Utjecaj ubrzanog starenja na kinetiku toplinske razgradnje polimera

Knezović, Kristina

Master's thesis / Diplomski rad

2019

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:167:876576

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

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

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

UTJECAJ UBRZANOG STARENJA NA KINETIKU TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIMERA

DIPLOMSKI RAD

KRISTINA KNEZOVIĆ

Matični broj: 204

Split, prosinac 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

KEMIJSKA TEHNOLOGIJA

MATERIJALI

UTJECAJ UBRZANOG STARENJA NA KINETIKU TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIMERA

DIPLOMSKI RAD

KRISTINA KNEZOVIĆ

Matični broj: 204

Split, prosinac 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

CHEMICAL TECHNOLOGY

MATERIALS

INFLUENCE OF DAMP HEAT TEST ON KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF POLYMERS

DIPLOMA THESIS

KRISTINA KNEZOVIĆ

Parent number: 204

Split, December 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij Kemijska tehnologija, smjer Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta održanoj 23. studenoga 2019.
Mentor: prof. dr. sc. Matko Erceg

UTJECAJ UBRZANOG STARENJA NA KINETIKU TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIMERA

Kristina Knezović, 204

Sažetak: U ovome radu provedena je kinetička analiza dinamičke i izotermne toplinske razgradnje laminata poli(etilen-tereftalata) i ko-ekstrudiranog polipropilena u inertnoj atmosferi. Ispitivani uzorci prethodno su bili izloženi testu ubrzanog starenja (pri temperaturi 85 °C i relativnoj vlažnosti 85 %) u trajanju od 0 h, 1000 h i 2000 h. Kinetička analiza provedena je na temelju eksperimentalnih termogravimetrijskih podataka primjenom Netzsch Thermokinetics Professional programa. Na temelju rezultata analize zaključeno je o utjecaju ubrzanog starenja na kinetiku dinamičke i izotermne toplinske razgradnje ispitivanih materijala.

Analiza je započeta primjenom diferencijalne Friedmanove izokonverzijske metode kojom je utvrđeno da za sve ispitivane uzorke aktivacijska energija ovisi o konverziji. Navedeno ukazuje na složeni proces razgradnje koji se ne može opisati samo jednim kinetičkim modelom i njemu pripadajućim vrijednostima aktivacijske energije i predeksponencijalnog faktora. U sljedećem koraku primijenjena je nelinearna regresijska analiza kojom je utvrđeno da se svi ispitivani uzorci razgrađuju kroz dva stupnja. Za svaki stupanj razgradnje određeni su kinetički model, aktivacijska energija i predeksponencijalni faktor.

Analizom rezultata kinetičke analize ustanovljeno je da ubrzano starenje dovodi do promjene aktivacijske energije dinamičke toplinske razgradnje, ali da pri tom ne utječe na mehanizam razgradnje ispitivanih materijala. Također je utvrđeno da kod izotermne toplinske razgradnje ubrzano starenje dovodi do promjene i aktivacijske energije i mehanizma toplinske razgradnje ispitivanih materijala.

Ključne riječi: kinetička analiza, Netzsch Thermokinetics Professional program, poli(etilen-tereftalat), polipropilen, toplinska razgradnja, ubrzano starenje

Rad sadrži: 68 stranica, 51 slika, 14 tablica, 44 literaturne reference
Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:
1. prof. dr. sc. Nataša Stipanelov Vrandečić - predsjednik
2. izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - član
3. prof. dr. sc. Matko Erceg – član - mentor

Datum obrane: 19. prosinca 2019.

Rad je u tiskanom i eletroničkom (pdf format) obliku pohranjen u knjižnici Kemijsko – tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Study: Chemical technology, Materials

Scientific area: Technical Sciencies
Scientific field: Chemical Engineering
Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19 from 23 November 2018.
Mentor: Matko Erceg, PhD, full professor

INFLUENCE OF DAMP HEAT TEST ON KINETICS OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF POLYMERS

Kristina Knezović, 204

Abstract: In this work, the kinetic analysis of dynamic and isothermal decomposition of laminated poly(ethylene terephthalate) and co-extruded polypropylene in an inert atmosphere was performed. The tested samples were previously exposed to the damp heat test (at 85 °C and 85% relative humidity) for 0 h, 1000 h and 2000 h. Kinetic analysis was based on experimental thermogravimetric data using the Netzsch Thermokinetics Professional software. Based on the results of the analysis, the effect of damp heat test on the kinetics of the dynamic and isothermal decomposition of the tested materials was revealed.

The analysis started by applying the differential Friedman isoconversional method. The results of Friedman method show that the activation energy of the investigated decomposition process depends on the conversion. This indicates the complex decomposition process that can not be described by a single kinetic model and its associated values of activation energy and pre-exponential factor. In the next step, using nonlinear regression analysis, it was found that all tested samples decompose through two steps. The kinetic model, activation energy and pre-exponential factor for each decomposition step were calculated.

By analyzing the results of kinetic analysis it was revealed that the damp heat test causes a change in the activation energy of the dynamic decomposition process, but does not affect the decomposition mechanism of tested materials. It is also found that the damp heat test causes a change of both the activation energy and the mechanism of isothermal decomposition of tested materials.

Keywords: kinetic analysis, Netzsch Thermokinetics Professional software, poly(ethylene terephtalate), polypropylene, thermal decomposition, damp heat test

Thesis contains: 68 pages, 51 figures, 14 tables, 44 references
Original in: Croatian

Defence committee:

1. Nataša Stipanelov Vrandečić – PhD, full professor – chair person
2. Miroslav Labor - PhD, associate professor - member
3. Matko Erceg, - PhD, full professor - supervisor

Defence date: 19 December 2019.

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

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Matka Ercega, u razdoblju od veljače do prosinca 2019. godine.

Iskreno se zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Matku Ercegu na zalaganju, pomoći i savjetima tijekom izrade i pisanja ovoga rada. Zahvaljujem se i djelatnicima Zavoda za organsku tehnologiju koji su mi bili od pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada.

Veliko hvala mojoj obitelji na podršci i razumijevanju tijekom studija.

Posebno se zahvaljujem svojim kolegama što su mi uljepšali svaki dan tijekom studiranja, i zbog kojih će ovaj fakultet uvijek imati svoje mjesto u mome srcu.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

a) Provesti dinamičku razgradnju uzoraka na temelju poli(etilen-tereftalata) i polipropilena pri 4 različite brzine zagrijavanja u području od 50 od 600 °C.
b) Provesti izotermnu razgradnju uzoraka na temelju poli(etilen-tereftalata) i polipropilena pri 4 različite temperature.
c) Provesti kinetičku analizu procesa dinamičke i izotermne razgradnje ispitivanih materijala primjenom Netzsch Thermokinetics Professional programa.
d) Odrediti utjecaj ubrzanog starenja na kinetiku toplinske razgradnje ispitivanih materijala.

SAŽETAK

U ovome radu provedena je kinetička analiza dinamičke i izotermne toplinske razgradnje laminata poli(etilen-tereftalata) i ko-ekstrudiranog polipropilena u inertnoj atmosferi. Ispitivani uzorci prethodno su bili izloženi testu ubrzanog starenja (pri temperaturi 85 °C i relativnoj vlažnosti 85 %) u trajanju od 0 h, 1000 h i 2000 h. Kinetička analiza provedena je na temelju eksperimentalnih termogravimetrijskih podataka primjenom Netzsch Thermokinetics Professional programa. Na temelju rezultata analize zaključeno je o utjecaju ubrzanog starenja na kinetiku dinamičke i izotermne toplinske razgradnje ispitivanih materijala.

Analiza je započeta primjenom diferencijalne Friedmanove izokonverzijske metode kojom je utvrđeno da za sve ispitivane uzorke aktivacijska energija ovisi o konverziji. Navedeno ukazuje na složeni proces razgradnje koji se ne može opisati samo jednim kinetičkim modelom i njemu pripadajućim vrijednostima aktivacijske energije i predeksponencijalnog faktora. U sljedećem koraku primijenjena je nelinearna regresijska analiza kojom je utvrđeno da se svi ispitivani uzorci razgrađuju kroz dva stupnja. Za svaki stupanj razgradnje određeni su kinetički model, aktivacijska energija i predeksponencijalni faktor.

Analizom rezultata kinetičke analize ustanovljeno je da ubrzano starenje dovodi do promjene aktivacijske energije dinamičke toplinske razgradnje, ali da pri tom ne utječe na mehanizam razgradnje ispitivanih materijala. Također je utvrđeno da kod izotermne toplinske razgradnje ubrzano starenje dovodi do promjene i aktivacijske energije i mehanizma toplinske razgradnje ispitivanih materijala.

Ključne riječi: kinetička analiza, Netzsch Thermokinetics Professional program, poli(etilen-tereftalat), polipropilen, toplinska razgradnja, ubrzano starenje

SUMMARY

In this work, the kinetic analysis of dynamic and isothermal decomposition of laminated poly(ethylene terephthalate) and co-extruded polypropylene in an inert atmosphere was performed. The tested samples were previously exposed to the damp heat test (at 85 °C and 85% relative humidity) for 0 h, 1000 h and 2000 h. Kinetic analysis was based on experimental thermogravimetric data using the Netzsch Thermokinetics Professional software. Based on the results of the analysis, the effect of damp heat test on the kinetics of the dynamic and isothermal decomposition of the tested materials was revealed.

The analysis started by applying the differential Friedman isoconversional method. The results of Friedman method show that the activation energy of the investigated decomposition process depends on the conversion. This indicates the complex decomposition process that can not be described by a single kinetic model and its associated values of activation energy and pre-exponential factor. In the next step, using nonlinear regression analysis, it was found that all tested samples decompose through two steps. The kinetic model, activation energy and pre-exponential factor for each decomposition step were calculated.

By analyzing the results of kinetic analysis it was revealed that the damp heat test causes a change in the activation energy of the dynamic decomposition process, but does not affect the decomposition mechanism of tested materials. It is also found that the damp heat test causes a change of both the activation energy and the mechanism of isothermal decomposition of tested materials.

Keywords: kinetic analysis, Netzsch Thermokinetics Professional software, poly(ethylene terephtalate), polypropylene, thermal decomposition, damp heat test

SADRŽAJ

UVOD 1

1. OPĆI DIO 2

1.1. POLIMERI 2

1.1.1. POLI(ETILEN-TEREFTALAT) 6

1.1.2. POLIPROPILEN 7

1.2. FOTONAPONSKI MODULI 9

1.2.1. POLIMERNA STRAŽNJA STRANA FOTONAPONSKIH MODULA 10

1.3. RAZGRADNJA POLIMERA 12

1.3.1. STARENJE 12

1.3.1.1. TEST UBRZANOG STARENJA FOTONAPONSKIH MODULA 13

1.3.2. TOPLINSKA RAZGRADNJA 14

1.3.2.1. TOPLINSKA RAZGRADNJA PET-a 15

1.3.2.2. TOPLINSKA RAZGRADNJA PP-a 16

1.4. TERMOGRAVIMETRIJA 17

1.5. KINETIČKA ANALIZA TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIMERA 19

1.5.1. *MODEL-FREE* I *MODEL-FITTING* METODE 22

2. EKSPERIMENTALNI DIO 26

2.1. MATERIJALI 26

2.2. METODA RADA I APARATURA 26

2.3.1. TERMOGRAVIMETRIJA 26

3. REZULTATI 29

3.1. DINAMIČKA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA 29

3.2. IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA 35

3.3. KINETIČKA ANALIZA PROCESA DINAMIČKE TOPLINSKE RAZGRADNJE 39

3.4. KINETIČKA ANALIZA PROCESA IZOTERMNE TOPLINSKE RAZGRADNJE 50

4. RASPRAVA 59

4.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA 59

4.2. KINETIČKA ANALIZA DINAMIČKE TOPLINSKE RAZGRADNJE 59

4.3. KINETIČKA ANALIZA IZOTERMNE TOPLINSKE RAZGRADNJE 61

5. ZAKLJUČAK 64

6. LITERATURA 65

UVOD

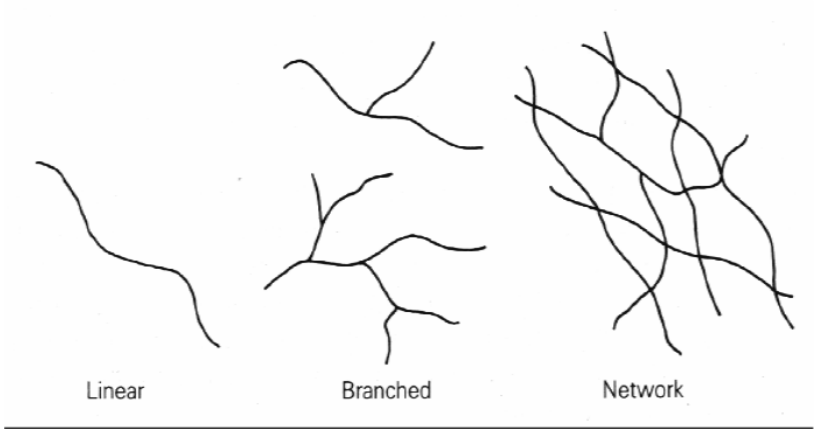
Prirodni polimeri primjenjuju se od postanka ljudskog roda, dok je proizvodnja modificiranih prirodnih i sintetskih polimera započela tek u drugoj polovici 19. stoljeća i početkom 20. stoljeća. Osim što su svoju primjenu pronašli kao zamjena za klasične materijale (metal, drvo, keramika...), polimeri su omogućili i napredak u mnogim područjima ljudske djelatnosti zbog čega se ubrajaju u najvažnije tehničke materijale današnjice.[1] Uslijed povećanja životnog standarda njihova proizvodnja i potrošnja kontinuirano raste. Jedni od najčešće primjenjivanih polimernih materijala su poli(etilen-tereftalat) (PET) i polipropilen (PP). Poli(etilen-tereftalat) je plastomer odličnih mehaničkih svojstava te dobre toplinske i kemijske postojanosti. Ovisno o načinu prerade, stupanj kristalnosti mu može varirati od 0 – 60 %. Polipropilen je plastomer visokog stupnja kristalnosti te je jedan od najlakših polimernih materijala. Posjeduje visoko talište koje mu omogućuje uporabu u relativno širokom temperaturnom području. Zbog mogućnosti kontrole stupnja kristalnosti PET pronalazi široko područje primjene, kao i PP zbog mogućnosti modifikacije i lakoće preradbe. Navedeni materijali pronalaze i zajedničku primjenu, pa se tako primjerice oba koriste za izradu fotonaponskih modula. Glavna komponenta fotonaponskog modula je solarna ćelija čiji je zadatak da sunčevu energiju pretvori u električnu. Solarna ćelija predstavlja središnji dio fotonaponskog modula, prednju stranu čini staklo, a stražnja strana može biti izrađena od stakla ili polimernog materijala (na bazi PET-a ili PP-a). Uloga stražnje strane je zaštita solarne ćelije i ostalih komponenata fotonaponskog modula od vanjskih utjecaja. Zbog niske cijene i zadovoljavajućih svojstava polimerni materijali pogodni su za njenu izradu. Tijekom dugotrajnog izlaganja atmosferskim čimbenicima dolazi do njihove razgradnje što značajno utječe na učinkovitost modula. Stoga se fotonaponski moduli, kako bi se predvidjelo njihovo ponašanje tijekom uporabe izlažu testu ubrzanog starenja. Nakon provedenog testa ispituju se određena svojstva materijala. U ovom radu ispitan je utjecaj ubrzanog starenja na kinetiku toplinske razgradnje dvaju tipova stražnjih dijelova fotonaponskih modula: laminata PET-a i ko-ekstrudiranog PP-a. Podatci potrebni za provedbu kinetičke analize dobiveni su primjenom termogravimetrije u dinamičkim i izotermnim uvjetima eksperimenta.

1. OPĆI DIO

1.1. POLIMERI

Riječ polimer grčkog je podrijetla nastala od riječi *poli* (mnogo) i *meros* (dio). Uveo ju je kemičar Jons Jakob Berzelius nazvavši tako kemijske spojeve jednakog sastava, a različite molekulne mase. Danas se pod pojmom polimer podrazumijevaju prirodne i sintetske tvari sastavljene od makromolekula građenih od velikoga broja malih ponavljanih jedinica (mera).[2] U makromolekuli meri su međusobno povezani kovalentnim kemijskim vezama, dok su makromolekule povezane sekundarnim (fizikalnim) i/ili kovalentim kemijskim vezama. Sekundarne veze, po svojoj prirodi, slabije su od kemijskih (primarnih), no one su aditivne i proporcionalne veličini makromolekula zbog čega mogu premašiti jakost primarnih veza. Zbog navedenoga, polimeri ne isparavaju, odnosno mogu postojati samo u čvrstom i kapljevitom agregatnom stanju te se stoga definiraju kao kondenzirani sustavi makromolekula.[3]

Polimeri su pretežito organskog porijekla i građeni su od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl. Mogu sadržavati i anorganske elemente te se tada nazivaju organsko – anorganskim polimerima, a ako temeljni lanac pored anorganskih elemenata uopće ne sadrži ugljikove atome govorimo o anorganskim polimerima.[4] Organske polimere prema porijeklu dijelimo na prirodne (celuloza, škrob, kaučuk, pamuk...), modificirane prirodne i sintetske. Sintetski polimeri prema reakcijskom mehanizmu nastajanja dijele se na stupnjevite (kondenzacijske) i lančane (adicijske). Polimeri se još mogu podijeliti i prema vrsti ponavljanih jedinica te prema obliku makromolekule. Ako se makromolekula sastoji od samo jedne vrste mera govorimo o homopolimerima, a ako sadrži dvije ili više vrsta mera tada se nazivaju kopolimerima. Kopolimere ovisno o rasporedu ponavljanih jedinica dijelimo na statističke, alternirajuće, blok i cijepljene. Prema obliku makromolekule polimeri se dijele na linearne (engl. *linear*), granate (engl. *branched*) i umrežene (engl. *network*) (slika 1).[5]



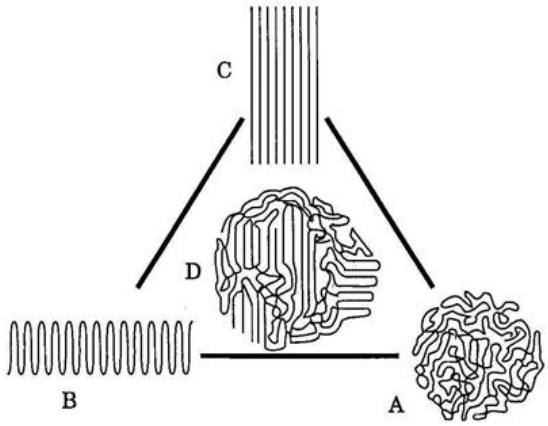
Slika 1. Podjela polimera prema obliku makromolekule[5]

S industrijske točke gledišta najvažnija podjela polimernih materijala je podijela prema ponašanju pri povišenim temperaturama te se dijele na duromere, elastomere, plastomere i elastoplastomere.[3]

Duromeri imaju umreženu strukturu koja je posljedica kovalentnog povezivanja makromolekula. Ne mogu se taliti ni otapati, ne bubre te se zbog navedenoga ne mogu naknadno prerađivati već konačan oblik i strukturu poprimaju istovremeno tijekom procesa prerade. Kod elastomera makromolekule su povezane sekundarnim vezama, no naknadno među njima nastaju i kovalentne veze što ih čini ne topivima, ne taljivima, ali posjeduju svojstvo bubrenja. Definiraju se kao materijali koji se istežu najmanje dvostruko pri sobnoj temperaturi uz elastičan povrat deformacije nakon prestanka djelovanja vanjske sile.[4] Polimerni materijali čije su makromolekule povezane samo sekundarnim vezama nazivaju se plastomeri te predstavljaju po količini najzastupljeniju skupinu polimernih materijala. Zagrijavanjem sekundarne veze popuštaju čime je omogućena povećana pokretljivost segmenata makromolekula što rezultira mekšanjem polimera i prijelazom u stanje taljevine. Odvođenjem topline polimer ponovo prelazi u čvrsto stanje. Iz navedenoga proizlazi da su plastomeri taljivi i topivi polimerni materijali koji se mogu naknadno prerađivati. Elastoplastomeri čine posebnu skupinu polimernih materijala. Pri sobnoj temperaturi ponašaju se kao elastomeri dok pri povišenim temperaturama poprimaju svojstva plastomera. Taljivi su, topljivi i bubre.[6]

Svojstva polimera usko su povezana s njihovom strukturom. Zahvaljujući dugolančanim makromolekulama polimeri imaju izvrsna fizička svojstva. Zbog različitih mogućnosti slaganja makromolekula, nadmolekulna struktura polimera može biti amorfna, kristalna i kristalasta (slika 2). Navedene strukture razlikuju se po stupnju sređenosti. Amorfna

struktura predstavlja stanje potpunog strukturnog nereda, dok se kristalna struktura odlikuje visokom uređenošću poretka makromolekula odnosno predstavlja potpuno uređenu strukturu. Polimeri koji se sastoje od uređenih i neuređenih dijelova nazivaju se kristalasti polimeri. Udio kristalne faze u polimeru iskazuje se stupnjem kristalnosti. Visoki stupanj kristalnosti rezultira većom gustoćom, tvrdoćom, čvrstoćom i boljom postojanošću polimera prema otapalima, dok veći udio amorfne faze povećava elastičnost i olakšava preradu.[2]



Slika 2. Nadmolekulna struktura polimera (A – amorfno, B, C – kristalno, D – kristalasto)[2]

Sintetski polimeri dobivaju se procesima polimerizacije. Polimerizacija je kemijska reakcija u kojoj niskomolekulni spojevi, monomeri, međusobnim povezivanjem kovalentnim kemijskim vezama tvore makromolekule. Prema mehanizmu i kinetici reakcije dijelimo ih na stupnjevite (kondenzacijske) i lančane (adicijske).[2] Osnovni uvjet da bi stupnjevitom polimerizacijom nastao polimer jest da su monomeri barem difunkcionalni. Reakcijom difunkcionalnih monomera nastaju linearne ili djelomično razgranate makromolekule, no ako jedan od monomera sadrži više od dvije funkcionalne skupine nastaju polimeri umrežene strukture.[7] Rast lanca odvija se reakcijom između funkcionalnih skupina monomera, oligomera i polimera na polagan i stupnjevit način. Cijeli proces polimerizacije teče istim reakcijskim mehanizmom. Monomeri koji se koriste za sintezu polimera lančanom polimerizacijom moraju biti nezasićeni spojevi, odnosno moraju sadržavati barem jednu dvostruku vezu. Proces polimerizacije odvija se mehanizmom koji uključuje najmanje tri sljedeća stupnja elementarnih reakcija: inicijacija, propagacija, terminacija.[2] U prvome stupnju

raspadom inicijatora dolazi do nastanka reaktivnih čestica koje potom reagiraju s molekulama monomera. U drugome stupnju uzastopnom adicijom molekula monomera na aktivne čestice dolazi do stvaranja lanaca rastuće molekulne mase. Reakcija se odvija sve dok postoje neizreagirani monomeri, a zaustavlja se sudarom makromolekula odnosno deaktivacijom rastućeg kraja lanca.

Broj mera u makromolekuli naziva se stupanj polimerizacije. Minimalna vrijednost stupnja polimerizacije, da bi se dobiveni spoj nazvao polimerom, nije brojčano definirana. Prema IUPAC-u, kriterij za tu minimalnu vrijednost je uvjet da se povećanjem ili smanjenjem stupnja polimerizacije za jednu jedinicu svojstva polimera značajno ne mijenjaju. Za većinu komercijalnih polimera stupanj polimerizacije je iznad 100 što rezultira visokom molekulnom masom. Spojevi niskoga stupnja polimerizacije, uglavnom oko 10, i znatno niže molekulne mase nazivaju se oligomerima. Oni ne pokazuju tipična polimerna svojstva te su stoga izdvojeni iz skupine polimera.[4] Makromolekule od kojih je sastavljen polimerni sustav nisu jednake duljine pa se govori o prosječnoj molekulnoj masi i prosječnom stupnju polimerizacije, a polimeri klasificiraju kao polidisperzni sustavi.

Konačan produkt procesa polimerizacije je polimerna tvar ili polimerizat koji nema zadovoljavajuća uporabna svojstva i kao takav samo se iznimno upotrebljava. Polimerizatu se svojstva poboljšavaju (proces oplemenjivanja) dodatkom aditiva, čime se dobije tehnički upotrebljiv polimerni materijal zadovoljavajućih svojstava.[6]

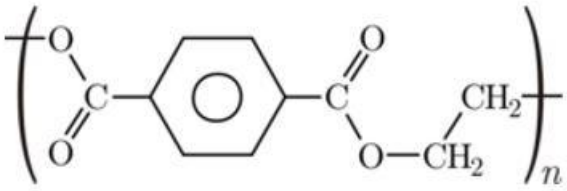
Polimerni materijali čija su svojstva modificirana dodatkom punila i/ili ojačala, pri čemu punilo predstavlja dispergiranu fazu, a polimer matricu nazivaju se polimernim kompozitima. Proizvode se s ciljem dobivanja materijala željenih karakteristika (poglavito mehaničkih i toplinskih), te je njihovom pripravom moguće postići svojstva kakva niti jedna komponenta ne posjeduje zasebno.[8] Prema vrsti ojačanja dijele se na kompozite ojačane česticama, ojačane vlaknima i strukturne kompozite koji se potom dijele na laminate (slojeviti kompoziti sastavljeni od polimernih supstrata međusobno povezanih adhezivom) i kompozite sendvič konstrukcije.[9] U ovome radu ispitivani su kompoziti na temelju poli(etilen-tereftalata) i polipropilena.

Zahvaljujući svojim posebnim svojstvima polimerni materijali pronašli su primjenu i omogućili napredak u mnogim područjima ljudske djelatnosti. Ubrajaju se u najvažnije tehničke materijale današnjice te njihova proizvodnja i potrošnja kontinuirano raste.

Svjetska istraživanja pokazuju da je 2017. godine proizvedeno oko 348 milijuna tona polimernih materijala,[10] a očekuje se da će njihova potrošnja 2040. godine iznositi oko 800 milijuna tona.[11] Razlog navedenom je povećanje životnoga standarda te razvoj novih polimernih materijala čime se proširuje i njihovo područje primjene.

1.1.1. POLI(ETILEN-TEREFTALAT)

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je alifatsko-aromatski zasićeni poliester strukturne formule prikazane na slici 3.



Slika 3. Struktura ponavljane jedinice PET-a[12]

Dobiva se reakcijom stupnjevite polimerizacije dimetiltereftalata (DMT) ili tereftalne kiseline i etilen-glikola. Proces polimerizacije provodi se u masi kroz dva stupnja. U prvome stupnju tereftalna kiselina ili DMT reagira sa suviškom etilen-glikola reakcijom esterifikacije/transesterifikacije i nastaju bis(2-hidroksietil)tereftalat i metanol. Nastali metanol se uklanja kako bi se povećao doseg reakcije. U drugome stupnju dolazi do stupnjevite polikondenzacije estera uz izdvajanje etilen-glikola. O djelotvornosti uklanjanja etilen-glikola ovisi molekulna masa nastalog polimera.[2]

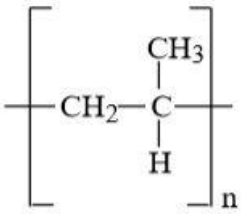
Poli(etilen-tereftalat) je plastomer velike molekulne mase, visokog tališta (oko 254 °C) i staklišta oko 80 °C. Zbog odličnih mehaničkih svojstava te kemijske i toplinske postojanosti najviše je primjenjivan poliester. Lagan je (gustoće oko 1,37 g/cm^3) i žilav polimer, visoke prozirnosti i sjaja te dobre dimenzijske stabilnosti.[13] Posjeduje dobru propusnost na vodenu paru, kisik i ugljikov dioksid.[3] Kako bi se smanjila njegova propusnost često se aluminizira. Može biti u amorfnom ili kristalastom stanju pri čemu udio kristalne faze varira od 0 do 60 %. Stupanj kristalnosti i orijentacija lanaca (moguća aksijalna i biaksijalna orijentacija) ovise o načinu prerade.[14] Osnovni nedostatak mu je otežana prerada zbog relativno spore kristalizacije iz taljevine. Kopolimerizacijom s drugim monomerima brzina kristalizacije se može dodatno

smanjiti te time dobiti amorfni polimer. O stupnju kristalnosti ovise svojstva nastalog polimera. Primjerice, povišenjem stupnja kristalnosti bitno se poboljšava postojanost na kemikalije i otapala. Radi postizanja visoke toplinske postojanosti i žilavosti često se ojačava staklenim vlaknima.[13]

Poli(etilen-tereftalat) spada u skupinu širokoprimjenivih plastomera. Istraživanja pokazuju da je njegova potrošnja 2015. godine iznosila 28 milijuna tona. Široko područje primjene može zahvaliti svojim posebnim svojstvima i mogućnosti kontrole stupnja kristalnosti. Primjenjuje se za izradu vlakana, filmova, folija, kao ambalažni materijal u prehrambenoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji te kao konstrukcijski materijal.[15] Svoju primjenu pronalazi čak i u osjetljivim područjima poput medicine. Najveći dio svjetske proizvodnje PET-a otpada na sintetska vlakna (oko 60 %), dok 30 % otpada na proizvodnju ambalaže.[16] Zbog zadovoljavajućih optičkih svojstava (optički prijenos veći od 85 % u vidljivom rasponu) te mehaničke fleksibilnosti razmatra se kao materijal za prikaz filmova u raznim tehnologijama zaslona (npr. otporni *touch-screen* ekrani).[17] Pronalazi svoju primjenu i kao inženjerski materijal u zamjeni željeza, aluminija i drugih metala pri proizvodnji dijelova za električne uređaje.[18] Zbog niske cijene, visoke dielektrične čvrstoće i toplinske otpornosti primjenjuje se kao osnovni sloj u stražnjoj strani fotonaponskih modula.[19]

1.1.2. POLIPROPILEN

Polipropilen (PP) je plastomer linearnih makromolekula,[2] strukturne formule prikazane na slici 4.

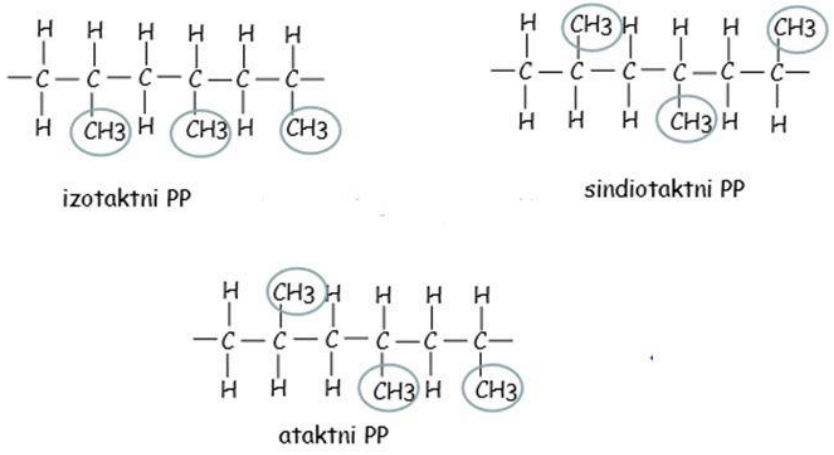


Slika 4. Struktura ponavljane jedinice polipropilena[4]

Ovisno o orijentaciji metilnih skupina može biti izotaktni, sindiotaktni i ataktni (slika 5). Komercijalni polipropilen pretežno je izotaktne strukture (do 90% izotaktnih

sekvencija) jer jedino kao takav posjeduje zadovoljavajuća uporabna svojstva. Razlog navedenom je što kod većeg udjela izotaktne strukture lanci lako tvore helikoidnu konformaciju koja pogoduje procesu kristalizacije.[2]

Polipropilen sadrži 60 - 70 % kristalne faze, jedan je od najlakših polimernih materijala gustoće 0,90 - 0,91 g/cm^3, visokog tališta (oko 170 °C), staklišta oko -20 °C i visoke prosječne molekulne mase ($\overline{M}_n$ = 7,5·10^4-2·10^5). Dobiva se isključivo polimerizacijom propilena koordinativnim mehanizmom prije svega uz Ziegler – Natta katalizatore (inicijatore). Polimerizacija se odvija umetanjem molekula monomera između inicijatora i rastućeg lanca. Inicijatori sterički usmjeravaju svaku molekulu monomera čime se osigurava visoki stupanj kristalnosti. Drugom vrstom lančane polimerizacije nastali polimer sadržavao bi veliki udio ataktne faze te kao takav bio bi neupotrebiv. Povećani udio ataktne faze dovodi do opadanja tvrdoće, čvrstoće, gustoće, krutosti i tecljivosti taljevine polipropilena.[2]



Slika 5. Taktnost polipropilena[5]

Ovisno o mediju polimerizacije i vrsti katalizatora razlikujemo nekoliko tehničkih postupaka za proizvodnju polipropilena, a svakome od njih zajedničke su sljedeće faze: priprava katalizatora, polimerizacija, uklanjanje ataktnog proizvoda, ostatka katalizatora i otapala. Najviše se primjenjuje polimerizacija u suspenziji, a još se može provesti i u kapljevini, plinskoj fazi i otopini.

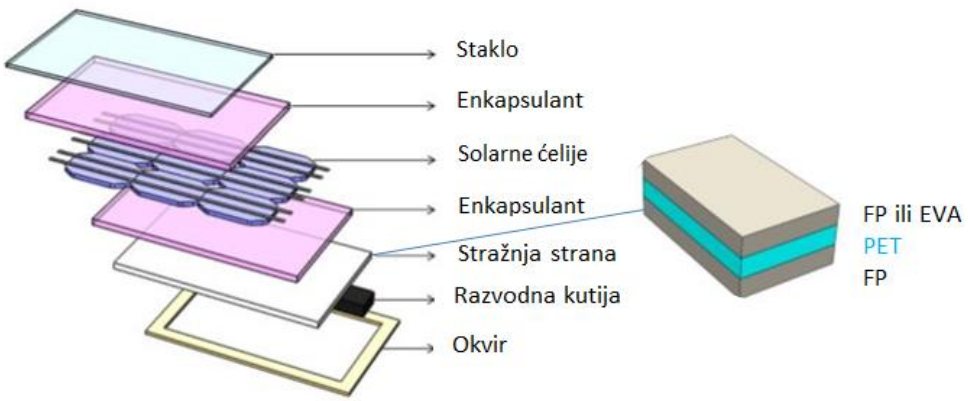
Kao i većina kristalastih polimera, polipropilen je postojan prema djelovanju vode, organskih otapala, maziva i anorganskih kemikalija. Ima visoku tvrdoću i rasteznu čvrstoću, a zahvaljujući nepolarnom karakteru makromolekula dobar je električni

izolator. Na tercijarnom ugljikovom atomu sadrži reaktivni vodikov atom zbog čega je podložan oksidacijskoj razgradnji posebice pri povišenim temperaturama.[2] Taj se nedostatak može potpuno ukloniti dodatkom malih količina antioksidansa. Pri niskim je temperaturama krhak te se radi povišenja žilavosti često kopolimerizira. Za razliku od ostalih poliolefina, polipropilen lako tvori kompozitne materijale. Stoga se polipropilenski materijali osim kao homopolimeri i kopolimeri pripremaju i kao modificirani PP s punilima kao što su talk, azbest, kalcijev karbonat, grafitna vlakna, staklena vlakna itd.

Polipropilen se ubraja u širokoprimjenjive plastomere s godišnjom svjetskom potrošnjom od preko 45 milijuna tona. Zahvaljujući prihvatljivoj tržišnoj cijeni, uravnoteženim svojstvima, mogućnosti kopolimerizacije, modifikacije i lakoće preradbe polipropilen svoju primjenu nalazi u različitim područjima: građevinarstvu, automobilskoj i avioindustriji, izradi ambalaže, vlakana, namještaja, kućišta televizora itd.[20] U novije vrijeme primjenjuje se i za izradu stražnje strane fotonaponskih modula.

1.2. FOTONAPONSKI MODULI

Radi visokih cijena i smanjenja zaliha fosilnih goriva sve se više nastoji električnu energiju proizvoditi iz obnovljivih izvora. Dobivanje električne energije iz sunčevog zračenja moguće je primjenom fotonaponskih (PV) modula čija je struktura prikazana na slici 6. Tehnologija njihove proizvodnje je skupa, stoga je cijena ovako dobivene energije visoka. Može se smanjiti smanjenjem proizvodnih troškova fotonaponskih modula ili povećanjem njihove učinkovitosti.[21]



Slika 6. Struktura fotonaponskih modula[19]

Fotonaponski moduli sastoje se od više komponenata: stakla, metala, polimera i poluvodiča.[22] Aktivnu komponentu modula čine solarne ćelije (najčešće silicijeve ćelije) te je njihov zadatak da sunčevu energiju pretvore u električnu. Kako bi se solarnim ćelijama pružila mehanička zaštita i električna izolacija obložene su polimernim materijalom, najčešće etilen/vinil-acetat kopolimerom (EVA). Osim pružanja zaštite, EVA povezuje solarne ćelije s prednjom i stražnjom stranom fotonaponskog modula. Prednju stranu čini staklo, dok stražnja strana može biti izrađena od stakla ili polimernog materijala.[19]

1.2.1. POLIMERNA STRAŽNJA STRANA FOTONAPONSKIH MODULA

Zbog svoje dostupnosti, zadovoljavajućih svojstava i niske cijene polimerni materijali su pogodni za izradu stražnje strane PV modula. Pri dugotrajnom izlaganju atmosferskim utjecajima dolazi do pogoršanja njihovih svojstava što značajno utječe na učinkovitost modula. Zbog navedenoga, pri razvoju PV modula velika se pažnja usmjerava na poboljšanje svojstava polimernog stražnjeg dijela.

Osnovni zadatak stražnje strane je da osigura zaštitu od vanjskih utjecaja kako solarnih ćelija tako i ostalih komponenti fotonaponskog modula. Kako bi se udovoljilo navedenim zahtjevima stražnja strana modula uglavnom se sastoji od tri sloja različitih materijala koji su međusobno povezani adhezivom ili su koekstrudirani.[22] Kao vanjski sloj uglavnom se primjenjuju fluoropolimeri (FP) ili kombinacija PET-a i fluoropolimera. Uloga vanjskoga sloja je da pruži zaštitu unutarnjim slojevima. Fluoropolimeri se primjenjuju i kao unutarnji sloj stražnjeg dijela PV modula, no osim njih koriste se još i poliamidi, polietilen te etilen/vinil-acetat kopolimer. Unutarnji sloj treba osigurati dobro prianjanje uz materijal koji štiti solarne ćelije. Kako bi se poboljšala prionjivost koriste se adhezivi. Najvažniju ulogu ima središnji sloj koji je zaslužan za mehanička svojstva, stabilnost i električnu izolaciju, a izrađuje se od PET-a.[19]

Pored svojih zadovoljavajućih svojstava, PET je podložan utjecaju vlage, ultraljubičastog zračenja i visoke temperature. Unatoč zaštiti koju mu pružaju fluoropolimeri, s vremenom dolazi do njegove razgradnje što omogućava strujanje vlage prema ostalim komponentama, razgradnju adheziva, te razgradnju etilen/vinil-acetata koja uzrokuje nastanak octene kiseline. Nadalje, octena kiselina uzrokuje

koroziju što dovodi do smanjene učinkovitosti PV modula, narušavanja električne izolacije, a može rezultirati i odvajanjem komponenata.[19] Različitim konstrukcijama stražnjeg dijela modula nastoje se izbjeći navedeni problemi.

S obzirom na to da amorfna područja pogoduju procesu hidrolize, kako bi se povećao udio kristalne faze priprava središnjeg sloja provodi se proizvodnjom biaksijalnih filmova koji se potom laminiraju.[23-27] Ovakva proizvodnja predstavlja složen, višestupanjski proces što uzrokuje visoke proizvodne troškove. Nadalje, laminat PET-a potrebno je adhezivima povezati s ostalim slojevima stražnjeg dijela PV modula što dodatno poskupljuje proces.[28,29] Fluoropolimeri, koji se primjenjuju kao zaštitni stražnji sloj, imaju visoku nabavnu/proizvodnu cijenu te ih zbog nastajanja toksičnih produkata nije moguće reciklirati konvencionalnim postupcima.[30,31] U novije vrijeme, kako bi se izbjegli navedeni problemi, proizvode se stražnji dijelovi PV modula na bazi polipropilena. Polipropilen pokazuje visoku otpornost utjecaju povišene vlage čime se sprječavaju problemi koji su posljedica procesa hidrolize te nestaje potreba za korištenjem fluoropolimera kao zaštitnog sloja. Nadalje, potpuno poliolefinske stražnje dijelove PV modula moguće je proizvesti jednostupanjskim postupkom koekstruzije, što je relativno jeftin proces u usporedbi s višestupanjskim procesom proizvodnje stražnjih dijelova na bazi PET-a. Potpuno poliolefinski stražnji dijelovi vrlo dobro prianjaju uz polimerni materijal koji se primjenjuje za zaštitu solarnih ćelija,[32] čime se izbjegava potreba za korištenjem lako razgradljivih adheziva i snizuju se proizvodni troškovi. Još jedna od značajnih prednosti primjene poliolefinskih stražnjih dijelova je mogućnost njihovog recikliranja konvencionalnim postupcima.[33] S obzirom na to da su relativno novi na tržištu, njihova postojanost prema dugotrajnom izlaganju atmosferskim utjecajima nije u potpunosti ispitana.

Životni vijek fotonaponskih modula iznosi 25 godina, pri čemu se njihova učinkovitost godišnje smanji za 1 %. Zbog navedenih problema, može se smanjiti i do 10 % godišnje. Da bi se osigurala potrebna učinkovitost, PV moduli se moraju ispitati prema propisanim standardima. Izlažu se UV zračenju te testu ubrzanog starenja nakon čega se ispituju određena svojstva materijala.[19] U ovome radu ispitan je utjecaj ubrzanog starenja na kinetiku toplinske razgradnje dvaju tipa središnjih slojeva stražnje strane PV modula, laminata PET-a i koekstrudiranog PP-a.

1.3. RAZGRADNJA POLIMERA

Tijekom svog životnog vijeka polimeri su u stalnoj interakciji s okolinom i postupno se razgrađuju. Razgradnjom polimera naziva se svaki proces kojim dolazi do pogoršanja njegovih uporabnih svojstava koje je uzrokovano promjenama u strukturi izazvanim kemijskim ili fizičkim utjecajem. Razgradnja se najčešće odvija kemijskim procesima kroz tri osnovna mehanizma: cijepanje osnovnog lanca, cijepanje bočnih skupina, ionski katalizirane reakcije bočnih skupina. Navedene reakcije dovode do smanjenja molekulne mase, umreženja i ciklizacije razgradnih produkata. Konačni rezultat razgradnje polimera je otvrdnjavanje, povećanje krhkosti te pogoršanje mehaničkih, električnih, toplinskih i ostalih svojstava.

Sklonost razgradnji kao i njena brzina specifičnost su svakog polimera, a ovise i o okolini u kojoj se primjenjuje. Tip razgradnje (tablica 1) ovisi o vrsti utjecaja, ali najčešće se događa istodobni ili uzastopni utjecaj više faktora.[4]

Tablica 1. Tipovi razgradnje[4]

UZROK	TIP RAZGRADNJE
Toplina	Toplinska
Kisik	Oksidacijska
Ozon	Ozonizacijska
Elektromagnetsko zračenje	Fotokemijska
Radioaktivno zračenje	Ionizacijska
Kemijski čimbenici	Kemijska
Mehanička naprezanja	Mehanička
Atmosferski čimbenici	Starenje
Biološki čimbenici	Biorazgradnja

1.3.1. STARENJE

Starenje predstavlja tip razgradnje uzrokovan atmosferskim čimbenicima. Istodobnim djelovanjem sunčevog zračenja, topline, kisika i ozona dolazi do odvijanja reakcija termooksidacije i fotooksidacije koje uz dodatno djelovanje vode, abrazije i atmosferskog onečišćenja uzrokuju starenje materijala. Intenzitet starenja se izražava kao savojna žilavost, a ovisi o trajanju starenja i mikroklimatskim uvjetima regije.[4]

Oksidacijske reakcije, zbog spore difuzije kisika u polimer, ograničene su na površinski sloj debljine 200 µm. Tijekom njihovog odvijanja dolazi do slabljenja van der Waalsovih sila među makromolekulama. Uzrokuju i hrapavost površine, gubitak sjaja te promjenu boje materijala.[4] Ultraljubičasto zračenje, valne duljine 290 – 400 nm, posjeduje energiju zračenja 300 – 400 kJ/mol koja uzrokuje pucanje kemijskih veza organskih molekula što dovodi do promjena u strukturi i smanjenja molekulne mase polimera.[2] Starenju materijala značajno pridonosi i utjecaj vode (rosa, vlaga, kiša). Procesi apsorpcije i desorpcije vode dovode do promjene volumena što uzrokuje mehanička naprezanja. Nakon određenog vremena, naprezanje može premašiti čvrstoću čime započinje mehanička razgradnja. Oborine odnose oštećeni površinski sloj te starenju izlažu neoštećeni sloj materijala čime se ubrzava razgradnja. Konačno, ovi procesi dovode do povećanja krtosti i pucanja materijala.[4]

Sklonost starenju kao i njegova brzina ovise o vrsti polimernog materijala. Polimeri koji sadrže aromatske skupine pod utjecajem atmosferilija poprimaju žuta do smeđa obojenja, dolazi do nastanka konjugiranih sustava te do pucanja lanaca što uzrokuje krtost materijala. Poliolefini ne sadrže svjetlosno-apsorbirajuće skupine te stoga ne mogu apsorbirati ultraljubičasto svjetlo koje inicira fotooksidacijsku razgradnju. Međutim, komercijalni poliolefini sadrže ketonske i aldehidne skupine, nezasićenja, ostatke inicijatora ili druge primjese koje apsorbiraju UV svjetlo. Njegovom apsorpcijom započinje fotooksidacijska razgradnja. Nastali oksidacijski produkti djeluju kao fotoaktivatori te kataliziraju proces. Dodatkom odgovarajućih stabilizatora može se usporiti ili čak potpuno spriječiti razgradnja poliolefina. Fluoropolimeri predstavljaju skupinu polimernih materijala otpornih na utjecaj atmosferilija te im stoga nije potrebno dodavanje stabilizatora.[2]

Dobivanje informacija o starenju materijala u okolišu je dugotrajan proces, a provodi se testom ubrzanog starenja (engl. *damp heat test* (DH)) kojim se simuliraju uvjeti u okolišu. Na temelju dobivenih podataka može se procijeniti trajnost materijala.

1.3.1.1. TEST UBRZANOG STARENJA FOTONAPONSKIH MODULA

Testom ubrzanog starenja ispituje se izdržljivost fotonaponskih modula dugoročnom izlaganju visokim temperaturama te prodiranju vlage. Starenje se provodi u klimatskim komorama pri 85°C ± 2°C i relativnoj vlažnosti od 85% kroz određeni vremenski period

(najčešće u trajanju od 1000 sati) prema propisanim standardima.[34] Ovisno o specifikacijama testa, zatim broju, dimenzijama i masi modula odabire se tip klimatske komore (slika 7).[35] Izlaganje modula navedenim uvjetima u trajanju od 1000 sati ekvivalentno je višegodišnjem izlaganju modula vanjskim uvjetima. Testom se utvrđuje dolazi li do neželjenih procesa (delaminacija, korozija metalnih dijelova, propadanje staklene površine itd.) koji smanjuju učinkovitost PV modula.[34]



Slika 7. Klimatske komore različitih dimenzija[35]

1.3.2. TOPLINSKA RAZGRADNJA

Razgradnja izazvana utjecajem topline naziva se toplinska razgradnja i definira kao posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza.[4] Razgradnja polimera u većini slučajeva odvija se radikalnom lančanom reakcijom, a sastav produkata ovisi o njegovom kemijskom sastavu. U prvome stupnju, odnosno stupnju inicijacije nastaju slobodni radikali. Reakcijom propagacije dolazi pretežito do cijepanja primarnih veza što uzrokuje smanjenje molekulne mase i odvajanje funkcionalnih skupina. Propagacija se zaustavlja disproporcioniranjem ili kombinacijom radikala uz nastajanje duljih ili kraćih segmenata polimernih molekula.[2]

Reakcije toplinske razgradnje polimera, obzirom na nastale produkte, mogu se podijeliti u tri skupine: reakcije depolimerizacije, statističko pucanje primarnih veza i reakcije kojima zagrijavanjem dolazi do eliminacije funkcionalnih skupina. Depolimerizacija predstavlja reakciju kojom se polimerni lanci razgrađuju eliminacijom monomernih jedinica. Statističko pucanje primarnih veza može se javiti bilo gdje duž lanca i rezultira

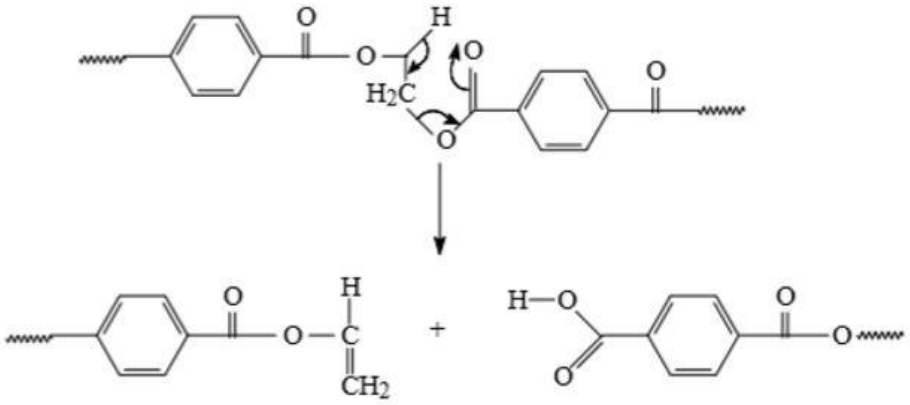
nastajanjem produkata različite molekulne mase. Navedene reakcije mogu se odvijati zasebno ili istovremeno.[2]

Temperatura pri kojoj dolazi do cijepanja primarnih veza za većinu polimera iznosi 200-300 °C. Zagrijavanjem iznad 400 °C (pirolitička razgradnja) brzina razgradnje bitno se povećava. Produkti pirolize mogu u potpunosti biti hlapljivi (kada je prinos na monomeru velik) ili nehlapljivi spojevi (kada je većina C-atoma iz osnovnog lanca ugrađena u karbonizirani ostatak). Pri temperaturama nižim od 200 °C proces toplinske razgradnje može se usporiti ili potpuno spriječiti dodatkom toplinskih stabilizatora što je iznimno važno pri preradi polimera budući da razgradni produkti nastali tijekom prerade ubrzavaju procese razgradnje polimernog materijala prilikom uporabe pri normalnim vanjskim uvjetima.[4]

S obzirom na to da se toplinska razgradnja odvija cijepanjem primarnih veza, stabilnost pojedinog polimera pri povišenoj temperaturi ovisit će o njihovoj jakosti.[2] Sposobnost materijala da kroz određeno vrijeme i pri povišenoj temperaturi zadrži svoja osnovna fizikalna svojstva naziva se toplinska postojanost. Najčešće se određuje termogravimetrijski, a iskazuje kao temperatura pri kojoj se materijal počinje razgrađivati.[4]

1.3.2.1. TOPLINSKA RAZGRADNJA PET-a

Toplinska razgradnja poli(etilen-tereftalata) odvija se statističkim cijepanjem primarnih veza, a kao produkti nastaju ciklički i lančani oligomeri sa olefinskim ili karboksilnim krajnjim skupinama.[36] Za razliku od većine polimera, toplinska razgradnja PET-a ne odvija se radikalnom lančanom reakcijom već započinje cijepanjem veze alkil-kisik prijenosom elektrona (slika 8).[4]



Slika 8. Mehanizam razgradnje PET-a[4]

1.3.2.2. TOPLINSKA RAZGRADNJA PP-a

Toplinska razgradnja polipropilena odvija se statističkim cijepanjem primarnih veza mehanizmom slobodnih radikala te ne uključuje reakcije grananja i umreženja. Glavni produkti razgradnje su alkani i alkeni, od kojih su najčešći pentan, 2-metil-1-penten i 2,4-dimetil-1-hepten.[37] Razgradnja PP-a može se prikazati sljedećom shemom:[38]

Toplinska razgradnja:

$P \rightarrow R_r + R_{n-r}$

Abstrakcija vodika:

$P_n + R \rightarrow B_n + RH$

Cijepanje lanca:

$B_n \rightarrow R_r + P_{n-r}$

Prijenos rasta lanca:

$P_n + R_r \rightarrow P_r + B_n$

Terminacija kombinacijom radikala:

$R + B_n \rightarrow P_i$

$R + R \rightarrow P_i$

Terminacija disproporcioniranjem:

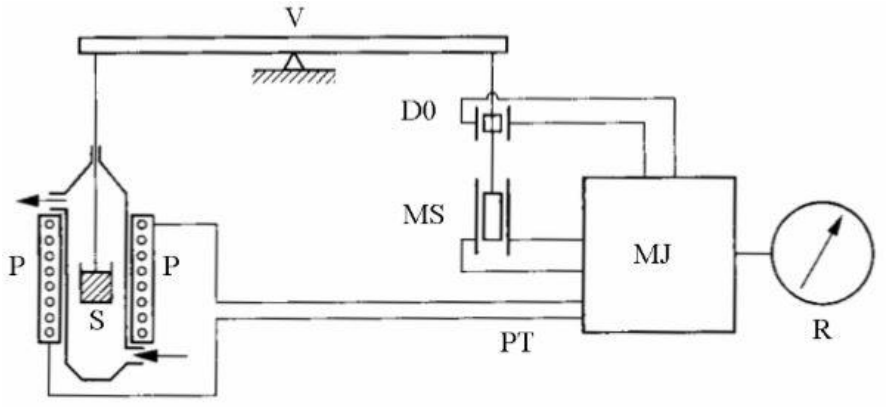
$R_r + R_n \rightarrow P_r + P_n$

R predstavlja primarni radikal, B i P polimerne radikale, dok se indeksi *i*, *n* i *r* odnose na duljinu polimernog lanca.

1.4. TERMOGRAVIMETRIJA

Termogravimetrija je instrumentna tehnika koja mjeri promjenu mase ispitka u određenoj atmosferi u ovisnosti o temperaturi ili o vremenu dok je temperatura ispitka programirana. Pogodna je za procjenu brzine razgradnje polimernog materijala na uzorku reda veličine miligrama, odnosno za procjenu toplinske postojanosti. Može se primijeniti i za identifikaciju produkta razgradnje povezivanjem s FT-IR spektrometrom, plinskim kromatografom ili masenim spektrometrom. Osim za proučavanje razgradnje primjenjuje se i na pojave adsorpcije-desorpcije, gubitka slobodne ili kristalne vode, gubitka monomera ili drugih primjesa. Rezultati ovise o uvjetima eksperimenta (brzini zagrijavanja, metodi priprave uzorka, debljini i masi uzorka, protoku i vrsti plina) pa je stoga metoda najpogodnija za usporedna ispitivanja.[39]

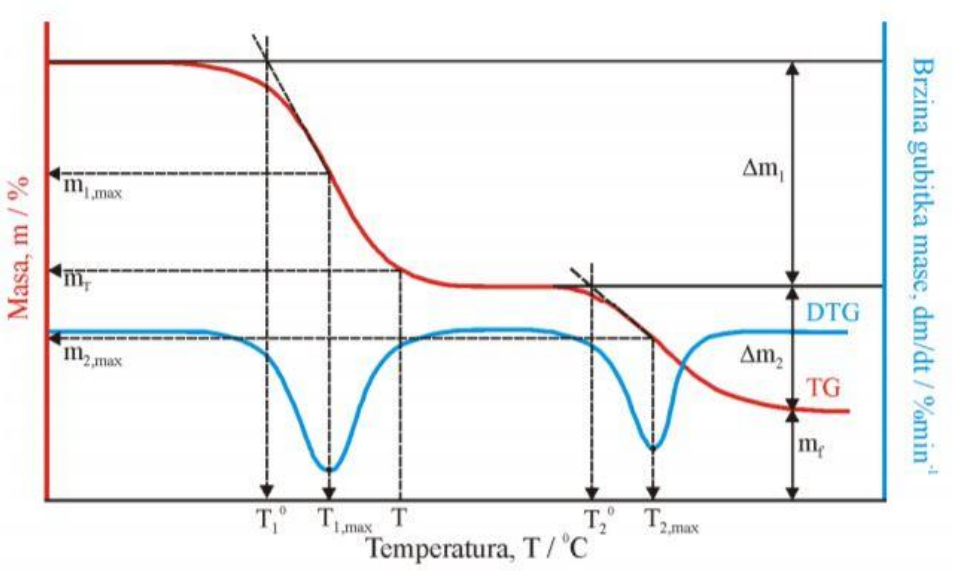
Osnovni dio termogravimetra je termovaga. Jedan krak vage na kojem se nalazi uzorak umetnut je u peć. Zadaća peći je da osigura kontrolirano zagrijavanje uzorka u reaktivnoj (kisik, zrak) ili inertnoj (dušik, argon) atmosferi. Zbog promjene mase ispitka dolazi do otklona vage iz ravnoteže koji se automatski kompenzira pomoću električnog modulatora. Promjena jakosti struje je izravno proporcionalna promjeni mase uzorka.[4] Shema TG instrumenta prikazana je na slici 9.



Slika 9. Shema TG instrumenta: 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[4]

Postoje dvije termogravimetrijske metode: izotermna i neizotermna (dinamička). Izotermna termogravimetrija kontinuirano mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o vremenu pri određenoj konstantnoj temperaturi, dok dinamička mjeri promjenu mase uzorka u ovisnosti o temperaturi.[4] Mjerenja se provode u inertnoj ili reaktivnoj atmosferi. Za proučavanje toplinske razgradnje odabire se inertna atmosfera dok se za proučavanje termooksidacijske razgradnje odabire reaktivna atmosfera (zrak, kisik).

Krivulja dobivena dinamičkom termogravimetrijskom analizom (TG krivulja na slici 10) pokazuje jedan ili više oštrih gubitaka mase međusobno odijeljenih platoima konstantne mase. Ovisnost brzine promjene mase o temperaturi daje seriju pikova što odgovara pojedinim stupnjevima u procesu razgradnje uzorka (DTG krivulja na slici 10).[39]



Slika 10. Krivulje dinamičke termogravimetrije: TG - integralna, DTG – derivativna[39]

Toplinska postojanost se iskazuje temperaturom početka razgradnje ispitivanog materijala, a kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature pri kojima uzorak izgubi 1 % ili 5 % početne mase Drugi način definiranja toplinske postojanosti uključuje izračunavanje kinetičkih parametara: aktivacijske energije, kinetičkog modela, predeksponencijalnog faktora i konstante brzine reakcije procesa razgradnje.[39]

1.5. KINETIČKA ANALIZA TOPLINSKE RAZGRADNJE POLIMERA

Cilj kinetičke analize procesa toplinske razgradnje je određivanje ovisnosti brzine kemijske reakcije o varijablama procesa kao što su temperatura, tlak i koncentracija te istraživanje mehanizma reakcije. Kod kemijskih reakcija u homogenoj fazi istraživanje mehanizma uključuje određivanje slijeda svih elementarnih reakcija od reaktanata pa do konačnih produkata. Toplinska razgradnja polimernih materijala spada u reakacije u čvrstom stanju što znači da je u većini slučajeva složen heterogeni proces. U heterogenim sustavima, pored kemijskih reakcija, uvijek su prisutni i fizički procesi prijenosa tvari do granične površine faza gdje se odvija kemijska reakcija. Zbog navedenoga, istraživanje mehanizma heterogenog procesa osim određivanja elementarnih reakcija, uključuje i određivanje svih mogućih fizičkih procesa te brzina kojima se isti odvijaju. Eksperimentalni podatci na osnovu kojih se provodi kinetička analiza mogu se dobiti primjenom termogravimetrije (TG), zatim diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i diferencijalne toplinske analize (DTA). Navedene

instrumentne tehnike ne mogu mjeriti brzinu elementarnih reakcija već samo ukupnu brzinu na osnovu koje se rijetko kada može zaključiti o stvarnom mehanizmu procesa. Bez obzira na reakcijske uvjete i složenost reakcijskog sustava, kinetička analiza treba rezultirati pouzdanim vrijednostima aktivacijske energije, predeksponencijalnog faktora i kinetičkog modela koji prikazuje ovisnost brzine kemijske reakcije o reakcijskim veličinama i parametrima. Modeli pretpostavljeni na temelju poznatog mehanizma reakcije nazivaju se mehanistički kinetički modeli, dok oni dobiveni usuglašavanjem eksperimentalnih podataka s matematičkim izrazima, bez pretpostavke o mogućim mehanizmima nazivaju se empirijski kinetički modeli. Na osnovu podataka dobivenih kinetičkom analizom moguće je predvidjeti brzinu kemijske reakcije za bilo koje uvjete, a ne samo za eksperimentalne iz kojih je ta ovisnost određena. Podatci su potrebni i za ispravno dizajniranje opreme i uvjeta preradbe kako bi se spriječila ili barem ograničila razgradnja polimernih materijala i predvidjelo njihovo ponašanje u uporabi.[40]

Za reakcije koje se odvijaju u jednome stupnju, kinetička analiza eksperimentalnih podataka provodi se sljedećom jednadžbom:

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

gdje je:

r	brzina reakcije / min^{-1}
$k(T)$	konstanta brzine reakcije / min^{-1}
$f(\alpha)$	kinetički model
T	temperatura / °C
t	vrijeme / min
α	konverzija.

Jednadžba (1) naziva se kinetička jednadžba i predstavlja produkt dviju funkcija od kojih jedna ovisi o temperaturi, a druga o stupnju konverzije.

Kod složenih, višestupanjskih procesa, svaki pojedini stupanj okarakteriziran je pripadajućim vrijednostima $k(T)$ i $f(\alpha)$. Primjerice, brzina reakcije za proces koji uključuje dvije paralelne reakcije može se opisati sljedećom jednadžbom:[41]

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(T) \cdot f_1(\alpha_1) + k_2(T) \cdot f_2(\alpha_2) \quad (2)$$

Konstanta brzine reakcije slijedi Arrheniusovu ovisnost:

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

gdje je:

A predeksponencijalni faktor / min^{-1}

E aktivacijska energija / $J\ mol^{-1}$

R opća plinska konstanta / $JK^{-1}mol^{-1}$.

Zbog kompleksnosti procesa razgradnje i prirode eksperimentalnih tehnika kojima se dobivaju podatci potrebni za provedbu analize, Arrheniusovi parametri odstupaju od stvarnih (unutarnjih) vrijednosti pojedinih stupnjeva. Naime, na vrijednosti parametara pojedinog stupnja utječe i kinetika ostalih stupnjeva. Kako bi se naglasilo odstupanje, izračunati parametri nazivaju su efektivnim ili empirijskim, a predstavljaju funkciju stvarnih vrijednosti parametara pojedinih stupnjeva.[41]

Uvrštavanjem jednadžbe (3) u jednadžbu (1) dobije se opća kinetička jednadžba:

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

Jednadžba (4) je polazna jednadžba za provedbu kinetičke analize te je primjenjiva i za izotermni i neizotermni (dinamički) temperaturni program. Njena primjena pretpostavlja da izračunate vrijednosti *A*, *E* i $f(\alpha)$ (tzv. kinetički triplet) opisuju ukupan tijek procesa bez obzira na njegovu složenost.

Pri dinamičkim uvjetima i uz konstantnu brzinu zagrijavanja $\beta = dT/dt$ jednadžba poprima sljedeći oblik:

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

Može se zapisati i u integralnom obliku:

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

gdje $g(\alpha)$ predstavlja integralni oblik kinetičkog modela.

Metode koje pri određivanju kinetičkih parametara iz podataka dinamičke termogravimetrije koriste jednadžbu (5) nazivaju se diferencijalne, a one koje primjenjuju jednadžbu (6) nazivaju se integralne metode.[40] Općenito, metode određivanja vrijednosti kinetičkog tripleta dijele se u dvije skupine: *model –free* (određivanje parametara bez pretpostavljanja kinetičkog modela) i *model – fitting* (određivanje parametara podešavanjem unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela eksperimentalnim podatcima) metode.

1.5.1. *MODEL-FREE* I *MODEL-FITTING* METODE

Pri određivanju kinetičkih parametara *model-free* i *model-fitting* metodama potrebno je mjerenja na termogravimetru provesti pri najmanje tri različite brzine zagrijavanja (dinamička mjerenja) ili tri različite konstantne temperature (izotermna mjerenja). Naime, već iz samo jednog termogravimetrijskog mjerenja, podešavanjem unaprijed pretpostavljenih teorijskih kinetičkih modela (tablica 2) eksperimentalnim podatcima moguće je odrediti vrijednosti kinetičkog tripleta. Međutim, eksperimentalno je dokazano da više različitih $f(\alpha)$ može zadovoljavajuće opisati eksperimentalne podatke pri čemu se vrijednosti aktivacijske energije i predeksponencijalnog faktora za pojedini $f(\alpha)$ značajno razlikuju. Nadalje, može se utvrditi da se među pretpostavljenim modelima ne nalazi stvarni $f(\alpha)$. Zbog navedenoga, ovakav pristup određivanju kinetičkih parametara trebalo bi odbaciti.[42]

Tablica 2. Kinetički modeli koji se najčešće koriste za reakcije u čvrstom stanju[41,43]

Mehanizam	Oznaka	f(α)
Red reakcije	Fn [a]	$(1-\alpha)^n$
Statistička nukleacija i rast (Avrami-Erofeev)	Am [b] (0,5≤m≤4)	$m(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/m)}$
n-ti red s autokatalizom	Cn-X	$(1-\alpha)(1+K_{cat}X)$
Prošireni Prout-Tompkinsov model	Bna	$(1-\alpha)^n\alpha^m$
Reakcija na granici faza (cilindrična simetrija)	R2	$(1-\alpha)^{1/3}$
Reakcija na granici faza (sferična simetrija)	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$
Jednodimenzijska difuzija	D1	$1/2\alpha$
Dvodimenzijska difuzija	D2	$1/[-\ln(1-\alpha)]$
Trodimenzijska difuzija (Jander)	D3	$(3(1-\alpha)^{2/3})/(2[1-(1-\alpha)^{1/3}])$
Trodimenzijska difuzija (Ginstling-Brounshtein)	D4	$3/(2[(1-\alpha)^{-1/3}-1])$
Zakon potencija	Pz [c]	$z\alpha^{[1-1/z]}$

[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 površini, 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.

[d] X=produkt u složenom kinetičkom modelu, uobičajeno X=α

Kinetički parametri su međusobni povezani, stoga je analizu bitno započeti izračunavanjem jednog parametra s velikom točnošću, a to je aktivacijska energija. Za njeno određivanje primjenjuju se izokonverzijske (*model-free*) metode koje pretpostavljaju da je pri konstantnoj konverziji brzina reakcije funkcija samo temperature, te stoga aktivacijska energija može biti određena bez pretpostavljanja kinetičkog modela. Prikazom funkcijske ovisnosti E o α dobiva se uvid u kompleksnost procesa. Ako se aktivacijska energija praktički ne mijenja s promjenom konverzije proces se odvija u jednome stupnju i može se opisati jedinstvenim kinetičkim

tripletom.[41] Promjena aktivacijske energije s konverzijom ukazuje na višestupanjski proces za čiju se analizu preporučuje primjena komercijalnih softvera kao što su TA-KIN, NETZSCH THERMOKINETICS ili AKTS-TA, koji koriste izokonverzijske i *model-fitting* metode.

U ovome radu za izračunavanje aktivacijske energije primijenjena je diferencijalna izokonverzijska Friedmanova metoda koja se temelji na sljedećoj jednadžbi:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}} \qquad (7)$$

Jednadžba je pogodna i za izotermni i dinamički temperaturni program. Za pojedine vrijednosti α, E se odredi iz nagiba pravca grafičkog prikaza $\ln(\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t)_{\alpha,i}$ nasuprot $1/T$. Za dinamička mjerenja, indeks i označava brzinu zagrijavanja, dok kod izotermnih mjerenja predstavlja temperaturu pri kojoj je mjerenje provedeno.

Izokonverzijske metode ne daju informaciju o A i $f(\alpha)$ stoga se za daljnju analizu koriste *model-fitting* metode. Proračun *model-fitting* metodama temelji se na minimiziranju razlike između izmjerenih i izračunatih vrijednosti, a provodi se koristeći linearnu ili nelinearnu regresijsku analizu. Linearna analiza pogodna je za jednostupanjske procese, dok se nelinearna primjenjuje za jednostupanjske i višestupanjske procese te rezultira pouzdanijim vrijednostima kinetičkih parametara. U ovome radu primijenjena je nelinearna regresijska analiza koja za proračun koristi metodu najmanjih kvadrata:

$$RSS = \sum(y_{\mathrm{exp}} - y_{\mathrm{calc}})^2 = \min \qquad (8)$$

RSS (engl. *residual sum of squares*) predstavlja ostatni (minimalni) zbroj kvadrata, gdje y_{exp} mogu biti eksperimentalno izmjerene vrijednosti brzine reakcije ($\mathrm{d}\alpha/\mathrm{d}t$) pri različitim temperaturnim programima, dok y_{calc} označava vrijednosti brzine reakcije izračunate uvrštavanjem varijabli (t, T, α) i kinetičkih parametara (A i E) u desnu stranu jednadžbe za izračunavanje brzine reakcije, primjerice u jednadžbu (1) i (2). Minimalna vrijednost *RSS*-a dobije se numeričkim variranjem vrijednosti kinetičkih parametara za pojedini reakcijski stupanj. Metoda pretpostavlja da $f(\alpha)$, kao i kinetički parametri (A i E), za koji je utvrđena najmanja vrijednost *RSS*-a najbolje opisuju proces razgradnje. Za

različite kinetičke modele vrijednosti *RSS*-a mogu biti približno jednake, stoga da bi se zaključilo o modelu koji najbolje opisuje proces razgradnje koristi se i F-test (statistički kriterij pojedinog modela da opiše ispitivani proces) koji računa razliku između vrijednosti dvije varijance. Varijanca se računa prema sljedećoj jednadžbi:[41]

$$S^2 = \frac{RSS}{n-p} \tag{9}$$

n – broj eksperimentalnih točaka korištenih u proračunu
p – broj kinetičkih parametara dobivenih proračunom.

Nelinearna regresijska analiza, za razliku od linearne, zahtijeva pretpostavljanje početnih vrijednosti A i E, za što se primjenjuju izokonverzijske metode i linearna regresijska analiza. Usporedbom vrijednosti E dobivene primjenom *model-free* metoda s onom dobivenom primjenom *model-fitting* metoda može se provjeriti ispravnost postupka analize.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. MATERIJALI

U ovome radu ispitivani su sljedeći materijali:

- laminat PET-a
- ko-ekstrudirani PP

Laminat PET-a sastoji se od 3 sloja: PET/PET/fluoropolimer. Središnji sloj PET-a debljine je 250 μm, vanjski sloj PET-a 50 μm, te sloj fluoropolimera 5 μm. Ko-ekstrudirani PP se također sastoji od 3 sloja.

Navedeni materijali bili su izloženi testu ubrzanog starenja, prema standardu IEC 61215, pri uvjetima prikazanim u tablici 3. Starenje je obavljeno na Polymer Competence Center Leoben (PCCL), Austrija.

Tablica 3. Uvjeti testa ubrzanog starenja

Temperatura / °C	85
Relativna vlažnost / %	85
Trajanje testa ubrzanog starenja / h	0, 1000, 2000

2.2. METODA RADA I APARATURA

2.3.1. TERMOGRAVIMETRIJA

Toplinska razgradnja ispitivanih materijala provedena je primjenom Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer) termogravimetra (slika12).



Slika 11. Pyris 1 TGA (Perkin-Elmer) termogravimetar

Mjerenja su provedena u struji dušika pri dinamičkim (neizotermnim) i izotermnim uvjetima. Radni uvjeti snimanja krivulja prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Radni uvjeti snimanja TG krivulja

	Dinamička mjerenja	
	PET	**PP**
Početna temperatura / °C	50	50
Konačna temperatura / °C	600	600
Brzina zagrijavanja / °C min^{-1}	2,5; 5; 10; 20	2,5; 5; 10; 20
Masa uzorka / mg	6,75 ± 0,25	5,55 ± 0,25
	Izotermna mjerenja	
	PET	**PP**
Početna temperatura / °C	50	50
Konačna temperatura / °C	400, 405, 410, 415	430, 435, 440, 445
Brzina zagrijavanja do temp. izotermne razgradnje / °C min^{-1}	20	20
Vrijeme zagrijavanja pri temp. izotermne razgradnje / °C min^{-1}	60	60
Masa uzorka / mg	6,75 ± 0,25	5,55 ± 0,25

Postupak mjerenja:

1. Uključiti računalo. Otvoriti plin. Uključiti Pyris 1 TGA. Pokrenuti Pyris 1 TGA Manager.

2. Kalibrirati masu i temperaturu ako uređaj nije kalibriran za zadano područje analize.

3. U Method Editor upisati sve potrebne podatke prije pokretanja metode (Sample Info, Inital State, Program, View Program).

4. Izvagati praznu platinsku posudicu (Zero Weight) te posudicu s ispitkom mase 6,75 ± 0,25 mg odnosno 5,55 ± 0,25 mg (Sample Weight).

5. Postaviti peć u radni položaj (Raise Furance).

6. Nakon stabilizacije od par minuta pokrenuti programirano zagrijavanje.

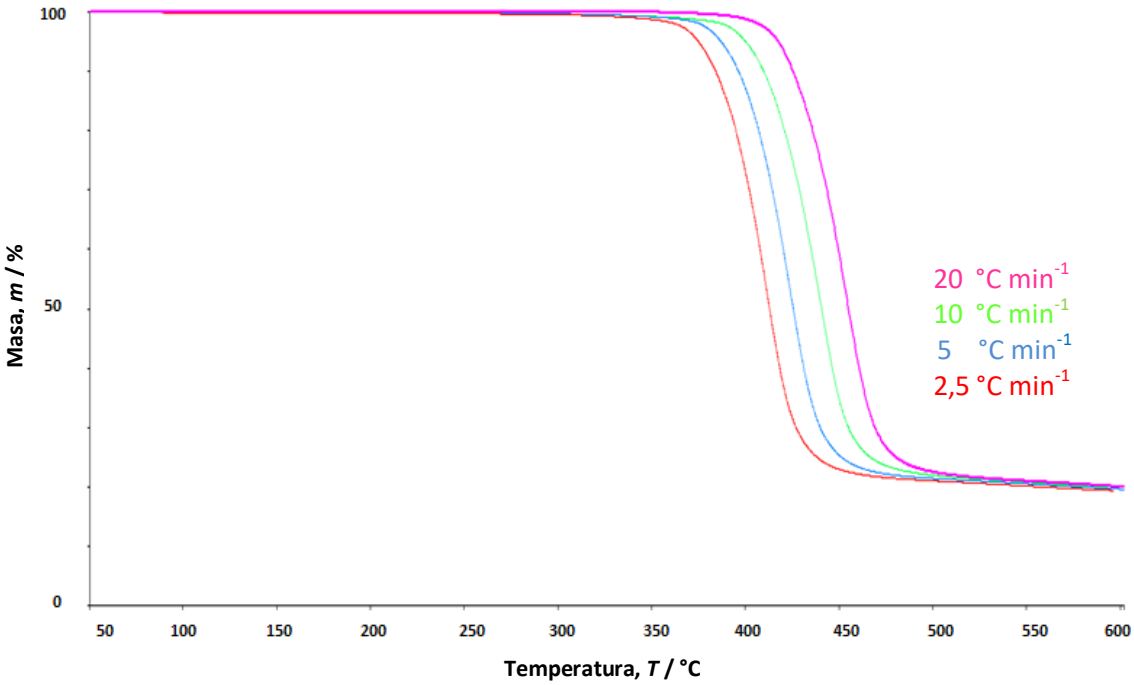
7. Po završetku procesa zagrijavanja prijeći u program analize (Data Analysis).

8. Analizirati krivulju.

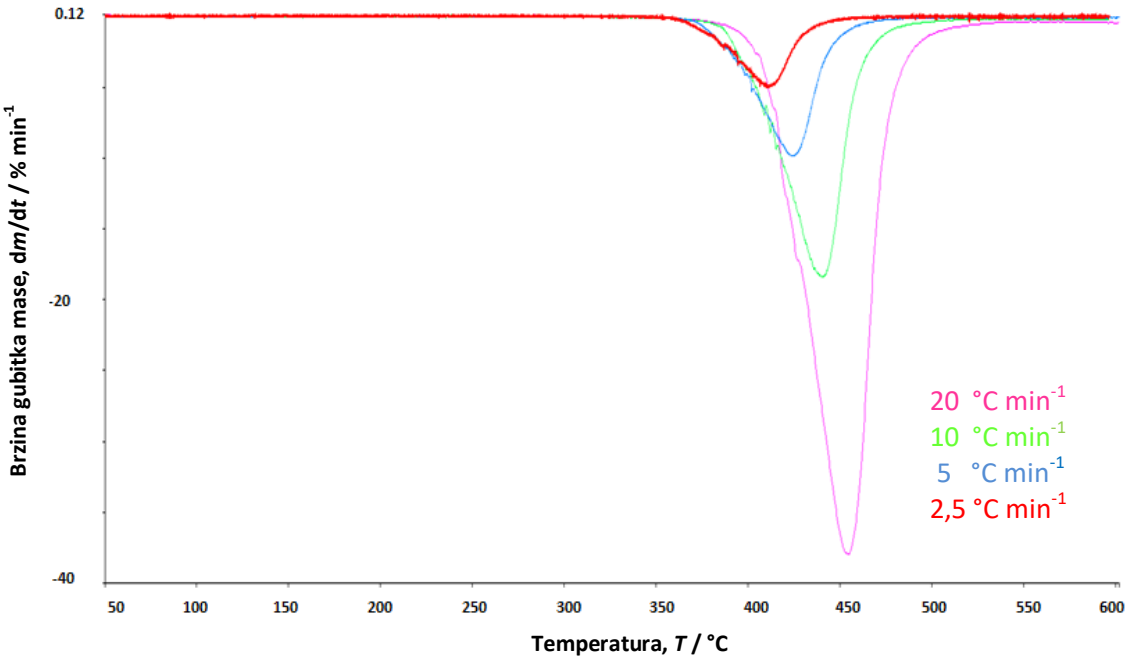
3. REZULTATI

3.1. DINAMIČKA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA

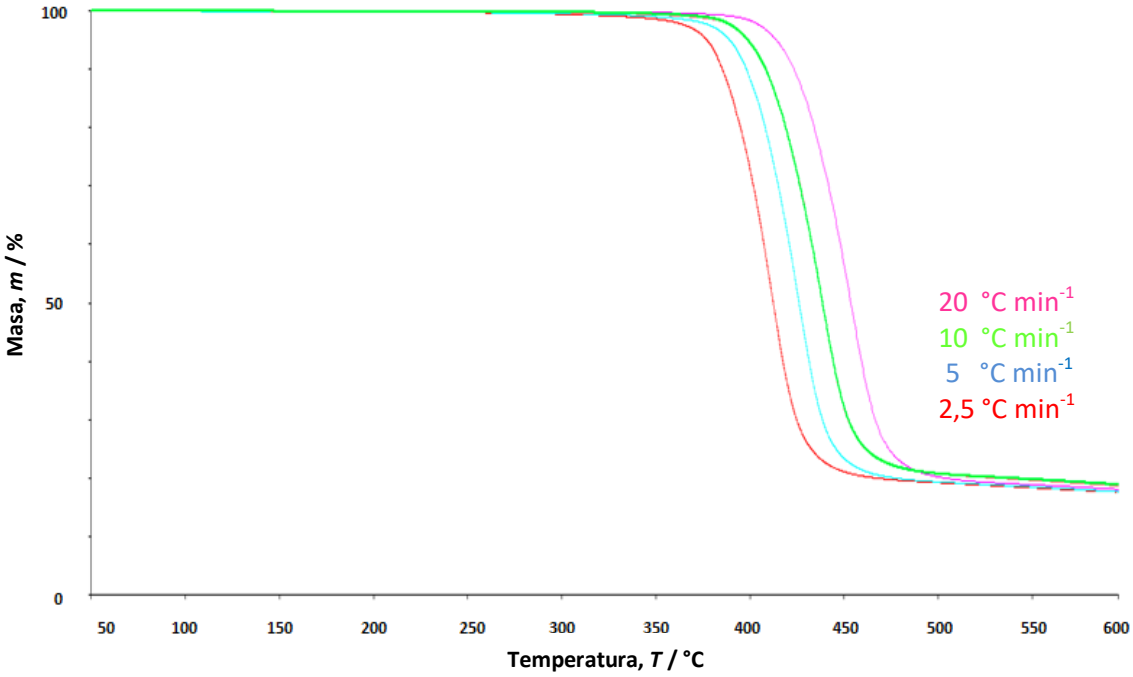
TG i DTG krivulje dinamičke razgradnje provedene u području od 50 do 600 °C pri četiri brzine zagrijavanja (2,5; 5; 10; 20 °C/min) za PET laminat prikazane su na slikama 12 – 17, a za ko-ekstrudirani polipropilen na slikama 18-23. Ostatne mase na kraju procesa razgradnje prikazane su u tablici 5.



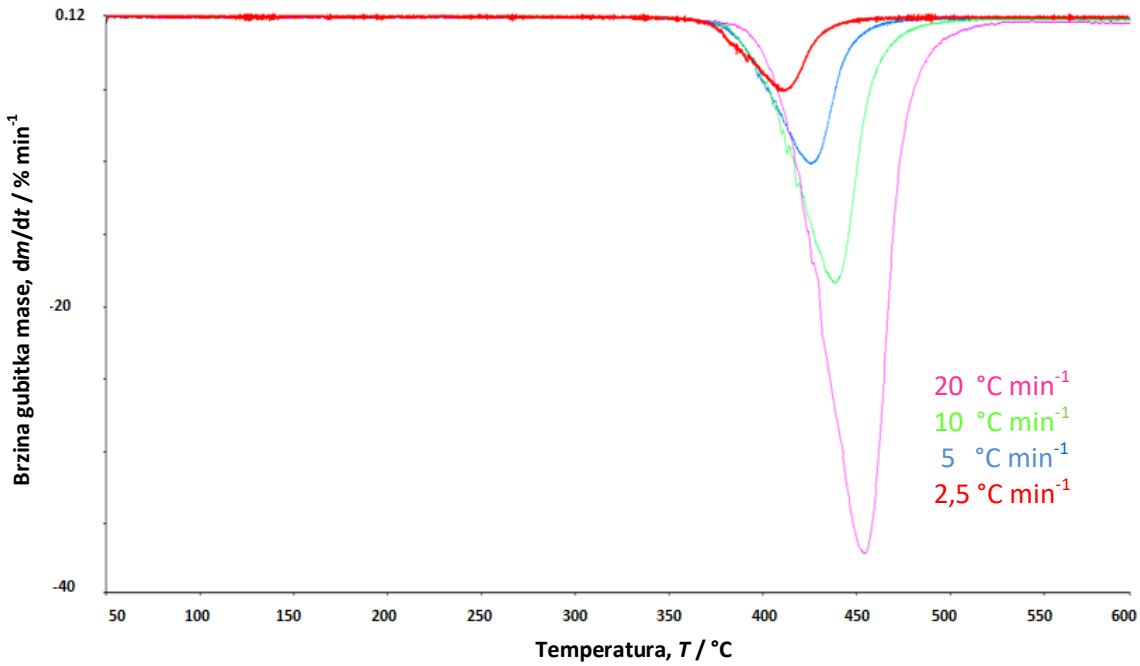
Slika 12. TG krivulje dinamičke razgradnje za PET_0 h



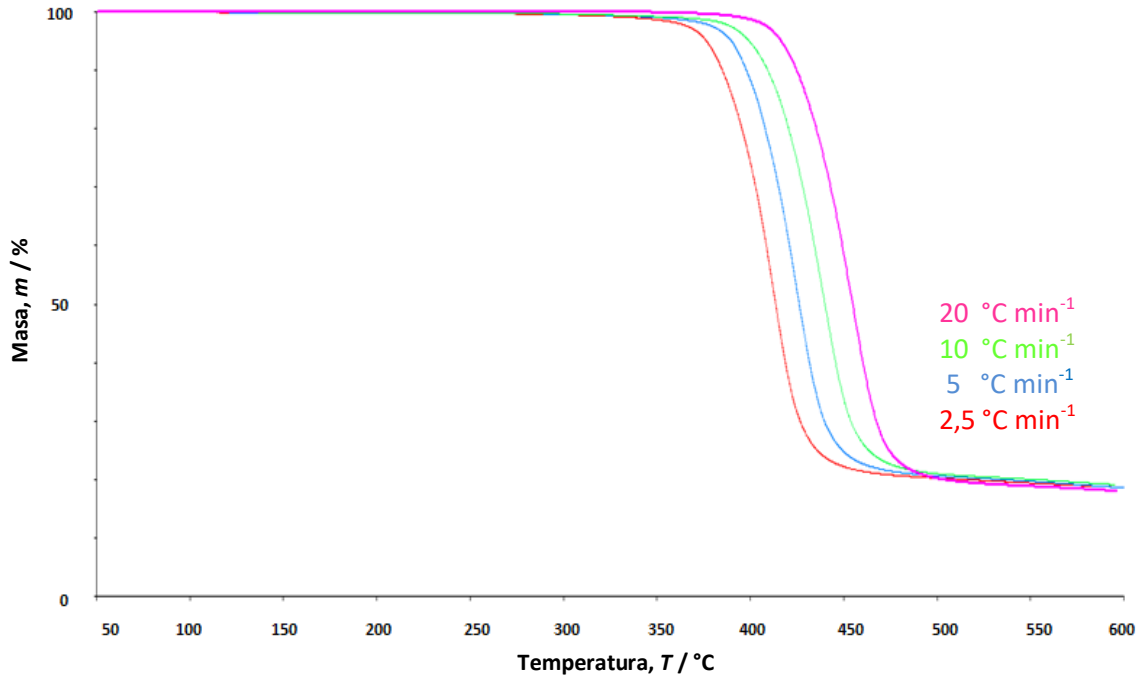
Slika 13. DTG krivulje dinamičke razgradnje za PET_0 h



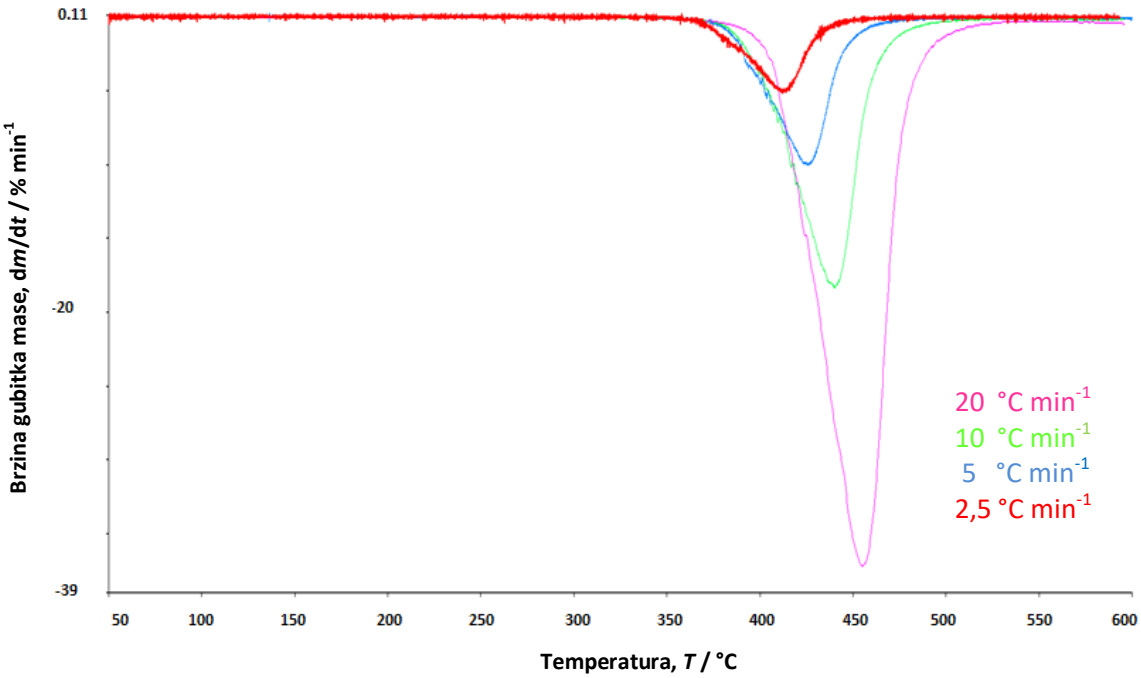
Slika 14. TG krivulje dinamičke razgradnje za PET_1000 h



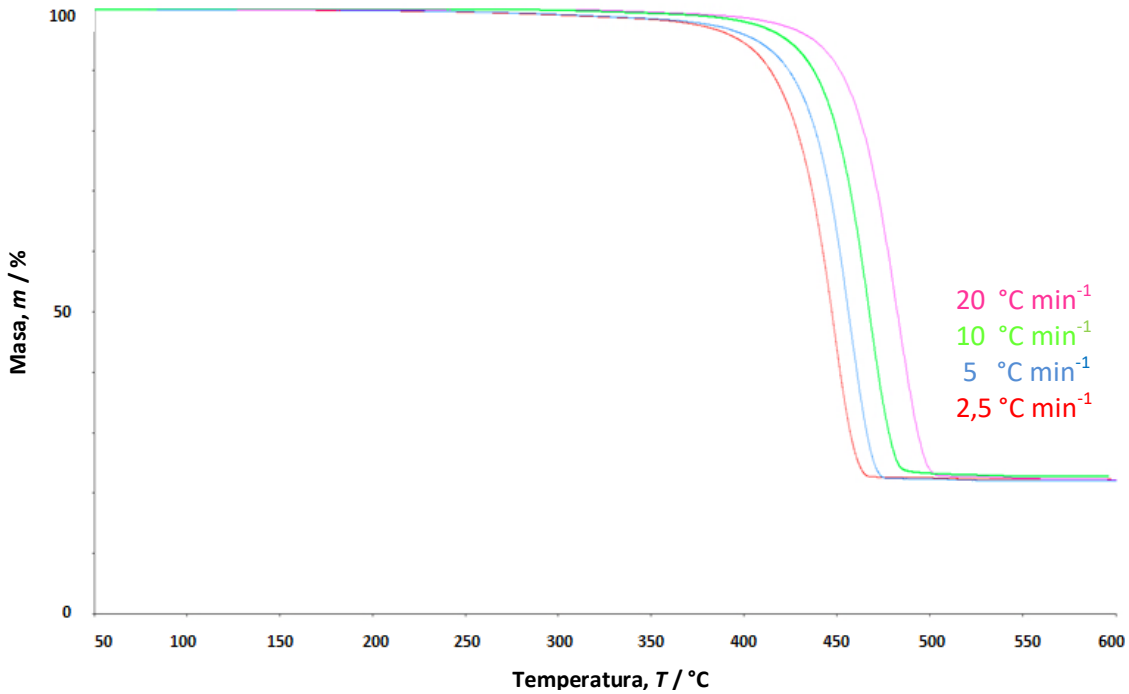
Slika 15. DTG krivulje dinamičke razgradnje za PET_1000 h



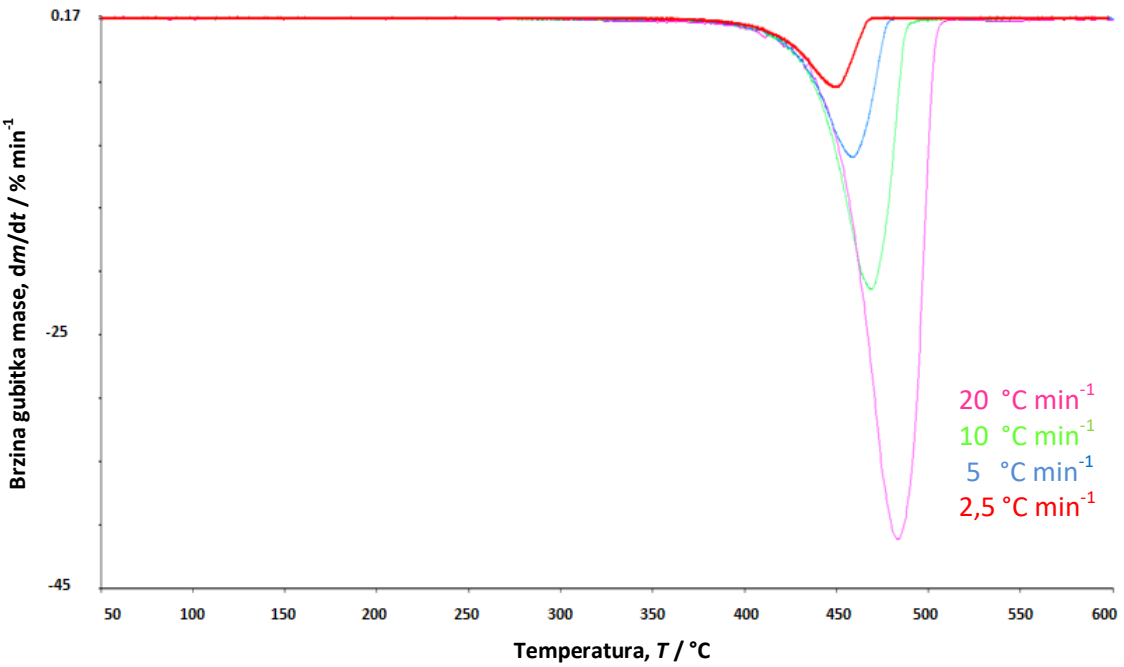
Slika 16. TG krivulje dinamičke razgradnje za PET_2000 h



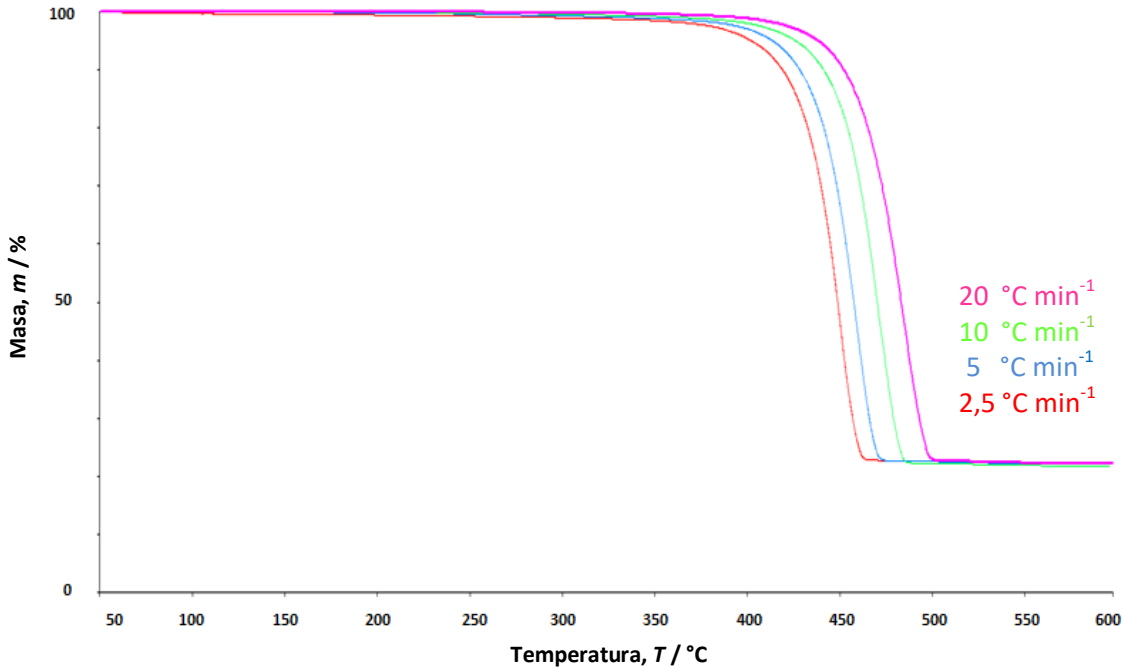
Slika 17. DTG krivulje dinamičke razgradnje za PET_2000 h



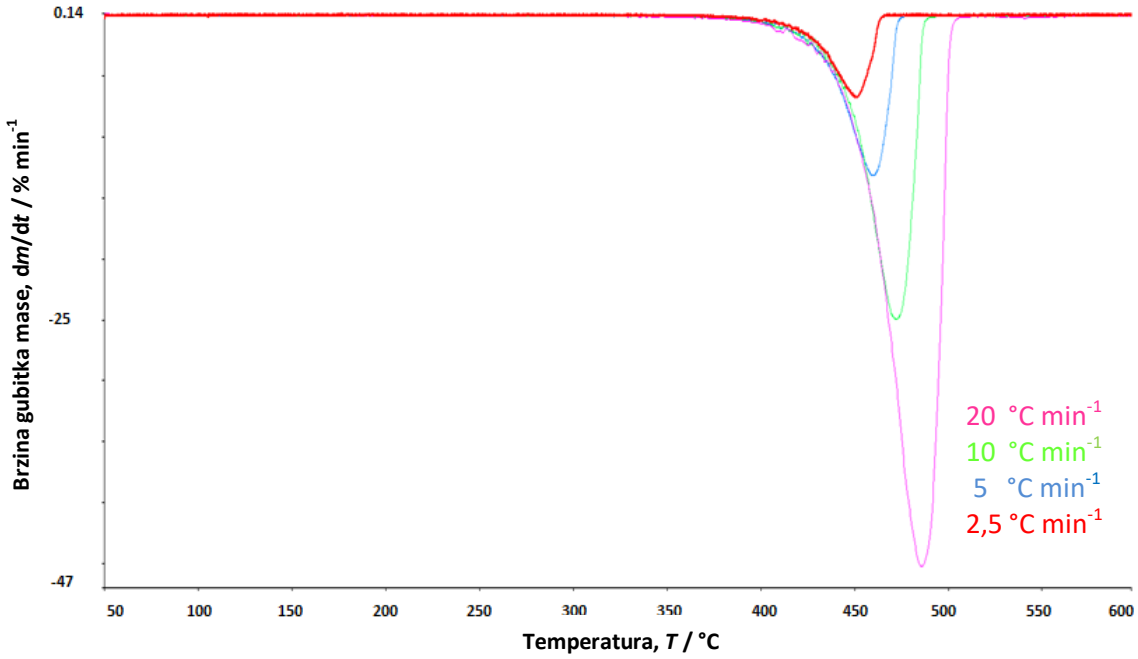
Slika 18. TG krivulje dinamičke razgradnje za PP_0 h



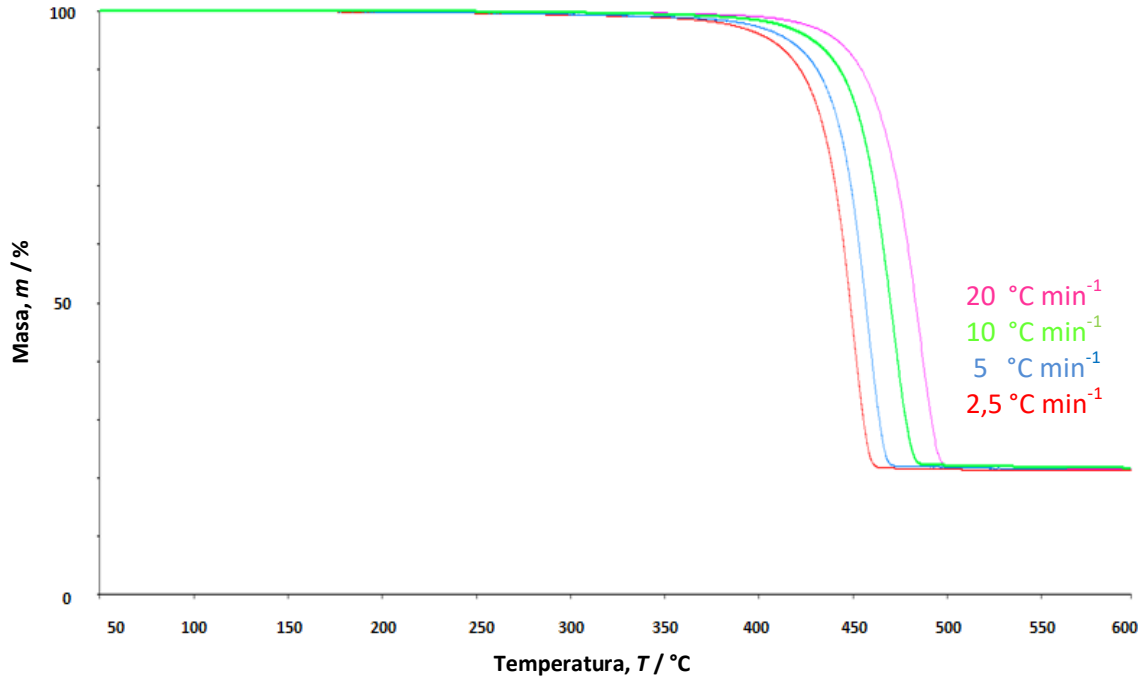
Slika 19. DTG krivulje dinamičke razgradnje za PP_0 h



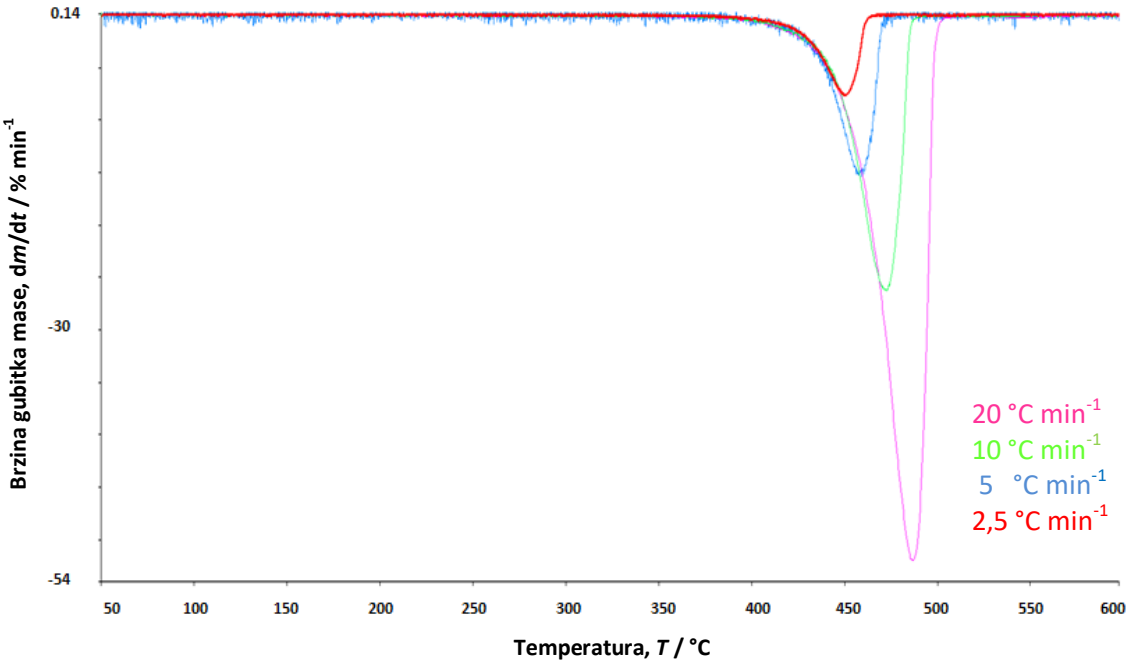
Slika 20. TG krivulje dinamičke razgradnje za PP_1000 h



Slika 21. DTG krivulje dinamičke razgradnje za PP_1000 h



Slika 22. TG krivulje dinamičke razgradnje za PP_2000 h



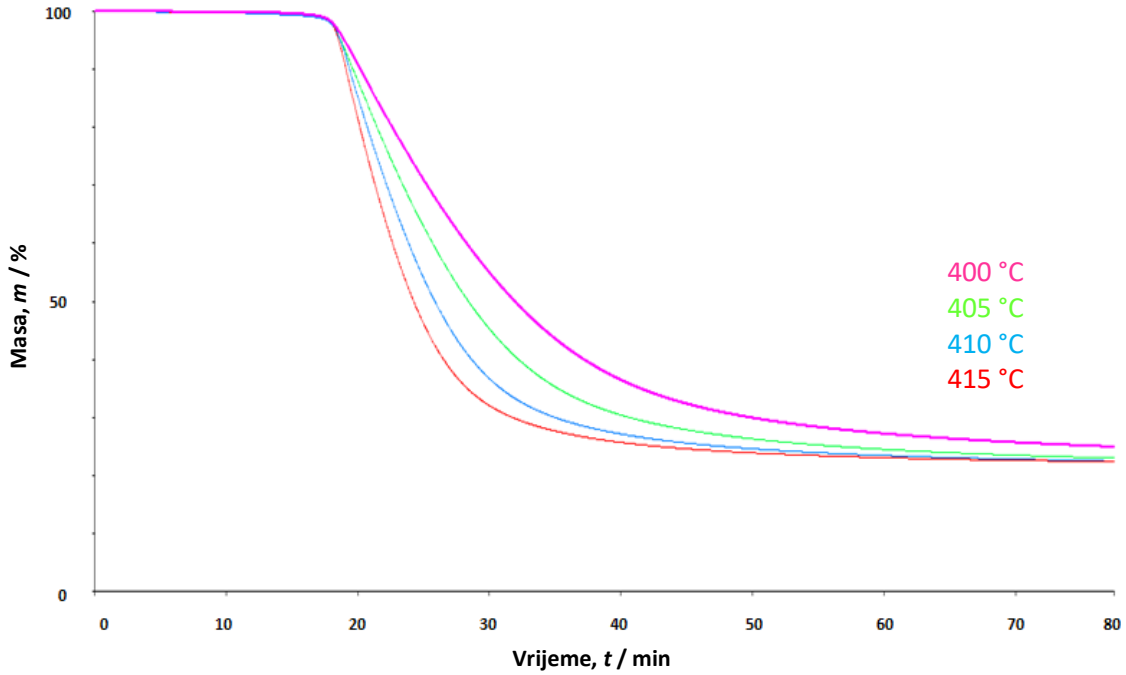
Slika 23. DTG krivulje dinamičke razgradnje za PP_2000 h

Tablica 5. Ostatne mase nakon dinamičke razgradnje

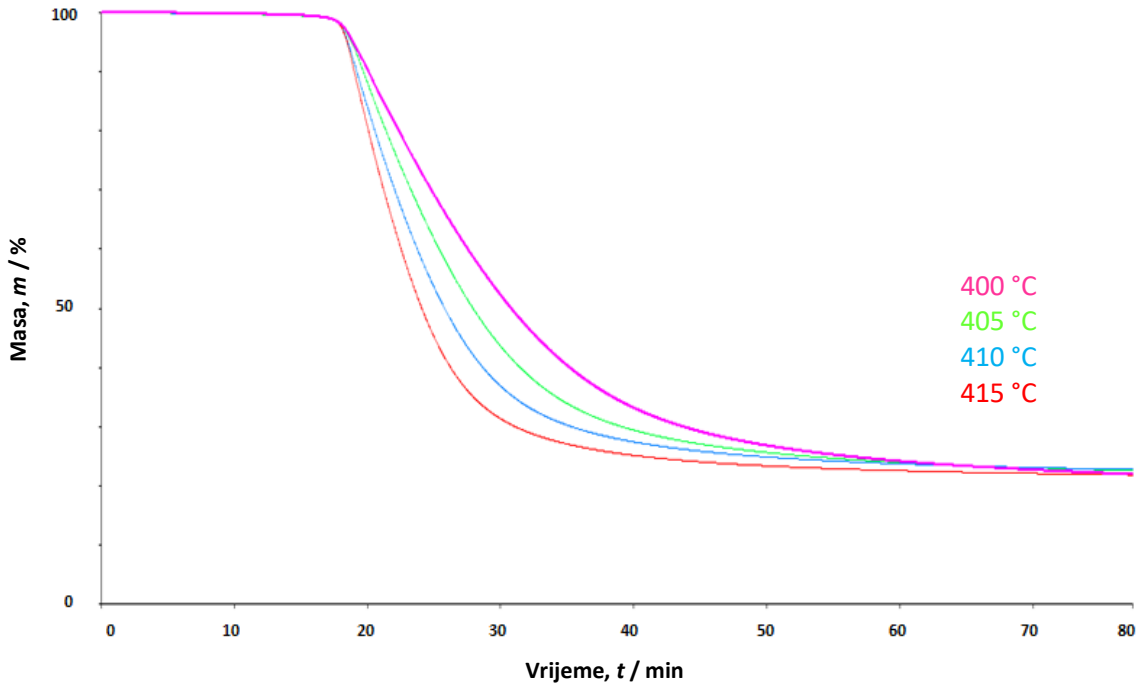
Uzorak	**Ostatna masa, m_f / %**			
	2,5 ^{o}Cmin^{-1}	5 ^{o}Cmin^{-1}	10 ^{o}Cmin^{-1}	20 ^{o}Cmin^{-1}
PET_0h	19,37	19,42	19,76	19,91
PET_1000h	17,60	17,48	18,83	17,97
PET_2000h	18,74	18,53	19,11	17,94
PP_0h	22,30	22,05	22,68	22,23
PP_1000h	22,35	22,14	21,77	22,08
PP_2000h	21,25	21,47	20,96	21,51

3.2. IZOTERMNA TERMOGRAVIMETRIJSKA RAZGRADNJA

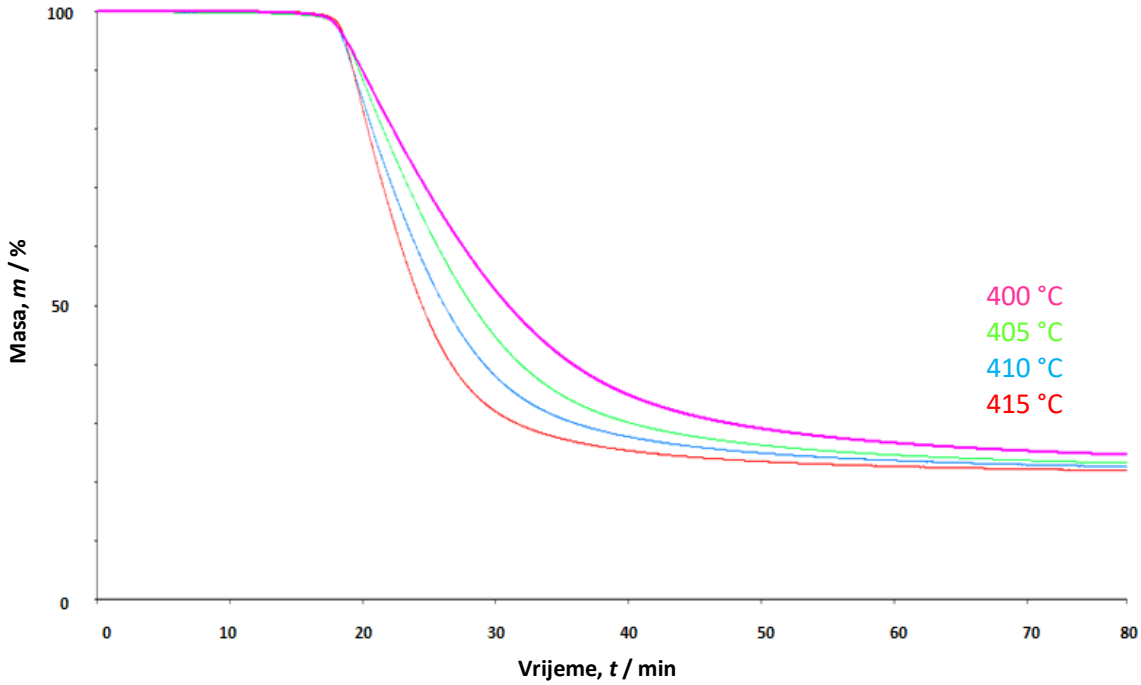
TG krivulje izotermne razgradnje laminata PET-a pri temperaturama izotermne razgradnje (400, 405, 410 i 415 °C) prikazane su na slikama 24 – 26. TG krivulje ko-ekstrudiranog PP-a koji je izotermno razgrađivan pri 430, 435, 440 i 445 °C prikazane su na slikama 27 – 29. Ostatne mase na kraju procesa razgradnje prikazane su u tablici 6.



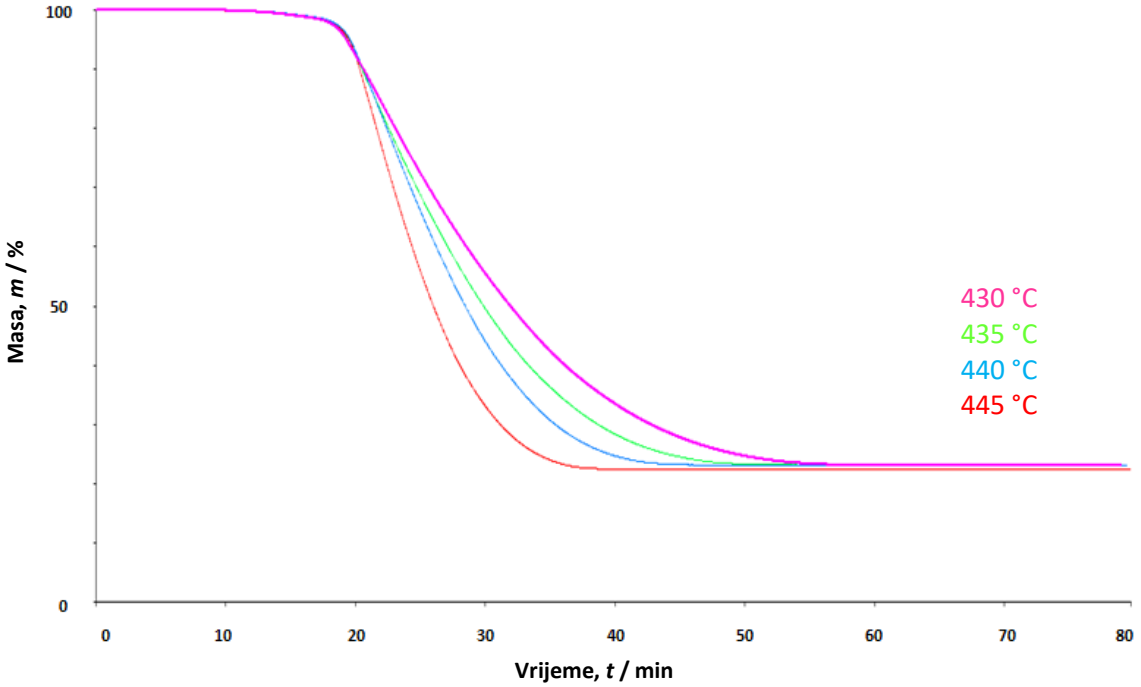
Slika 24. TG krivulje izotermne razgradnje za PET_0 h



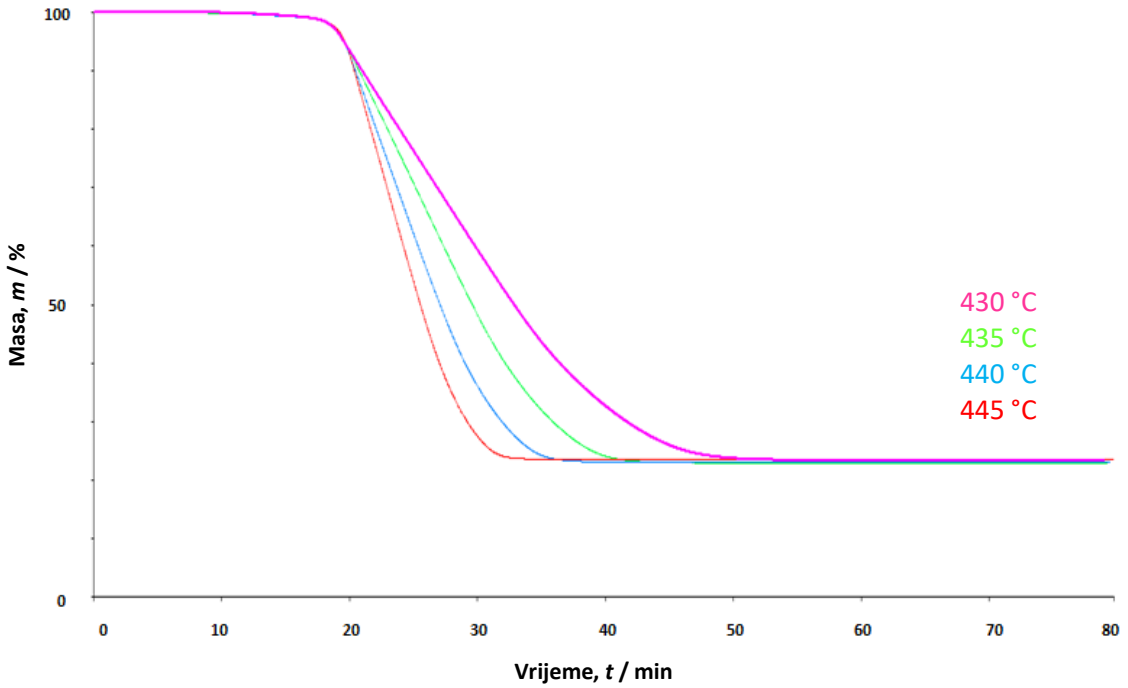
Slika 25. TG krivulje izotermne razgradnje za PET_1000 h



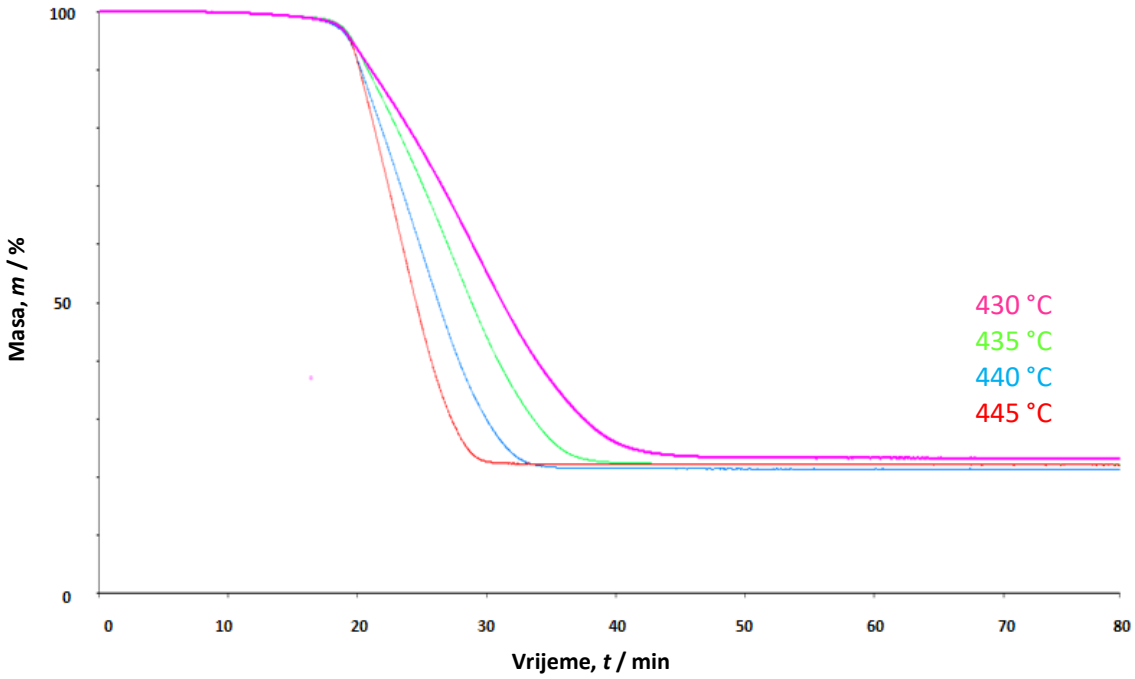
Slika 26. TG krivulje izotermne razgradnje za PET_2000 h



Slika 27. TG krivulje izotermne razgradnje za PP_0 h



Slika 28. TG krivulje izotermne razgradnje za PP_1000 h



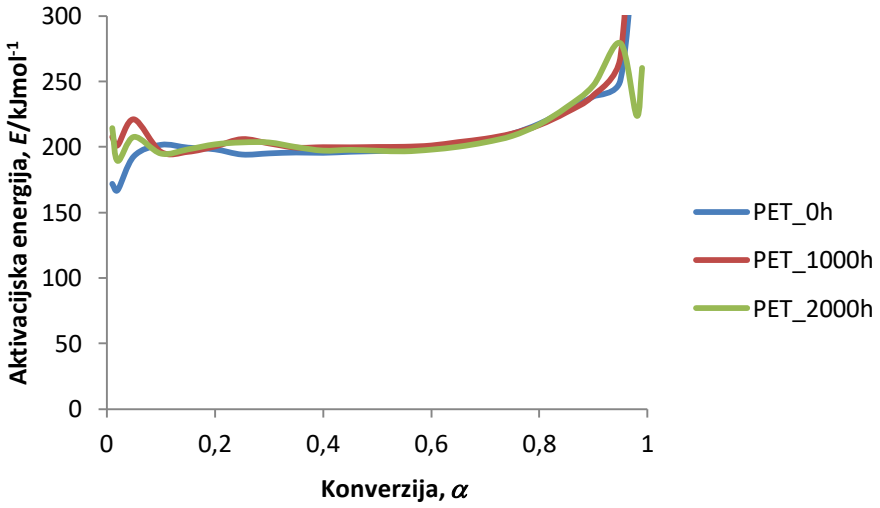
Slika 29. TG krivulje izotermne razgradnje za PP_2000 h

Tablica 6. Ostatne mase nakon izotermne razgradnje

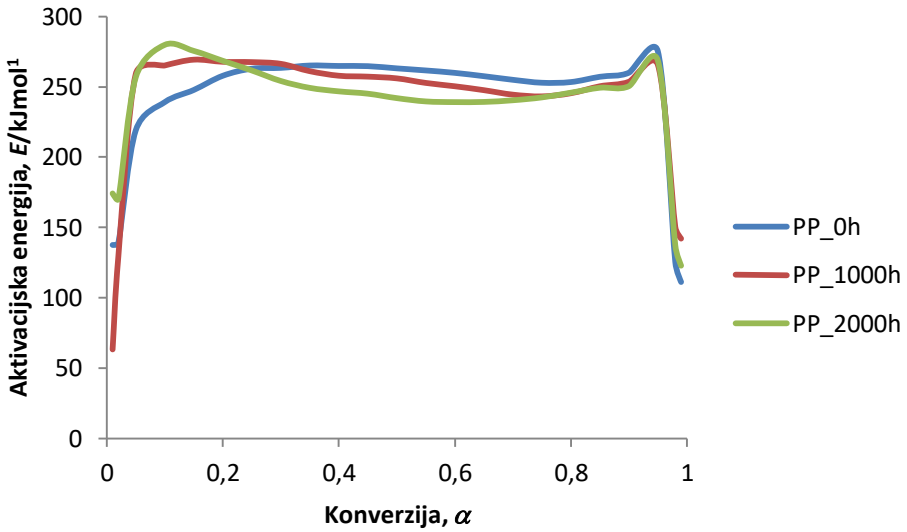
Uzorak	Ostatna masa, m_f / %			
	400 °C	**405 °C**	**410 °C**	**415 °C**
PET_0h	24,86	22,96	22,45	22,33
PET_1000h	21,87	22,55	22,71	21,80
PET_2000h	24,51	23,16	22,58	21,88
	430 °C	**435 °C**	**440 °C**	**445 °C**
PP_0h	22,94	23,10	23,08	22,35
PP_1000h	23,25	22,87	23,00	23,51
PP_2000h	23,07	22,17	21,33	22,05

3.3. KINETIČKA ANALIZA PROCESA DINAMIČKE TOPLINSKE RAZGRADNJE

Kinetička analiza procesa dinamičke toplinske razgradnje ispitivanih uzoraka provedena je na osnovu eksperimentalnih podataka dobivenih termogravimetrijskom analizom (slike 12-23) primjenom Netzsch Thermokinetics Professional programa. Analiza je započeta primjenom *model-free* izokonverzijske Friedmanove metode. Prema jednadžbi (7) konstruirani su izokonverzijski pravci za svaki α = konst. te je iz njihovog nagiba izračunata aktivacijska energija (slike 32-37). Određena je i ovisnost aktivacijske energije o konverziji što je prikazano za PET na slici 30, a za PP na slici 31.

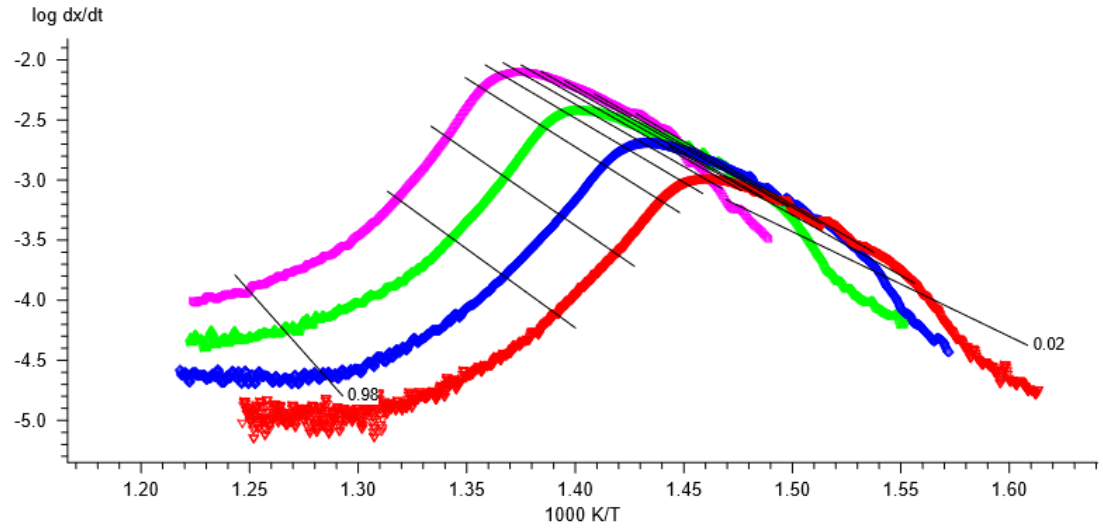


Slika 30. Ovisnost E o α za laminat PET-a

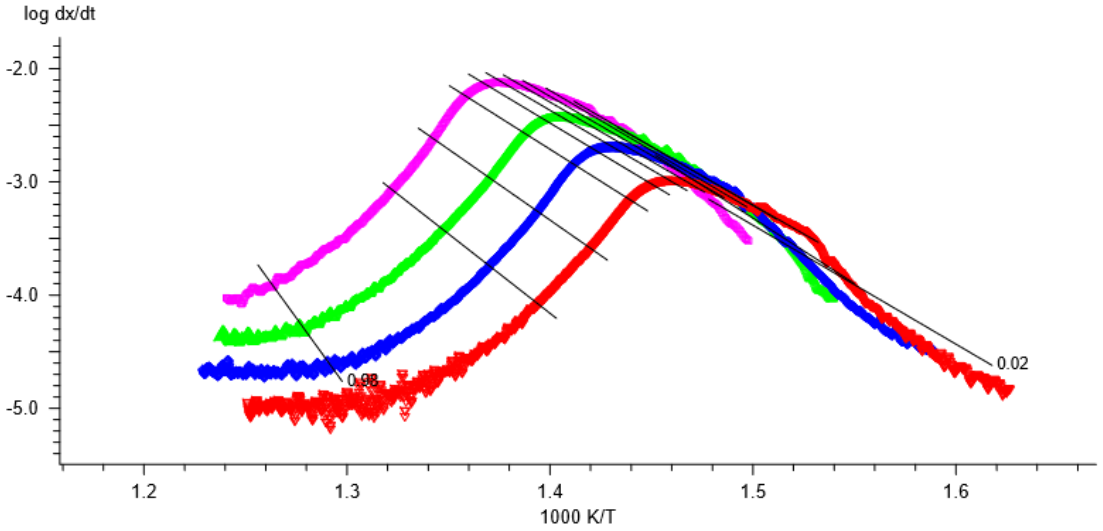


Slika 31. Ovisnost E o α za ko-ekstrudirani PP

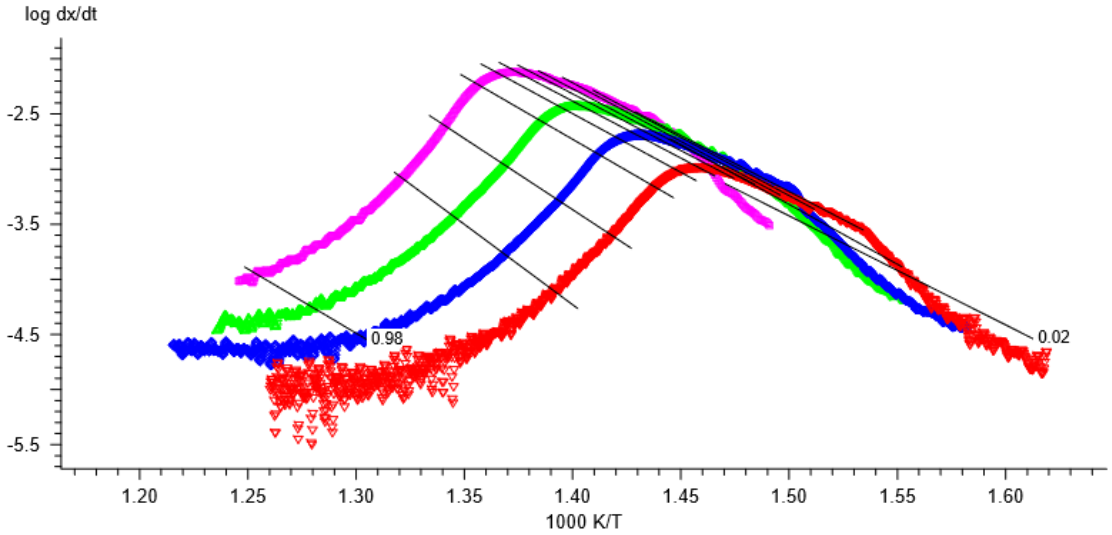
Ako se promatra cijelo konverzijsko područje, iz slika 30 i 31 vidljiva je ovisnost aktivacijske energije o konverziji što ukazuje na složeni proces razgradnje. Zbog navedenoga, za određivanje vrijednosti kinetičkog tripleta primijenjena je nelinearna regresijska analiza koja se bazira na vrijednostima aktivacijske energije dobivene Friedmanovom metodom te na nagibu eksperimentalnih točaka i izokonverzijskih Friedmanovih pravaca pri konverzijama 0,02-0,10. Za ispravno određivanje mehanizma prvo je potrebno ustanoviti ovisi li ostatna masa procesa razgradnje o brzini zagrijavanja. Ako ostatna masa ne ovisi o brzini zagrijavanja može se pretpostaviti da se proces odvija bez reakcija grananja.[44] S obzirom na to da E ovisi o α i da ostatna masa ne ovisi o brzini zagrijavanja (slike 12, 14, 16, 18, 20, 22) pretpostavljeno je da se proces razgradnje za sve ispitivane uzorke odvija višestupanjskim procesom koji ne uključuje reakcije grananja te da se odvija mehanizmom koji uključuje slijedne reakcije. U sljedećem koraku analize uspoređen je nagib eksperimentalnih točaka na početku reakcije ($\alpha = 0{,}02–0{,}10$) s nagibom izokonverzijskih Friedmanovih pravaca (slike 32-37). Naime, ako eksperimentalne točke pokazuju manji nagib od izokonverzijskih pravaca može se pretpostaviti prisustvo difuzijskih reakcija (*D*1-*D*4 modeli). Eksperimentalne točke približno jednakog nagiba kao i izokonverzijski pravci ukazuju na mehanizam koji se može opisati *F*1, *F*2, *F*n ili *R*3 modelom, a ako eksperimentalne točke imaju nagib veći od nagiba izokonverzijskih pravaca pretpostavlja se prisustvo autokatalitičkih reakcija (*C*1, *C*n ili *A*n modeli).[44]



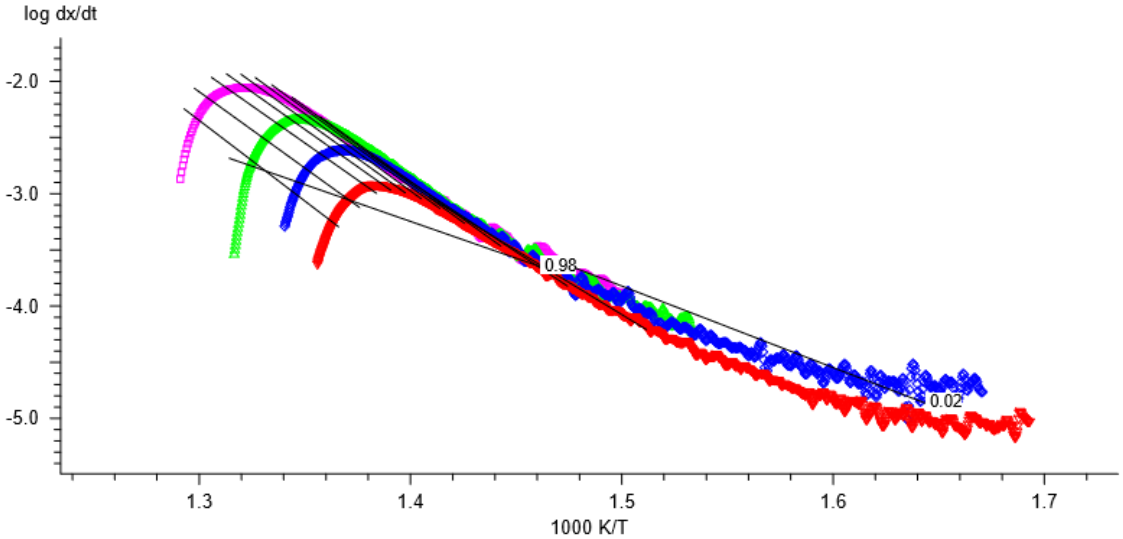
Slika 32. Friedmanov graf za PET_0 h



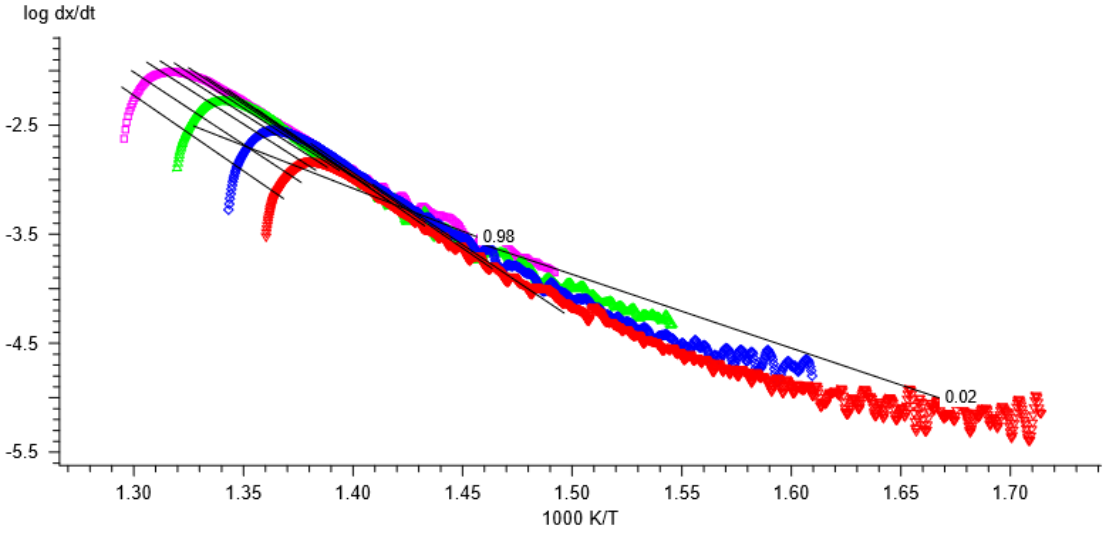
Slika 33. Friedmanov graf za PET_1000 h



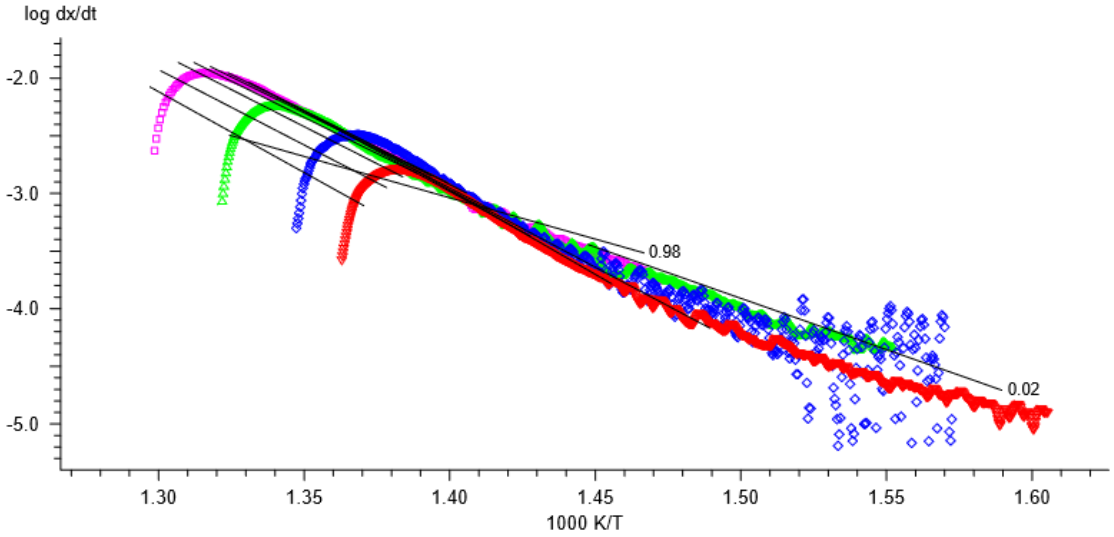
Slika 34. Friedmanov graf za PET_2000 h



Slika 35. Friedmanov graf za PP_0 h



Slika 36. Friedmanov graf za PP_1000 h



Slika 37. Friedmanov graf za PP_2000 h

Iz slika 32-34 može se uočiti da su kod razgradnje laminata PET-a prisutne autokatalitičke reakcije, a slike 35-37 ukazuju na prisustvo difuzijskih reakcija kod

razgradnje ko-ekstrudiranog PP-a. Nelinearnom regresijskom analizom testirani su kinetički modeli uključeni u Netzsch Thermokinetics program. Primjenom F-testa određeni su modeli koji se smatraju vjerojatnima za opisivanje istraživanog procesa. Da bi se modeli smatrali vjerojatnima vrijednosti Fexp moraju biti manje od vrijednosti Fcrit. Rezultati F-testa za PET nalaze se u tablici 7, a za PP u tablici 8.

Tablica 7. Rezultati F-testa za uzorke laminata PET-a

PET_0 h			**PET_1000 h**			**PET_2000 h**		
f(α)	**Fexp**	**Fcrit**	**f(α)**	**Fexp**	**Fcrit**	**f(α)**	**Fexp**	**Fcrit**
An Cnc	1,00	1,03	An CnC	1,00	1,03	CnB Fn	1,00	1,03
C1B CnC	1,10	1,03	C1B CnC	1,03	1,03	An CnC	1,02	1,03
C1B Fn	1,19	1,03	CnB Fn	1,32	1,03	CnB	2,02	1,03
CnB CnC	1,34	1,03	CnB CnC	1,33	1,03	Bna	2,65	1,03
CnB	2,80	1,03	CnB	1,90	1,03	CnB	3,92	1,03
Bna	4,02	1,03	Bna	2,10	1,03	An	4,50	1,03
An	7,75	1,03	An	4,13	1,03	C1B	5,46	1,03
C1B	8,90	1,03	C1B	4,69	1,03	Fn	5,52	1,03
Fn	10,94	1,03	Fn	5,44	1,03	F1	5,92	1,03
F1	11,09	1,03	F1	5,45	1,03	CnB CnC	6,07	1,03
R3	11,85	1,03	R3	6,34	1,03	C1B CnC	6,10	1,03
R2	13,37	1,03	R2	7,62	1,03	R2	7,13	1,03
F2	27,73	1,03	F2	14,49	1,03	F2	14,86	1,03
A2	30,63	1,03	A2	20,01	1,03	A2	17,94	1,03
D1F	41,76	1,03	D1F	22,53	1,03	D1F	22,38	1,03
D1	46,01	1,03	D1	25,27	1,03	D1	24,83	1,03
D2	50,16	1,03	D2	27,41	1,03	D2	27,10	1,03
D4	51,84	1,03	D4	28,28	1,03	D4	28,02	1,03

Tablica 8. Rezultati F-testa za uzorke ko-ektrudiranog PP-a

PP_0 h			PP_1000 h			PP_2000 h		
f(α)	**Fexp**	**Fcrit**	**f(α)**	**Fexp**	**Fcrit**	**f(α)**	**Fexp**	**Fcrit**
D2 CnC	1,00	1,03	D3 CnC	1,00	1,03	D4 CnC	1,00	1,03
D4 CnC	1,01	1,03	D3 Bna	1,02	1,03	D2 CnC	1,01	1,03
D1 CnC	1,01	1,03	D4 CnC	1,05	1,03	D3 CnC	1,02	1,03
D2 Bna	1,02	1,03	D3 Fn	1,06	1,03	D1 CnC	1,06	1,03
D4 Bna	1,03	1,03	D4 Bna	1,07	1,03	Fn Cnc	1,56	1,03
D1 Bna	1,03	1,03	D2 CnC	1,08	1,03	CnB	1,65	1,03
D2 Fn	1,03	1,03	D1 CnC	1,09	1,03	Fn	1,69	1,03
D4 R3	1,04	1,03	D4 Fn	1,10	1,03	Bna	1,72	1,03
D4 Fn	1,05	1,03	D3 R2	1,10	1,03	R2	2,16	1,03
D3 CnC	1,05	1,03	D2 Bna	1,11	1,03	C1B	2,18	1,03
D1 Fn	1,05	1,03	D1 Bna	1,12	1,03	R3	2,97	1,03
D1 R3	1,06	1,03	D4 R2	1,14	1,03	An	3,12	1,03
D3 Bna	1,08	1,03	D2 F2	1,14	1,03	Fn Bna	4,39	1,03
D2 R3	1,09	1,03	D1 F2	1,17	1,03	F1	5,58	1,03
D3 Fn	1,10	1,03	D2 R2	1,23	1,03	A2	7,75	1,03
D3 R3	1,16	1,03	D1 Fn	1,39	1,03	D1	11,89	1,03
Fn	2,37	1,03	D1 R2	2,44	1,03	D1F	13,53	1,03
CnB	2,37	1,03	Fn	2,44	1,03	D2	15,61	1,03

Iz tablice 7 i 8 vidljivo je da se razgradnja svih ispitivanih uzoraka može zadovoljavajuće opisati kroz dva stupnja. Modeli *An CnC* su se pokazali kao najvjerojatniji za opisivanje razgradnje uzoraka PET_0h i PET_1000h, dok se razgradnja uzorka PET_2000h uz *An CnC* modele može zadovoljavajuće opisati i *CnB Fn* modelima. Razgradnju uzorka PP_0h zadovoljavajuće opisuju kombinacije sljedećih modela: *D2 CnC*, *D4 CnC*, *D1 CnC*, *D2 Bna*, razgradnju uzorka PP_1000h *D3 CnC* i *D3 Bna* modeli, te razgradnju uzorka PP_2000h *D4 CnC*, *D2 CnC* i *D3 CnC* modeli. Za navedene modele kinetički parametri prikazani su u tablici 9.

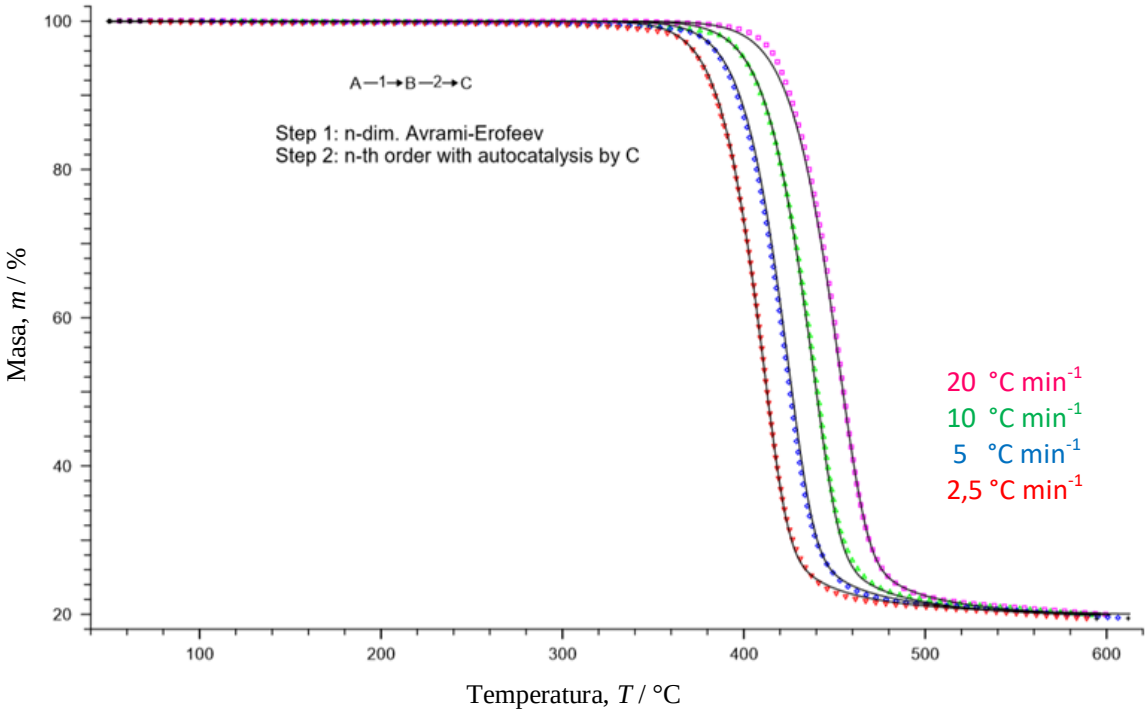
Tablica 9. Kinetički parametri ispitivanih uzoraka

Uzorak	**f(α)**	n_1	n_2	E_1 (kJmol^{-1})	E_2 (kJmol^{-1})	logA_1	logA_2	r^2
PET_0h	An CnC	1,36	3,54	195,21	213,51	12,30	13,80	0,9999
PET_1000h	An CnC	1,33	3,25	198,93	216,29	12,57	13,98	0,9996
PET_2000h	CnB Fn	1,03	4,07	200,11	269,30	12,37	17,95	0,9985
	An CnC	1,18	4,72	196,31	268,73	12,38	19,77	0,9998
PP_0h	D2 CnC	-	0,82	140,66	264,72	7,80	16,55	0,9997
	D4 CnC	-	0,83	140,84	264,66	7,52	16,55	0,9997
	D1 CnC	-	0,85	140,92	264,60	7,94	16,51	0,9997
	D2 Bna	-	0,73	141,35	264,46	7,82	16,61	0,9997
PP_1000h	D3 CnC	-	0,65	131,46	269,61	6,76	16,81	0,9998
	D3 Bna	-	0,52	131,08	269,69	6,68	16,90	0,9998
PP_2000h	D4 CnC	-	0,72	200,52	279,60	11,28	17,58	0,9989
	D2 CnC	-	0,69	200,45	279,68	11,83	17,61	0,9996
	D3 CnC	-	0,72	200,52	279,60	11,28	17,58	0,9997

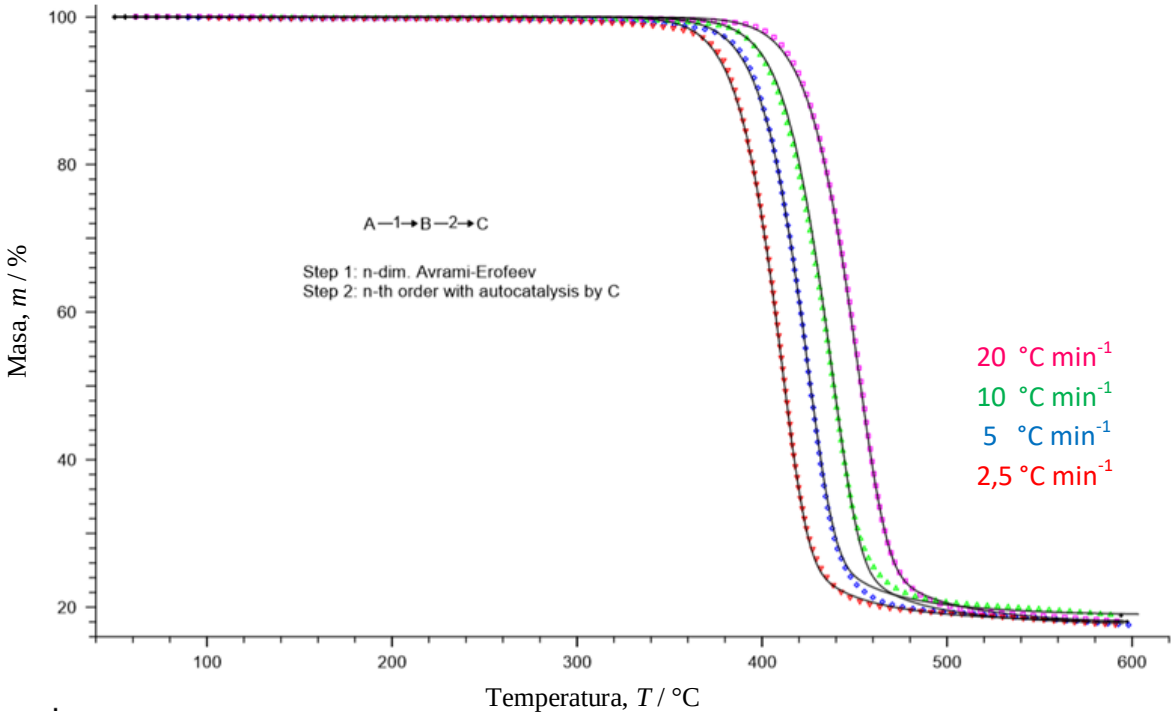
Nelineranom regresijskom analizom ustanovljeno je da se proces razgradnje ispitivanih uzoraka odvija kroz dva stupnja. Konverzijsko područje za pojedini stupanj prikazano je u tablici 10. Iz tablica 7 i 8 vidljivo je da se razgradnja nekih uzoraka može zadovoljavajuće opisati različitim kombinacijama kinetičkih modela koje imaju približno iste vrijednosti kinetičkih parametara (tablica 9). Zbog navedenoga, konverzijsko područje (α) u tablici 10 prikazano je samo za modele koji imaju najmanju vrijednost Fexp. Na slikama 38-43 prikazano je podudaranje izračunatih s eksperimentalnim podatcima također za modele s najmanjom vrijednošću Fexp.

Tablica 10. Konverzijska područja za pojedini stupanj

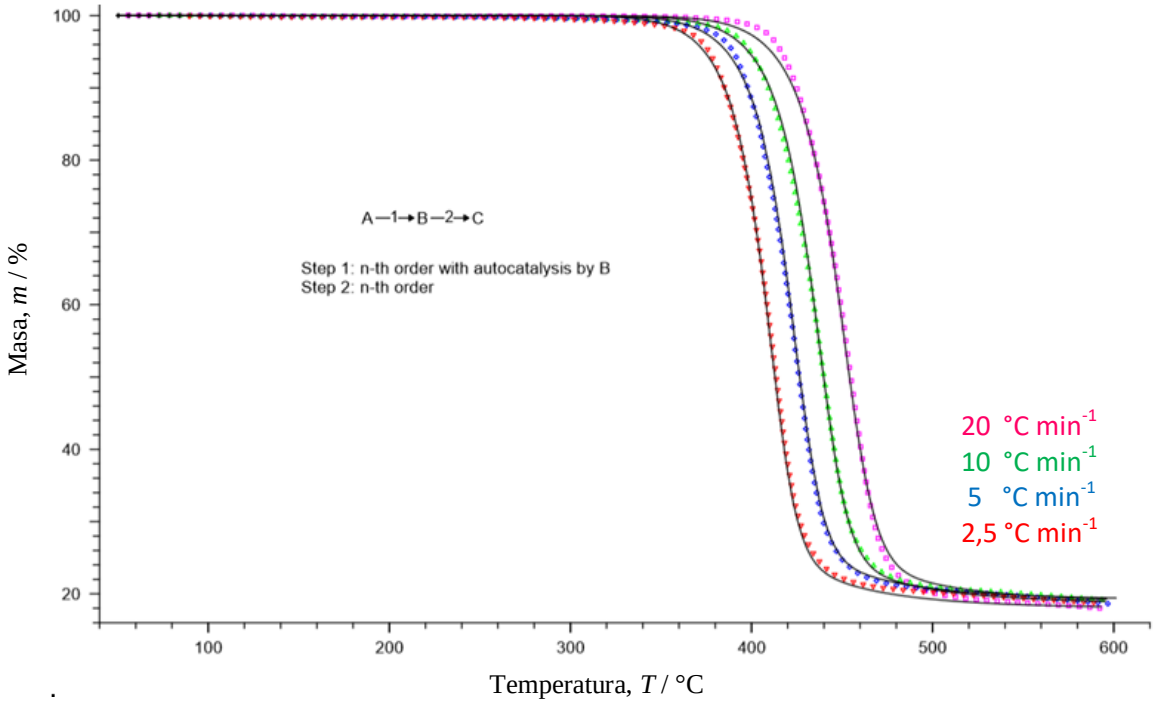
Uzorak	Stupanj reakcije	α
PET_0h	1	0,00-0,80
	2	0,80-1,00
PET_1000h	1	0,00-0,83
	2	0,83-1,00
PET_2000h	1	0,00-0,86
	2	0,86-1,00
PP_0h	1	0,00-0,06
	2	0,06-1,00
PP_1000h	1	0,00-0,04
	2	0,04-1,00
PP_2000h	1	0,00-0,10
	2	0,10-1,00



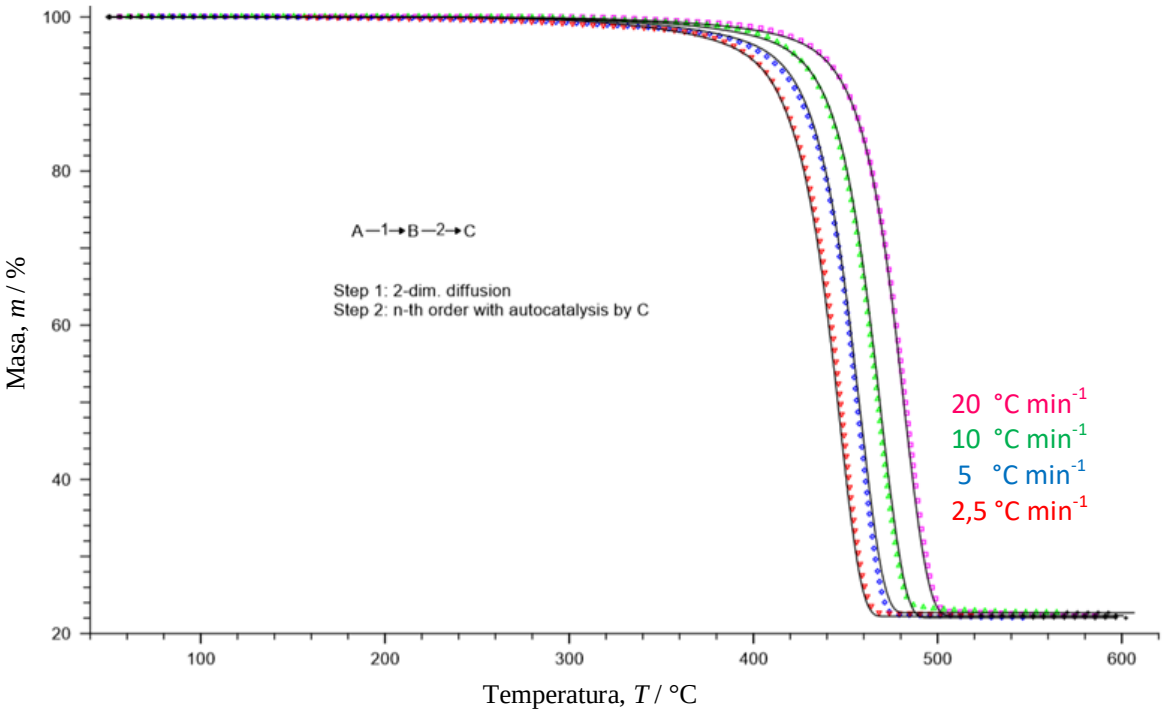
Slika 38. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka (pune linije) za PET_0 h



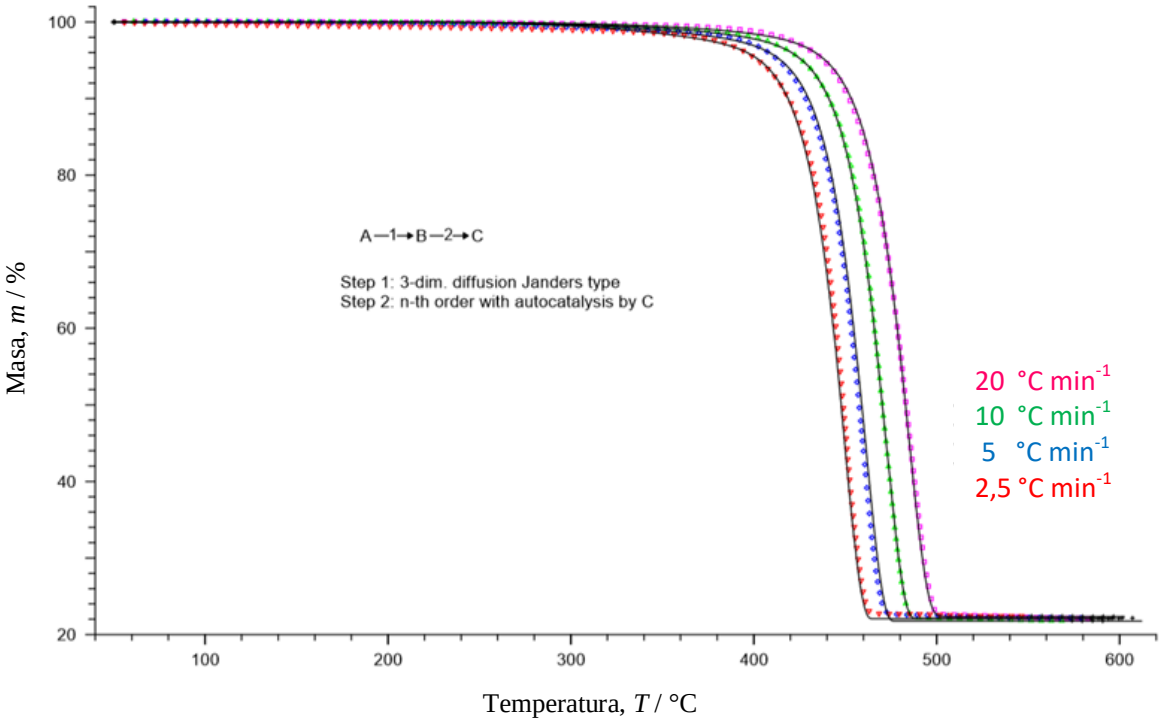
Slika 39. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka (pune linije) za PET_1000 h



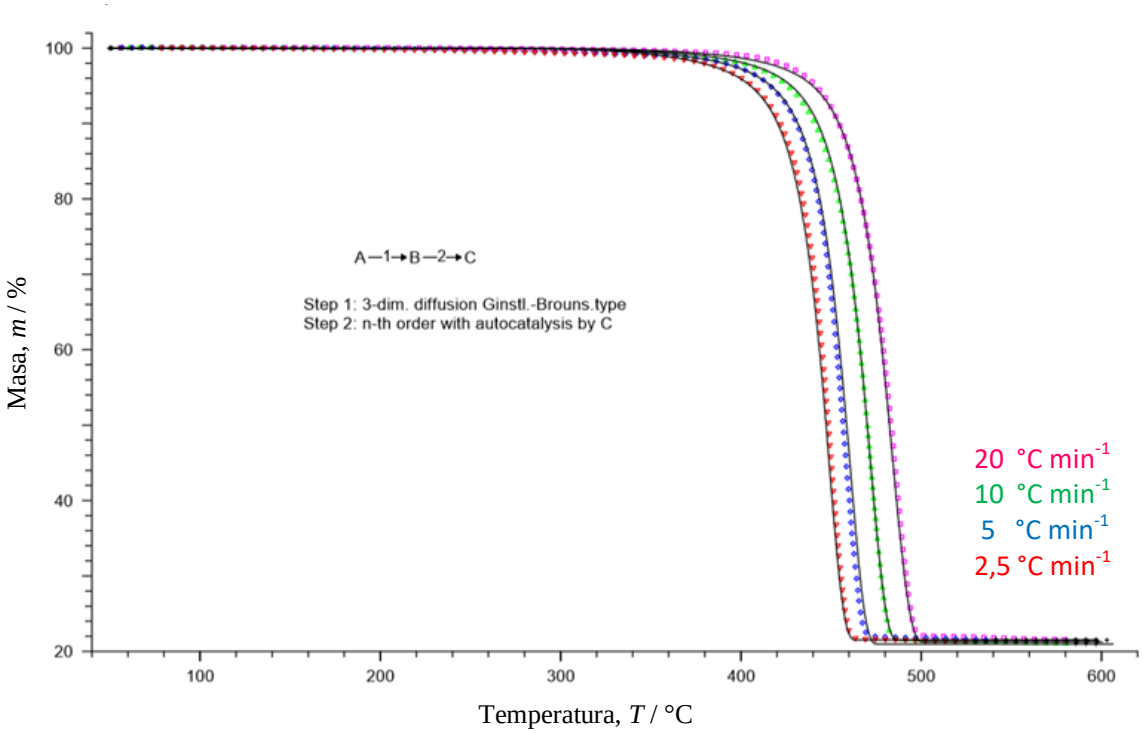
Slika 40. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka (pune linije) za PET_2000 h



Slika 41. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka (pune linije) za PP_0 h



Slika 42. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka (pune linije) za PP_1000 h

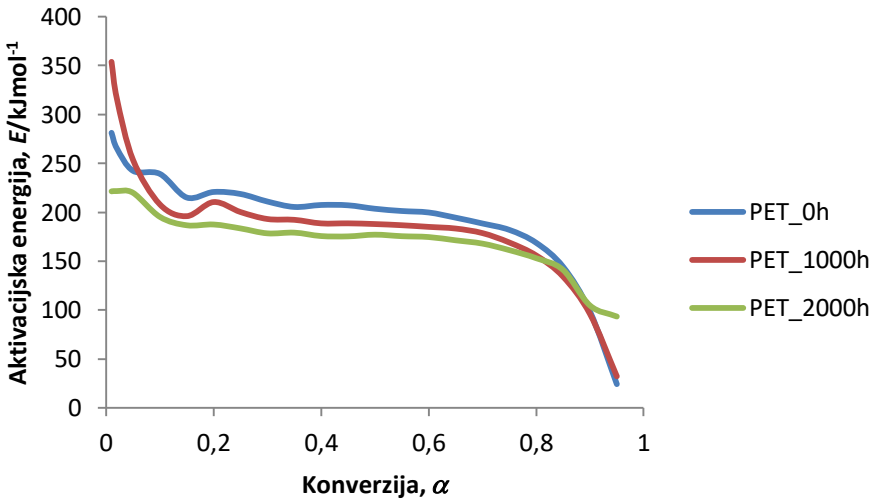


Slika 43. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka (pune linije) za PP_2000 h

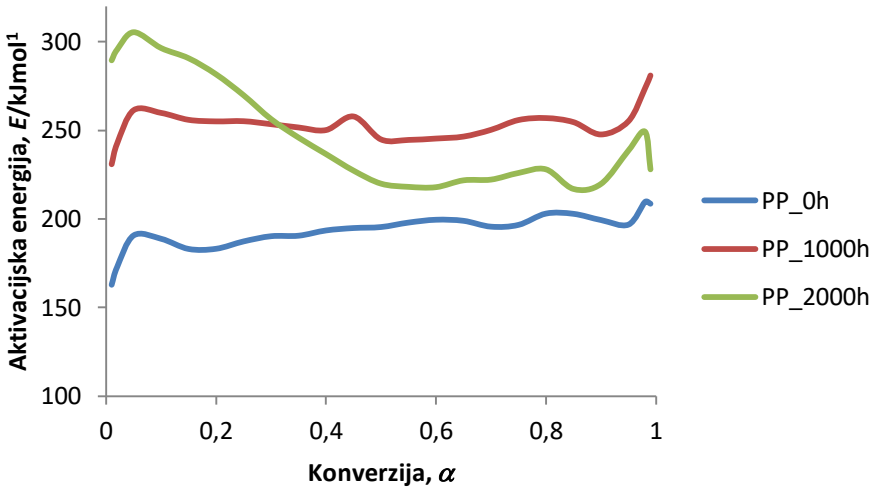
Na prikazanim slikama (38-43) vidljivo je vrlo dobro podudaranje izračunatih s eksperimentalnim podatcima što potvrđuje modele dobivene F-testom kao najvjerojatnije modele za opisivanje mehanizma razgradnje ispitivanih procesa.

3.4. KINETIČKA ANALIZA PROCESA IZOTERMNE TOPLINSKE RAZGRADNJE

Kinetička analiza procesa izotermne toplinske razgradnje ispitivanih uzoraka provedena je na osnovu eksperimentalnih podataka dobivenih termogravimetrijskom analizom (slike 24-29) primjenom Netzsch Thermokinetics Professional programa. Analiza je započeta primjenom *model-free* izokonverzijske Friedmanove metode. Određena je ovisnost aktivacijske energije o konverziji što je prikazano za PET laminat na slici 44, a za ko-ekstrudirani PP na slici 45. Za istaknuti je da je iz kinetičke analize procesa izotermne toplinske razgradnje isključena faza dinamičkog zagrijavanja.



Slika 44. Ovisnos E o α za laminat PET-a



Slika 45. Ovisnost E o α za uzorke ko-ekstrudiranog PP

Ako se promatra cijelo područje konverzije, iz slika 45 i 46 može se uočiti da aktivacijska energija ovisi o konverziji što ukazuje na složeni proces razgradnje. Stoga je za daljnju analizu primijenjena nelinearna regresijska analiza koja se bazira na vrijednostima aktivacijske energije dobivene Friedmanovom metodom. Nelinearnom regresijskom analizom testirani su kinetički modeli uključeni u Netzsch Thermokinetics program. Primjenom F-testa određeni su modeli koji se smatraju vjerojatnima za opisivanje ispitivanog procesa. Da bi se modeli smatrali vjerojatnima vrijednosti Fexp moraju biti manje od vrijednosti Fcrit. Svi oni s vrijednošću Fexp većom od Fcrit nisu

dobri modeli za opisivanje istraživanog procesa. Rezultati F-testa za PET nalaze se u tablici 11, a za PP u tablici 12.

Tablica 11. Rezultati F-testa za uzorke laminata PET-a

PET_0 h			**PET_1000 h**			**PET_2000 h**		
f(α)	**Fexp**	**Fcrit**	**f(α)**	**Fexp**	**Fcrit**	**f(α)**	**Fexp**	**Fcrit**
CnB CnC	1,00	1,03	CnB CnC	1,00	1,03	An CnC	1,00	1,03
An CnC	1,12	1,03	An CnC	1,75	1,03	Fn CnC	1,01	1,03
CnB	1,24	1,03	C1B CnC	2,00	1,03	CnB	1,07	1,03
Bna	1,37	1,03	Fn CnC	2,00	1,03	C1B CnC	1,11	1,03
An	1,95	1,03	CnB	3,10	1,03	C1B	1,13	1,03
C1B	2,17	1,03	Bna	3,91	1,03	Bna	1,22	1,03
C1B CnC	2,71	1,03	An	5,27	1,03	CnB CnC	1,33	1,03
Fn	3,21	1,03	C1B	5,78	1,03	Fn	1,74	1,03
F1	3,98	1,03	Fn	8,28	1,03	An	2,15	1,03
R3	6,41	1,03	F1	10,00	1,03	F1	2,19	1,03
R2	11,68	1,03	R3	15,43	1,03	R3	3,19	1,03
D1	24,07	1,03	R2	27,22	1,03	R2	5,70	1,03
D1F	25,91	1,03	D1	56,08	1,03	D1	12,48	1,03
D2	32,99	1,03	D1F	59,93	1,03	D1F	13,48	1,03
D4	40,22	1,03	D2	76,32	1,03	D2	17,12	1,03
A2	40,71	1,03	A2	91,72	1,03	A2	19,50	1,03
D3F	52,45	1,03	D4	92,53	1,03	D4	20,76	1,03
Fn CnC	712,87	1,03	D3F	120,10	1,03	D3F	26,97	1,03

Tablica 12. Rezultati F-testa za uzorke ko-ekstrudiranog PP-a

PP_0 h			PP_1000 h			PP_2000 h		
f(α)	**Fexp**	**Fcrit**	**f(α)**	**Fexp**	**Fcrit**	**f(α)**	**Fexp**	**Fcrit**
Fn CnC	1,00	1,04	Fn CnC	1,00	1,04	Fn CnC	1,00	1,04
Fn Bna	1,00	1,04	CnB	1,88	1,04	CnB	1,63	1,04
D3 CnC	1,06	1,04	Bna	3,08	1,04	C1B	1,85	1,04
CnB	1,11	1,04	Fn	3,31	1,04	Bna	1,91	1,04
Fn	1,18	1,04	Fn Bna	4,43	1,04	An	2,53	1,04
Bna	1,25	1,04	C1B	8,33	1,04	Fn	2,60	1,04
R2	1,42	1,04	R2	12,60	1,04	A2	4,42	1,04
D2 CnC	1,63	1,04	An	12,98	1,04	R2	4,78	1,04
C1B	1,63	1,04	R3	38,51	1,04	R3	9,17	1,04
An	2,12	1,04	A2	60,74	1,04	A3	20,42	1,04
R3	2,13	1,04	F1	138,40	1,04	F1	23,64	1,04
F1	16,84	1,04	D1	187,38	1,04	D1	34,68	1,04
D1	28,00	1,04	A3	238,27	1,04	D1F	49,22	1,04
A2	28,51	1,04	D1F	327,78	1,04	D2	50,76	1,04
D1F	53,43	1,04	D2	344,52	1,04	D4	61,56	1,04
D2	55,93	1,04	D4	427,38	1,04	B1	75,65	1,04
D4	73,04	1,04	D3F	526,68	1,04	D3F	75,80	1,04
A3	82,42	1,04	D3	597,38	1,04	D3	85,23	1,04

Iz tablica 11 i 12 vidljivo je da se razgradnja svih ispitivanih uzoraka može zadovoljavajuće opisati kroz dva stupnja. Modeli *CnB CnC* pokazali su se kao najvjerojatniji za opisivanje razgradnje uzoraka PET_0h i PET_1000h, dok su se za razgradnju uzorka PET_2000h vjerojatnima pokazali *An CnC* i *Fn CnC*. Modeli *Fn CnC* pokazali su se kao najvjerojatniji za opisivanje razgradnje svih uzoraka PP-a, s tim da za uzorak PP_0h razgradni proces jednako dobro opisuju i modeli *Fn Bna*. Za navedene modele pripadajuće vrijednosti kinetičkih parametara prikazane su u tablici 13.

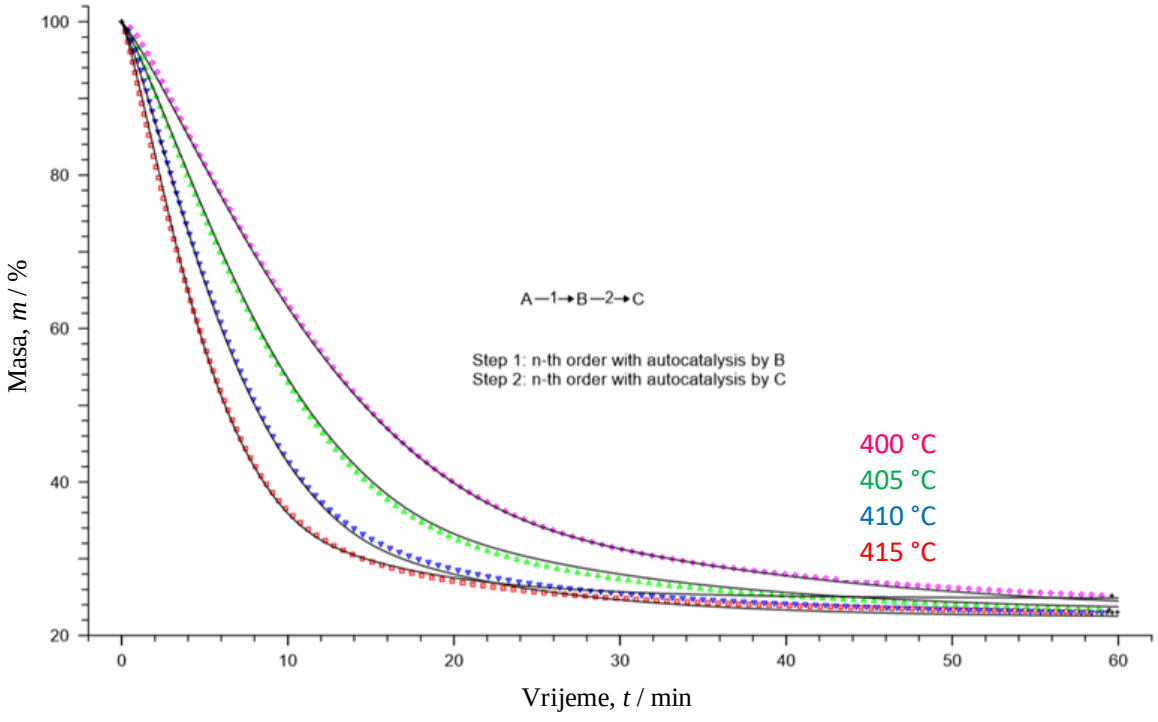
Tablica 13. Kinetički parametri ispitivanih uzoraka

Uzorak	**f(α)**	n_1	n_2	E_1 (kJmol^{-1})	E_2 (kJmol^{-1})	logA_1	logA_2	r^2
PET_0h	CnBCnC	1,03	0,78	240,00	184,80	15,58	10,96	0,9992
PET_1000h	CnBCnC	0,73	1,33	241,17	170,83	16,08	10,48	0,9996
PET_2000h	An CnC	1,21	1,49	207,12	160,03	13,50	9,60	0,9985
	Fn CnC	0,36	1,47	241,13	172,89	16,38	10,33	0,9985
PP_0h	Fn CnC	2,17	0,67	188,76	192,58	12,63	11,31	0,9992
	Fn Bna	1,97	0,64	187,51	192,89	12,25	11,40	0,9992
PP_1000h	Fn CnC	0,16	1,30	248,46	244,67	15,52	14,11	0,9998
PP_2000h	Fn CnC	0,28	2,65	258,86	229,45	16,97	15,82	0,9989

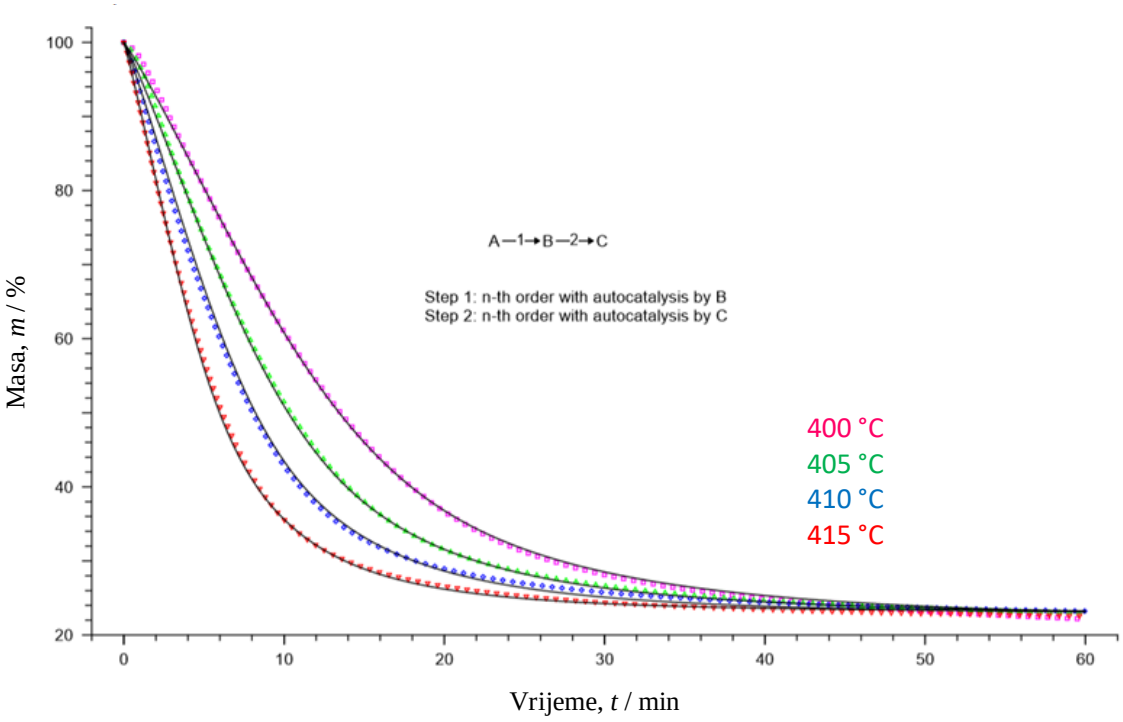
Nelinearnom regresijskom analizom ustanovljeno je da se proces razgradnje svih ispitivanih uzoraka odvija kroz dva stupnja. Konverzijska područja pojedinog stupnja prikazana su u tablici 14. Iz tablica 11 i 12 vidljivo je da se razgradnja nekih uzoraka može zadovoljavajuće opisati s više različitih kombinacija kinetičkih modela. Konverzijsko područje (α) u tablici 14 prikazano je samo za modele koji imaju najmanju vrijednost Fexp. Na slikama 46-51 prikazano je podudaranje izračunatih s eksperimentalnim podatcima također za modele s najmanjom vrijednošću Fexp. Najvjerojatniji modeli za opisivanje procesa razgradnje uzorka PP_0h imaju jednaku vrijednost Fexp, te je konverzijsko područje i podudaranje izračunatih s eksperimentalnim podatcima prikazano za modele *Fn CnC*.

Tablica 14. Konverzijsko područje za pojedini stupanj

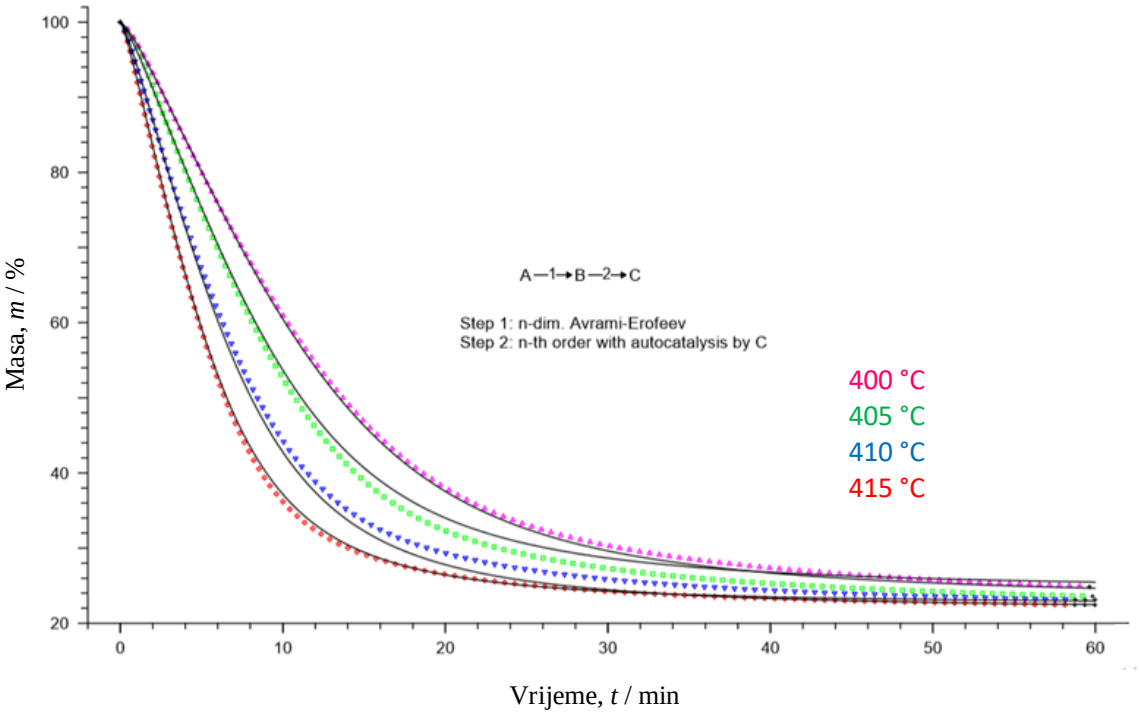
Uzorak	Stupanj reakcije	α
PET_0h	1	0,00-0,88
	2	0,88-1,00
PET_1000h	1	0,00-0,36
	2	0,36-1,00
PET_2000h	1	0,00-0,40
	2	0,40-1,00
PP_0h	1	0,00-0,02
	2	0,02-1,00
PP_1000h	1	0,00-0,65
	2	0,65-1,00
PP_2000h	1	0,00-0,59
	2	0,59-1,00



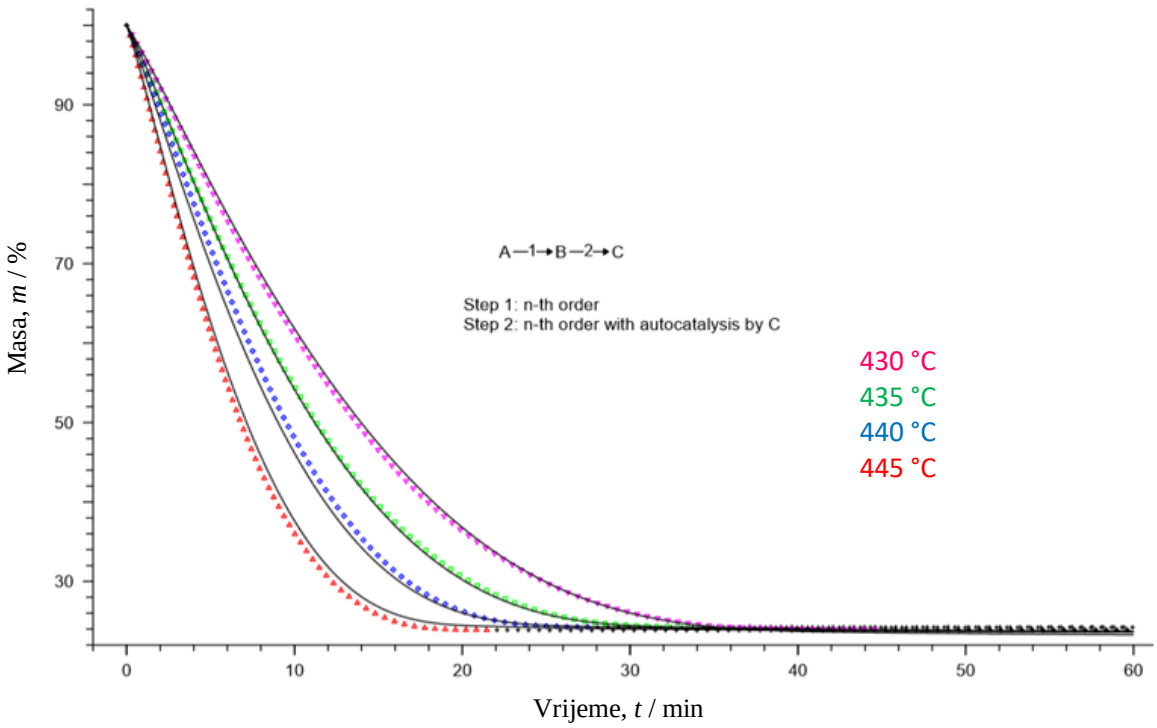
Slika 46. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih (pune linije) podataka za PET_0 h



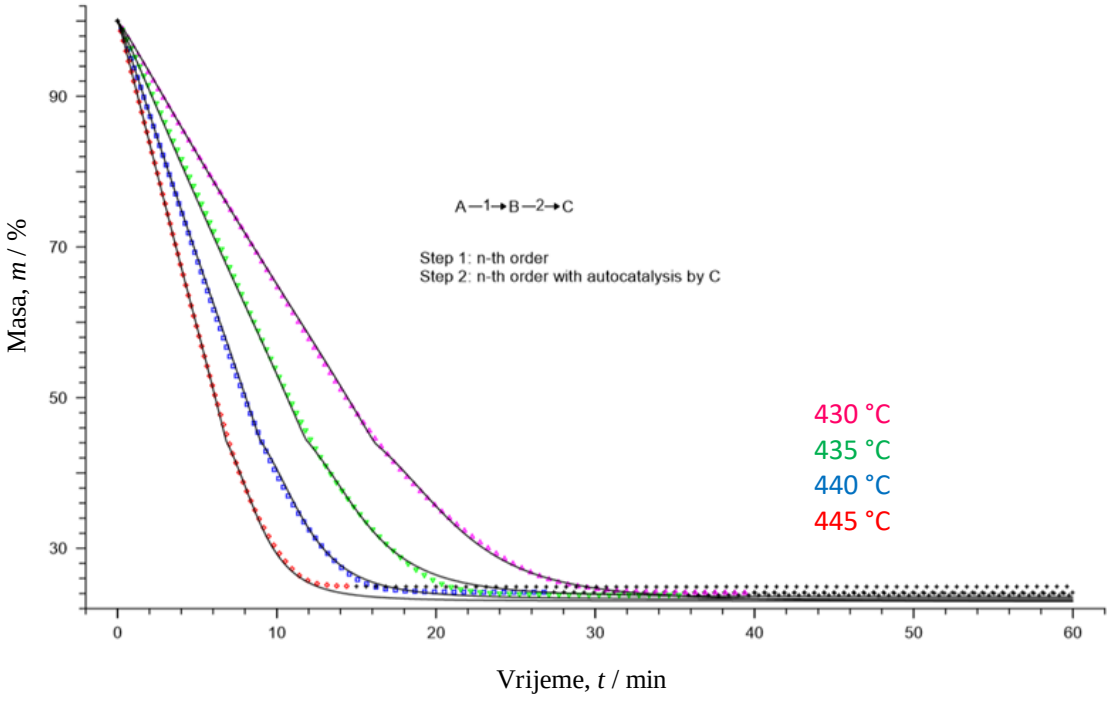
Slika 47. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih (pune linije) podataka za PET_1000 h



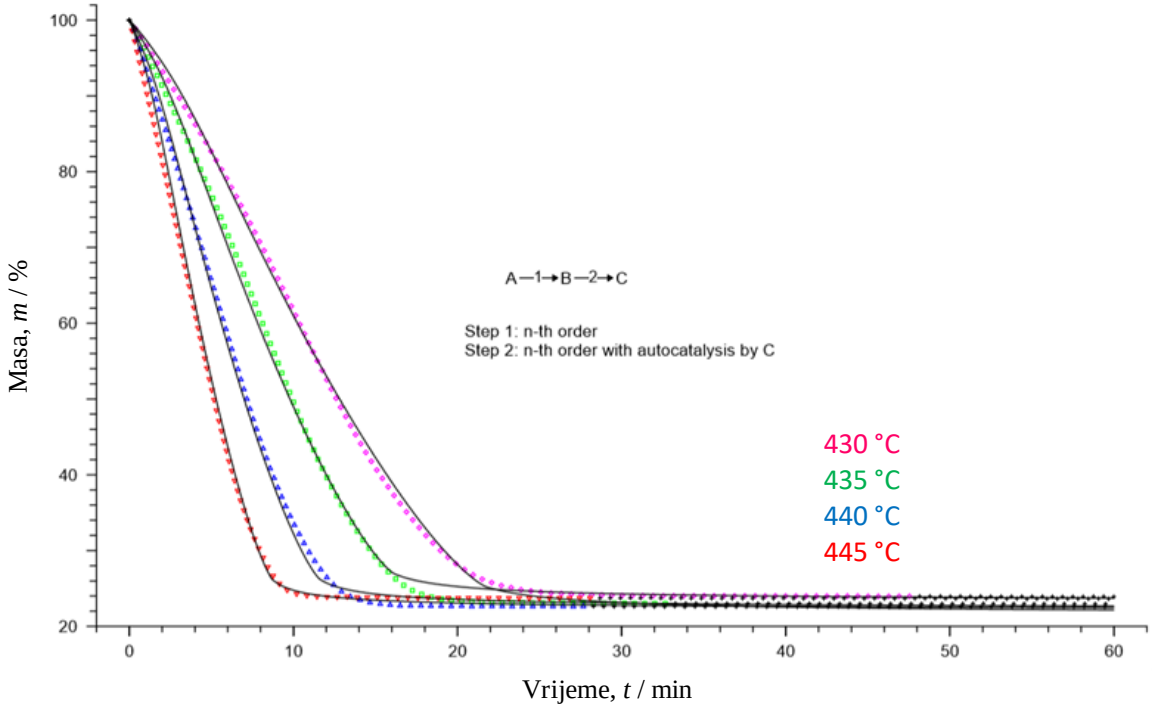
Slika 48. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih (pune linije) podataka za PET_2000 h



Slika 49. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih (pune linije) podataka za PP_0 h



Slika 50. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih (pune linije) podataka za PP_1000 h



Slika 51. Podudaranje izračunatih i eksperimentalnih (pune linije) podataka za PP_2000 h

Na prikazanim slikama (46-51) vidljivo je vrlo dobro podudaranje izračunatih s eksperimentalnim podatcima što potvrđuje modele dobivene F-testom kao najvjerojatnije modele za opisivanje mehanizma razgradnje ispitivanih procesa.

4. RASPRAVA

4.1. TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA

U radu su provedene dinamička i izotermna toplinska razgradnja uzoraka laminata PET-a i ko-ekstrudiranog PP-a koji su bili izloženi ubrzanom starenju u trajanju 0 h, 1000 h i 2000 h. Dinamička razgradnja provedena je u području od 50 °C do 600 °C brzinom zagrijavanja od 2,5; 5, 10 i 20 °C/min. Rezultat dinamičke toplinske razgradnje su TG krivulje koje predstavljaju gubitak mase uzorka u ovisnosti o temperaturi (slike 12, 14, 16, 18, 20, 22). Na slikama 13, 15, 17, 19, 21 prikazane su DTG krivulje koje pokazuju samo jedan pik na temelju čega bi se moglo pretpostaviti da se proces odvija u samom jednom stupnju. Iz ostatnih masa procesa razgradnje (tablica 5) može se uočiti da ostatna masa ne ovisi o brzini zagrijavanja. Izotermna razgradnja uzoraka PET-a provedena je pri četiri temperature izotermne razgradnje (400, 405, 410 i 415 °C). Za uzorke PP-a temperature izotermne razgradnje iznosile su: 430, 435, 440 i 445 °C. Kod svih izotermnih eksperimenata brzina zagrijavanja od početne temperature eksperimenta (50 °C) do temperature izotermne razgradnje iznosila je 20 °C/min. Rezultat izotermne razgradnje su TG krivulje (slike 23-28) koje predstavljaju gubitak mase uzorka u ovisnosti o vremenu. Iz tablice 6 može se uočiti da ostatne mase ispitivanih uzoraka ne ovise o temperaturi razgradnje. Na temelju dobivenih podataka provedena je kinetička analiza dinamičke i izotermne toplinske razgradnje ispitivanih materijala primjenom Netzsch Termokinetics Professional programa.

4.2. KINETIČKA ANALIZA DINAMIČKE TOPLINSKE RAZGRADNJE

Kinetička analiza dinamičke toplinske razgradnje ispitivanih uzoraka započeta je primjenom *model-free* izokonverzijske Friedmanove metode. Prema jednadžbi (7) za svaki α = konst. konstruirani su izokonverzijski pravci te je iz njihovog nagiba izračunata aktivacijska energija (slike 32-37). Određena je i ovisnost E o α što je za laminat PET-a prikazano na slici 30, a za ko-ekstrudirani PP na slici 31. Friedmanovom metodom pouzdano se određuju vrijednosti E, no ona ne daje nikakvu informaciju o A i f(α). Stoga se za njihovo određivanje primjenjuju linearna (za jednostupanjske procese) ili nelinearna regresijska analiza koje spadaju u *model-fitting* metode. Iz slika 30 i 31, ako se promatra cijelo konverzijsko područje vidljiva je ovisnost E o α za sve ispitivane

uzorke što s kinetičkog stajališta ukazuje na složeni proces razgradnje koji se ne može opisati samo jednim kinetičkim modelom i njemu pripadajućim vrijednostima kinetičkih parametara. Iz TG krivulja (slike 12, 14, 16, 18, 20 i 22) vidljivo je da ostatna masa ne ovisi o brzini zagrijavanja što isključuje mogućnost prisutnosti reakcija grananja. Zbog navedenoga, analiza je provedena nelinearnom regresijskom analizom uz pretpostavku da se radi o višestupanjskom procesu koji isključuje reakcije grananja te da se odvija slijednim reakcijama. Uspoređen je nagib Friedmanovih izokonverzijskih pravaca s nagibom eksperimentalnih podataka (slike 32-37). Iz slika 32-34 vidljivo je da na početku reakcije eksperimentalne krivulje imaju veći nagib od Friedmanovih izokonverzijskih pravaca što ukazuje na prisustvo autokatalitičkih reakcija u procesu razgradnje laminata PET-a. Iz slika 35-37 može se primijetiti da na početku reakcije eksperimentalne krivulje imaju manji nagib od Friedmanovih izokonverzijskih pravaca što ukazuje na prisustvo difuzijskih reakcija u procesu razgradnje ko-ekstrudata PP-a. U sljedećem koraku analize testirani su kinetički modeli uključeni u Netzsch Thermokinetics Professional program. Primjenom F-testa određeni su modeli koji se smatraju vjerojatnima za opisivanje razgradnje ispitivanih uzoraka. Vjerojatnima se smatraju svi oni modeli za koje su vrijednosti Fexp manje od vrijednosti Fcrit. Utvrđeno je da se razgradnja svih uzoraka laminata PET-a odvija kroz dva stupnja (tablica 7). Iz tablice 7 također se može uočiti da razgradnju uzoraka PET_0 h i PET_1000 h najbolje opisuju *An CnC* modeli (*An* za prvi stupanj razgradnje, *CnC* za drugi stupanj razgradnje), dok razgradnju uzorka PET_2000 h uz *An CnC* modele zadovoljavajuće opisuju i *CnB Fn* modeli. Iz tablice 8 vidljivo je da se razgradnja svih uzoraka ko-ekstrudiranog PP-a također odvija kroz dva stupnja. Također se može uočiti da razgradnju uzorka PP_0 h zadovoljavajuće opisuju kombinacije sljedećih modela: *D2 CnC*, *D4 CnC*, *D1 CnC*, *D2 Bna*, razgradnju uzorka PP_1000 h: *D3 CnC* i *D3 Bna* modeli, te razgradnju uzorka PP_2000 h: *D4 CnC*, *D2 CnC* i *D3 CnC* modeli. Svi navedeni modeli imaju vrijednosti Fexp manje od vrijednosti Fcrit te se stoga smatraju vjerojatnima za opisivanje mehanizma razgradnje ispitivanih uzoraka. Kinetički parametri navedenih modela prikazani su u tablici 9. Konverzijsko područje koje pripada pojedinom stupnju razgradnje prikazano je u tablici 10. Na slikama 38-42 vidljivo je vrlo dobro podudaranje izračunatih i eksperimentalnih podataka što potvrđuje modele dobivene F-testom kao najvjerojatnije modele za opisivanje procesa razgradnje ispitivanih uzoraka.

S obzirom na to da *model-fitting* metodama gotovo svaki f(α) može zadovoljavajuće opisati eksperimentalne podatke na temelju drastičnih promjena vrijednosti *E* i *A*, usporedbom aktivacijske energije izračunate *model-fitting* metodama s onom izračunatom *model-free* metodama provjerava se točnost postupka analize. Vrijednosti aktivacijske energije pojedinog stupnja razgradnje dobivene nelinearnom regresijskom analizom (tablice 9 i 10) slažu se s vrijednostima aktivacijske energije pojedinog stupnja razgradnje dobivene primjenom Friedmanove metode (slike 30 i 31). Navedeno ukazuje na pouzdanost postupka analize.

Iz tablice 9 može se uočiti da se aktivacijske energije uzoraka PET-a međusobno razlikuju. Također se može uočiti da za uzorke ko-ekstrudiranog PP-a najnižu aktivacijsku energiju ima uzorak PP_0 h, najvišu PP_2000 h dok se aktivacijska energija uzorka PP_1000 h nalazi između njihovih vrijednosti. F-testom utvrđeno je da su *An CnC* modeli najvjerojatniji modeli za opisivanje razgradnje svih uzoraka PET-a, s tim da se razgradnja za uzorak PET_2000 h može zadovoljavajuće opisati i *CnB Fn* modelima (tablica 7). Difuzijski modeli (*D*) pokazali su se kao najvjerojatniji za opisivanje prvog stupnja razgradnje PP-a, dok drugi stupanj razgradnje najbolje opisuje model *CnC* (tablica 8). Pogledaju li se ostatne masa uzoraka na temelju PP-a (tablica 5) vidljiv je ostatak mase od oko 20 %. Ostatak se može pripisati dodatku mineralnog (anorganskog) punila, budući da se PP razgrađuje bez ostatka. Punilo predstavlja otpor uklanjanju (difuziji) plinovitih razgradnih produkata, pa su difuzijski modeli opravdano najvjerojatniji za opisivanje prvog stupnja razgradnje. Za uzorke PP_0 h i PP_1000 h drugi stupanj zadovoljavajuće opisuje i model *Bna*. Konverzijska područja pojedinoga stupnja za sve uzorke PET-a imaju približno jednake vrijednosti (tablica 10). Isto vrijedi i za uzorke PP-a. Iz navedenoga može se zaključiti da ubrzano starenje dovodi do promjene aktivacijske energije, ali ne i do promjene mehanizma razgradnje ispitivanih materijala.

4.3. KINETIČKA ANALIZA IZOTERMNE TOPLINSKE RAZGRADNJE

Kinetička analiza izotermne toplinske razgradnje ispitivanih uzoraka započeta je primjenom *model-free* izokonverzijske Friedmanove metode uključene u Netzsch Thermokinetics Prefessional program kojom su određene vrijednosti aktivacijskih

energija ispitivanog procesa. Za sve ispitivane uzorke određena je i ovisnost E o α što je za PET laminat prikazano na slici 44, a za ko-ekstrudirani PP na slici 45. Ako se promatra cijelo konverzijsko područje, vidljivo je da E ovisi o α što s kinetičkog stajališta ukazuje na složeni proces koji se ne može opisati samo jednim kinetičkim modelom i njemu pripadajućim vrijednostima E i A.

Izokonverzijskom Friedmanovom metodom pouzdano se određuje E, no ona ne daje nikakvu informaciju o A i f(α) stoga se za njihovo određivanje primjenjuju linearna (za jednostupanjske procese) ili nelinearna regresijska analiza koje spadaju u *model-fitting* metode. S obzirom na to da je utvrđena ovisnost E o α, u radu je provedena nelinearna regresijska analiza. Testirani su modeli uključeni u Netzsch Thermokinetics Preofessional program te primjenom F-testa određeni modeli koji se smatraju vjerojatnima za opisivanje mehanizma ispitivanog procesa. Vjerojatnima se smatraju svi oni modeli kojima su vrijednosti Fexp manje od vrijednosti Fcrit. Iz tablice 11 može se uočiti da se razgradnja svih uzoraka PET-a odvija kroz 2 stupnja te da se najbolje može opisati modelima *CnB CnC* za uzorke PET_0 h i PET_1000 h, te modelima *An CnC* i *Fn CnC* za uzorak PET_2000 h. Iz tablice 12 vidljivo je da se razgradnja svih uzoraka PP-a također odvija kroz dva stupnja. Kao najvjerojatniji modeli za opisivanje njihove razgradnje pokazali su se *Fn CnC* modeli, s tim da mehanizam razgradnje uzorka PP_0 h jednako dobro opisuju i *Fn Bna* modeli. Navedeni modeli imaju vrijednosti Fexp manje od vrijednosti Fcrit te se stoga smatraju vjerojatnima za opisivanje razgradnje ispitivanog procesa (tablica 11, 12). U tablici 13 nalaze se kinetički parametri navedenih modela. Konverzijsko područje koje pripada pojedinom stupnju razgradnje prikazano je u tablici 14. Na slikama 46-51 vidljivo je vrlo dobro podudaranje izračunatih s eksperimentalnim podatcima što potrvđuje modele dobivene F-testom kao najvjerojatnije modele za opisivanje ispitivanog procesa.

Može se uočiti da se vrijednosti aktivacijske energije pojedinog stupnja dobivene nelinearnom regresijskom analizom (tablice 13 i 14) slažu s vrijednostima aktivacijske energije pojedinog stupnja dobivene primjenom Friedmanove metode (slike 44 i 45). Navedeno ukazuje na pouzdanost rezultata kinetičke analize.

Iz tablice 13 vidljivo je da se aktivacijske energije uzoraka laminata PET-a međusobno razlikuju ovisno o vremenu ubrzanog starenja. Isto vrijedi i za aktivacijske energije uzoraka ko-ekstrudiranog PP-a. F-testom utvrđeno je da model *CnB* najbolje opisuje

prvi stupanj razgradnje uzoraka PET_0 h i PET_1000 h, dok su se za opisivanje prvoga stupnja razgradnje uzorka PET_2000 h najvjerojatnijim pokazali modeli *Fn* i *An*. Za opisivanje drugoga stupnja razgradnje svih uzoraka PET-a najvjerojatnijim se pokazao model *CnC*. Koverzijsko područje prvoga stupnja uzorka PET_0 h značajno se razlikuje od konverzijskog područja prvoga stupnja uzoraka PET_1000 h i PET_2000 h (tablica 14). Za PET_0 h iznosi 0,88, za PET_1000 h 0,40, a za PET_2000 h 0,36. Za opisivanje prvoga stupnja razgradnje svih uzoraka PP-a najvjerojatnijim se pokazao *Fn* model, a za opisivanje drugoga stupnja *CnC* model. Drugi stupanj razgradnje PP_0 h uzorka može se jednako dobro opisati i Bna modelom. Konverzijsko područje prvoga stupnja uzorka PP_0 h značajno se razlikuje od konverzijskog područja prvoga stupnja uzoraka PP_1000 h i PP_2000 h (tablica 14). Za PP_0 h iznosi 0,02, za PP_1000 h 0,65, a za PP_2000 h 0,59. Navedeno ukazuje da starenje utječe na mehanizam razgradnje, a posljedično i na aktivacijsku energiju ispitivanih materijala.

5. ZAKLJUČAK

1. Dinamička i izotermna toplinska razgradnja svih ispitivanih uzoraka su složeni procesi koji se najbolje mogu opisati dvostupanjskim mehanizmom.

2. Vrijednosti aktivacijske energije dobivene nelinearnom regresijskom analizom slažu se s onima dobivenim primjenom Friedmanove izokonverzijske *model-free* metode što ukazuje na pouzdanost rezultata analize.

3. Ubrzano starenje utječe na vrijednost aktivacijske energije, ali ne i na mehanizam procesa dinamičke toplinske razgradnje ispitivanih materijala.

4. Ubrzano starenje utječe na vrijednost aktivacijske energije i dovodi do promjene mehanizma izotermne toplinske razgradnje ispitivanih materijala.

6. LITERATURA

1. URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49183 (19.7.2019.)

2. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 1-3, 53-59, 71-73, 170-172, 442-446, 473-476, 454-460.

3. *M. Erceg*, Prerada plastike i gume_predavanja_PPT, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015.

4. *T. Kovačić*, Struktura i svojstva polimera, Udžbenici sveučilišta u Splitu, Split, 2010, str. 1-3, 5-6, 18, 74-76, 93, 79-81, 100, 210.

5. *B. Andričić*, Polimerni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2018, str. 7, 12-13.

6. *A. Rogić, I. Čatić, D. Godec*, Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2009, str. 24-26.

7. *N. Stipanelov Vrandečić*, Tehnološki procesi organske industrije predavanja_PPT, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019, str. 64.

8. *W. Kunej*, Poliesterski kompoziti, 2. Prošireno izdanje, Zagreb, 2006, str. 114-125.

9. *S. Perinović Jozić*, Polimerne mješavine i kompoziti predavanja_DKT, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2019, str. 75.

10. URL: http://www.europarl.europa.eu/doceo/document/A-8-2018-0317_HR.html (2.9.2019.)

11. *J. Bonato, Đ. Šabalja*, Tehnologijski razvoj i prve primjene polimernih materijala, Pomorstvo (Scientific Journal of Maritime Research) **26/2** (2012) 307-313.

12. URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyethylene_terephtalate (26.7.2019.)

13. *F. E. McFarlane*, Thermoplastic polyesters, Handbook of Plastic Materials and technology, New York, 1990.

14. *N. Dimitrov, Lj. Kratofil Krehula, A. Ptiček Siročić, Z. Hrnjak-Murgić*, Chemical Recycling of post consumer Poly(ethylene-terephtalate) Bottles Depolymerization Study (2013).

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

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

17. *M. G. Furaj, K. Ibrahim, M. K. M. Ali*, PET as a plastic substrate for the flexible optoelectronic applications, Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Comminications **5** (2011) 879-882.

18. URL: https://www.intechopen.com/books/polyester/degradation-and-recyclybility-of-poly-ethylene-terephtalate- (28.7.2019.)

19. *A. Gok,* Degradation pathway models of poly(ethylene-terephtalate) under accelerated weathering exposures, PhD Thesis, Case Western Reserve University, 2016, str. 19-24.

20. *M. Kursan*, Utjecaj ekstrudiranja na toplinske karakteristike polipropilena, Završni rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 1.

21. *P. Dabić, D. Barbir*, Novi anorganski materijali laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2013, str 34.

22. *W. J. Cambogi*, Comparative Performance of Backsheets for Photovoltaic modules, 25th Europen Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, 2010, str. 4079-4083.

23. *G. W. Ehrenstein, S. Pongratz,* Resistance and stability of polymers, Hanser Publisher, Munich, 2013.

24. *J. Scheirs, T. E. Long,* Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters, John Wiley & Sons, Hoboken, 2003.

25. *N. S. Allen, M. Edge, M. Mohammadian, K. Jones*, Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly(ethylene terephtalate), Polymer Degradation and Stability **43** (2) (1994) 229-237.

26. Z. Shi, A. Fujita, Extremely enhanced hydrolitic stability of poly(ethylene terephtalate) films, Polym Eng Sci **58** (3) (2018) 261-271.

27. *H. F. Mark*, Encyclopedia of polymer science and technology-Barrier polymers, John Wiley and Sons, 1999-2012.

28. *C. Lin, P. J. Krommenhoek, S. S. Watson, X. Gu*, Depth profiling of degradation of multilayer photovoltaic backsheets after accelerated laboratory weathering: Cross sectional Raman imaging, Solar Energy Materials and Solar Cells **144** (2016) 289-299.

29. *Y. Voronko, B. S. Chernev, G. C. Eder*, Spectroscopic investigations on thin adhesive layers in multi-material laminates, Applied Spectroscopy **68** (5) (2014) 584-592.

30. *S. Huber, M. K. Moe, N. Schmidbauer, G. Hansen, D. Herzke*, Emessions from incineration of fluoropolymer materials: A literature survey, 2009.

31. *L. Maras*, Environmental challanges disposing of backsheets at PV module EOL, EU PVSEC, Munich, 2016.

32. *K. Oberbach (Ed.)*, Kunststoff Taschenbuch, 27th ed., Carl Hanser Verlag Munchen Wien, 1998.

33. *R. Mulhaupt*, Ziegler-Natta catalysis and propylene polymerization, Karger-Kocsis J. (eds) Polypropylene, Springer, Dordrecht, 1999.

34. URL: https://sinovoltaics.com/damp-heat-testing/ (11.9.2019.)

35.URL: https://www.aimil.com/RESOURCES/RESOURCEFILE/404_952Solar_Panel_Testing_Guide.pdf (11.9.2019.)

36. *M. Kutz*, Handbook of Environmental Degradation of Materials – 3rd Edition, William Andrew, 2018, str. 191.

37. *J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight*, Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polystyrene, polyethylene and polypropylene, Macromol. Chem. Phys. **202**, 2001, 775-784.

38. *S. Ch. Turmanova, S. D. Genieva, A. S. Dimitrova, L. T. Vlaev*, Non-isothermal degradation kinetics of filled with rise husk ash polypropene composites, express Polymer Letters Vol. 2, No. 2 (2008) 133-146.

39.URL: https://www.ktf.unist.hr/images/stories/repozitorij/ZOT/Skripta_iz_vje%C5%BEbi_Polimerne_mjesavine_i_kompoziti_copy_copy.pdf (14. 9. 2019.)

40. *M. Erceg*, Modificiranje svojstava biorazgradljivog poli(3-hidroksibutirata), Doktorski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2007, str. 29-32.

41. *S. Vyazovkin, A. K. Burnham, J. M. Criado, L. A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli*, ICTAC Kinetic Committee recommendations for performing kinetic computations, Thermochim. Acta **520** (2011) 1-19.

42. *J. Opfermann*, Kinetic analysis using multivariate non-linear regression, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. **60** (2000) 641-658.

43. *K. Pielichowski, J. Njuguna*, Thermal Degradation of Polymeric Materials, Rapra Technology Limited, Shawbury, 2005, str. 40.

44. NETZSCH Thermokinetics Software Manual. Selb: NETZSCH-Geratebau GmbH, 2014 (Chapter 5.3.1.).