

# Toplinska svojstva i kinetika toplinske razgradnje višestruko recikliranog polipropilena

---

Kusanović, Duje

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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:149:452060>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-29**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

**Duje Kusanović**

**DIPLOMSKI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidat **Duje Kusanović**

Predao je izraden diplomski rad dana: 5. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Izv. prof. dr. sc. Vanja Kosar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 8. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

**Duje Kusanović**

**TOPLINSKA SVOJSTVA I KINETIKA TOPLINSKE RAZGRADNJE  
VIŠESTRUKO RECIKLIRANOG POLIPROPILENA**

**DIPLOMSKI RAD**

Mentorica: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

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

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

prof. dr. sc. Vanja Kosar

Zagreb, rujan 2023.

Rad je izrađen u sklopu izvođenja znanstvenog projekta „Mikroplastika u vodi; sudbina, ponašanje i uklanjanje“ (ReMiCRO, IP-2020-02-6033) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.



*Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.*

*Zahvaljujem se mentorici, prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murčić na ogromnoj pomoći, strpljenju i stručnim savjetima tijekom izrade diplomskog rada te posebno doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na velikoj pomoći prilikom izvođenja i analize rezultata eksperimentalnog dijela rada.*

*Posebno zahvaljujem svojim roditeljima, djedovima i bakama i cijeloj užoj obitelji bez čije ljubavi, pomoći i savjeta se ništa od ovoga ne bi ostvarilo. Također se zahvaljujem svojim prijateljima s fakulteta koji su također dali svoj doprinos da mi ovo vrijeme provedeno na fakultetu ostane urezano u pamćenje do kraja života.*

*Svima vam neizmjereno hvala!*

## SAŽETAK

U radu je provedeno istraživanje utjecaja višestrukog recikliranja na degradaciju polipropilena (PP) budući da se široko primjenjuje zbog svojih dobrih svojstava te posljedično nastaju velike količine otpada, a potom i mikroplastike (MP) u okolišu. Reciklat PP dobiven je od tvrtke Poliplast d.d., koji je potom mehanički recikliran u četiri ciklusa, ekstrudiranjem, pri temperaturi od 200 °C. Uzorci su karakterizirani nakon svakog ciklusa recikliranja, kako bi se utvrdio stupanj degradacije i promjena svojstva PP. Karakterizacija je provedena: difuznom refleksnom spektroskopijom (DRS), određivanjem brzine protjecanja taljevine (MFR) te termogravimetrijskom analizom (TGA) iz koje je određena kinetika toplinske razgradnje primjenom Flynn-Wall-Ozawa (FWO) modela.

Analiza rezultata dobivenih DRS, MFR i TGA tehnikama pokazuje da prilikom recikliranja uzoraka na povišenim temperaturama dolazi do blage razgradnje polipropilena.

**Ključne riječi:** polipropilen, toplinska razgradnja, kinetika toplinske razgradnje, mikroplastika, mehaničko recikliranje

# **Thermal properties and kinetics of thermal decomposition of multiple recycled polypropylene**

## **SUMMARY**

This paper investigates the impact of multiple recycling on the degradation of polypropylene (PP), since it is widely used due to its good properties, and as a result, large amounts of waste and then microplastics (MP) are generated in the environment. Recycled PP was obtained from the company Poliplast d.d., which was then mechanically recycled in four cycles, by extrusion, at a temperature of 200 °C. The samples were characterized after each recycling cycle, in order to determine the degree of degradation and change in PP properties. Characterization was performed by: diffuse reflection spectroscopy (DRS), determination of melt flow rate (MFR) and thermogravimetric analysis (TGA), from which the kinetics of thermal decomposition were determined using the Flynn-Wall-Ozawa (FWO) model.

The analysis of the results obtained by DRS, MFR and TGA techniques shows that when samples are recycled at elevated temperatures, a slight degradation of polypropylene occurs.

**Keywords:** polypropylene, thermal decomposition, kinetics of thermal decomposition, microplastics, mechanical recycling

# SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO .....	2
2.1. POLIMERNI MATERIJALI.....	2
2.1.1 Polipropilen.....	3
2.1.2. Mehanizam toplinske degradacije.....	7
2.1.3. Mehaničko recikliranje.....	10
2.2. MIKROPLASTIKA.....	12
2.2.1. Izvori mikroplastike.....	12
2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš .....	13
2.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE.....	16
2.3.1. Difuzna refleksijska spektroskopija .....	16
2.3.2. Viskoznost polimernih materijala.....	19
2.3.3. Termogravimetrijska analiza polimera.....	21
2.3.3.1. Kinetika toplinske razgradnje polimera.....	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	25
3.1. MATERIJALI .....	25
3.2. PRIPRAVA UZORKA .....	25
3.2.1. Mehaničko recikliranje.....	25
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE.....	26
3.3.1. Difuzna refleksijska spektroskopija .....	26
3.3.2. Određivanje brzine protjecanja taljevine .....	26
3.3.3. Određivanje kinetike i toplinske razgradnje TG analizom.....	27
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	28
4.1. REZULTATI I RASPRAVA DRS ANALIZE.....	28
4.2. REZULTATI I RASPRAVA MFR ANALIZE.....	30
4.3. REZULTATI I RASPRAVA TERMOGRAVIMETRIJSKE RAZGRADNJE.....	31
4.4. REZULTATI I RASPRAVA KINETIKE TERMOGRAVIMETRIJSKE RAZGRADNJE .....	34
5. ZAKLJUČAK .....	40
6. LITERATURA .....	41
7. ŽIVOTOPIS .....	44



## 1. UVOD

Polimeri su organski spojevi koji se sastoje od makromolekula čije su glavne komponente ponavljajuće jedinice tzv. meri, odnosno jednostavniji niskomolekularni spojevi monomeri koji se u procesu polimerizacije povezuju u makromolekulu, odnosno polimerni lanac visoke molekulske mase. Prema porijeklu se dijele na prirodne i sintetske polimere. Prirodni polimeri nastaju u prirodi u živim organizmima i biljkama. Sintetski polimeri su ugljikovodici koji se dobivaju iz derivata nafte pa se često nazivaju petrokemijski polimeri. Nastaju procesima polimerizacije monomera dobivenih iz nafte. Polimeri i polimerni materijali se upotrebljavaju u jako puno različitih životnih sfera zbog njihovih povoljnih svojstava, dostupnosti, niskih cijena te mogućnosti recikliranja. Velik nedostatak upotrebe polimera je činjenica da je sirovina za njihovu proizvodnju nafta, koja je neobnovljivi izvor sirovine. Uz to, većina sintetskih polimera nije biorazgradljiva što znači da onečišćuju okoliš.

Polipropilen je sintetski polimer koji u podijeli prema fizičko-mehaničkim svojstvima se svrstava u skupinu poliplasta, točnije plastomera (mogu se višestruko taliti). Monomer za njegovu proizvodnju je propilen dobiven u procesima parnog krekiranja prilikom prerade nafte. Propilen se polimerizira najčešće uz Ziegler-Natta ili metalocenske katalizatore u polipropilene različitog takticiteta (izotaktički - češće, ataktički). Svojstva kojima se karakterizira polipropilen su njegova tvrdoća, visoka čvrstoća i niska elastičnost. Osim toga jako je postojan pri atmosferskim uvjetima, ne apsorbira vodu i lako se boja. Stoga se koristi za izradu vlakana i podloga te u kućanstvu za posude, ambalažu i namještaj. Zbog široke upotrebe PP, na kraju životnog vijeka neophodno ga je reciklirati, kako bi se pridonijelo zaštiti okoliša. Kako se PP može višestruko taliti tako je mehaničko recikliranje jedna od najpogodnijih tehnologija recikliranja. Prilikom višestrukog mehaničkog recikliranja ekstrudiranjem, polipropilen se izlaže visokim temperaturama pri čemu dolazi do promjena na polimeru, na samim molekulama te u morfologiji polimera.

U ovom radu odrediti će se toplinska svojstva i kinetika toplinske razgradnje da bi se stekao uvid u intenzitet tih strukturnih promjena nastalih uslijed višestrukog ekstrudiranja. Promjene u strukturi polimera odrazit će se na svojstva, koja mogu utjecati na povećano, ubrzano nastajanje mikroplastike (MP) u okolišu.

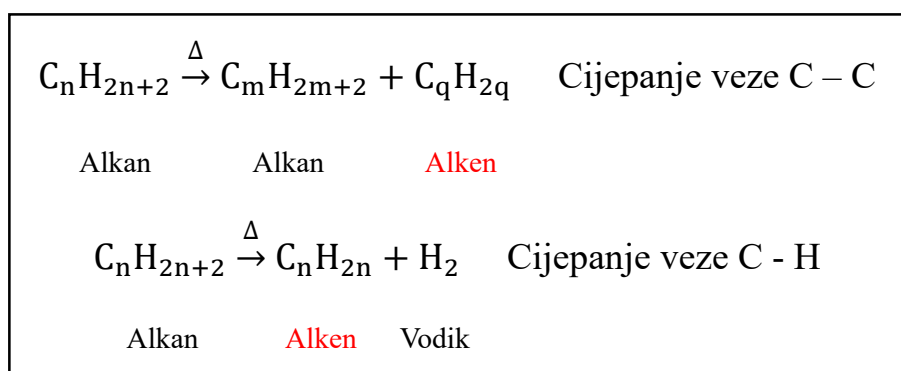
## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Pojam polimerni materijali odnosi se na prirodne i sintetske organske materijale dobivene miješanjem polimera i različitih aditiva te njihovu daljnju preradu. Neizostavni su dio svakodnevnog života zbog prikladnih svojstava i mogućnosti njihove modifikacije, niskih cijena, lake dostupnosti te mogućnosti recikliranja. Velik problem pri njihovoj upotrebi predstavljaju polazne sirovine koje velikom većinom dolaze iz nafte koja je neobnovljiv izvor sirovina, a metode prerade nafte se smatraju jednim od najvećih doprinosa onečišćenja okoliša. Daljnji ekološki problem predstavljaju sintetski polimerni materijali od kojih većina nije biorazgradljiva. Biorazgradljivi polimeri su oni koji se uz pomoć mikroorganizama u relativno kratkom vremenu razgrade u prirodi na ugljikov dioksid, vodu, biomasu i djelomično metan. Polimerni materijali mogu se podijeliti na poliplaste i elastomere. Poliplasti su polimeri kod kojih se javlja trajna (plastična) deformacija prilikom napreznja dok su elastomeri umreženi plastomeri čija je odlika izrazita otpornost prema deformaciji prilikom čega materijal ne puca nego se nakon prestanka djelovanja napreznja vraća u svoj početni oblik (elastična deformacija). Poliplasti se dalje mogu podijeliti na plastomere (termoplaste) i duromere (termosete). Plastomeri su topljivi i mogu se višestruko taliti bez promjene vlastitog sastava i strukture što omogućuje preoblikovanje tokom njihove prerade. Duromeri, za razliku od plastomera se ne mogu taliti ili otapati nakon sinteze jer dolazi do promjene kemijskog sastava i strukture.<sup>1</sup> Polimerne mješavine su mješavine dvaju ili više polimera koje se proizvode sa svrhom poboljšavanja svojstava jedne ili više komponenti. Takve mješavine možemo podijeliti na potpuno mješljive, djelomično mješljive i nemješljive.<sup>2</sup> Svojstva polimernih materijala posljedica su odnosa njihovog sastava i strukture. Određivanjem tih svojstava može se „opisati“ polimerni materijal te odrediti njegova kvaliteta i područje primjene. Polimeri se karakteriziraju prema njihovom kemijskom sastavu, strukturi polimernog lanca, veličini i raspodjeli molekulske mase, amorfnoj odnosno kristalnoj strukturi te morfologiji.<sup>1</sup>

### 2.1.1 Polipropilen

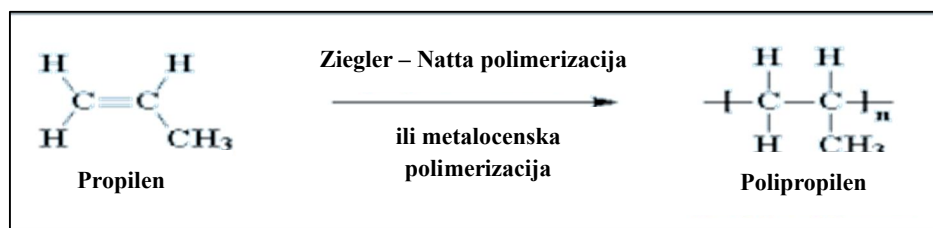
Polipropilen (PP) se svrstava pod linearne poliplaste i jedan je od najrasprostranjenijih polimera. Stupanj njegove kristalnosti u granicama je između 60 i 70 % što uzrokuje svojstva polipropilena poput tvrdoće, visoke čvrstoće i niske elastičnosti.<sup>1</sup> Monomer za proizvodnju polipropilena, propilen dobiva se rafinacijom nafte u petrokemijskoj industriji u procesu parnog krekiranja (pirolize ugljikovodika). Pri vrlo visokim temperaturama (750-900 °C) uz približno normalan tlak i bez prisustva katalizatora zbivaju se reakcije cijepanja jedne ili više kovalentnih veza ugljik-ugljik u molekulama ugljikovodika mehanizmom slobodnih radikala (čestice s nesparenim elektronom) uz nastajanje velikog broja manjih molekula. Istodobno se zbiva i reakcija dehidrogenacije, cijepanjem veze ugljik-vodik, slika 2.1.



Slika 2.1. Reakcije u procesu parnog krekiranja

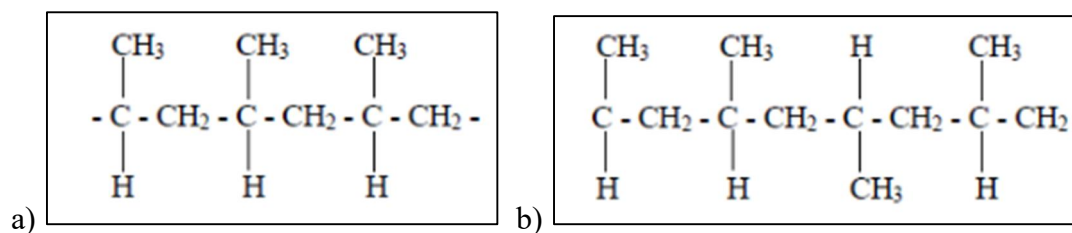
Objema reakcijama nastaju alkeni ( $\alpha$ -olefini) pod koje se svrstava i propilen.<sup>3</sup>

Osim za sintezu polipropilena, propilen se koristi i za sintezu propilen oksida, akrilonitrila, kumena i izopropilenskog alkohola. Polipropilen se dobiva polimerizacijom propilena, a dvije su najčešće su: Ziegler-Natta polimerizacija i metalocenska polimerizacija.



Slika 2.2. Reakcija polimerizacije polipropilena

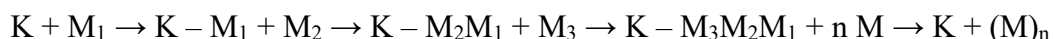
U oba tipa polimerizacije nastaje polipropilen, ali različitog takticiteta, odnosno konfiguracije polimernog lanca. Najčešće se sintetizira PP izotaktičke strukture u kojem su sve metilne skupine poredane na istoj strani lanca dok ataktički PP sadrži metilne skupine poredane nasumično na lancu (Slika 2.3.). U upotrebi je uglavnom izotaktički polipropilen.



**Slika 2.3.** Strukturna formula a) izotaktičkog polipropilen, b) ataktičkog polipropilena

Osim toga, metalocenskim katalizatorima moguće je sintetizirati molekulu PP s izotaktičkim i ataktičkim blokovima. Takav polipropilen je termoplastični-elastomer (TPE) u kojemu izotaktični blokovi stvaraju kristalne, a ataktički blokovi amorfne domene. Rezultat toga je da TPE ima svojstva plastike i gume, npr. na sobnoj temperaturi je elastičan dok se na povišenoj temperaturi tali kao plastika.<sup>1</sup>

Ziegler-Natta katalizatori su kompleksi, koji nastaju reakcijom halogenida prijelaznih metala kao  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$  i  $\text{VCl}_4$  i organometalnih spojeva, najčešće trietilaluminija ili dietilaluminijeva klorida. Osnovni mehanizam reakcije propagacije, rasta polimernog lanca, stvaranje je koordinacijskog kompleksa monomera i katalizatora (K) “umetanjem” nove monomerne jedinice (M) na vezi metal-ugljik. Katalizator sterički usmjerava svaku novu monomernu jedinicu, pa nastaje polimer prostorno pravilne, stereoregularne strukture:

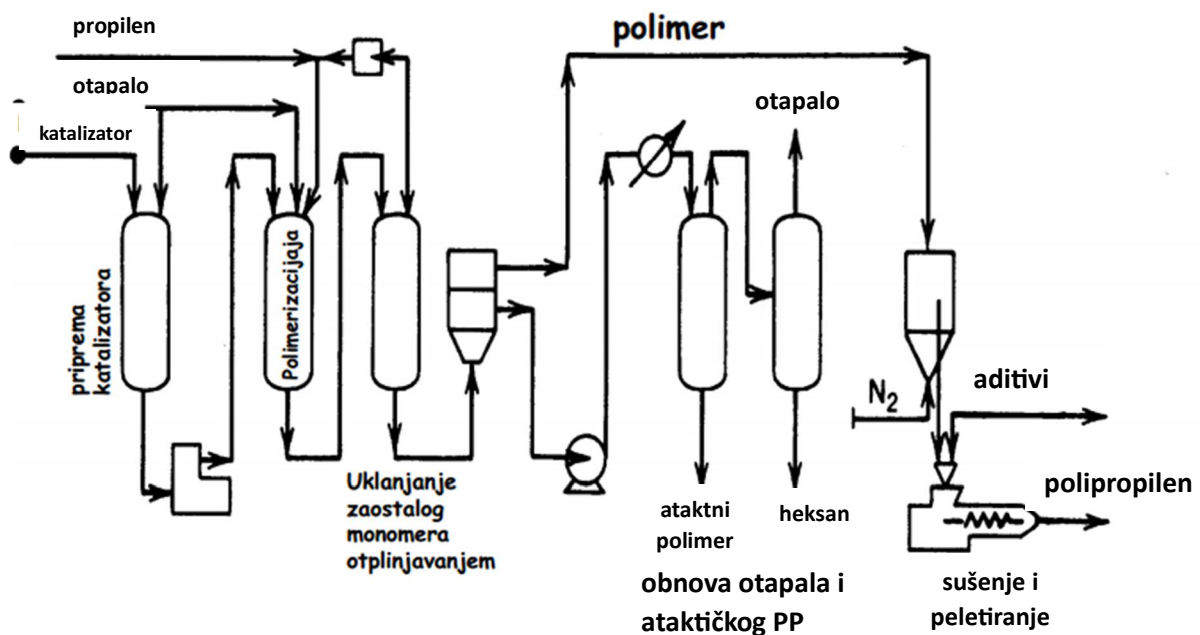


Mehanizam Ziegler-Nattinih polimerizacija nije u potpunosti razjašnjen, jer postoje mnoge neriješene teorijske postavke tumačenja eksperimentalnih rezultata, što je osobito otežano njihovom heterogenom prirodom, kao i utjecaja nosača katalizatora i dodataka.

Metaloceni su kompleksi ugljikovodičnih prstenastih spojeva povezanih s  $\pi$ -vezama na atom prijelaznog metala, najčešće Zr (cirkonoceni), Hf (hafnoceni) i Ti (titanoceni), a mogu biti i Sc, Th i drugi rijetki metali (Y, Yb, Sm, Lu, Nd, itd.). Njihova velika katalitička aktivnost postiže se uz kokatalizatore, od kojih je najdjelotvorniji metilalumoksan (MAO). Mehanizam reakcije polimerizacije polipropilena uz metalocenske katalizatore istovjetan je heterogenim Ziegler-Natta katalizatorima.<sup>4</sup>

Polipropilen je prvi put dobiven u tehnološkom slurry procesu u Montecatiniju, Italija 1957. godine. Osnovni proces uključuje niz CSTR-ova (kontinuirani reaktori s miješalicom), a polimerizacija se odvija u inertnom razrjeđivaču. Početkom 1970-ih razvijene su mnoge

različite varijante slurry procesa proizvodnje polipropilena. Dizajn procesa diktirao je raspoloživi katalizator koji je, u to vrijeme, obično imao nisku aktivnost i davao polimer niske izotaktičnosti. Budući da je aktivnost katalizatora bila niska, bio je potreban niz reaktora da se reakcija dovede do kraja. Za uklanjanje visoke razine ostatka katalizatora iz proizvoda bilo je potrebno uklanjanje pepela, a korak uklanjanja ataktičkog polipropilena također je bio neophodan. Različite varijante slurry procesa uključivale su upotrebu razrjeđivača u rasponu od C<sub>6</sub> do C<sub>12</sub> ugljikovodika.

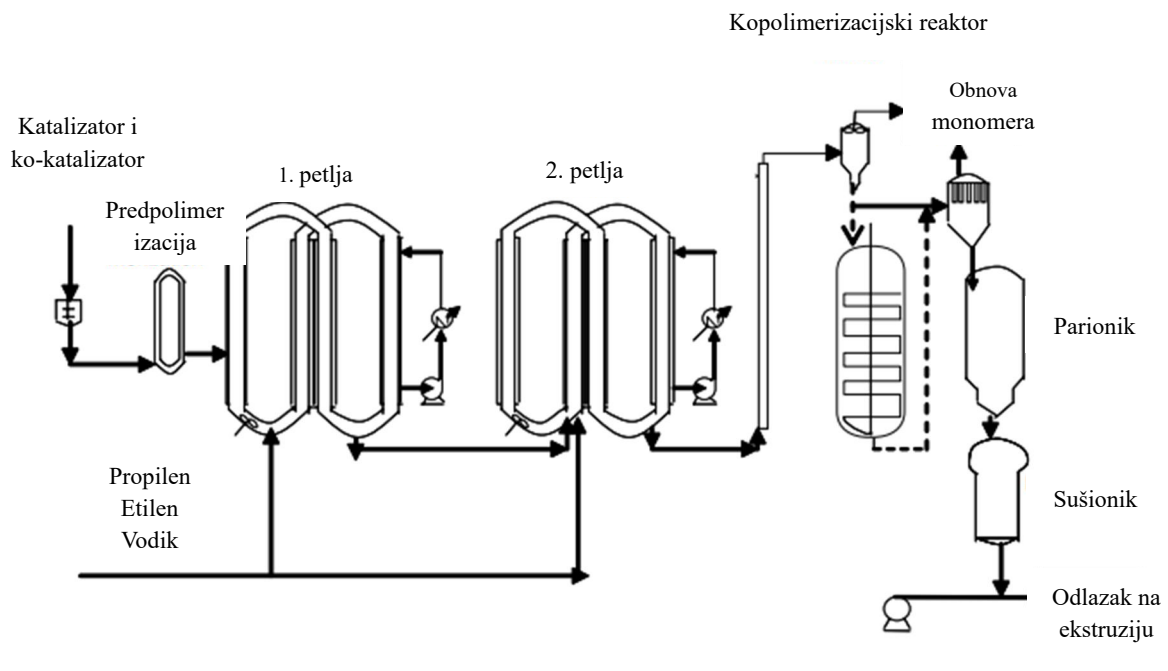


Slika 2.4. Shema slurry procesa dobivanja polipropilena

Uz ovaj proces ističu se i Novolen proces u plinskoj fazi (BASF, Njemačka, 1960.) i proces u tekućoj fazi (Phillips Petroleum, Rexall Drug, SAD). Navedeni procesi postali su preskupi zbog velikog utroška energije i manjka aktivnosti postojećih katalizatora pa je slijedio razvoj procesa sa drugim katalizatorima. Prvi takvi procesi bili su Montedison (Italija) proces 1975. godine te El Paso (SAD) proces u tekućoj fazi. Također je razvijen proces u tekućoj fazi sa inertnim otapalom tzv. Spheripol proces. Spheripol procesom se danas dobiva otprilike jedna trećina svjetskih zaliha polipropilena.

Spheripol proces koristi reaktore s petljom. Mali reaktor s petljom koristi se za predpolimerizaciju katalizatora; glavna polimerizacija, za homopolimer ili nasumični kopolimer, odvija se u jednom ili drugom reaktoru s petljom. Za proizvodnju udarnog

kopolimera, nakon reaktora s petljom potreban je plinski reaktor zbog ograničene topljivosti etilena u tekućem propilenu.<sup>5</sup> Shema procesa prikazana je na slici 2.5.



**Slika 2.5.** Shema Spheripol procesa dobivanja polipropilena

Polipropilen se najčešće koristi kao termoplastični materijal i to za izradu vlakana (za tepihe), u kućanstvu kao materijal za posude i kao ambalažu za pakiranje hrane, za podloge oko bazena i za prekrivanje mini golf igrališta. Od 2001. nalazi upotrebu u obliku ekspaniranog polipropilena (EPP) kao konstrukcijski materijal za zrakoplove. Svojstva koja mu omogućuju primjenu za vanjske uvjete su postojanost na atmosferske utjecaje, ne apsorbira vodu te se lako boja. U upotrebi su uglavnom tri vrste polipropilena: homopolimer, nasumični kopolimer i blok kopolimer. Komonomer je obično s etilenom npr. u etilen-propilen gumama (EPDM). U ovakvom kopolimeru prisutnost etilenskog monomera smanjuje kristalnost polipropilena i čini ga prozirnijim. Također, povećanjem udjela etilena snižava se čvrstoća i otpornost na povišene temperature.<sup>1</sup>

### 2.1.2. Mehanizam toplinske degradacije

Jedan od ograničavajućih čimbenika u primjeni plastičnih materijala na visokim temperaturama je ne samo njihova sklonost mekšanju već i toplinskoj razgradnji. Ukoliko se materijal pravilno ne obradi, može doći do značajne toplinske degradacije pri temperaturama mnogo nižim od onih kod kojih je vjerojatno da će doći do mekšanja ili taljenja. Toplinska degradacija polimera je kidanje molekule kao rezultat zagrijavanja. Na visokim temperaturama makromolekule polimera mogu se početi odvajati (molekularno cijepanje) i mogu međusobno reagirati mijenjajući svojstva polimera. Toplinska degradacija dio je veće skupine mehanizama razgradnje polimera koji se mogu pojaviti iz različitih uzroka kao što su:

- Toplina (toplinska razgradnja i toplinska oksidativna razgradnja u prisutnosti kisika)
- Elektromagnetsko zračenje (fotodegradacija)
- Kisik (oksidativna razgradnja)
- Mehaničko naprezanje uslijed smicanja i habanja (mehaničkooksidativna razgradnja)
- Atmosferske prilike (Kombinacija više faktora – kisik, toplina, UV zračenje...).

Generalno, svi polimeri doživjet će neku vrstu degradacije tijekom upotrebe i to će rezultirati stalnim pogoršanjem njihovih svojstava, odnosno dolazi do starenja. Degradacija materijala u primjeni je zapravo neizbježna jer nakon inicijacije, tj. nastajanja slobodnog radikala započinje lančana reakcija, koja se ubrzava zbog prisustva kisika. Jedina stvarna varijabla je koliko dugo će biti potrebno da toplinska degradacija postane očita i rezultira gubitkom svojstava dovoljno značajnim da ih krajnji korisnik primijeti.

Toplinska razgradnja općenito uključuje promjenu molekularne mase (i raspodjele molekularne mase) polimera, a tipične promjene svojstava uključuju:

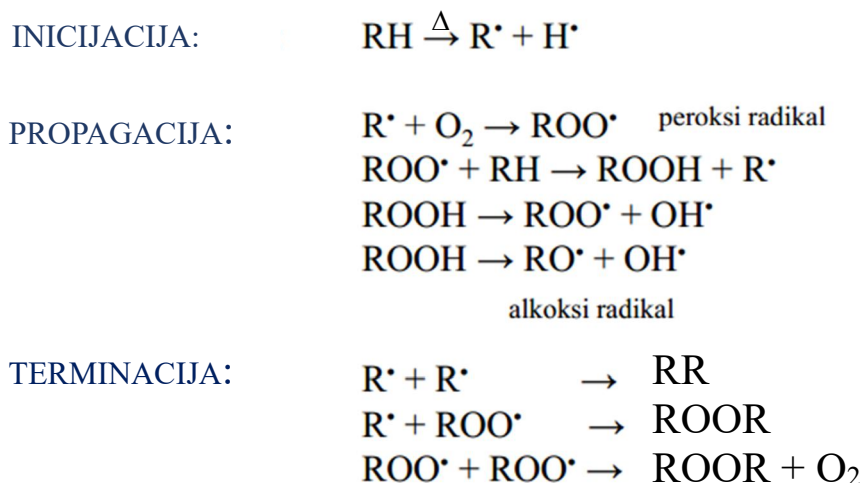
- Smanjenje istežljivosti i krtosti
- Promjenu boje
- Povećanu lomljivost
- Opće smanjenje drugih svojstava

Dominantni mehanizam razgradnje i stupanj otpornosti na razgradnju ovise o uvjetima primjene i vrsti polimera i njegovog kemijskog sastava, a rezultati su isti za većinu polimernih obitelji.<sup>6</sup>

Konvencionalni model toplinske razgradnje podrazumijeva proces autooksidacije koji uključuje glavne korake inicijacije, propagacije i terminacije.

Početak toplinske razgradnje (**inicijacija**) uključuje gubitak atoma vodika iz polimernog lanca (prikazano na slici 2.6. kao RH) kao rezultat unosa energije od topline ili svjetlosti. Ovo stvara vrlo reaktivni, nestabilni slobodni radikal ( $R^\bullet$ ) i atom vodika s nesparenim elektronom ( $H^\bullet$ ). **Propagacija** toplinske degradacije može uključivati različite reakcije, a jedna od njih je kad slobodni radikal ( $R^\bullet$ ) reagira s molekulom kisika ( $O_2$ ) i formira peroksi radikal ( $ROO^\bullet$ ) koji zatim može ukloniti atom vodika iz drugog polimernog lanca da nastane hidroperoksid ( $ROOH$ ) i tako regenerirati slobodni radikal polimera ( $R^\bullet$ ). Hidroperoksid se tada može podijeliti u dva nova slobodnih radikala, ( $RO^\bullet$ ) i ( $^\bullet OH$ ), koji će nastaviti širiti reakciju na druge polimerne molekule. Proces se stoga može ubrzati ovisno o tome koliko je lako ukloniti vodik iz polimernog lanca. Zaustavljanje toplinske razgradnje (**terminacija**) postiže se međusobnom reakcijom slobodnih radikala kojom se stvaraju inertni produkti. To se može dogoditi prirodnim putem, kombiniranjem slobodnih radikala ili se može potpomoći korištenjem stabilizatora u plastici.<sup>7</sup>

Cjelokupni mehanizam prikazan je na slici 2.6.

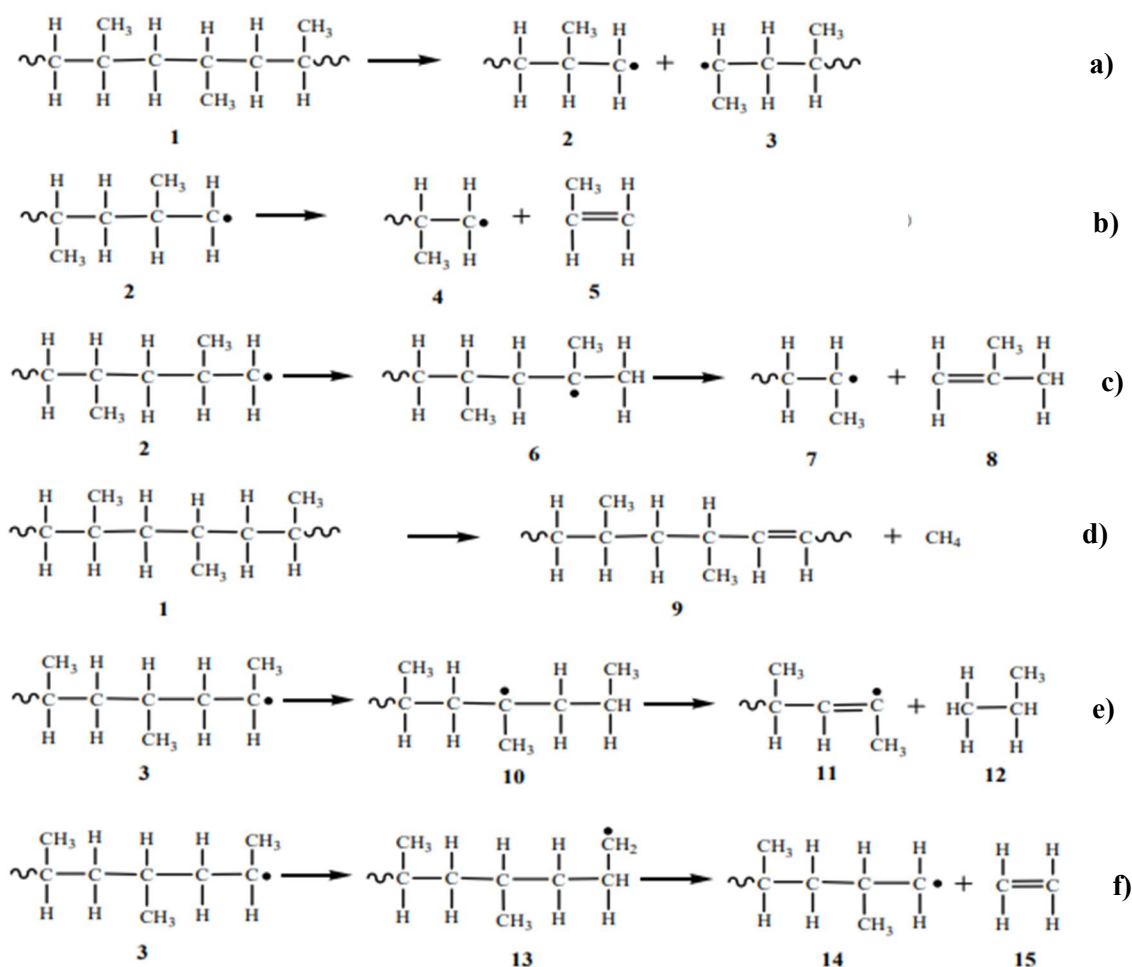


**Slika 2.6.** Mehanizam toplinske razgradnje polimera

Polipropilen je osjetljiv na toplinsku degradaciju, čak i pri normalnim temperaturama zbog svoje strukture budući da molekula PP sadrži bočnu metilensku skupinu i time sadrži terciarni C atom koji posebno lako otpušta H atom pri čemu se formira radikal.<sup>6</sup>



Mehanizam reakcije toplinske razgradnje polipropilena je nasumično cijepanje glavnog lanca, odnosno glavni lanac makromolekule nasumično puca i stvara različite slobodne radikale. Ovi slobodni radikali se dalje razgrađuju u različite produkte putem intramolekularne (unutar molekule) ili intermolekularne (između dviju molekula) reakcije prijenosa vodika. Slika 2.7. pokazuje mehanizam nastanka različitih vrsta produkata termičke razgradnje. Polipropilen (**1**) se može razgraditi na radikale **2** i **3** putem homolitičkog cijepanja C-C veze (Slika 2.7.a)). Radikal **2** se može dalje razgraditi na radikal **4** i propilen (**5**) homolitičkim C-C cijepanjem (Slika 2.7.b)). Radikal **2** se također može pretvoriti u radikal **6** intramolekularnim prijenosom vodika, a radikal **6** se dalje razgrađuje na radikal **7** i butan (**8**) homolitičkim C-C cijepanjem (Slika 2.7.c)). Metan se može formirati kroz  $\beta$ -cijepanje (Slika 2.7.d)). Radikal **3** se može pretvoriti u radikal **10** intramolekularnim prijenosom vodika, a radikal **11** i propan (**12**) nastaje putem C-C homolitičkog cijepanja radikala **10** (Slika 2.7.e)) Radikal **3** također se može transformirati u radikal **13** intramolekularnim prijenosom vodika, nakon čega se razlaže na radikal **14** i etilen (**15**) (Slika 2.7.f)).<sup>8</sup>

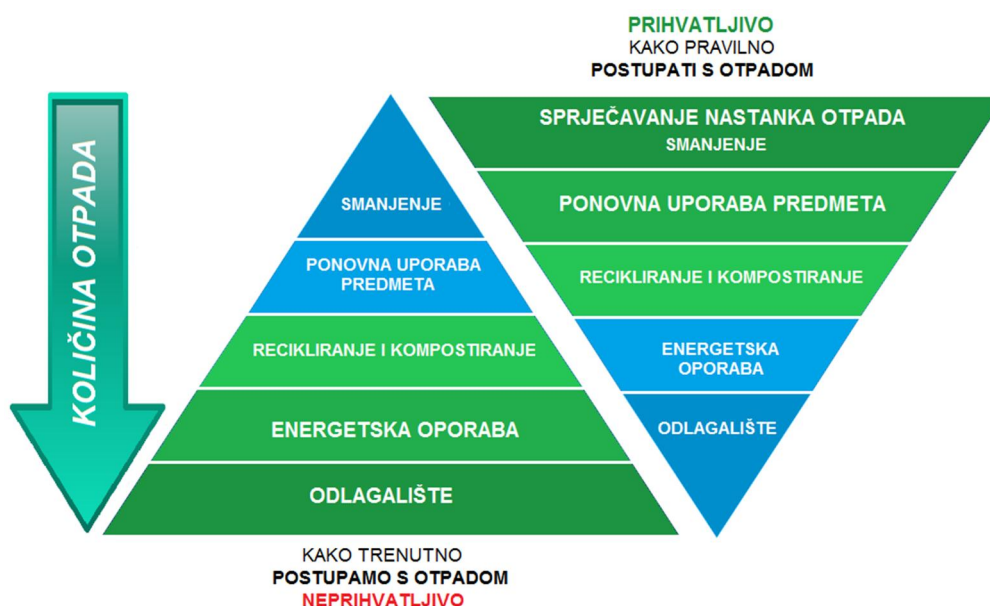


Slika 2.7. Mehanizam stvaranja različitih produkata u termičkoj razgradnji polipropilena

### 2.1.3. Mehaničko recikliranje

Porastom primjene plastičnih materijala u industriji i kućanstvima diljem svijeta, porasle su i količine plastičnog otpada što sa sobom donosi problem njegovog zbrinjavanja. Kvalitetno i odgovorno zbrinjavanje polimernog otpada je neophodno jer se takav otpad može koristiti kao sirovina (materijal i/ili energija), donosi ekonomsku dobit i štiti okoliš od onečišćenja. Gospodarenje otpadom podrazumijeva razumno upravljanje cjelokupnim životnim vijekom otpada te brigu o otpadu koji nastaje u svim fazama proizvodnje nekog proizvoda (tijekom proizvodnje sirovine, proizvodnje i prerade proizvoda). Gospodarenje otpadom organiziran je sustav zbrinjavanja i recikliranja, na razini države, a podrazumijeva donošenje zakona koji definira ustroj sustava tj. odgovornost o otpadu na razini države, županije i grada. Definiraju se tehnološki postupci zbrinjavanja/recikliranja, izgradnja infrastrukture za zbrinjavanje i recikliranje poput reciklažnih dvorišta, sortirnica, spalionica i odlagališta. Isto tako podrazumijeva osnivanje tvrtki koje prikupljaju otpad te ga recikliraju.

Prioriteti postupanja s otpadom prikazani su u piramidi na slici 2.7. Prvi i najvažniji korak je sprječavanje nastanka otpada što dovodi i do smanjenja količine otpada. Ukoliko je moguće slijedi ponovna upotreba nastalog otpada, a u suprotnom slučaju treba doći do recikliranja i kompostiranja. Otpad koji se ne može kompostirati ili reciklirati treba iskoristiti za dobivanje energije kako bi se posljednji korak, odlaganje dovelo do minimuma.



Slika 2.8. Piramida prioriteta pri postupanju s otpadom

Postupke gospodarenja polimernim otpadom dijelimo na:

- Predobradu polimernog otpada (prikupljanje, razdvajanje, pranje, usitnjavanje)
- Recikliranje (mehaničko, kemijsko, energijski oporavak spaljivanjem, biorazgradnja)

Mehaničko recikliranje je najjednostavniji oblik ponovnog korištenja polimernog otpada. Najčešće se provodi preradom polimera u taljevini za plastomere (ekstrudiranjem, injektiranjem...), a u slučaju guma i duromera, mljevenjem u prah za punila. Mehaničko recikliranje dijeli se na primarno i sekundarno recikliranje. Kod primarnog recikliranja upotrebljava se polimerni otpad nastao tijekom proizvodnog procesa. Ovakav proces se najčešće koristi kod regeneriranog otpada i otpada s proizvodnih traka.

Sekundarno recikliranje odnosi se na recikliranje polimernog otpada nakon svog uporabnog vijeka. Svojstva polimera dobivenog sekundarnim recikliranjem ovise o kvaliteti otpada tj. uvjetima kojima je bio izložen upotrijebljeni polimerni materijal. Ukoliko je polimerni materijal za svog uporabnog vijeka bio izložen različitim procesima degradacije poput termičke, fotooksidativne i sl. može imati lošija svojstva pa iz njega neće biti moguće dobiti visoko kvalitetan reciklirani proizvod. No, to je moguće riješiti tako da se tijekom recikliranja polimeru dodaje novi osnovni polimer, u velikom udjelu, kako bi mu se poboljšala svojstva.

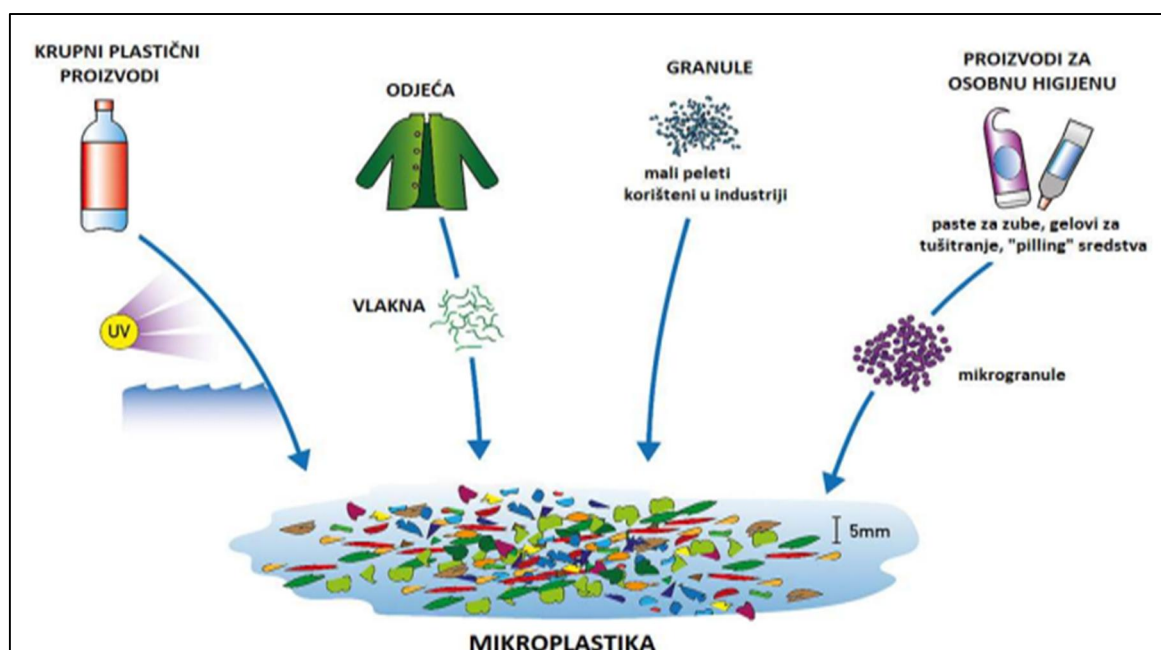
Također jedan od problema koji se javlja pri sekundarnom recikliranju je i čistoća polimernog otpada jer heterogeni polimerni materijali nisu kompatibilni, tj. većina polimera nije međusobno mješljiva, ali moguće je postići mješljivost dvaju međusobno nemješljivih polimera uz dodatak trećeg polimera (kompatibilizatora).<sup>9</sup>

## 2.2. MIKROPLASTIKA

Posljednjih desetljeća potražnja i uporaba plastike u raznim industrijama kontinuirano raste. Međutim, zbog prekomjernog iskorištavanja i neučinkovitog upravljanja, procjenjuje se da plastika čini do 54% (po masi) antropogenih otpadnih materijala ispuštenih u okoliš<sup>10</sup> te je pitanje plastičnog otpada postalo ključni izazov u očuvanju okoliša. Od 2004. pojam "mikroplastika" (MP) se počeo popularno koristiti, a nedavno je definiran kao čestica nastala iz polimernih materijala pravilnog ili nepravilnog oblika veličine od 1  $\mu\text{m}$  do 5 mm. No, neki istraživači tvrde da je "mikroplastika" sveobuhvatni izraz za niz jedinstvenih kemijskih spojeva.<sup>11</sup>

### 2.2.1. Izvori mikroplastike

Mikroplastika potječe iz raznih izvora, ali oni se mogu općenito kategorizirati kao primarni: izravno oslobađanje malih čestica, na primjer, kao rezultat upotrebe kuglica ili praha, te sekundarni: mikroplastika nastaje uslijed usitnjavanja većih predmeta.



Slika 2.9. Izvori mikroplastike

Čestice dimenzija mikroplastike izravno se koriste za mnoge različite primjene. Plastične granule (promjera oko 5 mm) i prah (<0,5 mm) koriste se kao sirovina za proizvodnju većih predmeta, a prisutnost tih kuglica (također poznatih kao „nurdles“ ili sirenine suze) u okolišu naširoko je prijavljena kao posljedica industrijskih izlivanja. Male plastične čestice, tipičnih

dimenzija oko 0,25 mm također se široko koriste kao abrazivi u kozmetičkim proizvodima i kao industrijski abraziv za pjeskarenje. Mikroplastika iz kozmetike i sredstava za čišćenje (poznata i kao mikrozrnca) prenosit će se s otpadnom vodom kroz kanalizaciju i malo je vjerojatno da će biti učinkovito uklonjena pročišćavanjem kanalizacije, te se stoga nakuplja u okolišu. Uz izravno otpuštanje primarne mikroplastike, veći dijelovi plastičnog otpada postupno će postati krhki pod djelovanjem ultraljubičastog svjetla i topline, a zatim će se usitnjavati fizičkim djelovanjem vjetra i valova. Stoga velike krhotine predstavljaju značajan izvor mikroplastike.<sup>12</sup> Osim fragmentacije u okolišu, neki se predmeti također fragmentiraju tijekom uporabe što uzrokuje ispuštanje čestica mikroplastike u okoliš kao posljedica svakodnevne uporabe ili čišćenja, npr. abrazija auto guma, različitih boja i lakova u kućanstvu, za brodove, jahte i prometne znakove, otpuštanje vlakana iz odjevnih predmeta kao posljedica pranja itd.<sup>13</sup> Sada je evidentno da je, kao zajednička posljedica ovih različitih izvora, mikroplastika široko rasprostranjena u prirodnim staništima i u organizmima koji tamo žive. Naše razumijevanje mikroplastike znatno je napredovalo u posljednjem desetljeću, ali je još uvijek u povojima te je naše znanje o relativnoj važnosti različitih izvora, prostornih trendova u distribuciji i brojnosti, vremenskih trendova ili učinaka na okoliš još uvijek poprilično ograničeno.<sup>12</sup>

### **2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš**

Kad mikroplastika završi u okolišu, s vremenom dolazi do njene akumulacije. Čestice se nakupljaju u okolišu, prekrivaju tlo, sprječavaju pristup kisiku i na taj način određenim biljnim vrstama i mikroorganizmima usporavaju i sprječavaju razvoj. Mikroplastika sama po sebi nije toksična, no problem nastaje kada biva progutana od strane brojnih organizama jer se pogrešno smatra hranom (zbog njene veličine, boje ili biofilmova) ili se slučajno uzme (tj. hranjenjem filtrom ili vezanjem za čestice hrane). Pošto je neprobavljiva, predstavlja opasnost za žive organizme. Procesima biomagnifikacije i bioakumulacije kasnije dolazi do kontaminacije mikroplastikom na višim trofičkim razinama. Uočeni su brojni štetni učinci, a na toksičnost utječu kemijska i fizikalna svojstva polimera i svojstva eventualno dodanih aditiva. Moguća toksičnost na ovaj način unešene mikroplastike je vjerojatno uzrokovana:

- stresom izazvanim gutanjem
- curenjem kemikalija, poput aditiva

- izloženošću adsorbiranim/otpuštenim zagađivačima (tj. postojećim organskim onečišćivačima)

Naknadni toksikološki učinci uključuju utjecaje na reprodukciju, dinamiku populacije, oksidativni stres, fizičke blokade, fiziologiju, ponašanje pri hranjenju i unos hranjivih tvari, kao i metaboličke, imunološke i funkcije jetre. Osim toga, kemijski dodaci mogu iscuriti iz mikroplastike, što može poremetiti hormonske sustave i kralježnjaka i beskralježnjaka.

U morskom okolišu, vrste na dnu hranidbenog lanca, poput planktona, igraju ključnu ulogu u održavanju ravnoteže ekosustava; oni osiguravaju hranu za više trofičke razine i imaju važnu ulogu u kruženju ugljika. No, fitoplankton izložen mikroplastici može pokazivati različite stanične i biokemijske učinke, uključujući oslabljenu fotosintezu i inhibiciju rasta. Dodatno pogoršavajući problem, zooplankton može konzumirati mikroplastiku zbog svoje veličine u odnosu na prirodni plijen i pokazalo se da se manje hrani primarnim proizvođačima zbog konzumacije mikroplastike. To rezultira naknadnim smanjenjem rasta i reprodukcije.<sup>14</sup> Nedavni radovi su pokazali da čak i pri niskim koncentracijama mikroplastike to može ubrzati gubitak otopljenog kisika u oceanima.<sup>15</sup>

Dalje u prehrambenom lancu, ribe mogu konzumirati mikroplastiku izravno ili putem trofičkog prijenosa. Ribe izložene mikroplastici pokazale su brojne toksične učinke uključujući smanjeni unos hrane, odgođeni rast, oksidacijska oštećenja, oštećen metabolizam lipida i sadržaj kolesterola u mišićima i jetri, strukturna oštećenja crijeva, jetre, škrge i mozga te negativne učinke na metabolizam ravnoteže, ponašanja i plodnosti. Čak je zabilježeno smanjenje plodnosti u sljedećim generacijama. Za morsku megafaunu koja se hrani filtrima, do 99% unosa mikroplastike vjerojatno se događa putem trofičkog prijenosa.<sup>14</sup> Jedna studija procjenjuje da plavi kitovi dnevno progutaju do 10 milijuna mikroplastike, što je ekvivalentno gotovo 45 kilograma, u usporedbi s otprilike 400.000 mikroplastike koju dnevno pojedu grbavi kitovi.<sup>16</sup> Međutim, nije samo plastika ono što zabrinjava, već i ispiranje opasnih kemikalija kao što su poliklorirani bifenili (PCB), bisfenol A (BPA) i ftalati. Još jedan problem je sposobnost mikroplastike da prenosi patogene koji mogu zaraziti i ljude i životinje iz kopnenih izvora u priobalna područja oceana.<sup>14</sup> Pokazalo se da se takvi patogeni mogu povezati s mikroplastikom, posebno mikrovlaknima, u morskoj vodi i mikroplastika stoga može biti put prijenosa patogena u morski okoliš, što predstavlja problem i za divlje životinje i za ljudsko zdravlje.<sup>17</sup>

Iako je naglasak u istraživanju stavljen na mikroplastiku u morskom okolišu, utjecaj mikroplastike seže puno dalje od oceana. Otprilike 80% mikroplastike pronađene u morskom i obalnom okolišu proizvodi se, koristi i odlaze na kopno, a istraživači procjenjuju da bi kopneno onečišćenje mikroplastikom moglo biti 4-23 puta veće nego u morskom okolišu.<sup>18</sup> Stoga, smatra se da je tlo veći rezervoar za plastiku u okolišu od oceana, s brojnim dugoročnim negativnim učincima. Sve je više dokaza da mikroplastika ima utjecaj na kopnene organizme koji olakšavaju kritične funkcije ekosustava. Na primjer, grinje, nematodi i gliste igraju bitnu ulogu u razgradnji i otpuštanju hranjivih tvari u tlo. No studije su pokazale da prisutnost mikroplastike u tlu rezultira gubitkom težine i promjenom navika gujavica pri kopanju, te smanjenjem broja grinja i nematoda.<sup>19</sup> Nadalje, otkriveno je da toksičnost na gliste ovisi o vremenu, što ukazuje da čak i biorazgradiva plastika može izazvati toksične učinke, poput oksidativnog stresa i fibroze crijevnog tkiva.<sup>20</sup> Stoga je ključno razumjeti ove interakcije kako bi se spriječila degradacija kvalitete tla i svako naknadno smanjenje preživljavanja biljaka i organizama. Sve veći broj istraživanja se počinje fokusirati na utjecaje mikroplastike na kopnene sisavce, prvenstveno miševe i štakore, kao i male kopnene ptice. Dokazano je da se kod miševa i štakora nanoplastika može premještati unutar tijela u različite organe i tkiva, pri čemu se čestice otkrivaju u bubrezima, jetri, plućima, slezeni, srcu, jajnicima, testisima i crijevima što je rezultiralo biokemijskim i strukturnim oštećenjima s vidljivim poremećajima rada crijeva, jetre te sustava za izlučivanje i reproduktivnog sustava. Kod ispitivanih ptica smanjenje tjelesne mase uočeno je nakon samo 9 dana unosa mikroplastike.<sup>21</sup> Kontaminacija ljudskog prehrambenog lanca nije uzrokovana samo mikroplastikom koja se nalazi u plodovima mora. Gotovo 80 posto mesa i mliječnih proizvoda dobivenih s domaćih životinja sadrži mikroplastiku, kako je otkriveno u nedavnoj studiji, pri čemu 7 od 8 uzoraka govedine, 18 od 25 testiranih uzoraka mlijeka i svi uzorci krvi sadrže plastične čestice.<sup>22</sup> Pretpostavlja se da velika količina plastike potječe iz njihove hrane – svi uzorci peleta i usitnjene hrane imali su plastiku, dok u svježoj hrani nije pronađena kontaminacija. Međutim, toksikološki rizici ovih nalaza za zdravlje ljudi i životinja još nisu poznati.

## 2.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Tehnike karakterizacije polimera i polimernih materijala mogu se podijeliti na: spektroskopske, toplinske, mikroskopske, mehaničke i reološke metode. Spektroskopske metode koje se najčešće koriste su infracrveno zračenje s Fourierovim transformacijama (FTIR), nuklearna magnetska rezonancija (NMR) i UV/VIS spektroskopija i rendgenska difrakcija (XRD), a služe za identifikaciju kemijskog sastava i djelomično strukture polimera. Najpoznatijim toplinskim metodama smatraju se termogravimetrija (TG, DTG), diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) i dinamičko-mehanička analiza (DMA). Ove metode omogućuju nam praćenje ponašanja polimernih materijala u različitim temperaturnim uvjetima. Od mikroskopskih uređaja izdvajaju se pretražni (eng. scanning) elektronski mikroskop (SEM), transmisijski elektronski mikroskop (TEM), pretražni mikroskopi sa sondom (AFM i sl.) te optički mikroskop (OM). Ovi mikroskopi koriste se za određivanje morfologije i topologije polimera višefaznih sustava. Pod mehaničke metode svrstavaju se test naprezanje-istezanje, test žilavosti i tvrdoće kojima se primjenom djelovanja vanjske sile određuje čvrstoća, elastičnost i tvrdoća materijala. Reološke metode karakterizacije omogućuju određivanje viskoznosti polimernih otopina, suspenzija ili taljevina, a među njima se izdvajaju viskozimetrijske metode. Metoda rendgenske difrakcije koristi se za kvalitativnu i kvantitativnu analizu kristalnih materijala, a njome je moguća identifikacija faza, određivanje parametara jedinične ćelije, postotka kristalnosti materijala itd.<sup>23</sup> Upotrebom svih navedenih metoda određuju se svojstva polimera i polimernih materijala i na taj način se materijali karakteriziraju (opisuju) te na osnovu toga možemo predvidjeti njihovo ponašanje u određenim uvjetima primjene.<sup>2</sup>

### 2.3.1. Difuzna refleksijska spektroskopija

Difuzna refleksna spektroskopija (DRS) je spektrofotometrijska metoda karakterizacije koja je prvu upotrebu doživjela za karakterizaciju boje tla kao zamjena za nepouzdanu vizualnu procjenu. Princip metode zasniva se na mjerenju refleksije. Refleksija, koja je osnovna veličina koja karakterizira proces refleksije, je definirana kao omjer reflektiranog toka elektromagnetskog zračenja (ili snage) i upadnog toka zračenja (ili moći). Općenito, refleksija tla na bilo kojoj valnoj duljini  $\lambda$  može se smatrati zbrojem dviju komponenti: regularne (ili zrcalne, ili zrcalne) refleksije i difuzne (ili volumenska ili neusmjerena) refleksije. Snop svjetlosti koji pada na ravnu glatku površinu kristala većeg od presjeka snopa



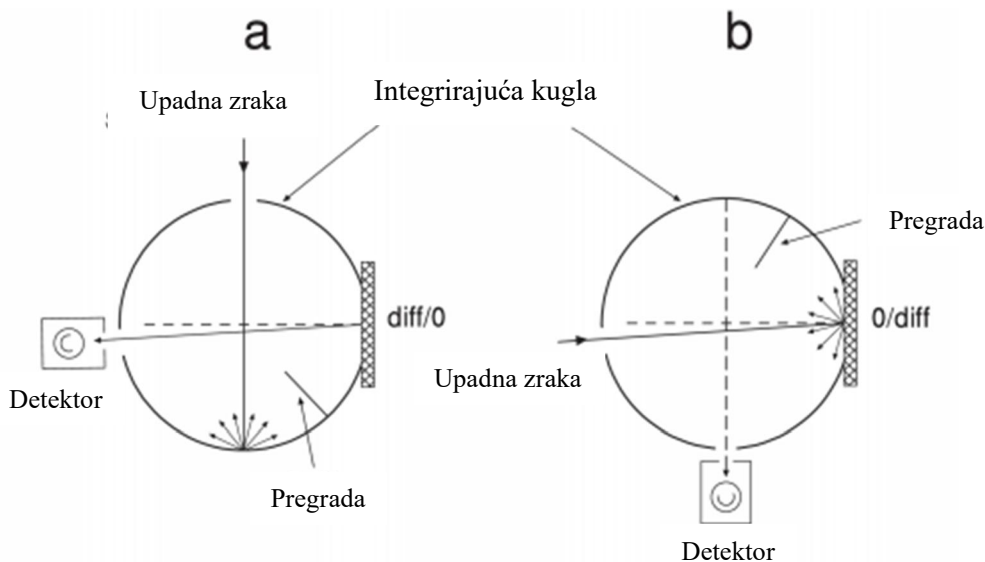
se dijelom zrcalno reflektira, a dijelom lomi. Tok zračenja se apsorbira po Lambertovom apsorpcijskom zakonu:

$$I = I_0 e^{-K_T x}$$

gdje je  $I$  tok zračenja koji se prenosi od početnog toka  $I_0$  nakon prolaska kroz sloj debljine  $x$  medija s koeficijentom apsorpcije (ili ekstinkcije)  $K_T$  izmjenjenog u prijenosu. Kada su dimenzije čestice male u usporedbi s presjekom snopa, a velike u odnosu na valnu duljinu svjetlosti, javljaju se i pojave difrakcije jer zrake koje udaraju u kristal i prolaze pored njega rezultiraju interferencijom među elementarnim valovima. U prahu nasumično orijentiranih čestica takve veličine, dio upadne svjetlosti vraća se pod svim kutovima u hemisferu porijekla svjetlosti. Fenomen koji proizlazi iz refleksije, loma, difrakcije i apsorpcije čestica orijentiranih u svim smjerovima naziva se difuzna refleksija. Ako su dimenzije čestice slične ili manje od valne duljine, tada doprinosi refleksije, refrakcije i difrakcije intenzitetu i kutnoj distribuciji reemitiranog toka zračenja su usporedivi i nemoguće ih je odvojiti. Fenomen se tada opisuje kao raspršenje. Različite teorije su dale razumno čvrstu osnovu za tumačenje pojedinačnog raspršenja izoliranim molekulama apsorbirajućih ili neapsorbirajućih izotropnih čestica. Međutim, kako se udaljenost između čestica smanjuje, pojedinačno raspršenje prepušta mjesto višestrukog raspršenju, koje logično prevladava u gusto pakiranim kristalnim prahovima i mješavinama pigmenta. Ne postoji opće kvantitativno rješenje problema višestrukog raspršenja, stoga su razvijene fenomenološke teorije za opisivanje svojstava sustava. Nekoliko teorija temelji se na dvije konstante koje karakteriziraju apsorpciju i raspršenje po jedinici debljine sloja medija. Ovi takozvani koeficijenti apsorpcije i raspršenja se općenito uzimaju kao svojstva ozračenog sloja, za kojeg se pretpostavlja da je kontinuiran, te su eksperimentalno dostupni.

Mjerenja difuzne refleksije obično se izvode korištenjem UV-VIS spektrofotometra opremljenog dodatkom za difuznu refleksiju (integrirajuća kugla) koji može prikupiti reflektirani tok. Trenutno postoji mnogo istraživačkih spektrofotometara visokih performansi koji se mogu opremiti integrirajućom sferom, koja obično zamjenjuje držače ćelija koje se koriste za mjerenje prijenosa u mjernom odjeljku. Integrirajuća kugla je šuplja kugla iznutra obložena bijelom materijalom difuzne refleksije blizu 1. Kugla ima otvore kroz koje može prodrijeti zračenje i otvore za montiranje uzoraka i standarda i postavljanje odgovarajućih detektora. Komercijalno dostupne sfere promjera su od 50 do 250 mm i iznutra su presvučene politetrafluoretilenom (PTFE, teflon) visoke difuzne refleksije ili barijevim sulfatom

(BaSO<sub>4</sub>). Njihova funkcionalnost se poboljšava s povećanjem promjera i smanjenjem udjela otvora. Kao opće pravilo, ne smije više od 5% površine kugle biti zauzeto otvorima luka. U praksi, refleksijska mjerenja se izvode pod određenim geometrijskim uvjetima.



**Slika 2.10.** Shema koja pokazuje: a) diff/0 i b) 0/diff standard osvjetljenja i geometriju promatranja u integrirajućoj kugli

Na primjer, pod specifične hemisferno-usmjerenim (diff/0) uvjetima refleksije prikazane na slici 2.10. a), refleksija se mjeri osvjetljavanjem uzorka difuznim svjetlom (generiranim snopom upadne svjetlosti koja pada na točku površine kugle) tako da kut između normale prema površini uzorka i os svjetlosnog snopa ne prelaze 10°. Komercijalni spektrofotometri mjere usmjerenno-hemisfernu (0/diff) refleksiju, pri čemu je uzorak osvjetljen snopom čija se os ne udaljava za više od 10° od normale na uzorak, a reflektirano zračenje prikupljeno kuglom ide do detektora. Savršeni reflektirajući difuzor, definiran kao idealan jednolik difuzor s refleksijom jednakom 1, ne postoji u prirodi, stoga su korišteni bijeli standardi u mjerenjima difuzne refleksije, sekundarni standardi čija je refleksija poznata i utvrđena pomoću posebnih postupaka kalibracije. Dimljeni magnezijev oksid (MgO) korišten je kao standard dugi niz godina jer je njegova apsolutna refleksija u vidljivom području blizu 0,98. Trenutno, prikladnim standardima smatraju se barijev sulfat i teflon (PTFE). BaSO<sub>4</sub> ima apsolutnu refleksiju od 0,973 do 0,988 u rasponu valnih duljina od 380 do 750 nm, i >0,95 u rasponu valnih duljina od 750 do 1500 nm. Teflon ima mikrokristalnu strukturu nastalu pod pritiskom i izvrsna svojstva refleksije. Prešane tablete teflona pokazuju vrijednosti refleksije >0,99 u rasponu valnih duljina od 400 do 1500 nm i >0,95 u rasponu valnih duljina od 250 do

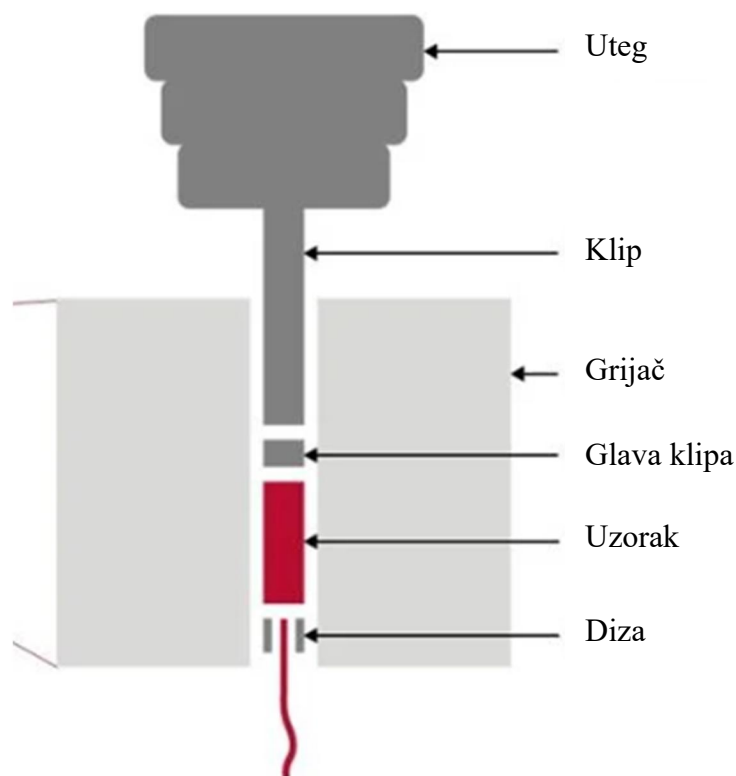
2500 nm. Materijali prikladni za radne standarde uključuju neka opalna stakla, keramičke ploče te razne mješavine prašaka. Međutim, zahtijevaju povremenu ponovnu kalibraciju jer prašina, vlaga i izloženost zračenju utječu na njihova optička svojstva. U praksi, barijev sulfat je prikladan za većinu primjena.

Spektri difuzne refleksije jako su osjetljivi na način na koji je tlo ili uzorak pripremljen. Ne postoji najbolji univerzalni postupak za tu svrhu. Stoga operater mora pažljivo razmotriti čimbenike koji na njih mogu utjecati ili značajke spektra iz kojeg se trebaju izvesti korisne informacije. Veličina čestica je čimbenik koji najviše utječe na refleksiju. Najbolji rezultati postižu se s malim veličinama čestica, stoga je općenito preporučljivo samljeti uzorak do veličine finog mulja (<10  $\mu\text{m}$ ). Postupak mljevenja i intenzitet također utječu na spektar konačnog produkta. Brzo i učinkovito mljevenje koje pružaju kuglični mlinovi nije uvijek preporučljivo jer određenom energijom mljevenja, neki se minerali mogu pretvoriti u druge. Također, na površini nekih minerala mogu se formirati amorfne prevlake. Preferencijalna orijentacija čestica slojevitih silikata, a povremeno i drugih minerala (npr. feldspata), mora se izbjegavati jer rezultira pravilnom refleksijom, a time i kršenjem zakona difuzne refleksije. Zbog toga se prah tla obično pritisne na grubu površinu kao što je mutno staklo ili neglazirani papir.<sup>24</sup>

### **2.3.2. Viskoznost polimernih materijala**

Viskoznost je fizikalno svojstvo fluida koje se predstavlja kao otpor fluida (tekućine ili plina) na promjenu vlastitog oblika ili otpor kretanju vlastitih slojeva, jednog u odnosu na drugi, odnosno viskoznost označava otpor protoku. Budući da dio tekućine koji se pod utjecajem vanjskih napreznja kreće i nosi do neke mjere susjedne dijelove, tako se viskoznost može smatrati unutarnjim trenjem između molekula; takvo trenje suprotstavlja se razvoju razlika u brzini slojeva unutar tekućine. Za mnoge tekućine tangencijalno ili smično napreznje koje uzrokuje protok izravno je proporcionalno brzini smične deformacije. Drugim riječima, smično napreznje podijeljeno s brzinom smične deformacije konstantno je za danu tekućinu pri određenoj temperaturi. Ta se konstanta naziva dinamička ili apsolutna viskoznost, a često i jednostavno viskoznost. Fluidi koji se ponašaju na ovaj način nazivaju se Newtonovi fluidi prema sir Isaacu Newtonu.

Taljevine polimera ponašaju se upravo kao njutnovski fluidi. Da bi se opisao protok taljevine polimera u industriji se često koristi reološka metoda određivanja brzine protjecanja taljevine (eng. Melt Flow Rate, MFR). MFR je zapravo mjera protoka odnosno fluidnosti rastaljenog polimera. Rezultat ispitivanja, koji se naziva brzina protoka mase taljevine ili brzina protoka volumena taljevine (eng. Melt Volume Rate, MVR), definira se kao količina mase ili volumena polimera koji protječe kroz dizu pri određenoj temperaturi i tlaku. Ispitivanje se provodi na sljedeći način. Mala količina termoplastičnog uzorka (obično u obliku granula ili pahuljica) zagrijava se u grijaču na određenoj temperaturi, tali se u viskoznu tekućinu i istiskuje iz kapilarne matrice pomoću klipa opterećenog utezima točno definirane mase prema standardima. Nakon što dovoljno ekstrudata uzorka izađe iz matrice, on se uklanja i važe ili se volumen uzorka mjeri pomoću stroja. (Slika 2.11.)



**Slika 2.11.** Shema aparature za ispitivanje brzine protjecanja taljevine

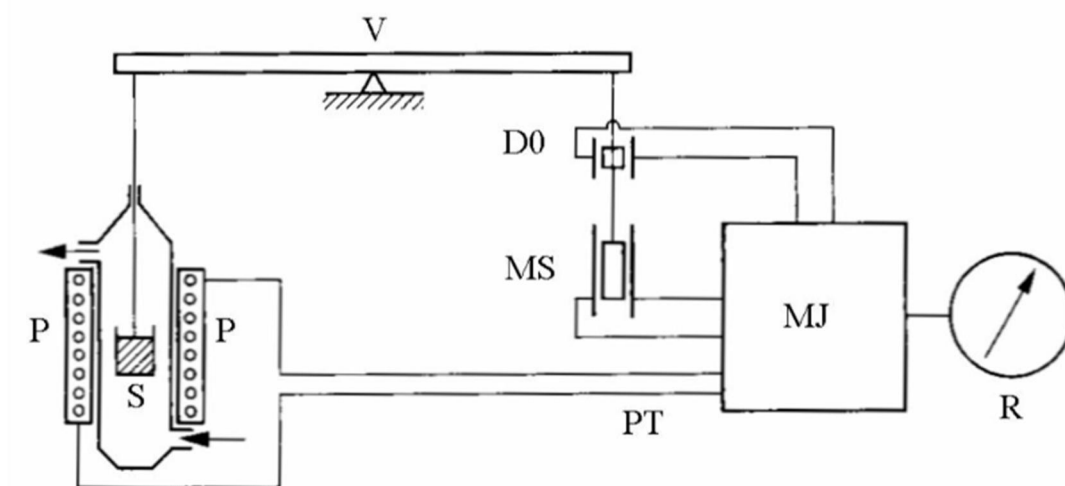
ASTM D1238 i ISO 1133 najčešći su standardi za ispitivanja protoka taline i definiraju specifikacije opreme, kao i metode ispitivanja. Budući da su različite temperature i težine utega dopuštene prilikom ispitivanja protjecanja taljevine (postoje samo prijedlozi za svaku vrstu materijala), parametre ispitivanja uvijek treba prikazati s MFR/MVR rezultatima.

Obično, MFR/MVR polimera je obrnuto proporcionalan njegovoj molekularnoj masi i viskoznosti. Iako se ne koristi često u odjelima istraživanja i razvoja, ispitivanje protoka taljevine vrlo je uobičajeno u laboratorijima za kontrolu kvalitete i kontrolu procesa. MFR metoda se u industriji uobičajeno koristi za:

- Provjeru internog materijala
- Provjera kvalitete ulaznog materijala
- Usporedbu novih materijala prilikom razvoja proizvoda
- Kao alat za procjenu novih dobavljača materijala
- Brze usporedbe nizova materijala
- Procjena svojstava tečenja za jednostavne postupke ekstruzije
- Predviđanja o tome kako će se polimer ponašati u nizu tehnika obrade.<sup>25</sup>

### 2.3.3. Termogravimetrijska analiza polimera

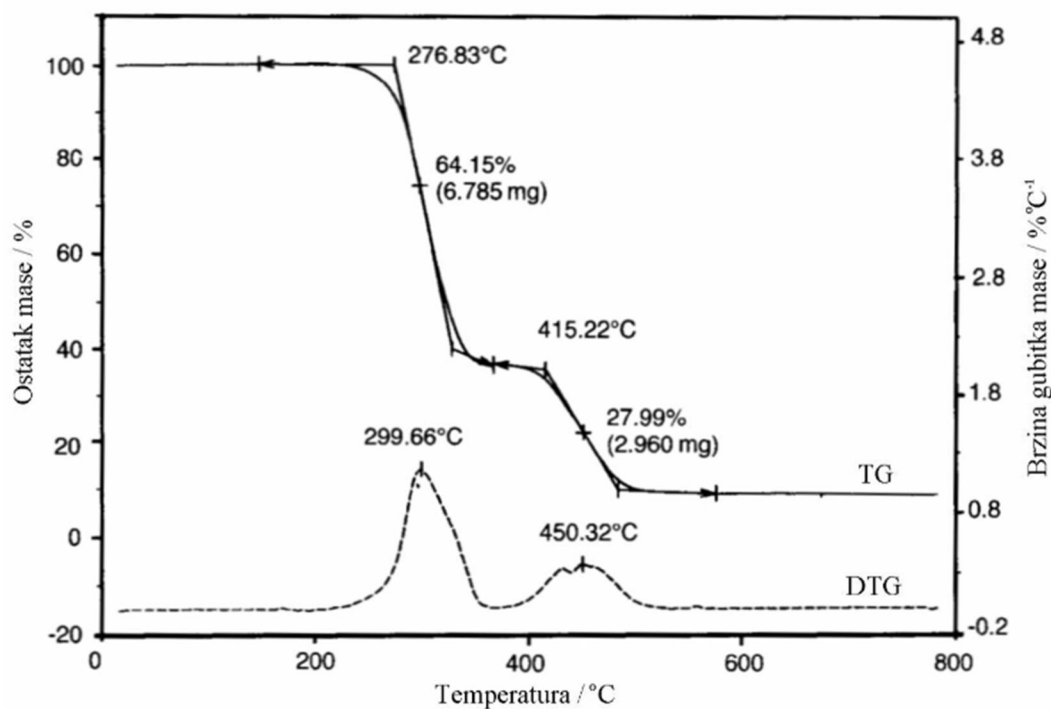
Termogravimetrijskom analizom (TGA) mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program). Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeć (Slika 2.12.). Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase uzorka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno je proporcionalna promjeni mase uzorka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin.



**Slika 2.12.** Shema TG uređaja: V-vaga, S-uzorak, P-peć, PT-programiranje temperature, D0-detektor nulte točke, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj

Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi  $dm/dT$ , odnosno po vremenu  $dm/dt$  (diferencijalna dinamička odnosno izotermna krivulja).

Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitnom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo i sl.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari. Također se mjerenjem relativnih površina ispod maksimuma može procijeniti relativan gubitak mase pojedinih komponenti. Tipične TG i DTG krivulje pokazane su na slici 2.13.



**Slika 2.13.** TG i DTG krivulja PVC-a u temperaturnom području od 0 °C do 800 °C, u dušiku, pri brzini zagrijavanja 10 °C/min

Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimaciju, sorpciju) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Karakterizacija polimera termogravimetrijskom analizom uključuje kvantitativnu i

kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekularnih komponenata te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidativne razgradnje.<sup>26</sup>

### 2.3.3.1. Kinetika toplinske razgradnje polimera

Toplinska razgradnja polimera svrstava se pod reakcije u čvrstom stanju što znači da je u velikoj većini slučajeva proces složen, sastavljen od niza usporednih i/ili slijednih stupnjeva te je aktiviran vanjskim djelovanjem toplinske energije. Primjenom termogravimetrijske analize pri dinamičkim i izotermnim uvjetima dobivaju se eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu ovakvih reakcija. Kinetički podatci o toplinskoj razgradnji polimera dobiju se iz osnovnih jednadžbi za izračunavanje brzine gubitka mase uzorka kao i njene ovisnosti o temperaturi:

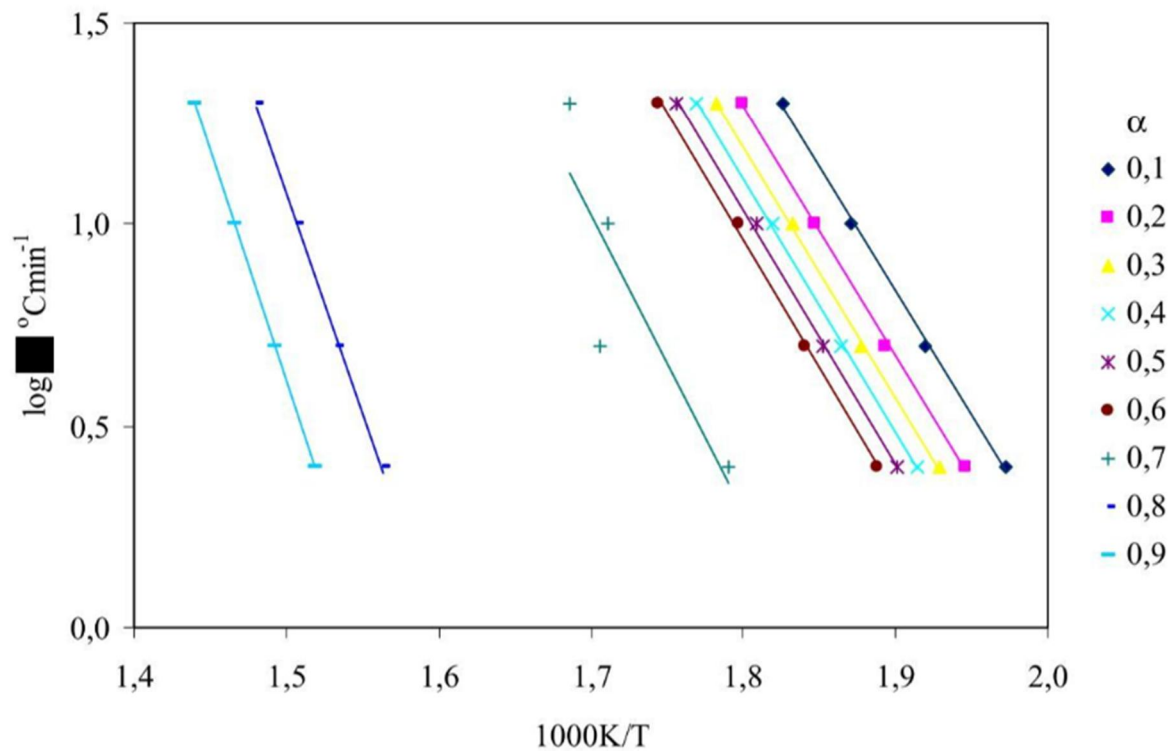
$$r = \frac{d\alpha}{dt} \equiv \beta \frac{d\alpha}{dt} = k * f(\alpha) = A * e^{-\frac{E_a}{RT}} * f(\alpha)$$

gdje je  $r$  brzina reakcije /min<sup>-1</sup>,  $\alpha$  stupanj konverzije,  $t$  vrijeme /min,  $T$  temperatura /K,  $\beta$  brzina zagrijavanja /K min<sup>-1</sup>,  $k(T)$  konstanta brzine reakcije /min<sup>-1</sup>,  $f(\alpha)$  kinetički model,  $A$  predeksponencijalni faktor /min<sup>-1</sup>,  $E_a$  aktivacijska energija /J mol<sup>-1</sup>,  $R$  opća plinska konstanta /J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>. Stupanj konverzije  $\alpha$  definira se kao omjer  $(m_0 - m)/(m_0 - m_f)$ , gdje su  $m_0$ ,  $m$  i  $m_f$  početna, trenutna i ostatna masa uzorka. Kinetički parametri se mogu pouzdano izračunati bez pretpostavljanja kinetičkog modela na osnovu nekoliko eksperimentalnih TG krivulja koje su snimljene pri različitim brzinama zagrijavanja. Budući da su međusobno povezani, vrlo je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je energija aktivacije  $E_a$ . Da bi se odredila energija aktivacije primjenjuju se različite izokonverzijske metode.

Najpoznatija i najjednostavnija metoda određivanja kinetičkih parametara je izokonverzijska Flynn-Wall-Ozawa (FWO) metoda koja ne zahtjeva poznavanje niti pretpostavljanje  $f(\alpha)$ , no zahtjeva snimanje dinamičkih TG krivulja pri najmanje 3 različite brzine zagrijavanja. Metoda se zasniva na jednadžbi:

$$\log \beta = -0,4567 \frac{E_a}{RT} * \frac{1}{T_i}$$

Crtanjem ovisnosti  $\log\beta$  o  $1/T$  za svaki  $\alpha = \text{konst.}$  i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca (Slika 2.14.) iz čijih se nagiba odredi energija aktivacije za određenu konverziju.<sup>26</sup>



Slika 2.14. Izokonverzijski pravci dobiveni Flynn-Wall-Ozawa metodom



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

#### 3.1. MATERIJALI

Reciklat polipropilen (PP), koji je korišten u ovom radu je mljevenac polipropilena iz tvrtke Post-Plast d.o.o. Polipropilen se ubraja u skupinu termoplastičnih polimera, gustoća mu ovisi o udjelu kristalne faze i kreće se u rasponu od  $0.855 \text{ g/cm}^3$ , amorfni do  $0.946 \text{ g/cm}^3$ , kristalni, a temperatura taljenja može biti od 130 to 171 °C. Najčešće, u širokoj primjeni nalazi se semikristalan PP s približnim udjelom kristalne faze od 70%.

#### 3.2. PRIPRAVA UZORKA

##### 3.2.1. Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje polipropilena (PP) provedeno je na dvopužnom laboratorijskom ekstruderu RONDOL BenchTop 21 mm, UK (Slika 3.1.). Granule recikliranog polipropilena (PP) ekstrudirane su pri temperaturnom profilu ekstrudera  $T = 170/190/190/195/200/200 \text{ °C}$ , pri brzini vrtnje pužnog vijka od 50 rpm. Ekstrudirani polimer na izlazu dize je ohlađen u vodi pri čemu se formirala čvrsta nit,  $r = 2\text{mm}$ , koja je potom usitnjavana u granulatoru, Rondol, UK u granule. Postupak recikliranja proveden je u 4 ciklusa, a nakon svakog ciklusa odvojen je dio uzorka, koji je korišten za daljnju karakterizaciju.



Slika 3.1. Dvopužni ekstruder RONDOL BenchTop 21 mm, UK

### 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

#### 3.3.1. Difuzna refleksijska spektroskopija

Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS) provedena je UV–VIS spektrometrom 2600i Shimadzu, opremljenim ISR-2600Plus, uz upotrebu integrirajuće sfere za DRS snimanje. UV-Vis, DRS spektri snimljeni su na PP uzorcima prije i nakon svakog ciklusa recikliranja u rasponu valnih duljina od 200–800 nm, rezolucijom od 1 nm, a barit ( $\text{BaSO}_4$ ) je upotrijebljen kao standard bjeline.



Slika 3.2. UV–VIS spektrometar 2600i Shimadzu

#### 3.3.2. Određivanje brzine protjecanja taljevine

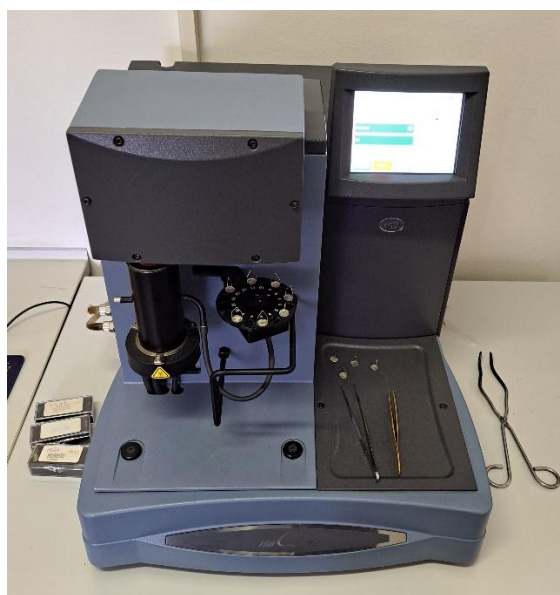
Brzina protjecanja taljevine (MFR) određena je na instrumentu Ceast MFI, Instron, USA po normi ASTM D1238. MFR je snimljen na uzorcima PP-a prije i nakon svakog ciklusa recikliranja pri temperaturi od 230 °C. Masa utega bila je 5,0 kg, a masa uzorka 6,0 g. Vrijeme predgrijavanja iznosilo je 400 s dok su dimenzije sapnice (dize): visina 8 mm, a otvor promjera 2,095 mm. Mjerna duljina iznosila je 25,4 mm.



**Slika 3.3.** Uređaj za mjerenje brzine protjecanja taljevine Ceast MFI, Instron, USA

### **3.3.3. Određivanje kinetike i toplinske razgradnje TG analizom**

Termogravimetrijska analiza (TGA) provedena je na uređaju TGA Q500, TA Instruments, USA. TGA je određen dinamičkom metodom na uzorcima PP-a mase 5 mg prije i nakon svakog ciklusa recikliranja. Mjerno područje temperature iznosilo je od 25 °C do 600 °C pri atmosferskom tlaku u struji dušika, dok su brzine zagrijavanja iznosile 5, 10, 15 i 20 °C/min.

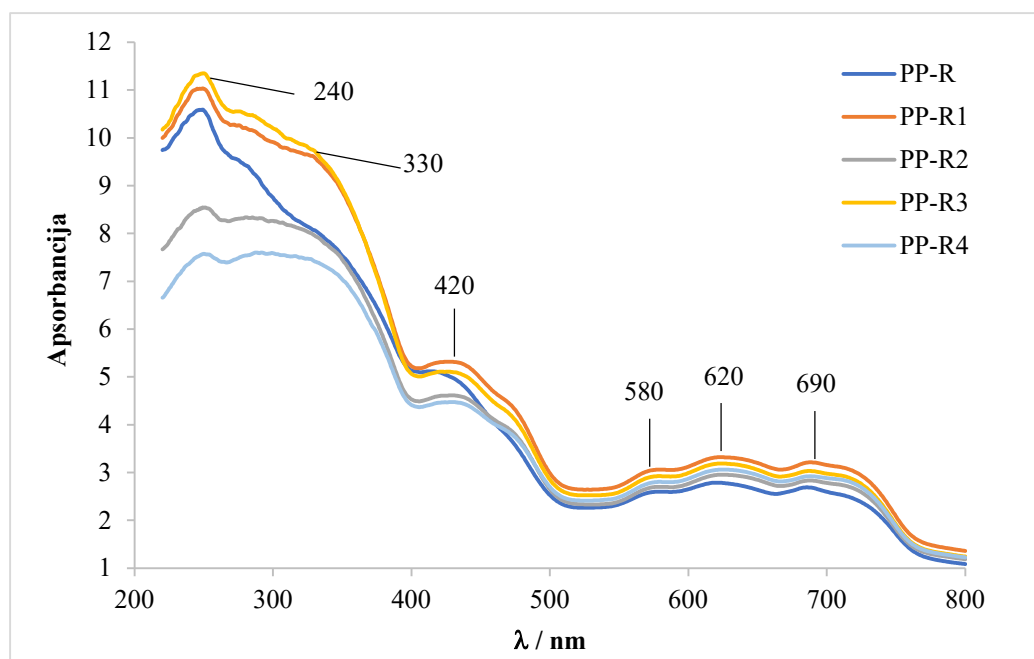


**Slika 3.4.** Termogravimetar TGA Q500, TA Instruments, USA

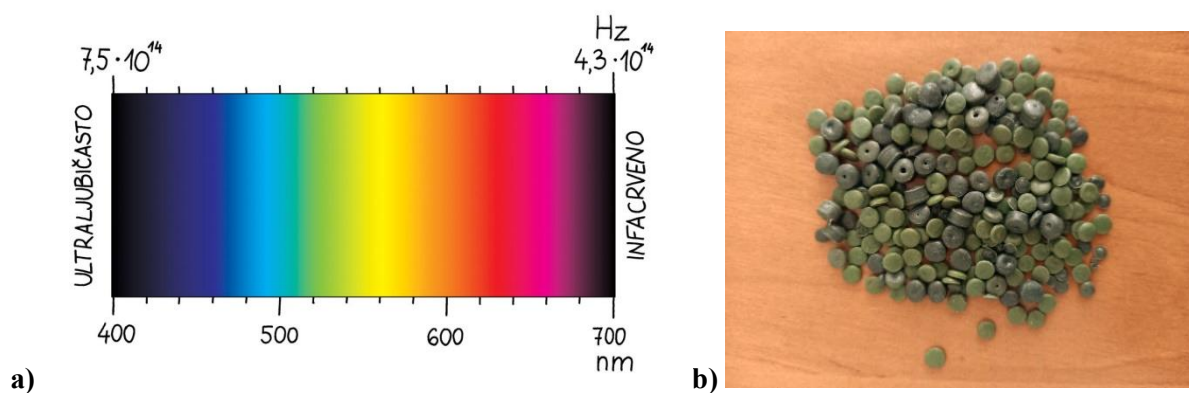
## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. REZULTATI I RASPRAVA DRS ANALIZE

DRS spektri višestruko recikliranih PP uzoraka; PP-R (reciklat), PP-R1 do PP-R4, što označava četiri ciklusa recikliranja, snimljeni su u području valnih duljina od 200 do 800 nm i prikazani su na slici 4.1. Dobiveni DRS spektri mogu se podijeliti u dva osnovna područja od 200 do 400 nm, spektar ultraljubičastog zračenja i područje od 400 do 800 nm, područje vidljivog dijela spektra (Slika 4.2 a).



Slika 4.1. UV-Vis-DRS spektri PP uzoraka prije i nakon svakog ciklusa recikliranja

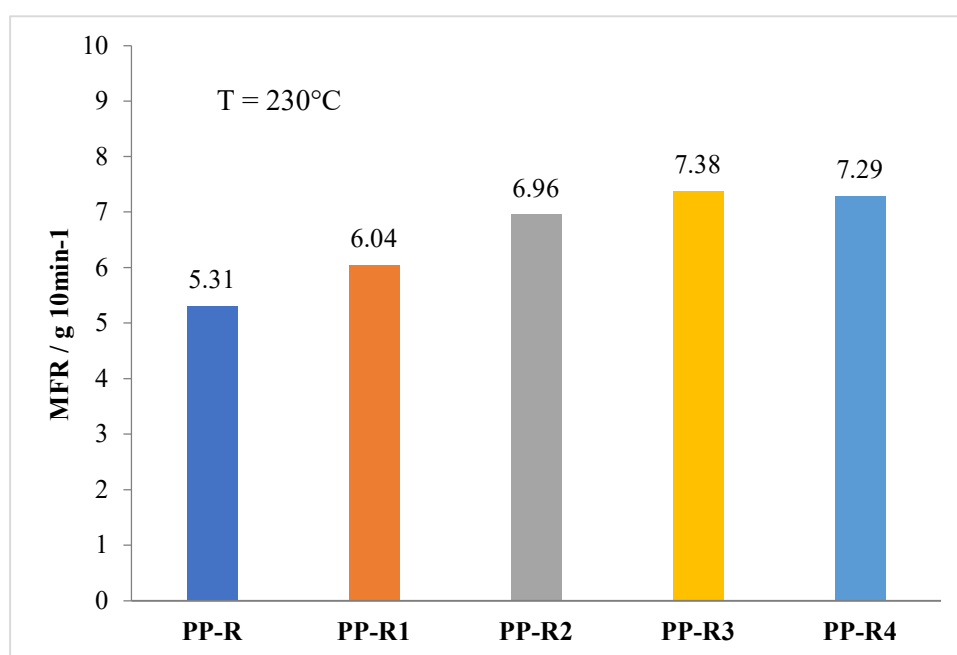


Slika 4.2 a) Razlaganje svjetlosti na boje, b) obojeni uzorci PP prije i nakon recikliranja<sup>27</sup>

Intenziteti apsorpcijskih maksimuma u području valnih duljina od 240 - 330 nm se mogu opisati kao posljedica procesa toplinske razgradnje polipropilena uslijed oksidacijskih procesa. Tijekom termooksidacijske razgradnje dolazi do pucanja lanaca polimera pri čemu nastaju različite oksidacijske skupine, prema mehanizmu razgradnje prikazanom na slikama 2.6. i 2.7. Tako, produkti ovih reakcija su ketonske grupe ( $C=O \Rightarrow RO\cdot$ ), hidroksi ( $\cdot OH$ ), hidroperoksi ( $\cdot OOH \Rightarrow ROO\cdot$ ) na krajevima polimernih lanaca.<sup>28</sup> Apсорpcijski maksimumi u području od 220 do 260 nm mogu se pripisati dienskim skupinama ( $-C=C-C=C-$ ) koje mogu nastati već tijekom sinteze, ali i kasnije tijekom procesa recikliranja, kako je to prikazano u mehanizmu toplinske razgradnje PP na slici 2.7.<sup>29</sup> Zatim, u području spektra oko 400 nm te u rasponu od 410-450 nm pojavljuje se maksimum, kao posljedica postojanja hidroperokso i/ili perokso skupina.<sup>30,31</sup> Nadalje, u području valnih duljina od 550 do 720 nm vidljiva je pojava 3 manja maksimuma (580, 620 i 690), dakle u vidljivom području, što je zbog reakcije uzorka na boju. Naime, početni uzorak PP je reciklat otapanih ambalažnih materijala, koji na sebi sadrži tisk i različite boje (izgled uzorka vidljiv je na slici 4.2.b)). Tako, iz DRS spektara može se zaključiti da je povećana koncentracija oksidacijske skupine prisutna u višestruko recikliranim uzorcima u odnosu na početni uzorak reciklat PP-R.

## 4.2. REZULTATI I RASPRAVA MFR ANALIZE

Rezultati dobiveni MFR analizom uzoraka polipropilena prije i nakon svakog ciklusa recikliranja prikazani su na slici 4.3. Pad molekulske mase s povećanjem brojem ciklusa recikliranja PP može se objasniti povećanjem indeksa tečenja taljevine s ciklusima ponovne obrade. Slika 4.3. pokazuje da su vrijednosti MFR-a za PP porasle kao funkcija broja ciklusa ponovne obrade, što ukazuje na gubitak molekulske mase polimerne matrice.<sup>32</sup> Rezultati istraživanja pokazali su obrnuto proporcionalan odnos između MFR i prividne viskoznosti, koja je izravno povezana s duljinom polimernog lanca.<sup>33</sup>

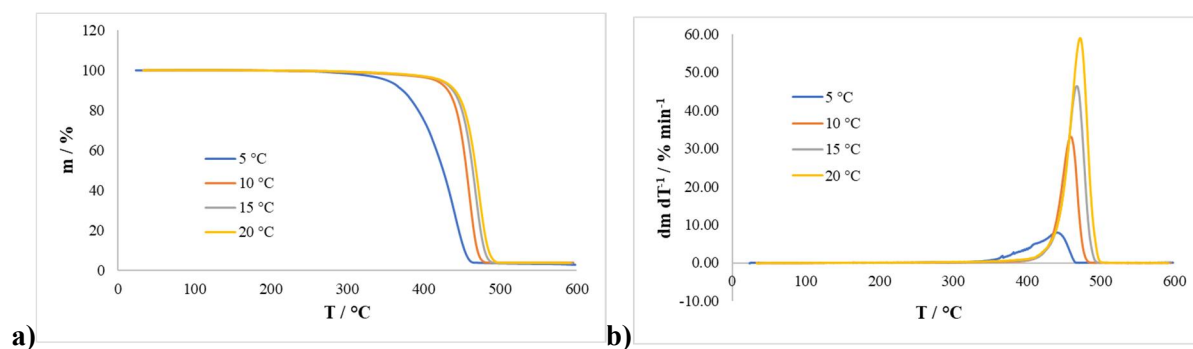


Slika 4.3. Rezultati MFR vrijednosti PP uzoraka s brojem ciklusa recikliranja

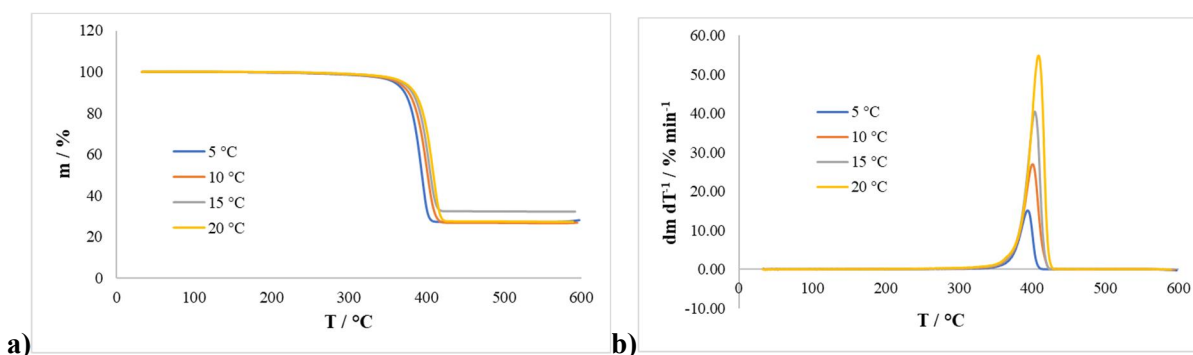
Tako se iz rezultata može vidjeti da između nultog i četvrtog ciklusa recikliranja, dolazi do porasta vrijednosti MFR-a za 37%, što ukazuje da pri višim temperaturama (230°C) određivanja MFR-a, svaka ponovna obrada ima veći utjecaj na vrijednost MFR. Takva tendencija porasta MFR na višim temperaturama ukazuje na prisutnost toplinske razgradnje.

### 4.3. REZULTATI I RASPRAVA TERMOGRAVIMETRIJSKE RAZGRADNJE

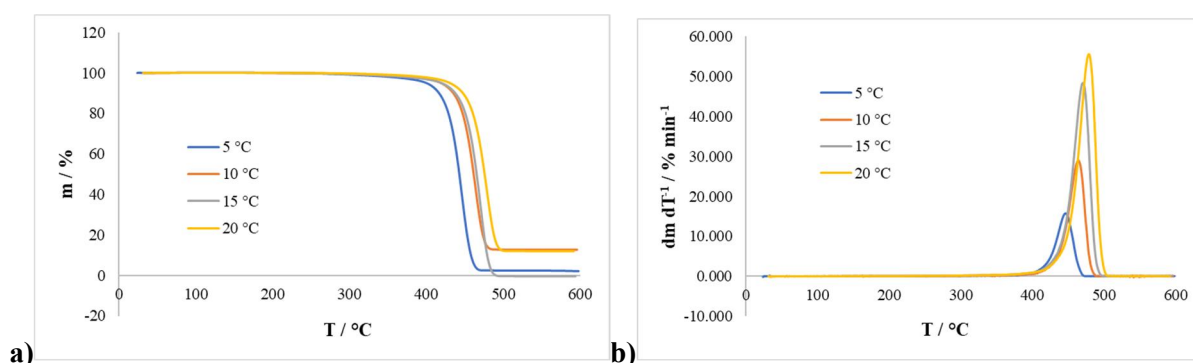
Rezultati termogravimetrijske analize (TGA) uzoraka polipropilena prije i nakon svakog ciklusa razgradnje prikazani su na slikama 4.4. - 4.8. kao TG krivulje (gubitak mase izražen u masenim postotcima u ovisnosti o promjeni temperature) i DTG krivulje (derivacija mase po temperaturi u ovisnosti o promjeni temperature) za različite brzine zagrijavanja (5, 10, 15 i 20 °C/min). Također, određene su vrijednosti temperatura početne razgradnje ( $T_{90}$ ), temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ), ugljenizirani ostatak ( $m_r$ ) i maksimalne brzina toplinske razgradnje ( $r$ ), a rezultati su dani u tablici 4.1.



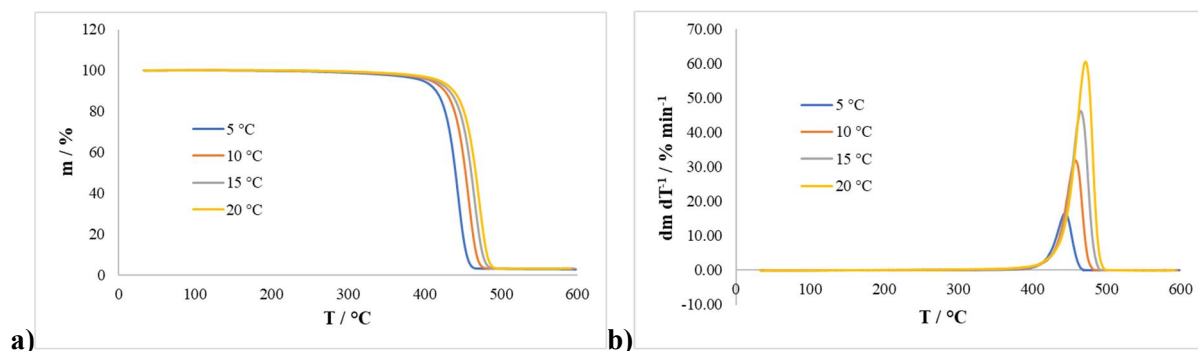
Slika 4.4. a) TG i b) DTG krivulje uzorka PP-R



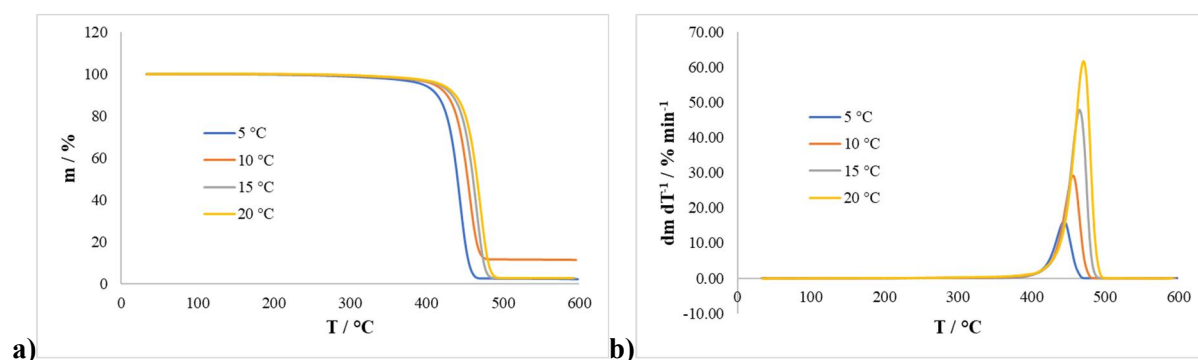
Slika 4.5. a) TG i b) DTG krivulje uzorka PP-R1



Slika 4.6. a) TG i b) DTG krivulje uzorka PP-R2



Slika 4.7. a) TG i b) DTG krivulje uzorka PP-R3



Slika 4.8. a) TG i b) DTG krivulje uzorka PP-R4

Iz dobivenih TG i DTG krivulja može se primijetiti da se termička razgradnja polipropilena za sve uzorke odvila u jednom stupnju, to ukazuje da se uzorci su homogenog kemijskog sastava, sastoje se samo od polipropilena. Temperaturni raspon tablica 4.1 u kojem je započinjala razgradnja, tj. kad se razgradilo 10 mas.% uzorka iznosio je 370 - 417 °C dok su se temperature maksimalne brzine razgradnje kretale u rasponu 440 - 480 °C što odgovara literaturnim vrijednostima.<sup>34</sup> Najveće brzine maksimalne razgradnje ( $r$ ) kretale su se u rasponu od 8 %/min za najnižu brzinu zagrijavanja (5°C/min) do čak 62 %/min za najvišu brzinu zagrijavanja (20°C/min) uz trend porasta vrijednosti sa svakim ciklusom recikliranja. Perma rezultatima iznimku toplinske razgradnje pokazuje uzorak PP-R1 čija je početka temperatura toplinske razgradnje 370 - 385 °C, temperatura maksimalne brzine razgradnje između 390 i 410 °C te ugljenizirani ostatak koji se kreće od 26 do 32 mas.%. Rezultati ukazuje na toplinsku razgradnju pri nižim temperaturama te nepotpuno izgaranje uzorka pa se može pretpostaviti da je struktura uzorka, nastala tijekom ekstrudiranja različita u odnosu na ostale ispitivane uzorke.

Također, iz dobivenih krivulja, za sve uzorke, može se primijetiti da s porastom brzine zagrijavanja rastu i temperaturni rasponi te temperaturni maksimumi termičke razgradnje,



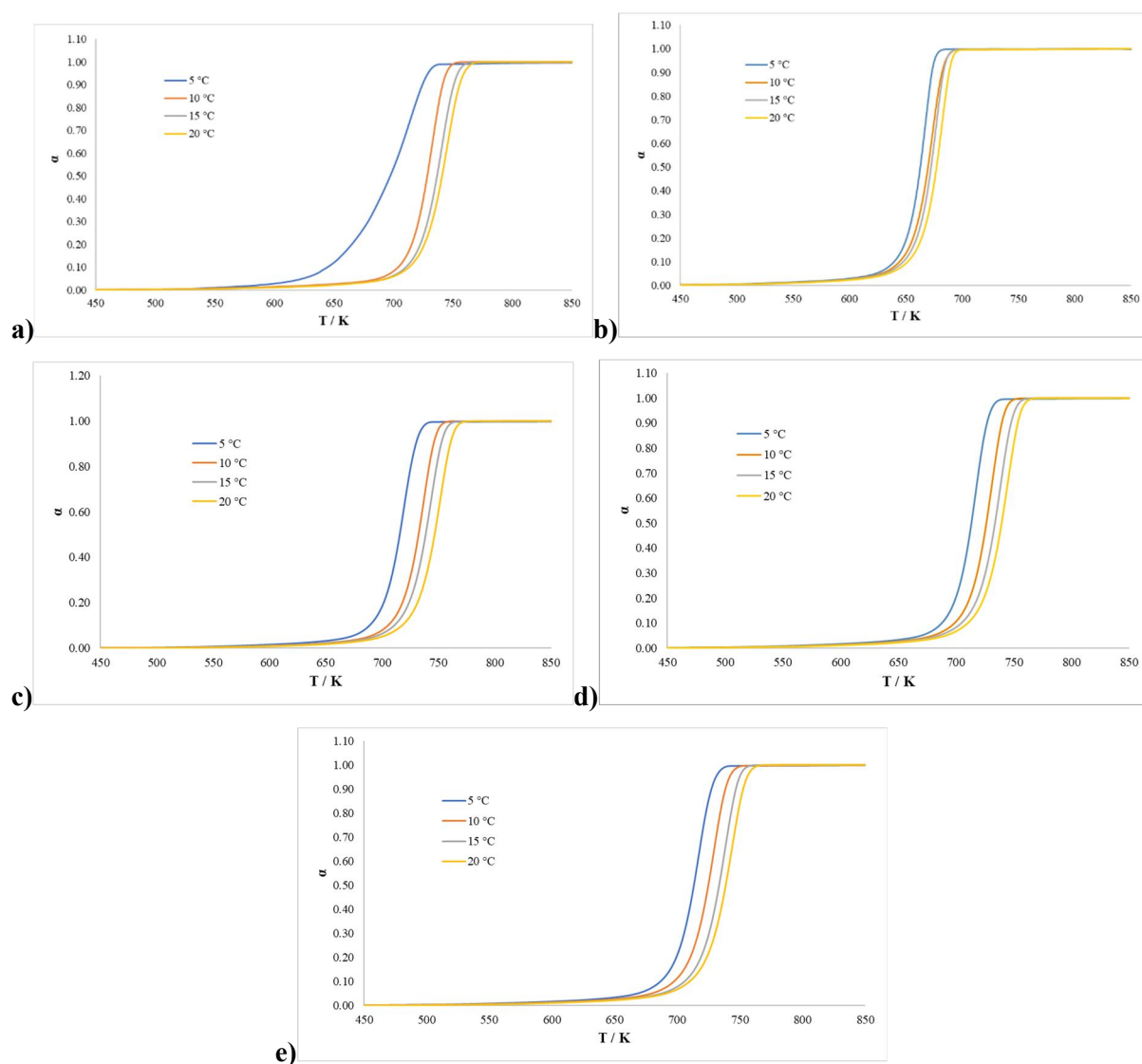
tablica 4.1. To se objašnjava činjenicom da se povećanjem brzine zagrijavanja smanjuje prenosi toplina kroz presjek (masu) uzorka što dovodi do široke raspodjele temperatura kroz uzorak pri čemu su one najviše na površini, a najniže u unutrašnjosti uzorka.<sup>35</sup> Zbog toga se temperature potrebne za razgradnju uzorka postižu samo na površini te se uzorak ne razgrađuje u potpunosti. Dodatan dokaz tome je masa ugljeniziranog ostatka ( $m_r$ ) koji blago raste s porastom brzine zagrijavanja uzorka. Masa ugljeniziranog ostatka pri brzini zagrijavanja 10 %/min pokazuje odstupanje i pri toj brzini zapažene su najveće mase, također uzorku PP-R1 pokazuje odstupanje jer  $m_r$  iznosio čak 30 mas.% dakle nije došlo do potpune razgradnje. Za ostale ispitivane uzorke vrijednosti ugljeniziranog ostatka kretale su se između 2 i 4 mas.%, a pretpostavlja se da su to ostatci polimera, aditiva i pigmenta, koji se koriste pri izradi PP ambalaže.

**Tablica 4.1.** Temperature početne razgradnje ( $T_{90}$ ), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje ( $T_{max}$ ), ugljenizirani ostatak ( $m_r$ ) i maksimalna brzina reakcije ( $r$ ) za uzorke polipropilena (PP-R do PP-R4)

Uzorak	Brzina zagrijavanja / °C min <sup>-1</sup>	$T_{90}$ / °C	$T_{max}$ / °C	$m_r$ / mas %	$r$ / % min <sup>-1</sup>
PP-R	5	372.5	441.5	2.90	7.9
	10	431.7	459.9	3.91	33.0
	15	438.2	467.8	3.63	46.3
	20	441.0	472.3	3.89	58.9
PP-R1	5	372.0	393.5	27.21	15.1
	10	377.1	400.9	26.64	26.9
	15	381.7	403.7	32.24	40.5
	20	384.8	408.9	27.32	54.9
PP-R2	5	416.6	446.1	2.10	15.8
	10	435.1	464.0	12.69	29.0
	15	437.7	470.5	0.47	48.4
	20	447.7	478.7	11.95	55.6
PP-R3	5	415.2	444.3	2.91	16.6
	10	426.5	458.0	3.30	31.9
	15	432.6	464.7	3.36	46.3
	20	438.1	471.4	3.25	60.6
PP-R4	5	414.0	444.1	2.32	16.1
	10	426.9	456.3	11.54	29.2
	15	433.6	465.2	2.77	47.8
	20	437.7	470.5	2.85	61.6

#### 4.4. REZULTATI I RASPRAVA KINETIKE TERMOGRAVIMETRIJSKE RAZGRADNJE

Kinetička analiza procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka polipropilena (PP-R do PP-R4) temelji se na eksperimentalnim podacima dobivenim termogravimetrijskom analizom. Iz dobivenih podataka izračunate su i prikazane vrijednosti temperature pri konstantnim vrijednostima konverzije ( $\alpha$ ) za različite brzine zagrijavanja ( $r$ ) (5, 10, 15 i 20 °C/min) na slici 4.9. te su njihove vrijednosti dane u tablici 4.2.



Slika 4.9. Ovisnost konverzije ( $\alpha$ ) o temperaturi ( $T$ ) za različite brzine zagrijavanja za uzorake: a) PP-R, b) PP-R1, c) PP-R2, d) PP-R3 i e) PP-R4

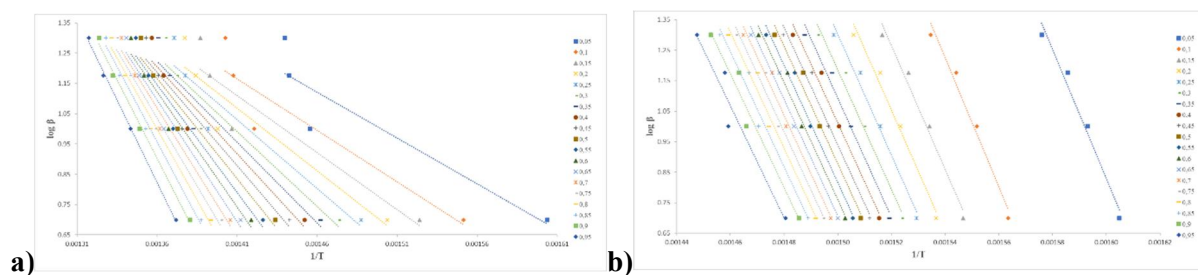
**Tablica 4.2.** Vrijednosti  $\alpha$ - $T$  za uzorke polipropilena (PP-R do PP-R4) pri različitim brzinama zagrijavanja (5, 10, 15 i 20 °C/min)

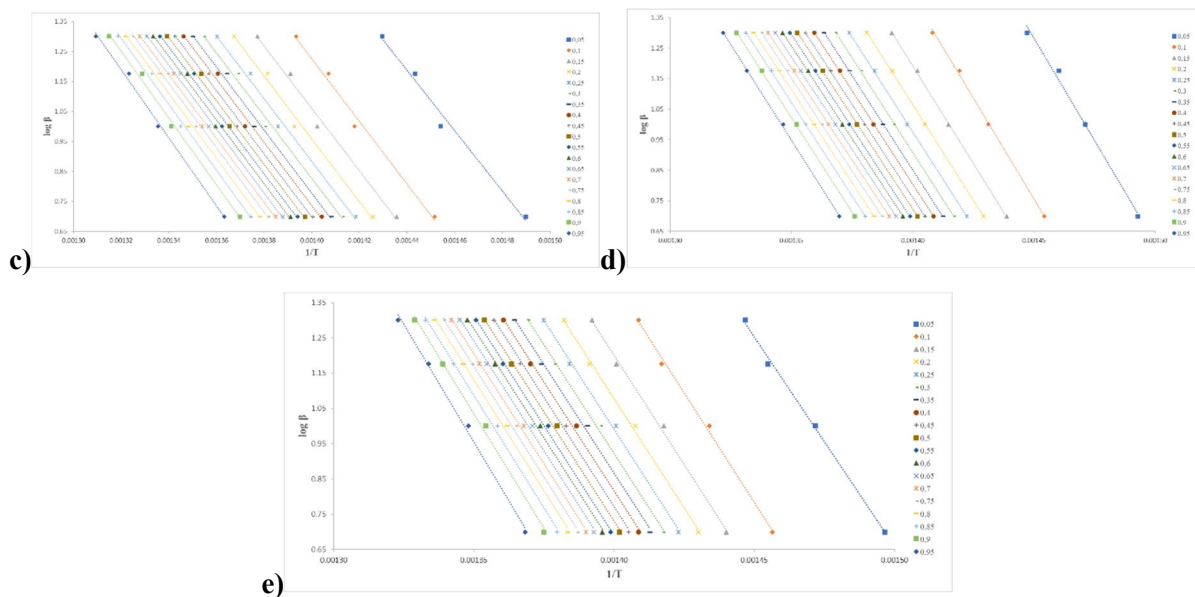
$\alpha$ (PP-R)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
	$T / K$			
0.05	623.5	687.0	693.2	694.4
0.1	644.5	703.9	710.4	712.9
0.15	656.1	710.9	717.8	721.0
0.2	664.9	715.2	722.4	726.0
0.25	672.3	718.4	725.9	729.5
0.3	678.6	721.0	728.7	732.5
0.35	683.9	723.2	730.9	734.8
0.4	688.6	725.1	733.1	737.0
0.45	693.1	726.8	734.8	739.0
0.5	697.3	728.4	736.6	740.8
0.55	701.2	729.9	738.2	742.5
0.6	704.8	731.4	739.8	744.1
0.65	708.2	732.9	741.3	745.8
0.7	711.3	734.3	742.9	747.5
0.75	714.4	735.8	744.6	749.1
0.8	717.5	737.4	746.3	751.0
0.85	720.7	739.2	748.2	753.0
0.9	724.3	741.2	750.6	755.4
0.95	729.0	744.3	753.9	759.1
$\alpha$ (PP-R1)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
	$T / K$			
0.05	623.1	627.7	630.7	634.5
0.1	639.6	644.4	647.6	651.6
0.15	646.6	651.8	655.1	659.4
0.2	650.8	656.5	659.7	664.0
0.25	653.9	659.7	663.0	667.4
0.3	656.2	662.3	665.5	670.0
0.35	658.2	664.5	667.6	672.2
0.4	659.9	666.4	669.4	674.2
0.45	661.5	668.2	671.0	675.8
0.5	662.9	669.7	672.5	677.3
0.55	664.2	671.2	673.8	678.8
0.6	665.4	672.7	675.1	680.1
0.65	666.7	674.0	676.5	681.4
0.7	667.9	675.4	677.7	682.7
0.75	669.1	676.8	678.9	684.0
0.8	670.3	678.3	680.2	685.3
0.85	671.6	680.0	681.7	686.7
0.9	673.1	682.2	683.4	688.4
0.95	675.4	685.3	685.9	690.8

$\alpha$ (PP-R2)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
	<i>T / K</i>			
0.05	671.3	687.7	692.9	699.5
0.1	688.9	705.3	710.7	717.7
0.15	696.6	713.1	718.9	726.2
0.2	701.4	718.0	723.9	731.3
0.25	705.0	721.6	727.6	735.2
0.3	707.8	724.4	730.5	738.2
0.35	710.1	726.8	732.9	740.7
0.4	712.1	728.9	735.0	742.8
0.45	714.0	730.7	737.0	744.8
0.5	715.7	732.4	738.8	746.7
0.55	717.3	734.0	740.4	748.3
0.6	718.9	735.5	742.0	750.0
0.65	720.5	737.0	743.5	751.5
0.7	722.1	738.6	745.1	753.2
0.75	723.7	740.1	746.6	754.9
0.8	725.5	741.8	748.4	756.5
0.85	727.6	743.5	750.3	758.4
0.9	730.0	745.7	752.5	760.5
0.95	733.6	748.8	755.7	763.7
$\alpha$ (PP-R3)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
	<i>T / K</i>			
0.05	669.9	679.8	684.8	691.0
0.1	687.7	698.7	704.5	710.2
0.15	695.1	706.9	713.3	718.7
0.2	699.7	711.8	718.6	724.1
0.25	703.0	715.5	722.3	727.9
0.3	705.7	718.3	725.3	730.9
0.35	707.9	720.6	727.8	733.4
0.4	709.9	722.6	729.9	735.6
0.45	711.7	724.5	731.9	737.6
0.5	713.3	726.2	733.7	739.4
0.55	714.8	727.9	735.3	741.1
0.6	716.3	729.4	736.9	742.8
0.65	717.8	731.0	738.6	744.4
0.7	719.3	732.4	740.0	746.1
0.75	720.8	733.9	741.7	747.6
0.8	722.5	735.6	743.4	749.4
0.85	724.4	737.4	745.3	751.2
0.9	726.7	739.5	747.5	753.4
0.95	730.1	742.6	750.9	756.5

$\alpha$ (PP-R4)	5 °C/min	10 °C/min	15 °C/min	20 °C/min
	T / K			
0.05	668.2	679.4	687.3	691.1
0.1	686.6	697.4	705.7	709.8
0.15	694.4	705.4	713.8	718.3
0.2	699.2	710.4	718.8	723.5
0.25	702.7	714.0	722.5	727.3
0.3	705.5	716.8	725.3	730.3
0.35	707.8	719.1	727.7	732.8
0.4	709.8	721.2	729.8	735.0
0.45	711.6	723.0	731.7	736.9
0.5	713.3	724.8	733.5	738.7
0.55	714.9	726.5	735.1	740.4
0.6	716.4	728.0	736.6	742.0
0.65	717.9	729.5	738.2	743.5
0.7	719.5	731.0	739.7	745.2
0.75	721.1	732.6	741.2	746.7
0.8	722.8	734.3	742.9	748.5
0.85	724.8	736.1	744.7	750.4
0.9	727.3	738.5	746.9	752.5
0.95	730.9	741.8	749.7	755.9

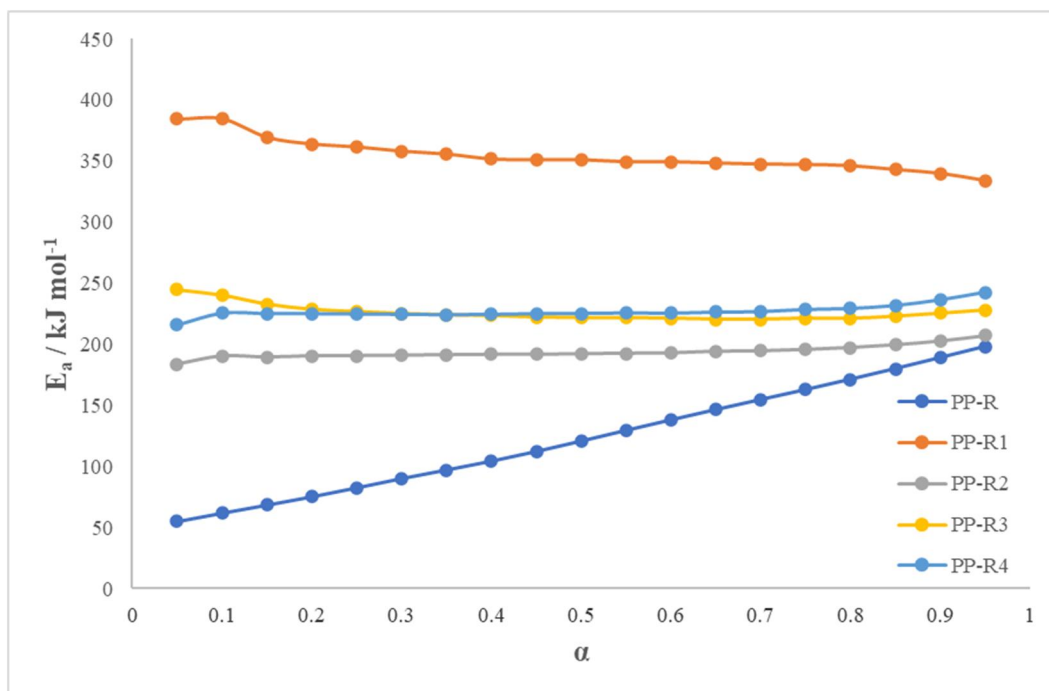
Za određivanje kinetičkih parametara toplinske razgradnje na osnovi TG krivulja od kojih je jedan energija aktivacije ( $E_a$ ), korištena je Flynn-Wall-Ozawina (FWO) izokonverzijska metoda. Prikazivanjem ovisnosti logaritamske vrijednosti brzine zagrijavanja o recipročnoj vrijednosti temperature za svaki  $\alpha$ =konst. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca (Slika 4.10.) iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija.





**Slika 4.10.** Primjena Flynn-Wall-Ozawa metode za uzorke: **a)** PP-R, **b)** PP-R1, **c)** PP-R2, **d)** PP-R3 i **e)** PP-R4

Prema izokonverzijskim krivuljama dobivenim primjenom Flynn-Wall-Ozawa metode određene su vrijednosti energija aktivacije ( $E_a$ ) za svaki uzorak PP-a prije i nakon svakog ciklusa recikliranja čije su prosječne vrijednosti dane u tablici 4.3. Dok je ovisnost energija aktivacije ( $E_a$ ) o konverziji ( $\alpha$ ) toplinske razgradnje za ispitivanje PP uzorke prikazana na slici 4.11.



**Slika 4.11.** Ovisnost energije aktivacije dinamičke toplinske razgradnje o konverziji prije i nakon svakog ciklusa recikliranja PP uzoraka

Iz oblika krivulja ovisnosti  $E_a$  o konverziji  $\alpha$  mogu se donijeti zaključiti o mehanizmu toplinske razgradnje, a koji je posljedica kemijskog sastava i strukture uzorka. Važno je naglasiti da u svakom procesu postoji inicijalna faza razgradnje, koja se po mehanizmu razlikuje od osnovnog, glavnog mehanizma razgradnje. Poželjno je da je faza inicijacije što kraća jer se time doprinosi jednolikosti mehanizma razgradnje pa tako i jednolikosti nastalih produkata. Tako se kod ispitivanih PP uzorka može primijetiti inicijalna faza do konverzije 0,15, nakon čega započinje stabilan proces razgradnje do konverzije od 0,85 te završna faza gdje se opet primjećuje nešto izmijenjen mehanizam razgradnje. Ukoliko dolazi do porasta  $E_a$  s porastom konverzije to podrazumijeva pojavu novih reakcija; paralelnih, slijednih i/ili reverzibilnih te ukazuje na različit mehanizam razgradnje, koji ima za posljedicu različite produkte. Stabilan, jednoličan proces toplinske razgradnje ne pokazuje promjenu  $E_a$  o stupnju konverzije (ravni dio krivulje) što ukazuje na jednoličan kemijski sastav i strukturu ispitivanog uzorka, kao i na jednolične produkte razgradnje. Pad vrijednosti  $E_a$  s stupnjem konverzije tumači se kao prisutnost reverzibilnih reakcija tijekom razgradnje, vidljivo za PP-R i PP-R4 uzorke u zadnjoj fazi razgradnje.<sup>36</sup>

**Tablica 4.3.** Prosječne vrijednosti energije aktivacije ( $\bar{E}_a$ ) procesa dinamičke toplinske razgradnje uzoraka polipropilena prije i nakon svakog ciklusa recikliranja određene Flynn-Wall-Ozawinom (FWO) metodom u području konstantnih konverzija ( $\alpha$ ).

Uzorak	Konverzija ( $\alpha$ )	$\bar{E}_a / \text{kJ mol}^{-1}$
PP-R	0.05-0.95	123.05
PP-R1	0.05-0.95	354.58
PP-R2	0.05-0.95	193.67
PP-R3	0.05-0.95	225.99
PP-R4	0.05-0.95	227.03

Nadalje, može se primijetiti iz rezultata da su vrijednosti  $\bar{E}_a$  za PP-R1 uzorak puno veće od ostalih vrijednosti i iznose oko 350 kJ/mol što ukazuje na odstupanje u strukturi uzorka. Za ostale uzorke vrijednosti energije aktivacije rastu sa svakim dodatnim ciklusom recikliranja iz čega se zaključuje da je došlo do promjene u strukturi uzorka sa višestrukim recikliranjem kao posljedica djelomične razgradnje molekula. Pretpostavlja se da s povećanim brojem toplinskih ciklusa recikliranja dolazi do promjene kristalnosti PP uzorka, zbog prisutnosti povećanog broja makromolekula niže molekulske mase, što im omogućuje bolje slaganje i povezivanje te stvaranje kristalne faze za koju je potrebna veće energija aktivacije toplinske razgradnje.<sup>37</sup>

## 5. ZAKLJUČAK

Karakterizacijom uzoraka polipropilena (PP) prije i nakon svakog ciklusa recikliranja te analizom dobivenih rezultata može se zaključiti sljedeće:

- rezultati difuzne refleksne spektroskopije (DRS) pokazuju da je najveći intenzitet apsorpcije u području 240 - 320 nm što se pripisuje kidanju polimernih lanaca (makromolekula) uslijed oksidacijskih procesa razgradnje te posljedično nastanka ketonskih grupa na krajevima lanaca. Tako, iz DRS spektara može se zaključiti da je povećana koncentracija okso-skupina prisutna u višestruko recikliranim uzorcima u odnosu na početni uzorak reciklat PP-R.
- rezultati ispitivanja brzine protjecanja taljevine MFR metodom pokazuju da su vrijednosti MFR-a za sve uzorke unutar literaturnih vrijednosti te da se primjećuje trend porasta vrijednosti MFR-a sa svakim sljedećim ciklusom recikliranja. Takva tendencija porasta MFR vrijednosti na višim temperaturama ukazuje na prisutnost toplinske razgradnje.
- termogravimetrijska analiza (TGA) pokazuje da se termička razgradnja uzoraka odvijaju u jednom stupnju između 400 i 500 °C što ukazuje na jednoliki kemijski sastav uzoraka. Nadalje, temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje  $T_{max}$  ne pokazuju promjenu s broje ciklusa recikliranja.
- Iz vrijednosti energija aktivacije dobivenih Flynn-Wall-Ozawa izokonverzijskom metodom vidljiv je trend porasta  $E_a$  sa svakim ciklusom recikliranja iz čega se zaključuje da dolazi do promjene strukture PP uzorka nakon svakog ciklusa recikliranja, tj. dolazi do povećanja kristalnosti.



## 6. LITERATURA

1. Hrnjak-Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2004.)
2. Katančić, Z., Karakterizacija materijala, predavanja, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2021.)
3. Vidović, E., Naftno-petrokemijski proizvodi, predavanja, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2020.)
4. Janović, Z., Veksli, Z., Šezdesetgodišnjica Ziegler-Nattinih katalizatora i stereospecifičnih polimerizacija, *Kem. Ind.* **64** (2015.), 363–379, doi: 10.15255/KUI.2014.016
5. Asua, J.M. (Ed.), *Polymer Reaction Engineering*, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 2007., str.109.-111., doi:10.1002/9780470692134
6. <http://www.zeusinc.com> (pristup 27. travnja 2023.)
7. Govorčin Bajsić, E. Struktura i svojstva polimernih materijala, predavanja, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2019.)
8. Jinbao, H., Chao, H., Hong T., Guiying, P., Studies on thermal decomposition behaviors of polypropylene using molecular dynamics simulation, *IOP Conf. Series: Earth Environ. Sci.* **94** (2017.), 012160, doi :10.1088/1755-1315/94/1/012160
9. Hrnjak-Murgić, Z., Gospodarenje polimernim otpadom, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2016.)
10. Hodson, M.E., Duffus-Hodson, C., Clark, A., Prendergast-Miller, M., Thorpe, K.L., Plastic bag derived-microplastics as a vector for metal exposure in terrestrial invertebrates, *Environ. Sci. Technol.* **51**, 4714–4721, doi:10.1021/acs.est.7b00635
11. Yanxiao, C., Mengjie, Z., Xianying, M., Yongwei, S., Shihan, Z., Honghu, L., Wenzhuo, D., A critical review on the interactions of microplastics with heavy metals: Mechanism and their combined effect on organisms and humans, *Sci. Total Environ.* **788** (2021.), 147620, doi:10.1016/j.scitotenv.2021.1476
12. Bergmann, M., Gutow, L., Klages, M. (Eds.), *Marine Anthropogenic Litter*, (2015.), str. 186.-190., doi:10.1007/978-3-319-16510-3
13. Browne, M.A., Crump, P., Niven, S.J., Teuten, E., Tonkin, A., Galloway, T.S., et al., Accumulation of microplastic on shorelines worldwide: Sources and sinks, *Environ. Sci. Technol.* **45** (2011.), 9175–9179.
14. <https://wasserdreinull.de> (pristup: 26. svibnja 2023.)
15. Kvale, K., Prowe, A.E.F., Chien, C.-T., Landolfi, A., Oschlies, A., Zooplankton grazing of microplastic can accelerate global loss of ocean oxygen, *Nat. Commun.* **12** (2021.), doi:10.1038/s41467-021-22554-w
16. Kahane-Rapport, S.R., Czapanskiy, M.F., Fahlbusch, J.A. et al., Field measurements reveal exposure risk to microplastic ingestion by filter-feeding megafauna. *Nat. Commun.* **13** (2022.), 6327, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-33334-5>

17. Zhang, E., Kim, M., Rueda, L. et al., Association of zoonotic protozoan parasites with microplastics in seawater and implications for human and wildlife health. *Sci. Rep.* **12** (2022.), 6532, <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10485-5>
18. Prokić, M.D., Gavrilović, B.R., Radovanović, T.B., Gavrić, J.P., Petrović, T.G., Despotović, S.G., Faggio, C., Studying microplastics: Lessons from evaluated literature on animal model organisms and experimental approaches. *J. Hazard. Mater.* **414** (2021.), 125476, doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125476
19. <https://www.snexplores.org/article/polluting-microplastics-harm-both-animals-and-ecosystems> (pristup: 28. svibnja 2023.)
20. Zhao, Y., Jia, H., Deng, H., Xing, W., Feng, D., Li, J., Ge, C., Yu, H., Zhang, Y., Chen, H., Response of earthworms to microplastics in soil under biogas slurry irrigation: Toxicity comparison of conventional and biodegradable microplastics, *Sci. Total. Environ.* **858** (Pt 3) (2023.), 160092, doi:10.1016/j.scitotenv.2022.160092
21. Ifenna, I., Ben, E.E., Inemesit Okon, B., Chinedu J.O., Oluwakemi, S.O., Uchechukwu, E.M., Chibuamam, E.I., Ngozika, J.O., Chronic toxic effects of polystyrene microplastics on reproductive parameters of male rats, *Environ. Anal. Health Toxicol.* **37** (2): e2022015 (2022.), doi: 10.5620/eaht.2022015
22. van der Veen, I., van Mourik, L.M., van Velzen, M.J.M., Groenewoud, Q.R., Leslie, H.A., Plastic Particles in Livestock Feed, Milk, Meat and Blood: A Pilot Study (2022.)
23. Rogina, A., Karakterizacija materijala - predavanja, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2021.)
24. Torrent, J., Barrón, V., Diffuse Reflectance Spectroscopy, SSSA Book Series (2015.), 367–385, doi:10.2136/sssabookser5.5.c13
25. <https://www.instron.com> (pristup 13. lipnja 2023.)
26. Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilište u Splitu: Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2010.)
27. [https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/a743968a-901e-4aa4-9117-d7d5dedac0d5/html/14444\\_Razlaganje\\_svjetlosti\\_na\\_boje.html](https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/a743968a-901e-4aa4-9117-d7d5dedac0d5/html/14444_Razlaganje_svjetlosti_na_boje.html) (pristup 1. srpnja 2023.)
28. Guszewski, W., Application of DRS to study the processes of postradiation degradation of polypropylene, Centre for radiation research and technology (2021.)
29. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/spectrum.html> (pristup 1. srpnja 2023.)
30. Reim, J., Werner, R., Haase, W., Krebs, B., From Tetranuclear  $\mu_4$ -Oxo to  $\mu_4$ -Peroxo-copper(II) Complexes, *Chem. Eur. J.* **4**(2) (1998.), 289–298. doi:10.1002/(sici)1521-3765(19980210)4:2<289::aid-chem289>3.0.co;2-2
31. Roy, P., Dhara, K., Manassero, M., Banerjee, P., A copper (II) complex with rare  $\mu_1,1,1$ -azide ligand: Active catalyst for heterogeneous olefin epoxidation, *Inorg. Chem. Commun.* **11**(3) (2008.), 265–269, doi:10.1016/j.inoche.2007.12.011

32. Araújo, E.A.F., Visconte, L.L.Y., da Silva, A.L.N., Sirelli, L., Pacheco, É.B.A.V., Effect of clay amount and reprocessing cycles on thermal, morphological, and mechanical properties of polypropylene/organovermiculite nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* **59** (2019.), 2110-2120, doi:10.1002/pen.25213
33. Da Costa, H.M., Ramos, V.D., Rocha, M.C.G., Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion, *Polym. Test.* **24** (2005.), 86–93, doi:10.1016/j.polymertesting.2004.06.006
34. Gall, M., Steinbichler, G., Lang, R., Learnings about design from recycling by using post-consumer polypropylene as a core layer in a co-injection molded sandwich structure product, *Mater. Des.* **202** (2021.), 109576, doi:10.1016/j.matdes.2021.109576
35. Zec, M., Gorivost polistirenskih nanokompozita. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2009.)
36. Budrugaec, 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, doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.09.014
37. Aboulfaraj, M., Ulrich, B., Dahoun, A., G'Sell, C., Spherulitic morphology of isotactic polypropylene investigated by scanning electron microscopy. *Polymer* **34**(23) (1993.), 4817–4825, doi:10.1016/0032-3861(93)90003-s

## 7. ŽIVOTOPIS

### Osobni podaci:

- Ime i prezime: Duje Kusanović



### Obrazovanje:

Listopad 2021. – Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

- Student 5. godine diplomskog studija Kemija i inženjerstvo materijala

Listopad 2017. – rujan 2021. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

- Prvostupnik (bakalaureus) kemijskog inženjerstva

2013. – 2017., Srednja škola „Jure Kaštelan“, Omiš

- Učenik Opće gimnazije
- Prosjek ocjena: 4.9

### Radno iskustvo:

Srpanj 2021.

- Stručna praksa u tvrtki GALEB DALMATINSKA TRIKOTAŽA d.d., Omiš

Lipanj 2021. - srpanj 2021.

- Stručna praksa u tvrtki KUTRILIN d.o.o., Zagreb

### Strani jezici:

- Engleski jezik: razumijevanje i govor
- Njemački jezik: osnovno razumijevanje i govor  
Položen B1 stupanj, obrazovanje odraslih „Maksima“ u Splitu

### Računalne kompetencije:

- Iskusan u Microsoft Officeu (Excel, Word, Powerpoint)

### Ostale vještine i kompetencije:

- Vozačka dozvola - B kategorija
- Hobi - gitara, sport