanim bocama, definišu se u aplikativnim softverima koji poseduju osetljive alate za selekciju objekata na slikama. Jedan od takvih programa je *PhotoShop CS3*.

Konture referentnih uzoraka služe kao referentna kontura, na osnovu koje se vrši upoređivanje kontura sa ostalim snimcima uzoraka dobijenih po istom postupku. Upoređivanje kontura boca podrazumeva prethodni izbor kontrolnih tačaka na svakoj od kontura boca, kao i uslov da se tačke u potpunosti poklapaju tokom analiza serija boca. Broj kontrolnih tačaka na osnovu kojih se vrši upoređivanje može se proizvoljno menjati u zavisnosti od potreba analize.

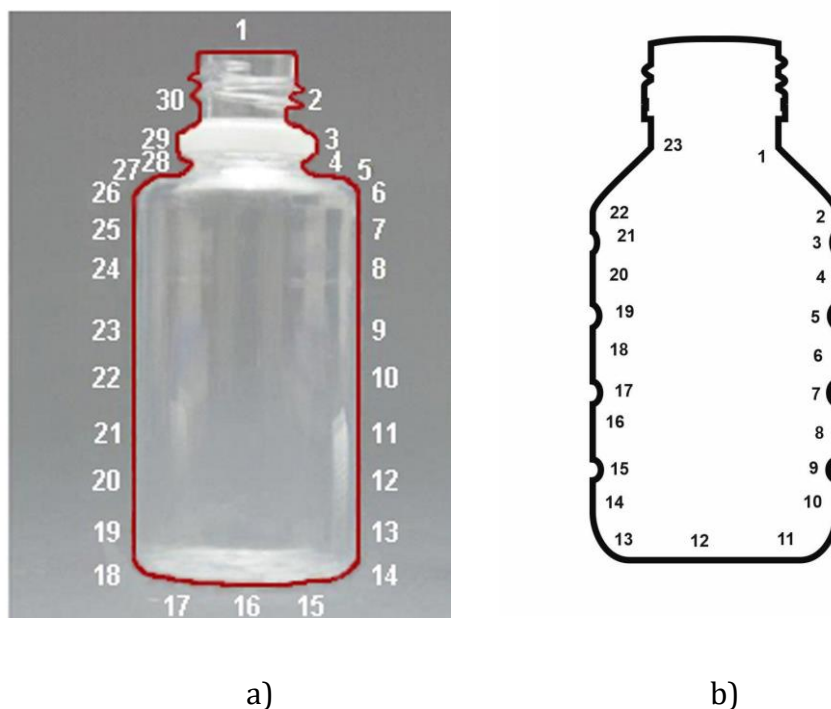
Snimci referentnih boca i boca nakon eksperimenata se obrađuju u programu *PhotoShop CS3*, nakon čega se vrši dalje upoređivanje kontura boca koje se razmatraju.

Upoređivanjem kontura analiziranih boca sa konturama referentne boce, moguće je uočiti sva odstupanja od referentne boce, zabeležiti ta odstupanja i dalje ih koristiti tokom analiza.

Za sve boce koje su analizirane, merena su odstupanja od konture referentne boce, a odstupanja su data kao apsolutna odstupanja. Odstupanja u dimenzijama boca mogu se dati i kao pozitivna i negativna, ukoliko za to postoji opravdanost ispitivanja.

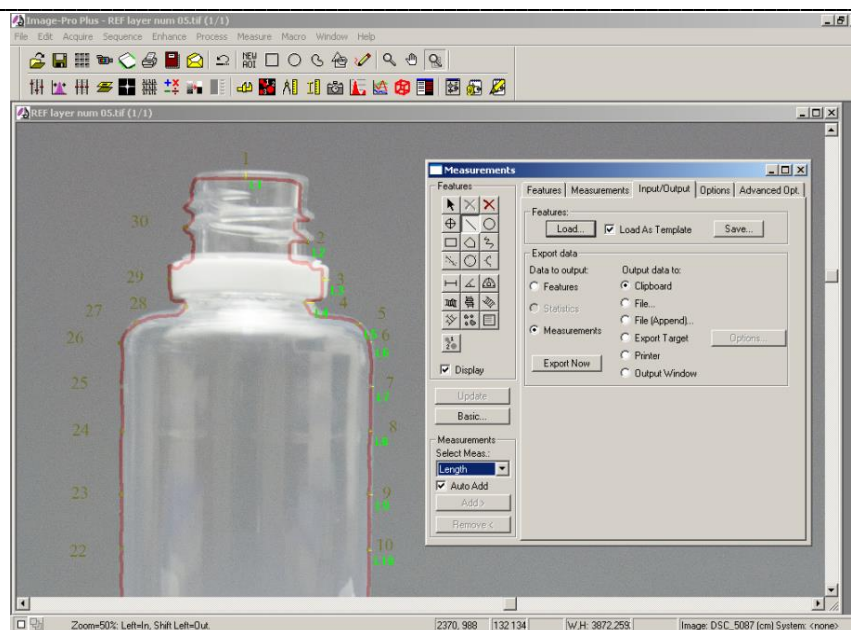
6.2.1.4. Postupak dimenzione analize boca

Program *Image Pro Plus* poseduje određeni broj alata koji se koriste za određivanje dimenzija ispitivanih boca. U izboru alata programa *Image Pro Plus*, nalaze se komanda *Measure*, zatim izborom komandi *Measurements* i *Features*, definišu se linije za obeležavanje dužine. Broj referentnih tačaka može se menjati na osnovu iskustva ili na osnovu zahteva merenja. Za glatke boce zapremina 50 ml i 100 ml određeno je 30 mernih tačaka, a za orebrene boce od 100 ml određene su 23 merne tačke. Broj referentnih (kontrolnih) tačaka definisan je na osnovu vizuelnih promena na bocama nastalih tokom testa starenja i oblika boce (kalupa). Na osnovu merenja dimenzija glatkih boca (30 referentnih tačaka), konstatovane su zone na bocama, gde nije došlo do značajnih promena dimenzija (pozicije 7-13 i 19-25), pa je na osnovu tih zapažanja, smanjen broj referentnih tačaka kod orebrenih boca. Izabrane su kontrolne tačke kod kojih se javlja promena u obliku boce (slika 51.).



Slika 51. Prikaz referentnih (kontrolnih) tačaka za glatke boce(a) i orebrene boce(b)

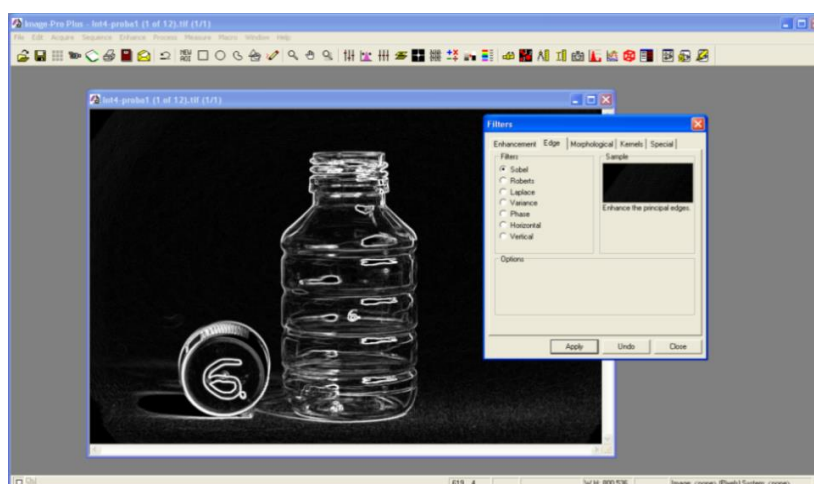
U svakoj od referentnih tačaka meri se odstupanje od linije referentne (prazne) boce. Nakon definisanja svake od tačaka, podaci se komandom *Export Now* kopiraju u *Excel* što omogućava dalju obradu podataka. Na slici 52. predstavljen je izgled ekrana u programu *Image-Pro Plus* za merenje odstupanja dimenzija boce koja je pretrpela promene dimenzija u odnosu na referentnu bocu.



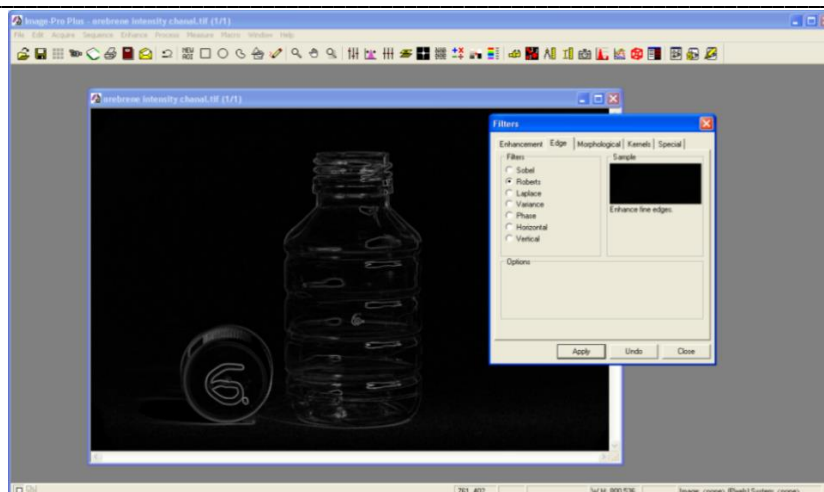
Slika 52. Izgled ekrana u programu *Image-Pro Plus* za merenje odstupanja dimenzija glatkih boca od 50 ml

6.2.1.5. Postupak dimenzioniranja analiza boca uz upotrebu filtera

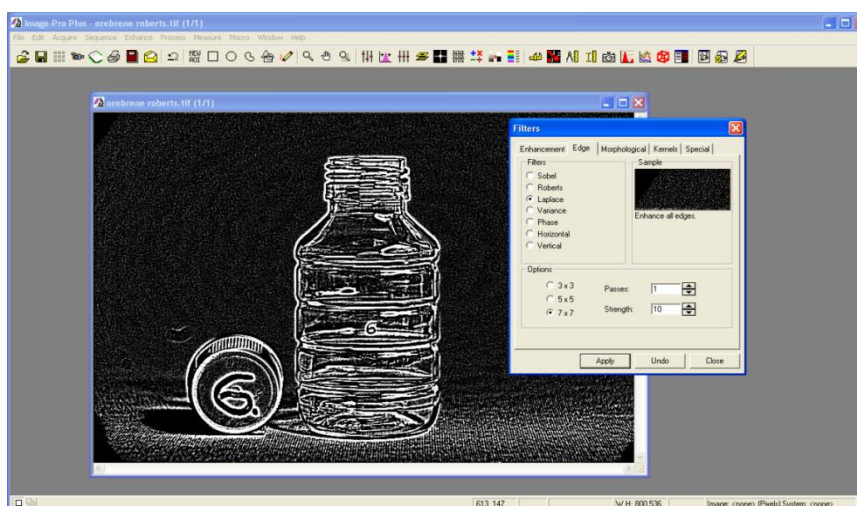
Sličan postupak određivanja kontura primenjen je i na orebrenu bocu. Potencijalni problem sa orebrenim bocama može da bude njihova transparentnost, pa je potrebno odabrati filter koji će izdvojiti spoljnu ivicu objekta. Primenjeni su Sobelov, Robertsov i Laplasov filter za izdvajanje kontura na orebrenim bocama, a rezultati promene dati su na slikama 53 - 56.



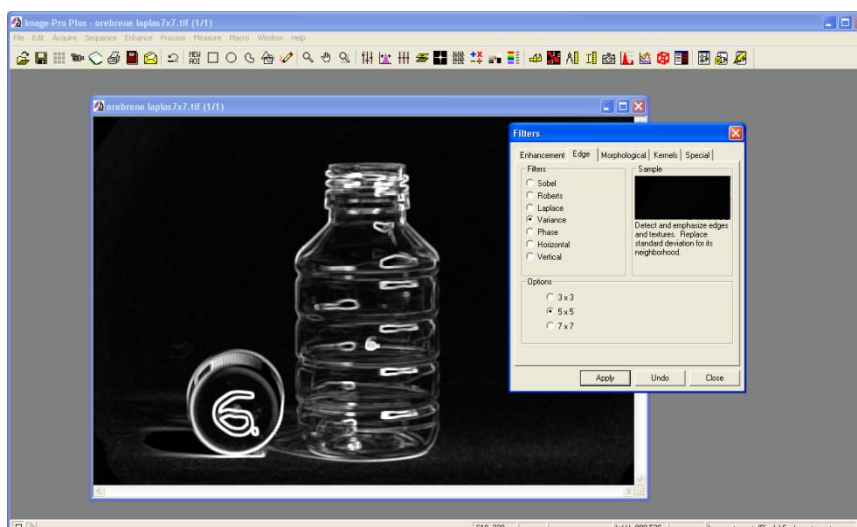
Slika 53. Rezultat primene Sobelovog filtera na orebrenu bocu



Slika 54. Rezultat primene Roberstovog filtera na orebrene boce



Slika 55. Rezultat primene Laplasovog filtera na orebrene boce



Slika 56. Primena filtera na osnovu proračuna varijanse na orebrenu bocu

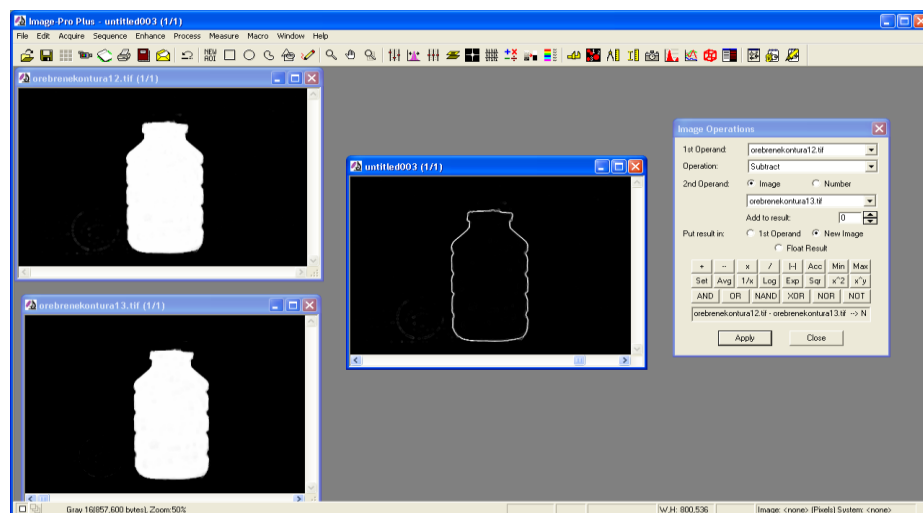
Na osnovu rezultata automatskog uočavanja objekata, u slučaju orebrenih boca, potrebno je izvršiti dodatnu obradu slika kako bi se preklapanje moglo izvesti bez grešaka.

Definisanje spoljašnje ivice objekta je otežano zbog transparentnosti materijala. Obradu slike moguće je izvesti u programu *PhotoShop* ili u samom programu *Image-Pro Plus* kako bi se izdvojile odgovarajuće ivice objekta.

Izbor filtera za određivanje kontura boca vrši se na osnovu preciznosti dobijenih kontura boce. Primenom Laplasovog filtera dobijaju se konture koje daju najjasniju spoljnu ivicu objekta. Unutrašnjost objekta obojena je tako da je dobijena monohromatska slika. Dobijena ispunjena kontura objekta podvrgnuta je eroziji elementom dimenzija 3x3 kako bi se izdvojile konture bočice. Rezultat primene operacija popunjavanja konture, erozije objekata i oduzimanja slika, prikazan je na slikama 57. i 58.



Slika 57. a) Slika dobijena popunjavanjem konture, b) ista slika posle primene erozije objekta



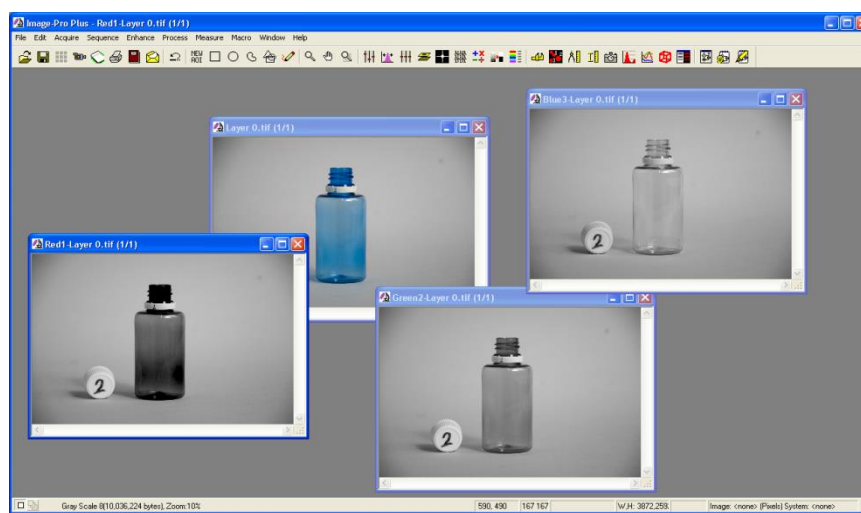
Slika 58. Primena oduzimanja vrednosti piksela na izdvajanje konture objekta

Na dobijene konture boca primenjene su dodatne transformacije kako bi se dodatno pojačale kontura boca. Nakon primene filtera i transformacija na slike kontura vrši se obeležavanje mernih mesta na konturama koja služe za određivanje dimenzija.

6.2.1.6. Postupak dimenzione analize obojenih boca

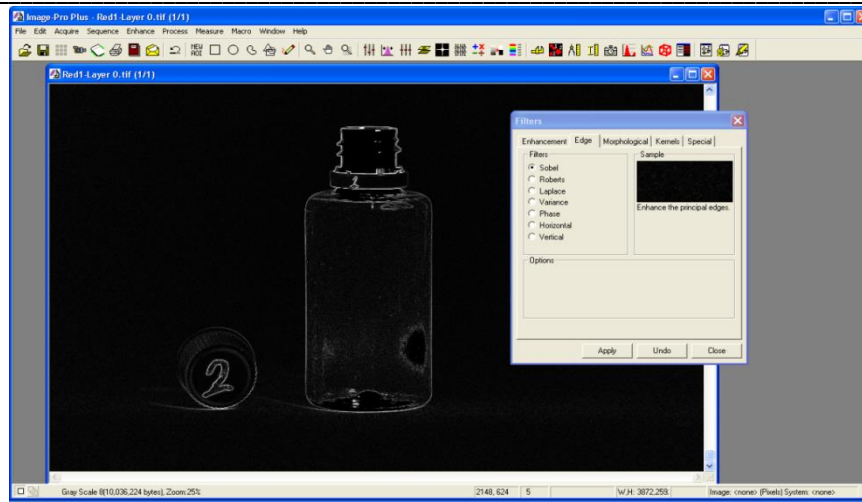
U slučajevima kada se vrši analiza obojenih boca koje sadrže pigmente u polimeru (*masterbatch*) može se dogoditi da određivanje kontura boca bude otežano. U tim slučajevima pristupa se segmentaciji. Segmentacija je postupak koji se vrši u RGB (crveno-zeleno-plavo) sistemu, a daljom upotrebom morfoloških filtera (Sobelov, Robertsov i Laplasov) bira se najprecizniji postupak za određivanje kontura.

U ovom radu korišćene su boce sa pigmentom (plave PET boce) radi potvrde uticaja apsorbovanih rastvarača/pesticida na PET. U osnovi postupka je segmentacija boja za referentnu bocu u sistemu RGB. Segment sa crvenom komponentom, kao segment sa najvećim kontrastom, korišćen je za izdvajanje konture boca. Postupak segmentacije prikazan je na slici 59.

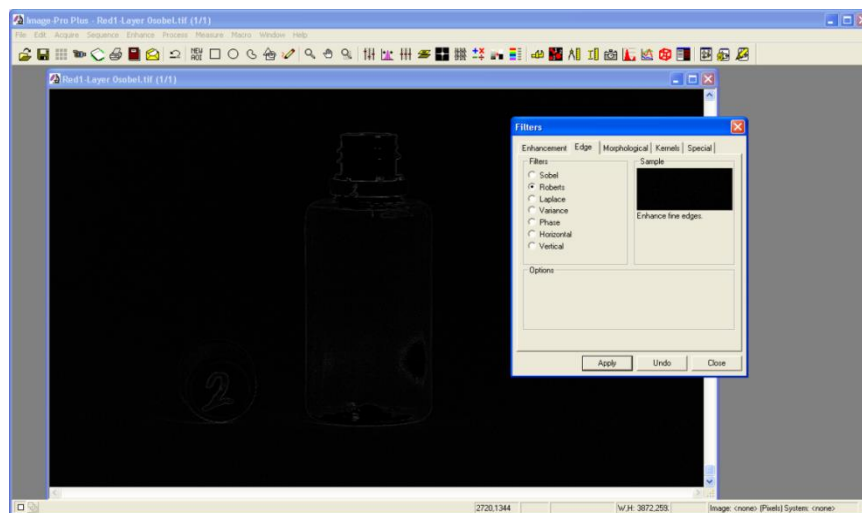


Slika 59. Segmentacija boja pri izdvajanju konture plave boce

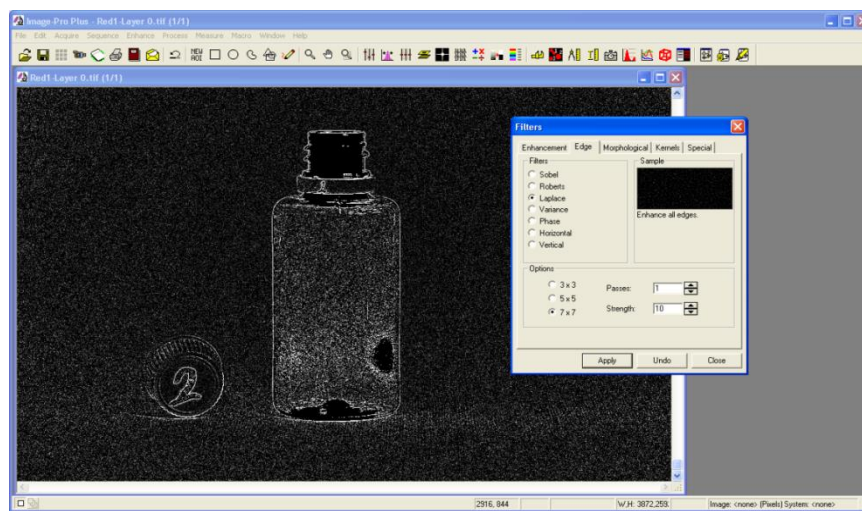
Nakon odabira kanala vrši se izbor morfoloških filtera koji se koriste za uočavanje ivica objekata (izdvajanje konture boce sa slike). Na slikama 60.-62. prikazane su slike boca nakon upotrebe Sobelovog, Robertsovog i Laplasovog filtera za izdvajanje kontura.



Slika 60. Primena Sobelovog filtera na izdvajanje konture plave PET boce

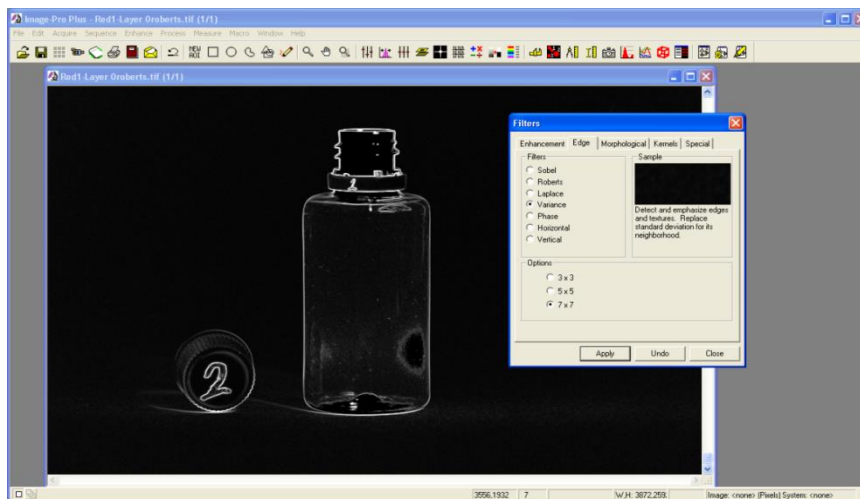


Slika 61. Primena Robertsovog filtera na izdvajanje konture plave PET boce



Slika 62. Primena Laplasove transformacije na izdvajanje konture plave PET boce

Na osnovu primenjenih filtera, izabran je Sobelov filter uz primenu Laplasove transformacije, a za određivanje ivica objekata, izabrana je metoda Varijanse u matrici piksela dimenzija 7x7. Posledica primene metode Varijanse je dobijanje pozicija na slici gde su promene najvećeg intenziteta, a koje odgovaraju ivicama objekta. Na slici 63. prikazan je izgled boce nakon primene filtera metodom Varijanse.



Slika 63. Primena filtera baziranog na proračunu Varijanse na izdvajanje konture plave boce

6.2.1.7. Postupak izdvajanja morfoloških promena na bocama

Promene u strukturi PET boca analizirane su primenom programa *Image Pro Plus*. Kao predmet interesovanja, najčešće se definišu: površina, prečnik, obim, sferičnost objekata, kao i broj objekata, pri čemu objekat predstavlja deo uzorka sa promenjenom morfologijom koja se razlikuje u odnosu na referentne uzorke.

Osnova rada u programu *Image-Pro Plus*, predstavljaju aritmetičke i morfološke operacije na slikama uz upotrebu odgovarajućih filtera. Merenje objekata rađeno je na površini dna boce. Površina dna boce sa promenjenom transparentnošću-A, izračunava se prema jednadžini 6.1. [245]:

$$A = \sum \alpha_p \quad 6.1.$$

A - površina boce sa promenjenom transparentnošću (μm^2)

α_p - površina svih individualnih piksela (μm^2)

Obim konture sa promenjenom transparentnošću, P , definiše se kao ukupna dužina granice objekta i izražava se u μm , a izračunava se po Cauchy-Crofton jednačini 6.2. [245]:

$$P = \frac{\pi}{N} \sum_{\alpha} I_{\alpha} d_L \quad 6.2.$$

gde je:

I - broj preseka nastalih nizom paralelnih linija na rastojanju d_L ;

N - predstavlja broj pravaca od α do π .

Zaobljenost (sferičnost) R_d se određuje po jednačini 6.3. [245]:

$$R_d = \frac{P^2}{4\pi A} \quad 6.3.$$

gde je:

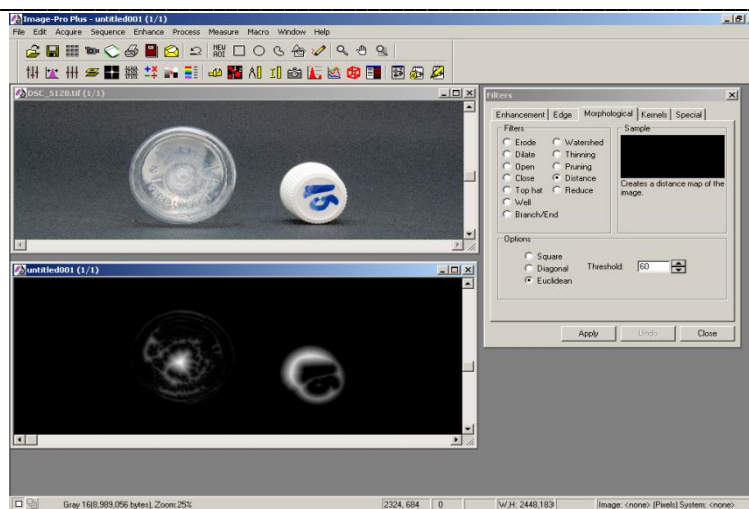
P - obim, odnosno ukupna dužina definisane granice objekta,

A - površina interesovanja.

Savršen krug ima vrednost sferičnosti $R_d=1$, dok veće vrednosti ukazuju na odstupanje od savršenog kružnog oblika.

Korišćenjem alata *Overlay* u programu *ImagePro Plus*, moguće je pomerati polaznu sliku i podešavati izgled rezultujuće slike, što je osnova preklapanja izdvojene konture referentnog uzorka sa svim ostalim bocama. Postupak definisanja površina sa morfološkim promenama na dnu boca prikazan je u sledećim poglavljima.

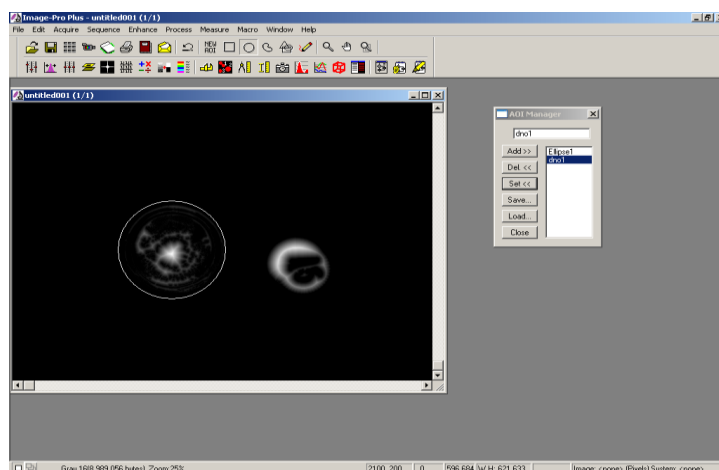
Slika dna boce, na kojoj će se vršiti merenja, po potrebi se može zumirati, a zatim se iz menija *Morphological* u prozoru *Filters* bira komanda *Distance*, sa *Threshold*-om od 60 i dobija se slika uzorka sa izdvojenim morfološkim promenama. Na slici 64. predstavljen je izgled ekrana prilikom primene transformacija razdaljine koja izdvaja oblasti sa morfološkim promenama.



Slika 64. Izgled ekrana prilikom primene transformacije *Distance* koja izdvaja oblasti sa morfološkim promenama dna boce

Oblast ispitivanja je dno boca uzoraka, pa se dno definiše kao površina interesovanja. Ova površina se ograničava i sve naredne operacije će koristiti samo podatke unutar ove površine.

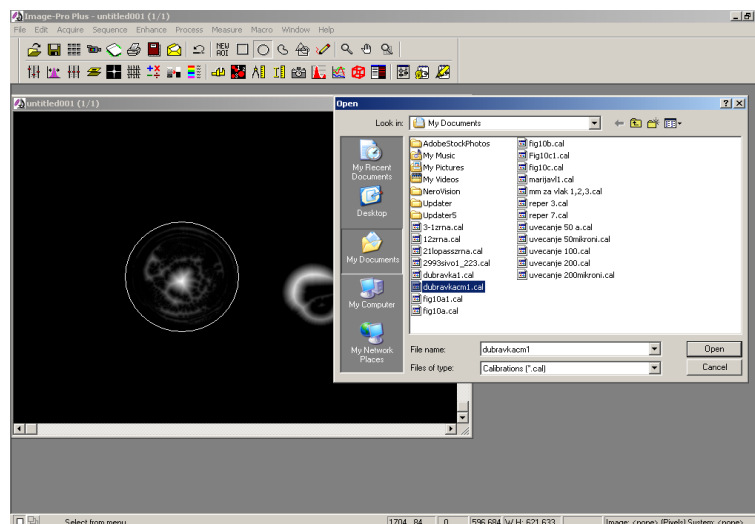
Ovaj postupak se sprovodi korišćenjem Opcija AOI iz *Edit* menija. Imenuje se uzorak koji se ispituje (u ovom slučaju to je krug definisanog prečnika). Slika 65. predstavlja izgled ekrana prilikom definisanja površine interesovanja.



Slika 65. Izgled ekrana prilikom definisanja površine interesovanja

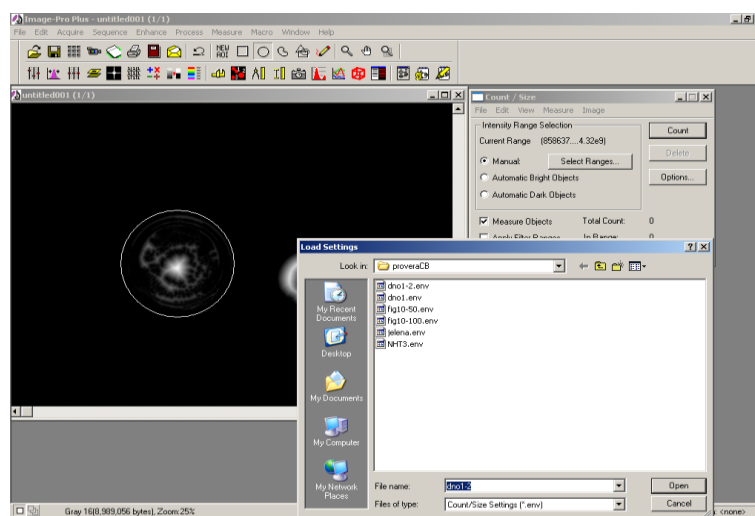
Nakon definisanja površine interesovanja u meniju *Measure* izabere se opcija *Calibration*. U opciji *Calibration*, bira se opcija *Spatial*, u kojoj se zadaje merna jedinica (u ovom radu korišćena je jedinica centimetar). Izborom komande *Image* moguće je stvarnu

fizičku veličinu uzorka dodeliti snimku i iskoristiti je za određivanje ostalih dimenzija uzorka. Kalibraciju treba sačuvati kako bi postavka merenja bila dostupna za bilo koju kasniju analizu. Na slici 66. predstavljen je izgled ekrana pri izboru kalibracije.



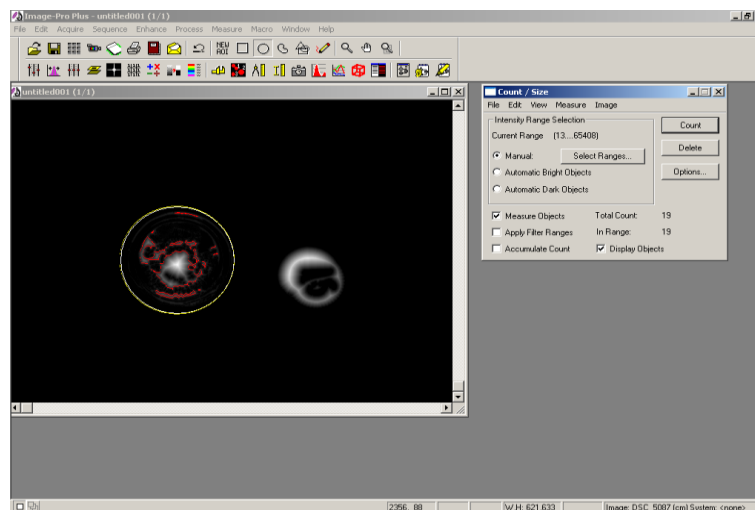
Slika 66. Izgled ekrana pri izboru kalibracije

Na definisanoj površini neophodno je obeležiti objekte koji se javljaju kao posledica promene strukture na dnu boca. Ovaj postupak podrazumeva korišćenje komandi *Count/Size* u meniju *File* i naredbe *Load Settings*, dok se naredbom *Open* otvara slika koja se analizira. Na slici 67. predstavljen je izgled ekrana sa obeleženim objektima na definisanoj površini.



Slika 67. Izgled ekrana kod obeležavanja objekata u definisanoj površini

Naredba *Measure* iz glavnog menija u prozoru *Count/Size* služi za prebrojavanje objekata u označenoj površini naredbom *Count* (slika 68.).



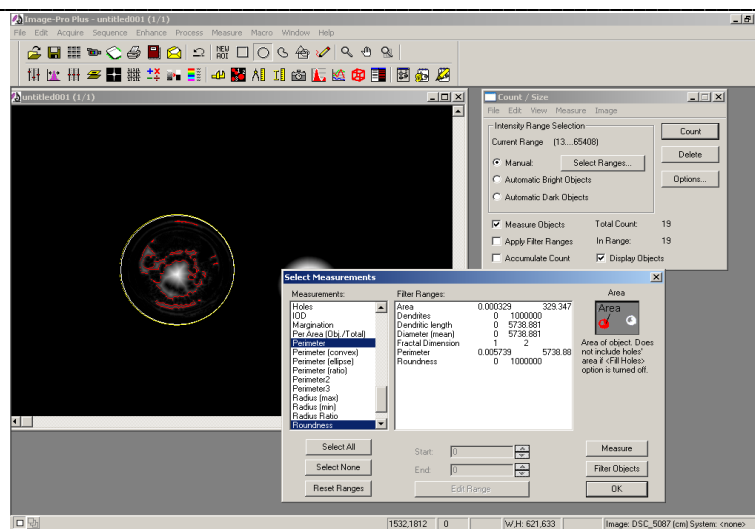
Slika 68. Izgled ekrana prilikom prebrojavanja objekata

U ovom koraku vrši se izbor svih parametara koje treba izmeriti na ispitivanim bocama.

Iz menija *Measure* u prozoru *Count/Size* bira se komanda *Select Measurements* nakon čega se pojavljuje prozor *Select Measurements*, a daljim izborom se vrši merenje jedne od morfoloških karakteristika:

- Površine objekata (*Area*)
- Sferičnosti objekta (*Roundness*)
- Oblast dna boce sa promenjenom transparentnošću (*Area of the container bottom with changed transparency*)
- Transparentnost (*Transparency*)
- Stepen sivoće (*Grayness*)
- Stepen kristaliničnosti (*Cristallinity degree*).

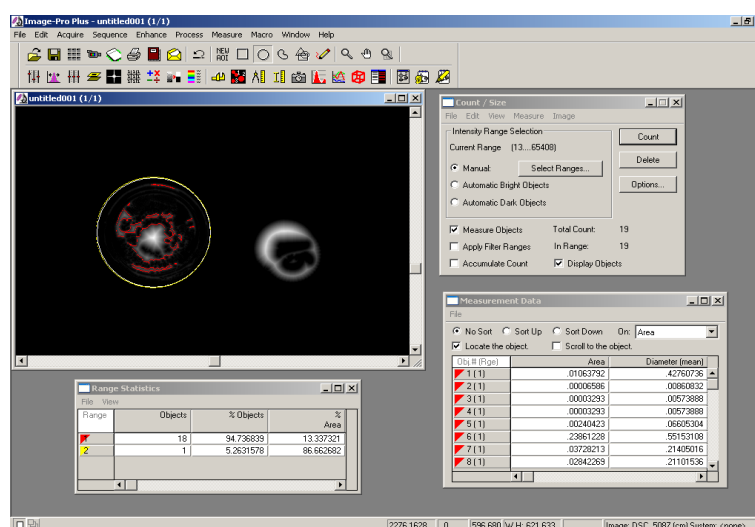
Dodavanjem ostalih željenih karakteristika iz odeljka *Measurements* uključuju se na listu *Filter Ranges* i samo potvrdom izbora akcije, vrši se njihovo merenje. Na slici 69. predstavljen je izbor morfoloških karakteristika na bocama koje se mere.



Slika 69. Izgled ekrana prilikom izbora veličina koje je potrebno izmeriti

U prozoru *Count/Size* iz menija *View*, biranjem naredbe *Range Statistics*, kao rezultati dobijaju se tabele sa prikazanim procentualnim sadržajem svih morfoloških promena u ograničenoj površini. Naredba *Measurement Data* iz menija *View* daje tabelu u kojoj su prikazani rezultati svih željenih merenja.

Izborom naredbe *Data to Clipboard* iz prozora *Measurement Data* menija *File*, omogućava se direktno kopiranje rezultata u programu *Excel*, što omogućava dalju obradu podataka, tj. statističku analizu (slika 70.).



Slika 70. Izgled ekrana prilikom prikazivanja rezultata

Primenom ovih metoda za analizu slike u programu *Image Pro Plus* dobijaju se rezultati koji se mogu dalje koristiti za statističku obradu podataka.

Za određivanje površine dna boce korišćen je filter rastojanja koji omogućava razlikovanje belog i tamnog dela slike i jasno ukazuje na oblast sa promenom sastava u materijalu. Ova transformacija je primenjena na svakoj od ispitivanih boca, a rezultati primene filtera prikazani su na slici 71.



Slika 71. Primena filtera rastojanja na dno boce

Nivo transparentnosti je meren izborom 6 tačaka sa dna svake boce, pre i nakon „testa starenja“. Snimanje uzoraka boca rađeno je na crnoj pozadini, pri čemu se slika boce koja je transparentna, u potpunosti je crne boje (100 %), dok je povećanje nivoa bele boje merilo smanjenja transparentnosti.

Rezultujuće slike se potom transformišu u slike sa 256 nivoa sive, korišćenjem funkcije određivanja praga na delovima dna boce koje su predmet interesovanja. U većini sistema skala sive boje je definisana intenzitetom bele boje [246].

Vrednost intenziteta ukazuje na odsutnost bele boje, dok vrednost 255 ukazuje na najviši nivo intenziteta bele boje.

Granice objekata interesovanja definisani su pragom. Vrednost intenziteta pozadine slike izmerena kao 0 (crna boja), dok je prag intenziteta od 90 % (tamno siv) [246]. Vrednost intenziteta svetlosti na slici koje su definisane sivom skalom i nalaze se „iznad“ praga tolerancije, označene su crveno na slici 71.

6.2.2. Postupak analize slike polariskopijom

Analiza slike nakon polariskopije predstavlja postupak koji se odnosi na upoređivanje slika referentnih boca (zapremina 50 ml i 100 ml) sa slikama boca koje su podvrgnute testu starenja sa organskim rastvaračima. Kao referentni uzorci boca korišćene su PET boce koje nisu pretrpele naknadne testove starenja sa rastvaračima/pesticidima. Referentni uzorci boca fotografisani su pod istim uslovima kao i boce koje su predmet eksperimentalnog rada [247].

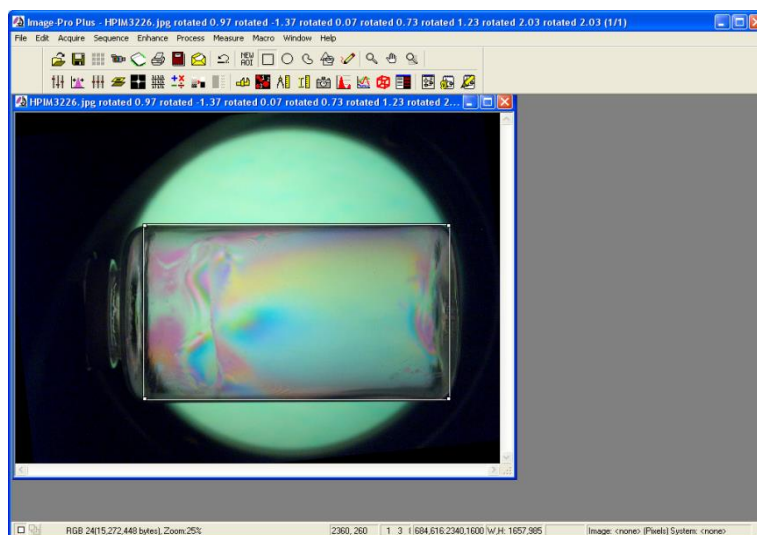
Promena intenziteta ravanski polarizovane svetlosti, koja se propušta kroz uzorke ispitivanih boca i analiza dijagrama, ukazuje na promene u naponsko-optičkoj strukturi materijala.

Ravan polarizatora monohromatske svetlosti iznosio je 45° , a boce su analizirane polariskopski za smerove karakterističnih napona po redu 30 i koloni 15 koji su određeni za orijentaciju glavnog napona (Izoklina $N=0$).

Postupak rada u programu *ImagePro Plus* počinje naredbom *Open* iz padajućeg menija *File*. Prvi postupak podrazumeva rotiranje slike i dovođenje slike boce u vodoravan položaj, izborom naredbe *Rotate* iz padajućeg menija *Edit*. Nakon rotacije slike definiše se površina interesovanja - središnji deo boce („telo boce”), koji mora biti identičan za sve posmatrane uzorke boca. U svim daljim analizama korišćena je samo definisana površina boce koja je određena korišćenjem *alata površine interesovanja*. Ova operacija se naziva kropovanje slike [248].

6.2.2.1. Definisavanje površine interesovanja

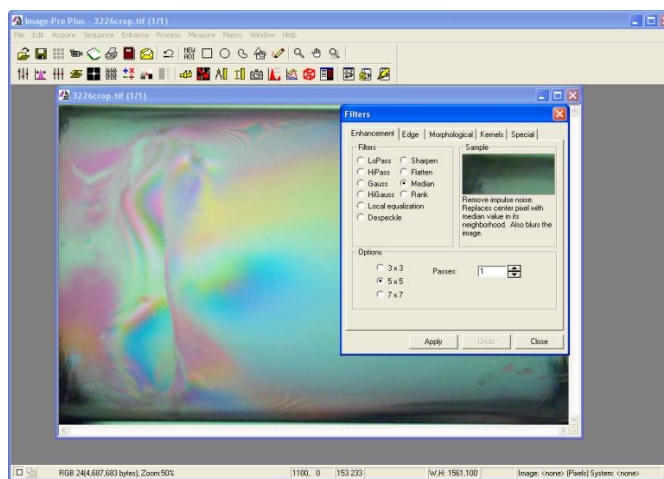
Izborom ikone *Rectangular AOI tool* (u programu *Image Pro Plus*), obeležava se središnji deo slike boce, tj. oblast interesovanja. Naredbom *Duplicate/crop to AOI* iz padajućeg menija *Edit*, dobija se kropovana slika koja se memoriše za kasniju analizu. Na slici 72. dat je izgled ekrana prilikom definisanja površine interesovanja.



Slika 72. Izgled ekrana prilikom definisanja površine interesovanja

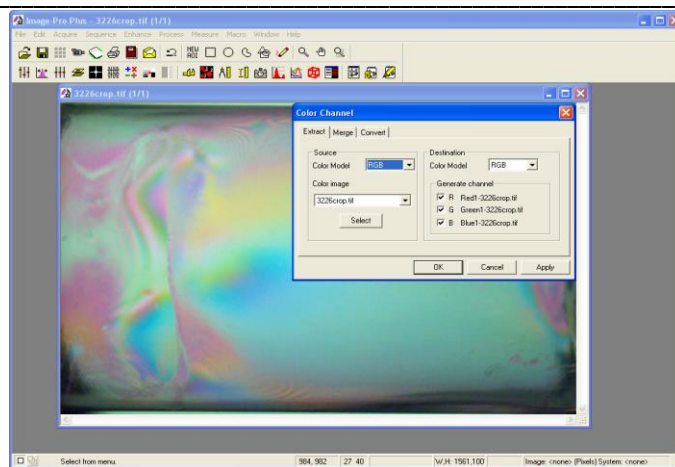
6.2.2.2. Rastavljanje slike na primarne boje

Kropovane slike dobijene fotografisanjem su mutne zbog povećane osetljivosti fotoaparata, tako da se na slikama javljaju krupna zrna, kao posledica mrtvih piksela. Krupna zrna je moguće eliminisati, odnosno izravnati, uz pomoć filtera. Iz menija *Process* bira se opcija *Filters* i pojavljuje se prozor sa komandama, na kojem se odabirom *Mediana filter* iz pločice *Enhancement*, definiše njegova veličina (*Options* 5x5). Izabrani filter se primenjuje na dalja ispitivanja svih slika boca u programu *ImagePro Plus*. Na slici 73. prikazan je izgled ekrana u programu *ImagePro Plus* koji se koristi za izoštravanje detalja unutar slike upotrebom filtera.



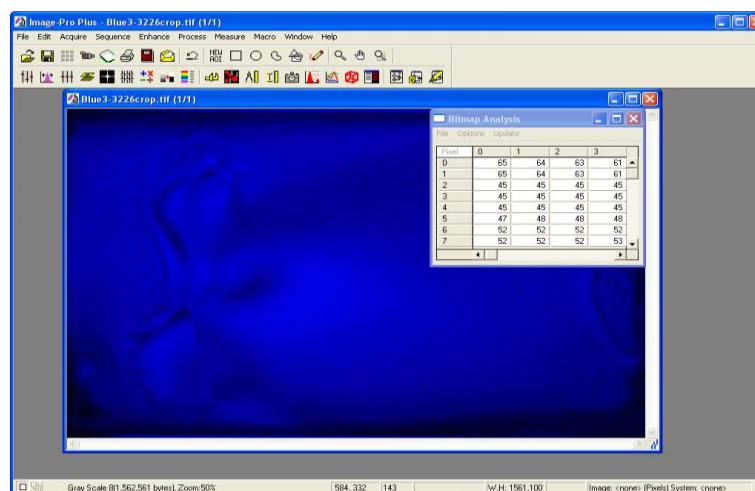
Slika 73. Izgled ekrana u programu ImagePro Plus za izoštravanje detalja unutar slike upotrebom filtera

Slike boca nakon polariskopije sadrže 24-bitne boje koje su podeljene na crveni, zeleni i plavi kanal, koji dalje ukazuju na različite intenzitete boja na bocama. Da bi intenziteti boja bila uporedivi, kropovana slika se rastavlja na spektre, tj. kanale: plavi, zeleni i crveni. Rastavljanje se vrši upotrebom naredbi iz padajućeg menija *Process*, izborom opcije *Color Channel* i izborom *RGB Color Model* iz pločice *Extract* i potvrdom R, G i B *General channel*. Ovakav izbor omogućava dobijanje tri slike svake boce: plave, crvene i zelene. Na slici 74. prikazan je izgled ekrana pri rastavljanju slike na plavi, zeleni i crveni kanal.



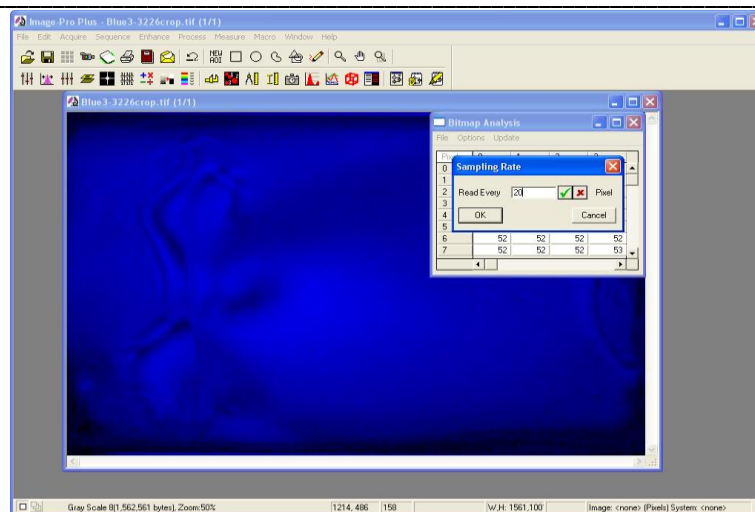
Slika 74. Izgled ekrana pri rastavljanju slike na plavi, zeleni i crveni kanal

Svaki od kanala boja RGB ima različite intenzitete na istim mestima, tj. u istim izabranim pozicijama na slici. Da bi se za svaki kanal dobili intenziteti u određenim tačkama, na slikama je primenjena *Bitmap* analiza. Izborom opcije *Bitmap Analysis* iz padajućeg menija *Measure*, dobija se tabela sa intenzitetima boja u različitim tačkama. Slika 75. predstavlja izgled ekrana pri prikazivanju intenziteta boja u različitim tačkama slike.



Slika 75. Izgled ekrana pri prikazivanju intenziteta u različitim tačkama

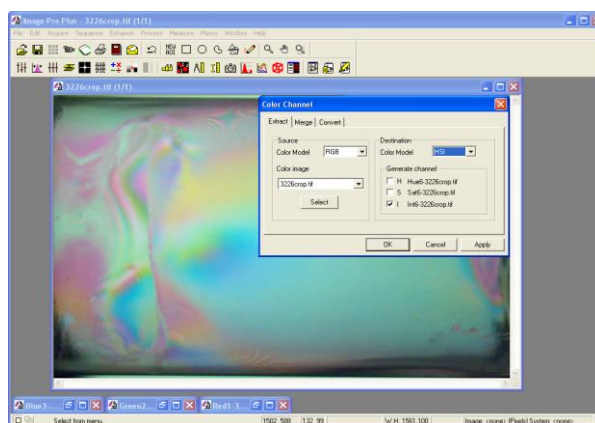
Za dobijanje komparativnih tačaka i analizu boja podešava se čitanje svakog dvadesetog piksela (tj. svake dvadesete tačke), kolone 15 i reda 30. Izbor piksela za dalju analizu slika vrši se izborom opcije *Sampling* iz menija *Options/Bitmap Analysis*. Na slici 76. prikazan je izgled ekrana za podešavanje čitanja svakog dvadesetog piksela za plavi kanal.



Slika 76. Izgled ekrana prilikom podešavanja čitanja svakog dvadesetog piksela

Izborom opcije *Data to Clipboard* u delu *Bitmap Analysis*, iz menija *File* omogućno je direktno kopiranje rezultata u *Excel* tabele, što omogućava dalju grafičku obradu dobijenih rezultata. Isti postupak primenjuje se na zeleni i crveni kanal.

Za dobijanje podataka sa intenzitetom kanala koristi se sličan postupak. U delu *Color Channel* umesto *RGB Color Model*, izborom komande *HSI (Hue, Saturation, Intensity)*, iz dela *Extract* i potvrdom veličine *I (Intensity)* u delu *Generale Channel*, dobija se slika intenziteta kanala. Na slici 77. prikazan je izgled ekrana prilikom odabira opcije *HSI Color Model*.



Slika 77. Izgled ekrana prilikom rastavljanja slike na intenzitet kanala

6.2.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija, DSC, korišćena je za određivanje udela kristalne faze u ispitivanim uzorcima PET boca. Termogrami su rađeni na DSC uređaju Perkin Elmer 2, u temperaturnom intervalu od $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $180\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Određivanje stepena kristaliničnosti na uzorcima PET boca vršeno je pod sledećim uslovima:

- Masa ispitivanih uzoraka: 4–20 mg,
- Početna temperatura: sobna (15-20 °C),
- Konačna temperatura: 30 °C iznad temperature topljenja polimera,
- Step en zagrevanja: 10 °C/min,
- Gas za čišćenje: oko 10 mg,
- Posuda za uzorak: aluminijumska posuda.

Promena entalpije topljenja – ΔH_m , i promena entalpije hladne kristalizacije – ΔH_c , određuju se merenjem površina ispod pikova. U zavisnosti od termičke istorije uzorka, egzotermni pik karakterističan za hladnu kristalizaciju se može primetiti tokom DSC analize.

Step en kristaliničnosti se određuje na osnovu jednačine 6.4.:

$$\%kristalici\text{nosti} = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m} * 100\% \quad 6.4.$$

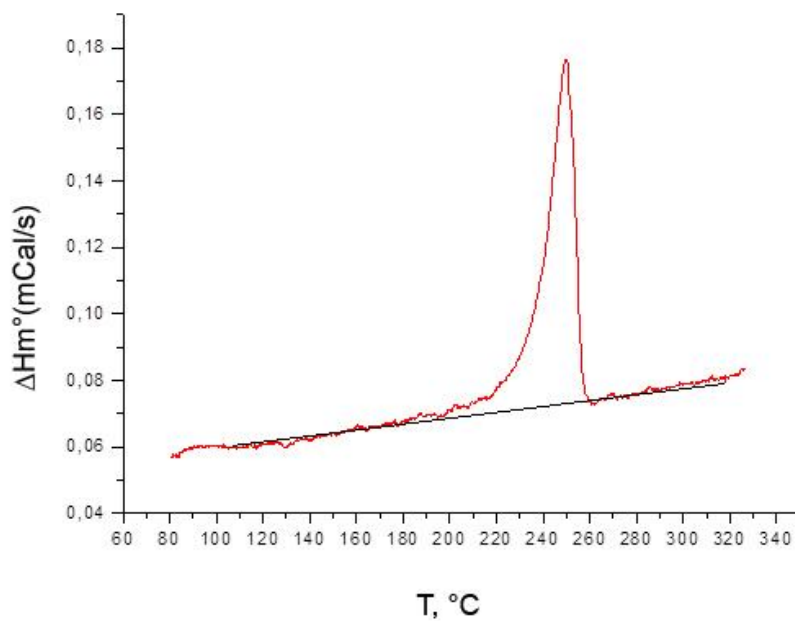
Entalpije topljenja i kristalizacije izražene su u jedinicama J/g. Vrednost entalpije PET-a – ΔH_m° , odnosi se na vrednost entalpije topljenja za 100 % kristaliničan uzorak. U tabeli 11. date su vrednosti entalpije za potpuno kristalinične uzorke nekih polimera.

Tabela 11. Tablične vrednosti potpuno kristaliničnih uzoraka [249]

Polimer	ΔH_m° (J/mol)
Najlon 6	230,1
Najlon 6,6	255,8
PET	140,1
Polipropilen	207,1
Polietilen	293,6

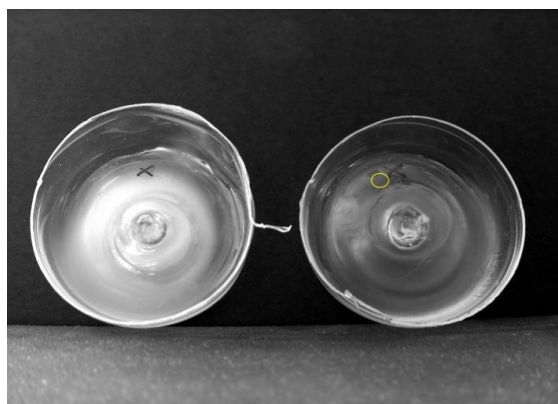
U programu *Microcal Origin*, za uzorke referentnih boca (sa glatkim zidovima zapremine 50 ml i 100 ml i orebrenih boca zapremine 100 ml), nacrtan je DSC dijagram koji je korišćen za određivanje stepena kristaliničnosti. Na osnovu literaturnih podataka za 100 % kristaliničan PET (Tabela 11.), određuje se udeo kristalne faze na referentnom uzorku.

DSC dijagram za prazne (referentne) uzorke koji nisu bili u kontaktu sa rastvaračima dat je na slici 78.



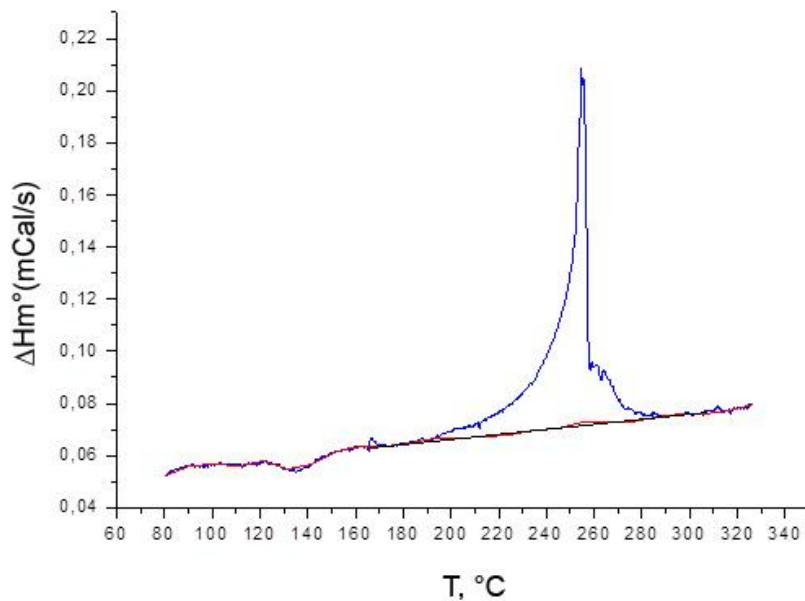
Slika 78. DSC dijagram za uzorke praznih (referentnih) boca od 50 ml koje nisu bile napunjene rastvaračima/pesticidima

Određivanje stepena kristaliničnosti boca koje su bile u kontaktu sa rastvaračima/pesticidima vršeno je uzimanjem uzoraka za DSC analizu sa dna boce (neprovidan deo PET materijala sa dna boce, slika 79.).

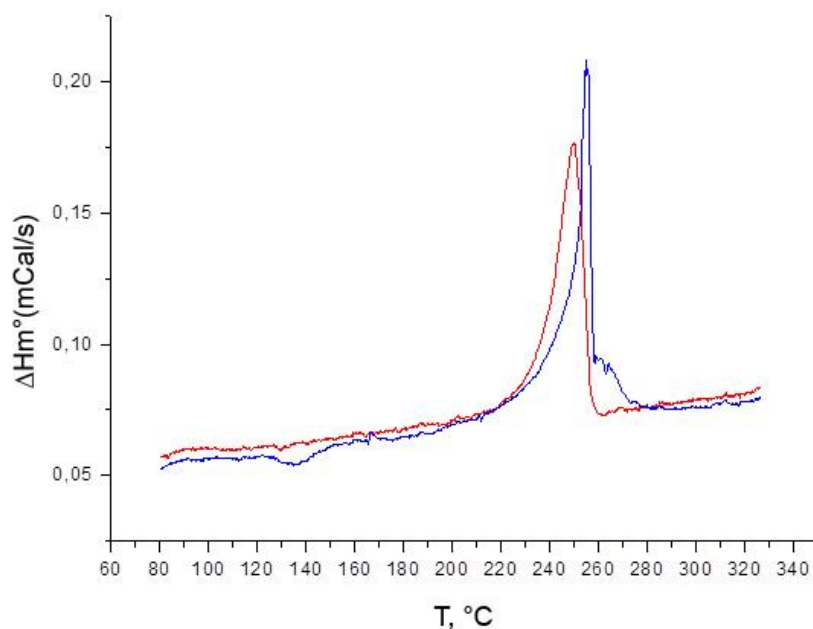


Slika 79. Izgled dna boca sa kojih je uziman uzorak za DSC analizu

Na slici 80. predstavljen je DSC dijagram uzoraka boca napunjenih rastvaračima/pesticidima, a razlika DSC dijagrama za referentnu i boce sa rastvaračima/pesticidima na slici 81.



Slika 80. DSC dijagram za uzorke boca od 50 ml sa rastvaračem/pesticidom



Slika 81 DSC kriva providnog dela netretirane boce (crvena boja) i DSC kriva neprovidnih delova boca nakon „testa starenja” (plava boja)

Na osnovu razlika u površinama pikova na referentnoj boci i bocama koje su podvrgnute testu starenja, određena je promena stepena kristaliničnosti za ispitivani uzorak.

6.2.4. Test starenja -Metoda CIPAC 1-MT 46

Test starenja prema CIPAC **1-MT 46** metodi podrazumeva izlaganje formulisanih proizvoda (pesticida) temperaturi od 54 ± 2 °C tokom 14 dana i simulira ponašanje proizvoda u originalnoj ambalaži. Test predstavlja ubrzani postupak na osnovu koga je moguće ustanoviti stabilnost proizvoda u periodu njegovog roka trajanja (dve godine). Ovaj period se odnosi i na stabilnost ambalaže u kojoj se proizvod nalazi tokom testa starenja [250].

Test starenja je primenjen na svim bocama u eksperimentima koje su bile napunjene rastvaračima i pesticidima. Boce koje su korišćene u eksperimentima su iz redovne proizvodnje prethodno nekorisćene. Nakon „testa starenja“ iz boca je uklonjen sadžaj, a zatim je vršeno ispiranje boca.

Postupak ispiranja boca vršen je nakon pražnjenja sadržaja rastvarača/pesticida iz boce [251]. Postupak ispiranja podrazumeva najmanje tri ciklusa sa istim postupkom. Ispiranje je vršeno demineralizovanim vodom, pri čemu su boce bile punjene vodom 10-25 % od ukupne zapremine. Intenzivnim pokretima ruke voda dopire u sve delove boce, a nakon što se sadržaj vode za ispiranje isprazni iz boce, boca se postavlja u vertikalni položaj da bi se ocedila (30 sekundi). Ovim postupkom se završava prvi ciklus ispiranja. Postupak ispiranja se ponavlja dok voda za ispiranje ne postane potpuno bistra (ili najmanje tri puta po boci). Nakon ispiranja, boce se postavljaju u vertikalni položaj da bi se potpuno osušile [251]. Nakon 24 časa od momenta ispiranja, vršeno je merenje praznih boca.

6.2.5. Statistička analiza rezultata eksperimentalnih merenja (mase, površine objekata, transparentnosti, stepena sivoće i kristaliničnosti)

Za analizu rezultata merenja na ispitivanim bocama sa rastvaračima/pesticidima, korišćena je jednofaktorska analiza varijanse ANOVA po potpuno slučajnom planu. Statistička analiza je izvedena sa sledećim eksperimentalnim rezultatima:

- promena mase uzoraka praznih i punih boca, pre i nakon testa starenja
- sferičnost izdvojenih objekata, površina objekata, površina dna boca, sa promenjenom transparentnošću
- promena transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna ispitivanih boca metodom analize slike
- rezultati određivanja udela kristalne faze DSC analizom.

Model jednofaktorske analize ANOVA, predstavljen je jednačinom 6.5.:

$$X_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad 6.5.$$

gde je X_{ij} vrednost izmerenog parametra (mase, površine, sferičnosti, stepena sivoće, transparentnosti, udela kristalne faze) u i -tom rastvaraču/pesticidu i j -tom ponavljanju, μ je opšti prosek merenja, α_i je efekat i -tog rastvarača/pesticida, a ε_{ij} je eksperimentalna greška koja po pretpostavci ima normalnu raspodelu. Za naknadna poređenja korišćen je Dankanov test. U svim testiranjima korišćen je 5%-tni nivo značajnosti. Za označavanje značajnih razlika korišćena su mala latinična slova. Srednje vrednosti mase boca koje nemaju isto slovo se statistički značajno razlikuju na nivou 5 %.

Rezultati primene jednofaktorske analize na svim eksperimentalnim podacima izraženi su kao srednja vrednost \pm standardna devijacija.

6.2.6. Merenje mase

Svi uzorci boca korišćenih u eksperimentima, mereni su na analitičkoj vagi METTLER AE 200 S, mernog opsega (50mg – 205g) tačnosti 1 mg, klase tačnosti (I).

Izvršeno je merenje:

- praznih boca, pre punjenja rastvaračem/pesticidom
- boca napunjenih rastvaračem/pesticidom, pre testa starenja
- boca napunjenih rastvaračem/pesticidom, nakon testa starenja
- praznih boca nakon uklanjanja rastvarača/pesticida, nakon testa starenja.

Prikazani rezultati predstavljaju srednju vrednost tri odnosno šest nezavisnih merenja.

6.2.7. Modelovanje veštačke neuronske mreže za predviđanje emisije pesticida kroz boce tokom vremena skladištenja

U cilju predviđanja emisije pesticida, kroz PET boce tokom perioda skladištenja, korišćeni su transparentne, glatke PET boce zapremine 50 ml. U eksperimentalnom delu korišćene su serije pesticida Crna mamba formulisanim u obliku koncentrata za emulziju (EC) (poglavlje 5.3.), sa različitim procentom aktivne materije cipermetrina (C).

Sve Serije (ukupno 4 formulacije - II, III, IV i V) pesticida Crna Mamba, urađene su na osnovu dobre proizvođačke prakse (good manufacturer practice-GMP) i preporukama proizvođača emulgatora [239, 240]:

- aktivna materija (Cipermetrin) - 5-20 %
- emulgatori (Geronol FF/4 i Geronol MS) - 8 %
- organski rastvarač (ksilol) - do 100 %.

Na osnovu fizičko-hemijskih veličina emulgatora [239, 240]:

Geronol FF/4

- pH: 5-7
- Anjonski (lipofilna aktivnost)
- HLB: 8,8

Geronol MS

- pH: 5-7
- Nejonski (hidrofilna aktivnost)
- HLB: 12,8

izabran je odnos emulgatora:

$$\text{Geronol FF/4 : Geronol MS} = 55,5 \% : 44,5\%$$

tako da su njihovi HLB brojevi iznosili:

$$\text{HLB: Geronol FF/4} \quad \text{HLB } 8,8 - 55,5/8,8 = 2,49$$

$$\text{HLB: Geronol MS} \quad \text{HLB } 12,8 - 44,5/12,8 = 9,32$$

što predstavlja ukupni **HLB broj za mešavinu emulgatora** $2,49+9,32=11,81$.

HLB za aktivnu materiju cipermetrin (C), određen je na osnovu jednačine 5.1. (Teorijsko deo) i na osnovu vrednosti pojedinih hemijskih grupa (tabele 5.2 i 5.3) [236]:

$$\text{(C) HLB} = 7 + \sum \text{hidrofilnih grupa} - \sum \text{lipofilnih grupa}$$

$$\text{HLB} = 7 + (6,8+1,3) - (2 \times 0,475 + 0,475 + 2 \times 0,475 + 0,475 + 0,475)$$

$$\text{HLB} = 7 + 8,1 - 7 \times 0,475 = 15,1 - 3,325 = \mathbf{11,775}$$

tako da je određen HLB broj: 11,775.

Izračunate vrednosti HLB brojeva (emulgatora i cipermetrina) ukazuju na apsolutnu opravdanost korišćenja predviđenih emulgatora sa aktivnom materijom.

Vrednosti sadržaja aktivne materije, emulgatora, rastvarača i sadržaj aktivne materije za sve ispitivane serije pesticida date su u tabeli 12.

Tabela 12. Serije pesticida Crna mamba sa različitim sadržajem aktivne materije

	Sadržaj aktivne materije cipermetrina (C) (g/l) (%)	Emulgator 1 Geronol FF/4 (g)	Emulgator 2 Geronol MS (g)	Rastvarač Ksilen (g)	Sadržaj aktivne materije (C) (g/l)
Seriya I	-	-	-	1000 g	-
Seriya II	55 (5%)	45	36	864	51,18
Seriya III	110 (10%)	45	36	809	104,35
Seriya IV	165 (15%)	45	36	754	149,11
Seriya V	220 (20%)	45	36	699	203,74

Sve serije boca bile su podvrgnute produženom „testu starenja“ (opisan u Poglavlju 6.2.4.) u periodu od 30 dana. Merenje mase boca tokom testa starenja vršena su nakon 3, 5, 7, 10, 14, 17, 20, 25 i 30 dana, što odgovara periodu skladištenja u realnim uslovima od 5 meseci do 4 godine [252].

Promena masa boca tokom eksperimenta računata je na osnovu jednačine (6.6.)[252]:

$$\Delta m_b^t = m_b^t - m_b^0 \quad 6.6.$$

gde je:

- m_b^0 - masa prazne boce pre eksperimenta
- m_b^t - masa prazne boce nakon t dana eksperimenta.

Odgovarajuća emisija pesticida (E_t) nakon zadatih vremenskih intervala određena je na osnovu jednačine (6.7.)[252]:

$$E_t = m_{fb}^0 - m_{fb}^t \quad 6.7.$$

gde je

- m_{fb}^0 - masa napunjene boce pre eksperimenta
- m_{fb}^t - masa napunjene boce nakon t dana eksperimenta

Model predviđanja emisije napravljen je korišćenjem opšte regresijske neuronske mreže (GRNN) (Poglavlje 4.2.4) sa nadgledanim učenjem i kretanjem signala unapred (*Feed-forward ANNs*) (Poglavlje 4.1), sa visoko paralelnom strukturom i jednim prolazom. Ova metoda se smatra važnom metodom predviđanja u veštačkim neuronskim mrežama [253], a potencijal metode (GRNN) se sastoji u tome da može koristiti relativno mali broj podataka

[254,255]. Korišćena GRNN metoda predstavlja četvoroslojna ANN sa definisanim brojem neurona u svakom sloju [252]:

- Broj izlaznih neurona, jednak je broju ulaznih inputa (podataka),
- Broj neurona u obrascu jednak je broju neurona u slučaju obučavanja mreže,
- Broj neurona u zbirnom sloju jednak je broju izlaznih neurona plus jedan
- Broj neurona u izlaznom sloju m jednak je broju izlaznih parametara koji su modelovani.

Skriveni neuroni obrasca u ovoj arhitekturi koriste sledeći oblik eksponencijalne aktivacione funkcije [252]:

$$f(D) = \exp\left(\frac{-D}{2\sigma^2}\right) \quad 6.8.$$

Gde je

D - Euklidovsko rastojanje između obradjenih slučajeva,

σ - faktor ujednačavanja (poglavlje 4.2.4).

Neuroni iz zbirnog sloja, izračunavaju izmerene i neizmerene sume izlaznih neuronskih uzoraka, čiji odnos daje predviđanje modela. Pošto se težine između neurona postavljaju direktno iz podataka o obučavanju mreže, ne postoji iterativno određivanje njihovih vrednosti, a jedini parametar koji treba odrediti tokom obučavanja mreže je faktor ujednačavanja. Optimalni faktor ujednačavanja za datu mrežu određen je genetskim algoritmom (GA) (Poglavlje 4.4.) [256]. Kako je model GRNN mreže obučavan sa GA algoritmom, dobijeni su pojedinačni faktori ujednačavanja (ISF) (Poglavlje 4.2.4.) za svaki ulaz koji se mogu koristiti za analizu osetljivosti [257].

6.2.8. Određivanje aktivne materije u pesticidima

Sadržaji aktivne materije u pesticidima (Alahlor, Trifluralina i Cipermetrina) određeni su na Gasnom hromatografu AGILENT 7890 B.FID (plamenojonizujuć) detektor, kolona HP-1 30m x 0,32 mm [251].

Sadržaj aktivne materije u pesticidu Difam EC 16, desmedifama i fenmedifama, određeni su tečnom hromatografu (HPLC), HP Model 1100 sa UV detektorom i Hypersil ODS kolonom 46m x 25 mm [251].

REZULTATI I DISKUSIJA

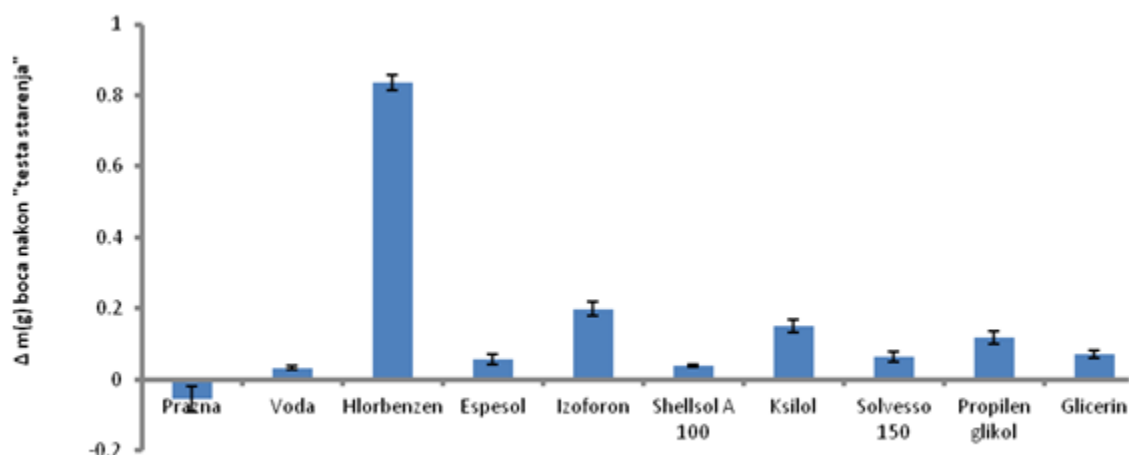
7. Rezultati i diskusija rezultata na osnovu eksperimenata sa rastvaračima i pesticidima na glatkim bocama od 50 ml

U eksperimentima sa glatkim bocama zapremine 50 ml korišćeni su organski rastvarači i pesticidi. Postupak eksperimenta, objašnjen je u poglavlju 6. Najpre je izvršeno merenje mase praznih boca, a potom boca napunjenih rastvaračima/pesticidima (poglavlje 6.2.6.), a zatim su uzorci boca podvrgnuti „testu starenja“ (opisanom u poglavlju 6.2.4.). Nakon testa starenja, izmerene su pune boce, a zatim prazne boce (nakon ukalananja rastvarača/pesticida). Promene na ispitivanim bocama upoređivane su u odnosu na praznu (referentnu) bocu koja je bila podvrgnuta "testu starenja".

7.1. Promena masa PET boca

Rezultati promene mase boca u eksperimentu sa rastvaračima dati su u tabelama PT 1. i PT 2. (u Prilogu). Za analizu promena mase boca (datih u tabeli PT 2.), korišćena je jednofaktorska analiza varijanse ANOVA po potpuno slučajnom planu (detaljno opisana u poglavlju 6.2.5.).

Na slici 82. dat je grafički prikaz rezultata promena mase boca, izraženih kao srednja vrednost i standardna devijacija.

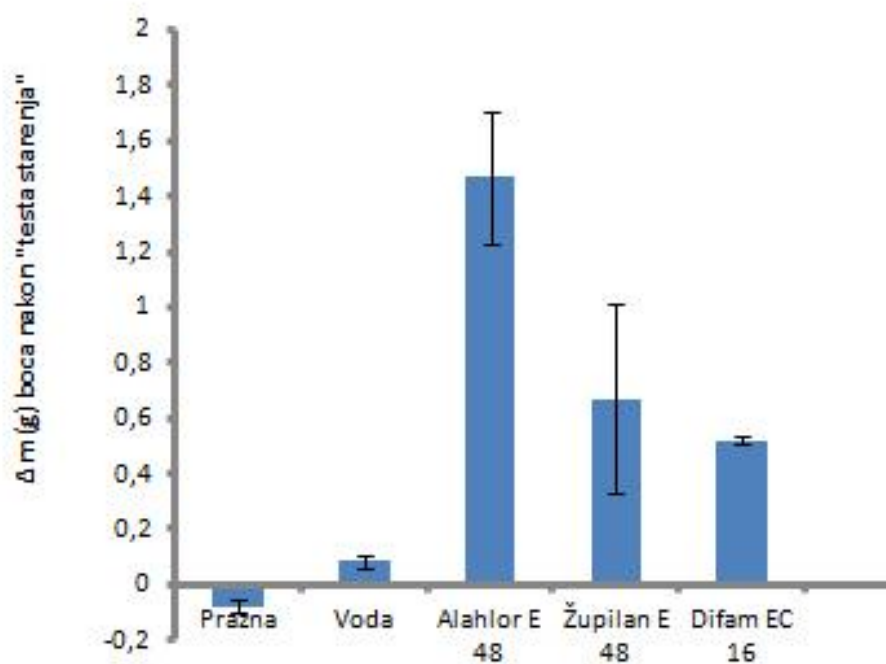


Slika 82. Promena mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Na osnovu dobijenih rezultata može se konstatovati da su boce napunjene rastvaračima tokom testa starenja pretrpele promene u masi i do 6,65 % u odnosu na referentnu bocu. Ove promene u masi boca mogu se sagledati sa aspekta parametara

rastvorljivosti organskih rastvarača (Hildebrand-ov parametar- δ) i polimera i veličine molekula organskih rastvarača. Hildebrand-ov parametar (δ) ukazuje na stepen interakcije između PET-a i organskih rastvarača, pri čemu se može konstatovati da će organski rastvarači, čiji su parametri rastvorljivosti δ slični sa vrednošću δ za PET, biti podložniji mešanju i međusobnim interakcijama.

U tabelama PT 3. i PT 4. dati su rezultati promene masa boca napunjenih pesticidima, nakon testa starenja (u Prilogu), a na slici 83. grafički prikaz rezultata izraženih kao srednja vrednost merenja i standardna devijacija.



Slika 83. Promena mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

U tabeli 13. date su vrednosti Hildebrand-ovih parametara i fizičko-hemijskih svojstava organskih rastvarača i PET-a koji su korišćeni u eksperimentima.

Tabela 13. Fizičko-hemijska svojstva i Hildebrand-ov parameter za organske rastvarače i PET [258,259]

Rastvarač	Gustina (g/cm ³)	T ključanja (°C)	Napon pare (Pa) na 20 °C	δ (SI) (J/m ³) ^{1/2} x 10 ⁻³	Tip interakcija
Voda	1,001	100	2300	47,9	(jake H veze)
Hlorbenzen	1,105	132	1173	19,4	(slabe H veze)
Espesol	0,900	169	200	16,8	(slabe H veze)
Izoforon	0,923	213	26.6	18,6	(H veze srednje jačine)
Shellsol A 100	0,868-0,885	155-185	210-1300	18,1	(slabe H veze)
Ksilen	0,864	138.5	900	18,0	(slabe H veze)
Solvesso 150	0,899	178	100	17,4	(slabe H veze)
Propilen glikol	1,036	188	0	25,8	(jake H veze)
Glicerin	1,250	182	130	33,8	(jake H veze)
PET			-	21,9	Nepolarni materijal

Prazne boce imaju neznatan gubitak mase koji se može objasniti migriranjem malih organskih molekula iz polimerne strukture u okolnu sredinu. Jedna od takvih komponenti je i acetaldehid čija količina je deklarirana sadržajem u polimernom materijalu. Dozvoljeni sadržaj acetaldhida u upakovanim proizvodima iznosi 100 ppm, po regulativama EEC standarda [131,153], ali najčešće zavisi od uslova prerade PET-a.

Promena mase boca koje su bile izložene rastvaračima mogu se analizirati sa aspekta parametara rastvorljivosti i fizičko-hemijskih karakteristika rastvarača.

Boce koje su bile napunjene vodom kao rastvaračem imaju manju masu nego početni uzorci boca, ali veću masu od boca koje su bile prazne. Upoređivanjem parametara rastvorljivosti za vodu i PET, može se konstatovati da su vodonične veze između molekula vode znatno jače od eventualnih interakcija molekula vode sa nepolarnim PET-om, tako da je difuzija molekula vode ograničena i može se okarakterisati kao delimična.

Promene u masi boca i vizuelne promene znatno su izraženije kod boca u kojima su bili organski rastvarači, a ova činjenica je posledica bliskih vrednosti parametara rastvorljivosti organskih rastvarača i PET-a. Promene u masi boca, odnosno povećanje masa boca nakon testa starenja, direktna su posledica difuzije organskih molekula u PET i apsorbovanje u zidovima boca, što je dovelo do povećanja mase boca. Promene u masi boca zavise i od veličine molekula rastvarača i napona pare rastvarača, imajući u vidu da su boce punjene do

zapremine od 50 ml i da je prilikom punjenja u njima ostajao prazan prostor u vratu i grlu boce.

Najveće promene u masi boce pretrpeli su uzorci boca ispunjenih izoforonom, hlorbenzenom i ksilenom, koji se najčešće koriste pri formulaciji pesticida.

Parametri rastvorljivosti (δ) hlorbenzena, ksilena i izoforona, (dati u Tabeli 3.) su slični vrednosti parametra rastvorljivosti za PET, što je osnovni uslov za njihovu interakciju. Naime, rastvarači čiji se parametar rastvorljivosti kreće od $18,8 \cdot 10^{-3}$ do $22,2 \cdot 10^{-3}$ $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ imaju najveću mogućnost interakcije sa PET ($21,9 \cdot 10^{-3}$ $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$).

Rastvarači sa parametrom rastvorljivosti bliskim $19,5 \cdot 10^{-3}$ $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$, mogu da stupe u interakciju sa aromatičnim grupama PET, dok rastvarači sa parametrom rastvorljivosti $21,0 \cdot 10^{-3}$ $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$, imaju veću mogućnost za interakciju sa alifatičnim grupama PET [258, 259]. Eksperimentalni podaci promena mase boca upravo ukazuju na ovakav tip interakcija. Veća difuzija hlorbenzena ($112,56 \text{ gmol}^{-1}$) u odnosu na izoforon ($132,21 \text{ gmol}^{-1}$) uslovljena je manjom molekulskom masom hlorbenzena. Propilen-glikol i glicerol pokazuju veću tendenciju ka formiranju vodoničnih veza između pojedinih molekula rastvarača u odnosu na interakcije polimer-rastvarač, čime se može objasniti manja difuzija u PET. Razlika između interakcija hlorbenzena i ksilena sa PET-om može se dovesti u vezu sa razlikom vrednosti indeksa loma (n) i dipolnog momenta μ (D) (hlorbenzen $n=1,52481$, $\mu=1,54$ D i ksilen $n=1,44922$, $\mu=0,54$ D). Vrednosti ovih parametara direktno utiču na disperziju i polarnu rastvorljivost u PET, koja je veća u slučaju hlorbenzena ($\delta_D=19,0 \cdot 10^{-3}$ $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$, $\delta_P=4,3 \cdot 10^{-3}$ $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$) u poredjenju sa ksilenom ($\delta_D=17,8 \cdot 10^{-3}$ $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$, $\delta_P=1,0 \cdot 10^{-3}$ $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$) [259,260].

Sličan trend u promeni mase boca uočen je i kod boca koje su bile ispunjene pesticidima. Promena mase boca zavisi od apsorpcije sadržaja boce sa pesticidima u polimerni materijal.

Apsorpcija pesticida u polimer je manje izražena nego apsorpcija čistih rastvarača, prvenstveno zbog razlike u veličini molekula. Aktivne materije koje ulaze u sastav ovih pesticida su veći molekuli u odnosu na ispitivane rastvarače; molekulska masa aktivne materije je veća od 300 gmol^{-1} . Veći molekuli se teže apsorbuju u polimerni materijal zbog svoje veličine, a znatno manji broj ima mogućnost difundovanja kroz polimerni materijal.

U sastav pesticida pored aktivne materije i organskih rastvarača, ulaze i „pomoćne” materije koje se koriste za formulisanje pesticida, što ide u prilog činjenici da je apsorpcija pesticida manja u odnosu na organske rastvarače. Emulgatori su molekuli velike molekulske mase, koji se koriste u formulacijama pesticida i omogućavaju nastajanje stabilnih aglomerata

sa aktivnom materijom pesticida. Stvaranjem stabilnih aglomerata aktivna materija pesticida-emulgator, smanjuje se njihova difuzija i apsorpcija u polimer.

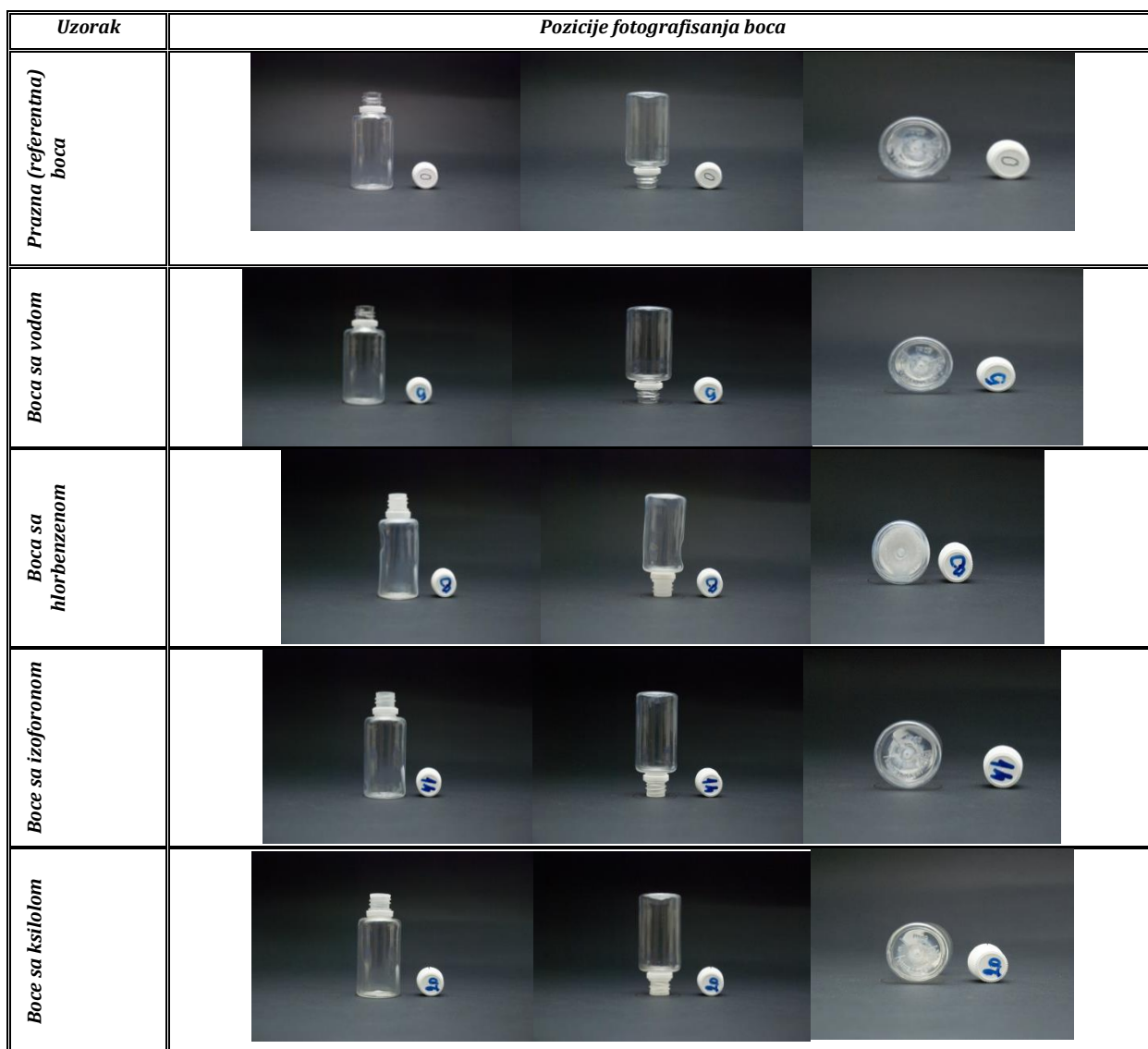
Imajući u vidu prisustvo različitih tipova interakcija u samim pesticidima, Hensen-ove i London-ove privlačne interakcije, zatim interakcije jon-dipol i dipol-dipol, vrlo je teško predvideti ponašanje pesticida sa aspekta apsorpcije, a kasnije i difuzije kroz polimerni materijal. Ipak, ponašanje pesticida sa aspekta difuzije je u skladu sa ponašanjem organskih rastvarača koji se nalaze u sastavu pesticida. Pesticidi koji su korišćeni u eksperimentima sadrže organske rastvarače koji su izazvali najveće promene mase boca tokom testa starenja.

7.2. Promena dimenzija PET boca

Pored promene u masi boca, vizuelno su uočene i promene u dimenzijama i transparentnosti ispitivanih boca. Utvrđeno je da je nakon testa starenja smanjenja providnost boca, odnosno došlo je do zamućenja, i da je došlo do deformacije zidova i oblika boce što je posledica bubrenja. Uočene promene na polimernom materijalu su dalje ispitivane metodom analize slike.

Na osnovu promena mase ispitivanih boca izloženih dejstvu organskih rastvarača i pesticida tokom testa starenja, za dalju analizu izabrane su boce sa najčešće korišćenim rastvaračima (voda, hlorbenzen, izoforon, ksilen) i pesticidima Alahlor E 48, Župilan E 48 i Difama EC 16. Kao referentni uzorak uzete su boce iz iste serije (prazne-referentne boce) koje su bile izložene testu starenja pod istim uslovima.

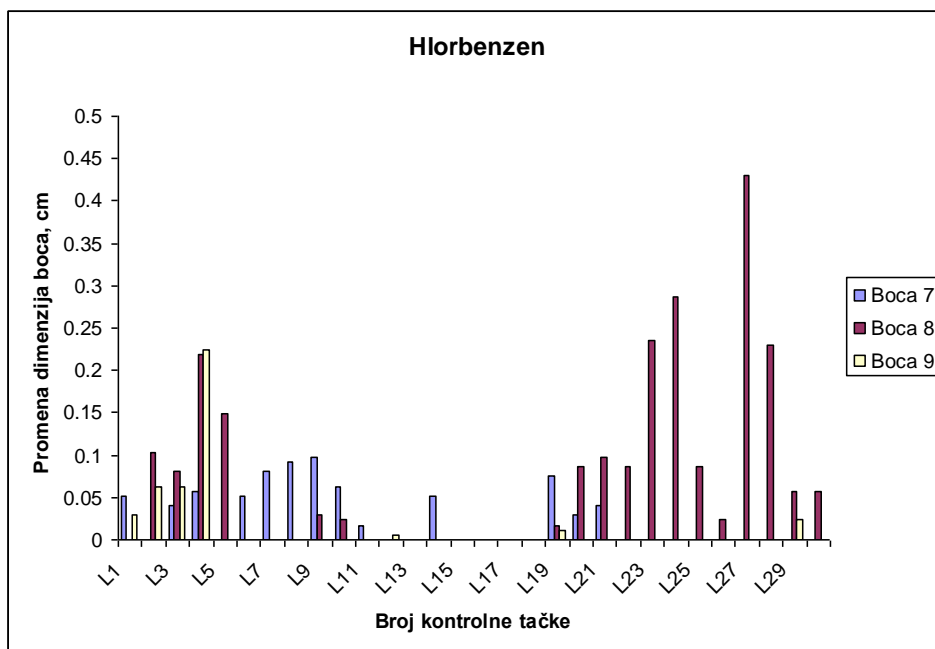
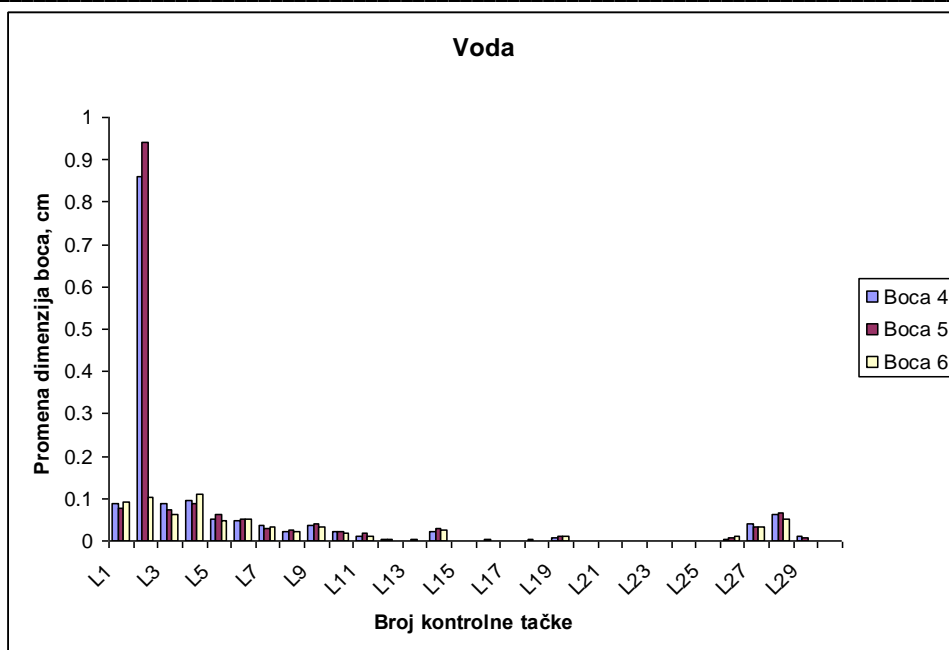
Svi uzorci boca su fotografisani u tri položaja (slika 84.), a fotografije boca su korišćene za dalju obradu korišćenjem softvera *Image Pro Plus*. Svaka od fotografija predmetnih boca u vertikalnom položaju upoređivana je sa dimenzijama prazne (referentne) boce. Izabarano je 30 referentnih tačaka na referentnoj boci, a detaljan opis postupka određivanja promena dimenzija boca dat je u Poglavljima 6.2.1.4 i 6.2.1.5.

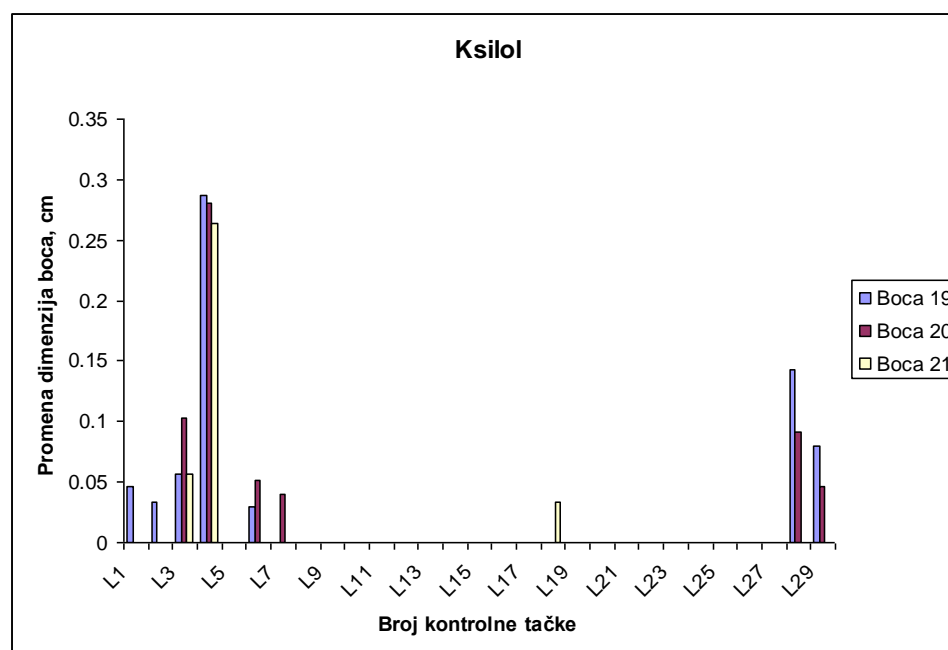
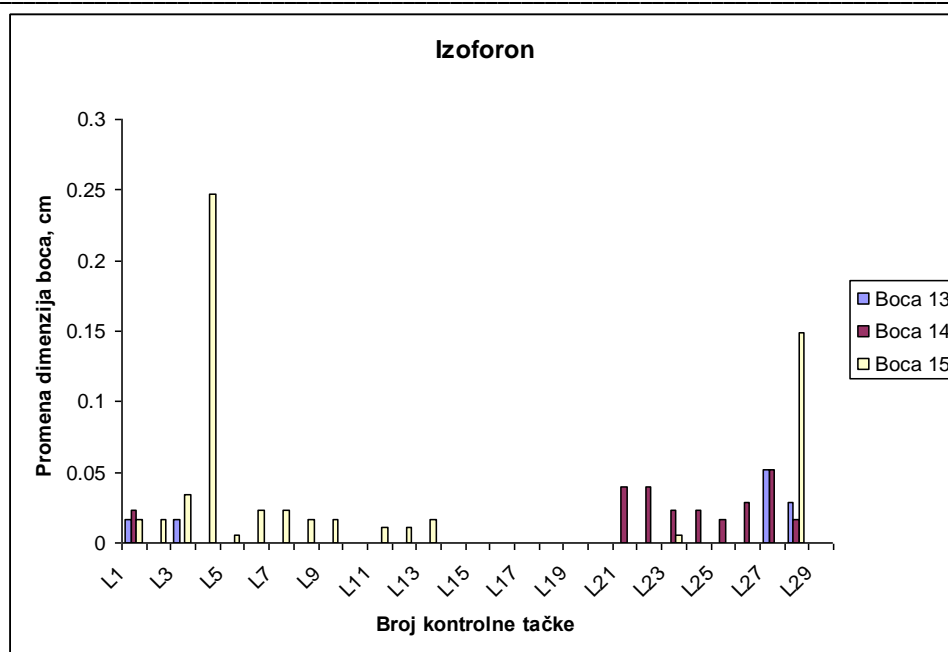


Slika 84. Fotografije referentne (prazne) i uzoraka boca nakon „testa“ starenja - tri različita položaja

Rezultati odstupanja dimenzija ispitivanih boca napunjenih organskim rastvaračima od kontrolnih tačaka prazne (referentne) boce dati su u Tabeli PT 5. (u Prilogu) i izraženi su centimetrima (cm) i dati su kao apsolutne vrednosti radi preglednijeg grafičkog prikazivanja.

Na osnovu vrednosti iz tabele PT 5. dobijen je grafički prikaz zavisnosti odstupanja između linije referentne boce i ispitivanih boca sa organskim rastvaračima na osnovu rednog broja ispitivanih tačaka (Slika 85.).

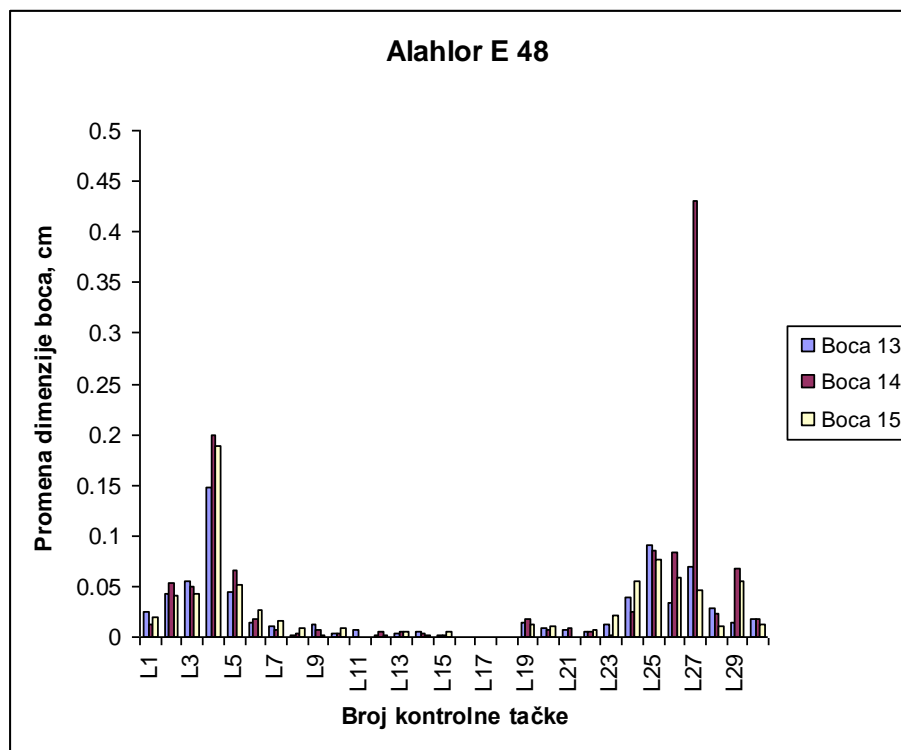
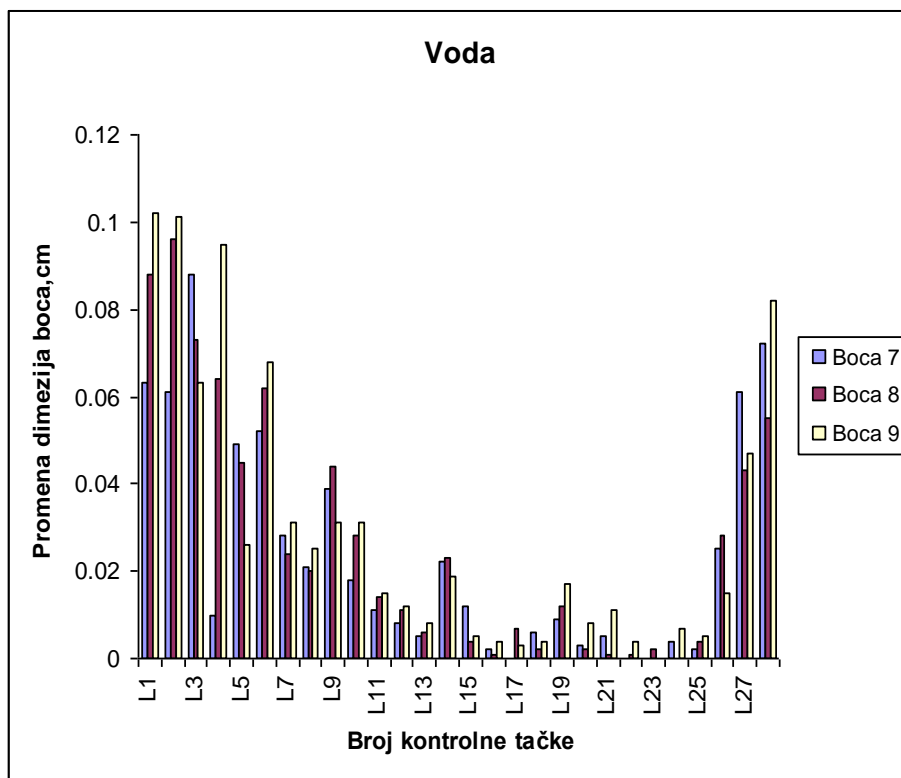


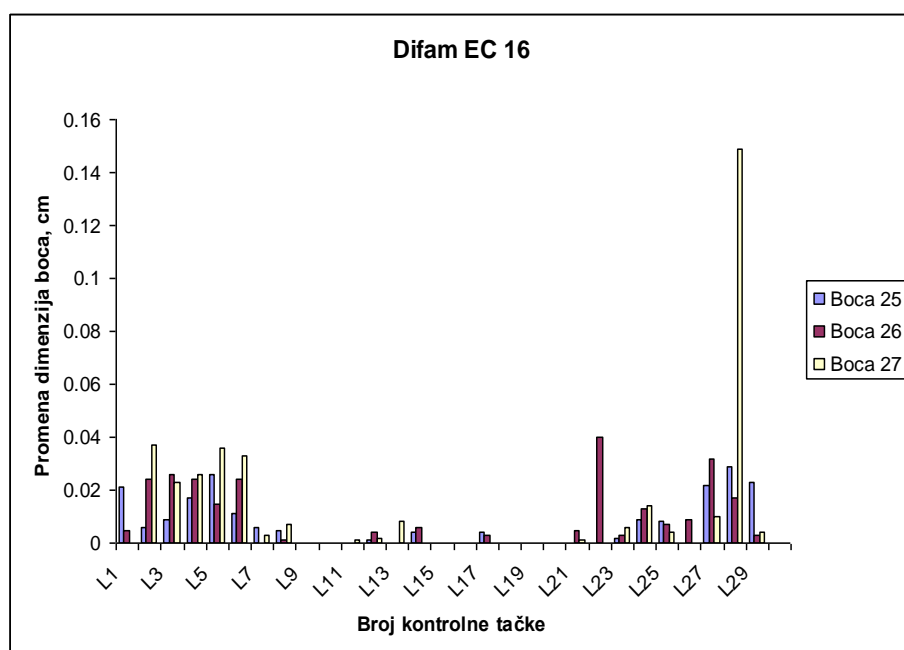
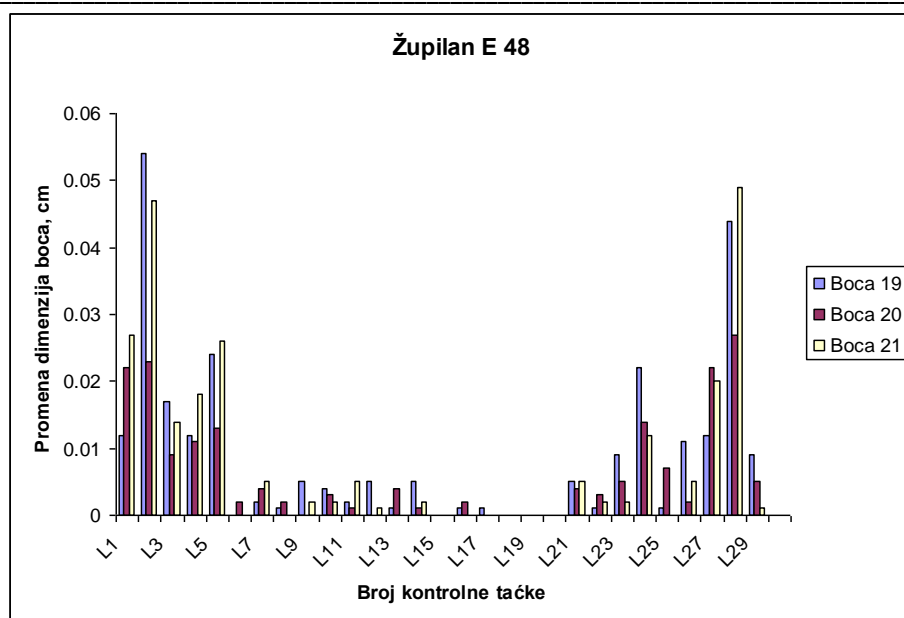


Slika 85. Apsolutna odstupanja dimenzija boca od 50 ml koje su bile napunjene rastvaračima u odnosu na praznu bocu

Isti postupak primenjen je i na bocama koje su bile napunjene pesticidima, a rezultati promena dimenzija ispitivanih boca nakon testa starenja dati su u tabeli PT 6. (u Prilogu).

Vrednosti iz tabele PT 6. prikazane su grafički na slici 86. i dobijena je zavisnost dimenzionih odstupanja ispitivanih boca sa pesticidima od referentnih boca.





Slika 86. Apsolutno odstupanja dimenzija boca od 50 ml koje su bile napunjene pesticidima u odnosu na praznu bocu

Najveća odstupanja dimenzija u odnosu na referentnu bocu uočena su kod boca napunjenih hlorbenzenom, ksilenom i izoforonom, a to su ujedno i boce koje su pokazale najveće promene u masi tokom testa starenja.

Sa slike 86. može se videti da je do promene dimenzija ispitivanih boca došlo na pozicijama (1–5) i (27–29). Ove pozicije odgovaraju „ramenom“ delu boce, odnosno deo boce do koga se boca puni rastvaračem/pesticidom. Kao najveća odstupanja mogu se izdvojiti tačke 4 i 28. Ove tačke se nalaze pod najvećim uglovima, odnosno u ovim tačkama su najveći zaostali naponi, pa se mogu posmatrati i kao slaba mesta na bocama.

Tačke koje se nalaze blizu ovih slabih mesta 26, 27, kao i 5 i 6, takođe se nalaze pod određenim uglovima, međutim, ne pokazuju velika odstupanja u dimenzijama u odnosu na referentnu bocu. Tako se može zaključiti da nije svaki ugao problematičan, već samo najoštriji.

Tačke od 8 do 12, kao i od 21 do 24, pokazuju male promene u dimenzijama. Sa grafika se zaključuje da je ova promena simetrična u odnosu na osu simetrije boce, što bi značilo da su promene u „telu“ boce gotovo zanemarljive.

Na osnovu grafičkog prikaza promena dimenzija glatkih boca u zavisnosti od tačke merenja i tipa rastvarača/pesticida, najveće promene u obliku boca izmerene su u zonama boce koje se nalaze u delu iznad nivoa tečnosti („grlo“ i „vrat“ boce). Promene postoje i u zonama koje predstavljaju prelaz iz „tela“ boce u dno. U delu boca ispunjenim tečnošću promene u obliku gotovo su konstantne. Polimerni lanci u „telu“ boce su biaksijalno raspoređeni, sa kristalnim zonama, koje onemogućavaju značajnu apsorpciju rastvarača/pesticida. Izražene promene u geometriji boca (dno, vrat i grlo boce), usled hladjenja boca u alatima tokom prerade, stvaraju delove na PET bocama sa smanjenim udelom kristalne faze, odnosno povećanim delom amorfnе faze, što predstavlja potencijalno mesto za apsorpciju i difuziju rastvarača/pesticida.

Sve navedene promene su izraženije kod rastvarača što je posledica veličine molekula rastvarača, koji su manji od odgovarajućih molekula aktivne supstance koje ulaze u sastav pesticida u kojima se nalaze kao rastvarači, što je konstatovano promenama u masi boca nakon testa starenja.

7.3. Određivanje udela kristalne faze na PET bocama (Image Pro Plus)

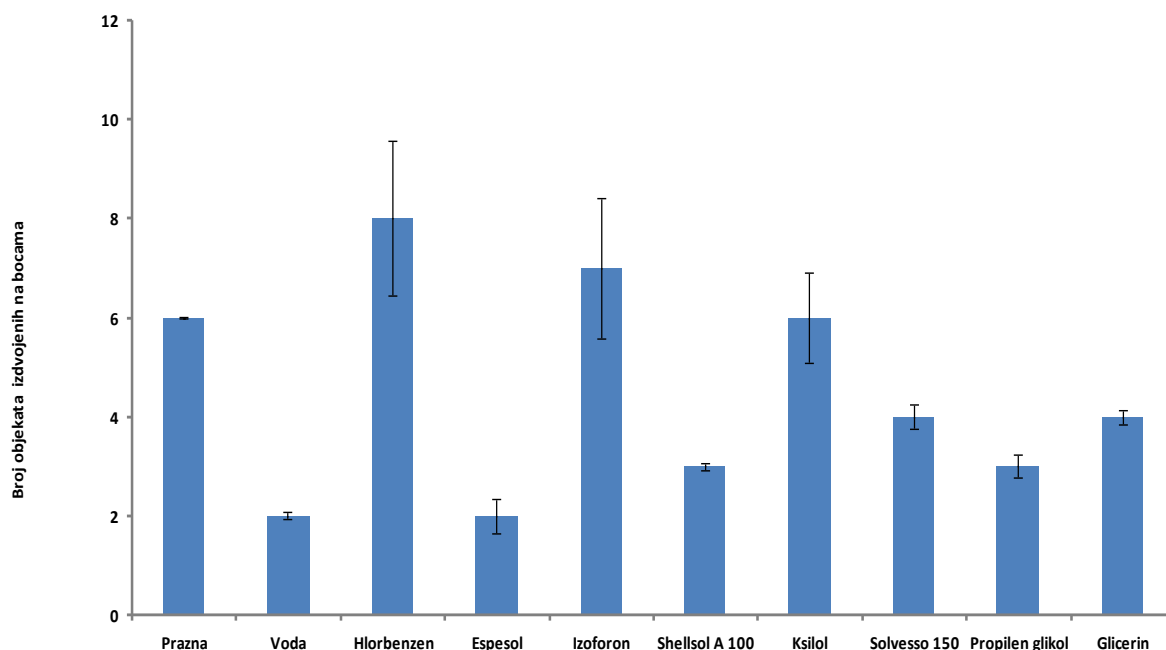
Nakon testa starenja na dnu ispitivanih boca došlo je do stvaranja neprovidnih zona, koje se mogu povezati sa promenom stepena kristaliničnosti uzorka. Da bi se definisale promene na dnu boca, određeni su karakteristični parametri objekata koji se ispituju, upotrebom programa *Image Pro Plus*. Kao objekti interesovanja određeni su: obim i površina objekata na

dnu boce, zaobljenost (sferičnost) i površina sa promenjenom transparentnošću dna boce (opisani u poglavlju 6.2.1.7.).

7.3.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Kao što je već definisano u poglavlju 6.2.1.7., ukupan broj objekata na ispitivanim bocama sa rastvaračima, određen je merenjem sferičnosti (zaobljenosti), obimom i površinom izdvojenih objekata i površinama dna boce sa promenjenom transparentnošću.

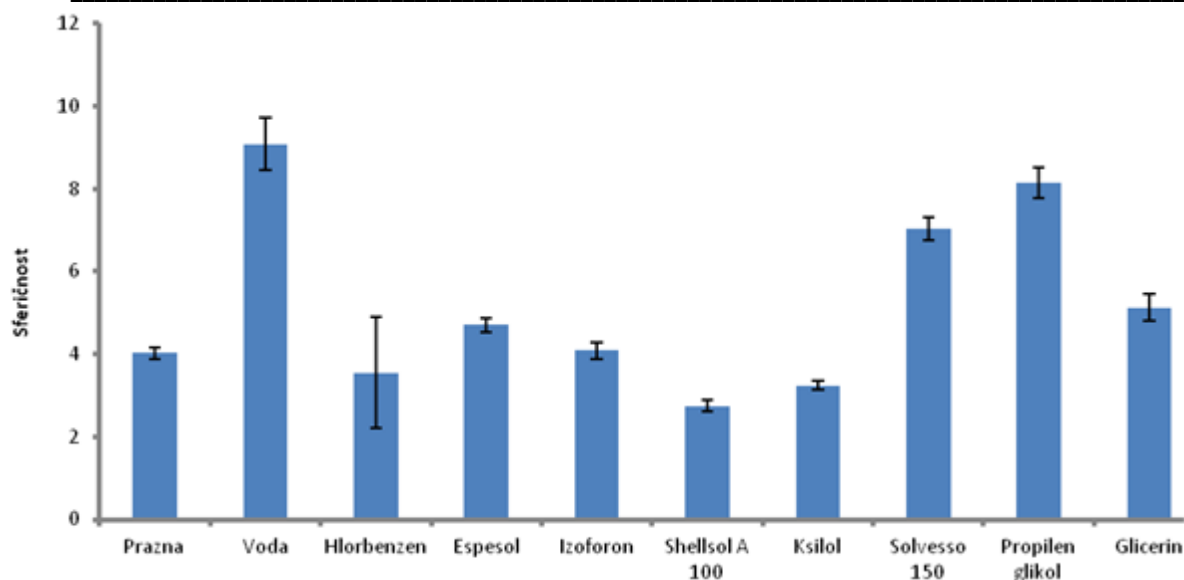
U Tabeli PT 7. (u Prilogu), prikazan je ukupan broj izdvojenih objekata na bocama sa rastvaračima, a dijagram broja objekata na slici 87.



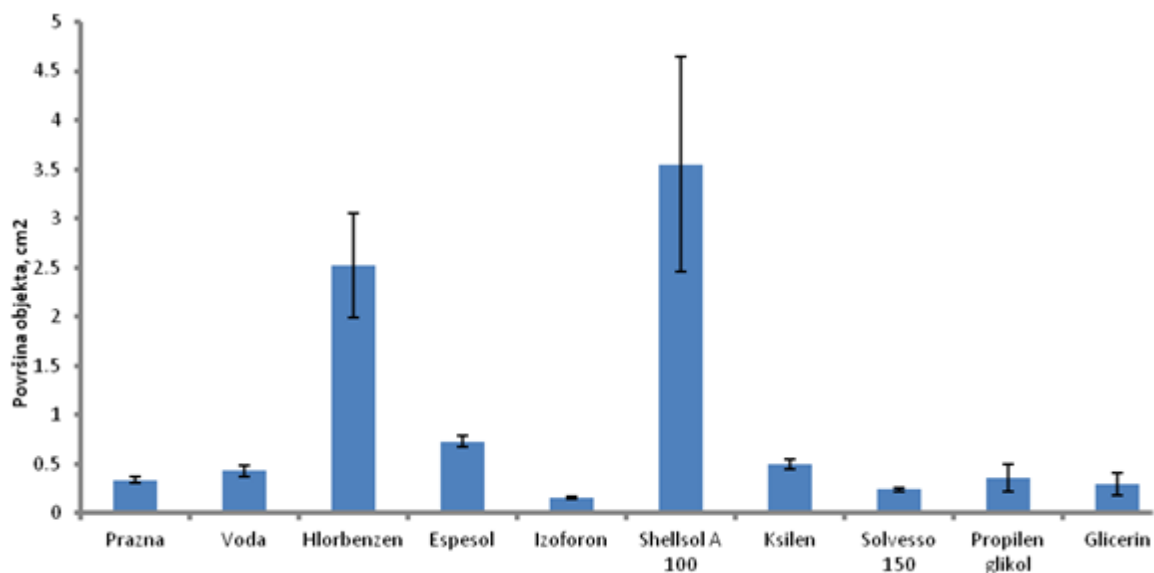
Slika 87. Broj objekata na praznoj i bocama od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Podaci o svakoj od izmerenih veličina, koje određuju broj objekata (sferičnost, površinu objekta, površinu dna boce sa promenjenom transparentnošću), dati su u Tabeli PT 8. (u Prilogu), a za analizu promena izdvojenih sa dna boca korišćena je jednofaktorska analiza ANOVA po potpuno slučajnom planu.

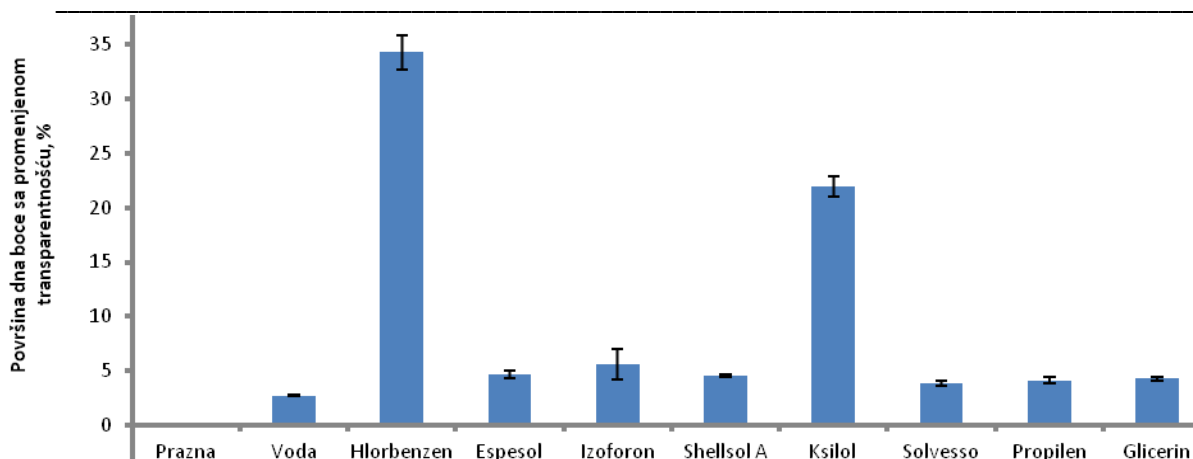
Podaci o broju objekata dobijeni su na osnovu merenja i upotrebom jednofaktorske analize ANOVA (tabela PT 8.) i prikazani su na slikama 88.– 90.



Slika 88. Izmerene vrednosti sferičnosti oblasti kristalne faze prazne boce i boca sa rastvaračima od 50 ml



Slika 89. Izmerene vrednosti površine oblasti kristalne faze prazne boce i boca sa rastvaračima od 50 ml

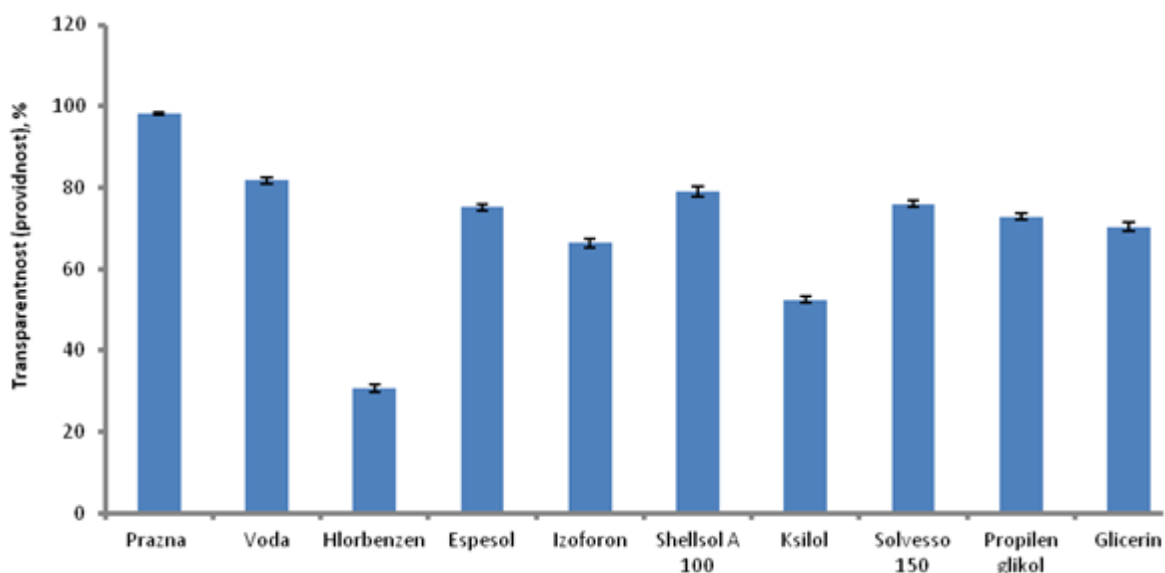


Slika 90. Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 50 ml sa rastvaračima

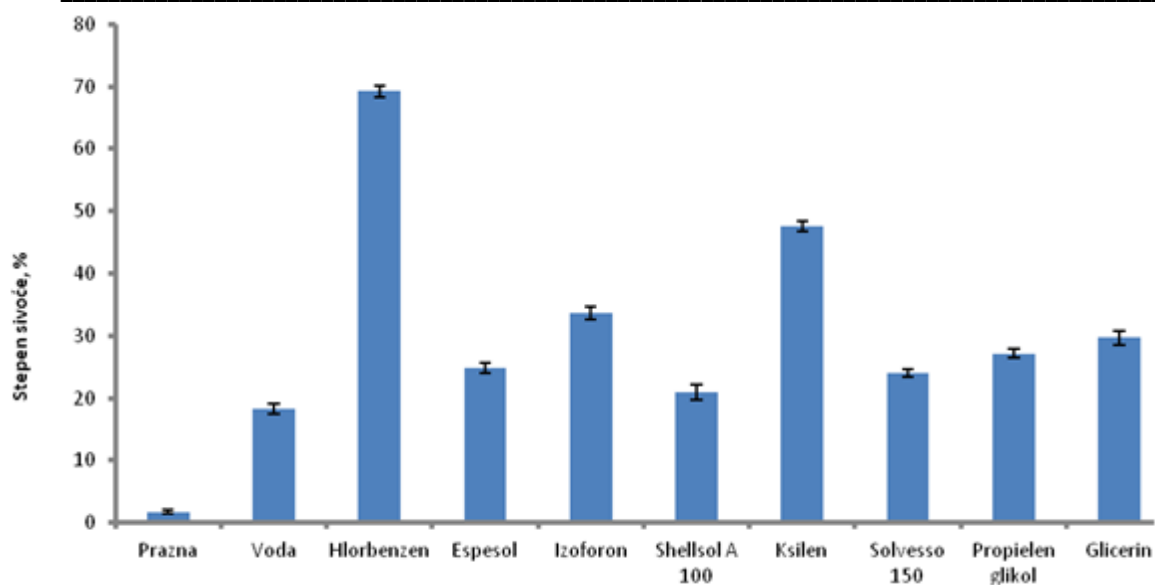
Na osnovu izmerenih vrednosti objekata, izvršeno je određivanje transparentnosti i stepena sivoće na dnu boca, a na osnovu stepena sivoće, određen je stepen kristaliničnosti svakog od ispitivanih uzoraka.

U tabeli PT 9. (u Prilogu) date su vrednosti izmerenih parametara, a za analizu podataka korišćena je jednofaktorska analiza ANOVA po potpuno slučajnom planu.

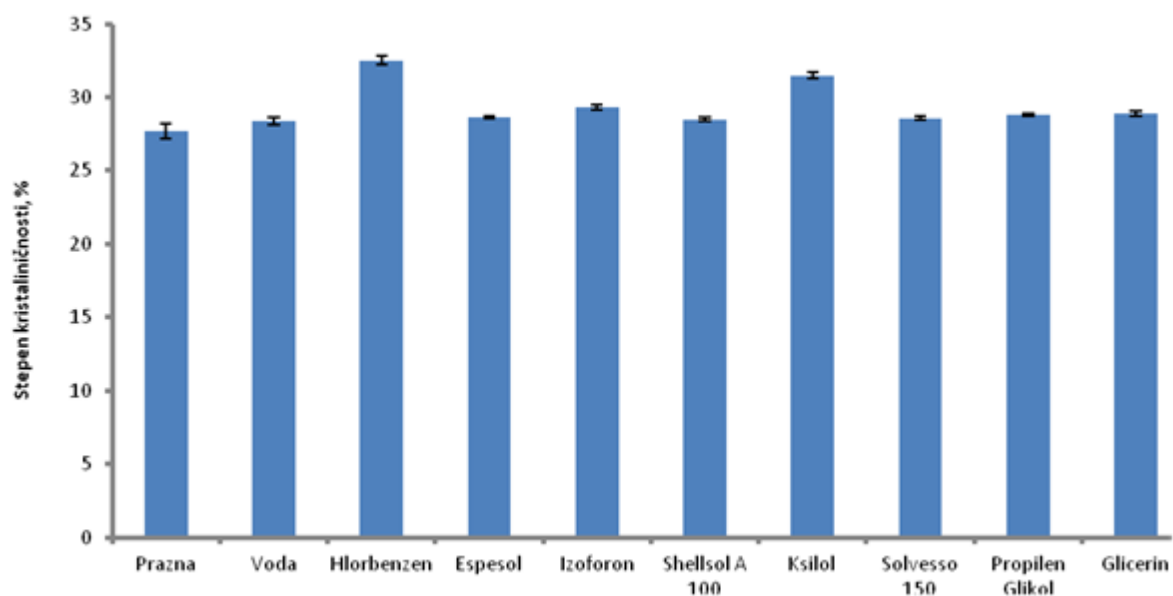
Grafički prikaz izmerenih vrednosti iz tabele PT 9. dat je na slikama 91. - 93.



Slika 91. Izmerene vrednosti transparentnosti dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 50 ml



Slika 92. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 50 ml

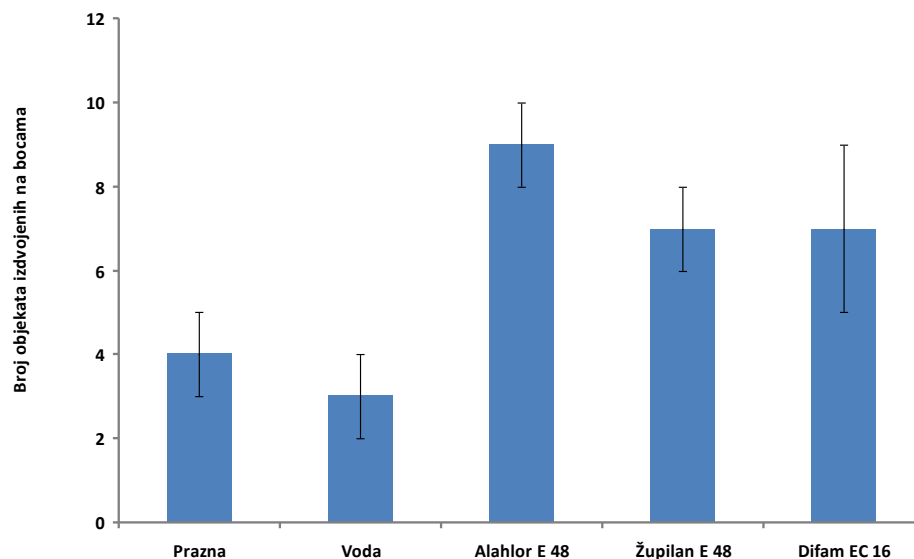


Slika 93. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 50 ml

7.3.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

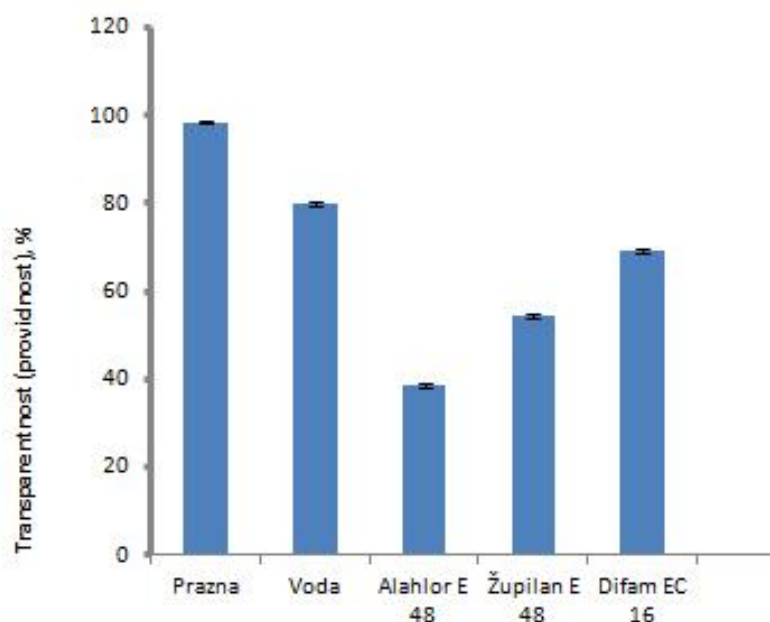
Celokupan postupak određivanja broja objekata, a zatim određivanja transparentnosti/stepena sivoće i stepena kristaliničnosti, urađen je i za boce koje su bile ispunjene pesticidima (Alahlor E 48, Župilan E 48 i Difam EC 16).

Broj izdvojenih objekata prikazan je u tabeli PT 10. (u Prilogu), a njihov grafički prikaz na slici 94.

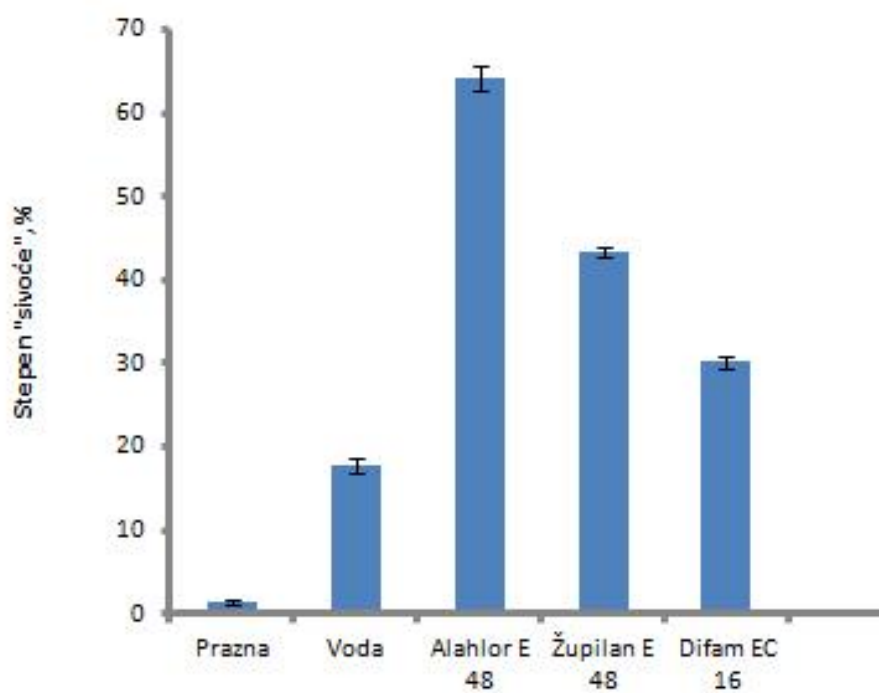


Slika 94. Broj objekata na praznoj i bocama od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

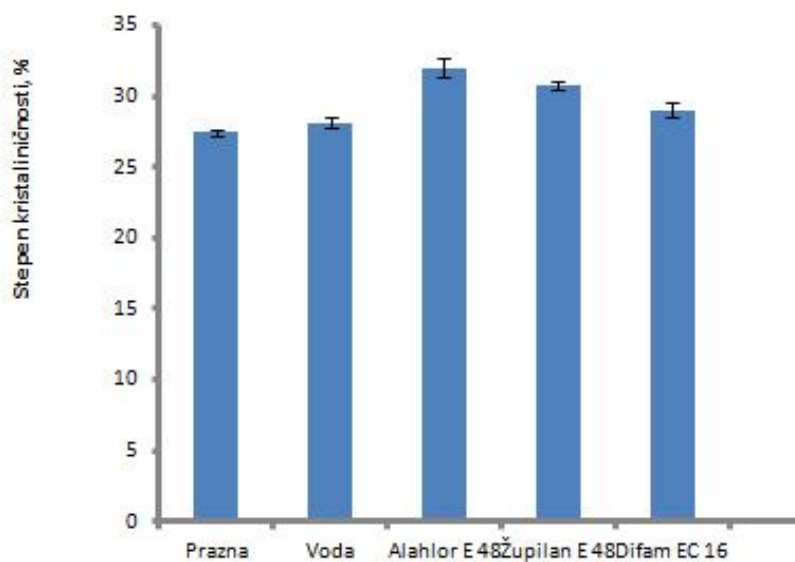
U Tabeli PT 11. (u Prilogu), date su vrednosti izmerenih parametara promena transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca napunjenih pesticidima, a za analizu podataka, korišćena je jednofaktorska analiza ANOVA. Grafički prikaz izmerenih vrednosti dat je na slikama 95.– 97.



Slika 95. Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 50 ml sa pesticidima



Slika 96. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 50 ml



Slika 97. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca sa pesticidima od 50 ml

Korišćenjem softvera *Image Pro Plus* izvršeno je izdvajanje zona na ispitivanim bocama. Izbor veličina koje su bile predmet merenja i upoređivanja (obim i površina objekata na dnu boce, zaobljenost (sferičnost) i površina sa promenjenom transparentnošću dna boce) na ispitivanim bocama ukazao je na ukupne površine boca sa izmenjenom strukturom. Broj utvrđenih objekata na bocama, izražen procentualno, definisao je površine promena na bocama upoređivanjem sa referentnom bocom. Rezultati ovih analiza ukazuju na prilično neujednačeno ponašanje ispitivanih boca pod dejstvom rastvarača/pesticida, ali da postoje značajne razlike u strukturi praznih (referentnih) boca i ispitivanih boca pod istim uslovima testa starenja.

Promene u masi i dimenzijama ispitivanih boca ukazale su i na vizuelne promene na bocama. Merenje vizuelnih promena na bocama potvrdilo je veći uticaj rastvarača hlorbenzena, ksilena i izoforona u odnosu na ostale rastvarače, što je u saglasnosti sa izmerenim vrednostima broja objekata. Slična tendencija je potvrđena i na uzorcima boca sa pesticidima u poređenju sa praznim bocama, odnosno bocama sa vodom. Smanjenje transparentnosti, odnosno povećanje stepena sivoće na ispitivanim uzorcima, korišćeno je za određivanje stepena kristaliničnosti ispitivanih uzoraka.

Stepen kristaliničnosti (određen u programu *Image Pro Plus*), zasniva se na promeni strukture ispitivanih boca (određenih kao promena transparentnost boca). Na osnovu određenih vrednosti može se konstatovati povećanje udela kristalne faze boca sa rastvaračima i pesticidima u odnosu na prazne (referentne) uzorke boca.

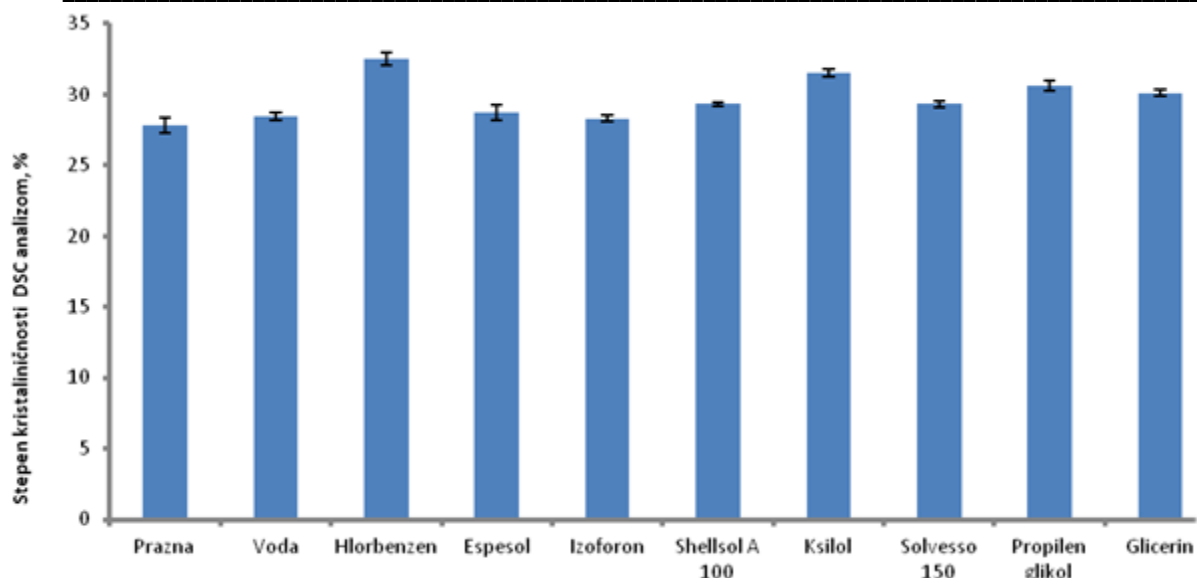
Da bi se pretpostavke o promeni strukture, odnosno promeni stepena kristaliničnosti, potvrdile izvršeno je određivanje stepena kristaliničnosti ispitivanih uzoraka DSC metodom koja predstavlja standardnu metodu za određivanje stepena kristaliničnosti u polimerima, a rezultati ispitivanja dati su u narednom poglavlju.

7.4. Određivanje udela kristalne faze PET boca DSC analizom

DSC analiza predmetnih boca urađena je nakon analiza slika u programu *Image Pro Plus*. Ispitivanjem korišćenih bocaprimenom DSC analize određen je njihov stepen kristaliničnosti na način opisan u poglavlju 6.2.3.

7.4.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

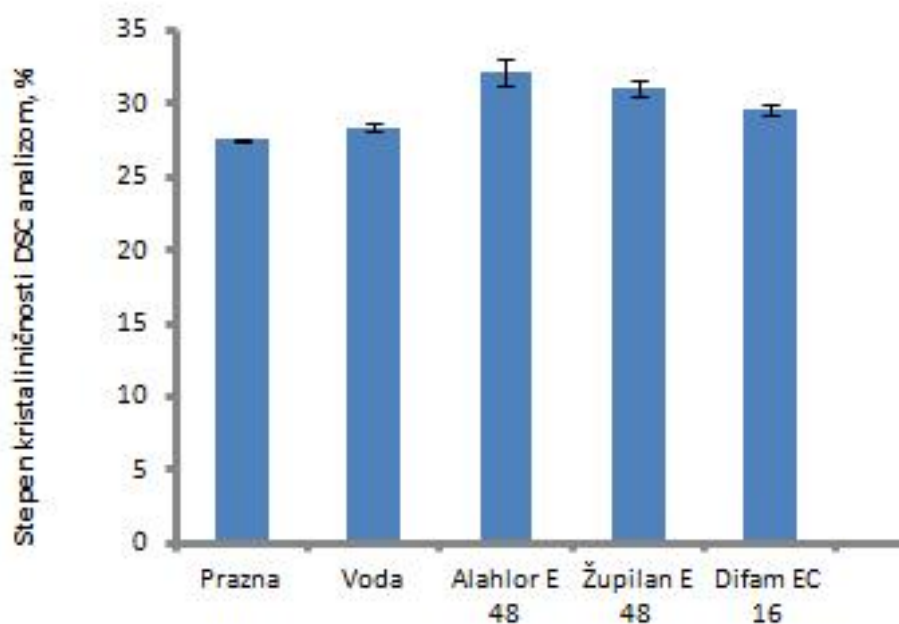
Na osnovu dobijenih dijagrama proračunate su vrednosti stepena kristaliničnosti neprovidnih delova boce za sve uzorke koji su bili izloženi dejstvu rastvarača i predstavljeni su u Tabeli PT 12. (u Prilogu), i grafički na slici 98. Za analizu dobijenih podataka korišćena je jednofaktorska analiza ANOVA..



Slika 98. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti DSC analizom dna prazne boce i dna boca od 50 ml koje su bile napunjene rastvaračima

7.4.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Isti postupak određivanja udela kristalne faze primenjen je i na bocama sa pesticidima, a rezultati merenja su prikazani u Tabeli PT 13. (u Prilogu) i grafički na slici 99. Za analizu dobijenih podataka korišćena je jednofaktorska analiza ANOVA.



Slika 99. Stepen kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca od 50 ml koje su bile napunjene pesticidima određenih DSC analizom

DSC analiza uradjena je za serije boca koje su bile napunjene rastvaračima i pesticidima. Uzorci boca za DSC analizu uzimani su sa dna boce. Delovi boce (posebno dno boce kod svih ispitivanih uzoraka) su vidno promenjene transparentnosti u odnosu na praznu (referentnu) bocu. Promena strukture na neprovidnim delovima ukazala je na promenu stepena kristaliničnosti uzoraka na ispitivanim pozicijama, što se objašnjava penetracijom rastvarača/pesticida u tim zonama.

Dobijeni rezultati DSC analiza za ispitivane boce potpuno su u saglasnosti sa pretpostavkama dobijenim na osnovu rezultata određivanja kristalne faze korišćenjem softvera *Image Pro Plus*.

Tokom apsorpcije rastvarača/pesticida dolazi do bubrenja i relaksacije napona u amorfnim delovima boca, a s obzirom da je difuzija rastvarača u okolnu sredinu relativno spor proces, polimerni lanci PET-a imaju vremena da jednim delom kristališu, i to dovodi do povećanog udela kristalne faze u delovima polimera koji su bili izloženi penetraciji rastvarača [189].

7.5. Rezultati polariskopskih ispitivanja PET boca sa rastvaračima

Promene u morfologiji polimernog materijala definisane kao promene u stepenu kristaliničnosti ispitivanih boca mogu se analizirati polariskopijom. U eksperimentu su korišćeni uzorci boca sa rastvaračima (tabela 14.), a postupak polariskopije objašnjen je u Poglavlju 6.2.2.

Tabela 14. Oznaka boca sa rastvaračima koje su korišćene u polariskopskoj analizi

Oznaka boce	Rastvarač
A	Prazna (referentna) boca
B	Voda
C	Hlorbenzen

Interpretacija rasporeda boja vršena je na osnovu rasporeda boja (slika 100.) koji služi za interpretaciju reda izohroma, a koje direktno ukazuju na intenzitet zaostalih napona u polimernom materijalu.

Bez napona

Prvi red izohroma

Drugi red izohrome

Treći red izohroma

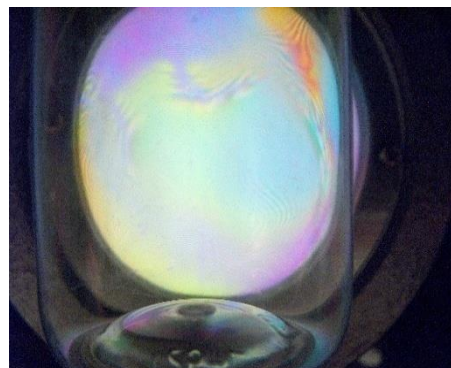
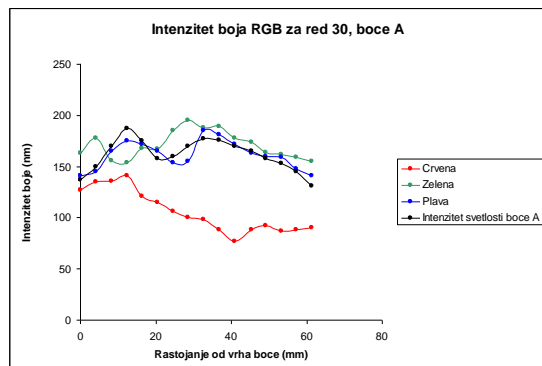


Slika 100. Shema boja za određivanje reda izohroma

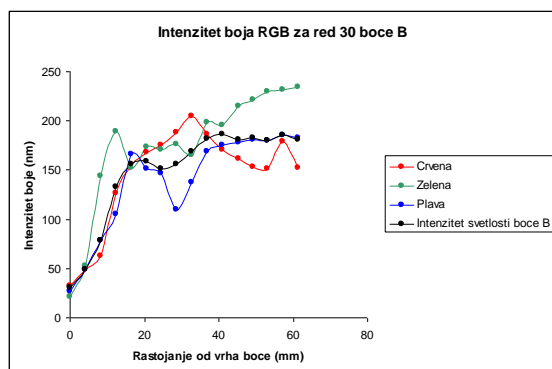
7.5.1. Rezultati polariskopije za red 30

Rezultati polariskopije ispitivanih boca date su u Tabeli PT 14. (u Prilogu).

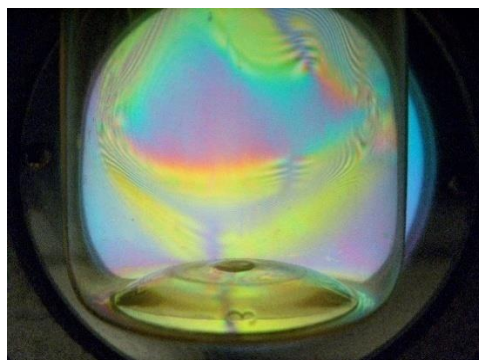
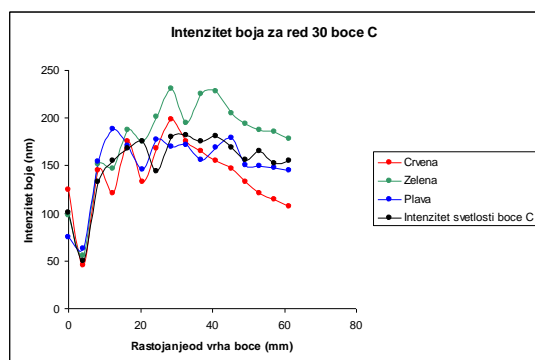
Analiza dobijenih rezultata po redu 30 za ispitivane boce data je na slikama 101.-103. i one predstavljaju intenzitete plave, zelene i crvene boje (RGB) i zbirni intenzitet svetlosti predstavljen crnom bojom krive. Ovi rezultati za intenzitete boja dati su u funkciji rastojanja od vrha do dna boce po visini boce.



Slika 101. Intenzitet boja RGB za red 30 boce A (prazna boca)



Slika 102. Intenzitet boja RGB za red 30 boce B (boca sa vodom)

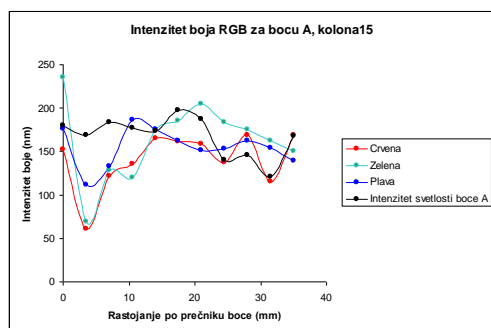


Slika 103. Intenzitet boja RGB za red 30 boce C (boca sa hlorbenzenom)

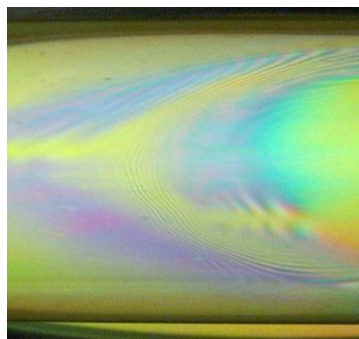
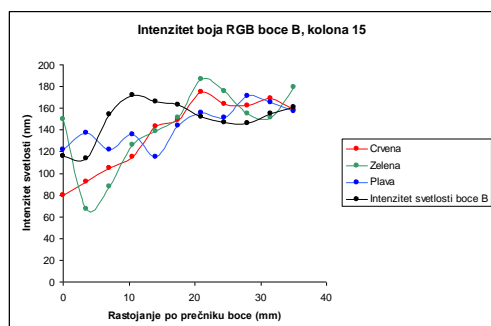
7.5.2. Rezultati polariskopije za kolonu 15

Najveće promene na ispitivanim bocama, u optičkom smislu, javljaju se u prvoj trećini boce (blizu čepa boce), tako da je ovaj deo uzet za dalja polariskopska ispitivanja. Analizirane su promene intenziteta svetlosti u delu boce koji je bio izložen parama rastvarača i određen je prečnik boca definisan kao kolona 15.

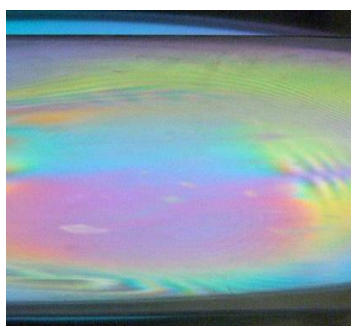
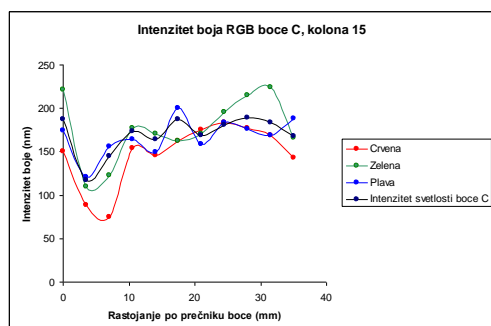
Intenzitet svetlosti za kolonu 15 ispitivanih boca dat je u tabeli PT 15. (U Prilogu), a na slikama 104.-106., grafički prikaz izvedenih merenja.



Slika 104. Intenzitet boja za kolonu 15 boce A (prazna boca)

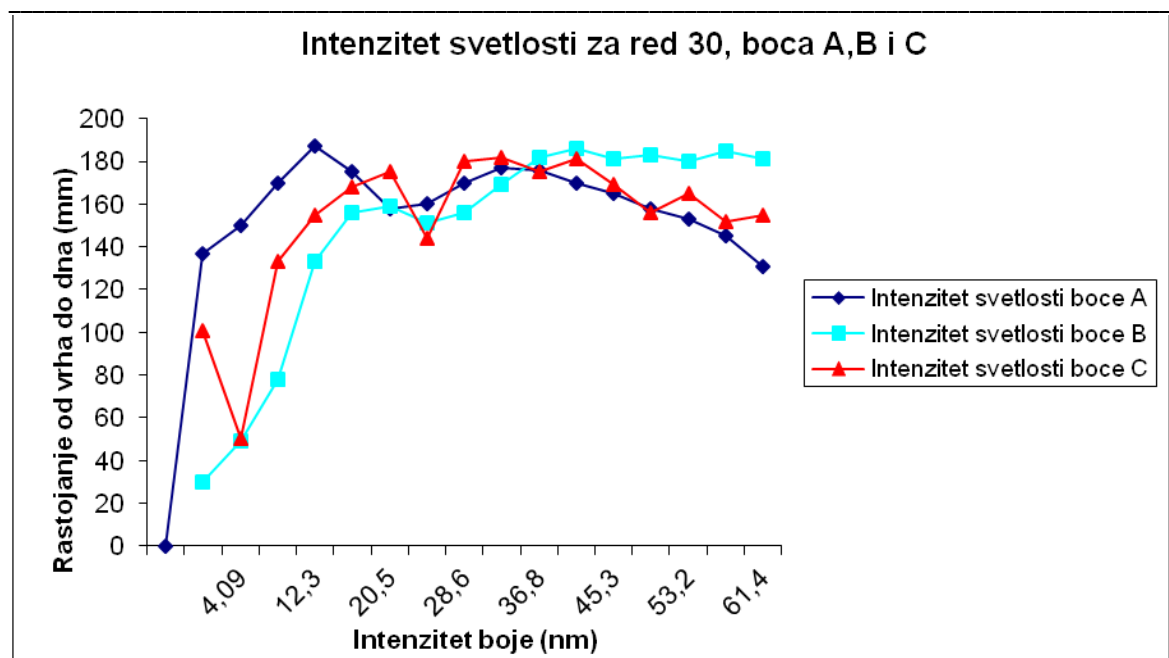


Slika 105. Intenzitet boja za kolonu 15 boce B (boca sa vodom)



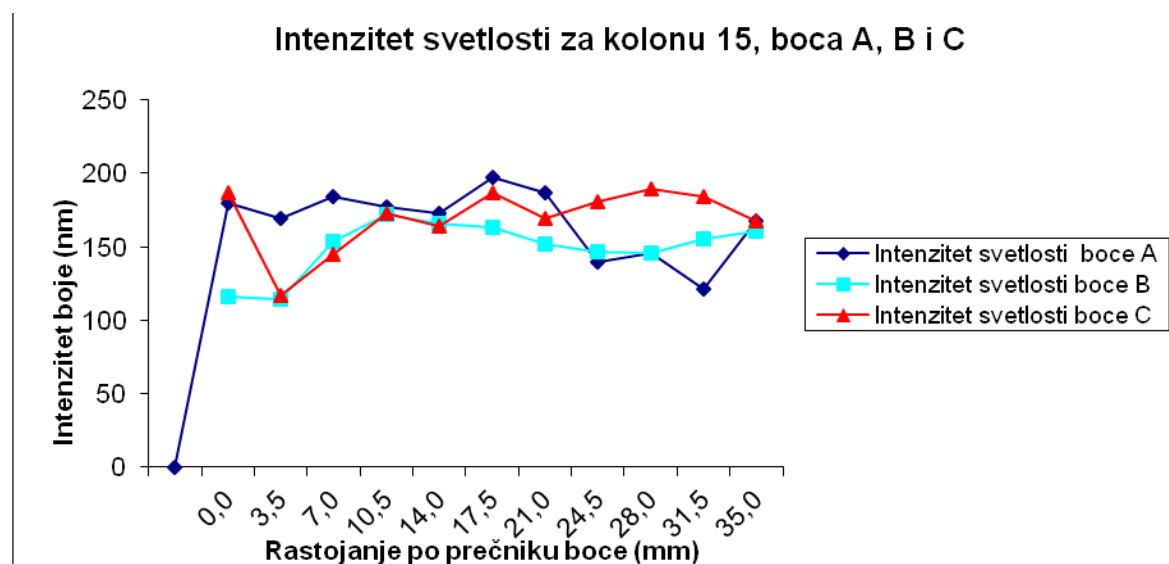
Slika 106. Intenzitet boja za kolonu 15 boce C (boca sa hlorbenzenom)

Analizom slike dobijeni su rezultati intenziteta boja koji su za sve tri boce različiti. Na osnovu rezultata iz tabela PT 14 i PT 15. (u Prilogu), moguće je predstaviti zbirne intenziteta svetlosti za boce A, B i C. Na slikama 107. i 108. su prikazana poređenja zbirnih intenziteta svetlost sve tri boce po dužini i po prečniku boce.



Slika 107. Zbirni intenzitet boja za red 30 boca A, B i C

Na osnovu dijagrama intenziteta boja boca (slika 107. i 108.), uočava se da se najveće promene intenziteta boja javljaju na kritičnim mestima na boci kao što su vrh i dno boce za sva tri uzorka boca, kao posledica apsorpcije rastvarača u polimerni materijal. Deo boca koji odgovaraju telu boce imaju zbirne intenzitete svetlosti sa ravnomernom vrednošću, što je posledica manje apsorpcije rastvarača. Najveće promene se javljaju u prvoj trećini boce (blizu vrha boce), a izrazite su kod boce u kojoj se nalazio hlorbenzen, što je posledica difuzije para rastvarača.



Slika 108. Zbirni intenzitet boja za kolonu 15 za boce A, B i C

Na osnovu slike 108. uočava se da zbirni intenziteta svetlosti boca A i B imaju po prečniku ravnomerne vrednosti, dok kod boce C dolazi do promena zbirnog intenziteta svetlosti u tom delu. Ove promene intenziteta boja za bocu C potvrđuju dejstvo rastvarača na polimerni materijal.

Imajući u vidu subjektivnost pri interpretaciji rezultata polariskopskih ispitivanja, gde se određivanje reda izohroma određuje prema konfiguraciji i rasporedu boja modela, može se konstatovati da su izohrome kod prazne (referentne) boce uglavnom prvog reda, a da se u zoni dna boce javljaju i izohrome drugog i viših redova. Boca sa vodom ima ujednačeniji raspored izohroma prvog i drugog reda, dok se kod boce sa hlorbenzenom javljaju izohrome trećeg i višeg reda.

Upoređivanjem intenziteta svetlosti za sve ispitivane boce primećuje se da dolazi do smanjenja intenziteta polarizovane svetlosti kod boca sa hlorbenzenom što je posledica promena u strukturi materijala i indukovane kristalizacije polimernog materijala.

Upotrebom polariskopije, potvrđeni su rezultati prethodnih ispitivanja, koji su imali za cilj potvrdu indukovane kristalizacije PET polimera pod dejstvom organskih rastvarača (Poglavlje 2.6.).

7.6. Zaključak na osnovu eksperimenata za glatke boce od 50 ml

1) Ambalaža od PET-a može se koristiti za pakovanje određenih vrsta organskih rastvarača (korišćenih u eksperimentu) i nekih vrsta pesticida (iz organskih grupa, hlороacetanilida, dinitroanilina i ftalimida) u minimalnom periodu od dve godine (na osnovu ispitivanja po metodi CIPAC 1 MT 46.1.3).

Tokom eksperimenata, na ispitivanim bocama nije došlo do curenja, niti do bilo kakvog oštećenja boca pod dejstvom organskih rastvarača i pesticida.

2) Tokom ispitivanja, koje simulira ponašanje upakovanih proizvoda u trajanju od minimalno dve godine, konstatovano je da je tokom testa došlo do apsorpcije i difuzije rastvarača/pesticida kroz ispitivane boce. U tabeli 15. prikazane su srednje vrednosti difundovanih i apsorbovanih rastvarača.

Tabela 15. Masa apsorbovanog i difundovanog rastvarača za boce zapremine 50 ml

Uzorak	Prosečan sadržaj zaostalog rastvarača u boci (apsorbovani) (g)	Prosečni sadržaj difundovanog rastvarača kroz zidove boca (g)
Voda	-	0,551 ± 0,64
Hlorbenzen	0,804 ± 0,105	0,704 ± 0,100
Izoforon	0,149 ± 0,047	0,085 ± 0,007
Ksilol	0,108 ± 0,010	0,499 ± 0,100

Smanjenje mase punih boca nakon "testa starenja" ukazuje na difuziju rastvarača kroz PET, dok promena mase praznih boca ukazuje na izvesne količine rastvarača koje su ostale "zarobljene" u polimernom materijalu.

Slična tendencija primećena je na istoj seriji boca koje su bile napunjene pesticidima i postavljene na test „starenja”. U tabeli 16. dat je prosečni sadržaj apsorbovanih i difundovanih količina pesticida za glatke boce zapremine 50 ml.

Tabela 16. Masa apsorbovanog i difundovanog pesticida za boce zapremine 50 ml

Uzorak	Masa zaostalog pesticida u boci (apsorbovani) (g)	Masa difundovanog pesticida kroz zidove boca (g)
Voda	0,014 ± 0,003	0,490 ± 0,051
Alahlor E 48	0,127 ± 0,005	0,272 ± 0,035
Župilan E 48	0,072 ± 0,002	0,362 ± 0,061
DifamEC 16	0,081 ± 0,004	0,054 ± 0,003

Na osnovu rezultata eksperimenta sa pesticidima, može se konstatovati da je značajna količina pesticida (0,5–3,0%) ostala trajno „zarobljena” u polimernom materijalu i kao takva ne može se ukloniti postupcima ispiranja. Sadržaj rastvarača u polimernoj strukturi je još i veći i ide do 5,8%. Ove činjenice jasno ukazuju na opravdanost označavanja ambalaže poli(etilen tereftalata) (PET) za pakovanje pesticida kao opasnog otpada koji mora imati poseban tretman.

Pretpostavka da u slučaju eksperimenata sa pesticidima organski rastvarači predstavljaju komponente koje se apsorbuju i difunduju kroz polimer, potvrđena je određivanjem sadržaja aktivne materije pesticida pre i nakon testa starenja.

3) Sa aspekta stabilnosti proizvoda, odnosno pesticida, tokom testa starenja konstatovano je da se sadržaj aktivne materije nakon testa starenja održao u granicama prihvatljivosti (većim od 97 % od početnog sadržaja aktivne materije), tako da se sa sigurnošću može konstatovati da je promena masa boca većim delom posledica apsorpcije molekula organskih rastvarača, a manjim delom potiče od apsorpcije aktivne materije i pomoćnih komponenta potrebnih za formulaciju pesticida.

U tabeli 17. prikazane su vrednosti sadržaja aktivne materije pesticida pre i nakon testa starenja.

Tabela 17. Sadržaj aktivne materije pesticida pre i nakon „testa starenja“

Uzorak	Sadržaj aktivne materije pre testa starenja (g/l)	Sadržaj aktivne materije posle testa starenja (g/l)	Procenat (%)
Alahlor E48	479,2	478,7	99,88
Župilan E 48	481,5	479,8	99,76
Difam E 16	161/158,6*	160,5/158,3*	99,46

*aktivne materije desmedifam/fenmedifam

4) Tokom eksperimentalnog rada konstatovane su promene u obliku boca. Ove promene su posledica difuzije i apsorpcije organskih rastvarača i pesticida.

Promene u strukturi i dimenzijama ispitivanih boca prikazane su na slici 109.



Slika 109. Vizuelne promene na bocama nakon testa starenja

Izuzev promene oblika ispitivanih boca sa rastvaračima/pesticidima, konstatovane su i promene boje boca, kao posledica apsorpcije. Ove promene su naročito izražene u eksperimentima sa pesticidom Župilan E 480.

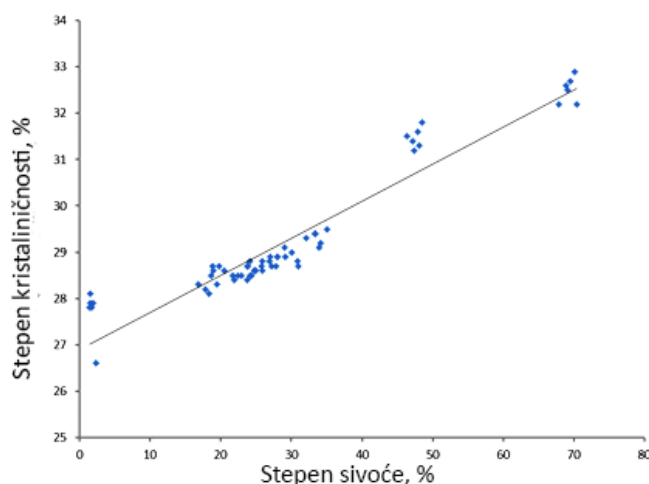
Na slici 110. prikazane su boce kod kojih je došlo do promene boje. Za lakšu vizuelizaciju fenomena apsorpcije korišćene su obojene boce iz iste serije.



Slika 110. Promena boje boca usled apsorpcije pesticida Župilan E 48

5) Promene u strukturi PET boca kao posledica apsorpcije i difuzije organskih rastvarača/pesticida, konstatovane su metodom analize slike, korišćenjem programa *Image Pro Plus*. Na osnovu analize slika boca korišćenih u eksperimentima, moguće je definisati zone na bocama koje su pretrpele najveće promene u obliku i transparentnosti, na osnovu određivanja sferičnosti, površine, obima i ugla nagnutosti boca. Vrednosti stepena sivoće na izdvojenim zonama predstavljaju promene u strukturi polimera izražene kao promena kristaliničnosti.

Na osnovu eksperimentalnih rezultata, koeficijent linearne korelacije između stepena sivoće i stepena kristaliničnosti iznosi 0,953 i statistički je značajan ($p < 0,001$), tako da se može konstatovati da između ovih parametara postoji jaka pozitivna linearna korelacija (slika 111.).

**Slika 111.** Linearna zavisnost stepena sivoće i kristaliničnosti

6) Određivanje stepena kristaliničnosti boca metodom DSC analize potvrdilo je povećanje udela kristalne faze na ispitivanim uzorcima. Rezultati DSC analize i postupka određivanja udela kristalne faze analizom slike u programu *Image Pro Plus* su u potpunosti saglasne, tako da je potvrđena pretpostavka da se analiza vizuelnih i morfoloških promena na PET ambalaži može detektovati i nedestruktivnim metodama kao što je metoda analize slike.

7) Na osnovu ispitivanja boca sa rastvaračima, metodom polariskopije, konstatovane su promene u redu izohroma i intenzitetu polarizovane svetlosti. Ovakve promene u intenzitetu svetlosti ukazuju na povećanje zaostalih napona u materijalu koji su posledica

transformacija u strukturi i mogu se koristiti za utvrđivanje kritičnih mesta u ambalaži, koja mogu dovesti do loma i pucanja materijala.

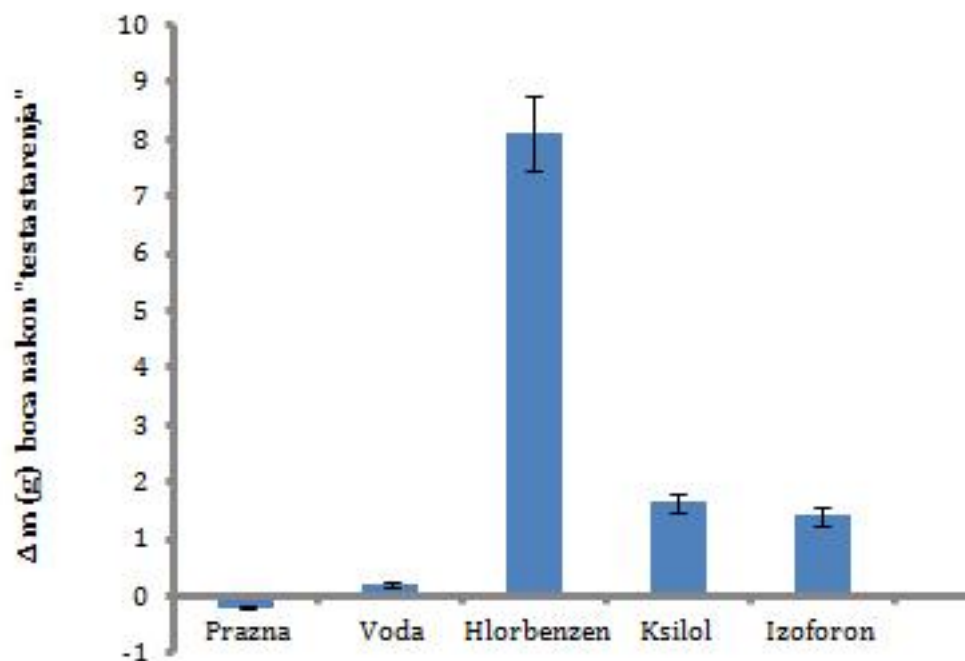
8. Rezultati i diskusija glatke boce od 100 ml sa organskim rastvaračima i pesticidima

U eksperimentima sa glatkim bocama zapremine 100 ml, korišćeni su isti organski rastvarači kao i u eksperimentima sa bocama od 50 ml, koji su izazvali najveće promene na bocama koje su se manifestovale kao promene u masi, obliku i transparentnosti. Eksperiment testa starenja boca od 100 ml radjen je sa organskim rastvaračima (hlorbenzen, ksilol, izofofon) i pesticidima (isti tip formulacije), Alahlor E 48, Župilan E 48 i Difam EC 16, pri čemu je određivana promena mase boca tokom testa starenja.

8.1. Promene mase PET boca

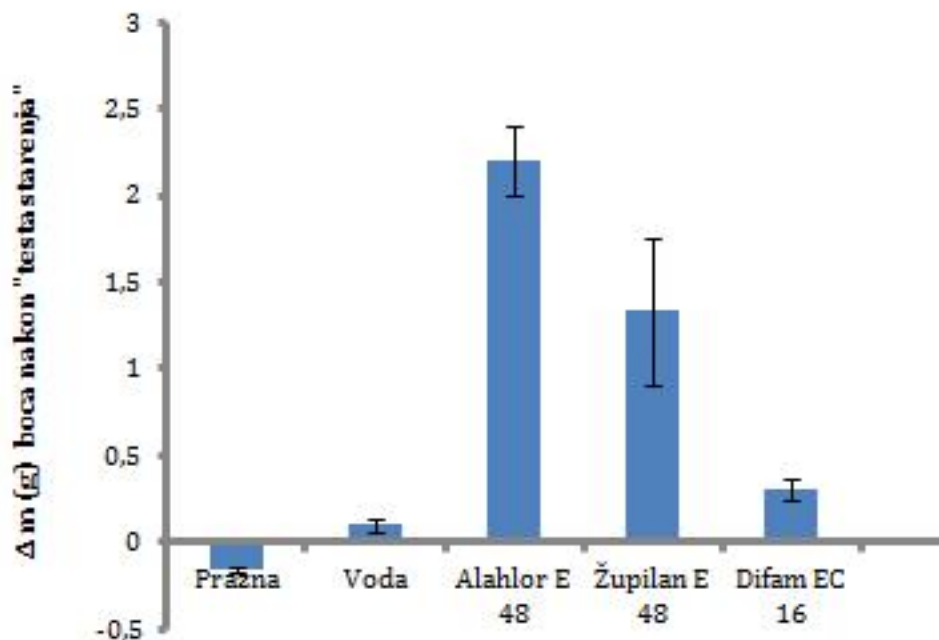
Rezultati promene mase boca dati su u tabelama PT 16. i 17. (u Prilogu).

U Tabeli PT 18. (u Prilogu) dati su rezultati promene masa boca napunjenih rastvaračima (nakon testa starenja), a na slici 112. grafički prikaz rezultata izraženih kao srednja vrednost i standardna devijacija korišćenjem jednofaktorska analiza varijanse ANOVA po potpuno slučajnom planu.



Slika 112. Promena mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

U Tabeli PT 19. (u Prilogu) dati su rezultati promene mase boca napunjenih pesticidima, nakon testa starenja, a na slici 113. grafički prikaz rezultata izraženih kao srednja vrednost merenja i standardna devijacija.



Slika 113. Promena mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Rezultati promena mase boca od 100 ml napunjenih rastvaračima/pesticidima pokazuju sličnu tendenciju kao i boce od 50 ml. Promena masa praznih (referentnih) boca je izraženija nego kod boca od 50 ml i posledica je migracije organskih molekula iz PET-a. Veća promena mase praznih boca od 100 ml je proporcionalna većoj masi boca od 100 ml (oko 18,5 g) u odnosu na masu boca od 50 ml (oko 10,7 g).

Promene mase boca od 100 ml koje su bile izložene dejstvu rastvarača/pesticida mogu se objasniti na sličan način kao i kod boca zapremine 50 ml, na osnovu parametara rastvorljivosti i fizičko-hemijskih karakteristika i tipa interakcija rastvarača/pesticida sa PET-om (poglavlje 7.1.).

Promena mase boce u eksperimentima sa vodom potvrđuje konstataciju o smanjenim interakcijama vode, kao polarne supstance i PET-a, kao nepolarnog materijala. Vodonične veze između molekula vode sprečavaju interakciju sa PET materijalom, a izvesna apsorpcija vode (povećana u odnosu na boce od 50 ml), posledica je veće površine kontakta interakcije vode i PET boca.

Promene u masi boca (povećanje masa boca) u slučaju organskih rastvarača i pesticida, direktna su posledica difuzije organskih molekula u polimernu strukturu boca i zadržavanje organskih molekula u zidovima boca. Povećanje masa boca od 100 ml, kao posledica apsorpcije, znatno je veća u odnosu na boce zapremine 50 ml u slučaju organskih rastvarača/pesticida. Fenomen apsorpcije u zidove PET boca, zavisi od veličine molekula rastvarača i napona pare rastvarača, ali je apsorpcija izraženija zbog veće površine kontakta (veća površina boca od 100 ml), kao i samog dizajna boce od 100 ml. Naime, boce od 100 ml su dizajnirane tako da postoji prazan prostor od 35 ml iznad površine upakovanog proizvoda (da bi se obezbedili uslovi bezbednog isipanja proizvoda). Prostor iznad površine upakovanog sadržaja u boci (ramena, vrat i grlo boce), predstavlja deo boce koji je nakon zatvaranja, konstantno zasićen parama organskih rastvarača, tako da predstavlja mesta intenzivnog kontakta molekula organskih rastvarača sa PET materijalom, što je imalo za posledicu povećanje apsorpcije i difuzije u PET boce.

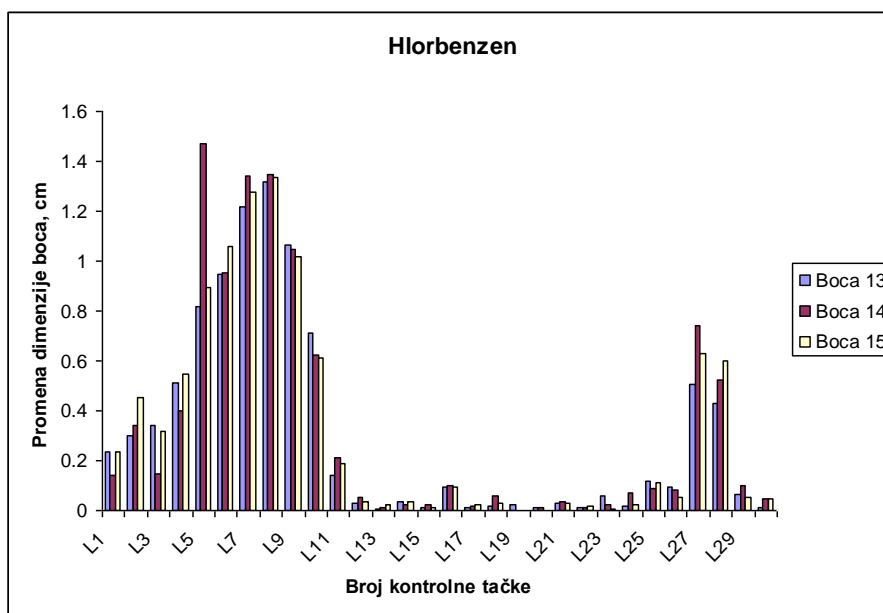
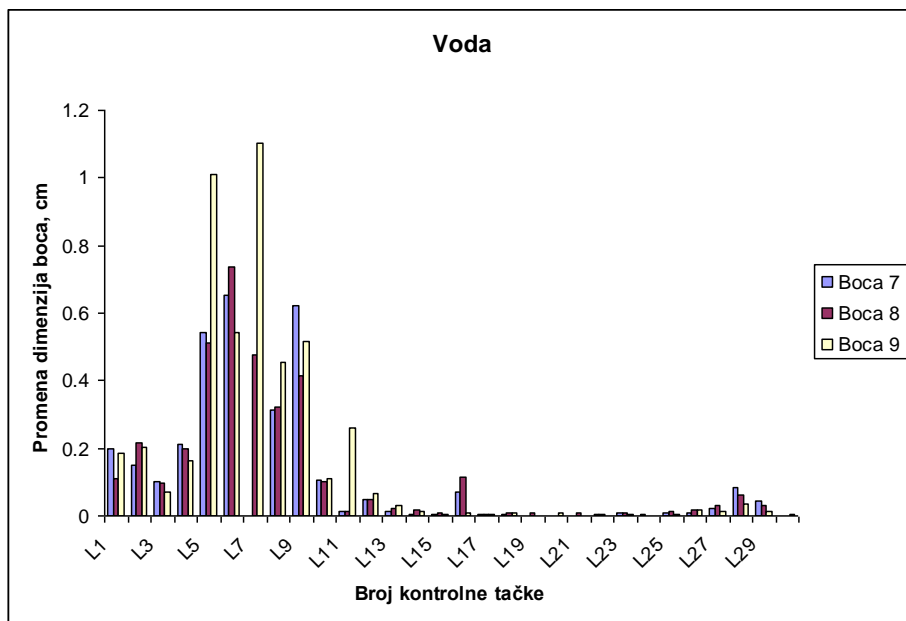
Izražena apsorpcija hlorbenzena, ksilola i izoforona, kao i pesticida koji sadrže ove organske rastvarače, može se objasniti parametrima rastvorljivosti (δ) hlorbenzena, ksilola i izoforona, (datih u Tabeli 13.) i parametara rastvorljivosti PET materijala (kao i u slučaju boca od 50 ml, poglavlje 7.1.), dok su veće mase apsorbovanih rastvarača posledica veće površine boca od 100 ml.

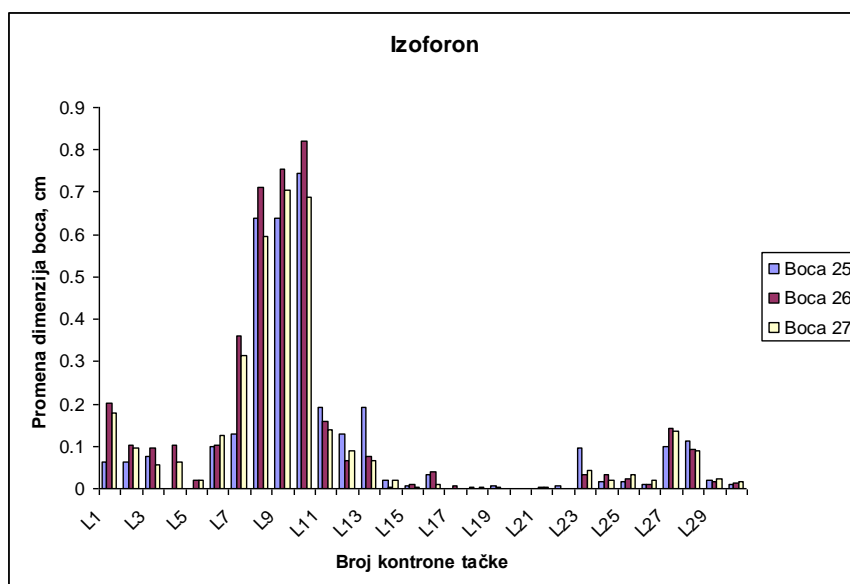
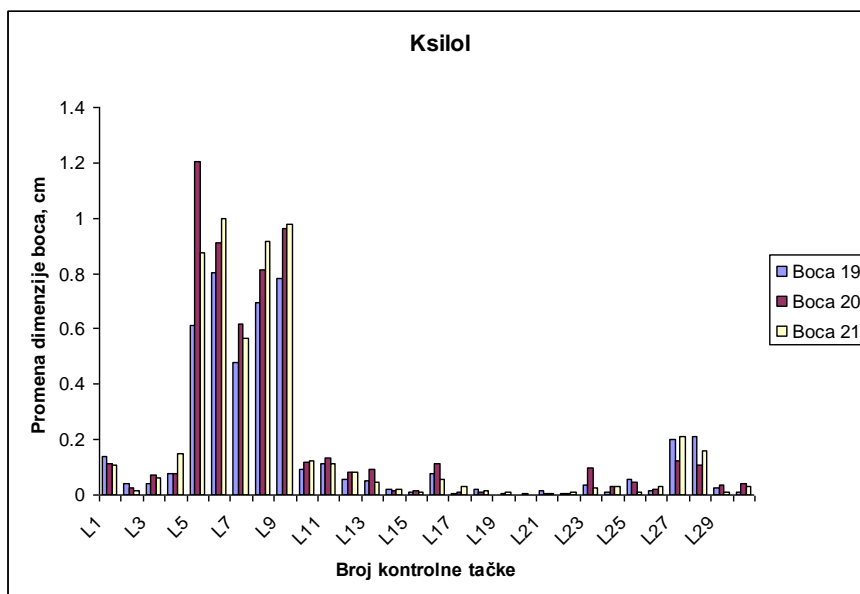
I u ovoj seriji eksperimenata, kao i sa bocama od 50 ml, prisutne su vidljive promene na bocama koje se manifestuju kao promene oblika (deformacije) i smanjenje transparentnosti na pojedinim zonama boca.

8.2. Promena dimenzija PET boca

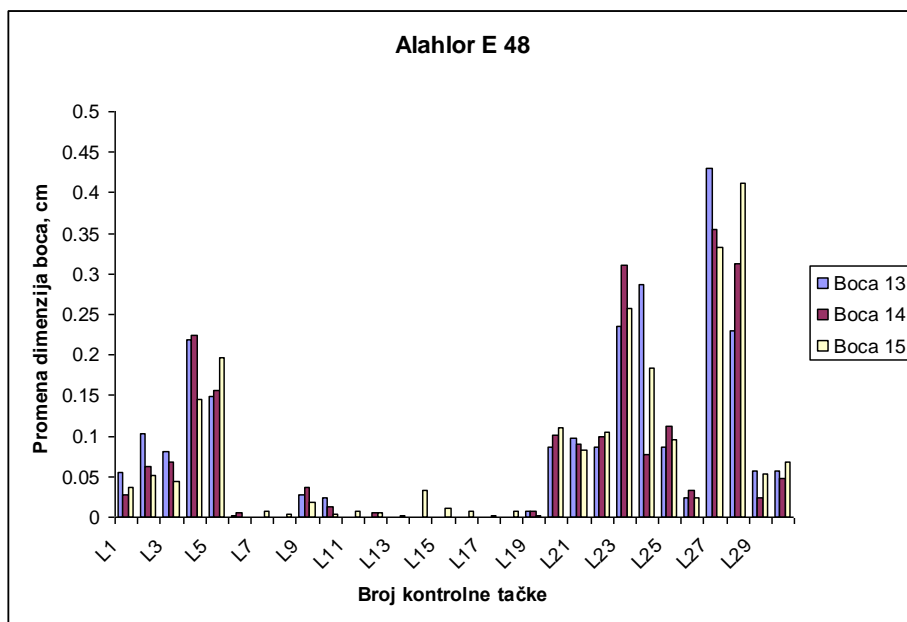
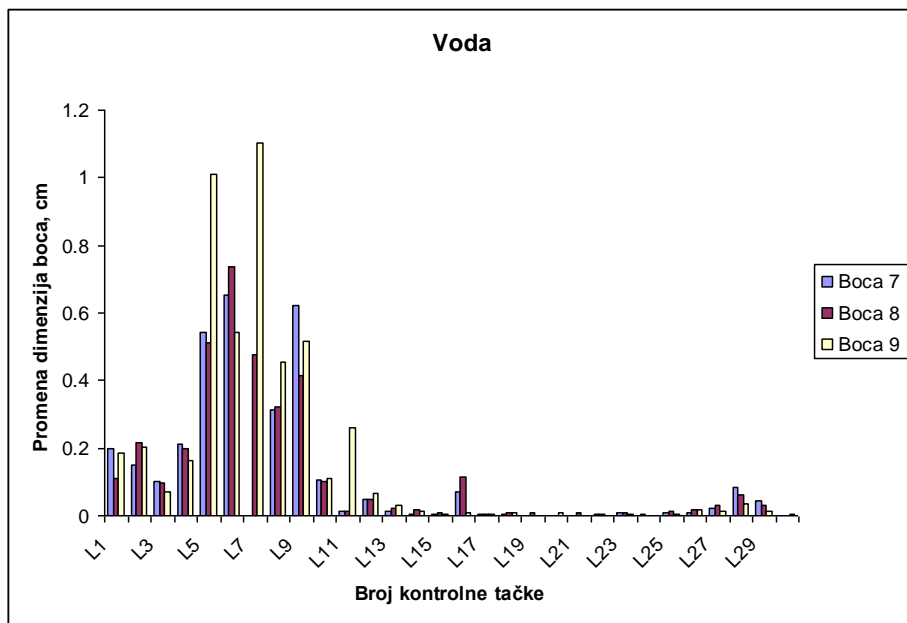
Promena dimenzija testiranih PET boca ispitivana je fotografisanjem uzoraka boca, analizom fotografija u programu *Image Pro Plus* i upoređivanjem dimenzija sa referentnim (praznim) bocama.

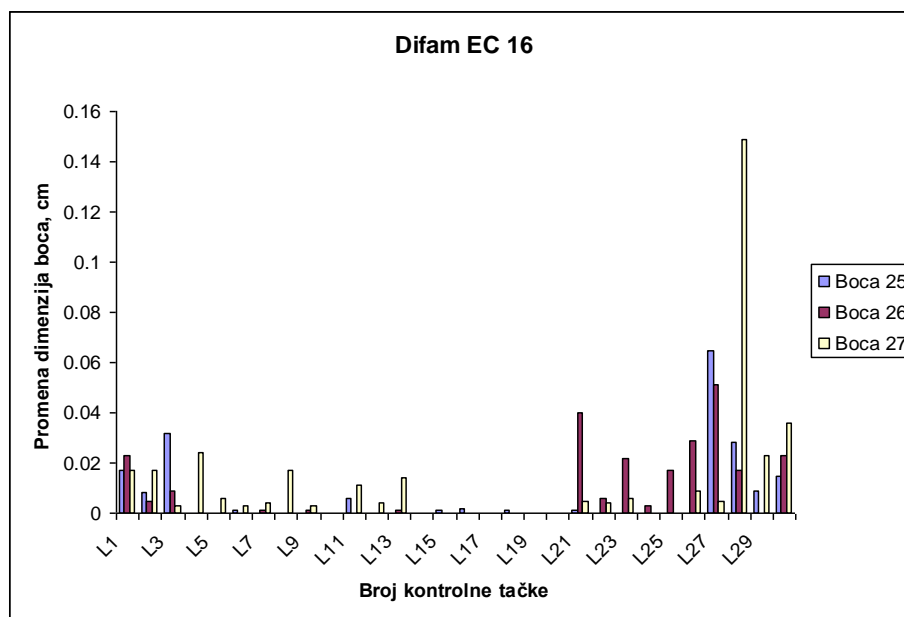
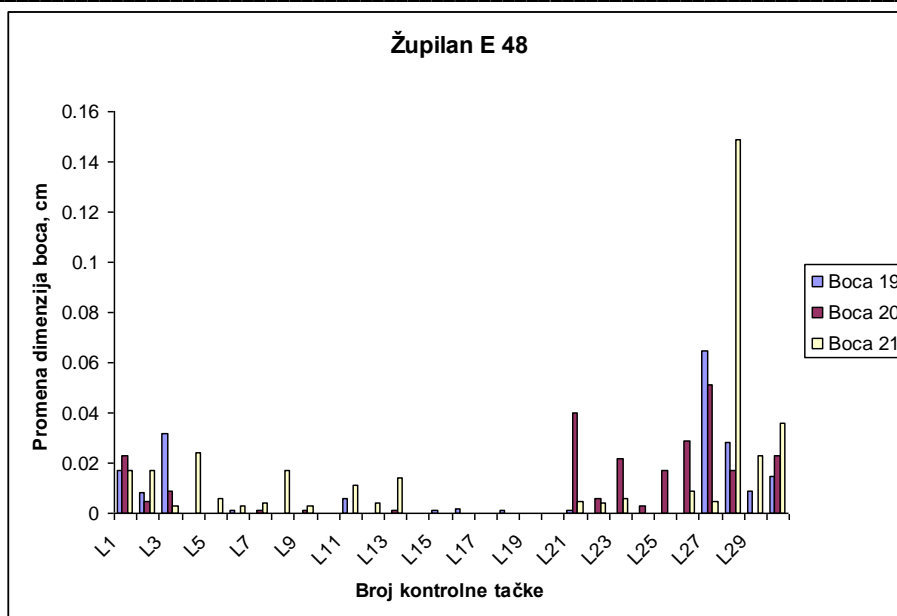
Svi uzorci boca su fotografisani u tri položaja, a tabele PT 20. i 21. (u Prilogu) prikazuju dimenzije ispitivanih boca nakon upoređivanja sa praznom (referentnom) bocom, izražene u centimetrima, i date su kao apsolutne vrednosti radi preglednijeg grafičkog prikazivanja (slike 114. i 115.).





Slika 114. Apsolutna odstupanja dimenzija boca od 100 ml koje su bile napunjene rastvaračima u odnosu na praznu bocu





Slika 115. Apsolutno odstupanja dimenzija boca od 100 ml koje su bile napunjene pesticidima u odnosu na praznu bocu

Na osnovu izmerenih vrednosti promena dimenzija boca od 100 ml, najveća odstupanja su uočena za boce napunjene organskim ratvaračima, dok sličnu tendenciju imaju boce sa pesticidima, ali su njihove promene manje izražene. Mesta najvećih odstupanja su pozicije koje odgovaraju vrhu boce (najveća izloženost boce dejstvu para rastvarača) i dnu boce, slabe tačke u oblikovanju boca.

Promena dimenzija boca, kao i u slučaju boca od 50 ml, najizraženije je na pozicijama 3-6 i 27-29. Pozicije ovih tačaka su u direktnoj vezi sa izraženom promenom geometrije boca (prelazak iz tela boce u vratni deo), gde se javlja najoštrij ugaon u geometriji.

Odstupanja u dimenzijama boca potvrđuju pretpostavke o promeni morfologije polimernog materijala izazvane difuzijom/apsorpcijom rastvarača.

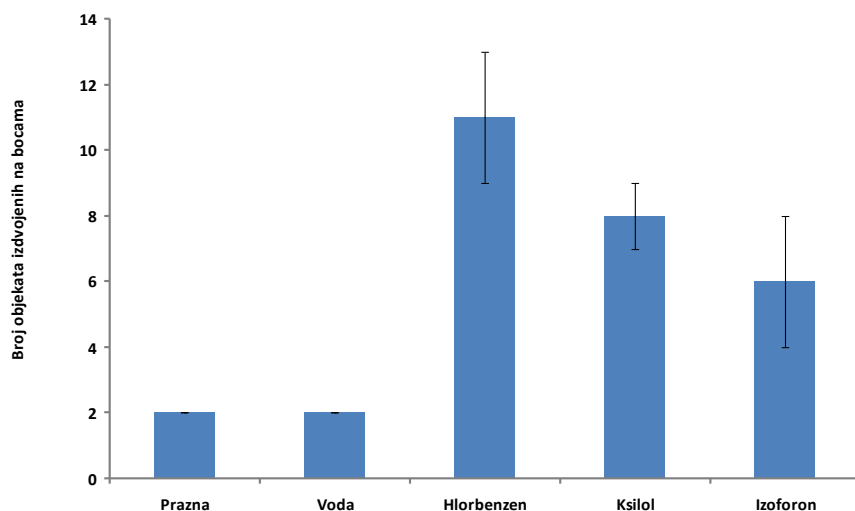
Promene u strukturi polimernog materijala ispitivane su određivanjem udela kristalne faze, a rezultati su dati u narednom poglavlju.

8.3. Određivanje udela kristalne faze na PET bocama (*Image Pro Plus*)

8.3.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Vizuelne promene na bocama nakon eksperimenta sa organskim rastvaračima i pesticidima, određivane su na osnovu merenja na osnovu fotografija ispitivanih boca, upotrebom softvera *Image Pro*. Za svaki ispitivani uzorak merene su sledeće veličine: površina, prečnik, obim, sferičnost objekata, kao i broj objekata. Objekat na bocama je definisan kao promena u morfologiji uzorka koji se ispituje.

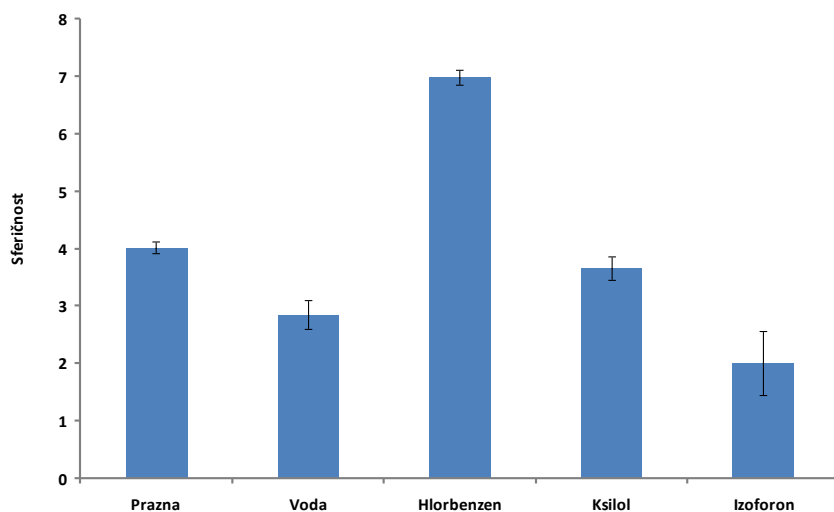
U tabeli PT 22. (u Prilogu) prikazani su rezultati merenja ukupnog broja objekata za uzorke glatkih boca zapremine 100 ml napunjenih rastvaračima, a na slici 116. grafički prikaz broja objekata.



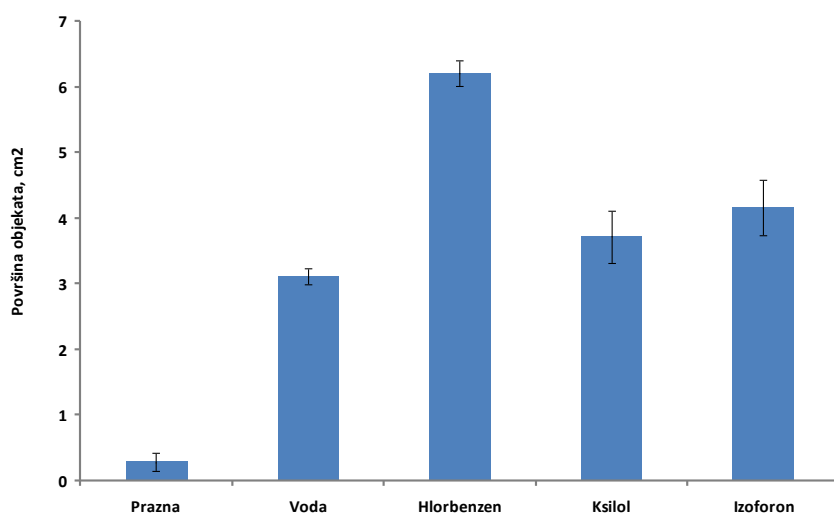
Slika 116. Broj objekata na praznoj i bocama od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Izdvojeni parametri na bocama zapremine 100 ml sa glatkim zidovima, dati su u tabeli PT 23. (u Prilogu), a rezultati su izraženi jednofaktorskom analizom ANOVA po potpuno slučajnom planu.

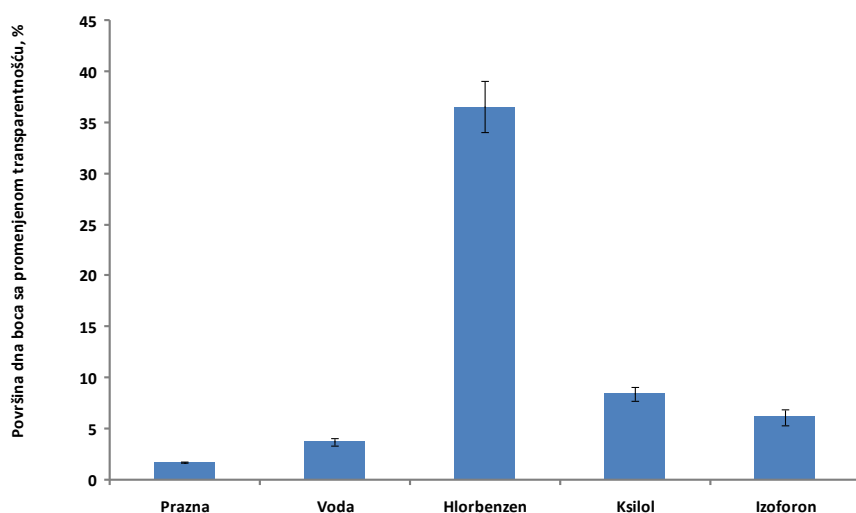
Na slikama 117.-119. prikazani su grafici zavisnosti izdvojenih objekata dobijenih na osnovu merenja (datih u Tabeli PT 23.).



Slika 117. Izmerene vrednosti sferičnosti oblasti kristalne faze prazne boce i boca sa rastvaračima od 100 ml



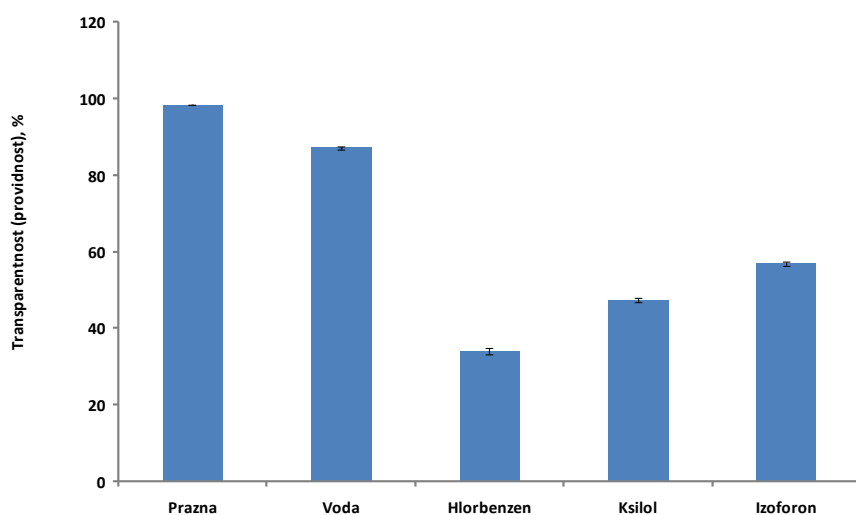
Slika 118. Izmerene vrednosti površine oblasti kristalne faze prazne boce i boca sa rastvaračima od 100 ml



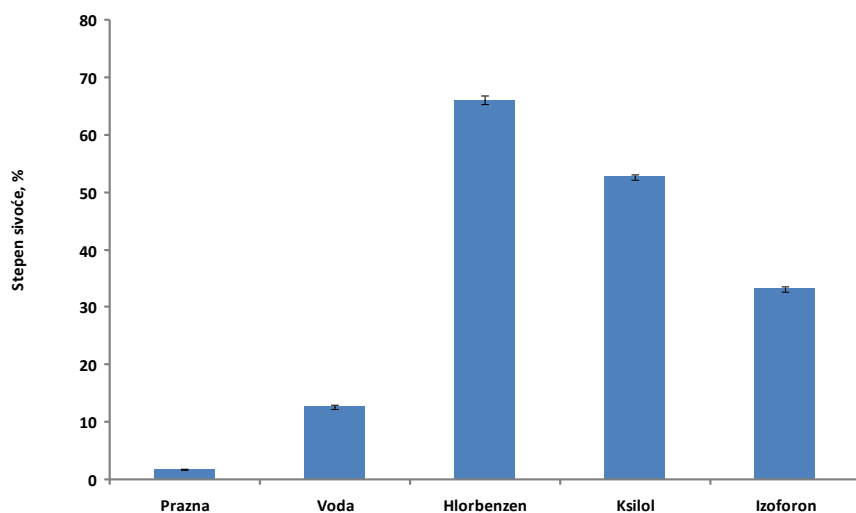
Slika 119. Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 100 ml sa rastvaračima

Izdvojeni parametri (sferičnost, površina objekata, površina dna boca sa promenjenom transparentnošću) korišćeni su za određivanje transparentnosti/stepena sivoće na dnu boca od 100 ml, a na osnovu stepena sivoće, određen je stepen kristaliničnosti svakog od ispitivanih uzoraka.

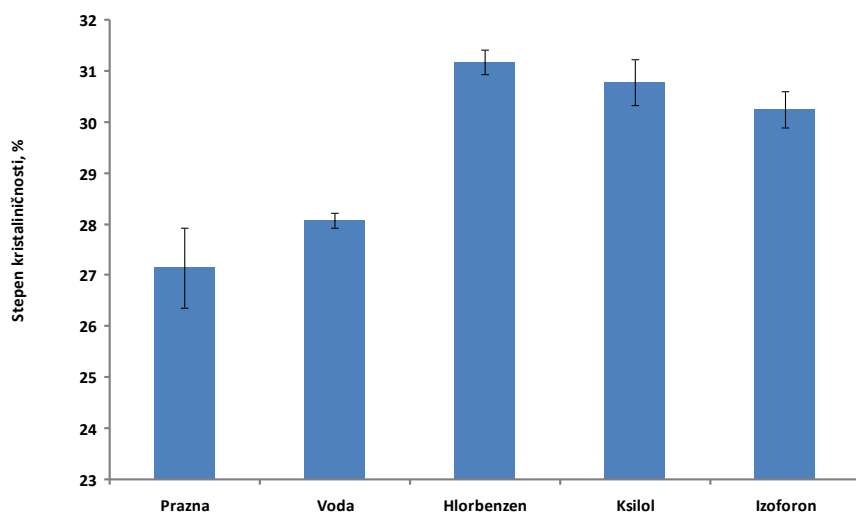
Rezultati merenja transparentnosti, stepena sivoće i kristaliničnosti korišćenjem jednofaktorske analiza ANOVA dati su u Tabeli PT 24. (u Prilogu), a njihov grafički prikaz na slikama 120.-122.



Slika 120. Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 100 ml sa rastvaračima



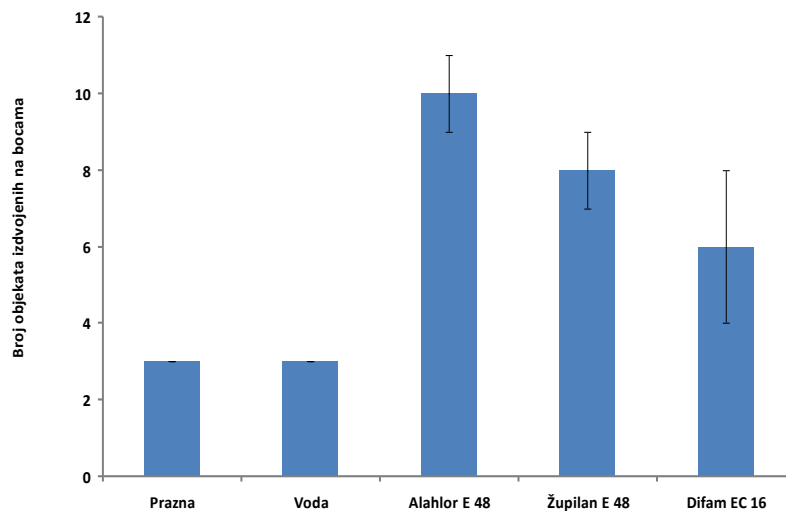
Slika 121. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 100 ml



Slika 122. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 100 ml

8.3.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

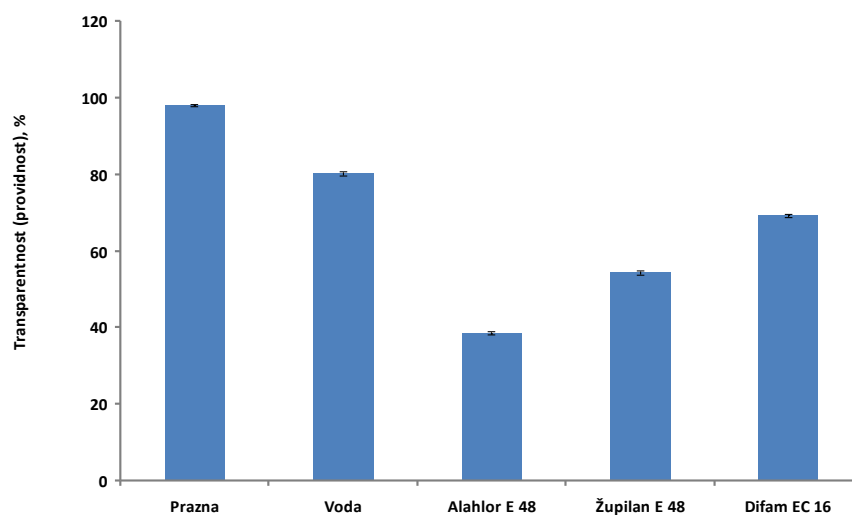
Isti postupak određivanja broja objekata i površina udela kristalne faze, primenjen je i na uzorcima glatkih boca od 100 ml napunjenih pesticidima. Rezultati merenja kritičnih veličina ispitivanih boca dati su u tabeli PT 25. (u Prilogu), a grafički prikaz na slici 123.



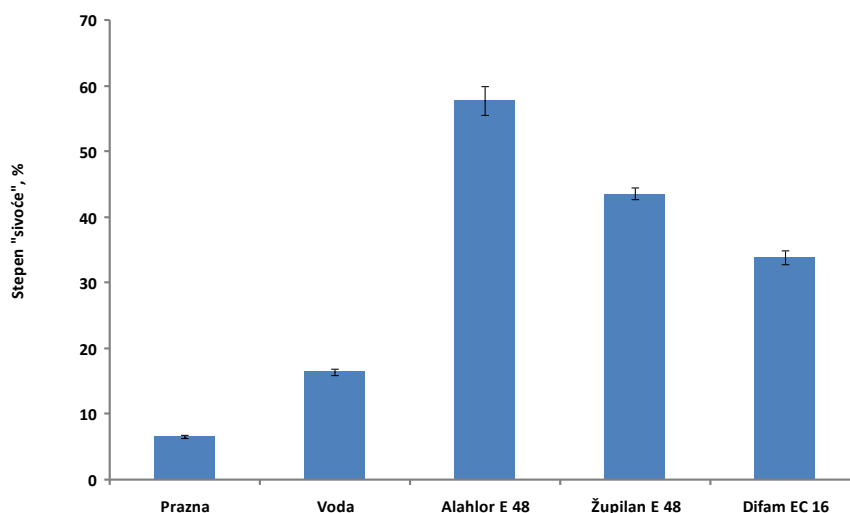
Slika 123. Broj objekata na praznoj i bocama od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Rezultati merenja transparentnosti, stepena sivoće i udela kristalne faze sa dna boca napunjenih pesticidima, dati su u tabeli PT 26. (u Prilogu), a prikazani su korišćenjem rezultati dobijeni jednofaktorske analize ANOVA.

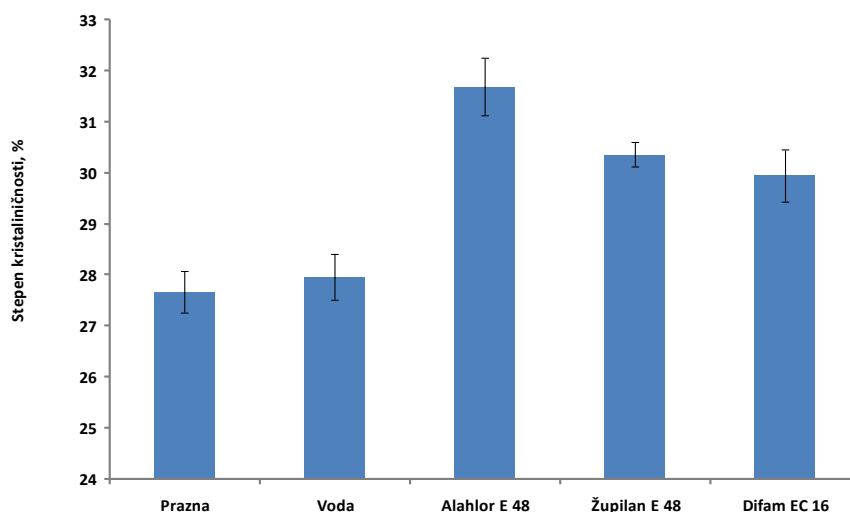
Na osnovu dobijenih rezultata, na slikama 124.-126. dat je grafički prikaz izmerenih vrednosti.



Slika 124. Izmerene vrednosti promene transparentnosti dna prazne boce i dna boca od 100 ml sa pesticidima



Slika 125. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna boca sa rastvaračima od 100 ml



Slika 126. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca sa pesticidima od 100 ml

Rezultati izmerenih veličina predstavljeni u tabelama PT 23. i 26. (Prilog) potvrđuju pretpostavke o promeni stepena kristaliničnosti PET boca zapremine 100 ml, koje su bile predmet ispitivanja i saglasne su sa promenama mase i dimenzija boca koje su utvrđene za ispitivane organske rastvarače i pesticide. Interakcije organskih rastvarača hlorbenzena, ksilola i izoforona, i pesticida koji su formulisani ovim rastvaračima Alahlor E 48, Župilan E 48 I Difam EC 16, sa PET-om izazivaju promene koje jasno odstupaju od prazne (referentne) boce, a značajno su veće u odnosu na promene pod uticajem vode kao rastvarača.

Kao i u eksperimentima sa bocama od 50 ml, promene na PET bocama od 100 ml su posledica dejstva rastvarača/pesticida. Promene na ispitivanim bocama od 100 ml detektovane su korišćenjem softvera za analizu slike *Image Pro Plus*. Stepem sivoće ispitivanih

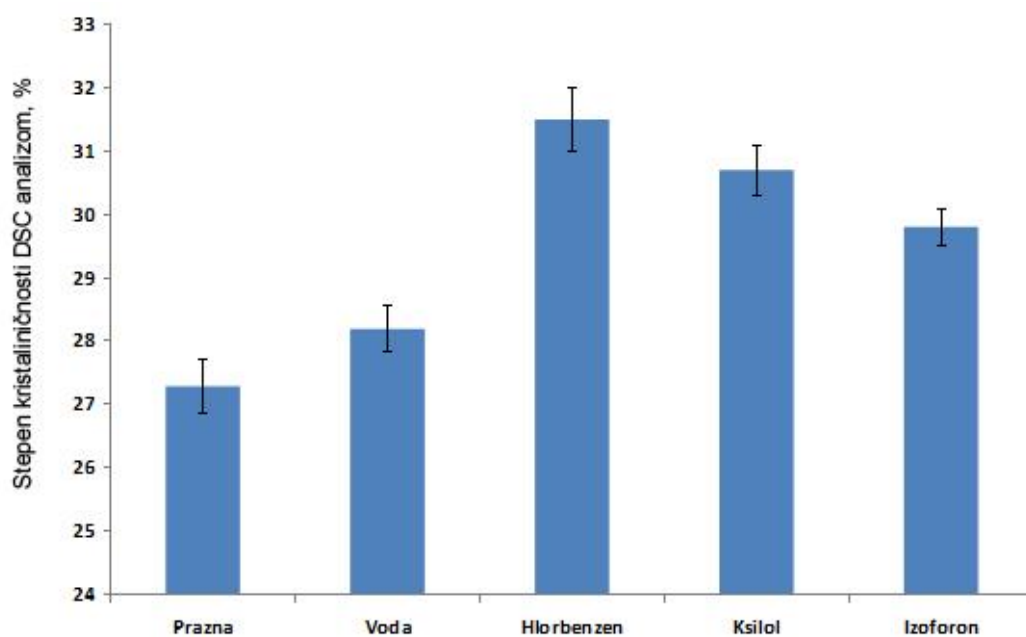
delova boce u svim serijama eksperimenata (zasnovan na promeni strukture), korišćen je za određivanje udela kristalne faze.

8.4. Određivanje udela kristalne faze PET boca DSC analizom

Određivanje udela kristalne faze, glatkih boca od 100 ml, napunjenih rastvaračima/pesticidima, izvršeno je sa dna ispitivanih boca. Postupak određivanja kristalne faze opisan je u poglavlju 6.2.3.

8.4.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

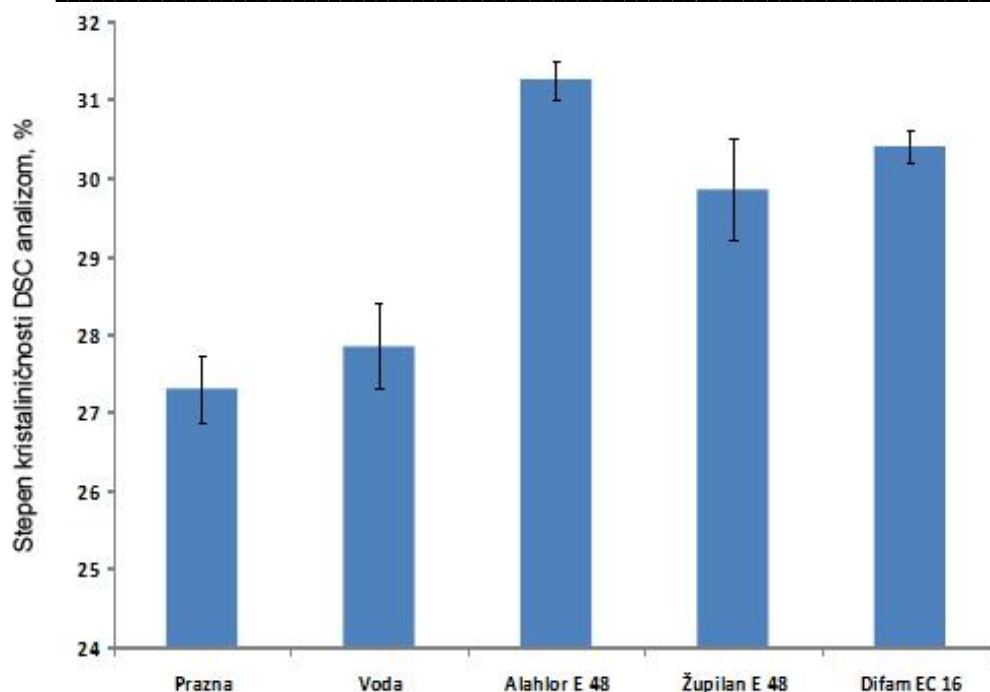
U tabeli PT 27. (u Prilogu) i na slici 127. prikazani su rezultati određivanja udela kristalne faze na bocama sa rastvaračima. Za analizu podataka korišćena je jednofaktorska analiza ANOVA.



Slika 127. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti DSC analizom dna prazne boce i dna boca od 100 ml koje su bile napunjene rastvaračima

8.4.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Postupak određivanja udela kristalne faze primenjen je na bocama sa pesticidima, a za prikazivanje rezultata merenja datih u Tabeli PT 28. (u Prilogu) i slici 128. korišćena je jednofaktorska analiza ANOVA.



Slika 128. Stepen kristaliničnosti dna prazne boce i dna boca od 100 ml koje su bile napunjene pesticidima određenih DSC analizom

Nakon testa starenja došlo je do promene dimenzija i transparentnosti boca, kao i stepena kristaliničnosti korišćenog polimernog materijala. Najveće promene u seriji eksperimenata sa organskim rastvaračima, konstatovane su na bocama sa hlorbenzenom (gde je konstatovana i najveća promena mase) usled apsorpcije rastvarača u polimerni materijal. Ostali rastvarači apsorbovani su u manjoj meri, pa je i njihov uticaj na stepen kristaliničnosti, srazmeran apsorbovanim količinama. Na osnovu određivanja udela kristalne faze DSC analizom, konstatovane su promene u stepenu kristaliničnosti ispitivanih boca koje su u saglasnosti sa rezultatima određivanja udela kristalne faze korišćenjem softvera *Image Pro Plus*.

U seriji eksperimenata sa pesticidima došlo je do manje promene u strukturi polimernog materijala što odgovara smanjenoj apsorpciji pesticida usled većih molekula. Promene u strukturi boca napunjenih pesticidima pokazuju promenu kristaliničnosti koja ima istu tendenciju kao i promena sa pripadajućim organskim rastvaračima koji ulaze u sastav pesticida. Promene u kristalnoj strukturi, na osnovu DSC analize su u skladu sa određivanjem kristalne faze pomoću softvera *Image Pro Plus*.

8.5. Rezultati polariskopskih ispitivanja PET boca

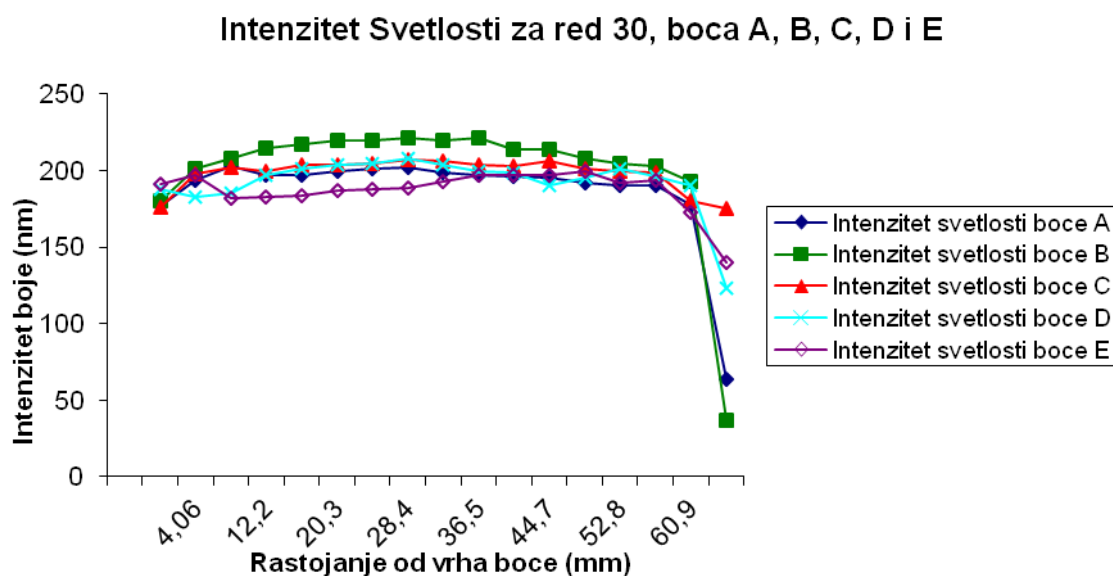
Promene u stepenu kristaliničnosti polimernog materijala nakon izlaganja dejstvu rastvarača/pesticida ispitane su i u ovom slučaju primenom polariskopije. U tabeli 18. prikazani su oznake boca sa rastvaračima koje su korišćene u polariskopskim analizama.

Tabela 18. Oznaka boca sa rastvaračima koje su korišćene u polariskopskoj analizi

Oznaka boce	Rastvarač
A	Prazna boca
B	Voda
C	Hlorbenzen
D	Ksilol
E	Izoforon

8.5.1. Rezultati polariskopije boca za red 30

Za polariskopsku analizu korišćen je red 30 na ispitivanim bocama od 100 ml. Rezultat ispitivanja predstavlja zbirni intenzitet svetlosti za ispitivane boce u funkciji rastojanja od vrha do dna boce (po visini boce), a rezultati merenja su dati u Tabeli PT 29. (u Prilogu) i na slici 129. Interpretacija rasporeda boja vršena je na osnovu rasporeda boja (slika 100.), koja služi za interpretaciju reda izohroma koje direktno ukazuju na intenzitet zaostalih napona u polimernom materijalu.



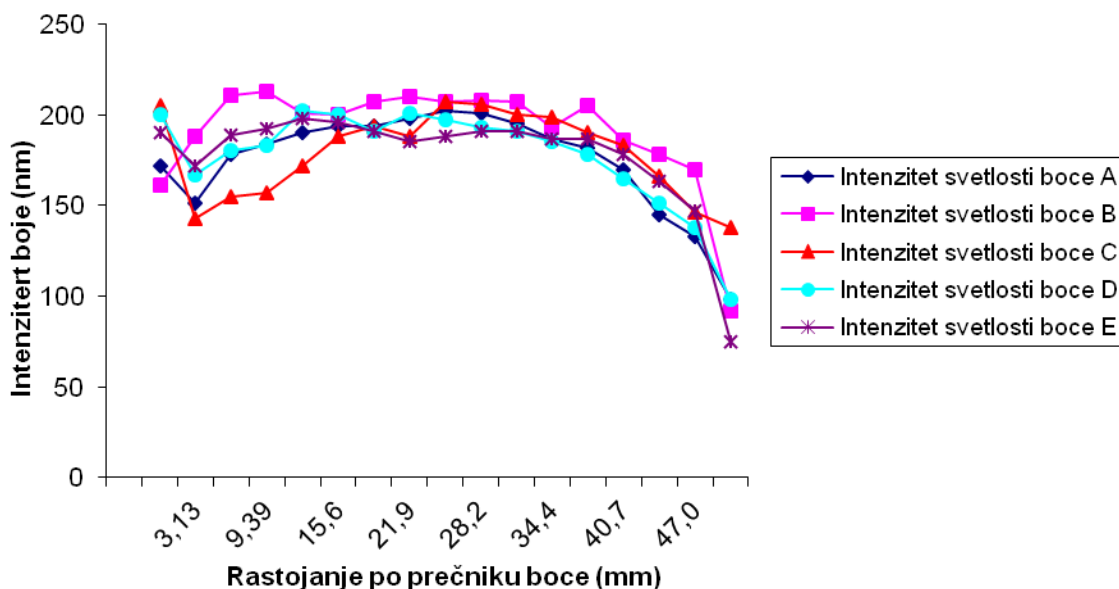
Slika 129. Zbirni intenzitet boja za red 30 boce A, B, C, D i E

8.5.2. Rezultati polariskopije za kolonu 15

Najveće promene na ispitivanim bocama, u optičkom smislu, javljaju se u prvoj trećini boce (ramena, vrat i grlo boce), tako da je ovaj deo uzet za dalja polariskopska ispitivanja (kao i kod boca od 50 ml). Analizirane su promene intenziteta boja u delu boce koji je bio izložen parama rastvarača i određen prečnik boca definisan kao kolona 15.

Intenzitet svetlosti za kolonu 15 ispitivanih boca dat je u tabeli PT 30. (u Prilogu), a njihov grafički prikaz na slici 130.

Intenzitet svetlosti za kolonu 15, boca A, B, C, D i E



Slika 130. Zbirni intenzitet boja za kolonu 15 boce A,B,C,D i E

Na ispitivanim uzorcima, raspored izohroma se manja u zavisnosti od vrste rastvarača, što ukazuje na prisustvo zaostalih napona u materijalu, što može biti posledica uslova prerade i nerelaksiranih polimernih lanaca ili promena u strukturi usled apsorpcije rastvarača. U tabeli 19. dat je raspored izohroma u zavisnosti od vrste rastvarača.

Kod prazne (referentne) boce u zoni vrata i dna boce, javljaju se izohrome nultog i prvog reda, kao posledica zaostalih napona tokom proizvodnje boca. Na bocama sa rastvaračima, usled apsorpcije organskih rastvarača, javljaju se pored zaostalih napona i naponi usled relaksacije polimernih lanaca, što se ispoljava izohromama drugog i periodično trećeg reda.

Tabela 19. Red izohroma u zavisnosti od vrste rastvarača

Oznaka boce	Rastvarač	Red izohroma
A	Prazna boca	0-ti i I red
B	Voda	0-ti i I red
C	Hlorbenzen	I, II i periodično III red
D	Ksilol	I, II i periodično III red
E	Izoforon	I, II i periodično III red

Poređenjem intenziteta svetlosti za red 30 i kolonu 15, zaključeno je da dolazi do smanjenja intenziteta svetlosti u skladu sa količinom apsorbovanog rastvarača u polimerima. U zonama boce u kojima je došlo do apsorpcije para rastvarača i na dnu boca, došlo je do najizraženijeg smanjenja intenziteta svetlosti što se objašnjava promenom strukture i povećanjem stepena kristaliničnosti materijala.

8.6. Zaključak na osnovu eksperimenata za glatke boce od 100 ml

1) Boce zapremina 100 ml od PET-a, mogu se koristiti za pakovanje određenih vrsta organskih rastvarača i pesticida (iz organskih grupa, hlороacetanilida, dinitroanlina i ftalimida) u minimalnom periodu od dve godine (na osnovu ispitivanja po metodi CIPAC 1 MT 46.1.3).

Tokom eksperimenata (temperaturni režim $54 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$) na ispitivanim bocama nije došlo do curenja, niti do bilo kakvog oštećenja na bocama, pod dejstvom organskih rastvarača i pesticida.

2) Glatke boce od 100 ml, tokom testa starenja, pokazuju slične karakteristike kao i boce od 50 ml, jer je konstatovana apsorpcija i difuzija rastvarača/pesticida kroz ispitivane boce. U tabelama 20. i 21. prikazane su prosečne količine difundovanih i apsorbovanih rastvarača/pesticida na ispitivanim bocama.

Tabela 20. Masa apsorbovanog i difundovanog rastvarača za boce zapremine 100 ml

Uzorak	Prosečan sadržaj zaostalog rastvarača u boci (apsorbovani) (g)	Prosečan sadržaj difundovanog rastvarača kroz zidove boca (g)
Voda	0,002± 0,000	0,948± 0,005
Hlorbenzen	1,557± 0,012	4,538± 0,190
Ksilol	0,304± 0,010	3,153± 0,099
Izoforon	0,284± 0,010	0,882± 0,017

Tabela 21. Masa apsorbovanog i difundovanog pesticida za boce zapremine 100 ml

Uzorak	Prosečan sadržaj zaostalog rastvarača u boci (apsorbovani) (g)	Prosečan sadržaj difundovanog rastvarača kroz zidove boca (g)
Voda	0,096± 0,003	1,147± 0,123
Alahlor E 48	0,296± 0,002	0,134± 0,007
Župilan E 48	0,244± 0,010	0,100± 0,042
DifamEC 16	0,183± 0,005	0,045± 0,001

Rezultati testa starenja serije boca od 100 ml su slični onim dobijenim ispitivanjem boca zapremine 50 ml. Procenat rastvarača difundovanog kroz zidove boca imao je vrednosti do 4,5%, a pesticida do 0,2 %, dok se apsorbovane količine rastvarača u polimernom materijalu kretale do 8,3%, a za pesticide do 1,6%. Količine apsorbovanih rastvarača/pesticida, ukazuju na problem kategorisanja PET ambalaže za pakovanje pesticida kao opasnog otpada.

3) Određivanje sadržaja aktivne materije u pesticidima, pre i nakon testa starenja, potvrdilo je pretpostavku da se boce zapremine 100 ml mogu koristiti za pakovanje pesticida, zbog činjenice da je sadržaj aktivne materije ispitivanih pesticida bio u granicama dozvoljenog. Rezultati ispitivanja sadržaja aktivne materije dati su u tabeli 22.

Tabela 22. Sadržaj aktivne materije pesticida pre i nakon „testa starenja“

Uzorak	Sadržaj aktivne materije pre testa starenja (g/l)	Sadržaj aktivne materije pre testa starenja (g/l)	Procent (%)
Alahlor E48	479,2	478,7	99,89
Župilan E 48	481,5	480,2	99,73
Difam E 16	161/158,6*	160,5/158,4*	99,36

*aktivne materije desmedifam/fenmedifam

4) U eksperimentima sa glatkim bocama konstatovane su promene u obliku i dimenzijama boca, kao posledica difuzije i apsorpcije organskih rastvarača i pesticida (tabela PT 20. i PT 21.)

5) Na osnovu eksperimentalnih rezultata koeficijent linearne korelacije između stepena sivoće i stepena kristaliničnosti iznosi 0,947 i statistički je značajan ($p < 0,001$), tako da se može konstatovati da između ovih parametara postoji jaka pozitivna linearna korelacija (slika 131.).



Slika 131. Linearna zavisnost stepena sivoće i krstaliničnosti

6) Dobijeni rezultati DSC analize ispitivanih uzoraka boca od 100 ml, pokazali su da postoji povećanje udela kristalne faze i da su izdvojene zone u saglasnosti sa postupkom određivanja površina kristalne faze u programu *Image Pro Plus*. Analiza serije boca od 100 ml je potvrdila pretpostavku mogućnosti određivanja udela kristalne faze sa označenih zona metodom analize slike.

7) Rezultati polariskopije, kao metode za određivanje zaostalih napona u materijalu za seriju glatkih boca od 100 ml, dati su Poglavlju 8.5. Na osnovu grafika intenziteta jačine monohromatske svetlosti i vrste izohroma, kao kritične zone sa povećanim koncentracijama zaostalih napona utvrđene su zone gornjeg dela boce i dno boce, kao i u slučaju serije glatkih boca od 50 ml.

9. Rezultati i diskusija za orebrenne boce od 100 ml sa organskim rastvaračima i pesticidima

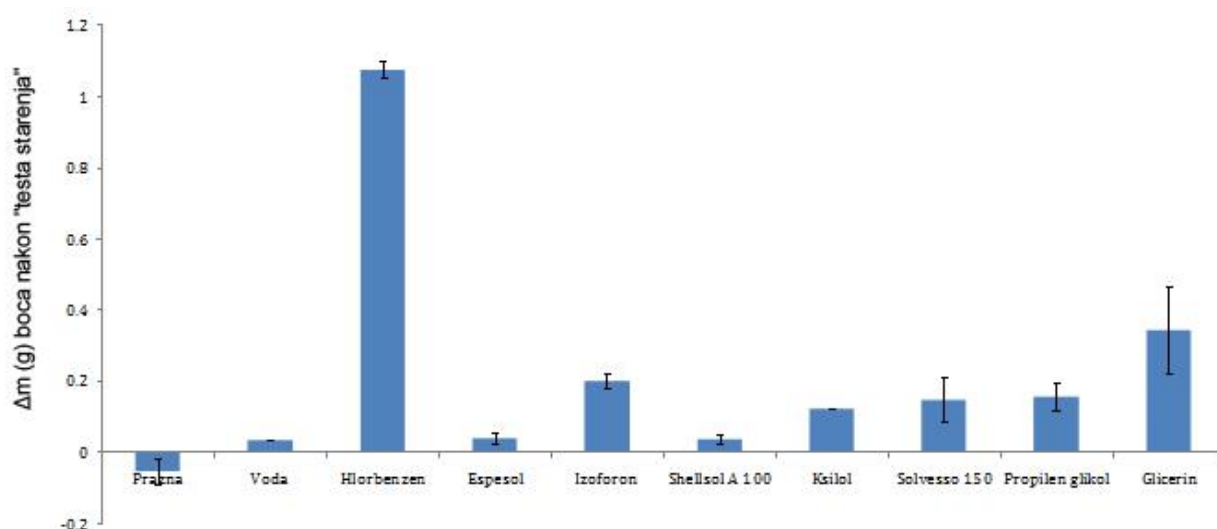
U testovima starenja sa orebrenim bocama od 100 ml korišćeni su isti organski rastvarači i pesticidi kao i u eksperimentima sa glatkim bocama od 50 i 100 ml.

Boce napunjene rastvaračima i pesticidima kao i prazne (referentne) boce, podvrgnute istim testovima i pod istim uslovima kao i glatke boce od 50 i 100 ml (Poglavlje 6.).

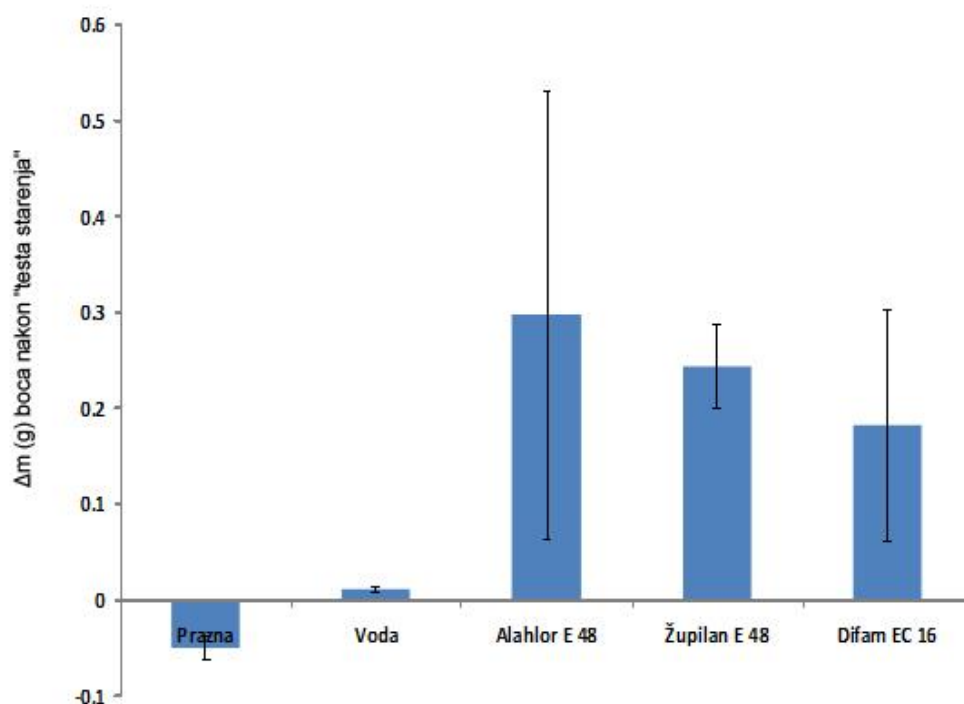
9.1. Promena mase PET boca

Rezultati promene mase orebrenih boca zapremine 100 ml, sa rastvaračima i pesticidima, dati su u tabelama PT 31. i PT 32. (u Prilogu), a u tabelama PT 33. i PT 34. (u Prilogu), rezultati promena mase boca primenom jednofaktorske analize ANOVA po potpuno slučajnom planu.

Na slikama 132. i 133. dat je grafički prikaz rezultata (iz tabela PT 33. i PT 34.) izraženih kao srednja vrednost i standardna devijacija.



Slika 132. Promena mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima



Slika 133. Promena mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

U eksperimentima orebrenih boca od 100 ml sa organskim rastvaračima konstatovana je promena mase boca, kao i u slučaju glatkih boca od 50 i 100 ml. Smanjenje mase praznih PET boca moguće je objasniti gubitkom jedinjenja male molekulske mase iz polimernog materijala, dok je povećanje mase boca sa rastvaračima/pesticidima posledica apsorpcije organskih molekula u polimernu strukturu boca.

Najveće promene u masi boce pretrpeli su uzorci boca sa izoforonom, hlorbenzenom i ksilolom. Pored promena mase boca, na ovim uzorcima primećene su i vizuelne promene (deformacija boca, zamućenje u pojedinim zonama na bocama).

Na osnovu rezultata promena mase boca sa pesticidima orebrene boce se ponašaju slično kao i glatke boce od 50 i 100 ml.

Najveća promena mase na ispitivanim bocama u seriji eksperimenata sa pesticidima, konstatovana je kod Alahlora E 48, ali znatno manja u poređenju sa promenom mase boca koje su sadržale čist hlorbenzen (rastvarač koji se koristi u formulaciji ovog pesticida). Ova činjenica se može objasniti veličinom molekula pesticida, koji su znatno veće molekulske mase u odnosu na prisutne rastvarače.

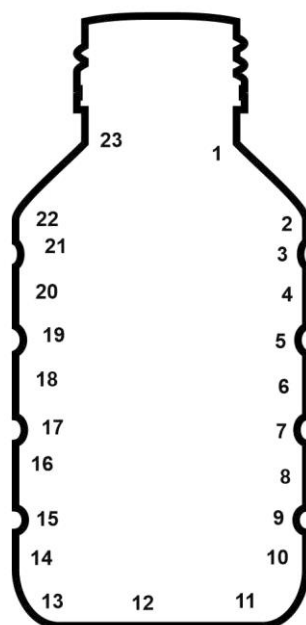
Kao i u prethodnim eksperimentima (sa glatkim bocama 50 i 100 ml), apsorpciju rastvarača i pesticida moguće je objasniti parametrima rastvorljivosti (δ) organskih rastvarača koji su bliski vrednosti parametra rastvorljivosti za PET.

Promene u masi orebrenih boca od 100 ml, koje su bile na testu starenja, analizirane su dalje korišćenjem softvera *Image Pro Plus*.

9.2. Promena dimenzija PET boca

Postupak određivanja promena dimenzija orebrenih boca u odnosu na praznu (referentnu) bocu detaljno je opisan u prethodnim poglavljima (6.2.1.4 i 6.2.1.5.).

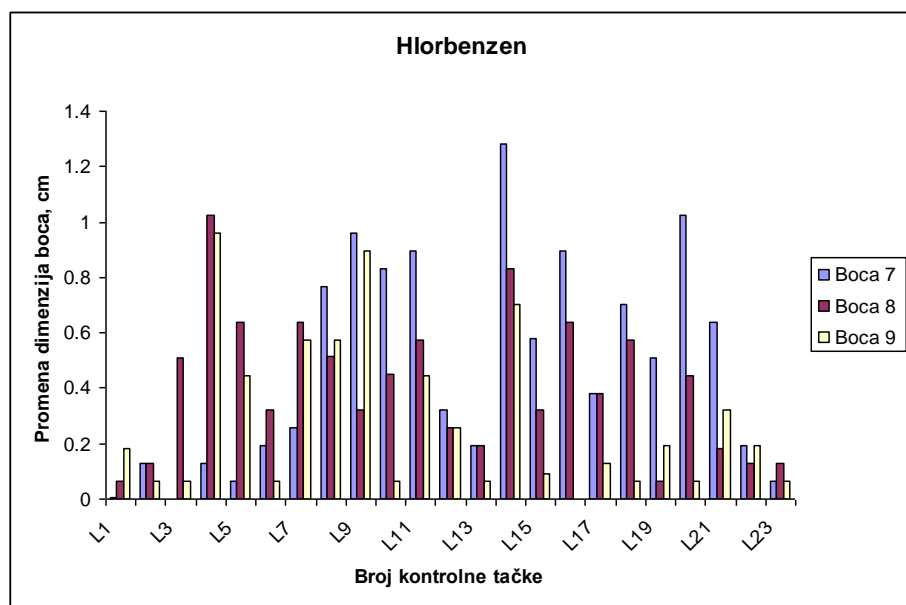
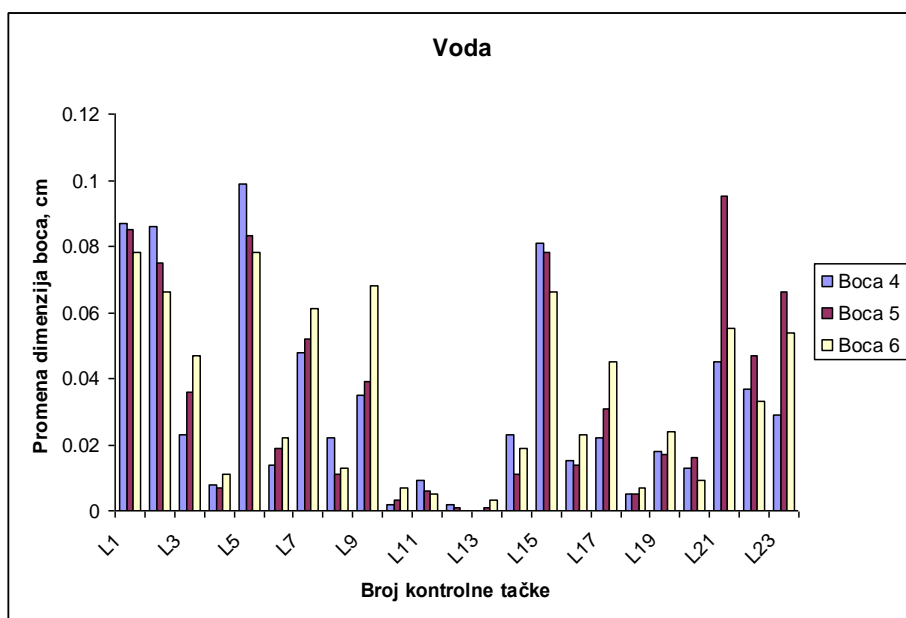
Uzorci predmetnih boca fotografisani su u tri položaja, a kao referentna boca korišćena je boca koja nije bila izložena dejstvu rastvarača i pesticida. Izabране su 23 referentne tačke (slika 133.), kao kontrolne tačke za upoređivanje dimenzionih promena na svim ostalim uzorcima ispitivanih boca.

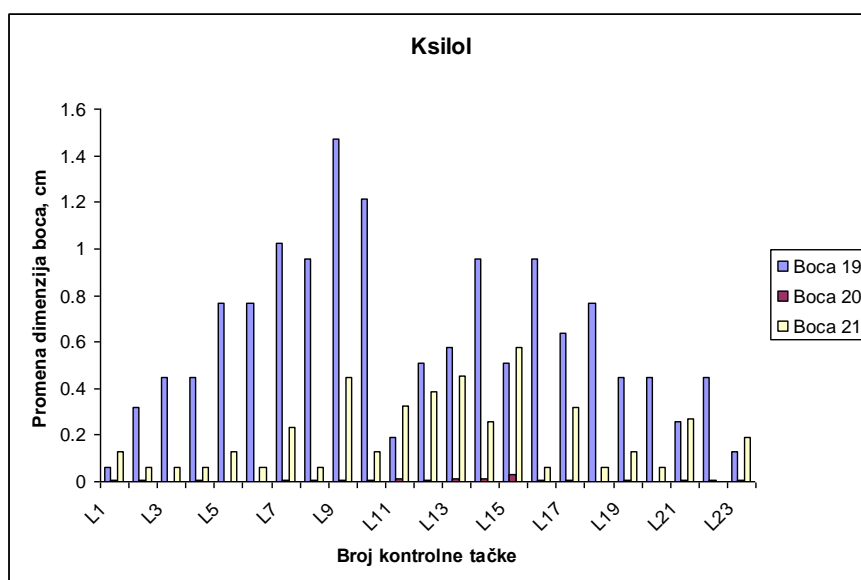
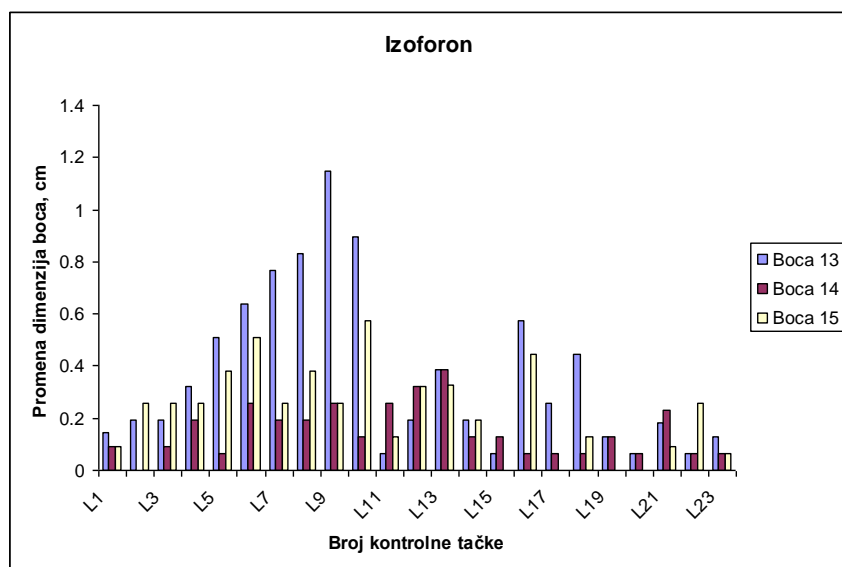


Slika 133. Kontrolne tačke na referentnoj orebrenoj boci od 100 ml

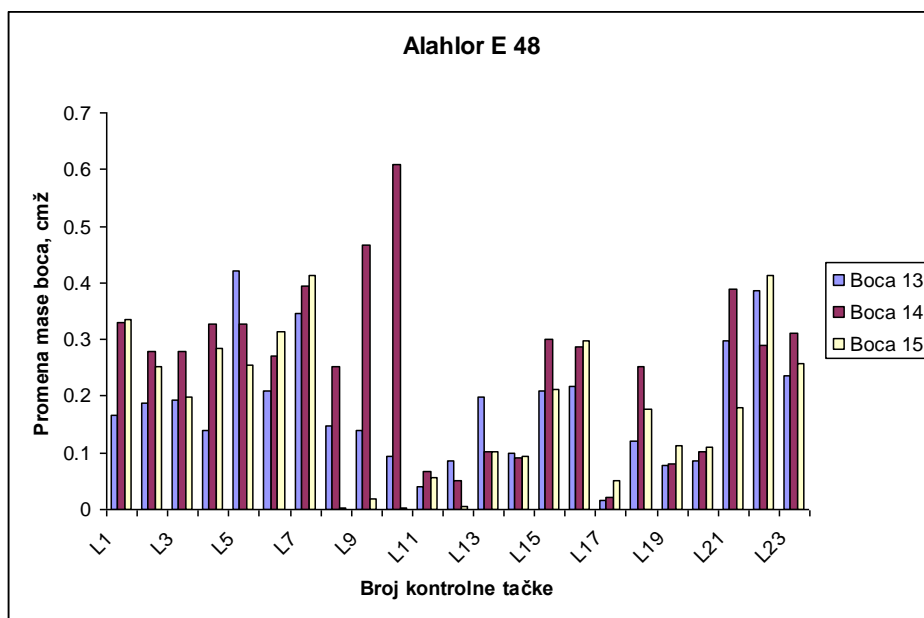
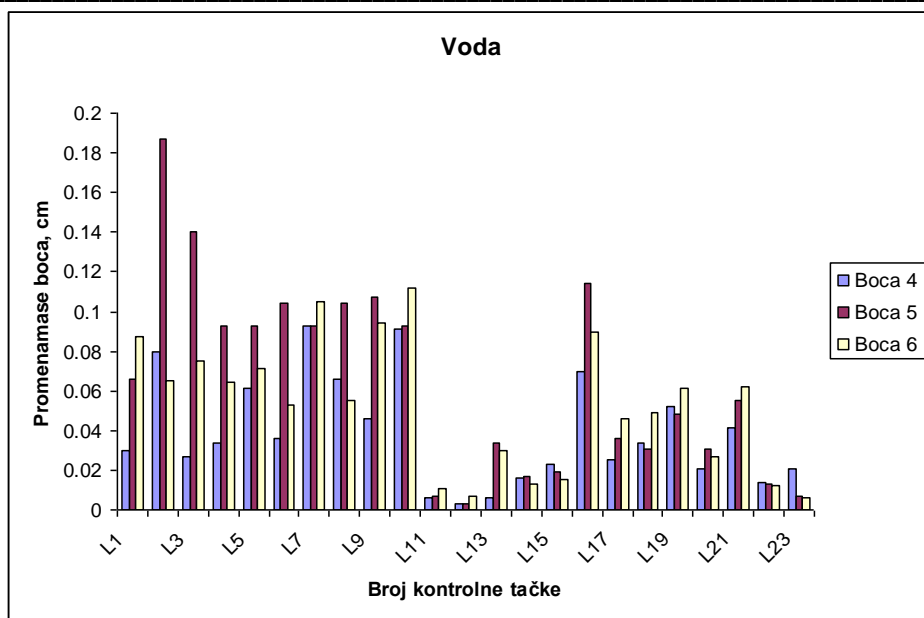
Na osnovu promena mase ispitivanih boca izloženih dejstvu organskih rastvarača tokom testa starenja, za dalju analizu izabrane su boce sa organskim rastvaračima koji se najčešće koriste za formulaciju pesticida (voda, hlorbenzen, izoforon i ksilol).

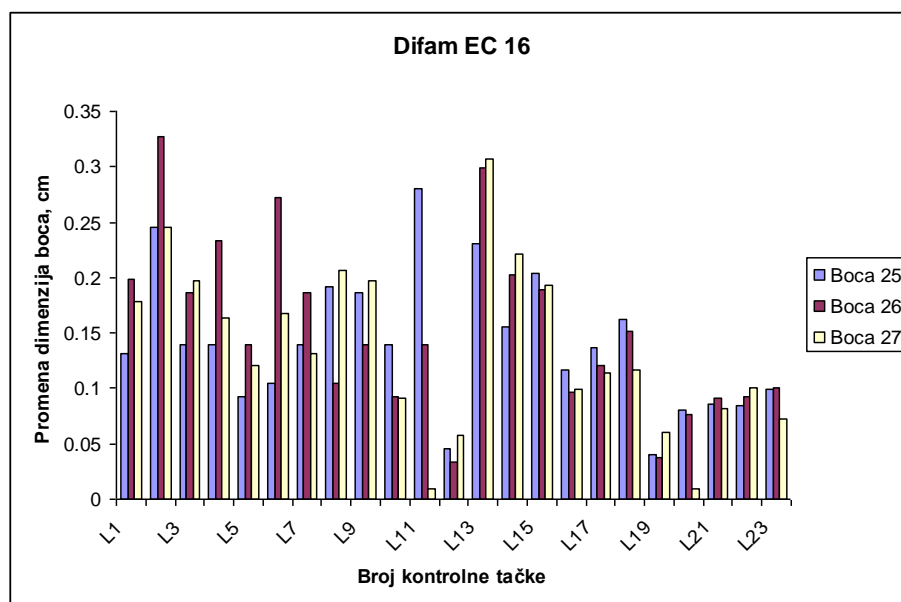
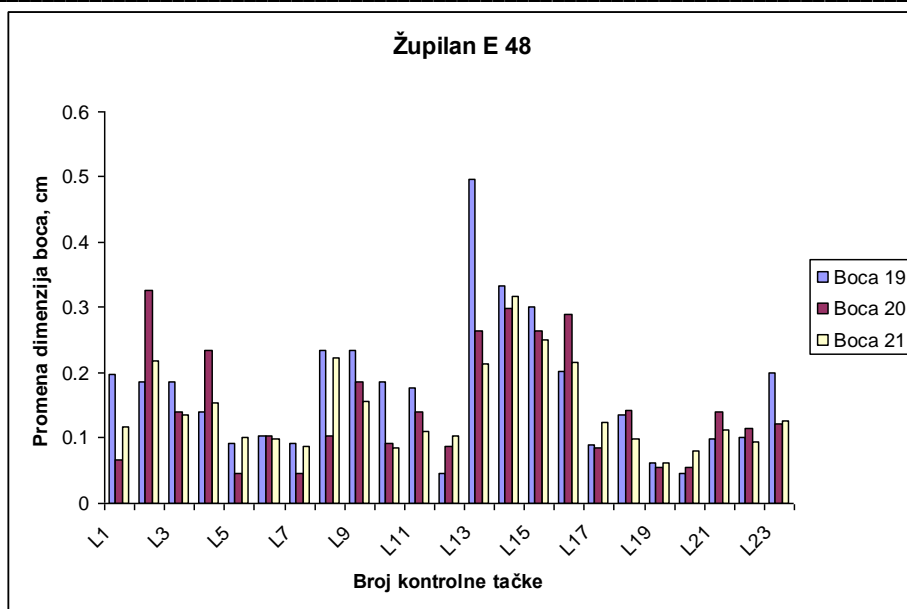
Rezultati odstupanja dimenzija ispitivanih boca sa organskim rastvaračima i pesticidima od kontrolnih tačaka prazne (referentne) boce, izraženi u centimetrima, dati su u tabelama PT 35. i PT 36. (u Prilogu), a grafički prikaz promena dimenzija, na slikama 134 i 135.





Slika 134. Apsolutna odstupanja dimenzija orebrenih boca od 100 ml koje su bile napunjene rastvaračima u odnosu na praznu bocu





Slika 135. Apsolutno odstupanja dimenzija orebrenih boca od 100 ml koje su bile napunjene pesticidima u odnosu na praznu bocu

Dobijeni rezultati pokazali su da su najveće promene u dimenzijama pretrpele, kao što je očekivano, boce sa hlorbenzenom, izoforonom i ksilolom.

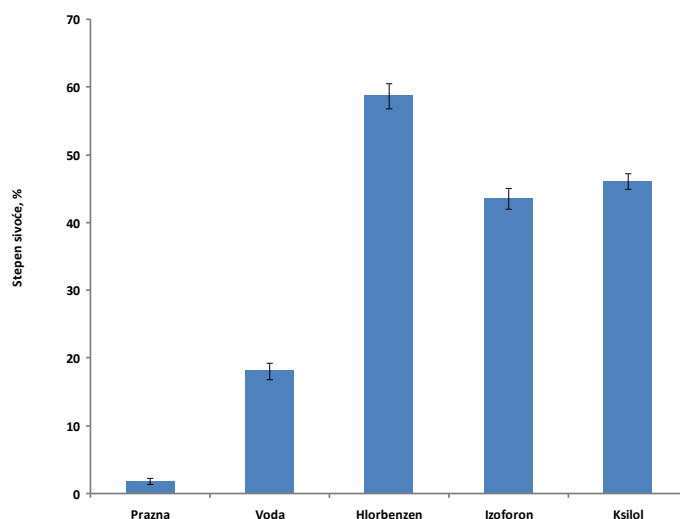
Delovi boca na pozicijama 1-3, 10-14 i 21-23 predstavljaju zone na kojima su boce pretrpele najveće promene. Slične promene dimenzija detektovane su u eksperimentima sa glatkim bocama 50 i 100 ml, što je opisano u poglavljima 7.2 i 8.2. Pored navedenih zona, kod orebrenih boca primećeno je da se u zonama orebrenja javljaju značajna odstupanja u dimenzijama. Ove tačke su označene kao 5,7,9,15,17,19. Uočene promene ukazuju na činjenicu da je u zonama orebrenja došlo do apsorpcije rastvarača u polimer i da se kao posledica bubrenja PET-a, javljaju promene u dimenzijama boca.

9.3. Određivanje udela kristalne faze na PET bocama (*Image Pro Plus*)

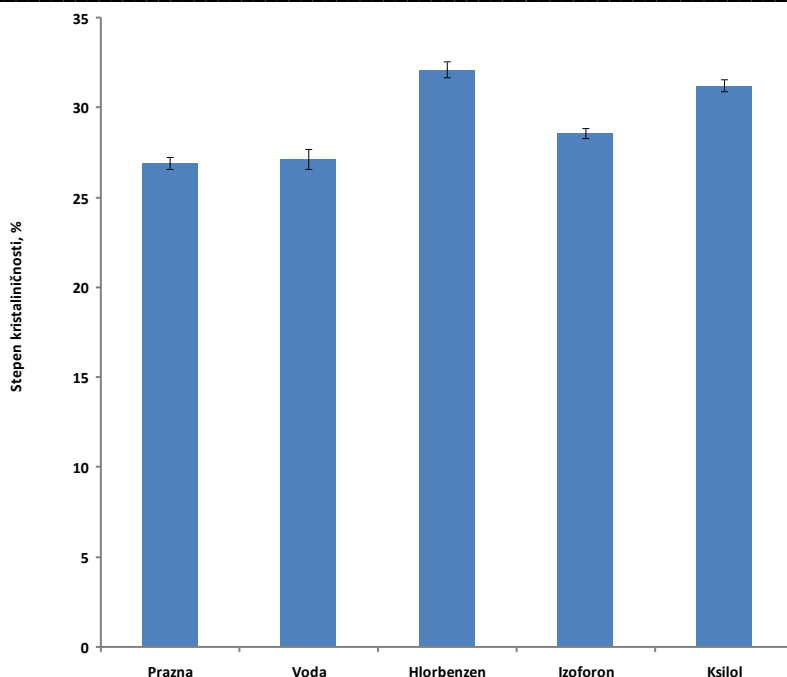
Za određivanje kristalne faze na ispitivanim orebrenim bocama zapremine 100 ml, korišćene su boce koje su pretrpele najveće promene u masi i dimenzijama sa organskim rastvaračima (hlorbenzen, ksilol i izoforon) i boce sa svim ispitivanim pesticidima. Uzorci boca su fotografisani, a zatim je izvršena analiza slika u programu *Image Pro Plus*. Da bi se izvršila analiza slika, izdvojeni su objekti (površine zona, prečnik, obim, sferičnost i ukupan broj objekata) koji su korišćeni za određivanje stepena sivoće uzoraka kao osnov za određivanje udela kristalne faze na ispitivanim uzorcima.

9.3.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Stepen sivoće ispitivanih uzoraka boca sa rastvaračima, prikazan je u tabeli PT 37.(u Prilogu) i na slikama 136. i 137.



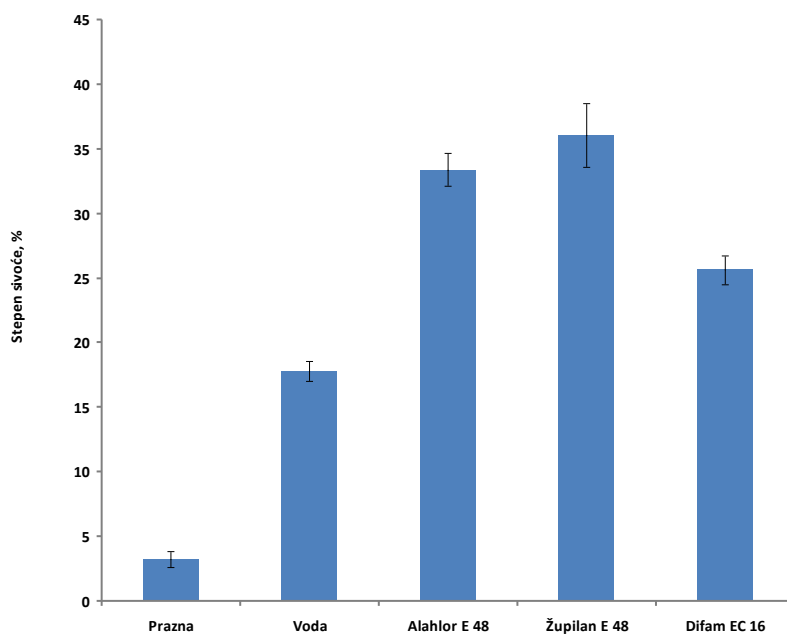
Slika 136. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna orebrenih boca sa rastvaračima od 100 ml



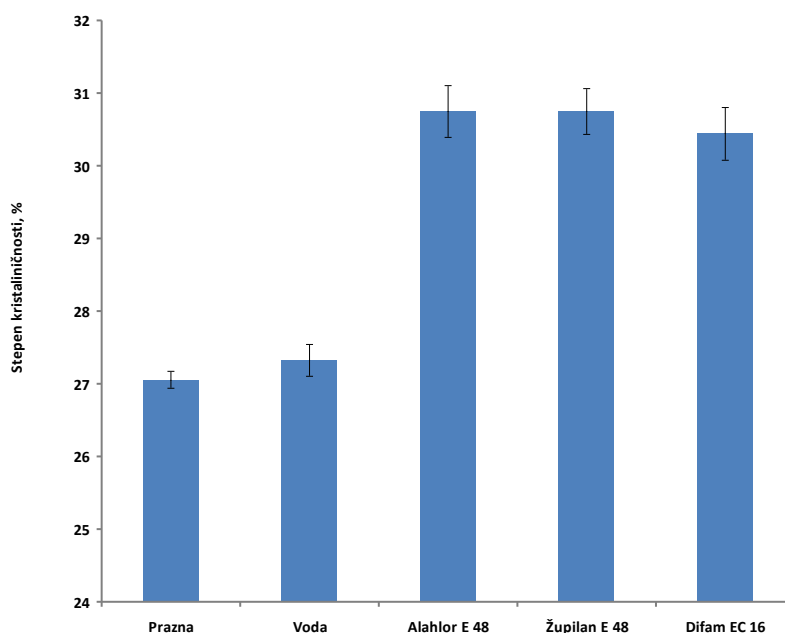
Slika 137. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna orebrenih boca sa rastvaračima od 100 ml

9.3.2. Boce koje su korišćene u eksperimentu sa pesticidima

U tabeli PT 38. (u Prilogu), data je promena stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca napunjenih pesticidima, a grafički prikaz na slikama 138. i 139.



Slika 138. Izmerene vrednosti stepena sivoće dna prazne boce i dna orebrenih boca sa pesticidima od 100 ml



Slika 139. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti dna prazne boce i dna orebrenih boca sa pesticidima od 100 ml

Za određivanje kristalne faze na ispitivanim orebrenim bocama zapremine 100 ml korišćene su boce koje su pretrpele najveće promene u masi i dimenzijama sa organskim rastvaračima (hlorbenzen, ksilol i izoforon) i svim ispitivanim pesticidima.

Promena stepena sivoće (konstatovane kod glatkih boca zapremina 50 i 100 ml, poglavlje 7.3. i 8.3.), potvrđene su i u seriji eksperimenata sa orebrenim bocama od 100 ml. Najveće promene stepena sivoće konstatovane su na bocama sa hlorbenzenom i Alahlorom E 48 (koji sadrži hlorbenzen kao rastvarač), dok se razlika u eksperimentalnim rezultatima desila sa ksilolom i pesticidom Župilan E 48 u čijem sastavu se nalazi ksilol kao rastvarač. U svim dosadašnjim eksperimentima, rastvarači su doveli do veće promene stepena sivoće i udela kristalne faze PET boca od pesticida u čiji sastav ulaze. U serijama eksperimenata sa orebrenim bocama od 100 ml, konstatovana je veća promena u udelu kristalne faze na bocama sa pesticidom u odnosu na rastvarač, što je definitivno posledica samog sastava pesticida (formulacije) i geometrije boce. Na slici 140. prikazane su fotografije boce koje su bile napunjene Alahlorom E48, odnosno Župilanom E48, koji su doveli do vidljivih promena na samim bocama.



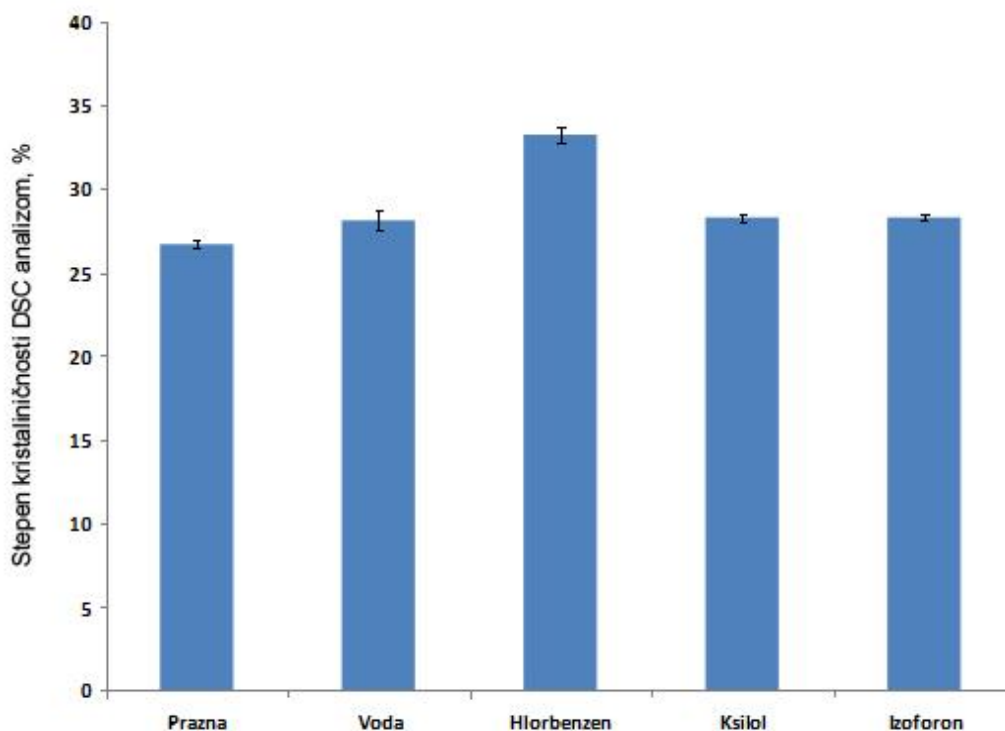
Slika 140. Boca sa Alahlorom E 48 (levo) i boca sa Župilanom E 48 (desno)

9.4. Određivanje udela kristalne faze PET boca DSC analizom

DSC analiza i proračun stepena kristaliničnosti orebrenih boca zapremine 100 ml urađena je u skladu sa postupkom opisanim u poglavlju 6.2.3. Uzorci za DSC analizu uzimani su sa dna boca na pozicijama koje su imale povećani stepen sivoće.

9.4.1. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

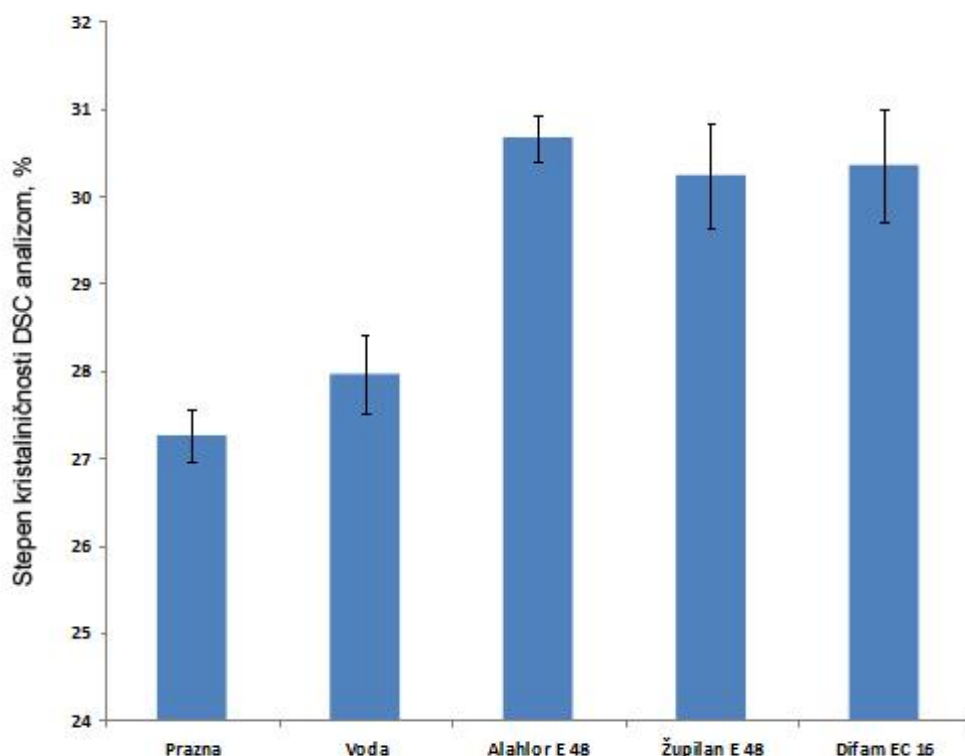
Rezultati DSC analiza na ispitivanim bocama sa rastvaračima, dati su u tabeli PT 39. (u Prilogu), a grafički prikaz na slici 141.



Slika 141. Izmerene vrednosti stepena kristaliničnosti DSC analizom dna prazne boce i dna orebrenih boca od 100 ml koje su bile napunjene rastvaračima

9.4.2. Boce koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Postupak određivanja kristalne faze, DSC analizom, urađen je i na seriji boca sa pesticidima, a rezultati merenja su prikazani u Tabeli PT 40. (u Prilogu) i grafički na slici 142.



Slika 142. Stepen kristaliničnosti dna prazne boce i dna orebrenih boca od 100 ml koje su bile napunjene pesticidima određen DSC analizom

Određivanje udela kristalne faze na ispitivanim uzorcima potvrdilo je činjenicu da su sve vizuelne promene na bocama uslovljene morfološkim promenama u polimeru. Promene u strukturi polimera se manifestuju kroz promenu udela kristalne faze i to povećavanjem udela kristalne faze u polimeru.

U seriji boca napunjenih hlorbenzenom, promena u kristaliničnosti je preko 25 %, dok kod boce sa Alahlorom, iznosi do 15 %, što predstavlja značajan porast udela kristalne strukture u polimeru. Kod izoforona i ksilola ovaj procenat povećanja je manji, ali i dalje jasno izražen, tako da se može konstatovati da su rastvarači/pesticidi uticali na promenu kristaliničnosti u odnosu na početno stanje polimernog materijala.

I u seriji eksperimenata sa orebrenim bocama od 100 ml, konstatovane su promene u stepenu kristaliničnosti, koje su posledica apsorpcije i difuzije rastvarača/pesticida u polimer.

9.5. Zaključak na osnovu eksperimenata za orebrene boce od 100 ml

1) Promena masa na orebrenim bocama zapremine 100 ml, napunjenih organskim rastvaračima i pesticidima nakon testa starenja, ukazuje na apsorpciju i difuziju rastvarača/pesticida kroz ispitivane boce. U tabeli 23. prikazana je masa zaostalog rastvarača u boci i masa rastvarača koji je difundovao kroz zidove boce. Prikazane su srednje vrednosti na osnovu eksperimentalnih podataka.

Tabela 23. Masa apsorbovanog i difundovanog rastvarača za orebrene boce od 100 ml

Uzorak	Masa zaostalog rastvarača u boci (apsorbovani) (g)	Masa difundovanog rastvarača kroz zidove boca (g)
Voda	0,024±0,001	1,050±0,044
Hlorbenzen	1,073±0,082	0,900±0,036
Ksilol	0,115±0,021	0,073±0,009
Izoforon	0,201±0,023	0,169±0,027

Prosečne količine difundovanih i apsorbovanih rastvarača na seriji orebrenih boca od 100 ml su manje, nego u slučaju glatkih boca od 100 ml (tabela 20.). Ova činjenica se može objasniti različitom geometrijom orebrenih boca koja utiče na zaostale napone u boci, a time smanjuje mogućnost za difuziju i apsorpciju rastvarača.

U tabeli 24. prikazana je masa zaostalog pesticida u boci i masa pesticida koji je difundovao kroz zidove boce.

Tabela 24. Masa apsorbovanog i difundovanog pesticida za orebrene boce zapremine 100 ml

Uzorak	Masa zaostalog pesticida u boci (apsorbovani) (g)	Masa difundovanog pesticida kroz zidove boca (g)
Voda	0,065± 0,014	0,610± 0,076
Alahlor E 48	0,296± 0,073	0,182± 0,044
Župilan E 48	0,244± 0,062	0,028± 0,008
DifamEC 16	0,110± 0,012	0,137± 0,011

Na osnovu rezultata eksperimenta sa rastvaračima/pesticidima, može se konstatovati da je značajna količina rastvarača (do 1,4 %) i pesticida (do 0,5 %) ostala trajno „zarobljena” u polimernom materijalu.

2) Orebrene boce od 100 ml, mogu se koristiti za pakovanje organskih rastvarača i pesticida. U slučaju pesticida, organski rastvarači predstavljaju komponente koje se u većoj meri apsorbuju i difunduju kroz polimer. Ovo je potvrđeno određivanjem sadržaja aktivne materije pesticida pre i nakon eksperimenata.

U tabeli 25. date su vrednosti sadržaja aktivne materije pesticida, pre i nakon testa starenja orebrenih boca od 100 ml.

Sadržaj aktivnih materija za ispitivane pesticide pre testa starenja bio je isti kao i u eksperimentima sa glatkim bocama od 50 ml i 100 ml.

Tabela 25. Sadržaj aktivne materije pesticida pre i nakon „testa starenja“

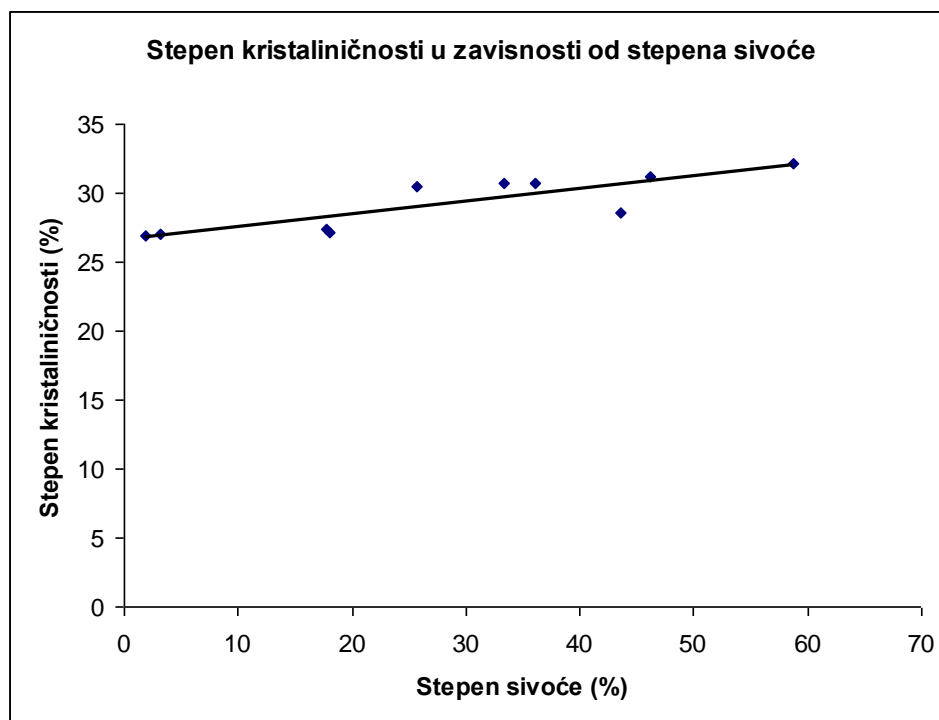
Uzorak	Sadržaj aktivne materije pre testa starenja (g/l)	Sadržaj aktivne materije posle testa starenja (g/l)	Procenat (%)
Alahlor E48	479,2	478,3±0,2	99,56±0,2
Župilan E 48	481,5	480,1±0,2	99,61±0,2
Difam E 16	161/158,6*	160,6±0,2/158,5*±0,1	99,55±0,2

*aktivne materije desmedifam/fenmedifam

Test starenja serije orebrenih boca od 100 ml potvrdio je zapažanje o opravdanosti pakovanja pesticida u PET ambalažu, jer je tokom perioda ispitivanja (rok trajanja 2 godine), sadržaj aktivne materije ostao u granicama prihvatljivosti od 97 % od početnog sadržaja.

Količine apsorbiranih rastvarača/pesticida, iako znatno manje od prethodnih eksperimenata, ukazuju na problem kategorisanja PET ambalaže za pakovanje pesticida kao opasnog otpada.

3) I u slučaju orebrenih boca od 100 ml, koeficijent linearne korelacije između stepena sivoće i stepena kristaliničnosti iznosi 0,947 i statistički je značajan ($p < 0,001$), tako da se može konstatovati da između ovih parametara postoji linearna korelacija (slika 143.).



Slika 143. Linearna zavisnost stepena krstaliničnosti i sivoće

4) Stepem kristaliničnosti ispitivanih orebrenih boca od 100 ml sa rastvaračima/pesticidima, određen je DSC analizom i potvrđeno je da dolazi do povećanja udela kristalne faze na ispitivanim uzorcima. Rezultati DSC analize su u potpunosti saglasni sa analizom slike u programu *Image Pro Plus*, koja je primenjena na istoj seriji ispitivanih boca. Dobijeni rezultati ukazuju da se analiza morfoloških promena na PET ambalaži može detektovati i nedestruktivnim metodama kao što je metoda analize slike.

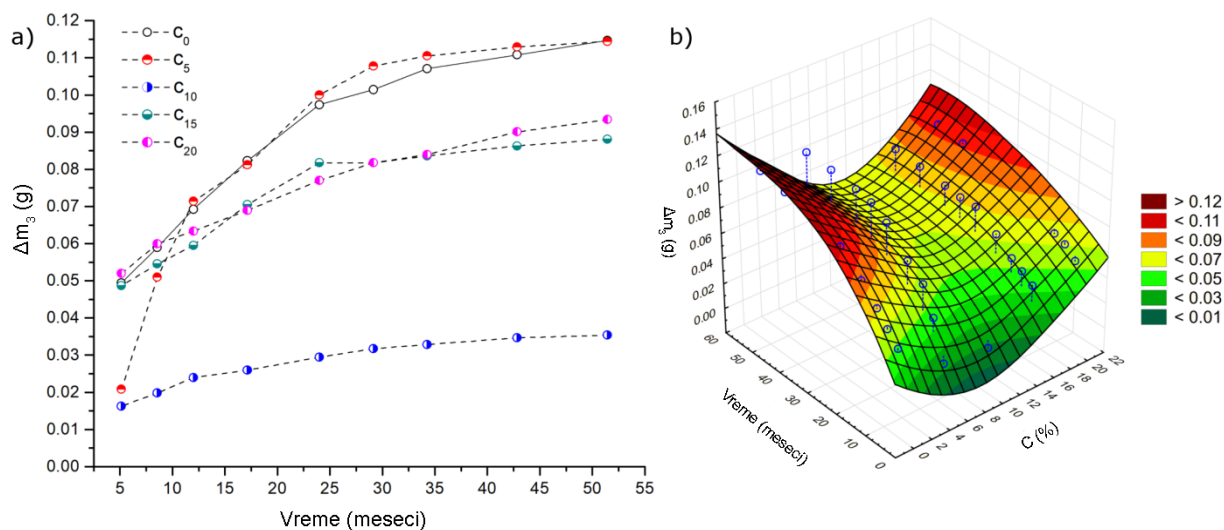
5) Na osnovu poređenja eksperimentalnih rezultata za glatke i orebrene boce iste zapremine, konstatovane su manje promene na orebrenim bocama u odnosu na glatke boce. U eksperimentima sa orebrenim bocama prisutna je znatno manja apsorpcija i difuzija rastvarača i pesticida, a kao posledica toga, manje promene u morfologiji PET-a, što ima za posledicu manje promene u kristalnoj strukturi. Takva činjenica se direktno može povezati sa geometrijom boca (orebrenom strukturom) i kao takva ukazuje na stabilnije ponašanje orebrenih boca u odnosu na glatke za navedene tipove rastvarača/pesticida.

10. Rezultati predviđanja emisije cipermetrina kroz PET boce korišćenjem GRNN modela

Rezultati svih prethodnih eksperimenata sa organskim rastvaračima i pesticidima i različitim zapreminama PET boca, ukazali su na postojanje značajnih količina organskih rastvarača/pesticida koji difunduju kroz PET boce (poglavlja 7.5, 8.5 i 9.5.). Analiza rezultata na osnovu prethodnih eksperimenata, potvrdila je promene u strukturi PET-a (promene udela kristalne faze u materijalu i promena masa praznih boca tokom testa starenja). Imajući u vidu standardnu proceduru testa starenja, analizirani rezultati su predstavljali zaključke koji su podrazumevali period skladištenja od 2 godine (14 dana prema CIPCAC metodi - poglavlje 6.2.4.). Pitanje dinamike emisije (difuzije) organskih rastvarača/pesticida nije moglo biti ispitivano, zbog dužine trajanja testa. Imajući u vidu da je znatno veća zastupljenost PET ambalaže za pakovanje pesticida (kao finalnog proizvoda), ispitivanja emisije tokom skladištenja urađena su sa pesticidom čije je prisustvo već konstatovano u ambalažnom otpadu (aktivna materija cipermetrin). Rezultati modifikovanog testa starenja, promena mase praznih boca, vreme skladištenja i sastav aktivne materije u pesticidu su bili ulazni podaci za modelovanje veštačke neuronske mreže.

10.1. Promena mase PET boca u zavisnosti od koncentracije pesticida i vremena skladištenja

Rezultati promene mase praznih boca nakon testa starenja (opisanog u poglavlju 6.2.7.), prikazani su u tabelama PT 41., PT 42., PT 43., PT 44. i PT 45. (u Prilogu), a na osnovu rezultata dobijena je grafička zavisnost promena mase praznih boca u zavisnosti od koncentracije pesticida i vremena, prikazana na slici 144 .



Slika 144. Promena mase praznih boca ispitivanih serija pesticida u zavisnosti od vremena i koncentracije aktivne materije

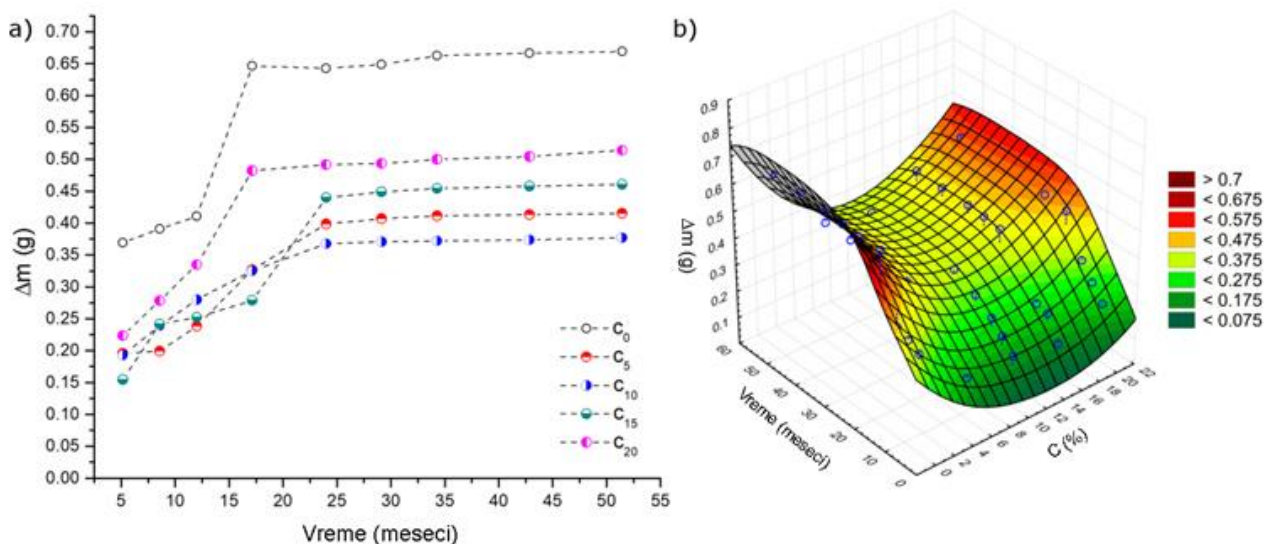
Na osnovu rezultata promene mase ispitivanih PET boca tokom testa starenje može se konstatovati povećanje mase boca u svim serijama eksperimenta. Povećanje mase boca je veće na početku testa starenja, a nakon izvesnog vremena masa boca ostaje gotovo konstantna. Boce sa rastvaračem (ksilolom) i koncentracijom cipermetrina od 5 % (C₅), pokazuju slično ponašanje. Boce sa većom koncentracijom cipermetrina (15 i 20 %) C₁₅ i C₂₀, takođe pokazuju uporedive rezultate promene mase boca ali su veće od promena masa boca sa manjom koncentracijom cipermetrina. Uzorci boca sa koncentracijom cipermetrina od 10 % (C₁₀) pokazuju značajno drugačije ponašanje u odnosu na sve ostale uzorke (3 do 4 puta manje povećanje mase).

Difuzija ksilola u PET boce može se objasniti sličnim vrednostima parametara rastvorljivosti ksilola i PET-a [258, 259]. Molekuli ksilola mogu da prodiru u slobodnu zapreminu PET-a, tako da dolazi do povećanja mase ispitivanih PET boca. Imajući u vidu strukturu i polarnost molekula ksilola, difuzija kroz polimerni materijal (PET) je moguća jer slobodna zapremina PET-a ne može da zadrži molekule ksilola zarobljene u PET-u.

Rezultati testa starenja PET boca sa pesticidima (Serije II - Serija V), pokazali su slično ponašanje kao i sa rastvaračima, ali je količina difuzije manja nego u slučaju boca sa čistim rastvaračem. Uzrok za takvo ponašanje je različita veličina molekula ksilola i cipermetrina ($M_{\text{ksilol}}=106,16$ g/mol; $M_{\text{C}}=416,3$ g/mol) ali i prisustva emulgatora. U sastavu ispitivanih pesticida se pored aktivne materije i rastvarača, nalazi i mešavina anjonskih i nejonskih emulgatora. Na osnovu Hensenove teorije [261], svi molekuli u sastavu pesticida, su definisani sa parametrima koji opisuju interakciju između molekula, a odnose se na: Londonove interakcije, Kesonove interakcije i vodonične veze koje su osnova kohezionih sila između molekula u sastavu pesticida. Pomenute interakcije određuju sposobnost penetracije a kasnije i difuzije molekula cipermetrina kroz PET boce. Nakon što molekuli cipermetrina popune slobodnu zapreminu PET-a (srazmerno veličini molekula cipermetrina), dalja difuzija kroz zidove boca je praktično nemoguća za molekule cipermetrina. S druge strane, molekuli ksilola su manji, tako da je njihova difuzija i dalje moguća ali je značajno smanjena zbog smanjenja slobodne zapremine u PET-u. Količine apsorbovanog pesticida u PET bocama može biti značajna a pogotovu, sadržaj cipermetrina koji je već detektovan u plastičnoj ambalaži za pesticide [262].

10.2. Emisija kroz PET boce

Pored promena mase praznih boca na ispitivanim serijama pesticida, uočena je i promena (smanjenje mase) punih boca tokom testa starenja (prikazane u tabelama PT 41.- PT 45. kao posledica emisije, difuzije, kroz PET boce. Zavisnost emisije kroz PET boce za ispitivane serije u zavisnosti od vremena i koncentracije pesticida data je na slici 145.



Slika 145. Promena mase punih boca ispitivanih serija pesticida u zavisnosti od vremena i koncentracije aktivne materije

Smanjenje mase PET boca, kao posledica emisije rastvarača/pesticida, konstatovano je u slučaju ksilola, ali i svih formulacija cipermetrina (slika 145.). Emisija kroz PET boce je uočena u prvoj polovini (do 14 dana) eksperimenta (što odgovara realnim uslovima skladištenja do 24 meseca), a zatim je prestala. Emisija kroz PET boce najkraće je trajala u slučaju rastvarača i formulacije cipermetrina sa 20 % aktivne materije (Serija V-C₂₀), ali ta emisija je bila značajno veća (70 do 130 %) u odnosu na emisiju ostalih koncentracija cipermetrina od 70 do 130 %. Emisiona stopa (mg/mesec·boca) za sve ispitivane serije uzoraka, data je u tabeli 26.

Tabela 26. Emisiona stopa kroz PET boce u zavisnosti od vremena i koncentracije cipermetrina

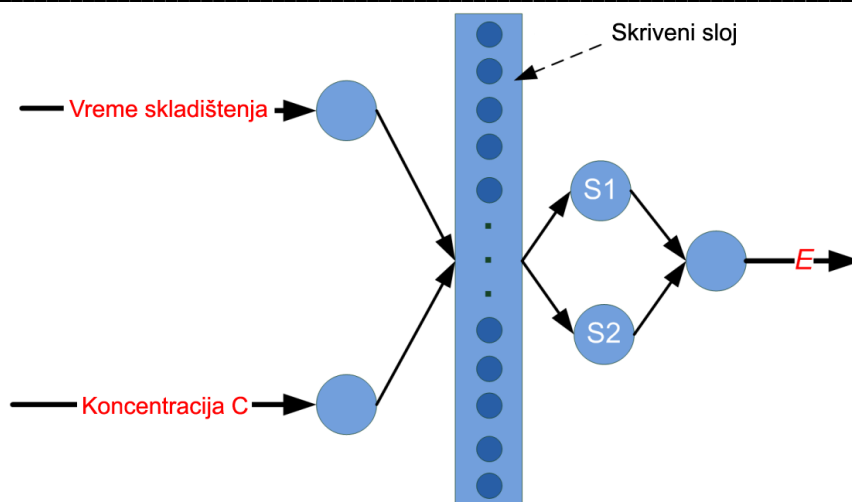
Broj Serije/Oznaka	Koncentracija (C) %	Emisiona stopa (mg/mesec·boca)	Vreme skladištenja
Serija I / C ₀	0	38,0	Prvih 17 meseci
Serija II / C ₅	5	16,6	Prva 24 meseca
Serija III / C ₁₀	10	15,3	Prva 24 meseca
Serija IV / C ₁₅	15	18,3	Prva 24 meseca
Serija V / C ₂₀	20	28,4	Prvih 17 meseci

Najniža emisiona stopa od 15,3 (mg/mesec) utvrđena je kod Serije III, sa 10 % aktivne materije cipermetrina, što je bilo očekivano imajući u vidu promenu mase PET boca nakon 30 dana testa starenja (slika 144.). Kao što je već naglašeno, pesticidi predstavljaju složenu mešavinu aktivne materije, rastvarača i adjuvenata (emulgatora u ovom slučaju), dok njihov zajednički odnos ima najveću ulogu u stabilnosti pesticida [263]. Potvrđeno je da je formulacija pesticida sa koncentracijom cipermetrina od 10 %, najstabilniji sistem cipermetrin/ksilol/emulgatori sa najmanjom difuzijom i emisijom pesticida.

10.3. Predviđanje emisije PET boca

Na osnovu podataka sa slike 145. može se konstatovati nelinearna zavisnost emisione stope u zavisnosti od vremena skladištenja i koncentracije cipermetrina (C). Takva činjenica omogućava korišćenje veštačkih neuronskih mreža (ANN) za predviđanje emisije pesticida tokom vremena skladištenja/roka trajanja.

Imajući u vidu broj i vrstu dostupnih podataka (vreme skladištenja i koncentraciju cipermetrina), definisan je GRNN tip mreže (opisan u poglavlju 4.2.4. i 6.2.7.). Podaci o vremenu skladištenja i koncentraciji pesticida podeljeni su na set podataka, validaciju i testiranje i to na: 30, 9 i 6 tačaka. Korišćena GRNN mreža ima 2 ulazna signala (vreme skladištenja i koncentraciju cipermetrina (C)), 30 neurona u skrivenom sloju, 2 sumarna neurona i 1 izlazni. Izgled korišćene GRNN mreže dat je na slici 146.



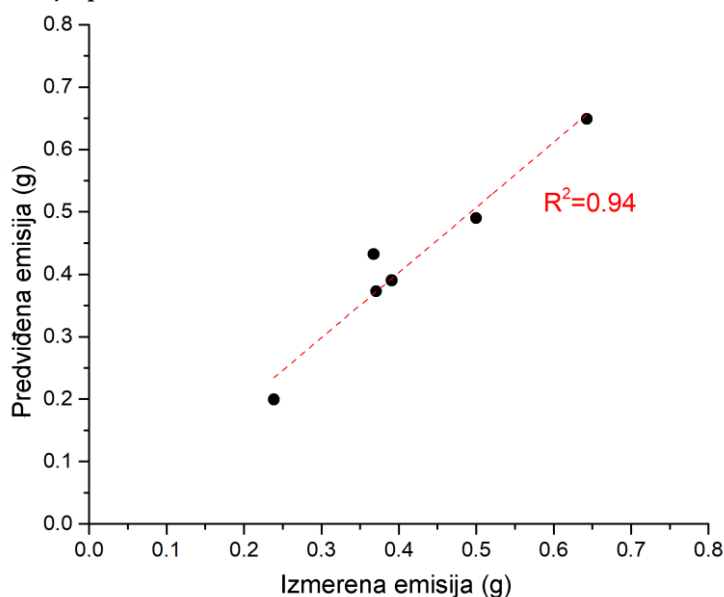
Slika 146. Arhitektura GRNN mreže primenjene za predviđanje emisione stope pesticida

Valjanost korišćenog modela GRNN mreže procenjena je statističkim metodama (poglavlje 4.4.): koeficijentom korelacije (r), koeficijentom determinacije (linearne korelacije) (R^2), kvadratnim korenom srednje kvadratne greške (RMSE), srednjom apsolutnom greškom (MAE) i srednjom vrednošću apsolutne greške (MAPE) (definisanim u poglavlju 4.4.). U tabeli 27. date su vrednosti procenjenih statističkih parametara.

Tabela 27. Procena performansi GRNN modela

Parametri GRNN	Model GRNN
r	0.97
RMSE (g)	0.032
MAE (g)	0.001
MAPE (%)	6.2

Na osnovu procenjenih statističkih parametara GRNN mreže, na slici 147. prikazana je procena vrednosti emisije pesticida u zavisnosti od izmerenih vrednosti emisije.



Slika 147. Zavisnost procenjene vrednosti emisije u zavisnosti od izmerenih vrednosti na osnovu GRNN mreže

Procenjene performanse GRNN modela (tabela 27. i slika 147.) ukazuju na pouzdan model GRNN mreže, sa visokom vrednošću R^2 i malom apsolutnom i relativnom greškom. Vrednost MAPE od 6,2 % ukazuje da je model GRNN neuronske mreže visoko precizan u skladu sa Luisovom interpretacijom MAPE rezultata [264].

Analizom osetljivosti primenjenog GRNN modela (tabela 28.) ustanovljeno je da oba ulazna parametra (vreme skladištenja i koncentracija cipermetrina-C), utiču na emisiju kroz PET boce, pri čemu je vreme skladištenja značajniji parametar od koncentracije aktivne materije.

Tabela 28. Analiza „osetljivosti“ korišćenog GRNN modela

Ulazna veličina	Faktor ujednačavanja-ISF
Vreme skladištenja	2,15
Koncentracija cipermetrina (C)	1,69

10.4. Zaključak na osnovu primene GRNN modela za predviđanje emisije pesticida kroz PET boca

Na osnovu rezultata eksperimenta testa starenja sa serijama pesticida koji u svom sastavu imaju različite koncentracije aktivne materije cipermetrina, konstatovano je sledeće:

1) Promene u masi PET boca tokom testa starenja posledica su difuzije, a potom i emisije rastvarača/aktivne materije kroz PET boce. Usled difuzije rastvarača/pesticida u PET boce došlo je do povećanja mase praznih PET boca (posle "testa starenja") za oko 1,5 % u odnosu na početnu masu boca. Ova količina rastvarača/pesticida je trajno "zarobljena" u PET boci bez obzira na standardne procedure ispiranja. Cipermetrin je aktivna materija čije je prisustvo konstatovano u ambalaži za pakovanje pesticida čak i u slučaju višeslojnih COEX HDPE boca [265].

2) Emisiona stopa za ispitivane serije pesticida, nalazi se u rasponu od 15,3 do 38,0 mg/mesec·kontejner i zavisi od koncentracije cipermetrina u pestocidu. Korišćeni odnos i količina emulgatora u pripremi serije uzoraka ukazao je na značaj izbora emulgatora pri formulaciji pesticida. Korišćeni odnos emulgatora pokazao je najveće efekte (najmanju emisiju) u slučaju formulacije pesticida sa 10 % aktivne materije cipermetrina, što dovodi do konstatacije da je za veće koncentracije aktivne materije potrebno koristiti veće količine emulgatora (u istom odnosu), kako bi se smanjila emisija rastvarača/pesticida kroz PET boce.

3) Emisiona stopa rastvarača/pesticida može se sa uspešno predvideti korišćenjem opšte regresijske veštačke neuronske mreže (GRNN), sa samo dve vrste ulaznih podataka (koncentracijom aktivne materije i vremenom skladištenja) uz dovoljan broj

eksperimentalnih podataka. Na osnovu analize „osetljivosti“, konsatovano je da je vreme skladištenja značajniji parametar od koncentracije aktivne materije, tako da organizacija i planiranje proizvodnje pesticida (minimalan lager gotovih proizvoda) dobija posebnu važnost zbog smanjenja emisije pesticida.

4) Ambalažni otpad (PET boce koje se koriste za pakovanje pesticida) jesu opasan otpad i kao takav se moraju i tretirati. Ovakvu vrstu opasnog otpada nije moguće reciklirati jer je nemoguće ekstrahovati niti eliminisati „zarobljene“ količine rastvarača/pesticida iz zidova boca, pa je zbog toga neophodno obezbediti adekvatno skladištenje, a potom i uništavanje ovakve vrste otpada.

ZAKLJUČAK

Osnovni cilj istraživanja opisanih u doktorskoj disertaciji je ispitivanje uticaja organskih rastvarača i EC formulacija pesticida na PET boce tokom roka trajanja proizvoda. Promene na bocama usled dejstva organskih rastvarača/pesticida, a kao posledica apsorpcije i difuzije, konstatovane su metodom analize slike, korišćenjem programa *Image Pro Plus*. Na osnovu analize slika boca korišćenih u eksperimentima izdvojene su zone na bocama koje su pretrpele najveće promene u obliku i transparentnosti (stepenu sivoće). Vrednosti stepena sivoće na izdvojenim zonama dovedene su u vezu sa promenama u strukturi polimera i izražene kao promena stepena kristaliničnosti. Određivanje stepena kristaliničnosti boca konvencionalnom DSC metodom potvrdilo je povećanje udela kristalne faze kod ispitivanih uzoraka. Rezultati DSC analize i postupka određivanja udela kristalne faze analizom slike u programu *Image Pro Plus* su saglasne za sve ispitivane boce, tako da je potvrđena pretpostavka da se analiza vizuelnih i morfoloških promena na PET ambalaži može detektovati i nedestruktivnim metodama kao što je metoda analize slike.

Na osnovu ispitivanja boca korišćenih u eksperimentima sa rastvaračima, metodom polariskopije, konstatovane su promene u redu izohroma i intenzitetu polarizovane svetlosti, što je ukazalo na povećanje zaostalih napona u materijalu koji su posledica promena u strukturi PET-a i mogu se koristiti za utvrđivanje kritičnih mesta u ambalaži, koja mogu dovesti do loma i pucanja materijala.

Analiza sadržaja aktivne materije u pesticidima, nakon testa starenja imala je za cilj da potvrdi fenomene difuzije organskih rastvarača i pesticida kroz PET boce, ali i da potvrdi opravdanost korišćenja PET ambalaže za pakovanje pesticida.

Primena opšte regresijske veštačke neuronske mreže (GRNN) pokazala je mogućnost predviđanja emisije stope rastvarača/pesticida tokom perioda skladištenja pesticida sa samo dve vrste ulaznih podataka (koncentracija aktivne materije i vreme skladištenja) uz dovoljan broj eksperimentalnih podataka.

Na osnovu analiziranih eksperimentalno dobijenih podataka može se zaključiti:

1) Promena mase glatkih boca zapremine 50ml i 100 ml i orebrenih boca zapremine 100 ml u serijama eksperimenata "test starenja" ukazuju na apsorpciju i difuziju rastvarača/pesticida kroz PET boce. Količine difundovanih/apsorbovanih rastvarača u PET boce date su u tabeli 29., a pesticida u tabeli 30.

Tabela 29. Količine difundovanih/apsorbovanih rastvarača u PET boce

Vrsta PET boca	Promena mase rastvarača u odnosu na početnu masu usled difuzije (%)	Promena mase rastvarača u odnosu na početnu masu usled apsorpcije (%)
Glatke (50 ml)	0,17-1,41	1,10-7,55
Glatke (100 ml)	0,91 -1,61	1,54-8,44
Orebrene (100 ml)	0,07-0,90	0,61-5,70

Tabela 30. Količine difundovanih/apsorbovanih pesticida u PET boce

Vrsta PET boca	Promena mase pesticida u odnosu na početnu masu usled difuzije (%)	Promena mase pesticida u odnosu na početnu masu usled apsorpcije (%)
Glatke boce 50 ml	0,11-0,73	0,70-1,12
Glatke boce 100 ml	0,05-0,13	0,91-1,61
Orebrene boce 100 ml	0,03-0,18	0,58-1,57

Na osnovu dobijenih rezultata promena masa boca u seriji eksperimenata sa organskim rastvaračima može se konstatovati sledeće:

- Na svim ispitivanim bocama od PET-a konstatovana je značajna količina organskih rastvarača koji su ostali apsorbovani unutar ambalaže (0,61 do 8,44 % apsorbovanih rastvarača u odnosu na masu ispitivanih boca);

- Količine apsorbovanih rastvarača zavise od zapremine i geometrije boce;

- Orebrene boce u poređenju sa glatkim bocama iste zapremine apsorbuju manju količinu organskih rastvarača, što je posledica geometrije (oblika) boce;

- Bez obzira na zapreminu i oblik boce, količine apsorbovanih organskih rastvarača determinišu PET ambalažu koja je korišćena za njihovo pakovanje, kao opasan otpad;

- Kod svih serija eksperimenata konstatovana je difuzija pesticida kroz PET boce (0,03 do 0,73 % rastvarača u odnosu na zapreminu upakovanog proizvoda);

- Difuzija organskih rastvarača zavisi od zapremine i oblika PET boca;

Na osnovu dobijenih rezultata promena masa boca u seriji eksperimenata sa pesticidima može se konstatovati sledeće:

- Na svim ispitivanim bocama konstatovana je apsorpcija i difuzija pesticida kroz PET boce;

- Količine apsorbovanih pesticida u odnosu na masu ispitivanih boca je značajno manja, nego u seriji eksperimenata sa organskim rastvaračima (0,58 do 1,61 %), što je posledica tipa

interakcija aktivne materije sa organskim rastvaračima i emulgatorima (Kesonove, Londonove i Van der Valsovih privlačnih sila)

- Poređenjem rezultata eksperimenata apsorpcije organskih rastvarača i pesticida, može se konstatovati slično ponašanje PET boca sa organskim rastvaračima i pesticidima (hlorbenzen-Alahlor E 48, ksilol-Župilan E 48, izoforon-Difam EC 16);

- Količine difundovanih pesticida kroz PET boce su značajno manje od difuzije organskih rastvarača, ali su konstatovane u svim eksperimentima, pa je opravdano klasifikovanje PET ambalaže (za pakovanje pesticida) kao opasan otpad.

2) Promene u masi ispitivanih boca sa rastvaračima/pesticidima tokom "testa starenja" dovele su do promena u dimenzijama (obliku) i transparentnosti boca, što je konstatovano analizom slike korišćenjem programa za analizu slike (*Image Pro Plus*). Sve promene na bocama se mogu definisati brojem objekata sa promenjenom strukturom, a na osnovu broja objekata moguće je odrediti promene u strukturi PET boca. Promene u strukturi su određene kao promene vrednosti stepena sivoće i izražene kao promena kristaliničnosti.

Na osnovu eksperimentalnih podataka može se zaključiti sledeće:

- promene u dimenzijama boca posledica su apsorpcije i difuzije rastvarača/pesticida i mogu se konstatovati upoređivanjem sa praznom (referentnom) bocom koja je izložena istim uslovima "testa starenja" kao i boce napunjene rastvaračima/pesticidima;

- najizraženije promene u dimenzijama boca u svim serijama eksperimenata sa rastvaračima/pesticidima konstatovane su u delu "grla" i "vrata" boce i dna boca;

- promene u strukturi PET boca se mogu definisati kao broj objekata sa promenjenom strukturom, a na osnovu (transparentnosti i stepena sivoće) može se odrediti stepen kristaliničnosti ispitivanih uzoraka;

- u svim serijama eksperimenata sa ispitivanim bocama, dobijeni su linearni koeficijenti korelacije između stepena sivoće i stepena kristaliničnosti;

3) Na serijama ispitivanih boca sa rastvaračima/pesticidima izvršeno je određivanje stepena kristaliničnosti DSC analizom (kao konvencionalnom metodom) i konstatovano:

- rezultati DSC analiza za sve serije ispitivanih uzoraka su u potpunosti u saglasnosti sa stepenom kristaliničnosti određenim korišćenjem programa za analizu slike (*Image Pro Plus*);

- analiza slike u programu *Image Pro Plus* može se koristiti kao nedestruktivna metoda za detektovanje morfoloških promena na PET ambalaži;

- metoda analiza slike u programu *Image Pro Plus* omogućava ispitivanje velikog broja uzoraka za znatno kraće vreme nego konvencionalne DSC analize.

4) Na osnovu analize sadržaja aktivne materije u serijama eksperimenata sa pesticidima nakon "testa starenja", može se konstatovati:

- sadržaj aktivne materije u svim eksperimentalnim ispitivanjima potvrdio je da smanjenje sadržaja aktivne materije nije veće od 0,64 % u odnosu na početni sadržaj, tako da je opravdano korišćenje PET ambalaže za pakovanje pesticida koji su bili predmet eksperimentalnog rada.

5) Primenom opšte regresijske veštačke neuronske mreže (GRNN) na različite sastave iste aktivne materije (cipermetrina) u pesticidu (5%, 10%, 15% i 20 %), moguće je predvideti emisiju stopu pesticida tokom vremena skladištenja.

Rezultati eksperimentalnih ispitivanja ukazuju na:

- efikasnost korišćenja opšte regresijske veštačke neuronske mreže (GRNN) sa samo dve vrste ulaznih podataka (koncentracijom aktivne materije i vremenom skladištenja);

- na osnovu analize osetljivosti, može se konstatovati da je vreme skladištenja značajniji parametar od koncentracije aktivne materije;

- emisiona stopa za ispitivane serije pesticida za svaku bocu, nalazi se u rasponu od 15,3 do 38,0 mg/mesec i zavisi od koncentracije cipermetrina u pesticidu;

- odnos i količina emulgatora imaju različite efekte na emisiju stopu pesticida i zavise od sadržaja aktivne materije;

- najveći efekat (najmanju emisiju) pesticida za isti odnos emulgatora je konstatovan u eksperimentima sa formulacijom pesticida sa 10 % aktivne materije cipermetrina, tako da je potrebno eksperimentalnim putem odrediti količine i odnos emulgatora za svaki sadržaj aktivne materije u finalnom pesticidu.

LITERATURA

- [1]<http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyesters.html>
- [2]Ulrich, K.T. *Introduction to industrial polymers*, 2nd ed., Munich ; New York: Hanser Publishers. 1993,
- [3]https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf
- [4]S. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens, *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*, Waste Manag. 29 2625–2643. doi:10.1016/j.wasman (2009)
- [5]Pravilnik o vrstama ambalaže za pesticide i đubriva i o uništavanju pesticida i đubriva "Službeni list SRJ", br. 35/99 i 63/2001 - dr. pravilnik, "Sl. list SCG", br. 1/2003 - Ustavna povelja i "Sl. glasnik RS", br. 13/2010 - dr. pravilnik
- [6]Marnasidis S, Stamatelatos K, Verikouki E, Kazantzis K *Assessment of the generation of empty pesticide containers in agricultural Areas*, J Environ Manage 224:37–48. (2018)
- [7]S. A. Jabarin, *PET technology and processing Textbook*, University of Toledo, (1998)
- [8]J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, New York, Interscience Publishers, (1966)
- [9]E. A. Collins, J. Bares, F. W. Billmeyer, JR., *Experiments in Polymer Science*, John Wiley & Sons Inc., New York, (1973)
- [10]M. L. Miller, *The Structure of Polymers*, Reinhold Publishing Corporation, New York, (1966)
- [11]F. Khoury, E. Passaglia, in *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3, Chap. 6, N.B. Hannay, Eds., Plenum Press, New York-London, 335-496 (1976)
- [12]J. D. Hoffman, G. T. Davis, J. I. Lauritzen, Jr., in *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3, Chap. 7, N.B. Hannay, Eds., Plenum Press, New York-London, 497-614 (1976)
- [13]R. F. Boyer, *J. Polym. Sci., Symposium*, No. 50, 189-242 (1975)
- [14]G. Groeninckx, H. Berghmans, G. Smets, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 14, 591-602 (1976)
- [15]H. W. Starkweather, JR., G. E. Moore, J. E. Hansen, T.M. Roder, R.E. Brooks, *J. Polym. Sci.*, 21, 189-204 (1956)
- [16]E. R. Dixon, J. B. Jackson, *J. Mater. Sci.*, 3, 464-470 (1968)
- [17]K. Keller, G. R. Lester, *Phil. Tran. Roy. Soc., London*, B, Biological Sciences, A247, 1-34 (1954)
- [18]H.W. Starkweather, JR., R. E. Brooks, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1, 236-239 (1959)
- [19]S. M. Ohlberg, J. Roth, R. A. V. Raff, *J. Appl. Pol. Sci.*, 1, 114-120 (1959)
- [20]D. L. Nealy, T. G. Davis, C. J. Kibler, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 8, 2141-2151 (1970)
- [21]G. E. Sweet, J.P. Bell, *J. Polym. Sci., Part A-2*, 10, 1273-1283 (1972)
- [22]G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, G. Smets, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 18, 1311-1324 (1980)
- [23]G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, G. Smets, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 18, 1325-1341 (1980)
- [24]F. Fontaine, J. Ledent, G. Groeninckx, H. Reynaers, *Polymer*, 23, 185-191 (1982)
- [25]P. Zhu, D. Ma, *Eur. Polym. J.*, 33, 1817-1818 (1997)
- [26]P. Zhu, D. Ma, *Eur. Polym. J.*, 35, 739-742 (1999)
- [27]S. Newman, W.P. Cox, *J. Polym. Sci.*, Vol. XLVI, 29-49 (1960)
- [28]K. H. Illers, H. Breuer, *J. Coll. Sci.*, 18, 1- 31 (1963)
- [29]E. Ito, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 12, 1477-1483 (1974)
- [30]S. C. Lee, B.G. Min, *Polymer*, 40, 5445-5448 (1999)
- [31]S. Z. D. Cheng, M.Y. Cao, B. Wunderlich, *Macromolecules*, 19, 1868-1876 (1986)

- [32] **P.G. Schmidt**, *J. Poly. Sci.*, A1, 1271-1292(1963)
- [33] **W. Chen, E.A. Lofgren, S.A. Jabarin**, *J. Appl. Poly.Sci.*, 70, 1965-1976 (1998)
- [34] **Report on Packaging Materials: 1. Polyethylene Terephthalate (PET for Food Packaging Applications)**. ILSI Europe Packaging Material Task Force, 83 Avenue E. Mounier, Box 6, B-1200 Brussels, Belgium (2000)
- [35] **Leonard E. Ambroski and Donald W. Flierl**. *Physical properties of poly(ethylene terephthalate) films*. *Industrial & Engineering Chemistry*, 45: 2290-2295, (1953)
- [36] <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=a696bdcdf6f41dd98f8eec3599eaa20&ckck=1>
- [37] **Pó, R., Occhiello, E., Giannotta, G., Pelosini, L., and Abis, L.**, *New polymeric materials for containers manufacture based on PET/PEN copolyesters and blends*. *Polymers for Advanced Technologies*, 7, 365-373. (1995)
- [38] **McEvoy, J.P., Armstrong, C.G., and Crawford, R.J.** *Simulation of the stretch blow molding process of PET bottles*. *Advances in Polymer Technology*, 17 (4), 339-352. (1998)
- [39] **Sadler, G., Pierce, D., Lawson, A., Suvannunt, D., and Senthil, V.** *Evaluating organic compound migration in poly(ethylene terephthalate): a simple test with implications for polymer recycling*. *Food Additives and Contaminants*, 13 (8), 979-989. (1996)
- [40] **Nielsen, T.J.**, *Limonene and Myrcene sorption into refillable polyethylene terephthalate bottles and washing effects on removal of sorbed compounds*. *Journal of Food Science*, 59 (1), 227-230.(1994)
- [41] **Kroschwitz, J.I.**, ed. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Second Edition ed. Vol. Supplement Volume. (1989), John Wiley: New York.
- [42] **Stern, S.A.**, *Gas diffusion in rubbery and glassy polymers*, in *Barrier Polymers and Structures*, W.J. Koros, Editor, American Chemical Society: WashingtonDC. (1990)
- [43] **W. J. Koros, M. W. Hellums**, *Transport Properties in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, edited by J. I. Kroschwitz (John Wiley & Sons, New York, 1990), Supplement, p 724
- [44] **Berens, A.R. and H.B. Hopfenberg**, *Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, polystyrene, and PMMA*. *Journal of Membrane Science*, 10(2-3): p. 283-303. (1982)
- [45] **Stannett, V., et al.**, *Sorption and transport of water vapor in glassy polyacrylonitrile*. *Polymer Engineering and Science*, 20(4): p. 300-4. (1980)
- [46] **Billovits, G.F. and C.J. Durning**, *Penetrant transport in semicrystalline poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer*, 29(8): p. 1468-84. (1988)
- [47] **Durning, C.J., L. Rebenfeld, and W.B. Russel**, *Integral sorption with induced crystallization*. *Polymer Engineering and Science*, 26(15): p. 1066-78. (1986)
- [48] **Paul, D.R., M. Garcin, and W.E. Garmon**, *Solute diffusion through swollen polymer membranes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1976. 20(3): p. 609-25.
- [49] **Skirrow, G. and K.R. Young**, *Sorption, diffusion, and conduction in polyamidepenetrant systems 1. Sorption phenomena*. *Polymer*, 15(12): p. 771-776 (1984)
- [50] **Rogers, C.E.**, *Permeation of gases and vapors in polymers*, in *Polym. Permeability* p. 11-73. (1985)
- [51] **Dhoot, S.N., B.D. Freeman, and M.E. Stewart**, *Sorption and Transport of Linear Esters and Branched Alkanes in Biaxially Oriented Poly(ethylene terephthalate)*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(12): p. 2966-2976. (2004)
- [52] **Crank, J.**, *Methods of deducing the diffusion coefficient and its concentration dependence from sorption experiments*. *Transactions of the Faraday Society*, 51: p. 1632-41. (1955)
- [53] **K. Ghosal, B. D. Freeman**, *Gas Separation Using Polymeric Membranes: An Overview* *Polymers for Advanced Technologies* 5, 673 (1994).
- [54] **A. Bondi**, van der Waals Volumes and Radii *J. Phys. Chem.* 68 (3), 441 (1964).

- [55] **D.W.van Krevelen**, *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 3rd ed. (Elsevier, Amsterdam, 1990), p 875.
- [56] **M. H. Cohen, D. Turnbull**, *Molecular Transport in Liquids and Glasses* J. Chem. Phys. **31**, 1164 (1959).
- [57] **D.H.Weinkauf, D. R. Paul**, *Effects of Structural Order on Barrier Properties in Barrier Polymers and Structures*, edited by W. J. Koros (American Chemical Society, Washington, DC, 1990), Vol. 423, p 60.
- [58] **A.Singh, W.J. Koros**. Permeation Processes in Barriers and Membranes: Differences and Similarities. Polymers, Laminations & Coatings Conference, SanFrancisco, CA; p 361. (1998)
- [59] **Limm, W., and Hollifield, H. C.**, *Modelling of additive diffusion in polyolefins*. Food Additives and Contaminants, **13** (8), 949-967.(1996)
- [60] **Begley T.H., McNeal, T.P., Biles J.E., and Paquette, K.E.**, *Evaluating the potential for recycling all PET bottles into new food packaging*. Food Additives and Contaminants, **19**, Supplement, 135-143. (2002)
- [61] **Nir M.M., Ram, A., and Miltz, J.**, *Sorption and migration of organic liquids in poly(ethylene terephthalate)*. Polymer engineering and science, **36** (6), 862-868.(1996)
- [62] **Reynier, A., Dole, P., and Feigenbaum, A.**, *Additive diffusion coefficients in polyolefins II. Effect of swelling and temperature on the $D=f(M)$ correlation*. Journal of Applied polymer Science, **82**, 2434-2443 (2001)
- [63] **Franz, R., Demertzis, P. G., Johansson, F., Lievens, C.**, *Studies on the development of a quick inertness test procedure for multi-use PET containers – sorption behaviour of bottle wall strips*. Packaging Technology and Science, **10**, 45-58.(1997)
- [64] **Shimoda, M., Ikegami, T., and Yutaka, O.**, *Sorption of flavour compounds in aqueous solution into polyethylene film*. Journal of Food and Agriculture, **42**, 157-163.(1998)
- [65] **Ikegami, T., Nagashima, K., Shimoda, M., Tanaka, Y., and Osajima, Y.**, *Sorption of volatile compounds in aqueous solution by ethylene-vinyl alcohol copolymer films*. Journal of Food Science, **56** (2), 500-503.(1991)
- [66] **Nielsen, T.J., Margaretha Jägerstad, I., Öste, R.E., and Wesslen, B.O.**, *Comparative absorption of low molecular aroma compounds into commonly used food packaging polymer films*. Journal of Food Science, **57** (2), 490-492.(1992)
- [67] **Maeres,P.**, *The Diffusion of Gases Through Polyvinylacetate*. J.Am.Chem.Soc,76 (13):p3415 (1954)
- [68] **Barrer, R.M and G.Skirrow**, *Transport and Phenomena in Gas Elastomer System.1. Kineticks fenomena*. Journal of Polymer Science, 3: p.549-564 (1948)
- [69] **Barrer, R.M, J.A.Barrie and J.Slater**; *Sorption and and Diffusion in Ethyl Cellulose. Part III. Comparison between Ethyl Cellulose and Rubber*. Journal of Polymer Science,XXVII: p.177-197.(1958)
- [70] **Soles, C.L., F.T. Change, B.A. Bolan, H.A. Hristov, D.W. Gidley and A.F. Yee**, *Contribution of Nanovoid Structure to the Moisture Absorption Properties of Epoxy Resins*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **36**: p.3035-3048. (1998)
- [71] **Soles, C.L. and A.F. Yee**, *A Discussion of the Molecular Mechanism of Moisture Transport in Epoxy Resins*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **38**: p. 792-802. (2000)
- [72] **Soles, C., F.T. Chang, D.W. Gidley and A.F. Yee**, *Contributions of the Nanovoid Structure to the Kinetics of Moisture Transport in Epoxy Resins*. J. of PolymerScience: Part B: Polymer Physics, **38**: p. 776-791. (2000)
- [73] **Frisch, H.L., T.T. Wang and T.K. Kwel**, *Diffusion in Glassy Polymers. II*. Journal of Polymer Science: Part A-2, **7**: p. 879-887. (1969)

- [74]Gavara, R., Catalá, R., and Hernández-Muñoz, P., *Study of aroma scalping through thermosealable polymers used in food packaging by inverse chromatography*. Food Additives and Contaminants, **14** (6-7), 609-616. (1997)
- [75]Arora, A.P., and Halek, J.W., **1994**, *Structure and cohesive energy density of fats and their sorption by polymer films*. Journal of Food Science, **29**, 1325-1327.(1994)
- [76]Van Willige, R.W.G., Lissen, J.P.H., Meinders, M.B.J., Van Der Stege, H.J., and Voragenn, A.G.J., *Influence of flavour absorption on oxygen permeation through LDPE, PP, PC and PET plastics food packaging*. Food Additives and Contaminants,**19** (3), 303-313.(2002)
- [77]Paik, J.S. , *Comparison of sorption in orange flavour components by packaging films using the headspace technique*. Journal of Agricultural Food Chemistry, **40**, 1822-1825.(1992)
- [78]Nir, M.M., Ram, A., and Miltz, J., *Sorption and migration of organic liquids in poly(ethylene terephthalate)*. Polymer engineering and science, **36** (6), 862-868.(1996)
- [79]Miltz, J., Ram, A., and Nir, M.M., *Prospects for application of post-consumer used plastics in food packaging*. Food Additives and Contaminants, **14** (6-7), 649-659.(1997)
- [80]Fayoux, S.C., Seuvre, A.M., and Voilley, A.J., *Aroma transfer in and through plastic packaging: orange juice and d-limonene. A review. Part I: Orange juice aroma sorption*. Packaging Technology and Science, **10**, 69-82.(1997)
- [81]Charara, Z.N., Williams, J.W., Schmidt, R.H., and Marshall, M.R., *Orange flavour absorption into polymeric packaging materials*. Journal of food science, **57** (4), 963-966.(1992)
- [82]Sadler, G., Pierce, D., Lawson, A., Suvannunt, D., and Senthil, V., *Evaluating organic compound migration in poly(ethylene terephthalate): a simple test with implications for polymer recycling*. Food Additives and Contaminants, **13** (8), 979-989.(1996)
- [83]Jetten, J., de Kruijf, N., and Castle, C., **1999**, *Quality and safety aspects of reusable plastic food packaging materials: A European study to underpin future legislation*. Food Additives and Contaminants, **16** (1), 25-36.(1999)
- [84]Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. (1956) 347 pp.
- [85]Chow, T.S., *Glass transition temperature of polymer-diluent systems*. Ferroelectrics, **30** (1-4): p. 139-45.(1980)
- [86]Couchman, P.R. and F.E. Karasz, *A classical thermodynamic discussion of the effect of composition on glass-transition temperatures*. Macromolecules,**11**(1): p.117-19. (1978)
- [87]Chiou, J.S., Y. Maeda, and D.R. Paul, *Gas and vapor sorption in polymers just below T_g*. Journal of Applied Polymer Science, **30**(10): p. 4019-29.(1985)
- [88]Durning, C.J., et al., *Solvent-induced crystallization. I. Crystallization kinetics*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics **24**(6): p. 1321-40. (1986)
- [89]Berens, A.R., *Transport of plasticizing penetrants in glassy polymers*. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), **30**(1): p. 5-6.(1989)
- [90]Mizoguchi, K., et al., *Crystallization of poly(ethylene terephthalate) under high pressure gases*. Polymer Communications, **31**(4): p. 146-8. (1990)
- [91]Osborne, J.L., H.B. Hopfenberg, and W.J. Koros, *The effect of sorbed penetrants on the aging of previously dilated glassy polymer powders. IV*. Journal of Applied Polymer Science, **43**(12): p. 2317-28.(1991)
- [92]Al-Juaied, M. and W.J. Koros, *Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons*. Journal of Membrane Science, **274**(1-2): p.227-243. (2006)
- [93]Koros, W.J., S.M. Jordan, and G.K. Fleming, *Processes to condition gas permeable membranes*, (University of Texas System, USA). Application: USUS. p. 21 pp.(1998)
- [94]Damle, S. and W.J. Koros, *An unusual membrane-based separation*. AIChE Journal, **51**(5): p. 1396-1405.(2005)
- [95]Billmeyer, J.W., *Textbook of Polymer Science*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons Inc. 578 pp.(1984)

- [96]**Kwapong, O.Y., and Hotchkiss, J.H.**, *Comparative sorption of aroma compounds by polyethylene and ionomer food-contact plastics*. *Journal of food science*, **52** (3), 761-763, 785.(1987)
- [97]**Sadler, G., and Braddock, R.J.**, *Absorption of citrus flavour volatiles by low-density polyethylene*. *Journal of Food Science*, **56** (1), 35-37.(1991)
- [98]**Konczal, J.B., Harte, B.R., Hoojjat, P., and Giacini, J.R.**, *Apple juice flavour compound sorption by sealant films*. *Journal of Food Science*, **57** (4), 967-966 and 972. (1992)
- [99]**Weast, R.C., and Melvin, J.A.**, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, The Chemical Rubber Company, C732-735.(1979)
- [100]**Vandenburg, H.J., Clifford, A.A., Bartle, K.D., Carlson, R.E., Carroll, J., and Newton, I.D.**, *A simple solvent selection method for accelerated solvent extraction of additives from polymers*. *Analyst*, **124**, 1707-1710.(1999)
- [101]**Feigenbaum, A., Scholler, D., Bouquant, J., Brigot, G., Ferrier, D., Franz, R., Lillemark, L., Riquet, A.M., Petersen, J.H., Van Lierop, B., and Yagoubi, N.**, *Safety and quality of food contact materials. Part I: Evaluation of analytical strategies to introduce migration testing into good manufacturing practice*. *Food Additives and Contaminants*, **19** (2), 184-201.(2002)
- [102]**Bondi A & Simku D J**, *A i Chem E J*, 3. 473.(1957)
- [103]**Hansen C M**, *J Paint Technology*, 39. 104. (1967)
- [104]**Small P A**, *J Applied Chemistry*, 3. 71.(1953)
- [105]**Hansen C M**, *J Paint Technology*, 39. 505.(1967)
- [106]**Hansen C M**, *J Paint Technology*, 39. 511. (1967)
- [107]**Hansen C M**, *The three Dimensional Solubility Parameter and solvent Diffusion Coefficient* (Danish Tech Press, Copenhagen), (1967)
- [108]**Mishra S P & Deopura B L**, *Polymer Commercial*, 26, 5. (1985)
- [109]**Allan F.M. Barton**, *Handbook of Solubility Parameters and others cohesion parameters* CRC Press, page 153-157 (1983)
- [110]<http://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Hansen%20Solubility%20Sphere.html>
- [111]**Tang M Y & Kim S L**, *Polymer Engineer Science*, 34, 1657. (1994)
- [112]**Cotton N.J., Bartle, K.D., Clifford, A.A., Dowle, C.J.**, *Rate and extent of supercritical fluid extraction of additives from polypropylene: diffusion, solubility, and matrix effects*. *Journal of Applied Polymer Science*, **48**, 1607-1619.(1993)
- [113]**Imai T., Harte, B.R., and Giacini, J.R.**, *Partition distribution of aroma volatiles from orange juice into selected polymeric sealant films*. *Journal of food science*, **55** (1), 158-161. (1990)
- [114]**Mannheim, C.H., Miltz, J., and Letzter, A.**, *Interaction between polyethylene laminated cartons and aseptically packed citrus juices*. *Journal of Food Science*, **52** (3), 737-740.(1987)
- [115]**Tawfik M.S., Devlieghere, F., and Huyghebaert, A.**, *Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET*. *Food Chemistry*, **61** (12), 157-162. (1998)
- [116]**Moore W R & Sheldon R P**, *Polymer*, 2, 315. (1961)
- [117]**Zhao H & Han Q, Fanzghzi Xuebao**, 12 (4) 173. (1991)
- [118]**Makarewicz P J & Wilkes G L**, *J Polymer Sci, Polymer Physics Edition* 16 1529. (1978)
- [119]**Makarewicz P J & Wilkes G L**, *J Polymer Sci, Polymer Physics Edition* 16, 1545. (1978)
- [120]**Im SS & lee H S**, *Journal of Applied Polymer Science*, 37, 1801.(1989)
- [121]**Teli M D & Purkayastasha A**, *Am Dyst Rep*, 80 (2) 32.(1991)
- [122]**Kim KS & Raw J**, *Hanguk Somyu Konghukhoechi* 24 (4) 400.(1987)

- [123] **Kook YH & Choi C N**, *Hanguk Somyu Konghukhoechi* 21 (2) 83. (1984)
- [124] **Desai AB & Wilkies GL**, *J Polymer Sci, Polymer Symposy* 46, 291. (1974)
- [125] **Cottom L & Sheldon R P**, *Adv Polymer Science Technol*, 26, 65 (1966)
- [126] **Makarewicz P J & Wilkes G L**, *J Polymer Sci, Polymer Physics Edition* 16 1562. (1978)
- [127] **Knox BH, Weigmann HD & Scott MG**, *Text Res J*, 45; 203. (1975)
- [128] **Commision Regulation (EU) Ni 10/2011 of 14 january 2011. On plastic materials and articles intended to come into contact with food (Text with EEA relevance)** (OJ L 12 15.01.2011, p 1)
- [129] **Code of Federal Regulations** (Title 21, Volume 3) (Revised on April 1, 2019)
- [130] **Gramshaw, J.W., Vandenburg, H.J., and Lakin, R.A**, *Identification of potential migrants from sample of dual-ovenable plastics*. *Food Additives and Contaminants*, **12** (2), 211-222(1995)
- [131] **Ashby, R.**, *Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use*. *Food Additives and Contaminants*, **5**, Supplement no. 1, 485-492. (1988)
- [132] **Snyder, R. C., and Breder, C., V.**, *New FDA migration cell used to study migration of styrene from polystyrene into various solvents*. *Journal of the Association of Official Analytical Chemistry*, **68** (4), (1985)
- [133] **Lickly, T.D., Bell, C.D., and Lehr, K.M.**, *The migration of Irganox 1010 antioxidant from high-density polyethylene and polypropylene into a series of potential fatty-food simulants*. *Food Additives and Contaminants*, **7** (6), 805-814. (1990)
- [134] **Goydan, R., Schwope, A.D., Reid, R.C., Cramer, G.**, *High-temperature migration of antioxidants from polyolefins*. *Food Additives and Contaminants*, **7** (3), 323-337. (1990)
- [135] **Begley T.H., and Hollifield H.C.**, *Evaluation of polyethylene terephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature-time profiles*. *Food Additives and Contaminants*, **7** (3), 339-346. (1990)
- [136] **Baner, A.L., Franz, R., and Piringer, O.**, *Alternative methods for the determination and evaluation of migration potential from polymeric contact materials*. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **90** (5), 137-143. (1994)
- [137] **Vijayalakshmi, N.S, Baldev, R., Ravi, P., and Mahadeviah, M., 1999**, *Effect of time and temperature on the overall migration of additives from plastics into food simulants*. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **1**, 22-25. (1999)
- [138] **Miltz, J.**, *Approaches to deal with the issue of plastic packages and the environmental*. *Macromolecular Symposium*, **135**, 265-275. (1998)
- [139] **Hamdani, M., Feigenbaum, A., and Vergnaud, J.M.**, *Prediction of worst-case migration from packaging to food using mathematical models*. *Food Additives and Contaminants*, **14** (5), 499-506. (1997)
- [140] **Castle L., Mercer, A.J., and Gilbert, J.**, *Gas chromatographic-mass spectrometric determination of adipate-based polymeric plasticizers in foods*. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, **71** (2), 394-396. (1988)
- [141] **Hamdani, M., and Feigenbaum, A.**, *Migration from plasticized poly(vinyl chloride) into fatty media: importance of simulant selectivity for the choice of volatile fatty simulants*. *Food Additives and Contaminants*, **13** (6), 717-730. (1996)
- [142] **Feron, V.J., Jetton, J., De Kruijf, N., and Van Den Berg, F.**, *Polyethylene terephthalate bottles (PRBs): a health and safety assessment*. *Food Additives and Contaminants*, **11** (5), 571-594. (1994)

- [143]**Riquet, A.M., and Feigenbaum, A.**, *Food and packaging interactions: tailoring fatty food simulants*. Food Additives and Contaminants, **14** (1), 53-63(1997)
- [144]**Begley T.H., and Hollifield H.C.**, *High-performance liquid chromatographic determination of migrating poly(ethylene terephthalate) oligomers in corn oil*. Journal of Agricultural Food Chemistry, **38**, 145-148. (1987)
- [145]**Begley T.H., Gay, M.G., Hollifield, H.C.**, *Determination of migrants in and migration from nylon food packaging*. Food additives and contaminants, **12** (5), 671-676. (1995)
- [146]**Freire, A., Castle, L., Reyes, F.G.R., and Damant, A.P.**, *Thermal stability of polyethylene terephthalate food contact materials: formulation of volatiles from retail samples and implications for recycling*. Food Additives and Contaminants, **15** (4), 473-480. (1998)
- [147]**Kim, H., Gilbert, S.G., And Johnson, J.B.**, *Determination of potential migrants from commercial amber polyethylene terephthalate bottle wall*. Pharmaceutical Research, **7** (2), 176-179. (1990)
- [148]**Kashtock, M., and Breder, C.V.**, *Migration of ethylene glycol from polyethylene terephthalate bottles into 3% acetic acid*. Journal of the association of official analytical chemists, **63** (2), 168-172. (1980)
- [149]**Morelli-Cardoso, M.H.W., Tabak, D., Cardoso, J.N., Pereira, A.S.**, *Application of capillary gas chromatography to the determination of ethylene glycol migration from PET bottles in Brazil*. Journal of High Resolution Chromatography, **20**, March, 183-185. (1997)
- [150]**Fordham, P.J., Gramshaw, J.W., Crews, H.M., and Castle, L.**, *Element residues in food contact plastics and their migration into food simulants, measured by inductively-coupled plasma-mass spectrometry*. Food Additives and Contaminants, **12** (5), 651-669. (1995)
- [151]**Begley, T.H., and Hollifield H.C.**, *Liquid Chromatographic determination of residual reactants and reaction by-products in polyethylene terephthalate*. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, **72** (3), 468-470. (1989)
- [152]**Lorusso, S., Gramiccioni, L., Di Marzio, S., Milana, M.R., Di Prospero, P., and Papetta, A.**, *Acetaldehyde migration from poly(ethylene terephthalate) (PET) containers. GC determination and toxicological assessment*. Annali di Chimica, **75**, 403-414. (1985)
- [153]**Dong, M., DiEdwardo, A.H., and Zitomer, F.**, *Determination of residual acetaldehyde in polyethylene terephthalate bottles, preforms and resins by automated headspace gas chromatography*. Journal of Chromatographic Science, **18**, 242-246. (1980)
- [154]**Wyatt, D.M., 1983**, *Semi-automation of headspace GC as Applied to determination of acetaldehyde in polyethylene terephthalate beverage bottles*. Journal of Chromatographic Science, **21**, November. (1983)
- [155]**Franz, R., and Welle, F.**, *Analytisches screening und bewertung von marküblichen postconsumer-PET-recyclaten für die erneute anwendung in lebensmittel/ verpackungen*. Deutsche Lebensmittel-Rundschau, **95** (3), 94-100. (1999)
- [156]**Eberhartinger, S., Steiner, I., Washuttl, J., and Kroyer, G.**, *Untersuchungen zur migration von acetaldehyd aus polyethylenterephthalat-flaschen für kohlen-saurehaltige erfrischungsgetränke*. Lebensmittel Untersuchung Forschung, **191**, 286-289. (1990)
- [157]**Hudgins, W.R., Theurer, K., and Mariani, T.**, *Journal of Applied Polymers Science: Applied Polymer Symposium*, **34**, 145-155. (1978)
- [158]**Goodman, I., and Nesbitt, B.F.**, *The structures and reversible polymerisation of cyclic oligomers from poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science, XLVIII, 423-433. (1960)

- [159]**Shiono, S.**, *Determination of poly(ethylene terephthalate) oligomers in refrigeration oils by absorption column chromatography-gel permeation chromatography*. Analytical Chemistry, **51** (14), December (1979)
- [160]**St. Küppers**, *The use of temperature variation in supercritical fluid extraction of polymers for the selective extraction of low molecular weight components from poly(ethylene terephthalate)*. Chromatographia, **33** (9/10), 434-440. (1992)
- [161]**Monteiro, M., Nerin, C., and Reyes, F.G.R.**, *Determination of UV stabilizers in PET bottles by high performance-size exclusion chromatography*. Food Additives and Contaminants, **13** (5), 575-586. (1996)
- [162]**Triantafyllou, V.I., Karamani, A.G., Akrida-Demertzi, K., and Demertzis, P.G., 2002**, *Studies on the usability of recycled PET for food packaging applications*. European Food Research Technology, **215**, 243-248.
- [163]**Barnes, K.A., Damant, P.D., Startin, J.R., and Castle, C.**, *Qualitative liquid chromatographic-atmospheric-pressure chemical-ionisation mass spectrometric analysis of polyethylene terephthalate oligomers*. Journal of chromatography A, **712**, 191-199. (1995)
- [164]**Costley, C.T., Dean, J.R., Newton, I., and Carroll, J.**, *Extraction of Oligomers from poly(ethylene terephthalate) by microwave-assisted extraction*. Analytical Communications, **34**, 89-91. (1997)
- [165]**Peebles, L.H., Huffman, M.W., and Ablett, C.T.**, *Isolation and identification of the linear and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate) and the mechanism of cyclic oligomer formation*. Journal of Polymer Science, Part A-1, **7**, 479-496. (1969)
- [166]**Lau, O.-W., and Wong, S.-K.**, *Contamination in food from packaging material*. Journal of Chromatography A, **882**, 255-270. (2000)
- [167]**Nielsen, T.J.**, *Extraction and quantitation of polyolefin additives*. Journal of Liquid Chromatography, **14** (3), 503-519. (1991)
- [168]**Nerín, C., Asensio, E., Fernández, C., Batlle, R.**, *Supercritical fluid extraction of additives and degradation products from both virgin and recycled PET*. Química Analítica, **19**, 205-212. (2000)
- [169]**Michaels, A.S. and H.J. Bixler**, *Solubility of gases in polyethylene [and rubbery polymers]*. Journal of Polymer Science, **50**: p. 393-412. (1961)
- [170]**Michaels, A.S. and R.B. Parker, Jr.**, *The determination of solubility constants for gases in polymers*. Journal of Physical Chemistry, **62**: p. 1604. (1958)
- [171]**Michaels, A.S.**, *Diffusion of gases in polyethylene terephthalate*. Journal of Applied Polymer Science, **34**(1): p. 13. (1963)
- [172]**Michaels, A.S.**, *Solution of gases in Polyethylene Terephthalate*. Journal of Applied Polymer Science, **34**(1): p. 1-12. (1963)
- [173]**Lin, J., et al.**, *The effect of crystallinity on oxygen and carbon dioxide gas barrier properties of PET*. Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 2001. **59th**(Vol. 3): p. 3488-3492. (2001)
- [174]**Olson, B.G., et al.**, *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy of Poly(ethylene terephthalate): Contributions from Rigid and Mobile Amorphous Fractions*. Macromolecules, **36**(20): p. 7618-7623. (2003)
- [175]**Lin, J., S. Shenogin, and S. Nazarenko**, *Oxygen solubility and specific volume of rigid amorphous fraction in semicrystalline poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, **43**(17): p. 4733-4743. (2002)
- [176]**Dlubek, G., et al.**, *Glass transition and free volume in the mobile (MAF) and rigid (RAF) amorphous fractions of semicrystalline PTFE: a positron lifetime and PVT study*. Polymer, **46**(16): p. 6075-6089. (2005)
- [177]**Thistlethwaite, T., R. Jakeways, and I.M. Ward**, *The crystal modulus and structure of oriented poly(ethylene terephthalate)*. Polymer, **29**(1): p. 61-9. (1988)

- [178]**Ward, I.M.**, *Development of molecular orientation and mechanical properties in polyethylene terephthalate*. Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), **40**(1): p. 575-576. (1999)
- [179]**Slee, J.A., et al.**, *The transport of oxygen through oriented poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **27**(1): p.71-83. (1989)
- [180] **Foot, J.S. and I.M. Ward**, *Cold drawing of amorphous poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Materials Science, **10**(6): p. 955-60. (1975)
- [181] **Bower, D.I., et al.**, *Molecular orientation in biaxially oriented sheets of poly(ethylene terephthalate). II. Correlation of orientation averages with measured mechanical compliances*. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **24**(7):p.1481-92. (1986)
- [182]**Kotani, T., J. Sweeney, and I.M. Ward**, *The measurement of transverse mechanical properties of polymer fibers*. Journal of Materials Science, **29**(21): p. 5551-8. (1994)
- [183]**Lapersonne, P., D.I. Bower, and I.M. Ward**, *Molecular orientation and conformational changes due to uniaxial-planar deformation of poly(ethylene terephthalate) films*. Polymer, **33**(6): p. 1277-83. (1992)
- [184]**Peterlin, A.**, *Dependence of diffusive transport on the morphology of crystalline polymers*. Journal of Macromolecular Science, Physics, **B11**(1): p. 57-87. (1975)
- [185]**Lapersonne, P., D.I. Bower, and I.M. Ward**, *Benzene ring orientation in uniaxial planar poly(ethylene terephthalate) films*. Polymer, **33**(6): p. 1266-76. (1992)
- [186]**Barrer, R.M., J.A. Barrie, and J. Slater**, *Sorption and diffusion in ethyl cellulose. III. Comparison between ethyl cellulose and rubber*. Journal of Polymer Science, **27**: p. 177-97. (1958)
- [187]**Wen-Hao Lee, Hao Ouyang, Ming-Chih Shih and Ming-Huang Wu**, *Kinetics of solvent-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) at the final stage*. Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition, **10**: 133-137, (2003)
- [188]**J. Radhakrishnan and A. Kaito**. *Structure formation during the isothermal crystallization of oriented amorphous poly(ethylene terephthalate) films*. Polymer, **42**: 3859-3866, (2001)
- [189]**Christopher Freure, Guoliang Chen and J. Hugh Hortan**, *Examination of solvent interactions at the surface of poly(ethylene terephthalate) films using atomic force microscopy and infrared spectroscopy*. Surface Science, **437**, 231-238, (1999)
- [190]**Hao Ouyang, Wen-Hao Lee, Wen Ouyang, Sham-Tsong Shuie and Tzong-Ming Wu**, *Solvent-Induced crystallization in poly(ethylene terephthalate) during Mass transport: Mechanism and boundary condition*. Macromolecules, **37**, 7719-7723, (2004)
- [191]**Hao Ouyang, Wen-Hao Lee and Ming-Chih Shih**, *Three stages of crystallization in poly(ethylene terephthalate) during mass transport*. Macromolecules, **35**: 8428-8432, (2002)
- [192]**Radoje Vukotić**, Ispitivanje konstrukcija primenom optičkih metoda, Beograd (1997)
- [193]**P. Soille**. *Morphological Image Analysis: Principles and Applications*. Springer, Berlin, second edition, (2003)
- [194]**E. Angel**: "Interactive Computer Graphics: A Top-down Approach Using OpenGL", 5th Edition, Addison-Wesley, ISBN-10: 0321535863, (2009)
- [195]**R. Gonzalez and R. Woods**. Digital Image Processing, Prentice Hall, (2008)
- [196]**The MathWorks**, *Image Processing Toolbox, User's Guide* (1993–2016)
- [197]**Jean Serra**, *Image analysis and mathematical morphology. Volume 2: Theoretical advances*, Academic Press. London (1988)
- [198]**Dally, J. W., and W. F. Riley**. *Experimental Stress Analysis, 3rd ed.* New York: McGraw-Hill. (1991)

- [199] **Jessop, H.T. E Harris, F.C.** *Photoelasticity: Principles and Methods*, Dover Publications, NY. (1950)
- [200] **S. Bayar, I. Demir, G.O. Engin**, *Modeling leaching behavior of solidified wastes using back-propagation neural networks*, *Ecotoxicology and environmental safety* **72** 843-850. (2009)
- [201] **Robert - Hecht-Nielsen**, *Neurocomputing*, Addison-Wiley 1990.
- [202] <https://www.softwaretestinghelp.com/artificial-neural-network/>
- [203] **R. Noori, A. Karbassi, M. Salman Sabahi**, *Evaluation of PCA and Gamma test techniques on ANN operation for weekly solid waste prediction*, *Journal of environmental management* **91** 767-771. (2010)
- [204] **V. Pocajt**, *Razvoj modela atmosferske disperzije primenom neuronskih mreža*, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, Srbija, (1999)
- [205] **T. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović, Š. Ukić, M. Rogošić, M. Luša**, *Application of different training methodologies for the development of a back propagation artificial neural network retention model in ion chromatography*, *Journal of Chemometrics* **22** 106-113. (2008)
- [206] **D.F. Specht**, *Probabilistic Neural Networks*, *Neural Networks* **3**, 109-118. (1990)
- [207] **M.I. Jordan**, *Attractor dynamics and parallelism in a connectionist sequential machine*, in: *Proceedings of the 8th Annual Conference of the Cognitive Science Society*, Hillsdale, NY, pp. 531-546. (1986)
- [208] **D.F. Specht**, *A General Regression Neural Network*, *IEEE Transactions on Neural Networks* **2** 568-576. (1991)
- [209] **E.A. Nadaraya**, *On estimating regression*, *Theory of Probability and Its Applications* **10**, 186-190. (1964)
- [210] **G.S. Watson**, *Smooth regression analysis*, *Sankhya Series: A* **26**, 359-372. (1964)
- [211] **D. Tomandl, A. Schober**, *A Modified General Regression Neural Network (MGRNN) with new, efficient training algorithms as a robust 'black box'-tool for data analysis*, *Neural Networks* **14**, 1023-1034. (2001)
- [212] **E. Parzen**, *On estimation of a probability density function and mode*, *The Annals of Mathematical Statistics* **33** 1065-1076. (1962)
- [213] **N.A. Zaghoul, M.A.A. Kiefa**, *Neural network solution of inverse parameters used in the sensitivity-calibration analyses of the SWMM model simulations*, *Advances in Engineering Software* **32**, 587-595. (2001)
- [214] **T. Kohonen**, *Self-organized formation of topologically correct feature maps*, *Biological Cybernetics* **43**, 59-69. (1982)
- [215] **T. Kohonen**, *Self-Organizing Maps*, Third extended edition, Springer, (2001)
- [216] **P.D. Wasserman**, *Neural computing theory and practice*, Van Nostrand Reinhold, New York, USA, (1989)
- [217] **S. Gallant**, *Neural network learning and expert systems*, MIT Press, Cambridge, Massachusetts, USA, (1993)
- [218] **V. Cherkassky, H. Lari-Najafi**, *Data Representation for Diagnostic Neural Networks*, *IEEE Intelligent Systems* **7**; 43-44, 47, 49, 51-53. (1992)
- [219] **M. Tripathy**, *Power transformer differential protection using neural network Principal Component Analysis and Radial Basis Function Neural Network*, *Simulation Modelling Practice and Theory* **18**, 600-611. (2010)
- [220] **R.G. Brereton**, *Applied chemometrics for scientists*, John Wiley & Sons Ltd, Chippenham, Wiltshire, UK, (2007)
- [221] **A. Perić-Grujić**, *Osnovi hemometrije*, Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd, (2012)

- [222] **A. Mustapha, A.Z. Aris, H. Juahir, M.F. Ramli, N.U. Kura**, *River water quality assessment using environmentric techniques: case study of Jakara River Basin*, Environmental Science and Pollution Research International **20** 5630-5644. (2013)
- [223] **J.H. Holland**, *Adaptation in Natural and Artificial Systems*, MIT Press, Cambridge MA, (1975)
- [224] **C.-S. Ong, J.-J. Huang, G.-H. Tzeng**, *Model identification of ARIMA family using genetic algorithms*, Applied Mathematics and Computation **164**, 885-912. (2005)
- [225] **L.C. Jain, N.M. Martin**, *Fusion of Neural Networks, Fuzzy Systems and Genetic Algorithms: Industrial Applications*, CRC Press LLC, Washington, USA (1998)
- [226] **G. Grivas, A. Chaloulakou**, *Artificial neural network models for prediction of PM10 hourly concentrations, in the Greater Area of Athens, Greece*, Atmospheric Environment **40**, 1216-1229. (2006)
- [227] **G. Zhang, B.E. Patuwo, M.Y. Hu**, *Forecasting with artificial neural networks: The state of the art*, International Journal of Forecasting **14**, 35-62. (1998)
- [228] **Ma.del Rosario Martinez-Blanco, Victor Hugo Castaneda-Miranda et all**, *A comparison if back propargation and Generalized Regression Neural Networks performance in neutron spectrometry*, Applied Radiaton and isotopes Vol.117, pages20-26; Elsvier(2016)
- [229] https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides_en
- [230] <https://www.ipcc.int/en/core-activities/standards-setting/ispms/>
- [231] <http://www.fao.org/3/a-i5008e.pdf>
- [232] **Margarita Stoycheva**, *Pesticides-formulation, Effects,Fate*, Copyright InTech 2011.
- [233] <https://cipac.org/index.php/e2/398-mt-36-emulsion-characteristics-of-emulsifiable-concentrates>
- [234] **J.T.Davies**, *A quantitative kinetic theory of emulsion typeI. Physical chemistry of the emylsifying* Reprinted from : Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces. Proceedings of 2nd International Congress Surface Activity, Butterworths, London (1957)
- [235] **Griffin, William C.**, Classification of Surface-Active Agents by HLB (PD, *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, **1** (5): 311–26, (1949)
- [236] **Chong -Shyan Chern**, *Principles and Applications of Emulsion Polymerizations*, John Wiley & Sons, Inc.(2008)
- [237] **Smallwood, I.M.** *Handbook of Organic Solvent Properties*, Elsevier (1996)
- [238] <https://www.shell.com/business-customers/chemicals/>
- [239] <https://www.solvay.com/en/product/geronol-ff4>
- [240] <https://www.solvay.com/en/product/geronol-ms>
- [241] <http://www.sdslibrary.monsanto.com/alahlorE480>
- [242] http://www.herbiguide.com.au/MSDS/MTRIF480_66747-1111.PDF
- [243] http://www.agrian.com/Betamix_CA_Herbicide_MSDS
- [244] **Image Pro Plus Media Cybernetics**, Media Cybernetics; Inc, www.mediacy.com
- [245] **Olson E.** *Particle Shape Factors and Their Use in Image Analysis–Part 1: Theory*. Summer; **15**(3):85-96. (2011)
- [246] **Chidambaram D, Venkatraj R, Manisankar P.** Solvent-induced modifications in poly(ethylene terephthalate) structure, properties and dye ability. *Indian J. Fibre Text. Res.*; **27**:199-210. (2002)
- [247] **Deonna Woolard, Mark Hinders and Christopher Welch**, “*Combined Thermoelastic and Photoelastic Full-Field Stress Measurement*,” Review o f Progress in Quantitative Nondestructive Evaluation, **18**, pp. 1431-1438 (Plenum Press, New York, 1999)
- [248] **N. Plouzenec, J.C. Dupre, and A. Lagarde**, “*Whole Field Determination of Isoclinic and Isochromatic Parameters*,” *Experimental Techniques*, **23**, pp. 30-33 (January/February 1999).
- [249] **Siesler HW. J.** *Polym. Chem. Polym. Sci.*, **17**: 453 (1979)

- [250] <https://www.cipac.org/index.php/mt-46-3-accelerated-storage-procedure>
- [251] **OECD Guidance on Pesticide Compliance and Enforcement Best Practices Annex E 2.2 Container Recycling and Disposal** – OECD 2012
- [252] **N.Jevremović, Melina KK, Davor A, Ivanka P.**, *Migration of cypermethrin to and through the PET containers and artificial neural network-based estimation of its emission* ESPR (Environmental Science and Pollution Research), (2019)
- [253] **Lin K.P, Pai P.F**, *Solar power output forecasting using evolutionary seasonal decomposition least-square support vector regression*. J Clean Prod 134:456–462. Machado SC, Martins I (2018) Risk assessment of occupational pesticide exposure: Use of endpoints and surrogates, Regul Toxicol Pharmacol 98:388-397. (2016)
- [254] **Thwin MMT, Quah T-S** *Application of neural networks for software quality prediction using object-oriented metrics*. J Syst Software 76:47–156. (2005)
- [255] **Abujazar MSS, Fatihah S, Ibrahim IA, Kabeel AE, Sharil S**; *Productivity modelling of a developed inclined stepped solar still system based on actual performance and using a cascaded forward neural network model*. J Clean Prod 170:147–159. (2018)
- [256] **Antanasijević DZ, Ristić MĐ, Perić-Grujić AA, Pocajt VV**, *Forecasting human exposure to PM10 at the national level using an artificial neural network approach*. J Chemometr 27:170–177. (2013)
- [257] **Antanasijević D, Pocajt V, Perić-Grujić A, Ristic M** *Modelling of dissolved oxygen in the Danube River using artificial neural networks and Monte Carlo simulation uncertainty analysis*. J Hydrol 519:1895–1907. (2014)
- [258] **Weast RC**. *Handbook of chemistry and physics. 55th ed.*, Cleveland, Ohio; (1974)
- [259] **McClellan Al**. *Tables of experimental dipole moment*. Freeman, San Francisco; (1963)
- [260] **Hansen CM, Skaarup K**, *The three dimensional solubility parameter-key to paint component Affinities III.- Independant calculation of the parametar components*. J.Paint Techn.;39(511): 511-514. (1967)
- [261] **Hansen J-P, McDonald IR** *Theory of Simple Liquids (Third Edition)*, Elsevier. (2006)
- [262] **Patel S, Bajpai J, Saini R, Bajpai AK, Acharya, S** *Sustained release of pesticide (Cypermethrin) from nanocarriers: An effective technique for environmental and crop protection*. Process Saf Environ 117:315–325. (2018)
- [263] **Feng J, Yang G, Zhang S, Liu Q, Jafari SM, McClements, DJ**, *Fabrication and characterization of β -cypermethrin-loaded PLA microcapsules prepared by emulsion-solvent evaporation: loading and release properties*, Environ Sci Pollut Res 25:13525–13535. (2018)
- [264] **Pao H.-T, Fu H.-C, Tseng C.-L**, *Forecasting of CO2 emissions, energy consumption and economic growth in China using an improved grey model*. Energy 40:400–409. (2012)
- [265] **Eras J, Vilaró JC, Pelacho AM, Canela-Garayoa R, Martín-Closas L**, *Prevalence of pesticides in postconsumer agrochemical polymeric packaging*, Sci Total Environ 580: 1530–1538. (2017)

PRILOG

Tabela PT 1. Promena mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Red.br. boce	Rastvarač	Masa praznih boca (g)	Masa praznih boca nakon testa starenja (g)	Promena mase boca (%)
1.	Prazna	10,6731	10,6475	-0,24
2.		10,5317	10,5075	-0,23
3.		10,5781	10,5517	-0,25
4.	Voda	10,5644	10,5523	-0,11
5.		10,5071	10,4987	-0,08
6.		10,5893	10,5776	-0,11
7.	Hlorbenzen	10,6231	11,3263	+6,62
8.		10,6311	11,3434	+6,70
9.		10,6422	11,3478	+6,63
10.	Espesol	10,5633	10,5739	+0,10
11.		10,6891	10,7105	+0,20
12.		10,6513	10,6551	+0,13
13.	Izoforon	10,6817	10,8238	+1,33
14.		10,7023	10,8361	+1,25
15.		10,6911	10,8130	+1,14
16.	Shellsol A 100	10,6278	10,6374	+0,09
17.		10,6758	10,6758	+0,00
18.		10,6338	10,6338	+0,00
19.	Ksilol	10,6651	10,7600	+0,89
20.		10,6025	10,7042	+0,96
21.		10,6233	10,7136	+0,85
22.	Solvesso 150	10,6961	10,7154	+0,18
23.		10,6441	10,6711	+0,31
24.		10,6981	10,7248	+0,25
25.	Propilen glikol	10,6459	10,8280	+1,71
26.		10,6236	10,8233	+1,88
27.		10,7011	10,8862	+1,73
28.	Glicerin	10,6881	11,0825	+3,69
29.		10,6798	11,1283	+4,20
30.		10,6239	11,1179	+4,65

Tabela PT 2. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± std. devijacija)

Rastvarač	Δm (g) boca nakon "testa starenja"
Prazna boca	-0,055±0,014 ^{b (*)}
Voda	+0,033±0,010 ^{ab}
Hlorbenzen	+0,837±0,122 ^{gf}
Espesol	+0,057±0,021 ^{bc}
Izoforon	+0,200±0,062 ^g
Shellsol A 100	+0,039±0,010 ^{ab}
Ksilol	+0,151±0,086 ^f
Solvesso 150	+0,065±0,017 ^{bc}
Propilen glikol	+0,118±0,024 ^c
Glicerin	+0,071±0,021 ^c

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 3. Promena mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Red.br. boce	Pesticid	Masa praznih boca (g)	Masa boca nakon testa starenja (g)	Promena mase boca (%)
1.	Prazna	10,6414	10,6320	-0,09
2.		10,6720	10,6658	-0,06
3.		10,7100	10,7011	-0,08
4.		10,9630	10,6829	-0,06
5.		10,6840	10,6730	-0,10
6.		10,7072	10,7000	-0,07
7.	Voda	10,7079	10,7183	0,09
8.		10,6944	10,7050	0,10
9.		10,6416	10,6484	0,07
10.		10,6376	10,6440	0,06
11.		10,6874	10,6998	0,11
12.		10,5894	10,5970	0,07
13.	Alahlor E 48	10,6685	10,8512	1,71
14.		10,6544	10,8043	1,41
15.		10,6487	10,7820	1,25
16.		10,6722	10,8323	1,50
17.		10,6588	10,8387	1,69
18.		10,6020	10,7352	1,26
19.	Župilan E 48	10,6671	10,7749	1,01
20.		10,6650	10,7199	0,52
21.		10,6582	10,7154	0,54
22.		10,6872	10,7655	0,73
23.		10,7272	10,7927	0,61
24.		10,6494	10,7117	0,59
25.	Difam EC 16	10,6605	10,7277	0,63
26.		10,5865	10,6377	0,48
27.		10,6997	10,7428	0,40
28.		10,7044	10,7687	0,61
29.		10,5985	10,6402	0,39
30.		10,7205	10,7843	0,60

Tabela PT 4. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Δm (g) boca nakon "testa starenja"
Prazna boca	-0,077 \pm 0,023 ^{a (*)}
Voda	0,083 \pm 0,027 ^b
Alahlor E 48	1,470 \pm 0,240 ^{bc}
Župilan E 48	0,670 \pm 0,340 ^{cd}
Difam EC 16	0,520 \pm 0,013 ^d

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 5. Promena dimenzija uzoraka boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Broj tačke	Voda			Hlorbenzen			Izoforon			Ksilol		
	Boca 4 (cm)	Boca 5 (cm)	Boca 6 (cm)	Boca 7 (cm)	Boca 8 (cm)	Boca 9 (cm)	Boca 13 (cm)	Boca 14 (cm)	Boca 15 (cm)	Boca 19 (cm)	Boca 20 (cm)	Boca 21 (cm)
L1	0,087	0,076	0,092	0,052	0,000	0,029	0,017	0,023	0,017	0,046	0,000	0,000
L2	0,860	0,940	0,103	0,000	0,103	0,063	0,000	0,000	0,017	0,034	0,000	0,000
L3	0,088	0,073	0,063	0,040	0,080	0,063	0,017	0,000	0,034	0,057	0,103	0,057
L4	0,095	0,087	0,109	0,057	0,218	0,224	0,000	0,000	0,247	0,287	0,281	0,264
L5	0,051	0,063	0,046	0,000	0,149	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000
L6	0,047	0,051	0,052	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000	0,023	0,029	0,052	0,000
L7	0,038	0,029	0,034	0,080	0,000	0,000	0,000	0,000	0,023	0,000	0,040	0,000
L8	0,022	0,026	0,023	0,092	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000
L9	0,035	0,041	0,034	0,098	0,029	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000
L10	0,022	0,021	0,017	0,063	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L11	0,012	0,017	0,011	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000
L12	0,002	0,005	0,000	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000	0,000
L13	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000
L14	0,023	0,031	0,024	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L15	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L16	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L17	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L18	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,034
L19	0,008	0,011	0,012	0,075	0,017	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L20	0,001	0,001	0,000	0,029	0,086	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L21	0,000	0,000	0,000	0,040	0,098	0,000	0,000	0,040	0,000	0,000	0,000	0,000
L22	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,000	0,000	0,040	0,000	0,000	0,000	0,000
L23	0,000	0,000	0,000	0,000	0,235	0,000	0,000	0,023	0,006	0,000	0,000	0,000
L24	0,000	0,000	0,000	0,000	0,287	0,000	0,000	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000
L25	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000
L26	0,005	0,008	0,011	0,000	0,023	0,000	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000
L27	0,041	0,033	0,034	0,000	0,430	0,000	0,052	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000
L28	0,062	0,065	0,052	0,000	0,230	0,000	0,029	0,017	0,149	0,143	0,092	0,000
L29	0,011	0,009	0,000	0,000	0,057	0,023	0,000	0,000	0,000	0,080	0,046	0,000
L30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,057	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,063	0,115

Tabela PT 6. Promena dimenzija uzoraka boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Broj tačke	Voda			Alahlor E 48			Župilan E 48			Difam EC 16		
	Boca 7 (cm)	Boca 8 (cm)	Boca 9 (cm)	Boca 13 (cm)	Boca 14 (cm)	Boca 15 (cm)	Boca 19 (cm)	Boca 20 (cm)	Boca 21 (cm)	Boca 25 (cm)	Boca 26 (cm)	Boca 27 (cm)
L1	0,063	0,088	0,102	0,025	0,013	0,019	0,012	0,022	0,027	0,021	0,005	0,000
L2	0,061	0,096	0,101	0,042	0,053	0,041	0,054	0,023	0,047	0,006	0,024	0,037
L3	0,088	0,073	0,063	0,055	0,050	0,043	0,017	0,009	0,014	0,009	0,026	0,023
L4	0,010	0,064	0,095	0,147	0,200	0,189	0,012	0,011	0,018	0,017	0,024	0,026
L5	0,049	0,045	0,026	0,044	0,065	0,052	0,024	0,013	0,026	0,026	0,015	0,036
L6	0,052	0,062	0,068	0,015	0,018	0,026	0,000	0,002	0,000	0,011	0,024	0,033
L7	0,028	0,024	0,031	0,010	0,007	0,016	0,002	0,004	0,005	0,006	0,000	0,003
L8	0,021	0,020	0,025	0,002	0,004	0,009	0,001	0,002	0,000	0,005	0,001	0,007
L9	0,039	0,044	0,031	0,012	0,008	0,001	0,005	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
L10	0,018	0,028	0,031	0,004	0,003	0,009	0,004	0,003	0,002	0,000	0,000	0,000
L11	0,011	0,014	0,015	0,007	0,000	0,000	0,002	0,001	0,005	0,000	0,000	0,001
L12	0,008	0,011	0,012	0,002	0,005	0,001	0,005	0,000	0,001	0,001	0,004	0,002
L13	0,005	0,006	0,008	0,004	0,005	0,006	0,001	0,004	0,000	0,000	0,000	0,008
L14	0,022	0,023	0,019	0,005	0,003	0,002	0,005	0,001	0,002	0,004	0,006	0,000
L15	0,012	0,004	0,005	0,002	0,001	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L16	0,002	0,001	0,004	0,000	0,000	0,000	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000
L17	0,000	0,007	0,003	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,004	0,003	0,000
L18	0,006	0,002	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L19	0,009	0,012	0,017	0,015	0,018	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L20	0,003	0,002	0,008	0,009	0,008	0,011	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L21	0,005	0,001	0,011	0,008	0,009	0,000	0,005	0,004	0,005	0,000	0,005	0,001
L22	0,000	0,001	0,004	0,006	0,005	0,008	0,001	0,003	0,002	0,000	0,040	0,000
L23	0,000	0,002	0,000	0,012	0,002	0,021	0,009	0,005	0,002	0,002	0,003	0,006
L24	0,004	0,000	0,007	0,039	0,025	0,055	0,022	0,014	0,012	0,009	0,013	0,014
L25	0,002	0,004	0,005	0,090	0,086	0,077	0,001	0,007	0,000	0,008	0,007	0,004
L26	0,025	0,028	0,015	0,034	0,083	0,059	0,011	0,002	0,005	0,000	0,009	0,000
L27	0,061	0,043	0,047	0,069	0,430	0,047	0,012	0,022	0,020	0,022	0,032	0,010
L28	0,072	0,055	0,082	0,029	0,023	0,011	0,044	0,027	0,049	0,029	0,017	0,149
L29	0,098	0,089	0,105	0,014	0,067	0,055	0,009	0,005	0,001	0,023	0,003	0,004
L30	0,055	0,064	0,094	0,018	0,017	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabela PT 7. Broj objekata izdvojenih kod boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Rastvarač	Broj objekata
Prazna boca	6,00±0,00
Voda	2,00±0,00
Hlorbenzen	8,00±1,00
Espesol	2,00±1,00
Izoforon	7,00±1,00
Shellsol A 100	3,00±0,00
Ksilol	6,00±1,00
Solvesso 150	4,00±0,00
Propilen glikol	3,00±0,00
Glicerin	4,00±0,00

Tabela PT 8. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Sferičnost, Površinu objekata i Površinu dna boca od 50 ml sa promenjenom transparentnošću boca koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± std. devijacija)

Rastvarač	Sferičnost	Površina izdvojenih objekata, cm ²	Površina sa promenjenom transparentnošću, %
Prazna boca	4,02±0,148 ^{c(*)}	0,34±0,030 ^{ab(*)}	0,013±0,019 ^{a(*)}
Voda	9,08±0,629 ^g	0,43±0,055 ^{ab}	2,69±0,076 ^b
Hlorbenzen	3,55±1,335 ^{bc}	2,53±0,530 ^c	34,3±1,56 ^f
Espesol	4,71±0,168 ^d	0,73±0,057 ^b	4,71±0,345 ^c
Izoforon	4,09±0,196 ^c	0,16±0,014 ^a	5,63±1,416 ^d
Shellsol A 100	2,75±0,149 ^a	3,55±1,09 ^d	4,55±0,069 ^c
Ksilol	3,24±0,108 ^{ab}	0,5±0,052 ^{ab}	21,9±0,912 ^e
Solvesso 150	7,03±0,277 ^e	0,24±0,021 ^{ab}	3,83±0,237 ^c
Propilen glikol	8,15±0,378 ^f	0,36±0,137 ^{ab}	4,13±0,237 ^c
Glicerin	5,13±0,327 ^d	0,3±0,114 ^{ab}	4,25±0,149 ^c

(* Vrednosti u istoj koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 9. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Promenu transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± std. devijacija)

Rastvarač	Transparentnost, %	Stepen sivoće, %	Stepen kristaliničnosti, %
Prazna boca	98,2±0,3 ^{i(*)}	1,76±0,3 ^{a(*)}	27,7±0,5 ^{a(*)}
Voda	81,7±0,8 ^h	18,2±0,8 ^b	28,4±0,2 ^b
Hlorbenzen	30,7±0,9 ^a	69,3±0,9 ⁱ	32,5±0,3 ^g
Espesol	75,1±0,8 ^f	24,9±0,8 ^d	28,6±0,1 ^{bcd}
Izoforon	66,3±1,0 ^c	33,7±1,0 ^g	29,3±0,1 ^e
Shellsol A 100	79,0±1,2 ^g	20,9±1,2 ^c	28,5±0,1 ^{bc}
Ksilol	52,4±0,7 ^b	47,5±0,7 ^h	31,5±0,2 ^f
Solvesso 150	76,0±0,7 ^f	23,9±0,6 ^d	28,5±0,1 ^{bc}
Propilen glikol	72,9±0,7 ^e	27,1±0,7 ^e	28,8±0,1 ^{cd}
Glicerin	70,3±1,2 ^d	29,7±1,2 ^f	28,9±0,1 ^d

(* Vrednosti u istoj koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 10. Broj objekata izdvojenih kod boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Rastvarač/Pesticid	Broj objekata
Prazna boca	4,00 ±1,00
Voda	3,00 ±1,00
Alahlor E 48	9,00 ±1,00
Župilan E 48	7,00 ±1,00
Difam EC 16	7,00 ±2,00

Tabela PT 11. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Promenu transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± std. devijacija)

(* Vrednosti u istoj koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 12. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC

Rastvarač/Pesticid	Transparentnost, %	Stepen sivoće, %	Stepen kristaliničnosti, %
Prazna boca	98,1±0,4 ⁱ (*)	1,48±0,3 ^a (*)	27,5±0,2 ^a (*)
Voda	80,1±0,6 ^h	17,7±1,0 ^b	28,1±0,4 ^b
Alahlor E 48	38,5±0,5 ^a	64,1±1,4 ⁱ	32,0±0,7 ^g
Župilan E 48	54,4±0,6 ^b	43,3±0,6 ^h	30,8±0,3 ^f
Difam EC 16	69,3±0,5 ^c	30,2±0,7 ^g	29,0±0,6 ^e

analizom) na uzorcima boca od 50 ml koji su korišćeni u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± std. devijacija)

Rastvarač	Stepen kristaliničnosti, %
Prazna boca	27,8±0,5 ^a (*)
Voda	28,4±0,2 ^c
Hlorbenzen	32,5±0,4 ^a
Espesol	28,7±0,5 ^a
Izoforon	28,3±0,2 ^c
Shellsol A 100	29,3±0,2 ^c
Ksilol	31,5±0,3 ^b
Solvesso 150	29,3±0,2 ^b
Propilen glikol	30,6±0,37 ^{ab}
Glicerin	30,1±0,2 ^b

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 13. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± std. devijacija)

Pesticidi	Stepen kristaliničnosti, %
Prazna boca	27,5±0,1 ^a (*)
Voda	28,4±0,3 ^b
Alahlor E 48	32,2±0,9 ^g
Župilan E 48	31,1±0,5 ^f
Difam EC 16	29,6±0,3 ^e

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 14. Rezultati intenziteta svetlosti za red 30 boca od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima A, B i C

Rastojanje od vrha do dna boce (mm)	Intenzitet svetlosti boce A	Intenzitet svetlosti boce B	Intenzitet svetlosti boce C
0	137	30	101
4,09	150	49	50
8,18	170	78	133
12,3	187	133	155
16,4	175	156	168
20,5	158	159	175
24,5	160	151	144
28,6	170	156	180
32,7	177	169	182
36,8	176	182	175
40,9	170	186	181
45,3	165	181	169
49,1	158	183	156
53,2	153	180	165
57,3	145	185	152
61,4	131	181	155

Tabela PT 15. Rezultati dobijenih intenziteta svetlosti za kolonu 15 za boce od 50 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima A, B i C

Rastojanje po prečniku boce (mm)	Intenzitet svetlosti boce A	Intenzitet svetlosti boce B	Intenzitet svetlosti boce C
0,0	180	116	187
3,5	169	114	117
7,0	184	154	145
10,5	177	172	173
14,0	173	166	164
17,5	197	163	187
21,0	187	152	169
24,5	140	147	181
28,0	146	146	189
31,5	121	155	184
35,0	168	161	168

Tabela PT 16. Promena mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Red.br.	Rastvarač	Masa praznih boca (g)	Masa praznih boca nakon testa starenja (g)	Promena mase boca %
1	Prazna boca	18,4219	18,3731	-0,18
2		18,7143	18,6592	-0,19
3		18,7297	18,6758	-0,19
4		18,7040	18,6470	-0,21
5		18,4250	18,3715	-0,19
6		18,4347	18,3806	-0,23
7	Voda	18,7170	18,7203	+0,18
8		18,6991	18,7005	+0,17
9		18,4199	18,4201	+0,22
10		18,7597	18,7615	+0,23
11		18,4336	18,4353	+0,20
12		18,4270	18,4230	+0,21
13	Hlorbenzen	18,4429	20,0634	+8,77
14		18,4269	19,9409	+8,21
15		18,6662	20,2270	+8,36
16		18,4078	19,9413	+8,33
17		18,4022	19,8133	+7,67
18		18,4346	19,7907	+7,35
19	Ksilol	18,6882	18,9302	+1,30
20		18,6930	19,0080	+1,69
21		18,4190	18,7073	+1,57
22		18,6952	19,0355	+1,82
23		18,4211	18,7402	+1,73
24		18,4050	18,7259	+1,74
25	Izoforon	18,4333	18,7245	+1,58
26		18,6950	18,9572	+1,40
27		18,4111	18,6798	+1,46
28		18,4297	18,6862	+1,39
29		18,4039	18,6556	+1,37
30		18,6967	18,9260	+1,22

Tabela PT 17. Promena mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Red.br.	Rastvarač	Masa praznih boca (g)	Masa boca nakon testa starenja (g)	Promena mase boca %
1	Prazna boca	18,4138	18,3877	-0,15
2		18,6796	18,6506	-0,16
3		18,4421	18,4132	-0,15
4		18,4465	18,4173	-0,16
5		18,6966	18,6680	-0,15
6		18,7343	18,7032	-0,17
7	Voda	18,4035	18,4275	+0,13
8		18,4227	18,4416	+0,10
9		18,4323	18,4477	+0,08
10		18,7177	18,7350	+0,09
11		18,4570	18,4742	+0,09
12		18,7057	18,7239	+0,10
13	Alahlor E 48	18,4238	18,8661	+2,40
14		18,4274	18,8437	+2,26
15		18,7208	19,1138	+2,10
16		18,6799	19,0423	+1,94
17		18,4289	18,8359	+2,21
18		18,7007	19,1303	+2,30
19	Župilan E 48	18,4086	18,7327	+1,76
20		18,6831	18,9089	+1,21
21		18,7109	18,9275	+1,16
22		18,7287	18,9563	+1,27
23		18,7115	18,9403	+1,22
24		18,7206	18,9833	+1,40
25	Difam EC 16	18,4288	18,4974	+0,37
26		18,6942	18,7559	+0,33
27		18,6913	18,7544	+0,34
28		18,7089	18,7628	+0,29
29		18,7122	18,7605	+0,26
30		18,6870	18,7337	+0,25

Tabela PT 18. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Δ m (g) boca nakon "testa starenja"
- (prazna boca)	-0,198 \pm 0,032 ^{ab (*)}
Voda	0,202 \pm 0,005 ^a
Hlorbenzen	8,115 \pm 0,655 ^c
Ksilol	1,642 \pm 0,178 ^{bc}
Izoforon	1,403 \pm 0,177 ^b

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 19. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Δ m (g) boca nakon "testa starenja"
- (prazna boca)	-0,155 \pm 0,015 ^{ab (*)}
Voda	0,098 \pm 0,032 ^b
Alahlor E 48	2,202 \pm 0,198 ^c
Župilan E 48	1,337 \pm 0,423 ^{cd}
Difam EC 16	0,307 \pm 0,057 ^d

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 20. Promena dimenzija uzoraka boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Broj tačke	Voda			Hlorbenzen			Ksilol			Izoforon		
	Boca 7 (cm)	Boca 8 (cm)	Boca 9 (cm)	Boca 13 (cm)	Boca 14 (cm)	Boca 15 (cm)	Boca 19 (cm)	Boca 20 (cm)	Boca 21 (cm)	Boca 25 (cm)	Boca 26 (cm)	Boca 27 (cm)
L1	0,200	0,110	0,187	0,236	0,144	0,236	0,141	0,111	0,107	0,063	0,201	0,178
L2	0,151	0,214	0,205	0,301	0,340	0,451	0,041	0,025	0,017	0,064	0,101	0,095
L3	0,100	0,098	0,070	0,341	0,147	0,315	0,040	0,071	0,064	0,077	0,097	0,057
L4	0,212	0,199	0,164	0,514	0,398	0,545	0,077	0,075	0,147	0,063	0,104	0,064
L5	0,541	0,513	1,011	0,815	1,471	0,896	0,615	1,204	0,876	0,001	0,020	0,021
L6	0,653	0,735	0,543	0,948	0,954	1,056	0,805	0,912	0,998	0,098	0,101	0,127
L7	0,605	0,475	1,105	1,215	1,341	1,277	0,478	0,616	0,566	0,128	0,361	0,315
L8	0,312	0,323	0,455	1,315	1,347	1,337	0,694	0,815	0,917	0,639	0,711	0,596
L9	0,624	0,415	0,514	1,065	1,047	1,018	0,784	0,965	0,977	0,638	0,755	0,706
L10	0,104	0,103	0,112	0,714	0,622	0,614	0,091	0,119	0,121	0,744	0,822	0,689
L11	0,015	0,014	0,261	0,141	0,214	0,187	0,112	0,133	0,111	0,192	0,159	0,140
L12	0,047	0,050	0,067	0,031	0,052	0,035	0,056	0,084	0,081	0,128	0,067	0,089
L13	0,012	0,023	0,030	0,006	0,009	0,022	0,051	0,091	0,047	0,192	0,077	0,067
L14	0,006	0,017	0,013	0,034	0,021	0,033	0,023	0,015	0,020	0,019	0,004	0,021
L15	0,003	0,009	0,005	0,011	0,021	0,010	0,009	0,018	0,010	0,005	0,009	0,002
L16	0,071	0,114	0,010	0,094	0,101	0,097	0,077	0,115	0,056	0,033	0,041	0,009
L17	0,005	0,006	0,006	0,014	0,017	0,022	0,007	0,010	0,031	0,001	0,005	0,000
L18	0,004	0,011	0,009	0,017	0,061	0,027	0,022	0,012	0,014	0,002	0,001	0,004
L19	0,002	0,008	0,001	0,021	0,002	0,002	0,001	0,007	0,010	0,006	0,002	0,000
L20	0,000	0,001	0,007	0,011	0,010	0,001	0,000	0,007	0,000	0,000	0,001	0,000
L21	0,001	0,010	0,002	0,028	0,036	0,028	0,014	0,004	0,007	0,001	0,004	0,002
L22	0,004	0,003	0,002	0,011	0,011	0,015	0,004	0,007	0,010	0,006	0,000	0,000
L23	0,011	0,007	0,006	0,057	0,023	0,057	0,035	0,097	0,026	0,097	0,034	0,042
L24	0,004	0,001	0,000	0,015	0,070	0,023	0,011	0,032	0,033	0,018	0,032	0,019
L25	0,009	0,015	0,006	0,120	0,086	0,111	0,057	0,047	0,012	0,016	0,024	0,033
L26	0,011	0,016	0,016	0,096	0,083	0,054	0,014	0,019	0,033	0,011	0,009	0,021
L27	0,021	0,030	0,014	0,504	0,743	0,632	0,202	0,122	0,211	0,098	0,142	0,136
L28	0,082	0,062	0,036	0,432	0,523	0,600	0,209	0,107	0,159	0,113	0,091	0,088
L29	0,043	0,029	0,013	0,066	0,098	0,053	0,026	0,034	0,011	0,020	0,016	0,024
L30	0,000	0,001	0,003	0,010	0,047	0,050	0,012	0,040	0,033	0,011	0,013	0,015

Tabela PT 21. Promena dimenzija uzoraka boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Broj tačke	Voda			Alahlor E 48			Župilan E 48			Difam EC 16		
	Boca 7 (cm)	Boca 8 (cm)	Boca 9 (cm)	Boca 13 (cm)	Boca 14 (cm)	Boca 15 (cm)	Boca 19 (cm)	Boca 20 (cm)	Boca 21 (cm)	Boca 25 (cm)	Boca 26 (cm)	Boca 27 (cm)
L1	0,200	0,110	0,187	0,056	0,028	0,036	0,017	0,023	0,017	0,046	0,040	0,078
L2	0,151	0,214	0,205	0,103	0,063	0,051	0,008	0,005	0,017	0,034	0,023	0,045
L3	0,100	0,098	0,070	0,080	0,068	0,045	0,032	0,009	0,003	0,057	0,103	0,097
L4	0,212	0,199	0,164	0,218	0,224	0,145	0,000	0,000	0,024	0,286	0,281	0,364
L5	0,541	0,513	1,011	0,149	0,157	0,196	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,021
L6	0,653	0,735	0,543	0,002	0,005	0,000	0,001	0,000	0,003	0,028	0,051	0,067
L7	0,605	0,475	1,105	0,000	0,000	0,007	0,000	0,001	0,004	0,009	0,040	0,031
L8	0,312	0,323	0,455	0,000	0,000	0,003	0,000	0,000	0,017	0,000	0,000	0,006
L9	0,624	0,415	0,514	0,028	0,036	0,018	0,000	0,001	0,003	0,002	0,001	0,006
L10	0,104	0,103	0,112	0,023	0,012	0,004	0,000	0,000	0,000	0,005	0,005	0,009
L11	0,015	0,014	0,261	0,000	0,000	0,007	0,006	0,000	0,011	0,006	0,002	0,010
L12	0,047	0,050	0,067	0,000	0,006	0,005	0,000	0,000	0,004	0,000	0,005	0,008
L13	0,012	0,023	0,030	0,000	0,000	0,002	0,000	0,001	0,014	0,000	0,001	0,007
L14	0,006	0,017	0,013	0,000	0,000	0,033	0,000	0,000	0,000	0,000	0,002	0,001
L15	0,003	0,009	0,005	0,000	0,000	0,011	0,001	0,000	0,000	0,004	0,000	0,003
L16	0,071	0,114	0,010	0,000	0,000	0,007	0,002	0,000	0,000	0,006	0,000	0,009
L17	0,005	0,006	0,006	0,000	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,004
L18	0,004	0,011	0,009	0,000	0,000	0,007	0,001	0,000	0,000	0,000	0,002	0,007
L19	0,002	0,008	0,001	0,007	0,008	0,002	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
L20	0,000	0,001	0,007	0,086	0,102	0,110	0,000	0,000	0,000	0,001	0,006	0,000
L21	0,001	0,010	0,002	0,098	0,090	0,082	0,001	0,040	0,005	0,006	0,001	0,002
L22	0,004	0,003	0,002	0,086	0,100	0,105	0,000	0,006	0,004	0,005	0,003	0,000
L23	0,011	0,007	0,006	0,235	0,311	0,257	0,000	0,022	0,006	0,009	0,011	0,012
L24	0,004	0,001	0,000	0,287	0,077	0,183	0,000	0,003	0,000	0,005	0,004	0,019
L25	0,009	0,015	0,006	0,086	0,112	0,096	0,000	0,017	0,000	0,008	0,003	0,003
L26	0,011	0,016	0,016	0,023	0,033	0,024	0,000	0,029	0,009	0,000	0,000	0,001
L27	0,021	0,030	0,014	0,430	0,354	0,332	0,065	0,051	0,005	0,000	0,000	0,136
L28	0,082	0,062	0,036	0,229	0,312	0,412	0,028	0,017	0,149	0,143	0,092	0,078
L29	0,043	0,029	0,013	0,057	0,023	0,053	0,009	0,000	0,023	0,080	0,046	0,054
L30	0,000	0,001	0,003	0,057	0,047	0,068	0,015	0,023	0,036	0,019	0,063	0,045

Tabela PT 22. Broj objekata izdvojenih kod boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Rastvarač	Broj objekata
- (prazna boca)	2,00±0,00
Voda	2,00±0,00
Hlorbenzen	11,00±2,00
Ksilol	8,00±1,00
Izoforon	6,00±2,00

Tabela PT 23. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Sferičnost, Površinu objekata i Površinu dna boca od 100 ml sa promenjenom transparentnošću boca koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Sferičnost	Površina izdvojenih objekata, cm ²	Površina sa promenjenom transparentnošću, %
- (prazna boca)	4,01 \pm 0,105 ^{ab (*)}	0,28 \pm 0,135 ^{a (*)}	1,69 \pm 0,043 ^{b (*)}
Voda	2,85 \pm 0,254 ^e	3,11 \pm 0,115 ^b	3,72 \pm 0,345 ^{cd}
Hlorbenzen	6,98 \pm 0,125 ^a	6,21 \pm 0,200 ^{ab}	36,55 \pm 2,511 ^f
Ksilol	3,66 \pm 0,198 ^c	3,72 \pm 0,398 ^d	8,42 \pm 0,654 ^g
Izoforon	2,01 \pm 0,556 ^{d^e}	4,16 \pm 0,424 ^e	6,12 \pm 0,765 ^{ef}

(* Vrednosti u istoj koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 24. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Transparentnost, %	Stepen sivoće, %	Stepen kristaliničnosti, %
- (prazna boca)	98,3 \pm 0,1 ^{g (*)}	1,70 \pm 0,1 ^{b (*)}	27,2 \pm 0,8 ^{df (*)}
Voda	87,0 \pm 0,3 ^{bc}	12,7 \pm 0,3 ^{bc}	28,1 \pm 0,1 ^{bc}
Hlorbenzen	33,9 \pm 0,8 ^h	66,1 \pm 0,8 ^d	31,2 \pm 0,2 ^c
Ksilol	47,3 \pm 0,5 ^c	52,7 \pm 0,5 ^c	30,8 \pm 0,5 ^{cd}
Izoforon	56,8 \pm 0,5 ^{bc}	33,2 \pm 0,5 ^c	30,2 \pm 0,4 ^c

(* Vrednosti u istoj koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 25. Broj objekata izdvojenih kod boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Rastvarač	Broj objekata
- (prazna boca)	3,00 \pm 0,00
Voda	3,00 \pm 0,00
Hlorbenzen	10,00 \pm 1,00
Ksilol	8,00 \pm 1,00
Izoforon	6,00 \pm 2,00

Tabela PT 26. Rezultati jednofaktorske ANOVE za Promenu transparentnosti, stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač/pesticid	Transparentnost, %	Stepen sivoće, %	Stepen kristaliničnosti, %
- (prazna boca)	93,5 \pm 0,8 ^{c (*)}	6,5 \pm 0,2 ^{b (*)}	27,7 \pm 0,4 ^{b (*)}
Voda	83,6 \pm 0,2 ^b	16,4 \pm 0,5 ^{cd}	28,0 \pm 0,4 ^c
Alahlor E 48	42,2 \pm 0,8 ^{bc}	57,8 \pm 2,2 ^a	31,7 \pm 0,6 ^{bc}
Župilan E 48	56,4 \pm 1,8 ^d	43,6 \pm 0,9 ^{bc}	30,4 \pm 0,4 ^d
Difam EC 16	66,1 \pm 1,8 ^{cd}	33,9 \pm 1,0 ^{bcd}	29,9 \pm 0,5 ^d

(* Vrednosti u istoj koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 27. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Stepen kristaliničnosti, %
- (prazna boca)	27,3 \pm 0,4 ^{a (*)}
Voda	28,2 \pm 0,4 ^c
Hlorbenzen	31,5 \pm 0,5 ^{ab}
Ksilol	30,7 \pm 0,4 ^b
Izoforon	29,8 \pm 0,3 ^b

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 28. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Pesticid	Stepen kristaliničnosti, %
- (prazna boca)	27,3 \pm 0,4 ^{b (*)}
Voda	27,9 \pm 0,6 ^{cd}
Alahlor E 48	31,3 \pm 0,3 ^a
Župilan E 48	29,9 \pm 0,75 ^c
Difam EC 16	30,4 \pm 0,2 ^{ab}

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 29. Rezultati intenziteta svetlosti za red 30 boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima A, B, C, D i E

Rastojanje od vrha do dna boce (mm)	Intenzitet svetlosti boce A	Intenzitet svetlosti boce B	Intenzitet svetlosti boce C	Intenzitet svetlosti boce D	Intenzitet svetlosti boce E
0	177	180	176	188	191
4,06	194	201	198	183	197
8,12	203	208	202	185	182
12,2	197	215	200	197	183
16,2	197	217	204	201	184
20,3	200	220	204	204	187
24,4	201	220	205	205	188
28,4	202	221	207	208	189
32,5	199	220	206	204	193
36,5	197	221	204	200	197
40,6	196	214	203	199	197
44,7	195	214	206	190	197
48,7	192	208	201	195	200
52,8	190	205	200	201	192
56,8	190	203	199	196	194
60,9	178	193	180	190	173
65,0	64	37	175	123	140

Tabela PT 30. Rezultati dobijenih intenziteta za kolonu 15 boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima A, B, C, D i E

Rastojanje po prečniku boce (mm)	Intenzitet svetlosti boce A	Intenzitet svetlosti boce B	Intenzitet svetlosti boce C	Intenzitet svetlosti boce D	Intenzitet svetlosti boce E
0	172	161	205	200	190
3,13	151	188	143	167	172
6,26	178	211	155	180	189
9,39	184	213	157	183	192
12,5	190	201	172	202	198
15,6	194	200	188	200	196
18,8	194	207	194	191	191
21,9	198	210	188	201	185
25,0	202	207	207	197	188
28,2	201	208	206	193	191
31,3	195	207	200	191	191
34,4	187	193	199	185	187
37,6	182	205	190	178	187
40,7	170	186	183	165	178
43,8	145	178	166	151	163
47,0	133	170	146	138	147
50,1	98	92	138	98	75

Tabela PT 31. Promena mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Red.br. boce	Rastvarač	Masa praznih boca (g)	Masa praznih boca nakon testa starenja (g)	Promena mase boca (%)
1.	Prazna	18,9903	18,9351	-0,31
2.		19,0069	18,9358	-0,40
3.		18,8722	18,8185	-0,32
4.	Voda	18,8744	18,8501	-0,28
5.		18,9987	18,9719	-0,27
6.		18,8564	18,8291	-0,11
7.	Hlorbenzen	19,0653	20,1645	+5,58
8.		19,0489	20,1196	+5,61
9.		18,8602	19,9098	+5,59
10.	Espesol	19,0420	19,0410	+0,01
11.		18,8990	18,8918	+0,03
12.		18,8874	18,8902	+0,01
13.	Izoforon	18,8535	19,0966	+1,31
14.		18,9299	19,1086	+0,95
15.		18,9905	19,1632	+0,93
16.	Shellsol A 100	19,0801	19,0521	-0,08
17.		18,9328	18,8976	-0,04
18.		19,0496	19,0158	-0,11
19.	Ksilol	18,9138	19,0352	+0,62
20.		19,0264	19,1473	+0,67
21.		19,0955	19,2176	+0,59
22.	Solvesso 150	18,9231	18,9256	+0,01
23.		18,5341	18,9381	+2,02
24.		18,9179	18,9491	+0,24
25.	Propilen glikol	18,8952	19,0202	+0,75
26.		18,9188	19,0633	+0,84
27.		18,9870	19,1816	+1,11
28.	Glicerin	18,9856	19,3198	+1,08
29.		18,9034	19,1272	+1,12
30.		18,9083	19,3733	+2,51

Tabela PT 32. Promena mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Red.br. boce	Pesticid	Masa praznih boca (g)	Masa boca nakon testa starenja (g)	Promena mase boca (%)
1.	Prazna	18,8445	18,7893	-0,29
2.		18,9304	18,8683	-0,33
3.		18,8775	18,8210	-0,30
4.		18,8945	18,8400	-0,29
5.		18,8903	18,8379	-0,28
6.		18,7847	18,7329	-0,28
7.	Voda	18,8994	18,9138	+0,07
8.		18,7920	18,8105	+0,10
9.		18,8790	18,8873	+0,04
10.		18,6967	18,7083	+0,06
11.		18,7696	18,7726	+0,02
12.		18,9435	18,9527	+0,05
13.	Alahlor E 48	18,8117	19,3416	+2,81
14.		18,9649	19,2475	+1,49
15.		18,9678	19,2230	+1,36
16.		18,9023	19,1066	+1,18
17.		18,888	19,1720	+2,11
18.		18,9794	19,2022	+1,17
19.	Župilan E 48	18,8926	19,1298	+1,26
20.		18,7137	19,0012	+1,53
21.		18,9345	19,2215	+1,52
22.		18,8856	19,1582	+1,44
23.		18,8933	19,0454	+0,81
24.		18,8463	19,0723	+1,20
25.	Difam EC 16	18,8811	19,0070	+0,66
26.		18,8888	19,1952	+1,41
27.		18,8589	19,0341	+0,93
28.		18,9010	19,0679	+0,88
29.		18,8142	19,0351	+1,17
30.		18,6863	18,7899	+0,55

Tabela PT 33. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Δm (g) boca nakon "testa starenja"
Prazna boca	-0,054 \pm 0,036 ^a (*)
Voda	- 0,032 \pm 0,002 ^{ab}
Hlorbenzen	+1.073 \pm 0,026 ^{bc}
Espesol	+0,037 \pm 0,002 ^b
Izoforon	+0,198 \pm 0,021 ^c
Shellsol A 100	- 0,034 \pm 0,001 ^b
Ksilol	+0,120 \pm 0,001 ^d
Solvesso 150	+0,146 \pm 0,261 ^f
Propilen glikol	+0,155 \pm 0,039 ^{cd}
Glicerin	+0,341 \pm 0,012 ^{cd}

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 34. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu mase orebrenih boca od 100 ml koji su korišćeni u eksperimentima sa pesticidima posle "testa starenja" (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Δm (g) boca nakon "testa starenja"
Prazna boca	-0,050 \pm 0,012 ^{b (*)}
Voda	+0,011 \pm 0,003 ^{ab}
Alahlor E 48	+0,297 \pm 0,234 ^c
Župilan E 48	+0,244 \pm 0,043 ^{cd}
Difam EC 16	0,182 \pm 0,121 ^d

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 35. Promena dimenzija uzoraka orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima

Broj tačke	Voda			Hlorbenzen			Izoforon			Ksilol		
	Boca 4 (cm)	Boca 5 (cm)	Boca 6 (cm)	Boca 7 (cm)	Boca 8 (cm)	Boca 9 (cm)	Boca 13 (cm)	Boca 14 (cm)	Boca 15 (cm)	Boca 19 (cm)	Boca 20 (cm)	Boca 21 (cm)
L1	0,087	0,085	0,078	0,006	0,063	0,180	0,142	0,090	0,090	0,063	0,004	0,127
L2	0,086	0,075	0,066	0,127	0,127	0,063	0,191	0,000	0,255	0,319	0,004	0,063
L3	0,023	0,036	0,047	0,000	0,511	0,063	0,191	0,090	0,255	0,447	0,000	0,063
L4	0,008	0,007	0,011	0,127	1,022	0,958	0,319	0,191	0,255	0,447	0,004	0,063
L5	0,099	0,083	0,078	0,063	0,639	0,447	0,511	0,063	0,383	0,766	0,000	0,127
L6	0,014	0,019	0,022	0,191	0,319	0,063	0,639	0,255	0,511	0,766	0,000	0,063
L7	0,048	0,052	0,061	0,255	0,639	0,575	0,766	0,191	0,255	1,022	0,008	0,230
L8	0,022	0,011	0,013	0,766	0,515	0,575	0,830	0,191	0,383	0,958	0,004	0,063
L9	0,035	0,039	0,068	0,958	0,319	0,896	1,150	0,255	0,255	1,469	0,004	0,447
L10	0,002	0,003	0,007	0,830	0,451	0,063	0,894	0,127	0,575	1,214	0,004	0,127
L11	0,009	0,006	0,005	0,896	0,575	0,447	0,063	0,255	0,127	0,191	0,012	0,325
L12	0,002	0,001	0,000	0,319	0,255	0,255	0,191	0,319	0,319	0,511	0,008	0,383
L13	0,000	0,001	0,003	0,191	0,191	0,063	0,388	0,388	0,325	0,578	0,012	0,451
L14	0,023	0,011	0,019	1,279	0,830	0,702	0,191	0,127	0,191	0,958	0,012	0,255
L15	0,081	0,078	0,066	0,578	0,319	0,090	0,063	0,127	0,000	0,511	0,028	0,575
L16	0,015	0,014	0,023	0,894	0,639	0,000	0,575	0,063	0,447	0,958	0,008	0,063
L17	0,022	0,031	0,045	0,383	0,383	0,127	0,255	0,063	0,000	0,639	0,008	0,319
L18	0,005	0,005	0,007	0,702	0,575	0,063	0,447	0,063	0,127	0,766	0,000	0,063
L19	0,018	0,017	0,024	0,511	0,063	0,191	0,127	0,127	0,000	0,447	0,004	0,127
L20	0,013	0,016	0,009	1,022	0,447	0,063	0,063	0,063	0,000	0,447	0,000	0,063
L21	0,045	0,095	0,055	0,639	0,180	0,319	0,180	0,230	0,090	0,255	0,008	0,271
L22	0,037	0,047	0,033	0,191	0,127	0,191	0,063	0,063	0,255	0,447	0,004	0,000
L23	0,029	0,066	0,054	0,063	0,127	0,063	0,127	0,063	0,063	0,127	0,004	0,191

Tabela PT 36. Promena dimenzija uzoraka orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima

Broj tačke	Voda			Alahlor E 48			Župilan E 48			Difam EC 16		
	Boca 7 (cm)	Boca 8 (cm)	Boca 9 (cm)	Boca 13 (cm)	Boca 14 (cm)	Boca 15 (cm)	Boca 19 (cm)	Boca 20 (cm)	Boca 21 (cm)	Boca 25 (cm)	Boca 26 (cm)	Boca 27 (cm)
L1	0,030	0,066	0,087	0,166	0,330	0,336	0,198	0,066	0,117	0,132	0,198	0,178
L2	0,080	0,187	0,065	0,187	0,280	0,251	0,187	0,327	0,218	0,246	0,327	0,245
L3	0,027	0,140	0,075	0,193	0,280	0,198	0,187	0,140	0,135	0,140	0,187	0,197
L4	0,034	0,093	0,064	0,140	0,327	0,285	0,140	0,234	0,155	0,140	0,234	0,164
L5	0,061	0,093	0,071	0,421	0,327	0,255	0,093	0,046	0,101	0,093	0,140	0,121
L6	0,036	0,104	0,053	0,209	0,272	0,315	0,104	0,104	0,099	0,104	0,272	0,167
L7	0,093	0,093	0,105	0,346	0,393	0,412	0,093	0,046	0,088	0,140	0,187	0,131
L8	0,066	0,104	0,055	0,147	0,252	0,003	0,234	0,104	0,223	0,192	0,104	0,206
L9	0,046	0,107	0,094	0,140	0,468	0,018	0,234	0,187	0,156	0,187	0,140	0,197
L10	0,091	0,093	0,112	0,093	0,608	0,004	0,187	0,093	0,084	0,140	0,093	0,091
L11	0,006	0,007	0,011	0,040	0,068	0,057	0,177	0,140	0,111	0,280	0,140	0,010
L12	0,003	0,003	0,007	0,087	0,051	0,005	0,046	0,087	0,104	0,046	0,034	0,058
L13	0,006	0,034	0,030	0,198	0,102	0,102	0,497	0,264	0,214	0,230	0,299	0,307
L14	0,016	0,017	0,013	0,100	0,090	0,093	0,333	0,298	0,317	0,156	0,202	0,221
L15	0,023	0,019	0,015	0,210	0,300	0,211	0,301	0,265	0,251	0,204	0,189	0,193
L16	0,070	0,114	0,090	0,217	0,288	0,297	0,202	0,289	0,215	0,116	0,096	0,099
L17	0,025	0,036	0,046	0,015	0,022	0,052	0,090	0,084	0,125	0,137	0,121	0,114
L18	0,034	0,031	0,049	0,120	0,251	0,177	0,136	0,142	0,098	0,162	0,152	0,117
L19	0,052	0,048	0,061	0,078	0,080	0,112	0,062	0,056	0,063	0,040	0,037	0,061
L20	0,021	0,031	0,027	0,086	0,102	0,110	0,045	0,055	0,081	0,081	0,076	0,010
L21	0,041	0,055	0,062	0,298	0,390	0,181	0,099	0,140	0,112	0,086	0,091	0,082
L22	0,014	0,013	0,012	0,386	0,289	0,412	0,102	0,116	0,094	0,085	0,093	0,100
L23	0,021	0,007	0,006	0,235	0,311	0,257	0,200	0,122	0,126	0,099	0,101	0,072

Tabela PT 37. Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost ± std. devijacija)

Rastvarač	Stepen sivoće, %	Stepen kristaliničnosti, %
Prazna boca	1,85±0,5 ^{ab (*)}	26,9±0,3 ^{a (*)}
Voda	18,1±1,2 ^b	27,1±0,5 ^b
Hlorbenzen	58,7±1,8 ^{bc}	32,1±0,4 ^g
Izoforon	43,6±1,6 ^{bcg}	28,6±0,3 ^e
Ksilol	46,1±1,2 ^b	31,2±0,3 ^f

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 38 Rezultati jednofaktorske ANOVE za promenu stepena sivoće i stepena kristaliničnosti dna orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač/Pesticid	Stepen sivoće, %	Stepen kristaliničnosti, %
-Prazna boca	3,24 \pm 0,6 ^{b(*)}	27,1 \pm 0,1 ^{ab(*)}
Voda	17,8 \pm 0,8 ^{bc}	27,3 \pm 0,2 ^{bc}
Alahlor E 48	33,4 \pm 1,3 ^c	30,75 \pm 0,44 ^c
Župilan E 48	36,1 \pm 2,4 ^f	30,8 \pm 0,3 ^{bc}
Difam EC 16	25,6 \pm 1,1 ^{bc}	30,5 \pm 0,4 ^{cd}

(* Vrednosti u istoj koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 39. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa rastvaračima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Rastvarač	Stepen kristaliničnosti, %
Prazna boca	26,7 \pm 0,2 ^{b(*)}
Voda	28,1 \pm 0,6 ^{cd}
Hlorbenzen	33,23 \pm 0,5 ^c
Ksilol	31,7 \pm 0,2 ^a
Izoforon	28,3 \pm 0,3 ^{ab}

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 40. Rezultati jednofaktorske ANOVE za određivanje stepena kristaliničnosti (DSC analizom) na uzorcima orebrenih boca od 100 ml koje su korišćene u eksperimentima sa pesticidima (Rezultati su izraženi kao srednja vrednost \pm std. devijacija)

Pesticidi	Stepen kristaliničnosti, %
Prazna boca	27,3 \pm 0,3 ^{a(*)}
Voda	27,9 \pm 0,5 ^b
Alahlor E 48	30,7 \pm 0,3 ^g
Župilan E 48	30,2 \pm 0,6 ^f
Difam EC 16	30,4 \pm 0,6 ^e

(* Vrednosti u koloni koji nose različite superskripte su snačajno različite, $p < 0,05$)

Tabela PT 41. Promena mase boca sa ksilolom C₀ (Serija I)

R.broj boce	Promena mase praznih boca nakon testa starenja (g)	Smanjenje mase pesticida tokom testa starenja (g)	Vremenski period
1.	+0,0496	0,3679	Nakon 3 dana
2.	+0,0488	0,3718	Nakon 3 dana
3.	+0,0499	0,3687	Nakon 3 dana
4.	+0,0588	0,3901	Nakon 5 dana
5.	+0,0586	0,3913	Nakon 5 dana
6.	+0,0595	0,3912	Nakon 5 dana
7.	+0,0687	0,4107	Nakon 7 dana
8.	+0,0694	0,4112	Nakon 7 dana
9.	+0,0696	0,4100	Nakon 7 dana
10.	+0,0811	0,6475	Nakon 10 dana
11.	+0,0824	0,6454	Nakon 10 dana
12.	+0,0834	0,6464	Nakon 10 dana
13.	+0,0965	0,6436	Nakon 14 dana
14.	+0,0958	0,6453	Nakon 14 dana
15.	+0,0998	0,6400	Nakon 14 dana
16.	+0,1010	0,6465	Nakon 17 dana
17.	+0,1009	0,6451	Nakon 17 dana
18.	+0,1024	0,6551	Nakon 17 dana
19.	+0,1034	0,6621	Nakon 20 dana
20.	+0,1097	0,6637	Nakon 20 dana
21.	+0,1081	0,6619	Nakon 20 dana
22.	+0,1101	0,6648	Nakon 25 dana
23.	+0,1111	0,6683	Nakon 25 dana
24.	+0,1112	0,6673	Nakon 25 dana
25.	+0,1151	0,6694	Nakon 30 dana
26.	+0,1149	0,6686	Nakon 30 dana
27.	+0,1141	0,6691	Nakon 30 dana

Tabela PT 42. Promena mase boca sa Cipermetrinom (C₅) (Serija II)

R.broj boce	Promena mase praznih boca nakon testa starenja (g)	Smanjenje mase pesticida tokom testa starenja (g)	Vremenski period
1.	+0,0199	0,1990	Nakon 3 dana
2.	+0,0218	0,1963	Nakon 3 dana
3.	+0,0207	0,1908	Nakon 3 dana
4.	+0,0513	0,1933	Nakon 5 dana
5.	+0,0526	0,1992	Nakon 5 dana
6.	+0,0489	0,2047	Nakon 5 dana
7.	+0,0715	0,2374	Nakon 7 dana
8.	+0,0726	0,2386	Nakon 7 dana
9.	+0,0701	0,2395	Nakon 7 dana
10.	+0,0798	0,3215	Nakon 10 dana
11.	+0,0816	0,3340	Nakon 10 dana
12.	+0,0822	0,3246	Nakon 10 dana
13.	+0,0989	0,3999	Nakon 14 dana
14.	+0,1011	0,3956	Nakon 14 dana
15.	+0,1001	0,4006	Nakon 14 dana
16.	+0,1095	0,4019	Nakon 17 dana
17.	+0,1067	0,4101	Nakon 17 dana
18.	+0,1071	0,4086	Nakon 17 dana
19.	+0,1098	0,4099	Nakon 20 dana
20.	+0,1112	0,4118	Nakon 20 dana
21.	+0,1106	0,4125	Nakon 20 dana
22.	+0,1126	0,4133	Nakon 25 dana
23.	+0,1133	0,4132	Nakon 25 dana
24.	+0,1129	0,4136	Nakon 25 dana
25.	+0,1144	0,4158	Nakon 30 dana
26.	+0,1141	0,4148	Nakon 30 dana
27.	+0,1147	0,4151	Nakon 30 dana

Tabela PT 43. Promena mase boca sa Cipermetrinom (C₁₀) (Serija III)

R.broj boce	Promena mase praznih boca nakon testa starenja (g)	Smanjenje mase pesticida tokom testa starenja (g)	Vremenski period
1.	+0,0171	0,1916	Nakon 3 dana
2.	+0,0151	0,1937	Nakon 3 dana
3.	+0,0166	0,1939	Nakon 3 dana
4.	+0,0198	0,2400	Nakon 5 dana
5.	+0,0201	0,2385	Nakon 5 dana
6.	+0,0195	0,2391	Nakon 5 dana
7.	+0,0245	0,2764	Nakon 7 dana
8.	+0,0236	0,2820	Nakon 7 dana
9.	+0,0238	0,2818	Nakon 7 dana
10.	+0,0246	0,3302	Nakon 10 dana
11.	+0,0255	0,3241	Nakon 10 dana
12.	+0,0278	0,3219	Nakon 10 dana
13.	+0,0289	0,3667	Nakon 14 dana
14.	+0,0299	0,3668	Nakon 14 dana
15.	+0,0295	0,3693	Nakon 14 dana
16.	+0,0315	0,3709	Nakon 17 dana
17.	+0,0311	0,3711	Nakon 17 dana
18.	+0,0326	0,3704	Nakon 17 dana
19.	+0,0324	0,3721	Nakon 20 dana
20.	+0,0333	0,3719	Nakon 20 dana
21.	+0,0329	0,3722	Nakon 20 dana
22.	+0,0347	0,3740	Nakon 25 dana
23.	+0,0347	0,3736	Nakon 25 dana
24.	+0,0346	0,3735	Nakon 25 dana
25.	+0,0351	0,3748	Nakon 30 dana
26.	+0,0352	0,3748	Nakon 30 dana
27.	+0,0358	0,3815	Nakon 30 dana

Tabela PT 44. Promena mase boca sa Cipermetrinom (C₁₅) (Serija IV)

R.broj boce	Promena mase praznih boca nakon testa starenja (g)	Smanjenje mase pesticida tokom testa starenja (g)	Vremenski period
1.	+0,0464	0,1492	Nakon 3 dana
2.	+0,0501	0,1544	Nakon 3 dana
3.	+0,0496	0,1602	Nakon 3 dana
4.	+0,0564	0,2459	Nakon 5 dana
5.	+0,0559	0,2396	Nakon 5 dana
6.	+0,0513	0,2396	Nakon 5 dana
7.	+0,0601	0,2464	Nakon 7 dana
8.	+0,0589	0,2600	Nakon 7 dana
9.	+0,0596	0,2500	Nakon 7 dana
10.	+0,0708	0,2780	Nakon 10 dana
11.	+0,0718	0,2761	Nakon 10 dana
12.	+0,0689	0,2822	Nakon 10 dana
13.	+0,0796	0,4460	Nakon 14 dana
14.	+0,0854	0,4268	Nakon 14 dana
15.	+0,0802	0,4465	Nakon 14 dana
16.	+0,0812	0,4469	Nakon 17 dana
17.	+0,0819	0,4481	Nakon 17 dana
18.	+0,0821	0,4517	Nakon 17 dana
19.	+0,0833	0,4536	Nakon 20 dana
20.	+0,0838	0,4544	Nakon 20 dana
21.	+0,0837	0,4549	Nakon 20 dana
22.	+0,0847	0,4576	Nakon 25 dana
23.	+0,0877	0,4589	Nakon 25 dana
24.	+0,0865	0,4571	Nakon 25 dana
25.	+0,0872	0,4596	Nakon 30 dana
26.	+0,0881	0,4615	Nakon 30 dana
27.	+0,0889	0,4609	Nakon 30 dana

Tabela PT 45. Promena mase boca sa Cipermetrinom (C₂₀) (Serija V)

R.broj boce	Promena mase praznih boca nakon testa starenja (g)	Smanjenje mase pesticida tokom testa starenja (g)	Vremenski period
1.	+0,0495	0,2316	Nakon 3 dana
2.	+0,0516	0,2182	Nakon 3 dana
3.	+0,0548	0,2207	Nakon 3 dana
4.	+0,0596	0,2737	Nakon 5 dana
5.	+0,0615	0,2800	Nakon 5 dana
6.	+0,0588	0,2807	Nakon 5 dana
7.	+0,0611	0,3355	Nakon 7 dana
8.	+0,0645	0,3324	Nakon 7 dana
9.	+0,0645	0,3365	Nakon 7 dana
10.	+0,0678	0,4735	Nakon 10 dana
11.	+0,0695	0,4874	Nakon 10 dana
12.	+0,0696	0,4858	Nakon 10 dana
13.	+0,0756	0,4952	Nakon 14 dana
14.	+0,0765	0,4921	Nakon 14 dana
15.	+0,0789	0,4880	Nakon 14 dana
16.	+0,0811	0,4915	Nakon 17 dana
17.	+0,0815	0,4947	Nakon 17 dana
18.	+0,0826	0,4946	Nakon 17 dana
19.	+0,0830	0,5001	Nakon 20 dana
20.	+0,0829	0,4998	Nakon 20 dana
21.	+0,0861	0,4996	Nakon 20 dana
22.	+0,0878	0,5007	Nakon 25 dana
23.	+0,0899	0,5026	Nakon 25 dana
24.	+0,0925	0,5100	Nakon 25 dana
25.	+0,0933	0,5096	Nakon 30 dana
26.	+0,0923	0,5116	Nakon 30 dana
27.	+0,0946	0,5213	Nakon 30 dana

IZJAVA O AUTORSTVU

Ime i prezime autora: **Nenad Jevremović**

Broj indeksa: **DS 23/06**

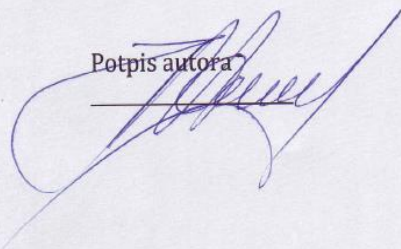
Izjavljujem:

da je doktorska disertacija pod naslovom:

Uticaj pesticida na strukturu polimera pri ubrzanom starenju poli(etilen tereftalata)

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada;
- da disertacija u celini ili delom nije predložena za sticanje druge diplome u skladu sa studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova;
- da su rezultati tačno navedeni i
- Nisam kršio autorska prava i koristio intelektualno vlasništvo drugih.

Potpis autora



U Beogradu
16.12.2020.

**IZJAVA O ISTOVETNOSTI ŠTAMPANE I ELEKTRONSKE VERZIJE
DOKTORSKOG RADA**

Ime i prezime autora: **Nenad Jevremović**

Broj indeksa: **DS 23/06**

Studijski program: Organska hemijska tehnologija i polimerno inženjerstvo

Naslov: **Uticaj pesticida na strukturu polimera pri ubrzanom starenju poli(etilen tereftalata)**

Mentor : prof. dr Ivanka Popović; prof. dr Melina Kalagasidis-Krušić

Izjavljujem da je štampana verzija moje doktorske teze identična onoj u elektronskoj verziji koju sam podneo zbog skladištenja u **digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis autora



U Beogradu
16.12.2020.

IZJAVA O KORIŠĆENJU

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku "Svetozar Marković" da upiše moju doktorsku disertaciju u Digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu pod naslovom:

Uticaj pesticida na strukturu polimera pri ubrzanom starenju poli(etilen tereftalata) što je moje autorsko delo.


Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju, smeštenu u digitalnom repozitorijumu Univerziteta u Beogradu i dostupnu u otvorenom pristupu, mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio.

1. Autorstvo (CC BY)
2. Autorstvo - nekomercijalno (CC BY-NC)
- 3. Autorstvo - nekomercijalno - bez prerada (CC BY-NC-ND)**
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima (CC BY-NC-SA)
5. Autorstvo - bez prerada (CC BI-ND)
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima (CC BY-SA)

(Molimo zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci.
Kratak opis licenci sastavni je deo ove izjave).

Potpis autora



U Beogradu,
16.12.2020.

- 1. Autorstvo.** Ovlašćujete reprodukciju, distribuciju i javno objavljivanje dela i reprodukciju, pod uslovom da je ime autora određeno na način koji je odredio autor ili davalac licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najviše besplatne od svih licenci.
- 2. Autorstvo - nekomercijalno.** Ovlašćujete reprodukciju, distribuciju i javno objavljivanje dela i reprodukciju, pod uslovom da je ime autora određeno na način koji je odredio autor ili davalac licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 3. Autorstvo - nekomercijalno - bez prerada.** Ovlašćujete reprodukciju, distribuciju i javnu komunikaciju dela, bez modifikacije, transformacije ili korišćenja dela u svom radu, pod uslovom da ime autora navede autor ili davalac licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve druge licence, ova licenca ograničava maksimalni opseg prava na korišćenje dela.
- 4. Autorstvo - nekomercijalno - deliti pod istim uslovima.** Ovlašćujete reprodukciju, distribuciju i javno objavljivanje dela i reprodukciju, pod uslovom da je ime autora određeno na način koji je odredio autor ili davalac licence i da se reprodukcija distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i obrade.
- 5. Autorstvo - bez prerada.** Ovlašćujete reprodukciju, distribuciju i javnu komunikaciju dela, bez modifikacije, transformacije ili korišćenja dela u svom radu, pod uslovom da ime autora navede autor ili davalac licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
- 6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima.** Ovlašćujete reprodukciju, distribuciju i javno objavljivanje dela i reprodukciju, pod uslovom da je ime autora određeno na način koji je odredio autor ili davalac licence i da se reprodukcija distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i obrade. Slično je licenci za softver otvorenog koda.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

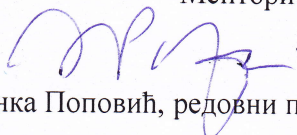
На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма *iThenticate* којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Утицај пестицида на структуру полимера при убрзаном старењу поли(етилена терефталата)“, аутора Ненада Јевремовића, констатујемо да утврђено подударане текста износи сумарно 6%, при чему оно потиче из 55 различитих извора у оквиру којих је степен појединачног подударане <1% (за 54 извора) и < 2% (за 1 извор). Овај степен подударности је у складу са чланом 9. Правилника, а настао је као последица:

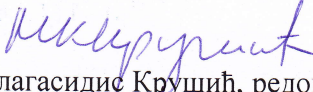
- коришћења и интерпретације истих или сличних литературних података који су наведени у дисертацији - кандидат је цитирао одговарајуће референце које се појављују углавном у теоријском делу дисертације где се даје преглед полазних хипотеза, предмет истраживања и циљеви израде ове докторске дисертације, а који следе из познатих литературних података: приказ механизма реакције, метода карактеризације, навођење бројних вредности других аутора и слично;
- употребе стандардне и устаљене научно-стручне терминологије, општих појмова и процеса у оквиру научне области којој припада тема ове докторске дисертације; употребе и појашњења ознака у једначинама карактеристичним за дату област, употребе мерних јединица у тексту и табелама; употребе стандардне терминологије у називима и опису одређених експерименталних метода које су коришћене за карактеризацију: Image Pro-Plus, TGA, TIFF, RGB Color Model, DSC, GRNN метода и слично;
- употребе одређених фраза у српском и енглеском језику које се често користе приликом писања радова из области природних и техничко-технолошких наука: „...методом анализе слике у програму Image Pro-Plus...“, „...у зависности од времена и концентрације...“, „...основни циљ истраживања...“, „...based on...“, „...by measuring...“, и слично;
- употребе бројних вредности и констатација у оквиру тумачења претходно публикованих резултата докторандових истраживања која су део дисертације;
- употребе имена Универзитета у Београду и факултета, назива научне области, личних имена, употребе општих термина и фраза, имена које се користе у писаном и усменом облику изражавања и у захвалницама.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2 Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Датум: 21.12. 2020.

Ментори:


др Иванка Поповић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет


др Мелина Калагасидис Крушић, редовни професор
Универзитет у Београду, Технолошко-металуршки факултет