

Utjecaj višestrukih ciklusa mehaničkog recikliranja na svojstva polipropilena

Bićanić, Danijela

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:149:772427>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-17**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Danijela Bićanić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Danijela Bićanić

**UTJECAJ VIŠESTUKIH CIKLUSA
MEHANIČKOG RECIKLIRANJA NA SVOJSTVA
POLIPROPILENA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Članovi ispitnog povjerenstva:

- 1) doc. dr. sc. Zvonimir Katančić
- 2) prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić
- 3) prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, rujan 2023.

Zahvala

Zahvaljujem mentoru doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću na dodijeljenoj temi, strpljenju, uloženom vremenu, predanoj pomoći i stručnim savjetima prilikom izrade ovog rada.

Također, veliko hvala na izuzetnoj susretljivosti i suradnji.

Nadalje, najveća hvala cijeloj mojoj obitelji i zaručniku Ivanu na razumijevanju, strpljenju i velikoj podršci tijekom cijelog studiranja. Uvijek su vjerovali u moj uspjeh.

Veliko hvala prijateljima i kolegama koji su uvijek bili uz mene i pružali mi podršku.



Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2020-02-6033.

SAŽETAK

Polimerni materijali prisutni su u svim sferama ljudskoga života. Njihovom upotrebnom nastaju i velike količine polimernog otpada koji je potrebno odgovarajuće zbrinuti kako nebi predstavljao opasnost za ljude i okoliš. Mehaničko recikliranje pokazalo se kao učinkovit postupak prerade termoplastičnih polimernih materijala kojim je omogućeno njihovo ponovno korištenje u različite svrhe. Iako termoplasti teoretski imaju praktično neograničenu mogućnost višestrukog recikliranja bez gubitka svojstava, zbog nečistoća koje se mogu naći u polimernom materijalu potencijalno ipak može doći do negativnog utjecaja na svojstva.

U ovom radu, upravo zbog prethodno navedenog, praćen je utjecaj višestrukih ciklusa mehaničkog recikliranja na svojstva polipropilena (PP).

Uzorci čija su se svojstva pratila pripremljeni su miješanjem čistog PP, industrijski recikliranog PP, željezovog(III) oksida te metaliziranog PP dobivenog od ambalažnog otpada. Nakon pripreme smjesa provedena su četiri ciklusa mehaničkog recikliranja ekstudiranjem.

U svrhu praćenja utjecaja višestrukih ciklusa mehaničkog recikliranja na svojstva provedena je karakterizacija različitim metodama. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) određene su temperature taljenja (T_m) i kristalizacije (T_c) te toplinski tokovi uslijed endotermnih (ΔH_m) i egzotermnih (ΔH_c) promjena. Na temelju određenog, izračunat je i stupanj kristalnosti (X_c). Skenirajućim elektronskim mikroskopom praćene su promjene u morfologiji i sastavu ispitivanih uzoraka. Nadalje, određen je maseni protok taljevine (MFR), a na kraju je uslijedilo ispitivanje mehaničkih svojstava uzoraka pomoću mehaničke kidalice. Svojstva su se pratila nakon svakog ciklusa recikliranja.

Rezultati istraživanja pokazali su da višestruko mehaničko recikliranje nema značajnog negativnog utjecaja na kemijsku strukturu i svojstva PP koja bi onemogućila njegovu primjenu tj. mehaničko recikliranje pokazalo se kao učinkovita metoda oporabe PP.

Ključne riječi: polimeri, plastični otpad, polipropilen, mehaničko recikliranje

ABSTRACT

Polymeric materials are present in all spheres of human life. Their use generates large amounts of polymer waste, which must be properly managed to prevent it from posing a hazard to humans and the environment. Mechanical recycling has proven to be an effective way to process thermoplastic polymer materials, allowing their reuse for various purposes. Although thermoplastics theoretically have a virtually unlimited potential for multiple recycling cycles without loss of properties, impurities that may be present in the polymer material can potentially have a negative impact on properties.

In this study, the effect of multiple cycles of mechanical recycling on the properties of polypropylene (PP) was investigated for this very reason.

The samples whose properties were studied were prepared by mixing pure PP, industrially recycled PP, iron(III) oxide and metallized PP from packaging waste. After the mixtures were prepared, four cycles of mechanical recycling by extrusion were performed.

In order to monitor the effects of multiple cycles of mechanical recycling on the properties, characterization was performed using different methods. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the melting temperature (T_m) and crystallization temperature (T_c), as well as the heat flows due to endothermic (ΔH_m) and exothermic (ΔH_c) changes. The degree of crystallinity (X_c) was also calculated based on the data. Changes in the morphology and composition of the tested samples were observed by scanning electron microscopy. In addition, the melt flow rate (MFR) was determined and finally the mechanical properties of the samples were tested using a universal testing machine. The properties were monitored after each recycling cycle.

The research results showed that multiple mechanical recycling cycles did not have significant negative effects on the chemical structure and properties of PP that would hinder its application. Mechanical recycling has been shown to be an effective method for the recovery of PP.

Key words: polymers, plastic waste, polypropylene, mechanical recycling

Sadržaj

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. Polimeri	2
2.1.1. Podjela polimera	3
2.2. Polipropilen	9
2.3. Plastični otpad.....	11
2.3.1. Mikroplastika	12
2.4. Recikliranje.....	14
2.4.1. Mehaničko recikliranje	18
2.5. Metode karakterizacije	20
2.5.1. Termogravimetrijska analiza	21
2.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	24
2.5.3. Maseni protok taljevine.....	26
2.5.4. Skenirajući elektronski mikroskop	27
2.5.5. Mehanička svojstva materijala.....	29
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	33
3.1. Materijali i kemikalije	33
3.2. Mehaničko recikliranje	33
3.3. Metode karakterizacije	34
3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	34
3.3.2. Maseni protok taljevine.....	35
3.3.3. Skenirajući elektronski mikroskop	36
3.3.4. Mehanička svojstva materijala.....	37
4. REZULTATI I RASPRAVA	39
4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija.....	39
4.2. Maseni protok taljevine	41
4.3. Skenirajući elektronski mikroskop	42
4.4. Mehanička svojstva materijala	46
5. ZAKLJUČCI	49
6. LITERATURA	50

1. UVOD

Polimerni materijali prisutni su u gotovo svim područjima ljudskog života. Današnje doba gotovo je nemoguće zamisliti bez njih, pa ga se često naziva i polimerno doba. Prihvaćeni su zbog niza dobrih svojstava i niske cijene. Njihova svjetska potrošnja i proizvodnja iz dana u dan raste, a iz tog razloga nastaju i velike količine polimernog otpada koji obično nije zbrinut na adekvatan način već završava u okolišu i predstavlja veliku opasnost. U posljednje vrijeme nastoji se smanjiti količina proizvodnje polimernog otpada, ali se i već nastali otpad pokušava zbrinuti na odgovarajući način.

Mehaničko recikliranje pokazalo se kao učinkovita metoda uporabe brojnih termoplastičnih polimera, koji čine i najveći udio u proizvodnji, a time i u otpadu. Tako se uspješno mehanički recikliraju polimeri poput polietilena, polipropilena, polistirena i poli(etilen-tereftalata) Iako reciklirani materijal većinom ima svojstva bliska svježem polimeru zbog visoke temperature na kojoj se odvija recikliranje u ekstruderu i zbog mogućih nečistoća u materijalu može doći njegove degradacije tj. slabljenja mehaničkih svojstava.

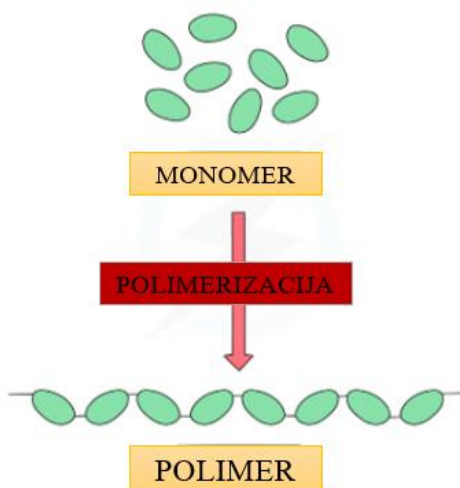
Stoga je cilj ovog rada bio istražiti utjecaj višestrukih ciklusa mehaničkog recikliranja na svojstva polipropilena. U tu svrhu provedena je karakterizacija uzoraka čistog i recikliranog polipropilena (PP), te mješavina čistog PP i recikliranog PP uz dodatak te željezovog(III) oksida i metaliziranog PP dobivenog od ambalažnog otpada. Željezov(III) oksid je dodan kao simulacija habanja dijelova ekstrudera koji su u kontaktu s polimerom tijekom recikliranja, dok je kroz metalizirani PP dodana i mala količina aluminija koji se koristi za metaliziranje ambalažnog PP.

2. OPĆI DIO

2.1. Polimeri

Polimeri su kemijski spojevi tj. makromolekule sastavljene od velikog broja (nekoliko stotina do desetak tisuća) konstitucijskih ili strukturnih jedinica (mera) koje se ponavljaju. Strukturne jedinice povezane su kovalentnim vezama u veoma dugačke lance koji odlikuju vrlo velikim molekularnim masa. Riječ polimer dolazi od grčkih riječi poli što znači mnogo i meros što znači dio. [1, 2] Preciznija definicija polimera govori da su to zapravo kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da postoje samo u čvrstom i kapljevitom agregatnom stanju. [2]

Polimeri nastaju se procesom polimerizacije, odnosno polimerne molekule sintetiziraju se iz odgovarajućih monomera kao što je prikazano na slici 1. [2]



Slika 1. Shematski prikaz procesa polimerizacije [3]

Broj ponavljanih jedinica u određenoj polimernoj molekuli naziva se stupanj polimerizacije, DP (eng. degree of polymerization). Umnožak stupnja polimerizacije (DP) i molekulske mase ponavljane jedinice (M_0) jednak je molekulskoj masi polimerne molekule (M_n):

$$M_n = DP \times M_0 \quad (1)$$

Ukoliko je DP nizak (oko 10), a M_n manja ili jednaka 1500, molekula dobivena polimerizacijom obično se naziva oligomerom, a ne polimerom. Nadalje, molekule nastale u prvim stupnjevima polimerizacije imaju posebna imena: dimer, trimer, tetramer itd.

Sukladno tome, molekule s visokim stupnjem polimerizacije trebale bi se nazivati polimerima, ali to nije tako. Za takve molekule koristi se naziv polimerna molekula ili

makromolekula, do se termin polimer se koristi za materijale koji su izgrađeni od molekula s visokim stupnjem polimerizacije.

Minimalni broj ponavljanih jedinica, za većinu polimera je oko sto, a maksimalni broj ponavljanih jedinica u makromolekuli nije ograničen, međutim za prirodne i sintetske polimere taj broj se kreće rasponu od tisuću do sto tisuća i više. [2]

2.1.1. Podjela polimera

Postoje mnogo različitih polimera koji se koriste od postanka čovječanstva pa sve do danas.

Polimeri se mogu klasificirati prema različitim kriterijima.

Prema podrijetlu dijele se na:

1. prirodne polimere
2. sintetske polimere.

Prirodni polimeri nastaju biološkim procesima u živim organizmima. Dakle, prisutni su u ljudskom organizmu, ali i u drugim oblicima života poput biljaka i životinja. To su npr. proteini, aminokiseline, peptidi, DNA i RNA, vuna, svila i drugi. [1,2,4]

Sintetski polimeri dobivaju se polimerizacijom monomera u kemijskom laboratoriju. Prema kemijskom sastavu oni mogu biti organskog i anorganskog podrijetla, ovisno o prisutnosti ili odsutnosti ugljikovih atoma u glavnom polimernom lancu. Polimeri organskog porijekla uglavnom se sastoje od ugljika, a zatim i vodika, kisika, dušika i sl. Anorganski polimeri ne sadrže ugljikove atome već su građeni od makromolekula koje sadrže anorganske temeljne lance i bočne skupine. Anorganski polimeri često se koriste jer mogu nadvladati neke od nedostataka organskih polimera, kao što je razgradivost na relativno niskim temperaturama, ili u prisutnosti kisika ili zračenja.

Razlika između prirodnih i sintetskih polimera je u strukturi i veličini polimernog lanca. Sintetski polimeri sastoje se od niza istovrsnih ponavljajućih jedinica koje su prosječne veličine i nasumične strukture, a prirodni polimeri su makromolekule koje imaju točno određenu strukturu i veličinu.[5]

S obzirom na vrstu polimerizacije razlikuju se:

1. Adicijski polimeri (jedinica koja se ponavlja ima isti sastav kao i monomer, a jedina razlika je promjena kemijske veze)
2. Kondenzacijski polimeri (neki atomi monomera izdvajaju se tijekom njihove sinteze u obliku male molekule ili monomeri sadrže funkcionalne skupine, poput estera, uretana, amida ili etera, koje mogu međusobno reagirati) [6]

Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja, polimeri mogu nastati:

1. Stupnjevitim reakcijama polimerizacije
2. Lančanim reakcijama polimerizacije

Stupnjevite reakcije temelje se na karakterističnim reakcijama funkcionalnih skupina, a lančane reakcije temelje se reakcijama s radikalima. [6,7]

Prema broju tipova ponavljanih jedinica razlikuju se dvije vrste polimera:

1. Homopolimeri
2. Kopolimeri

Homopolimeri su polimeri kod kojih su molekule izgrađene od kemijski samo jednog tipa ponavljanih jedinica. Kopolimeri su polimeri u kojima se pojavljuju kemijski različiti tipovi ponavljanih jedinica.

S obzirom na to da redoslijed u kojem se ponavljane jedinice u makromolekuli mogu pojavljivati može biti različit, kopolimeri mogu biti: statistički, alternirajući, blok i cijepljeni kopolimeri.[2]

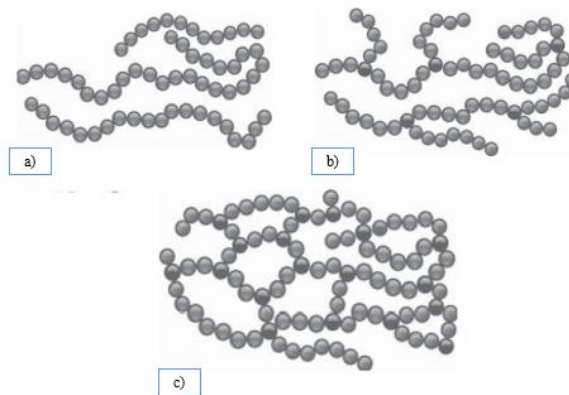
Na temelju oblika makromolekule, polimere dijelimo na:

1. linearne polimere
2. polimere razgranatog lanca
3. umrežene polimere

Linearni polimeri su strukturirani tako da su im monomerne jedinice međusobno povezane u imaju duge i ravne lance. Lanci su vrlo dobro raspoređeni, a struktura je gusto zbijena (slika 2. a). Kao rezultat toga, linearni polimeri imaju visoku gustoću, talište i vlačnu čvrstoću. To su na primjer, poli(vinil-klorid) (PVC) koji se koristi u električnim kabelima i cijevima, polietilen, poliester i sl. [6,8,9]

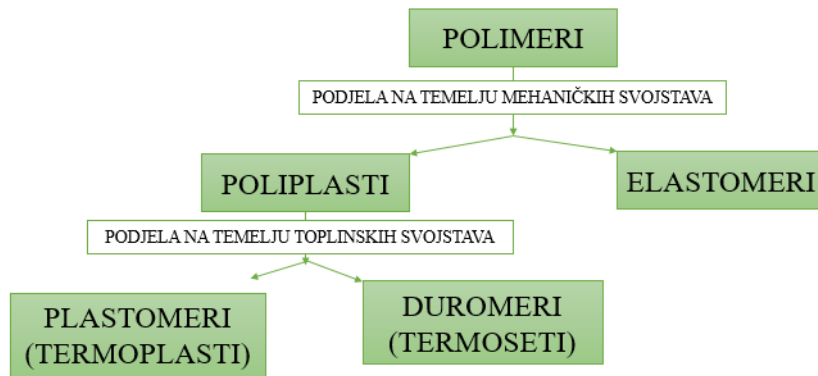
Polimeri s razgranatim lancem su strukturirani tako da im je glavni monomerni lanac razgranat. Ovi polimeri se ne pakiraju dobro zbog prisutnosti grana tj. bočnih lanaca (slika 2. b). Kao rezultat toga, u usporedbi s linearnim polimerima, imaju niže talište, gustoću i vlačnu čvrstoću. Oni mogu biti adicijski i kondenzacijski. To su na primjer amilopektin, glikogen, polieten niske gustoće.[8]

Umreženi polimeri su strukturirani tako da su inicijalno formirani linearni polimerni lanci spojeni i tvore trodimenzionalnu mrežnu strukturu (slika 2. c). Takvi polimeri su tvrdi, kruti i lomljivi. Oni su uvijek kondenzacijski polimeri, poput npr. smola.[8]



Slika 2. Prikaz strukturne podjele polimera na a) lančane polimere, b) polimere razgranatog lanca i c) umrežene polimere [6]

Osim navedenog, postoji i podjela polimera prema mehaničkim svojstvima na: poliplaste i elastomere. Poliplasti imaju plastična svojstva (plastika), a elastomeri elastična svojstva (guma). Poliplasti se na temelju toplinskih svojstava tj. na temelju njihova ponašanja pri povišenim temperaturama dijele na plastomere (termoplaste) i duromere (termosete). Navedene podjele prikazane su na slici 3. [10]



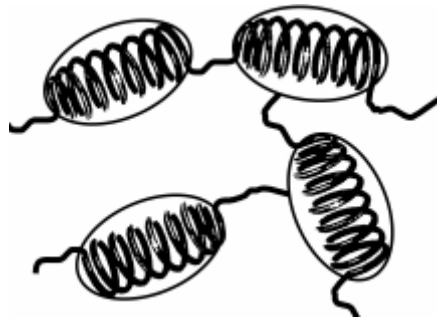
Slika 3. Podjela polimera na temelju mehaničkih i toplinskih svojstava

Plastomeri (termoplasti) su građeni od ravnolančanih makromolekula (mogu imati manji broj bočnih grana) velikih relativnih molekularnih masa. Njihovim zagrijavanjem, do temperature mekšanja ili taljenja, mijenja im se samo agregatno stanje, a ne i kemijska struktura. Hlađenjem prelaze u čvrsto stanje. Mogu se po volji oblikovati, a uzastopno mekšanje i skrućivanje moguće je ponavljati bez bitnih promjena temeljnih svojstava. Pojedini makromolekularni lanci mogu se ispreplesti što rezultira poboljšanjem mehaničkih svojstava plastomera. Mjesta zapletenosti nisu kemijski vezana, već se kližu i pomiču zbog molekularnih gibanja. Što je veća gustoća zapletenosti, to su molekularne interakcije jače i ponašaju se sličnije elastomerima. S druge strane, molekule krtih polimera manje su zapletene. Plastomerni materijali imaju dobra mehanička svojstva pogodna za različite primjene. [2, 11] Najpoznatiji plastomeri su: polietilen, polipropilen, polistiren, poli(vinilklorid) itd. [12]

Duromeri (termoseti) su gusto prostorno umrežene makromolekule. Odlikuju velikom čvrstoćom, tvrdoćom i toplinskom postojanošću. Proizvode se na način da prvo polikondenzacijom nastaju viskozni ili lako taljivi pretpolimeri tj. smole koji su pogodni za oblikovanje i preradu. Nakon toga se zagrijavanjem i dodatkom reaktivnih spojeva (umrežavala), prethodno dobivene smole, nepovratno povezuju i otvrdnu te postaju netopljivi i netaljivi materijali s prethodno navedenim svojstvima. Najpoznatiji i najvažniji duromeri su: fenolformaldehidni polimeri, epoksidne, melaminske i ureaformaldehidne smole te nezasićeni poliesteri. Služe kao konstrukcijski materijali za aparate i uređaje (zbog svoje tvrdoće), ljepila, lakovi i kompozitni materijali. [2,11,13]

Elastomeri su skupina polimernih materijala koja obuhvaća sve materijale potječu od prirodnog i sintetskog kaučuka, te sintetske polimerne materijale koji imaju svojstva slična

kaučuku (npr. polibutadien, kopolimeri stiren-butadien i etilen-propilen, silikonski i fluorirani kaučuk). To su duge i linearne makromolekule slične oprugi (slika 4).



Slika 4. Shematski prikaz elastomera [2]

U neopterećenom stanju imaju definirani oblik, a pri sobnoj temperaturi mogu se istežati do najmanje dvostruke izvorne duljine. Nakon prestanka djelovanja vanjske sile i izobličenja, vraćaju se u prvobitno stanje, čak i ako su vanjske sile izrazito jake. Elastomeri se vulkanizacijom, tj. zagrijavanjem s prikladnim, posebice sumpornim spojevima i različitim dodacima i punilima (čađa, oksidi silicija, aluminijska, titana i cinka), prevode u gumu i mnogobrojne gumene proizvode velike rastezne čvrstoće i elastičnosti. [2, 14]

Elastoplastomeri su posebna skupina polimera. Oni se pri sobnoj temperaturi ponašaju poput elastomera, a pri povišenim temperaturama poput plastomera. [2]

Polimerima se često dodaju različiti dodatci tj. aditivi, te na taj način dobivaju gotovi proizvodi. Dodatci ili aditivi za polimerne materijale su tvari raspodijeljene unutar čistih polimernih materijala s namjerom da se modificiraju njihova svojstva tijekom prerade i poboljšaju svojstva gotovih proizvoda.

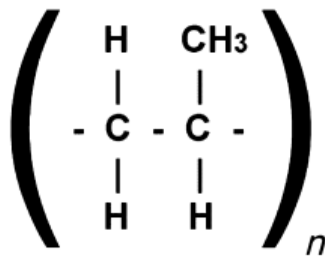
Aditivi za polimerne materijale su:

- omekšavala (plastifikatori) - organske tvari niske hlapljivosti mješljive s polimerima, poboljšavaju elastičnost, povećavaju tečenje taljevine, smanjuju čvrstoću, staklište i viskoznost polimerne taljevine
- maziva - dodatci pomoću koji se snižava trenje trenje radi smanjivanja površinskog trošenja i adhezije (vanjska maziva) i olakšavanja preradbe (unutrašnja maziva), poboljšavaju: sjajnost, toplinsku stabilnost tijekom preradbe, stabilnost na svjetlost, otpornost prema degradaciji korozivnim sredstvima itd.
- molekularni modifikatori - dodatci za povećanje žilavosti

- punila - fino dispergirani, praškasti, pločasti ili kuglasti dodatci, te vrlo kratka vlakna koja se dodaju u relativno maloj količini (5 do 25%), mogu mijenjati i poboljšavati različita osnovna svojstva polimera (čvrstoća, tvrdoća, žilavost, trošivost, tečljivost, električna vodljivost, sposobnost električne i toplinske izolacije, postojanost oblika, korozivnost...)
 - ojačavala - vlakna koja se ugrađuju u polimernu osnovu u većoj količini u odnosu na punila (50 do 80%), te zato bitno mijenjaju mehanička svojstva polimernih proizvoda (čvrstoću)
 - sredstva za vezivanje – dodatci koji se koriste za postizanje što bolje adhezivnosti, između punila (ili ojačavala) i polimera
 - usporivači gorenja – dodaju se za smanjenje gorivosti polimera koji su podložni nagloj razgradnji na povišenim temperaturama, osobito na višim od 400 °C
 - bojila i pigmenti – dodaju se iz estetskih razloga
 - pjenila - upotrebljavaju u proizvodnji pjenastog (ekspandiranog) polimernog materijala (šupljikave, sačaste strukture)
 - antistatici – dodaju se s namjerom da se poveća električna vodljivost površine polimernih materijala i da se tako spriječi nastajanje elektrostatičkog naboja
 - antioksidansi - tvari koje se u malim količinama dodaju da bi zaustavile ili usporile proces oksidacijske razgradnje koji je vrlo štetan jer mijenja strukturu i smanjuje masu makromolekula, a stvaraju se razgranate i umrežene strukture uz istodobno nastajanje i štetnih produkata izravne oksidacije kao što su ketoni, aldehidi i peroksidi
 - stabilizatori (UV, toplinski) – usporavaju starenje materijala i produžuju vijek trajanja proizvoda
 - biocidi - sredstva za sprječavanje rasta mikroorganizama, polimerima se dodaju s namjerom da se zaštite od njihovog nepovoljnog djelovanja tj. od biorazgranje.
- [10,15]

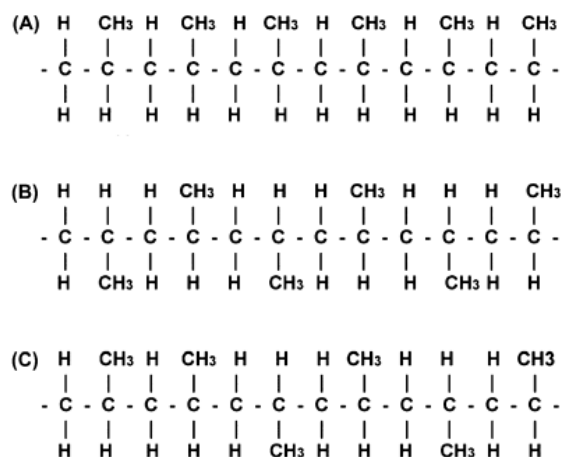
2.2. Polipropilen

Polipropilen (PP) otkriven je 1954. godine, a najčešće se dobiva koordinativnom polimerizacijom pri niskom tlaku i temperaturi uz katalizatore, obično tipa Ziegler-Natta. To je plastomerni materijal, linearnih makromolekula, koje su izgrađene od ponavljajućih jedinica propilena (-CH(CH₃)-CH₂-) (slika 5).



Slika 5. Ponavljajuća jedinica propilena koja čini PP [16]

Metilne skupine pravilno su raspoređene duž linearnih lanaca PP. Uvijek nalaze na svakom drugom ugljikovom atomu, ali mogu biti različito pozicionirane u odnosu na stereocentar. S obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina, postoje tri različite strukture polipropilena, a to su: izotaktna, sindiotaktna i ataktna struktura. Ukoliko je metilna skupina smještena uvijek na istoj strani u odnosu na polimerni lanac radi se o izotaktnom PP. Nadalje, kada se metilne skupine izmjenjuju s jedne i s druge strane u odnosu na polimerni lanac radi se o sindiotaktnom PP, dok su kod ataktnog PP metilne skupine nasumično tj. nepravilno raspoređene u odnosi na polimerni lanac (slika 6).



Slika 6. Izotaktna (A), sindiotaktna (B) i ataktna (C) struktura polipropilena [16]

Polimerna taktnost djelomično definira svojstva polimera. Ataktni PP je prvi proizvedeni polipropilen. Nasumično postavljanje metilnih skupina stvara polimer niske kristalnosti. To je mekan i ljepljiv materijal niske čvrstoće. Ima visoku paro- i plinopropusnost i malu otpornost na otapala. Upravo zbog toga ima malu komercijalnu primjenu. Najbolji je izotaktni PP zbog njegove veće kristalnosti, višeg tališta, veće gustoće i čvrstoće u odnosu na sindiotaktne i ataktne oblike. Dakle, poželjno da polimerni materijal koji sadrži što veći udio izotaktne strukture koja pogoduje kristalizaciji i dobrim svojstvima polimera.

Polipropilen je lagani polimer čija gustoća iznosi $0,90 \text{ g/cm}^3$, što ga čini prikladnim za mnoge industrijske primjene. Talište mu se kreće od 160 do 170 °C, što mu omogućuje primjenu u širokom temperaturnom području. Eksperimenti su dokazali da ima izvrsna i poželjna fizikalna, mehanička, električna i toplinska svojstva na sobnoj temperaturi. Tipična kristalnost PP je između 40 i 60%. Osim navedenog, PP je kemijski jako otporan na razrijeđene i koncentrirane kiseline, alkohole i baze. Nadalje, pokazuje i dobru otpornost na aldehide, estere, alifatske ugljikovodike, ketone, ali ima ograničenu otpornost na aromatske i halogenirane ugljikovodike i oksidirajuća sredstva. Otpornost na oksidacijsku degradaciju može se povećati dodatkom antioksidansa. Nedostatak mu je mala udarna žilavost, osobito na temperaturama nižim od sobne.

Propilen tj. monomer koji se koristi u polimerizaciji mora čist. Nikako ne smije sadržavati vodu, kisik i njegove spojeve, sumporove spojeve i sl. jer oni djeluju kao jaki katalitički otrovi.

Polimerizacija propilena može se provesti u:

- suspenziji
- tekućini tj. tekućem PP
- plinskoj fazi
- otopini.

PP se prerađuje različitim metodama kao što je injekcijsko prešanje i ekstrudiranje.

Upravo zbog svojih svojstava, mogućnosti kopolimerizacije, modifikacije te različitih metoda prerade postoji širok spektar njegove primjene. Koristi se u mnogim industrijama kao što su: automobilska, tekstilna, elektroindustrija, avioindustrija. Osim toga, koristi se u proizvodnji različitih predmeta za kućanstvo, njegova glavna prednost je otpornost na visoke temperature

što ga čini posebno pogodnim za izradu predmete kao što su lijevci, kante, boce, baloni i medicinski pribor koji je potrebno sterilizirati. [16,17,18,19]

2.3. Plastični otpad

Plastika je važan materijal u našem gospodarstvu i svakodnevnom životu, jer posjeduje svojstva (jeftina i otporna na degradaciju) koja ju čine primjenjivom u širokom području. Koristi se u kućanstvu, ali i raznim industrijama kao što su automobilska, prehrambena, tekstilna itd. Život bez nje je jednostavno nezamisliv. Proizvodnja plastike u svijetu u posljednjih nekoliko desetljeća eksponencijalno raste, te je s 1,5 milijuna tona 1950. narasla na 359 milijuna tona 2018. godine. Predviđa se da će se količina plastike u optjecaju do 2030. na 417 milijuna tona godišnje. Sukladno s time narasla je i količina plastičnog (polimernog) otpada. [20,21]

Izvori polimernog otpada su različiti, a najčešće dolazi iz:

- trgovina
- industrije
- domaćinstava – ambalažni
- poljoprivrede
- građevinarstva
- ureda
- medicinskih ustanova.

Polimerni otpad koristi neobnovljive izvore sirovina za svoje dobivanje, voluminozan je i nije biorazgradljiv. Predstavlja i veliki problem jer dopijeva u sve sastavnice okoliša, te uzrokuje teške ekološke, ekonomske i zdravstvene posljedice. [22]

Među polimernom plastikom, polietilen (PE), poli(etilen-tereftalat) (PET), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC) i polistiren (PS) su široko rasprostranjeni. Ove vrste plastike, zajedno, čine oko 90% ukupne svjetske proizvodnja plastike. Fragmenti upravo ovih polimera često se pronalaze u okolišu. [23]

2.3.1. Mikroplastika

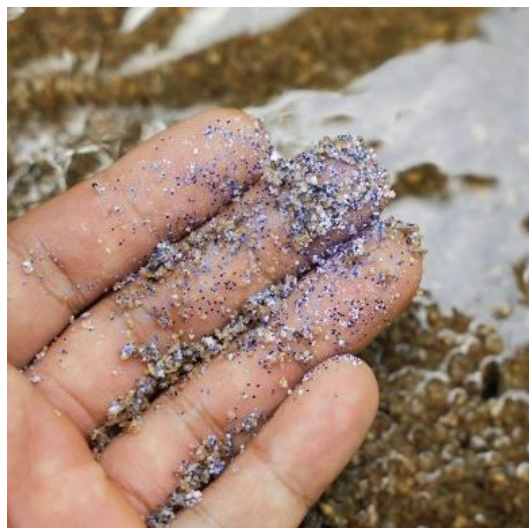
Većina plastičnih predmeta nikada u potpunosti ne nestane; samo se raspadaju na sve manje i manje dijelove.

Plastične čestice se, prema veličini, mogu podijeliti na:

- makroplastiku (MAP): > 25 mm
- mezoplastiku (MEP): 5-25 mm
- mikroplastiku (MP): velika (LMP): 1-5 mm; mala (SMP): $1\ \mu\text{m}$ -1 mm
- nanoplastiku (NP): $<1\ \mu\text{m}$ [24]

Zbog pronalaska i široke rasprostranjenosti u različitim sastavnicama okoliša (tlo, zrak, voda), hrani, pa čak i pitkoj vodi, mikroplastika je dobila veliku pažnju, ali je izazvala i veliku zabrinutost u cijelom svijetu.

Mikroplastika (MP) je svaka sintetička čvrsta plastična čestica ili polimerna matrica (netopiva u vodi). Može biti pravilnog ili nepravilnog oblika, te je veličine u rasponu od $1\ \mu\text{m}$ do 5 mm (slika 7). [23]



Slika 7. Mikroplastika [25]

Zbog same veličine, čestice MP vrlo je teško ukloniti iz vodenih tijela, sedimenata i zraka. Osim toga, mikroplastika je kemijski stabilna i može se dugo zadržati u okolišu (od nekoliko stotina do nekoliko tisuća godina).

Mikroplastika se ispušta u okoliš kao primarna ili sekundarna mikroplastika. Plastika koja je ciljano proizvedena i koja se koristi u mikroskopskim veličinama, definira se kao primarna mikroplastika. [23]

Primjeri primarne mikroplastike su:

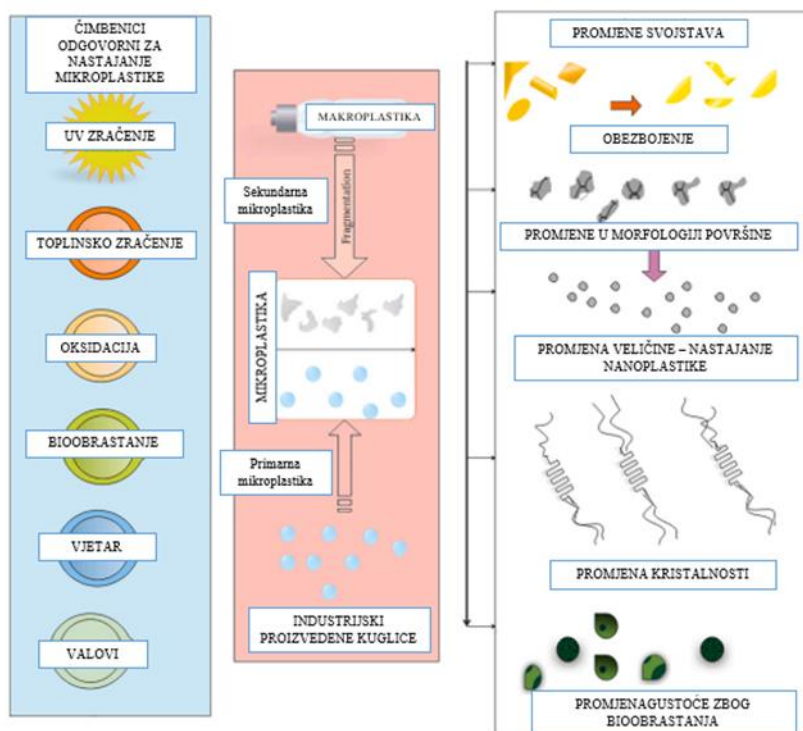
- mikrozrnca - proizvodi za osobnu njegu (proizvodi za piling, paste za zube)
- plastične kuglice (ili zrnca) - industrijska proizvodnja
- plastična vlakna - sintetički tekstili (npr. najlon).

Primarna mikroplastika ulazi u okoliš izravno kroz različite kanale. Na primjer, uporabom proizvoda osobnu njegu koji se ispiru, mikrozrnca odlaze u sustave otpadnih voda iz kućanstava, a zatim u okoliš. Nadalje, nenamjernim gubitkom, kao što je izlivanje tijekom proizvodnje ili transporta, te abrazijom tijekom pranja (npr. pranjem rublja od sintetičkog tekstila). [26]

Sekundarna mikroplastika nastaje razgradnjom većih plastičnih fragmenata na manje čestice obično fizičkim, kemijskim i/ili biološkim procesima. Izvori sekundarne mikroplastike su brojni i raznoliki.

Kada predmeti izrađeni od plastike dospiju u okoliš na njih djeluju različiti čimbenici kao što su: UV zračenje, toplina, valovi, vjetar. Pod njihovim utjecajem dolazi do razgradnje makroplastike i nastajanja mikroplastike. Na razgradnju, odnosno brzinu razgradnje makroplastike utječu i njena svojstva npr. veličina i gustoća. Plastične čestice, osjetljive su i na lom mehaničkim silama, kao što su abrazija, fluktuacija i turbulencija.

Kontinuiranom degradacijom primarne i sekundarne mikroplastike dolazi i do promjene njenih svojstava poput boje, morfologije površine, veličine, kristalnosti i gustoće (slika 8). [23]



Slika 8. Razgradnja mikroplastike [27]

Dakle, mikroplastika se u okolišu akumulira, razgrađuje i migrira pri različitim uvjetima okoliša. Ona može poslužiti kao prijenosnik raznih toksičnih onečišćivala (mogu se adsorbirati na MP) kao što su: teški metali, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), poliklorirani bifenili (PCB), diklorodifeniltrikloroetan (DDT), polibromirani difenil eteri (PBDE) itd.

Velike količine mikroplastike imat će toksične učinke na organizme, uzrokujući ozbiljne ekološke rizike, a dospijećem kroz prehrambene lance, udisanjem, gutanjem i dermalnim kontaktom može ugrožavati i zdravlje ljudi. [23,26-29]

2.4. Recikliranje

Velike količine plastičnog otpada, bez učinkovitog postupka zbrinjavanja, dovode do onečišćenja okoliša i brojnih drugih negativnih posljedica. Prije svega, potreban je dobar sustav gospodarenja otpadom koji obuhvaća prevenciju nastanka otpada, minimiziranje količine otpada, ponovnu upotrebu (kad god je to moguće), te različite postupke zbrinjavanja.

Proces zbrinjavanja otpada uključuje njegovo sakupljanje, skladištenje, obrađivanje prije odlaganja, recikliranje, prijevoz otpada te zbrinjavanje i saniranje odlagališta.

U prošlosti se plastični otpad zbrinjavao najčešće odlaganjem i spaljivanjem, s time da se dobivena energija nije iskoristila. U današnje doba ti postupci su ekološki i ekonomski iznimno neprihvatljivi i nastoje se izbjegavati. Danas se više provode različiti postupci recikliranja. [30]

Recikliranje je izdvajanje materijala iz otpada i njegovo ponovno korištenje, a uključuje:

- sakupljanje,
- izdvajanje,
- preradu i izradu novih proizvoda iz iskorištenih stvari ili materijala.

Tehnološki postupci recikliranja otpada su:

- mehaničko recikliranje
- kemijsko recikliranje
- energetski oporavak

Za gospodarenje i recikliranje otpadom najvažnija je procjena količine i vrste otpada kako bi se mogao uspostaviti odgovarajući tj. ekonomski isplativ sustav prikupljanja i recikliranja, te kako bi se izgradila odgovarajuća infrastruktura (reciklažna dvorišta, sortirnice, sustavi za pranje, mljevenje, recikliranje, spalionice). [22]

Recikliranje plastike tj. polimera je proces prerade odbačene i stare plastike u proizvod koji se može ponovno koristiti. Prije samog procesa recikliranja plastika se grupira prema identifikacijskom kodu. Simbol koji se koristi za identifikacijski kod sastoji se od tri strelice koje su usmjerene u smjeru okretanja sata čineći trokut u kojem se nalazi broj, često sa akronimom koji označava plastiku ispod trokuta. Kada nema broja, simbol predstavlja univerzalni simbol recikliranja i predstavlja materijal koji je općenito moguće reciklirati (slika 9). [30]



Slika 9. Simbol recikliranja materijala

Broj unutar simbola za recikliranje označava vrstu pojedinog materijala koji se može biti recikliran. U Tablici 1. prikazane su osnovne vrste plastike, njihove kratice i brojčane oznake.

Tablica 1. Brojčana oznaka i kratice za različite vrste plastike

1. PET: poli(etilen-tereftalat)	
2. PE-HD: polietilen visoke gustoće	
3. PVC: poli(vinil-klorid)	
4. PE-LD: polietilen niske gustoće	
5. PP: polipropilen	
6. PS: polistiren	
7. ostali višeslojni (laminirani) materijali	

Recikliranje polimera može biti:

1. Mehaničko recikliranje – podrazumijeva preradu polimera u talini (ekstrudiranjem ili injektiranjem) ili mljevenjem u prah (guma i duromeri) za punila

2. Kemijsko recikliranje – proces depolimerizacije tj. termokatalitički proces razgradnje molekule polimera na monomer, oligomer ili plinove (goriva, ulja)
3. Energijski oporavak – podrazumijeva spaljivanje pri čemu se dobiva energija (dobivanje topline iz koje se dobiva vruća vodena para (grijanje) ili električna energija)
4. Biorazgradnja – polimer se razgrađuje u relativno kratkom vremenu u okolišu na neopasne produkte
5. Oporavak polimera u otopini – podrazumijeva otapanje polimera i izdvajanje iz smjese polimera (proizvodnja vlakana, premaza i sl.) [22]

Kako bi se smanjila količina plastičnog otpada, Europska unija poduzela je određene mjere. Europska Komisija je u siječnju 2018.godine predložila strategiju za plastiku koju je Europski parlament usvojio u rujnu 2018. godine. Donesenom strategijom za plastiku mijena se način na koji se proizvodi dizajniraju, proizvode, upotrebljavaju i recikliraju u EU-u.

Podatci iz 2018. godine govore da je energetska uporaba najčešći način obrade plastičnog otpada u Europi tj. oko 42,6 % plastičnog otpada se energetske oporabljuje, nakon čega slijedi recikliranje (32,5%), a oko 25% plastičnog otpada odlaže se pod zemljom (slika 10).



Slika 10. Obrada plastičnog otpada u EU 2018. god. [20]

Polovica plastičnog otpada koja se prikuplja za recikliranje, zbog nedostatka kapaciteta, tehnologije ili novaca za lokalnu obradu, obrađuje se u stranim zemljama izvan Europske unije. Većina isporučenog otpada sastoji se od željeza i obojenih metala, papira, plastike, tekstila i stakla, a uglavnom se izvozi u Tursku, Indiju i Egipat.

U lipnju 2019. Europska unija je usvojila nova pravila za rješavanje problema plastičnog otpada u moru, a u studenom 2022. predložila je nova pravila o ambalaži na razini Europske unije. Ona se odnose na poboljšanje dizajna, kako bi ambalaža imala jasne oznake, te kako bi novo pakiranje promicalo ponovnu uporabu i recikliranje. Osim toga, Europska Komisija je pozvala na prelazak bioplastiku. Europski parlament je u siječnju 2023. godine usvojio stajalište o novim pravilima za otpremanje otpada, kojima je cilj promicanje ponovne upotrebe i recikliranja, kao i smanjenje onečišćenja. [20,31,32]

2.4.1. Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje tj. materijalna uporaba polimera je toplinska prerada materijala, taljenje i ekstruzija već korištenih polimera u svrhu dobivanja novih materijala / proizvoda. To je najpoznatiji oblik ponovne uporabe polimera, te se oko 80% plastomera može se oporabiti na taj način.

Mehaničko recikliranje dijeli se na:

1. Primarno recikliranje

2. Sekundarno recikliranje

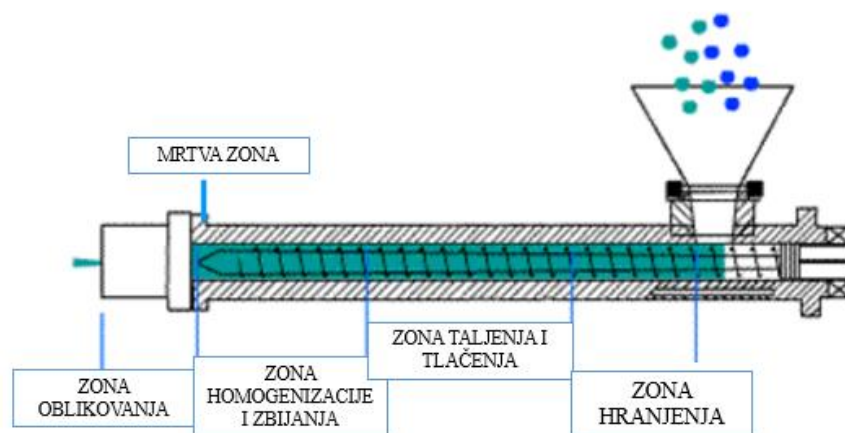
Primarno recikliranje podrazumijeva uporabu homogenog i čistog plastičnog otpada (otpad s proizvodne linije). Takav otpad se zatim dodaje osnovnom polimeru prilikom prerade.

S druge strane, sekundarno recikliranje podrazumijeva uporabu već upotrebljavanih materijala odnosno polimera u obliku različitih proizvoda. Takav otpad je često heterogen, odnosno sadrži druge polimere i nečistoće, te je upravo radi toga najprije potrebno provesti postupke razdvajanja i pranja otpadnih materijala koji su sakupljeni. Navedeno jako povećava troškove procesa. Nadalje, takvi materijali su tijekom uporabe bili pod različitim utjecajima kao što su toplina, svjetlost te neki mehanički utjecaji. Upravo zbog toga neka njihova svojstva su oslabljena što uvelike utječe na njihova svojstva nakon ponovnog recikliranja.

Ekstrudiranje je najvažnija metoda mehaničkog recikliranja. Metoda je jeftina, široko rasprostranjena, nisu potrebna otapala i primjenjiva je za mnoge polimere. To je proces prerade polimera taljenjem uz kontinuirano protiskivanje zagrijanog i omekšanog polimera kroz mlaznicu, nakon čega se polimer hladi na zraku ili u vodi. Navedenim postupkom dobivaju se beskonačni proizvodi ili poluproizvodi koji se nazivaju ekstrudati. Ti proizvodi su imaju točno određeni i fiksni poprečni presjek (određene dvije dimenzije - debljina i širina).

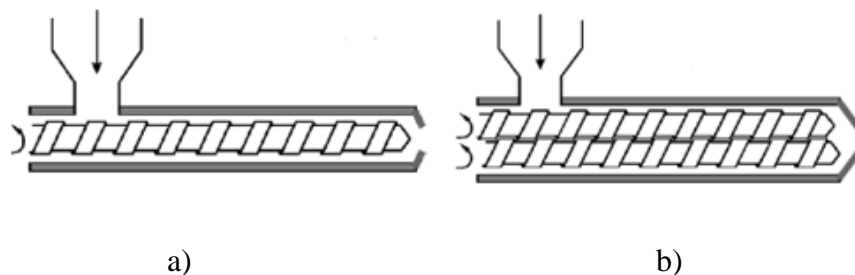
Ekstrudati mogu biti folije, filmovi, vlakna za sitotisak i dr. Na slici 11. prikazan je ekstruder i njegove zone, a to su:

- zona hranjenja
- zona taljenja i tlačenja
- zona homogenizacije i zbijanja
- mrtva zona
- zona oblikovanja. [21,22,30]



Slika 11. Ekstruder i zone ekstrudera [22]

Ekstruder može biti jednopužni (slika 12 a) i dvopužni (slika 12 b).



Slika 12. Shematski prikaz jednopužnog (a) i dvopužnog (b) ekstrudera [22]

Mehaničko recikliranje, kao i svaki proces ima i svoje nedostatke. Naime, tijekom prerade polimera procesom ekstrudiranja, zbog visokih temperatura i naprezanja, dolazi do promjena u materijalu uzrokovanih termooksidacijskom razgradnjom polimera tj. dolazi do smanjenja molekulske mase polimera i slabljenje njegovih mehaničkih svojstava. Degradacija polimera

ovisi o kemijskim karakteristikama polimera i odabranim uvjetima ekstrudiranja. Ona se može kontrolirati do određenog stupnja izborom uvjeta ekstrudiranja. Temperatura i brzina procesa ekstrudiranja izravno utječu na stabilnost procesa kao i na kvalitetu proizvoda. Ekstrudiranje pri jako visokim temperaturama i brzinama nije poželjno jer ubrzava cijepanje lanaca polimera i nastaju polimeri koji se ne mogu dalje prerađivati. Osim toga, degradirani polimer se ne može koristiti u svrhe u koje je bio primarno korišten jer ne bi zadovoljio određene zahtjeve i izgled konačnog proizvoda. Zato se otpadni polimer miješa s originalnim polimerom ili se sam otpadni polimer primjenjuje za izradu proizvoda s manje zahtjevnim mehaničkim svojstvima. Osim toga, talini se ponekad dodaju i spojevi koji služe kao produživači lanca, te se tako nadoknađuje pad molekulske mase, a time se postižu i bolja mehanička svojstva.

Na proizvodu dobivenom mehaničkim recikliranjem mora biti istaknuto da je načinjen od recikliranog materijala. [21,30]

2.5. Metode karakterizacije

Karakterizacija materijala (proizvoda) podrazumijeva utvrđivanje vrste materijala od kojih se proizvod sastoji i određivanja svojstava tog materijala. Na taj način definira se kvaliteta proizvoda, a na temelju svojstava materijala određuje se područje njegove primjene tj. upotrebe. Osim određivanja kvalitete materijala, različite metode karakterizacije, omogućavaju praćenje procesa proizvodnje, istraživanja i razvoj novih materijala. Metode kojima se karakteriziraju materijali su normirane (standardizirane) i detaljno opisane u normama (npr. ISO-International Organization for Standardization norme).

Karakterizacija polimera je opisivanje polimera i polimernih molekula (lanaca) prema kemijskom sastavu, strukturi polimernog lanca, veličini i raspodjeli molekulskih masa, amfoternosti tj. kristalnosti te morfologiji pojedinih faza (za višefazne sustave). Tako se dobiva uvid u molekulsku i nadmolekulsku strukturu polimera. Nekada su se za karakterizaciju polimera koristile klasične analitičke metode, međutim danas se zbog brojnih prednosti (veća preciznost, značajno brža analiza, veća osjetljivost) primjenjuju različite instrumentalne tehnike.

Instrumentalne tehnike koje se najčešće koriste za analizu polimernih materijala su:

1. spektroskopske: nuklearna magnetska rezonancija (NMR), infracrvena spektroskopija (IR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR), UV/Vis spektroskopija
2. toplinske: diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), dinamičko mehanička analiza (DMA), termogravimetrijska analiza (TGA)
3. mikroskopske: pretražna elektronska mikroskopija (SEM), transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Za određivanje njihovih mehaničkih svojstava, često se koriste i različiti testovi naprezanja, žilavosti, tvrdoće, čvrstoće pomoću npr. kidalice, Charpyjevog bata itd. Za određivanje kristalnosti i morfologije najčešće se koristi rendgenska difrakcija (XRD). [10]

2.5.1. Termogravimetrijska analiza

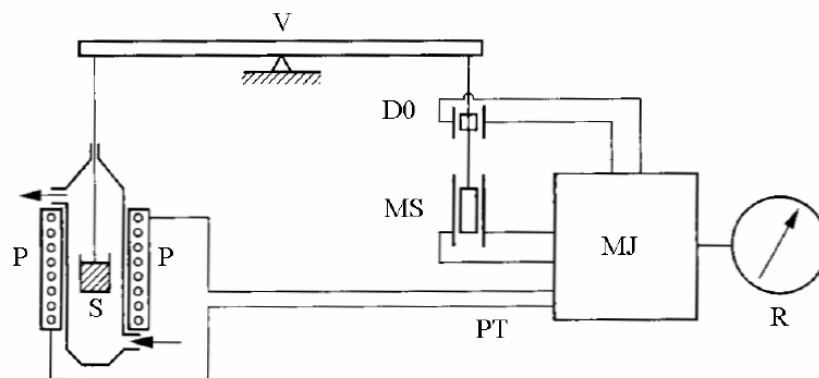
Termogravimetrijska analiza (engl. Thermogravimetric analysis, TGA) je analitička metoda kojom se prati promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi i/ili vremenu, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka. Mjerenje se provodi u uvjetima kontrolirane atmosfere koji mogu biti inertni, pri čemu se koriste se inertni plinovi (dušik, argon ili helij) ili oksidativni, pri čemu se koriste oksidirajući plinovi (zrak ili kisik). [33]

TGA može biti:

1. izotermna - promjena mase uzorka ovisi o vremenu, a temperatura zagrijavanja je konstantna
2. neizotermna - uzorak zagrijava određenom brzinom, a temperatura se linearno mijenja tijekom vremena. [33-35]

Instrument pomoću kojeg se provodi TGA prikazan na slici 13. sastoji se od:

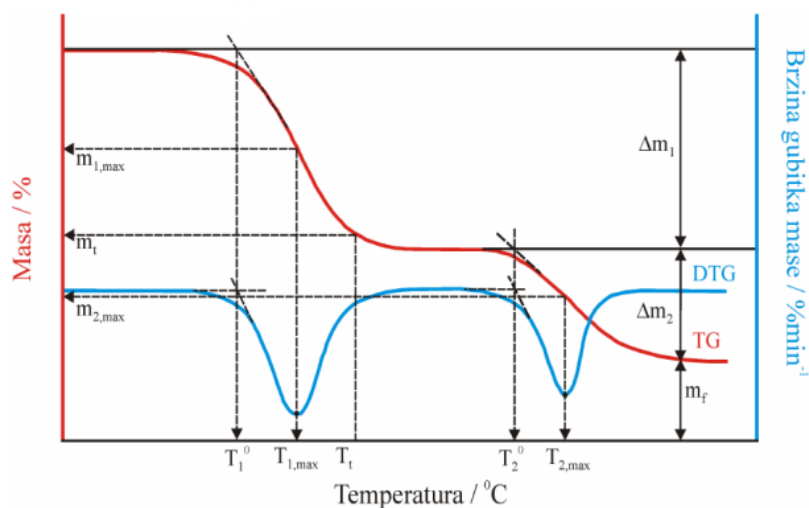
- vage (V)
- peći (P)
- programatora temperature (PT)
- detektora nulte točke (D0)
- magnetskog svitka za kompenzaciju mase (MS)
- modularne jedinice (MJ)
- registracijskog uređaja (R)
- ispitivanog uzorka (S)



Slika 13. Shema instrumenta za TGA [2]

Osnovni dio uređaja je termovaga. Ispitivani uzorak nalazi se u jednom kraku vage, koji je umetnut u termopec, koja služi za programirano zagrijavanje. Razgradnjom uzorka dolazi do promjene mase uzorka, te zbog toga dolazi do otklona vage iz ravnoteže. Otklon vage kompenzira se pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje proporcionalna je promjeni mase uzorka. [2,34]

Kao rezultat TGA dobivaju se TG i DTG krivulje prikazane na slici 14. TG krivulja prikazuje ovisnost gubitka mase uzorka o temperaturi. DTG krivulja prikazuje ovisnost brzine gubitka mase uzorka o temperaturi, a dobiva se deriviranjem TG krivulje. [33,36]



Slika 14. Općeniti prikaz TG i DTG krivulje [33]

Na temelju TG i DTG krivulje može se odrediti:

- T^0 - temperatura početka razgradnje - sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma ($^{\circ}\text{C}$)
- T_{max} - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - temperatura maksimuma DTG krivulje ($^{\circ}\text{C}$)
- m_p - početak gubitka mase uzorka (%)
- m_f - konačna masa uzorka (%)
- Δm - promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje. [33]

Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta odnosno o brzini grijanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć.

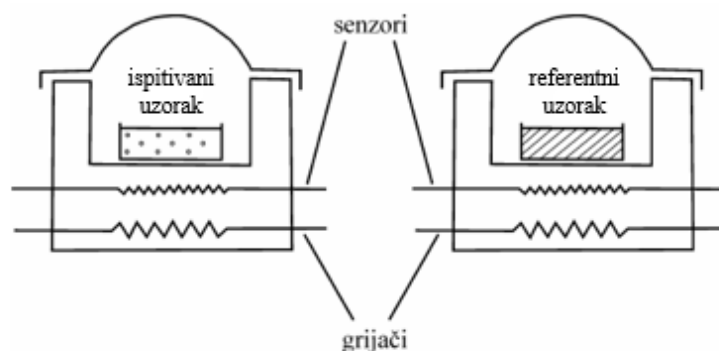
TGA omogućava praćenje fizikalnih pojava kao što su: hlapljenje, sublimacija, sorpcija, ali i kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari.

Karakterizacija polimera pomoću TGA uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenata. Osim toga, služi i za praćenje te kinetičku analizu kemijskih procesa, u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje.[2]

2.5.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. Differential Scanning Calorimetry, DSC) je termoanalitička metoda kojom se mjeri toplinski tok tj. snaga dovedena uzorku u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju, uz protjecanje određenog plina. Toplinski tok povezan je sa strukturom (amorfna i kristalna) i strukturnim promjenama (prijelazima) materijala.

Instrument pomoću kojeg se provodi navedena metoda je kalorimetar koji se sastoji od dvije metalne posudice-jedna za ispitivani uzorak, a druga za referentni uzorak. Posudica za referentni uzorak obično je prazna ili je ispunjena inertnim materijalom (slika 15).



Slika 15. Shema DSC instrumenta [2]

Inertni plinovi koji se najčešće koriste pri radu su helij, dušik i argon. Helij se upotrebljava kako bi se postigao učinkovitiji prijenos topline te radi uklanjanja hlapivih sastojaka, a argon se koristi ukoliko ispitivani uzorak reagira s dušikom.

Postoje dva tipa DSC instrumenata:

1. instrument s kompenzacijom snage (power-compensating DSC)
2. instrument s toplinskim tokom (heat-flux DSC)

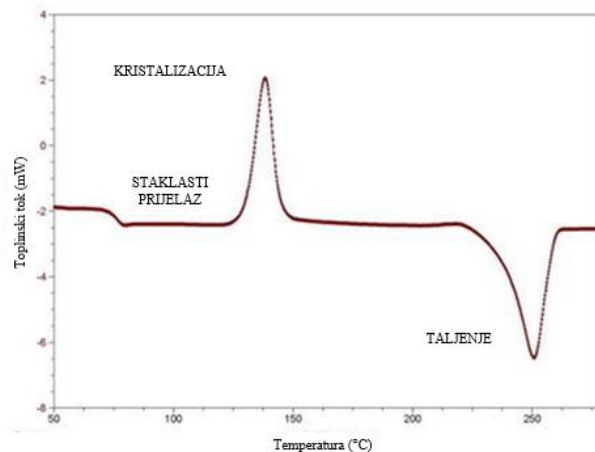
Instrument s kompenzacijom snage ima dvije gotovo identične mjerne ćelije, jednu s držačem ispitivanog uzorka, a drugu s referentnim držačem. Obje ćelije odvojeno se zagrijavaju prema zadanom temperaturnom programu, te se njihove temperature mjere odvojenim sensorima. Temperatura ispitivanog uzorka i temperatura referentne tvari uvijek moraju biti jednake tj. ćelije moraju biti u temperaturnoj ravnoteži. Kada dođe do egzotermnog ili endotermnog procesa u ispitivanom uzorku, dolazi do promjene temperature te se mjeri razlika u snazi koja

je potrebna za održavanje ispitivanog uzorka i reference na istoj temperaturi, pri kontroliranom temperaturnom programu.

Instrument s toplinskim tokom ima samo jedan grijač pomoću kojeg se povisuje temperatura obje ćelije. Male razlike temperature nastale zbog egzotermnih ili endotermnih utjecaja u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji programirane temperature.

Iako su navedeni uređaji u osnovi različitog dizajna, podatci koji se dobivaju međusobno su usporedivi.

Princip rada DSC instrumenta temelji se na zagrijavanju uzorka te se mjeri razlika toplinskog toka između ispitivanog i referentnog uzorka. Rezultat DSC analize je DSC krivulja tj. termogram prikazan na slici 16.



Slika 16. DSC termogram [39]

Termogram prikazuje tri prijelaza koja se najčešće mjere: temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura taljenja (T_m) i temperatura kristalizacije (T_c). Osim toga, DSC analizom može se odrediti i:

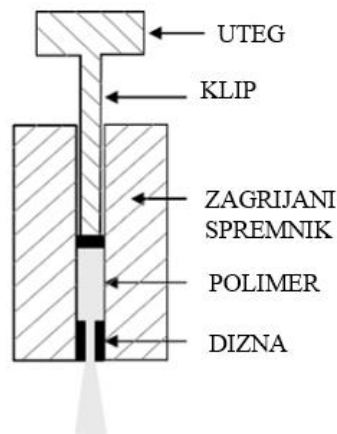
- Vrelište
- Vrijeme i temperatura kristalizacije
- Postotak kristalizacije
- Toplina taljenja i toplina reakcije
- Specifična toplina i toplinski kapacitet
- Oksidacijska stabilnost

- Brzina i stupanj umrežavanja
- Kinetika reakcije
- Postotak čistoće uzorka
- Toplinska stabilnost

Ova metoda ima brojne prednosti uključujući brzu analizu tijekom koje mogu biti uočene promjene kroz koje materijal prolazi, jednostavnu pripremu uzorka, mogućnost ispitivanja i tekućih i krutih uzoraka. Osim navedenog, DSC analizu moguće je primijeniti u širokom temperaturnom području. [2, 37-39]

2.5.3. Maseni protok taljevine

Maseni protok taljevine (eng. Melt Flow Rate, MFR) je metoda karakterizacije polimera koja se koristi za mjerenje viskoznosti taljevine tj. otpora tečenju polimera. Metoda je opisana u standardima ASTM D1238 i ISO 1133, a mjeri se masa polimera koja u određenom vremenu istekne kroz diznu definiranog promjera, pri određenoj temperaturi, opterećena masom utega danog standardom (slika 17), tablica 2.



Slika 17. Shematski prikaz instrumenta za mjerenje MFR-a

Tablica 2. Polimer, temperatura mjerenja i masa utega prema standardu ISO1133

Materijal	Temperatura (°C)	Masa utega (kg)
PS	200	5,00
PE	190	2,16 / 21,60 / 5,00
PP	230	2,16 / 5,00
ABS	220 / 240	10,00
EVAC	190	2,16

MFR se izražava u jedinici g/10 min. Ta vrijednost također se naziva i indeks taline (MI) ili indeks tečenja taline (MFI). Neki instrumenti mogu izračunati i brzinu smicanja, smično naprezanje i viskoznost u centipoise (cP).

MFR povezan je sa molekulskom masom polimera te s duljinom i geometrijom polimernih lanaca. Polimerni lanci kratke duljine i jednostavne geometrije relativno lako "klize" jedan pored drugog i pružaju mali otpor protoku tj. imaju veliku viskoznost. Nasuprot tome, dugi lanci velike molekularne težine i složenije strukture imaju veći otpor protoku i malu viskoznost.

MFR se obično koristi kao specifikacija prihvatljivosti materijala od strane prerađivača (ako je npr. viskoznost taljevine niska, polimer je teže je preradljiv, teže homogenizira s aditivima, sporije teče i teže ispunjava kalup kod prerade (obrnuto vrijedi za polimer visoke vrijednosti viskoznosti)). Također, služi i kao sredstvo za usporedbu polimera različitih dobavljača. Nadalje, ima mnoge primjene u kontroli kvalitete, vrijedan je pokazatelj degradacije polimera uzrokovane uvjetima prijevoza ili skladištenja ili nepravilnim sušenjem. Redovito MFR testiranje nakon kalupljenja ili ekstruzije može pomoći u otkrivanju neprikladnih uvjeta obrade. [10,40,41]

2.5.4. Skenirajući elektronski mikroskop

Mikroskop se koristi kao učinkovit alat za proučavanje i karakterizaciju širokog spektra materijala. Na temelju izvora za proizvodnju slike, mikroskop se može podijeliti u dvije kategorije, a to su: optički ili svjetlosni mikroskop (OM) i elektronski mikroskop (EM). Imaju isti princip rada, ali glavna razlika je u tome što OM koristi vidljivu svjetlost kao izvor,

dok EM koristi fokusirani snop ubrzanih elektrona kao izvor. Rezolucija optičkog mikroskopa vrlo je ograničena difrakcijskim svojstvima. Podaci puno veće rezolucije postižu se elektronskim mikroskopom, jer elektroni imaju kraću valnu duljinu od vidljive svjetlosti i stoga su energičniji od vidljivog svjetlosnog fotona.

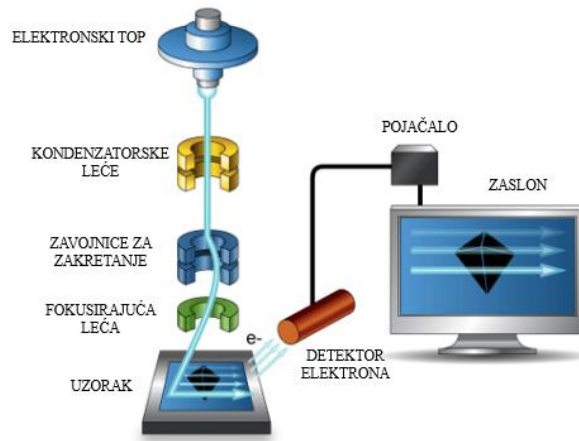
Dvije glavne vrste dostupnih elektronskih mikroskopa su:

1. skenirajući elektronski mikroskop (eng. Scanning Electron Microscope, SEM)
2. prijenosni elektronski mikroskop (eng. Transmission Electron Microscope, TEM)

SEM je svestran i vrlo napredan instrument koji se uglavnom koristi za promatranje površinskih fenomena materijala. Uzorak se snima pomoću elektrona visoke energije, a izlazni elektroni/X-zrake se analiziraju te daju informacije o topografiji (površinske značajke-tekstura, glatkoća/hrapavost), morfologiji (oblik i veličina), sastavu (elementi i spojevi koji čine materijal), orijentaciji zrna, kristalografiji (raspored atoma u materijalima) materijala. Može se smatrati učinkovitom metodom u analizi organskih i anorganskih materijala na nanometarskoj do mikrometarskoj skali. SEM radi na velikom povećanju koje doseže do 300 000 puta, pa čak i 1 000 000 puta kod nekih modernih modela. [42,43]

SEM prikazan na slici X. sastoji se od sljedećih komponenti:

1. izvora za generiranje elektrona visoke energije - elektronski top
2. kolone za putovanje elektrona kroz dvije ili više elektromagnetskih leća
3. otklonskog sustava - zavojnice za zakretanje elektrona
4. detektora elektrona za povratno raspršene i sekundarne elektrone
5. postolja za uzorak
6. računalnog sustava koji sastoji se od zaslona za prikaz skeniranih slika i tipkovnice za upravljanje elektronskim snopom [44]



Slika 18. Shematski prikaz SEM mikroskopa [44]

U principu, elektronski top emitira elektronski snop koji se drži unutar vakuuma te slijedi vertikalni put kroz elektromagnetska polja i leće. Elektronska zraka se fokusira lećom na uzorak. Kada snop elektrona pogodi materijal, elektroni iz elektronskog snopa mogu se vratiti nazad zbog sudara s atomskom jezgrom ispitivanog uzorka ili dolazi do izbijanja elektrona iz elektronskog omotača (sekundarnim elektroni). Oni se detektiraju elektronskim detektorom. Tijekom izbijanja, emitiraju se i X-zrake koje se detektiraju dodatnim detektorom. Na temelju dobivenih signala projicira se slika na zaslonu računala. [43,44]

SEM ima široku primjenu u znanosti i inženjerstvu npr. koristi se u biologiji, medicini, forenzici, te pri istraživanju različitih materijala. [44]

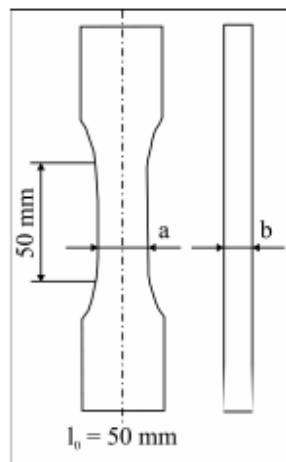
2.5.5. Mehanička svojstva materijala

Materijali odlikuju raznim toplinskim (talište,...), fizikalno-kemijskim (gustoća, viskoznost, kemijska postojanost, otpornost na koroziju, otpornost na trošenje), električnim, optičkim, ali i mehaničkim (čvrstoća, tvrdoća, elastičnost, žilavost) svojstvima. Mehaničko ponašanje materijala, kao i mnoga tehnološka svojstva, koja daju uvid u njihovo ponašanje pri raznim postupcima obrade i spajanja, u prvom su redu određeni mehaničkim svojstvima materijala. Mehanička svojstva materijala posljedica su strukturnog stanja materijala koje se dobiva obradom materijala određenog kemijskog sastava određenim tehnološkim postupkom. Mehanička svojstva zauzimaju istaknuto mjesto među ostalim fizikalnim i kemijskim svojstvima jer se na temelju njih dimenzioniraju dijelovi strojeva i elementi konstrukcija koji mogu biti izloženi različitim mehaničkim naprezanjima tijekom eksploatacije. Glavni cilj je

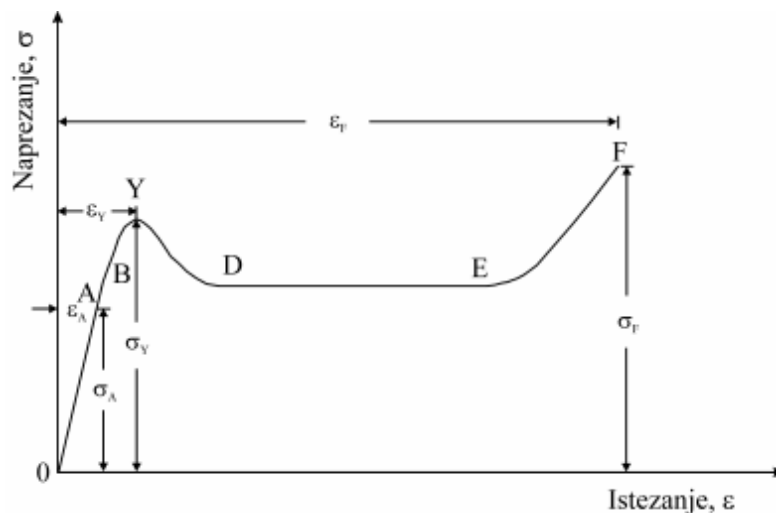
da se tijekom eksploatacije ne pojavi lom tj. plastična ili trajna deformacija što bi onemogućilo rad strojnog dijela ili uništavanje čitave konstrukcije. [2,45]

Opća metoda za ispitivanje mehaničkih svojstava, koja omogućuje proučavanje cjelovitog ponašanja nekog materijala (polimera) do loma, ali uključujući i sam lom, jest metoda ispitivanja rastezanjem koja se provodi na univerzalnoj kidalici.

Epruveta tj. normirano ispitno tijelo (slika 19.) rasteže se uzduž glavne osi konstantnom brzinom sve dok ne pukne ili dok sila (F) ili produljenje (Δl) ne dosegnu prethodno određenu vrijednost. Pri tome se mjeri sila koja nastaje pri rastezanju ispitnog tijela i produljenje, te se prikazuje krivuljom rasteznog napreznja- istežanja (slika 20.)



Slika 19. Ispitna epruveta za kidalicu [2]

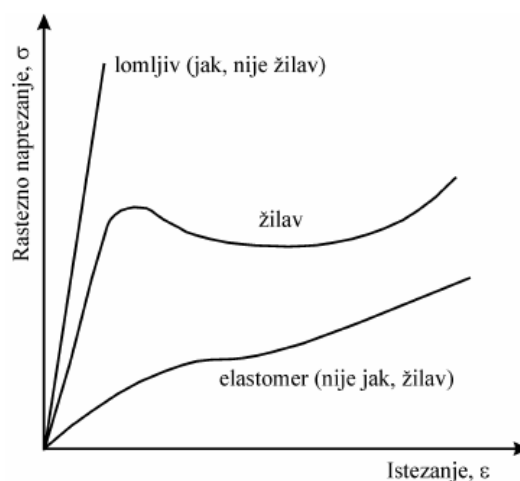


Slika 20. Krivulja napreznja- istežanje [2]

Na krivulji postoji nekoliko karakterističnih područja:

1. područje proporcionalnosti (0-A)
2. područje elastičnosti (0-B)
3. granica popuštanja (Y)
4. područje hladnog razvlačenja (D-E)
5. kidanje materijala (F)

Nadalje, postoje tri tipične krivulje naprezanje-istezanje za polimere (slika 21.).



Slika 21. Tipične krivulje naprezanje-istezanje za polimere [2]

Kod lomljivih polimera krivulja je linearna do loma koji nastaje prilikom produljenja od oko 1-2%. Prekidna čvrstoća je tada oko 60 MPa. Polimeri ovog tipa su npr. polistiren, poli(metilmetakrilat), polikarbonat te duromeri. Dakle, lomljivi polimeri su jaki i odolijevaju deformiranju, ali nisu dovoljno žilavi pa nastaje lom.

Žilavi polimeri s izraženom granicom razvlačenja su npr. plastomeri polietilen i polipropilen. Imaju modul elastičnosti nešto manji od lomljivih polimera i izraženu granicu razvlačenja. Naprezanje u tom području dostiže vrijednosti 20-50 MPa, zatim polimer očvršćuje i puca. Većina žilavih polimera puca kada se istegne oko 50%. Oni su zapravo otporni na lom zbog svoje sposobnosti deformiranja. U usporedbi s lomljivim polimerima nisu toliko jaki, ali su puno savitljiviji.

Žilavi polimeri bez granice razvlačenja su elastomeri npr. poliizopren, polibutadien i poliizobutilen. Oni imaju potpuno različita mehanička svojstva prethodno navedenih tipova polimera tj. odlikuju malim modulom (lako se rastežu / savijaju), nakon prestanka djelovanja

neke sile vraćaju se u početnu veličinu i oblik, a pucaju tek kada je istezanje reda veličine nekoliko stotina %.

Žilavost materijala, često se određuje različitim metodama, a najpoznatije su Charpijeva ili Izodova metoda. Bat s predodređenom vrijednosti energije pada točno određenom brzinom na normiranu ispitnu epruvetu (oblik štapa s propisanim urezom), što dovodi do pucanja iste. Mjera žilavosti je rad utrošen na prijelom epruvete.

Tvrdoća se najčešće određuje prema Mohsovoj skali. Tako se može uspoređivati tvrdoća plastike prema drugim materijalima, međutim ova metoda nije prihvatljiva za usporedbu tvrdoća različitih polimernih materijala jer svi polimeri imaju tvrdoću u području 2-3 Mohsa. Osim toga, tvrdoća se mjeri pomoću tvrdomjera na način da se mjeri dubina prodiranja vrlo tvrdog kuglastog, piramidalnog ili nekog drugog oblika u materijal tako da se djeluje potisnom silom (Brinell test, Rockwell test, Vickers test).

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

Za provođenje prethodno navedenih eksperimenata korišteni su:

- čisti polipropilen (PP-H7058-25 R), MFR= 25 g/10min, Braskem
- granulirani reciklat polipropilena (PP-R) MFR= 6 g/10 min, Pos-Plast d.o.o.
- željezov (III) oksid (Fe_2O_3), veličina čestica <50 nm, CAS: 1309-37-1, $M_r=159,69$ g/mol, Sigma-Aldrich
- PP dobiven od metaliziranog ambalažnog otpada.

3.2. Mehaničko recikliranje

Uzorci potrebni za eksperimentalni dio rada pripremljeni su mehaničkim recikliranjem pomoću dvopužnog laboratorijskog ekstrudera, Randol Bench Top 21 (slika 22.) čiji je temperaturni profil bio $T= 160/180/180/185/190/190$ °C, a brzina vrtnje pužnih vijaka 60 rpm.



Slika 22. Dvopužni laboratorijski ekstruder, Randol Bench Top 21

U ranijim istraživanjima granulirani reciklat polipropilena (PP-R), dobiven iz tvrtke Pos-Plast d.o.o., podvrgnuo se mehaničkom recikliranju četiri puta. Na taj način dobiveni su uzorci: PP-

R1 (recikliran jedan put), PP-R2 (recikliran dva puta), PP-R3 (recikliran tri puta) i PP-R4 (recikliran četiri puta).

Za eksperimentalni dio ovog rada pripremljeni su uzorci čiji je sastav prikazan u tablici 3. Granule čistog polipropilena (PP-H7058-25 R), prethodno dobiveni reciklirani polipropilen (PP-R1, PP-R2, PP-R3, PP-R4), Fe₂O₃ i metalizirani PP dobiven od ambalažnog otpada pomiješani su i homogenizirani u vrećici „na suho“ (eng. dry mixing). Nakon toga, provedeno je mehaničko recikliranje, u prethodno navedenom ekstruderu, gdje su uzorci dalje homogenizirani ekstrudiranjem u taljevini. Uzorci (PP/PP-R, PP/PP-R1, PP/PP-R2, PP/PP-R3, PP/PP-R4) su nakon ekstrudiranja ohlađeni i granulirani.

Tablica 3. Sastav ispitivanih uzoraka

UZORCI	PP (g)	PP-R (g)	Fe₂O₃ (g)	PP ambalažni (g)
PP/PP-R	60	90	1,55	3,09
PP/PP-R1	60	90	1,55	3,09
PP/PP-R2	60	90	1,55	3,09
PP/PP-R3	60	90	1,55	3,09
PP/PP-R4	60	90	1,55	3,09

3.3. Metode karakterizacije

3.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija korištena je za karakterizaciju čistog PP i pripremljenih uzorka, a mjerenja su provedena na diferencijalnom pretražnom kalorimetru, Mettler Toledo DSC 823eT (slika 23).

Masa uzoraka za DSC analizu iznosila je oko 10 mg, a sama analiza provodila se u sljedećih 5 koraka:

1. prvi ciklus zagrijavanja od 25 °C do 200°C, brzinom 10 °C/min koji se koristi za brisanje toplinske povijesti materijala
2. izotermno 2 min pri 200 °C
3. prvi ciklus hlađenja od 200 °C do 25 °C, brzinom 10 °C/min
4. izotermno 2 min pri 25 °C
5. drugi ciklus zagrijavanja od 25 °C do 200 °C, brzinom 10 °C/min.



Slika 23. Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823eT

Stupanj kristalnosti određuje se mjerenjem količine topline potrebne za taljenje određenog polimera (entalpija taljenja, ΔH_m) i topline potrebne za taljenje 100% kristalnog polimera (toplina fuzije, ΔH_m^{100}). Stupanj kristalnosti (X_c) je omjer navedenih toplina te se dobiva prema izrazu (3):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} \quad (3)$$

pri čemu vrijednost ΔH_m^{100} kristalnog PP-a iznosi 207 J/g.

3.3.2. Maseni protok taljevine

Mjerenja masenog protoka taljevine su provedena prema normi ASTM D1238, pomoću uređaja Ceast MFI (slika 24).



Slika 24. Uređaj za mjerenje MFR-a (Ceast MFI)

Ispitivani uzorci mase cca 5 g ubacivani su u otvor grijanog spremnika, te su zagrijavani nekoliko minuta na temperaturi 230 °C, nakon čega je u otvor postavljen klip s utegom težine 2,16 kg. Rastaljeni uzorak pri tome izlazi iz grijanog spremnika kroz diznu, te se rezao kada je klip prešao mjernu duljinu od 2,54 cm. Mjerilo se vrijeme potrebno da klip prijeđe mjernu duljinu te se uzorak vagao na analitičkoj vagi. Iz dobivenih podataka računao se MFR tj. masa uzorka koja je u 10 minuta pri temperaturi od 230 °C i masi utega od 2,16 kg iscurila iz uređaja prema jednadžbi (4):

$$MFR = \frac{600 \cdot m}{t} \quad (4)$$

gdje je m masa uzorka, a t vrijeme potrebno da iscure određena masa uzorka.

3.3.3. Skenirajući elektronski mikroskop

Skenirajući elektronski mikroskop (SEM), Tescan Vega 3 prikazan na slici 25. korišten je za analizu morfologije ispitivanih uzoraka. Uzorci su za snimanje pripremljeni tako da su prvo zamrznuti u tekućem dušiku i prelomljeni kako bi se dobio krto lom. Zatim je na površinu nanesen sloj zlato/paladij (Au/Pd) napanjanjem u plazmi, a mjerenje je provedeno pri naponu od 10 kV. Analiza energetski disperzivnog rendgenskog zračenja (EDS/EDX) provedena je Bruker QUANTAX EDS microanalysis jedinicom.



Slika 25. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM), Tescan Vega 3

3.3.4. Mehanička svojstva materijala

Za određivanje mehaničkih svojstava ispitivanih uzoraka pripremljene su ispitne epruvete u skladu s normom ISO 527. Za izradu ispitnih epruveta granulirani uzorci su stavljeni u kalupe za prešanje (slika 26), nakon čega su prešani u hidrauličnoj preši Fontijne, pri temperaturi 190 °C, u trajanju od 6 minuta (slika 27 a)). Kalupi s uzorcima su zatim prebačeni u hidrauličnu prešu Dake na hlađenje (slika 27 b)). Ohlađeni uzorci izuzeti su iz kalupa, određene su im dimenzije pa je uslijedilo ispitivanje njihovih mehaničkih svojstava pomoću mehaničke kidalice Zwick UTM 1445, s razmakom čeljusti od 30 mm i brzinom kidanja od 100 mm/min.



Slika 26. Uzorci PP stavljeni u kalup za prešanje



a)

b)

Slika 27. Hidraulična preša a) Fontijne b) Dake

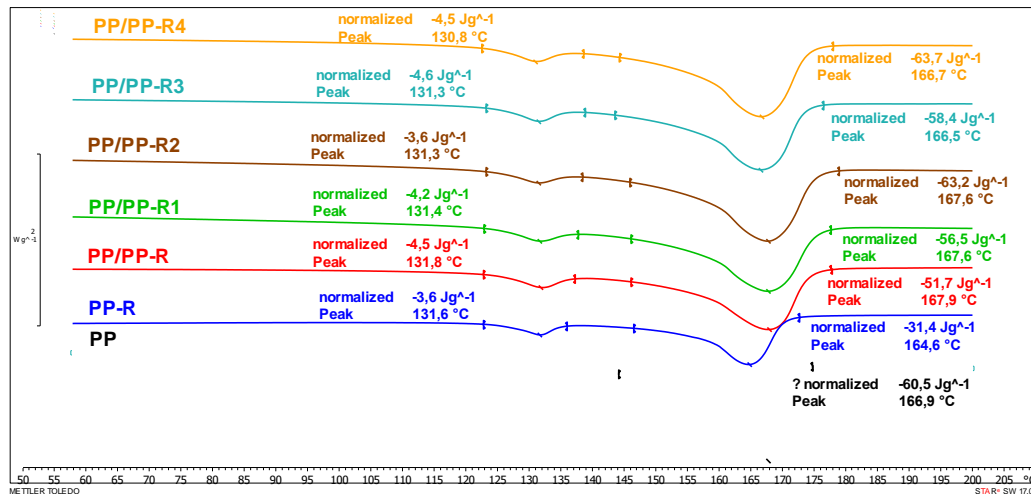
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Provedbom DSC analize ispitivanih uzoraka određeni su sljedeći parametri: temperatura taljenja (T_m), temperatura kristalizacije (T_c), toplinski tokovi tj. entalpije uslijed endotermnih (ΔH_m) i egzotermnih (ΔH_c) promjena. U tablici 4. prikazane su vrijednosti prethodno navedenih parametara, a na slikama 28 i 29 nalaze se dobiveni DSC termogrami.

Tablica 4. Vrijednosti parametara DSC analize

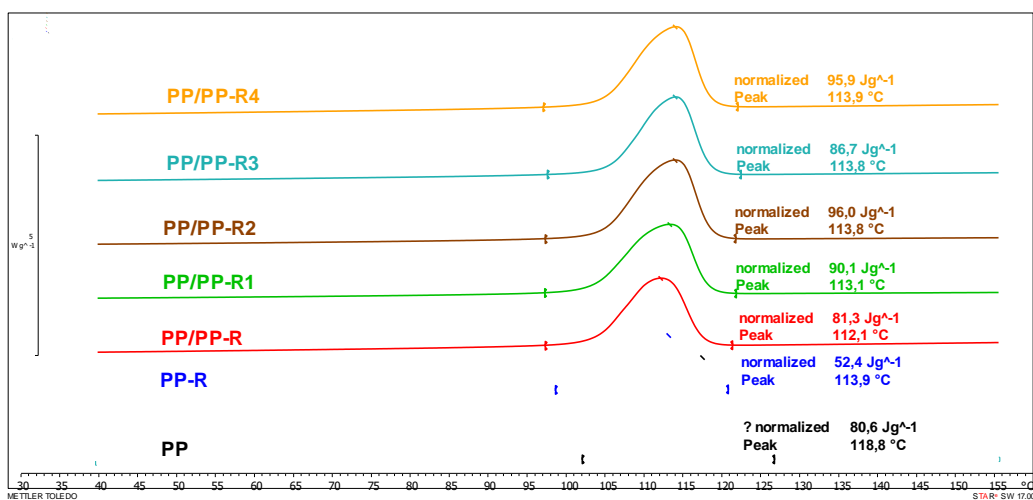
Uzorak	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{Jg}^{-1}$	$X_c / \%$
PP	166,9	60,5	118,8	80,6	29,2
PP-R	164,6	35,0	113,9	52,4	16,9
PP/PP-R	167,9	56,2	112,1	81,3	27,1
PP/PP-R1	167,6	60,7	113,1	90,1	29,3
PP/PP-R2	167,6	66,8	113,8	96,0	32,3
PP/PP-R3	166,5	63,0	113,8	86,7	30,4
PP/PP-R4	166,7	68,2	113,9	95,9	32,9



Slika 28. DSC termogram taljenja ispitivanih uzorka

PP je semikristalan polimer što znači da sadrži i kristalnu i amorfnu fazu. Na slici 28. vidljivi su endotermni pikovi za sve uzorke PP, a to znači da dolazi do taljenja kristalne faze u polimeru. Pikovi zapravo predstavljaju apsorpcije topline (ΔH_m) potrebnu za njihovo taljenje, a minimum krivulje označava temperaturu taljenja (T_m). Temperatura taljenja PP iznosi 166,9 °C i nešto je viša u odnosu na PP-R čija T_m iznosi 164,6 °C. Nadalje, temperature taljenja

ostalnih ispitivanih uzoraka približno su jednake temperaturi taljenja PP. Može se također primijetiti da kod uzorka PP-R, kao i kod ostalih uzoraka koji ga sadrže postoji još jedan manji endoterm taljenja na 131-132 °C. Poznato je iz literature [46] da sindiotaktni PP ima niže talište, oko 130 °C iz čega se može zaključiti da PP-R sadrži i manji udio sindiotaktne strukture dok PP sadrži samo izotaktnu strukturu budući da je vidljivo samo jedno talište. Entalpija taljenja za PP iznosi 60,5 J g⁻¹, dok reciklirani PP-R ima najnižu entalpiju od svih uzoraka; 35,0 J g⁻¹. Na temelju jednadžbe (3) iz entalpija taljenja određen je i stupanj kristalnosti (X_c) za sve uzorke, prikazan u tablici 4. Vidi se da PP ima stupanj kristalnosti 29,2%, a najmanji granulirani reciklat PP-R (16,9%). Vidi se da se uzastopnim recikliranjem, tj. pretaljivanjem uzorka povećava entalpija taljenja, a time i kristalnost, pa uzorak PP/PP-R4 ima kristalnost 32,9%. To može ukazivati na to da višestrukim recikliranjem dolazi do skraćivanja polimernih lanaca, tj. blage degradacije jer kraći lanci lakše mogu formirati pravilne kristalne strukture. Iako se termoplastični materijali poput PP mogu višestruko reciklirati bez vidljive degradacije ona je ipak moguća u blažem slučaju, pogotovo uzimajući u obzir da navedeni polimeri imaju u svom sastavu punila koja sadrže Al i Fe, a metali mogu djelovati kao katalizatori razgradnje pri povišenim temperaturama uz prisutnost kisika [47].



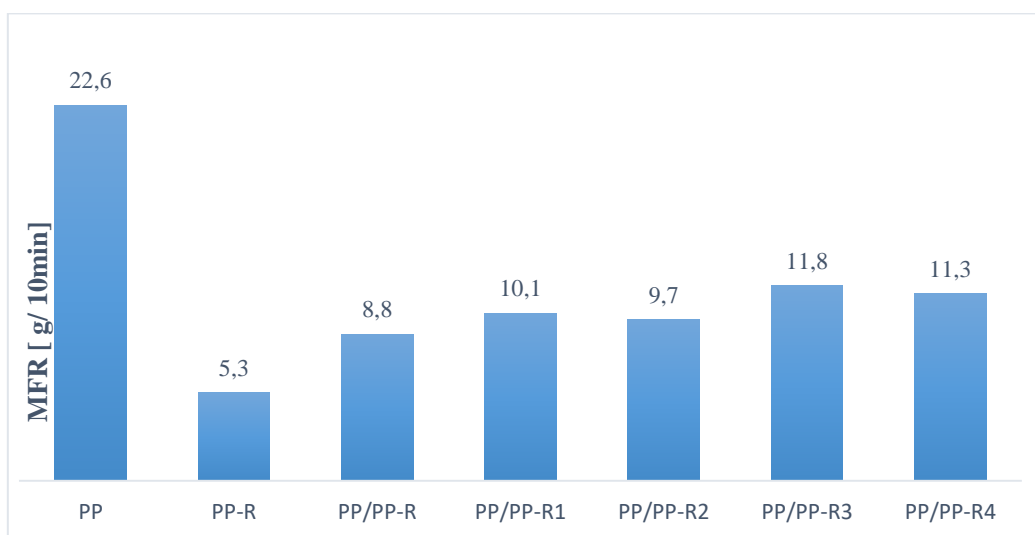
Slika 29. DSC termogram kristalizacije ispitivanih uzoraka

Na slici 29. vidljivi su egzotermni pikovi za sve uzorke, što znači da dolazi do prijelaza materijala iz taljevine u krutinu (kristalizacije) pri čemu se oslobađa toplina (ΔH_c). Maksimum na prikazanim krivuljama označava temperaturu kristalizacije (T_c). Na temelju dobivenih vrijednosti za T_c vidljivo je da do kristalizacije PP dolazi na oko 5 °C višoj temperaturi od ostalih uzoraka čije su temperature kristalizacije približno jednake. Entalpija

kristalizacije za PP iznosi $80,6 \text{ J g}^{-1}$, a najmanja je za PP-R te iznosi $52,4 \text{ J g}^{-1}$. Slično kao i kod entalpija taljenja, entalpije kristalizacije ostalih ispitivanih uzoraka gotovo pravilno rastu sa svakim ciklusom recikliranja do približno 96 J g^{-1} zbog sve većeg udjela kristalne faze.

4.2. Maseni protok taljevine

Rezultati mjerenja masenog protoka taljevine (MFR) za ispitivane uzorke prikazani su na slici 30. Iz slike je vidljivo da najveću vrijednost MFR-a ima PP ($22,6 \text{ g/10 min}$), a najmanju vrijednost MFR-a ima PP-R ($5,3 \text{ g/10 min}$). Ostali ispitivani uzorci imaju vrijednosti MFR-a koje su između vrijednosti za PP i PP-R pri čemu je vidljiv uzlazni trend sa svakim ciklusom recikliranja.

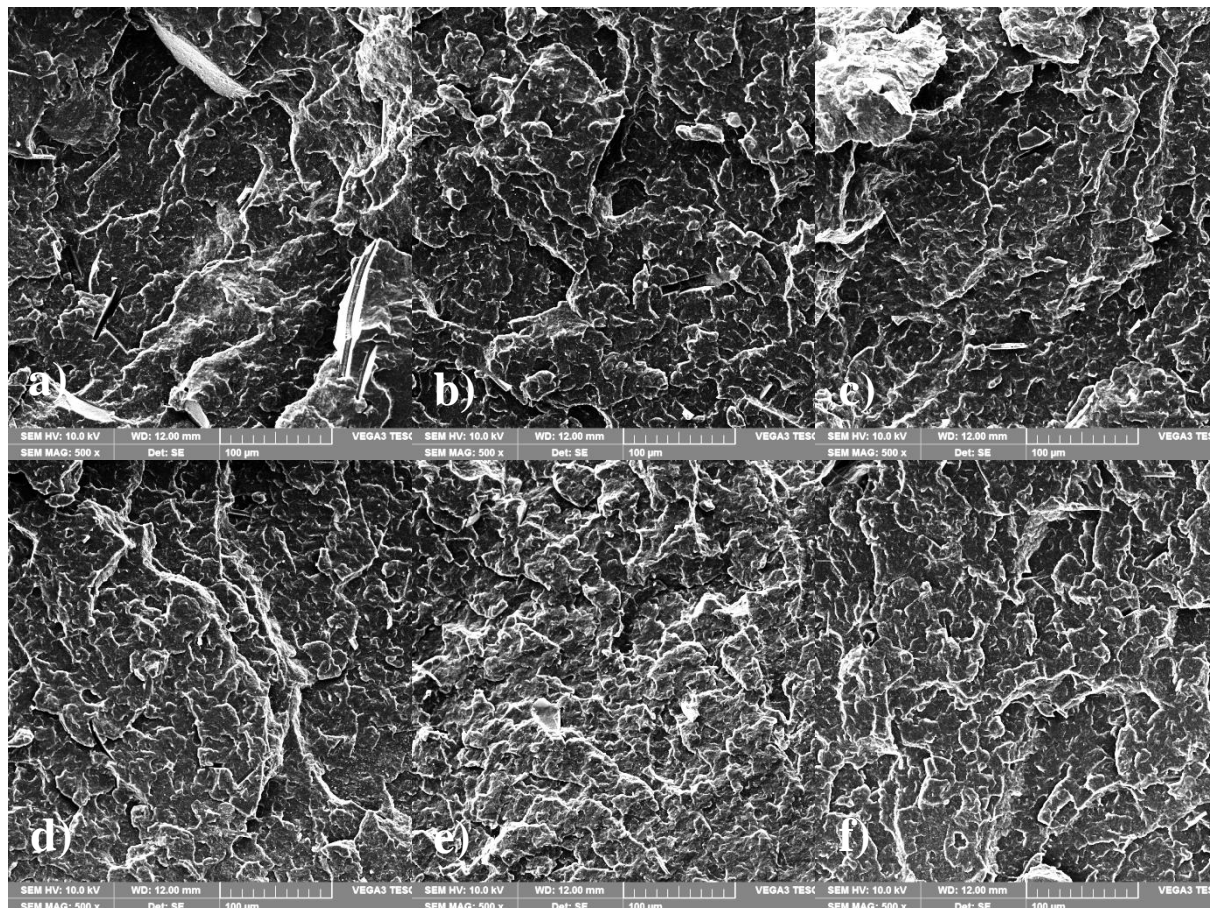


Slika 30. MFR ispitivanih uzorka

MFR je jedno od najvažnijih preradbenih svojstava i što je MFR niži polimer će teže ispunjavati kalup prilikom prerade, te će biti potrebni veći tlakovi za ispunjavanje kalupne šupljine. Vidljivo je da reciklirani PP (PP-R) ima najniži MFR i da on raste dodatkom svježeg PP koji znatno lakše teče. Porast uslijed recikliranja se može objasniti slično kao i porast kristalnosti na DSC-u. Kraći lanci se lakše slažu u kristalne forme pa će time lakše klizati jedan uz drugi i teći u taljevini nego što teku duži lanci koji formiraju isprepletenu amorfna klupka.

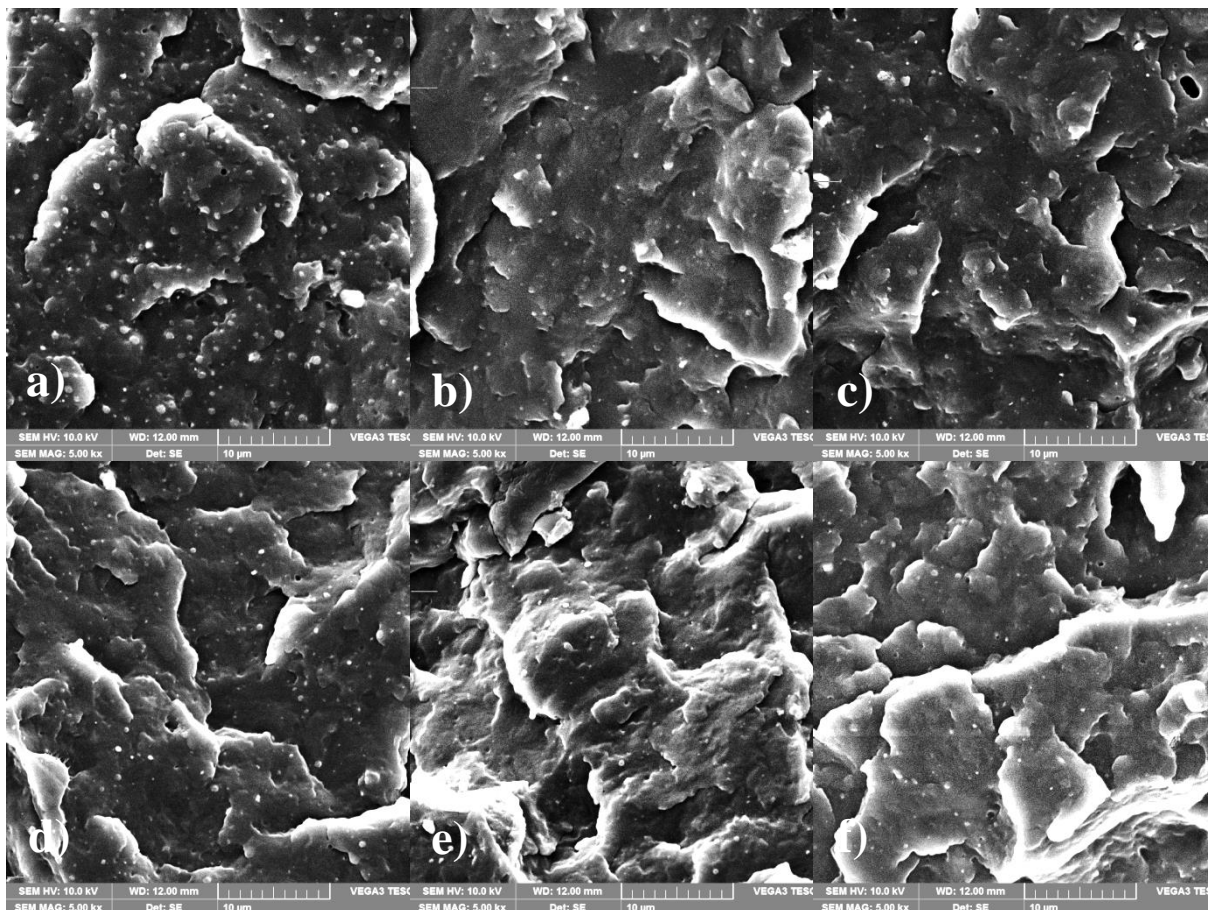
4.3. Skenirajući elektronski mikroskop

Radi određivanja morfologije i sastava uzoraka provedena je SEM analiza. Na slici 31. prikazana je morfologija PP-R, PP/PP-R, PP/PP-R1, PP/PP-R2, PP/PP-R3 i PP/PP-R4 pri povećanju od 500x.



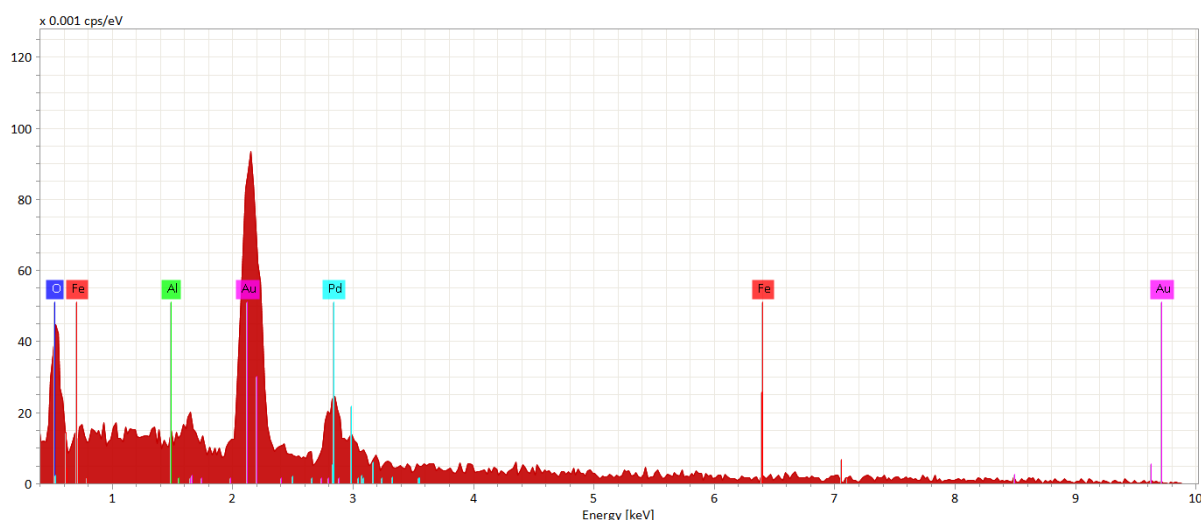
Slika 31. SEM fotografije uzoraka: a) PP-R, b) PP/PP-R, c) PP/PP-R1, d) PP/PP-R2, e) PP/PP-R3, f) PP/PP-R4 pri povećanju od 500x

Snimke napravljene pri manjem povećanju izgledaju vrlo slično i nisu otkrile razlike u morfologiji među uzorcima te je snimanje ponovljeno na većem povećanju prikazanom na slici 32.



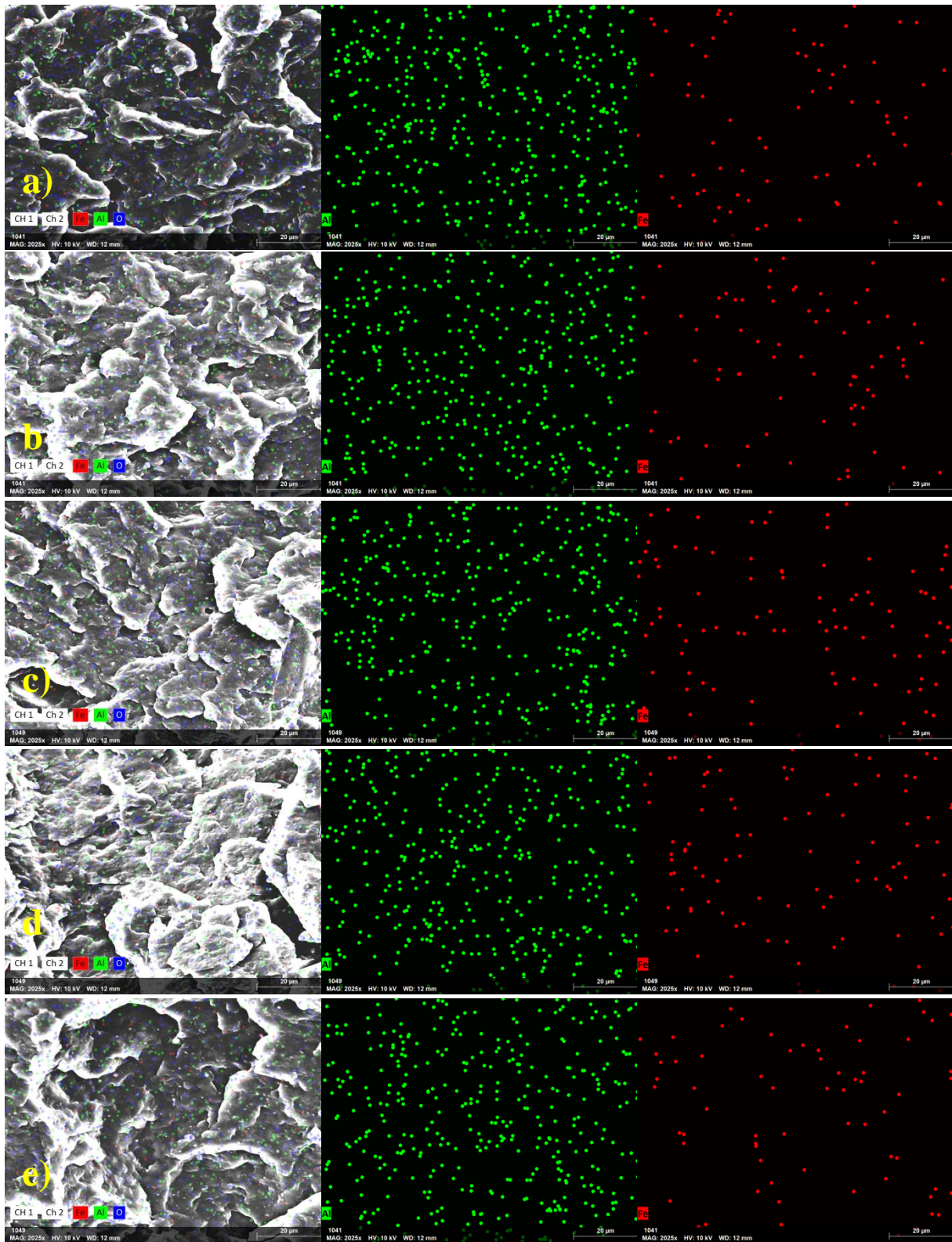
Slika 32. SEM fotografije uzoraka: a) PP-R, b) PP/PP-R, c) PP/PP-R1, d) PP/PP-R2, e) PP/PP-R3, f) PP/PP-R4 pri povećanju od 5000x

I pri većem povećanju nema značajnih razlika u morfologiji, tj. ne vidi se razlika u kristalnosti koja bi trebala najviše biti izražena u usporedbi uzorka PP-R s ostalima. To nije neočekivano jer bi za uočavanje kristalne strukture prikladniji bili polarizacijski optički ili transmisijski elektronski mikroskop. Međutim, kod svih uzoraka može se uočiti prisutnost manjih čestica veličine 1-2 μm . Kod uzoraka prikazanih na slikama 32 b-f to može biti dodani Fe_2O_3 ili Al iz metaliziranog ambalažnog PP, dok čestice za uzorak PP-R (slika 32a) mogu potjecati od pigmenta prisutnog u tom uzorku jer je obojen zeleno. Kako bi se utvrdilo jesu li u uzorcima prisutni dodani Al i Fe provedena je naknadno EDX analiza, a dobiveni rezultati prikazani su na slikama 33 i 34.



Slika 33. EDX spektar uzorka PP-R

Kako bi se pokušalo utvrditi koji je pigment prisutan u uzorku PP-R provedena je EDX analiza tog uzorka, a spektar je prikazan na slici 33. Detektirana je prisutnost Au i Pd koji se javljaju jer je neparivanje provedeno s tim elementima, te prisutnost kisika. Kao što se vidi nema Al i Fe jer oni nisu niti bili dodani u taj uzorak, međutim EDX analiza nije mogla jednoznačno dati odgovor o kojem se pigmentu radi jer nisu zabilježeni EDX spektri nekih drugih elemenata. Zbog detektiranog kisika potencijalno bi mogao biti kromov(III) oksid koji se često koristi kao anorganski pigment u plastici, ali nije bilo moguće detektirati Cr. Uzrok nemogućnosti detekcije kroma mogle bi biti značajne koncentracije Au i Pd koje prekrivaju signale od Cr.

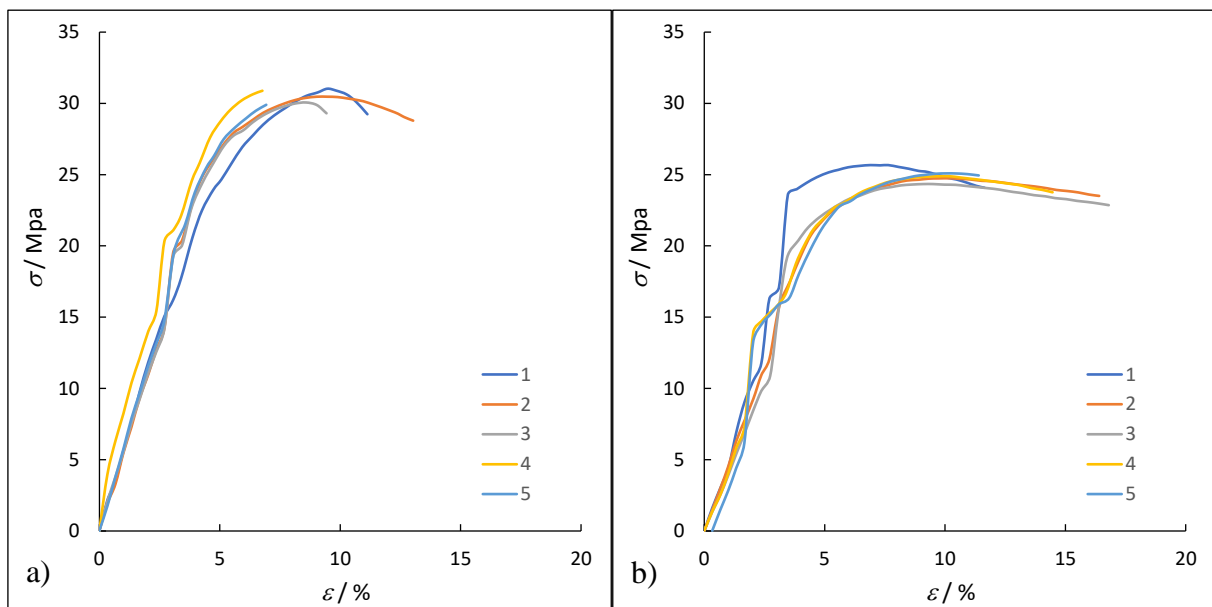


Slika 34. SEM fotografija snimljena pri povećanju 2000X i mapiranje Al (zeleno) i Fe (crveno) za uzorke: a) PP/PP-R, b) PP/PP-R1, c) PP/PP-R2, d) PP/PP-R3, e) PP/PP-R4

Iz slike 34 vidljivo je da su u svim uzorcima, u koje su dodani Fe_2O_3 i aluminijem metalizirani ambalažni PP, uspješno detektirani Al i Fe, te da su oba metala ravnomjerno dispergirana u PP-u, bez agregiranja čestica, što je ukazalo da je proces simulacije recikliranja u ekstruderu uspješno proveden.

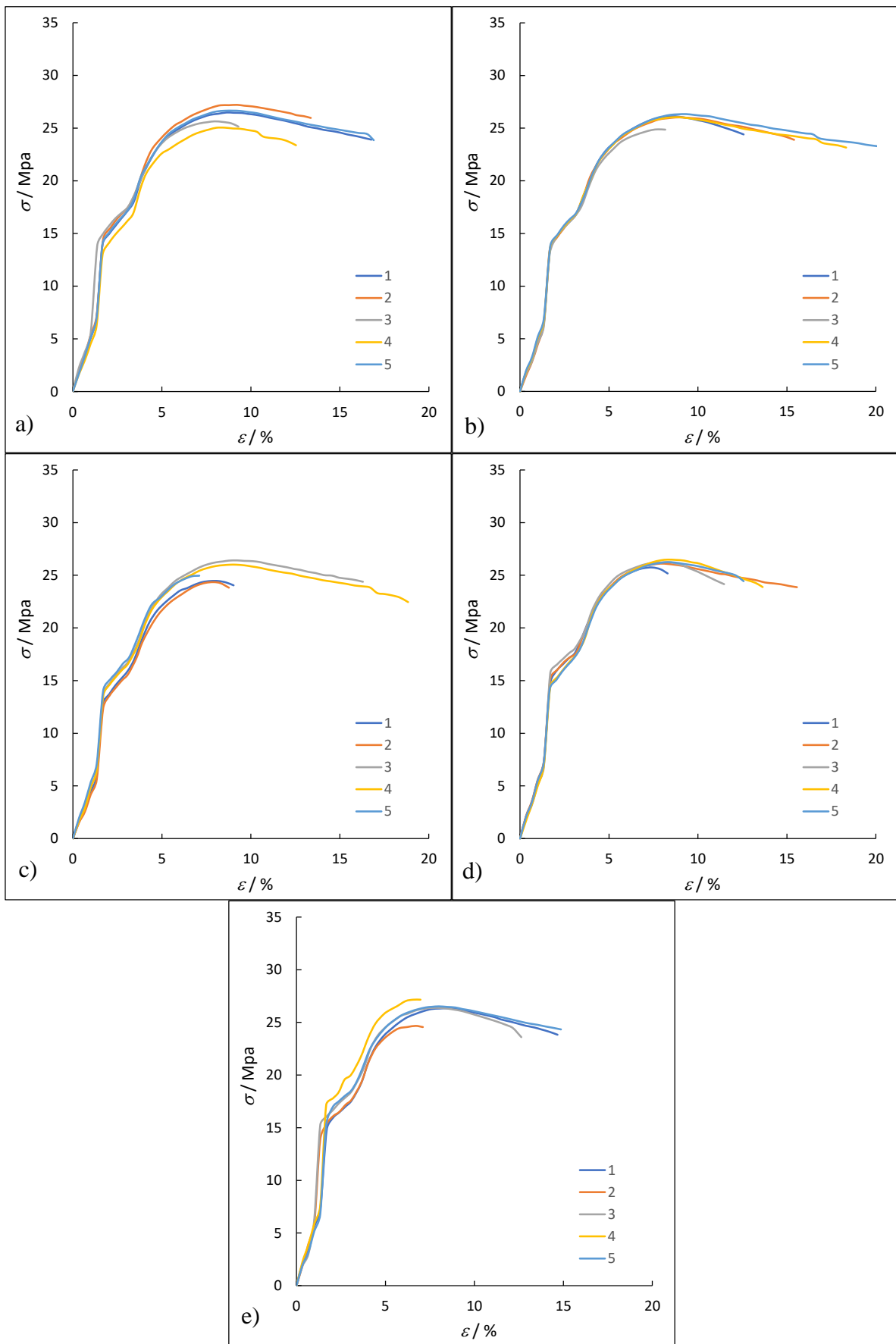
4.4. Mehanička svojstva materijala

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava istraživanih uzoraka prikazani su u obliku krivulja naprezanje-istezanje za pet ispitnih epruveta na slikama 35 i 36, te u tablici 5. gdje su dani prosjeci rastezne čvrstoće, prekidnog istezanja i Youngovog modula elastičnosti.



Slika 35. Krivulja naprezanje-istezanje za a) PP i b) PP-R

Na slici 35 dana je usporedba svježeg PP i recikliranog PP-R. Vidi se da je svježiji PP čvršći i manje istežljiv materijal od recikliranog PP što je vidljivo i iz tablice 5 gdje PP ima oko 5 MPa veću čvrstoću i oko 5% manje istezanje.



Slika 36. Krivulja naprezanje-istezanje za a) PP/PP-R, b) PP/PP-R1, c) PP/PP-R2, d) PP/PP-R3 i e) PP/PP-R4

Na slici 36 prikazane su krivulje naprezanje-istezanja za višestruko reciklirane mješavine svježeg PP i recikliranog PP. Vidljivo je da su krivulje svih uzoraka sličnog izgleda uz primjetno odstupanje od idealizirane krivulje u dijelu elastične deformacije. Iz tablice 5 se vidi da uzastopno recikliranje nema značajnog negativnog utjecaja na mehanička svojstva pa je tako prekidna čvrstoća kod svih uzoraka na razini recikliranog PP, tj. 25-26 MPa. Prekidno istezanje je do 2. ciklusa također na razini PP-R ili čak i blago raste do 15% da bi nakon toga bilo primjetno da dolazi do pada na 11,2% do 4. ciklusa recikliranja. Elastičnost materijala postupno raste s recikliranjem jer se modul elastičnosti porastao sa 198,7 MPa za uzorak PP/PP-R na 260,7 MPa kod uzorka PP/PP-R4. Može se zaključiti da se višestrukim recikliranjem ne narušavaju mehanička svojstva polipropilena te se time ne ograničava mogućnost primjene takvog recikliranog materijala.

Tablica 5. Rastezna čvrstoća, prekidno istezanje i Youngov modul elastičnosti ispitivanih uzoraka.

Uzorak	σ_M / MPa	$\varepsilon_B / \%$	E / MPa
PP	30,5±0,2	9,5±1,2	343,8±43,2
PP-R	24,9±0,3	14,1±1,1	180,6±15,2
PP/PP-R	26,2±0,4	13,8±1,4	198,7±21,6
PP/PP-R1	25,6±0,3	15,0±2,1	189,2±32,1
PP/PP-R2	25,2±0,4	12,0±2,3	241,8±40,8
PP/PP-R3	26,2±0,1	12,3±1,2	222,0±24,2
PP/PP-R4	26,2±0,4	11,2±1,8	260,7±44,8

5. ZAKLJUČCI

Provedena je simulacija višestrukog mehaničkog recikliranja PP uz dodatak simuliranog onečišćenja željezom i aluminijem koji mogu potjecati iz habanja procesne opreme i otpadne ambalaže. Na temelju provedene karakterizacije doneseni su sljedeći zaključci.

- DSC analiza pokazala je da svježi PP sadrži samo izotaktnu strukturu (jedno talište), a ostali uzorci osim izotaktne, sadrže i manji udio sindiotaktne strukture (dva tališta) koja potječe iz industrijskih recikliranog PP koji se miješao sa svježim.
- Višestrukim mehaničkim recikliranjem dolazi do porasta kristalnosti uzoraka koja se može pripisati skraćivanju polimernih lanaca tj. blage degradacije čime kraći lanci lakše mogu formirati kristalnu strukturu.
- Mjerenje MFR-a pokazalo je da reciklirani PP ima znatno niži MFR od svježeg PP, te da će njegova prerada zahtijevati drugačije uvijete.
- Porastom broja ciklusa recikliranja dolazi do blagog porasta MFR-a što se slaže s porastom kristalnosti uočenom u DSC analizi jer rastaljeni kraći lanci lakše teku.
- Na temelju SEM analize zaključuje se da nema značajnih razlika u morfologiji među uzorcima.
- Prisutne manje čestice (1-2 μm) potječu od dodanog pigmenta kod PP-R, te dodanog Fe_2O_3 i Al iz metaliziranog ambalažnog PP, a proces simulacije recikliranja u ekstruderu je uspješno proveden jer su Al i Fe ravnomjerno dispergirani u PP.
- Na temelju ispitivanja mehaničkih svojstava zaključuje se da je svježi PP čvršći i manje istežljiv od recikliranog PP.
- Porastom broja ciklusa recikliranja čvrstoća ostaje na razini recikliranog PP, istežanje blago pada, a elastičnost materijala postupno raste.
- Višestruko mehaničko recikliranje nema značajnog negativnog utjecaja na mehanička svojstva PP, te se time ne ograničava mogućnost njegove primjene.

6. LITERATURA

- [1] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49180> (pristup 03. Travnja 2023.)
- [2] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, Sveučilišni udžbenik, Sveučilište u Splitu, 2010.
- [3] Save My Exams, Polymers, <https://www.savemyexams.co.uk/igcse/chemistry/cie/23/revision-notes/11-organic-chemistry/11-3-polymers/11-3-1-polymers/> (pristup 03. travnja 2023.)
- [4] Vedantu, Difference Between Natural Polymers and Synthetic Polymers, <https://www.vedantu.com/chemistry/difference-between-natural-polymers-and-synthetic-polymers> (pristup 4. travnja 2023.)
- [5] Hrnjak-Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
- [6] Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Introduction to Polymers and Polymer Types, u: Saldívar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing, Mexico City, John Wiley & Sons, (2013) 1–14.
- [7] Rogić, A., Čatić, I., Novi pristup sistematizaciji polimera, <https://hrcak.srce.hr/file/40277> (pristup 6. travnja 2023.)
- [8] Soma Kodarkarembibe, S., EMBIBE, Classification of Polymers: Occurrence, Structure, Molecular Forces, Thermal Behaviour, <https://www.embibe.com/exams/classification-of-polymers/#1-Natural-Polymers> (pristup 6. travnja 2023.)
- [9] Geeksforgeeks, Classification of Polymers, <https://www.geeksforgeeks.org/classification-of-polymers/> (pristup 6. travnja 2023.)
- [10] Katančić, Z., Karakterizacija materijala, Predavanje I, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- [11] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49183> (pristup 3. travnja 2023.)
- [12] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=48622> (pristup 3. travnja 2023.)

- [13] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=16694> (pristup 3. travnja 2023.)
- [14] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=17532> (pristup 3. travnja 2023.)
- [15] Leskovic, M., Dodatci za polimerne materijale i proizvode, Predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022/2023.
- [16] Calhoun, A., Polypropylene, u: Wagner, J. R., Multilayer Flexible Packaging, Walla Walla, Elsevier Science, **2** (2009) 35-45.
- [17] Maddah, H. A., Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, J. Polym. Sci., **6** (2016) 1-11.
- [18] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49209> (pristup 18. Travnja 2023.)
- [19] Kissel, W. J., Han, J. H., Meyer, J. A., Polypropylene: Structure, Properties, Manufacturing Processes, and Applications, u: Karian, HG., Handbook of polypropylene and polypropylene composites, Michigan, Taylor & Francis **3** (2009) 10-28.
- [20] Europski parlament, Plastični otpad i reciklaža u EU-u: Činjenice i brojke, https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181212STO21610/plasticni-otpad-i-reciklaza-u-eu-u-cinjenice-i-brojke?&at_campaign=20234-Economy&at_medium=Google_Ads&at_platform=Search&at_creation=RSA&at_goal=TR_G&at_audience=plasti%20otpad&at_topic=Plastic_Waste&at_location=HR&gclid=CjwKCAjw0ZiiBhBKEiwA4PT9z9XOp0wqbKIqOdCcSshQPYfPT-oqjTNc5xonC7GChP2oyWvb4-B1HxoCZukQAvD_BwE (pristup 20. travnja 2023.)
- [21] Schyns, Z. O. G., Shaver, M. P., Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review, Macromol. Rapid Commun., (2020) 1-27.
- [22] Hrnjak – Murgić, Z., Zbrinjavanje polimernog otpada, Predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2019.
- [23] Wang, C., Zhao, J., Xing, B., Environmental Source, Fate, and Toxicity of Microplastics, J. Hazard. Mater., **407** (2021) 1-75.
- [24] Kim, Y. N., Yoon, J. H., Kim, K. H. J., Microplastic contamination in soil environment – a review, Soil Sci. Annu., **71** (2021) 300-308.

- [25] Erickson, B. E., Jansen, K., Podcast: California confronts monitoring challenges for microplastics in drinking water, <https://cen.acs.org/environment/persistent-pollutants/Podcast-California-confronts-monitoring-challenges-microplastics-in-drinking-water/101/web/2023/02> (pristup 20. travnja 2023.)
- [26] Rogers, K., Mikroplastics, <https://www.britannica.com/technology/microplastic> (pristup 20. travnja 2023.)
- [27] Tirkey, A., Upadhyay, L. S. B., Microplastics: An overview on separation, identification and characterization of microplastics, Mar. Pollut. Bull., **170** (2021) 1-12.
- [28] Europska komisija, Microplastics, https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/microplastics_en (pristup 21. travnja 2023.)
- [29] Lambert, S., Wagner, M., Microplastics Are Contaminants of Emerging Concern in Freshwater Environments: An Overview , u: Barceló, D., Kostianoy, A. G., The Handbook of Environmental Chemistry, Cham, Springer International Publishing AG, **58** (2018) 1-25.
- [30] Katančić, Z., Recikliranje i zbrinjavanje otpada, Interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- [31] Europski parlament, Smanjenje plastičnog otpada: Strategija EU-a, <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20180830STO11347/smanjenje-plasticnog-otpada-strategija-eu-a> (pristup 22. travnja 2023.)
- [32] Europski parlament, Plastični otpad u morima: činjenice, posljedice i nova pravila EU-a, <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/society/20181005STO15110/plasticni-otpad-u-morima-cinjenice-posljedice-i-nova-pravila-eu-a> (pristup 22. travnja 2023.)
- [33] Govorčin Bajsić, E., Termogravimetrijska analiza, Predavanje II, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022.
- [34] Ng, H. M., Norshahirah, M., Omar, F.S., Ramesh, K., Ramesh, S., Bashir S., Thermogravimetric Analysis of Polymers, u: Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Pittsburgh, John Wiley & Sons, (2002) 1-29.
- [35] Loganathan, S., Valapa, R. B., Mishra, R. K., Pugazhenth, G., Thomas, S., Thermogravimetric Analysis for Characterization of Nanomaterials, u: Thomas, S., Thomas,

- R., Zachariah, A. K., Mishra, R. K., Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, Elsevier sci., **2**(2017) 67-108.
- [36] Saadatkhan, N., Garcia, A. C., Ackermann, S., Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA, Can. J. Chem. Eng. **98** (2020) 34–43.
- [37] Schick, C., Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers, Anal. Bioanal. Chem. **395** (2009) 1589–1611.
- [38] Govorčin Bajsić, E., Toplinska analiza, Predavanje I, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022.
- [39] Leskovic, M., Dodatci za polimerne materijale i proizvode, Vježbe, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022/2023.
- [40] AZO Materials, Measuring Mass Flow Rate (MFR) and Other Polymer Properties, <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=4146> (pristup 30. travnja 2023.)
- [41] Crow, MELT FLOW INDEX, <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/Melt%20Flow.html> (pristup 30. travnja 2023.)
- [42] Akhtar, K., Khan, S. A., Khan, S. B., Asiri, A. M., Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, u: Verma, D. S., Khan, L. U., Kumar, S., Khan, S. B., Sharma, S. K., Handbook of Materials Characterization, Springer International Publishing, (2018) 113-145.
- [43] Nixon, W. C., The General Principles of Scanning Electron Microscopy, Philos. Trans. R. Soc., **261** (2008) 45-50.
- [44] Mohammed, A., Abdullah, A., SCANNING ELECTRON MICROSCOPY (SEM): A REVIEW, <https://fluidas.ro/hervex/proceedings2018/77-85.pdf> (pristup 1. svibnja 2023.)
- [45] Čorić, D., Alar, Ž., Odabrana poglavlja iz mehaničkih svojstava materijala, Predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2016./2017.
- [46] Supaphola, P., Spruiell, J. E., Isothermal melt- and cold-crystallization kinetics and subsequent melting behavior in syndiotactic polypropylene: a differential scanning calorimetry study, Polymer, **42** (2001) 699–712.

[47] Kremer, I., Tomić, T., Katančić, Z., Erceg, M., Papuga, S., Parlov Vuković, J., Schneider, D. R., Catalytic pyrolysis and kinetic study of real-world waste plastics: multi-layered and mixed resin types of plastics, *Clean Technol. Environ. Policy.*, **24** (2022) 677–693.

