

Kinetika toplinske razgradnje miješanog plastičnog otpada

Dželalija, Josipa

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:149:569466>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Dželalija

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Josipa Dželalija

KINETIKA TOPLINSKE RAZGRADNJE MIJEŠANOG PLASTIČNOG OTPADA
DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Članovi ispitnog povjerenstva: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2019.

SAŽETAK

Polimerni otpad uspješno se reciklira, može se koristiti kao vrlo vrijedna sekundarna sirovina, a zbog svoje visoke energetske vrijednosti pogodan je i za termičku obradu. Čisti homopolimeri relativno jednostavno se mogu reciklirati dok izazov predstavljaju mješavine polimera te se stoga za takvu vrstu otpada kao potencijalni način obrade nameće piroliza.

U ovom radu korišteni su najčešće upotrebljavani polimerni materijali: polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polipropilen (PP) i polistiren (PS) i njihove mješavine. Ispitana je toplinska postojanost čistih homopolimera kao i njihovih mješavina (Mix 1-5) te uz prisustvo $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatora (Mix/F 1-5), termogravimetrijskom analizom (TGA). Uzorcima su određene temperature; početne razgradnje (T_{90}), pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) kao i ugljenizirani ostatak (m_r) te brzina maksimalne razgradnje (r_{max}). Također, praćena je i kinetika toplinske razgradnje istih uzoraka, pri čemu su mjerenja provedena pri 4 različite brzine zagrijavanja (5, 10, 15, 20 °C/min). Ispitivanim uzorcima analizirana je kinetika toplinske razgradnje primjenom KAS modela gdje je razmatran mehanizam razgradnje, tj. pojava paralelnih reakcija razgradnje. Određene su energije aktivacije (E_a) toplinske razgradnje izokonverzijskom KAS metodom.

Iz rezultata može se zaključiti da porastom brzine zagrijavanja kod svih uzoraka raste toplinska postojanost. Iz rezultata kinetičke analize i energija aktivacije (E_a) uočena je pojava paralelnih, slijednih i reverzibilnih reakcija u procesu toplinske razgradnje koje se pojavljuju kao posljedica različitog sastava i strukture polimera. Zbog pojave paralelnih reakcija vrijednosti E_a za Mix/F 3, 4 i 5 ne odgovaraju stvarnim energijama aktivacije već su umanjene, odnosno uvećane.

Ključne riječi: polimerni otpad, zbrinjavanje otpada, termogravimetrijska analiza, kinetika toplinske razgradnje

ABSTRACT

Plastic waste can be successfully recycled because it can be used as a very valuable secondary raw material and it is also suitable for thermal treatment due to its high energy value. Pure homopolymers are relatively easy to recycle while the mixtures of polymers are a great challenge, and therefore for this type of waste as a potential treatment is pyrolysis.

In this paper commonly used polymers were studied: high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS) and their mixtures. The thermal stability of pure homopolymers and their blends (Mix 1-5) as well as blends in the presence of Fe/Al₂O₃ catalysts (Mix / F 1-5) was investigated, using thermogravimetric analysis (TGA). The thermal stability of these samples was investigated by determination of initial degradation temperature (T_{90}), temperature at maximum degradation rate (T_{max}) as well as carbonized residue (m_r) and maximum degradation rate (r_{max}). Also, the kinetics of their thermal decomposition was monitored, with measurements performed at 4 different heating rates (5, 10, 15, 20 °C/min). The kinetics of thermal decomposition of the investigated samples was analyzed using the KAS model and the mechanism of decomposition was considered, i.e. the occurrence of parallel decomposition reactions was studied. The activation energies (E_a) of thermal decomposition were determined by the isoconversion KAS method.

From the results it can be concluded that with the increasing heating rate increase of thermal stability for all samples is observed. From the results of kinetic analysis and activation energy (E_a) the occurrence of parallel, sequential and reversible reactions in the process of thermal decomposition has been observed as a consequence of the different composition and structure of the polymers. Due to the occurrence of parallel reactions, the values of E_a for Mix /F 3, 4 and 5 do not correspond to the actual activation energies, they are slightly decreasing or increasing.

Keywords: polymer waste, waste management, thermogravimetric analysis, kinetics of thermal degradation

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Kruti otpad.....	2
2.2. Polimerni otpad	3
2.2.1. Polietilen.....	5
2.2.2. Polipropilen	7
2.2.3. Polistiren.....	9
2.3. Zbrinjavanje i recikliranje polimernog otpada	12
2.3.1. Predobrada polimernog otpada.....	13
2.3.2. Mehaničko recikliranje.....	14
2.3.3. Kemijsko recikliranje	15
2.3.3.1. Piroliza.....	15
2.3.4. Energetski oporavak	17
2.4. Karakterizacija.....	20
2.4.1. Termogravimetrijska analiza	20
2.4.2. Kinetika toplinske razgradnje.....	21
3. EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1. Materijali i kemikalije	24
3.2. Priprema uzorka	24
3.3. Priprema katalizatora.....	25
3.4. Metode karakterizacije	25
3.4.1. Termogravimetrijska analiza	25
3.4.2. Kinetika razgradnje	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	27
4.1 REZULTATI I RASPRAVA TOPLINSKE POSTOJANOSTI.....	27
4.2. REZULTATI I RASPRAVA KINETIKE TOPLINSKE RAZGRADNJE	39
5. ZAKLJUČAK	51
6. LITERATURA	52
ŽIVOTOPIS	55

1. UVOD

Polimeri su visokomolekularne tvari, tj. makromolekule, koji nastaju kemijskim povezivanjem niskomolekularnih tvari (monomera) tijekom procesa polimerizacije. Proizvodnja i potrošnja polimernih materijala u stalnom je porastu. Zbog svojih dobrih svojstava polimerni materijali se svakodnevno upotrebljavaju u razne svrhe, te sve više zamjenjuju druge štetnije ili manje dostupne materijale. Polimerni materijali se primjenjuju kao ambalažni materijali, u medicini, građevini, tekstilnoj industriji, automobilske i avio industriji, za izradu namještaja, nakita, igračaka i u mnogim drugim granama. Najčešće korišteni polimerni materijali su: polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polipropilen (PP) i polistiren (PS), a uz njih često se primjenjuju i poli(vinil klorid) (PVC) i poli(etilen tereftalat) (PET).

Porastom primjene polimernih materijala povećava se i nastajanje polimernog otpada, te problemi vezani uz njegovo zbrinjavanje. Ako se ne zbrinjava na adekvatan način uzrokuje onečišćenje okoliša i brojne druge negativne posljedice. Najveći problem predstavljaju gomile plastičnog otpada u oceanima i morima, a također veliki je problem mikroplastika koja putem hranidbenog lanca može dospjeti i u ljudski organizam. Budući da nisu biorazgradljivi nisu pogodni za odlaganje stoga je potrebno pronaći alternativni način zbrinjavanja. Polimerni materijali tijekom uporabe gotovo da ni nemaju štetan utjecaj na okoliš, no ni nakon uporabe ne moraju nužno biti štetni, naprotiv mogu biti vrlo koristan resurs i/ili sekundarna sirovina. Uspješno se recikliraju čime se štedi energija i sirovine, a zbog visoke energetske vrijednosti pogodni su i za termičku obradu, tj. energetski oporavak, te se mogu koristiti kao alternativno gorivo npr. u cementarama. Čisti homopolimeri relativno jednostavno se mogu reciklirati dok izazov predstavljaju mješavine polimera te se stoga za takvu vrstu otpada kao potencijalni način obrade nameće poroliza.

Stoga, cilj ovog rada bio je istražiti toplinsku razgradnju homopolimera i njihovih polimernih mješavina te im odrediti kinetiku toplinske razgradnje termogravimetrijskom analizom (TGA).

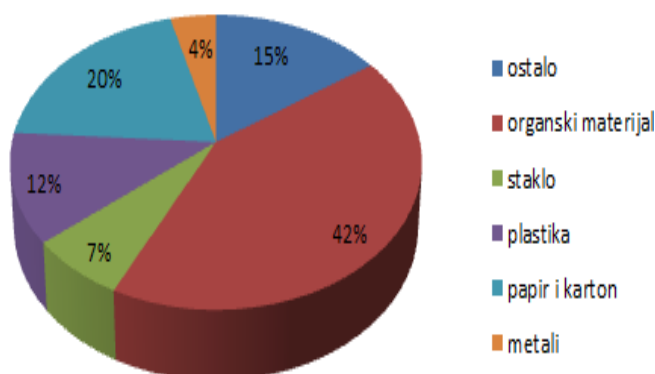
2. OPĆI DIO

2.1. Kruti otpad

Otpad je svaka tvar ili predmet koje je posjednik odbacuje, nanjerava ili mora odbaciti [1]. Prema mjestu nastanka otpad se dijeli na komunalni i industrijski otpad. Komunalnim otpadom smatramo otpad iz kućanstva, otpad koji nastaje čišćenjem javnih površina i otpad sličan onom iz kućanstva, a koji nastaje u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima. Za razliku od komunalnog industrijski otpad nastaje u proizvodnim procesima u gospodarstvu, ustanovama i uslužnim djelatnostima, te se po količinama, sastavu i svojstvima razlikuje od komunalnog otpada. Prema svojstvima otpad se djeli na opasni i inertni, a prema konzistenciji dijeli se na tekući, kruti i plinoviti otpad.

Kruti otpad je svaki otpad koji nastaje u postrojenju za pročišćivanje otpadnih voda ili postrojenju za kontrolu onečišćenja zraka, mulj nastao u uređajima za obradu otpadne vode i drugi odbačeni materijali, uključujući krute, tekuće, polučvrste ili plinovite materijale u kontejnerima koji nastaju industrijskim, komercijalnim, rudarskim i poljoprivrednim djelatnostima i aktivnostima u zajednici. Ne uključuje krute ili otopljene materijale u kućnoj kanalizaciji, ili krute ili otopljene materijale u povratnim tokovima navodnjavanja ili industrijskim ispuštima, kao ni posebni nuklearni ili nusproizvodni materijal [2].

Na slici 1 prikazan je sastav otpada u Hrvatskoj za 2012. godinu prema podacima Međunarodne udruge za čvrsti otpad (International solid waste association, ISWA). Možemo vidjeti kako najveći udio čini otpad organskog podrijetla, znatni udio u ukupnoj količini otpada čine papir i karton, te plastika dok najmanji udio je metala.

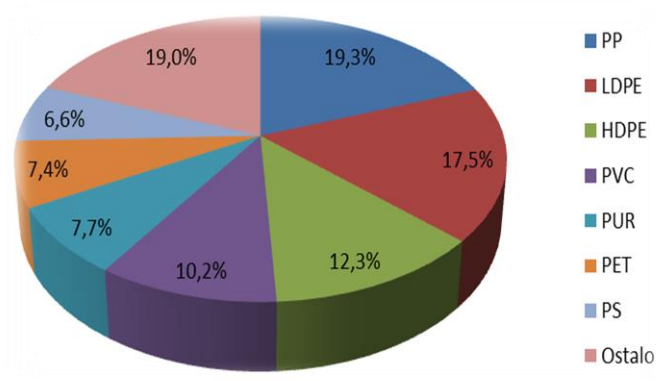


Slika 1. Sastav otpada u Republici Hrvatskoj u 2012. godini [3]

2.2. Polimerni otpad

Polimerni materijali su materijali koji se sastoje od polimera, punila i aditiva. Prema podrijetlu razlikujemo prirodne i sintetske polimere. Biopolimeri nastaju biosintezom u živim organizmima, a sintetski polimeri nastaju polimerizacijom niskomolekulskih tvari, monomera pri čemu nastaju makromolekule. Potrošnja polimera je u sve većem porastu, te se zbog toga naše doba naziva polimerno doba.

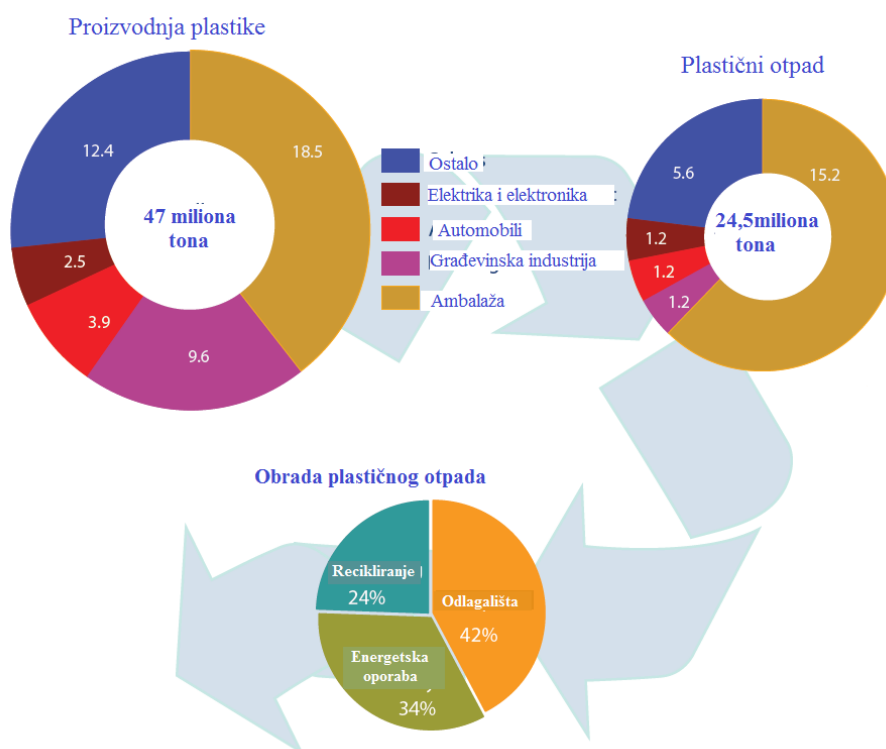
Sukladno rastu potrošnje polimernih materijala raste i njihova proizvodnja. Proizvodnja polimera se iz godine u godinu značajno povećava. Tako je u 2017. godini na svjetskoj razini proizvedeno 348 miliona tona, što je 13 miliona tona ili približno 4% više u odnosu na 2016. godinu kada je proizvedeno 335 miliona tona. U Europi je u 2016. godini proizvedeno 60 miliona tona polimera, a u 2017. 64,4 miliona tona što je porast nešto manje od 7%. Najveći proizvođač je Kina koja proizvede 29,4% od ukupno proizvedenih polimera u svijetu, a slijede ju Europa s 18,5% i SAD s 17,7%. Polimerni se najviše koriste kao ambalažni materijali, te u građevinskoj i automobilskoj industriji. Što se tiče pojedinih vrsta polimera najviše se proizvode polipropilen (PP), polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen visoke gustoće (HDPE), polivinil klorid (PVC), polietilen teraftalat (PET), poliuretan (PUR) i polistiren (PS) kako je prikazano na slici 2.



Slika 2. Najčešće korišteni polimeri

Porast potrošnje polimernih materijala utječe na porast proizvodnje, kao i na porast nastajanja polimernog otpada. Različiti polimerni proizvodi imaju različit rok trajanja, no najveći problem i izazov predstavljaju plastični predmeti koji su namjenjeni za jednokratnu upotrebu. Neki proizvodi imaju rok trajanja kraći od jedne godine, drugi imaju životni vijek

veći od 15 godina, a neki od 50 godina ili čak i više. Iz grafičkog prikaza na slici 3. vidi se kako oko 52 % proizvoda nastalih iz polimernih materijala već u prvoj godini primjene postane otpad. Također, možemo vidjeti kako se od polimera najviše proizvode ambalažni materijali, a sukladno tome upravo od ambalaže nastaje i najveća količina otpada. 82% proizvedene ambalaže postaje otpad u prvoj godini primjene, dok na primjer iz građevinske industrije nastaje svega oko 12 % otpada, iz automobilske industrije nastaje 30 % otpada, a elektronike 48% otpada. S druge strane, 68% nastalog otpada se materijalno i energetske reciklira, a 42% nastalog otpada još uvijek se odlaže na odlagališta.



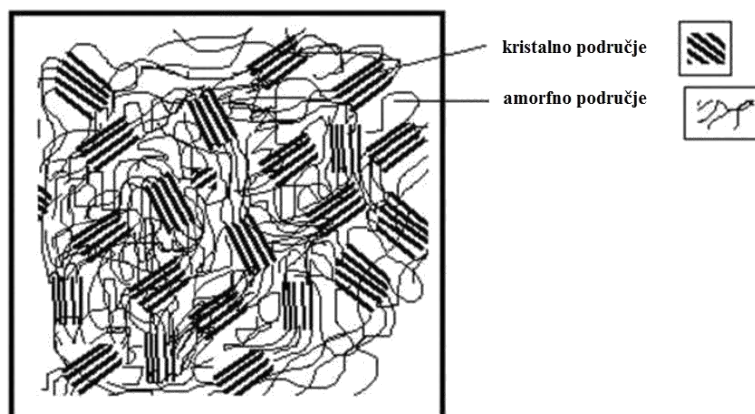
Slika 3. Prerada polimernih materijala po pojedinim industrijama, nastajanje polimernog otpada u prvoj godini primjene po istim industrijama te način i postoci recikliranja nastalog polimernog otpada u EU27 u 2011. godini

Veliki problem kod polimernog otpada je taj što on nije biorazgradljiv i zbog toga nije pogodan za odlaganje na odlagališta. Usprkos tome i dalje se u najvećoj mjeri odlaže, no u nekim zemljama taj trend je u smanjenju. Tako, količina polimernog otpada prikupljenog za recikliranje porasla je za 79%, uporaba energije povećana je za 61%, a odlaganje je smanjeno za 43%. Visoko razvijene zemlje koje imaju dobro uređen sustav gospodarenja otpadom

(Njemačka, Austrija, Švicarska, zemlje Beneluxsa i Skandinavske zemlje) gotovo sav polimerni otpad recikliraju i/ili energetske oporabljaju. U tim zemljama većina otpada se energetske oporabljuje, a odlaganje je svedeno na minimum. Općenito, zemlje koje imaju visok postotak energetske oporabe odlažu male količine otpada, a kako se smanjuje postotak energetske oporabe tako i raste količina otpada koji se odlaže na odlagališta. U Europi se u prosijeku reciklira 31,1 % polimernog otpada, 41,6 % ga se energetske oporabljuje, a odlaže 27,3% [4]. U Hrvatskoj oko 70% otpada se odlaže, 24% reciklira, a svega 6% energetske oporabljuje. Postotak recikliranja nije puno manji u odnosu na europski prosjek, no nedostatak energetske oporabe uzrokuje velike količine polimernog otpada na odlagalištima.

2.2.1. Polietilen

Polietilen (PE) je najjednostavniji ugljikovodik i jedan je od najpoznatijih i najvažnijih polimera zbog svoje široke primjene. Industrijski se proizvodi polimerizacijom monomera etilena, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, a može se i dobiti laboratorijski od diazometana, CH_2N_2 . Makromolekule polietilena izgrađene su od osnovnih ponavljajućih jedinica mera etilena ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), koje tvore makromolekule velikih molekulskih masa. Polietilenske makromolekule mogu tvoriti različitu nadmolekulsku strukturu koja može biti amorfna ili kristalna. Temeljna svojstva polietilena ovise o stupnju kristalnosti, odnosno udjelu kristalne i amorfne faze. Talište monokristalnog polietilena iznosi $143\text{ }^\circ\text{C}$, a gustoća $1,002\text{ g/cm}^3$, a staklište amorfne faze je $85\text{ }^\circ\text{C}$ i gustoća $0,847\text{ g/cm}^3$. U komercijalnom polietilenu izmjenjuju se kristalna i amorfna područja i pri tome tvore različitu morfološku strukturu (morfologiju) kao što je prikazano na slici 4, zbog toga gustoća mu varira od $0,910$ do $0,980\text{ g/cm}^3$, ovisno o stupnju kristalnosti koji se kreće od 40 do 90%.



Slika 4. Shematski prikaz nadmolekularne strukture polietilena, vidljiva je amorfna i kristalna faza

Svojstva polietilena ovise o njegovoj strukturi i aditivima koji se dodaju tijekom proizvodnje, a najvažniji parametri koji izravno utječu na njegova svojstva su, prosječna molekulska masa i raspodjela molekulskih masa te stupanj kristalnosti. S porastom gustoće povećavaju mu se krutost i tvrdoća te mu se povećava modul elastičnosti i prekidna čvrstoća, a postupno se smanjuje udarna žilavost. Otporan je na mnoge kemikalije, osim oksidirajućih kiselina, halogenih elemenata i nekih ketona. Zbog svoje nepolarne prirode ne apsorbira vodu i potpuno je otporan prema njenom utjecaju. Pri sobnoj temperaturi netopljiv je u svim organskim otapalima, a iznad 60 °C postupno se otapa u ugljikovodičnim i kloriranim otapalima. Podložan je degradaciji pri povišenim temperaturama tijekom prerade ili dužim izlaganjem atmosferskim utjecajima, proces se usporava dodatkom stabilizatora. Kao posljedice navedenih procesa dolazi do degradacije, tj. do smanjenja molekulske mase, nastajanja niskomolekularnih tvari (oligomera) te dolazi do slabljenja svojstava.

Postupci proizvodnje polietilena dijele se na postupke polimerizacije uz visoki i niski tlak. Izborom vrste procesa, tlaka, temperature i katalizatora utječe se na veličinu molekulske mase i njenu raspodjelu, razgranatost makromolekula i na taj način moguće je dobivanje velikog broja različitih komercijalnih polietilena. Na temelju različite gustoće polietilena, koja je posljedica različite molekulske strukture razlikujemo: polietilen niske gustoće (engl. low density polyethylene, LDPE), linearni polietilen niske gustoće (engl. linear low density polyethylene, LLDPE), polietilen visoke gustoće (engl. high density polyethylene, HDPE) i polietilen ultravisoke molekulske mase (engl. ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE). U primjeni su najzastupljeniji HDPE, LLDPE i LDPE.

Polietilen niske gustoće (LDPE) nastaje adicijskom polimerizacijom etilena, radikalnim mehanizmom, te su zbog toga makromolekule vrlo velike razgranatosti. Osnovni lanac makromolekula je razgranat i sadrži kraće i duže bočne grane koje mogu biti jedan atom (-Cl), skupina (-CH₃) ili mali bočni lanci (-CH₂-CH₂-CH₃). Talište mu je 112 °C, a temperatura mekšanja 85-87 °C, a gustoća LDPE iznosi 0,915-0,935 g/cm³. Taljevina polietilena niske gustoće je niske viskoznosti pri viskim smičnim brzinama čime se omogućuje njegova laka prerada ekstrudiranjem i injekcijskim prešanjem. Žilav je materijal visokog modula elastičnosti, visoke konzistencije i nepotpune prozirnosti. Postoji više različitih tehnoloških procesa dobivanja, najznačajniji su: niskotlačni poliolefinski proces (slurry-fazni), proces u otopinskoj fazi, modificirani visokotlačni poliolefinski proces i niskotlačni proces u plinskoj fazi. Uvjeti sinteze su promjenljivi jer ovise o odabranom procesu pa se tako tlakovi kreću od 100 do 300 MPa, uz katalizator 2-2'-azo-bis-izobutirilnitril (AIBN) ili dibenzoil peroksid

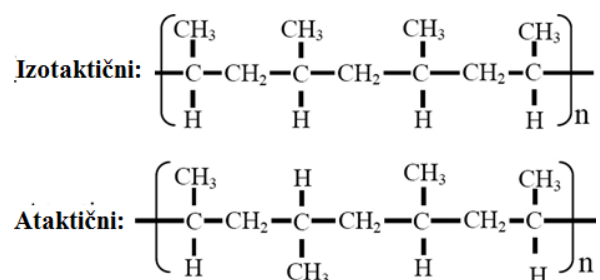
(DBO) i temperaturama od 150 do 300 °C. Visoki tlak pospješuje rast lanaca, a visoka temperatura pogoduje stvaranju bočnih lanaca i povećanju razgranatosti makromolekula. Osnovni tipovi reaktora za polimerizaciju etilena pri visokom tlaku su autoklavni i cijevni reaktor. Polietilen niske gustoće se najviše upotrebljava za izradu filmova i folija. Polietilenski film služi za kaširanje papira, aluminijski i tekstila. Folije služe kao ambalažni materijal za pakiranje mnogih poljoprivrednih i industrijskih prehrambenih proizvoda, te kao ambalaža za tekstilne proizvode i mnogu drugu robu u trgovinama. Također, u poljoprivredi se upotrebljava za izradu vreća za umjetna gnojiva i sredstva za zaštitu bilja, kao folija za zaštitu proizvoda od vlage, atmosferskih utjecaja i nečistoća, te za izradu plastenika. U građevinarstvu folije služe za zaštitu materijala i građevina u gradnji i kao materijal u izolaciji. Često se upotrebljava i u elektrotehnici za izolaciju kabela.

Polietilen visoke gustoće (HDPE) dobiva se adicijskom polimerizacijom uz Ziegler-Natta katalizatore što omogućuje nastajanje makromolekula linearne strukture, što značajno utječe na nastajanje velikog udjela kristalne faze, te povećanja gustoće. Kao posljedica linearne strukture su i promjena svojstava u odnosu na LDPE, talište mu je pri 132-135 °C, a temperatura omekšavanja 127 °C, gustoća HDPE iznosi 0,94-0,97 g/cm³. Čvrstoća i tvrdoća su mu veće, te je veće krutosti i manje propusnosti za plinove, a izrazito mu je povećana kemijska postojanost. Najpoznatiji tehnološki procesi dobivanja su: slurry-fazni proces (najstariji i najrašireniji postupak), u otopini ili suspenziji (Du Pont proces), polimerizacija u plinskoj fazi. Na veličinu molekula, tj. iznos prosječne relativne molekulske mase polietilena visoke gustoće može se utjecati promjenom uvjeta reakcije, katalizatora, temperature i tlaka. S porastom temperature reakcije veličina molekula opada, a s porastom tlaka etilena tijekom polimerizacije raste i njegova prosječna molekulska masa. Iz polietilena visoke gustoće injekcijskim prešanjem izrađuju se različite posude većeg volumena za upotrebu u kućanstvu i industriji, te boce za ambalažu prehrambenih, farmaceutskih i kemijskih proizvoda. Također, proizvode se i benzinski rezervoari za automobile [5],[6].

2.2.2. Polipropilen

Polipropilen (PP) nastaje koordinacijskom polimerizacijom uz Ziegler-Natta katalizatore što omogućuje nastajanje makromolekule izotaktičke linearne strukture, koja značajno utječe na nastajanje velikog udjela kristalne faze u polimeru. PP je plastomer linearnih molekula, a makromolekule su mu izgrađene od osnovnih ponavljajućih jedinica mera propilena,

–CH(CH₃)–CH₂–. Raspored metilnih skupina je pravilan i one se uvijek nalaze na svakom drugom ugljikovom atomu. Makromolekule polipropilena mogu se razlikovati s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina, te mogu tvoriti izotaktičnu ili ataktičnu strukturu, kao što je prikazano na slici 5. Metilna skupina je uvijek na istoj strani smještena u prostoru kod izotaktičnog, dok je kod ataktičnog polipropilena ona nasumično, nepravilno orijentirane u prostoru. Poželjno je da sadrži što veći udio izotaktne strukture koja pogoduje kristalizaciji koja je preduvjet dobrim svojstvima. Komercijalni polipropilen sadrži do 90% izotaktnih sekvenca sa stupnjem kristalnosti 60-70%.



Slika 5. Izotaktična i ataktična struktura polipropilena

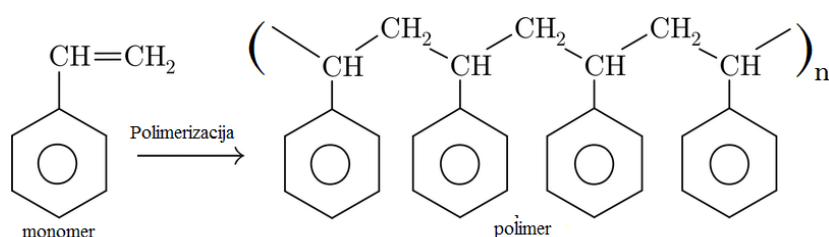
Gustoća polipropilena iznosi 0,90-0,91 g/cm³, što ga čini jednim od najlakših polimernih materijala. Talište mu je 160-170 °C što omogućuje upotrebu u relativno širokom temperaturnom području. Pri sobnoj temperaturi ima odlična mehanička, toplinska i električna svojstva, a mnoga svojstva su mu slična svojstvima polietilena visoke gustoće. Polipropilen ima veću tvrdoću i vlačnu čvrstoću u odnosu na HDPE, elastičniji je, prozirniji i sjajniji uz podjednaku propusnost za plinove i pare. Nedostatak mu je mala udarna žilavost, posebno na temperaturama nižim od sobne. Polipropilen je odličan električni izolator, no izolacijska sposobnost se smanjuje onečišćenjem ostacima metalnih katalizatora. Vrlo je stabilan prema djelovanju vode, organskih otapala, maziva i drugih reagensa, a anorganske kemikalije ne mijenjaju njegova svojstva do 120 °C. Slabo je postojan u prisustvu jakih oksidansa te je zbog toga podložan oksidacijskoj degradaciji, posebno pri povišenim temperaturama. Otpornost na oksidacijsku degradaciju se povećava dodatkom antioksidansa, a stabilnost prema ultraljubičastom zračenju postiže se dodatkom UV stabilizatora.

Monomer propilen koji se koristi u polimerizaciji mora biti vrlo čist, a posebno ne smije sadržavati vodu, kisik i njegove spojeve, sumporove spojeve, diene, acetilen i srodne tvari jer djeluju kao snažni katalitički otrovi. Polimerizacija propilena može se provesti u suspenziji, u

tekućem propilenu (u masi), u plinskoj fazi i u otopini. Najviše se primjenjuje polimerizacija u suspenziji. Zbog uravnoteženih svojstava, mogućnosti kopolimerizacije, modifikacije i lakoće prerade polipropilen ima raznolike mogućnosti primjene. Polipropilen, koji se primjenjuje u praksi razlikuju se prema molekulskoj masi, vrsti i količini kopolimera, dodataka i punila, sposobnosti bojenja, metalizacije i sl. Prerađuje se injekcijskim prešanjem ili ekstrudiranjem. Koristi se u automobilske, tekstilnoj i elektroindustriji, u proizvodnji namještaja, kao oprema i dijelovi aviona, medicinski pribor, posuđe i predmeti za kućanstvo i sl. Ekstrudiranjem se prerađuje u ploče, folije, vrpce, umjetna vlakna i cijevi. Folije se upotrebljavaju kao ambalaža u mnoge svrhe, pa i za pakiranje hrane. Polipropilenska vlakna imaju malu gustoću i od svih umjetnih vlakana najotpornija su prema djelovanju vode i većine kemikalija, te se zbog toga koriste za izradu užarske robe za jedrilice i brodove te za ribarske mreže [7], [8].

2.2.3. Polistiren

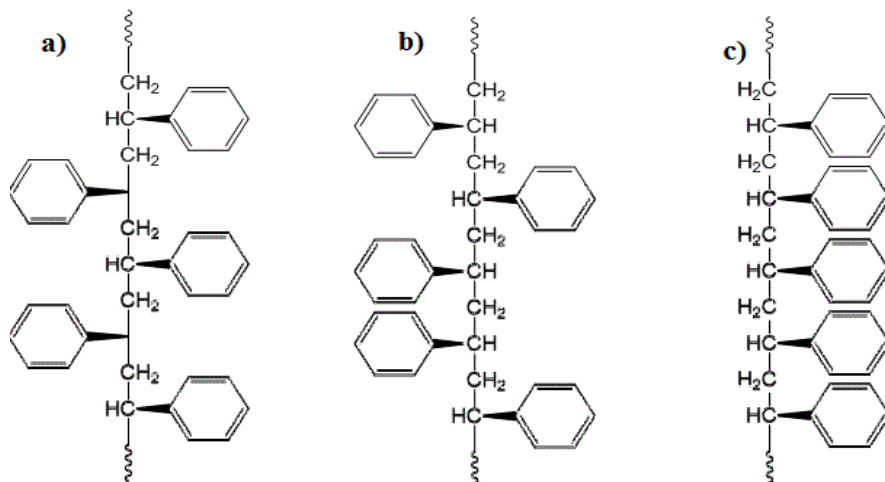
Polistiren (PS) nastaje adicijskom polimerizacijom stirena $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$, nastaju linearne makromolekule različitog takticiteta. Glavni lanac makromolekule čine ugljikovi atomi, a fenilna skupina je bočna skupina, slika 6. Amorfne je strukture koja je rezultat statističke orijentacije makromolekula ataktne konfiguracije. Ubraja se u plastomerne polimere (plastiku), a zbog svojih dobrih svojstava i niske cijene vrlo je značajan polimer i nalazi se u širokoj primjeni.



Slika 6. Strukturna formula i dobivanje polistirena

Industrijski se dobiva radikalskom polimerizacijom stirena, $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$. Na taj način nastaje polistiren ataktne konfiguracije koji se lako prerađuje i pokazuje brojna dobra svojstva. U laboratoriju se proizvodi uz stereospecifične Ziegler-Natta inicijatore, te tako nastaje polimer izotaktne konfiguracije. Izotaktni polistiren je vrlo krhak, male udarne žilavosti, visokog tališta i loše preradljivosti te nema tehničke primjene. Na slici 7. prikazane su strukture polistirena različite steričke orijentacije. Modifikacijom polistirena s kaučukom

stvra se dvofazni sustav i nastaje polistiren posebnih svojstava, od kojih je najvažnija visoka udarna žilavost, a uz dodatak ugljikovodika niskog vrelišta može se prevesti u čvrsti pjenasti materijal.



Slika 7. Struktura polistirena: a) sindotaktna, b) ataktna, c) izotaktna

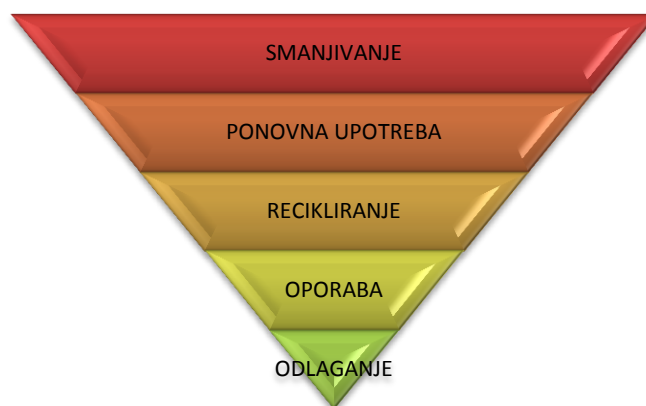
Ataktni polistiren je čvrst i tvrd materijal, sličan staklu, proziran, visokog indeksa loma i velike propusnosti za vidljivi dio svjetla. Ima relativno nisku temperaturu mekšanja, oko 100 °C, staklište mu je 80-100 °C, a gustoća 1,05-1,07 g/cm³. Upotrebljava se do temperature 75 °C, a ta se temperatura znatno smanjuje s povećanjem količine preostalog monomera. Pri temperaturama višim od 300 °C dolazi do nagle depolimerizacije i razgradnje, a podložan je i fotokemijskoj razgradnji pod utjecajem sunčevog svjetla zbog adsorpcije ultraljubičastog zračenja. Postojanost prema toplinskoj i fotokemijskoj razgradnji znatno se povećava dodavanjem antioksidansa i UV stabilizatora u količini od 0,5 %. Zbog nepolarng karaktera molekula PS potpuno je postojan na utjecaj vode, te je zbog toga izvrsni električni izolator. Također se jednostavno prevodi u pjenasti materijal niske gustoće i tada je jedan od najboljih izolatora zvuka i topline.

Polistiren se lako prerađuje i njegova je talina male viskoznosti u velikom temperaturnom području, pa dobro ispunjava kalupe. Prerađuje se svim procesima preradbe plastomera u temperaturnom području 180-250 °C, najviše injekcijskim prešanjem, ekstrudiranjem u ploče i filmove i puhanjem u predmete različitih oblika. Polistiren i modificirani polistiren najviše se upotrebljavaju kao ambalaža za prehrambene, farmaceutske i kemijske proizvode, za izradu kućanskih potrepština i igračaka, dijelova različitih aparata i uređaja, te proizvoda

elektrotehničke i elektroničke industije. Pjenasti polistiren (stiropor) primjenjuje se kao materijal za izolaciju u hladnjačama, rezervoarima, brodskim prostorijama i skladištima, te za izradu posuda i kutija za dostavu smrznutih ili ohlađenih proizvoda. U građevinarstvu služi za toplinsku i zvučnu izolaciju zidova, za izradu samonosivih i pregradnih zidova, za izolacije podova i stropova. Upotrebljava se i za uzradu zaštitne i dekorativne ambalaže, a posebno za pakiranje predmeta osjetljivih na udar [9], [10].

2.3. Zbrinjavanje i recikliranje polimernog otpada

Neodgovorno odbačeni polimerni otpad dugotrajno onečišćuje okoliš, te je zbog toga s porastom njegovog nastajanja povećan i problem zbrinjavanja. Pravilno zbrinjavanje polimernog otpada štiti okoliš od onečišćenja, te donosi ekonomsku dobit. Uspješno i kvalitetno gospodarenje otpadom moguće je postići uključivanjem različitih faktora u društvu vlade, gospodarstva, industrije, ali i pojedinaca. Napredni sustavi zbrinjavanja kako bi smanjili količine otpada, koji se mora odložiti uključuju različite tehnološke procese, koji iskorištavaju svojstva otpadnih materijala (sirovinski, biološki, energetski). Hijerarhija gospodarenja otpadom prikazana je na slici 6. Potrebno je nastojati smanjiti nastajanje otpada, a nastali otpad u najvećoj mogućoj mjeri ponovo koristiti. Što nije moguće ponovo upotrijebiti potrebno je reciklirati, a otpad koji se ne može reciklirati oporabljuje se i time postaje resurs/ sirovina za dobivanje energije. Odlaganje je zadnji i najmanje poželjan korak.



Slika 8. Hijerarhija gospodarenja otpadom

Gospodarenje polimernim otpadom podrazumijeva upravljanje cjelokupnim životnim vijekom otpada na način koji je prihvatljiv za okoliš. Podrazumijeva brigu o otpadu koji nastaje u svim fazama nastajanja proizvoda (prerada sirovine, proizvodnja i prerada materijala) te odlaganje nakon upotrebe što uključuje sakupljanje, skladištenje, prijevoz, uvoz-izvoz, recikliranje- iskorištavanje, obrađivanje i odlaganje, zatim zatvaranje i saniranje odlagališta. Postupci pripreme polimernih materijala za gospodarenje i recikliranje uključuju:

- Predobrada polimernog otpada za recikliranje
 - Prikupljanje
 - Razdvajanje

- Pranje
- Usitnjavanje
- Recikliranje (produkata i energije)
 - Materijalni oporavak
 - Kemijski oporavak
 - Energijski oporavak – spaljivanje
 - Biorazgradnja
- Odlaganje [11]

2.3.1. Predobrada polimernog otpada

Polimerni otpad potrebno je predobraditi prije recikliranja, a taj postupak uključuje prikupljanje, razdvajanje, usitnjavanje i pranje. Ukoliko se otpad nekvalitetno sakuplja dolazi do njegovog dodatnog onečišćenja i takav se otpad više ne može kvalitetno reciklirati. Kako bi se recikliranje provelo što uspješnije otpad je najbolje prikupiti razdvojen na mjestu nastanka. Na taj se način olakšava zbrinjavanje i znatno mu se snižava cijena. Prikupljanje otpada najpogodnije je na izvoru njegovog nastajanja na početku i na kraju proizvodnog procesa, te na kraju uporabnog vijeka u kućanstvu i industriji. Polimerni otpad odvojeno se prikuplja u žutim posudama ili spremnicima i reciklažnim dvorištima. Razdvajanje je osnova recikliranja polimernog otpada jer u upotrebi je mnoštvo različitih polimernih materijala, a većina njih je međusobno nemješljiva (nekompatibilna). Kako bi se olakšalo razdvajanje i recikliranje uvedeno je označavanje proizvoda od različitih polimernih materijala. Polimerni ambalažni proizvodi označavaju se brojevima i simbolima kako je prikazano u tablici 1 (brojem 7 označavaju se ostali polimerni materijali) [12].

Tablica 1. Oznake na plastičnoj ambalaži

Brojčana oznaka	01	02	03	04	05	06	07
Oznaka polimernog materijala	PET	HDPE	PVC	LDPE	PP	PS	O

Razdvajanje se može provoditi ručno ili automatizirano, tj. vođenjem pomoću računala. Automatizirano razdvajanje razvijeno je na osnovi nekog od svojstva polimera, npr., razdvajanje polimera na principu različitih gustoća. Nakon razdvajanja sljedi postupak pranja kojim se uklanjaju zaostale nečistoće od uporabe, ali i ljepila, te naljepnice koje mogu biti od

papira ili polimera. Naljepnice je potrebno ukloniti jer sadrže tintu i pigmente koji mogu sadržavati teške metale i dodatno onečišćuju polimerni otpad/materijal/sirovinu za recikliranje. U postupak predobrade polimernog otpada ubraja se i usitnjavanje. Usitnjavanje je neophodno kako bi se smanjio volumen otpada i time otpad postao prikladniji za transport i punjenje reciklažnog postrojenja. Usitnjavanje otpadnih polimernih materijala neophodno je za sve oblike recikliranja. Mehaničke tehnike usitnjavanja uključuju postupke kao što su: mljevenje i granuliranje, zgušćivanje i zbijanje, te mljevenje u prah. Postupci usitnjavanja se često kombiniraju s postupkom recikliranja jer usitnjavanjem se omogućuje odstranjivanje ostalih materijala s proizvoda. Polimerni otpad je voluminozan i potrebno ga je zgusnuti kako bi se smanjio prostor skladištenja i troškovi transporta, također kod prerade poboljšavaju se svojstva tečenja. Mljevenjem se čisti polimerni otpad prevodi u prah, a nastali mljeveni prah direktno se preša u nove ploče/folije. Mljevenje u prah također je korisna tehnika za uklanjanje nečistoća iz plastike, kada to nije moguće konvencionalnim tehnikama [11].

2.3.2. Mehaničko recikliranje

Recikliranjem polimernog otpada smanjuje se upotreba prirodnih resursa i smanjuju se količine otpada, a povećava se ekonomska dobit i štiti se okoliš. Mehaničko recikliranje je najjednostavniji i najpoznatiji oblik recikliranja polimera, a naziva se još i je materijalni oporavak. Za mehaničko recikliranje pogodni su samo određeni polimeri tj. plastomeri koji se mogu višestruko taliti jer im se prilikom mehaničkog recikliranja ne mijenja kemijska struktura. Otpadni polimerni materijali se toplinski prerađuju, taljenjem tj. ekstrudiranjem polimera i dobivaju se novi polimerni proizvodi. Kako bi krajnji proizvod mogao koristiti za primarnu namjenu te zadovoljavati potrebna svojstva i zahtjeve za izgled konačnog proizvoda najčešće se otpadni materijal koriste kao smjesa s čistim polimerom. Mehaničko recikliranje ima smisla kada je prisutna samo jedna vrsta polimernog otpada, tj. kada je taj otpad homogen (čist). Ekonomski je opravdano recikliranje kada postoji odvojeno prikupljanje otpada i znatne količine tog otpada, te ukoliko materijal nije oštećen ili degradiran tijekom upotrebe. Što je otpad složeniji i više onečišćen teže ga je mehanički reciklirati. Stoga, razdvajanje i pranje su neophodni postupci pripreme polimernog otpada za dobivanje visokokvalitetne, čiste i homogene sirovine materijala (mljevenca /recikliranog granulata) za nove proizvode. Dobar primjer mehaničkog recikliranja su PET boce, industrijski filmovi od poliolefina i prozorski PVC okviri [13]. Također, mnogi proizvodi koji se koriste u svakodnevnoj upotrebi

se dobivaju mehaničkim recikliranjem. Tako nastaju vrećice za namirnice, cijevi, oluci, profili prozora i vrata, rolete i slično.

2.3.3. Kemijsko recikliranje

Kemijsko recikliranje je materijalni oporavak pri čemu se polimerni otpad pretvara u polaznu sirovinu, monomer, sirovinu za dobivanje drugih kemikalija ili gorivo (plin, ulja). Za kemijsku uporabu pogodni su svi polimeri tj. duromeri, elastomeri, elastoplastomeri i plastomeri. Također, pogodan je miješani polimerni otpad, ali su mješavine pri tome točno poznate i definirane. Tijekom kemijskog recikliranja dolazi do promjene molekulske strukture, oblika i funkcije proizvoda, a materijal se razgrađuje do niskomolekulskog produkta, koji se dalje koriste u rafinerijama ili kemijskim postrojenjima za dobivanje kemikalija. Produkti kemijskog recikliranja mogu se koristiti kao gorivo ili kao sirovina za druge kemijske proizvode. Iako postoji mnogo tehnologija, većina njih teško je primjenjiva jer zahtijeva velika investicijska sredstva i velike količine istovrsnih otpadnih sirovina.

Postupci kemijskog recikliranja uključuju: pirolizu, rasplinjavanje, hidriranje te depolimerizaciju: hidrolizom, metanolizom i glikolizom. U posljednje vrijeme mnogo se pažnje posvećuje procesima proizvodnje različitih frakcija goriva iz polimernog otpada. Brojni polimeri su pogodni za takvu obradu. Polietilen teraftalat (PET) i neki poliamidi se uspješno depolariziraju, a polietilen je istraživao kao potencijalna sirovina za proizvodnju goriva. Kondenzacijski polimeri kao što je polietilen tereftalat (PET) i najlon se podvrgavaju degradaciji za proizvodnju reciklirane sirovine ili monomera, dok vinilni polimeri kao što su poliolefini proizvode smjesu koja sadrži brojne komponente koje se mogu upotrijebiti kao gorivo [14].

2.3.3.1. Piroliza

Piroliza je postupak toplinske razgradnje materijala pri visokim temperaturama do 800 °C bez prisustva zraka (kisika). Po tome se razlikuje od izgaranja (gorenja), koje može biti potpuno ili nepotpuno, ali uvijek u prisustvu kisika. Tijekom procesa pirolize materijal prelazi iz krutog u tekuće i plinovito stanje te zaostaje dio krutine. Udio plinovite i tekuće faze iz procesa pirolize ovisi o temperaturi procesa kao i o vremenu zadržavanja.

Reakcije pirolize podijeljene su prema temperaturi pri kojoj se provodi reakcija:

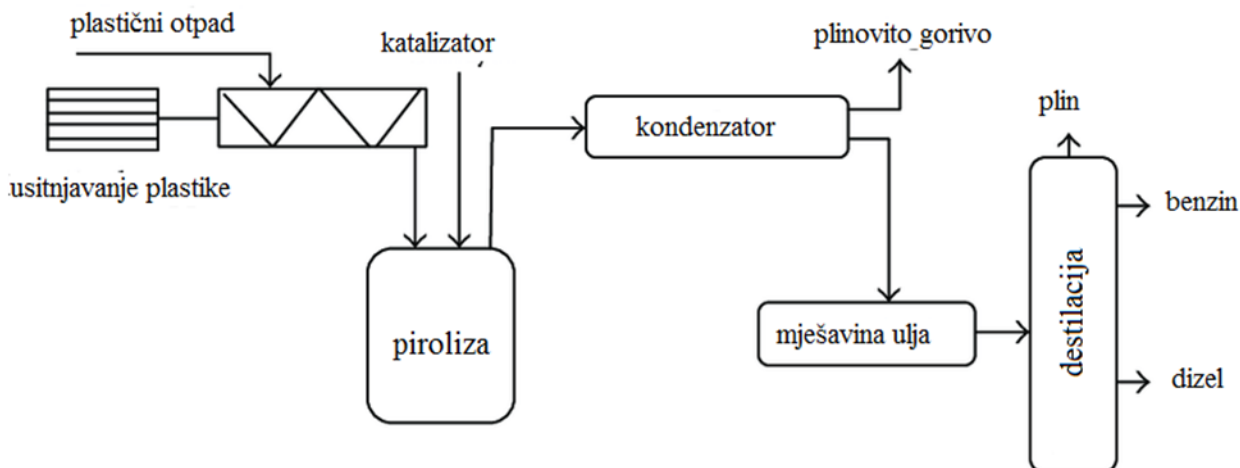
- niskotemperaturna piroliza ili bubrenje (do 500 °C)
- srednjetemperaturna piroliza (500-800 °C)
- visokotemperaturna piroliza (> 800 °C)

Brzina pirolize raste s temperaturom. U industrijskim primjenama često se koriste temperature od 430 °C ili više, dok u manjim postrojenjima primjenjene temperature su niže. Pirolizom se organski materijali prevode u njihove plinovite produkte, čvrsti ostatak ugljika i pepela i tekući dio koji se naziva pirolitičko ulje (ili bioulje). Prednost procesa pirolize je i uklanjanje organskih onečišćivala iz otpada (kontaminirani otpadni materijali) budući da se kontaminanti razgrade na visokim temperaturama u manje štetne tvari. Dakle, piroliza je koristan postupak za tretiranje organskih materijala koji se razlažu pri povišenim temperaturama. Piroliza se također uspješno primjenjuje za razgradnju polimernog i komunalnog otpada. Kao reaktori za pirolizu polimernog otpada koriste se kotlovi za taljenje, autoklavi (hermetički zatvorene posude), cijevni reaktori, bubnjevi za tinjanje i reaktori s vrtložnim slojem. U praksi nije u većoj primjeni, a jedan od najpoznatijih primjera pirolitičkog procesa je BASF piroliza iz 1994. godine [15], a sastoji se iz 3 faze:

1. faza zagrijavanje do 300 °C, taljenje i nastajanje tekuće faze
2. faza zagrijavanje od 350 °C do 480 °C, razgradnja polimera na oligomere
3. faza destilacija ulja i produkata nastalih u 2. fazi u benzine, aromate..., pročišćavanje plinovitih produkata (klora,)

Produkti procesa su plin, njegov udio iznosi približno 12%, a sadrži; vodik (H_2), metan (CH_4), ugljikov monoksid (CO), i ugljikov dioksid (CO_2). Tekuća faza, njezin udio iznosi približno 70 % iz procesa, a sadrži kondenzirano gorivo, ulje čiji sastav ovisi o vrsti otpada. Pored toga, sadrži još octenu kiselinu i metanol dok preostali dio iz procesa čini kruti ostatak oko 20% i to čini ugljik pomiješan s raznim inertnim materijalima (anorganski, punila ...), zavisno od sastava otpada. Prednost u odnosu na spaljivanje je jer je 5 do 20 puta manji volumen plinova (niža cijena infrastrukture), prisutni kontaminanti koncentriraju se u koksu, kruti dio produkta i kontaminanti ne mogu izaći iz sustava gdje se provodi proces budući da je to zatvoren sustav. Prednost pirolize plastičnog otpada je u tome što potroši svega 10% energije koja se dobije iz plastičnog otpada, vrijedi za niskotemperaturne procese pirolize. Na slici 9 prikazan je pojednostavljeni shematski prikaz procesa pirolize. Nakon provedbe

procesa pirolize nastaje mješavina ulja iz koje se procesom destilacije izdvajaju frakcije i na taj način je moguće dobiti benzinsko i dizelsko gorivo.



Slika 9. Shematski prikaz procesa pirolize

2.3.4. Energetski oporavak

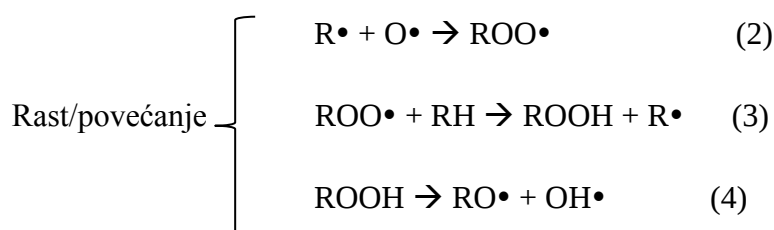
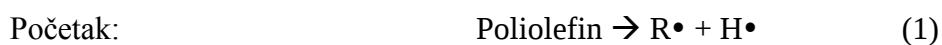
Energetska uporaba predstavlja toplinsku obradu polimernog otpada uz dobivanje energije i korištenje te energije za proizvodnju električne, pare ili toplinske energije za grijanje. Primjenjuje se kada materijalna uporaba nije moguća zbog ekonomskih ograničenja. Pogodan je za mješoviti i/ili kontaminirani otpad iz komunalnog otpada ili od složenih otpadnih plastičnih proizvoda kao što su elektronički otpad ili otpadna vozila. Također, pogodan je proces za recikliranje plastičnog i gumenog otpada koji se nakon višekratnog oporavka izdvaja iz upotrebe.

Plastika je po svojoj kaloričnoj vrijednosti vrlo slična loživom ulju, energetska vrijednost polimernog otpada procjenjuje se na 35 MJ/kg. Zbog svoje visoke energetske (ogrijevne) vrijednosti, te sprječavanja nastajanja dušikovih spojeva tijekom izgaranja polimerni otpad bi mogao zamjeniti fosilna goriva, kao što je ugljen, i time pridonjeti očuvanju prirodnih resursa i zaštiti okoliša. No ipak postoje mogućnosti onečišćenja okoliša tijekom spaljivanja jer mogu nastati emisije kiselih sastojaka i organo-klorirani spojevi, te dioksini i furani. Emisije navedenih tvari mogu se znatno smanjiti ukoliko se spaljivanje provodi pod kontroliranim uvjetima i kod vrlo visokih temperatura. Postoje tehnološki procesi za čisto spaljivanje otpada što podrazumijeva ispuštanje vrlo niskih koncentracija štetnih tvari koje su definirane i dozvoljene u normama. Takvi procesi susreću se primjerice u industriji, dakle, održavaju se

granične vrijednosti emisija kod spaljivanja. Stoga, energetski oporavak je siguran način uklanjanja polimernog otpada sa štetnim sastojcima iz okoliša.

Spaljivaje odnosno gorenje je posljedica oslobađanja topline i produkata potpunog ili nepotpunog izgaranja, a započinje nakon izlaganja polimera toplini. Ukoliko se u proces izgaranja uvodi količina zraka (kisika) koja je veća od potrebne javljaju se dodatni produkti izgaranja (NO_x) i povećava se koncentracija CO_2 , a ako se uvodi manje zraka javljaju se produkti nepotpunog izgaranja i CO i H_2O . Stoga je potrebno u proces uvoditi točno određenu količinu zraka. Izlaganjem polimera u struji topline prvo dolazi do mekšanja i taljenja polimera, zatim do dekompozicije polimera pri čemu nastaju i oslobađaju se polimerne pare. Miješanjem polimernih para sa zrakom nastaje smjesa gorivih plinova koja se pri dodiru sa vrućom površinom i plamenom zapaljuje te nastaje plamen na površini polimera. To uspostavljanje plamena na površini naziva se zapaljenje, a nakon toga polimerne pare nastavljaju gorjeti, dolazi do procesa izgaranja i oslobađanja topline (egzotermni proces). Oslobađanje topline, dima, izgaranje i ugljeniziranje polimera odnosno proširenje izgaranja izvan zone zapaljenja definira se kao širenje plamena[11], [14].

Za ostvarenje procesa gorenja značajne su tri faze: dekompozicija, zapaljenje polimera (gorenje) i širenja plamena. Razgradnja/dekompozicija je endoterman proces u kojem je potrebno dovesti energiju koja je viša od energije veze između atoma u molekuli te je potrebno osigurati dovoljnu aktivacijsku energiju. U većini slučajeva dekompozicija se zbiva preko lančanih reakcija izmjene slobodnih radikala, a inicirana je tragovima kisika ili drugih oksidacijskih onečišćenja koja su zaostala u polimernom materijalu tijekom njegove proizvodnje. Nastajanje visokoenergetskih radikala odvija se prema reakcijama:



Gorenje polimernog materijala ovisi o brojnim varijablama kao što su količina kisika, temperatura i fizikalno-kemijska svojstva polimera. Reakcije gorivih polimera koji nastaju dekompozicijom polimera s kisikom su egzotermne reakcije, a nastala energija se koristi u

procesu gorenja za endotermnu pirolitičku reakciju nakon čega započinje širenje plamena. Tijekom procesa gorenja usljed pirolize nastaju gorivi plinovi, koji se miješaju s atmosferskim kisikom te dosežu granicu zapaljenja. Ukoliko je temperatura dovoljno visoka gorivi plinovi pale se samozapaljenjem, a pri nižim temperaturama vanjskim plamenom. Do širenja plamena dolazi usljed egzotermne reakcije gorenja pri čemu se oslobađa toplina koja pojačava pirolizu polimera. Grananje plamena ima ekstremno veliku energiju i važno je jer se tijekom ovog koraka stvaraju $\bullet\text{H}$ i $\bullet\text{OH}$ radikali koji se velikom brzinom prenose na prednji dio plamena i odgovorni su za brzinu širenja plamena. Istovremeno s ekstremno brzom reakcijom plinovite faze koja je kontrolirana difuzijom polimernih plinova u plamenu, odvijaju se i različite spore reakcije koje ovise o koncentraciji kisika. Te spore reakcije uzrokuju dim, čađu i druge ugljiku slične ostatke i dijelom ostaju u kondenziranoj fazi tinjajući ili kao žar. Na brzinu širenja plamena znatno utječe i toplina izgaranja polimera koja ovisi o kemijskom sastavu polimera i njegovoj strukturi. Tijekom izgaranja polimera oslobađa se toplina koja potiče daljnje razlaganje polimera i time utječe na brzinu širenja plamena [11]. Najpoznatiji načini energetskog oporavka polimernog otpada su spaljivanje na roštilju, spaljivanje u vrtložnom sloju i spaljivanje u rotacijskim pećima.

Polimernim materijalima često se dodaju posebni spojevi, aditivi, tj. dodatci za usporavanje gorivosti koji se nazivaju usporivači gorenja. U osnovni polimerni materijal ugrađuju se miješanjem u taljevinu, kopolimerizacijom ili naknadnom obradom površine izratka. Usporavanje gorivosti temelji se na zaustavljanju, tj. inhibiciji jednog ili više stupnjeva u ciklusu procesa izgaranja. Kao konačan rezultat dolazi do smanjenja brzine prijenosa topline na čvrsti polimer i time se smanjuje ili potpuno zaustavlja proces toplinske razgradnje i nastajanje gorivih proizvoda. Inhibitori reagiraju s proizvodima razgradnje polimera smanjujući njihovu koncentraciju u plinskoj ili kondenzacijskoj fazi, a neki djeluju u obje faze. [16].

2.4. Karakterizacija

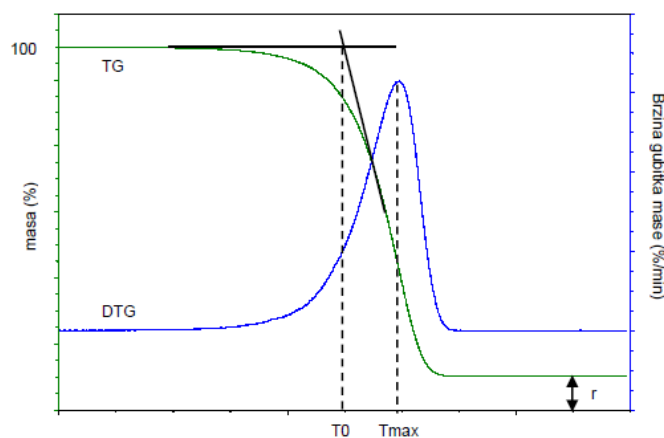
Karakterizacija polimernih materijala provodi se različitim metodama. Podrazumijeva opisivanje polimera i polimernih lanaca prema kemijskom sastavu, strukturnoj građi lanca, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amorfности, kristaličnosti, topljivosti te opisivanju morfologije pojedinih faza. Vrsta polimernog materijala određuje način pripreme uzorka za pojedinu metodu karakterizacije. Uzorci moraju biti točno zadanih dimenzija i u odgovarajućem obliku. Ukoliko se karakterizira čisti polimer nakon polimerizacije, uzorak se priprema prema zahtjevu metode kojom se karakterizira. Ako se karakterizira gotov proizvod dobiven iz polimernih materijala tada je prije provedbe karakterizacije potrebno izdvojiti polimer iz proizvoda. Na molekulskom nivou polimeri se karakteriziraju određivanjem duljine polimernog lanca, tj. određivanjem molekulskih masa, konformacije, konfiguracije, strukturne građe, takticiteta i kemijskog sastava. Karakterizacija polimera provodi se određivanjem svojstava polimera i identifikacijom kemijskog sastava [17].

Metode koje se primjenjuju pri identifikaciji i karakterizaciji polimera su: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrija (TGA), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), određivanje masenog protoka taljevine (MFR), te FTIR spektrometrija kojom se karakteriziraju sitno mljeveni uzorci.

2.4.1. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza (TGA) je metoda toplinske analize kojom se mjeri promjena mase u ovisnosti o vremenu ili temperaturi. Tijekom mjerenja bilježi se gubitak mase uzorka do kojeg dolazi kao posljedica toplinske degradacije materijala. Instrument kojim se provodi analiza naziva se termogravimetar i sastoji se od visoko precizne vage i električne pećnice koja precizno mjeri i kontrolira temperaturu, te platinske, aluminijske ili keramičke posudice u koju se postavlja uzorak. Izlaganje uzorka povišenim temperaturama provodi se u strogo kontroliranim uvjetima. Mjerenje se može provoditi u inertnoj atmosferi ili oksidirajućoj atmosferi kisika ili zraka, dinamički, određenom brzinom zagrijavanja ili izotermno ako se uzorak izloži određenoj temperaturi i prate promjene u vremenu. Rezultat dinamičke termogravimetrijske analize je TG krivulja koja prikazuje ovisnost gubitka mase o temperaturi i DTG krivulja ovisnosti brzine gubitka mase uzorka u ovisnosti o temperaturi, kao što je prikazano na slici 10. Iz TG krivulja se određuje temperatura početka toplinske razgradnje

(T_0) i količina ugljeniziranog ostatka nakon pirolize (r), a iz DTG krivulje određuje se temperatura maksimalne temperature razgradnje (T_{max}).



Slika 10. Određivanje značajki termogravimetrijske analize iz TG i DTG krivulje [18]

Termogravimetrijska analiza najčešće se koristi za istraživanje i testiranje organskih i anorganskih materijala, za određivanje sadržaja različitih komponenata višefaznih sustava te je osnova za određivanje kinetike toplinske razgradnje materijala.

2.4.2. Kinetika toplinske razgradnje

Kinetička analiza kemijske reakcije provodi se kako bi se odredile ovisnosti kemijske reakcije o varijablama procesa (temperatura, tlak i koncentracija). Time se omogućuje predviđanje brzine kemijske reakcije za bilo koje druge uvjete, a ne samo za one za koje je ta ovisnost određena eksperimentalno. Kinetički model je matematička jednadžba koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim parametrima. Modeli se određuju na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja, a mogu biti mehanistički ili empirijski. Mehanistički se temelje na poznatom mehanizmu reakcije, a empirijski na usuglašavanju eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavke o mehanizmu. Oba modela moraju se eksperimentalno potvrditi ili odbaciti testiranjem s eksperimentalnim podacima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti [19]. Razvoj kinetičkih modela omogućuju ispravno dizajniranje opreme i uvjete prerade, određivanje stabilnosti materijala u uvjetima prerade i primjene, kao i predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda.

Toplinska razgradnja polimera ubraja se u reakcije u čvrstom stanju, što znači da je proces u većini slučajeva složen, sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih

stupnjeva, aktiviran vanjskim djelovanjem toplinske energije. Eksperimentalni podaci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih reakcija dobivaju se primjenom termogravimetrijske analize (TGA) pri dinamičkim ili izotermnim uvjetima, diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i diferencijalne toplinske analize (DTA). Kod termogravimetrijske analize podaci se dobivaju provođenjem eksperimenta toplinske razgradnje uzorka pri različitim brzinama zagrijavanja. Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se primjenom jednadžbi za reakcije u jednom stupnju:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

gdje je:

r -brzina reakcije, min^{-1}

$k(T)$ -konstanta brzine reakcije, min^{-1}

$f(\alpha)$ -kinetički model

T -temperatura, $^{\circ}\text{C}$

t -vrijeme, min

α –konverzija.

Za konstantnu brzinu reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

gdje je:

A -predeksponencijalni faktor, min^{-1}

E_a -energija aktivacije, Jmol^{-1}

R -opća plinska konstanta, $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Uvrštavanjem jednadžbe (6) u (5) dobije se opća kinetička jednadžba:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (7)$$

Ova jednadžba opisuje ukupan proces i njena primjena omogućuje izračunavanje vrijednosti energije aktivacije (E_a), predeksponencijalnog faktora (A) i funkcijsku ovisnost o konverziji ($f(\alpha)$), (tzv. “kinetički triplet“) s kojim se može opisati tijek procesa bez obzira na njegovu

složenost. Arrheniusova jednadžba razvijena je za reakcije u homogenom mediju, no može primijeniti i na reakcije u čvrstom stanju [20], [21].

Određivanje kinetičkih parametara može se provoditi u izoternim uvjetima pri stalnoj temperaturi ili u dinamičkim uvjetima uz određenu brzinu zagrijavanja, β . Parametre toplinske razgradnje moguće je odrediti na osnovi podataka dobivenih termogravimetrijskom analizom. Mjerenja se provode pri više različitih brzinama zagrijavanja ($\beta = dT/dt$) koje su konstantne za svaki pojedini proces. Kinetički parametri mogu se pouzdano izračunati bez pretpostavljanja kinetičkog modela i to na osnovi nekoliko eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja. Budući su kinetički parametri međusobno povezani, vrlo je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, kao na primjer određivanje energije aktivacije (E_a) [22]. U tu svrhu primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje $f(\alpha)$, ali zahtijevaju snimanje dinamičkih TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja. Jedna od najpoznatijih izokonverzijskih metoda je Kissinger-Akahira-Sunoseova (KAS) model:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \frac{AR}{Eg(\alpha)} - \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

Grafičkim prikazom ovisnosti $\ln \frac{\beta}{T^2}$ o $\frac{1}{T}$ za svaki $\alpha = \text{konst.}$ i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba određuje energija aktivacije (E_a) za određenu konverziju.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

Uzorci ispitivanih polimera dobiveni su od tvrtke Post-plast d.o.o. kao granulirani reciklat dobiveni nakon procesa oporabe otpadnih plastičnih materijala.

- Polietilen visoke gustoće (HDPE), čistoće 96,5 %, udio anorganskih tvari 2,1 %, udio čađe 1,4 %, udio vlage 0,08 %, MFR ($T = 190^{\circ}\text{C}$, kod opterećenja od 2,16 kg) 0,46 g/ 10 min.
- Polietilen niske gustoće (LDPE), čistoće 95 %, udio anorganskih tvari 4,6 %, udio vlage 0,09 %, MFR ($T = 190^{\circ}\text{C}$, kod opterećenja od 2,16 kg) 0,64 g/ 10 min.
- Polipropilen (PP), čistoće 99,5 %, udio anorganskih tvari 0,5 %, udio vlage 0,09 %, MFR ($T = 230^{\circ}\text{C}$, kod opterećenja od 2,16 kg) 21,80 g/ 10 min.
- Polistiren (PS), čistoće 96,2 %, udio anorganskih tvari 2,7 %, udio čađe 1,1 %, udio vlage 0,05 %, MFR ($T = 190^{\circ}\text{C}$, kod opterećenja od 2,16 kg) 5,44 g/ 10 min.
- Željezov III nitrat ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), $\geq 99.95\%$, metali u tragovima, Aldrich chemistry
- Aluminijev III oksid (Al_2O_3), veličina čestica < 50 nm, Aldrich chemistry
- Etilni alkohol, ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 96%, Kemika.

3.2 Priprema uzorka

Uzorci su pripremljeni na dvopužnom ekstruderu, Rondol Bench Top 21, temperaturni profil ekstrudera bio je 165/180/185/190/195/195 i brzini vrtnje pužnog vijka 60 rpm. Granule polimernih uzoraka u zadanim omjerima pomiješane su i homogenizirane u vrećici „na suho“ (eng. dry mixing) te dodane u ekstruder gdje su dalje homogenizirane ekstrudiranjem u teljevini. Sastav pripremljenih polimernih mješavina prikazan je u tablici 2.

Tablica 2. Sastav ispitivanih uzoraka

UZORCI	HDPE	LDPE	PP	PS
mas. %				
HDPE	100	-	-	-
LDPE	-	100	-	-
PP	-	-	100	-
PS	-	-	-	100
MIX-1*	22	31	35	12
MIX-2	22	37	35	6
MIX-3	28	37	35	0
MIX-4	39	49	0	12
MIX-5	29	39	15	12

* Sastav mješavine pripremljen prema postotku potrošnje pojedinih polimera u 2018., tj. očekivani sastav otpada

Pripremljeni uzorci polimernih mješavina označeni su kao Mix 1 – 5, a uzorci polimernih mješavina koji su termogravimetrijski ispitivani s katalizatorom ($\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$) označeni su kao Mix-1/F-5/F.

3.3. Priprema katalizatora

Katalizator je pripremljen korištenjem impergnacijske metode. Nitrati i Al_2O_3 korišteni su kao nosač. Katalizator je pripremljen na način da je dodano 2 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ otopljenog u etanolu i zatim je dodano 2,4 g Al_2O_3 . Tako pripremljene mješavine miješane su 4 h na magnetskoj miješalici (IKA RET), a potom su sušeni u sušioniku sa strujanjem zraka (Memmert) pri 50 °C 12 sati, kako bi se uklonio preostali etanol. Uzorak pripremljenog katalizatora, zatim je kalciniran pri 800 °C 3 sata [23].

3.4 Metode karakterizacije

3.4.1. Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja ispitivanih uzoraka određena je termogravimetrijskom analizom (TGA) na instrumentu TA Instruments Q500. Masa uzorka bila je 10-12 mg, mjerenje je provedeno u inertnoj atmosferi dušika uz protok N_2 od 100 ml/min pri brzini zagrijavanja 10 °C/min, u temperaturnom području 25 do 600 °C. Mjerenjem su određene temperature početne razgradnje T_{90} i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max} za uzorke:

- a) čiste homopolimere: HDPE, LDPE, PP, PS
- b) polimerne mješavine Mix 1- 5, bez katalizatora
- c) polimerne mješavine Mix 1/F- 5/F, s $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom

3.4.2. Kinetika razgradnje

Ispitivanim uzorci određena je kinetika toplinske razgradnje pritom su uzorci snimljeni termogravimetrijski pri četiri različite brzine zagrijavanja (5, 10, 15, 20 °C/min) u temperaturnom području 25 do 600 °C. Iz dobivenih krivulja određena je konverzija (α) razgradnje u početnoj fazi razgradnje uzorka kako bi se odredila energija aktivacije (E_a)

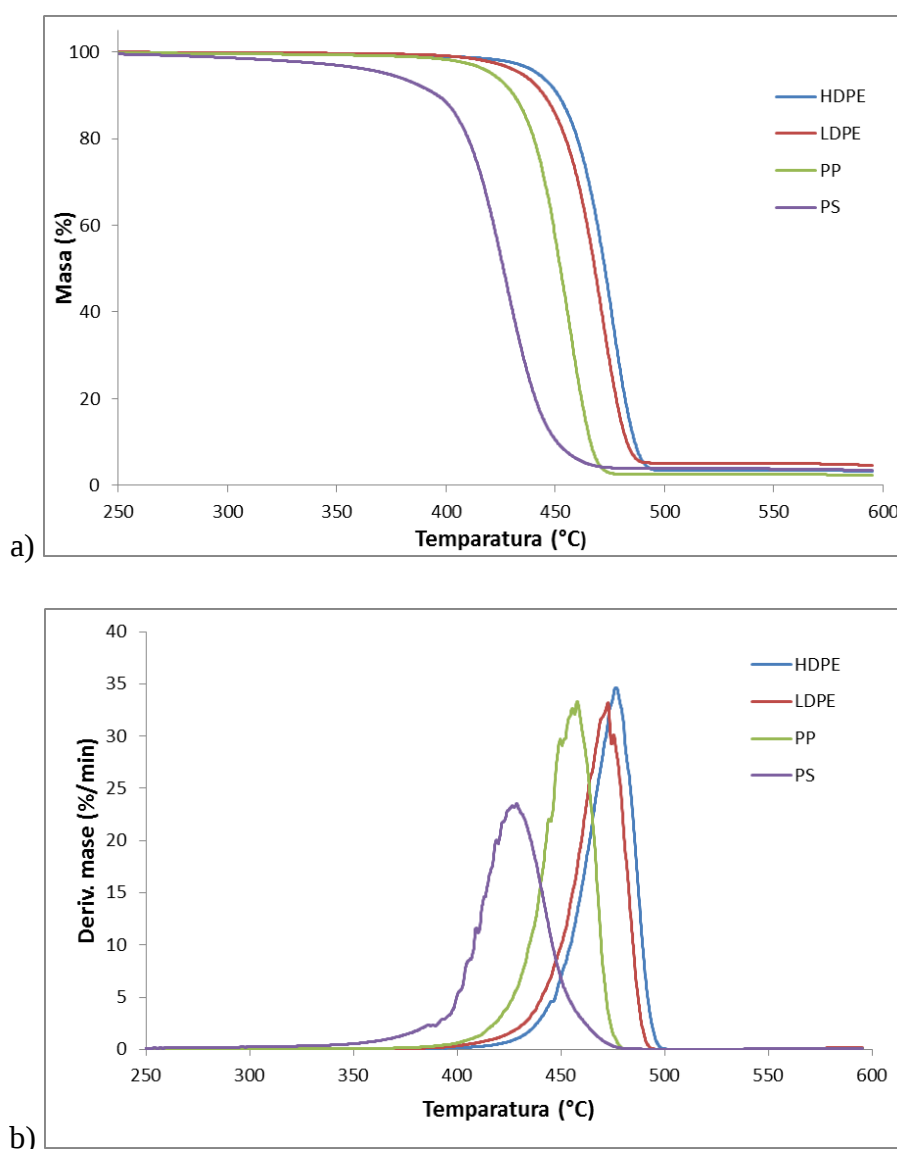
razgradnje uzoraka primjenom Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) modela prema jednadžbi (8) za naveden uzorke:

- a) čiste homopolimere: HDPE, LDPE, PP, PS
- b) polimerne mješavine Mix 1- 5, bez katalizatora
- c) polimerne mješavine Mix 1/F- 5/F, s $\text{Fe/Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 REZULTATI I RASPRAVA TOPLINSKE POSTOJANOSTI

Toplinska razgradnja čistih polimera (homopolimera) i njihovih mješavina praćena je termogravimetrijskom analizom (TGA) gdje je mjeren gubitak mase uzorka s porastom temperature uslijed razgradnje materijala. Mjerenje je provedeno pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min u temperaturnom području od 25 do 600°C. Rezultati su prikazani kao TG i DTG krivulje gdje TG krivulje prikazuju gubitak mase uzorka s porastom temperature, a DTG krivulje brzinu gubitka mase s porastom temperature.



Slika 4.1. a) TG krivulje i b) DTG krivulje čistih homopolimera: HDPE, LDPE, PP, PS pri brzini zagrijavanja 10 °C/ min.

Na slici 4.1. prikazane su TG i DTG krivulje čistih homopolimera gdje se iz TG krivulja primjećuje da se kod svih uzoraka razgradnja odvija u jednom stupnju u temperaturnom području od 350 do 500 °C. Najveća toplinska postojanost iz TG krivulja vidljiva je za HDPE te za LDPE polimere dok je najniža za PS. Iz DTG krivulja, također vidljivo je da je za sve uzorke homopolimera dobiven jedan maksimum što ukazuje na jednostupanjsku razgradnju. Nadalje, u tablici 4.1 prikazane su vrijednosti početne temperature razlaganja uzorka (T_{90}) gdje se je razgradilo 10 mas% uzorka, temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) i vrijednosti preostalog ugljeniziranog ostatka (m_r). Iz navedenih parametara ocjenjuje se toplinska postojanost uzorka, tj. materijala.

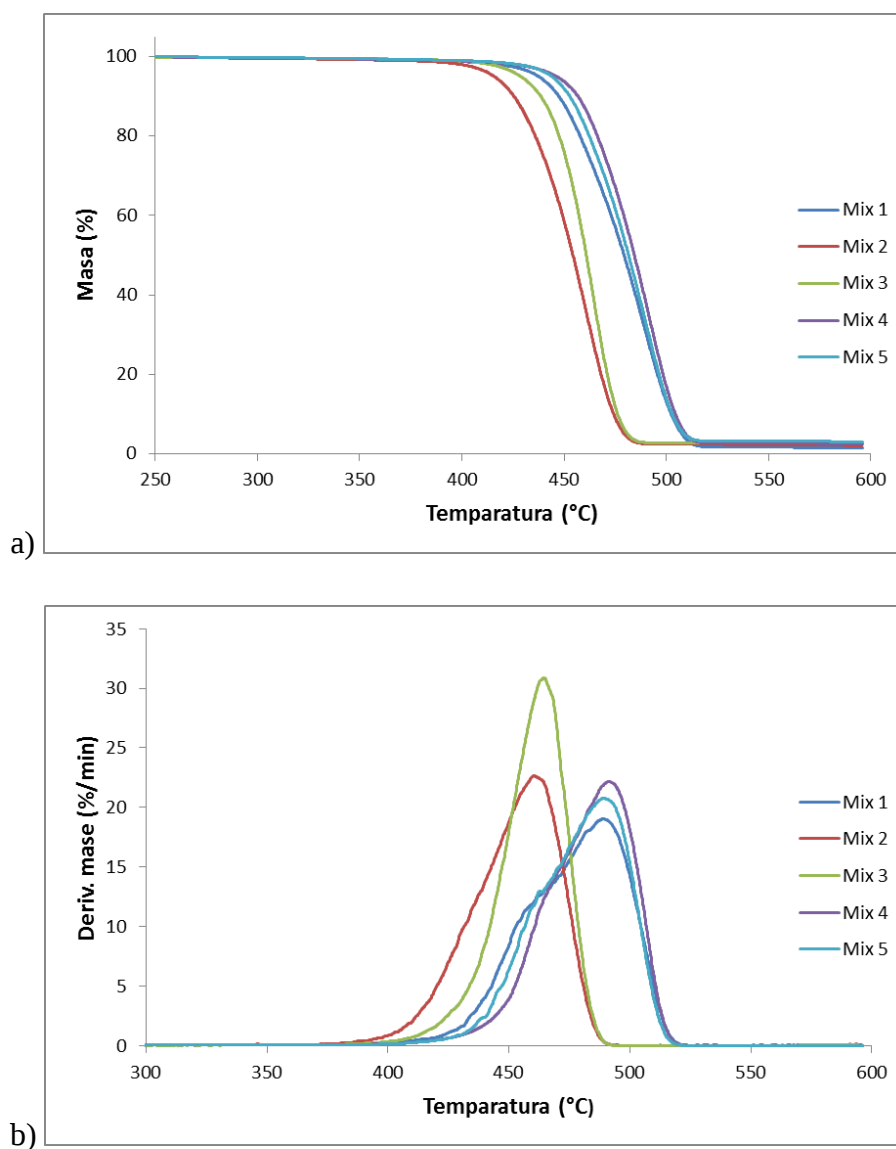
Tablica 4.1. Temperature početne razgradnje T_{90} i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max} za uzorke čistih homopolimera

UZORAK	T_{90} / °C	T_{max} / °C	m_r / mas %	r / %min ⁻¹
HDPE	451,5	476,6	3,3	35
LDPE	445,1	472,6	4,6	33
PP	431,3	457,7	2,3	33
PS	396,2	428,7	3,5	24

Iz rezultata vidljivo je da polietilen visoke gustoće (HDPE) ima višu temperaturu pri maksimalnoj brzini razgradnje ($T_{max}=477$ °C), kao i početnu temperaturu razlaganja ($T_{90}=452$ °C), dok su za polistirena (PS) te temperature značajno niže, $T_{max}=429$ °C i $T_{90}=396$ °C. Takvi rezultati su očekivani i u skladu s literaturnim podacima jer je poznato kako je PS podložan degradaciji već na temperaturama iznad 300 °C. Temperature razgradnje za polietilen niske gustoće (LDPE) su približno jednake onima za HDPE dok su za polipropilen (PP) nešto niže ($T_{max}=458$ °C), i ($T_{90}=431$ °C). S druge strane, iz vrijednosti maksimalne brzine razgradnje vidljivo je da se HDPE polimer najbrže razgrađuje, najviša brzina 35 %/min, LDPE i PP imaju vrlo sličnu brzinu razgradnje 33 %/min dok PS ima značajnije nižu vrijednost brzine 25 %/min što ukazuje na različit mehanizam toplinske razgradnje. Vrijednosti ugljeniziranog ostatka su niske za sve uzorke kreću se od 2,6 do 4,6 % što ukazuje da se sastoje samo od polimera uz vrlo male koncentracije nečistoća i male koncentracije nastalog ugljena tijekom

razlaganja/izgaranja. Niske koncentracije nastalog ugljena ukazuju da je razlaganje bilo potpuno uz nastajanje vrlo malo nusprodukata.

Toplinska postojanost polimernih mješavina (Mix1-5) ispitana je na isti način kao homopolimere te su rezultati TG i DTG krivulja prikazani na slici 4.2. Vrijednosti temperatura toplinske razgradnje ($T_{\max}$, T_{90}) ugljenizirani ostatak (m_r) i brzina (r) toplinske razgradnje prikazani su u tablici 4.2.



Slika 4.2. a) TG krivulje i b) dTG krivulje polimernih mješavina bez prisustva katalizatora pri brzini zagrijavanja 10 °C/ min

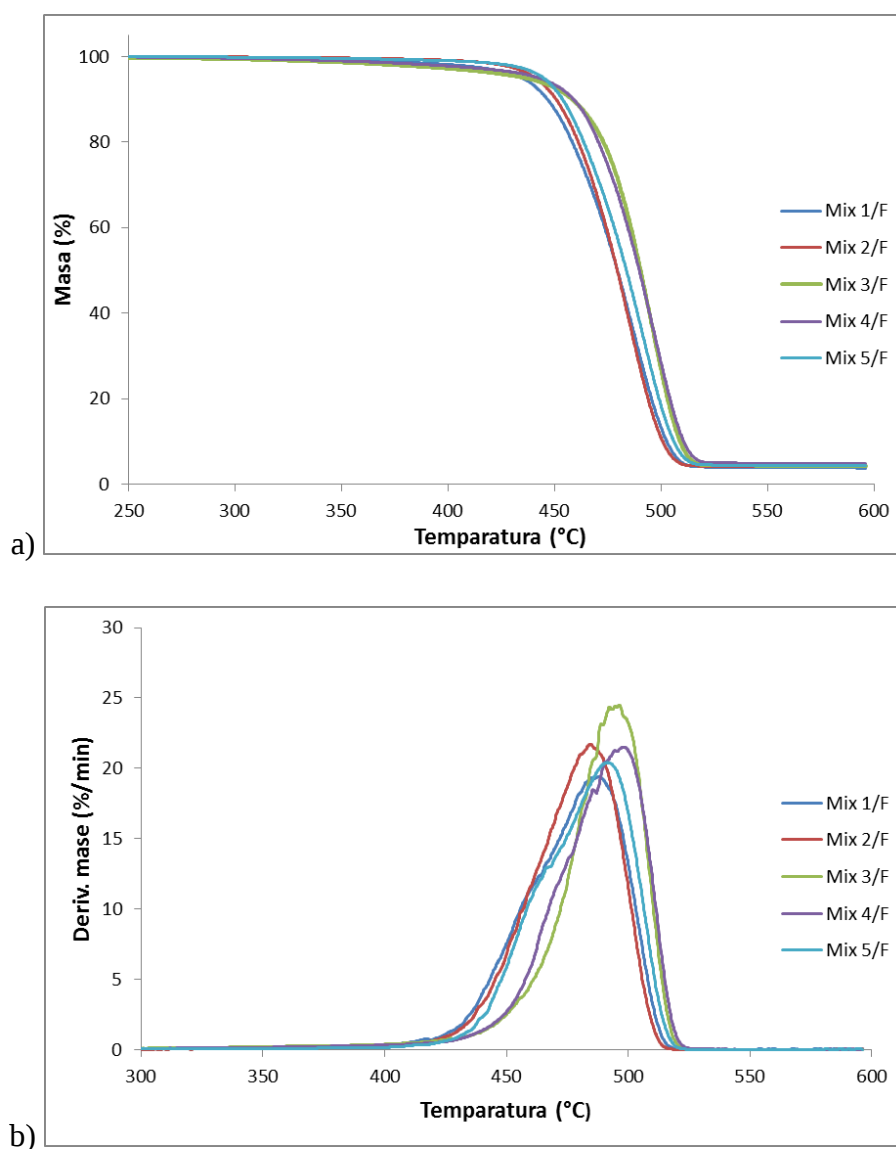
Tablica 4.2. Temperature početne razgradnje T_{90} i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max} za uzorke polimernih mješavina bez katalizatora

UZORAK	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$m_r/\text{mas \%}$	$r\ \% \text{ min}^{-1}$
Mix 1	447,3	488,9	1,5	19
Mix 2	425,4	460,4	2,0	23
Mix 3	438,5	464,2	2,4	32
Mix 4	456,6	491,5	2,5	23
Mix 5	452,7	489,2	3,0	21

Na osnovi dobivenih TG krivulja može se zaključiti da je razgradnja svih polimernih mješavina (Mix 1-5) jednostupanjska, a da značajnije nižu toplinsku postojanost pokazuju mješavine Mix 2 i 3 dok ostale mješavine pokazuju vrlo sličnu toplinsku postojanost. Tako je T_{max} za Mix 2 za 30 °C niža od temperature za Mix 4, jednako takav odnos primijećen je i za T_{90} . Pretpostavlja se da je razlog tome što uzorci Mix 2 i 3 sadrže značajno nižu koncentraciju PS, odnosno uzorak Mix 3 ne sadrži PS. Iz oblika DTG krivulja vidljivo je da je mehanizam razgradnje uzorka drukčiji za mješavine sa sadržajem PS (Mix 1,4 i 5), gdje je vidljiva pojava drugog maksimuma pri cca 460 °C, a proces razlaganja je usporen. Uzorci mješavina koji sadrže PS imaju brzinu toplinske razgradnje (r) od 19 do 23 %/min dok uzorak Mix 3 ima brzinu od 32 %/min i ne sadrži PS. Pojava drugog maksimuma ukazuje na dvostupanjsku razgradnju gdje se manji dio polimera razgradi što odgovara udjelu PS, a razgradnja HDPE, LDPE i PP i njihovih razgradnih produkta zajedno s razgaranim produktima PS pomiču njihovu razgradnju k višim temperaturama u odnosu na čiste homopolimere, tablica 4.1. Iz vrijednosti T_{max} može se zaključiti da uzorci svih ispitivanih polimernih mješavina (Mix 1-5) imaju veću toplinsku postojanost, nižu brzinu razgradnje u odnosu na čiste homopolimere. Vrijednosti ugljeniziranog ostatka vrlo su niske čak i niže od onih za homopolimere te ukazuju na potpunije razlaganje i niže koncentracije nastalog uljena.

Također, provedeno je ispitivanje toplinske razgradnje polimernih mješavina (Mix 1F-5F) u prisustvu $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatora, a rezultati su prikazani na slici 4.3. i tablici 4.3. Iz TG i DTG krivulja vidljivo je da je proces razgradnje odvija se u jednom stupnju za sve uzorke, a toplinska postojanost uzorka je gotovo ista. Usporedbom TG i DTG krivulja za mješavine s i bez katalizatora vidljivo je da se razgradnja odvija u temperaturnom području 380-520 °C, bez primjene katalizatora, a uz prisustvo katalizatora to područje je pri višim temperaturama

400-520 °C. Temperature $T_{\max}$ ukazuju da je došlo do razgradnje uzoraka Mix 2 i 3 uz prisustvo katalizatora, kod povišenih temperatura dok su vrijednosti ostalih uzoraka ostale iste. Može se zaključiti da je katalizator značajno poveća $T_{\max}$ za Mix 2 i 3, a za ostale uzorke s povećanim sadržajem PS vrlo malo i uopće nije došlo do povišenja temperatura.



Slika 4.3. a) TG krivulje i b) dTG krivulje polimernih mješavina uz prisustvo katalizatora pri brzini zagrijavanja 10 °C/ min

Brzine razlaganja približno su jednake za sve uzorke i iznose od 19 do 24 %/min (tablica 4.3) te pokazuju da je proces razlaganja usporen za uzorke Mix 2 i 3, a za ostale je ostao isti

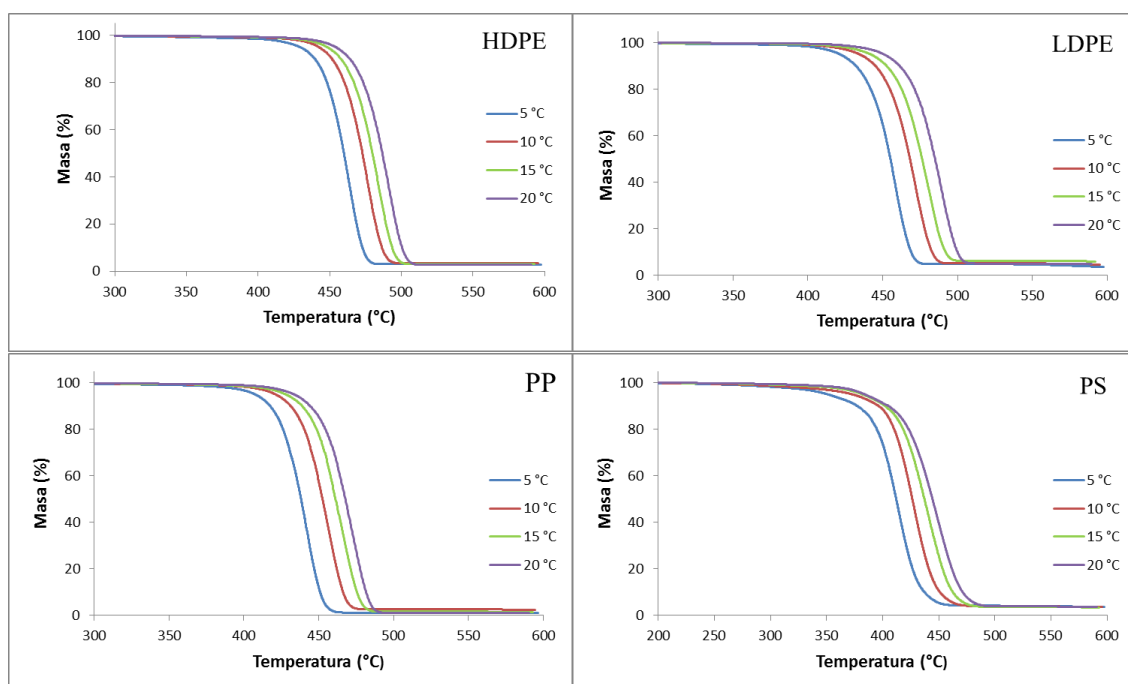
kao i kod uzoraka koji su termički razlagani bez prisustva katalizatora. Nadalje, iz oblika DTG krivulja vidljivo je da je pojava prvog maksimuma na približno 460 °C gotov nevidljiva što navodi na zaključak da je katalizator djelovao na razgradnju PS u mješavinama i pomaknu ga k višim temperaturama. Rezultati ugljeniziranog ostataka za uzorke toplinski razlagane uz prisustvo katalizatora pokazuju da su vrijednosti neznatno povišene što ukazuje na viši sadržaj ugljena uslijed izmijenjenog mehanizam razlaganja.

Tablica 4.3. Temperature početne razgradnje T_{90} i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje T_{max} za uzorke polimernih mješavina s katalizatorom

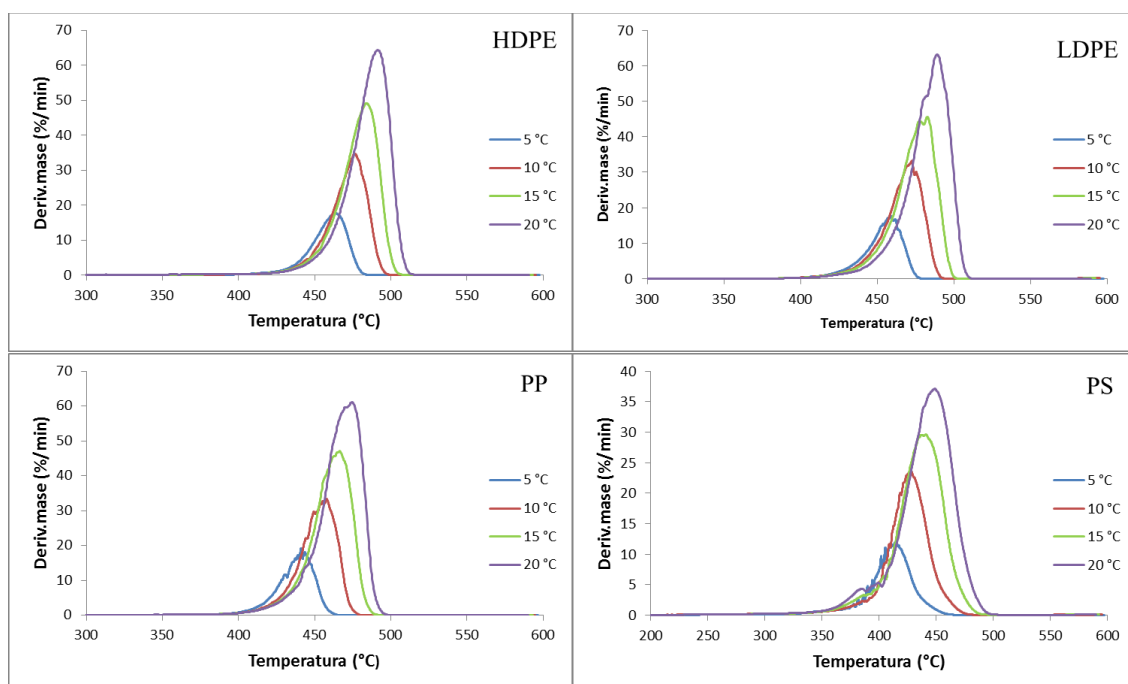
UZORAK	$T_{90}/^{\circ}\text{C}$	$T_{max}/^{\circ}\text{C}$	$m_r/\text{mas \%}$	$r\ \% \text{min}^{-1}$
Mix 1/F	446,6	488,3	3,7	19
Mix 2/F	450,6	484,6	4,0	22
Mix 3/F	458,1	496,4	4,2	24
Mix 4/F	458,8	498,1	4,7	22
Mix 5/F	453,7	491,5	4,2	21

Kako bi se provela dublja, detaljnija analiza toplinske razgradnje ispitivanih polimernih materijala bilo je potrebno provesti mjerenja toplinske razgradnje pri četiri različite brzine zagrijavanja (5, 10, 15, 20 °C/min) u temperaturnom području od 25 do 600°C. Dobiveni rezultati obrađeni su prema Kissinger-Akahira-Sunoseova (KAS) metodi gdje je razmatrana kinetika toplinske razgradnje; homopolimera, polimernih mješavina (Mix 1-5) i polimernih mješavina s Fe/Al₂O₃ katalizatorom (Mix/F 1-5).

TG i DTG krivulje za uzorke čistih homopolimera prikazane su na slici 4.4 i 4.5 gdje je vidljivo da su sve krivulje istog oblika i da se odvija jednostupanjska razgradnja. No, može se nadalje primijetiti da s porastom brzine zagrijavanja dolazi do razgradnje na višim temperaturama, a i brzina razgradnje također, raste.



Slika 4.4. TG krivulje čistih homopolimera: HDPE, LDPE, PP, PS pri brzinama zagrijavanja 5, 10, 15 i 20 °C/ min

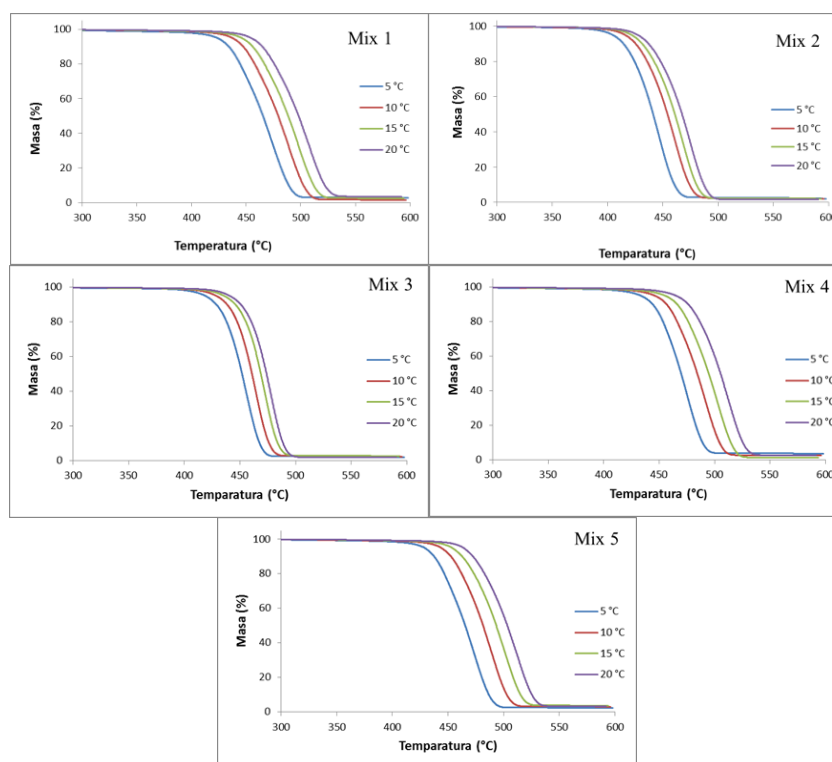


Slika 4.5. DTG krivulje čistih homopolimera: HDPE, LDPE, PP, PS pri brzinama zagrijavanja 5,10, 15 i 20 °C/ min

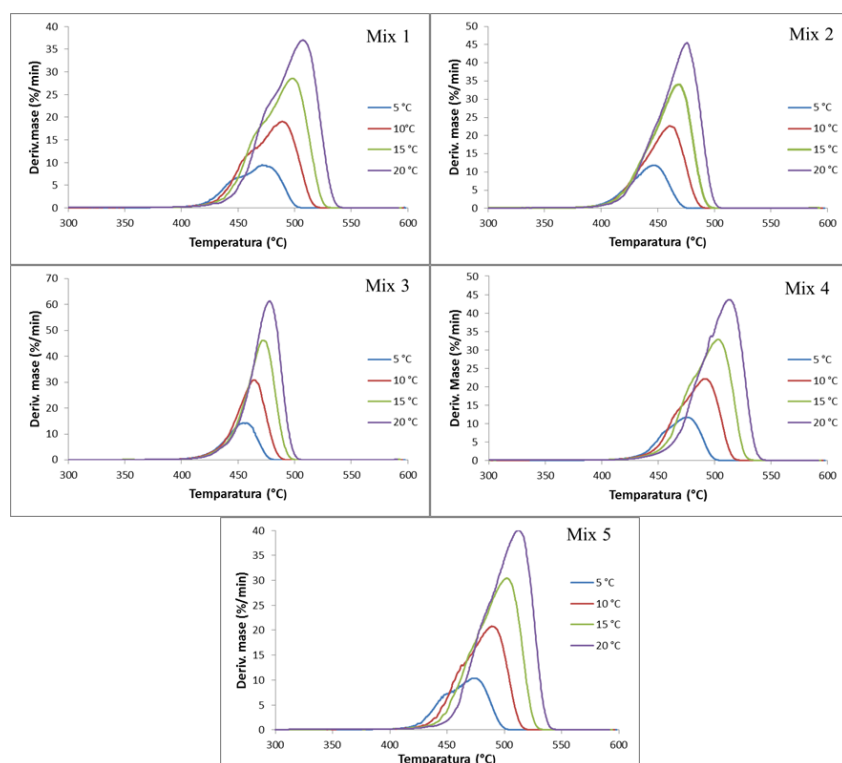
Nadalje, dobiveni rezultati ukazuju da tijekom promjene brzine zagrijavanja uzorka dolazi do promjene mehanizma razgradnje koji je posljedica različite brzine prijenosa topline kroz materijal. Uslijed toga dolazi do nastajanja različitih razgradnih međuprodukata koji se

razgrađuju pri višim temperaturama. Općenito, može se reći da s porastom brzine zagrijavanja toplinska razgradnja materijala započinje pri višim temperaturama jer dolazi do široke raspodjele temperatura kroz presjek uzorka. Pri čemu su temperature najviše na površini, a najniže u unutrašnjosti uzorka. Iz tog razloga, temperature potrebne za početak razgradnje polimera postići će se samo na površini, tako da samo manji dio uzorka počinje degradirati. Kod nižih brzina zagrijavanja prijenos topline kroz masu uzorka je ravnomjerniji te je raspodjela temperatura kroz presjek uzorka uža. Da bi se inicirala toplinska razgradnja uzoraka neophodno je postizanje temperature degradacije u većem dijelu mase uzorka.

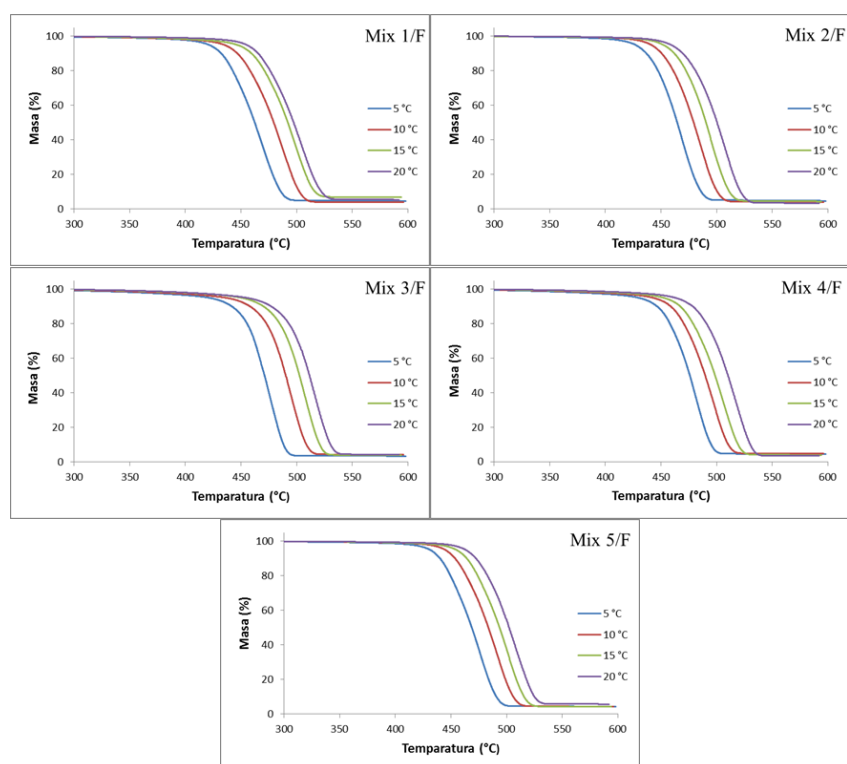
Na isti način provedena su termogravimetrijska mjerenja pri četiri različite brzine zagrijavanja za polimerne mješavine (Mix 1-5) i polimerne mješavine s $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom (Mix/F 1-5), a TG i DTG krivulje prikazane su na slikama 4.6 do 4.9.



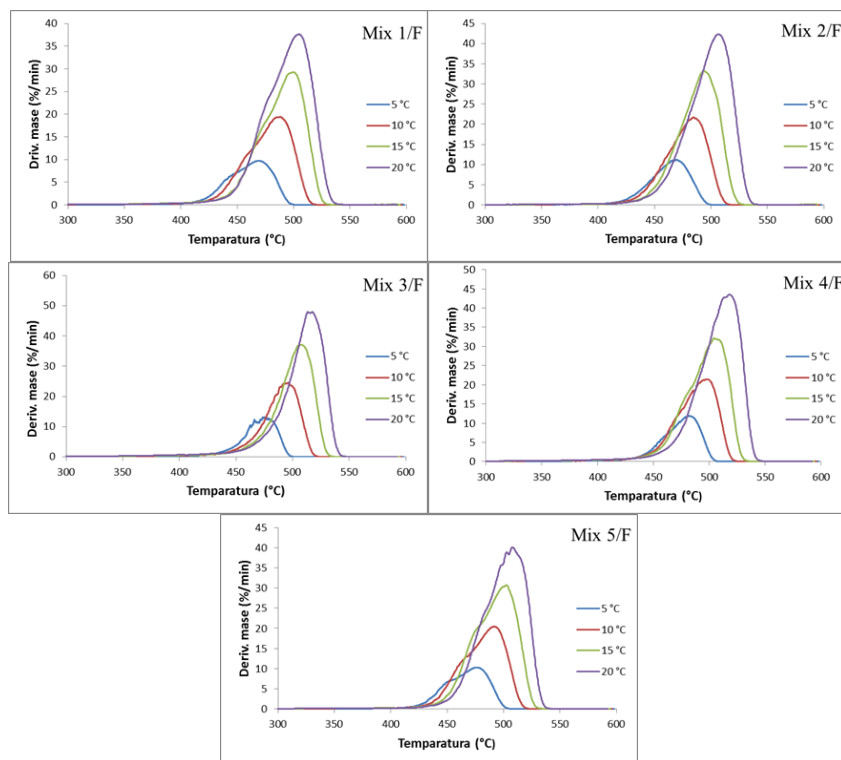
Slika 4.6. TG krivulje polimernih mješavina (Mix1-5) pri brzinama zagrijavanja 5,10, 15 i 20 °C/ min



Slika 4.7. dTG krivulje polimernih mješavina (Mix1-5) pri brzinama zagrijavanja 5,10, 15 i 20 °C/ min



Slika 4.8. TG krivulje polimernih mješavina s katalizatora (Mix/F1-5) pri brzinama zagrijavanja 5,10, 15 i 20 °C/ min



Slika 4.9. dTG krivulje polimernih mješavina s katalizatora (Mix/F1-5) pri brzinama zagrijavanja 5,10, 15 i 20 °C/ min

Za navedene uzorke primijećeno je isto ponašanje kao i kod hopolimera da dolazi do povećanja toplinske postojanosti uzoraka te da dolazi do povećane brzine razgradnje s povećanjem brzine zagrijavanja. Nadalje, vidljivo je da je dvostupanjska razgradnja za pojedine uzorke vidljiva samo pri nižim temperaturama dok je pri višim brzinama razgradnje gotovo neprimjetna.

Proces toplinske razgradnje polimera opisuje proces cijepanja molekula polimera tijekom kojeg cijepanjem nastaju različiti međuprodukti kao što su polimerni radikali, oligomere i konačni produkti monomeri. Taj proces označava se kao gubitak mase materijala zbog monomera i oligomera koji napuštaju polimer [24]. Tijekom cijepanja na primjer zasićenog ugljikovodika (polietilena) prvo nastaju polimerni radikali različite molekulske mase i različite kemijske strukture koji mogu međusobno reagirati i stavirati nove spojeve u nekoj od faza razgradnje, shema 1 i 2.

$$\cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \cdot \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$$

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2-$

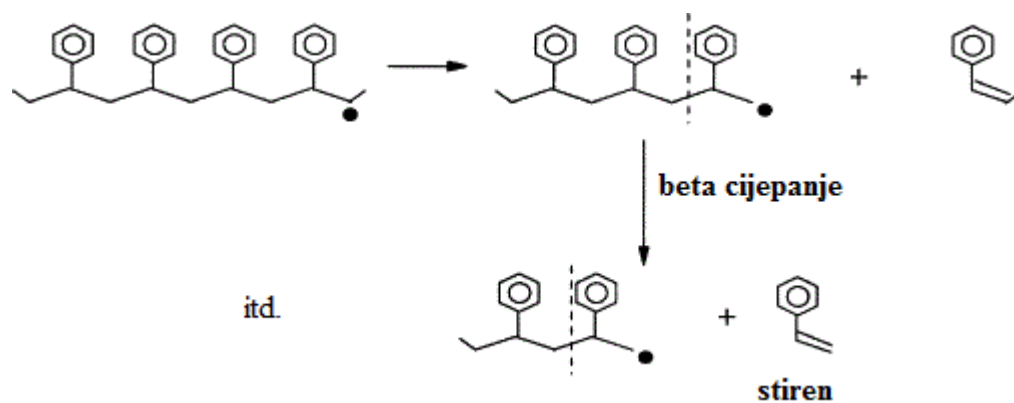
unutrašnji: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$

vanjski: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2\cdot$ $\cdot\text{CH}_2-$

The diagram shows a segment of a polybutadiene-1 chain. The carbon atoms are numbered sequentially from left to right as 1 through 21. The chain consists of alternating single and double bonds. Double bonds are located between carbons 2-3, 6-7, 10-11, 14-15, and 18-19. Single bonds connect carbons 1-2, 3-4, 4-5, 5-6, 7-8, 8-9, 9-10, 11-12, 12-13, 13-14, 15-16, 16-17, 17-18, 19-20, and 20-21. Curved arrows above the chain indicate the sequence of repeating units: one arrow from C1 to C5, another from C5 to C9, a third from C9 to C13, a fourth from C13 to C17, and a fifth from C17 to C21. Below the chain, specific carbon positions are highlighted with labels: '1' under C1; '(3,6)' under C5; '(7,10)' under C9; '(11,14)' under C13; '(15,18)' under C17; and '(19,22)' under C21.

$$\begin{array}{ccc}
 \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \dots & & \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots \\
 + & \longrightarrow & | \\
 \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{CH}_2 - \dots & & \dots - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \dots \\
 & & \text{umreženi lanci}
 \end{array}$$

37



Shema 3. Toplinska razgradnja polistirena na različite razgradne produkte i međuprodukte

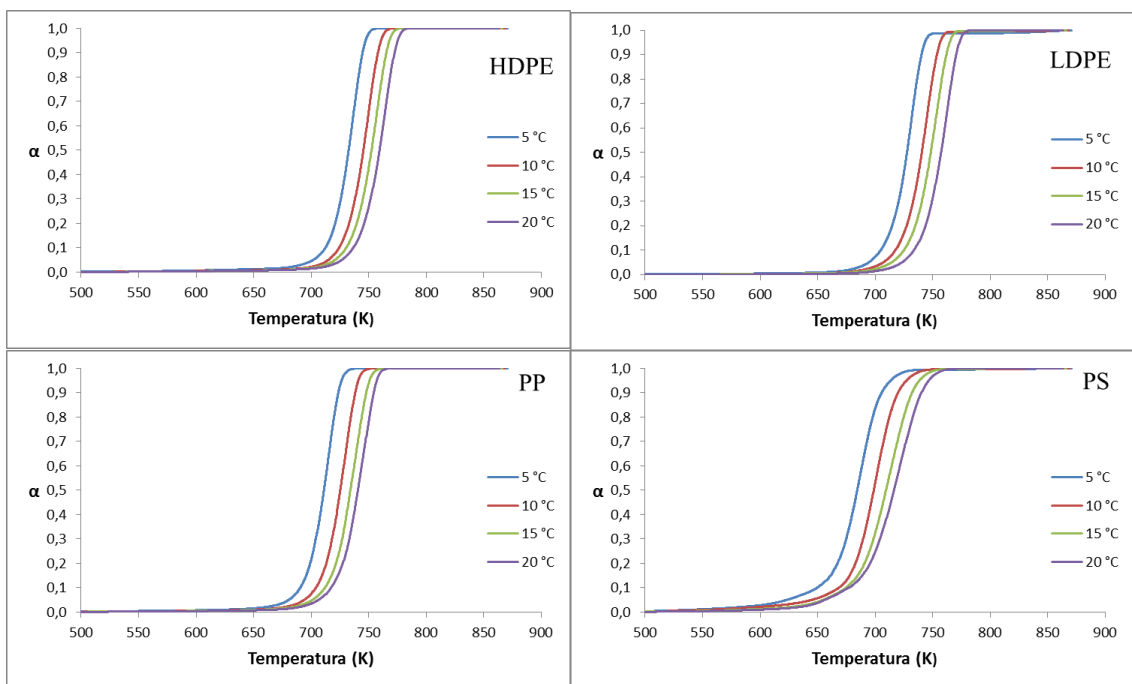
4.2. REZULTATI I RASPRAVA KINETIKE TOLPINSKE RAZGRADNJE

Toplinska razgradnja polimera ubraja se u reakcije u čvrstom stanju, što znači da je proces u većini slučajeva složen, sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjevutih reakcija, aktiviran vanjskim djelovanjem toplinske energije. Eksperimentalni podaci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih reakcija dobivaju se primjenom termogravimetrijske analize (TGA) pri dinamičkim ili izotermnim uvjetima. Kinetička analiza procesa dinamičke toplinske razgradnje homopolimera, polimernih mješavina bez i sa $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom temeljena je na eksperimentalnim podacima dobivenim iz TG krivulja snimljenih pri brzinama 5, 10, 15 i 20 °C/min. Određene su konverzije (α) pri određenim temperaturama, koje su izračunate prema izrazu:

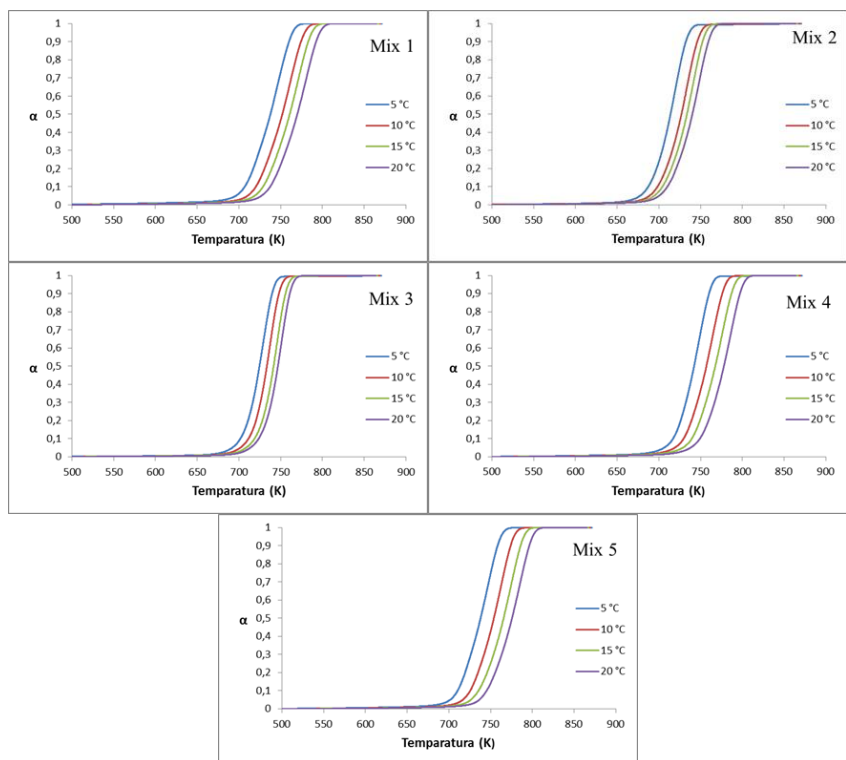
$$\alpha = (m_0 - m(T)) / (m_0 - m_\infty) \quad (9)$$

gdje je m_0 – početna masa, a m_∞ konačna masa uzorka.

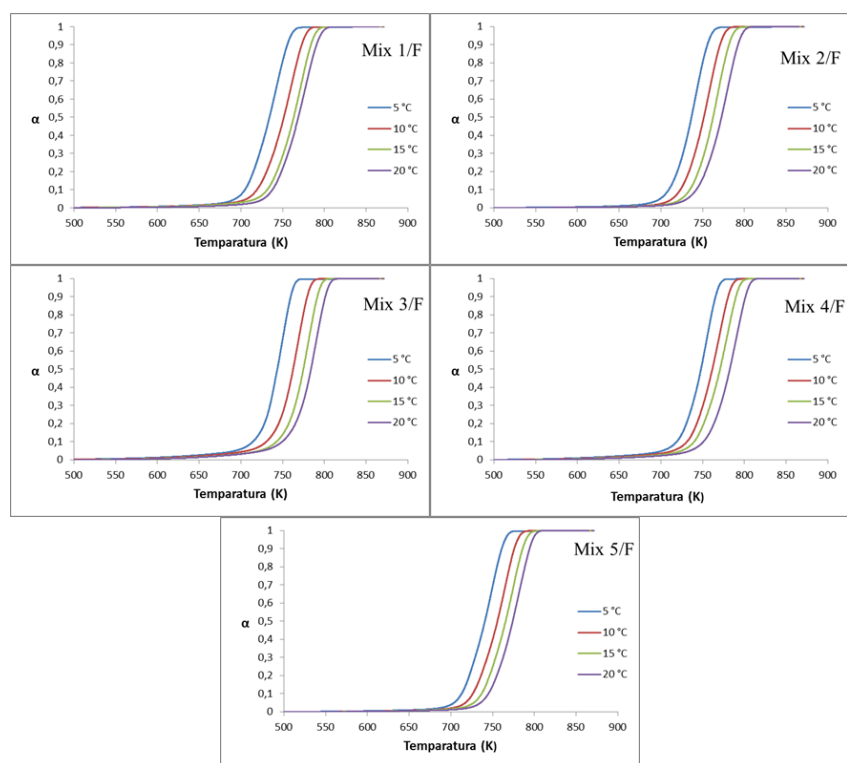
Tako dobivene vrijednosti konverzija (α) u ovisnosti o temperaturama prikazane su grafički na slikama 4.10; 4.11; i 4.12 i u tablicama 4.4 i 4.5 za ispitivane uzorke homopolimera i polimernih mješavina (Mix 1-5; Mix/F 1-5). Iz grafičkog prikaza α -T vidljivo je da je toplinska razgradnja jednostupanjska, krivulje su pravilnog oblika, bez nekih većih odstupanja procesa razgradnje što ukazuje na homogenost uzoraka. Također, vidljivo je da s porastom brzine razgradnje dolazi do razgradnje pri višim temperaturama, kao posljedica različitog prijenosa topline kroz masu uzorka, jer pri velikim brzinama zagrijavanja postoji širok raspon temperatura po presjeku uzorka.



Slika 4.10. Ovisnost konverzije razgradnje čistih homopolimera o temperaturi pri različitim brzinama zagrijavanja 5,10, 15 i 20 °C/ min.



Slika 4.11. Ovisnost konverzije razgradnje polimernih mješavina (Mix1-5) o temperaturi pri različitim brzinama zagrijavanja 5,10, 15 i 20 °C/ min..



Slika 4.12. Ovisnost konverzije razgradnje polimernih mješavina s katalizatorom (Mix/F1-5) o temperaturi pri različitim brzinama zagrijavanja 5, 10, 15 i 20 °C/ min.

U tablici 4.4. prikazane su izračunate vrijednosti konverzija za čiste homopolimere, a u tablici 4.5. za njihove polimerne mješavine bez i s $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom u ovisnosti o temperaturama.

Tablica 4.4. Ovisnost konverzije o temperaturi (α – T vrijednosti) homopolimera pri različitim brzinama zagrijavanja 5, 10, 15 i 20 °C/ min

β (°C/min)	α	HDPE	LDPE	PP	PS
		T/K			
5	0,05	701,6	694,2	680,3	622,9
	0,1	712,3	704,8	690,4	649,4
	0,15	717,4	710,6	695,6	661,2
	0,2	720,9	714,7	699,1	667,3
	0,25	723,5	717,8	701,7	671,5
	0,3	725,8	720,4	703,9	674,9
	0,35	727,8	722,6	706,2	677,6
	0,4	729,5	724,4	708,0	679,9
	0,45	731,1	726,1	709,6	682,3
	0,5	732,6	727,7	711,2	684,4
	0,55	734,1	729,2	712,6	686,5
	0,6	735,5	730,6	714,0	688,6
	0,65	736,8	732,0	715,4	690,7
	0,7	738,3	733,4	716,9	692,8
	0,75	739,7	734,9	718,3	695,3
	0,8	741,2	736,4	719,9	697,8
	0,85	742,8	738,2	721,6	701,1
	0,9	744,8	740,3	723,7	705,7

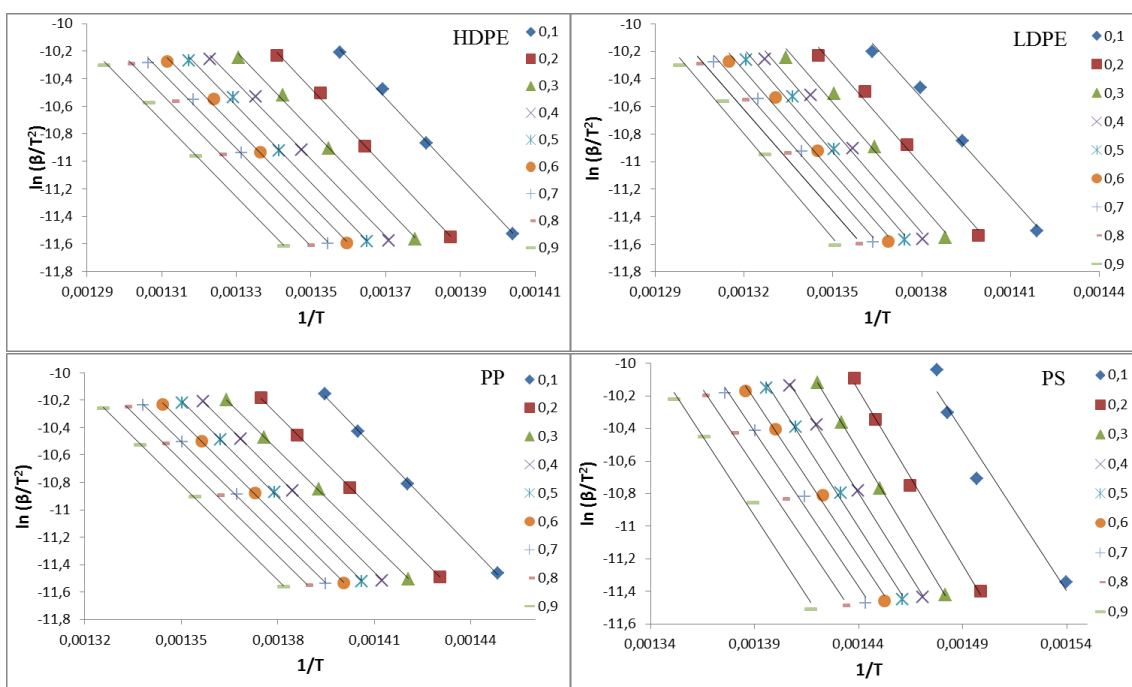
	0,95	747,4	743,2	726,4	713,5
10	0,05	714,8	706,7	693,7	644,7
	0,1	724,1	717,4	704,1	668,2
	0,15	729,3	723,2	709,4	677,7
	0,2	732,9	727,2	713,0	682,7
	0,25	735,8	730,4	715,9	686,5
	0,3	738,1	733,1	718,0	689,5
	0,35	740,3	735,2	720,2	692,0
	0,4	742,1	737,0	722,2	694,5
	0,45	743,8	738,9	723,5	696,6
	0,5	745,5	740,5	725,1	698,6
	0,55	746,9	742,1	726,8	700,8
	0,6	748,3	743,6	728,4	702,8
	0,65	749,8	745,1	729,9	705,0
	0,7	751,1	746,6	731,4	707,1
	0,75	752,6	748,2	732,9	709,6
	0,8	754,3	749,7	734,5	712,3
	0,85	755,9	751,5	736,2	715,5
	0,9	758,1	753,5	738,4	719,8
	0,95	760,8	756,5	741,0	727,2
15	0,05	720,6	713,8	700,8	654,4
	0,1	730,4	724,8	711,8	674,4
	0,15	735,6	730,5	717,5	684,6
	0,2	739,4	734,8	721,5	690,6
	0,25	742,4	738,1	724,4	694,9
	0,3	744,9	740,6	726,9	698,3
	0,35	747,1	742,8	728,9	701,3
	0,4	748,9	744,8	730,8	704,3
	0,45	750,9	746,6	732,4	706,8
	0,5	752,4	748,3	734,2	709,3
	0,55	754,1	750,1	735,7	711,8
	0,6	755,4	751,6	737,2	714,3
	0,65	757,1	753,1	739,0	716,8
	0,7	758,4	754,8	740,5	719,3
	0,75	760,1	756,3	742,3	721,8
	0,8	761,6	757,8	743,9	724,8
	0,85	763,4	759,5	745,8	727,8
	0,9	765,4	761,8	747,8	732,1
	0,95	768,1	764,5	750,8	738,4
20	0,05	726,1	722,8	706,0	655,8
	0,1	736,5	733,5	717,0	676,7
	0,15	742,2	739,5	723,1	688,7
	0,2	745,8	743,5	727,4	695,4
	0,25	749,2	746,8	730,7	700,1
	0,3	751,5	749,5	733,2	704,1
	0,35	753,8	751,5	735,5	707,4
	0,4	755,8	753,5	737,1	710,7
	0,45	757,8	755,5	739,0	713,4
	0,5	759,2	757,1	740,6	716,4
	0,55	761,2	758,8	742,3	719,1
	0,6	762,5	760,5	744,0	721,7
	0,65	764,2	762,2	745,6	724,0
	0,7	765,5	763,5	747,3	726,7
	0,75	767,2	765,1	749,0	729,7
	0,8	768,5	766,8	750,3	732,4
	0,85	770,5	768,4	752,3	736,1
	0,9	772,5	770,4	754,3	740,1
	0,95	775,4	773,1	757,0	746,5

Tablica 4.5. Ovisnost konverzije o temperaturi (α – T vrijednosti) polimernih mješavina bez i s katalizatorom pri brzinama zagrijavanja 5, 10, 15 i 20 °C/ min

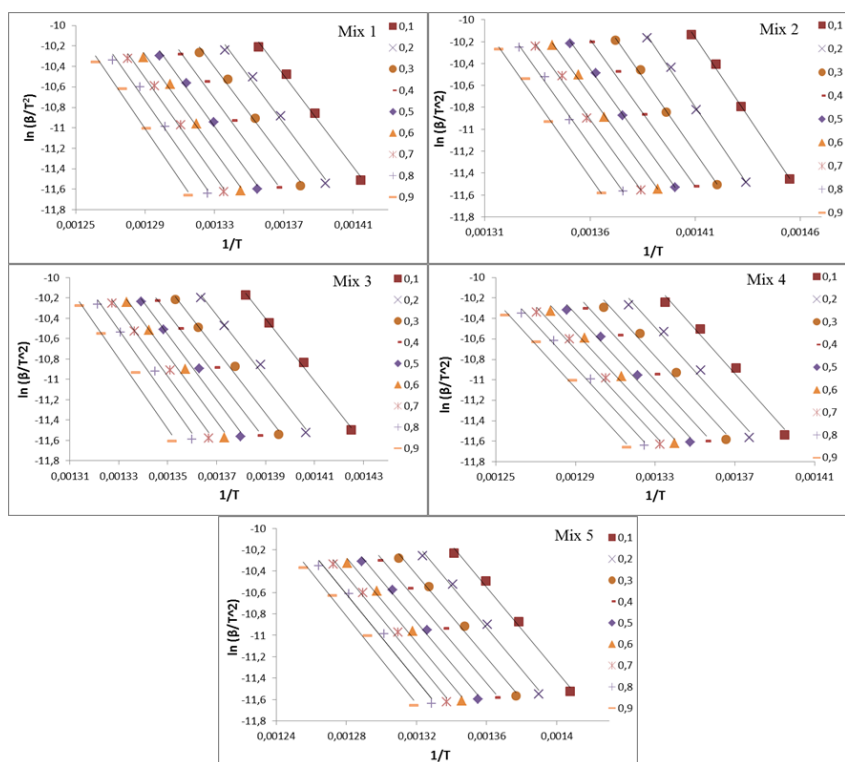
β (°C/ min)	α	Mix1	Mix2	Mix3	Mix4	Mix5	Mix1 /F	Mix2 /F	Mix3 /F	Mix4 /F	Mix5 /F
	T/K										
5	0,05	696,4	677,3	691,8	706,0	701,5	693,4	699,0	692,8	701,4	703,6
	0,1	707,1	687,3	701,7	716,9	710,4	704,8	709,3	714,3	718,9	712,8
	0,15	712,9	692,9	707,2	722,3	715,5	710,7	715,3	722,8	726,0	718,1
	0,2	717,3	697,2	711,0	726,2	719,5	715,0	719,7	728,1	730,6	722,1
	0,25	721,2	700,8	714,1	729,3	723,0	718,9	723,3	732,0	734,3	725,7
	0,3	724,9	704,0	716,6	732,3	726,3	722,3	726,5	734,8	737,6	729,0
	0,35	728,5	706,7	718,9	735,0	729,5	725,6	729,4	737,3	740,6	732,2
	0,4	731,8	709,3	721,0	737,6	732,5	728,7	732,0	739,5	743,3	735,3
	0,45	735,1	711,8	722,9	739,9	735,4	731,6	734,4	741,5	745,8	738,1
	0,5	738,1	714,0	724,7	742,2	738,0	734,4	736,7	743,7	748,1	740,8
	0,55	740,8	716,2	726,5	744,3	740,6	736,9	738,9	745,8	750,3	743,3
	0,6	743,5	718,3	728,2	746,5	743,0	739,4	741,0	747,6	752,3	745,7
	0,65	746,2	720,3	729,9	748,5	745,5	741,9	743,2	749,5	754,4	748,1
	0,7	748,7	722,4	731,7	750,6	747,8	744,4	745,4	751,4	756,4	750,4
	0,75	751,4	724,5	733,4	752,7	750,2	746,9	747,6	753,3	758,5	752,8
	0,8	754,2	726,8	735,3	754,9	752,7	749,5	750,0	755,3	760,6	755,3
	0,85	757,2	729,4	737,3	757,3	755,3	752,4	752,6	757,4	762,8	757,9
	0,9	760,6	732,3	739,8	760,1	758,4	755,7	755,8	759,8	765,5	760,9
	0,95	765,2	736,5	743,2	763,7	762,5	759,9	760,0	762,9	769,0	765,0
10	0,05	710,4	688,7	701,5	718,9	716,7	707,1	713,4	707,2	714,2	717,3
	0,1	720,5	698,4	711,5	729,6	725,5	719,2	723,4	730,4	731,2	726,3
	0,15	726,1	704,2	716,8	734,9	730,8	725,9	729,0	739,5	738,3	731,8
	0,2	730,8	708,9	720,5	739,1	735,0	730,7	733,5	745,4	742,9	736,2
	0,25	734,9	712,7	723,5	742,6	738,7	735,1	737,4	749,5	746,9	740,0
	0,3	738,8	716,2	726,0	745,9	742,2	738,9	740,7	752,9	750,4	743,7
	0,35	742,5	719,2	728,2	749,0	745,5	742,6	743,9	755,7	753,8	747,0
	0,4	746,0	722,0	730,2	751,8	748,5	745,7	746,6	758,2	756,6	750,2
	0,45	749,1	724,7	732,0	754,5	751,4	748,9	749,2	760,5	759,3	753,0
	0,5	752,1	727,0	733,7	757,0	754,0	751,6	751,6	762,7	761,8	755,8
	0,55	755,0	729,4	735,3	759,3	756,5	754,2	753,9	764,7	764,1	758,3
	0,6	757,8	731,7	736,8	761,6	758,9	756,9	756,2	766,7	766,4	760,8
	0,65	760,5	733,9	738,5	763,8	761,4	759,4	758,4	768,6	768,8	763,2
	0,7	763,0	736,0	740,2	766,1	763,7	761,9	760,7	770,5	770,9	765,5
	0,75	765,6	738,2	741,8	768,3	766,0	764,4	762,9	772,5	773,1	767,8
	0,8	768,3	740,5	743,5	770,6	768,4	766,9	765,4	774,7	775,4	770,4
	0,85	771,3	743,0	745,7	773,1	771,0	769,7	767,9	776,9	777,9	773,0
	0,9	774,8	746,2	748,0	776,1	774,0	773,1	771,1	779,5	780,6	776,2
	0,95	779,3	750,26	751,5	779,8	778,0	777,3	775,1	783,0	784,3	780,2
15	0,05	718,8	694,3	708,4	728,4	726,3	717,8	724,6	721,6	724,3	727,3
	0,1	729,1	704,3	718,7	739,4	735,5	731,6	734,6	742,6	740,0	736,8
	0,15	734,8	710,3	724,4	745,1	741,3	738,3	740,6	751,6	746,5	742,3
	0,2	739,6	715,0	728,2	749,4	745,8	743,1	745,1	757,4	751,3	746,6
	0,25	743,8	719,0	731,2	752,9	750,1	747,4	748,8	761,7	755,5	750,4
	0,3	747,6	722,5	733,9	756,2	753,6	751,1	752,1	765,1	759,3	753,9
	0,35	751,3	725,8	736,2	759,4	757,1	754,6	755,1	767,9	762,5	757,1
	0,4	754,9	728,5	738,2	762,4	760,1	757,6	757,8	770,4	765,5	760,1
	0,45	758,1	731,3	739,9	765,2	763,1	760,6	760,3	772,9	768,5	763,1
	0,5	761,1	733,8	741,7	767,7	765,6	763,4	762,6	774,9	771,0	765,6
	0,55	763,9	736,0	743,5	770,2	768,3	766,1	764,8	776,9	773,3	768,4
	0,6	766,6	738,3	745,0	772,4	770,8	768,6	767,1	778,9	775,8	770,9
	0,65	769,1	740,5	746,4	774,7	773,1	770,9	769,3	780,9	778,0	773,1
	0,7	771,9	742,5	748,2	776,9	775,6	773,4	771,3	782,9	780,3	775,6
	0,75	774,4	744,8	749,7	779,2	777,8	775,6	773,6	784,9	782,5	777,9
	0,8	776,9	747,1	751,4	781,7	780,3	778,1	776,1	786,9	784,8	780,4
	0,85	779,9	749,5	753,4	784,2	783,1	780,9	778,8	789,2	787,3	783,1
	0,9	783,1	752,3	756,0	787,2	786,1	784,1	781,6	791,7	790,1	786,1

	0,95	787,6	756,3	759,2	790,9	789,9	788,1	785,6	795,2	793,6	790,1
20	0,05	727,1	700,1	713,7	737,7	736,5	727,0	731,3	725,7	734,8	735,4
	0,1	737,8	710,1	723,7	749,1	745,4	738,0	742,3	749,4	751,2	745,0
	0,15	743,8	716,1	729,4	755,1	751,1	744,0	748,9	759,1	758,5	750,7
	0,2	748,4	720,8	733,4	759,4	755,5	748,6	753,6	765,4	763,9	755,1
	0,25	752,8	725,1	736,4	763,4	759,8	752,6	757,9	770,1	767,8	759,1
	0,3	756,8	728,8	739,0	766,8	763,5	756,6	761,3	773,8	771,5	762,7
	0,35	760,5	732,1	741,4	769,8	766,8	760,0	764,6	776,8	774,9	765,8
	0,4	763,8	735,2	743,4	772,8	770,2	763,3	767,6	779,5	777,5	768,7
	0,45	767,1	737,8	745,1	775,5	772,8	766,3	770,3	781,8	780,2	771,4
	0,5	770,2	740,5	746,7	777,8	775,8	769,0	773,0	784,1	782,5	774,1
	0,55	773,2	742,8	748,4	780,5	778,5	771,7	775,3	786,1	785,2	776,4
	0,6	775,8	745,2	750,1	782,8	780,8	774,3	777,6	788,1	787,2	779,1
	0,65	778,5	747,2	751,7	784,8	783,5	777,0	780,0	790,1	789,5	781,4
	0,7	781,2	749,5	753,4	787,1	785,8	779,3	782,3	792,1	791,9	783,8
	0,75	783,8	751,5	755,1	789,5	788,2	782,0	784,7	794,1	793,9	786,1
	0,8	786,5	753,8	756,7	791,8	790,9	784,7	787,0	796,1	796,2	788,8
	0,85	789,5	756,5	758,7	794,2	793,5	787,7	789,7	798,5	798,9	791,4
	0,9	792,9	759,5	761,1	797,2	796,5	791,0	792,7	801,2	801,6	794,1
	0,95	797,5	763,5	764,4	801,2	800,6	795,4	796,7	804,5	804,9	798,1

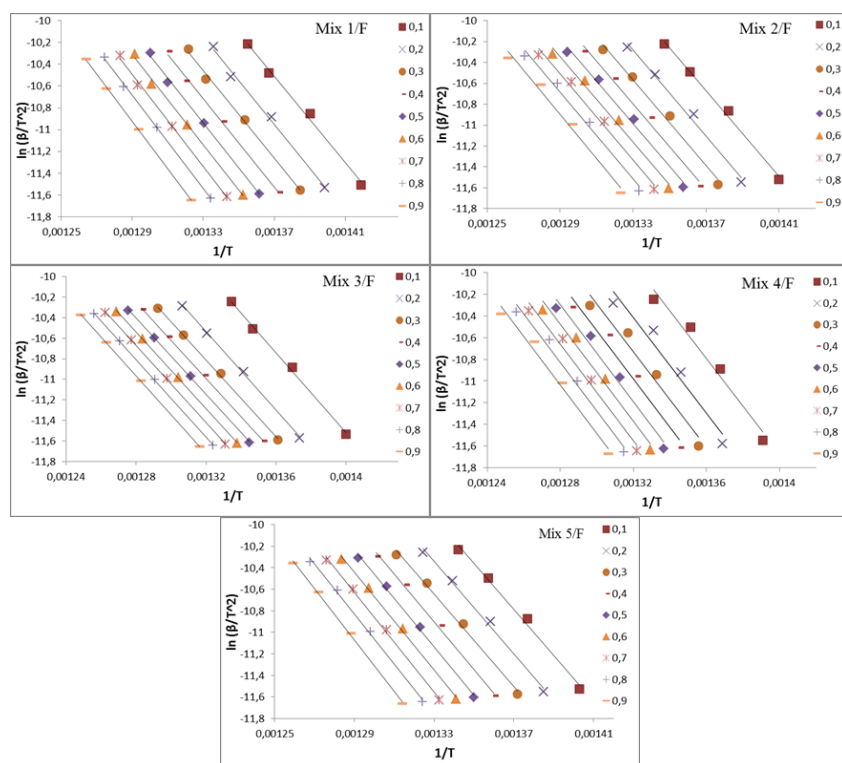
Primjenom izokonverzijske Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) metode prikazane jednačbom (8) i primjenom linearne regresijske analize eksperimentalnih α -T podataka dobiven je niz izokonverzijskih pravaca ovisnosti $\ln(\beta/T^2)$ o $1/T$ za svaki odabrani α =konst. Dobiveni pravci prikazani su na slikama 4.13; 4.14; i 4.15 [26]. Iz dobivenih nagiba pravaca određene su energije aktivacije (E_a) koje daju uvid u kompleksnost procesa razgradnje. Iz izokonverzijskih pravaca vidljivo je kako je za sve uzorke ovisnost $\ln(\beta/T^2)$ o $1/T$ linearna, te je približno jednak nagib pravaca za svaki pojedini uzorak kod svih brzina zagrijavanja. Manja odstupanja su primjećena pri nižim konverzijama, faza inicijacije kod svih uzoraka, a nešto su značajnija za PS uzorak (slika 4.13), što ukazuje na izmijenjen mehanizam razgradnje u početnoj fazi.



Slika 4.13. Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Kissinger-Akahira-Sunose metode za čiste homopolimere



Slika 4.14. Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Kissinger-Akahira-Sunose metode za polimerne mješavine (Mix1-5)

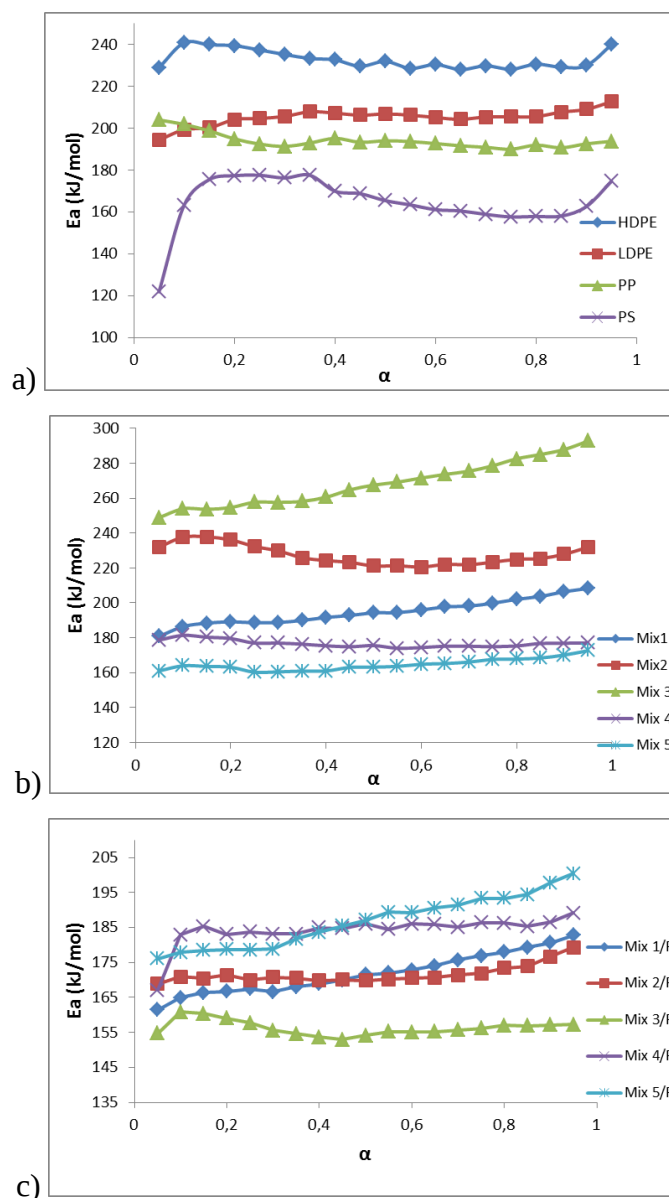


Slika 4.15 Izokonverzijski pravci dobiveni primjenom Kissinger-Akahira-Sunose metode za polimerne mješavine s katalizatorom (Mix/F1-59)

Izokonverzijskim modelom dobivena je funkcionalna ovisnost energije aktivacije o konverziji, a iz složenosti te ovisnosti može se odrediti složenost mehanizma reakcije razgradnje [27-29]. Ta složenost može biti posljedica paralelnih, slijednih i povratnih (reverzibilnih) reakcija, ali i fizikalnih utjecaja poput difuzije. U izokonverzijskim metodama složenost mehanizma nije ključna ako je zadovoljena pretpostavka da je za određenu konverziju reaktanata mehanizam reakcije jednak bez obzira na uvjete odvijanja reakcije i toplinsku prošlost uzorka. To, naravno, ne vrijedi za sve složenije slučajeve, recimo za neke od paralelnih reakcija, tako da E_a koja se dobije izokonverzijskom metodom ne mora odgovarati stvarnoj energiji aktivacije reakcije. Kad se E_a ne mijenja znatnije s konverzijom, opravdano je pretpostaviti da je riječ o jednoj, jednostavnoj reakciji razgradnje i tada izokonverzijska E_a odgovara stvarnoj. Kod određivanja energije aktivacije, primjenom izokonverzijskih metoda, kad E_a ovisi o konverziji (α), zbog složenosti procesa, u koji su uključuje paralelne, slijedne i/ili povratne reakcije. Kada E_a ovisi o α ; a) raste tada su prisutne paralelne reakcije s višom aktivacijskom energijom, b) pada, a ovisnost poprima

konkavni oblik, prisutne su reverzibilne reakcije ili kad ovisnost poprima konveksni oblik, paralelni procesi podrazumijevaju slijedne reakcije [31, 32, 33].

Na slici 4.16. prikazana je ovisnost energija aktivacije (E_a) toplinske razgradnje, određene KAS metodom, o konverziji (α) za ispitivane uzorke; za čiste homopolimere, polimerne mješavine bez i s $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom.



Slika 4.16. Ovisnost energije aktivacije (E_a) toplinske razgradnje određene KAS metodom o konverziji (α) za a) čiste homopolimere, b) polimerne mješavine (Mix1-5), c) polimerne mješavine s katalizatorom (Mix/F1-5)

Iz prikazanih ovisnosti određene su prosječne vrijednosti energije aktivacije za svaki pojedini uzorak u području konverzija unutar kojih je E_a linearna. To znači da E_a praktično ne ovisi o konverziji u tom području, a tako dobivene njihove vrijednosti prikazane su u tablici 4.6. Za uzorke homopolimera, slika 4.16 a) može se reći da je E_a neovisna o konverziji u području konverzija od 0,15 do 0,9 za sve uzorke osim za PS, koji pokazuje dva koraka u razgradnji. Prvi korak je u području konverzija 0,15 do 0,35, koji označava pucanje glavnog lanaca i drugi korak od 0,4 do 0,9 koji označava nastajanje monomer, dimer [25]. Za uzorke Mix 1 i 3 vidljiv je rast E_a ovisno o konverziji i to ukazuje na prisutnost paralelnih reakcija tijekom razgradnje, a za uzorak Mix 2 primijećen je proces s povratnim reakcijama razgradnje. Za uzorke polimernih mješavina čija je toplinska razgradnja provedena s $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom (Mix/F 1-5) vidljivo je da su prisutne paralelne reakcije razgradnje, slijedne i povratne.

Prosječne energije aktivacije za ispitivane uzorke prikazane su u tablici 4.6. gdje je vidljivo da se one mijenjaju s obzirom na vrstu polimera i sastav mješavina.

Tablica 4.6. Prosječne vrijednosti energija aktivacije (E_a); homopolimera, polimernih mješavina bez i s katalizatorom određenih KAS metodom

Uzorak	α	E_a (kJ/mol)
HDPE	0,1-0,9	233
LDPE	0,2-0,9	206
PP	0,1-0,9	194
PS	0,2-0,9	166
Mix 1	0,1-0,9	195
Mix 2	0,2-0,9	226
Mix 3	0,1-0,85	267
Mix 4	0,2-0,9	176
Mix 5	0,1-0,9	164
Mix 1/F	0,1-0,9	172
Mix 2/F	0,1-0,85	171
Mix 3/F	0,2-0,9	156
Mix 4/F	0,2-0,9	185
Mix 5/F	0,1-0,9	186

Uzorci homopolimera imaju međusobno značajno različite energije aktivacije. Najvišu energiju aktivacije ima HDPE (233 kJ/mol), zatim ga slijede LDPE (205 kJ/mol), PP (194 kJ/mol), a najnižu PS (166 kJ/mol). Zanimljivo je primijetiti da HDPE i LDPE imaju isti kemijski sastav (čisti zasićeni ugljikovodici), ali su različite strukture, HDPE je kristalan, a LDPE amorfan. Različita molekulska struktura utječe na nastajanje različite nadmolekulske strukture (kristalnost/ amorfnost), a onda i na svojstva kao što je toplinska postojanost. Kako je LDPE razgranat te je stoga po strukturi molekule/ lanca sličniji PP nego HDPE pa je za pretpostaviti da to ima za posljedicu bliske vrijednosti E_a . Pretpostavlja se da je energija aktivacije za PS nešto malo niža od realne vrijednosti jer je određena kao prosječna vrijednost dok se iz slike 4.16 vidi da E_a pokazuje ovisnost o konverziju i da se razgrađuje u dva stupnja.

Za uzorke polimernih mješavina (Mix1-5) primijećena je najviša energiju aktivacije za Mix 3 (267 kJ/mol). Iz oblika ovisnosti (slika 4.16) zaključuje se da je došlo do značajne pojave paralelnih reakcija, koje su povećale toplinsku postojanost u odnosu na čiste homopolimere. Uzorak Mix 3 ne sadrži PS već samo čiste ugljikovodike (PE i PP) koji i kao zasebne tvari imaju višu E_a . Najniža vrijednost energije aktivacije dobivena je za uzorak Mix 5 (165 kJ/mol) što ukazuje da u mješavini prisutni PS smanjuje toplinsku postojanost. Za uzorke polimernih mješavina koji su toplinski razgrađeni s katalizatorom (Mix/F1-5) može se primijetiti da je za Mix/F 1; 2 i 3 došlo do značajnog smanjenja toplinske postojanosti jer su E_a značajno niže u odnosu na Mix 1; 2 i 3 (bez katalizatora) dok je za uzorke Mix/F 4 i 5 došlo do porasta. Za prva 3 uzorka polimernih mješavina katalizator je pospješio razgradnju prema očekivanju dok se to nije dogodilo za ostala dva uzorka. Takvo ponašanje, za uzorke Mix/F 4 i 5, objašnjava se pojavom paralelnih reakcija koje su doprinijele povećanju energija aktivacije što je vidljivo iz prikaza ovisnosti E_a o konverziji α , slika 4.16 c). Pojava paralelnih reakcija posljedica su različitog sastava polimernih mješavina koje su inače prisutne i kod zasebnih komponenta PS, ali i kod PP i LDPE. Nadalje, može se primijetiti da uzorak Mix/F 3 ima najnižu E_a , ali se može primijetiti da su tijekom razlaganja prisutne reverzibilne reakcije. Iz navedenog se zaključuje da dobivene vrijednosti E_a za Mix/F 3,4 i 5 ne odgovara stvarnim energijama aktivacije već su umanjene i uvećane.

Usporedbom rezultata termogravimetrijske analize i određenih energija aktivacija za ispitivane uzorke; homopolimere, polimerne mješavine (Mix 1-5) i polimerne mješavine s Fe/Al₂O₃ katalizatorom (Mix/F 1-5) vidljivo je da se rezultati za homopolimere podudaraju. To

znači da najviše vrijednosti $T_{\max}$ odgovaraju najvišim vrijednostima E_a dok kod polimernih mješavina primijećeno je rasipanje rezultata, koje je posljedica paralelnih reakcija.

Tablica 4.7. Usporedba rezultat TG analize i energija aktivacije određeni KAS metodom

Uzorak	E_a (kJ/mol)	$T_{\max}$	r (mas%/min)
HDPE	233	477	35
LDPE	206	473	33
PP	194	458	33
PS	166	429	24
Mix 1	195	489	19
Mix 2	226	460	23
Mix 3	267	464	32
Mix 4	176	492	23
Mix 5	164	489	21
Mix 1/F	172	488	19
Mix 2/F	171	485	22
Mix 3/F	156	496	24
Mix 4/F	185	498	22
Mix 5/F	186	492	21

Općenito, možemo reći da je kod polimernih mješavina (Mix 1-5) došlo do povećanja $T_{\max}$ i sniženja energije aktivacije u odnosu na homopolimere. Za uzorke Mix/F 1-5 također, došlo je do značajnog sniženja energije aktivacije i povećanja $T_{\max}$. Takvi rezultati su oprečni jer ukazuju na povećanu toplinsku otpornost, a E_a ukazuje na sniženu toplinsku otpornost. To se objašnjava pojavom paralelnih, slijednih i reverzibilnih reakcija koje su posljedica različitog sastava uzoraka. Iz ove usporedbe rezultata može se zaključiti da je kombinacija polimera u polimernoj mješavini iznimno važna, tj. kemijski sastav mješavina budući da se proces komplicira te značajno utječe na nastajanje paralelnih reakcija.

5. ZAKLJUČAK

Rezultati toplinske razgradnje homopolierma HDPE, LDPE; PP i PS, njihovih mješavina Mix 1-5 te polimernih mješavine toplinski razlagane s $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatorom (Mix/F 1-5) ukazuje na slijedeće zaključke:

- da je toplinski najpostojaniji HDPE polimer, a najmanje postojan je PS budući su njihove T_{max} 477 °C, odnosno 423 °C.
- da polimerne mješavine sa smanjenim sadržajem PS (Mix 2) i mješavina bez PS (Mix3) imaju značajno nižu toplinsku stabilnost i do 30 °C, nižu u odnosu na mješavine sa 12 mas % PS (Mix 1,4,5).
- snižene T_{max} za mješavine (Mix 2 i 3) ukazuje na izmijenjen mehanizam razgradnje s obzirom na sastav mješavina, tj. da je došlo do razgradnje pri nižim temperaturama na što je, pretpostavlja se, utjecao mehanizam razgradnje PP.
- iz rezultata toplinske razgradnje polimernih mješavina s $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizatora (Mix/F 1-5) zaključuje se da je toplinska postojanost značajno povećana za uzorke Mix 2 i 3 dok je za ostale mješavine ostala u potpunosti ista. To su mješavine sa smanjenim sadržajem PS, odnosno bez sadržaja PS.
- Iz rezultata TG analize za uzorke snimljene pri različitim brzinama zagrijavanja može se zaključiti da s porastom brzine zagrijavanja toplinska postojanost raste jer prijenos topline kroz masu uzorka nije jednolik budući da razlaganje započinje tek kad se postigne temperatura u većem dijelu mase uzorka.
- Iz rezultata kinetičke analize vidljivo je da je moguće odrediti realnu energiju aktivacije (E_a) izokonverzijskom KAS metodom kad ona ne ovisi o konverziji (α).
- Također, može se zaključiti da praćenje kinetike izokonverzijskim KAS metodom moguće je ocijeniti pojavu i prisutnost paralelnih slijednih i reverzibilnih reakcija u procesu toplinske razgradnje te kako one utječu na sam proces.
- Pojava paralelnih reakcija posljedica je različitog sastava i strukture polimera kod homopolimera, kao i kod polimernih mješavina.
- Zaključak je da dobivene vrijednosti E_a za Mix/F 3,4 i 5 ne odgovaraju stvarnim energijama aktivacije već su umanjene, odnosno uvećane kao posljedica paralelnih reakcija.

6. LITERATURA

- [1] Zakon o održivom gospodarenju otpadom, Narodne novine br.94, 2013., Zagreb (NN 94/13, 73/17)
- [2] <https://www.dec.ny.gov/chemical/8732.html> (travanj 2019.)
- [3] <https://www.iswa.org/> (travanj 2019.)
- [4] Plastics – the Facts 2018, An analysis of European plastics production, demand and waste data, Plastic Europe Association of Plastics Manufactures, Brisel, 2018.
- [5] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Kemija u industriji, Zagreb, 1997., str.317.-325.
- [6] Tehnička enciklopedija, Vol. 10, Jugoslavenski leksikografski zavod „Miroslav Krleža“, Zagreb 1986., str. 586.-589.
- [7] ibid [6], str. 590.-591.
- [8] Karian HG. Handbook of polypropylene and polypropylene composites. CRC Publisher, Whitmore Lake, Michigan 1999.
- [9] ibid [5], str. 340.-342.
- [10] ibid [6], str 592.-594.
- [11] Hrnjak-Murgić, Z., Gospodarenje polimernim otpadom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016.
- [12] Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, Narodne novine br.88, 2015., Zagreb (NN 88/15)
- [13] Pavlović G., Sartorius I. Plastika-previše vrijedna da bi se bacila, XI međunarodni simpozij Gospodarenje otpadom, Hrvatska gospodarska komora, Zagreb 2010.
- [14] Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. Waste Manage. **29** (2009) 2625–2643
- [15] Scheirs, J., Polymer recycling: Science, technology and applications, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.

- [16] Morgan, A., B., Wilkie, C., A., Flame Retardant Polymer Nanocomposites, J. Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2007.
- [17] Hrnjak-Murčić, Z., Ptiček, A., Karakterizacija materijala, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016.
- [18] Katančić, Z., Utjecaj modificiranih nanopunila na toplinsku postojanost polistirenskih nanokompozita, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [19] Gomzi, Z., *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb, 1998.
- [20] Vyazovkin, S., Wight, C.A., *Kinetics in Solids*, J. Phys. Chem., **101** (1997), 125–149.
- [21] Pielichowski, K., Njuguna, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005.
- [22] Budruguac, P., Some Methodological Problems Concerning the Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data for Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polymers and Polymeric Materials, Polym. Degrad. Stab., **89** (2005), 265–273.
- [23] Yao, D., Zhang, Y., Paul T. Williams, P., T., Yang, H., Chen, H., Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from real-world waste plastics: Influence of catalyst composition and operational parameters, Applied Catalysis B: Environmental **221** (2018) 584–597
- [24] James G. Speight, Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes, 2011, poglavlje 11, Thermal Decomposition of Hydrocarbons, Elsevier, str. 395-428.
<https://doi.org/10.1016/C2009-0-18464-7>
- [25] Petersen J. D., Vyazovkin S., Wight C. A., Macromol. Chem. Phys., **202** (2001), 775
- [26] Vyazovkin, S., Wight, C., A., Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics in Solids: In Search of Ways toward Consensus, J. Phys. Chem., **101** (1997), 8279–8284.
- [27] Salla, J. M., Morancho, J.M., Ramis, X., Cadenato, A., Isothermal Degradation and Thermooxidative Degradation of an Epoxy Powder Coating, J. Therm. Anal. Calorim., **80** (2005), 163–169.

- [28] Starink, M. J., The Determination of Activation Energy from Linear Heating Rate Experiments: A Comparison of the Accuracy of Isoconversion Methods, *Thermochim. Acta*, **404** (2003), 163–176.
- [29] Budruquac, P., Some Methodological Problems Concerning the Kinetic Analysis of Non-Isothermal Data for Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polymers and Polymeric Materials, *Polym. Degrad. Stab.*, **89** (2005), 265–273.
- [30] Vyazovkin, S., Wight, C.A., Isothermal and Nonisothermal Reaction Kinetics
- [31] Sbirrazzuoli, N., Vyazovkin, S., Learning About Epoxy Cure Mechanisms from Isoconversional Analysis of DSC Data, *Thermochim. Acta*, **388** (2002), 289–298.
- [32] Vyazovkin, S., Linert, W., Kinetic Analysis of Reversible Thermal Decomposition of Solids, *Int. J. Chem. Kinet.*, **27** (1995), 73–84.
- [33] Kissinger, H.E., Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, *Anal. Chem.*, **29** (1957), 1702–1706

ŽIVOTOPIS

[REDACTED] Maturirala 2011. godine u Općoj gimnaziji Sisak. Iste godine upisala studij Kemijskog inženjerstva na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. 2015. godine promijenila studij u Ekoinženjerstvo na istom fakultetu. 2017. diplomirala na preddiplomskom studiju Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu sa temom završnog rada Uklanjanje farmaceutskih mikroonečišćivala pod mentorstvom prof.dr.sc. Ane Lončarić Božić. Iste godine upisala diplomski studij Ekoinženjerstvo na istom fakultetu. Odradila stručnu praksu u INA d.d u Kontroli kvalitete RNS.