Toplinska svojstva recikliranog poli(etilen-tereftalta)

Ključe, Laura

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:395538

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split







SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

TOPLINSKA SVOJSTVA RECIKLIRANOG POLI(ETILEN-TEREFTALTA)

ZAVRŠNI RAD

LAURA KLJUČE

Matični broj: 834

Split, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

ZAŠTITA OKOLIŠA

TOPLINSKA SVOJSTVA RECIKLIRANOG POLI(ETILEN-TEREFTALTA)

ZAVRŠNI RAD

LAURA KLJUČE

Matični broj: 834

Split, rujan 2017.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

THERMAL PROPERTIES OF RECYCLED POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE)

BACHELOR THESIS

LAURA KLJUČE

Parent number: 834

Split, September 2017.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Kemijsko inžinjerstvo
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Tema rada je prihvaćena 30.11.2016. na XXI. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta.

Mentor: Dr. sc. Miće Jakić, znan. sur.
Pomoć pri izradi:

TOPLINSKA SVOJSTVA RECIKLIRANOG POLI(ETILEN-TEREFTALTA)

Laura Ključe, 834

Sažetak:
U ovom radu istraživan je utjecaj mehaničkog recikliranja ekstrudiranjem na strukturu i toplinska svojstva poli(etilen-tereftalata). Ekstrudiranje je provedeno u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu. Infracrvena spektroskopija primijenjena je za određivanje utjecaja mehaničkog recikliranja na strukturu poli(etilen-tereftalata). Usporedbom dobivenih spektrograma s podatcima u literaturi utvrđeno je da su prikupljene boce doista izrađene od poli(etilen-tereftalata). Također je utvrđeno da mehaničko recikliranje, odnosno ekstrudiranje nije značajno utjecalo na strukturu istraživanog poli(etilen-tereftalata). Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije određeni su karakteristični toplinski prijelazi staklište, talište, kristalište i stupanj kristalnosti. Utvrđeno je da mehaničko recikliranje nije značajno utjecalo na staklište i talište istraživanog poli(etilen-tereftalata), dok se temperature kristališta značajno razlikuju.

Ključne riječi:
Diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, poli(etilen-tereftalat), recikliranje

Rad sadrži: 50 stranica, 35 slika, 3 tablice, 46 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Branka Andričić - predsjednik
2. Dr. sc. Mario Nikola Mužek, znan. sur. - član
3. Dr. sc. Miće Jakić, znan. sur. - član-mentor

Datum obrane: 25. rujna 2017.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of chemistry and tehnology Split
Undergraduate study of Chemical technology: Environmental Protection

Scientific area: Chemical engineering
Scientific field: Chemical engineering in materials development
Thesis subject: was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. XXI, November 30th, 2016

Mentor: PhD. Miće Jakić, recearch associate
Technical assistance:

THERMAL PROPERTIES OF RECYCLED POLY(ETHYLENE TEREPHTALATE)

Laura Ključe, 834

Abstract:
In this work the results influence of mehanical recycling by extrusion on the structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) has been investigated. Mechanical recycling was performed in a single screw laboratory extruder. Infrared spectroscopy was used to determine the influence of mechanical recycling on the structure of poly(ethylene terephthalate). Comparing the obtained spectrographs with the literature data has shown that the collected bottles were indeed made of poly (ethylene terephthalate). It has also been found that mechanical recycling, or extrusion, did not significantly affect the structure of the poly(ethylene terephthalate). Using differential scanning calorimetry, characteristic thermal transitions (glass point, melting point, crystallinity, and degree of crystallinity) have been defined. Mechanical recycling did not significantly affect the glass and melting point of the poly (ethylene terephthalate) while the crystallization temperatures differed significantly.

Keywords:
Differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, poly(ethylene-terephthalate), recycling

Thesiss contains: 50 pages, 35 pictures, 3 tables, 46 literary references
Original in: Croatian
Defence Committee:

1. PhD, Branka Andričić, proffesor - chair person research
2. PhD, Mario Nikola Mužek, research associate - member
3. PhD, Miće Jakić, research associate - supervisor

Defence date: September 25th 2017

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed in Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom dr. sc. Miće Jakića, u vremenskom razdoblju od lipnja do rujna 2017. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru dr. sc. Mići Jakiću na predloženoj temi, stručnoj pomoći i savjetima koje mi je pružio tijekom izrade ovog završnog rada.

Zahvaljujem se i djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju koji su mi prilikom izrade eksperimentalnog dijela bili od velike pomoći.

Zahvale upućujem i mojim roditeljima, bratu, cijeloj obitelji te prijateljima koji su vjerovali u mene i bili mi potpora tijekom studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Prikupiti korištene prazne PET boce zajedno s čepom i etiketom.

2. Provesti mehaničko recikliranje ekstrudiranjem u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu.

3. Odrediti utjecaj mehaničkog recikliranja na strukturu i toplinska svojstva PET-a primjenom infracrvene spektroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije.

SAŽETAK

U ovom radu istraživan je utjecaj mehaničkog recikliranja ekstrudiranjem na strukturu i toplinska svojstva poli(etilen-tereftalata). Ekstrudiranje je provedeno u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu. Infracrvena spektroskopija primijenjena je za određivanje utjecaja mehaničkog recikliranja na strukturu poli(etilen-tereftalata). Usporedbom dobivenih spektrograma s podatcima u literaturi utvrđeno je da su prikupljene boce doista izrađene od poli(etilen-tereftalata). Također je utvrđeno da mehaničko recikliranje, odnosno ekstrudiranje nije značajno utjecalo na strukturu istraživanog poli(etilen-tereftalata).

Primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije određeni su karakteristični toplinski prijelazi staklište, talište, kristalište i stupanj kristalnosti. Utvrđeno je da mehaničko recikliranje nije značajno utjecalo na staklište i talište istraživanog poli(etilen-tereftalata), dok se temperature kristališta značajno razlikuju.

Ključne riječi:

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, infracrvena spektroskopija, poli(etilen-tereftalat), recikliranje

SUMMARY

In this work the results influence of mehanical recycling by extrusion on the structure and thermal properties of poly(ethylene terephthalate) has been investigated. Mechanical recycling was performed in a single screw laboratory extruder. Infrared spectroscopy was used to determine the influence of mechanical recycling on the structure of poly(ethylene terephthalate). Comparing the obtained spectrographs with the literature data has shown that the collected bottles were indeed made of poly (ethylene terephthalate). It has also been found that mechanical recycling, or extrusion, did not significantly affect the structure of the poly(ethylene terephthalate).

Using differential scanning calorimetry, characteristic thermal transitions (glass point, melting point, crystallinity, and degree of crystallinity) have been defined. Mechanical recycling did not significantly affect the glass and melting point of the poly (ethylene terephthalate) while the crystallization temperatures differed significantly.

Keywords:

Differential scanning calorimetry, infrared spectroscopy, poly(ethylene-terephthalate), recycling

SADRŽAJ

UVOD 1
1. OPĆI DIO 2
1.1. Poli(etilen-tereftalat) (PET) 2
1.1.1. Proizvodnja PET-a 3
1.1.2. Upotreba PET-a 4
1.1.3. Proizvodnja PET boca 5
1.2. Utjecaj polimernog otpada na okoliš 12
1.2.1. Oporaba plastičnog otpada 13
1.2.2. Recikliranje PET-a 16
1.2.3. Prednosti, nedostatci i alternativa recikliranju 24
1.3. Karakterizacija recikliranog PET-a 26
1.3.1. Infracrvena spektroskopija 26
1.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 30
2. EKSPERIMENTALNI DIO 34
2.1. Materijali 34
2.2. Mehaničko recikliranje 35
2.3. Karakterizacija recikliranog PET-a 36
2.3.1. Infracrvena spektroskopija 36
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 37
3. REZULTATI 39
3.1. Infracrvena spektroskopija 39
3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija 42
4. RASPRAVA 45
5. ZAKLJUČAK 47
6. LITERATURA 48

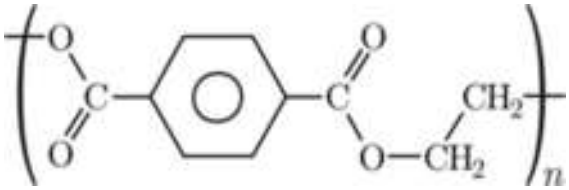
UVOD

Poli(etilen tereftalat) (PET) je termoplastični kristalasti poliester. Nastaje polikondenzacijskom reakcijom tereftalne kiseline ili di-metil tereftalata i etilen glikola. Ima vrlo dobra svojstva kao što su izvrsna čvrstoća i žilavost, kemijska otpornost, mogućnost da se podvrgne raznim procesima, prozirnost i odgovarajuća toplinska postojanost. Osnovni nedostatak mu je otežana prerada zbog relativno spore kristalizacije iz taljevine, što zahtijeva održavanje temperature prerade u uskim granicama.[1] Zbog povećanog korištenja PET ambalaže dolazi do problema zagađenja okoliša. Odbačena je plastika značajan izvor onečišćenja okoliša i potencijalna opasnost za životinjski svijet pa je stoga važno pravilno gospodarenje otpadom. Zbog toga se razvijaju brojni postupci oporabe plastičnog otpada da bi se on što bolje iskoristio. Jedan od načina materijalne oporabe je mehaničko recikliranje. PET je najčešće reciklirani polimer u svijetu. Može se reciklirati više puta. Iako se svi plastomeri mogu reciklirati, recikliranje PET boca je praktičnije od recikliranja ostalih plastičnih proizvoda.[2] Cilj ovog rada je utvrditi utjecaj mehaničkog recikliranja ekstrudiranjem na strukturu i toplinska svojstva PET-a primjenom infracrvene spektroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije.

1. OPĆI DIO

1.1.Poli(etilen-tereftalat) (PET)

Poli(etilen tereftalat) (PET) čija je strukturna formula prikazana na slici 1 pripada skupini alifatsko-aromatskih zasićenih poliestera. Uglavnom se koristi u tekstilnoj industriji, za proizvodnju video i audio traka, rendgenskih filmova, pakiranja za hranu te boca za vodu i bezalkoholna pića. Globalna potrošnja PET ambalaže iznosila je u 2009. godini gotovo 15,5 Mt, dok se do 2017. godine očekuje da će doseći 19,1 Mt, što na godišnjoj razini predstavlja povećanje od 5,2%[1]



Slika 1. Strukturna formula PET-a[3]

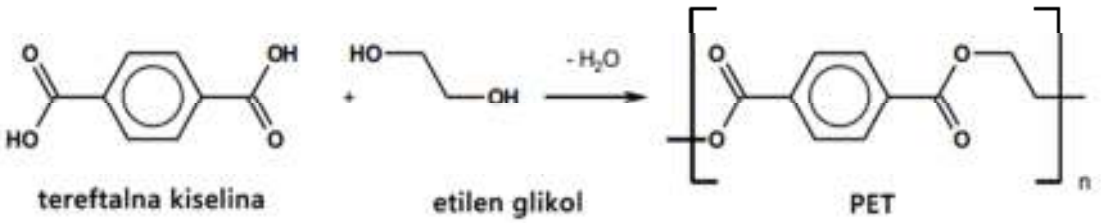
S proizvodnjom poliestera započelo se 1930-ih godina, za upotrebu u obliku vlakana sintetičkih tkanina. I danas se velik dio proizvedenog PET-a koristi u proizvodnji vlakana za tkanine. Jakne od flisa, primjerice, izrađene su od PET-a. Kasnije se PET počinje koristiti za film-pakirne omote. Filmske i magnetske vrpce također koriste PET film kao nosač. 1970-ih se konačno razvija proizvodni proces za PET boce. PET boce su prvotno korištene za sva bezalkoholna pića, ali postupno je njihova uporaba za boce s vodom postala popularnija.[4]

PET je, u komercijalnom smislu, izvrstan termoplastični polimer. PET može biti polukrut do krut, ovisno o debljini, a vrlo je lagan. PET se također može aluminizirati, isparavanjem tankog filma metala na njega, kako bi se smanjila njegova propusnost te kako bi postao reflektirajući i neproziran (MPET). PET se koristi u raznim područjima zbog niskih troškova, a istovremeno brojnih svojih poželjnih svojstava: dobre toplinske stabilnosti, inertnosti površine, podatnosti i izvrsne otpornosti na vlagu. PET se razmatra kao fleksibilni materijal za prikaz filmova u raznim tehnologijama zaslona, kao što su organski zasloni za emitiranje svjetla i otporni touch-screen ekrani. Najvažniji razlozi za to leže u činjenici da PET pokazuje

zadovoljavajuća optička svojstva s optičkim prijenosom većim od 85% u vidljivom rasponu i također je mehanički fleksibilan, pod uvjetima savijanja.[5]

1.1.1. Proizvodnja PET-a

PET nastaje polikondenzacijskom reakcijom tereftalne kiseline ili di-metil tereftalata i etilen glikola. Polimerizacija se provodi obično iznad tališta poliestera, a dobivena taljevina se ekstrudira u vlakna (Terilen, Dacron) ili u granule za proizvodnju filmova i ploča.[6]



Slika 2. Polimerizacija tereftalne kiseline i etilen glikola[7]

PET je kondenzacijski polimer, što znači da proces polimerizacije uključuje uklanjanje vode. Ovaj proces polimerizacije provodi se u dva stupnja. U prvom stupnju reagira dimetil-tereftalat ili vrlo čista tereftalna kiselina sa suviškom etilen-glikola reakcijom transesterifikacije, odnosno esterifikacije i nastajanjem bis(2-hidroksietil)tereftalata.[6]

Drugi stupanj je stupnjevita polikondenzacija estera uz izdvajanje etilen-glikola. Tijekom procesa poliesterifikacije dolazi i do nekih sporednih reakcija:

- nastajanje glikolnih etera, a zbog visokih temperatura reakcije dolazi i do
- toplinske razgradnje nastalog polimera, ali i prisutnog etilen-glikola.[8]

Transesterifikacija smjese dimetil-tereftalata i etilen-glikola provodi se pri 180 - 200 °C uz katalizatore kao što su cinkov ili magnezijev acetat ili alkoksidi, i istodobnu destilaciju nastalog metanola. Proces polikondenzacije također se provodi u masi, pri temperaturi između tališta (265 °C) i temperature razgradnje poliestera (290 °C), uz intezivno miješanje, pri sniženom tlaku i uz stalno odvajanje nastalog etilen-glikola destilacijom. Upravo o djelotvornosti tog odvajanja etilen-glikola ovisi i molekulska masa nastalog polimera.[8]

Kao katalizator prilikom polimerizacije koristi se antimon. Razvijeni su i alternativni katalizatori, koji su uglavnom bazirani na titanu ili germaniju. Međutim, dosad razvijene alternative nisu postigle veliki komercijalni uspjeh, pa je antimon i dalje dominantan katalizator, koji koriste proizvođači PET-a.[4]

Radi sprječavanja djelomične razgradnje poliestera dodaju se stabilizatori, najčešće fosforna kiselina ili njezini esteri. Nakon završetka procesa polikondenzacije, koji traje 4 do 6 sati, polimerna taljevina se ekstrudira, naglo hladi i prerađuje u granule.[8] Kopolimeri se proizvode zamjenom etilen glikola s nekim drugim glikolom, npr. cikloheksandimetanolom ili zamjenom tereftalne kiseline nekom drugom kiselinom, npr. izoftalnom kiselinom.[9]

1.1.2. Upotreba PET-a

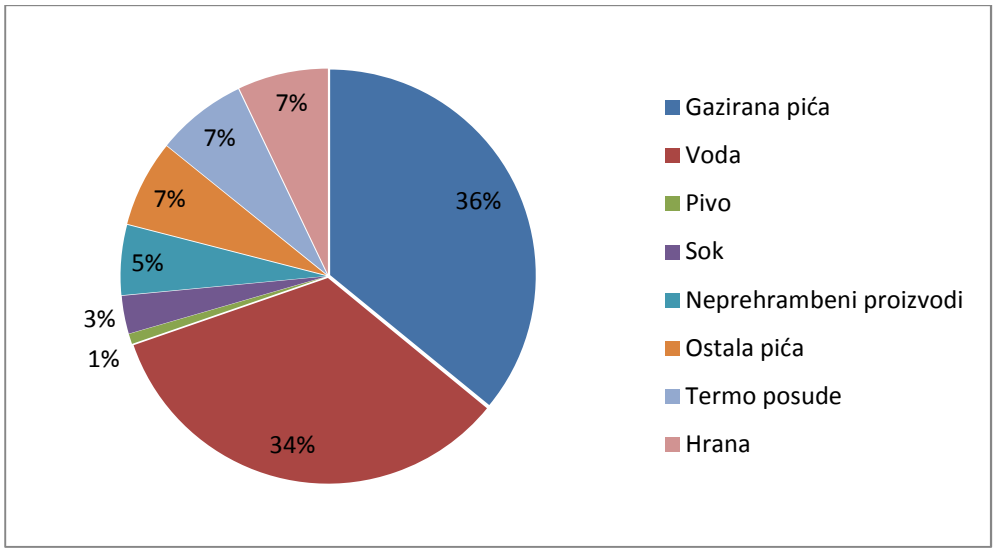
Širok raspon upotrebe PET-a moguć je radi njegovih svojstava kao i mogućnosti kontrole njegove kristalnosti. Glavna uporaba odnosi se na boce za gazirana pića s obzirom na odlična svojstva nepropusnosti plina. U ovom slučaju amorfni PET dvoosno se razvlači iznad staklišta. Problem je što se PET nastoji kristalizirati tijekom vremena. To stvara promjene u karakteristikama koje mogu voditi dimenzijskim promjenama (skupljanju i vitoperenju). Druga primjena PET-a uključuje vlakna za odjeću, električnu izolaciju i dijelove oblikovane puhanjem. Mnogi kopolimeri PET-a rabe se za poboljšanje svojstava. Na slici 3 prikazana je moguća primjena PET-a[10]



Slika 3. Upotreba PET-a[11]

Na tržištu ambalaže se pojavio 1976. godine kao primarna ambalaža (boce, folije), sekundarna ambalaža, u kemijskoj industriji, industriji vozila, elektroindustriji, tekstilnoj industriji, medicini i farmaciji te kao konstrukcijski materijal u građevinarstvu i brodogradnji. Razvoj kemijske industrije doveo je do šire primjene PET-a.[12]

Od PET -a se izrađuje transparentna ambalaža za hranu, kozmetiku, lijekove, boce za gazirana pića. Osnovni nedostatak mu je otežana prerada zbog relativno spore kristalizacije iz taljevine, što zahtijeva održavanje temperature prerade u uskim granicama.[13] Na slici 4 prikazana je svjetska potrošnja PET-a kao ambalaže u postotcima.



Slika 4. Svjetska potrošnja PET-a kao ambalaže 2010. godine [4]

1.1.3. Proizvodnja PET boca

PET je bezbojan, lagan i proziran polimer. Njegova prozirnost omogućuje da sadržaj spremnika ostane vidljiv. Tijekom posljednjih nekoliko godina masa PET boca smanjuje se i danas boca može težiti samo 20 do 30 grama. Ovaj proces smanjivanja mase boca predstavlja smanjenje lošeg utjecaja na okoliš koji će boca imati tijekom svog vijeka.[4]



Slika 5. PET boce[12]

PET boce, koje su prikazane na slici 5, proizvode se u procesu koji se sastoji od dvije faze. Granulat PET-a prvo se tali pri oko 280 °C i prerađuje u tzv. predoblik (slika 7). Predoblici su mali i lako se prevoze. Netom prije procesa punjenja predoblici se ponovo zagrijavaju na 120 °C te se upuhuju u završni oblik boce. Nakon hlađenja boce se pune pićem. Ovaj proces oblikovanja puhanjem omogućuje da se PET djelomično kristalizira što smanjuje prozirnost, poboljšava stabilnost boce i poboljšava barijere koje spriječavaju dotok kisika i ugljikovog dioksida. [4]

Predoblike obično karakteriziraju promjeri završne zone grla i ukupne mase. Osim ako predoblik nije konstruiran za specifičnu primjenu, većina ih se može koristiti za proizvodnju različitih veličina i oblika završnih spremnika. Uobičajeno, oni su veličine promjera do 150 mm i mase do 30 g.[14] Zbog loše toplinske provodnosti PET-a vanjske površine stijenke predoblika moraju se hladiti kroz peć, inače postoji mogućnost pregrijavanja, a rezultat je nepoželjna kristalizacija. S pomoću zračnih ventilatora postavljenih između grijala moguće je optimalno temperirati predoblik.[15] Na slici 6. prikazana je izrada PET boce.



Slika 6. Postupna izrada boce u kalupu za puhanje od predoblika do gotovog proizvoda[16]

Na slici 7. prikazani su neki primjeri predoblika kod kojih nakon zagrijavanja na potrebnu temperaturu slijedi vrijeme temperaturnog izjednačavanja, koje omogućuje izjednačavanje temperature stjenke predoblika po cijeloj dužini. Stjenka boce nejednoliko će se razvući ako vrijeme temperaturnog izjednačavanja bude kraće od potrebnoga. Ako je ono dulje, postoji mogućnost da previše topline prijeđe u područje grla te tako uzrokuje njegovo vitoperenje.[15]



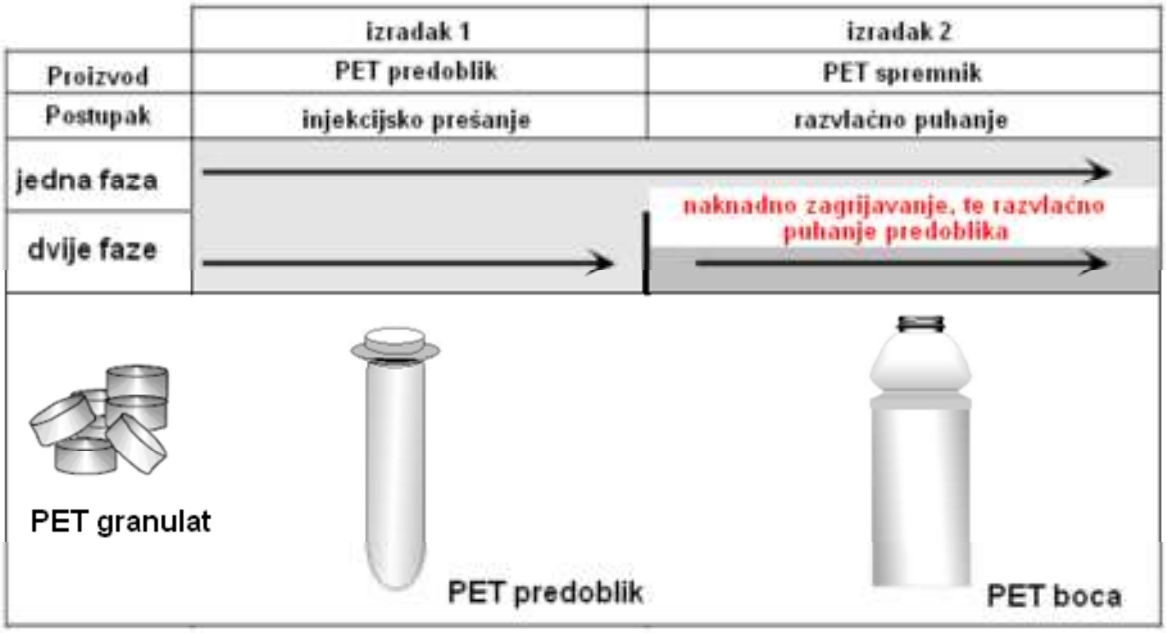
Slika 7. Predoblici PET boca[17]

Kada predoblik napušta peć temperatura njegove stjenke je između 90 i 110 °C. Dovoljno vremena za temperaturno izjednačavanje omogućuje pravilnu raspodjelu temperature u stijenci predoblika prije ulaska u kalup za puhanje. Predoblici koji pokazuju bitne razlike u temperaturnom profilu mogu dovesti do neravnomjernih stjenka boca. Do nepravilnoga temperaturnog profila može doći ako vrijeme izjednačavanja nije dovoljno dugo, a zbog slabe toplinske provodnosti stjenke predoblika uvijek ima mali temperaturni gradijent između vanjske strane (viša temperatura) i unutarnje strane (niža temperatura).[15]

Zagrijani predoblici prenose se do jedinice za puhanje. Kalup za puhanje obično se sastoji od tri dijela, s time što prvi i drugi dio kalupa oblikuju gornji, a treći dio kalupa donji dio boce. Tijekom zatvaranja kalupa razvlačna šipka ulazi u kalup, a razvlačenje počinje čim se kalup zatvori, što osigurava minimalno vrijeme ciklusa i minimalan gubitak topline. Tijekom razvlačenja pripremka pri tlaku pretpuhanja (25 bara) oblikuje se 80 do 90% konačnog proizvoda.[15]

U sljedećem koraku, pri tlaku puhanja (40 bara) boca poprimi konačni oblik. Nakon temperaturnog izjednačavanja i skrućivanja boca se vadi iz kalupa. Tlak koji se nalazi u boci odzrači se prije otvaranja kalupa kako bi se onemogućilo vitoperenje boce. Najprikladniji raspon temperatura razvlačenja je između 90 i 110 °C, odnosno neposredno iznad stakliša. Svojstva PET boce ovise o udjelima amorfne i kristalaste faze u materijalu. Dobra mehanička svojstva s visokom čvrstoćom i krutošću postižu se orijentiranjem linearnih molekulnih lanaca uz istodobnu kristalizaciju. Kristalizacija uzrokovana orijentiranjem znatno povisuje čvrstoću PET-a, čak i kad kristalnost, kao kod boca za pića, nije veća od 25%. Pogodnim vođenjem postupka razvlačenja veličina kristalita može biti u nanopodručju, tako da se ne rasipa vidljiva svjetlost, a PET je unatoč visokoj kristalnosti proziran. Nakon hlađenja i tijekom pohrane PET

boca će se neznatno stegnuti pa je potrebna mogućnost kontroliranja brzine hlađenja grijanjem kalupa. Polaganim hlađenjem postiže se relaksacija materijala i manje naknadno stezanje. Također je važna dobra izmjena zraka u skladištu, izbjegavanje izlaganja boca izravnoj sunčevoj svjetlosti, te minimalno izlaganje povišenim temperaturama. Te će mjere dovesti do manjeg stezanja i smanjivanja naprezanja u amorfnim područjima.[15] Na slici 8 prikazane su proizvodne faze izrade PET boce

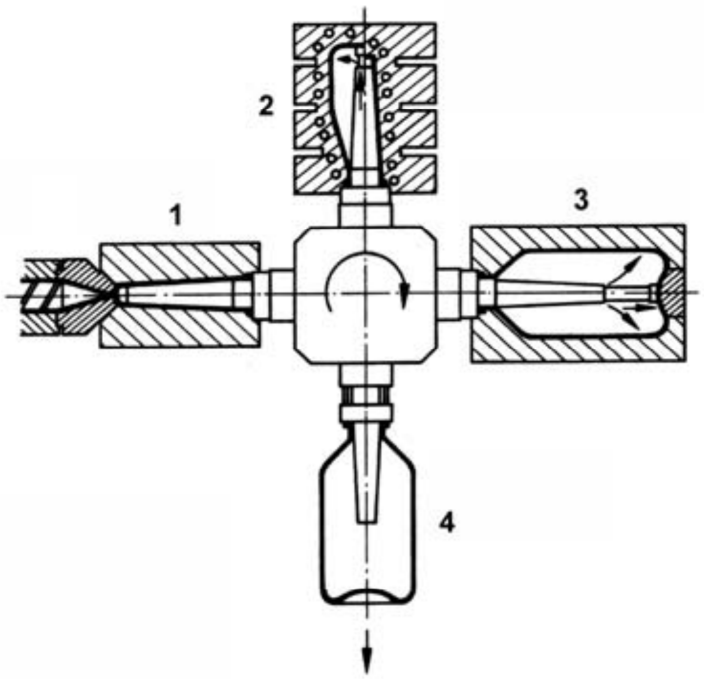


Slika 8. Proizvodne faze izrade PET boce[18]

Nekristalizirani PET je prozirniji, dok je potpuno kristalizirani PET neproziran te se koristi za posuđe za mikrovalne pećnice i sl.[4]

Da bi se smanjila količina acetalaldehida u PET-u, za pakiranje vode za piće se koristi niskoviskozni PET koji sadrži znatno manju količinu acetalaldehida. Upotrebljavaju se i drugi dodaci koji vežu acetalaldehid (npr. antranilamid). Za pića osjetljiva na kisik, kao što su pivo, voćni sokovi, vino i mlijeko, barijerna svojstva PET-a nisu dovoljna.[19]

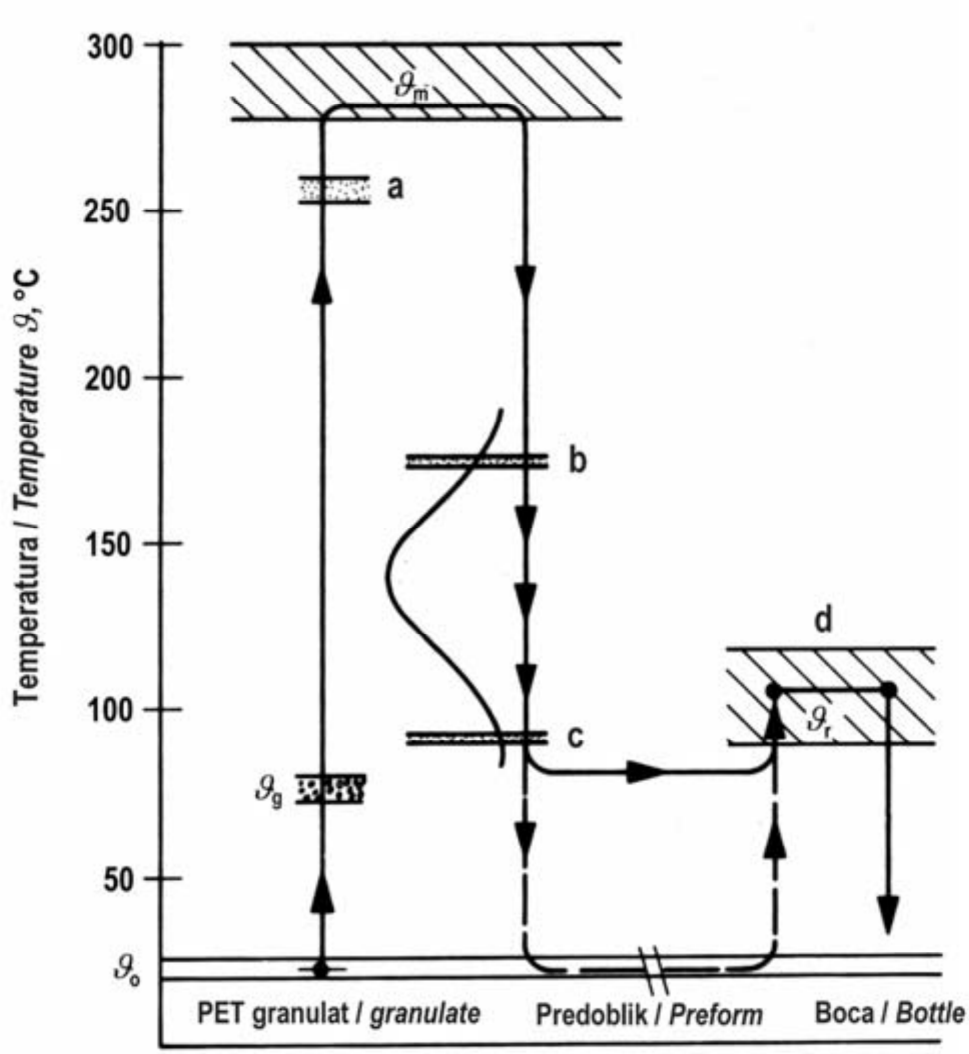
U jednofaznom postupku, faze izradbe pripremka, razvlačenja i puhanja odvijaju se u istom stroju. U dvofaznom postupku, izradba pripremka radi se odvojeno od razvlačenja i puhanja. Postupak jednofaznoga razvlačnog puhanja prikazan je na slici 9.[20]



Slika 9. Postupak jednofaznog injekcijskoga razvlačnog puhanja, 1 – injekcijsko prešanje predoblika, 2 – kondicioniranje odnosno pretpuhanje, 3 – razvlačenje i puhanje, 4 – izbacivanje gotovih proizvoda[20]

U slučaju dvofaznoga postupka predoblik se zagrijava s okolne temperature na temperaturu oblikovanja s pomoću infracrvenoga zračenja koje dolazi od grijaćih peći. Nakon izlaska iz peći predoblik se toplinski kondicionira da bi se postigla ravnotežna temperatura kroz debljinu stijenke prije nego što predoblik dođe do puhalice. Toplinski kondicionirani predoblik umetne se u kalup za puhanje, a zatim naglo rastegne. Za aksijalno razvlačenje najčešće se primjenjuje šipka za razvlačenje u kombinaciji s visokim tlakom zraka koji predoblik razvlači radijalno.[20]

Na slici 10. prikazan je tijek injekcijskoga razvlačnog puhanja PET boca.



Slika 10. Tijek injekcijskoga razvlačnog puhanja PET boca; a – područje taljenja kristalita, b – područje maksimalne brzine rasta sferolita, c – područje maksimalne brzine rasta klica (nukleacije), d – područje razvlačenja, m – temperatura materijala, g – staklište, o – temperatura okoline, r – temperatura razvlačenja[20]

1.2.Utjecaj polimernog otpada na okoliš

Svaki proizvod, bio on načinjen od drva, stakla, plastike, gume, papira ili metala utječe na okoliš. Taj utjecaj ovisi o različitim čimbenicima tijekom proizvodnje sirovina, proizvodnje tvorevina, uporabe proizvoda, pa sve do njegova konačnog zbrinjavanja. Analiza životnog ciklusa jedna je od metoda kojom se definira, kvantificira i vrednuje utjecaj proizvoda na okoliš od početka proizvodnje do njegova uništenja. Okoliš pritom djeluje kao izvor svih ulaza, ali i kao konačnica svih izlaza iz sustava. Popis utjecajnih čimbenika praktički je neograničen: utrošak materijala i energije, opterećenje vode, zraka i tla, buka, utjecaj na klimu i oštećivanje ozonskog omotača, mogućnosti i troškovi oporabe i uništenja proizvoda itd.[21]

Većina su današnjih polimernih materijala sintetski polimeri proizvedeni na osnovi petrokemikalija te su otporni na okolišne uvjete. Odbačena je plastika značajan izvor onečišćenja okoliša, potencijalna opasnost za životinjski svijet. Npr. plastični otpad koji s plovila završi u morima kao što su ostaci užadi, mreža i slično, uzrok je gušenja brojnih morskih sisavaca. Stoga je pravilno gospodarenje plastičnim otpadom od velike važnosti.[2] na slici 11 prikazana je obala koja je zagađena plastičnim otpadom.



Slika 11. Okoliš zagađen plastičnim otpadom[22]

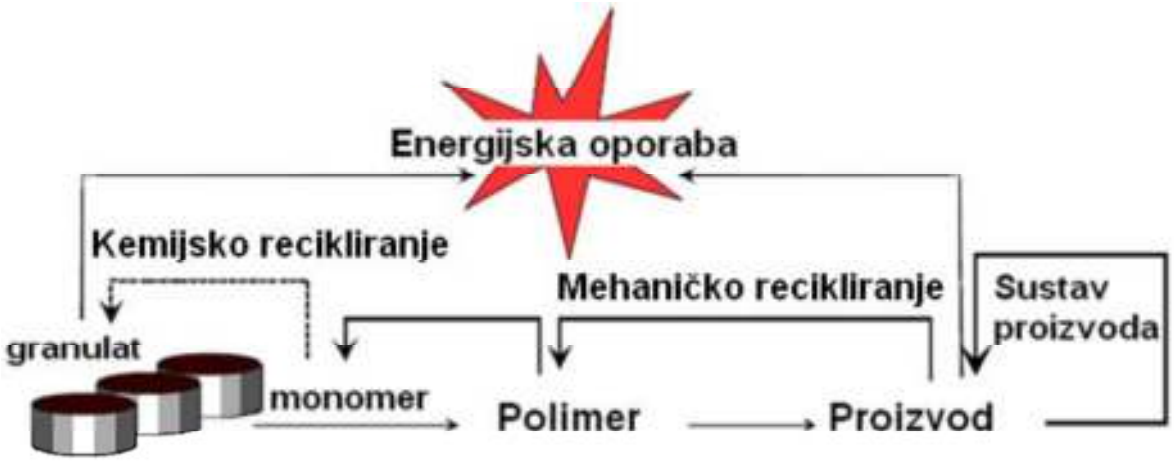
Proizvodnja plastike u svijetu je u kontinuiranom rastu u posljednjih 60-tak godina. Velike količine upotrijebljene plastike stvaraju i velike količine plastičnog otpada pa se plastični materijali, iako nezamjenjivi u suvremenom društvu, smatraju jednim od velikih ekoloških problema današnjice. Zadnjih je godina zabilježen i znatan rast cijena sirovina i energije, pojačana je globalna konkurencija među proizvođačima polimernih materijala i gotovih proizvoda te su povećani zakonski zahtjevi za oporabom plastike posebice u području ambalaže, tako da postupci oporabe plastike dobivaju sve veću važnost.[23]

1.2.1. Oporaba plastičnog otpada

Općenito, oporaba otpada jest svaki postupak ponovne obrade materijala radi njegova korištenja u materijalne i energetske svrhe. Oporaba generički znači ponovna uporaba, a obuhvaća postupke kojima se zatvara tok materijala i proizvoda zbog gospodarskih i ekoloških ciljeva. Odlaganje plastičnog otpada znači ekonomsku, a ne ekološku štetu, jer je plastični otpad neutralan i pridonosi stabilnosti odlagališta.[24] Zbog toga se razvijaju brojni postupci oporabe plastičnog otpada, koji su prikazani na slici 12, da bi se on što bolje iskoristio.

Postupci iskorištavanja plastičnog otpada su:

- kemijska oporaba,
- energijska oporaba,
- otopinska oporaba,
- biorazgradnja,
- materijalna oporaba



Slika 12. Mogućnost oporabe PET ambalaže[7]

Kemijska oporaba obuhvaća postupke kojima se plastični otpad pretvara u polazne sirovine. Troškovi ovih postupaka oporabe su dosta visoki, pa su za ekonomsku opravdanost potrebni veliki kapaciteti.[24]

Energijska oporaba je oporaba kojom se iz otpadne plastike, budući da je plastika „posuđena nafta“, djelomično vraća utrošena energija za proizvodnju plastičnih tvorevina. Ovaj postupak oporabe je najjeftiniji, najperspektivniji, najčišći, ali i društveno najmanje prihvaćen.[24]

Otopinska oporaba osniva se na različitoj topljivosti polimera i miješanog polimernog otpada u odgovarajućem otapalu pri različitim temperaturama. Oporabljeni je polimer ekvivalentan izvornom, ali postupak zahtjeva velike količine organskih otapala, a potrebno je i stalno kontrolirati količinu zaostalog otapala u oporabljenom polimeru.[24]

Biorazgradnja je razgradnja koju uzrokuje biološka aktivnost, posebice enzimska, a koja dovodi do značajne promjene kemijske strukture materijala.[24]

Materijalna oporaba, odnosno recikliranje, najpoznatiji je oblik oporabe polimera i predstavlja simbol zaštite okoliša.[24]

Ekobilance pokazuju da ne postoji samo jedan ekološki razuman postupak oporabe, nego su to ovisno o situaciji, kemijska, materijalna ili energijska oporaba, ili najčešće njihova kombinacija.[24]

Materijalna oporaba, odnosno recikliranje obavlja se taljevinskim postupcima. Plastični otpad se toplinom prevodi u viskofluidno stanje (taljevinu), najčešće u ekstruderima te se od njega oblikuju nove tvorevine. Materijalno se može oporabiti oko 80 % plastomera. Slika 13 prikazuje PET boce i ostali plastični otpad koji ide na recikliranje.[24]



Slika 13. Plastični otpad koji ide na recikliranje[25]

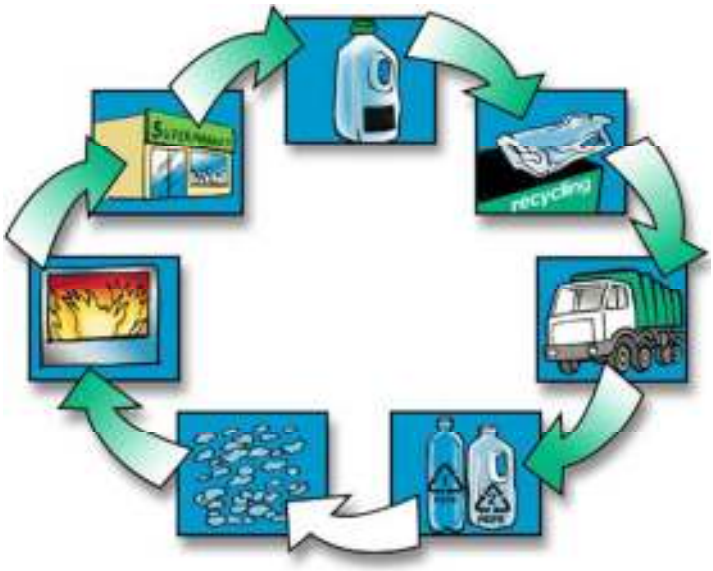
U prošlosti se plastični otpad zbrinjavao uglavnom odlaganjem te spaljivanjem bez iskorištenja energije što su ekološki i ekonomski iznimno neprihvatljivi postupci pa se u velikoj mjeri nastoje izbjegavati, a danas se sve više provode različiti postupci recikliranja (mehaničko, kemijsko, energijsko). Recikliranje znači i ponovno kruženje, odnosno ponovnu upotrebu plastičnog otpada. Svaki uspješan postupak recikliranja počinje pripremom otpadnog materijala i uključuje sljedeće postupke: prikupljanje, razdvajanje, pranje i usitnjavanje.[26]

Materijalna oporaba dijeli se na dva tipa:[24]

- Primarno recikliranje je recikliranje homogenog (čistog) plastičnog otpada (npr. otpada s proizvodne linije). Glavne proizvodne poteškoće povezane s primarnim recikliranjem jesu moguća termomehanička razgradnja zbog ponavljanja procesa i eventualno onečišćenje nastalog otpada. Tijekom procesa, temperatura, tlak i struktura polimera mogu povećati termomehaničku razgradnju, što može uzrokovati promjene u molekulnoj masi i stvaranje oksidiranih sastojaka.
- Sekundarno recikliranje je recikliranje uporabljenih proizvoda (homogenog i heterogenog plastičnog otpada).

1.2.2. Recikliranje PET-a

Početak razvoja industrije recikliranja PET-a rezultat je pritiska okoline za boljim gospodarenjem otpadom. Drugi aspekt koji djeluje kao pokretačka snaga za industriju recikliranja PET-a je da se proizvodi od PET-a sporo razgrađuju. PET je plastika koja se ne može razgraditi u normalnim uvjetima jer nema poznatog organizma koji može konzumirati njegove relativno velike molekule. Potrebno je upravljati složenim i skupim postupcima kako bi se PET biološki razgradio.[7] PET je najčešće reciklirani polimer u svijetu. Može se reciklirati više puta, a postupak recikliranja prikazan je na slici 14.



Slika 14. Shema recikliranja PET-a[11]

Procesi recikliranja najbolji su način za ekonomično smanjenje PET otpada. S druge strane, budući da je cijena novog PET-a stabilna, nove i jeftinije tehnologije za recikliranje PET-a daju dodatnu vrijednost za industriju recikliranja PET-a, osiguravajući toj industriji relativno jeftinu sirovinu. Prvi pokušaji recikliranja PET bočica u svijetu zabilježeni su 1977. godine.[7]

Brojna istraživanja pokazuju da, za uspješno recikliranje PET komadići trebaju zadovoljiti određene minimalne zahtjeve. Glavni faktor koji utječe na prikladnost PET komadića za recikliranje je razina i priroda zagađivača koje oni sadrže.[7]

Kontaminacija PET-a glavni je uzrok pogoršanja (smanjenja kvalitete) njegovih fizičkih i kemijskih svojstava tijekom ponovne obrade. Smanjivanje količine kontaminanata dovodi do bolje kvalitete recikliranog PET-a. PET je onečišćen mnogim tvarima kao što su:

- kontaminanti koji proizvode kiselinu**:** kiseline koje su najštetnije za postupak recikliranja PET su octena kiselina, koja nastaje razgradnjom poli (vinilacetat)-nog zatvarača, kolofonska kiselina i abietička kiselina, koje nastaju iz ljepila na etiketi i klorovodična kiselina koja nastaje iz PVC etikete. Kiseline djeluju kao katalizatori za lančane reakcije razgradnje tijekom obrade PET talina.
- vlaga: kontaminacija vlagom mora biti ispod 0,02%. Većina sadržaja vode dolazi od procesa pranja pahuljica, ali se znatno smanjuje odgovarajućim sušenjem.
- kontaminacije bojilima: fragmenti boca u boji (slika 15) i otiskanih naljepnica-etiketa uzrokuju nepoželjno obojenje tijekom obrade. Poboljšanje procesa sortiranja i pranja u recikliranju boca može smanjiti kontaminaciju bojilima.[7]



Slika 15. PET boce u boji[12]

- acetaldehid: prisutan je u proizvodnji i reciklaži PET-a. To je nusprodukt reakcija razgradnje PET-a. Migracija acetaldehida u hranu iz PET ambalaže bilo je nešto što je najviše zabrinjavalo u ranim fazama razvoja postupka recikliranja PET-a. Visoka isparljivost acetaldehida znači da se može smanjiti obradom pod vakuumom ili sušenjem. Stabilizatori kao što su 4-aminobenzojeva kiselina, difenilamin i 4,5-dihidroksibenzojeva kiselina dodaju se u PET kako bi se smanjila količina proizvedenog acetaldehida.[7]

- ostali kontaminati: široka uporaba PET bočica za skladištenje drugih tvari kao što su deterdženti, gorivo, pesticidi itd. Ukoliko tragovi ovih tvari ostanu prisutni nakon recikliranja PET-a, mogu mogu biti opasni za zdravlje. Podizanje svijesti ljudi o opasnosti materijala za pohranjivanje za zdravlje ljudi značajno je smanjilo količinu tih kontaminanata.[7]

Izgaranje PET ambalaže, bilo samostalno ili s ostalim čvrstim kućnim otpadom, je prema tome energijski opravdano. Izgaranjem PET-a ne stvaraju se dioksini, tvari koje su štetne za ozonski sloj, a količina stakleničkih plinova koja se stvara ne razlikuje se od one količine koja se stvara izgaranjem bilo kojega fosilnoga goriva. Od preostalih tvari koje se mogu naći u plinovima izgaranja, niti jedna nije klasificirana kao otrovna[21]

1.2.2.1.Mehaničko recikliranje PET-a

Mehaničko recikliranje PET-a obično se sastoji od uklanjanja kontaminacije sortiranjem i pranjem, sušenja i prerade taline. Na slici 16 prikazan je uređaj koji se koristi za mehaničko recikliranje. Prednosti postupka mehaničkog recikliranja PET-a niski su troškovi i malen negativan utjecaj na okoliš dok su nedostaci toplinska i hidrolitička degradacija PET-a tijekom prerade zbog visokih temperatura i mehaničkih naprezanja što može uzrokovati slabljenje svojstava recikliranog materijala.[26] Drugi je problem prilikom recikliranja moguća prisutnost nečistoća u PET-u, tj. drugih polimernih materijala (polietilena (PE) i polipropilena (PP) koji potječu od čepova za boce te poli(vinil-klorida) (PVC) od kojeg mogu biti izrađene etikete za boce.[26]



Slika 16. Uređaj za mehaničko recikliranje[27]

Da bi reciklirani PET bio prikladan za upotrebu u kontaktu s namirnicama, tj. upotrebljavao se kao ambalažni materijal za prehrambene proizvode, potrebna je stroga kontrola procesa, tj. prisutne nečistoće moraju biti prisutne samo u dozvoljenim koncentracijama. Provode se namjerni testovi onečišćenja da bi se oponašala upotreba PET boca. Ako mehanički reciklirani PET ne zadovoljava zahtjeve zdravstvene ispravnosti i/ili nema dovoljno dobra mehanička i reološka svojstva da bi se upotrebljavao za boce za pakiranje napitaka, upotrebljava se za ostale namjene.[26]

Uklanjanje onečišćenja iz PET-a je ključni korak u mehaničkom procesu recikliranja PET-a. Uklanjanje onečišćivača sastoji se od nekoliko postupaka u kojima se PET boce razvrstavaju, melju i ispiru. Postupak sortiranja u osnovi je odvajanje PET boca od PVC-a, polietilena i ostalih plastičnih spremnika. Razvrstavanje PET boca je važan i kritičan korak. Visoke razine kontaminacije drugim materijalima uzrokuju veliko pogoršanje svojstava PET-a tijekom obrade.[7]

Nakon razvrstavanja PET se pretvara u pahuljice kako bi se lako preradio. PET pahuljice se peru na dva načina: vodeno pranje koje se sastoji od dva koraka: prvi je vruće pranje s 2% NaOH i deterdžentom pri 80 °C nakon čega slijedi hladno pranje čistom vodom. Drugi korak je pranje s otapalima u kojem se koristi tetrahidrokloreten. Nakon toga slijedi sušenje koje se smatra ključnim korakom u recikliranju PET-a. Smanjivanje sadržaja vlage PET pahuljica smanjuje i hidrolitički razgradni učinak i dovodi do veće čvrstoće R-PET taline. Većina proizvođača PET-a koristi uvjete sušenja u rasponu od 140 do 170°C i 3 do 7 h.[7]

Zatim slijedi proces taljenja. PET pahuljice se u normalnom ekstruzijskom sustavu mogu preraditi u korisne granule. Međutim, zbog gore spomenutih kontaminata koji su prisutni u PET pahuljicama, proizvedene granule imaju nisku molekulsku masu. Ekstruzija PET pahuljica pri 280 °C uz prisustvo gore spomenutih kontaminanata smanjuje molekulsku masu zbog reakcije razgradnje.[7]

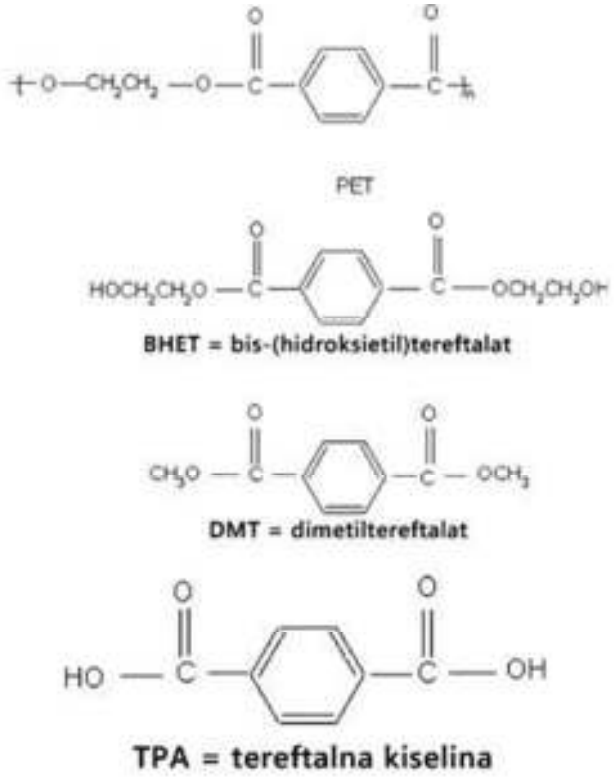
Postupak prerade PET-a pri visokim temperaturama može uzrokovati promjene u njegovoj strukturi te depolimerizaciju. Drugi problem prilikom recikliranja je moguća prisutnost nečistoća u PET-u, polietilena (PE) i polipropilena (PP) koji potječu od čepova za boce te poli(vinil-klorida) (PVC) od kojeg mogu biti izrađene etikete za boce. Te je materijale važno u što većoj mjeri ukloniti tijekom procesa pripreme PET-a za recikliranje jer zbog svoje nekompatibilnosti s PET-om uzrokuju nastanak recikliranog PET-a oslabljenih mehaničkih svojstava, tj. niže kvalitete. PE i PP uklanjaju se od PET-a postupkom pranja jer, zbog gustoće

manje od gustoće vode, plutaju na vodi dok PET tone pa se PE i PP lako uklanjaju s površine vode za pranje. PVC se uklanja grijanjem PET-a na 230 °C pri čemu se PVC razgrađuje i pocrni. Ukoliko se PET reciklira kao heterogeni polimerni materijal, tj. s određenom, ali u pravilu vrlo malom količinom drugih polimernih materijala (PE, PP ili PVC), takvo je recikliranje moguće, ali je tada u polimerne mješavine nužno dodati kompatibilizator zbog nekompatibilnosti PET-a s navedenim polimerima. Dodavanje kompatibilizatora omogućuje zadržavanje dobrih svojstava materijala, a to je važno zato što se smanjuju troškovi koji su potrebni za odvajanje nekompatibilnih materijala.[26]

Nasuprot tome, kod polimernih mješavina bez kompatibilizatora dolazi do separacije faza što rezultira slabim mehaničkim svojstvima i nemogućnošću upotrebe tako recikliranog materijala. Kompatibilizator može biti treći polimer, blok kopolimer, cijepljeni kopolimer, funkcionalni monomer ili punilo. Njihovom upotrebom postiže se poboljšana kompatibilnost zbog interakcija kompatibilizatora i komponenata polimerne mješavine. Kompatibilizatori smanjuju slobodnu energiju površine i povećavaju adheziju na granici faza.[26]

1.2.2.2.Kemijsko recikliranje PET-a

Kemijsko recikliranje (kemoliza) PET-a postiže se postupom depolimerizacijom u monomere ili djelomičnom depolimerizacijom u oligomere. Kemikalije koje se koriste za depolimerizaciju PET uključuju vodu (hidroliza), metanol (metanoliza) i EG (glikolizu). Strukture spojeva nastale depolimerizacijom PET-a u usporedbi sa strukturom PET-a prikazane su na slici 17. Glavni nedostatak kemolize PET-a je visoka cijena procesa.[7]



Slika 17. Strukture spojeva nastalih depolimerizacijom[7]

Metode koje se najčešće primjenjuju za kemijsko recikliranje PET-a su:

- glikoliza
- hidroliza (alkalijska depolimerizacija).

Kemijsko recikliranje PET-a, tj. depolimerizacija PET-a postupkom glikolize, u prisutnosti etilen-glikola, rezultira nastajanjem monomera bis-hidroksietilen-tereftalata (BHET), etilen-glikola (EG) te različitih oligomera. Udio etilen-glikola značajan je za tijek reakcije jer pomiče kemijsku ravnotežu ka depolimerizaciji PET-a. Monomeri EG i BHET mogu se upotrebljavati kao monomeri za proizvodnju PET-a, a nastali oligomeri kao intermedijari za proizvodnju različitih vrsta nezasićenih poliestera ili poliuretana. Kao katalizator za reakciju glikolize upotrebljava se cinkov acetat.[26]

Nakon postupka glikolize uzorci PET-a ekstrahiraju se vodom. Vodotopljivi dio uzorka predstavlja monomer BHET i naziva se vodotopljivom frakcijom, WSCF (engl. *water soluble crystallizable fraction*), dok dio uzorka netopljiv u vodi predstavlja degradirani PET razložen na različite oligomere i označava se kao WIF (engl. *water insoluble fraction*).[26]

Kada se reakcija glikolize provodi kratko vrijeme, uglavnom dolazi do nastajanja oligomera, no produljenim vremenom reakcije povećava se udio nastalih monomera jer tijekom depolimerizacije polimera dolazi do cijepanja osnovnog polimernog lanca na manje lance, a potom na oligomere koji s vremenom reakcije depolimerizacije postaju manji sve dok se ne razlože na monomere.[26]

Značajniji stupanj depolimerizacije PET-a postiže se primjenom jačih reakcijskih uvjeta kao što je prisutnost jake baze provođenjem postupka alkalijske depolimerizacije. Kemijsko recikliranje PET-a postupkom alkalijske depolimerizacije zapravo je hidroliza PET-a katalizirana natrijevim hidroksidom. Produkti reakcije su etilen-glikol i natrijev tereftalat, Na_2TPA.[26]

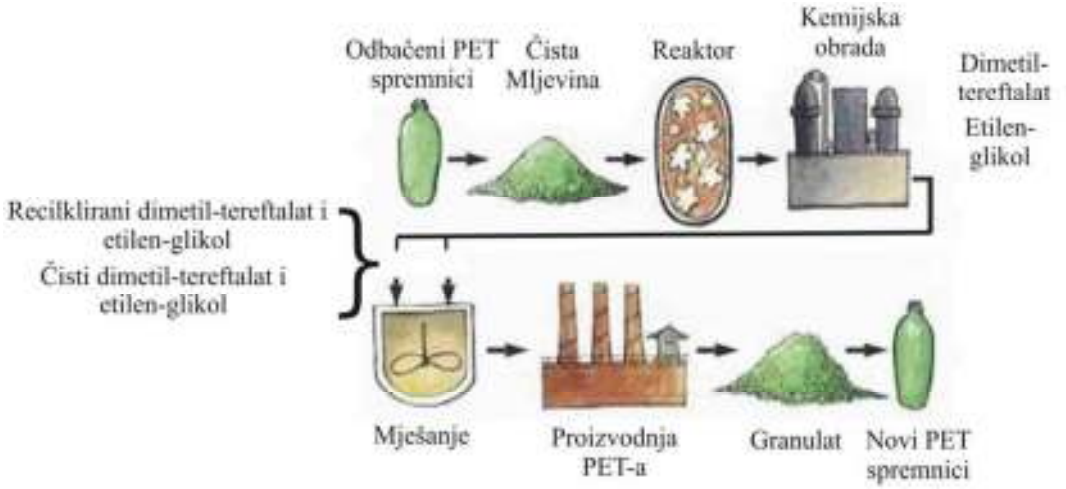
1.2.2.3.Upotreba recikliranog PET-a

Od otpadnih PET boca prave se poliesterska vlakna za proizvodnju cipela, prsluka i majica (za izradbu jedne flis majice potrebno je samo 35 PET boca), a mogu se uporabiti i u proizvodima kao što su sagovi ili automobilski dijelovi (slika 18). Otpadni PET je i vrijedno gorivo, s visokim sadržajem energije (23 MJ/kg), što je ekvivalentno energijskom sadržaju drvenog ugljena. Izgaranje PET ambalaže (energijska oporaba), bilo samostalno ili s ostalim čvrstim kućnim otpadom, je prema tome energijski opravdano.[21]



Slika 18. Upotreba recikliranog PET-a[28]

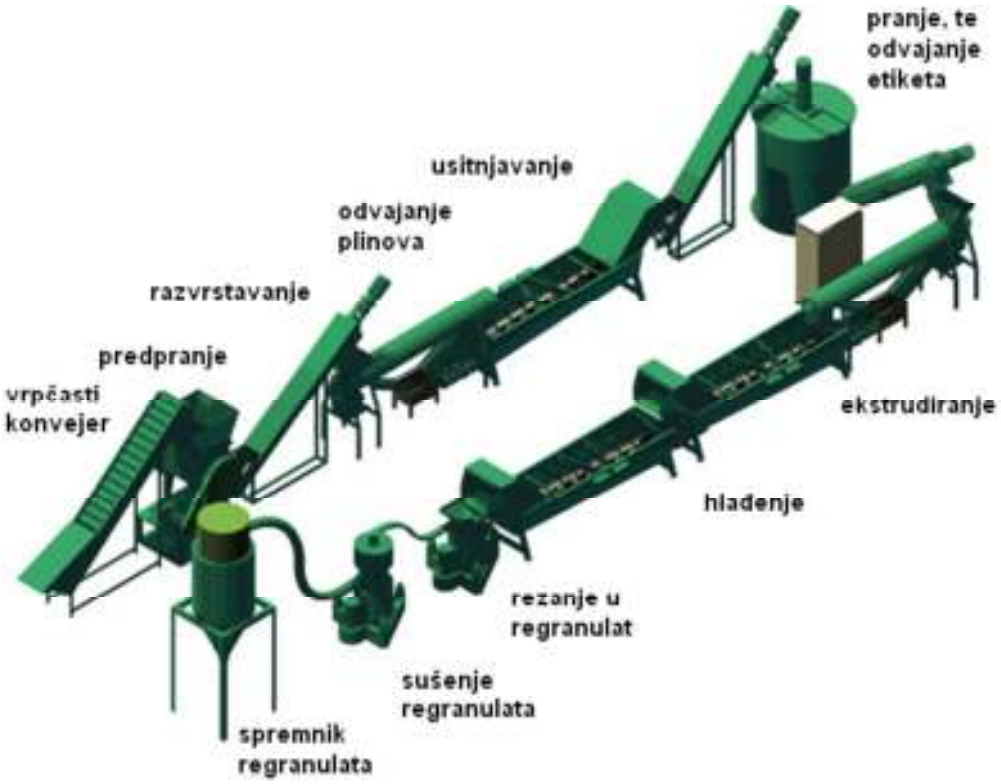
No, reciklirani PET sve se više rabi za proizvodnju novih boca. Novi te poboljšani način recikliranja PET otpadnih boca pod nazivom *od boce do boce* (slika 19.) razvile su tvrtke *Schmalbach-Lubeca* i *Bühler Technology Group*. Konačni proizvod je nova boca za piće. U sustavu se od mljevine PET-a može dobiti granulat bez predsušenja uporabom ekstrudera s 12 pužnih vijaka. Prednost tog postupka je u tome što dobiveni regranulat PET-a ima nižu cijenu nego li granulat pridobiven klasičnim postupkom recikliranja, a podjednake je kvalitete kao i osnovni, čisti granulat PET-a. Sustav dobavlja oprane pahuljice PET-a bez predsušenja u prstenasti ekstruder koji uklanja vlagu i organske nečistoće ili hlapljevine. Taljevina se zatim granulira, a dobiveni amorfni granulat PET-a prolazi kroz proces naknadne podtlačne kondenzacije, gdje mu se povećava strukturna viskoznost na razinu zahtijevanu za tip PET-a za boce.[29]



Slika 19. Recikliranje PET otpadnih boca pod nazivom *od boce do boce* [29]

Tvrtka Schmalbach-Lubeca razvila je Supercycle postupak koji u dvije faze pretvara odbačene PET boce u regranulat pogodan za daljnju primjenu u prehrambenoj industriji. U usporedbi s dosadašnjim postupkom, optimirani Supercycle postupak koji se temelji na postupku recikliranja od boce do boce tvrtke Bühler, ima prednost u tome što su dva, prije razdvojena, koraka spojena: prvo se u prstenastom ekstruderu suši otpadni PET i oslobađa u potpunosti svih organskih nečistoća, a zatim se u kontinuiranom procesu naknadne podtlačne kondenzacije poliester oplemenjuje u granulat više čvrstoće i istih svojstava kao čisti granulat

PET-a (slika 20). Kombinacija te dvije faze povećava učin te smanjuje potrošnju energije i troškove proizvodnje.[29]



Slika 20. Prikaz linije za recikliranje PET boca postupkom *od boce do boce*[30]

1.2.3. Prednosti, nedostatci i alternativa recikliranju

Prednost recikliranja plastike je u tome što proizvodi oko 90% manje otpada i oko 25% manje ugljičnog dioksida. Najveća prednost ovog postupka je ta što se sva plastika reciklira, a ne samo dijelovi koji su jednaki, dok je nedostatak transport plastike odnosno jako se puno ugljičnog dioksida opet stvara tijekom transporta reciklata. No problem je veliki utrošak energije na bubnjeve i grijane cijevi.[31]

Osim što recikliranje ima u cilju održivost u smislu smanjenja otpada, pridonosi i smanjenju uporabe neobnovljivih izvora, tj. nafte iz koje se dobivaju polazne komponente (monomeri) za sintezu polimera.[26]

Važno je naglasiti da se recikliranje plastike ne može provoditi neograničen broj puta, da se recikliranjem pogoršavaju njena svojstva te da na kraju uvijek zaostane otpad koji se mora odložiti na odlagališta budući da ga nije moguće drugačije zbrinuti.[23] Alternative recikliranju su odlaganje na odlagališta otpada i spaljivanje. Studije pokazuju da plastični otpad pokazuje vrlo malo promjena na odlagalištima te da doprinosi stabilnosti odlagališta. Međutim, odlaganje otpada je najnepoželjniji postupanje s otpadom. Izvodi se s ili bez predobrade, na otvorenim ili zatvorenim-podzemnim odlagalištima, u posudama za skladištenje (npr. kemijski i radioaktivni otpad). Otvoreno odlagalište (najčešće krater - iskorišteni rudnik dovoljno udaljen od naselja, podzemnih i nadzemnih vodotoka) mora biti prije odlaganja pripremljeno kako bi se izbjegao negativan učinak na tlo i vodotoke. [32]

Lokacija odlagališta otpada mora biti niti predaleko niti preblizu grada, dostupno prijevozu, mogućnost korištenja i nakon zatvaranja odlagališta te mora biti dovoljno tla za prekrivanje, dovoljno velika lokacija za prihvat otpada u predviđenom roku.[32]

Postoje postrojenja čiji je primarni i često jedini cilj, smanjivanje obujma otpada. Spalionice komunalnog otpada primjer su takvih postrojenja. Komunalni otpad koji se u njima spaljuje, mješovitog je sastava te pri njegovu izgaranju nastaju brojni štetni plinovi i pepeo. [33] a slici 21 nalazi se spalionica otpada u Zagrebu.



Slika 21. Spalionica otpada u Zagrebu[34]

Prednosti spaljivanja su te što dolazi do velike redukcije obujma ostatka obrade (preko 90%), zatim manji utjecaj na okoliš u odnosu na odlaganje na neobrađena odlagališta i u odnosu na biološku obradu te djelomična kompenzacija troškova proizvodnjom energije.[35]

Potencijalni problemi spaljivanja otpada su porast udjela plastičnog otpada, a zbog toga i opasnost od emisije vrlo opasnih spojeva te sve stroži propisi o graničnim vrijednostima emisija u dimnim plinovima, a zbog toga sve složenija i skuplja postrojenja.[35]

Najveću pozornost i strah izazivaju dioksini, skupina otrovnih spojeva koja nastaje nekontroliranim spaljivanjem otpada i to plastične ambalaže, guma, kablova i medicinskog otpada, ali se njihova emisija znatno smanjuje kad se spaljivanje provodi pod kontroliranim uvjetima i kod vrlo visokih temperatura. Rezultati ispitivanja rada spalionica komunalnog otpada koja je proveo Institut za europsku okolišnu politiku (IEEP), pokazuju da su se emisije toksičnih, kancerogenih onečišćivala, kao i dioksina i teških metala, znatno smanjile te su male u usporedbi s drugim izvorima onečišćenja. Još jedna pozitivna vijest po pitanju dioksina je otkrivanje novog postupka za smanjenje njegove emisije. To je tzv. „AIDOX“ postupak koji se temelji na adsorpciji dioksina na polimernim materijalima, a koji se rabe kao konstrukcijski materijali u opremi za čišćenje dimnih plinova, jer su korozijski postojani i jeftini. Takvi materijali već su u uporabi od 2001. godine u više spalionica komunalnog otpada, primjerice u Danskoj i Švedskoj. [33]

Jedan od većih problema spaljivanja komunalnog otpada je i nastajanje značajnih količina pepela. Razlikuje se pepeo na dnu peći koji čini 25-30 % spaljenog otpada te leteći pepeo. Obje vrste pepela mogu biti izvori onečišćenja. U mnogim zemljama pepeo se najčešće odlaže na posebna odlagališta ili se obrađuje vitrifikacijom[33]

1.3.Karakterizacija recikliranog PET-a

1.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija jedna je od najčešće korištenih metoda za ispitivanje strukture materijala općenito pa tako i polimera. Veliko značenje IR spektroskopije temelji se na visokoj informacijskoj vrijednosti IR spektra i na mogućnostima ispitivanja raznovrsnih uzoraka. Područja primjene *IR* spektroskopije u analizi polimernih materijala mogu se

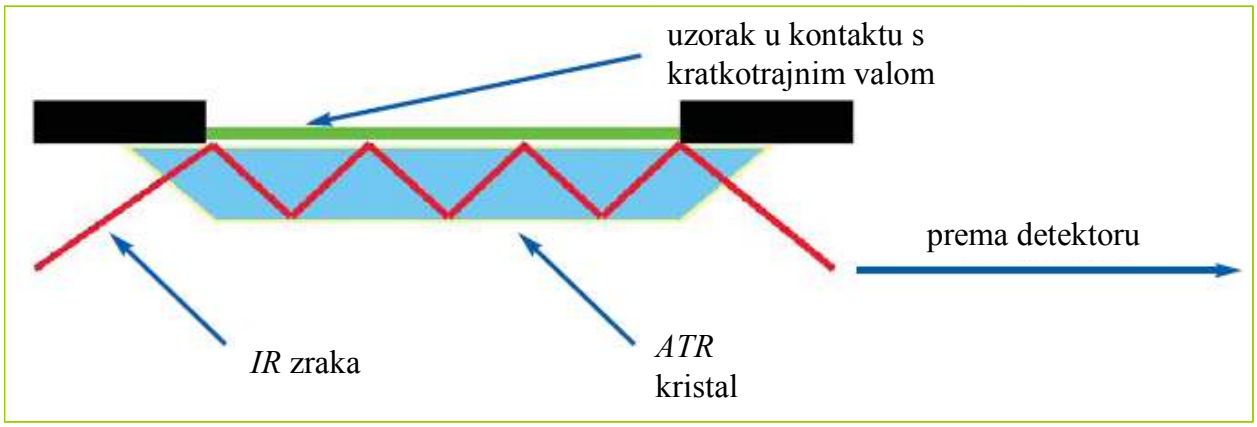
podijeliti u šest osnovnih grupa, a to su: određivanje kemijske strukture, steričke strukture, konformacije, stanja sređenosti, orijentacije, istraživanje fizikalno-kemijskih procesa.[36] Naime, IR spektar je vrlo karakteristično svojstvo neke tvari jer su položaj i intenzitet apsorpcijskih vrpci njene izuzetno specifične odlike, slično kao što su i otisci prstiju ljudi, te ga je moguće iskoristiti za identifikaciju tvari. S druge strane, primjenjuje se za analizu uzoraka u čvrstom, tekućem ili plinovitom stanju. Stupa li elektromagnetsko zračenje u interakciju s materijom može doći do apsorpcije energije zračenja. Naime, poznato je da elektromagnetsko zračenje prenosi energiju, pri čemu su energija, E, i frekvencija zračenja, ν, međusobno direktno proporcionalne:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad (1)$$

U izrazu 1. h je Planckov kvant djelovanja ili Planckova konstanta koja iznosi $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J s, c je brzina svjetlosti, a λ valna duljina zračenja. Kod uobičajenih mjerenja u IR području važna je upravo ta apsorpcija energije zračenja koja je karakteristično, frekvencijski ovisno svojstvo svake tvari. Važno je znati da molekula može apsorbirati elektromagnetsko zračenje odgovarajuće frekvencije samo ako je frekvencija ulaznog IR zračenja jednaka frekvenciji jedne temeljne vibracije molekule te ako je s pobuđenom vibracijom dotične molekule ili atomske skupine povezana promjena dipolnog momenta. Što je promjena dipolnog momenta veća, veći je intenzitet apsorpcijske vrpce. Frekvencije, izražene u Hertzima (Hz) u infracrvenom području vrlo su veliki brojevi ($\approx 10^{14}$ -10^{12}) pa se zbog jednostavnosti običava koristiti jedinicu valni broj, $\bar{\nu}$ (broj valova u dužini od 1 cm). Infracrveno područje, izraženo u valnim brojevima, pokriva područje od 14820 do 10 cm $^{-1}$. Za IR spektroskopiju najvažnije je područje $\bar{\nu}$ =4000–400 cm^{-1}, jer se u tom području zbog apsorpcije energije zračenja javljaju temeljne molekuske vibracije koje obuhvaćaju promjenu duljine veze, tj. istezanje veze (engl. *stretching*) i promjenu kuta između veza, tj. savijanje veze (engl. *bending*).[37] Za IR spektroskopiju važna je apsorpcija energije zračenja u uzorku, odnosno u IR spektroskopiji uspoređuje se količina zračenja propuštenog kroz uzorak s pozadinskom propusnošću IR spektroskopa. Rezultat je IR spektar koji se obično prikazuje kao transmitancija ili propusnost, T, gdje je $T=I/I_0$ pri čemu je I intenzitet propuštenog zračenja, a I_0 intenzitet zračenja koje pada na uzorak, naravno pri određenom valnom broju. U kvantitativnim mjerenjima umjesto propusnosti uobičajeno se koristi apsorbancija, A.

Polimerni uzorak mora se pripremiti prikladnom tehnikom za IR spektroskopijsko ispitivanje. Samo u rijetkim slučajevima uzorak se može staviti u zraku spektrometra bez postupka pripreme. Gotovo uvijek je potrebno mijenjati njegov oblik, agregatno stanje ili koncentraciju kako bi se mogao dobiti kvalitetan IR spektar. Najčešće upotrebljavana tehnika za topljive polimere je tehnika filma koja se sastoji od izlijevanja polimerne otopine odgovarajuće gustoće na podlogu, uklanjanja otapala, odvajanja filma od podloge i neposrednog spektroskopiranja filma. Uobičajene tehnike pripreme čvrstih uzoraka primjenjive i za polimere su KBr tehnika i Nujol tehnika. KBr tehnika je prikladna kod kvalitativnih mjerenja krtih, tvrdih tvari i materijala koji se mogu pretvoriti u prah. Nujol tehnika je starija od tehnike prešanja KBr praha, a temelji se na pravljenju suspenzije fino mljevene tvari u parafinskom ulju (Nujol®) ili heksaklorbutadienu i uglavnom se primjenjuje za jako higroskopne uzorke s kojima se ne mogu pripremiti KBr tablete zadovoljavajućih karakteristika. Kapljeviti uzorci mogu se nanijeti neposredno između dvije NaCl pločice, što se naziva tehnikom kapilarnog filma. Pri tom valja paziti da uzorak nije otapalo za NaCl pločice.

Posljednjih godina razvijena je nova tehnika, koja je revolucionalizirala analizu krutih i kapljevitih uzoraka u pogledu pripreme uzorka i reproducibilnosti spektra, pod nazivom prigušena totalna refleksija (engl. *Attenuated Total Reflectance,* ATR).ATR tehnika zasniva se na mjerenju promjena koje se javljaju u unutarnjoj potpuno reflektiranoj IR zraci koja je u kontaktu s uzorkom. (slika 22). IR zraka je usmjerena na optički gusti kristal s visokim indeksom refrakcije pri određenom kutu. Ova unutarnja refleksija stvara kratkotrajni val koji se širi izvan površine kristala u uzorak, koji je u neposrednom kontaktu s kristalom. Kratkotrajni val prodire samo nekoliko mikrona (0.5 μ – 5 μ) izvan površine kristala u uzorak, što zahtijeva dobar kontakt između uzorka i površine kristala. U područjima IR spektra gdje uzorak apsorbira energiju kratkotrajni val će biti prigušen ili izmijenjen. Prigušena energija iz svakog kratkotrajnog vala vraća se natrag prema IR zraci, koja izlazi na suprotnom kraju kristala i zatim prema detektoru u IR spektrometru.



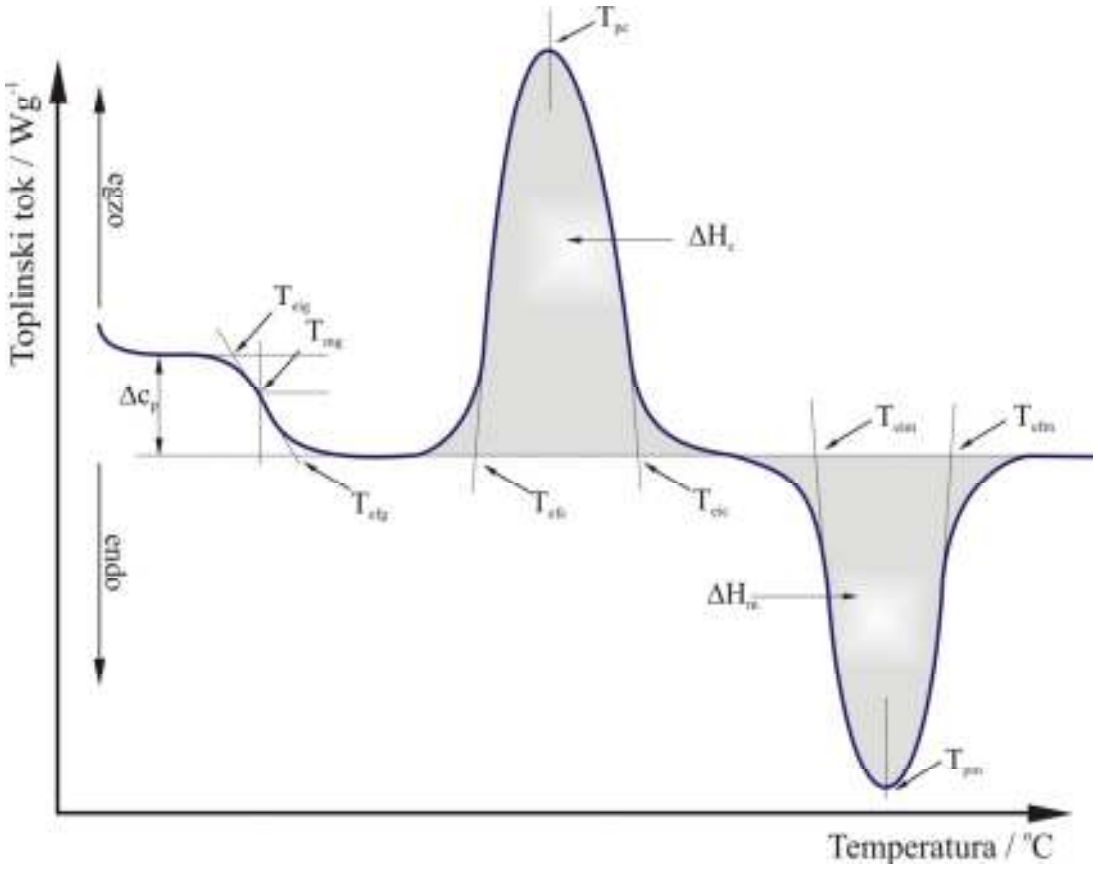
Slika 22. ATR sustav višestruke refleksije.[38]

Postoji više izvedenica, ali za svakodnevnu uporabu najprikladnija izvedba ATR-a je vodoravna prigušena totalna refleksija (engl. *Horizontal Attenuated Total Reflectance*, HATR) koja pokazuje mnogobrojne prednosti nad klasičnim tehnikama (jednostavnost uporabe, vremenske uštede).[38] Da bi tehnika bila uspješna nužno je da uzorak bude u izravnom kontaktu s ATR kristalom i da indeks refrakcije kristala bude značajno veći od onoga za uzorak. Tipični ATR kristali imaju indeks refrakcije između 2,38 i 4,01 pri 2000 cm^{-1}. Dostupno je nekoliko kristalnih materijala za ATR tehniku. Najčešće korišteni su ZnSe i Ge, za HATR tehniku. ZnSe je relativno najjeftiniji i idealan je za analizu kapljevina i neabrazivnih pasta i gelova. Ge ima daleko najveći indeks refrakcije i može se upotrijebiti za analizu slabih kiselina i baza. Zbog svoje robusnosti i trajnosti, najbolji materijal za izradu ATR kristala je dijamant. Iako je njegova cijena očigledno veća od cijene ostalih dostupnih ATR materijala, s obzirom na svojstva isplativost je neupitna tijekom cijelog uporabnog vijeka uređaja, što se ne može reći za ZnSe i Ge koji su osjetljivi na ogrebotine i lom prilikom neodgovarajuće upotrebe.

Uzorak pripremljen odabranom tehnikom stavi se u spektrometar te se iz dobivenog spektrograma koristeći korelacijske tablice s karakterističnim IR vibracijama i/ili usporedbom sa spektrogramima poznatih polimera u IR atlasima ili računalnim bazama identificira polimer.[38]

1.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (engl. *differential scanning calorimetry,* DSC) omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala općenito, pa tako i polimera. Metoda je brza, a za rad su potrebne minimalne količine uzorka (desetak miligrama). Toplinska analiza DSC-om zasniva se na zagrijavanju (ili hlađenju) uzorka i inertnog, referentnog materijala, programiranom brzinom u termostatiranom bloku. Zagrijavanjem ili hlađenjem uzorka javljaju se toplinski prijelazi (npr. taljenje, isparavanje, kristalizacija ili umrežavanje) što rezultira endotermnom ili egzotermnom promjenom. Količina topline (snaga) potrebna za održavanje temperature ćelije ispitka jednake temperaturi referentne ćelije tijekom prijelaza registrira se kao odmak od bazne linije na DSC krivulji. Rezultat se očitava izravno u miliwatima (mW), a ta vrijednost je u svakom trenutku ekvivalentna brzini apsorpcije ili oslobađanja energije u ispitku. Kalorimetrijski podaci dobiveni DSC analizom mogu se prikazati krivuljom prikazanom na slici 23.



Slika 23. Prikaz i određivanje značajki krivulje diferencijalne pretražne kalorimetrije[39]

Dogovorno, endotermni prijelazi i promjena toplinskog kapaciteta očituju se kao dolje, a egzotermni prijelazi kao pomak ordinate od bazne linije prema gore.

Karakteristika kristalastih polimera, talište, T_t, je fazni prijelaz prvog reda pri kojem se apsorbira toplina (porast entalpije). Za amorfne polimere karakteristično je staklište, prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje. Staklište je fazni prijelaz drugog reda pri kojem se mijenja toplinski kapacitet uzorka. Kako kod niza kristalastih polimera udio amorfne faze može biti velik, to je moguće postojanje oba prijelaza.

Talište i toplina taljenja određuju se prema hrvatskoj normi HRN EN ISO 11357-3:2009.[40] Talište čistih tvari (oštar fazni prijelaz prvog reda) je izotermno svojstvo - temperatura uzorka ne raste tijekom faznog prijelaza pa je talište definirano kao prva temperatura pri kojoj se prijelaz javlja. Budući da je prvu temperaturu pri kojoj se prijelaz javlja na DSC krivulji teško precizno odrediti, određuje se tzv. ekstrapolirana početna temperatura taljenja, T_{eim} (slika 26). Masa ispitka nema utjecaja na tu temperaturu. Međutim, površina ispod krivulje, odnosno toplina taljenja, ΔH_t, temperatura u vršku endoterme, T_{pm} kao i ekstrapolirana konačna temperatura taljenja T_{efm} ovise o masi uzorka. Stoga rezultati ispitivanja moraju sadržavati $T_{ep,t}$, $T_{m,t}$ i $T_{ek,t}$ (izraženo u °C, zaokruženo na najbliži cijeli broj), te ΔH_m (izraženo u J g^{-1}, jedno decimalno mjesto). Analogno određivanju karakterističnih temperatura pri taljenju, mogu se odrediti i karakteristične temperature pri kristalizaciji polimera iz taljevine (tablica 1).Toplina taljenja uzoraka omogućava izračun stupnja kristalnosti uzorka (X_c) primjenom izraza:

$$X_C(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100 \qquad (2)$$

gdje je ΔH_m^0 toplina taljenja 100% kristalnog PET-a (136 J·g^{-1}).[41]

Staklište, termodinamički prijelaz drugog reda, promatra se kao postupno odstupanje od bazne linije, a prema HRN ISO 11357-2:2009[42] definira se kao temperatura pri kojoj je promjena toplinskog kapaciteta jednaka polovini njegove maksimalne vrijednosti, T_{mg} (slika 23). Rezultati ispitivanja moraju sadržavati i ekstrapoliranu početnu, T_{eig} i ekstrapoliranu konačnu temperaturu staklastog prijelaza, T_{efg} (izraženo u °C, zaokruženo na najbliži cijeli broj). Masa ispitka nema utjecaja na navedene temperature. No, preporuča se rabiti veće mase uzoraka kako bi efekt pri staklastom prijelazu bio izraženiji.

Tablica 1. Značajke DSC krivulje

Značajka	Oznaka	Metoda
Staklište	T_{eig} - ekstrapolirana početna temperatura / °C	HRN ISO 11357-2: 2009[40]
	T_{mg} - midpoint temperatura / °C	
	T_{efg} - ekstrapolirana konačna temperatura / °C	
	Δc_p - promjena specifičnog kapaciteta staklišta / $J \cdot g^{-1} \cdot °C^{-1}$	
Talište	T_{eim} - ekstrapolirana početna temperatura taljenja / °C	HRN ISO 11357-3: 2009[40]
	T_{pm} - temperatura u minimumu taljenja / °C	
	T_{efm} - ekstrapolirana konačna temperatura taljenja / °C	
	ΔH_m - toplina taljenja / Jg^{-1}	
Kristalište	- T_{eic} - ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije / °C	HRN ISO 11357-3: 2009[40]
	T_{pc} - temperatura u maksimumu kristalizacije / °C	
	T_{efc} - ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije / °C	
	ΔH_c - toplina kristalizacije / Jg^{-1}	

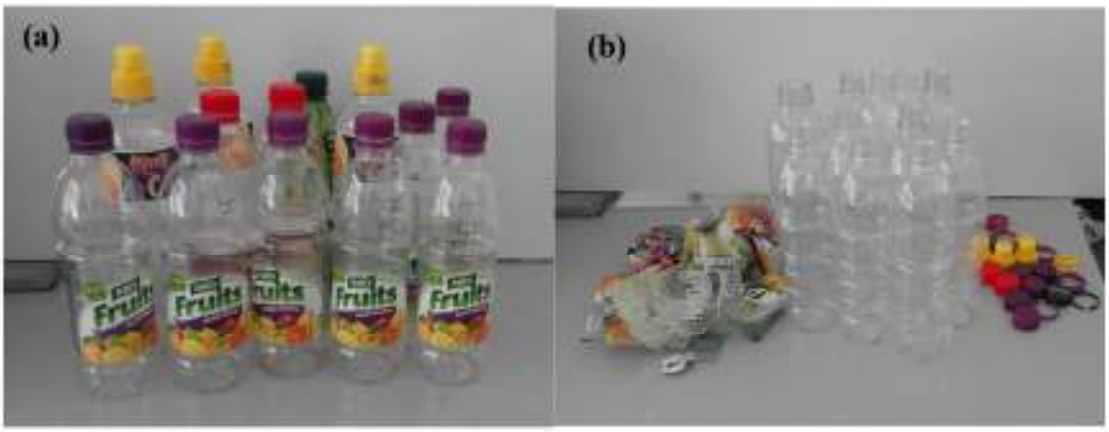
DSC mjerenja uobičajeno zahtijevaju provođenje preliminarnog zagrijavanja s ciljem poništavanja toplinske prošlosti uzorka. Posljedično, uzorak je potrebno ohladiti te ponoviti zagrijavanje. Značajke DSC krivulja se određuju iz drugog zagrijavanja. Iznimno, ako je od interesa ispitati svojstva izravno nakon pripreme, mogu se DSC značajke odrediti iz prvog zagrijavanja. Uobičajeno se prvo i drugo zagrijavanje provode u istom temperaturnom intervalu. Standardna brzina zagrijavanja je 20 °C min^{-1}, a dozvoljeno je zagrijavati i brzinom od 10 ºC min^{-1}.[41]Nakon postizanja određene temperature preporuča se zadržavanje od 5 minuta na toj temperaturi prije sljedećeg koraka.

DSC se, osim za određivanje topline faznih prijelaza, koristi za određivanje topline kemijskih reakcija (npr. reakcija polimerizacije, umrežavanja, oksidacije, razgradnje), određivanje niza termodinamičkih veličina itd.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1.Materijali

Prikupljena je korištena PET ambalaža zajedno s čepom i etiketom (slika 24 a). Boce su isprane destiliranom vodom a zatim su uklonjeni etiketa i čep (slika 24 b).



Slika 24. PET boce s čepom i etiketom a) i b) bez čepa i etikete.

Tijelo boce odvojeno je i škarama isjeckano na komadiće dimenzija 5x5 mm (slika 25.).



Slika 25. Isjeckani komadići PET ambalaže

Komadići PET boce su zatim isprani u vrućoj 2 mas. % NaOH otopini 30 minuta pri 80^{O}C te isprani u destilitranoj vodi i sušeni u sušioniku Instrumetaria ST-05 120 °C u trajanju od 24 sata (slika 26.).



Slika 26. Sušionik Instrumetaria ST-05

2.2.Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje provedeno je ekstrudiranjem u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu (Dynisco, Qualitest North America) pri 235 °C i brzini pužnog vijka od 100 o/min.



Slika 27. Jednopužni laboratorijski ekstruder Dynisco

Ekstrudiranje se vrši tako da se kroz lijevak dodaju prethodno osušeni isjeckani komadići PET boca pri čemu treba paziti da ne dođe do zagušenja ekstrudera. Protočnost se održava drvenim štapićem. Na izlazu iz ekstrudera prikupe se *štapići* ekstrudiranog PET-a (R-PET), slika 28.



Slika 28. Prikupljeni ekstrudirani, odnosno reciklirani PET

2.3.Karakterizacija recikliranog PET-a

2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija upotrijebljena je za određivanje karakterističnih pikova, odnosno utvrđivanje utjecaja ekstrudiranja na strukturu istraživanog PET-a. U tu svrhu korišten je FTIR spektrofotometar Spectrum One (PerkinElmer, SAD) (slika 29) u području valnih brojeva 650 - 4000 cm^{-1} uz rezoluciju od 4 cm^{-1}. FTIR spektrogrami uzoraka snimljeni su HATR tehnikom na ZnSe kristalu.



Slika 29. FT-IR spektrometar Spectrum One (Perkin–Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom[38]

HATR tehnika ne zahtijeva posebnu pripremu za analizu. Mora se osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala od ZnSe što se postiže pomoću ručice za primjenu sile i odgovarajućeg poklopca (slika 29).

Kako bi se kompenzirao utjecaj podloge (npr. kristal ZnSe) na spektar samog uzorka, nužno je prije spektroskopiranja uzorka provesti tzv. referentno mjerenje kojim se snimi spektar podloge na koju je uzorak nanesen ili se snimi okolina uzorka. Na taj način je omogućena tzv. pozadinska korekcija (engl. *background*) i osigurano da dobiveni spektar potječe isključivo od uzorka.[38]

2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje toplinskih svojstava pripravljenih uzoraka provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Metler Toledo, Švicarska) (slika 33) u struji dušika (30 $cm^3 \cdot min^{-1}$) od 25 °C do 300 °C brzinom od 20 °Cmin^{-1}. Aparatura je kalibrirana indijem (T_m=156,8 °C, ΔH_m=58,47 Jg^{-1}). Prije početka rada sustav je stabiliziran 1 sat. Uzorci mase 20 mg (staklište) i 10 mg (talište i kristalište) prešanjem su zatvoreni u aluminijske posudice probušenih poklopaca.



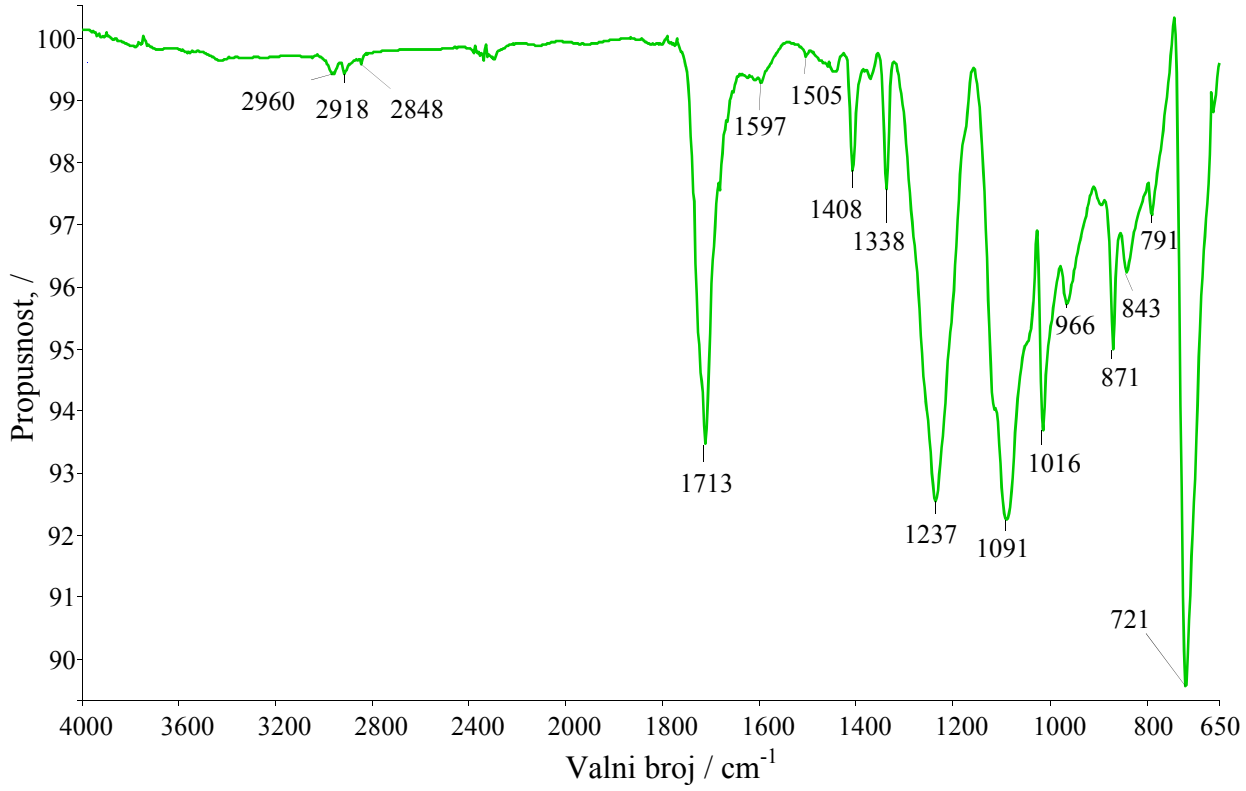
Slika 30. Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC823^e (Mettler Toledo)

Rezultat analize je DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STAR^e softwarea.

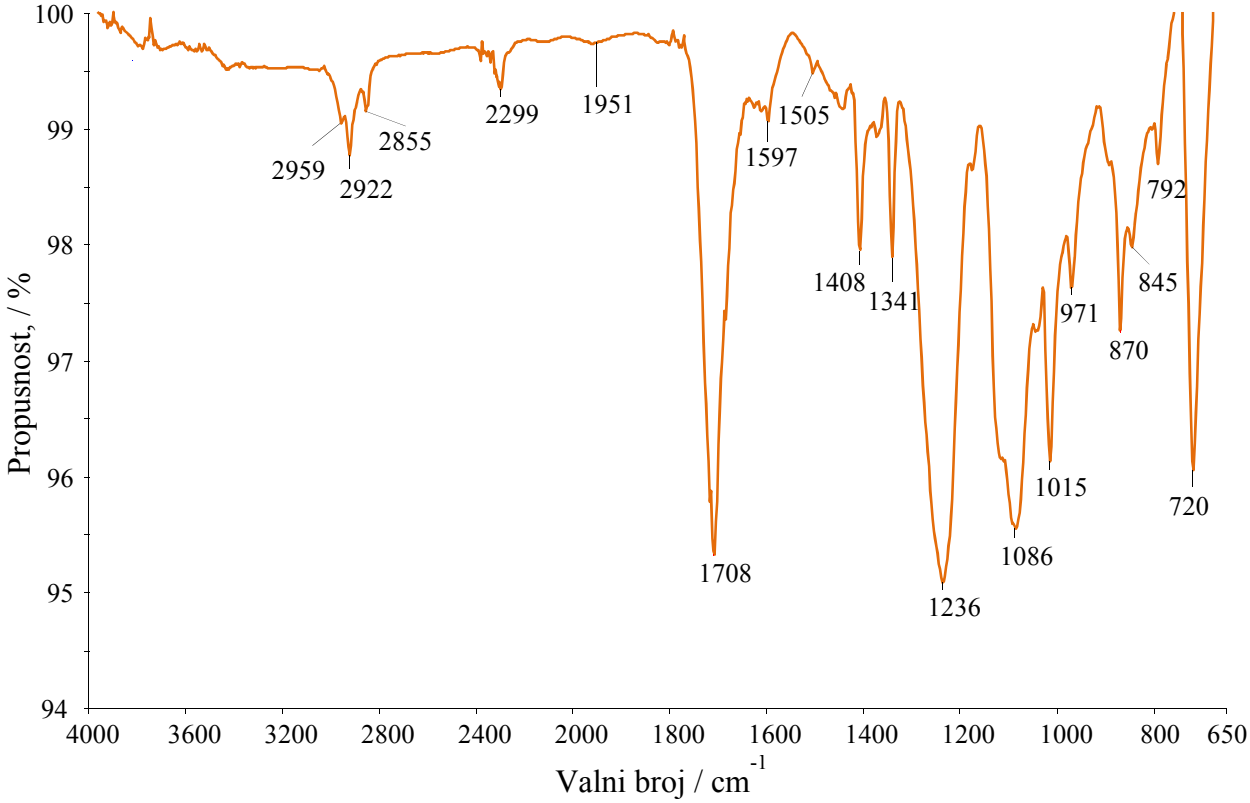
3. REZULTATI

3.1.Infracrvena spektroskopija

FT-IR spektrogrami istraživanih uzoraka prikazani su na slikama 31-32, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci prikazani su u tablici 2.



Slika 31. FT-IR spektrogram PET-a



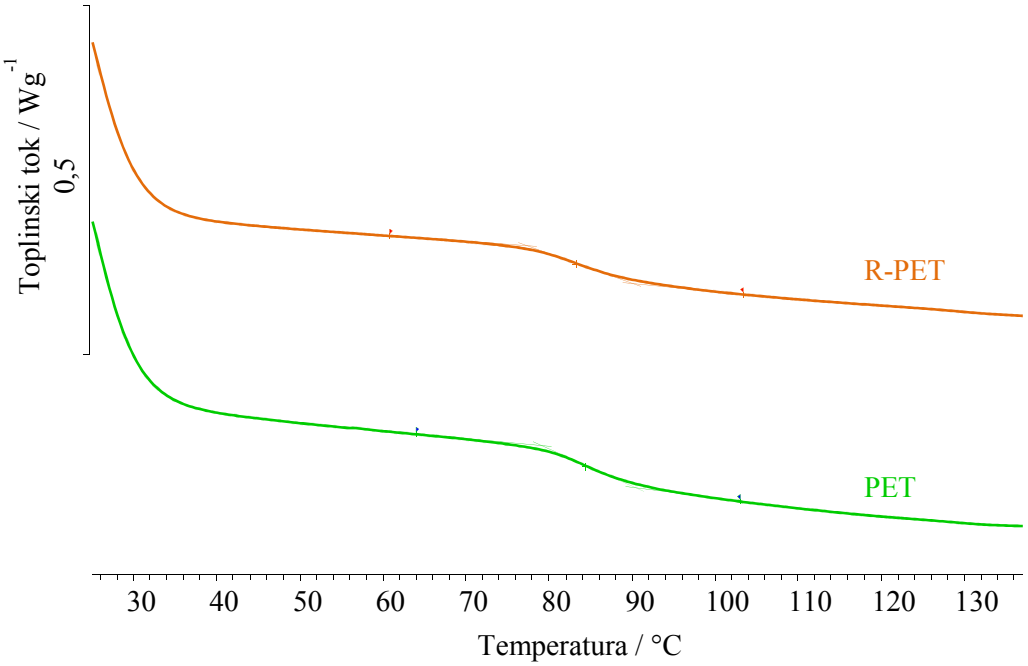
Slika 32. FT-IR spektrogram R-PET-a

Tablica 2. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci PET-a i R-PET-a, izraženi u cm^{-1}

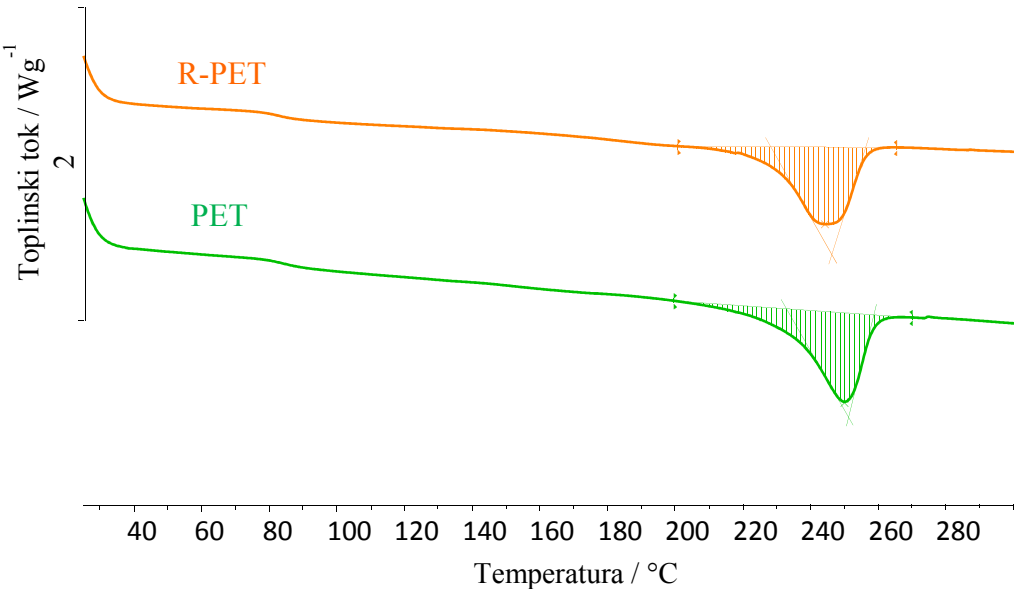
PET	**R-PET**	**Značajka valnog broja**[26, 38, 43, 44]
2960	2959	Aromatski prsten
2918	2922	Asimetrično C-H istezanje iz –CH_2 skupine
2848	2855	Simetrično C-H istezanje iz –CH_2 skupine
1713	1708	CO skupine
1597	1597	Aromatično C-C istezanje
1505	1505	Aromatično C-C istezanje
1408	1408	Deformacija C-H alkana u alkanskom lancu
1338	1341	Deformacija C-H alkana u alkanskom lancu
1237	1236	COO skupine
1091	1086	C-H savijanje u ravnini
1016	1015	C-H savijanje u ravnini
966	971	C-H savijanje izvan ravnine
871	870	C-H savijanje izvan ravnine
843	845	C-H savijanje izvan ravnine
791	792	C-H savijanje izvan ravnine
721	720	C-H savijanje izvan ravnine

3.2.Diferencijalna pretražna kalorimetrija

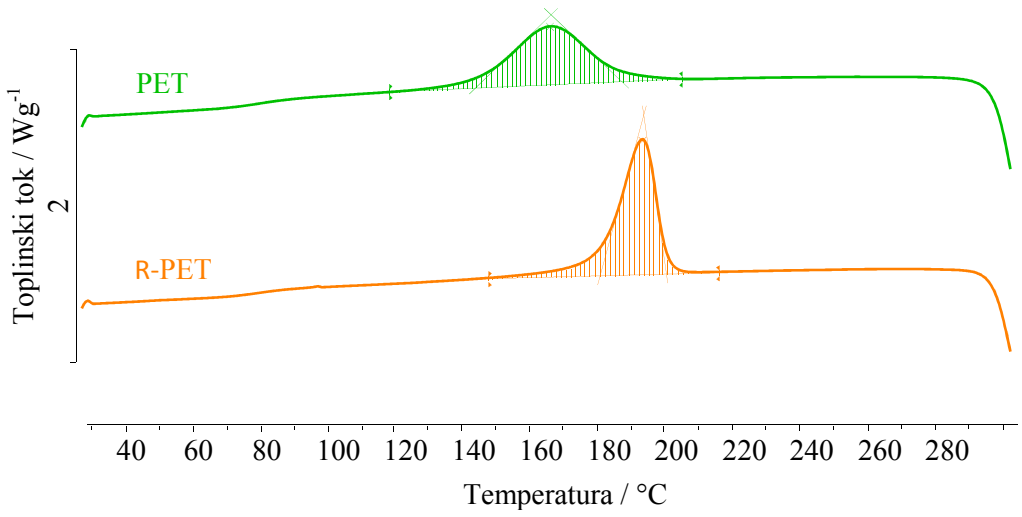
Normalizirane DSC krivulje istraživanih uzoraka prikazane su na slikama 33-35. Značajke DSC krivulja, određene prema primjeru na slici 23, prikazane su u tablici 3.



Slika 33. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja istraživanih uzoraka (u području staklastog prijelaza)



Slika 34. Normalizirane DSC krivulje zagrijavanja istraživanih uzoraka



Slika 35. Normalizirane DSC krivulje hlađenja istraživanih uzoraka (kristalizacija)

Tablica 3. Značajke DSC krivulja istraživanih uzoraka

Značajke		**Uzorak**	
		PET	**R-PET**
T_g / °C	T_{eig}	**79**	**77**
	T_{mg}	**85**	**85**
	T_{efg}	**91**	**94**
Δc_p / $Jg^{-1}°C^{-1}$		**0,196**	**0,183**
T_m / °C	T_{eim}	**232**	**228**
	T_{pm}	**249**	**244**
	T_{efm}	**258**	**256**
ΔH_m / Jg^{-1}		**35,3**	**30,9**
T_c / °C	T_{eic}	**185**	**199**
	T_{pc}	**165**	**192**
	T_{efc}	**143**	**179**
$-\Delta H_c$ / Jg^{-1}		**31,0**	**35,6**
X_c / %		**26**	**23**

4. RASPRAVA

U ovom radu provedeno je mehaničko recikliranje prikupljenih boca izrađenih od PET-a ekstrudiranjem na jednopužnom laboratorijskom ekstruderu. S ciljem određivanja utjecaja ekstrudiranja na strukturu PET-a snimljeni su FTIR spektrogrami izvornog PET-a i recikliranog R-PET-a. Spektrogrami istraživanih uzoraka prikazani su na slikama 34 i 35, a valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpci prikazani su u tablici 3. Usporedbom dobivenih spektrograma, odnosno karakterističnih pikova (slika 34, tablica 3) s dostupnom literaturom[26, 38, 43, 44] može se potvrditi da su prikupljene boce izrađene od PET-a. Iako su prednosti postupka mehaničkog recikliranja PET-a mnogobrojne, nedostaci kao što su toplinska i hidrolitička degradacija PET-a tijekom prerade zbog visokih temperatura i mehaničkih naprezanja mogu uzrokovati promjene u strukturi i depolimerizaciju recikliranog materijala.[26] Kratofil Krehula[26] provela je postupak mehaničkog recikliranja čistog PET-a i zaključila da se recikliranjem gubi karakterističan izgled spektra PET-a, odnosno dolazi do pada intenziteta vrpci karakterističnih za PET (posebno za –CO skupine pri 1718 cm^{-1} i za –COO skupine pri 1246 cm^{-1}). Autorica smatra da je pad intenziteta karakterističnih vrpci za PET uzrokovan depolimerizacijom PET-a i nastankom kraćih lanaca, tj. oligomera. Do sličnog zaključka može se doći usporedbom intenziteta navedenih pikova na slikama 34 i 35. Međutim, temeljem valnih brojeva prikazanih u tablici 3 može se zaključiti da mehaničko recikliranje nije značajno utjecalo na pomak najznačajnijih vibracijskih vrpci PET-a i R-PET-a. Kao posljedica razgradnje PET-a također se javlja vibracijska vrpca pri 3400 cm^{-1} koja odgovara hidroksilnim skupinama.[26] Obzirom da na slici 35 nije uočena vibracijska vrpca pri 3400 cm^{-1} može se zaključiti da su uvjeti ekstrudiranja bili blagi i da nisu uzrokovali značajnu razgradnju PET-a.

Određivanje utjecaja ekstrudiranja na toplinska svojstava PET-a provedeno je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije u struji dušika. Rezultat analize su normalizirane DSC krivulje prikazane na slikama 36-38. Na temelju prikazanih DSC krivulja određene su karakteristične temperature staklastog prijelaza, taljenja i kristalizacije, kao i odgovarajuće topline istraživanih PET-a i R-PET-a (tablica 4). DSC krivulja PET-a (slika 36) pokazuje da je PET djelomično kristalan polimer sa staklištem (T_{eig}) pri 79 °C, (T_{mg}) pri 85 °C i (T_{efg}) pri 91 °C dok je specifični toplinski kapacitet (Δc_p) 0,196 $Jg^{-1o}C^{-1}$. Navedene su vrijednosti staklišta u skladu s literaturom[44-46], čime je potvrđen zaključak dobiven infracrvenom spektroskopijom da su prikupljene boce izrađene od PET-a. R-PET pokazuje staklište (T_{eig})

pri 77 °C, (T_{mg}) pri 85 °C i (T_{efg}) pri 94 °C, s Δc_p koji iznosi 0,183 $Jg^{-1o}C^{-1}$ te se može zaključiti da uvjeti mehaničkog recikliranja nisu značajno utjecali na staklasti prijelaz PET-a. Talište PET-a iznose 232 °C (T_{eim}), 249 °C (T_{pm}) i 258 °C (T_{efm}) uz toplinu taljenja (ΔH_m) od 35,3 Jg^{-1}. Međutim, reciklirani R-PET pokazuje talište koje je za 4 °C (T_{eim}), 5 °C (T_{pm}) i 2 °C (T_{efm}) niže u odnosu na PET, dok je toplina taljenja manja za 4,4 Jg^{-1}. Zapaženo sniženje tališta R-PET-a u odnosu na PET je u skladu s literaturom[41, 46] gdje se sniženje tališta pripisuje nastanku polimernih radikala niže molekulske mase prilikom ekstrudiranja koji se počinju taliti pri nižim temperaturama.

Nadalje, PET pokazuje kristalište (T_{eic}) pri 185 °C, (T_{pc}) pri 165 °C i (T_{efc}) pri 143 °C s toplinom kristalizacije (ΔH_c) od -31,0 Jg^{-1}. Iz topline taljenja primjenom jednadžbe (2) izračunat je stupanj kristalnosti X_c PET-a koji iznosi 26%, tablica 4. Suprotno očekivanju, R-PET pokazuje značajno veće vrijednosti kristališta za čak 14 °C (T_{eic}), 27 °C (T_{pc}) C i 36 °C (T_{efc}) s toplinom kristalizacije (ΔH_c) od -35,6 Jg^{-1} i stupnjem kristalizacije 23%. Međutim, dobiveni rezultati su u skladu s literaturom[41] gdje se uočeno povećanje kristališta objašnjava povećanjem kristalnosti i nastankom manjih molekula kao rezultat depolimerizacije PET-a tijekom ekstrudiranja uslijed visokih temperatura i mehaničkog naprezanja. Konačno, autori ističu kako ovaj tip depolimerizacije PET-a ne mora nužno uvijek pogoršati svojstva ekstrudiranog, odnosno recikliranog R-PET-a.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu provedeno je mehaničko recikliranje prikupljenih boca izrađenih od PET-a na jednopužnom laboratorijskom ekstruderu. Cilj ovog rada bio je utvrditi utjecaj mehaničkog recikliranja ekstrudiranjem na strukturu i toplinska svojstva PET-a primjenom infracrvene spektroskopije i diferencijalne pretražne kalorimetrije. Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- Mehaničko recikliranje nije značajno utjecalo na pomak najznačajnijih vibracijskih vrpci PET-a.
- Temeljem prikazanih DSC krivulja i karakterističnih temperatura staklastog prijelaza istraživanih PET-a i R-PET-a može se zaključiti da uvjeti mehaničkog recikliranja nisu značajno utjecali na staklasti prijelaz PET-a.
- Uočeno sniženje tališta R-PET-a u odnosu na PET može se pripisati nastanku polimernih radikala niže molekulske mase prilikom ekstrudiranja koji se počinju taliti pri nižim temperaturama.
- R-PET u odnosu na PET pokazuje značajno veće vrijednosti kristališta za čak 14 °C (T_{eic}), 27 °C (T_{pc}) C i 36 °C (T_{efc}) s toplinom kristalizacije (ΔH_c) od -35,6 Jg^{-1} i stupnjem kristalizacije 23% što se objašnjava povećanjem kristalnosti i nastankom manjih molekula kao rezultat depolimerizacije PET-a tijekom ekstrudiranja uslijed visokih temperatura i mehaničkog naprezanja.

6. LITERATURA

1. *A. El Mejjatti, T. Harit, A. Riahi, R. Khiari, I. Bouabdallah, F. Malek*, Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). Application to the synthesis of multiblock copolyesters, Express Polym. Lett., **8** (2014) 544–553.
2. *G. Barić*, Biorazgradljivi polimerni materijali, Polimeri **25**(2004) 142-144.
3. URL:http://www.en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate (28.8.2017.)
4. URL:http://www.efbw.org/fileadmin/user_upload/documents/Publications/Facts_about_PET_-_25_March_2013.pdf (28.8.2017.)
5. *M. G. Faraj, K. Ibrahim, M. K. M. Ali*, PET as a plastic substrate for the flexible optoelectronic applications, Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Comminications, **5** (2011) 879-882.
6. *F. E. McFarlane*, Thermoplastic Polyesters, Poly(ethylene terephtalate) (PET), I. I. Rubin (Ed.): Handbook of Plastic Materials and technology, John Wiley & Sons, New York, 1990, 639-647.
7. *F. Awaja, D. Pavel*, Recycling of PET, Eur. Polym. J. **41** (2005) 1453-1477.
8. *Z. Janović*: Polimerizacije i polimeri, HDKI-Kemija u industriji, Kratis, Zagreb, 1997.
9. *R. Tershansy, D. Cornell*, Polyethylene Terephtalate, Modern Plastic World Encyclopedia, 2001.
10. *I. McEwan, V. Arrighi, J. M. G. Cowie*, Structure and Properties of Polymers Commonly Recycled. In: *F. La Mantia*, editor. Handbook of Plastic Recycling.,United Kingdom: Rapra Technology Limited; 2002. 1-22.
11. URL:http://www.imould.com/News_show/2013/10/9/PET%20Recycling%20Is%20Just%20In%20Time.html, (13.4.2017.)
12. URL:http://www.ambalaza.hr/UserFiles/file/ambalaza/Konferencije/polimeri/prez/08_Migracija%20tvari%20iz%20PET%20ambala%C5%BEe.pdf (28.8.2017.)
13. *N. S. Vrandečić*, Ambalaža, Predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu.
14. URL:http://www.infomagic.com/kerala-business-directory/palakkad/bhaskar-tnair-pet-recycling-project-consultant/79688 (28.8.2017.)
15. *M. Rujnić-Sokele,* Gospodarstveno opravdano recikliranje PET boca postupkom boca-u-bocu, Polimeri, **25**(2004)1-2.
16. URL:http://www.e-recicle.com/ (28.8.2017)

17. URL:http://www.traderscity.com/board/userpix9/4193-pcs-preform-plants-1.jpg (28.8.2017.)
18. *G. Palzer*, Establishment of a standard test procedure for PET bottle materials, Technischen Universitat Munchen, 2001.
19. Poliestri- PET, PBT, Plast Forma 14(2009)1, 27-28
20. *M. Runjić-Sokele,* Izradba ambalaže od poli(etilen-tereftalata) te njezina uporaba i primjena u prehrambenoj industriji, Polimeri **24** (2003) 2-4, 87-94.
21. *M. Rujnić-Sokele*, PET ili staklo - pitanje je sad!, Polimeri **26** (2005) 4, 183-186.
22. URL: http://unrth.com/content/how_much_do_you_know_about_plastic (25.8.2017.)
23. *G. Barić*, Zbornik radova, Savjetovanje Polimerni materijali i dodatci polimerima, Zagreb, 19.-20.11.2009., str. 23-4.
24. *D. Opsenica, M. Šercer, G. Barić*, Oporaba plastike i gume, MTG topograf, Zagreb, 2000.
25. URL: https://www.krones.com/en/products/complete-solutions/pet-recycling-systems.php (28.8.2017.)
26. *Lj. Kratofil Krehula*, Recikliranje plastičnog otpada, Zaštita okoliša, Kem. Ind. **64** (2015) 417–420.
27. URL: http://www.plasticsrecyclers.eu/mechanical-recycling, (13.4.2017)
28. URL: http://www.locevanjeodpadkov.si/34/Reciklaza, (13.4.2017)
29. *M. Rujnić-Sokele,* Gospodarstveno opravdano recikliranje PET boca postupkom boca-u-bocu, Polimeri, **25**(2004)1-2.
30. URL: http://www.made-in-china.com, (13.4.2017.)
31. URL: http://www.sachimolds.com/downloads/neck_finishes.pdf (28.8.2017)
32. *M. Trgo*, Gospodarenje otpadom, predavanja, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, 2016.
33. *A. Švob*, Spalionice otpada, dioksini i pepeo. Polimeri **24** (2003) 25-2.
34. URL: http://www.energetika-net.com/vijesti/zastita-okolisa/resnicani-protiv-spalionice-otpada-19519, (2.9. 2017)
35. *L. Vrsalović,* Gospodarenje otpadom, predavanja, Kemijsko tehnološki fakultet u Splitu, 2016.
36. *Stuart B.H.*, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.
37. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Sveučilište u Splitu, Split, 2010.

38. *Matko Erceg*, Struktura i svojstva polimera– priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2015.
39. *M. Jakić*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2014.
40. *HRN ISO 11357-3*: 2009 Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-3. dio: Određivanje tališta, kristališta i topline taljenja i kristalizacije.
41. *L. Kratofil, Z. Hrnjak-Murgić, J. Jelenčić, B. Andričić, T. Kovačić, V. Merzel*, Study of the Compatibilizer Effect on Blends Prepared From Waste Poly(ethylene-terephthalate) and High Density Polyethylene, Intern. Polymer Processing XXI (2006) 3, 328-335.
42. *HRN ISO 11357-2*: 2009 Plastika-Diferencijalna pretražna kalorimetrija-2. dio: Određivanje temperature staklastog prijelaza.
43. *S. Vijayakumar, P. R. Rajakumar,* Infrared spectral analysis of waste pet samples, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy, **4** (2012) 58-65:
44. *C. Y. Liang, S. Krimm,* Infrared Spectra of High Polymers, Part IX. Polyethylene Terephthalate, Journal of molecular spectroscopy, **3** (1959) 554-574.
45. *URL:* http://pg.gda.pl/info/polimery/files/2013/10/im-swp-l-002b.pdf (28.8.2017.)
46. *Lj. Kratofil Krehula, Z. Hrnjak-Murgić, B. Andričić, J. Jelenčić,* Study of PET depolymerization during recycling, e-Polymers 2008, no. 089.