Dinamička termogravimetrijska razgradnja recikliranog poli(etilen-tereftalata)

Bandić, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

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:167:166640

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DINAMIČKA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA RECIKLIRANOG POLI(ETILEN-TEREFTALATA)

ZAVRŠNI RAD

IVANA BANDIĆ

Matični broj: 847

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

ZAŠTITA OKOLIŠA

DINAMIČKA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA RECIKLIRANOG POLI(ETILEN-TEREFTALATA)

ZAVRŠNI RAD

IVANA BANDIĆ

Matični broj: 847

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TEHNOLOGY

UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

ENVIRONMENTAL PROTECTION

DYNAMIC THERMOGRAVIMETRIC DEGRADATION OF RECYCLED POLY(ETHYLENE-TEREPHTALATE)

BACHELOR THESIS

IVANA BANDIĆ

Parent number: 847

Split, July 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena 29.11.2017. na 3. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

Pomoć pri izradi: Katica Jurić, Anita Jenjić

DINAMIČKA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA RECIKLIRANOG POLI(ETILEN-TEREFTALATA)

Ivana Bandić, 847

Sažetak:

U ovom radu istraživan je utjecaj recikliranja na toplinsku stabilnost poli (etilen-tereftalata). Ekstrudiranje je provedeno u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu. Termogravimetrijska analiza primijenjena je za određivanje utjecaja mehaničkog recikliranja na toplinsku stabilnost PET-a. Utvrđeno je da mehaničko recikliranje, odnosno ekstrudiranje nije značajno utjecalo na toplinsku stabilnost istraživanog PET-a. Temeljem dobivenih rezultata kinetičke analize koji su u skladu s rezultatima TG analize može se zaključiti kako se mehaničkim recikliranjem PET-a uporabom ekstrudera može dobiti R-PET koji pokazuje gotovo identičnu, ako ne i poboljšanu toplinsku stabilnost u odnosu na izvorni polimerni materijal.

Ključne riječi: Dinamička ternogravimetrijska analiza, poli(etilen-tereftalat), recikliranje

Rad sadrži: 57 stranica, 33 slike, 5 tablica, 57 literaturnih referenci

Jezik izvornika: Hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - predsjednik

2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek- član

3. Doc. dr. sc. Miće Jakić, - član-mentor

Datum obrane: 9. srpnja 2018.

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

Under graduate study of Chemical technology*:* Environmental Protection

Scientific area: Chemical engineering

Scientific field:Chemical engineering in the development of materials
Thesis subject: was approved by Faculty Counci lof Faculty of Chemistry and Tehnology, October 29th 2017. session no. III.

Mentor: PhD. Miće Jakić, assistant profesor

Technicalassistance: Katica Jurić, Anita Jenjić

DYNAMIC THERMOGRAVIMETRIC DEGRADATION OF RECYCLED POLY(ETHYLENE-TEREPHTALATE)

Ivana Bandić, 847

Abstract:

In this work the effect of recycling on the thermal stability of poly(ethylene-terephthalate) was investigated. The extrusion was carried out in a single laboratory extruder. Thermogravimetric analysis was used to determine the influence of mechanical recycling on PET thermal stability. It was found that mechanical recycling or extrusion did not significantly affect the thermal stability of the PET investigated. The obtained kinetic analysis results that are consistent with the results of the TG analysis indicate that mechanical recycling of PET using an extruder can provide R-PET which shows almost identical, if not improved thermal stability with respect to the original polymeric material.

Keywords: Dynamic thermogravimetric analysis, poly(ethylene terephthalate), recycling

Thesisscontains: 57 pages, 33 pictures, 5 tables, 57 literary references

Original in: Croatian

DefenceCommittee:

1. PhD, Miroslav Labor, asociate professor - chairperson

2. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant professor - member

3. PhD, Miće Jakić, assistant professor - supervisor

Defence date: July 9th 2018.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposedin 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 doc. dr. sc. Miće Jakića, u vremenskom razdoblju od lipnja do srpnja 2017. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentoru doc. 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, sestrama i cijeloj obitelji te prijateljima koji su vjerovali umene i bili mi potpora tijekom studija.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Provesti dinamičku termogravimetrijsku razgradnju izvornog i recikliranog poli(etilen-tereftalata).
2. Temeljem termogravimetrijskih krivulja odrediti karakteristične značajke procesa razgradnje poli(etilen-tereftalata).
3. Primjenom izokonverzijske Flynn-Wall-Ozawa i Friedmanove metode izračunati i odrediti ovisnost aktivacijske energije o konverziji.

SAŽETAK

U ovom radu istraživan je utjecaj mehaničkog recikliranja na toplinsku stabilnost poli(etilen-tereftalata). Ekstrudiranje je provedeno u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu. Termogravimetrijska analiza primijenjena je za određivanje utjecaja mehaničkog recikliranja na toplinsku stabilnost PET-a. Utvrđeno je da mehaničko recikliranje, odnosno ekstrudiranje nije značajno utjecalo na toplinsku stabilnost istraživanog PET-a.Temeljem dobivenih rezultata kinetičke analize koji su u skladu s rezultatima TG analize može se zaključiti kako se mehaničkim recikliranjem PET-a uporabom ekstrudera može dobiti R-PET koji pokazuje gotovo identičnu, ako ne i poboljšanu toplinsku stabilnost u odnosu na izvorni polimerni materijal.

Ključne riječi:

Dinamička termogravimetrijska analiza, poli(etilen-tereftalat), recikliranje

SUMMARY

In this work the effect of recycling on the thermal stability of poly(ethylene-terephthalate) was investigated. The extrusion was carried out in a single laboratory extruder. Thermogravimetric analysis was used to determine the influence of mechanical recycling on PET thermal stability. It was found that mechanical recycling or extrusion did not significantly affect the thermal stability of the PET investigated.
The obtained kinetic analysis results that are consistent with the results of the TG analysis indicate that mechanical recycling of PET using an extruder can provide R-PET which shows almost identical, if not improved thermal stability with respect to the original polymeric material.

Keywords:

Dynamic thermogravimetric analysis, poly(ethylene-terephthalate), recycling

Sadržaj

UVOD....1
1. OPĆI DIO....2
1.1. Poli(etilen-tereftalat) (PET)....2
1.1.1. Proizvodnja PET-a....4
1.1.2. Upotreba PET-a....6
1.1.3. Proizvodnja PET boca....8
1.2. Utjecaj polimernog otpada na okoliš....12
1.2.1. Oporaba plastičnog otpada....14
1.2.2. Recikliranje PET-a....16
1.2.2.1. Mehaničko recikliranje PET-a....19
1.2.2.2. Kemijsko recikliranje PET-a....20
1.3. Toplinska razgradnja polimera....21
1.3.1. Toplinska razgradnja PET-a....22
1.4. Termogravimetrijska analiza....23
1.5. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija....25
1.5.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera....26
1.5.2. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije....28
1.5.3. Izokonverzijske metode kinetičke analize....32
2. EKSPERIMENTALNI DIO....34
2.1. Materijali....34
2.2. Mehaničko recikliranje....35
2.3. Termogravimetrijska analiza....37
3. REZULTATI....38
4. RASPRAVA....46
5. ZAKLJUČAK....52
6. LITERATURA....53

UVOD

Primjenom polimernog materijala porasle su i količine polimernog otpada što je dovelo do sve većih problema njegova zbrinjavanja. Polimerni materijali nisu biorazgradivi i dugo se zadržavaju u okolišu. Poli(etilen-tereftalat) (PET) imavrlo dobra svojstva kao što su izvrsna čvrstoća i žilavost, kemijska otpornost, mogućnost dase podvrgne raznim procesima, prozirnost i odgovarajuća toplinska postojanost. Osnovninedostatak mu je otežana prerada zbog relativno spore kristalizacije iz taljevine, što zahtijeva održavanje temperature prerade u uskim granicama.[1] Zahvaljujući svojim svojstvima ima vrlo veliku primjenu u raznim područjima ljudske djelatnosti. U svakodnevnoj je uporabi kao ambalažni materijal, a time se povećava i njegov udio u ukupnoj količini krutog otpada i potrebno ga je smanjiti.

Recikliranje PET-a je najrašireniji i najuspješniji primjer recikliranja. Najčešće metode koje se uporabljuju za recikliranje PET-a su mehaničko i kemijsko recikliranje. Prije postupka recikliranja provodi se postupak predobrade polimernog otpada koji uključuje organizirano prikupljanje, razvrstavanje, usitnjavanje te pranje otpadnog PET-a, nakon čega slijedi postupak recikliranja.[2]

Recikliranje je svaki postupak materijalne oporabe koji uključuje prikupljanje i izdvajanje korisnih materijala koji će se zatim uporabiti za izradu novih proizvoda.[2] Nijedan način zbrinjavanja nije idealan te svaki od njih može biti štetan za okoliš i zdravlje ljudi pa je neophodno ocijeniti njegov učinak te mogući rizik svesti na minimum.

Cilj ovog rada je provesti mehaničko recikliranje idinamičku termogravimetrijsku razgradnju izvornog i recikliranog PET-a.

1. OPĆI DIO

1.1. Poli(etilen-tereftalat) (PET)

Pronalazak PET-a patentirali su 1941. John Rex Whinfield i James Tennant Dickson koji su bili zaposleni u maloj tvrtki u Manchesteru pod imenom Calcio Printer's Associaton. Ulaz PET-a u komercijalnu upotrebu ostvaren je 1953. kao tekstilno vlakno, te nedugo zatim i u obliku filma. Biaksijalno orijentirani film počeo se primjenjivati početkom 50-ih godina 20. stoljeća.[3]

U početku je PET smatran nepogodnim za preradbene postupke kao što su ekstrudiranje i injekcijsko prešanje zbog krhkosti debelih dijelova kristaliziranih iz taljevine. Međutim, od 1996. počela je primjena tipova PET-a pogodnih i za tu vrstu preradbe. Tipovi PET-a koji su danas u uporabi imaju dobra mehanička, kemijska i električka svojstva, a posjeduju i svojstvo da mogu biti i u amorfnom i u kristalastom stanju, pri čemu kristalnost može varirati od 0 do 60 %.[3]

Najvažnije razdoblje u modernoj preradbi plastičnih materijala bilo je 70-ih godina 20-og stoljeća, primjenom PET-a za proizvodnju boca za gazirana pića. Za tu vrstu primjene željena svojstva daju tipovi PET-a za razvlačno puhanje. To su svojstva visoke žilavosti i čistoće. Kasniji razvoj doveo je do uporabe ojačanog i neojačanog PET-a za ekstrudiranje i injekcijsko prešanje. Kao dodaci mogu se uporabiti staklo i drugi minerali, boje, stabilizatori i sl.[3]

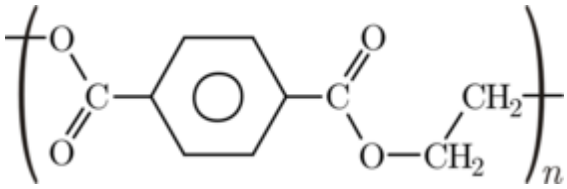
Danas je uporaba PET-a vrlo rasprostranjena. Uporabljiva se za ambalažu prehrambenih i ostalih proizvoda, za folije u kućanstvu i industriji, pa čak i u osjetljivijim područjima kao što su medicina, kirurgija i farmacija.[4]

Posljednjih godina, budući da je barijernost PET boca oslojavanjem znatno poboljšana, počela je uporaba PET-a za ambalažu pića kao što su pivo, pa čak i vino (slika 1.). Ova vrsta uporabe PET boca je još u fazi ispitivanja i raznih poboljšanja.[5]



Slika 1. Neki oblici PET boca za pakiranje pića[6]

Poli(etilen-tereftalat), (PET) čija je strukturna formula prikazana na slici 2. je linearni poliester velike molekulske mase, visokog tališta, odličnih mehaničkih svojstava, kemijske i toplinske postojanosti, ali otežane tehnološke prerade.[7]



Slika 2. Kemijska struktura PET-a[7]

Koristi se za izradu vlakana, filmova, folija, transportne ambalaže i konstrukcijskog materijala. Zahvaljujući svojim karakteristikama ambalaža od PET-a u velikoj mjeri danas zamjenjuje staklenu ambalažu za pakiranje prehrambenih, farmaceutskih i kozmetičkih proizvoda.[8] Također se velika pažnja poklanja odvojenom prikupljanju i postupcima oporabe ove ambalaže.

PET može biti i u amorfnom i u kristalatom stanju, pri čemu kristalnost može varirati od 0 do 60 %. Lanci mogu biti ili izotropno (slučajno) raspoređeni ili visoko orijentirani duž jedne (aksijalno) ili dvije (biaksijalno) osi. Stupanj kristalizacije i orijentaciju određuju parametri preradbe.[9]

PET ne treba omekšavala ili neke druge dodatke, žilav je i izvrsne je prozirnosti i sjaja. Vrlo je lagan i postojan na napukline zbog naprezanja (tenzokoroziju), izvrsne je dimenzijske stabilnosti i posjeduje vrlo dobro svojstvo barijernosti na vodenu paru, kisik i ugljikov dioksid. PET je moguće ojačati staklenim vlaknima da bi se postigla

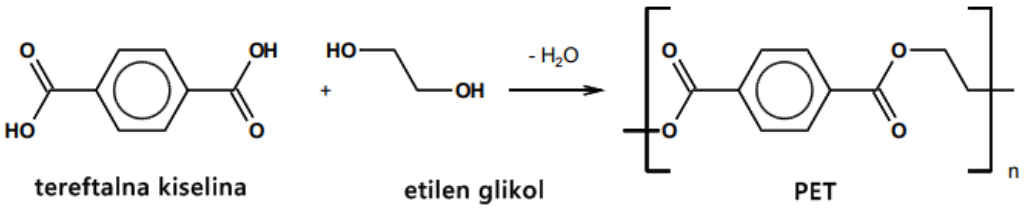
visoka toplinska postojanost i vrlo visoka žilavost. Postojanost na kemikalije i otapala bitno mu se poboljšava povišenjem kristalnosti polimera. PET homopolimer i neki PET kopolimeri nižeg stupnja mogu kristalizirati spontano držanjem određeno vrijeme u određenom temperaturnom rasponu iznad stakliša (80 °C). Maksimalna brzina kristalizacije je pri temperaturnom rasponu od 140 do 190 °C, a talište je na 254 °C. Kemijskom modifikacijom (kopolimerizacijom) moguće je smanjiti brzinu kristalizacije pa se tako može dobiti i polimer koji neće kristalizirati, odnosno polimer amorfne molekulske strukture.[3] U tablici 1. navedene su neke karakteristike PET-a.

Tablica 1. Osnovne karakteristike PET-a[7]

PET	
Molekulska formula	$(C_{10}H_8O_{4)}$
Gustoća	1,37 gcm^{-3}
Youngov modul elastičnosti	2800-3100 Nmm^{-2}
Rastezna čvrstoća	55-75 Nmm^{-2}
Granica elastičnosti	50-150 %
Zarezna žilavost	3,6 km^{-2}
Staklište	75 °C
Točka taljenja	260 °C
Toplinska provodnost	0,24 $Wm^{-1}K^{-1}$
Rastezljivost	$7x10^{-5}$ K^{-1}
Specifični toplinski kapacitet	1,0 $kJkg^{-1}K^{-1}$
Cijena	1,1-1,3 $Eurkg^{-1}$

1.1.1. Proizvodnja PET-a

PET nastaje polikondenzacijskom reakcijom tereftalne kiseline ili di-metil tereftalata i etilen glikola. Pripada skupini alifatsko-aromatskih zasićenih polimera. Polimerizacija se provodi obično iznad tališta poliestera, a dobivena taljevina se ekstrudira u vlakna (Terilen, Dacron) ili u granule za proizvodnju filmova i ploča. Polimerizacija je izravna polikondenzacijska reakcija monomera koja se događa odmah nakon esterifikacije/transesterifikacije.[10]



Slika 3. Polimerizacija[10]

PET se proizvodi iz nafte ili zemnog plina te se gotovo isključivo sastoji iz ugljika i vodika. Od 1,9 kg nafte proizvede se oko 1 kg PET-a. Glavna svjetska proizvodnja PET-a otpada na sintetska vlakna (60%) dok na proizvodnju boca otpada oko 30%. Utekstilnoj industriji PET se jednostavno zove "poliester"dok se naziv "PET" najčešće odnosi na ambalažne proizvode. Proizvodi se pod nazivima *Arnite*, *Impet* i *Rynite*, *Ertalyte*, *Hostaphan*, *Melinex* i *Mylar* filmovi, *Dacron*, *Diolen*, *Terylene* i *Trevira* vlakna. Kada se proizvede kao tanki film (često pod nazivom *Maylar*), PET se obično izolira aluminijem kako bi se smanjila propusnost. Taj postupak čini ga reflektirajućim i neprozirnim.[10]

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.[11] Drugi stupanj u oba slučaja 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 dotoplinske razgradnje nastalog polimera, ali i prisutnog etilen-glikola.

Transesterifikacija smjese dimetil-tereftalata i etilen-glikola provodi se pri 180 - 200 °C i uz katalizatore kao što su cinkov ili magnezijev acetat, titan alkali ili alkoksidi, i istodobnu destilaciju nastalog metanola. Proces polikondenzacije također se provodi u masi, pri temperaturi između tališta (265 °C) i temperature razgradnje (290 °C) poliestera, uz intezivno miješanje, pri sniženom tlaku i uz stalno odvajanje destilacijom nastalog etilen-glikola. Upravo o djelotvornosti tog odvajanja etilen-glikola ovisi i molekulska masa nastalog polimera.[11]

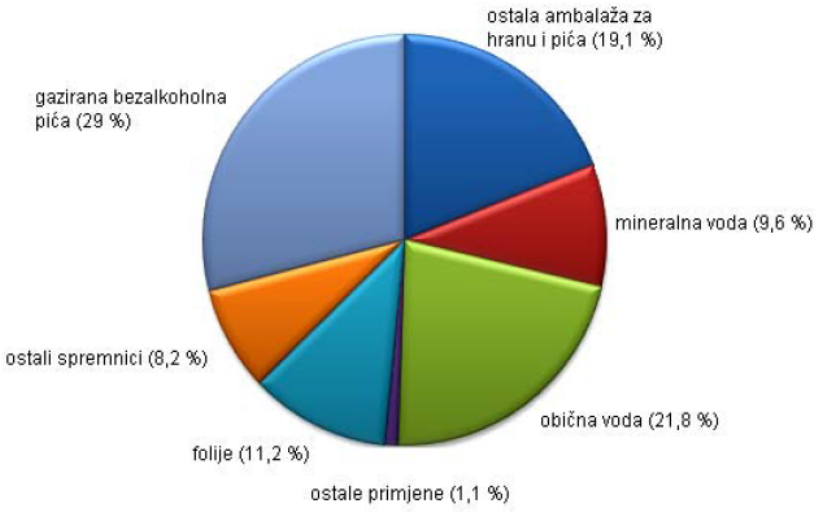
Kao katalizator prilikom polimerizacije koristi se antimon. Razvijeni su i alternativni katalizatori, koji su uglavnom temeljeni na titanu ili germaniju. Međutim, dosad razvijene alternative nisu uspjele napraviti veliki komercijalni uspjeh pa je antimon i dalje dominantan katalizator, koji koriste proizvođači PET-a.[12]

Radi spriječavanja 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.[5]

Kopolimeri se proizvode zamjenom etilen glikola s drugim glikolom, npr. cikloheksandimetanolom ili zamjenom tereftalne kiseline drugom kiselinom, npr. izoftalnom kiselinom. Modificirani PET osobito je pogodan za brze cikluse ili za izradbu otpresaka, predoblika ili boca debljih stijenki.[13]

1.1.2. Uporaba PET-a

Našu je svakodnevnicu gotovo nemoguće zamisliti bez uporabe plastike i gume. *Plastično doba*, kako je popularno nazvana druga polovina 20. stoljeća nastavlja se i u 21.stoljeću. Zbog svojih specifičnih svojstava, plastika i guma imaju vrlo raširenu primjenu. Međutim, već dugo to nisu samo jeftini zamjenski materijali već je upravo zahvaljujući njihovoj uporabi omogućena proizvodnja velikog broja proizvoda vrhunske kvalitete. S druge strane, mogućnost oporabe čini te materijale pogodnima i sa stajališta rastuće brigeza okoliš te smanjenja potrošnje prirodnih sirovina koje su postale sve slabije dostupne.Proizvodnja i preradba polimernih materijala jedina je grana industrije koja već jedno duže vremensko razdoblje bilježi stalnu stopu rasta proizvodnje, profita te broja zaposlenih.[11]



Slika 4. Područje primjene PET-a za ambalažu u Europi[11]

Oko 53 % PET-a potrošenog u Europi preradi se puhanjem u boce i spremnike za pakiranje pića. Najveće područje primjene PET-a jest pakiranje obične i mineralne vode, te gaziranih bezalkoholnih pića. Veliki je iskorak načinjen u području ambalaže mlijeka i mliječnih proizvoda koji se sve više pakiraju u PET ambalažu (slika 5.).



Slika 5. Boce za pasterizirano mlijeko[14]

Plastična ambalaža za gazirana pića počela se koristiti još 1960. uporabom nitrilnih boca za pakiranje Coca-Cole. Međutim toksikološki nalazi su potvrdili da akrilonitril monomer može biti kancerogen te su boce povučene s tržišta. Novom tehnikom injekcijskog puhanja PET boce su se počele koristiti kao ambalaža za gazirana pića. Prvi model sastojao se od okrugle ravne baze koja je bila dobivena postupkom

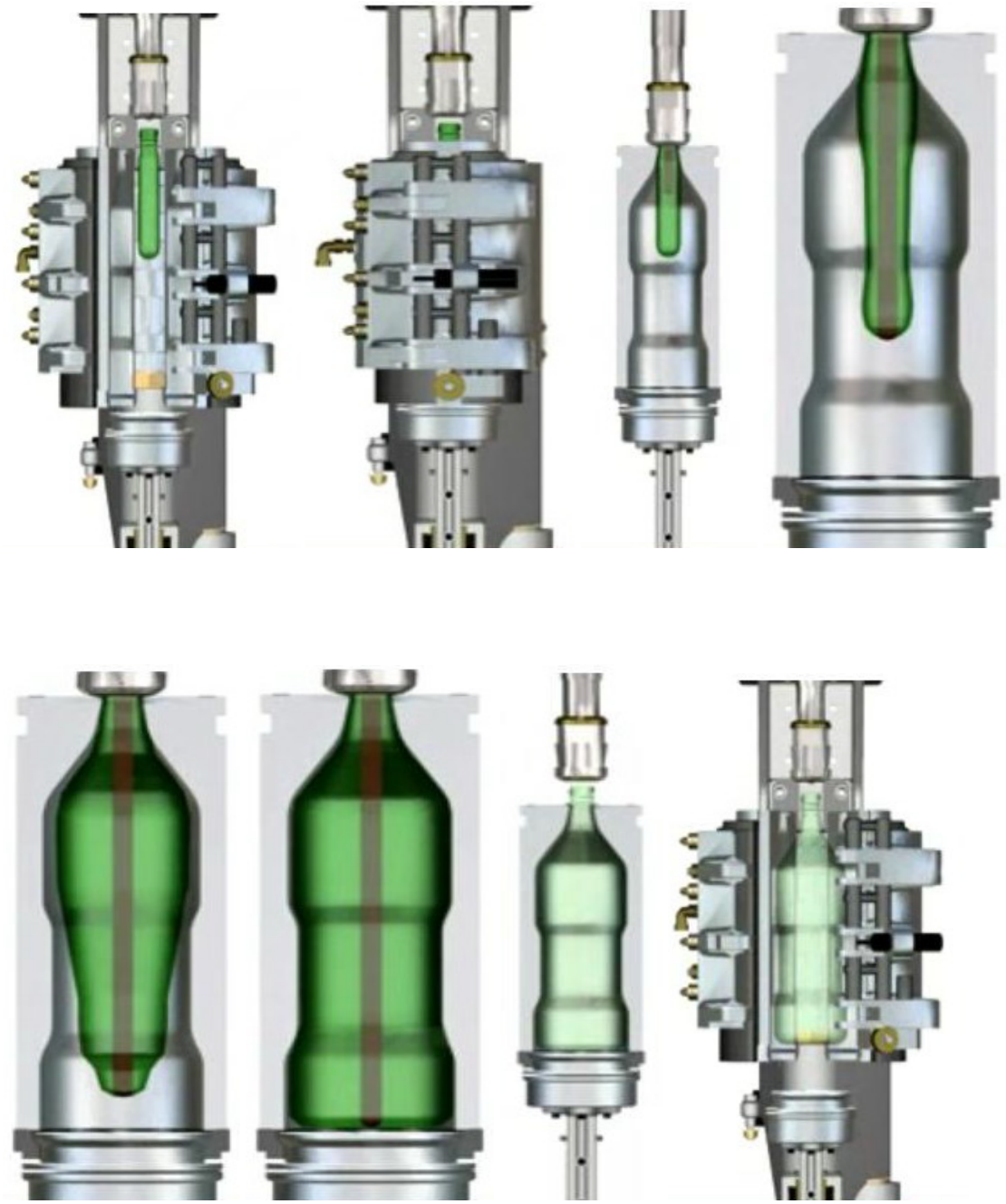
injekcijskog prešanja od poli etilena visoke gustoće (PE-HD) i fiksirana na bocu s otopljenim, vrućim adhezivom. Međutim, to je otežavalo proces recikliranja stoga su se i baze počele izrađivati od PET-a. Boca od jedne litre uzimala se kao standardna s obzirom na veličinu i težinu. U usporedbi sa staklenom bocom, PET boca nema barijerna svojstva poput stakla, propušta CO_2 i kisik. Ako bi se povećala debljina stijenki smanjila bi se brzina prijenosa $CO_{2,}$ ali bi i trošak ambalaže bio veći, stoga je dogovoren kompromis.[11]



Slika 6. PET boca za Coca-Colu[15]

1.1.3. Proizvodnja PET boca

PET boce izrađuju se postupkom injekcijskoga razvlačnog puhanja (slika 7.). Predoblici napravljeni injekcijskim prešanjem dvoosno se razvlače u kalupu za puhanje, pri čemu parametri puhanja utječu na mehanička svojstva, svojstva barijernosti i prozirnost napravljene boce.[16]



Slika 7. Postupna izrada boce u kalupu za puhanje od predoblika do gotovog proizvoda[17]

Temperatura pojedinih grijala može se regulirati jer područje oko spoja grla s tijelom boce često zahtijeva višu temperaturu da se može pravilno napuhati. 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 grama.[18] Na slici 8. su prikazani neki normirani oblici grla boca.



Slika 8. Razni oblici grla boca[19]

Zbog loše toplinske provodnosti PET-a vanjske površine stjenke 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. Na slici 9. prikazani su neki primjeri predoblika kod kojih nakon zagrijavanja na potrebnu temperaturu slijedi vrijeme temperaturnog izjednačavanja, koje omogućuje izjednačavanje temperature stijenke predoblika po cijeloj dužini. Stijenka 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.[16]

Kada predoblik napušta peć temperatura stjenke je između 90 i 110 °C. Dovoljno vremena za temperaturno izjednačavanje omogućuje pravilnu raspodjelu temperature u stjenci predoblika prije ulaska u kalup za puhanje. Predoblici koji pokazuju bitne razlike u temperaturnom profilu mogu dovesti do neravnomjernih stijenki boca. Do nepravilnog temperaturnog profila može doći ako vrijeme izjednačavanja nije dovoljno dugo, a zbog

slabe toplinske provodnosti stjenka predoblika uvijek ima mali temperaturni gradijent između vanjske strane (viša temperatura) i unutarnje strane (niža temperatura).[16]



Slika 9. Predoblici[20]

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. 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 izjednači 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 molekulskih 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.[16]

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.

Polietilenske vrećice visoke gustoće (PE-HD) i polietilenske vrećice niske gustoće (PE-LD) su ograničene u uporabi u nekim zemljama kao što su Irska, Njemačka, Južna Afrika, Tajvan i Mađarska upravo zbog problema koje predstavljaju za okoliš. Vrećice stvaraju više vizualni problem te nanose štetu životinjama, više nego ljudskom zdravlju. Godišnje tisuće životinja ugiba uslijed zapetljavanja ili gutanja vrećica i to sve zbog čovjekovog nesavjesnog gospodarenja otpadom (slika 10.). Isto kao i kod PET-a, polietilenske vrećice su visokog stupnja energijske iskoristivosti, te je energijska oporaba jedan od rješenja zbrinjavanja toga otpada.[13]



Slika 10. Ugrožavanje životinja plastičnim otpadom[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, kao i 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 (slika 11.). Stoga je pravilno gospodarenje plastičnim otpadom od velike važnosti.[13]



Slika 11. Gušenje morskih sisavaca plastičnim otpadom[22]

Ako se razmatraju utjecaji pojedinih materijala na okoliš, dolazi se do zaključka da polimeri imaju manje nepovoljnih utjecaja. Količina energije koja se rabi pri proizvodnji polimera znatno je manja od one koja se rabi pri proizvodnji drugih materijala, (primjerice staklo ili papir). Pri proizvodnji papira više se onečišćuje okoliš nego pri proizvodnji polimera. Već se dugo smatra kako uporaba polimernih dugovječnih materijala nije opravdana za proizvode kratkoga životnoga vijeka, posebice ako se razmišlja o potrošnji neobnovljivih izvora (nafte, zemnoga plina i ugljena), otpadu i zaštiti okoliša. Plastika koje primjerice u SAD-u ima u otpadu oko 18 % volumena stvara velike troškove pri gospodarenju otpadom. Brojna su komunalna poduzeća postigla značajne uštede prikupljanjem biološkoga otpada kojega je moguće kompostirati u posebnim spremnicima. Upravo se iz tih razloga brojni napori usmjeravaju na razvoj razgradljivih polimera, prije svega plastike, posebice za ambalažu i proizvode namijenjene jednokratnoj uporabi.[23]

U Hrvatskoj, zemlji koja je u razvoju, još nije toliko izražen problem polimernog otpada kao u nekim razvijenim zemljama, no ipak je u porastu. U svrhu očuvanja čovjekovog zdravlja i okoliša u gospodarenju otpadom potrebno se pridržavati određene hijerarhije postupaka:

- sprječavanje nastanka otpada i smanjivanje količine otpada,

- oporaba otpada čija se vrijedna svojstva mogu iskoristiti,

- zbrinjavanje otpada koji nema vrijednih svojstava za oporabljivanje.

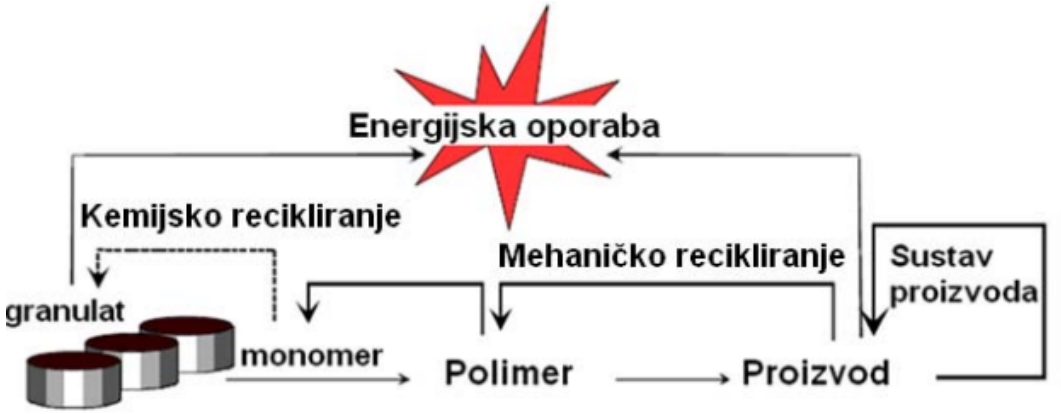
Tako se dolazi do pojma trajno održivog razvoja koji predstavlja razvitak koji podmiruje današnje potrebe bez ograničavanja budućih generacija u zadovoljavanju njihovih potreba. Jedan od ciljeva je očuvati prirodna i druga bogatstva, a cijeli sustav održivog razvoja utemeljen je kroz povezivanje okoliša, društva i gospodarstva.[13]

1.2.1. Oporaba plastičnog otpada

Hijerarhija sustava upravljanja otpadom prema redoslijedu poželjnosti sastoji od sljedećih faza: smanjenje uporabe resursa (što dovodi i do manjeg stvaranja otpada), ponovljena (višekratna) uporaba, OPORABA, spaljivanje (bez oporabe energije) i odlaganje. Cilj prve faze je dizajnirati proizvode na način da se uporaba resursa (materijala i energije) u fazi proizvodnje i uporabe svede na minimum, kao i količina nastalog otpada i emisije u okoliš. Ovakav dizajn ujedno olakšava ponovnu uporabu i oporabu i to je tzv. dizajn za okoliš (engl. *Design For the Environment*). Dakle, prevencija nastanka otpada započinje od samog dizajna proizvoda, najvažnija je karika u pravilnom gospodarenju otpadom, no često je i najzapostavljenija u hijerarhiji. Ponovljena uporaba znači postupak kojim se uporabljeni proizvodi, odnosno njihovi dijelovi ponovno koriste za istu svrhu za koju su originalno i napravljeni. Trajnost je jedno od osnovnih svojstava polimernih materijala te se mogu uspješno ponovljeno koristiti. Za uspješnost ove faze potrebno je iskorištene polimerne proizvode vratiti proizvođačima, koji mogu koristiti njihove dijelove u novim proizvodima. No, broj ciklusa ponovljene uporabe polimernih materijala je ograničen i tada se pristupa procesima oporabe.[24]

Oporaba otpada jest svaki postupak ponovne obrade otpada 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. Danas su razvijeni brojni postupci oporabe polimernog otpada, u cilju njegovog što boljeg iskorištavanja, a to su:[24]

1. materijalna oporaba koja može biti:
    - mehanička oporba ili recikliranje,
    - kemijska oporaba,
    - otopinska oporaba.
2. energijska oporaba.



Slika 12. Mogućnosti oporabe PET ambalaže[10]

Mehanička oporaba, odnosno recikliranje, najpoznatiji je oblik oporabe polimera. Obavlja se uglavnom taljevinskim postupcima gdje se otpad toplinom prevodi u visokofluidno stanje (taljevinu), najčešće u ekstruderima te se od njega oblikuju nove tvorevine. Na ovaj način može se oporabiti oko 80 % plastomera. Važno je naglasiti da je mehanička oporaba ekonomski i tehnički izvediva samo za homogeni (jednokomponentni) polimerni otpad, što znači da je potrebna identifikacija i razvrstavanje otpada da bi se dobio kvalitetan oporabljeni materijal. No, razvrstavanje je bitno i za ostale postupke oporabe. Identifikacija komponenti polimernog otpada i njihovo razvrstavanje je najzahtjevnija i najskuplja faza oporabe.[24]

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.[25]

Otopinska oporaba osniva se na različitoj topljivosti polimera iz heterogenog polimernog otpada u odgovarajućem otapalu pri različitim temperaturama (sumativno otapanje) ili na izdvajanju svake komponente zasebnim otapalom (selektivno otapanje).

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.[25]

I konačno, ma koliko savršeni postupci oporabe bili, uvijek ima ostataka koji se na kraju moraju negdje odložiti. Odlaganje je najjednostavniji, najrašireniji i najstariji način zbrinjavanja otpada. Trenutno se u Svijetu oko 90% ukupno proizvedenog komunalnog otpada odlaže, a oko 60-70% na divljim odlagalištima, što govori o ogromnim količinama otpada koje se mora početi zbrinjavati na odgovarajući način. Ekobilance pokazuju da ne postoji samo jedan ekološki razuman postupak oporabe, nego su to ovisno o situaciji; kemijska, mehanička ili energijska oporaba, ili najčešće njihova kombinacija.[25]

1.2.2. Recikliranje PET-a

Povećane količine plastičnog otpada, bez učinkovitog postupka zbrinjavanja, dovode do onečišćenja okoliša i brojnih drugih negativnih posljedica. Zbog toga je važan dobar sustav gospodarenja otpadom koji obuhvaća prevenciju nastanka otpada, minimiziranje količine otpada, ponovnu uporabu kad god je to moguće te različite postupke zbrinjavanja od kojih iznimnu važnost te ekološku dobrobit donose različiti postupci recikliranja. 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). 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. Dakle, 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]

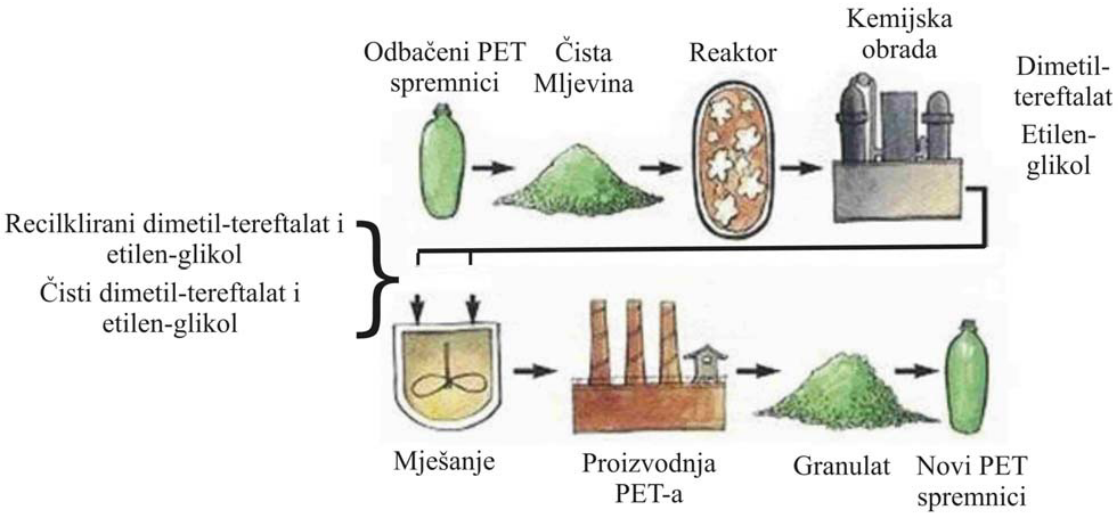
Zbog intenzivne uporabe polimernih materijala za pakiranje prehrambenih i neprehrambenih proizvoda, najveća količina plastičnog otpada potječe upravo od ambalaže. Jedan od najčešće upotrebljavanih ambalažnih polimernih materijala svakako je poli(etilen-tereftalat). Njegova najzastupljenija primjena kao ambalažnog materijala je pakiranje osvježavajućih pića, vode i mlijeka. Također se uporabljiva za pakiranje neprehrambenih proizvoda, primjerice deterdženata i kozmetike. Ovako intenzivnom uporabom PET-a stvara se velika količina otpada koju je potrebno zbrinuti na odgovarajući način.[26]

Iako se svi plastomeri mogu reciklirati, recikliranje PET boca je praktičnije od ostalih plastičnih proizvoda. Glavni razlog je taj što se plastične boce za gazirana pića te vodu isključivo rade od PET-a što ih čini lako prepoznatljivim u tijeku recikliranja. PET ima identifikacijski kod 1 te je kao i brojna plastika, pogodan za energijsku oporabu (spaljivanje), budući da se sastoji od ugljika, vodika i kisika s elementima katalizatora čija količina je neznatna (bez sumpora). Na slici 13. prikazan je simbol koji se koristi za identifikacijski kod. Sastoji se od tri strelice koje su usmjerene u smjeru okretanja kazaljki na satu čineći trokut u kojem se nalazi broj, često sa akronimom koji označava plastiku ispod trokuta. Kada nema broja, simbol predstavlja univerzalni simbol recikliranja i predstavlja materijal koji je općenito moguće reciklirati.[7]



Slika 13. Identifikacijski kod PET-a[27]

PET boce se sakupljaju i razvrstavaju prema boji, ručno ili pomoću stroja. U strojnom razvrstavanju, odvajaju se materijali kao što su PVC, staklo, itd. te se boce razvrstavaju prema veličini i obliku. Boce se tada baliraju i šalju u postrojenje za recikliranje na obradu. Novi poboljšani način recikliranja PET otpadnih boca pod nazivom od boce do boce (slika 14.) razvile su tvrtke *Schmalbach-Lubeca* i *Bühler Technology Group*. Konačni proizvod je nova boca za piće. U sustavu se od mljevenog PET-a može dobiti granulat bez predsušenja uporabom ekstrudera s dvanaest pužnih vijaka. Prednost tog postupka je u tome što dobiveni regranulat PET-a ima nižu cijenu nego li granulat pridobiven dosadašnjim 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.[7]



Slika 14. Recikliranje PET otpadnih boca pod nazivom od boce do boce[7]

Glavne značajke ovog postupka recikliranja su:[28]

• brzina procesa,

• visok stupanj preciznosti postupka usitnjavanja PET otpada – selektivno usitnjavanje,

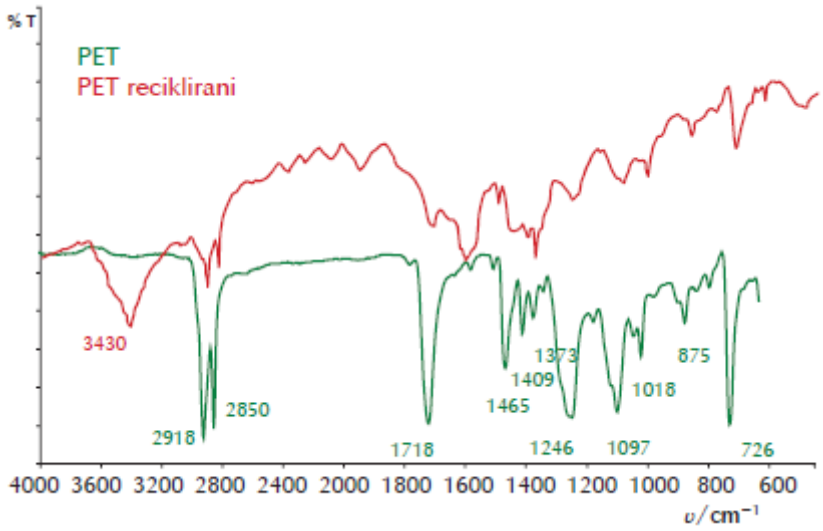
• manja potrošnja energije,

• niži troškovi opreme – nema uporabe kemijskih sredstava,

• kvalitetniji proces recikliranja – jedinstveni sustav kontrole kvalitete.

1.2.2.1. Mehaničko recikliranje PET-a

Prvi postupak mehaničkog recikliranja PET-boca proveden je 1977. godine. Prednosti postupka mehaničkog recikliranja PET-a su niski 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. Dakle, postupak prerade PET-a pri visokim temperaturama može uzrokovati promjene u njegovoj strukturi te depolimerizaciju.[5,6] Slika 15. prikazuje FTIR-spektar PET-a te PET-a nakon postupka mehaničkog recikliranja. Iz rezultata je vidljivo da se recikliranjem gubi karakterističan izgled spektra PET-a, dolazi do pada intenziteta vrpci karakterističnih za polimer PET (posebno za –CO skupine na 1718 cm^{-1} i za –COO skupine na 1246 cm^{-1}). Taj pad intenziteta karakterističnih vrpci za PET uzrokovan je depolimerizacijom polimera PET-a i nastankom kraćih lanaca, tj. oligomera. Također se javlja vibracijska vrpca na 3400 cm^{-1} za hidroksilne skupine koje nastaju kao posljedica razgradnje.



Slika 15. FTIR-spektar čistog polimera PET-a i PET-a nakon postupka recikliranja[26]

Drugi problem prilikom recikliranja moguća je 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). 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.[5] Ukoliko se PET reciklira kao heterogeni polimerni materijal, tj. s određenom, ali u pravilu vrlo malenom količinom drugih polimernih materijala 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 uporabe tako recikliranog materijala.

Da bi reciklirani PET bio prikladan za uporabu u kontaktu s namirnicama, tj. da bi se uporabljivao kao ambalažni materijal za prehrambene proizvode, potrebna je stroga kontrola procesa, tj. prisutne nečistoće moraju biti prisutne samo u dozvoljenim koncentracijama. Provode se testovi onečišćenja da bi se oponašala upotreba PET boca koje se nekad pri sekundarnoj uporabi uporabljuju za čuvanje kemikalija, deterdženata, itd. Ako mehanički reciklirani PET ne zadovoljava zahtjeve zdravstvene ispravnosti i/ili nema dovoljno dobra mehanička i reološka svojstva da bi se uporabljivao za boce za pakiranje napitaka, uporabljiva se za ostale namjene kao što su filmovi i folije za neprehrambene proizvode, za poliesterska vlakna (izrada odjeće, tepiha, sportske opreme), u građevinskoj industriji kao električni izolator, za izradu namještaja, u automobilskoj industriji i za dijelove kućanskih aparata.[26]

1.2.2.2. Kemijsko recikliranje PET-a

Kemijsko recikliranje PET-a obuhvaća postupke depolimerizacije te, ovisno o primijenjenim metodama i reakcijskim uvjetima, rezultira potpunom depolimerizacijom do monomera ili djelomičnom depolimerizacijom do različitih vrsta oligomera. Metode koje se najčešće primjenjuju za kemijsko recikliranje PET-a su glikoliza i hidroliza (alkalijska depolimerizacija).[29] 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 vrsta oligomera. Udio

etilen-glikola značajan je za tijek reakcije jer pomiče kemijsku ravnotežu ka depolimerizaciji PET-a. Monomeri EG i BHET mogu se uporabljivati kao monomeri za proizvodnju PET-a, a nastali oligomeri kao intermedijari za proizvodnju različitih vrsta nezasićenih poliestera ili poliuretana.[30] Kao katalizator za reakciju glikolize uporabljiva se cinkov acetat.

Nakon postupka glikolize uzorci degradiranog 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*). Kada se reakcija glikolize provodi kratko vrijeme, uglavnom dolazi do nastajanja oligomera, no produljenim vremenom reakcije povećava se udio nastalih monomera. 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. 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, tj. razlaganje postupkom alkalijske depolimerizacije zapravo je hidroliza PET-a katalizirana natrijevim hidroksidom. Produkti reakcije su etilen-glikol i natrijev tereftalat, Na_2TPA.[31]

1.3. Toplinska razgradnja polimera

Polimeri, kao i svi ostali materijali, podložni su procesu razgradnje za vrijeme proizvodnje i uporabe. Pod razgradnjom polimera podrazumijevaju se kemijske i fizičke promjene u strukturi polimera koje rezultiraju neželjenim promjenama uporabnih svojstava.[32] Općenito, razgradnja polimera obuhvaća razgradnju pod utjecajem topline (toplinska razgradnja), kisika (oksidacijska razgradnja) i atmosferilija (starenje), mehaničkih opterećenja, zračenja, bioloških utjecaja ili najčešće njihovom kombinacijom. Toplinska razgradnja polimera odnosi se na slučajeve kada polimer pri povišenim temperaturama podliježe kemijskim promjenama bez prisutnosti druge tvari. Toplinska razgradnja polimera općenito se dijeli na tri skupine. Prvu skupinu predstavlja potpuna razgradnja cijepanjem glavnog lanca, a drugu odvajanje bočnih

skupina pri čemu nastaju hlapljivi produkti i karbonizirani ostatak. Treću skupinu predstavlja razgradnja umreženih polimera koji oslobađaju značajne količine ugljika.[33]

Istraživanje mehanizma toplinske razgradnje važno je ne samo za razumijevanje preradbe, skladištenja i uporabe, već i zbog mogućeg recikliranja polimera.[34] Najčešće se toplinska razgradnja (stabilnost) polimernih materijala određuje dinamičkom termogravimetrijom.

1.3.1. Toplinska razgradnja PET-a

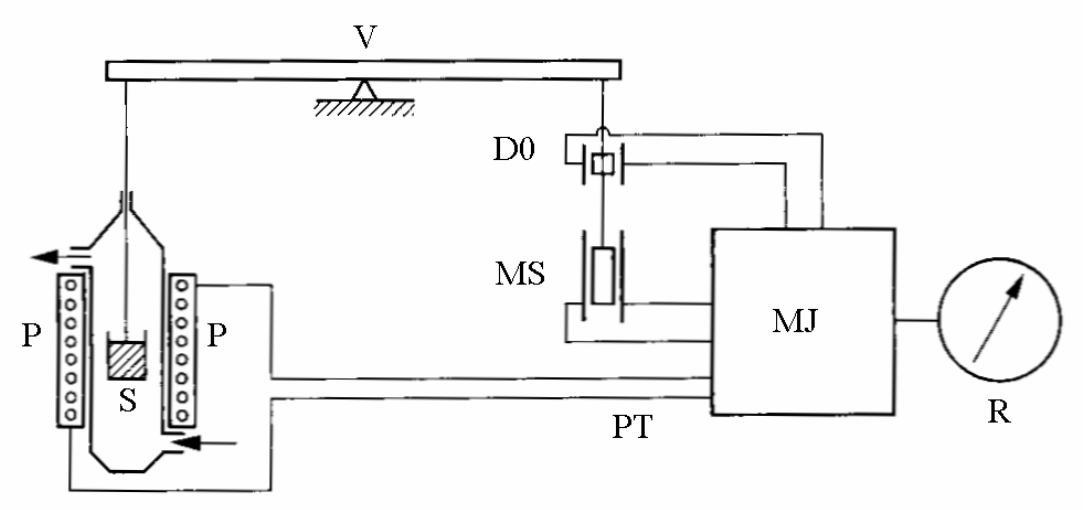
Tipovi razgradnje PET-a koji se mogu javiti tijekom prerade su hidrolitička, toplinska i vjerojatno najvažnija termooksidacijska razgradnja. Prilikom razgradnje PET-a dolazi do promjene boje (diskoloracija), pucanja lanca što rezultira sniženom molekulskom masom, stvaranjem acetaldehida i“gel” ili “riblje-oči” (engl. *fish-eye*) formacija. To predstavlja problem kada su optički zahtjevi polimera vrlo visoki kao primjerice kada se PET koristi za izradu boca za vodu.[31] Acetaldehid je uobičajeno bezbojan plin voćnog mirisa. Stvara se prirodno u voću, ali može uzrokovati odbojan miris kod vode u bocama. Visoke temperature (PET se tali iznad 260°C), visoki tlak, brzina ekstrudiranja (visoko smično rastezanje povisuje temperaturu) i dugo vrijeme zadržavanja u bubnju, sve to pridonosi nastanku acetaldehida. Kada se acetaldehid proizvede, neki od njegovih ostataka rastapaju se u stjenci spremnika te difundiraju u proizvod koji se nalazi unutra, mijenjajući okus i aromu. To nije takav problem za proizvode kao što je šampon, za voćne sokove, koji već sadrže acetaldehid ili ostala bezalkoholna pića. Međutim za vodu u bocama, vrlo je važan niski sadržaj acetaldehida, jer kod nje ništa ne mijenja aromu.

Toplinska i termooksidacijskarazgradnja rezultiraju lošim karakteristikama prerade i karakteristikama materijala. Jedan način za sprječavanje toga je uporaba kopolimera. Komonomeri kao što su cikloheksandimetanol ili izoftalna kiselina snižavaju talište i stupanj kristalnosti PET-a (što je osobito važno kada se materijal koristi u proizvodnji boca). Prema tome se materijal može oblikovati pri nižim temperaturama i/ili s manjim silama. To pomaže prevenciji razgradnje, smanjenjem sadržaja acetaldehida u završnom proizvodu do prihvatljive razine. Drugi načini za poboljšanje stabilnosti polimera su upotrebe stabilizatora, većinom antioksidansa kao što su fosfiti. Nedavno provedena

istraživanja pokazala su mogućnost stabilizacije PET-a na molekulskoj razini materijala uporabom nano strukturnih kemikalija.[31]

1.4. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijskom analizom (TG) mjeri se promjena mase uzorka tijekom programiranog zagrijavanja definiranom brzinom (linearni temperaturni program). Osnovni dio uređaja je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi ispitni uzorak umetnut je u termopeć (slika 16.). Otklon vage iz ravnoteže, nastao zbog promjene mase uzorka, kompenzira se automatski pomoću električnog modulatora, a promjena jakosti struje izravno jeproporcionalna promjeni mase uzorka. Kroz termovagu protječe inertni ili reaktivni plin (N_2, O_2, He, Ar, zrak).

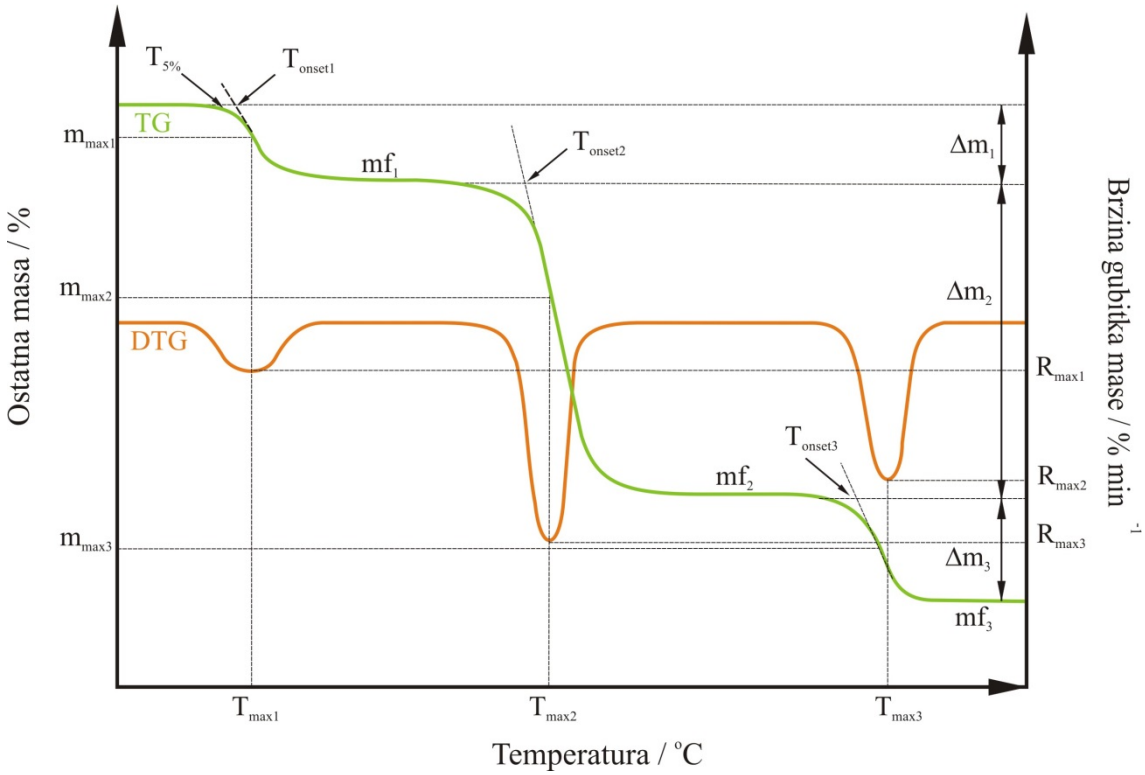


Slika 16. Shema *TG* uređaja: V - vaga, S - uzorak, P - peć, PT – programiranje temperature, D0 - detektor nulte točke, MS - magnetski svitak za kompenzaciju mase,MJ - modularna jedinica, R - registracijski uređaj.[35]

Osim mjerenja promjene mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (dinamička termogravimetrija) ili u ovisnosti o vremenu (izotermna termogravimetrija) uređaj bilježi i prvu derivaciju mase uzorka po temperaturi *dm/dT*, odnosno po vremenu *dm/dt* (diferencijalna dinamička odnosno izotermna krivulja). Termogravimetrijska krivulja pokazuje seriju manje ili više oštrih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima

stalne mase. Oblik krivulje ovisi o uvjetima eksperimenta: brzini zagrijavanja, obliku i masi uzorka te vrsti plina koji protječe kroz peć. Iz krivulje se može kvantitativno odrediti gubitak mase nastao toplinskom obradom, primjerice sadržaj pojedine komponente u ispitivanom materijalu (hlapljive komponente, vlaga, otapalo, omekšavalo, nesagorivi materijal: pepeo, anorgansko punilo, itd.) ili udjel toplinski razgrađene tvari, kao i raspon temperatura unutar kojeg se događa toplinska promjena. Diferencijalna krivulja pokazuje seriju maksimuma koji odgovaraju pojedinim stupnjevima gubitaka mase tvari.

Rezultat neizotermne termogravimetrijske analize je TG krivulja (slika 17. zelena krivulja) koja predstavlja promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi. Deriviranjem TG krivulje dobije se diferencijalna termogravimetrijska krivulja (DTG) koja predstavlja brzinu gubitka mase uzorka s temperaturom (slika 17. narančasta krivulja) ili vremenom.



Slika 17. Određivanje značajki *TG* i *DTG* krivulja[36]

Iz TG i DTG krivulja određuju se značajke pomoću kojih se procjenjuje toplinska stabilnost polimera:

- temperatura početka razgradnje uzorka (T_{onset} / °C), određuje se kao sjecište bazne linije i tangente povučene na silazni dio DTG krivulje,
- temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$ / °C),
- temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max} / °C), odgovara minimumu DTG krivulje,
- maksimalna brzina razgradnje (R_{max} / %min^{-1}),
- konverzija pri maksimalnoj brzini razgradnje (α_{max}),
- gubitak mase u pojedinom razgradnom stupnju (Δm / %),
- ostatna masa na kraju procesa toplinske razgradnje (m_f / %).

Toplinska razgradnja može se odvijati u jednom ili više razgradnih stupnjeva što se na TG krivulji uočava kao promjena mase, a na DTG krivulji postojanjem jednog ili više minimuma (pikova). Za polimere koji se toplinski razgrađuju u više stupnjeva navedene značajke određuju se za svaki stupanj razgradnje.

Termogravimetrijska metoda omogućava praćenje fizikalnih pojava (npr. hlapljenje, sublimaciju, sorpciju) te kemijskih pojava i reakcija koje se zbivaju uz gubitak mase tvari. Karakterizacija polimera TG analizom uključuje kvantitativnu i kvalitativnu analizu polimera, mješavina polimera, polimernih smjesa i niskomolekulnih komponenata te praćenje i kinetičku analizu kemijskih procesa u prvom redu toplinske i termooksidacijske razgradnje.

1.5. Kinetika heterogenih kemijskih reakcija

Kinetički podatci o reakcijama u čvrstom stanju od praktičnog su interesa za velik broj tehnološki važnih procesa kao što je termooksidacijska i toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina. Kinetika kemijskih reakcija proučava brzinu pretvorbe reaktanata u produkte i mehanizam pretvorbe. Dva su osnovna razloga izračunavanja brzine kemijske reakcije, odnosno provođenja kinetičke analize. Prvi je razlog određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa, kao što su temperatura, tlak i koncentracija, što omogućava predviđanje brzine kemijske reakcije za bilo koje uvjete, a ne samo za eksperimentalne iz kojih je ta ovisnost određena. Drugi je razlog istraživanje mehanizma kemijske reakcije. Pod mehanizmom kemijske reakcije u homogenoj fazi općenito se misli na slijed elementarnih reakcija od početnih reaktanata

do konačnih produkata, dok u heterogenim sustavima uvijek mora postojati i fizički proces prijenosa tvari do granične površine faza na kojoj se odigrava kemijska reakcija.[32] Stoga je za poznavanje mehanizma heterogenih kemijskih reakcija potrebno poznavati sve moguće elementarne reakcije i fizičke procese te brzine kojima se isti odvijaju.

Eksperimentalne tehnike iz kojih se dobivaju podatci za provođenje kinetičke analize najčešće ne mogu mjeriti brzinu elementarnih reakcija već ukupnu brzinu, a dobro je poznato kako najsporija elementarna reakcija ima najveći utjecaj na ukupnu brzinu reakcije. Iz navedenog slijedi da se na osnovu ukupne brzine reakcije i kinetičkog modela koji je opisuje rijetko kada može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa pa je prikladnije u ovim slučajevima umjesto pojma "mehanizam" koristiti pojam "kinetička shema" procesa. Kinetička shema definira se kao slijed elementarnih reakcija koje utječu na promjene fizičkih svojstava zabilježenih toplinskim metodama analize.[37]

Razvoj kinetičkih modela, odnosno izračunavanje brzine i kinetičkih parametara procesa ima veliko praktično značenje, osobito za određivanje stabilnosti materijala u uvjetima preradbe i primjene, kao i za predviđanje korisnog vijeka trajanja proizvoda. Pod pojmom "kinetički model" misli se na matematičku jednadžbu koja opisuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. To je najčešće polinom, eksponencijalni ili potencijski izraz i određuje se na osnovi eksperimentalnih kinetičkih istraživanja. Kinetički modeli pretpostavljeni temeljem poznatog mehanizma reakcije nazivaju se mehanistički kinetički modeli, dok se empirijski kinetički modeli donose usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavki o mogućem mehanizmu. Kinetički model, bilo mehanistički ili empirijski, mora se eksperimentalno potvrditi ili odbaciti testiranjem s eksperimentalnim rezultatima, a odabire se onaj koji najbolje zadovoljava kriterije točnosti.[32]

1.5.1. Kinetička analiza procesa toplinske razgradnje polimera

Toplinska razgradnja polimera i polimernih mješavina u većini slučajeva predstavlja složen, odnosno heterogeni proces sastavljen od niza paralelnih i/ili slijednih elementarnih stupnjeva, aktiviran vanjskim djelovanjem toplinske energije. Cilj

kinetičke analize je potpuno kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Eksperimentalni podatci potrebni za kinetičku analizu toplinski aktiviranih heterogenih kemijskih reakcija dobivaju se primjenom termoanalitičkih metoda kao što su termogravimetrijska analiza, diferencijalna pretražna kalorimetrija i diferencijalna toplinska analiza (DTA) pri izotermnim i dinamičkim uvjetima.[38] Budući da nisu u stanju detektirati elementarne reakcije i njihov slijed već samo ukupnu promjenu promatranog fizičkog svojstva one ne daju nikakve informacije o mehanizmu kemijske reakcije. Stoga se često koriste u kombinaciji s FT-IR-om, plinskom kromatografijom (GC) i masenom spektroskopijom (MS) za analizu plinovitih produkata reakcije ili rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD) i FT-IR-om za analizu čvrstih produkata reakcije. Kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se kinetičkom jednadžbom za reakcije u jednom stupnju koja se definira kao produkt dviju funkcija, od kojih jedna ovisi o temperaturi, a druga o stupnju konverzije:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \qquad (1)$$

gdje je r brzina reakcije (min^{-1}), $k(T)$ konstanta brzine reakcije (min^{-1}), $f(\alpha)$ kinetički model, T temperatura (K), t vrijeme (min), α konverzija.[32] Za TG mjerenja konverzija se definira kao omjer gubitaka mase u bilo kojem trenutku i ukupnog gubitka mase za dani stupanj razgradnog procesa:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \qquad (2)$$

gdje je m trenutna masa uzorka, m_0 početna masa uzorka i m_f konačna masa uzorka. Za konstantu brzine reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost:

$$k(T) = A \cdot \exp(-\frac{E}{RT}) \quad (3)$$

gdje je A predeksponencijalni faktor (min^{-1}), E aktivacijska energija ($Jmol^{-1}$) i R opća plinska konstanta ($JK^{-1}mol^{-1}$). Uvrštavanjem jednadžbe (3) u jednadžbu (1) dobije se opća kinetička jednadžba:[38]

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

Ova jednadžba opisuje ukupan proces i njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti E, A i $f(\alpha)$, tzv. "kinetički triplet", mogu opisati ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost. Budući da eksperimentalne tehnike nisu u stanju detektirati elementarne reakcije, tako i Arrheniusovi parametri nisu stvarni, već ukupni (prividni) parametri procesa i pravo je pitanje kako ih ispravno interpretirati.[39]

1.5.2. Određivanje kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije

Dinamička TG analiza provodi se stalnom brzinom zagrijavanja $\beta=dT/dt$, pri čemu opća kinetička jednadžba (4) poprima oblik:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta\frac{d\alpha}{dT} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot f(\alpha) \quad (5)$$

U integriranom obliku ova jednadžba ima oblik:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (6)$$

Za rješavanje ovih jednadžbi, odnosno određivanje kinetičkih parametara iz eksperimentalnih podataka, postoji veliki broj metoda koje su diferencijalne ako se zasnivaju na jednadžbi (5), odnosno integralne ako se zasnivaju na jednadžbi (6). Najčešći pristup određivanju kinetičkih parametara iz DTG podataka temelji se na podešavanju unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima (engl. *model-fitting*).[40] Najčešće primjenjivani kinetički modeli za reakcije u čvrstom stanju i njihovi integralni oblici prikazani su u tablici 2. Izračunavanje kinetičkih parametara iz samo jedne eksperimentalne α-T krivulje nije pouzdano budući da je dokazano da gotovo svaki pretpostavljeni $f(\alpha)$ može zadovoljavajuće opisati eksperimentalne podatke na osnovi drastičnih promjena vrijednosti E i A, koje u stvari kompenziraju razliku između stvarnog i pretpostavljenog kinetičkog modela. Primjena ovakvog pristupa rezultira prosječnim vrijednostima E i A i ne ukazuje na složenost i moguće promjene u mehanizmu i kinetici procesa promjenom T i α. Konačno, postoji mogućnost da se među pretpostavljenim modelima ne nalazi stvarni $f(\alpha)$. Stoga ovaj pristup i metode izračunavanja koje ga koriste rezultiraju vrlo nepouzdanim vrijednostima kinetičkih parametara što predstavlja temelj nepovjerenja u metode dinamičke kinetike.[38]

Kinetički parametri mogu se pouzdano izračunati bez pretpostavljanja kinetičkog modela i to na osnovi nekoliko eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja. Budrugeac[38] je predložio opći algoritam za izračunavanje kinetičkih parametara iz dinamičkih podataka prikazan na slici 18.

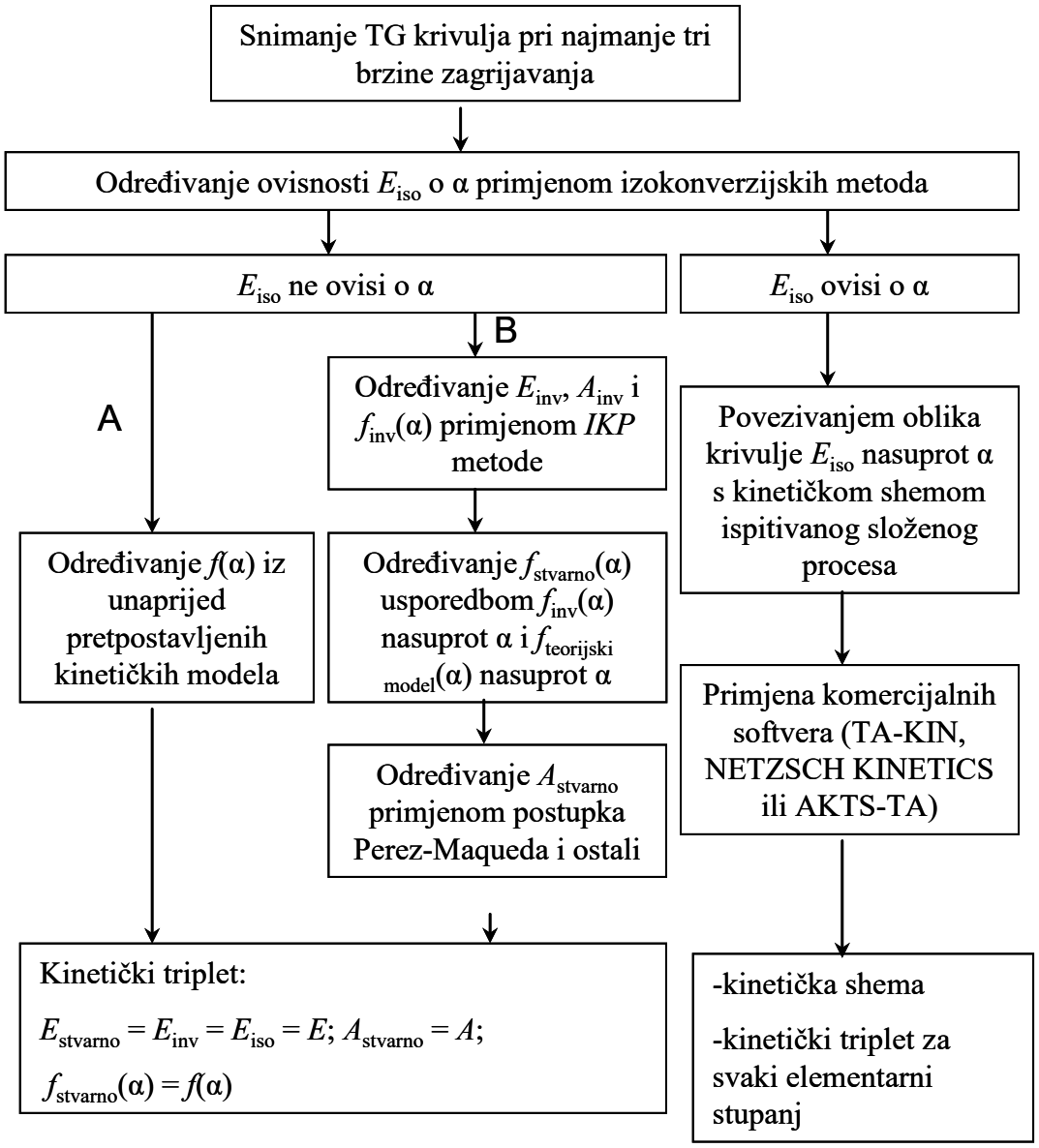
Tablica 2. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju.[39]

Mehanizam	**Oznaka**	***f*(α)**	***g*(α)**
Red reakcije	*Fn*[a]	$(1-\alpha)^n$	$-\ln(1-\alpha)$, za n = 1 $(1-(1-\alpha)^{(-n+1)})/(-n+1)$, za n ≠ 1
Statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)	*Am*[b] (0,5≤*m*≤4)	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/m)}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/m}$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	*R2*	$(1-\alpha)^{1/3}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	*R3*	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
Jednodimenzijska difuzija	*D1*	$1/2\alpha$	α^2
Dvodimenzijska difuzija	*D2*	$1/[-\ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Trodimenzijska difuzija (Jander)	*D3*	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Trodimenzijska difuzija (Ginstling-Brounshtein)	*D4*	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$
Zakon potencija	*Pz*[c]	$z\alpha^{(1-1/z)}$	$\alpha^{1/z}$

[a]*n* = 1/2 odgovara reakciji na granici faza (R2), *n* = 2/3 reakciji na granici faza (R3); *n* = 1 odgovara Avrami-Erofeevom kinetičkom modelu kada je *m* = 1.

[b]*m* je cijeli broj (1, 2, 3 i 4) kada je rast nukleusa proporcionalan graničnoj fazi, ali može imati i vrijednosti 0,5, 1,5 i 2,5 ako difuzija kontrolira rast nukleusa.

[c]*z* = 2/3, 2, 3 ili 4.



Slika 18. Opći algoritam za određivanje kinetičkih parametara iz dinamičkih TG podataka.[38]

Budući da su kinetički parametri međusobno povezani, vrlo je bitno započeti kinetičku analizu određivanjem jednog parametra s visokom točnošću, a to je *E*.[32] U tu svrhu primjenjuju se izokonverzijske metode koje ne zahtijevaju poznavanje *f(α)*, ali zahtijevaju snimanje TG krivulja pri različitim brzinama zagrijavanja (*model-free*metoda). Izokonverzijske metode omogućavaju i određivanje funkcijske ovisnosti *E* o *α* te se smatraju najpouzdanijim kriterijem utvrđivanja kompleksnosti procesa. Prema

Vyazovkinu i Lesnikovichu[41] oblik ovisnosti E nasuprot α izračunat izokonverzijskim metodama može se povezati s kinetičkom shemom ispitivanog procesa.

1.5.3. Izokonverzijske metode kinetičke analize

Izokonverzijske metode kinetičke analize dijele se na linearne i nelinearne. Kod linearnih metoda energija aktivacije procjenjuje se iz nagiba pravca, dok se u integralnim i diferencijalnim nelinearnim metodama energija aktivacije procjenjuje iz specifičnih minimalnih uvjeta. Budrugeac i ostali[42] dokazali su da nelinearna diferencijalna metoda kao i modificirana nelinearna integralna metoda dovode do rezultata sličnih onima dobivenim uporabom Friedmanove linearne diferencijalne metode. Također, Budrugeac i Segal[43] pokazali su da nelinearna integralna metoda dovodi do rezultata sličnih onima dobivenim uporabom Flynn-Wall-Ozawa i Kissinger-Akahira-Sunose metoda. Autori zaključuju ukoliko E ne ovisi o α sve navedene metode rezultirat će istom vrijednošću energije aktivacije. Razlike između vrijednosti E određene diferencijalnom metodom i integralnom metodom moći će se uočiti samo u slučaju kada E ovisi o α.

Najpoznatije linearne integralne izokonverzijske metode su Flynn-Wall-Ozawa (FWO)[44] i modificirana Kissingerova (Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)[43] metoda, a linearna diferencijalna izokonverzijska metoda je Friedmanova (FR).[45] Uporabljuju se, također i Kissingerova[46] metoda, Li-Tang metoda (LT) i Vyazovkinova nelinearna metoda.[32]

Flynn-Wall-Ozawa metoda temelji se na jednadžbi (7):

$$\log \beta = \log \frac{AE}{Rg(\alpha)} - 2{,}315 - 0{,}4567 \frac{E}{RT} \qquad (7)$$

Crtanjem ovisnosti *log* β, odnosno *ln* (β/T^2) nasuprot *1/T* za svaki α=*konst*. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.

Friedmanova metoda osniva se na jednadžbi (8):

$$\ln\left[\beta\frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \qquad (8)$$

pa se crtanjem ovisnosti *ln [βdα/dT]* nasuprot *1/T* za svaki α=*konst*. i primjenom linearne regresijske analize dobije niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi aktivacijska energija za određenu konverziju.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Prikupljena je korištena PET ambalaža zajedno s čepom i etiketom, slika 19 (a). Boce su isprane destiliranom vodom, a zatim su uklonjeni etiketa i čep, slika 19 (b).



Slika 19. PET boce (a) sa etiketom i čepom i (b) bez etikete i čepa

Tijelo boce odvojeno je i isjeckano na komadiće dimenzija 5x5 mm (slika 20.).



Slika 20. Isjeckani komadići PET boca

Komadići PET boca su zatim ispirani u vrućoj 2 mas.% NaOH otopini30 minuta, pri 80 °C a zatim su isprani u destiliranoj vodi i sušeni u sušioniku 24 sata pri 120 °C (slika 21.)



Slika 21. Sušionik Instrumetaria ST-05

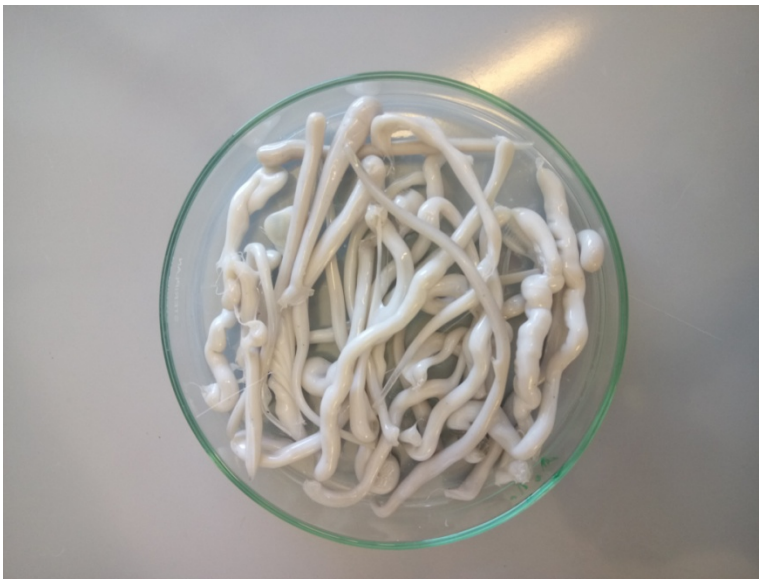
2.2. Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje provedeno je ekstrudiranjem u jednopužnom laboratorijskom ekstruderu (Dynisco, Qualitest North America) pri 235 °C i brzini pužnog vijka od 100 ° min^{-1}.



Slika 22. 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 prikupljeni su uzorci ekstrudiranog PET-a (R-PET), slika 23.



Slika 23. Prikupljeni uzorci R-PET-a

2.3. Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja polimernih mješavina provedena je termogravimetrom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer, SAD) (slika 24.) u struji dušika (20 cm^3min^{-1}) u dinamičkim uvjetima. Masa uzoraka bila je (10±0,5) mg. Dinamička termogravimetrijska analiza provedena je u temperaturnom području (50-650) °C pri tri brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10 $°Cmin^{-1}$).

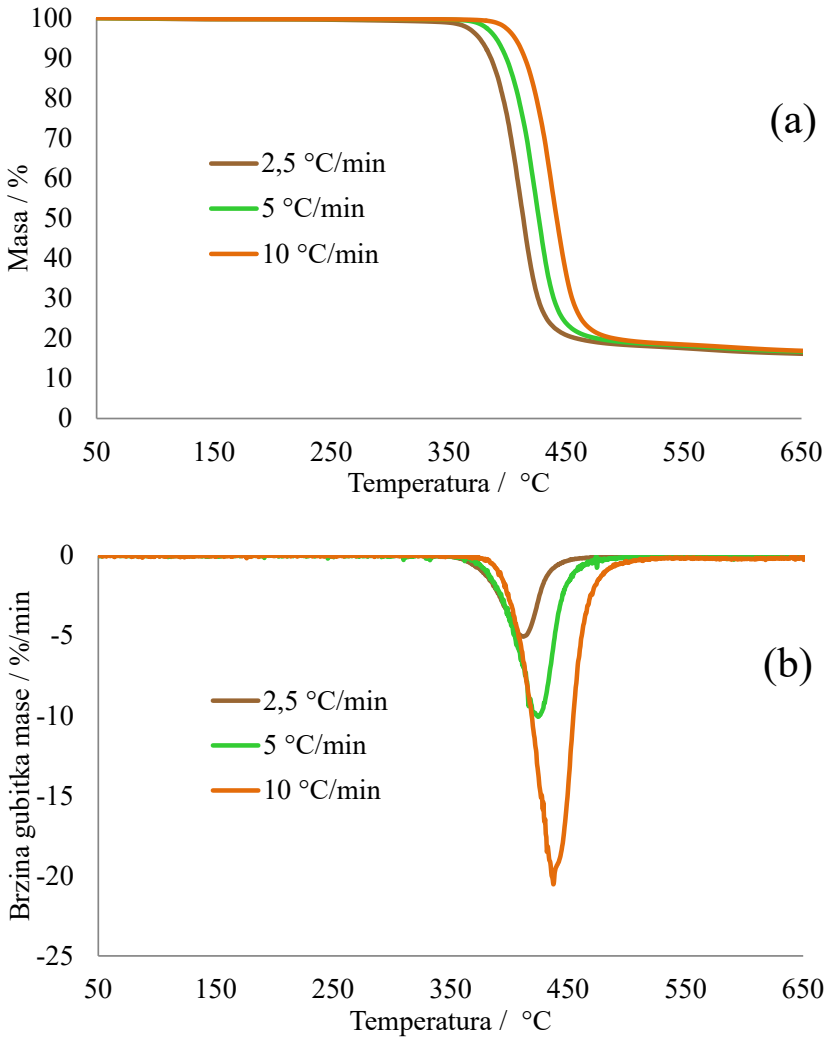


Slika 24. Aparatura za termogravimetrijsku analizu Pyris 1 TGA

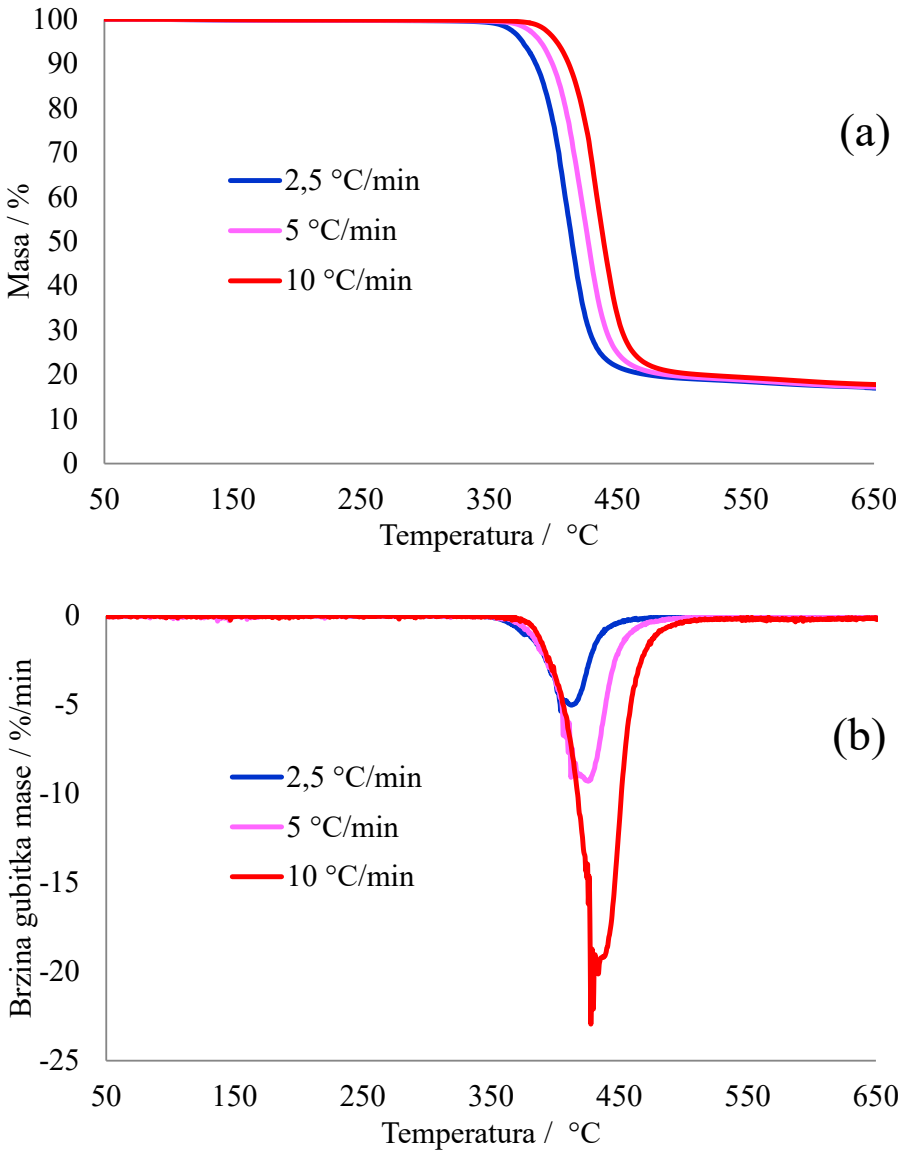
3. REZULTATI

3.1. Termogravimetrijska analiza

TG i DTG krivulje dinamičke TG razgradnje PET-a i R-PET-a za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja (2,5; 5; 10 °Cmin^{-1}) prikazane su na slikama 25-26. Karakteristike krivulja, određene prema primjeru na slici 18. prikazane su u tablicama 3-4.



Slika 25. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje PET-a



Slika 26. TG (a) i DTG (b) krivulje dinamičke TG razgradnje R-PET-a

Tablica 3. Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje PET/R-PET za sve brzine zagrijavanja

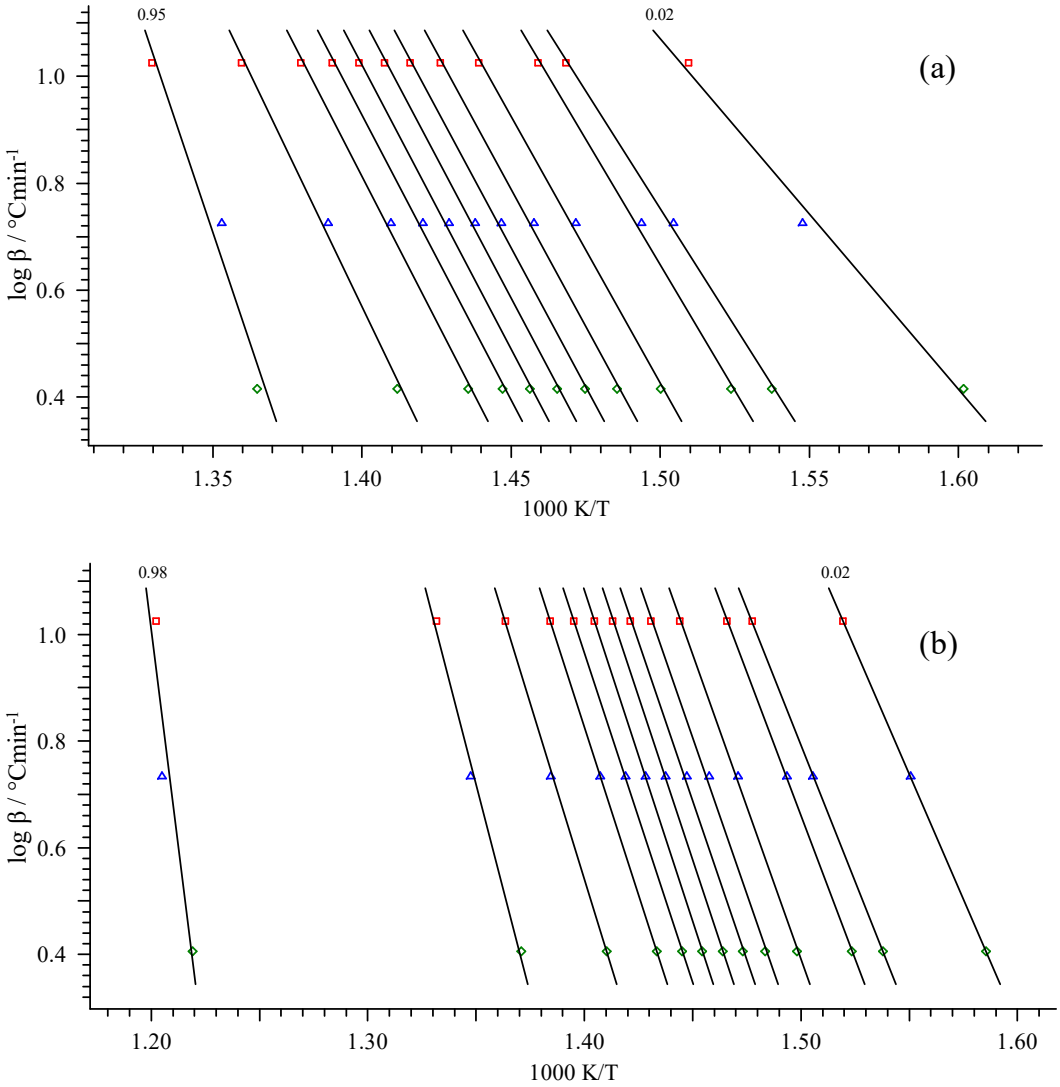
Uzorak	$\boldsymbol{\beta}$ / °Cmin^{-1}	$\boldsymbol{T_{5\%}}$ / °C	$\boldsymbol{T_{onset}}$ / **°C**	$\boldsymbol{T_{max}}$ / **°C**
	2,5	376	388	411
PET	**5**	390	402	425
	10	406	415	438
	2,5	376	389	413
R-PET	**5**	390	399	425
	10	402	414	433

Tablica 4. Ostale značajke procesa dinamičke TG razgradnje PET/R-PET za sve brzine zagrijavanja

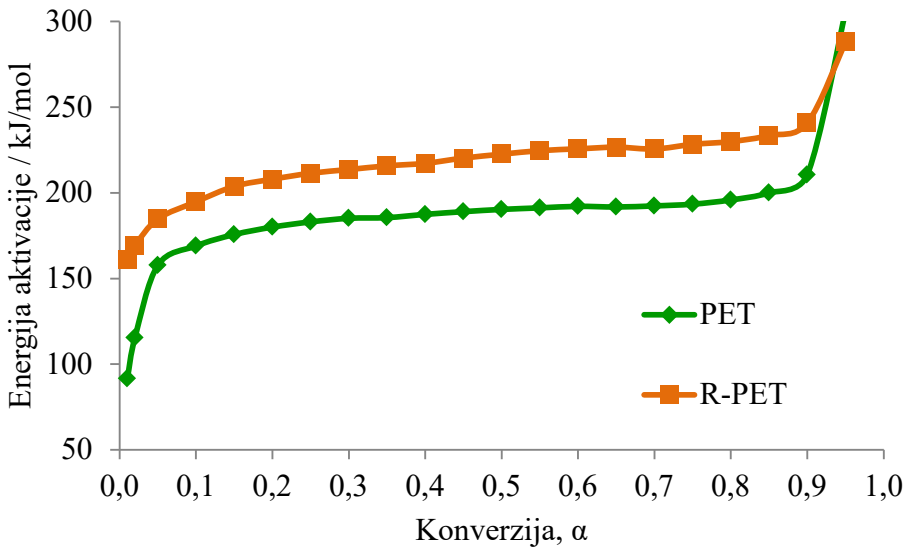
Uzorak	$\boldsymbol{\beta}$ / °Cmin^{-1}	$\boldsymbol{R_{max}}$/ %min^{-1}	$\boldsymbol{\Delta m}$ / %	$\boldsymbol{m_f}$ / %
	2,5	5,1	83,8	16,2
PET	**5**	10,1	83,3	16,7
	10	20,6	83,1	16,9
	2,5	5,0	83,0	16,8
R-PET	**5**	9,4	82,8	17,2
	10	20,2	82,2	17,8

3.2. Kinetička analiza procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje PET i R-PET

Kinetička analiza procesa dinamičke TG razgradnje PET/R-PET temelji se na eksperimentalnim TG podatcima za svaku pojedinu brzinu zagrijavanja (slike 25-26) i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Iz eksperimentalnih TG krivulja snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja (2,5; 5 i 10 °Cmin^{-1}) određene su $\alpha - T$ vrijednosti. Crtanjem ovisnosti $log\ \beta$ nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha=konst.$ prema jednadžbi (7) dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi energija aktivacije. Izokonverzijski pravci za PET/R-PET prikazani su na slici 27, a ovisnost energije aktivacije (E) o konverziji (α) na slici 28. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije prikazane su u tablici 5.



Slika 27. Izokonverzijski pravci PET-a (a) i R-PET-a (b)prema FWO metodi.

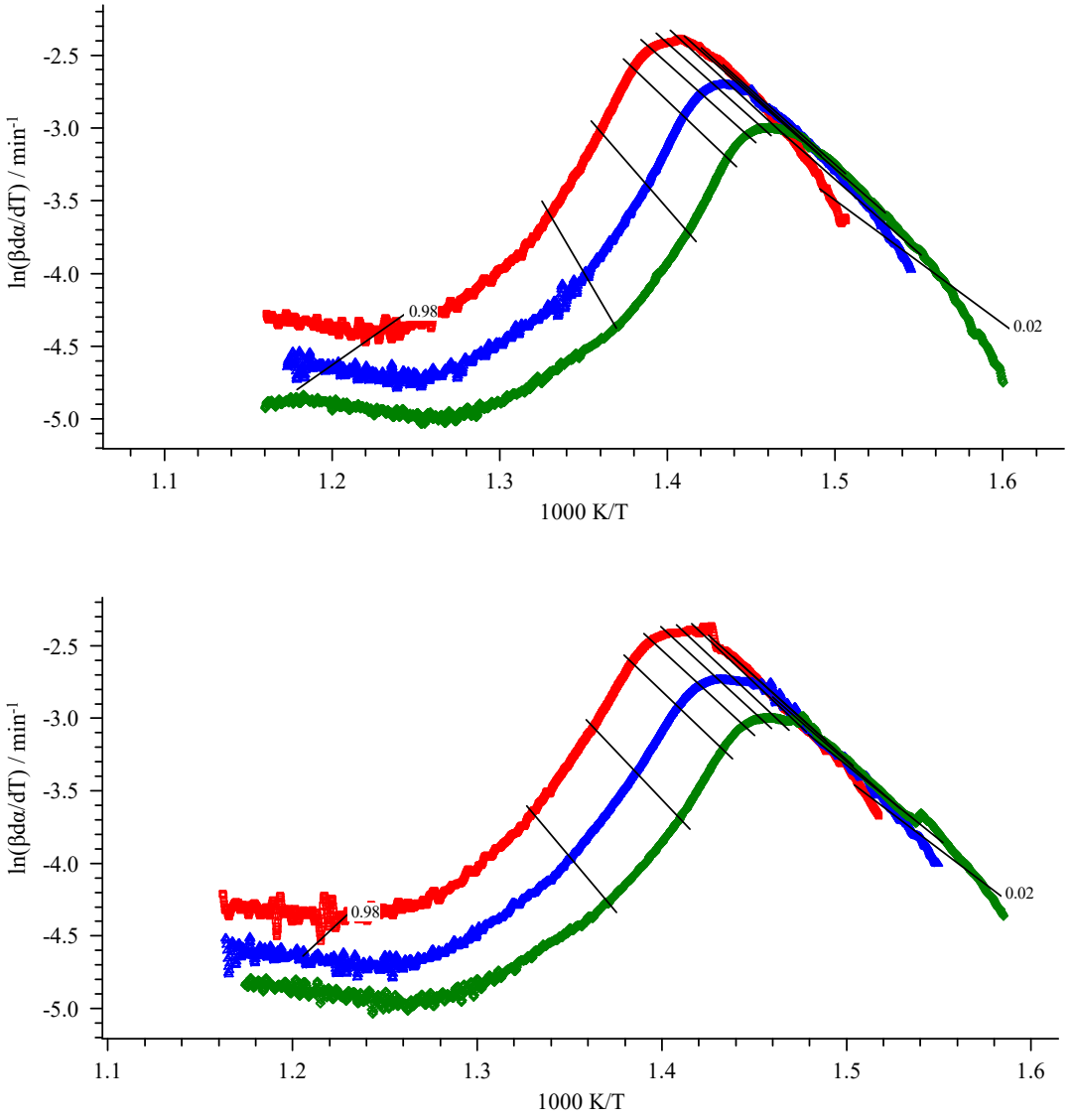


Slika 28. Ovisnost energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje PET/R-PET o konverziji, izračunata FWO metodom.

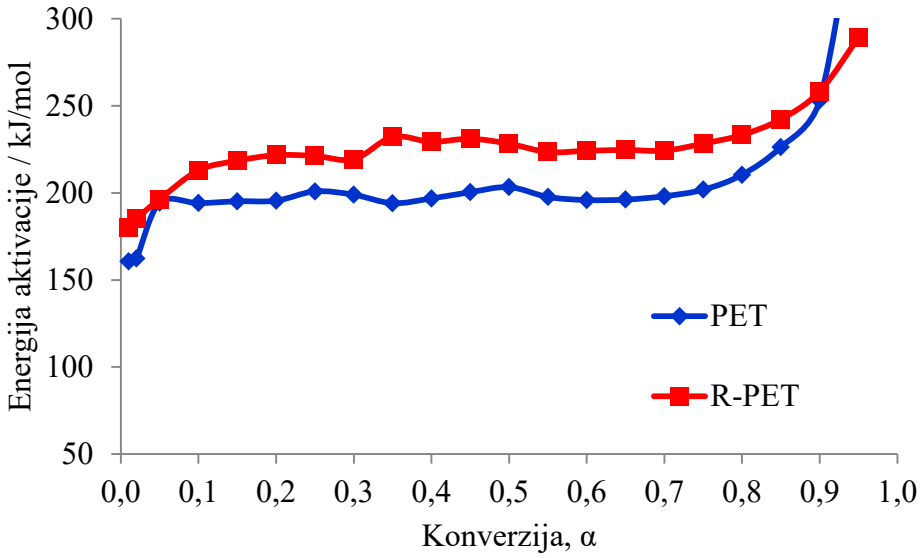
Tablica 5. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije za PET i R-PET izračunate prema FWO i FR metodama za različita područja konverzije

Metoda	Uzorak	Konverzija, α	E / kJmol^{-1}	Konverzija, α	E / kJmol^{-1}	Konverzija, α	E / kJmol^{-1}
FWO	PET	0,01 - 0,20	148,23	0,20 - 0,85	190,58	0,85 - 0,99	238,81
	R-PET	0,01 - 0,15	182,72	0,15 - 0,80	220,76	0,80 - 0,99	254,11
FR	PET	0,01 - 0,05	161,50	0,05 - 0,80	198,64	0,80 - 0,99	285,34
	R-PET	0,01 - 0,05	187,28	0,05 - 0,80	224,86	0,80 - 0,99	255,83

Crtanjem ovisnosti $ln[\beta(d\alpha/dT)]$ nasuprot $1/T$ za svaki $\alpha=konst.$ prema jednadžbi (8) dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba odredi energija aktivacije za svaku odabranu konverziju. Izokonverzijski pravci za PET/R-PET izračunati FR metodom prikazani su na slici 29, a ovisnosti E o α na slici 30. Prosječne vrijednosti aktivacijske energije prikazane su u tablici 5.



Slika 29. Izokonverzijski pravci PET-a (a) i R-PET-a (b) prema FR metodi



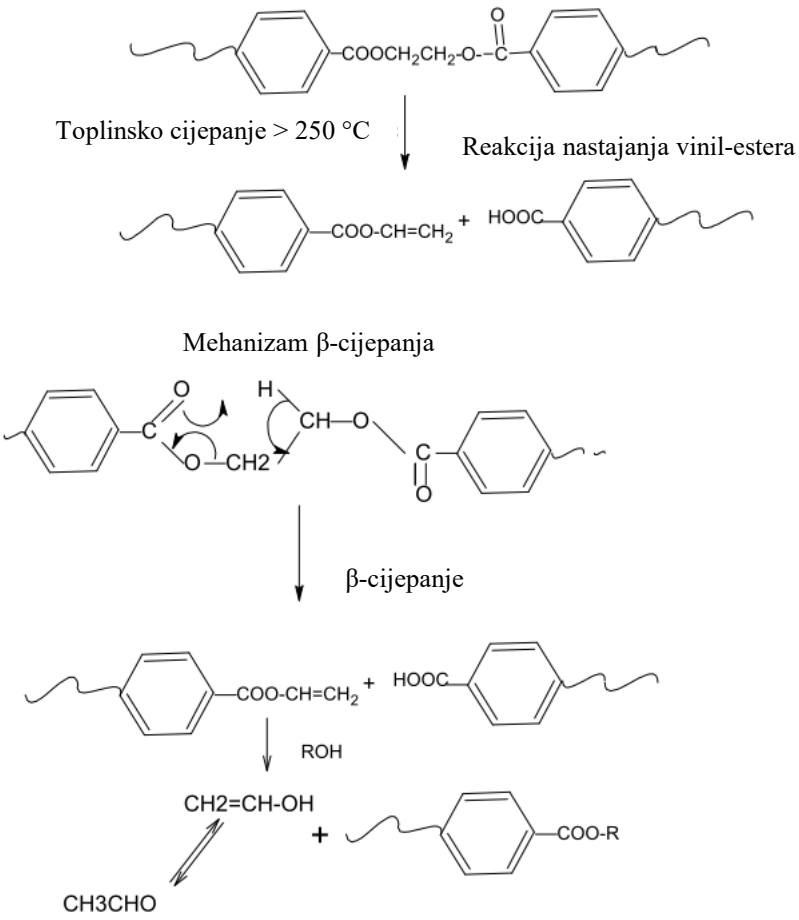
Slika 30. Ovisnost energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje PET/R-PET o konverziji, izračunata FR metodom.

4. RASPRAVA

4.1.Termogravimetrijska analiza

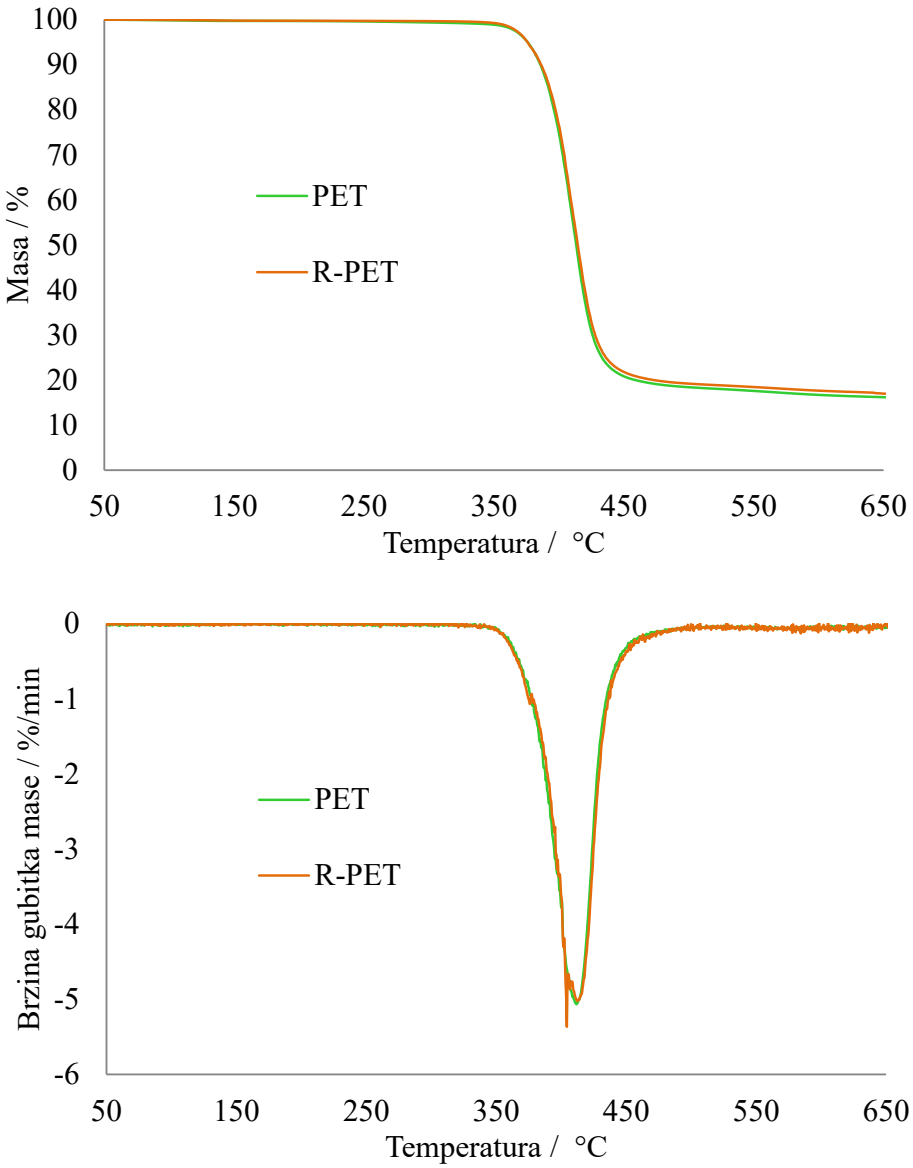
Tijekom proizvodnje i uporabe polimeri su podložni procesu razgradnje. Istraživanje mehanizma razgradnje važno je ne samo za razumijevanje preradbe, skladištenja i uporabe, već i zbog mogućeg recikliranja polimera. Budući da je cilj ovoga rada procijeniti utjecaj mehaničkog recikliranja na toplinsku stabilnost PET-a, istražena je toplinska razgradnja PET-a i R-PET-a. U tu svrhu korištena je termogravimetrijska analiza u struji dušika.

TG i DTG krivulje dinamičke toplinske razgradnje PET-a i R-PET-a snimljene u inertu prikazane su na slikama 25. i 26. Radi pouzdanijeg određivanja ovisnosti energije aktivacije o konverziji razgradnja istraživanih uzoraka provedena je pri tri brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10 °Cmin^{-1}), a karakteristične temperature i odgovarajuće značajke procesa razgradnje dane su u tablicama 3 i 4. Dinamička toplinska razgradnja PET-a u inertu odvija se u temperaturnom području od 380 °C do 500 °C kroz jedan razgradni stupanj što se očituje pojavom jednog pika na odgovarajućoj DTG krivulji pri svim brzinama zagrijavanja, slika 25(b) što je i potvrđeno pregledom dostupne literature.[47-51] Razgradnja PET-a opisana u literaturi[52-55] odvija se cijepanjem esterskih veza polimernih lanaca (autokatalitička reakcija) pri čemu nastaju skupine vinil-estera i karboksilne kiseline što dovodi do smanjenja molekulske mase (slika 31.).Metilenska skupina koja se nalazi na β položaju karboksilne skupine predstavlja polaznu točku procesa razgradnje. Najvažnija sporedna reakcija je β-cijepanje esterskih veza pri čemu nastaju niskomolekulski razgradni produkti (tereftalna kiselina, acetaldehid, etilen, CO, CO_2, 1,4-dioksan, tetrahidrofuran).



Slika 31. Temeljni proces cijepanja glavnog lanca PET-a[50,55]

Karakteristične temperature procesa dinamičke TG razgradnje PET-a u inertu za sve brzine zagrijavanja prikazane su u tablici 3. Vrijednosti temperature pri kojoj PET izgubi 5% početne mase ($T_{5\%}$), temperature početka razgradnje (T_{onset}) i temperature pri maksimalnoj brzini razgradnje (T_{max}) pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}iznose 376 °C, 388 °C i 411 °C. Porastom brzine zagrijavanja vrijednosti odgovarajućih temperatura ($T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max}) pomiču se prema višim temperaturama, slika 25(a). Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje PET-a u inertu za sve brzine zagrijavanja prikazane su u tablici 4. Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max}), gubitka mase (Δm) i ostatne mase (m_f) pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} iznose 5,1 %min^{-1}, 83,8% i 16,2%. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se vrijednosti R_{max}, dok ostale dvije značajke pokazuju neznatne promjene.



Slika 32. Usporedba TG (a) i DTG (b) krivulja dinamičke TG razgradnje PET-a i R-PET-a pri brzini zagrijavanja od 2,5 °Cmin^{-1}

S druge strane, dinamička toplinska razgradnja R-PET-a u inertu također se odvijau istom temperaturnom području kroz jedan razgradni stupanj kao i razgradnja PET-a pri svim brzinama zagrijavanja, slika 26(b). Karakteristične temperature procesa dinamičke toplinske razgradnje R-PET-a u inertu za sve brzine zagrijavanja prikazane su u tablici 3. Temperature $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max}iznose 376 °C, 389 °C i 413 °C pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1}. Vrijednosti temperatura $T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max} pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} iznose 360 °C, 370 °C i 390 °C. Karakteristične temperature R-PET-a neznatno se razlikuju u odnosu na odgovarajuće temperature PET-a, te se može

zaključiti kako postupak mehaničkog recikliranja, odnosno ekstruzije nije značajno utjecao na toplinsku stabilnost istraživanog PET-a, slika 32. Također, porastom brzine zagrijavanja vrijednosti odgovarajućih temperatura ($T_{5\%}$, T_{onset} i T_{max}) se pomiču prema višim temperaturama, slika 26(a). Ostale značajke procesa dinamičke toplinske razgradnje R-PET-a u inertu za sve brzine zagrijavanja prikazane su u tablici 4.Vrijednosti maksimalne brzine razgradnje (R_{max}), gubitka mase (Δm) i ostatne mase (m_f) pri brzini zagrijavanja 2,5 °Cmin^{-1} iznose 5,0 %min^{-1}, 83,0% i 16,8%. Porastom brzine zagrijavanja povećavaju se vrijednosti R_{max}, dok ostale dvije značajke pokazuju neznatne promjene. Nisu uočene značajnije razlike u odnosu na PET.

4.2. Kinetička analiza

Kinetička analiza reakcija u čvrstom stanju od praktičnog je interesa za velik broj tehnoloških procesa, a tako i za toplinsku i termooksidacijsku razgradnja polimera i polimernih mješavina. Cilj kinetičke analize je kinetički opisati tijek kemijske reakcije bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava. Reakcijska kinetika procesa dinamičke toplinske razgradnje može se opisati kinetičkim *tripletom*. Međutim, zbog složenosti takve kinetičke analize, u ovom radu je opisano samo određivanje E procesa dinamičke razgradnje PET-a i R-PET-a.

Kinetička analiza procesa dinamičke razgradnje PET-a i R-PET-a temelji se na eksperimentalnim TG krivuljama (slike 25-26.) snimljenih pri različitim brzinama zagrijavanja i iz njih izračunatim temperaturama pri kojima su postignute odabrane konverzije. Analiza započinje određivanjem energije aktivacije primjenom izokonverzijskih metoda kinetičke analize koje ne zahtijevaju poznavanje ni pretpostavljanje kinetičkog modela, ali omogućavaju određivanje funkcijske ovisnosti E o konverziji α. Primjenom Flynn-Wall-Ozawa metode (FWO) (jednadžba 7) i Friedmanove metode (FR) (jednadžba 8) eksperimentalni podatci se, ovisno o primijenjenoj metodi, lineariziraju u odgovarajućem koordinatnom sustavu, kako je objašnjeno u uvodnom dijelu. Na slikama 27. i 29. grafički je prikazana primjena navedenih metoda na PET i R-PET za odabrane konverzije. Iz nagiba ovih pravaca izračunate su vrijednosti E za svaki α, a na slikama 28. i 30. prikazana je ovisnost E procesa dinamičke razgradnje PET-a i R-PET-a o α, izračunate FWO i FR metodama. Pregledom dostupne literature pronađen je vrlo mali broj radova na temu kinetičke

analize toplinske razgradnje PET-a u inertu, dok o kinetičkoj analizi toplinske razgradnje recikliranog PET-a u inertu nije pronađen niti jedan rad. Al-Salem i Lettieri[56] su primjenom Coats-Redfernove jednadžbe izračunali vrijednost aktivacijske energije procesa toplinske razgradnje PET-a u inertu koja iznosi 180,02 $kJmol^{-1}$. S druge strane, Mingtao i sur.[49] su primjenom TG analize proveli dinamičku i izotermnu razgradnju PET-a u inertu. Primjenom Ozawa izokonverzijske metode potonji autori izračunali su vrijednost *E* koja iznosi 248,4 $kJmol^{-1}$ (dinamička TG), odnosno 213,5$kJmol^{-1}$ (izotermna TG). U tablici 5. navedene su prosječne vrijednosti aktivacijske energije za PET i R-PET izračunate prema FWO i FR metodama za različita područja konverzije. Iz oblika ovisnosti *E* o α vidljivo je da aktivacijska energija toplinske razgradnje PET-a ovisi o konverziji i da su u području konverzije 0,20 – 0,85 (FWO) odnosno 0,05 – 0,80 (FR) vrijednosti *E* približne onima u dostupnoj literaturi. Aktivacijska energija u trećem području konverzije znatno je viša, neovisno o metodi određivanja. Budući da u dostupnoj literaturi nije prikazana ovisnost energije aktivacije o konverziji nije moguće dobiti detaljan uvid u oblik krivulje ovisnosti *E* o α koja ukazuje na složenost razgradnog procesa.[41] S druge strane, detaljnim pregledom ovisnosti energije aktivacije procesa dinamičke toplinske razgradnje PET/R-PET o konverziji (slike 28 i 30.), te vrijednostima danim u tablici 5. može se zaključiti kako R-PET u cijelom području konverzije pokazuje značajno više vrijednosti energije aktivacije. Viša vrijednost aktivacijske energije procesa toplinske razgradnje polimernog materijala nedvojbeno označava veću toplinsku stabilnost. Temeljem karakterističnih temperatura TG razgradnje R-PET-a koje se neznatno razlikuju u odnosu na odgovarajuće temperature PET-a (tablica 3.), utvrđeno je kako postupak mehaničkog recikliranja, odnosno ekstruzije nije značajno utjecao na toplinsku stabilnost istraživanog PET-a, slika 32. Mancini i Zanin[57] su primjenom injekcijskog prešanja simulirali recikliranje PET-a. Nakon provedenog recikliranja (pet uzastopnih ponavljanja) primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije proveli su ispitivanje toplinskih svojstava, prije svega kristalnosti PET-a. Potonji autori zaključuju da je tijekom recikliranja došlo do razgradnje polaznog materijala, odnosno pucanja velikih lanaca polimera pri čemu su nastale kratkolančane molekule znatno manje molekulske mase. Autori nadalje zaključuju kako je prisutnost manjih molekula tijekom hlađenja rezultiralo boljim slaganjem strukture i samim time dovelo do povećanja kristalnosti i gustoće recikliranog PET-a. Uočeno povećanje kristalnosti konačno je rezultiralo poboljšanjem mehaničkih svojstava recikliranog PET-a u odnosu na polazni materijal. Očigledno je

tijekom ekstruzije došlo do promjene odnosno povećanja kristalnosti i gustoće recikliranog PET-a, što je uzrokovalo nastanak uređenije strukture i samim time rezultiralo povećanjem odgovarajućih vrijednosti aktivacijske energije recikliranog PET-a. Konačno, potonji autorizaključuju kako reciklirani PET pokazuje vrlo slična svojstva kao polazni materijal te smatraju kako je injekcijsko prešanje dobra metoda mehaničkog recikliranja PET-a. Temeljem dobivenih rezultata kinetičke analize koji su u skladu s rezultatimaTG analize može se zaključiti kako se mehaničkim recikliranjem PET-a uporabom ekstrudera, može dobiti R-PET koji je pokazuje gotovo identičnu, ako ne i poboljšanu toplinsku stabilnost u odnosu na izvorni polimerni materijal.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu istraživan je utjecaj mehaničkog recikliranja na toplinsku stabilnost poli(etilen-tereftalata). Temeljem dobivenih rezultata može sezaključiti:

- Karakteristične temperature i odgovarajuće značajke procesa dinamičke termogravimetrijske razgradnje istraživanih PET-a i R-PET-a u inertu neznatno se razlikuju te se može zaključiti kako postupak mehaničkog recikliranja, odnosno ekstruzije nije značajno utjecao na toplinsku stabilnost istraživanog PET-a.
- Primjenom izokonverzijske Flynn-Wall-Ozawa i Friedmanove metode izračunate su i određene ovisnosti aktivacijske energije o konverziji. Iz oblika ovisnosti E o α vidljivo je da E toplinske razgradnje PET-a i R-PET-a ovisi o konverziji. Također, može se zaključiti kako R-PET u cijelom području konverzije pokazuje značajno više vrijednosti energije aktivacije.
- Temeljem dobivenih rezultata kinetičke analize koji su u skladu s rezultatima TG analize može se zaključiti kako se mehaničkim recikliranjem PET-a uporabom ekstrudera može dobiti R-PET koji pokazuje gotovo identičnu, ako ne i poboljšanu toplinsku stabilnost u odnosu na izvorni polimerni materijal.

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, EPL, **8** (8) (2014) 544–553.

2. Lj. *Kratofil Krehula, Z. Hrnjak-Murgić, A. Ptiček Siročić,* Zbrinjavanje i recikliranje polimernog otpada, Zagreb; 2013.

3. *F.E. McFarlane*, Thermoplastic polyesters, Handbook of Pastic Materials and tehnology, New York, 1990.

4. *G. Barić*, Biorazgradljivi polimerni materijali, Polimeri **25**(2004).

5. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997.

6.URL:https://www.european-food.com/drinks-union-deutschland-gmbh/portrait/ (03.09.2017.)

7. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephthalate (28.08.2017.)

8. S. *Radović, Z. Milanović*: Razvoj odvojenoga sakupljanja i recikliranja ambalažnoga otpada od PET-a u Republici Hrvatskoj, Polimeri, **25** (1-2) (2004) 23-28.

9. *N. Dimitrov, Lj. Kratofil Krehula, A. Ptiček Siročić, Z. Hrnjak-Murgić,* Chemical Recycling of Post consumer Poly (ethylene-terephthalate) Bottles–Depolymerization Study (2013).

10. *F. Awaja, P. Dumitru,* Recycling of PET, European Polymer Journal **41**, (2005), 1453–1477.

11. . *B.H.Stuart*, Infrared Spectroscopy:Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons Ltd, England, 2004.

12. URL:https://www.researchgate.net/publication/283854359_The_Facts_about_PET

(13.4.2017.)

13. *G. Akovali*: Plastics, Rubber and Health, Smithers Rapra Technology Limited, Shawbury, 2007.

14.URL:http://www.vindija.hr/en-GB/Products/-z-bregov-fresh-milk-3-2-milk-fat.html?Y3RpXDMscFwxNDQ%3D (23.02.2018.)

15. URL: http://www.jatrgovac.com/usdocs/coca-cola-boce-large.jpg (25.04.2018.)

16. *M. Rujnić-Sokele*: Gospodarstveno opravdano recikliranje PET boca postupkom *boca-ubocu*, Polimer, **25 (**1-2) (2004).

17. URL: http://www.e-recycle.com/ (07.04.2018.)

18. URL: www.bhaskartnair.com/pet (07.04.2018.)

19. *M. Rujnić-Sokele*: Utjecaj parametara razvlačnog puhanja na svojstva PET boca Polimeri, **28 (**225-233) (2007).

20. URL:http://www.traderscity.com/board/userpix9/4193-pcs- preform-plants- 1.jpg (13.4.2018.)

21. URL:https://www.pinterest.com/pin/126874914484941721/ (13.04.2018.)

22.URL:http://theconversation.com/marine-debris-biodiversity-impacts-and-potential-solutions-2131 (13.04.2018.)

23. *G. Barić*, Zbornik radova, Savjetovanje Polimerni materijali i dodatci polimerima, Zagreb, **11**(19-20) 2009.

24. *M. Erceg*, Oporaba plastike - priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-

tehnološki fakultet Split, Split 2014-2015.

25. *M. Šercer, D. Opsenica, G. Barić*, Oporaba plastike i gume, mtg topgraf d.o.o., Velika Gorica, 2000.

26. *Lj.Kratofil Krehula*, Zaštita okoliša, Kemijska industrija, Zagreb, 2015.

27. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Recycling_pet.svg (28.04.2018.)

28. Compact bottle-to-bottle recycling line for filters and converters, PET planet, No. 02/06, **7**

29. *J. Scheirs*, Recycling of PET u J. Scheirs: Polymer Recycling: Science, Technology and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1998., str. 121.

30. *G. Güçlü, A. Kaşgöz, S. Özbudak, S. Özgümüş, M. Orbay*, Glycolysis of poly(ethylene teraphthalate) wastes in xylene, J. Appl. Polym. Sci. **69** (12) (1998) 2311–2319.

31. R. *López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivas, S. Arnaiz, J. Gutiérrez-Ortiz,* Chemical recycling of post-consumer PET wastes by glycolysis in the presence of metal salts. Polym Degrad Stab 2010.

32. *M. Erceg*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29-39.

33. *K. Pielchowski, J. Njuguna,* Thermal degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, **40** (129) (149-150) (2005).

34. *S. Perinović*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2012, str. 26.

35. *T. Kovačić, B. Andričić*(2010): Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split.

36. *M. Jakić*, Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2014.

37. *S. Vyazovkin*, A Unified Approach to Kinetic Processing of Non iso thermal Data, I. J. Chem. Kin. **28** (95-101) (1996).

38. *P. Budrugeac*, Some methodological problems concerning the kinetic analysis of non-iso thermal data for thermal and thermo oxidative degradation of polymers and polymeric materials, Polym. Degrad. Stab. **89** (265-273) (2005).

39. *S. Vyazovkinet al.,* ICTAC Kinetics Committeere commendations for performing kinetic computations on thermal analysis data,Thermochimic Acta **520** (1-19) (2011).

40. *P.Budrugeac*,Thermal degradation of glass rein for cedepoxy resinand poly chlor oprenerubber:the correlation of kinetic parameters of iso thermal acceleratedaging with those obtained from non-isothermaldata, Polym. Degrad. Stab. **74** (125–132) (2001).

41. *S. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich*, Anapproach to the solution of the inverse kinetic problem in the case of complex processes: Part 1. Method semploying a series of the analyticalcurves, Thermochim. Acta **165** (273-280) (1990).

42. *P. Budrugeac et al.*, The use ofthe IKP method for evaluating the kinetic parameters and the conversion function of the thermal dehydrochlorination of PVC from non-iso thermal data, Polym. Degrad. Stab. **84** (311-320) (2004).

43. *P. Budrugeac, E. Segal*, Some methodological problems concerning non iso thermal kinetic analysis of heterogene ous solid-gas reactions, I. J. Chem. Kinet. **33** (564-573) (2001).

44. *T. Ozawa*, Estimation of activation energy by iso conversion methods, Themochim. Acta **203 (**159-165) (1992).

45.*H. L. Friedman*, Kinetic of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolicresin, J. Polym. Sci. C **6** (183-195) (1963).

46. *H. E. Kissinger*, Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis, Anal. Chem. **29** (1702-1706) (1957).

47. *O. Sea Cheon, L. Dong-Gyu, K. Hyun, B. Seong-Youl*, Combustion kinetics of polyethylene terephtalate, Enviton. Eng. Res. **11** (250-256) 2006.

48. *R. Pilawka, S. Paszkiewicz, Z. Rosłaniec*: Thermal degradation kinetics of PET/SWCNTs nano composites prepared by the in situ polymerization, J Therm Anal Calorim **115** (451–460) (2014).

49. *R. Mingtao, Z. Dayu, W. Sizhu, W. Gang*: Thermal decomposition of poly(ethylene terephthalate)/mesoporous molecular sieve composites, Front. Chem. Eng. China, **1** (1) (50–54) (2007).

50. *L. Turnbull, J.J Liggat, W.A. MacDonald*: Thermal degradation chemistry of poly(ethylene-naphtalate) – a study by thermal volatilisation analysis, Polymer Degradation and Stability **98** (2244-2258) (2013).

51. *J. Bandyopadhyay, S. S. Ray, M. Bousmina*: Thermal and Thermo-mechanical Properties of Poly(ethylene teraphthalate) Nanocomposites, J. Ind. Eng. Chem., **13** (4)(614-623) (2007).

52. *IC. McNeill, M. Bounekhel*: Thermal-degradation studies of terephthalate polyesters Poly(alkylene teraphthalates) Polym Degrad Stab **34** (187-204) (1991).

53. *H. Zimmermann, NT. Kim*, Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate) Polym Eng Sci **20** (680-683) (1980).

54. *G. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi,* Primary thermal-degradation mechanisms of PET and PBT Polym Degrad Stab, **42** (13-28) (1993).

55.URL:https://www.intechopen.com/books/polyester/degradation-and-recyclability-of-poly-ethylene-terephthalate (28.03.2018.)

56. *S.M. Al-Salem and P. Lettieri*, Kinetics of Polyethylene Terephthalate (PET) and Polystyrene (PS) Dynamic Pyrolysis, World Academy of Science, Engineering and Technology **42** (2010).

57. *S.D. Mancini and M. Zanin,* Recyclability of PET from virgin resin, Materials research **2** (33-38) (1999).