

# Znanstveno-istraživački rad Zavoda za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkoga fakulteta Sveučilišta u Splitu u području polimernih materijala

Priredila: Branka ANDRIČIĆ

Znanstveno-istraživačka djelatnost Zavoda za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkoga fakulteta Sveučilišta u Splitu na području polimernih materijala duge je tradicije, seže u sedamdesete godine prošloga stoljeća. Istraživanja su se u početku odnosila na procese omekšavanja, stabilizacije i razgradnje PVC-a, a zatim na istraživanje svojstava i kinetike razgradnje mješavina PVC-a s drugim polimerima. Recentna istraživanja odnosila su se na ekološki prihvatljive polimerne sustave u sklopu znanstveno-istraživačkoga projekta *Ekološki prihvatljivi polimeri i mješavine polimera*. U razdoblju 2003. – 2005. projekt je bio dio zajedničkog projekta *Modifikacije površina i ekološki novi materijali (MOPEKOM)*, u kojem je sudjelovao i surađivao velik broj istraživača (6 projekata) iz različitih znanstvenih polja s pet hrvatskih fakulteta.

Sadašnja aktivnost Zavoda usmjerena je na istraživanje svojstava, kinetike razgradnje i primjene biorazgradljive plastike te mikro- i nanokompozitnih materijala u sklopu znanstveno-istraživačkog projekta *Polimerni materijali s biorazgradljivim komponentama*. Istraživačku osnovu Zavoda čine dvije redovite profesorice, jedna izvanredna profesorica, dvoje docenata i jedna znanstvena novakinja (slika 1).

Dvije članice ove istraživačke skupine suradnice su i na znanstveno-istraživačkom projektu splitskoga Fakulteta elektrotehnike, strojarstva i brodogradnje (FESB) *Inteligentni i evolucijski algoritmi optimizacije materijala i konstrukcija* (2007. – 2012.). One su također u razdoblju od 2003. do 2005. uspješno surađivale na tehnologijskom projektu FESB-a *Prototipovi aluminijskih sendvič ploča s metalnim i nemetalnim slojevima*. Znanstveno-istraživačka oprema u Zavodu u posljednje je vrijeme znatno obnovljena, primjerice nabavljeni su termogravimetar povezan s Fourier-transform infracrvenim spektrometrom (TG-FTIR), diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC), laboratorijski ekstruder i rotacijski viskozimetar, koji su smješteni u Laboratoriju Zavoda (slika 2).

## Pregled istraživanja na projektu *Polimerni materijali s biorazgradljivim komponentama*

Istraživanja biorazgradljivih polimernih materijala, posebno onih dobivenih iz obnovljivih izvora, privlačna su zbog mehaničkih svojstava sličnih konvencionalnim širokoprimjenjivim polimerima, kao i zbog mogućnosti primjene tih materijala za ambalažu, u biomedicini, farmaceutskoj industriji i na području zaštite okoliša. Međutim, ti su materijali uglavnom skuplji, a neki imaju slabija toplinska i preradbeno svojstva od plastike dobivene od petrokemikalija. Stoga je težište ovog projekta ciljano modificiranje biorazgradljivih polimera biorazgradljivim omekšavateljima te nano- i mikropunilima. Jedno od znanstvenih pitanja primjerice je, mogu li se nusproizvodi preradbe nekih poljoprivrednih kultura, otpad tipičan za mediteranske zemlje, koristiti kao biorazgradljivo punilo. Istraživanja se dijelom nastavljaju na prethodni projekt *Ekološki prihvatljivi polimeri i mješavine polimera*, a sastoji se od tri segmenta.



SLIKA 1. Znanstveno-nastavno osoblje Zavoda za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkoga fakulteta Sveučilišta u Splitu: prof. dr. sc. Tonka Kovačić (predstojnica), prof. dr. sc. Ivka Klarić, doc. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić, prof. dr. sc. Branka Andričić i doc. dr. sc. Matko Erceg



SLIKA 2. Laboratorij u kojem su smješteni DSC, TG i FT-IR na kojem rade doc. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić i Sanja Perinović, dipl. ing.

Prvi segment odnosi se na istraživanje svojstava i kinetike toplinske razgradnje poli(3-hidroksi butirata) (PHB) s različitim dodatcima. PHB je, zahvaljujući nekim toplinskim i mehaničkim svojstvima sličnima konvencionalnoj plastici (izotaktnom polipropilenu), mogućnosti preradbe na konvencionalnoj opremi za preradbu plastomera, proizvodnji iz obnovljivih izvora, potpunoj biorazgradljivosti, biokompatibilnosti i neotrovnosti produkata razgradnje,

ekonomski i ekološki sve važniji. Nekoliko bitnih nedostataka PHB-a u odnosu na konvencionalnu plastiku je izrazita krtoš kao posljedica visokog stupnja kristalnosti, niska toplinska postojanost i s time povezani problemi pri preradbi te visoka cijena. Ti će se nedostaci pokušati umanjiti modificiranjem PHB-a biorazgradljivim alifatsko-aromatskim kopolimerom i niskomolekulnim biorazgradljivim omekšavateljima. Također se istražuju svojstva PHB nanokompozita koji sadržavaju nanopunilo (slojevite silikate – montmorilonite), koje se, radi postizanja kompatibilnosti s polimerom, površinski modificiralo kvarternim amonijevim solima. Za određivanje kinetičkih parametara i mehanizma toplinske razgradnje PHB-a primjenjuje se metoda invarijantnih kinetičkih parametara. Kontroliranim cijepljenjem (e. grafting) određenih funkcionalnih skupina lanca PHB-a istražit će se mogućnost sinteze djelotvornog kompatibilizatora PHB-a i nanopunila. Cilj je istraživanja poboljšanje preradbenih i uporabnih svojstava PHB-a.

Drugi segment istraživanja bavi se polilaktidnim (PLA) biorazgradljivim plastomernim kompozitima (omekšanim i neomekšanim). PLA je skuplji od polimera dobivenih od petrokemikalija, ali njegova cijena opada s povećanjem obujma proizvodnje. Područja primjene moguće je proširiti modificiranjem svojstava pa se, ovisno o modifikatoru, mogu načiniti materijali čija su svojstva slična svojstvima PVC-a, PS-a, PE ili PP-a. Stoga se istražuje utjecaj različitih citratnih omekšavala na preradbeni i toplinska svojstva PLA te njegovu biorazgradljivost u vodi i tlu. Nadalje, istražuje se utjecaj mljevenog ostatka nakon iskoštavanja maslina (mljevene košalice), koji se dodaje radi supstitucije dijela PLA u materijalu i potpune biorazgradljivosti plastičnog materijala u uvjetima u okolišu. Razrađeni su postupci pripreme materijala. Također, temeljito će se obraditi kinetika toplinske razgradnje PLA i pokušati objasniti mehanizam toga kompliciranog i kompleksnog procesa.

Treći segment projekta su istraživanja modificiranja PVC-a poli(etilen-oksidi) (PEO<sup>\*</sup>), kao ekološki prihvatljivim materijalom za različite namjene (npr. izradbu ambalaže, poljoprivrednih filmova i sl.). PEO ima specifična svojstva (vodotopljiv je i elektrovodljiv), a budući da je mješljiv s PVC-om, može se rabiti i kao ekološki prihvatljiva zamjena za konvencionalne dodatke za PVC, npr. ftalatna omekšavala ili klorirani polietilen. Također, PEO je organska komponenta organsko-anorganskih hibridnih materijala koji se rabe kao funkcionalni premazi visokih barijernih svojstava. Ta se barijerna svojstva mogu iskoristiti za sprječavanje izdvajanja omekšavala iz PVC vrećica za krv. Cilj je proširiti spoznaje o razgradnji ovih polimera i njihovih mješavina u uvjetima preradbe te poslije, nakon odbacivanja u okoliš. Istraživanja bi općenito trebala pridonijeti unaprijeđenju postojećih znanja i spoznavanju mogućnosti primjene tih ekološki prihvatljivih polimernih sustava kao segmenta održivog razvoja.

U istraživanjima vezanima za sva tri prethodno istaknuta segmenta naglasak je na ispitivanjima mješljivosti/kompatibilnosti sustava, interakcija sastavnih komponenta materijala, toplinskih parametara, kinetike i mehanizma razgradnih procesa, kao i interakcija u razgrađenim sustavima.

Predstavljeni projekt dio je programa *Modifikacija površina u multifunkcionalnim polimernim sustavima* (voditelj: prof. dr. sc. Jasenka Jelenčić). Program uključuje sedam projekata s tri fakulteta.

Zavod povremeno surađuje s gospodarskim subjektima u regiji koji se bave preradbom plastike: *Cetinkom Int.* iz Trilja, *AD Plastikom* iz Splita, *Adriachemom* iz Kaštel Sućurca. Za potrebe gospodarstva izrađuju se istraživački i stručni elaborati.

#### Važniji radovi objavljeni u razdoblju 2001. – 2006. u indeksiranim publikacijama

1. Andričić, B., Kovačić, T., Klarić, I.: *Miscibility and Thermo-oxidative Degradation of Poly(vinyl chloride)/Biodegradable Aliphatic*

*tic-aromatic Copolyester Blends*, Journal of Applied Polymer Science 100(2006), 2158-2163.

2. Kratofil, Lj., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Andričić, B., Kovačić, T., Merzel, V.: *Study of the Compatibilizer Effect on Blends Prepared from Waste Poly(ethylene-terephthalate) and High Density Polyethylene*, International Polymer Processing 21(2006), 328-335.
3. Stipanelov Vrandečić, N., Andričić, B., Klarić, I., Kovačić, T.: *Kinetics of isothermal thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends*, Polymer Degradation and Stability 90(2005), 455-460.
4. Erceg, M., Kovačić, T., Klarić, I.: *Dynamic thermogravimetric degradation of poly(3-hydroxybutyrate)/aliphatic-aromatic copolyester blends*, Polymer Degradation and Stability 90(2005), 86-94.
5. Erceg, M., Kovačić, T., Klarić, I.: *Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate*, Polymer Degradation and Stability 90(2005), 313-318.
6. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Kovačić, T.: *Study of the effect of structure of ethylene-propylene-diene-graft-polystyrene copolymers on their physical properties*, Polymer Degradation and Stability 90(2005,) 19-325.
7. Stipanelov Vrandečić, N., Klarić, I., Kovačić, T.: *Kinetics of thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends*, Polymer Degradation and Stability 84(2004), 31-39.
8. Stipanelov Vrandečić, N., Klarić, I., Kovačić, T.: *Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends investigated by thermal analysis methods*, Polymer Degradation and Stability 84(2004), 23-30.
9. Mrklić, Ž., Rušić, D., Kovačić, T.: *Kinetic model of the evaporation process of benzylbutyl phthalate from plasticized poly(vinyl chloride)*, Thermochemica Acta 414(2004), 167-175.
10. Andričić, B., Kovačić, T., Klarić, I.: *Kinetic analysis of the thermooxidative degradation of poly(vinyl-chloride) in poly(vinyl-chloride)/methyl methacrylate-butadiene-styrene blends. 2. Non-isothermal degradation*, Polymer Degradation and Stability 79(2003), 265-270.
11. Stipanelov Vrandečić, N., Klarić, I., Kovačić, T.: *Thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride) and chlorinated polyethylene with different Ca/Zn carboxylates*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 74(2003), 171-180.
12. Andričić, B., Kovačić, T., Klarić, I.: *Kinetic analysis of the thermooxidative degradation of poly(vinyl chloride) in poly(vinyl chloride)/ methylmethacrylate-butadiene-styrene blends. 1. Isothermal degradation*, Polymer Degradation and Stability 78(2002), 459-565.
13. Kovačić, T., Mrklić, Ž.: *The kinetic parameters for the evaporation of plasticizers from plasticized poly(vinyl chloride)*, Thermochemica Acta 381(2002), 49-60.
14. Stipanelov Vrandečić, N., Klarić, I., Roje, U.: *Dynamic and Isothermal Thermogravimetric Degradation of Poly(vinyl chloride)/Chlorinated Polyethylene Blends*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 65(2001), 907-918.
15. Stipanelov Vrandečić, N., Klarić, I., Roje, U.: *Effect of Ca/Zn stabilizer on thermal degradation of poly(vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends*, Polymer Degradation and Stability 74(2001), 203-212.

#### Radovi objavljeni u zbornicima međunarodnih znanstvenih skupova

1. Andričić, B., Perinović, S., Karalić, I., Kovačić, T.: *Utjecaj nanopunila na fazne prijelaze i bubrenje ekstrudiranih polimernih*

\* Preporučena kratica prema normi *HN/ISO 472* je *PEOX*. Kratica je navedena na četiri jezika: hrvatskom, engleskom, francuskom i njemačkom. Međutim, u literaturi ta se kratica rabi za dva polimera, *poli(etilen-oksidi)* i *poli(etilen-oksazolin)*, koji se znatno razlikuju u sastavu ponavljane jedinice. Stoga je ostavljena stara kratica *PEO* za poli(etilen-oksidi). Uredništvo smatra da bi se u Hrvatskoj pri pisanju kratica trebalo držati hrvatske norme *HN/ISO 472*, ali je u ovakvim slučajevima, zbog kemijske nedosljednosti norme, dopušteno odstupanje uz napomenu.



- mješavina poli(vinil-klorid)/klorirani polietilen*, Zbornik radova, International Conference MATRIB 2006, Vela Luka, 22. – 24. 6. 2006., 1-5.
2. Erceg, M., Kovačić, T., Klarić, I.: *Određivanje kinetičkih parametara neizotermne razgradnje PHB-a IKP metodom*, Zbornik radova, International Conference MATRIB 2005, Vela Luka 23. – 25. 7. 2005., 24-28.
  3. Erceg, M., Andričić, B., Kovačić, T., Klarić, I.: *Thermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) plasticized with acetyl tributyl citrate*, Third International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, MoDeSt 3, Lyon, 29. 8. – 2. 9. 2004.
  4. Andričić, B., Kovačić, T., Klarić, I., Leskovic, M., Vrsaljko, D.: *Istraživanje mogućnosti kompatibilizacije poli(vinil-klorida) i polipropilena površinski modificiranim punilom*, Zbornik radova, International Conference MATRIB 2004, Vela Luka 23. – 25. 6. 2004., 9-14.
  5. Erceg, M., Kovačić, T., Klarić, I.: *Toplinska razgradnja PHB/AAC mješavina*, Zbornik radova, International Conference MATRIB 2004, Vela Luka 23. – 25. 6. 2004., 62-66.
  6. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Kovačić, T.: *Characterization of modified graft copolymers*, Conference Proceedings, International Conference MATRIB 2004, Vela Luka 23. – 25. 6. 2004., 238-243.
  7. Ptiček, A., Hrnjak-Murgić, Z., Jelenčić, J., Kovačić, T.: *Structure-Properties Relationships of Graft Copolymers EPDM-g-PS, PE-g-HH, EPDM-g-HH*, Third International Conference on Polymer Modification, Degradation and Stabilisation, MoDeSt 3, Lyon, 29. 8. – 2. 9. 2004.
  8. Erceg, M., Kovačić, T., Klarić, I.: *Investigation of PVC/PLLA blends*, Conference Proceedings, International Conference MATRIB 2003, Vela Luka, 26. – 28. 6. 2003., 33-37.

# BBS d.o.o. – prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalaže

Priredila: Tatjana SVRTAN-BAKIĆ



## Uvod

Prva hrvatska tvornica za oporabu PET ambalažnoga otpada postala je prepoznatljiva zainteresiranima u Hrvatskoj te dijelu jugoistočne i srednje Europe. Zaokruženim sustavom oporabe otpadne PET ambalaže, tvornica je primjer iskorištavanja plastičnog otpada kao sirovine. Projekt oporabe započeo je 2003. godine, a tvrtka trenutačno zapošljava 150 radnika. Na čelu tvrtke je poduzetnik Krunoslav Bešenić.

Tvrtka BBS d.o.o. (slika 1) bavi se materijalnom oporabom (recikliranjem) iskorištene plastične ambalaže, ponajprije PET ambalaže. Posluje prema načelima *Zakona o otpadu* (NN 178/04, 153/05, 111/06), *Pravilnika o vrstama otpada* (NN 27/96), *Pravilnika o ambalaži i ambalažnom otpadu* (NN 97/05, 115/05), *Pravilnika o postupanju s ambalažnim otpadom* (NN 53/96), *Uredbe o kategorijama, vrstama i klasifikaciji otpada s Katalogom otpada i listom opasnog otpada* (NN 50/05), *Nacionalne strategije zaštite okoliša* (NN 46/02) i *Zakona o Fondu za zaštitu okoliša i energetske učinkovitost* (NN 107/03). Tvrtka BBS d.o.o. zadovoljila je sve pro-

pisane kriterije za dobivanje koncesije za oporabu plastičnoga ambalažnog otpada iz navedenih zakona i akata, nakon čega joj je *Ministarstvo zaštite okoliša, prostornog uređenja i graditeljstva* dodijelilo koncesiju.

U pogonima tvrtke obavlja se prihvatanje plastične ambalaže iz svih dijelova zemlje. U Republici Hrvatskoj se na godinu proizvede i uveze oko 20 000 tona PET ambalaže, pri čemu se otprilike polovina te količine reciklira u pogonima tvrtke BBS d.o.o. Dio plastične ambalaže koji se ne može preraditi u vlastitom pogonu, nakon razvrstavanja se proslijeđuje kupcima, dok se PET ambalaža prerađuje u procesu *od boce do boce* (e. *bottle to bottle*). Nakon prihvata i razvrstavanja od ostalih vrsta plastike (slika 2), PET ambalaža dobavlja se liniji za pranje i mljevenje. Dobiveni mljevenac (PET pahuljice) dobavlja se liniji za regranuliranje, pri čemu nastaje PET regranulat. On se upotrebljava za izradu predoblika različitih težina. Iz predoblika se puhanjem dobivaju boce. Na taj način zaokružen je ciklus *od boce do boce*. Dio PET mljevenca i PET regranulata kao materijal se prodaje za daljnju preradbu drugim kupcima (80 % se izvozi).



SLIKA 1. Tvornica za oporabu PET ambalaže tvrtke BBS d.o.o.