

Matko ERCEG, Lucija KURTE, Marija KURSAN

Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet,

Zavod za organsku tehnologiju

Utjecaj recikliranja na toplinska svojstva i kinetiku toplinske razgradnje polipropilena

UDK 678.027.3:678.742.3

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

Primljeno / Received: 13. 6. 2011.

Prihvaćeno / Accepted: 7. 9. 2011.

Sažetak

U radu je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije i neizotermne termogravimetrijske analize istraživan utjecaj recikliranja ponovljenim ekstrudiranjem na toplinska svojstva polipropilena (PP). PP je ekstrudiran šest puta na laboratorijskom ekstruderu pri temperaturi od 190 °C i frekvenciji vrtnje pužnog vijka od 120 min⁻¹. Ekstrudirani uzorci pokazuju blago sniženje tališta i stupnja kristalnosti u odnosu na izvorni PP. Neizotermna toplinska razgradnja svih uzoraka zbiva se u jednom razgradnom stupnju, a ekstrudirani uzorci pokazuju malo slabiju toplinsku postojanost u odnosu na izvorni PP. Kinetička analiza procesa neizotermne toplinske razgradnje svih uzoraka provedena je izokonverzijskom Flynn-Wall-Ozawinom metodom. Svi ekstrudirani uzorci pokazuju više vrijednosti aktivacijske energije procesa neizotermne toplinske razgradnje u odnosu na izvorni PP. Konstantnost aktivacijske energije u širokom području konverzija kod svih uzoraka također upućuje na to da se neizotermna toplinska razgradnja PP-a zbiva u jednom razgradnom stupnju, bez promjene reakcijskog mehanizma zbog ekstrudiranja. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da višestruko ekstrudiranje pri navedenim uvjetima blago pogoršava toplinska svojstva PP-a i može se primijeniti za recikliranje PP otpada.

KLJUČNE RIJEČI:

kinetička analiza
polipropilen (PP)
recikliranje
toplinska svojstva

KEY WORDS:

kinetic analysis
mechanical recycling
polypropylene (PP)
thermal properties

Influence of recycling on thermal properties and kinetics of thermal degradation of polypropylene

Summary

The influence of repeated extrusions of polypropylene (PP) on its thermal properties is investigated by differential scanning calorimetry and non-isothermal thermogravimetric analysis. PP is extruded six times on a laboratory extruder at a temperature of 190 °C and screw speed of 120 min⁻¹. Extruded samples show a slight reduction of the melting point and the crystallization degree compared to the original PP. The non-isothermal degradation of all samples occurs through one degradation step and

the extruded samples show a slightly lower thermal stability compared to the original PP. Kinetics analysis of the non-isothermal degradation of all samples was performed by isoconversional Flynn-Wall-Ozawa method. All extruded samples show higher values of activation energy compared to the original PP. Activation energy is constant in a wide range of conversion for all samples what also indicates that the non-isothermal degradation of PP occurs through one degradation step, without change of the reaction mechanism due to extrusion. Therefore, repeated extrusions under these conditions slightly worsen the thermal properties of PP and can be used for recycling its waste.

Uvod / Introduction

PP je kristalasti plastomer (komercijalni PP ima stupanj kristalnosti 60 – 70 %) linearnih makromolekula s ponavljanim jedinicama $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$. Ubraja se u tzv. širokoprimjenjive plastomere s godišnjom svjetskom potrošnjom većom od 46 milijuna tona,¹ što ga čini drugim polimerom po proizvodnji i potrošnji u svijetu, odmah iza polietilena. Zbog dobrih svojstava (vrlo niska gustoća, visoka rastezna i pritisna čvrstoća, odlična dielektrična svojstva, postojanost na većinu kiselina, lužina i organskih otapala, neotrovnost, neosjetljivost na vlagu, laka preradljivost) i prihvatljive tržišne cijene, PP se primjenjuje u različitim područjima, od medicine, ambalaže, poljodjelstva, građevinarstva, automobilske i avioindustrije, do izrade namještaja, kućišta kućanskih uređaja, spremnika za vodu i ulje, različitih vrsta cijevi, čamaca itd. S druge strane tako velika potrošnja PP-a ima za posljedicu nastajanje većih količina PP otpada koje bi trebalo na odgovarajući način zbrinuti. Istraživanja pokazuju da odlaganje plastičnog otpada valja izbjegavati jer to znači i ekonomsku, a ne samo ekološku štetu.² Nadalje, prema Zakonu o otpadu, otpad čija se vrijedna svojstva mogu iskoristiti mora se odvojeno sakupljati i skladištiti kako bi se omogućilo gospodarenje tim otpadom,³ a upravo je plastični otpad, pa tako i onaj od PP-a, vrijedna sekundarna sirovina. Stoga se kontinuirano razvijaju i usavršavaju brojni postupci oporabe plastičnog otpada. Oporaba plastičnog otpada može biti materijalna, koja se dijeli na mehaničku i kemijsku, te energijska.^{4,5} Plastični otpad većinom se oporabljuje materijalno, i to mehaničkom oporabom ili recikliranjem.^{2,6} Plastomerni otpad najčešće se usitnjava, zagrijava, tali i ekstrudira u novi granulat od kojeg se mogu načiniti nove tvorevine.⁵ Glavna teškoća povezana s višestrukim ekstrudiranjem plastomera jest moguća termomehanička razgradnja zbog povišene temperature i tlaka tijekom ekstrudiranja.³ Cilj je ovog rada utvrditi utjecaj ponovljenog ekstrudiranja, tj. recikliranja na fazne prijelaze, kristalnost i toplinsku postojanost PP-a te provesti kinetičku analizu kako bi se utvrdio utjecaj ponovljenog ekstrudiranja, tj. recikliranja na mehanizam procesa neizotermne toplinske razgradnje PP-a.

Kinetička analiza / Kinetic analysis

Općenito, cilj kinetičke analize je određivanje kinetičkih parametara [aktivacijske energije (E), predeksponencijalnog faktora (A) i kinetičkog modela $f(\alpha)$, gdje je α konverzija], odnosno izračunavanje brzine (r) promatranog procesa prema općoj kinetičkoj jednadžbi, $r = A \exp(-E/RT) f(\alpha)$. Određivanje kinetičkih parametara međusobno

je povezano pa je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je aktivacijska energija.⁷ U tu svrhu primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje kinetičkog modela, ali zahtijevaju snimanje TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja (β). U ovom radu primijenjena je Flynn-Wall-Ozawina (FWO) izokonverzijska metoda.^{8,9} Izokonverzijske metode smatraju se najpouzdanijim metodama izračunavanja aktivacijske energije toplinski aktiviranih procesa i određivanja njezine ovisnosti o konverziji.^{10,11} Oblik ovisnosti aktivacijske energije o konverziji upućuje na kompleksnost i mogući reakcijski mehanizam promatranog procesa. Ako aktivacijska energija ne ovisi o konverziji, proces je kinetički jednostavan, a ako ovisi o konverziji, proces je kompleksan, s tim da oblik te ovisnosti upućuje na reakcijski mehanizam.¹² U ovom radu cilj kinetičke analize jest odrediti utjecaj ekstrudiranja na aktivacijsku energiju procesa neizotermne toplinske razgradnje PP-a, a iz oblika ovisnosti aktivacijske energije o konverziji dobiti uvid u kompleksnost procesa i moguće promjene reakcijskog mehanizma zbog ekstrudiranja.

Eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija mogu se dobiti primjenom termogravimetrije, diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i diferencijalne toplinske analize (DTA). Tim se metodama, međutim, ne mogu detektirati elementarne reakcije i njihov slijed te mjeriti njihove brzine, već se može pratiti samo ukupna promjena promatranoga fizičkog svojstva (u ovom radu mjeri se promjena mase uzorka primjenom termogravimetrije). Stoga i izračunati kinetički parametri nisu stvarni, već ukupni (prividni) parametri procesa.¹³

Flynn-Wall-Ozawina metoda / Flynn-Wall-Ozawa method

Ta izokonverzijska metoda prikazana je jednadžbom (1):

$$\log \beta = \log \frac{A E_{\text{FWO}}}{R g(\alpha)} - 2,315 - 0,4567 \frac{E_{\text{FWO}}}{RT} \quad (1)$$

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (2)$$

gdje je β brzina zagrijavanja, A predeksponencijalni faktor, E_{FWO} aktivacijska energija, R opća plinska konstanta, T temperatura, a $f(\alpha)$ i $g(\alpha)$ diferencijalni i integralni oblik kinetičkog modela. Crtanjem ovisnosti $\log \beta$ nasuprot $1/T$ za svaku odabranu konverziju ($\alpha = \text{konst.}$) dobije se pravac iz čijeg se nagiba odredi aktivacijska energija (E_{FWO}).

Eksperimentalni dio / Experimental part

Materijali / Materials

Za pripremu uzoraka rabio se polipropilen (SABIC PP CX03-81, Petrochemicals B.V., Nizozemska) u obliku bijelih granula, gustoće $0,902 \text{ gcm}^{-3}$ i masenog protoka taljevine $10,3 \text{ g/10 min}$ ($230 \text{ }^\circ\text{C} / 2,16 \text{ kg}$). PP je ekstrudiran šest puta jednopužnim laboratorijskim ekstruderom Dynisco LME 230 pri temperaturi od $190 \text{ }^\circ\text{C}$ i frekvenciji vrtnje pužnog vijka od 120 min^{-1} . Uzorci su dobili ime prema broju ponavljanja ciklusa ekstrudiranja kojima su izloženi, tj. uzorak 1, uzorak 2... te uzorak 6.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) / Differential scanning calorimetry (DSC)

DSC analiza provedena je diferencijalnim pretražnim kalorimetrom DSC823^e (Mettler Toledo) prema normi HRN ISO 11387-2:2009. Ispitci su prvo zagrijani od 25 do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom od $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ i pri toj su temperaturi zadržani 5 minuta. Zatim su ohlađeni do $25 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom od $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$ i pri toj su temperaturi zadržani također 5 minuta. Nakon toga ispiti su ponovno zagrijani do $200 \text{ }^\circ\text{C}$ brzinom od $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$. Svaki uzorak sadržavao je tri ispitka. Masa ispitaka bila je $7,8 \pm 1,3 \text{ mg}$.

Termogravimetrijska analiza (TGA) / Thermogravimetric analysis (TGA)

Toplinska razgradnja PP-a provedena je aparaturom za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA (Perkin Elmer) u temperaturnom području $50 - 550 \text{ }^\circ\text{C}$ pri četiri brzine zagrijavanja ($2,5, 5, 10$ i $20 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$) u atmosferi dušika. Svaki uzorak sadržavao je tri ispitka. Masa ispitaka bila je $8,8 \pm 1,8 \text{ mg}$.

Rezultati i rasprava / Results and discussion

Diferencijalna pretražna kalorimetrija / Differential scanning calorimetry

Sve DSC krivulje su normalizirane, tj. svedene na masu 1 g kako bi se mogli uspoređivati toplinski efekti. Na slici 1 prikazane su normalizirane DSC krivulje drugog zagrijavanja, a na slici 2 normalizirane DSC krivulje hlađenja odabranih ispitaka svakog uzorka, budući da se prema HRN ISO 11357-3:2009 značajke DSC krivulja, talište (\square) i toplina taljenja (ΔH_t), odnosno kristalište (\square) određuju iz krivulja drugog zagrijavanja, odnosno krivulja hlađenja. Prosječne vrijednosti značajki DSC krivulja svih analiziranih uzoraka prikazane su u tablicama 1 i 2.

Normalizirane DSC krivulje svih uzoraka pokazuju jednu endotermu, tj. jedno talište koje se prema HRN ISO 11357-3:2009 definira karakterističnim temperaturama, i to ekstrapoliranom početnom temperaturom taljenja ($\square_{p,t}$), temperaturom u minimumu endoterme taljenja ($\square_{m,t}$) i ekstrapoliranom konačnom temperaturom taljenja ($\square_{k,t}$) (slika 1). Ekstrudirani (reciklirani) uzorci pokazuju do $3 \text{ }^\circ\text{C}$ niže vrijednosti $\square_{p,t}$ u odnosu na izvorni PP, gotovo nepromijenjene vrijednosti $\square_{m,t}$ te za $3 - 6 \text{ }^\circ\text{C}$ veće vrijednosti $\square_{k,t}$ u odnosu na izvorni PP (tablica 1). Iz navedenih rezultata vidljivo je da se ekstrudirani uzorci počinju minimalno ranije taliti te da imaju malo širu endotermu taljenja (slika 1) karakterističnu za uzorke s većim udjelom amorfne faze. To potvrđuju i vrijednosti topline taljenja (ΔH_t), koje su proporcionalne veličini kristalne faze u uzorcima. Vrijednosti ΔH_t (tablica 1) blago se i linearno smanjuju s porastom broja ciklusa ekstrudiranja, tako da uzorak 6 pokazuje najnižu vrijednost ΔH_t . Iz vrijednosti toplina taljenja je prema jednadžbi (3) izračunat i pripadni stupanj kristalnosti (X_c):

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0} \cdot 100 \quad (3)$$

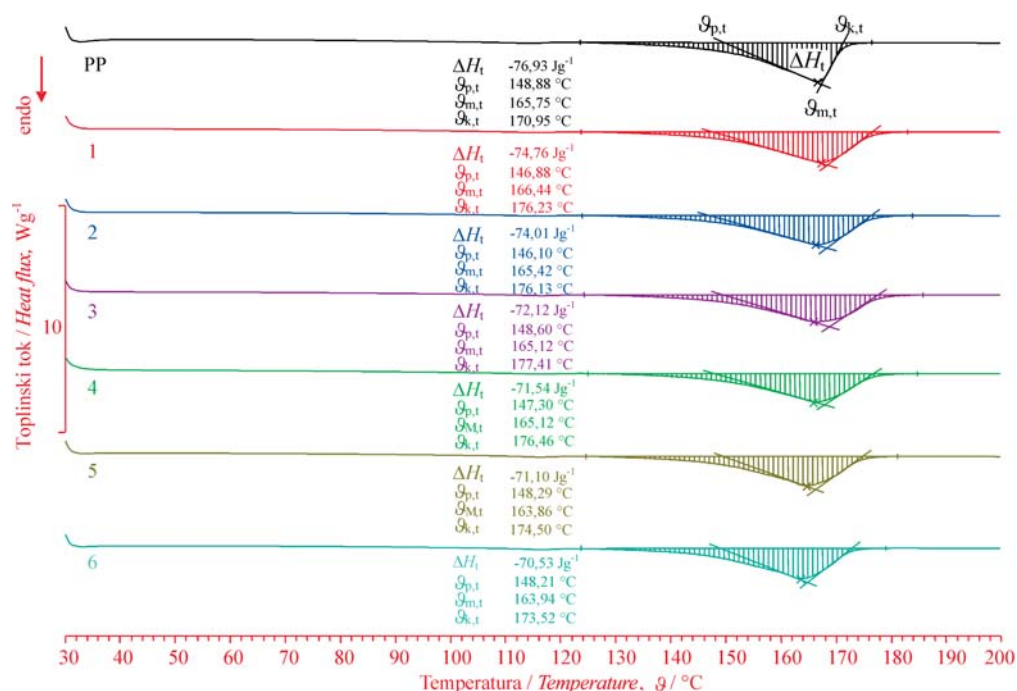
gdje je:

ΔH_t – toplina taljenja uzorka (Jg^{-1})

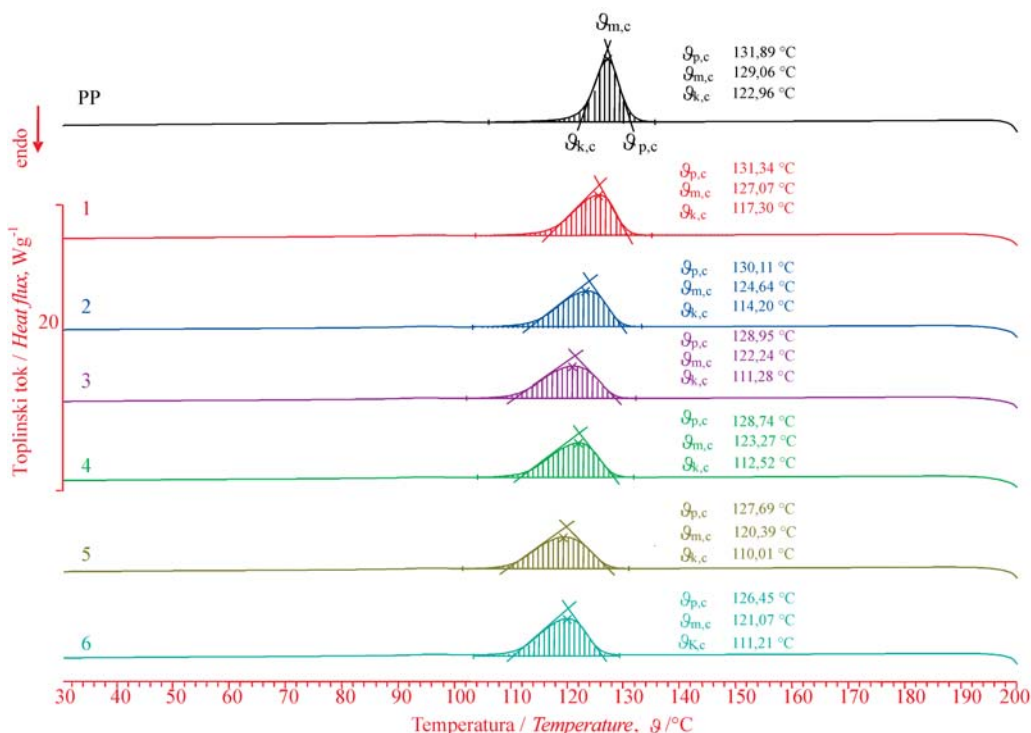
ΔH_0 – toplina taljenja 100% kristalnog PP-a, koja iznosi 207 Jg^{-1} .¹⁴

Vrijednosti stupnja kristalnosti X_c (tablica 1) posljedično se smanjuju s porastom broja ciklusa ekstrudiranja i uzorak 6 pokazuje najnižu vrijednost X_c (za oko 3% nižu u odnosu na izvorni uzorak).

Utjecaj broja ciklusa ekstrudiranja na proces kristalizacije PP-a određivan je iz DSC krivulja hlađenja (slika 2). Rezultati u tablici 2 pokazuju da se kristalište izraženo kao ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije ($\square_{p,c}$), temperatura u maksimumu egzoterme kristalizacije ($\square_{m,c}$), odnosno ekstrapolirana konačna temperatura kristalizacije ($\square_{k,c}$) s porastom broja ciklusa ekstrudiranja (recikliranja) pomiče za $6, 8$, odnosno $13 \text{ }^\circ\text{C}$ prema nižim temperaturama (tablica 2). To pokazuje da s porastom broja ciklusa ekstrudiranja kristalizacija PP-a započinje i završava sve kasnije uz širu egzotermu kristalizacije, odnosno niži stupanj kristalnosti u odnosu na izvorni PP. Kako je viši stupanj kristalnosti preduvjet dobrih uporabnih svojstava PP-a, iz rezultata DSC analize može se zaključiti da višekratno ekstrudiranje (recikliranje) pri danim uvjetima dovodi do blagog narušavanja svojstava PP-a.



SLIKA 1 – Normalizirane DSC krivulje drugog zagrijavanja odabranih ispitaka svakog uzorka
 FIGURE 1 – Normalized second heating DSC curves of selected specimens for each sample



SLIKA 2 – Normalizirane DSC krivulje hlađenja odabranih ispitaka svakog uzorka
 FIGURE 2 – Normalized DSC cooling curves of selected specimens for each sample

Termogravimetrijska analiza / Thermogravimetric analysis

Termogravimetrijske (TG) i derivativne termogravimetrijske (DTG) krivulje neizotermne toplinske razgradnje izvornog PP-a pri brzinama zagrijavanja od 2,5, 5, 10 i 20 °Cmin⁻¹ te odabranih ispitaka svakog uzorka pri brzini zagrijavanja od 10 °Cmin⁻¹ prikazane su na slikama 3 i 4.

Iz slika 3 i 4 vidljivo je da se neizotermna toplinska razgradnja svih uzoraka zbiva u temperaturnom području 350 – 510 °C, ovisno o brzini zagrijavanja. S porastom brzine zagrijavanja toplinska razgradnja

započinje i završava pri višim temperaturama (slika 3a), a raste i brzina gubitka mase uzorka (odnosno brzina razgradnje), dm/dt (slika 3b), uz zadržavanje istog oblika TG krivulja (slika 3a). Osnovni mehanizam toplinske razgradnje PP-a je statističko cijepanje polimernih lanaca koje slijedi proces prijenosa radikala,^{15,16} a glavni proizvodi razgradnje su pentan, 2-metil-1-penten i 2,4-dimetil-1-hepten.¹⁵ Procesi razgradnje PP-a kojima nastaju ti proizvodi zbivaju se istodobno u jednom stupnju razgradnje, što se očituje pojavom samo jednog vrška na DTG krivuljama (slike 3b i 4b).

TABLICA 1 – Značajke DSC krivulja drugog zagrijavanja odabranih ispitaka svakog uzorka

TABLE 1 – Characteristics of second heating DSC curves of selected specimens for each sample

Uzorak <i>Sample</i>	Ekstrapolirana početna temperatura taljenja <i>Extrapolated onset melting temperature,</i> $\square_{p,t}, ^\circ\text{C}$	Temperatura u minimumu endoterme taljenja <i>Minimum melting temperature,</i> $\square_{m,t}, ^\circ\text{C}$	Ekstrapolirana konačna temperatura taljenja <i>Extrapolated end melting temperature,</i> $\square_{k,t}, ^\circ\text{C}$	Toplina taljenja <i>Melting enthalpy,</i> $\Delta H_f, \text{Jg}^{-1}$	Stupanj kristalnosti <i>Crystallization degree,</i> $X_c, \%$
PP	149	166	171	76,9	37,1
1	147	166	176	74,8	36,1
2	146	165	176	74,0	35,7
3	149	165	177	72,1	34,8
4	147	165	176	71,5	34,5
5	148	164	175	71,1	34,3
6	148	164	174	70,5	34,0

TABLICA 2 – Značajke DSC krivulja hlađenja svih analiziranih uzoraka

TABLE 2 – Characteristics of DSC cooling curves of all analysed samples

Uzorak <i>Sample</i>	Ekstrapolirana početna temperatura kristalizacije <i>Extrapolated onset crystallization temperature,</i> $\square_{p,c}, ^\circ\text{C}$	Temperatura u maksimumu egzoterme kristalizacije <i>Peak crystallization temperature,</i> $\square_{m,c}, ^\circ\text{C}$	Ekstrapolirana konačna temperatura taljenja <i>Extrapolated end crystallization temperature,</i> $\square_{k,c}, ^\circ\text{C}$
PP	132	129	123
1	131	127	117
2	130	125	114
3	129	122	111
4	129	123	113
5	128	120	110
6	126	121	111

Prosječne vrijednosti značajki procesa neizotermne toplinske razgradnje svih uzoraka, tj. temperature početka razgradnje (\square_d), temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (\square_{max}), maksimalne brzine razgradnje (v_{max}) i ostatne mase (m_f) izračunate su *Pyris Softwareom V8.0.0.0172* i prikazane u tablici 3.

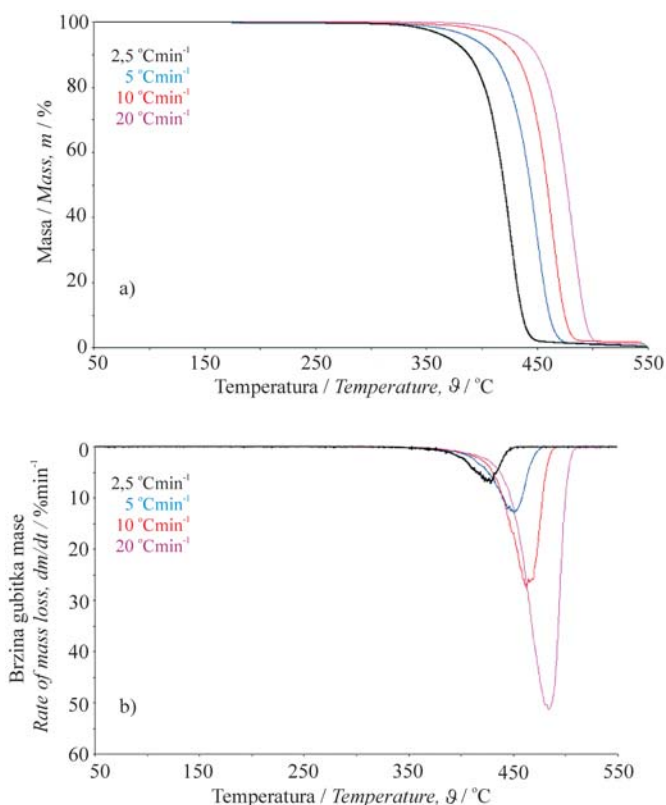
Za definiranje toplinske postojanosti polimera najčešće se primjenjuju vrijednosti temperatura početka razgradnje (\square_d), koje se određuju kao sjecište tangenti povučenih na baznu liniju i na silazni dio TG krivulje u točki koja odgovara temperaturi pri maksimalnoj brzini razgradnje (\square_{max}). \square_{max} se određuje iz minimuma DTG krivulja, a što odgovara maksimalnoj brzini gubitka mase (v_{max}). Ekstrudirani uzorci pokazuju u pravilu malo niže vrijednosti \square_d u odnosu na izvorni PP (slika 3a i tablica 3). Budući da promjene vrijednosti \square_d nisu velike u odnosu na izvorni PP (maksimalno 10 °C, ovisno o brzini zagrijavanja), može se zaključiti da višestruko ekstrudiranje pri ovim uvjetima ne slabi znatno toplinsku postojanost PP-a, odnosno da nije došlo do veće promjene ni u veličini ni u strukturi polimernih lanaca PP-a. S druge strane vrijednosti \square_{max} i v_{max} gotovo se ne mijenjaju povećanjem broja ciklusa ekstrudiranja u odnosu na izvorni PP (slika 4b i tablica 3), što upućuje na to da mu se višestrukim ekstrudiranjem ne mijenja mehanizam toplinske razgradnje. Svi uzorci razgrađuju se gotovo bez ostatka, što je vidljivo iz slika 3a i 4a te vrijednosti m_f u tablici 3.

Iz termogravimetrijskih podataka može se zaključiti da povećanje broja ciklusa ekstrudiranja dovodi do malo ranijeg početka toplinske razgradnje, odnosno blagog pogoršanja toplinske postojanosti PP-a, dok su nakon toga brzina, odnosno mehanizam toplinske razgradnje jednaki za sve analizirane uzorke.

Kinetička analiza / Kinetic analysis

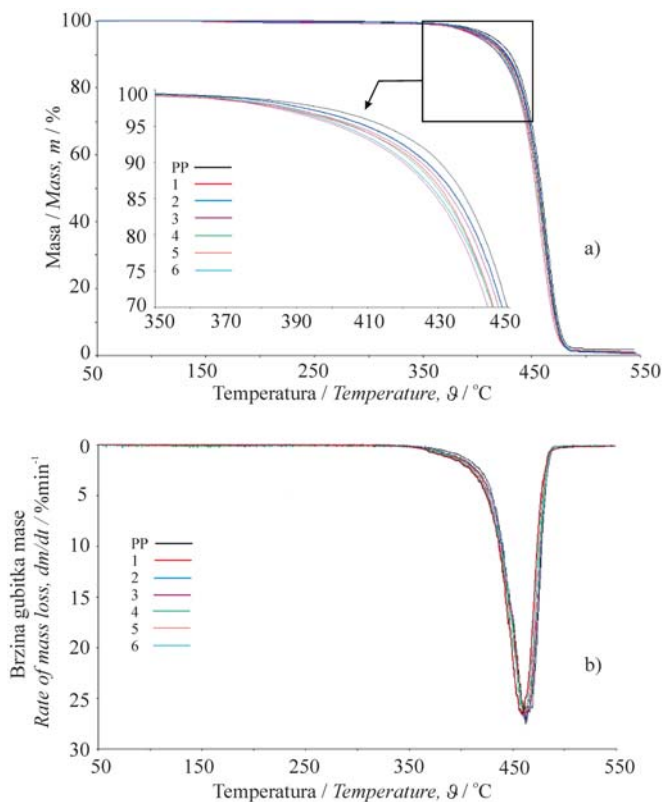
Kinetička analiza provedena je primjenom Flynn-Wall-Ozawine izokonverzijske metode. Primjenom linearne regresijske analize određeni su izokonverzijski pravci koji prikazuju funkcijsku ovisnost logaritma brzine zagrijavanja ($\log \beta$) o recipročnoj vrijednosti temperature ($1/T$) za svaku odabranu konverziju ($\alpha = \text{konst.}$), a iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija (E_{FWO}). Odabrani izokonverzijski pravci za izvorni PP prikazani su na slici 5. Ovisnost aktivacijske energije o konverziji za sve ispitivane uzorke prikazana je na slici 6, a prosječne vrijednosti aktivacijske energije u području konverzija gdje praktično ne ovise o konverziji u tablici 4.

Iz prikazanih krivulja na slici 6 vidljivo je da kod izvornog PP-a i uzorka 1 aktivacijska energija E_{FWO} raste do konverzije $\alpha = 0,30$, a zatim je gotovo konstantna u cijelom području konverzija. Kod ostalih uzoraka primjećuje se blaži porast pri nižim konverzijama, a već od konverzije $\alpha = 0,20$ vrijednosti E_{FWO} gotovo su konstantne kroz cijelo preostalo područje konverzija (slika 6, tablica 4). Takvo početno ponašanje može se pripisati inicijaciji procesa toplinske razgradnje PP-a koja se zbiva



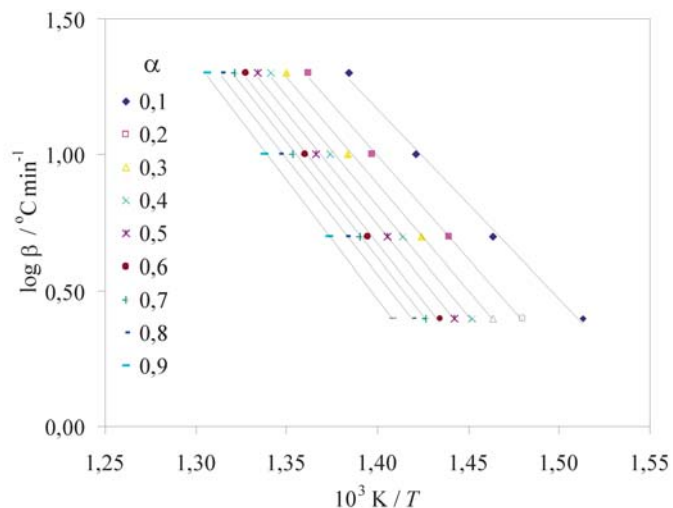
SLIKA 3 – TG (a) i DTG (b) krivulje neizotermne toplinske razgradnje izvornog PP-a

FIGURE 3 – TG (a) and DTG (b) curves of the non-isothermal degradation of original PP



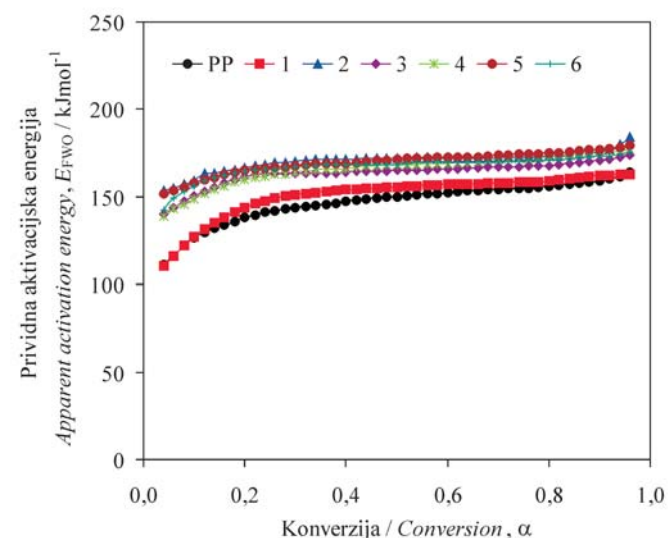
SLIKA 4 – TG (a) i DTG (b) krivulje odabranih ispitaka svakog uzorka pri brzini zagrijavanja od 10 °Cmin⁻¹

FIGURE 4 – TG (a) and DTG (b) curves of selected specimens for each sample at the heating rate of 10 °Cmin⁻¹



SLIKA 5 – Izokonverzijski pravci za izvorni PP

FIGURE 5 – Isoconversional lines for original PP



SLIKA 6 – Ovisnost aktivacijske energije o konverziji za sve uzorke

FIGURE 6 – Dependence of activation energy on conversion for all samples

na tzv. slabim vezama koje nastaju u PP-u tijekom polimerizacije ili preradbe.¹⁵ Stoga se početne, niže vrijednosti E_{FWO} povezuju s procesima razgradnje *slabih veza*. Kako *slabe veze* razgradnjom nestaju, glavni proces razgradnje postaje statističko cijepanje polimernih lanaca PP-a, a koji ima veću aktivacijsku energiju. Promjena vrijednosti E_{FWO} pri $\alpha = 0,30$ kod izvornog PP-a i uzorka 1, odnosno pri $\alpha = 0,20$ kod ostalih uzoraka upućuje na promjenu reakcije koja kontrolira ukupnu brzinu procesa razgradnje, od inicijacije do razgradnje statističkim cijepanjem polimernih lanaca PP-a. Tako tijekom ekstrudiranja dolazi do razgradnje dijela *slabih veza* pa je ekstrudiranim uzorcima potrebno više energije, odnosno veća E_{FWO} za početak toplinske razgradnje u termogravimetru. Povećanje E_{FWO} u odnosu na izvorni PP ne ovisi linearno o broju ciklusa ekstrudiranja (recikliranja), budući da svi ekstrudirani uzorci (osim uzorka 1) pokazuju slične prosječne vrijednosti E_{FWO} (tablica 4). Konstantnost E_{FWO} u širokom području konverzija (tablica 4) pokazuje da je proces neizotermne toplinske razgradnje PP-a nakon inicijacije s kinetičkog stajališta jednostavan, odnosno da prevladava jedan mehanizam razgradnje (statističko cijepanje polimernih lanaca) iako je toplinska razgradnja PP-a heterogen proces tijekom kojega se istodobno zbiva niz kemijskih

TABLICA 3 – Značajke procesa neizotermne toplinske razgradnje svih analiziranih uzoraka

TABLE 3 – Characteristics of the non-isothermal degradation of all analysed samples

Uzorak <i>Sample</i>	Brzina zagrijavanja <i>Heating rate,</i> β , °Cmin ⁻¹	Temperatura početka razgradnje <i>Onset degradation temperature,</i> □ _p , °C	Temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje / <i>Temperature at the maximum degradation rate,</i> □ _{max} , °C	Maksimalna brzina razgradnje / <i>Maximum degradation rate,</i> v _{max} , %min ⁻¹	Ostatna masa <i>Residual mass,</i> m _f , %
PP	2,5	410,1	427,6	7,2	0,34
	5	426,4	451,0	12,9	1,10
	10	444,2	462,7	27,6	1,76
	20	457,4	484,0	51,3	1,14
1	2,5	398,6	425,1	7,4	1,04
	5	425,7	449,9	13,9	0,89
	10	435,9	462,1	25,9	1,01
	20	456,7	478,8	51,6	0,80
2	2,5	405,1	427,9	8,1	1,49
	5	426,8	449,1	14,2	0,89
	10	439,8	463,6	27,3	1,01
	20	459,8	481,5	51,9	0,80
3	2,5	401,9	426,6	7,3	0,35
	5	429,9	451,0	14,1	0,73
	10	438,7	463,2	27,1	0,64
	20	453,2	480,0	51,3	0,62
4	2,5	403,9	424,8	7,4	0,02
	5	425,3	449,4	13,7	0,44
	10	436,6	459,8	26,4	0,97
	20	451,5	478,2	51,6	0,68
5	2,5	403,8	425,1	7,5	0,23
	5	431,5	452,3	14,0	0,69
	10	435,6	458,2	26,6	0,39
	20	452,8	477,3	52,9	0,62
6	2,5	397,0	425,7	7,7	0,93
	5	432,1	453,7	14,1	0,81
	10	437,4	462,4	26,9	0,86
	20	452,1	475,1	52,2	0,61

TABLICA 4 – Prosječne vrijednosti aktivacijske energije u području konverzija gdje praktično ne ovise o konverziji

TABLE 4 – Average activation energy values in the conversion ranges where they are practically independent of conversion

Uzorak <i>Sample</i>	Konverzija / <i>Conversion,</i> □	Prosječna aktivacijska energija <i>Average activation energy,</i> E _{FWO} , kJmol ⁻¹	Korelacijski koeficijent <i>Correlation coefficient, r²</i>
PP	0,30 – 0,96	151,9 ± 4,3	0,99867
1	0,30 – 0,96	155,4 ± 4,3	0,99919
2	0,20 – 0,96	171,8 ± 1,8	0,99957
3	0,20 – 0,96	165,7 ± 2,3	0,99666
4	0,20 – 0,96	168,4 ± 4,0	0,99836
5	0,20 – 0,96	171,5 ± 3,2	0,99975
6	0,20 – 0,96	169,2 ± 2,1	0,99472

reakcija i fizikalnih procesa. Oblik ovisnosti E_{FWO} o α višestrukim se ekstrudiranjem, odnosno recikliranjem ne mijenja u odnosu na izvorni PP (slika 6), što također potvrđuje da višekratno ekstrudiranje pri ovim uvjetima ne mijenja mehanizam toplinske razgradnje PP-a.

Zaključak / Conclusion

Na temelju provedenih istraživanja može se zaključiti da izvorni i višekratno ekstrudirani, tj. reciklirani polipropilen pokazuju jedno talište,

pri čemu reciklirani uzorci pokazuju blago sniženje tališta (do 3 °C) u odnosu na izvorni PP. S porastom broja ciklusa recikliranja blago se smanjuje i stupanj kristalnosti PP-a. Dinamička toplinska razgradnja svih istraživanih uzoraka zbiva se u jednom razgradnom stupnju, toplinska postojanost ekstrudiranih uzoraka je do 10 °C niža u odnosu na izvorni PP, a višekratnim ekstrudiranjem ne dolazi do promjene mehanizma toplinske razgradnje PP-a. Reciklirani uzorci pokazuju više vrijednosti aktivacijske energije od izvornog PP-a, dok konstantnost aktivacijske energije u

širokom području konverzija potvrđuje da se neizotermna toplinska razgradnja PP-a zbiva u jednom razgradnom stupnju, bez promjene reakcijskog mehanizma zbog višestrukog ekstrudiranja. Iz dobivenih rezultata može se zaključiti da višestruko recikliranje pri navedenim uvjetima blago pogoršava toplinska svojstva PP-a te se može primijeniti kao uspješan postupak oporabe polipropilenskog otpada.

LITERATURA / REFERENCES

- Barić, G.: *Proizvodnja i preradba polimera u svijetu, Europi i Hrvatskoj*, Zbornik radova, Savjetovanje Polimerni materijali i dodatci polimerima, Zagreb, 19.-20. 11. 2009., 23-43.
- Šerčer, M., Opsenica, D., Barić, G.: *Oporaba plastike i gume*, MTG-topgraf d.o.o., Velika Gorica, 2000.
- Zakon o otpadu*, NN 178/04, 111/06, 60/08 i 87/09.
- Rogić, A., Čatić, I., Godec, D.: *Polimeri i polimerne tvorevine*, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2008.
- Azapagic, A., Emsley, A., Hamerton, I.: *Polymers, the Environment and Sustainable Development*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2003.
- Garraín, D. et al.: *LCA of thermoplastics recycling*, 3rd International Conference of Life Cycle management, Zürich, 27.-29. 8. 2007., www.lcm2007.org/paper/168.pdf, 21. 4. 2011.
- Starink, M. J.: *The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods*, *Thermochim. Acta*, 404(2003), 163-176.
- Ozawa, T.: *Estimation of activation energy by isoconversion methods*, *Thermochim. Acta*, 203(1992), 159-165.
- Flynn, J. H., Wall, L. A.: *A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data*, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.*, 4(1996), 323-328.
- Vyazovkin, S., Lesnikovich, A. I.: *An approach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: Part 1. Methods employing a series of thermoanalytical curves*, *Thermochim. Acta*, 165(1990), 273-280.
- Vyazovkin, S., Sbirrazzuoli, N.: *Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers*, *Macromol. Rapid Commun.*, 27(2006), 1515-1532.
- Budrugaec, P. et al.: *The use of IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-isothermal data*, *Polym. Degrad. Stab.*, 84(2004), 311-320.
- Erceg, M.: *Modificiranje svojstava biorazgradljivog poli(3-hidroksibutirata)*, Doktor-ski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007.
- Blaine, R. L.: *Polymer Heats of Fusion*, TA Instruments Thermal Application Note TN 048.
- Peterson, J. D., Vyazovkin, S., Wight, C. A.: *Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and poly(propylene)*, *Macromol. Chem. Phys.*, 202(2001), 775-784.
- Navarro, R. et al.: *Thermal degradation of recycled polypropylene toughened with elastomers*, *Polym. Degrad. Stab.*, 82(2003), 279-290.

DOPISIVANJE / CONTACT

Doc. dr. sc. Matko Erceg
Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet
Teslina 10/V, HR-21000 Split,
Hrvatska / Croatia
E-pošta / E-mail: merceg@ktf-split.hr

Vijesti

Priredio: Tvrtno VUKUŠIĆ

Novi savitljivi svjetlovodni kabeli za radno područje od -40 °C do 60 °C

IGUS je predstavio novu generaciju svjetlovodnih kabela *Chainflex CFLG.G*, sa 6 i 12 optičkih niti, koji se mogu upotrebljavati u području vrlo niskih temperatura, do -40 °C. Svjetlovodni kabeli *CFLG.6G.TC* i *CFLG.12G.TC* pripadaju skupini *Chainflex CFLG.G TPE* kabela, koji se rabe za brz prijenos podataka dizalica i kranova u brodogradilištima.

Zahvaljujući elastoplastomernom materijalu niske trošivosti koji ne sadrži halogene, postojanom na UV zračenje i odlične postojanosti na kemikalije i ulja prirodnog podrijetla (*Plantocut 8 S-MB*) te novoj konstrukciji svjetlovodnoga kabela, kabeli zadovoljavaju zahtjeve norme *VDMA 24568* i zadržavaju svojstva nesmetanoga i brzog prijenosa podataka pri vrlo niskim temperaturama (-40 °C).

www.hbmedia.info/plastruction

Kabelski materijali za vjetroelektrane

U ožujku 2011. tvrtka *TEKNOR APEX, SAD*, predstavila je nove kabelske elastoplastomerne smjese za energetske i kontrolne kabele koji se polažu unutar vjetroelektrana, maksimalne radne temperature vodiča 105 °C.

Te smjese, trgovačkog naziva *Flexalloy 9609-80*, tvrdoće 80 Sh A, te *Apex N-56001*, tvrdoće 76 Sh A pokazuju poboljšanu postojanost pri niskim temperaturama (krtoš do -60 °C, žilavost do -40 °C), dugotrajnu postojanost na ulja (60 dana pri 75 °C) te zadovoljavaju test gorenja u klasi *F4* prema normi *UL 1685*.

www.teknorapex.com

Razvojni proizvodi proizvođača LENZING

U suradnji s tvrtkom *MEISEL* iz Gornje Austrije, *LENZING PROFILEN* predstavio je novo platno za jedrilice koje se sastoji od *PROFILEN*-vlakna. Platno je poboljšanih kemijskih svojstava (postojanost na morsku vodu i morsko bilje koje pluta na površini vode), lako se čisti i zadržava estetska i fizičko-mehanička svojstva dug niz godina.

U suradnji sa *SGL Carbonom*, *LENZING Kelheim Fibres* predstavio je nova vlakna od PAN-a, koja služe kao međuproizvod u proizvodnji ugljikovih vlakana poboljšanih fizičko-mehaničkih svojstava. Ugljikova vlakna danas se sve više rabe u raznim područjima svakodnevnog života, npr. za dijelove bicikla, teniske reketete, u keramičkim proizvodima, za lopatice turbina vjetroelektrana i sl.



Lenzingova vlakna

LENZING Plastics PTFE predstavio je končasti materijal za izradu šavova izrađen od PTFE-vlakana, koji se upotrebljava kod kirurških zahvata, za srca i krvnih žila oštećenih kod srčanih udara. Materijal se odlikuje svojstvima biokompatibilnosti i kemijske inertnosti te dosad nije bilo znakova da ga ljudski organizam odbacuje.

www.lenzing.com