

Utjecaj procesa višestrukog mehaničkog recikliranja na svojstva polietilena visoke gustoće

Crnojević, Helen

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:686532>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-04**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Helen Crnojević

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, svibanj 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Helen Crnojević**

Predala je izrađen završni rad dana: 24. svibnja 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Danijela Ašperger, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Marin Kovačić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 29. svibnja 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Helen Crnojević

**UTJECAJ PROCESA VIŠESTRUKOG MEHANIČKOG
RECIKLIRANJA NA SVOJSTVA POLIETILENA VISOKE
GUSTOĆE**

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

prof. dr. sc. Danijela Ašperger

Zagreb, svibanj 2024.

Zahvala

Zahvaljujem svom mentoru izv. prof. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na dodijeljenoj temi, pomoći prilikom izvođenja eksperimentalnog dijela, te razumijevanju i strpljenju za vrijeme pisanja završnog rada.

Hvala članovima moje obitelji isto kao prijateljima i kolegama koji su svojom ljubavlju i podrškom doprinjeli da dođem jednu stepenicu bliže svom cilju.

Najveća zahvala ide mojim roditeljima, Neli i Gordanu, koji su uvijek uz mene, na svakom koraku mog puta, bez obzira kakav on bio. Hvala Vam.

SAŽETAK

Polimerni materijali od iznimne su važnosti zbog svoje velike primjene zbog koje se nalaze svuda oko nas. Upravo radi toga nastaju i velike količine polimernog otpada koji, ukoliko se ne zbrine može imati negativan utjecaj na ljude i okoliš. Jedan od načina zbrinjavanja polimernog otpada je mehaničko recikliranje istog. Mehaničko recikliranje pokazalo se kao učinkovit postupak prerade termoplastičnih polimernih materijala čime im se omogućava ponovno korištenje u iste ili druge svrhe, te se smanjuje količina ukupnog polimernog otpada.

Kako je tijekom mehaničkog recikliranja, koje uključuje toplinsku preradu, moguće da dođe do određenog stupnja degradacije materijala u ovom radu ispitano je dolazi li do promjene svojstava polietilena visoke gustoće (HDPE) uslijed više ciklusa recikliranja. Uzorci su nakon provedenog mehaničkog recikliranja analizirani različitim metodama, toplinskim i spektroskopskim, kao i pomoću mehaničke kidalice, kako bi se ustanovilo dolazi li do promjene svojstava (degradacije) navedenog polimernog materijala uslijed mehaničkog recikliranja. Ukupno je provedeno 12 ciklusa mehaničkog recikliranja, a analizirani su uzorci HDPE-a nakon 3., 6., 9. i 12. ciklusa, te svježi HDPE.

Pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FTIR) snimljeni su spektri uzoraka, pomoću kojih je izračunat karbonilni indeks (C.I.) kako bi odredilo dolazi li do degradacije. Toplinska svojstva su određena diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Osim toga određen je i maseni protok taljevine (MFR), te su ispitana mehanička svojstva uzoraka pomoću mehaničke kidalice čime su dobiveni podaci o prekidnoj čvrstoći, prekidnom istezanju, te elastičnosti ispitanih uzoraka.

Iz rezultata istraživanja došlo se do zaključka da višetruko mehaničko recikliranje nema značajan negativan utjecaj na kemijsku strukturu i svojstva polietilena visoke gustoće koji bi ograničio primjenu recikliranog HDPE-a odnosno mehaničko recikliranje učinkovita je metoda oporabe HDPE-a.

Ključne riječi: polimerni materijali, mehaničko recikliranje, polietilen visoke gustoće (HDPE), degradacija materijala

ABSTRACT

Polymeric materials are extremely important because of their wide range of applications, which is why they can be found all around us. For this very reason, large amounts of polymer waste are generated which, if not disposed of, can have a negative impact on people and the environment. One of the ways to dispose of polymer waste is mechanical recycling. Mechanical recycling has proven to be an effective way of processing thermoplastic polymers, enabling their reuse for the same or other purposes and reducing the total amount of polymer waste.

Since mechanical recycling involving thermal processing can potentially cause some degree of material degradation, this study investigated whether the properties of high-density polyethylene (HDPE) change after multiple recycling cycles. Samples were analyzed after mechanical recycling using various methods, including thermal and spectroscopic techniques as well as mechanical testing, to determine whether the properties of this polymer material change (degrade) as a result of mechanical recycling. A total of 12 recycling cycles were performed and the HDPE samples were analyzed after the 3rd, 6th, 9th and 12th cycles as well as fresh HDPE.

Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to record the spectra of the samples, from which the carbonyl index (C.I.) was calculated to determine the degree of degradation. The thermal properties were characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). In addition, the melt flow rate (MFR) was determined and the mechanical properties of the samples were tested using a universal testing machine, which provided data on the tensile strength, elongation at break and elasticity of the tested samples.

From the research results, it was concluded that multiple mechanical recycling has no significant negative effects on the chemical structure and properties of high-density polyethylene, which would limit the use of recycled HDPE, i.e. mechanical recycling is an effective method of HDPE recycling.

Key words: polymer materials, mechanical recycling, high density polyethylene (HDPE), material degradation

SADRŽAJ

| | |
|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. Polimerni materijali | 2 |
| 2.2. Polietilen..... | 8 |
| 2.2.1 Polietilen visoke gustoće | 9 |
| 2.3. Plastični otpad | 10 |
| 2.4. Recikliranje | 11 |
| 2.4.1. Mehaničko recikliranje..... | 13 |
| 2.5. Metode karakterizacije | 15 |
| 2.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 16 |
| 2.5.2. Termogravimetrijska analiza | 18 |
| 2.5.3 Diferencijalna pretražna kalorimetrija..... | 20 |
| 2.5.4. Mehanička svojstva materijala | 21 |
| 2.5.5. Indeks tečenja taljevine | 26 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 27 |
| 3.1. Materijali i kemikalije | 27 |
| 3.2. Mehaničko recikliranje..... | 27 |
| 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE | 28 |
| 3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 28 |
| 3.3.2. Termogravimetrijska analiza | 28 |
| 3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija..... | 29 |
| 3.3.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava..... | 30 |
| 3.3.5. Indeks tečenja taljevine | 30 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA..... | 32 |
| 4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom..... | 32 |
| 4.2. Termogravimetrijska analiza | 33 |
| 4.3. Diferencijalna pretražna analiza | 35 |
| 4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava..... | 37 |
| 4.5. Maseni protok taljevine | 38 |
| 5. ZAKLJUČCI | 40 |
| 7. ŽIVOTOPIS | 44 |

1. UVOD

Ogledamo li se oko sebe, na prvu primjetit ćemo da smo okruženi polimernim materijalima. Bilo da se nalazimo u našem domu, automobilu, ili obližnjem dućanu. U svakom od navedenih slučajeva vidjeli bismo mnoštvo proizvoda izrađenih od polimernih materijala. Razlog tome je niz njihovih dobrih svojstava, te njihova niska cijena. Danas su polimeri toliko rasprostranjeni da je njihova upotreba uvelike prešla upotrebu metala. Važnost polimernih materijala je neupitna, pogotovo s obzirom na to da ne postoji prirodna alternativa koja bi nadomjestila njihovu upotrebu, no to ne znači da ipak na neki način nemaju negativan utjecaj na naš život i okoliš. I dalje rastuća proizvodnja polimernih materijala na dnevnoj bazi stvara velike količine polimernog otpada koji može biti, ali u većini slučajeva nije, zbrinut na adekvatan način, te kao takav predstavlja problem za okoliš. Jedan od najvećih problema predstavlja gomila plastičnog otpada u morima i oceanima, a jednake probleme prouzrokuje mikroplastica koja putem hranidbenog lanca završava u ljudskom organizmu. Odložena plastika na zemljinoj površini isto tako šteti okolišu budući da dolazi do promjene njene strukture i fizikalno-kemijskih svojstava uslijed djelovanja različitih vremenskih utjecaja, te raznih procesa kao što su degradacija uslijed ultraljubičastog zračenja, biorazgradnja, kemijska oksidacija, te fizička abrazija.

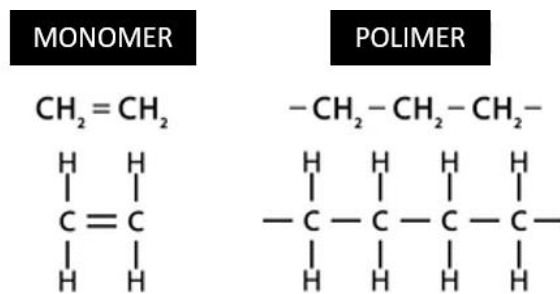
Kako bi se riješio navedeni problem, velik dio polimerne industrije upravo je koncentriran na recikliranje polimernih materijala budući da oni nisu prirodno razgradivi. Mehaničko recikliranje daje prihvatljivo rješenje problemu, te predstavlja učinkovitu metodu oporabe brojnih termoplastičnih polimera kao najzastupljenije vrste polimernih materijala, kako u proizvodnji tako onda i u otpadu. Polimerni otpad sastoji se od mnoštva različitih polimera koji se prije recikliranja sortiraju kako bi se mogli reciklirati. Mehanički se uspješno recikliraju polimeri kao što su polietilen, polipropilen, polistiren i drugi, pri čemu može uslijed povišenih temperatura primjenjenih tijekom recikliranja u ekstruderu, te mogućih nečistoća u materijalu, doći do degradacije odnosno slabljenja mehaničkih svojstava. Ipak, u većini slučajeva reciklirani materijal ima svojstva slična svježem polimeru, te njegova daljnja primjena nije ograničena recikliranjem.

Cilj ovog rada bio je upravo navedeno, istražiti utjecaj višetrukih ciklusa mehaničkog recikliranja na svojstva polietilena visoke gustoće (HDPE). Dobiveni rezultati i korištene metode navedeni su u narednim poglavljima.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimerni materijali

Švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine ime polimer pripisao je kemijskim spojevima koji imaju jednaki sastav, ali se razlikuju prema veličini molekularne mase. Polimeri su dakle predstavljali makromolekule vrlo velikih relativnih molekularnih masa sastavljene od istovrsnih ponavljajućih jedinica, mera. Raspon molekularnih masa kreće se od nekoliko tisuća do nekoliko milijuna što ima za posljedicu velike dimenzije makromolekula promjera od 10 do 1000 nm. Sam naziv makromolekula uveden je 1924. godine kada je Hermann Staudinger pomoću njega opisao građu polimernih molekula. Osim što je postavio teoriju o polimerima koja govori da su to visokomolekularni spojevi koji nastaju povezivanjem velikog broja niskomolekularnih spojeva, monomera, kovalentnim kemijskim vezama, opisao je i kemijske formule nekih polimera (polistirena, polioksimetilena i cis-1,4-poliizoprena) zbog čega mu je 1953. godine dodijeljena Nobelova nagrada. [1,2]



Slika 2.1. Razlika između monomera i polimera [2]

Prva reakcija polimerizacije u laboratoriju provedena je 1839. godine kada je Eduard Simon zagrijavanjem uljaste tekućine odnosno stirola, nastale destilacijom prirodnog balzama storaksa, dobio krutu prozirnu masu. Takvu reakciju nastajanja velike, asociirane molekule od većeg broja manjih 1866. godine je Marcellin Berthelot nazvao upravo reakcijom polimerizacije.

Opisana teorija o makromolekularnoj prirodi polimera potpuno je prihvaćena oko 1930.-tih godina kao posljedica uspješnih sinteza velikog broja polimera, te objašnjenih mehanizama reakcija polimerizacije. Danas sintetski polimerni materijali predstavljaju jedne od najvažnijih tehničkih materijala, te su obilježili 20. stoljeće koje je upravo zbog njih dobilo naziv „polimerno doba“.

Polimerne tvari dijele se s obzirom na njihovo podrijetlo (prirodni i sintetski polimeri) i na njihova primjenska svojstva (vlakna, plastika, guma, premazi i boje, te ljepljiva).

Prirodni odnosno biopolimeri nastaju biosintezom u živim organizmima, a sastoje se od ponavljajućih jedinica (monomera) koji se povezuju u prirodno definiranu strukturu, određenog kemijskog sastava i primarne strukture. Osim primarne strukture, u kojoj su ponavljajuće jedinice poredane po nekom pravilu, kod prirodnih polimera postoje i sekundarna i tercijarna struktura o kojoj ovisi njihova biološka funkcija. [3] Bjelančevine, nukleinske kiseline, hormoni i drugi biopolimeri izgrađuju žive organizme na čemu počiva njihova važnost. [1]

Prirodne proteine razlikujemo prema tome od kojih su monomernih jedinica građeni, šećera ili aminokiselina. Prema tome polisaharidi (škrob, celuloza, hitin) su prirodni polimeri čija je osnovna ponavljana jedinica šećer, dok su polipeptidi (proteini: kolagen, svila, vuna; enzimi) prirodni polimeri čije su osnovne ponavljane jedinice aminokiseline. Upravo te ponavljane jedinice ih povezuju u točno određene strukture. U prirodne proteine također ubrajamo prirodnu gumu (kaučuk), te prirodne smole (kolofonij, kopal, jantar, šelak).

Sintetski polimeri dobivaju se reakcijama polimerizacije, a dijelimo ih na anorganske i organske sintetske polimere. Anorganski polimeri su polimeri koji nemaju ugljikove atome u svom osnovnom lancu nego ih zamjenjuju neki drugi atomi kao što su kisik, silicij, germanij, fosfor ili dušik pa tako razlikujemo silikone, polisilane, poligermane i polistanane, te polifosfazene. Polimeri čiji je osnovni lanac sastavljen od ugljikovih atoma nazivaju se organski polimeri. Polimeri organskog podrijetla sintetiziraju se iz nafte kao osnovne sirovine iz koje se dobivaju monomeri. Organski polimeri puno su zastupljeniji od anorganskih, a najpoznatiji su: polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(etilen-tereftalat) (PET), poli(vinil-korid) (PVC), poliuretani (PU), poli(metil-metakrilat) (PMMA) i drugi. [4]

Prema vrsti ponavljanih jedinica razlikujemo polimere nastale reakcijom jedne vrste ponavljajućih jedinica, homopolimere i one nastale reakcijom dvije ili više ponavljajućih jedinica, kopolimere. Na temelju rasporeda monomera uzduž lanca kopolimera razlikujemo statistički kopolimer, alternirajući kopolimer, blok polimer, cijepljeni polimer, te gradijentni kopolimer. Osim o rasporedu monomernih molekula, svojstva kopolimera ovise i o kemijskoj prirodi i udjelu tih monomera. [1] [4]

Prema obliku makromolekula polimeri mogu biti linearni, razgranati i umreženi.

Svojstva samih polimera su od iznimne važnosti kada se radi o njihovoj primjeni, te se prema tome dijele u pet velikih grupa: vlakna, plastika, guma, premazi i boje, te ljepila. [7]

Vlakna su polimeri čiji su lanci izravnati i poredani jedan do drugoga uzduž iste osi. Tako poredani polimerni lanci predu se u konac, te zatim koriste kao tekstil. Vlakna čine polimeri koji mogu tvoriti kristalnu strukturu, a polimeri koji čini vlakno moraju imati polarne grupe kako bi se između njih formirale vodikove veze koje onda povezuju lance u kristalnoj jediničnoj ćeliji. Dakle, vlakna pokazuju veliku čvrstoću samo u smjeru u kojem su orijentirana, što znači da im je tlačna čvrstoća mala upravo zbog toga što se u slučaju tlačenja razvlače pod pravim kutom u odnosu na njihovu orijentaciju. Za izradu vlakana koriste se prirodni i sintetski polimeri. Od prirodnih to su celuloza i svila, a sintetska vlakna se uglavnom dobivaju od polipropilena, poliestera, polietilena, polikarbonata, poliuretana i akrila. [4, 5]

Druga grupa polimera je plastika, tj. poliplasti koji su podložni plastičnoj deformaciji što znači da se nakon prestanka djelovanja vanjskog naprezanja u potpunosti ne vraćaju u svoje prvobitno stanje nego zaostaje trajna odnosno plastična deformacija. Poliplasti se mogu dodatno podijeliti na temelju svojih toplinskih svojstava na termoplaste (plastomere) i termosete (duromere). Termoseti ili duromeri su polimerni materijali koji prilikom zagrijavanja podliježu kemijskoj reakciji prilikom čega dolazi do međusobnog trodimenzionalnog povezivanja molekula. Taj proces je ireverzibilan te jednom kada se termoset formira više se ne može rastaliti niti preoblikovati. Termoplasti ili plastomeri pokazuju drugačije ponašanje pod utjecajem topline. Termoplasti se mogu zagrijavati, hladiti, i preoblikovati bez da pri tome dolazi do promjene njihove kemijske strukture. To im omogućava željeno oblikovanje pomoću kalupa, te recikliranje. Primjer termoseta je silikon koji se često koristi u električnoj industriji kao izolacija, a primjer za termoplaste su lego kockice odnosno akrilonitril butadien stiren od kojeg su napravljene. Najpoznatiji termoplasti su polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren(PS), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-ereftalat) (PET) Termoseti imaju svoje drugo ime smole u koje se podrazumijevaju poliesterske, poliakrilne, poliuretanske, polialkilne, epoksi te fenolne smole.

Osim vlakana i plastike razlikujemo i polimere koji spadaju u grupu guma, tj. elastomera. Elastomere karakterizira elastična deformacija gdje nakon prestanka djelovanja vanjskog naprezanja ne zaostaje trajna deformacija već se materijal vraća u svoje prvobitno stanje. Gume se dobivaju vulkanizacijom odnosno procesom umreživanja prirodnih i sintetskih polimera kojima se nakon nje mijenjaju fizikalno-mehanička svojstva (prijelaz polimera iz plastičnog u elastično stanje). Polimeri prirodnih, a i sintetskih guma su nezasićeni, pružajući tako mjesto za vulkanizaciju zbog svojih dvostrukih veza. Dolazi do kemijske reakcije između linearnih molekula polimera odnosno kaučuka s umreživačem kako bi nastala makromolekularna

umrežena struktura. Vulkanizacija (proces umreživanja) se odvija uz prisutnost sredstva za vulkanizaciju (umreživača) (sumpor, peroksid, itd.), ubrzivača vulkanizacije, stabilizatora, boja, antioksidansa, punila. Guma ima veliku primjenu u automobilskoj industriji, proizvodnji obuće, proizvodnji brtvi, cjevovoda, oblaganju kabela, proizvodnji dječjih igračaka i proizvodnji raznih drugih proizvoda. Predstavnici guma su: poliizopren ili prirodna guma (NR), sintetski poliizopren (IR), polibutadien (BR), poliizobutilen (BIR), polikloropren (CR), stirenbutadien-stiren (SBR), poliuretani (PUR), silikonski kaučuk (QR) te etilen-propilen dien (EPDM). [6, 7, 8, 9]

Iduća grupa polimernih materijala, premazi i boje, imaju ujedno i zaštitnu i dekorativnu ulogu. Iako su se u prošlosti koristili isključivo materijali prirodnog podrijetla, danas se premazi i boje većinski dobivaju iz sintetskih polimera odnosno smola zbog njihove čvrstoće, tvrdoće, otpornosti na abraziju tijekom radnih temperatura, otpornosti na vremenske utjecaje, otpornosti na kemikalije i zbog optičkih svojstava kao što su indeks refleksije i transparentnost. Najpoznatije sintetske smole iz kojih se dobivaju premazi su: poliesterske, alkidne, akrilne, epoksidne, poliuretanske, amino, fenolne, silikonske i vinilne smole, te klorirani kaučuk.

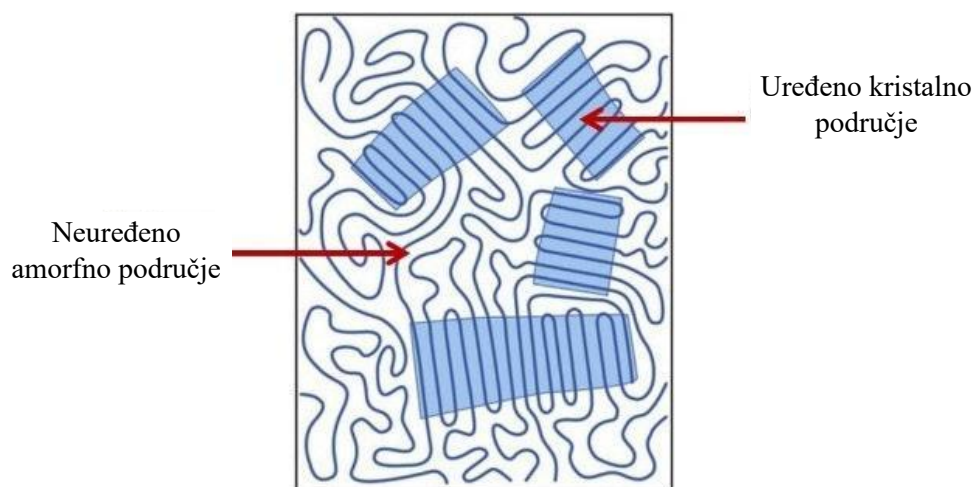
Zadnja grupa polimernih materijala su ljepila odnosno adhezivi. To su materijali čija je uloga spajanje različitih materijala stvaranjem tankog vezivnog filma između njihovih površina. Sastavni dijelovi ljepila su vezivo, modifikatori, otapalo i punila. Formiranje krutog filma nakon nanošenja ljepila može se odviti ili fizikalnim ili kemijskim procesom. U slučaju fizikalnog dolazi do očvršćivanja uslijed isparavanja otapala, a u slučaju kemijskog očvršćivanje polimerizacijom monomera u vezivu u polimer.

Obzirom na nadmolekulsku strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni, kristalasti i kapljeviti kristalni. Nadmolekularna struktura je struktura koja je sastavljena od strukturnih elemenata puno većeg reda od atoma u molekulama. Kakva će biti nadmolekularna struktura ovisi o prostornoj uređenosti molekula uslijed djelovanja molekulskih privlačnih sila.

Plastomere prema svojoj strukturi dijelimo na one kristalne i one amorfne strukture. Za amorfnu strukturu specifična je odsutnost bilo kojeg pravilnog poretka molekula. Molekule koje su u amorfnom stanju najčešće se opisuju modelom statističkog klupka. Statističko klupko predstavlja skup manje ili više isprepletenih makromolekula. U slučaju konformacija velike geometrijske pravilnosti, te jakih sekundarnih veza između linearnih makromolekula (veća sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja) ponavljane jedinice tako su

strukturirane da se pojedini makromolekulni segmenti mogu međusobno pravilno poredati. Tada priča se o kristalnim polimerima. [10]

U stvarnosti većina polimernih sustava su kristalasti, tj. semikristalni polimeri, sastavljeni od kristalnih odnosno uređenih i amorfni odnosno neuređenih područja. Omjer kristalne prema amorfnoj fazi i struktura tih područja određuju većinu polimernih svojstava. Veći udio kristalne faze povećava gustoću, tvrdoću, čvrstoću i postojanost prema otapalima, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradljivost. Stupanj kristalnosti može se iskazati ili kao maseni ili kao volumni udio, a određuje se rendgenskom difrakcijom, infracrvenom spektroskopijom, kalorimerijom, te preko gustoće. [1]



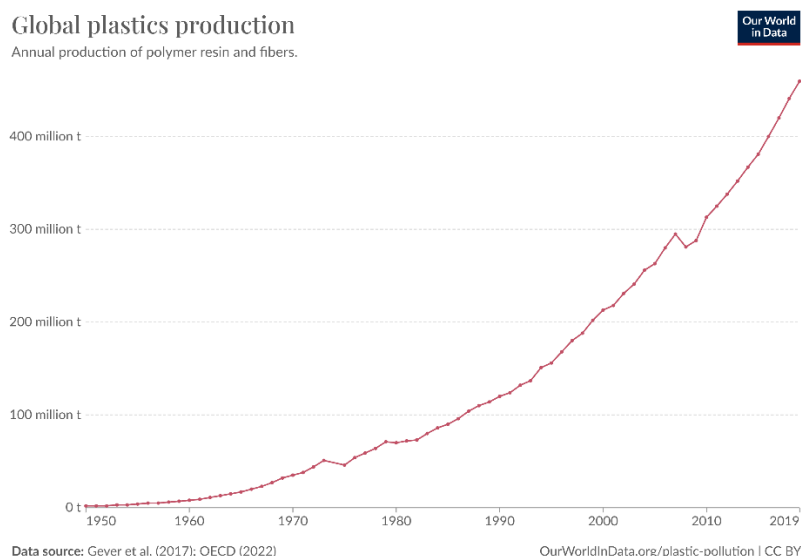
Slika 2.2. Prikaz strukture kristalastih polimera [11]

Polimeri u čvrstom stanju mogu biti amorfni i kristalni, a isto takvi mogu biti i u kapljevitom stanju. Budući da su fizička stanja polimera posljedica gibljivosti njegovih sastavnih dijelova kao posljedica djelovanja topline, ovisno o temperaturi razlikujemo tri fizička stanja polimera. Staklasto, kristalno, te viskoelastično ili gumasto odgovaraju čvrstom faznom stanju dok viskofluidno ili kapljevito odgovara kapljevitom faznom stanju. Prijelazi između ovih stanja mogući su pri određenim temperaturama, temperaturama prijelaza. Staklište ili temperatura staklastog prijelaza T_g temperatura pri kojoj se događa prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Kristalasti polimeri osim T_g amorfni područja imaju temperatura taljenja odnosno T_m kristalne faze koja karakterizira prijelaz kristala iz uređenosti dalekog u uređenost bliskog podrijetla. Prijelazne temperature temeljne su značajke polimera jer su one odraz strukture, te povezuju strukturu sa svojstvima polimera. [9] Tališta kristalne faze odnosno staklišta amorfne faze označuju maksimalne temperature njihove upotrebe. Staklište se eksperimentalno određuje

diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, metodama dinamičko-mehaničkih relaksacija, dielektirčnih relaksacija i dilatometrijskih određivanja. [1]

Polimerni materijali imaju široku primjenu u svakodnevnom životu. Odjevni predmeti mogu biti izrađeni od prirodnih ili sintetskih polimera prerađenih u vlakna. Tako se koristi vuna, poliesteri, akril najlon, pamuk, i poliuretani. I obuća je izrađena od polimernih materijala pa se tako koristi koža, najlon, gume, poliizopren, poliuretani i poli(vinil-klorida). Polimeri kao što su polietilen, poliizopren, poli(vinil-klorid) te poli(vinil-fluorid) koriste se u izradi kabela. Polimeri imaju ogromnu primjenu i u pakiranju hrane odnosno ambalaži gdje se najčešće koriste polietilen i poli(etilen-tereftalat). Vrlo važna primjena polimernih materijala je u medicini. Umjetni dijelovi tijela (umjetni kukovi, umjetni zubi i zubne plombe) osim od metala uvelike su izrađeni od polimernih materijala u kombinaciji s anorganskim materijalima. Kontaktne leće izrađuju se od poliakrilamida, a naočale od specijalnih vrsta polikarbonata. Imaju široku primjenu i u automobilskoj industriji pa se tako gume izrađuju iz stiren-butadiena, stakla svjetala od polikarbonata, a interijeri od akrilonitril-butadien-stirena. [4]

Svi ovi proizvodi se proizvode iz polimera kojima je dodavanjem raznih dodataka dobiven određeni polimerni materijal. Iz navedenih primjera vidi se da se polimerni materijali koriste u raznim vrstama industrije, te da isti polimerni materijal može biti sastavni dio u potpunosti različitih proizvoda plasiranih na tržište. Upravo zbog njihove široke primjene i dobrih svojstava polimerna se industrija iz godine u godinu neprestano povećava. Na slici 2.3. prikazan je graf povećanja proizvodnje plastike od 1950. do 2019. godine. Vidi se porast u količini proizvedenog volumena plastike pa je tako 2019. proizvedeno više od 400 milijuna tona plastike više nego 1950. godine.



Slika 2.3. Graf povećanja proizvodnje plastike na globalnoj razini od 1950. do 2019. godine [12]

Upravo zbog takvog naglog porasta proizvodnje odnosno količine polimernih proizvoda današnje društvo fokusirano je na njihovo poboljšanje, dugotrajnost, zbrinjavanje, te recikliranje u cilju smanjenja daljnjeg povećanja.

2.2. Polietilen

Polietilen (PE) jedan je od najpoznatijih i najvažnijih polimera zbog svoje široke primjene. Također PE najjednostavniji je od svih poliugljikovodika. Njegova struktura makromolekula izgrađena je od ponavljajućih (-CH₂-CH₂-) jedinica koje međusobnim povezivanjem tvore makromolekule polietilena velike molekulne mase. Takva jednostavna struktura omogućuje da PE lagano kristalizira stoga je njegova nadmolekulna struktura i amorfna i kristalna (slika 2.1.2.) . Njegova temeljna svojstva ovise o stupnju kristalnosti, odnosno udjelu amorfne i kristalne faze, koji može biti od 40-90 %. Osim linearnih polietilenskih makromolekula u strukturi polietilena prisutne su i bočne skupine. Bočne skupine onemogućuju gusto slaganje lančanih segmenata pa se s povećanjem granatosti strukture smanjuje stupanj kristalnosti. Upravo s obzirom na strukturu i svojstva razlikujemo različite vrste polietilena. To su: polietilen niske gustoće, linearni polietilen niske gustoće i polietilen visoke gustoće, te polietilen vrlo velikih molekulnih masa.

Na primjeru različitih vrsta polietilena može se opaziti trend smanjenja gustoće povećanjem bočnih skupina vezanih na glavni linearni lanac polietilena.

Industrijska proizvodnja polietilena temelji se na postupcima polimerizacije, uz visoki tlak i uz niski tlak. Ovisno o izabranom procesu, tlaku, temperaturi i katalizatoru manipulira se željena veličina molekulne mase, njena raspodjela, te razgranatost molekula.

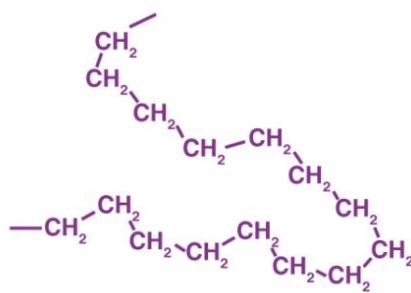
Polietilen karakterizira visok modul elastičnosti, žilavost, voskast, te neproziran izgled. Modul elastičnosti, neprekidna čvrstoća, krutost i tvrdoća linearno rastu povećanjem gustoće PE dok se udarna žilavost smanjuje. Puzanje je veća kod polietilena veće kristalnosti. Općenito polietilen je otporan na brojne kemijske tvari, a na vodu otporan je zbog svoje ugljikovodične prirode. Ipak doticaj PE s oksidirajućim kiselinama, halogenim elementima i malim brojem ketona izaziva promjene u strukturi. Pri sobnoj temperaturi PE je netopljiv u svim otapalima, a bubri jedino duljim izlaganjima. Kako bi se PE ipak otopio mora se primjeniti minimalno 60

°C, te ugljikovodična i klorirana otapala kao što su toluen, ksilen, tetralin i ugljikov tetraklorid. Na svojstva PE mogu utjecati i neke organske tekućine i pare pri čemu posebice dolazi do promjene svojstva loma.

Upotreba polietilena vrlo je rasprostranjena, pa tako njegova upotreba seže od proizvodnje plastičnih boca od polietilena, spremnika za hranu, vrećica i torbi, mreža za ribarenje, pa do medicinskih implantata izrađenih od polietilena vrlo velikih molekulnih masa. [1]

2.2.1 Polietilen visoke gustoće

Polietilen visoke gustoće (HDPE) je vrsta polietilena koju karakterizira linearna struktura makromolekula



Slika 2.4. Struktura polietilena visoke gustoće

Takva struktura molekulama HDPE-a omogućuje gusto pakiranje odnosno veliku gustoću zbog čega je i dobio taj naziv. Linearna struktura zaslužna je za veliki udio kristalne faze, te za druga različita svojstva HDPE-a u odnosu na druge polietilene (svojstva polimera ovise o strukturi njegovih makromolekula). Talište mu je pri 132-135 °C, temperatura omekšavanja pri 127 °C, a gustoća iznosi 0,94-0,97 g/cm³. U odnosu na polietilen niske gustoće (LDPE) gustoća i čvrstoća HDPE-a su veće, veća je krutost, manja propusnost za plinove, a kemijska postojanost mu je posebno veća od kemijske postojanosti LDPE-a.

HDPE se proizvodi polimerizacijom etilena uz metal-organske koordinativne katalizatore i niske tlakove, do 20 MPa. Prvi postupak proizvodnje HDPE je Zieglerov postupak pri kojem se HDPE proizvodi neutralnim ugljikovodicima. Postupak se provodi, kontinuirano ili diskontinuirano, pri uvjetima od 60-75 °C i 1 baru. Kako bi se dobila veća iskorištenja procesa danas se koriste Zieglerovi katalizatori velike aktivnosti i metalocenski katalizatori. Phillipsov proces proizvodnje HDPE-a temelji se na primjeni heterogenog sustava katalizatora koji predstavlja ključan dio postupka proizvodnje. Najčešće tu ulogu ima kromov oksid na smjesi

Al_2O_3 / SiO_2 . Proces provodi se u uvjetima tlaka do 200 bara u ugljikovodičnim otapalima ili bez njih u pliskoj fazi, pri temperaturi od 65-180 °C. Oko dvije trećine HDPE u Europi proizvodi se Zieglerovim postupkom dok se u Americi većinski koristi Phillipsov postupak. [1]

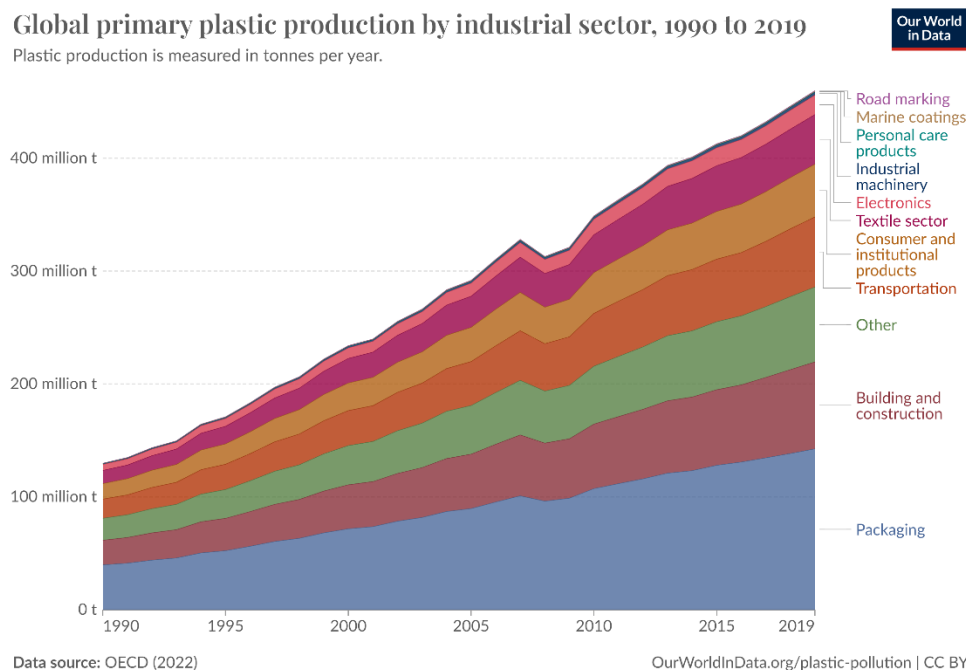
HDPE se koristi u kućanstvu i industriji u obliku posuda većeg volumena, ambalažnih boca za pohranu prehrambenih, farmaceutskih i kemijskih proizvoda, te kao benzinski rezervoari za automobile. Zbog svoje otpornosti na koroziju i druge agense također koristi se i u sustavu cjevovoda odgovornih za distribuciju prirodnog plina. [13] [14]

2.3. Plastični otpad

Kao što je prikazano na slici 2.3. proizvodnja plastike iz godine u godinu raste. Razlog tome su svojstva koja karakteriziraju polimere odnosno plastiku, te višenamjenska upotreba jedno te istog polimera što im daje široku primjenu. Sukladno porastu proizvodnje plastike raste i količina plastičnog otpada. Prvi od mnogih problema plastičnog otpada je vizualno onečišćenje otpadom. Budući da plastični otpad nije biorazgradiv njegovim odlaganjem u okoliš dolazi do njegovog nakupljanja što odskače od prirodnog okruženja. Na tako odložen otpad u okolišu utječu temperatura, UV zračenje, mehaničko naprezanje i drugi faktori koji izazivaju razgradnju istog na fragmente plastike čime nastaje mikroplastika (MP). Mikroplastika predstavlja jako male (manje od 5 mm), krute čestice sintetskih polimera. Dijeli se na primarnu MP, onu koja je u startu proizvedena u obliku malih čestica i takva se koristi u proizvodnji, te sekundarnu koja nastaje fragmentacijom polimernih materijala koja se događa uslijed trošenja tog polimernog materijala (tošenje guma, raspad plastičnih vrećica, pranje tekstilne odjeće i tako dalje) ili pod utjecajem fizikalnih, kemijskih i/ili bioloških procesa. MP ispuštena u okoliš zbog raznih procesa koje prolazi ima štetan utjecaj na oceane, vodene i kopnene organizme, te naposljetku ljude. Plastika sama po sebi je inertna i neopasna, no aditivi dodani u plastiku su niskomolekularni spojevi koji predstavljaju problem. To su antioksidansi, omekšivači, UV stabilizatori, usporivači gorenja i tako dalje. Svejedno neke ambalaže i ostaci načinjeni od plastike mogu sadržavati štetne spojeve (ostaci ljepila, boja, lakova, motornih ulja, sredstva za zaštitu biljaka od pesticida, ambalaže za čišćenje u kojima se nalaze lužine i klorirani spojevi), te tako predstavljati prijetnju okolišu. Kako bi se štetan učinak plastike smanjio, a i sama količina plastičnog otpada prva stvar koja bi se trebala smanjiti je nastajanje otpada (i u kućanstvima, i u proizvodnji). Onaj otpad koji je već nastao zatim bi se ako je moguće trebao ponovno upotrijebiti. Onaj dio otpada koji ipak nije moguće ponovno upotrijebiti se

reciklira ili energetske koristi ako se već ne može reciklirati kako bi nastala sirovina za dobivanje energije. U slučaju da se na opisani način ne gospodari s otpadom isti se odlaže. [10]

Na slici 2.5 prikazan je graf udjela proizvodnje plastike s obzirom na sektor njene upotrebe. Iz grafa vidi se značajan porast proizvodnje plastike u svim sektorima. Ipak iz grafa se može vidjeti da se najviše plastike proizvodi kako bi se od iste proizvela ambalaža. U skladu s tim, u ukupnom plastičnom otpadu najveći postotak je upravo ambalaža, te zatim plastika korištena za izgradnju, transport, i tako dalje.



Slika 2.5. Prikaz udjela proizvodnje plastike s obzirom na sektor njene upotrebe [11]

2.4. Recikliranje

Zbog velike količine otpada nužno je zbrinjavati polimerni otpad kako bi se smanjilo onečišćenje okoliša, štitili prirodni resursi i dobila ekonomska dobit. Zbrinjavanje podrazumijeva sakupljanje otpada, skladištenje, obradu prije odlaganja, recikliranje, prijevoz otpada, te zbrinjavanje i saniranje odlagališta. Tako sakupljen i sortirani polimerni otpad se ili oporabljuje ili odlaže. Oporaba može biti materijalna (kemijsko i mehaničko recikliranje) ili energetska (spaljivanje). [16] Podatci iz 2018. godine govore da je energetska oporaba najčešći način obrade plastičnog otpada u Europi tj. oko 42,6 % plastičnog otpada se energetske koristi, nakon čega slijedi recikliranje (32,5%), a oko 25% plastičnog otpada odlaže se pod zemljom. [18]

Proces recikliranja je izdvajanje materijala iz otpada i njegovo ponovno korištenje. Kako bi se željeni materijal mogao reciklirati prvo se sakuplja, zatim odvaja, prerađuje, te se iz njega izrađuju novi proizvodi. Recikliranje plastike je prema tome prerada stare i odbačene plastike u novi proizvod napravljen od te iste plastike.

Prvi predkorak recikliranju je sortiranje sakupljenog otpada. Otpad se sortira iz razloga što se različiti polimerni materijali recikliraju odvojeno zbog svoje nemješljivosti. Dva su načina sortiranja otpada. Prvi se temelji na vizualnoj identifikaciji otisnutog recikliranog broja na ambalaži. Svaka plastika koja se uopće može reciklirati posjeduje otisnutu Möbiusovu petlju. Ona predstavlja općeniti simbol za recikliranje materijala i prikazana je na slici 2.6.



Slika 2.6. Möbiusova petlja odnosno simbol za recikliranje materijala

Kasnije unutar petlje dodane su slovne i brojčane oznake karakteristične za svaku vrstu plastike. Drugi način sortiranja otpada provodi se korištenjem kemijskih, fizikalnih, optičkih i električnih metoda koje se oslanjaju na različita svojstva polimernih materijala prema kojima ih se onda odijeljuje (npr na temelju različitih gustoća). Odijeljena plastika može se vrlo uspješno reciklirati pa je njeno odvajanje vrlo bitna stavka u procesu njenog recikliranja.

Jednom kada je polimerni otpad sortiran prolazi kroz postupke pripreme za recikliranje. Prvi postupak je usitnjavanje. Usitnjavanjem se plastičnom otpadu smanjuje volumen radi lakšeg transporta i punjenja spremnika u postrojenju za recikliranje. Usitnjavanje također služi kao dobar način da se s materijala odstrane dijelovi koji se prethodno nisu mogli odstraniti. Drugi postupak koji čini pripremu materijala za recikliranje je pranje. Pranjem se s plastičnog otpada uklanjaju razne tvari koje nisu polimernog podrijetla (hrana, tekućine, ljepila, papir itd.). Pranje se provodi u velikim spremnicima koji imaju omogućen dovod i odvod vode, a ovisno o tipu plastike određuju se uvjeti pranja (primjena određenih kemikalija, određena temperatura). Zadnji postupak prije samog recikliranja je sušenje. Sušenje se provodi zagrijavanjem polimernog materijala pri čemu treba paziti na temperaturu kako ne bi došlo do degradacije materijala.

Kada se govori o samom recikliranju, recikliranje dijeli se na kemijsko i na mehaničko.

Mehaničko recikliranje predstavlja najjednostavniju i relativno najjeftiniju metodu reciklaže. Provodi se preradom otpadnog materijala ekstruzijom prilikom čega se otpadni materijal tali na visokoj temperaturi. Produkt je svježa sirovina.

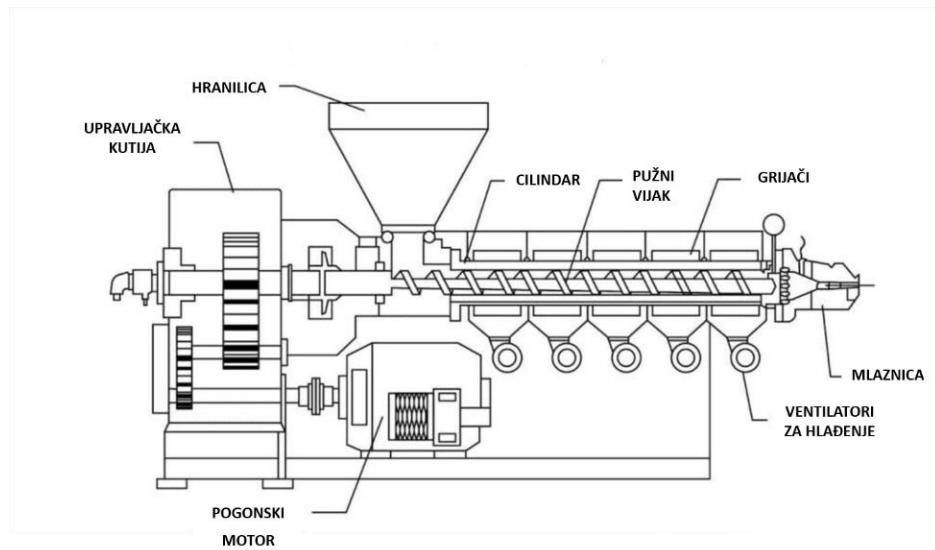
Kemijsko recikliranje je katalitički proces u kojem se polimerna molekula razgrađuje na monomere i/ili oligomere ili neke druge niskomolekularne spojeve. Tako dobiveni monomeri i oligomeri koriste se za sintezu novih polimera ili nekih drugih spojeva. Takav proces potpune depolimerizacije nije ekonomski održiv, te se zbog toga ne provodi u industriji. Tijekom kemijskog recikliranja provode se rasplinjavanje i piroliza. Rasplinjavanje je proces kojim se dobiva važan produkt „sintetski plin“ zagrijavanjem plastičnog otpada s parom na temperaturi od 500-1300 °C u prisutnosti zraka. Sintetski plin koristi se kao gorivo za proizvodnju vodika, amonijaka, metanola i sintetskih ugljikovodičnih goriva. Piroliza s druge strane podrazumijeva kemijsku razgradnju polimera induciranu toplinom, no bez prisutstva kisika. Kao produkt dobivaju se mješavina ulja slična sirovoj nafti, te mala količina plina (vodik, metan, ugljikov monoksid, ugljikov dioksid).

U slučaju da materijalna uporaba odnosno recikliranje nije pogodno za tretiranje plastičnog otpada, plastični se otpad energetske koristi. Energetska uporaba predstavlja proces u kojem se plastični otpad može spaliti i pri tome se osloboditi toplina. Spaljivanje se odvija na visokim temperaturama iznad 850 °C, a dobivena para se koristi za grijanje ili proizvodnju električne energije. Prilikom takvog spaljivanja može doći do nastanka toksičnih plinova kao što su klor, dušikov oksid, dušikov dioksid, sumporovodik i drugi. Kako bi se njihov nastanak minimizirao, uvjeti pri kojima se provodi energetska uporaba moraju biti kontrolirani. [16, 17, 19]

2.4.1. Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje podrazumijeva toplinsku preradu materijala, taljenje i ekstruziju korištenih polimera u svrhu dobivanja drugih proizvoda. Mehanički se reciklirati mogu samo plastomeri zbog toga što se njihova kemijska struktura ne mijenja uslijed višestrukog taljenja do kojeg dolazi prilikom mehaničkog recikliranja. Kod mehaničkog recikliranja od ključne je važnosti da plastični otpad bude sortirani budući da se otpad heterogenog sastava (sastavljen od više vrsta polimera) ne može mehanički reciklirati. Osim sortiranja veliku važnost ima i pranje jer nečistoće otežavaju mehaničko recikliranje tako onečišćenog plastičnog otpada. Kada su ta dva postupka provedena prije samog mehaničkog recikliranja kao produkt dobiva se visokokvalitetna, čista i homogena sirovina za izradu novih proizvoda. Sam postupak mehaničkog recikliranja provodi se ekstrudiranjem. Ekstrudiranje je proces toplinske prerade

polimernog materijala koji je spreman za reciklažu, a shema ekstrudera prikazana je na slici 2.7..



Slika 2.7. Dvopužni ekstruder u kojem se odvija mehaničko recikliranje polimernog materijala

Sam ekstruder sastoji se od tri zone: zone punjenja, zone stlačivanja i istisne zone. Smjesa polimera unosi se u lijevak za doziranje materijala koji se naziva hranilica. Materijal direktno kroz hranilicu odlazi u cilindar obložen grijačima u kojemu se pomoću pužnih vijaka homogenizira i zagrijavanjem prelazi u talinu. Pužni vijak svojom konstantnom rotacijom gura materijal prema kraju cilindra. Promjer pužnog vijka povećava se prema izlazu iz cilindra, a visina navoja puža veća je tamo gdje je promjer manji (na početku cilindra). Na kraju cilindra nalazi se mlaznica kroz koju dobivena taljevina polimernog materijala izlazi iz ekstrudera. U situ ekstrudera zadržavaju se nečistoće koje su bile prisutne u materijalu, a može zaostajati i sam materijal ukoliko nije dovoljno istaljen. Istisnuti polimer očvršćuje se hlađenjem u ekstrudatu, a nakon što je osušen spreman je za daljnju preradu.

Prilikom mehaničkog recikliranja može doći do promjena u strukturi polimernog materijala kao posljedica termooksidacijske razgradnje polimera. Tako degradiran materijal nema svoja primarna svojstva budući da ona ovise o samoj strukturi pa se takav materijal ne može koristiti u svrhe u koje je primarno bio korišten. Kako bi ipak zadovoljio određene zahtjeve i izgled konačnog proizvoda reciklirani polimer miješa se s određenom količinom originalnog polimera. Također može se koristiti sami reciklirani materijal, no u neku drugu svrhu koja zahtijeva slabija mehanička svojstva. Na proizvodima dobivenim mehaničkim recikliranjem mora biti naznačeno da su dobiveni od recikliranog materijala, a često je naveden i ukupni postotak recikliranog materijala. Određenim metodama (FTIR spektroskopija) određuje se je li u

materijalu došlo do degradacije, te u slučaju da je u kolikoj mjeri. Ta informacija ključna je za daljnju sudbinu recikliranog polimernog materijala. [16,19]

2.5. Metode karakterizacije

Kako bismo znali koji materijal upotrijebiti u koju svrhu, provodimo razne analize i istraživanja istog. Te analize daju nam informaciju o njegovim svojstvima, bilo toplinskim, mehaničkim ili kemijskim, a zapravo nam daju informaciju o njegovoj primjeni. Također na temelju poznatih materijala i njihovih svojstava mogu se razvijati novi materijali. Materijali se analiziraju normiranim i detaljno opisanim normama (npr. kao u ISO-International Organization for Standardization normama).

Kada se radi o polimerima, metodama karakterizacije zapravo opisujemo taj polimer prema njegovom sastavu, veličini i raspodjeli molekulskih masa, strukturi polimernog lanca, te morfologiji tog polimera. Osim klasičnih analitičkih metoda, danas se radi veće preciznosti, brže analize i veće osjetljivosti koriste različite instrumentalne metode karakterizacije.

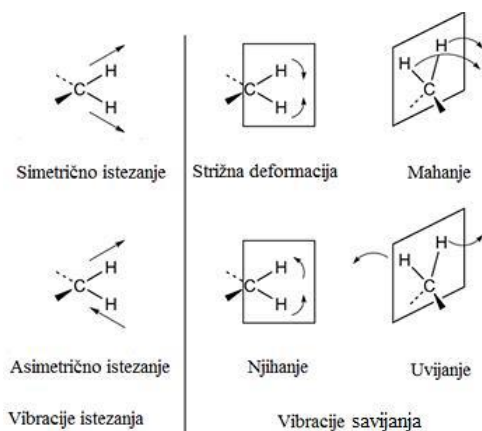
Neke od instrumentalnih metoda koje se najčešće koriste se dijele na spektroskopske, toplinske, i mikroskopske metode. Spektroskopske metode karakterizacije podrazumijevaju nuklearnu magnetsku rezonancu (NMR), infracrvenu spektroskopiju (eng. infrared, IR), infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (eng. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR), te UV/VIS (eng. ultraviolet/visible) spektroskopija. Pod toplinske metode karakterizacije ubrajamo diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (eng. differential scanning calorimetry, DSC), dinamičko mehaničku analizu (DMA), te termogravimetrijsku analizu (TGA). Toplinske metode su grupa tehnika u kojima se svojstva materijala mjere u funkciji temperature. Pretražna elektronska mikroskopija (eng. scanning electron microscopy, SEM), te transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) predstavljaju mikroskopske metode karakterizacije.

U slučaju da se želi dobiti informacija o mehaničkim svojstvima polimera, polimer podliježemo naprezanju, te se prati odnos naprezanje-istezanje. Također provode se i testovi žilavosti, tvrdoće, i čvrstoće.

Polimernim materijalima određuje se i kristalnost i morfologija, i to najčešće rendgenskom difrakcijom (XRD). [20, 25, 10]

2.5.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

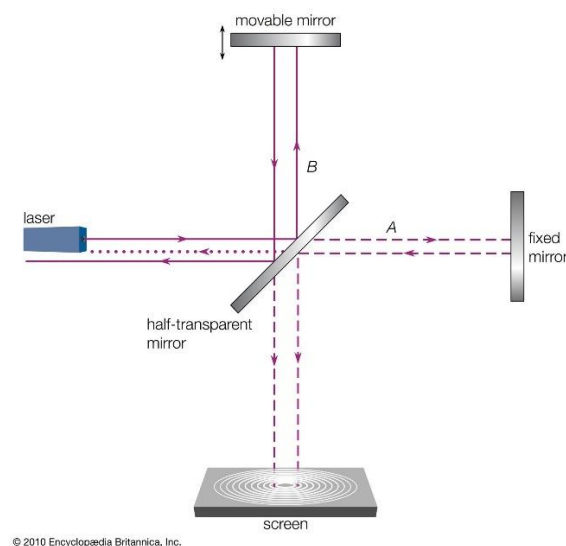
Infracrvena spektroskopija spektroskopska je tehnika karakterizacije kojom se pomoću infracrvenog zračenja (eng. infrared, IR) određuju strukturne formule organskih spojeva. Infracrveno zračenje dio je elektromagnetskog spektra, raspona valnih duljina od 750 nm do 1 mm. IR spektroskopija temelji se na bilježenju gibanja atoma i molekula u materijalu kao posljedica interakcije s IR zračenjem. Prilikom te interferencije atomi i molekule dio energije IR zračenja apsorbiraju, a dio propuštaju. Uvjet da bi došlo do vibracija atoma i molekula je da energija primjenjenog IR zračenja mora biti jednaka energiji veze u molekuli. Svakoj vezi odnosno funkcionalnoj skupini odgovara različita frekvencija IR zračenja jer imaju različite energije. Na temelju toga snimljeni spektar prikazuje karakteristične apsorpcijske maksimume odnosno pikove koji zapravo predstavljaju pri kojim je valnim duljinama molekula odnosno neka funkcionalna skupina u njoj strukturi apsorbirala energiju IR zračenja. Tako snimljen spektar naziva se interferogram koji primjenom Fourierove transformacije postaje spektrogram. Uvođenjem takve matematičke funkcije riješio se problem sporog snimanja spektra i povećala osjetljivost metode koja je onda dobila naziv infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom. Dakle svaka molekula ima različiti spektrogram što omogućava da se ovom spektrografskom metodom identificiraju tvari. Tipični IR spektrofotometer bilježi područja koja odgovaraju dvaju tipa vibracija, istezanju i savijanju. Prilikom istezanja veze mijenja se njena duljina, a kod savijanja se mijenja kut veze. Drugim riječima do interakcije veze i IR zračenja dolazi samo u slučaju promjene dipolnog momenta molekule. Kod vibracija istezanja razlikujemo simetrične i asimetrične vibracije, a vibracije savijanja podrazumijevaju mahanje, njihanje, uvijanje i strižnu deformaciju. Tipovi navedenih vibracija nalaze se na slici 2.8.



Slika 2.8. Vibracije istezanja i savijanja do kojih dolazi zbog interferencije molekule i IR zračenja

Način na koji veza vibrira ovisi o vrsti te veze i njenoj okolini. Ista veza odnosno funkcionalna skupina daje različite apsorpcijske maksimume u različitoj okolini što se očituje kao pomak maksimuma u spektrogramu. [20]

Glavni dijelovi spektrometra s Fourierovom transformacijom su izvor zračenja, interferometar i detektor. Izvor zračenja u FTIR-u uglavnom je globar koji predstavlja toplinski izvor zračenja za IR spektrometre, a sastoji se od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirale. Uloga interferometra je da dijeli upadno IR zračenje u dva snopa od kojih svaki od njih prolazi svoj optički put, a sastaju se kako bi prošli kroz uzorak. Detektor pretvara optičke signale u električne. Interferometar sastoji se od dva zrcala, pokretnog i stacionarnog, te djelitelja. Zrcala su okomita jedno na drugo, a djelitelj zraka se nalazi na ulazu interferometra. Snimanje spektrometra počinje upadom IR zraka iz izvora na djelitelj na kojem dolazi do razdvajanja zraka pri čemu se pola upadnog svijetla propušta, a pola odbija. Propušteni dio prolazi određeni put do pada na stacionarno zrcalo od kojeg se ponovno vraća istim putem na djelitelj. Odbijeni dio svijetla pada na pokretno zrcalo koje se kreće po optičkoj osi pri čemu se put reflektirane zrake konstantno mijenja. Dobiva se signal, interferogram, koji se onda Fourierovom transformacijom pretvara u IR spektar. Na slici 2.8. prikazan je interferometar.

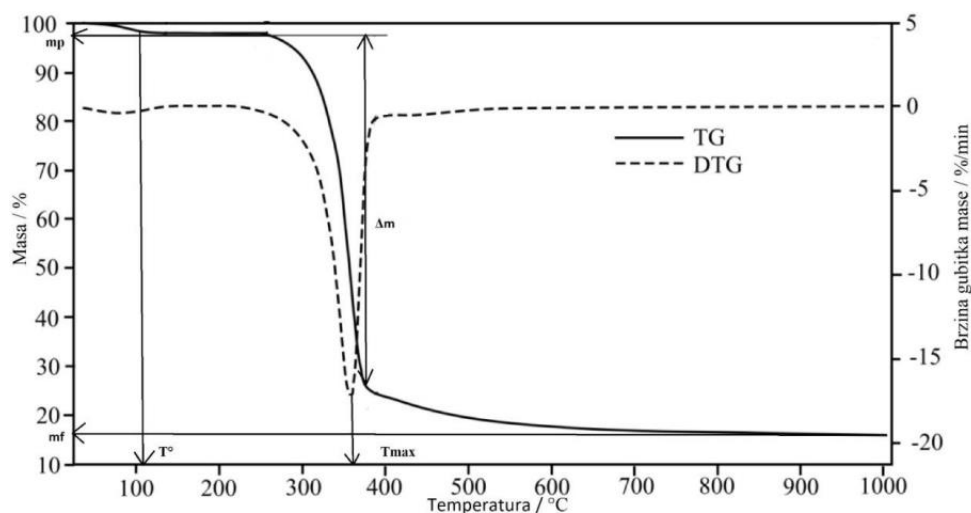


Slika 2.9. Michelsonov interferometar [24]

Prednosti FTIR spektroskopske metode su kratkoća postupka, visoka rezolucija, kvalitetni spektri, mala količina potrebnog uzorka za provedbu snimanja, te računalne baze spektara čistih uzoraka i otapala. [21, 22, 23]

2.5.2. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (eng. Thermogravimetric analysis, TGA) tehnika je toplinske analize kojom se ispituje promjena mase uzorka ovisno o temperaturi ili vremenu, dm/dt . Zagrijavanje uzorka je programirano, i provodi se u uvjetima kontrolirane atmosfere (inertni (dušik, argon) i oksidirajući (zrak, kisik) plinovi). Termogravimetrijskom analizom može se odrediti sastav, udio organske komponente, udio anorganske komponente, te udio aditiva u uzorku. Također pomoću TGA dobivamo informaciju o toplinskoj postojanosti i životnom vijeku ispitivanog materijala. TGA može se provoditi tako da se uzorak zagrijava konstantno određenom brzinom dok ne postigne maksimalno programiranu temperaturu (neizotermna) ili uz konstantnu temperaturu pri čemu dolazi do promjene mase ovisno o vremenu (izotermna). Ovisno o uzorku i informaciji koja se želi dobiti iz TGA mjerenja bira se temperaturni program, masa samog uzorka, posudica za mjerenje, te se podešava atmosfera u kojoj će se provoditi mjerenje. Najčešće se koriste aluminijske posudice koje podnose temperature do 660 °C (jer se na toj temperaturi aluminij tali). U slučaju da se primjenjuju višlje temperature od toga koriste se posudice od platine za temperature do 800 °C i više ili keramičke koje podnose temperature iznad 1000 °C. Mjereno temperaturno područje varira ovisno o materijalu, no općenito vrijedi da se za tekućine primjenjuju temperature od 100-300 °C, polimere 500-600 °C, a za toplinski postojane temperature od 650 °C do 1000 °C. Brzina zagrijavanja varira od 5 do 20 °C po minuti, a protok plina kroz peć određen je prema preporukama proizvođača. TGA mjerenje započinje tariranjem prazne posudice. Zatim je potrebno programirati uvjete mjerenja dakle temperaturno područje, brzinu zagrijavanja i protok plina. Nakon toga uzorak se postavlja u posudicu, peć se zatvara i pokreće se eksperiment. Rezultati TGA mjerenja su TG i DTG krivulje. TG krivulja prikazuje gubitak mase, u postocima, u ovisnosti o temperaturi, u °C, dok nam DTG krivulja daje informaciju o brzini gubitka mase, postotak po minuti, u ovisnosti o temperaturi, u °C. Iz TG i DTG krivulja također dobivamo informacije o temperaturi početka razgradnje T° [°C], temperaturi pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max} [°C], početku gubitka mase uzorka m_p [%], konačnoj masi uzorka m_f [%], te promjeni mase u pojedinom stupnju razgradnje. Primjer TG i DTG krivulja nalaze se na slici 2.10.



Slika 2.10. Općenite TG i DTG krivulje, i vrijednosti koje se iz njih mogu očitati

Temperatura početka razgradnje određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma. Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje određuje se kao temperatura maksimuma DTG krivulje.

Termogravimetrijska analiza provodi se termogravimetrijskim analizatorom čiji su glavni dijelovi mikrovaga, pećnica, optički senzor i pretvarač. Mikrovaga ima ulogu nosača uzorka, pećnica zagrijava uzorak, optički senzor bilježi promjenu mase uzorka, dok pretvarač pretvara tu informaciju u električni signal. Promjena mase uzorka posljedica je izlaganja uzorka toplini. Budući da se promijenila masa uzorka došlo je do pomaka nosača uzorka koji onda mikrovagu pomiče iz ravnoteže što predstavlja ključan trenutak iz kojeg se dobiva informacija o promjeni mase.

Polimeri se razgrađuju radikalskim mehanizmom koji ovisi o jakosti veza i strukturi polimera. Započinje na temperaturi razgradnje prvim pucanjem veza na način da lanac puca nasumično, da dolazi do disocijacije polimera do monomera, ili da se uklanjaju bočne skupine. [25, 26]

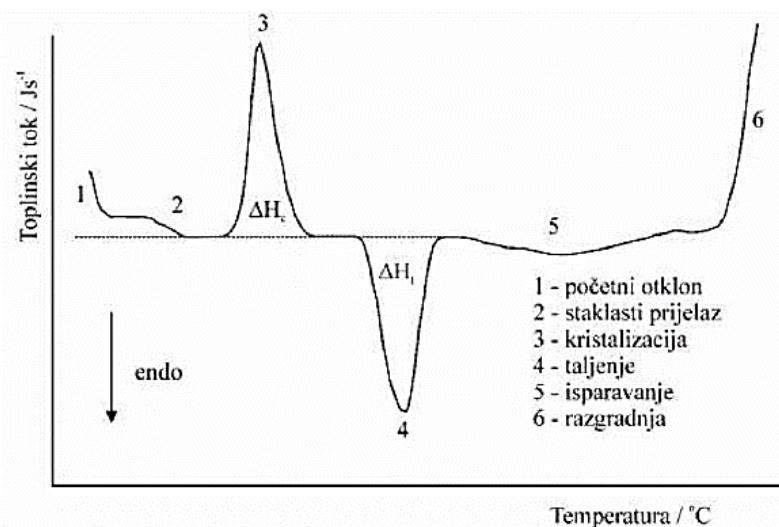
2.5.3 Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. Differential Scanning Calorimetry, DSC) tehnika je toplinske analize kojom se mjeri snaga ili toplinski tok između mjerenog i referentnog uzorka (prazne posudice), u ovisnosti o temperaturi ili vremenu.

Razlikujemo dva tipa DSC instrumenata. Prvi je DSC s mogućnošću kompenzacije snage koji mjeri razliku u snazi koja je potrebna za održavanje mjernog i referentnog uzorka na istoj temperaturi. Čelije, i ona s mjernim i ona s referentnim uzorkom, zagrijevaju se zasebno prema prije određenom temperaturnom programu. Temperature uzoraka se mjere odvojenim senzorima, a moraju uvijek biti jednake ili drugim riječima razlika u temperaturi između njih mora biti nula. U trenutku kada ta razlika više nije nula došlo je do endotermne/egzotermne promjene, te se registrira signal kao promjena snage kao funkcija temperature. Drugi DSC je s toplinskim tokom. Takav DSC uređaj ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura obiju ćelija. Prilikom zagrijavanja i pri malim razlikama u temperaturi u mjernom uzorku dolazi do egzotermnih/endotermnih promjena koje se očituju kao funkcija temperature.

DSC tehnika programirana je ovisno o uzorku koji se analizira pa se tako prije početka mjerenja određuje koja posudica i plinovi se koriste u mjerenju, isto kao i mjerno temperaturno područje i brzina zagrijavanja. Najčešće se koriste aluminijske posudice, no ukoliko uzorak reagira s aluminijem ili je potrebno primjeniti jako visoke temperature koriste se i posudice od zlata, grafita, silicija ili platine. Kao inertni plinovi koriste se helij i dušik.

DSC instrument s toplinskim tokom zagrijava uzorak pri čemu se mjeri temperaturna razlika između uzorka i reference, a njihova razlika odgovara razlici toplinskog toka. Rezultat mjerenja je DSC termogram (slika 2.11.) koji prikazuje ovisnost toplinskog toka o temperaturi.



Slika 2.11. Karakteristična područja i pikovi na termogramu dobivenim DSC tehnikom [10]

Na termogramu se nalaze karakteristična područja (krivulje, površine ispod krivulja i pikovi) koji predstavljaju veličine koje se mogu odrediti DSC toplinskom analizom. Prva od njih je staklište T_g . Staklište je temperatura staklastog prijelaza u kojem molekule iz staklastog stanja, u kojem samo vibriraju, prelaze u viskoelastično stanje, stanje u kojem se molekule kreću. Daljnjim zagrijavanjem, dolazi do slobodnog kretanja molekula i promjene agregatnog stanja iz čvrstog u tekuće. Na termogramu taj se prijelaz vidi kao endotermni pik pri čemu je maksimum te krivulje temperatura taljenja iliti talište T_m . Površina ispod endoternog pika odgovara količini utrošene energije, te se iz nje računa entalpija taljenja ΔH_m . Hlađenjem polimera dolazi do „zaleđivanja“ molekula polimera zbog njihovog smanjenog gibanja kao posljedica nedostatka energije (topline). Budući da se toplotina oslobađa, na termogramu pojavljuje se egzotermni pik. Iz maksimuma krivulje egzoternog pika očitava se temperatura kristalnosti odnosno kristalište T_c , a za površinu ispod pika vrijedi analogija kao i kod endoternog pa se iz nje određuje entalpija kristalizacije ΔH_c . [27, 28, 29]

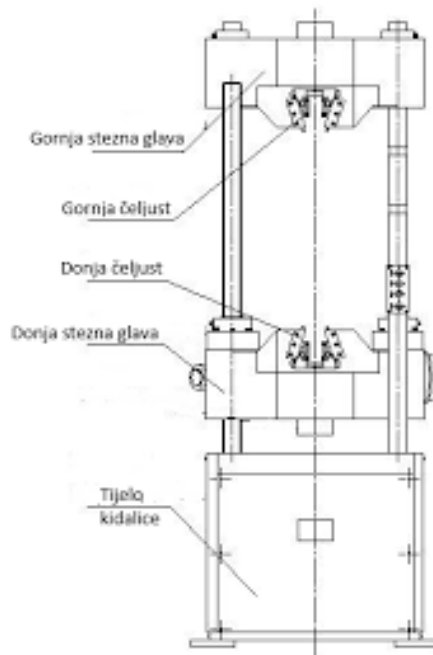
2.5.4. Mehanička svojstva materijala

Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja. Do kakvog će naprezanja doći u polimernom materijalu ponajprije ovisi o kemijskoj prirodi polimera, a zatim o strukturi makromolekula, molekularnoj masi i njenoj raspodjeli, te stupnju kristalnosti ili umreženosti. Osim samog polimera od kojeg je napravljen polimerni materijal, kod plastomera na naprezanje utječu i dodaci, a u gumenim materijalima veličina i vrsta punila. Utjecaj temperature na mehanička svojstva je velik, te određuje temperaturno područje njihove primjene. [1]

Općenito, deformacije se mogu svrstati u tri skupine: savršeno elastične deformacije, viskoelastične deformacije i plastične deformacije (viskozno tečenje). Kod savršeno elastične deformacije koju opisuje Hookov model, deformacija i uloženo naprezanje su proporcionalni, te deformacija ne ovisi ni o brzini ni o vremenu naprezanja. Viskoelastična deformacija karakteristična je za viskozna tijela koja imaju unutarnje trenje, a kombinacija je elastične deformacije i deformacije tečenja. Posljednja je plastična deformacija ili viskozno tečenje koja nastaje zbog ireverzibilnog premještanja jedne molekule u odnosu na drugu. To je čini trajnom odnosno nepovratnom deformacijom. Elastično se deformiraju čvrsta tijela, dok se plastično osim čvrstih tijela deformiraju i kapljevine. Polimeri su viskoelastična tijela koja se ovisno o

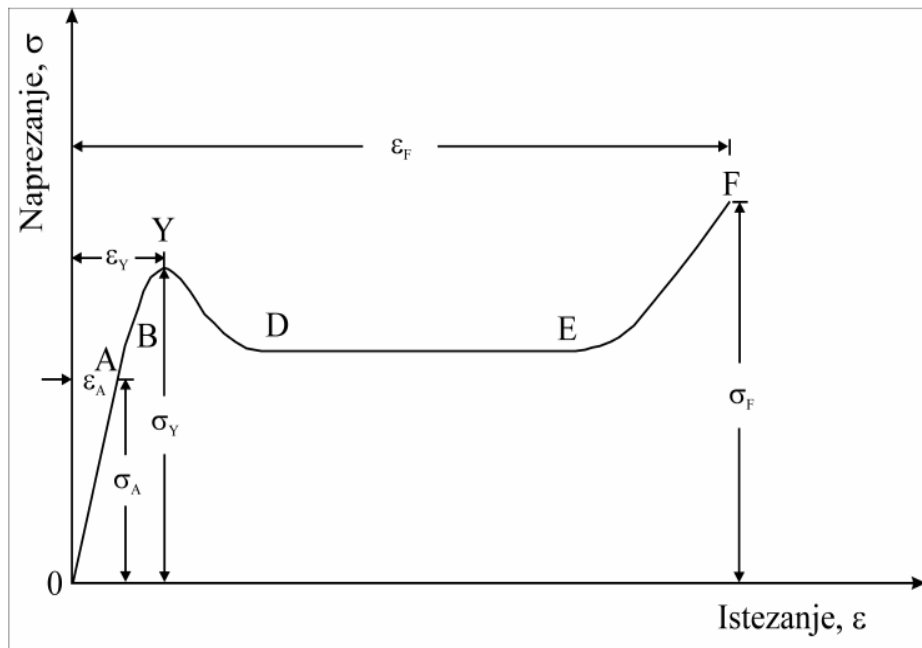
vanjskim uvjerima, temperaturi i naprezanju ponašaju ili kao elastična tijela ili kao viskozne kapljevine.

Najprimjenjivija metoda kojom se određuju mehanička svojstva polimernih materijala, a ujedno i njihovo cjelovito ponašanje, je utvrđivanje ponašanja tog materijala u uvjetima naprezanje-deformacija. Uređaj koji se koristi prilikom tog određivanja naziva se univerzalna kidalica. Njen princip objašnjen je u nastavku, a sama kidalica prikazana je na slici 2.12.



Slika 2.12. Prikaz univerzalne kidalice i njenih osnovnih dijelova

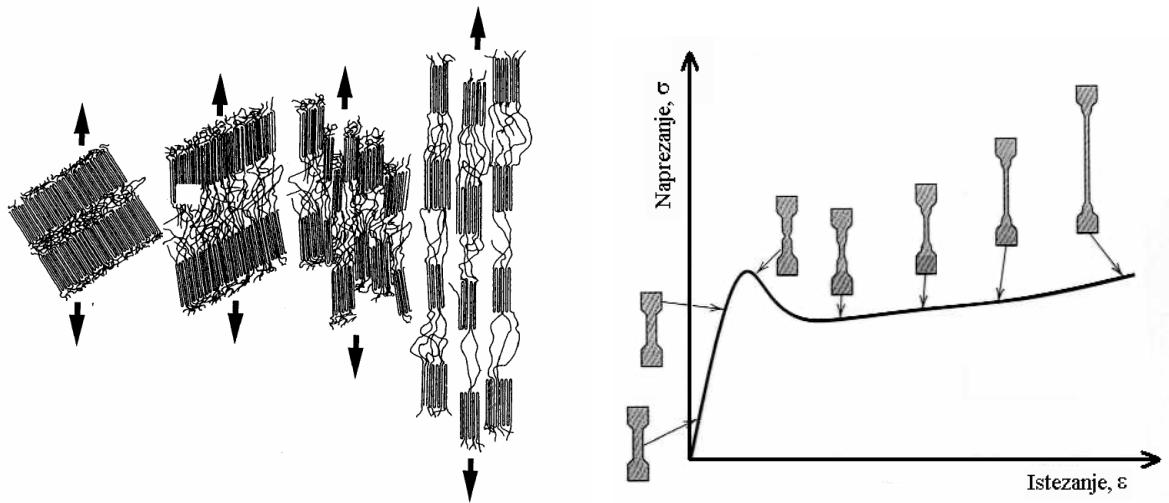
Uzorak, „epruveta“, rasteže se uzduž glavne osi konstantnom brzinom dok se ne dosegne određena vrijednost sile ili produljenja, ili dok ne dođe do loma epruvete. Pri tome mjeri se sila koja nastaje pri rastezanju uzorka, te njegovo produljenje. Kao rezultat dobija se grafička ovisnost upravo te dvije veličine koji nazivamo krivulja rastezno naprezanje-istezanje (slika xy). Rastezna svojstva polimera ovise o molekularnoj i nadmolekularnoj strukturi, temperaturi deformacije, brzini deformacije, uvjetima procesa prerade polimera, toplinskoj obradi, aditivima, oblik uzorka, te okolini.



Slika 2.13. Opći oblik krivulje rastezno naprezanje-istezanje i njena karakteristična područja

Područje 0A predstavlja područje proporcionalnosti u kojem se deformacija u potpunosti podvrgava Hookovom zakonu što znači da je naprezanje proporcionalno istežanju. U jednom trenutku omjer naprezanja i istežanja prestaje biti konstantan, te se javlja elastična deformacija materijala. U cijelom području od 0 do B materijal pokazuje karakteristike elastičnih svojstava što znači da prestankom djelovanja vanjske sile u tom trenutku i dalje je moguć povratak materijala u njegovo prvobitno stanje. Točka Y naziva se granica popuštanja i predstavlja granicu nakon koje naglo opada naprezanje ispitnog tijela javljaju se mikropukotine, te dolazi do promjene unutarnje strukture materijala. Detaljnije, dolazi do promjene konformacije i orijentacije makromolekulnih lanaca polimera. DE područje naziva se područjem hladnog razvlačenja u kojem dolazi do povećanja istežanja pri gotovo konstantnom opterećenju. Do hladnog razvlačenja dolazi iz dva razloga odnosno procesa. U slučaju žilave, amorfne plastike dolazi do ektenzivne orijentacije segmenata i lanaca u smjeru rastežanja epruvete što rezultira takvim ponašanjem materijala. Kod kristalastih polimera s amorfnom fazom iznad staklišta, do preuređenja lanaca u području hladnog tečenja dolazi zbog nastajanja „suženja“. Suženje nastaje umjesto loma na mjestu početka popuštanja odnosno nastanka mikropukotine. Rezultat takve deformacije su fibrili od izmjenično poredanih blokovi kristala, te istegnutih amorfnih područja. Lanci se orijentiraju duž cijele epruvete dok ne postignu maksimum što se na makrorazini vidi kao suženje cijele epruvete. Opisani mehanizam procesa „suženja“ prikazan

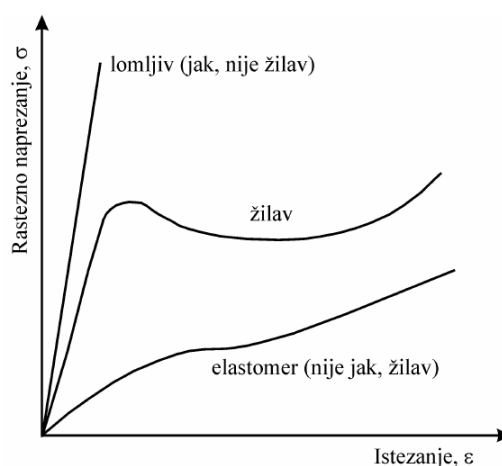
je na slici 2.14. isto kao i promjena oblika epruvete u različitim područjima dijagrama naprezanje-istezanje.



Slika 2.14. a) mehanizam preorijentacije kristalastih struktura tijekom procesa „suženja“ b) oblik epruvete kristalastog polimera u različitim područjima dijagrama naprezanje-istezanje.

Tako rastegnut materijal ostaje u tom obliku osim ako se ne zagrije iznad temperature staklišta. U tom slučaju epruveta se vraća na početnu dimenziju. U području EF dolazi do loma zbog očvršćenja materijala kao posljedice preorijentacije makromolekula po cijeloj epruveti.

Za polimere razlikujemo tri tipične krivulje rastezno naprezanje-istezanje prikazane na slici 2.15.

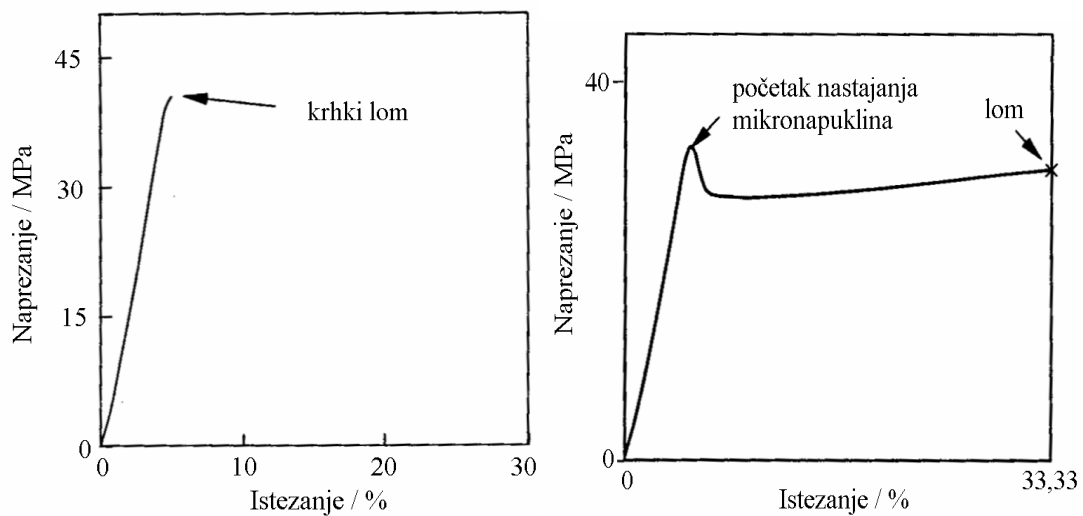


Slika 2.15. Tipične krivulje rastezno naprezanje-istezanje za polimere

Lomljive polimere karakterizira linearna krivulja naprezanja-istezanja sve do loma. Takvim materijalima potrebna je velika sila da materijal pukne, a prije puknuća dolazi do vrlo malog

istezanja. Takve polimere još nazivamo i krtima, jaki su i odoljevaju deformaciji. Žilavi polimeri s izraženom granicom razvlačenja karakteristični su po izraženoj granici razvlačenja nakon koje dolazi do velikom istezanja pri gotovo konstantnom napreznju. Takvi polimeri neko vrijeme odoljevaju deformaciji, ali pod dovoljno velikom deformacijom se ipak deformiraju, te naposljetku pucaju. Otporni su na lom upravo zbog svoje sposobnosti deformiranja. Žilavi polimeri bez granice razvlačenja tj. elastomeri lako se rastežu ili savijaju, a nakon prestanka djelovanja sile vraćaju se u svoje prvobitno stanje.

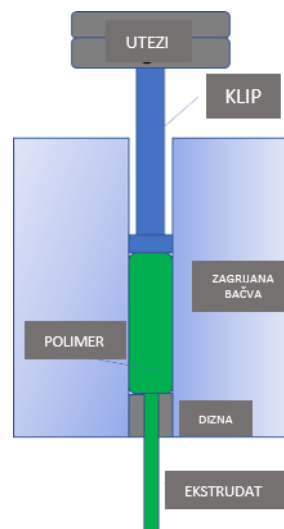
Razlikujemo dva osnovna tipa loma polimernih materijala: krhak i duktilan lom. Isti materijal može popuštati i na jedan i na drugi način ovisno o temperaturi, okolini ili zarezanosti tvorevine. Krhak lom predstavlja puknuće materijala okomito na smjer napreznja. Za takve materijale karakteristično je da krivulja napreznje-isteznje ima konstantan nagib sve do točke formiranja mikropukotina, ili drugim riječima neposredno prije loma. Duktilni lom posljedica je postupnog slabljenja materijala kroz granicu popuštanja, te procesa „suženja“ i hladnog razvlačenja. Kod duktilnog loma materijal puca u smjeru napreznja kroz proces smicanja.



Slika 2.16. Prikaz krivulje napreznje-isteznje za a) krhak lom b) duktilan lom [10]

2.5.5. Indeks tečenja taljevine

Viskoznost, kao jedno od fizikalnih svojstava polimera, daje informaciju o fizikalnim promjenama materijala. Točnije promjena veličine i razgranotosti molekulskih masa mijenja i viskoznost. Različiti polimerni materijali imaju različitu viskoznost upravo kao posljedicu njihove različite strukture i veličine molekulskih masa. Viskoznost određenog polimera odnosno njegove taljevine mjeri se masenim protokom taljevine. Ono što se zapravo mjeri je masa polimera koja u određenom vremenu istekne kroz diznu definiranog promjera, pri određenoj temperaturi, opterećena utegom koji je dan standarnom za taj polimer. Rezultat se izražava kao indeks tečenja taljevine, a mjerna jedinica mu je $g / 10 \text{ min}$. Ta informacija o ispitanom polimeru važna je za preradu polimera budući da se u slučaju niske viskoznosti taljevine odnosno malih vrijednosti indeksa tečenja taljevine radi o polimeru velikih molekulskih masa, niske tecljivosti, teže preradljivosti, teže homogenizacije s aditivima, te sporijeg tečenja i ispunjavanja kalupa kod prerade. Za one polimere koje karakterizira velik indeks tečenja taljevinje (veća viskoznost) vrijedi sve obrnuto, te su oni pogodniji za preradbu. [8, 30]



Slika 2.17. Shema principa mjerenja indeksa tečenja taljevine [31]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

Za provedena mjerenja i ispitivanja korišten je granulirani čisti polietilen visoke gustoće (HDPE) EQUATE EDGA-6888 (talište 131 °C, indeks tečenja taljevine 10 g/10 min (190 °C, 21,6 kg)).

3.2. Mehaničko recikliranje

Prije same analize HDPE-a bilo je potrebno pripremiti uzorke. Uzorci su pripremljeni mehaničkim recikliranjem pomoću dvopužnog laboratorijskog ekstrudera, Randol Bench Top 21, prikazanog na slici 3.1. Uvjeti ekstrudiranja su bili slijedeći: temperaturni profil T= 170/190/190/195/200/200 °C, a brzina vrtnje pužnih vijaka bila je 50 rpm.



Slika 3.1. Dvopužni laboratorijski ekstruder, Randol Bench Top 21

Provedeno je 12 ciklusa mehaničkog recikliranja, svaki označen s R0, R1,.. i tako sve do R12. Uzorci koji su išli na analizu su s HDPE 0 koji predstavlja svježi HDPE, te HDPE R3, HDPE R6, HDPE R9 i HDPE R12 odnosno reciklirani HDPE nakon 3, 6, 9 i 12 ciklusa mehaničkog recikliranja.

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

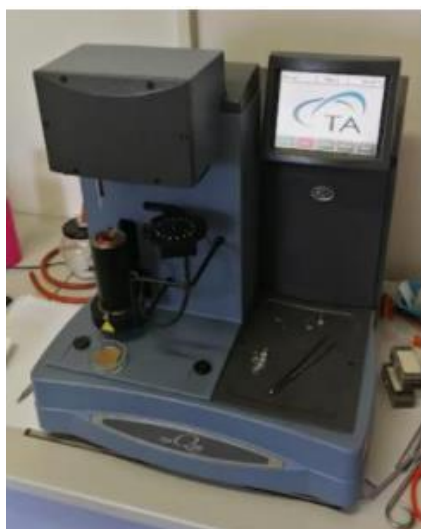
Za praćenje procesa degradacije mehanički recikliranog polietilena korištena je metoda FTIR spektroskopije. Mjerenje provedeno je na FTIR spektrofotometru, PerkinElmer Spectrum One prikazanom na slici 3.2. Korištena je tehnika prigušene totalne refleksije, sa ZnSe kristalom. Područje mjerenja je od 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Uzorci su snimani u krutom obliku bez prethodne pripreme.



Slika 3.2. FTIR spektrofotometar PerkinElmer Spectrum One

3.3.2. Termogravimetrijska analiza

Kako bi se ispitala toplinska postojanost provela se termogravimetrijska analiza polietilena. Korišteni instrument za analizu je TA Instruments Q500. Mjerenje je provedeno u inertnoj atmosferi dušika uz protok 60 mL min^{-1} . Masa ispitivanih uzoraka bila je između 10 i 12 mg, brzina zagrijavanja 10 °C min^{-1} , a temperaturno područje od sobne temperature (cca 25 °C) do 600 °C . Ispitivanim uzorcima određene su temperature na kojima je preostalo 95 % mase uzorka T_{95} , temperature na kojima je razgradnja najbrža T_{max} , te r odnosno masa preostala na kraju mjerenja.



Slika 3.3. Termogravimetar TA Instruments Q500

3.3.3. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Kako bi se odredio stupanj kristalnosti HDPE-a provedena je metoda karakterizacije diferencijalna pretražna kalorimetrija. Provedena je pomoću diferencijalnog pretražnog kalorimetra, Mettler Toledo DSC 823e, koji je prikazan na slici 3.4. Mjerenje je provedeno u atmosferi dušika i to prema slijedećem temperaturnom programu:

1. prvi ciklus zagrijavanja od 25 °C do 200 °C, brzinom 10 °C min⁻¹
2. izotermno 2 minute pri 200 °C
3. prvi ciklus hlađenja od 200 °C do 25 °C, brzinom 10 °C min⁻¹
4. izotermno 2 minute pri 25 °C
5. drugi ciklus zagrijavanja od 25 °C do 200 °C, brzinom 10 °C min⁻¹



Slika 3.4. Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e

3.3.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Kako bi se ispitala mehanička svojstva uzoraka HDPE-a pripremljene su ispitne epruvete prema ISO 527 normi. Epruvete su pripremljene tako da su se granulirani uzorci stavljali u kalupe za prešanje, te su takvi prešani u hidrauličnoj preši Fontijne 6 minuta pri temperaturi od 190 °C. Kako bi se uzorci ohladili prebacivali su se u hidrauličnu prešu Dake. Nakon hlađenja uzorci su bili spremni za daljnju analizu. Svakoj epruveti bilo je potrebno odrediti njene dimenzije koje su se kasnije unosile u mehaničku kidalicu Zwick UTM 1445. Čeljusti kidalice bile su udaljene 30 mm, a brzina kidanja iznosila je 100 mm min⁻¹.



Slika 3.5. Mehanička kidalica Zwick UTM 1445

3.3.5. Indeks tečenja taljevine

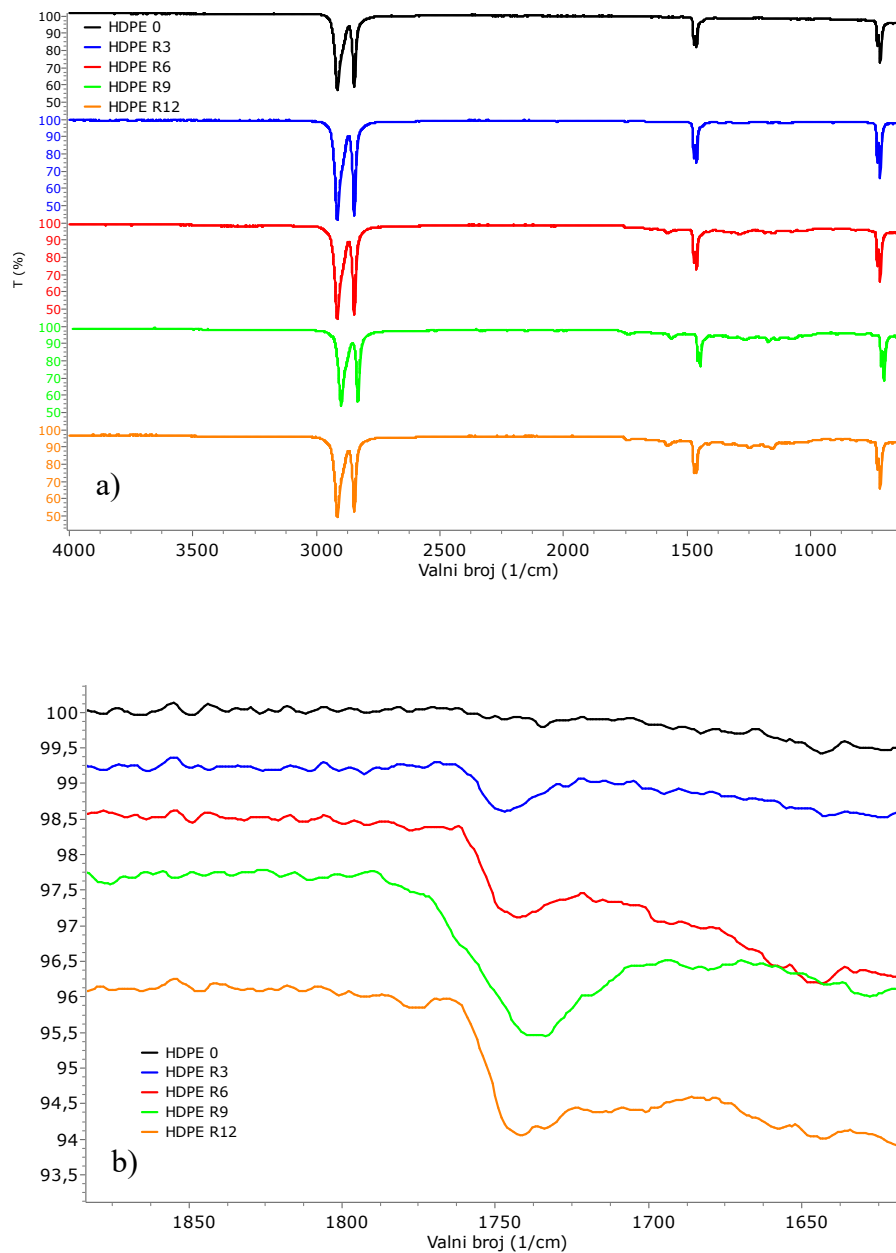
Maseni protok taljevine izmjeren je prema ASTM D1238 normi pomoću uređaja Ceast MFI prikazanog na slici 3.6. Masa ispitanih uzoraka bila je 5 g, a materijal se ubacivao u otvor grijanog spremnika gdje se zagrijavao nekoliko minuta na temperaturi od 230 °C kako bi se rastalio. Nakon toga je opterećen utegom od 10 kg što je uzrokovalo izlazak taljevine kroz mlaznicu. Uzorak se rezao nakon što je klip na kojem je bio uteg prošao put od 2,54 cm te se mjerilo vrijeme potrebno da klip prijeđe tu duljinu. Odrezani dio uzorka vagao se na analitičkoj vagi kako bi se dobila njegova masa. Maseni protok računao se kao masa uzorka koja u 10 minuta pri temperaturi od 230 °C i utegu od 10 kg iscurila iz uređaja.



Slika 3.6. Uređaj za mjerenje MFR-a Ceast MFI

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom



Slika 4.1. FT-IR spektri uzoraka HDPE; a) cijelo mjerno područje, b) područje valnih brojeva 1900-1600 cm^{-1}

Na slici 4.1. prikazani su FT-IR spektri istraživanih uzoraka. Na slici 4.1. a) prikazano je cijelo mjerno područje gdje se vide karakteristične vibracije za HDPE. Tako se na 2915 i 2848 cm^{-1} nalaze vibracije asimetričnog i simetričnog istežanja C-H veza, na 1462 cm^{-1} je strizanje, a na 719 cm^{-1} njihanje CH_2 grupa. S povećanjem broja ciklusa recikliranja primijećena je pojava manjih vibracija u području ispod 1800 cm^{-1} pa je u uvećanom prikazu na slici 4.1. b) prikazano

područje 1900-1600 cm^{-1} . Vidljivo je također da se nakon 3 ciklusa recikliranja (uzorak HDPE R3) počinje pojavljivati vibracija na oko 1730 cm^{-1} . Pojava vibracije na 1720-1750 cm^{-1} ukazuje na nastanak esterske veze (C=O) u strukturi HDPE koja je karakteristična pojava kod foto-oksativne i termo-oksativne degradacije polimera. Vidljivo je da povećanjem broja ekstrudiranja raste i intenzitet vibracija te je izračunat karbonilni indeks (C.I.) kako bi se kvantificirala degradacija. Indeks je izračunat prema jednadžbi 4.1 gdje je A_{1730} površina ispod vibracije na 1730 cm^{-1} , a A_{1462} površina referentne, nepromjenjive vibracije na 1462 cm^{-1} . Sve površine su dobivene integriranjem pomoću softvera Spectragryph v1.2.14., a izračunati karbonilni indeksi prikazani su u tablici 4.1.

$$C.I. = \frac{A_{1730}}{A_{1462}} \quad (4.1)$$

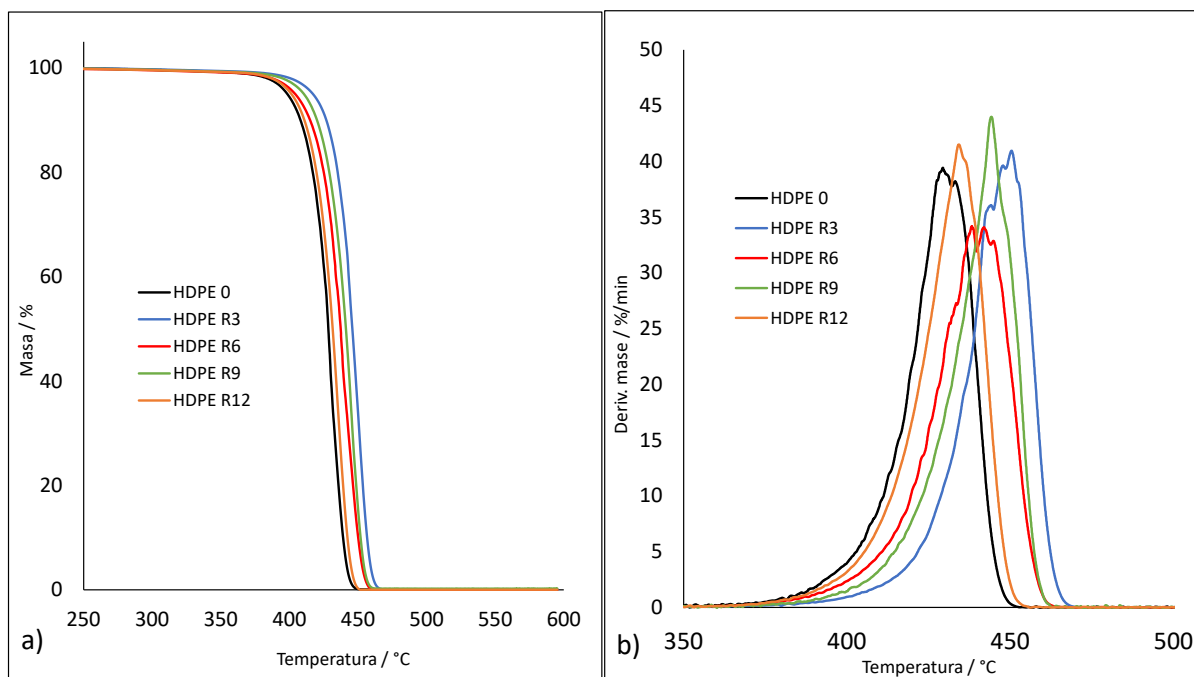
Tablica 4.1. Izračunati karbonilni indeksi za uzorke recikliranog HDPE

| Uzorak | HDPE 0 | HDPE R3 | HDPE R6 | HDPE R9 | HDPE R12 |
|--------|--------|---------|---------|---------|----------|
| C.I. | - | 0,028 | 0,059 | 0,192 | 0,083 |

Karbonilni index (C.I) govori o porastu broja karbonilnih skupina uslijed degradacije polimernog lanca. C.I. određuje se kao omjer maksimalne vrijednosti apsorpcije za pik C=O, u području valnih duljina od 1720-1750 cm^{-1} i vrijednost referentnog pika na 1462 cm^{-1} . Dobivene vrijednosti C.I. potvrđuju upravo gore navedeno, porastom broja ciklusa recikliranja stvaranje C=O veza je učestalije odnosno prisutna je veća degradacija materijala.

4.2. Termogravimetrijska analiza

Kako bi se ustanovila toplinska postojanost uzorka svježeg HDPE-a, te onih recikliranih uzoraka HDPE-a provedena je termogravimetrijska analiza (TGA). TG analizom mjeri se gubitak mase uzorka s porastom temperature uslijed razgradnje materijala. TG i DTG krivulje uzoraka predstavljaju rezultate analize, pri čemu TG krivulja prikazuje gubitak mase uzorka s porastom temperature, dok DTG krivulja prikazuje brzinu gubitka mase s porastom temperature. Rezultati odnosno krivulje prikazane su na slici 4.2.



Slika 4.2. a) TG krivulje i b) DTG krivulje uzorka svježeg HDPE (HDPE 0), te recikliranih uzoraka HDPE (HDPE R3, HDPE R6, HDPE R9 i HDPE R12)

TG krivulje pokazuju da kod svih uzoraka dolazi do razgradnje u jednom stupnju, i to u temperaturnom području od 370 do 450 °C, što je također vidljivo i iz DTG krivulja koje imaju samo jedan maksimum.

U tablici 4.2. nalaze se parametri iz kojih se procjenjuje toplinska stabilnost ispitivanog materijala, a to su temperature na kojima je preostalo 95 % mase uzorka T_{95} , temperature na kojima je brzina gubitka mase najveća T_{max} , te r , odnosno masa preostala na kraju mjerenja. Prema vrijednostima temperature na kojima je razgradnja najbrža vidljivo je da povećanjem broja ciklusa recikliranja dolazi do brže razgradnje HDPE-a pa tako uzorak koji je recikliran 12 puta (HDPE R12) najbrže se razgrađuje pri 434 °C, dok se onaj koji je bio recikliran 3 puta (HDPE R3) najbrže razgrađuje na višoj temperaturi, pri 450 °C. Razgradnja svježeg HDPE-a počinje na najnižim temperaturama budući da je njegova vrijednost T_{max} na najnižoj temperaturi, i to pri 430 °C. Isto tako i vrijednosti temperatura pri kojima preostaje 95% mase uzorka potvrđuju navedeno. Svježi HDPE ima T_{95} pri 398 °C, što je niža temperatura od bilo kojeg uzorka recikliranog HDPE koji taj stupanj razgradnje postižu tek na temperaturama višim od 400 °C.

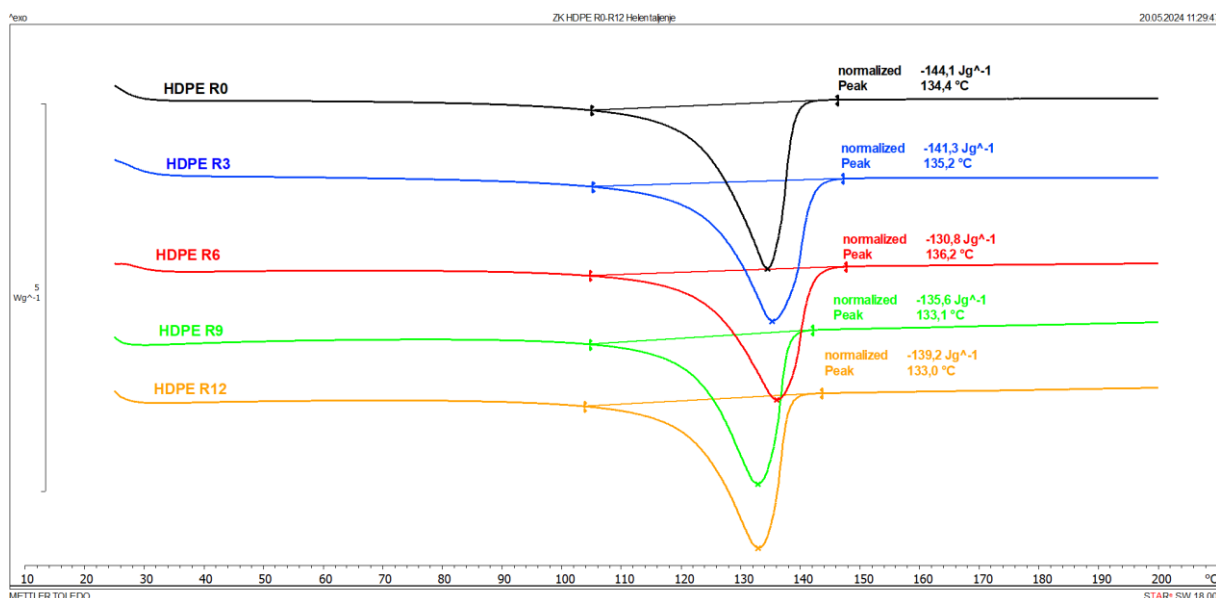
Vrijednosti ostatne mase, r potvrđuju da se radi o gotovo 100 %-tnom uzorku polimera koji se u potpunosti razgradio tijekom zagrijavanja, tj. da polimer ne sadrži neku vrstu punila.

Tablica 4.2. Temperature na kojima je preostalo 95 % mase uzorka T_{95} , temperature na kojima je razgradnja najbrža T_{max} , te r odnosno masa preostala na kraju mjerenja

| UZORAK | $T_{95} / ^\circ\text{C}$ | $T_{max} / ^\circ\text{C}$ | r [%] |
|----------|---------------------------|----------------------------|---------|
| HDPE 0 | 398,0 | 430,2 | 0,1 |
| HDPE R3 | 416,7 | 450,4 | 0,1 |
| HDPE R6 | 403,7 | 442,0 | 0,0 |
| HDPE R9 | 410,1 | 444,2 | 0,2 |
| HDPE R12 | 401,0 | 434,2 | 0,0 |

4.3. Diferencijalna pretražna analiza

Provedbom DSC analize ispitivanih uzoraka određeni su sljedeći parametri: temperatura taljenja (T_m), temperatura kristalizacije (T_c), entalpije taljenja (ΔH_m) i postotak kristalnosti uzoraka. U tablici 4.3. prikazane su vrijednosti prethodno navedenih parametara, a na slikama 4.3. i 4.4. nalaze se dobiveni DSC termogrami.



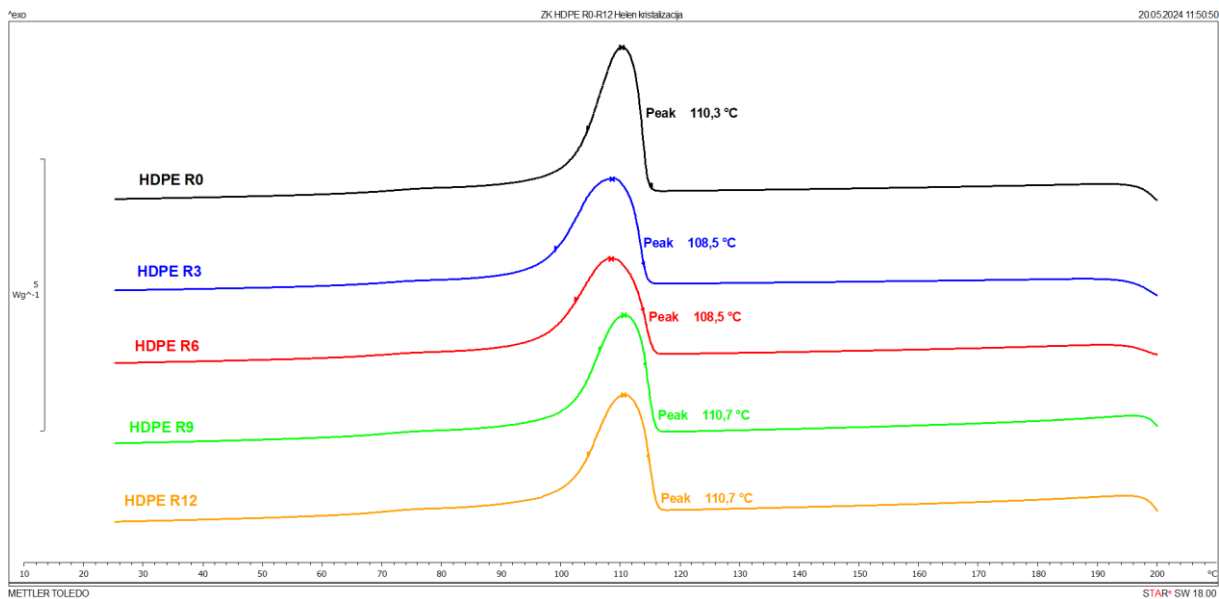
Slika 4.3. DSC termogrami taljenja ispitivanih uzoraka

HDPE je semikristalan polimer što znači da sadrži i kristalnu i amorfnu fazu. Na slici 4.3. vidljivi su endotermni pikovi za ispitivane uzorke, a to znači da dolazi do taljenja kristalne faze u polimeru. Pikovi zapravo predstavljaju apsorpcije topline (ΔH_m) potrebnu za njihovo taljenje, a minimum krivulje označava temperaturu taljenja (T_m). Vidljivo je da svježi HDPE ima talište na 134,4 °C, dok se kod recikliranih uzoraka ono kreće između 133,0 °C i 136,2 °C bez jasnog trenda. Iz entalpija taljenja može se izračunati udio kristalne faze u polimeru na temelju jednadžbe:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (4.2.)$$

Pri čemu je ΔH_m^0 entalpija taljenja 100 % kristalnog HDPE koja iznosi 293 J g⁻¹ [32]

Svježi HDPE ima kristalnost 49,2 %, dok kod recikliranih uzoraka dolazi do manjih promjena kristalnosti koje iznose između 44,6 % i 48,2 % ali ponovo bez jasno vidljivog trenda.



Slika 4.4. DSC termogrami kristalizacije ispitivanih uzoraka

Slično se može primijetiti i kod temperature kristalizacije gdje ona kod svih uzoraka varira između 108,5 °C i 110,7 °C.

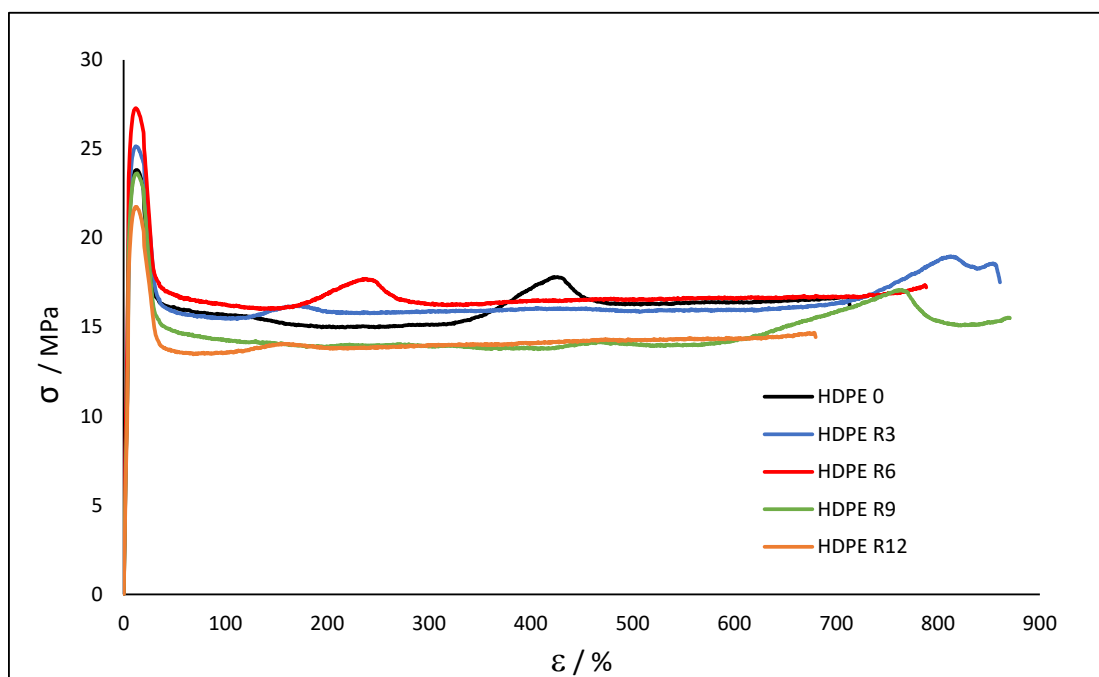
Tablica 4.3. Temperature taljenja (T_m), entalpije taljenja (ΔH_m), postotak kristalnosti (X_c) i temperatura kristalizacije (T_c)

| UZORAK | $T_m / ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$ | $X_c / \%$ | $T_c / ^\circ\text{C}$ |
|----------|------------------------|--------------------------------|------------|------------------------|
| HDPE 0 | 134,4 | 144,1 | 49,2 | 110,3 |
| HDPE R3 | 135,2 | 141,3 | 48,2 | 108,5 |
| HDPE R6 | 136,2 | 130,8 | 44,6 | 108,5 |
| HDPE R9 | 133,1 | 135,6 | 46,3 | 110,7 |
| HDPE R12 | 133,0 | 139,2 | 47,5 | 110,7 |

Iako je HDPE semikristalan polimer što znači da ima i amorfnu fazu, a time i staklište (T_g) istu faznu promjenu nije bilo moguće primijetiti jer je izvan mjernog područja instrumenta. Staklište HDPE-a se nalazi na oko $-120\text{ }^\circ\text{C}$ što nije bilo moguće postići na korištenom uređaju.

4.4. Ispitivanje mehaničkih svojstava

Na slici 4.5. prikazani su rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava uzoraka. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava prikazuju se kao ovisnost primijenjenog naprezanja o istezanju materijala iliti kao naprezanje-istezanje krivulja. U tablici 4.4. prikazane su srednje vrijednosti prekidne čvrstoće, prekidnog istezanja, te Youngovog modula elastičnosti ispitivanih uzoraka.



Slika 4.5. Reprezentativne krivulje naprezanje-istezanje za uzorke HDPE 0 do HDPE R12

Na slici 4.5. vidljiva je sličnost reprezentativnih krivulja naprezanje-istezanje za svih pet uzoraka: i za čisti HDPE (HDPE 0), i za reciklirane uzorke HDPE-a (HDPE R3, HDPE R6, HDPE R9, HDPE R12). Vrijednosti prikazane u tablici 4.4. ukazuju nam da uslijed uzastopnog recikliranja ne dolazi do značajnog negativnog učinka na mehanička svojstva HDPE-a pa se tako prekidna čvrstoća (σ_R) za sve uzorke kreće između 15-18 MPa, ali ipak s trendom smanjenja sa 17,9 MPa kod svježeg HDPE na 15,6 MPa nakon 12. ciklusa recikliranja.. Vrijednosti prekidnog istežanja ne pokazuju nikakav trend već dolazi do značajnih oscilacija, što se može i vidjeti na grafičkom prikazu na slici 4.5.. Također je vidljiva i velika nesigurnost mjernih rezultata što ukazuje na značajne razlike između pojedinih ispitnih epruveta. Što se tiče krutosti materijala vidi se da s ciklusima recikliranja dolazi do laganog porasta, no bez značajnih razlika. Dakle, recikliranjem HDPE-a dolazi do malih promjena u njegovim mehaničkim svojstvima, no u principu ona se ne narušavaju, te se ne ograničava primjena recikliranog HDPE-a u odnosu na svježi HDPE.

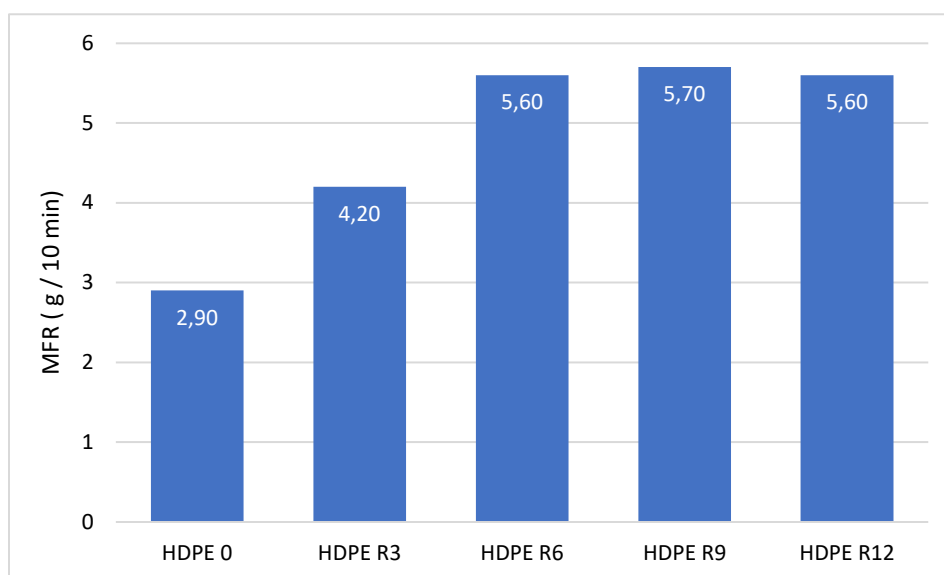
Tablica 4.4.. Prekidna čvrstoća, prekidno istežanje i Youngov modul elastičnosti ispitivanih uzoraka

| UZORAK | σ_R / MPa | ϵ_R / % | E / MPa |
|-----------------|------------------|------------------|------------|
| HDPE 0 | 17,9±2,7 | 704,4±146,0 | 319,1±11,0 |
| HDPE R3 | 17,8±1,1 | 847,5±10,9 | 347,5±8,6 |
| HDPE R6 | 16,0±1,2 | 741,7±92,2 | 347,1±8,7 |
| HDPE R9 | 15,6±1,0 | 626,7±147,8 | 335,8±6,6 |
| HDPE R12 | 15,6±1,6 | 685,6±139,2 | 332,2±26,4 |

4.5. Maseni protok taljevine

Maseni protok taljevine (MFR) govori o preradbenim svojstvima ispitivanog polimera. Mjerenjem MFR-a dolazi se do ključnih informacija o ponašanju polimera pri procesima prerade kao što je npr. ispunjavanje kalupa. Drugim riječima dobivene vrijednosti MFR-a govore nam hoće li polimer lakše ili teže ispunjavati kalup prilikom prerade, te kakvi će uvjeti biti potrebni. Na slici 4.6. prikazani su rezultati mjerenja MFR-a, kako za nereciklirani HDPE (HDPE 0), tako i za reciklirane uzorke HDPE-a (HDPE R3, HDPE R6, HDPE R9, HDPE R12). Iz slike se vidi da najnižu vrijednost MFR-a ima nereciklirani HDPE (HDPE 0) što znači da on

najteže ispunjava kalup, te je za njegovu preradu potrebno koristiti veće tlakove. Također može se uočiti uzlazni trend vrijednosti MFR-a s većim brojem ciklusa recikliranja što znači da HDPE recikliranjem postaje tečljiviji, odnosno lakši za preradu. Tečljivost taljevine je indirektno posljedica veličine molekula, tj. molekulsne masa i građe lanca, tj. granatosti. HDPE ima ravnolančastu građu bez bočnih grana te bi porast tečljivost ukazivao na smanjenje molekulsne masa jer bi kraće molekule mogle brže teći u odnosu na duže molekule, te djeluju poput plastifikatora. Pojava kraćih molekula ukazuje da ipak dolazi do blage degradacije tijekom recikliranja. Međutim ta degradacija ne dovodi do pada mehaničkih ili toplinskih svojstava već utječe samo na tečljivost polimerne taljevine što znači da bi takav materijal zahtijevao drugačije uvjete prerade.



Slika 4.6. MFR ispitivanih uzoraka

5. ZAKLJUČCI

Na temelju provedenih metoda katarizacije mehanički recikliranih uzoraka polietilena visoke gustoće doneseni su sljedeći zaključci:

- FT-IR analizom utvrđena je pojava novih vibracijskih vrpca u FT-IR spektrima recikliranih uzoraka polietilena visoke gustoće (HDPE). Novo nastale vibracijske vrpce ukazuju na pojavu esterske veze (C=O) u strukturi HDPE-a koja je pokazatelj da je došlo do određene degradacije materijala.
- Povećanje intenziteta vibracijskih vrpca koje odgovaraju C=O esterskoj vezi ukazuju na to da većim brojem ciklusa mehaničkog recikliranja dolazi do veće degradacije u strukturi recikliranog materijala.
- TG analizom dobivene vrijednosti temperatura, koje nam daju informaciju o toplinskoj postojanosti materijala, ukazuju na to da povećanjem broja ciklusa mehaničkog recikliranja polietilena visoke gustoće ne dolazi do njegove brže razgradnje.
- Rezultati DSC analize ne ukazuju na značajne promjene kristalnosti, samo na blagi pad kristalnosti mehanički recikliranih uzoraka HDPE-a u odnosu na svježi HDPE.
- Ispitivanjem mehaničkih svojstava polietilena viske gustoće može se zaključiti da recikliranjem HDPE dolazi do malih promjena u njegovim mehaničkim svojstvima, no u principu ona se ne narušavaju.
- Mjerenjem masenog protoka taljevine ustanovilo se da HDPE mehaničkim recikliranjem postaje tečljiviji, odnosno lakši za preradu.
- Višestruko mehaničko recikliranje nema značajnog negativnog utjecaja na svojstva polietilena visoke gustoće, te se ne ograničava primjena recikliranog HDPE-a u odnosu na svježi HDPE.

6. LITERATURA

- [1] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str 1.- 4.
- [2] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/clanak/polimeri> (pristup 13.02.2024.)
- [3]<https://byjus.com/question-answer/write-name-and-the-structure-of-the-monomer-of-polythene/> (pristup 18.3.2024.)
- [4] Hrnjak-Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
- [5] Jukić, A., Kemija prirodnih i sintetskih polimera, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [6] Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Introduction to Polymers and Polymer Types, u: Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing, Mexico City, John Wiley & Sons, (2013) str. 1–14.
- [7] Rosen L., S., Fundamental Principles of Polymeric Materials, A Wiley-Interscience Publication, New York, 1993., str. 375.- 406.
- [8] Katančić, Z., Tehnologije bojila i premaza, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- [9]<https://get-it-made.co.uk/resources/thermoset-vs-thermoplastic-whats-the-difference#:~:text=The%20critical%20difference%20between%20thermoplastics,them%20re%2Dmouldable%20and%20recyclable.> (pristup 17.02.2024)
- [10] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, Split, 2010., str. 37-40; 52-71;
- [11] <https://pocketdentistry.com/dental-polymers-2/> (pristup 18.03.2024)
- [12]<https://ourworldindata.org/grapher/plastic-production-by-sector?time=1990..2019> (pristup 21.4.2024)
- [13] Geyer et al. (2017); OECD (2022) – with major processing by Our World in Data. “Annual plastic production between 1950 and 2019” [dataset]. Geyer et al., “Production, use, and fate of all plastics ever made”; OECD, “Global Plastics Outlook - Plastics use by application”

- [14] <https://byjus.com/chemistry/high-density-polyethylene/> (pristup 23.02.2024)
- [15] [https://dermnetnz.org/topics/polyethyleneimplant#:~:text=High%20density%20polyethylene%20\(HDPE\)%20solid,keeping%20the%20implant%20in%20place](https://dermnetnz.org/topics/polyethyleneimplant#:~:text=High%20density%20polyethylene%20(HDPE)%20solid,keeping%20the%20implant%20in%20place) (pristup 23.02.2024)
- [16] Schyns, Z. O. G., Shaver, M. P., Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review, *Macromol. Rapid Commun.*, (2020) 1-27.
- [17] Wang, C., Zhao, J., Xing, B., Environmental Source, Fate, and Toxicity of Microplastics, *J. Hazard. Mater.*, 407 (2021) 1-75.
- [18] Europski parlament, Smanjenje plastičnog otpada: Strategija EU-a, [Mjere EU-a za smanjenje plastičnog otpada | Teme | Europski parlament \(europa.eu\)](#) (pristup 25.02.2024.)
- [19] Hrnjak–Murgić, Z., Zbrinjavanje polimernog otpada, Predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
- [20] D. L. Pavia, G. M. Lampman, G.S. Kriz: „Introduction to Spectroscopy, Brooks/Cole Thompson Learning, Australia, 2001, str 14-18.
- [21] R. Bhargava, S. Qing Wang, J. L. Koenig, *FTIR Microspectroscopy of Polymeric Systems*, *Adv. Polym. Sci.*, 163 (2003) 139-140
- [22] A. Dutta, Fourier Transform Infrared Spectroscopy u: S. Thomas, R. Thomas, A. Zachariah, R. Mishra, *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization*, Elsevier, (2017) str. 73-93.
- [23] B. C. Smith, *Fundamentals od Fourier transform infrared spectroscopy*, Taylor and Francis Group, LLC, (2011) str. 8-9.
- [24] <https://www.britannica.com/technology/Michelson-interferometer> (pristup 04.03.2024)
- [25] M.E.Brown: *Introduction to Thermal Analysis, Techniques and Applications*, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001
- [26] Ng, H. M., Norshahirah, M., Omar, F.S., Ramesh, K., Ramesh, S., Bashir S., *Thermogravimetric Analysis of Polymers*, u: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Pittsburgh, John Wiley & Sons, (2002) 1-29.
- [27] C. Schick, *Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers*, *Anal. Bioanal. Chem.*, 395 (6) (2019) 1589-1611

- [28] G. Klančnik, J. Medved, P. Mrvar, *Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation*, RMZ – Materials and Geoenvironment, Vol. 57, 1 (2010) 127-142
- [29] T. Hatakeyama, F.X. Quinn: *Thermal Analysis, Fundamentals and Applications to Polymer Science*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Chichester, 1999
- [30] AZO Materials, *Measuring Mass Flow Rate (MFR) and Other Polymer Properties*, [Measuring Mass Flow Rate \(MFR\) and Other Polymer Properties \(azom.com\)](https://www.azom.com/Measuring-Mass-Flow-Rate-(MFR)-and-Other-Polymer-Properties-azom.com) (pristup 2.4.2024.)
- [31] <https://www.campoly.com/blog/correlating-melt-flow-index-molecular-weight/> (pristup 2.4.2024)
- [32] Deepthi M.V., Sharma M., Sailaja .RR.N., et al. Mechanical and thermal characteristics of high density polyethylene–fly ash cenospheres composites. *Mater. Des.* 2010;31:2051–2060

7. ŽIVOTOPIS

Helen Crnojević [REDACTED] Nakon završene osnovne škole Vladimir Nator u Zagrebu, upisala je srednju školu X. gimnazija „Ivan Supek“ također u Zagrebu koju završava 2018. godine. Iste godine upisuje sveučilišni preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, a 2020. godine promijenila je na studij na preddiplomski studij Primjenjena kemija na istom fakultetu. Stručnu praksu odradila je 2023. godine na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) u Zagrebu u sklopu zavoda za toksikologiju pod mentorstvom dr. sc. Andreje Jurič, magistre bioprocenog inženjerstva uz veliku pomoć dr. sc. Suzane Žunec, diplomirane inženjerke biotehnologije. Kroz osnovnu školu bavila se plesom koji i dalje trenira. Izvrstan je korisnik engleskog jezika u govoru i pismu (razina C1), dok iz španjolskog jezika posjeduje znanje dovoljno za sporazumijevanje i komunikaciju (razina B1).