

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Tajda GLAMOČAK

**OCENA ŽIVLJENJSKE DOBE RAZLIČNIH
RECIKLIRANIH TERMOPLASTOV KOT
MATERIALOV ZA BOKASHI KOMPOSTNIK**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, marec 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**OCENA ŽIVLJENJSKE DOBE RAZLIČNIH
RECIKLIRANIH TERMOPLASTOV KOT
MATERIALOV ZA BOKASHI KOMPOSTNIK**

Magistrsko delo

Študentka: Tajda GLAMOČAK
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentorica: izr. prof. dr. Irena PULKO
Somentor: asist. Janez SLAPNIK

Slovenj Gradec, marec 2022

IZJAVA

Podpisani/a _____ izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom,
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- magistrsko delo zaradi zagotavljanja konkurenčne prednosti, varstva industrijske lastnine ali tajnosti podatkov naročnika:

ne sme biti javno dostopno do

Po preteku časovno omejenega javnega dostopa v skladu s 1. odstavkom 21. člena in 23. členom Zakona o avtorski in sorodnih pravicah (Ur. l. RS, št. 16/2007-UPB in spremembe) dovoljujem, da se zgoraj navedeno magistrsko delo shrani v Knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Najlepše se zahvaljujem mentorici izr. prof. dr. Ireni Pulko za strokovno pomoč pri izdelavi magistrskega dela in somentorju asist. Janezu Slapniku za strokovno podporo, usmerjanje in pomoč pri opravljanju eksperimentalnega dela.

Prav tako bi se rada zahvalila ostalim zaposlenim v laboratoriju za njihove nasvete in pomoč pri delu. Zahvaljujem se tudi Ani Kodelja za lektoriranje magistrskega dela. Rada bi se zahvalila podjetju Plastika Skaza, ki mi je omogočilo izdelavo magistrskega dela in sodelavcem, ki so me podpirali pri pisanju.

Posebne zahvale pa gredo tudi moji družini in fantu, ki so me tako med študijem kot tudi pri pisanju magistrskega dela ves čas vzpodbujali in mi stali ob strani.

POVZETEK

Ocena življenjske dobe različnih recikliranih termoplastov kot materialov za Bokashi kompostnik

Polimerni materiali so med uporabo izpostavljeni različnim vplivom okolice, zato se lahko njihove lastnosti zelo spremenijo oz. poslabšajo, kar lahko privede do izgube funkcionalnosti izdelkov. Testiranje materialov pod pogoji pospešenega staranja lahko zmanjša posredne stroške, povezane z dolgotrajno izpostavljenostjo na prostem. Testiranje materialov pod pogoji visoke obsevanosti se lahko izvaja z različnimi tehnikami, vključno s primerjavo pospešenega staranja na prostem in v laboratoriju. Testiranje materialov lahko pomaga tudi pri sprejemanju kritičnih odločitev o izdelku že v zgodnji fazi razvojnega cikla. V magistrskem delu smo analizirali različne reciklirane termoplastične materiale, in sicer polipropilen (PP), poliamid 6 (PA6) in polietilen tereftalat (PET), ki izvirajo iz različnih virov (popotrošniki in industrijski odpadki). Materiali se uporabljajo ali pa so potencialno uporabni v bokashi kompostnikih. Omenjene materiale smo pospešeno starali različno dolgo pod močno ultravijolično (UV) svetlobo in v fermentacijski tekočini pri povišani temperaturi. Vzoredno smo analizirali kompostnike, ki so bili izpostavljeni različnim vplivom (sončni svetlobi in nastajajočim organskim spojinam znotraj kompostnika). Preučili smo, kako starost in lokacija kompostnika vplivata na mehanske lastnosti materialov. Vzorce smo okarakterizirali z različnimi instrumentalnimi tehnikami, vključno z nateznim preizkusom, preizkusom udarne žilavosti po Charpyju, dinamično mehansko analizo (DMA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), indeksom tečenja taline (MFI), infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR), termogravimetrično analizo (TGA) in kolorimetrijo. Na podlagi pridobljenih rezultatov smo primerjali lastnosti materialov in poskušali okvirno oceniti njihovo življenjsko dobo. Rezultati nateznih preizkusov in preizkusov zarezne udarne žilavosti pri obeh načinih staranja so pokazali, da so se vsem PP vrednosti manj spreminjale oz. slabšale, kar kaže na boljšo kemijsko odpornost poliolefinov v primerjavi s PA in PET. Ta je postal zelo krhek zaradi pojava hladne kristalizacije. Najnižjo stopnjo kristaliničnosti (40,4 %) in temperaturo tališča (162,5 °C) med PP je imel PCR-siv, ki vsebuje največji delež recikliranega popotrošniškega odpadka. FTIR analiza je pokazala, da materiali tekom UV staranja fotooksidirajo, na kar kaže tvorba IR absorpcijskih trakov karakterističnih za C=O vez. PP imajo v primerjavi s PA in PET večjo termično stabilnost, saj se je razgradnja PP začela pri višjih temperaturah. Rezultati nateznih testov na različno starih kompostnikih so pokazali, da so vrednosti nateznih trdnosti in raztezkov tudi po osmih letih še vedno visoke. Lastnosti se niso kritično poslabšale ne glede na to, ali so bili kompostniki izpostavljeni soncu ali so bili v uporabi v notranjih prostorih.

Ključne besede:

Reciklirani materiali, pospešeno staranje, UV obsevanje, lastnosti, kompostnik, ocena življenjske dobe.

SUMMARY

Lifetime assessment of various recycled thermoplasts as a materials for Bokashi composter

Polymeric materials are exposed to various environmental impacts during their use. As a result, their properties can change significantly, which can lead to a loss of product functionality. Testing materials under accelerated aging conditions can reduce the indirect costs associated with longterm outdoor exposure. High irradiance testing can be accomplished through a variety of techniques, including outdoor and laboratory comparison of accelerated aging. However, testing materials can also help in making critical product decisions earlier in the development cycle. In this master's thesis, we analyzed several recycled thermoplastic materials, polypropylene (PP), polyamide 6 (PA6), and polyethylene terephthalate (PET), obtained from different sources (post-consumer and industrial waste). The materials are currently used or are potential materials for Bokashi composters. These materials were exposed to accelerated aging at different times under high irradiance ultraviolet (UV) light and the fermentation liquid at higher temperature. At the same time, we analyzed composters exposed to various impacts (sunlight and different organic compounds inside the composter). We studied how the age of the composter and the location affected the mechanical properties of the materials. The samples were characterized using different instrumental techniques, including tensile test, Charpy impact test, Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Melt Flow Index (MFI), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA) and colorimetry. Based on the obtained results, we compared the properties of the materials and tried to estimate their lifetime. The results of tensile tests and Charpy tests in both methods showed that all values changed or deteriorated less for PP, indicating a better chemical resistance of polyolefins compared to PA and PET. This material has become very brittle due to the occurrence of cold crystallization. PCR-siv had the lowest degree of crystallinity (40.4%) and melting point (162.5 °C) of PP, which contains the highest percentage of recycled post-consumer waste. FTIR analysis showed that UV aging leads to photooxidation of the materials, as indicated by the formation of IR absorption bands characteristic for C=O bonds. All PP show higher thermal stability compared to PA and PET, as the decomposition of PP started at higher temperatures. The results of tensile tests on composters of different ages showed that the tensile strength and elongation values were still high after eight years. The properties did not deteriorate critically regardless of whether the composters were exposed to sunlight or used indoors.

Keywords:

Recycled materials, accelerated aging, UV radiation, properties, composter, lifetime assessment.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Opis splošnega področja dela	1
1.2 Cilji, hipoteze in omejitve	2
1.3 Metode magistrskega dela	3
2 TEORETIČNI DEL	4
2.1 Tipi polimernih materialov in plastičnih odpadkov	4
2.1.1 Recikliranje in prednosti polimernih materialov	6
2.1.2 Slabosti uporabe polimernih materialov	6
2.2 Termoplastični polimeri	7
2.2.1 Prednosti uporabe reciklatov	7
2.2.2 Omejitve uporabe plastičnih odpadkov	9
2.3 Primarno recikliranje	9
2.4 Sekundarno recikliranje	10
2.4.1 Popotrošniški reciklati	11
2.4.2 Industrijski reciklati	11
2.5 Mehanizmi degradacije pri polimerih	11
2.5.1 Fotooksidacija	11
2.5.2 Termična razgradnja	12
2.5.3 Hidroliza	12
2.6 Mehanizmi stabilizacije pri polimerih	12
2.7 Vzroki za degradacijo polipropilena	14
2.7.1 Vpliv UV staranja na lastnosti polipropilena	14
2.7.2 Analiza življenjskega cikla izdelkov iz recikliranega polipropilena	15
2.7.3 Predvidena življenjska doba polipropilena	15
2.8 Recikliranje poliamida	16
2.8.1 Vpliv UV staranja na poliamide	17
2.8.2 Predvidena življenjska doba poliamida	18
2.9 Recikliranje polietilentereftalata	19
2.9.1 Vpliv UV staranja na PET	20
2.9.2 Predvidena življenjska doba PET	20
2.10 Standardi za določanje življenjske dobe polimerov	21
2.10.1 Prednosti uporabe pospešenega testiranja	22
2.10.2 Metode pospešenega staranja	23
2.10.3 Faktor pospeška	24
2.11 Bokashi kompostnik	25
2.12 Fermentacijska tekočina	26
3 EKSPERIMENTALNI DEL	27
3.1 Materiali	27
3.2 Priprava vzorcev	28
3.2.1 Brizganje vzorcev	28
3.2.2 Izrez vzorcev iz obstoječih kompostnikov	30

3.3	Kondicioniranje	30
3.4	Staranje vzorcev	30
3.4.1	UV staranje	30
3.4.2	Staranje v fermentacijski tekočini v toplotni komori	31
3.5	Karakterizacija	31
3.5.1	Natezni preizkus	31
3.5.2	Preizkus udarne žilavosti po Charpyju	32
3.5.3	Dinamična mehanska analiza	32
3.5.4	Diferenčna dinamična kalorimetrija	33
3.5.5	Indeks tečenja	34
3.5.6	FTIR spektrometrija	35
3.5.7	Termogravimetrična analiza	36
3.5.8	Kolorimetrija	36
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	38
4.1	Natezni preizkus	38
4.1.1	Natezni preizkus na nabrizganih testnih epruveh	38
4.1.2	Natezni preizkus na epruveh iz starih kompostnikov	48
4.2	Preizkus udarne žilavosti po Charpyju	52
4.2.1	Zarezna udarna žilavost po UV obsevanju	52
4.2.2	Zarezna udarna žilavost po izpostavljenosti fermentacijski tekočini	54
4.2.3	Dinamična mehanska analiza	55
4.3	Diferenčna dinamična kalorimetrija	58
4.4	Indeks tečenja	60
4.5	FT-IR spektrometrija	60
4.5.1	Polipropileni	60
4.5.2	Poliamidi	65
4.5.3	Polietilen tereftalat	67
4.5.4	Termogravimetrična analiza	70
4.6	Kolorimetrija	71
5	SKLEP	74
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	77
	SEZNAM TABEL	85
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	86
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	87
	PRILOGE	88
	Priloga 1: Rezultati nateznega preizkusa	88
	Priloga 2: DSC termogrami	90
	Priloga 3: FTIR spektri	93
	Priloga 4: TGA analiza	94

1 UVOD

1.1 Opis splošnega področja dela

Kadar se polimerni materiali uporabljajo za zunanje aplikacije, se lahko lastnosti slednjih pogosto hitro poslabšajo. Teoretična razlaga temelji na absorpciji ultravijolične energije, dvigu energije nekaterih vezi na raven, ki presega njihovo stabilnost, in s tem sprožitvi njihove razgradnje, ki običajno vključuje atmosfersko oksidacijo in včasih še hidrolizo. Za večjo stabilnost se polimerom pogosto dodajajo različni ultravijolični reflektorji, absorberji ali deaktivatorji, kar zadostno poveča stabilnost za zunanjo uporabo. Obarvani materiali absorbirajo svetlobo določene valovne dolžine, kar privede do postopne razgradnje materiala. Pri polimerih bodo fizikalne in kemijske spremembe povzročile znižanje trdnosti in raztezka ter razbarvanje. Fotooksidativna razgradnja sintetičnih in naravnih polimerov je iz znanstvenega, pa tudi industrijskega vidika pomembno področje raziskav. Pri izbiri ustreznega materiala je treba dobro poznati lastnosti materialov, še bolj pazljivi pa moramo biti, ko izbiramo reciklirane materiale, ki imajo po navadi že v osnovi slabše lastnosti kot sveži materiali [1, 2].

PP je delnokristalinični polimer z dobrimi fizikalnimi, mehanskimi in termičnimi lastnostmi. Zanj velja, da je dobro kemijsko odporen na razredčene in koncentrirane kisline, alkohole, baze, aldehide, estre, alifatske ogljikovodike ter ketone. Slabše pa je odporen na aromatske in halogenirane ogljikovodike ter oksidativne snovi [3].

Alifatski poliamidi (PA) so delnokristalinični termoplasti, ki vsebujejo amidno skupino. Poliamidi so dobro odporni na alifatske in aromatske ogljikovodike. Topni so v ocetni kislini, koncentrirani metanojski kislini in fenolih. Zelo polarni materiali, kot so alkoholi, se lahko absorbirajo in raztopijo poliamide, ki vsebujejo nižjo koncentracijo amidnih skupin. Pomemben parameter pri poliamidu je absorpcija vlage, saj so poliamidi higroskopni. Običajno je absorbirana voda koncentrirana v amorfnih fazah, kjer deluje kot plastifikator ter izboljšuje žilavost in prožnost [4].

PET je eden najbolj priljubljenih termoplastičnih polimerov, uporablja se predvsem za proizvodnjo tekstilnih vlaken, rezervoarjev, plastenk in tudi kot gradbeni material. Zaradi visoke transparentnosti, ki je zelo podobna steklu, se PET uporablja za proizvodnjo plastenk in embalaže. Ker ima dobre mehanske lastnosti, kot so odpornost proti obrabi, dimenzijska stabilnost oz. odpornost na lezenje, enostavna predelava, nizka absorpcija vode in odpornost na anorganske spojine, se PET pogosto uporablja v različnih panogah (avtomobilska industrija, elektronika ...). Zaradi dobre odpornosti na različne okoljske dejavnike in brez vsebnosti škodljivih spojin z nizko molsko maso se pogosto uporablja v aplikacijah, kjer pride do stika z živili (živilska industrija, gospodinjski aparati) [5].

V podjetju Plastika Skaza se v veliki meri uporabljajo reciklirani materiali, predvsem za izdelavo kuhinjskih kompostnikov Bokashi Organko. Ti kompostniki so izpostavljeni

različnim kemijskim spojinam in zunanjemu okolju, ki vpliva na trajnost materiala. To pomeni, da se lastnosti materialov, iz katerih so kompostniki, lahko postopno poslabšajo, če so izpostavljeni neposredni sončni svetlobi in organskim spojinam znotraj kompostnika. Zaradi naštetih razlogov smo v okviru magistrskega dela preučili in poskušali okvirno oceniti življenjsko dobo različnih recikliranih termoplastičnih materialov, ki bi jih lahko uporabili za izdelavo omenjenih kompostnikov.

Testirani materiali v magistrskem delu so vsebovali različne odstotke recikliranega materiala, ki so izvirali iz različnih virov (popotrošniki in industrijski odpadki). Pripravljene vzorce smo izpostavili pospešenemu staranju pod močno UV svetlobo in fermentacijsko tekočino pri povišani temperaturi za različna časovna obdobja ter jim določili mehanske in termične lastnosti. Poleg tega smo določali mehanske lastnosti starim, že uporabljenim kompostnikom, ki smo jih pridobili od uporabnikov.

1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Cilj magistrskega dela je bil določiti termične in mehanske lastnosti različnih recikliranih materialov ter proučiti, kako se slednje spremenijo pod različnimi pogoji staranja. Z dobljenimi smo ugotovili, kateri material ima najboljše lastnosti oz. ima najboljšo odpornost na določene vplive in je zato najprimernejši za izdelavo kompostnikov.

Namen dela je bil ugotoviti, kateri izmed testiranih materialov ima najustreznejše lastnosti za uporabo v kompostniku oz. je najbolj odporen na UV svetlobo in kislo okolje, ki nastaja znotraj kompostnika.

Sprotni cilji dela so bili:

- določiti mehanske in termične lastnosti vzorcev iz kompostnikov, ki so bili uporabljeni za različna časovna obdobja. Mehanske lastnosti smo določili na vzorcih, ki so bili izrezani iz stranic kompostnikov in so bili v stiku z organskimi odpadki in sončno svetlobo, ter tistimi, ki so bili izrezani iz dna kompostnikov, kjer je bil stik s kislo fermentacijsko tekočino;
- določiti okvirno sestavo fermentacijske tekočine;
- določiti mehanske, termične, reološke in optične lastnosti ter kemijsko sestavo različnih nestaranih reciklatov;
- določiti mehanske in optične lastnosti ter kemijsko sestavo različnih reciklatov, ki so bili izpostavljeni pospešenemu staranju pod UV svetlobo in fermentacijsko tekočino;
- oceniti življenjsko dobo testiranih materialov pri uporabi v Bokashi kompostniku.

Pričakovali smo, da se bodo materialom po izpostavljenosti v UV komori in fermentacijski tekočini malenkost poslabšale mehanske lastnosti (nižja trdnost, raztezki in udarna žilavost). Pričakovali smo, da bodo spremembe lastnosti pri staranju odvisne od vrste polimera, vsebnosti recikliranega materiala in izvora recikliranega materiala. Predpostavljali smo, da bodo polipropileni izkazali boljšo odpornost proti

staranju v primerjavi s poliamidom, industrijski reciklati pa boljšo odpornost v primerjavi s popotrošniškimi reciklati.

Pri delu večjih težav oz. omejitev nismo pričakovali. Manjši izziv nam je predstavljalo le testiranje testnih epruvt v fermentacijski tekočini, saj točne sestave le-te ne poznamo, hkrati pa nismo znali predvideti, kako se bodo materiali obnašali v takšnem okolju.

1.3 Metode magistrskega dela

Med pripravo magistrskega dela smo:

- zbirali, pregledali in študirali literaturo s področja UV stabilnosti in vplivov na staranje polimernih materialov;
- pripravili preizkušance iz različnih reciklatov;
- pripravili preizkušance iz kompostnikov, ki so bili uporabljeni za različna časovna obdobja;
- določili mehanske, termične, reološke in optične lastnosti ter kemijsko sestavo nestaranih vzorcev;
- izpostavili vzorce pospešenemu staranju pod UV svetlobo in fermentacijsko tekočino;
- določili mehanske in optične lastnosti ter kemijsko sestavo vzorcev, pridobljenih iz kompostnikov in starih vzorcev;
- ovrednotili dobljene rezultate;
- ocenili življenjsko dobo.

Praktičen del smo opravili na Fakulteti za tehnologijo polimerov (FTPO) in v podjetju Plastika Skaza. Izbrane polimerne materiale smo nabrizgali na stroju za brizganje na FTPO v skladu s standardoma ISO 527 in ISO 178. Vzorce smo nato starali v UV fotopolimerizacijski komori na FTPO, v fermentacijski tekočini pa v podjetju Plastika Skaza. Z vzorci smo opravili več vrst meritev in jih okarakterizirali z naslednjimi instrumentalnimi tehnikami na FTPO:

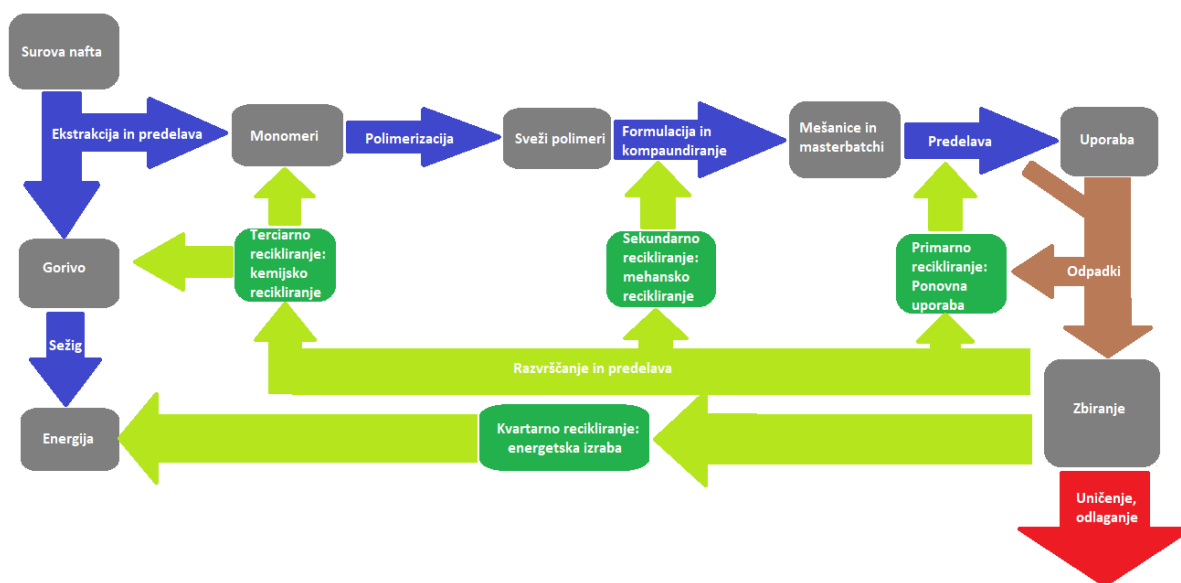
- natezni preizkus,
- upogibni preizkus,
- udarna žilavost po Charpyju,
- dinamična mehanska analiza,
- diferenčna dinamična kalorimetrija,
- indeks tečenja taline,
- infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo,
- termogravimetrična analiza,
- kolorimetrija.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Tipi polimernih materialov in plastičnih odpadkov

Polimerni materiali so postali neločljiv in sestavni del našega življenja, zato količina porabljenih polimernih materialov letno narašča. Nizka gostota, trdnost, uporabniku prijazen dizajn, možnost izdelave različnih oblik, dolga življenjska doba in nizki stroški so razlogi za tako veliko rast porabe. Polimerni materiali so uporabljeni v embalaži, v avtomobilskih in industrijskih aplikacijah, medicinskih aplikacijah, razsoljevanju vode, ohranjanju zemlje/tal, preprečevanju poplav, konzerviranju in distribuciji hrane, varnostnih sistemih in za druge namene. S tako obsežnimi in različnimi aplikacijami polimerni materiali prispevajo k vedno večjemu obsegu trdnih odpadkov [6].

Odpadni polimerni materiali, zbrani iz toka trdnih odpadkov, so kontaminirana raznolika mešanica različnih vrst polimernih materialov. Zaradi tega je identifikacija, ločevanje in čiščenje različnih vrst polimernih materialov precej zahtevno. V odpadnem toku polimernih materialov največji delež predstavlja polietilen (PE), sledi mu polietilentereftalat (PET). Življenjski krog polimernih materialov je prikazan na sliki 1 [6].

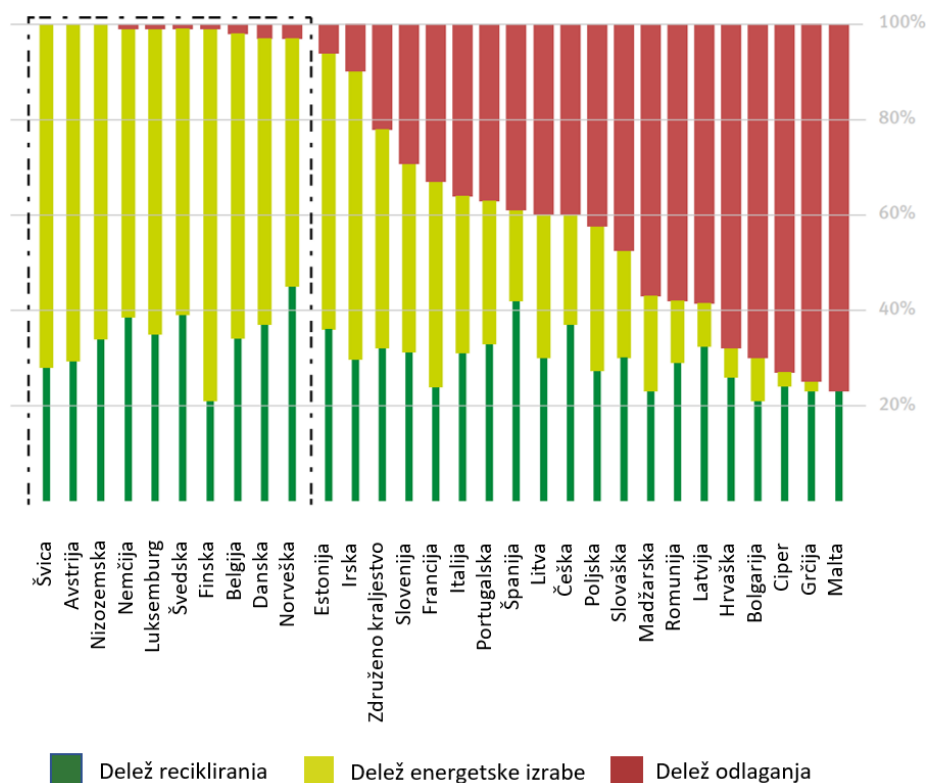


Slika 1: Življenjski krog polimernih materialov [7]

Večina vrst polimernih materialov ni biološko razgradljivih in v naravnem okolju kemijsko reaktivnih, zato takšni izdelki v naravi obstojijo desetletja, celo stoletja. Nekateri običajni vrste polimernih materialov, kot sta polivinilklorid (PVC) in polikarbonat (PC), lahko v določenih okoliščinah počasi sproščajo strupene spojine v zrak, vodo in zemljo. Zato se plastični odpadki splošno štejejo za resen okoljski problem [8].

V letu 2018 se je v primerjavi z letom 2006 skupna količina odpadne plastične embalaže, ki je bila obdelana v obratih za recikliranje, povečala za več kot 92 %.

Količina odpadne plastične embalaže, ki je pristala na odlagališčih, se je v primerjavi z letom 2006 zmanjšala za 54 %, vendar 3,3 milijona ton odpadne plastične embalaže še vedno pristane na odlagališčih. Deleži recikliranja, energetske izrabe in odlaganja v državah EU so prikazani na sliki 2. Leta 2018 je bilo v državah EU, skupaj z Norveško in Švico, za obdelavo zbranih 29,1 milijona ton plastičnih odpadkov. Izvoz plastičnih odpadkov izven EU se je od leta 2016 do 2018 zmanjšal za 39 %. Sprememba Direktive 94/62/ES o embalaži in odpadni embalaži določa cilj stopnje recikliranja, in sicer 50 %, 55 % in 60 %, ki ga je treba doseči do leta 2025, 2030 oz. 2035 [9–11].



Slika 2: Obdelava popotrošniških polimernih materialov v letu 2018 v EU [10]

Popotrošniške oz. zavržene plastične odpadke je po načelu hierarhije ravnanja z odpadki mogoče obdelati po treh glavnih metodah: odlaganje, sežiganje in recikliranje. Odlaganje na odlagališčih velja za najmanj zaželeno možnost pri ravnanju s plastičnimi odpadki, ker zahteva ogromno prostora in povzroča dolgoročne težave z onesnaževanjem. Sežig je v nekaterih državah sprejet zaradi visoke kalorične vrednosti polimerov in ker so odpadki posledično popolnoma odstranjeni. Vendar se sprošča velika količina ogljikovega dioksida in strupenih kemikalij, nastaja tudi strupen pepel. Recikliranje odpadnih polimernih materialov je zato najboljša rešitev za zmanjšanje vpliva na okolje v smislu porabe naravnih virov in energije, onesnaževanja, odlaganja odpadkov in globalnega segrevanja. Med različnimi vrstami pristopov pri recikliranju velja ponovna uporaba odpadkov in recikliranih polimernih materialov v gradbeni industriji kot idealna metoda za obdelavo plastičnih odpadkov. S to metodo lahko reciklirane polimerne materiale ponovno uporabimo skoraj brez poslabšanja

kakovosti med postopkom reciklaže, še pomembneje pa je, da reciklirani polimerni materiali nadomeščajo uporabo svežih materialov [8].

2.1.1 Recikliranje in prednosti polimernih materialov

Aplikacije za uporabo polimernih materialov so zelo široke. Nekatere plastične izdelke, kot je embalaža za živila, zavržemo hitro po nakupu. Veliko drugih plastičnih predmetov pa se lahko uporabi večkrat. Ponovna uporaba polimernih materialov je še boljša od recikliranja, saj porabi manj energije. Plastična embalaža za večkratno uporabo se je v zadnjih letih zelo razširila in nadomestila manj trpežne izdelke za enkratno uporabo ter s tem zmanjšala količino odpadkov. Poleg zmanjšanja količine plastičnih odpadkov, ki jih je treba zavreči na odlagališča, ima recikliranje polimernih materialov še nekaj drugih prednosti:

- ohranjanje neobnovljivih fosilnih goriv – proizvodnja polimernih materialov porabi 8 % svetovne proizvodnje nafte;
- zmanjšana poraba energije;
- zmanjšanje količine trdnih odpadkov, ki gredo na odlagališča;
- zmanjšanje odlagališč trdnih komunalnih odpadkov [6].

2.1.2 Slabosti uporabe polimernih materialov

Velika težava recikliranih polimerov se nanaša na možnost kontaminacije svežega materiala, kontaminacije med prejšnjo uporabo embalaže in med proizvodnim procesom. Kontaminacija teh materialov je lahko kemijske ali mikrobiološke narave. Uprava za hrano in zdravila (FDA) je objavila, da so njihove skrbi glede uporabe recikliranih polimernih materialov v stiku z živilom povezane s:

- kontaminanti, najdenimi v materialu po uporabi, ki se lahko pojavijo v končnem izdelku iz recikliranega materiala, ki je v stiku z živilom;
- recikliranim popotrošniškim materialom, ki ni primeren za stik z živilom, saj lahko vstopi v embalažo za stik z živilom;
- dodatki iz recikliranih polimernih materialov, ki morebiti niso ustrezni za stik z živilom.

Med uporabo lahko ponovno uporabljene polimerne materiale kontaminirajo onesnaževala, ta pa se lahko pojavijo v izdelkih pri naslednji uporabi materiala. Da bi se izognili potencialni kontaminaciji, so priporočene naslednje metode:

- pranje embalaže;
- depolimerizacija polimernih materialov (monomeri se učinkovito očistijo, proizveden polimer pa je tako čist kot tisti iz osnovnih monomerov, vendar je ta metoda draga);
- uporaba materialov, ki so sestavljeni iz več plasti: prva plast iz recikliranega polimernega materiala, druga plast, ki pride v stik z izdelkom, pa je narejena iz svežega materiala (deluje kot funkcionalna ovira, ki zmanjšuje migracijo onesnaževal iz recikliranih polimernih materialov v pakirano hrano).

Drugi pomembni dejavniki v primeru interakcij med embalažno plastiko in izdelkom so odvisni od sorpcijskih lastnosti in od difuzijskega vedenja, ki je značilno za določene vrste polimerov. Inertnost polimera je torej osnovni parameter, ki določa možnost recikliranja embalažne plastike [12]. V tabeli 1 so navedene vrste polimernih materialov in za kaj se uporabljajo kot sveži materiali ali kot reciklirani materiali.

Tabela 1: Uporaba svežih in recikliranih polimernih materialov [13]

Vrsta polimernega materiala	Uporaba svežega materiala	Uporaba recikliranega materiala
PET	Plastenke brezalkoholnih pijač, polnila za spalne vreče in blazine, tekstilna vlakna	Plastenke brezalkoholnih pijač, (večplastne) plastenke za detergent, prozorna folija za pakiranje, vlakna za preproge, majice iz flisa
Polietilen visoke gostote (PE-HD)	Nakupovalne vrečke, vrečke za zamrzovanje, plastenke za mleko in smetano, plastenke za šampone in čistila	Koši za kompost, plastenke za detergente, zaboji, zabojniki za smeti, kmetijske cevi, palete
Neplastificiran PVC	Prozorne plastenke za sok, pretisni omoti, vodovodne cevi	Plastenke za detergent, vinilne ploščice, vmesni deli za vodovodne cevi
Plastificiran PVC	Vrtne cevi, podplati za čevlje, vrečke za kri in cevke	Notranji deli cevi, industrijska tla
Polietilen nizke gostote (PE-LD)	Pokrovi posod za sladoled, vreče za smeti, koši za smeti, črna plastična folija	Industrija, gradbene folije, vrečke
PP	Posode za sladoled, slamice, posodice za hrano s pokrovom	Koši za kompost, zabojniki za recikliranje
Polistiren (PS)	Jogurtovi lončki, plastični jedilni pribor, imitacija steklenih posod	Kljukice za oblačila, obešalniki, pisarniški pribor, tuljave, ravnila, škatle za CD-je
Ekspandiran PS	Skodelice za tople napitke, posode za prevzem hrane, pladnji, embalaža	

2.2 Termoplastični polimeri

Zaradi izjemnih lastnosti termoplastičnih polimerov, kot so odpornost proti koroziji, nizka gostota, visoka trdnost in uporabniku prijazna zasnova, je uporaba polimernih materialov postala veliko širša kot uporaba aluminija ali drugih kovin. Temperatura steklastega prehoda (T_g) je ena izmed lastnosti, ki je zelo pomembna pri preučevanju mehanskih lastnosti polimerov, saj se fleksibilnost amorfnih polimerov drastično zmanjša, ko se ohladijo pod T_g . Pri teh temperaturah v polimeru ni sprememb dimenzij ali gibanja segmentov. Mehanske lastnosti so zelo pomembne pri termoplastičnih polimerih, predvsem natezna trdnost (pomembna za njihovo obnašanje pri obremenitvah), natezni modul in raztezki pri obremenitvah [12].

2.2.1 Prednosti uporabe reciklatov

Recikliranje polimernih materialov lahko z več vidikov povzroči precejšnjo razliko v primerjavi s svežimi materiali, zato je tudi za kupce bistveno, da razumejo ugoden vpliv recikliranja tako na ekološki kot finančni ravni. Z ustrezno strategijo recikliranja polimernih materialov lahko podjetja zmanjšajo nastajanje strupenih odpadkov, zmanjšajo stroške ravnanja z odpadki in ustvarijo dobiček z nakupom cenejših surovin.

V nadaljevanju so naštet pomembne prednosti recikliranja polimernih materialov za podjetja:

- Zmanjšanje onesnaževanja ekosistemov: toplogredni plini imajo velik vpliv na naraščajočo stopnjo onesnaženosti. Recikliranje polimernih namesto proizvodnje svežih materialov posledično znatno zmanjša emisije toplogrednih plinov. Poleg tega, da onesnažujejo zemljo in vodo z nevarnimi spojinami, so plastični odpadki lahko odgovorni tudi za smrt več deset tisoč živali na zemlji in v morju zaradi zaužitja ali pa ker se vanje zapletajo. Recikliranje posledično zmanjša onesnaženje in ohrani veliko živalskih vrst, ki so pomembne v prehranjevalni verigi.
- Porabi se manj energije in ščiti se naravne vire: proizvodni proces svežih polimernih materialov zahteva naravne vire, kot so voda, nafta, zemeljski plin in premog, kot surovine. Zato recikliranje polimernih materialov ohranja dragocene organske vire. Približno 40 % porabe nafte, iz katere so narejeni konvencionalni polimerni materiali, je mogoče preprosto zmanjšati z recikliranjem starih in zavrženih plastičnih odpadkov.
- Zmanjša se polnjenje prostora na odlagališčih: naraščanje človeške populacije pomeni, da je poseljena zemlja z vsakim dnem vse bolj dragocena. Ustrezno ravnanje z odpadki in recikliranjem ter znižanje količine polimernih materialov lahko prihrani veliko količino prostora, ki bi bil sicer namenjen odpadkom.
- Zmanjšuje se potreba po porabi fosilnih goriv: recikliranje polimernih materialov dodatno prihrani energijo, potrebno za nastanek novih surovin.
- Spodbujanje trajnostnega življenja: če bodo podjetja s svojimi notranjimi in zunanji deležniki sodelovala pri ozaveščanju in spodbujanju pozitivnih učinkov polimernih materialov in recikliranja, bodo zagotovo privedla do velikih sprememb v smeri ohranjanja okolja.
- Zmanjšanje količine plastičnih odpadkov: recikliranje je edina učinkovita alternativa za zmanjšanje števila plastičnih odpadkov. Za postopke recikliranja se danes uporabljajo inovativne tehnike.
- Prihranek denarja: če se vsak posameznik nauči postopka recikliranja polimernih materialov, lahko prihrani veliko denarja. Namesto nakupa novih plastenk jih lahko uporabi npr. za shranjevanje vode za zalivanje in številne druge namene [14].

Recikliranje in sežig sta običajni metodi predelave v primeru termoplastičnih polimerov. Sežiganje predstavlja nekatere težave, kot je proizvodnja strupenih plinov in ostankov pepela, ki vsebuje svinec in kadmij. Recikliranje ima prednosti, kot sta zmanjšanje okoljskih težav ter prihranek materiala in energije. Polimerni materiali se lahko v okolju razgradijo prek štirih mehanizmov: fotodegradacija, termooksidativna razgradnja, hidrolitska razgradnja in biološka razgradnja z mikroorganizmi. Naravna razgradnja polimernih materialov se začne s fotodegradacijo zaradi UV svetlobe sonca, ki zagotavlja aktivacijsko energijo, potrebno za iniciacijo vgradnje atomov kisika v polimer, kar vodi do termooksidativne razgradnje. V tem koraku postane polimerni materiali krhek in se lomi na manjše koščke, dokler polimerne verige ne dosežejo dovolj nizke molekulske mase, da jih mikroorganizmi presnavljajo. Mikroorganizmi pretvorijo ogljik v polimernih verigah v ogljikov dioksid ali ga vključijo v biološke

molekule, vendar tak postopek traja najmanj 50 let. Rešitev teh težav je torej recikliranje, saj so polimerni materiali relativno obstojni [12].

2.2.2 Omejitve uporabe plastičnih odpadkov

Kljub številnim trajnostnim in gospodarskim koristim, povezanim z uporabo plastičnih odpadkov, še vedno obstajajo nekatere omejitve, ki zavirajo njihovo obsežno uporabo. Nekaterne glavne omejitve, povezane z uporabo plastičnih odpadkov za različne namene, so lahko naslednje:

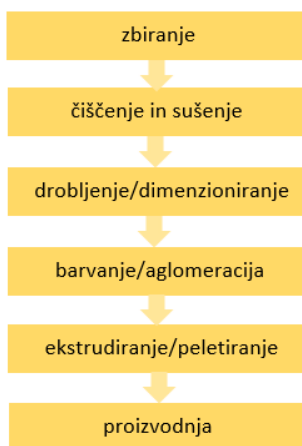
- Zbiranje: ena od glavnih omejitev pri uporabi plastičnih odpadkov je zbiranje pred recikliranjem. Običajno so ti odpadki kontaminirani z različnimi vrstami polimernih materialov in drugimi materiali, ko jih zbiramo iz različnih tokov, v katerih nastajajo.
- Različna sestava: v nasprotju npr. z gradbenimi materiali, kot je jeklo, so sestavljeni iz različnih vrst polimernih materialov, kar lahko povzroči neenakomerno delovanje kompozita. Za nekatere vrste teh materialov, npr. ekspanziran polistiren (EPS), običajne metode recikliranja niso primerne, kar ima za posledico, da se odlagajo in končajo na območjih, kot je morje.
- Nizka gostota: čeprav je uporaba materialov z nizko gostoto pri številnih aplikacijah zaželeno, polimerni materiali z nizko gostoto, nizko trdnostjo ali nizkim modulom elastičnosti niso primerni za določene aplikacije. Nizka gostota tudi poveča stroške prevoza, saj je treba odpadke obdelati na manjšo velikost, da se zagotovi ustreznost omejenemu razpoložljivemu prostoru.
- Pomanjkanje razumevanja: zaradi slabega razumevanja lastnosti recikliranih polimernih materialov, zlasti dolgoročne stabilnosti, so porabniki omejili uporabo in sprejemanje plastičnih odpadkov za različne aplikacije.
- Gospodarske omejitve: recikliranje nekaterih vrst polimernih materialov zahteva napredno tehnologijo, ki je trenutno draga, kar ovira možnost njihovega recikliranja [15].

2.3 Primarno recikliranje

Najbolj priljubljen postopek recikliranja predstavlja primarno recikliranje zaradi preprostosti in nizkih stroškov. Primarno recikliranje se izvaja znotraj podjetja in vključuje ponovni vnos ostankov pri proizvodnji (izmet, plastični robovi, odrezki, dolivki) v postopek ekstrudiranja za proizvodnjo izdelkov iz istega materiala. Postopek običajno uporablja proizvajalec v predelovalni liniji (recikliranje plastičnih odpadkov, preden pridejo do potrošnika). Takšno recikliranje polimernih materialov velja za najboljšo metodo recikliranja, saj porabi manj energije in manj virov, hkrati pa ohranja fosilna goriva. Izvor tako proizvedenih plastičnih izdelkov je dobro poznan in dobro opredeljen, materiali so čisti in homogeni. Poleg postopka ekstrudiranja se tudi pri procesu brizganja odpadni material pogosto melje in ponovno vključuje neposredno v proces brizganja [7].

2.4 Sekundarno recikliranje

Pri sekundarnem ali mehanskem recikliranju se večinoma uporabljajo termoplastični polimeri, ker jih je mogoče ponovno staliti in predelati v nove končne izdelke. Mehansko recikliranje ne vključuje spreminjanja polimera med postopkom predelave. Sekundarno recikliranje je fizikalna metoda, pri kateri se plastični odpadki obdelujejo z rezanjem in drobljenjem v granulate, kosmiče ali pelete ustrezne kakovosti za proizvodnjo, nato pa se s postopkom ekstrudiranja stalijo in nadalje granulirajo, da nastane nov granulata. Tako predelan material lahko zmešamo s svežim materialom, da pridobimo material boljše kakovosti, če je to potrebno. Ko se polimerni materiali razvrstijo po vrstah, očistijo, posušijo in nato neposredno predelajo v končne izdelke, se količina odpadnih polimernih materialov drastično zmanjša. Pomanjkljivosti te metode se nanašajo na heterogenost trdnih odpadkov in poslabšanje lastnosti izdelka v vsakem ciklu predvsem zaradi znižanja molekulske mase polimera pri procesu recikliranja. To se zgodi zaradi cepitve verig, ki jih povzročita prisotnost vode in sledi kislih nečistoč. Da bi se izognili znižanju molske mase, je priporočeno intenzivno sušenje, uporaba podaljševalcev verig ali ponovna obdelava z vakuumskim razplinjevanjem. Tudi ta metoda je relativno poceni, vendar zahteva visoke začetne naložbe [12]. Na sliki 3 so prikazani koraki pri mehanskem recikliranju [12].



Slika 3: Koraki pri mehanskem recikliranju [12]

Zdi se, da je primarno recikliranje najboljša okolju prijazna in ekonomična metoda predelave. Kljub temu ta postopek zahteva čiste, nedegradirane in homogene plastične odpadke, s čimer se omeji njihova uporaba. Posledično je večina študij analiz življenjskega cikla (LCA) povezana s sekundarnim recikliranjem, ki je druga najboljša okoljska možnost ter pred drugimi postopki upravljanja v smislu optimizacije celotne rabe energije in zmanjšanja emisij plinov, ki prispevajo h globalnemu segrevanju. Po drugi strani pa je razvoj takšnih postopkov za recikliranje trdnih plastičnih odpadkov kljub temu omejen z nizkimi stroški uporabe svežih polimerov in slabšimi lastnostmi recikliranih polimernih materialov zaradi mešanja (sestave) ter s prisotnostjo spojin z nizko molsko maso. Popolno razvrščanje trdnih plastičnih odpadkov je glavni razlog za dodatne stroške recikliranja, zaradi česar so se raziskovalci osredotočili na mehansko

recikliranje mešanih plastičnih odpadkov. Taka strategija je tehnološki izziv zaradi prisotnosti najrazličnejših nezdružljivih polimerov in zahteva kompatibilizacijo mešanic [7].

2.4.1 Popotrošniški reciklati

Popotrošniški reciklati so materiali, pridobljeni iz ločevanja odpadkov. Pridobljeni so iz mest ali podjetij in se nato ločijo v posebnih obratih za obdelavo odpadkov. Ločevanje običajno poteka ročno, saj so različni termoplasti na trgu lahko podobne gostote ali pa se razlikujejo po svojih lastnostih, ki so odvisne od dodatkov. Nekatere materiale, na primer PET, ki se uporabljajo za navadne platenke, je enostavno prepoznati in jih je mogoče reciklirati [16].

2.4.2 Industrijski reciklati

Industrijski materiali so tisti, ki izvirajo iz industrijskih procesov, zato je njihova sledljivost lažja. Izhajajo iz presežka proizvodnje, neskladnosti izdelkov ali drugih vzrokov za nastanek odpadkov v proizvodnem procesu izdelka, ki jih v primarnem procesu ni mogoče ponovno uporabiti [16].

2.5 Mehanizmi degradacije pri polimerih

Degradacija izdelkov iz polimerov se pojavlja v najrazličnejših okoljih in pogojih uporabe, kar zelo pogosto omejuje življenjsko dobo takšnih materialov. Razgradnja je posledica kemijskih ali fizikalnih sprememb, odvisno od okolja, pogosto pa tudi kombinacije degradacijskih sredstev. Mnogi polimeri so nagnjeni k degradaciji zaradi vremenskih vplivov, pri katerih fotokemijske reakcije, ki vključujejo ultravijolične sončne fotone in atmosferski kisik, vodijo do razcepa verig. Kemijske reakcije lahko pospešijo povišane temperature, ki jih povzroči sonce z oddajanjem toplote. Zato je glavni namen umetnega oz. pospešenega staranja pospešiti procese staranja, tako da je mogoče v sprejemljivo kratkem preskusnem obdobju dobiti zanesljivo napoved življenjske dobe izdelka [17].

2.5.1 Fotooksidacija

V agresivnem kemičnem okolju se lahko verige polimerov cepijo, zamrežujejo ali pa so deležne substitucijskih reakcij. Eden pomembnejših procesov je proces fotooksidacije, ki poteka z radikalskim verižnim procesom, ki se sproži bodisi z disociacijo, ki jo povzroči trčenje fotona z zadostno količino energije v molekulo polimera, bodisi kot posledica prisotnosti nečistoč, na primer sledov kovin katalizatorja polimerizacije. Ko se začne iniciacija, se dolga veriga polimera pretvori v radikal. Terminacija nato poteče z reakcijo dveh radikalov [17].

Izpostavljenost UV sevanju lahko povzroči razgradnjo številnih materialov. Sevanje povzroči fotooksidativno razgradnjo, zaradi česar se prekinejo polimerne verige, nastanejo radikali in se zniža molska masa, to pa vodi v poslabšanje mehanskih lastnosti in v neuporabnost materialov po določenem času [18].

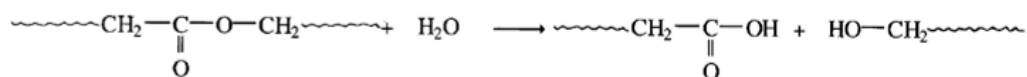
Fotooksidacija PP poteka po verižnem mehanizmu s prostimi radikali. Inicijacija fotooksidacije PP je povezana z abstrakcijo vodikovega atoma, predvsem terciarnega vodika, prostimi radikali, ki nastanejo pri razgradnji kromofornih nečistoč, kot je hidroperoksid, ki nastane med predelavo. Do fotorazgradnje PP ne bi prišlo brez iniciacijskih centrov, saj PP ne absorbira UV sevanja v sončnem spektru na zemeljski površini. Mehanizmi fotooksidacije PP kažejo na tvorbo karbonylnih produktov, kot so keton, ester in karboksilna kislina, ter hidroksilnih produktov, kot so hidroperoksid, alkoholi in karboksilna kislina [19].

2.5.2 Termična razgradnja

Termična razgradnja je pomemben faktor, saj lahko degradacija polimera med predelavo pri visoki temperaturi povzroči nadaljnje propadanje v pogojih, ki omogočajo fotooksidacijo. Če so izdelki iz polimernih materialov izpostavljeni na prostem v vročem sončnem dnevu, lahko dosežejo precej visoke temperature (~ 100 °C v nekaterih primerih). Površina, obrnjena proti soncu, je običajno bolj vroča od površine, obrnjene stran od sonca. Nizka toplotna prevodnost polimerov in temperaturne razlike na takšnem izdelku lahko povzročijo razvoj termičnih napetosti. Zaradi njih lahko nastanejo površinske razpoke in makrorazpoke, ki vodijo v degradacijo izdelka [17].

2.5.3 Hidroliza

Hidrolitski napad lahko pri nekaterih polimerih povzroči razcep verige, kar neizogibno vodi v poslabšanje lastnosti. Eden izmed polimerov, dovzetnih za tovrstne napade, je PC. Reakcija je lahko zelo hitra pri povišani temperaturi, kar lahko predstavlja težavo pri izdelkih, ki jih je treba sterilizirati. Nekateri polimeri pa absorbirajo vodo, kar povzroča druge težave. [17] Splošno shemo hidrolize lahko povzamemo na način, prikazan na sliki 4.

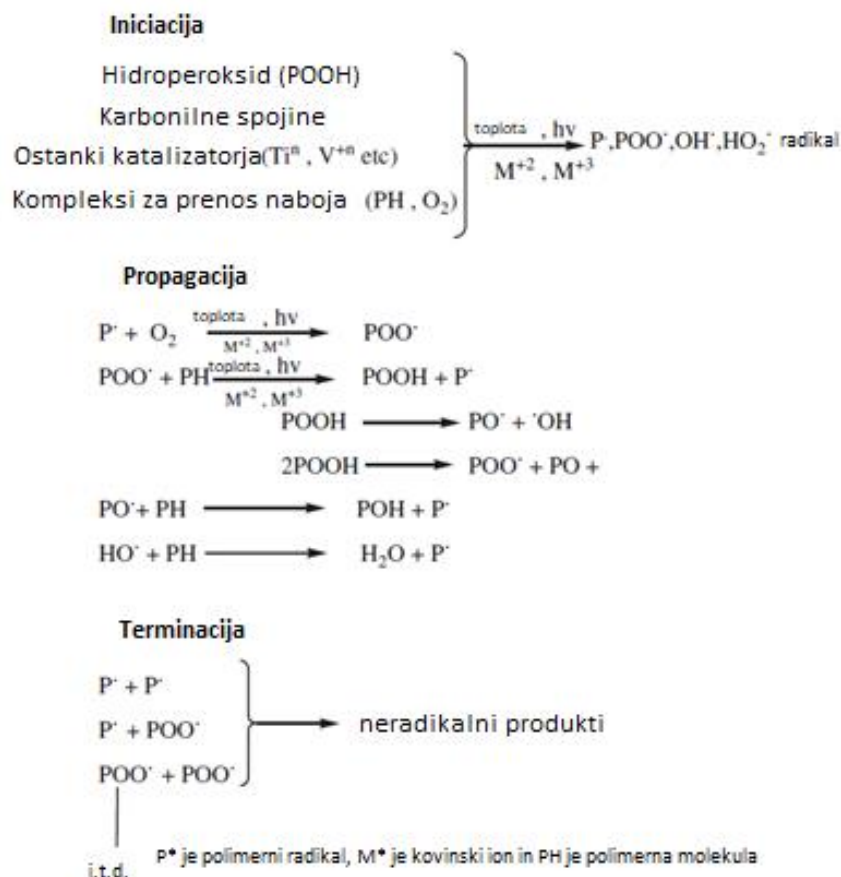


Slika 4: Shema hidrolize [17]

2.6 Mehanizmi stabilizacije pri polimerih

Fotostabilizacijo polimerov lahko dosežemo na več načinov. Razviti so bili naslednji stabilizacijski sistemi, ki so odvisni od delovanja stabilizatorja: svetlobni presevniki, UV

absorberji, dušilci vzbujenega stanja, razkrojevalci peroksida in lovilci radikalov [18]. Na sliki 5 sta prikazani splošna shema oksidacije in fotooksidacije v polimerih.



Slika 5: Splošna oksidacija in fotooksidacija v polimerih [18]

Na splošno so številni dejavniki odgovorni za fotodegradacijo polimernih materialov. Lahko jih razdelimo v dve kategoriji (Schanabel (1981)):

- notranje nečistoče, ki lahko vsebujejo kromoforne skupine, le-te se med polimerizacijo in skladiščenjem vnesejo v makromolekule. Med notranje nečistoče spadajo: hidroperoksid, karbonilna skupina, nenasičene vezi ($C=C$), ostanki katalizatorja;
- zunanje nečistoče, ki lahko vsebujejo kromoforne skupine, so: sledi topil, katalizatorja, spojine iz onesnaženega mestnega ozračja in smoga, npr. polinuklearni ogljikovodiki, kot sta naftalen in antracen v polipropilenu in polibutadienu, dodatki (pigmenti, barvila, termični stabilizatorji, fotostabilizatorji itd.), sledi kovin in kovinskih oksidov iz predelovalne opreme, kot so železo, nikelj in krom [18].

Večina polimerov, ki se uporabljajo v aplikacijah, kjer je zahtevana dolga doba uporabe, vsebuje fotostabilizatorje za zmanjšanje UV poškodb in zagotavljanje sprejemljive življenjske dobe v danih pogojih izpostavljenosti na prostem. Delovanje UV absorberja je razmeroma preprosto. Sodeluje v prvi fazi fotooksidacijskega procesa, kar pomeni, da absorbira škodljivo UV sevanje, preden doseže fotoaktivne

kromoforne vrste v molekuli polimera (300–400 nm). Tako se energija razprši na način, ki ne vodi do fotosenzibilizacije. UV absorber mora biti fotostabilen, saj bi sicer degradiral pri stabilizacijskih reakcijah. Pomankljivost UV absorberjev je določena globina vpijanja (debelina predmeta), da zagotovijo dobro zaščito polimera. UV stabilizatorje lahko delimo na:

- pigmente,
- kovinske kelate,
- salicilate,
- salicilanide,
- hidroksifenilbenzotriazole in
- hidroksibenzofenone [18].

Količina dodanega absorberja je odvisna od več dejavnikov, kot so:

- debelina izdelka,
- barvna toleranca,
- vpliv visoke koncentracije absorberja v materialu in
- kompatibilnosti absorberja v izdelku [18].

2.7 Vzroki za degradacijo polipropilena

Tako kot pri vseh homogenih polimerih glavne težave pri recikliranju PP izhajajo iz lahke razgradljivosti tega polimera tako v času njegove življenjske dobe (predvsem s fotooksidacijo) kot med procesi predelave in recikliranja. Toplota, mehanske napetosti in UV sevanje mu močno spremenijo strukturo in morfologijo ter s tem lastnosti. Raztezek ob pretrgu in udarna žilavost sta lastnosti, na kateri najbolj vplivajo degradacijski pojavi, vendar je treba upoštevati tudi druge spremembe (npr. razbarvanje in druge estetske poškodbe). Fotooksidativna in termomehanska degradacija se pri PP pojavi zaradi terciarnega ogljika, ki je prisoten v verigi polimera [20].

2.7.1 Vpliv UV staranja na lastnosti polipropilena

Kopolimeri PP in tudi vsi drugi polimerni materiali so v svoji življenjski dobi izpostavljeni številnim vplivom v okolju, zato se lahko fizikalne in kemijske lastnosti materiala zelo spremenijo. Poleg toplote in atmosferskega kisika je predvsem vpliv UV vpadajočega sončnega sevanja tisti, ki sproži kemijske reakcije, kar vodi do nereverzibilnih sprememb v polimerni verigi. Kljub temu da se del sončnega sevanja zadrži v atmosferi, sta območji UVB in UVA kritični za mnoge polimere. UV sevanje povzroči fotoiniciacijo polimera zaradi absorpcije kromoforjev, prisotnih v matrici. Kromoforji nato sprožijo fotooksidativno razgradnjo makromolekularnih verig, kar posledično vodi do osnovnih sprememb obnašanja polimera in njegovih lastnosti. Zaradi fotoinduciranih procesov polimer najprej spremeni svoj videz (površinski sijaj, barva), nato pa sledijo spremembe mehanskih lastnosti (trdnost, raztezek, fleksibilnost) [21].

2.7.2 Analiza življenjskega cikla izdelkov iz recikliranega polipropilena

Poraba polimernih materialov, zlasti polipropilena, se je v zadnjih desetletjih eksponentno povečala. Rast je posledica povečanja tehnoloških možnosti za to vrsto polimera, naraščajoče potrošnje v družbi in novih proizvodnih tehnik, kot je aditivna proizvodnja. Današnja kultura potrošništva zahteva vzpostavitev trajnostnega ravnanja z okoljem, ki optimizira zbiranje, ločevanje in ravnanje z odpadki [22].

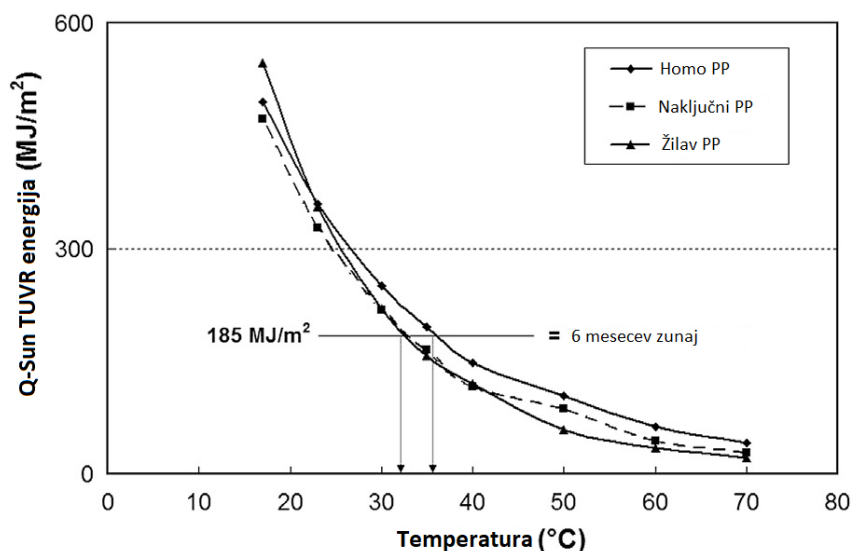
Recikliran material je lahko odlična možnost zamenjave navadnih svežih materialov, saj glede na raziskave za 30 % zmanjšajo vpliv na okolje. Zamenjava materiala se lahko izvede neposredno, če so mehanske zahteve skladne s tehnološkimi specifikacijami nadomestnega materiala. Uporaba recikliranega materiala v primerjavi s svežim materialom zmanjša vpliv na okolje pri proizvodnji za okoli 60 %. Tudi če se upošteva najslabši možen scenarij, je zmanjšanje znatno – za slabih 50 %. Tu je bistveno zmanjšanje vpliva predvsem s transportom materiala. Prevoz materialov do predelovalcev polimerov povzroča veliko škodo okolju. Te težave se lahko zmanjšajo za okoli 10 % z izbiro lokalnih dobaviteljev. Kadar ni možnosti za zmanjšanje obsega prevoza, se lahko vpliv optimizira bodisi s spreminjanjem transportnih procesov (vlak ali ladja namesto tovornjaka za dolge razdalje), s porazdelitvijo materiala (transport svežih materialov v polnih kontejnerjih) bodisi s polno kapaciteto namesto transporta končnih izdelkov, ki so bolj občutljivi in potrebujejo več prostora. Takšen sistem vpliva predvsem na znižanje ogljičnega odtisa [22].

2.7.3 Predvidena življenjska doba polipropilena

V neki raziskavi so primerjali pospešeno staranje v komori za ksenon test in staranje z izpostavitvijo na prostem v kraju Brno (Češka). Pospešeno staranje je bilo izvedeno v komori Q-Sun Xe-1 s filtriranim ksenonskim svetlobnim virom in suhim ciklom. Staranje na prostem v Brnu je bilo podvrženo tipičnemu srednjeevropskemu podnebnju. Preskusni vzorci so bili nameščeni na vodoravno aluminijasto stojalo brez podpore. Pospešeno staranje v komori je potekalo pri temperaturah 40 °C, 50 °C, 60 °C in 70 °C. Za indukcijska obdobja, dosežena pri različnih temperaturah, so bile skupne energije UV sevanja (TUVR) ustrezno izračunane in primerjane s 6-mesečno izpostavljenostjo na prostem. Ugotovljeno je bilo, da če želimo neposredno primerjati TUVR energije sevanja obeh vrst staranja, je treba pospešeno staranje izvajati pri temperaturah med 32 °C in 36 °C. Pod takšnimi pogoji enaka količina TUVR povzroči enak obseg propadanja polimera pri obeh vrstah staranja in se zato lahko uporabi za zanesljivo napovedovanje življenjske dobe [21].

Energije TUVR, potrebne za razgradnjo polimera in dosežene pri posameznih temperaturah staranja v komori Q-Sun, so prikazane in primerjane s 185 MJ/m², kar predstavlja TUVR energijo vpadnega sončnega sevanja, zabeleženega v obdobju 6 mesecev. Primerjava je prikazana na sliki 6. Pri primerjanju energij pospešenega staranja in staranja z izpostavljenostjo na prostem je mogoče jasno opaziti, da so temperature, ki zagotavljajo najboljše ujemanje, približno 32 °C za homopolimer PP in

36 °C za naključni PP in žilav PP. Pri teh temperaturah je enaka količina ali sevalna energija TUVR povzročila enak obseg propadanja polimera tako zaradi pospešenega staranja kot vremenskih vplivov [21].



Slika 6: Primerjava med pospešenim staranjem in staranjem na prostem na podlagi skupne energije UV sevanja (TUVR) [21]

Če je temperatura staranja večja, je za razgradnjo polimera potrebno manj energije UV sevanja in obratno. Če primerjamo obseg propadanja polimera med pospešenim staranjem in izpostavljenostjo na prostem, je mogoče določiti optimalno temperaturo, pri kateri sta UV in termooksidacijska razgradnja uravnotežena. Težko je navesti vse procese, ki jih pospešuje rahlo povišana temperatura (32 °C – 36 °C v primerjavi s 17 °C), vendar lahko rečemo, da razlika v temperaturah na splošno kompenzira vse razlike med pospešenim laboratorijskim pristopom in zunanjo realnostjo. S tehničnega vidika imajo predlagane optimalne temperature obsevanja določene omejitve, saj jih v trenutni komercialno dostopni opremi ni mogoče zlahka doseči. Ksenon svetlobni vir proizvaja ogromno toplote zato standardno hlajenje ne omogoča ohranjanja temperature pod 40 °C [21].

2.8 Recikliranje poliamida

Veliko zavrženih plastičnih izdelkov za enkratno uporabo je mogoče videti na obalah in v oceanih po vsem svetu. Zelo zaskrbljujoče so napovedi, ki kažejo, da bo v nekaterih oceanih do leta 2050 celo več plastike kot rib. V oceanih prav tako letno konča okoli 640.000 ton ribiških mrež, ki jih ribiči odvržejo iz dveh razlogov – bodisi nimajo denarja za pravilno odstranitev po odsluženi uporabi bodisi imajo ladjo zapolnjeno z ulovom. Odvržene mreže plavajo v oceanih in pomenijo smrtno nevarnost za celoten ekosistem. Razgradnja ribiških mrež traja okoli 600 let, saj so narejene iz izjemno obstojnih poliamidov. V procesu razgradnje mrež v oceanih razpada na mikroplastiko, ki jo lahko zaužijejo morske živali [23].

Mehansko recikliranje je zato lahko dobra možnost za zmanjšanje vplivov plastičnih odpadkov, ki izvirajo iz ribiškega orodja, zlasti ribiških niti, mrež in vrvi, na oceane. Glavna sestavina ribiških mrež je PA, eden najpomembnejših inženirskih polimerov. Med poliamide uvrščamo PA6 in PA66, ki predstavljata večino komercialne proizvodnje in uporabe PA. PA je delnokristalinični polimer s kompleksno kristalinično strukturo, sestavljeno iz dveh γ in α kristalnih faz, za te pa se je izkazalo, da so zelo občutljive na termomehanske obdelovalne pogoje [23].

2.8.1 Vpliv UV staranja na poliamide

Proces razgradnje materialov vključuje spremembe v molekulski strukturi polimera, ki vključuje glavno verigo, stransko verigo, substituentne skupine ali kakršne koli molekulske vezi, ki povzročajo običajno škodljive spremembe. Do razpada poliamida na molekulski ravni lahko pride po naslednjih mehanizmih:

- modifikacija ene ali več končnih skupin,
- prekinitev stranske verige in
- cepitev glavne verige [24].

V tabeli 2 so navedene kemijske vezi v poliamidu ter energija disociacije vezi in ustreznna valovna dolžina svetlobe, ki je odgovorna za disociacijo.

Tabela 2: Kemijske vezi v poliamidu ter ustrezne energije disociacije in valovne dolžine [24]

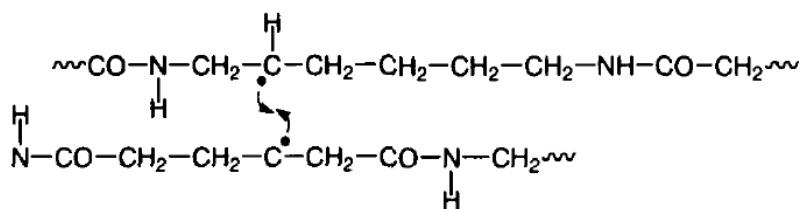
Kemijska vez	Energija disociacije vezi (kcal/mol)	Valovna dolžina za disociacijo vezi (nm)
C-N	65,9	436
C-C	79,3	361
	79,6	360
C-O	82,2	350
N-H	92,0	311
C-H	98,7	290
O-H	109,4	261
C=O	168,8	170

UV stabilnost svetlobno občutljivih polimerov je mogoče izboljšati z uporabo fotostabilizatorjev. V nekaterih primerih lahko ti povečajo tudi termično stabilnost polimera. Fotostabilizacija poliamidov in ostalih polimerov vključuje zaviranje ali eliminacijo različnih fotofizikalnih in fotokemičnih procesov, ki nastanejo med fotodegradacijo ali fotooksidacijo. Fotostabilizacijo polimerov je mogoče doseči na več načinov. Ranby in Rabek sta opisala več metod, ki se lahko uporabljajo za fotostabilizacijo več polimerov. Te metode vključujejo:

- UV-prepuščanje: UV sevanju preprečimo prodiranje v material, s čimer se omejuje proces razgradnje na tanki površinski plasti;
- UV absorpcija: fotostabilizatorji absorbirajo primarno UV sevanje in sekundarno fluorescenco ali fosforescenco;

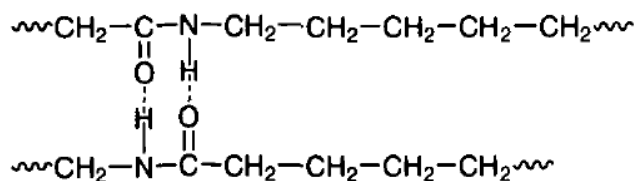
- medsystemski prehod: UV absorber se vzbudi v trojnem stanju, v katerem lahko pride do fotokemijske prerazporeditve ali kakšne druge fotokemijske reakcije, da se prepreči nadaljnja razgradnja;
- notranja konverzija: absorbirana svetlobna energija se s sevalnim procesom pretvori v vibracijsko energijo;
- stabilizatorji: fotostabilizatorji ali drugi stabilizatorji deaktivirajo vzbujeno enojno ali trojno stanje polimera [24].

Mehanizem fotooksidacije daje prostim radikalom strukturo, prikazano na sliki 7, pri kateri gre za zamreženje sosednjih polimernih verig [24].



Slika 7: Zamreženje sosednjih polimernih verig [24]

Struktura na sliki 8 prikazuje vodikovo vez med sosednjima polimernima verigama.



Slika 8: Vodikova vez med sosednjima polimernima verigama [24]

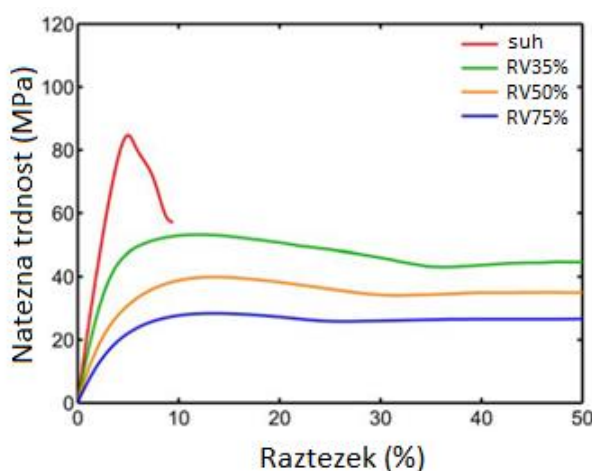
2.8.2 Predvidena življenjska doba poliamida

Če je poliamid izpostavljen vlažnemu okolju, absorbira vodo do stopnje nasičenosti, ki je običajno odvisna od temperature in relativne vlažnosti. Ko se to zgodi, se del vodikovih vezi pretrga in z absorbiranimi molekulami vode nastanejo nove vodikove vezi. To vodi do plastificiranja in povzroči znižanje T_g , kar ima za posledico tudi znatno poslabšanje mehanskih lastnosti. V primeru izpostavljenosti vlagi lahko T_g pade na vrednosti pod sobno temperaturo, v tem primeru lahko pride do strukturnih sprememb pri sobni temperaturi. Čeprav je napovedovanje življenjske dobe polimerov široko raziskana tema, je raziskav o čistem PA6 v literaturi precej malo. Večina raziskav je osredotočena na nanokompozite PA6. Na splošno je mogoče ločiti tri različne načine odpovedi:

- plastično nadzorovana odpoved (velika uporabljena obremenitev),
- počasna rast razpok (srednja obremenitev) in
- molekulska razgradnja (majhna obremenitev ali brez obremenitve) [25].

Zadnja velja za neodvisno od uporabljene napetosti in se vsaj v PA6 ne obravnava kot omejitveni faktor. Odpoved z nadzorovano rastjo razpok se v glavnem preučuje s cikličnim utrujanjem, vendar je to vrsta odpovedi, ki jo v primeru poliamida 6 težko dosežemo zaradi njegovih odličnih lastnosti proti utrujanju. Pri plastično nadzorovani odpovedi pride do odpovedi zaradi kopičenja plastične deformacije, ki jo je mogoče preučiti z enosnim nateznim preizkusom pri konstantni stopnji raztezka in konstantni obremenitvi (lezenje) [25].

Krivulje napetosti v odvisnosti od raztezkov pri vzorcih, kondicioniranih pri različnih relativnih vlažnostih (RV), so prikazane na sliki 9. Kondicioniranje materiala zmanjša odziv na napetost. Poskusi so bili izvedeni pri različnih stopnjah raztezka in relativne vlažnosti [25].



Slika 9: Natezne trdnosti vzorcev, kondicioniranih pri različnih relativnih vlažnostih [25]

Z uporabo kritičnega raztezka lahko napovedi za kinetiko deformacije (natezni preizkus – konstantni raztezek) pretvorimo tudi v napoved časa do odpovedi (preizkus lezenja – konstantna obremenitev) za različno relativno vlažnost [25].

2.9 Recikliranje polietilentereftalata

Industrija recikliranja PET se je začela kot posledica okoljskega pritiska na izboljšanje ravnanja z odpadki. Drugi razlog za recikliranja PET je, da se izdelki iz le-tega počasi naravno razgrajujejo. V normalnih pogojih je nerazgradljiv polimerni material, saj ni znanega organizma, ki bi lahko predelal njegove relativno velike molekule. Za biološko razgradnjo PET je treba izvesti zapletene in drage postopke. Postopki recikliranja so najboljši način za ekonomično zmanjšanje odpadkov iz tega materiala. Ker cena svežega PET ostaja stabilna, nove in cenejše tehnologije za recikliranje dajejo dodano vrednost njegovemu recikliranju. Kontaminacija popotrošniškega PET je glavni vzrok za poslabšanje njegovih fizikalnih in kemijskih lastnosti med ponovno predelavo. Zmanjšanje količine takšnih kontaminantov vodi do boljše kakovosti izdelkov iz rPET [26].

2.9.1 Vpliv UV staranja na PET

PET se npr. pogosto uporablja v fotovoltaičnih folijah kot električna pregrada, vendar je zelo občutljiv na vlago in UV svetlobo. Razgradnja PET večinoma poteka s fotolitsko in hidrolitsko cepitvijo estrske vezi, za posledico pa ima bledenje materiala, znižano molsko maso in spremenjeno morfologijo [27].

Stabilizatorji PET imajo med predelavo funkcijo zmanjševanja učinka kontaminacije s PVC, povezani pa so tudi s termično stabilizacijo. Večina PET stabilizatorjev, kot so butilkositrov merkaptid, antimonov merkaptid in svinčev ftalat, je na kovinski osnovi. Dodajanje organskega fosfata med ponovno predelavo pomaga stabilizirati PET z razgradnjo hidroperoksidnih skupin na neradikalne produkte. Raziskovalec Scheirs je poročal, da lahko bis(2,4,di-tertbutilfenil) pentaeritritol difosfit prepreči izgubo molske mase, zavira reakcije porumenelosti in zmanjša nastanek acetaldehida. Glavna pomanjkljivost uporabe stabilizatorjev so znatni dodatni stroški v procesu recikliranja PET [26].

2.9.2 Predvidena življenjska doba PET

V naravnem okolju si stopnje razgradnje PET sledijo izjemno počasi, zato bioakumulacija poteka desetletja, če ni vključen v sistem ravnanja z odpadki ali odložen na smetišču in zakopan. Ko je PET prisoten v naravnem okolju, izpostavljenost naravnim vremenskim vplivom povzroči fragmentacijo tako z mehanskimi kot s kemijskimi vplivi, kar vodi do nastanka mikroplastike (≤ 5 mm), ki jo je še težje spremljati in zbirati. Medtem ko so številne študije poudarile škodljiv učinek mikroplastike v morskem okolju, obseg in zavedanje onesnaževanja s kopensko plastiko ostajata večinoma neraziskana [28].

V raziskavi so ugotovili, da je pri razgradnji amorfnih PET filmov v 300 dneh hidroliza prevladujoč proces razgradnje pri temperaturah pod 70 °C. Razgradnja je bila najbolj bistvena pri 100 % RV, sledila je razgradnja v mokrih tleh (45 % RV) in v suhih tleh pri 70 °C. Pri višjih temperaturah (80 °C in 90 °C) se je trend spremenil in stopnje razgradnje v mokrih tleh so bile večje kot pri 100 % RV. To opažanje je bilo razloženo z dejstvom, da lahko kovinski ioni iz mokre zemlje migrirajo v polimer in katalizirajo hidrolizno reakcijo polimera, ko temperatura doseže T_g PET ($T_g = 67$ °C za amorfni PET in 81 °C za kristalinični PET). Vpliv vlage na hitrost razgradnje je bil manj pomemben pri višji temperaturi (90 °C) kot pri temperaturi med 60 °C in 70 °C, kar pomeni, da pri višjih temperaturah (nad T_g) postane termična razgradnja pomembnejša od hidrolize [28].

PET plastenke so imele podoben trend razgradnje z nižjimi vrednostmi cepitve verige zaradi višje kristaliničnosti. Njihova razgradnja v mokri zemlji pri 80 °C v 200-dnevni študiji je presegla 100 % RV, kar podpira hipotezo, da kovinski ioni iz tal pospešujejo razgradnjo polimera pri višji temperaturi [28].

Pri analizi neobdelanega PET filma je bilo ugotovljeno, da je razgradnja manjša pri vseh temperaturah pri 100 % RV najverjetneje zaradi visoke kristaliničnosti, ki omejuje hidrolizo. Pri 90 °C je cepitev verige nekoliko višja ob prisotnosti železa pri 100 % RV. Pri sobni temperaturi (20 °C) se vsi PET izdelki razgradijo veliko počasneje. Za oceno življenjske dobe PET izdelkov v teh okoljih je bila uporabljena Arrheniusova enačba, kot je prikazano v tabeli 3 [28].

Tabela 3: Predvidena življenjska doba PET izdelkov v različnih okoljih pri 20 °C z uporabo Arrheniusove enačbe [28]

Produkt	45 % RV (leta)	100 % RV (leta)	Mokra tla (leta)
Amorfen film	32	25	30
Plastenka	48	27	35
Kristaliničen film	≥ 1000	91	Ni podatka

Arrheniusova enačba opisuje razmerje med hitrostjo reakcije in temperaturo pri številnih fizikalnih in kemijskih reakcijah. Je empirična enačba v odvisnosti konstantne reakcijske hitrosti od aktivacijske energije in temperature [29]. Formula je podana v enačbi 1:

$$k = k_0 \cdot e^{-\left(\frac{E}{RT}\right)} \quad (1),$$

pri čemer je:

- k - hitrost kinetične reakcije ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),
- k - hitrost kinetične reakcije ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$),
- k_0 - konstanta hitrosti (1),
- E - aktivacijska energija (kJ/mol),
- R - univerzalna plinska konstanta ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$),
- T - absolutna temperatura (K).

2.10 Standardi za določanje življenjske dobe polimerov

Za zagotavljanje informacij o vplivih okoljskih obremenitev, kot so svetloba, toplota in voda na polimerne materiale, je mogoče uporabiti številne različne metode izpostavljenosti (ISO 877 in ISO 4892). Vsak test izpostavljenosti ima svojo posebno uporabo in pomen. Pri določanju sprememb v lastnostih materiala, ki je bil izpostavljen različnim vplivom, je treba po vseh izpostavljenostih uporabiti enake metode vrednotenja, da se zagotovijo ustrezni rezultati. Rezultati za polimer, ki je bil podvržen različnim vplivom, so močno odvisni od vrste pogojev izpostavljenosti, vrste polimera, ki se testira, in lastnosti, ki se ocenjuje. Rezultat, dobljen za eno lastnost, ne sme biti enak rezultatu za drugo lastnost istega materiala, tudi če se uporabi isti test izpostavljenosti. Uporabnik mora določiti, kateri pogoji izpostavljenosti so najbolj relevantni za določen material in pogoje uporabe, ki se izvajajo. Testne metode je treba izbrati tako, da se določijo spremembe v videzu in lastnostih izpostavljenega materiala ob upoštevanju njegove predlagane uporabe [30].

Potreba po določanju življenjske dobe in odpornosti materialov oz. izdelkov proti vremenskim vplivom se pojavlja v številnih industrijskih panogah. Vse večja vzdržljivost izdelkov in skrajšani razvojni cikli lahko povzročijo težave s časom, potrebnim za testiranje na prostem. Industrija se že več desetletij zanaša na različne zunanje in laboratorijsko pospešene tehnike staranja. Čeprav lahko na materiale oz. izdelke vpliva veliko dejavnikov, so trije glavni okoljski vplivi toplota, vlaga in sončna svetloba. Prva dva imata nekoliko omejeno možnost za povečanje pospešenega testiranja, ne da bi negativno spremenila ustrezno kemijo razgradnje zaradi vremenskih vplivov in s tem tudi rezultate testa. Povečanje ravni obsevanja naravnega ali umetnega sončnega sevanja pa ima zanesljivejšo možnost za povečanje pospešenega testiranja. Metode preskušanja z visoko obsevanostjo so prikazale zmožnost povečanja pospešenega testiranja za od tri- do šestkrat za številne materiale, ne da bi pri tem poslabšali korelacijo z rezultati v realnem času [31].

Kemijo razgradnje zaradi vremenskih vplivov lahko poganjajo tudi dejavniki, ki niso povezani z obsevanjem. V takšnih primerih povečanje obsevanja ne bo povzročilo hitrejšega testiranja. Zato testiranje z visoko obsevanostjo zahteva preprost postopek za potrditev ustrezne korelacije tako z zunanjimi kot laboratorijskimi rezultati pri normalnih ravneh sončne obsevanosti [31].

2.10.1 Prednosti uporabe pospešenega testiranja

Kadar je vremenska odpornost materialov bistvenega pomena za delovanja izdelka, je poznavanje značilnosti razgradnje, ki jih je treba pričakovati sčasoma, kritičen element, ki ga je treba določiti čim prej in natančno. Da bi to dosegli, se ključne vremenske obremenitve toplote, svetlobe in vlage uporabljajo na načine, ki so zasnovani za pospešitev tega naravnega procesa. Ker se pričakuje, da bodo številni izdelki delovali brez bistvene degradacije leta ali celo desetletja, je lahko testiranje izdelkov v realnem času tehnični in gospodarski izziv. Zato se morajo številne industrije zanašati na pospešene tehnike staranja, da bi bodisi bistveno skrajšale čas testiranja bodisi dosegle daljši ekvivalent v realnem okolju za dano trajanje preizkusa [31].

Pospešeno testiranje materialov na odpornost proti vremenskim vplivom lahko pospeši čas trženja in zmanjša posredne stroške, povezane z dolgotrajno izpostavljenostjo na prostem, npr. dolgi razvojni cikli izdelkov in posledično izgubljene poslovne priložnosti. Vendar pa mnogi rutinski testi temeljijo na standardih in metodah, ki so bili razviti pred desetletji in niso sledili napredku tehnologije testiranja materialov in znanstvenega znanja [31].

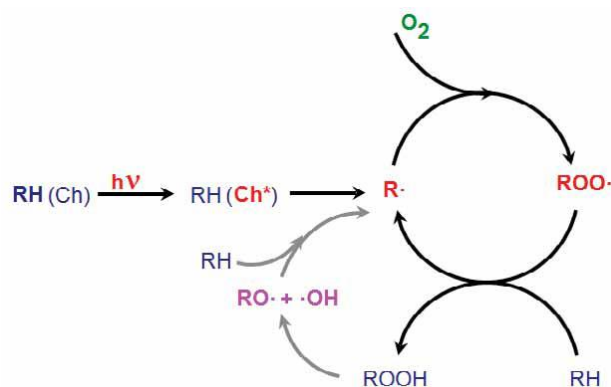
Visoka stopnja obsevanja je ena od metod, ki lahko dodatno pohitri preizkus in pomaga pri izpolnjevanju »potrebe po hitrosti«. Zagotavlja priložnost za »pospeševanje pospešenega testa«. Dve ključni prednosti sta:

- skrajšanje časa testiranja v primerjavi z naravnim in tradicionalnim pospešenim vremenskim staranjem;

- zagotavljanje daljše ekvivalentne življenjske dobe v istem časovnem okviru kot običajno pospešeno vremensko staranje [31].

2.10.2 Metode pospešenega staranja

Naravno staranje lahko vključuje več načinov degradacije in okvar. Ti so lahko posledica delovanja enega ali več okoljskih stresorjev, ki vodijo do nezaželenih sprememb pomembnih lastnosti izdelka. Primarni vremenski dejavniki za večino organskih materialov so toplota, svetloba in vlaga. Posamezno ali v kombinaciji lahko povzročijo različne učinke, npr. ultravijolična komponenta naravnega sončnega sevanja lahko povzroči, da premaz porumeni in izgubi sijaj, medtem ko lahko vlaga hkrati povzroči razpoke in izgubo oprijema na podlago. Fotoliza je začetni korak fotooksidativne razgradnje polimera, vendar lahko na nadaljnje reakcije vplivajo sekundarni dejavniki, neodvisni od obsevanosti [31]. Proces fotolize je prikazan na sliki 10.

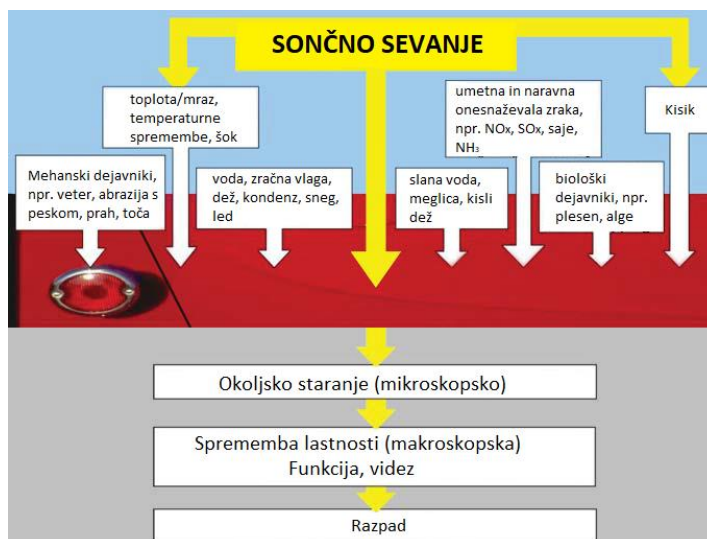


Slika 10: Fotoliza [32]

Trenutno preizkušanje vremenskih vplivov na material temelji na treh osrednjih pristopih:

- naravno staranje, ki temelji na izpostavljenosti lokalnemu podnebnju. Ker se lokacije razlikujejo glede na tri glavne stopnje obremenitve toplote, sončnega sevanja in vlage, bodo nekatere imele večji vpliv na določene materiale kot druge;
- kadar sta degradacija in razpad predvsem posledica cikličnih obremenitev, je pospešitev preizkusa mogoče doseči s hitrejšim kroženjem, t. i. »časovnim stiskanjem« naravnih dnevnih in sezonskih ritmov;
- v drugih primerih se lahko uporabi intenziviranje stresa, kot je izpostavljenost višji temperaturi ali obsevanju [31].

Kombinirani dejavniki (vlaga, toplota in sončno sevanje) lahko povzročijo sinergijo stresa, pri čemer je posledična degradacija večja ali drugačna od tiste, ki je posledica enega posameznega dejavnika. Pri nekaterih polimerih na primer pride do mikrorazpok, če so izpostavljeni kombinaciji UV sevanja in vlage, vendar ne samo ob enem izmed stresorjev [31]. Primeri ključnih dejavnikov vremenskega vpliva so prikazani na sliki 11.



Slika 11: Faktorji, ki vplivajo na staranje izdelka [31]

Od teh treh glavnih vremenskih dejavnikov je pri testiranju najlažje manipulirati s temperaturo. Vendar je temperaturni razpon za pospešeno testiranje običajno precej omejen. Lastnosti, specifične za material, kot so aktivacijska energija (E_a), temperatura steklastega prehoda (T_g), temperatura zmečanja in temperatura tališča (T_m) ter druge lastnosti materiala, omejujejo razpon za testiranje. Npr. previsoka temperatura lahko povzroči ožgane vzorce, kot je včasih videti pri testiranju PVC [31].

2.10.3 Faktor pospeška

Faktor pospeška (AF) se običajno uporablja za opis relativne stopnje pospeška preizkusa. AF je preprosta enačba, ki označuje, koliko hitreje pospešeni preizkus povzroči ekvivalentno količino spremembe lastnosti v primerjavi z naravno izpostavljenostjo na prostem [32]. Formula je podana v enačbi 2:

$$AF_{(svetloba, toplota, vlaga itd.)} = \frac{t_o}{t_a} \quad (2),$$

pri čemer je:

- AF - faktor pospeška (1),
- t_o - čas zunanje izpostavljenosti (ura),
- t_a - pospešen čas (ura).

Čeprav je AF preprost koncept, obstaja več pomembnih načel:

- velja samo za posebno kombinacijo naravne izpostavljenosti in pospešenega testa;
- ohraniti je treba korelacijo, tj. kemijo razgradnje in posledične spremembe lastnosti je treba temeljito reproducirati;
- velja za časovna obdobja, da se doseže določena in enaka količina spremembe lastnosti, npr. kemijske, fizikalne, vidne, itd. [32].

Včasih se za izračun faktorja pospeška uporablja razmerje med časi in enako izpostavljenostjo obsevanju dveh preizkusov. Vendar ta faktor ne temelji na izmerjeni

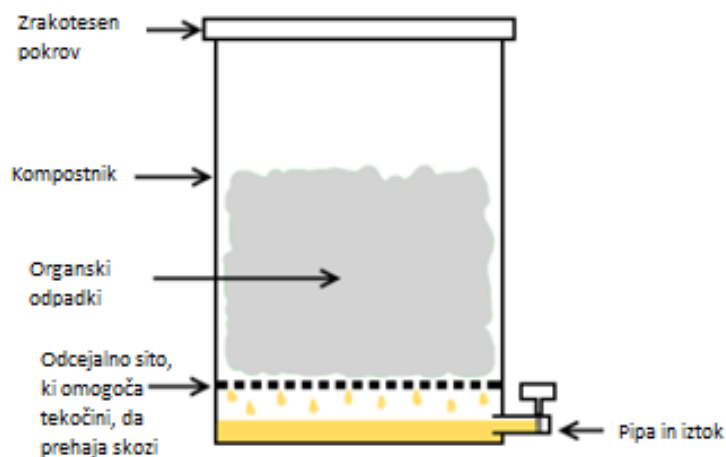
spremembi lastnosti, specifični za material, zato ga je treba strogo obravnavati kot teoretični faktor pospeška samo za relativne namene [32].

2.11 Bokashi kompostnik

Bokashi kompostiranje je proces fermentacije, ki s pomočjo učinkovitih mikroorganizmov v obliki Bokashi posipa hitro in enostavno pretvori organske odpadke v visoko hranilen kompost. Zaradi tega postaja ta metoda za pridobitev zdravih in produktivnih tal zelo priljubljena pri mnogih vrtnarjih. Ključni del Bokashi procesa je fermentacija. Med fermentacijo nastajajo koristni mikroorganizmi, kvasovke in glive. Ti mikroorganizmi so bistveni gradniki zdrave in produktivne strukture tal. Bokashi kompostiranje odpravlja številne izzive, povezane s »tradicionalnim« kompostiranjem. Večino postopka je možno opraviti v lastni kuhinji. Medtem ko tradicionalno kompostiranje na vrtu deluje samo na določenem odpadu, ki vključuje listje in odrezke rastlinja ter mešanje kompostnega kupa, lahko pri Bokashi kompostiranju uporabimo večino ostankov hrane. V Bokashi kompostnik se lahko vnaša kuhana hrana, mlečni izdelki, meso, žita, testenine, sadje in zelenjava itd. [33].

Za tak način kompostiranja potrebujemo posebno oblikovan kompostnik (z zrakotesnim pokrovom, odcejalnim sitom in pipico). Bokashi kompostiranje potrebuje približno 14 dni za pretvorbo organskih materialov v uporaben material, hranilna vrednost fermenta pa je med najvišjimi metodami kompostiranja. Za razliko od tradicionalnega kompostiranja, ki je aerobni postopek in zahteva kisik, je Bokashi anaerobni postopek, ki zahteva, da so odpadki čim bolj izolirani od kisika. Kompostnik je treba odpreti samo za dodajanje ostankov hrane, ne pa tudi za preverjanje odpadkov in pogosto odpiranje. Priporočeno je tudi, da organske odpadke čim bolj potlačimo v kompostniku, da se iztisne zrak [34].

Kompostniki so izpostavljeni zunanjemu okolju in različnim kemijskim spojinam, ki lahko negativno vplivajo na obstojnost materiala. Zato je zelo pomembno, da se potencialnim materialom za uporabo v kompostnikih določijo mehanske, kemijske in termične lastnosti. Pri takšni aplikaciji je zelo pomembna izbira ustreznega materiala, ki bo obstojen vsaj nekaj let, preden se bodo njegove lastnosti začele kritično slabšati. Shematski prikaz kompostnika je viden na sliki 12.



Slika 12: Shematski prikaz Bokashi kompostnika [35]

2.12 Fermentacijska tekočina

Bokashi posip s pomočjo učinkovitih mikroorganizmov (EM) pospešuje proces kompostiranja s fermentacijo organskih odpadkov. Do popolne razgradnje odpadkov pride po prenosu v tla v približno dveh tednih, odvisno od podnebja in razmer v tleh. Med fermentacijo v takšnem kompostniku nastaja fermentacijska tekočina, bogata s hranili. V njej se pojavljajo fotosintetični mikroorganizmi, mlečnokislinske bakterije, kvasovke, rizobakterije, ki spodbujajo rast rastlin, ter različne glive in aktinomicete. Med naštetimi ima vsak mikroorganizem svojo koristno vlogo pri kroženju hranil, zaščiti rastlin ter zdravju tal in obogatitvi rodovitnosti. Organsko gnojilo, ki je fermentirano z EM, vsebuje velike populacije razmnoženih bakterij *Lactobacillus*, aktinomicet, fotosinteznih bakterij in kvasovk. Prisotne pa so tudi koncentracije organskih kislin in aminokislin (vmesne spojine) [36].

V procesu fermentacije mikroorganizmi sprostijo hranila iz organskih odpadkov. Hranila so prisotna v takšni obliki, da jih lahko rastline tudi absorbirajo. Z mikroorganizmi bogata vsebina Bokashi kompostnika proizvaja tudi antioksidante in organske kisline, ki pomagajo pri ohranjanju odpadkov in ravnanju s patogeni. Nastajajo tudi najrazličnejši encimi, ki sodelujejo pri razgradnji vlaken, celuloze, lignina, hitina itd. Za zalivanje rastlin mešamo nastalo fermentacijsko tekočino z vodo v razmerju 1 : 200, lahko pa jo uporabimo kot naravno čistilo za čiščenje odtokov. Fermentacijska tekočina je navadno kislja, njena vrednost pH pa znaša med 4 in 6 [36].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

Pri eksperimentalnem delu smo uporabili sedem različnih materialov. Štirje so bili reciklati PP, dva sta bila reciklata PA6, en pa recikliran PET. Trije PP (ECO MEPLEN IC M20 C05, ECO MEPLEN CX M12 L GR0399, ECO MEPLEN CX M20 L GN0398) so od proizvajalca Mepol S.r.l. (Treviso, Italija), en PP (PP 2131) od proizvajalca MGG Polymers GmbH (Kematen an der Ybbs, Avstrija). PA6 (Akulon RePurposed) je bil od proizvajalca DSM Engineering Plastics B.V. (Geleen, Nizozemska) in PA6 (Aquafil RPA6) je bil od proizvajalca AquafilSLO, d. o. o. (Ljubljana, Slovenija). Recikliran PET (Krupet A Clear IV 0,78) je bil od proizvajalca Kruschitz Plastics iz Avstrije. V tabeli 4 so navedeni nazivi materialov in imena vzorcev za karakterizacijo ter njihovi opisi.

Tabela 4: Oznake in opisi vzorcev za karakterizacijo

Naziv materiala	Ime vzorca	Oznaka vzorca v laboratoriju	Opis vzorca
ECO MEPLEN IC M20 C05	ECO Meplen	822_2021_0169_01	PP kopolimer z deležem reciklata 47 % in dodatkom 5 % CaCO ₃ ; termično in UV stabiliziran
ECO MEPLEN CX M12 L GR0399	PCR-siv	822_2021_0169_02	PP kopolimer iz 50 % popotrošniških odpadkov in 50 % industrijskih odpadkov; UV stabiliziran
ECO MEPLEN CX M20 L GN0398	PCR-moder	822_2021_0169_03	PP kopolimer iz 40 % popotrošniških odpadkov in 60 % svežega PP; UV stabiliziran
PP 2131	MBA	822_2021_0169_04	PP kopolimer iz 100 % popotrošniških odpadkov (iz odpadne električne in elektronske opreme – OEEO)
Aquafil RPA6	Aquafil	822_2021_0169_05	Reciklat PA6 iz 50 % odpadnih ribiških mrež in 50 % recikliranega PA
Akulon RePurposed	Akulon	822_2021_0169_06	Reciklat PA6 iz 50 % odpadnih ribiških mrež in 50 % recikliranega PA
Krupet A Clear IV 0,78	rPET	822_2021_0169_07	100 % recikliran PET

V tabelah od 5 do 11 so navedene mehanske lastnosti posameznih materialov, ki smo jih razbrali s tehničnih listov.

Tabela 5: Lastnosti ECO MEPLEN IC M20 C05

Lastnost	Testna metoda	Enota	Vrednost
Gostota	ISO 1183	g/cm ³	0,91–0,95
Indeks tečenja taline (2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	20–25
Udarne žilavost (Charpy)	ISO 179/1	kJ/m ²	4–8
Natezni modul	ISO 527/2	MPa	1000–1500

Tabela 6: Lastnosti ECO MEPLEN CX M12 L GR0399

Lastnost	Testna metoda	Enota	Vrednost
Gostota	ISO 1183	g/cm ³	0,92
Indeks tečenja taline (2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	12
Udarne žilavost (IZOD)	ISO 180	kJ/m ²	4
Natezni modul	ISO 527/2	MPa	1100

Tabela 7: Lastnosti ECO MEPLEN CX M20 L GN0398

Lastnost	Testna metoda	Enota	Vrednost
Gostota	ISO 1183	g/cm ³	0,92
Indeks tečenja taline (2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	20
Udarna žilavost (IZOD)	ISO 180	kJ/m ²	3
Natezni modul	ISO 527/2	MPa	1350

Tabela 8: Lastnosti PP 2131

Lastnost	Testna metoda	Enota	Vrednost
Gostota	ISO 1183	g/cm ³	0,92
Indeks tečenja taline (2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	9
Udarna žilavost (Charpy)	ISO 179/1	kJ/m ²	5,5
Natezni modul	ISO 527/2	MPa	1350

Tabela 9: Lastnosti Akulon RePurposed

Lastnost	Testna metoda	Enota	Vrednost
Gostota	ISO 1183	g/cm ³	1,14
Indeks tečenja taline	ISO 1133	g/10 min	/
Udarna žilavost (Charpy)	ISO 179/1	kJ/m ²	6
Natezni modul	ISO 527/2	MPa	3000

Tabela 10: Lastnosti Aquafil RPA6

Lastnost	Testna metoda	Enota	Vrednost
Gostota	ISO 1183	g/cm ³	1,023
Indeks tečenja taline	ISO 1133	g/10 min	20,83
Udarna žilavost (Charpy)	ISO 179/1	kJ/m ²	/
Natezni modul	ISO 527/2	MPa	/

Tabela 11: Lastnosti Krupet A Clear IV 0,78

Lastnost	Testna metoda	Enota	Vrednost
Gostota	ISO 1183	g/cm ³	1,34–1,38
Indeks tečenja taline (2,16 kg)	ISO 1133	g/10 min	24–30,5
Udarna žilavost (Charpy)	ISO 179/1	kJ/m ²	/
Natezni modul	ISO 527/2	MPa	/

3.2 Priprava vzorcev

3.2.1 Brizganje vzorcev

Pred brizganjem smo granulate PA in PET posušili v laboratorijskem sušilniku, želena vlažnost je bila pod 0,1 %. PA6 smo sušili na temperaturi 80 °C, PET na temperaturi 120 °C. Granulatov polipropilenov nismo sušili, saj niso higroskopni in so imeli pred brizganjem ustrezno vlago. Vlažnost materialov smo izmerili z analizatorjem vlage. V tabeli 12 je podana vsebnost vlage posameznih granulatov pred brizganjem.

Tabela 12: Vsebnost vlage v materialih pred brizganjem

Material	ECO Meplen	PCR-siv	PCR-moder	MBA	Akulon	Aquafil	rPET
Vsebnost vlage (%)	0,030	0,063	0,068	0,059	0,100	0,097	0,092

Vzorci smo nabrizgali na brizgalnem stroju CX 50-180 (Krauss Maffei, München, Nemčija) z zapiralno silo 500 kN. Brizgalni stroj je imel premer polža 30 mm. Uporabili smo dvognezdno orodje s filmskim dolivnim sistemom za brizganje standardnih vzorcev za natezni test (ISO 527:2 tip 1BA) in upogibni test (ISO 178) ter test udarne žilavosti po Charpyju (ISO 179). Parametri brizganja so bili različni glede na vrsto materiala.

Parametri brizganja za polipropilene

Parametri brizganja za vse polipropilene so bili naslednji:

- temperature cilindra (od lijaka do šobe): 195 °C, 200 °C, 195 °C, 190 °C, 180 °C,
- hod plastificiranja: 20 mm,
- dekompresija: 3 mm,
- obrati polža pri plastificiranju: 60 min⁻¹,
- protitlak plastificiranja: 5 MPa,
- točka preklopa pri brizganju: 6 mm,
- naknadni tlak: 24 MPa,
- hitrost brizganja: 60 mm/s,
- čas hlajenja: 10 s in
- temperatura temperiranja orodja: 40 °C.

Parametri brizganja za poliamida

Parametri brizganja za oba poliamida so bili naslednji:

- temperature cilindra (od lijaka do šobe): 265 °C, 250 °C, 240 °C, 230 °C, 220 °C,
- hod plastificiranja: 20 mm,
- dekompresija: 5 mm,
- obrati polža pri plastificiranju: 100 min⁻¹,
- protitlak plastificiranja: 1 MPa,
- točka preklopa pri brizganju: 5 mm,
- naknadni tlak: 24 MPa,
- hitrost brizganja: 60 mm/s,
- čas hlajenja: 20 s in
- temperatura temperiranja orodja: 80 °C.

Parametri brizganja za polietilentereftalat

Parametri brizganja rPET so bili naslednji:

- temperature cilindra (od lijaka do šobe): 280 °C, 275 °C, 270 °C, 250 °C, 260 °C,
- hod plastificiranja: 20 mm,

- dekompresija: 5 mm,
- obrati polža pri plastificiranju: 100 min^{-1} ,
- protitlak plastificiranja: 10 MPa,
- točka preklopa pri brizganju: 6 mm,
- naknadni tlak: 70 MPa,
- hitrost brizganja: 60 mm/s,
- čas hlajenja: 10 s in
- temperatura temperiranja orodja: $28 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.2 Izrez vzorcev iz obstoječih kompostnikov

Stare kompostnike, ki smo jih pridobili od uporabnikov, smo razrezali na stranice in dno. Nato smo z namensko aparaturo za izsekovanje vzorcev pod tlakom iz stranic kompostnika izrezali testne epruvete, ki so bile izsekane v obliki za testiranje elastomerov (ISO 37). Aparatura in model za izsekovanje vzorcev sta prikazana na sliki 13.



Slika 13: Aparatura za izsek testnih epruvet (levo) in model za izsekovanje vzorcev (desno)

3.3 Kondicioniranje

Pred meritvami vzorcev iz PA6 in PET smo preizkušance kondicionirali skladno z ISO 291 standardom (88 h, relativna vlažnost $50 \% \pm 10 \%$, temperatura $23 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$). Vzorce iz fermentacijske tekočine smo pred kondicioniranjem sprali z vodo in jih obrisali. Vzorce iz PA in PET smo sušili še v laboratorijskem sušilniku 24 ur na temperaturi $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4 Staranje vzorcev

3.4.1 UV staranje

Največja nevarnost izpostavljenosti polimerov na prostem je UV komponenta sončnega sevanja. Nižja kot je valovna dolžina, višja je energija fotona. Eden od

načinov pospeševanja staranja je uporaba svetil z valovnimi dolžinami pod spodnjo mejo (približno 290 nm) sončnega sevanja. To lahko privede do reakcij, ki jih sončno sevanje ne more spodbuditi, zato takšen način ni stoo odstotno zanesljiv. Bolj sprejemljiv način za pospeševanje je uporaba visoke intenzivnosti obsevanja [17].

Vzorci smo starali v UV komori INTELLI-RAY 600 (Uvitron International, West Springfield, Združene države Amerike) pri intenziteti 90 % za čas v razponu od ene do štirih ur, s korakom ena ura. Pri tem smo vzorce obračali vsake pol ure.

3.4.2 Staranje v fermentacijski tekočini v toplotni komori

Testne epruvete vseh sedmih materialov smo starali v steklenih kozarčkih, napolnjenih s fermentacijsko tekočino. Električna prevodnost uporabljene fermentacijske tekočine je znašala 16,50 mS, vrednost pH pa 4. Vzorce smo izpostavili povišani temperaturi 70 °C v toplotni komori UN110 (Mettler, Büchenbach, Nemčija) za različne čase (14 dni, en mesec, dva meseca in tri mesece). Po vsakem iztečenem obdobju smo vzorce preizkušali z nateznim in Charpy preizkusom, analizo FTIR in kolorimetrijo. Slika 14 prikazuje napolnjene kozarce s fermentacijsko tekočino in vzorci v toplotni komori UN110.



Slika 14: Vzorci v fermentacijski tekočini v toplotni komori

3.5 Karakterizacija

3.5.1 Natezni preizkus

Natezni preizkus uporabljamo za določanje mehanskih lastnosti materiala. Pri njem preizkušanece na dveh delih vpneemo v čeljusti ter ga s konstanto hitrostjo obremenjujemo do porušitve. Trgalni stroj je opremljen z napravo, ki med preizkusom beleži silo in pomik. Meritev oz. raztezanje polimernega vzorca navadno poteka do točke preloma. Pri gumah in elastomerih so doseženi visoki raztezki od 300 % do 1000 %. Krhki polimerni materiali pa imajo zelo majhno deformacijo preden se pretrgajo (manj kot 5 %). Pri takšnih materialih je krivulja napetosti v odvisnosti od raztezka (sigma-epsilon diagram) linearna do porušitve. Natezni preizkus da naslednje vrednosti [37, 38]:

- natezni modul elastičnosti (E_t),

- natezna trdnost (σ_m),
- pretržna trdnost (σ_b),
- raztezek pri pretrgu (ϵ_b) in
- raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m) [39].

Natezne teste smo izvedli na univerzalnem preizkusnem stroju AG-X 10 kN plus (Shimadzu Cooperation, Kjoto, Japonska) skladno s standardom ISO 527-1:2019. Čeljusti sta bili oddaljeni 50 mm. Širina nabrizganih epruвет je znašala 5 mm, debelina pa 2 mm. Širina epruвет iz starih kompostnikov je bila 5,4 mm, debelina pa 2 mm. Hitrost preizkusa je znašala 1 mm/min do raztezka 0,25 %, nato 50 mm/min do pretrga.

3.5.2 Preizkus udarne žilavosti po Charpyju

Udarni preizkusi se izvajajo za merjenje odziva materiala na dinamično obremenitev. Preizkus udarca je zasnovan tako, da ugotovimo, kako se bo vzorec iz znanega materiala, kot so polimeri, keramika ali kompoziti, odzval na nenadne udarce. Pri preizkusu merimo količino energije, ki je potrebna za zlom standardnih preskusnih vzorcev pod določenimi dimenzijami in obliko vzorca, način pritrditve, obliko zareze in hitrost nihala ob udarcu. Aparatura za merjenje udarne žilavosti je sestavljena iz okvirja, na katerem je par podpor, ki drži merjen vzorec, iz nihajnega kladiва z znano začetno energijo, mehanizma za držanje in sprostitev nihala ter po navadi zaslona za prikaz rezultatov udarne žilavosti. Pomembno je, da so nepremične komponente toge, da ohranijo pravilno poravnano rob kladiва in vzorca tako v trenutku udarca kot tudi med širjenjem loma ter zmanjšajo izgube energije zaradi vibracij [40].

Vzorci za preizkus so pravokotne oblike z zarezo ali brez nje. Zareza zagotavlja točko koncentracije napetosti v vzorcu, hkrati pa izboljša ponovljivost rezultatov. Absorbirana energija se izračuna tako, da se meri potencialna energija, ki jo nihalo izgubi zaradi zloma vzorca. Manj ko se nihalo dvigne na nasprotno stran, več energije je potrebne za lom vzorca. Takšen material je bolj žilav. Rezultati so podani kot udarna žilavost materiala, uporablja pa se enota kJ/m² [41].

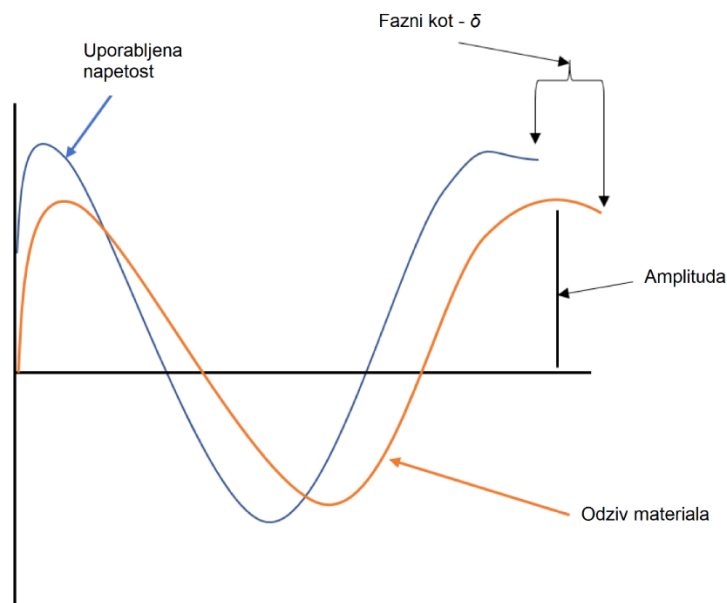
Meritve smo izvajali na nihajnem kladivu LY-XJJDS (LIYI, Dongguan, Kitajska) skladno s standardom ISO 179. Vzorce z dimenzijami 80 mm, 8,5 mm (pri zarezi) in debelino ~4 mm smo postavljali na podpori, oddaljeni 60 mm. Vzorci so bili merjeni z 1 J ali 2 J kladivom, odvisno od materiala.

3.5.3 Dinamična mehanska analiza

S tehniko DMA določamo viskoelastične lastnosti materialov kot funkcijo časa, temperature in frekvence. Vzorec obremenimo z uporabo sinusoidne napetosti in pri tem merimo nastale deformacije. Vzorec je izpostavljen programu z nadzorovano temperaturo. Magnituda uporabljene napetosti in posledična deformacija se uporabljata za izračun modulov materiala. Ta tehnika omogoča določanje mehanskih in termičnih lastnosti polimernih materialov v širokem temperaturnem (od -150 °C do

600 °C) in frekvenčnem (od 0,01 Hz do 200 Hz) območju. Med mehanskimi lastnostmi lahko določimo modul akumulacije (E') in modul izgub (E''). Fazni kot (δ) med napetostjo in deformacijo se uporablja za izračun faktorja izgub ($\tan \delta$). Metoda omogoča določanje T_g , temperature tečenja (T_i) in T_m [42].

Za viskoelastične materiale, kot so polimeri, se magnituda odziva materiala (tj. amplituda deformacije) na uporabljeno oscilirajočo silo premakne za fazni kot δ , kot je prikazano na sliki 15 [43].



Slika 15: Fazni kot δ [43]

Meritve na vzorcih so potekale na dinamičnem mehanskem analizatorju DMA 8000 (Perkin Elmer, Waltham, MA, ZDA). Vzorce smo testirali na upogib z dvojno prižemo. Frekvenca je znašala 1 Hz, amplituda pa 0,02 mm. Vzorec smo segrevali od 25 °C do 120 °C s hitrostjo segrevanja 2 K/min.

3.5.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija

DSC je učinkovito analitično orodje za karakterizacijo fizikalnih lastnosti polimerov. DSC omogoča določanje T_m , entalpije kristalizacije, talilne entalpije, faznih sprememb, temperature steklastega prehoda in stopnje kristaliničnosti, toplotne kapacitete in specifične toplote. Analiza poteka po primerjalnem načinu, s katerim se analiziran vzorec primerja z inertnim vzorcem oz. s praznim aluminijastim lončkom. Vzorec z znano maso se med meritvijo segreva in ohlaja. Sprememba v toplotni kapaciteti se kaže kot sprememba v toplotnem toku [44].

Meritve smo opravljali na kalorimetru DSC 2 (Mettler Toledo, Greifensee, Švica) skladno s standardom ISO 11357. Mase vzorcev so znašale približno 13 mg, zatehtali smo jih v 40 μ l Al lončke. Meritve so potekale v dušikovi atmosferi (s pretokom 20

mL/min). Glede na vrsto polimera smo nastavili tri različne metode. Pri polipropilenih je meritev potekala od 25 °C do 200 °C, pri poliamidih od 25 °C do 260 °C in pri rPET od 25 °C do 300 °C. Meritev se je začela z zadrževanjem 1 min pri 25 °C. Vzorce smo nato segrevali s hitrostjo 10 K/min do končne temperature, kjer smo jih zadrževali 1 minuto. Nato je potekalo ohlajanje do 25 °C s hitrostjo 10 K/min. Opisan postopek smo ponovili dvakrat, vrednotili smo prvo ohlajanje in drugo segrevanje. S pomočjo rezultatov (delež mase razpada) iz analize TGA in teoretične vrednosti talilne entalpije za 100-% kristalinični material smo izračunali stopnjo kristaliničnosti. Uporabljene talilne entalpije so znašale 207 J/g za PP [45], 188 J/g za PA6 [46] in 140 J/g za PET [47]. Stopnjo kristaliničnosti smo izračunali po formuli, ki je podana v enačbi 3:

$$C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \cdot w} \cdot 100 \quad (3),$$

pri čemer je:

- C - stopnja kristaliničnosti (%),
- ΔH_m - talilna entalpija (J/g),
- ΔH_m^0 - talilna entalpija za 100-% kristalinični material (J/g),
- w - masni delež polimera v vzorcu (1).

3.5.5 Indeks tečenja

Vrednost MFI za izbran material po navadi navede dobavitelj materiala na tehničnem listu. Lahko ga enostavno izmerimo sami z uporabo relativno poceni instrumenta. MFI je opredeljen kot masa polimera v gramih, ekstrudiranega v 10 minutah skozi šobo določenega premera in dolžine. Granulat se potiska s pomočjo bata. Postopek poteka pod predpisanimi temperaturnimi pogoji in utežjo za izbran material, kot določata standarda ISO 1133 in ASTM D 1238. Pod šobo se nahaja rezilo, ki odrezuje talino v časovnih intervalih. Nastale odrezke stehamo in preračunamo pretok materiala skozi šobo. Nižjo viskoznost ima tisti material, ki ima višjo vrednost MFI. MFI je dober pokazatelj ustreznosti materiala za predelavo z različnimi tehnologijami [48].

MFI meritve smo izvedli na napravi za določanje indeksa tečenja LY-RR (LIYI, Dongguan, Kitajska) skladno s standardom ISO 1133. Za vsako meritev smo uporabili približno 8 gramov vsakega vzorca. Temperatura je znašala 230 °C za PP, 250 °C za PA in 265 °C PET, masa uteži pa 2,16 kg za vse materiale. Za vsak material smo odrezali vsaj tri odrezke, ki smo jih stehali in izračunali povprečje. Vrednosti MFI smo izračunali po enačbi 4 [49].

$$MFI = \frac{600 \times m}{t_A} \quad (4),$$

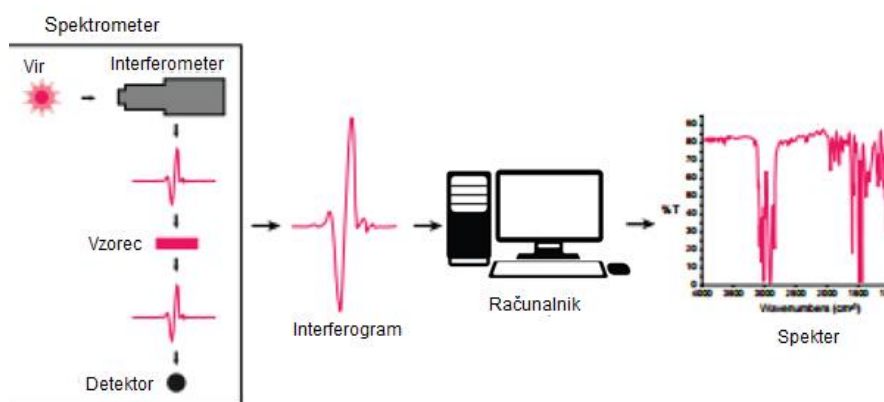
pri čemer je:

- MFI - indeks tečenja taline (g/10 min),
- m - masa odrezka (g),
- t_A - čas odrezovanja (s).

3.5.6 FTIR spektrometrija

FTIR spektrometrija se pogosto uporablja pri organski sintezi, polimerih, farmacevtski industriji, analizi hrane itd. Tehnika se uporablja za določanje strukture molekul z značilno absorpcijo infrardečega sevanja. Izmerjen infrardeči spekter je odraz molekularne vibracijske absorpcije IR svetlobe. Ko je vzorec izpostavljen infrardečemu sevanju, molekule selektivno absorbirajo sevanje določenih valovnih dolžin, kar povzroči spremembo dipolnega momenta molekul vzorca. Vibracijski energijski nivoji molekul prehajajo iz osnovnega v vzbujeno stanje. Frekvenca absorpcijskega vrha je določena z vibracijsko energijsko vrzeljo. Intenzivnost absorpcijskih vrhov je povezana s spremembo dipolnega momenta in možnostjo prehoda energijskih nivojev. Zato lahko s takšno analizo pridobimo obširne informacije o strukturi molekule. Večina molekul je infrardeče aktivnih, razen več homonuklearnih dvoatomnih molekul, kot so O₂, N₂ in Cl₂ zaradi ničelne dipolne spremembe v vibracijah in rotaciji teh molekul [50].

Običajni FTIR spektrometer je sestavljen iz vira IR svetlobe, interferometra, prostora za vzorce, detektorja, ojačevalnika, analogno/digitalnega (A/D) pretvornika in računalnika. Vir generira sevanje, ki prehaja vzorec skozi interferometer in nato doseže detektor. Zatem se signal ojača in pretvori v digitalni signal z ojačevalnikom oziroma A/D pretvornikom. Na koncu se signal prenese v računalnik, v katerem se izvede Fourierjeva transformacija [50]. Osnovne komponente v FTIR spektrometru so predstavljene na sliki 16.



Slika 16: Osnovne komponente v Fourierjevem infrardečem spektrometru [51]

S tehniko FTIR lahko določimo karbonilni indeks (CI), ki je pogosto uporabljen parameter za določanje obsega razgradnje PP. Večja kot je vrednost CI, večja je tudi degradacija polimera. Izračuna se po enačbi 5:

$$CI = \frac{\text{površina pod absorbanco med } 1850 \text{ in } 1650 \text{ cm}^{-1}}{\text{površina pod absorbanco med } 1500 \text{ in } 1420 \text{ cm}^{-1}} \quad (5),$$

pri čemer je:

- CI - karbonilni indeks (1) [52].

Meritve so potekale na FTIR spektrometru Spectrum 65 (Perkin Elmer, Waltham, MA, ZDA) s tehniko popolne oslabiljene odbojnosti (angl. attenuated total reflection (ATR)). Izvedli smo jih v območju med 4000 cm^{-1} in 600 cm^{-1} ter z resolucijo 4 cm^{-1} . Izmerjeni spektri so povprečje 10 meritev.

3.5.7 Termogravimetrična analiza

TGA meri spremembo mase vzorca kot funkcijo temperature ali časa v nadzorovani atmosferi. Meritve se uporabljajo predvsem za določanje termične in/ali oksidativne stabilnosti materialov in njihovih lastnosti. S to tehniko lahko analiziramo materiale, ki kažejo bodisi izgubo bodisi pridobivanje mase zaradi razgradnje, oksidacije ali izgube hlapnih snovi (npr. vlaga). Metoda je posebej uporabna za preučevanje polimernih materialov, vključno s termoplasti, duromeri, elastomeri, kompoziti, filmi, vlakni, premazi in barvami. Meritve TGA zagotavljajo pomembne informacije, ki jih je mogoče uporabiti pri izbiri materialov za določene aplikacije, za napoved lastnosti izdelkov in izboljšanje kakovosti izdelkov. Tehnika je še posebej uporabna za naslednje vrste meritev:

- analiza sestave večkomponentnih materialov ali mešanic,
- termična stabilnost,
- oksidativna stabilnost,
- ocena življenjske dobe izdelka,
- kinetika razgradnje,
- učinki reaktivne atmosfere na materiale,
- vsebnost polnila v materialih,
- vsebnost vlage in hlapnih snovi [53].

Meritve TGA smo izvajali s termogravimetričnim analizatorjem TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo, Greifensee, Švica). Vzorce smo segrevali v dušikovi atmosferi (pretok 20 mL/min) od 40 °C do 550 °C , hitrost segrevanja je znašala 10 K/min . Sledil je 10-minutni izotermni segment v kisikovi atmosferi (pretok 20 mL/min) pri 550 °C .

3.5.8 Kolorimetrija

Kolorimetrija se pogosto uporablja v industriji, laboratorijih za določanje barve, za merjenje barvnih razlik med vzorci itd. Aplikacije vključujejo barve, črnila, plastiko, tekstil in oblačila, hrano in pijačo, farmacevtske izdelke in kozmetiko, zaslone ter druge dele in izdelke. V kolorimetriji kvantifikacija barve temelji na trikomponentni teoriji barvnega vida, ki pravi, da ima človeško oko receptorje za tri primarne barve (rdečo, zeleno in modro) in da so vse barve videti kot mešanice primarnih barv. V kolorimetriji se komponente imenujejo koordinate X-Y-Z. Kolorimetri, ki temeljijo na tej teoriji zaznavanja barv, vsebujejo tri fotocelice kot receptorje, ki prepoznajo barvo na skoraj enak način kot človeško oko. Med delovanjem je senzorska leča kolorimetra običajno nameščena neposredno na območje vzorca, ki ga merimo. Za tekoče ali barvne vzorce, pri katerih je treba izmeriti prepuščeno svetlobo, se vzorec namesti v merilni

predel instrumenta ali v posebno držalo za vzorce. Nato operater aktivira svetlobni vir, ki se od vzorca odbije in prehaja skozi tri fotocelice, ki določajo rdečo, zeleno in modro komponento, nato pa podatke posredujejo mikroračunalniku. Mikroračunalnik izračuna vrednosti X-Y-Z in zajame podatke, ki se prikažejo na zaslonu [54].

Barvo vzorcev smo merili s kolorimetrom NR60CP (Shenzhen ThreeNH Technology, Shenzhen, Kitajska). Meritve so bile izvedene na podlagi barvnega prostora $L^*a^*b^*$ Mednarodne komisije za osvetlitev (angl. International Commission on Illumination (CIE)) z uporabo standardne osvetlitve D65 in kota opazovalca 10° .

Spremembo barve smo izračunali po enačbi 6:

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(L_2^* - L_1^*)^2 + (a_2^* - a_1^*)^2 + (b_2^* - b_1^*)^2} \quad (6),$$

pri čemer je:

- ΔE_{ab}^* - razlika v barvi (1),
- L^* - svetlost (1),
- a^* - rdeča/zelena vrednost (1),
- b^* - modra/rumena vrednost (1).

Če je izračunana vrednost višja od približno 2,3, je sprememba vidna s prostim očesom.

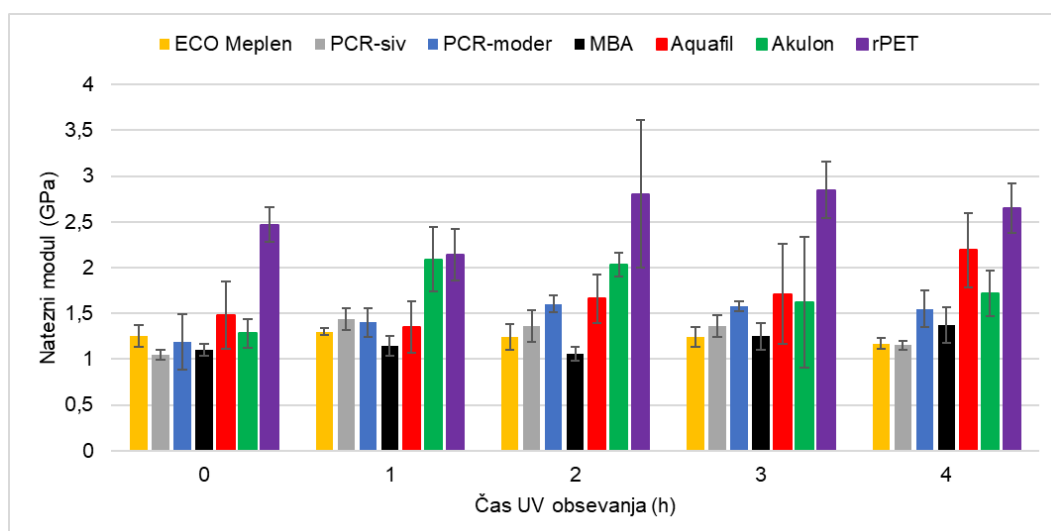
4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezni preizkus

4.1.1 Natezni preizkus na nabrizganih testnih epruveh

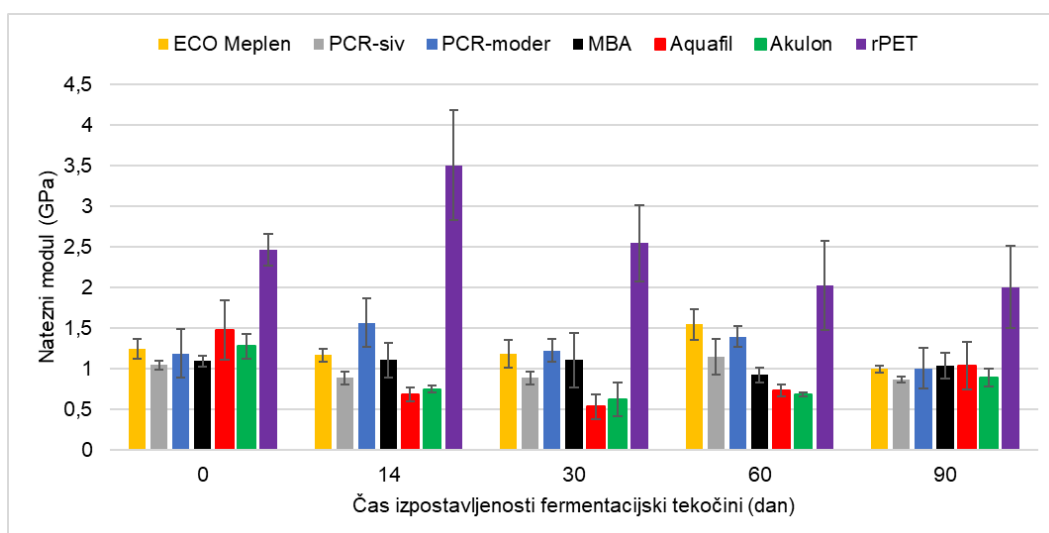
Pri nateznih preizkusih smo določali modul elastičnosti (E_t), natezno trdnost (σ_m), raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m) raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}). Rezultati nateznega preizkusa so predstavljeni v prilogi 1. Pri primerjavi E_t pri nestaranih materialih smo ugotovili, da je imel najvišji E_t rPET, pri katerem je znašal 2,5 GPa, pri ostalih materialih je bil E_t nižji (pod 1,5 GPa). Poliamida sta imela višje E_t od polipropilenov, najnižji je bil pri PCR-sivem (1,1 GPa), najvišji pa pri ECO Meplenu (1,3 GPa). Pri PCR-modrem je znašal 1,2 GPa, pri MBA 1,1 GPa. Pri Aquafilu je bil E_t višji od Akulona, pri katerem je znašal E_t 1,3 GPa, pri Aquafilu pa 1,5 GPa. Vendar E_t za aplikacijo, kot je Bokashi kompostnik, ni bistvenega pomena.

Na sliki 17 so prikazani E_t po vseh urah obsevanja. Pri ECO Meplenu v prvih treh urah UV staranja ni bilo izmerjenega padca E_t , po štirih urah pa je bil E_t nižji za 6,4 % v primerjavi z vrednostjo E_t pri nestaranem vzorcu. Pri PCR-sivem se je po eni uri UV staranja E_t zvišal za 37,1 %, po dveh in treh urah pa ni bilo padca E_t v primerjavi z vrednostjo po eni uri. Po štirih urah se je E_t zvišal za 9,5 % v primerjavi z vrednostjo E_t pri nestaranem vzorcu. Pri PCR-modrem ni bilo opaznih sprememb v vrednostih E_t med UV staranjem, spremembe so bile v okviru standardne deviacije. Pri MBA po eni, dveh in treh urah ni bilo opazne spremembe E_t . Po štirih urah se je E_t zvišal za približno 9,6 % v primerjavi v vrednostjo E_t po treh urah. Pri Aquafilu po eni, dveh in treh urah ni bilo izmerjene spremembe E_t . Po štirih urah pa se je E_t zvišal za približno 48,0 % v primerjavi z nestaranem vzorcu. Pri Akulonu se je po eni uri E_t zvišal za 63,3 %. Po dveh, treh in štirih urah pa ni bilo sprememb E_t v primerjavi z vrednostjo po eni uri. Pri rPET ni bilo opaznih sprememb v E_t med UV staranjem oz. so razlike v okviru standardne deviacije. Spremembe E_t materiala tekom staranja so lahko posledica kemijskih (oksidacija, depolimerizacija) ter fizikalnih sprememb (znižanje prostega volumna ter zvišanje stopnje kristaliničnosti). UV staranje je imelo majhen vpliv na vrednosti E_t za PP, medtem ko smo večje spremembe opazili pri PA in rPET.



Slika 17: Primerjava modulov elastičnosti po različnih časih UV obsevanja

Na splošno se je vsem materialom po 90 dneh staranja E_t znižal, kot je prikazano na sliki 18. Pri ECO Meplenu v prvih 30 dneh staranja ni bilo opaziti sprememb v E_t , po 60 dneh pa je bil E_t višji za 24,0 % v primerjavi z nestaranim vzorcem. Po 90 dneh je bil E_t nižji za 20,0 % v primerjavi z nestaranim vzorcem. Pri PCR-sivem se je po 14 dneh E_t znižal za 15,2 %, po 30 dneh in 60 dneh pa ni bilo opaznega padca E_t v primerjavi z vrednostjo po 14 dneh. Po 90 dneh se je E_t znižal za 17,1 % v primerjavi z vrednostjo pri nestaranem vzorcu. Pri PCR-modrem med staranjem v fermentacijski tekočini ni bilo opaznih sprememb v vrednostih E_t , spremembe so bile v okviru standardne deviacije. Pri MBA smo opazili enak trend, med staranjem ni bilo opaznih sprememb v vrednostih E_t . Pri Aquafilu se je E_t po 14 dneh znižal za 53,4 %, pri nadaljnjem staranju ni bilo opaznih sprememb. Pri Akulonu se je po 14 dneh E_t znižal za 41,4 % ter je po 30 dneh in 60 dneh staranja ostal na enakem nivoju. Po 90 dneh se je E_t Akulonu zvišal za 30,1 % v primerjavi z vrednostjo po 60 dneh. Pri rPET se je E_t po 14 dneh zvišal za 42,1 % in je znašal 3,5 GPa. Po 30 dneh se je znižal za 16,0 % v primerjavi z vrednostjo po 14 dneh. Po 60 in 90 dneh ni bilo opaznih sprememb pri E_t med staranjem oz. so bile razlike v okviru standardne deviacije. Pri MBA reciklatu smo izmerili najmanjše spremembe v E_t tekom staranja. Tudi pri staranju v fermentacijski tekočini so se vrednosti E_t manj spreminjale pri vseh PP. Nekoliko večje spremembe in padec oz. porast vrednosti smo opazili pri PA in rPET.

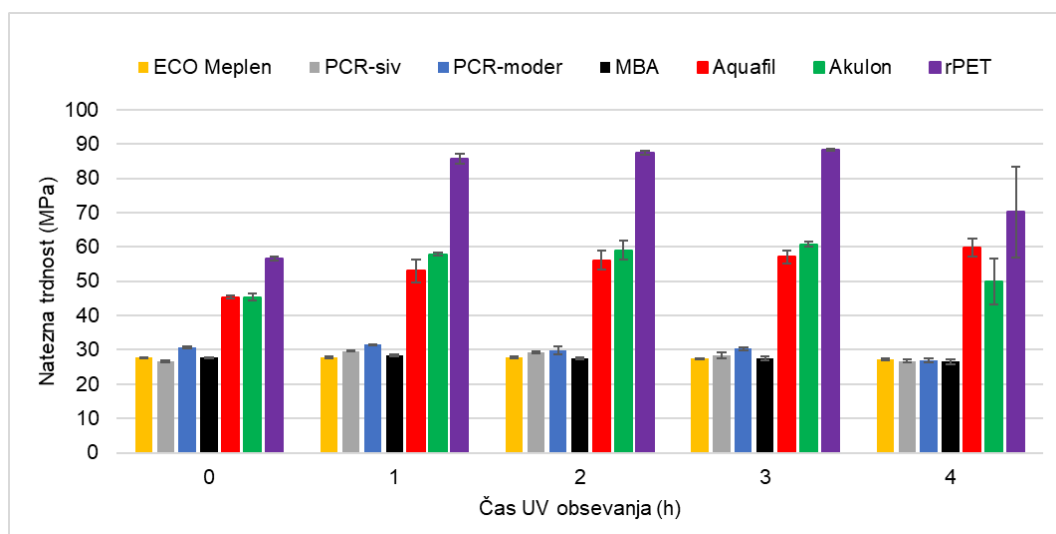


Slika 18: Primerjava modulov elastičnosti po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini

Pri primerjavi σ_m nestaranih materialov smo ugotovili, da je imel najvišjo σ_m rPET, pri katerem je znašala 56,6 MPa, nato so sledile σ_m poliamidov, zatem pa σ_m PP. Pri Aquafilu je znašala σ_m 45,3 MPa, pri Akulonu pa 45,4 MPa. Pri ECO Meplenu je znašala σ_m 27,8 MPa, pri PCR-sivem 26,6 MPa, pri PCR-modrem 30,6 MPa in pri MBA 27,8 MPa. Najvišjo σ_m med PP je imel PCR-moder, ki vsebuje najvišji delež svežega materiala.

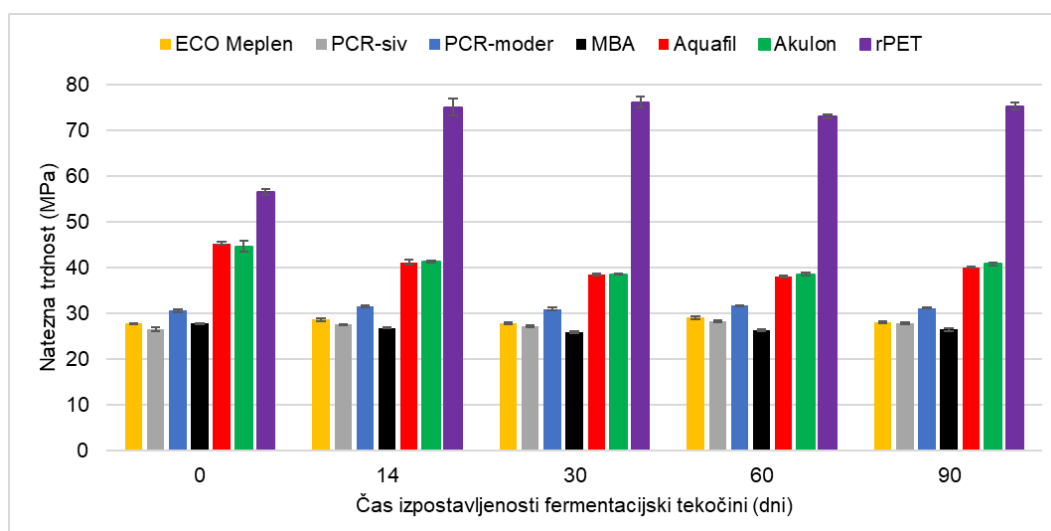
Na sliki 19 so prikazane σ_m za vse materiale po vseh urah UV obsevanja. σ_m se je med UV staranjem različno spreminjala pri materialih, bolj stabilna in zelo malo spreminjajoča je bila pri poliolefinih. Pri ECO Meplenu ni bilo sprememb v σ_m tekom UV obsevanja. Pri PCR-sivem je začetna σ_m znašala 26,6 MPa. Po eni uri je bila višja za 11,6 % in je znašala 29,6 MPa. Po dveh in treh urah ni bilo spremembe v σ_m , po štirih urah je bila σ_m nižja za 5,5 % v primerjavi z σ_m po treh urah in je znašala 26,8 MPa. Pri PCR-modrem po eni, dveh in treh urah ni opazne spremembe pri σ_m . Po štirih urah pa je bila σ_m nižja za 11,0 % v primerjavi z σ_m po treh urah in je znašala 27,0 MPa. Pri MBA ni bilo spremembe v σ_m tekom UV obsevanja. Pri Aquafilu se je σ_m po eni uri povišala za 16,8 % in je znašala 53,0 MPa. Prav tako se je σ_m povišala po dveh urah in je znašala 56,1 MPa. Po treh in štirih urah ni bilo opaznih sprememb oz. so te v okviru standardne deviacije. Pri Akulonu se je σ_m po eni uri povišala za 27,5 % in je znašala 57,9 MPa. Po dveh urah ni bilo opaznega padca σ_m . Po treh urah se je σ_m povišala za 3,0 % v primerjavi z vrednostjo po dveh urah. Po štirih urah pa se je σ_m znižala za 17,8 % v primerjavi z vrednostjo po treh urah in je znašala 49,9 MPa. Pri rPET se je σ_m po eni uri zvišala za 51,4 % in je znašala 85,7 MPa. Po dveh in treh urah se vrednosti niso spremenile. Po štirih urah se je σ_m znižala za 20,6 % v primerjavi z vrednostjo po treh urah. Po štirih urah UV obsevanja so imeli vsi PP-ji podobno vrednost (okoli 27 MPa). UV izpostavljenost tako ni imela velikega vpliva na spremembo σ_m PP-jev. Večja sprememba se je pojavila pri PA in rPET. σ_m se je pri Aquafilu med obsevanjem postopno zviševala in bila po štirih urah višja za 32 % (59,9

MPa) v primerjavi z nestaranim vzorcem. To zvišanje je lahko posledica zamreževanja polimernih verig zaradi vpliva energije UV obsevanja.



Slika 19: Primerjava nateznih trdnosti po različnih časih UV obsevanja

Natezna trdnost se med staranjem v fermentacijski tekočini ni veliko spreminjala pri poliolefinih, kot je prikazano na sliki 20. Pri ECO Meplenu ni bilo očitnega naraščanja ali padca vrednosti σ_m med staranjem, spremembe so bile v okviru standardne deviacije. Pri PCR-sivem je bila σ_m po 14 dneh višja za 3,8 % in je znašala 27,6 MPa. Po 30 dneh, 60 dneh in 90 dneh ni bilo več opazne spremembe v σ_m . Pri PCR-modrem ni bilo sprememb σ_m med staranjem, spremembe so bile v okviru standardne deviacije. Pri MBA se je σ_m znižala 3,3 % in je znašala 27,9 MPa. Pri nadaljnjem staranju ni bilo več sprememb v σ_m . Pri Aquafilu se je σ_m po 14 dneh znižala za 9,1 % in je znašala 41,2 MPa. Po 30 dneh je σ_m še malenkost znižala, in sicer za 6,6 % v primerjavi z vrednostjo po 14 dneh ter je znašala 38,5 MPa. Po 60 dneh ni bilo sprememb v σ_m , po 90 dneh pa se je v primerjavi z vrednostjo po 60 dneh zvišala za 5,4 % in je znašala 40,1 MPa. Pri Akulonu se je σ_m po 14 dneh staranja znižala za 7,4 % in je znašala 41,4 MPa. Po 30 dneh se je σ_m še malenkost znižala, in sicer za 6,7 % v primerjavi z vrednostjo po 14 dneh ter je znašala 38,6 MPa. Po 60 dneh ni bilo sprememb v σ_m , po 90 dneh pa se je v primerjavi z vrednostjo po 60 dneh zvišala za 5,8 % in je znašala 40,8 MPa. Pri rPET se je σ_m po 14 dneh zvišala za 32,6 % in je znašala 75,1 MPa. Po 30 dneh ni bilo spremembe, po 60 dneh se je σ_m znižala v primerjavi z vrednostjo po 30 dneh za 4,2 % in je znašala 73,1 MPa. Po 90 dneh pa se je σ_m zvišala za 3,1 % v primerjavi z vrednostjo po 60 dneh in je znaša 75,3 MPa. Fermentacijska tekočina je imela večji vpliv na spremembo σ_m pri poliamidih in rPET, kar kaže na dobro kemijsko odpornost polipropilenov, dobljeni rezultati pa so prvi pokazatelj, da je PP primernejši material za izdelavo Bokashi kompostnikov.

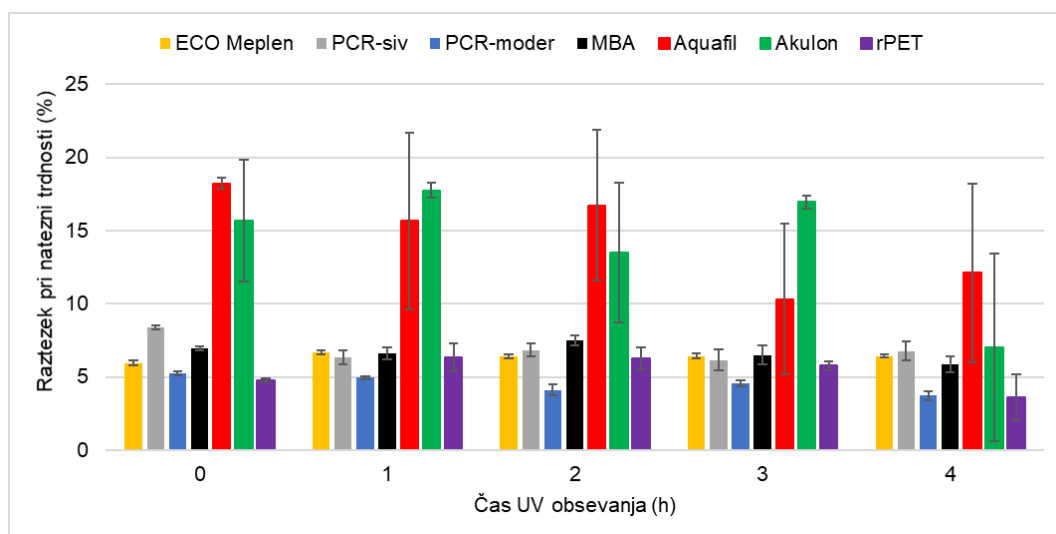


Slika 20: Primerjava nateznih trdnosti po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini

Graf raztezkov pri natezni trdnosti je prikazan na sliki 21. Pri primerjavi ϵ_m pri nestaranih materialih smo ugotovili, da sta imela višje ϵ_m poliamida. Pri Aquafilu je znašal 18,23 %, pri Akulonu pa 15,7 %, vendar je imel visoko standardno deviacijo. Pri polipropilenih je imel najvišji ϵ_m PCR-siv, pri katerem je znašal 8,4 %, najnižji je bil pri PCR-modrem, in sicer 5,3 %. Pri ECO Meplenu je znašal 6,0 %, pri MBA pa 7,0 %. Pri rPET je bil ϵ_m pri nestaranem materialu najnižji izmed vseh materialov in je znašal 5,0 %, kar je povezano tudi z njegovo žilavostjo, saj je najbolj krhek.

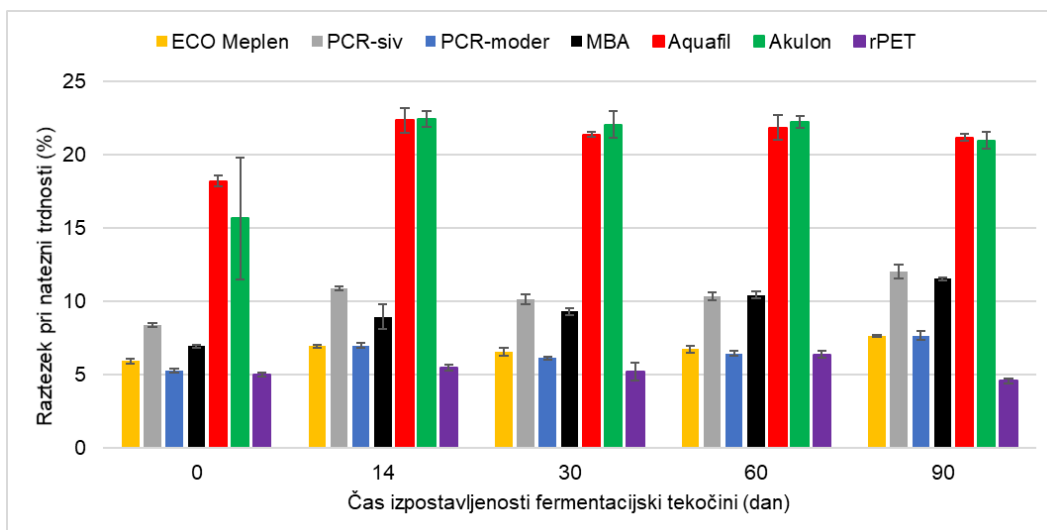
Pri materialih se je ϵ_m med UV staranjem različno spreminjal. ECO Meplenu se je ϵ_m po eni uri povišal za 12,1 % in je znašal 6,7 %. Po nadaljnjem staranju se ϵ_m ni več spreminjal. Pri PCR-sivem se je ϵ_m po eni uri znižal za 24,6 % in je znašal 6,3 %. Pri nadaljnjem staranju se ϵ_m ni spreminjal več oz. so bile spremembe v okviru standardne deviacije. Pri PCR-modrem se ϵ_m po eni uri ni spremenil. Po dveh urah se je znižal za 17,0 % v primerjavi z ϵ_m po eni uri in je znašal 4,1 %. Po treh urah ni bilo opazne spremembe v ϵ_m glede na ϵ_m po dveh urah. Po štirih urah se je ϵ_m znižal za 18,8 % v primerjavi z ϵ_m po treh urah in je znašal 3,7 %. Pri MBA so se vrednosti ϵ_m po eni, dveh in treh urah malenkost spreminjale, vendar so bile spremembe znotraj standardne deviacije. Po štirih urah se je ϵ_m znižal za 9,8 % v primerjavi z ϵ_m po treh urah in je znašal 5,9 %. Pri Aquafilu smo po ϵ_m eni in dveh urah opazili rahel padec povprečnih vrednosti ϵ_m , vendar v okviru standardne deviacije. Po treh urah je ϵ_m upadel v primerjavi z ϵ_m po dveh urah, in sicer za 38,3 % ter je znašal 10,3 %. Po štirih urah se je povprečna vrednost ϵ_m malenkost povišala, ampak v okviru standardne deviacije. Pri Akulonu po eni, dveh in treh urah nismo opazili padca ϵ_m , spremembe so bile znotraj standardne deviacije. Po štirih urah se je ϵ_m v primerjavi z ϵ_m po treh urah znižal za 58,7 % in je znašal 7,0 %. Pri rPET se je ϵ_m po eni uri zvišal za 32,2 % in je znašal 6,3 %. Po dveh in treh urah se ϵ_m ni spremenil. Po štirih urah se je ϵ_m znižal za 37,3 % v primerjavi z ϵ_m po treh urah in je znašal 3,6 %. Če primerjamo oba PCR reciklata, je imel PCR-siv, ki je 100 % reciklat, višje ϵ_m kot PCR-moder, ki vsebuje 60 % svežega

PP. Največji vpliv UV obsevanja z vidika ϵ_m je bil na PA, pri katerih so vrednosti bolj nihale in upadale, standardne deviacije pa so precej visoke.



Slika 21: Primerjava raztezkov pri natezni trdnosti po različnih časih UV obsevanja

Rezultati ϵ_m po izpostavljanju v fermentacijsko tekočino so prikazani na sliki 22. ϵ_m se je med staranjem v fermentacijski tekočini različno spreminjal pri materialih, najmanj se je spreminjal pri rPET. Pri ECO Meplenu se je ϵ_m po 14 dneh zvišal za 16,6 % in je znašal 6,9 %. Po 30 dneh in 60 dneh se ϵ_m ni spremenil, po 90 dneh pa se je zvišal za 13,8 % v primerjavi z ϵ_m po 60 dneh in je znašal 7,7 %. Pri PCR-sivem se je ϵ_m po 14 dneh zvišal za 30,0 % in je znašal 10,9 %. Po 30 dneh in 60 dneh ni bilo spremembe v ϵ_m , po 90 dneh je bil ϵ_m višji za 16,0 % v primerjavi z ϵ_m po 60 dneh in je znašal 12,0 %. Pri PCR-modrem se je ϵ_m po 14 dneh zvišal za 32,6 % in je znašal 7,0 %. Po 30 dneh se je ϵ_m znižal za 12,2 % v primerjavi z ϵ_m po 14 dneh in je znašal 6,1 %. Po 60 dneh ni bilo opazne spremembe v ϵ_m . Po 90 dneh se ϵ_m zvišal za 19,3 % v primerjavi z ϵ_m po 60 dneh in je znašal 7,7 %. Pri MBA se je ϵ_m po 14 dneh zvišal za 28,9 % in je znašal 9,0 %. Po 30 dneh ni bilo spremembe v ϵ_m . Po 60 dneh se je ϵ_m povišal za 12,2 % v primerjavi z ϵ_m po 30 dneh in je znašal 10,5 %. Po 90 dneh se je ϵ_m zvišal za 10,4 % v primerjavi z ϵ_m po 60 dneh in je znašal 11,5 %. Pri Aquafilu se je ϵ_m po 14 dneh zvišal za 22,7 % in je znašal 22,4 %. Po nadaljnjem staranju ni bilo sprememb v ϵ_m oz. so bile spremembe v okviru standardne deviacije. Pri Akulonu se je ϵ_m po 14 dneh povišal za 43,3 % in je znašal 22,5 %. Po 30 dneh in 60 dneh ni bilo opaznega padca ϵ_m . Po 90 dneh se je ϵ_m znižal za 5,6 % v primerjavi z vrednostjo po 60 dneh in je znašal 21,0 %. Pri rPET se ϵ_m po 14 dneh in 30 dneh staranja ni spremenil. Po 60 dneh se je ϵ_m zvišal za 22,4 % v primerjavi z vrednostjo po 30 dneh in je znašal 6,4 %. Po 90 dneh se je ϵ_m znižal za 28,2 % v primerjavi z ϵ_m po 60 dneh in je znašal 4,6 %. Pri PP in PA se je največja sprememba naredila po 14 dneh, ko je prišlo do relaksacije molekul, nato se vrednosti niso bistveno spremenile.

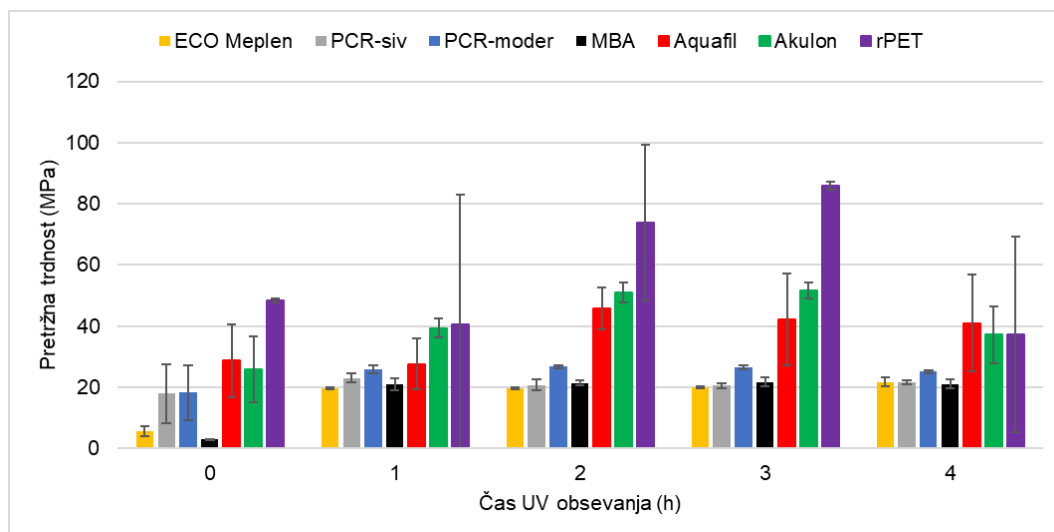


Slika 22: Primerjava raztezkov pri natezni trdnosti po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini

Vrednosti pretržnih trdnosti so prikazane na sliki 23 in so bile med PP pred UV obsevanjem veliko nižje pri ECO Meplenu in MBA reciklatu, medtem ko so bile pri obeh PCR materialih višje, ampak je bila standardna deviacija pri teh precej visoka. Prav tako je bila visoka pri obeh PA. Pri nestaranem ECO Meplenu je σ_b znašala 5,8 MPa, pri PCR-sivem 17,9 MPa, pri PCR-modrem 18,4 MPa in pri MBA le 2,9 MPa. PA sta imela podobne vrednosti σ_b . Pri Aquafilu znaša 28,7 MPa, pri Akulonu pa 25,9 MPa. Pri rPET je začetna σ_b najvišja izmed vseh in znaša 48,5 MPa.

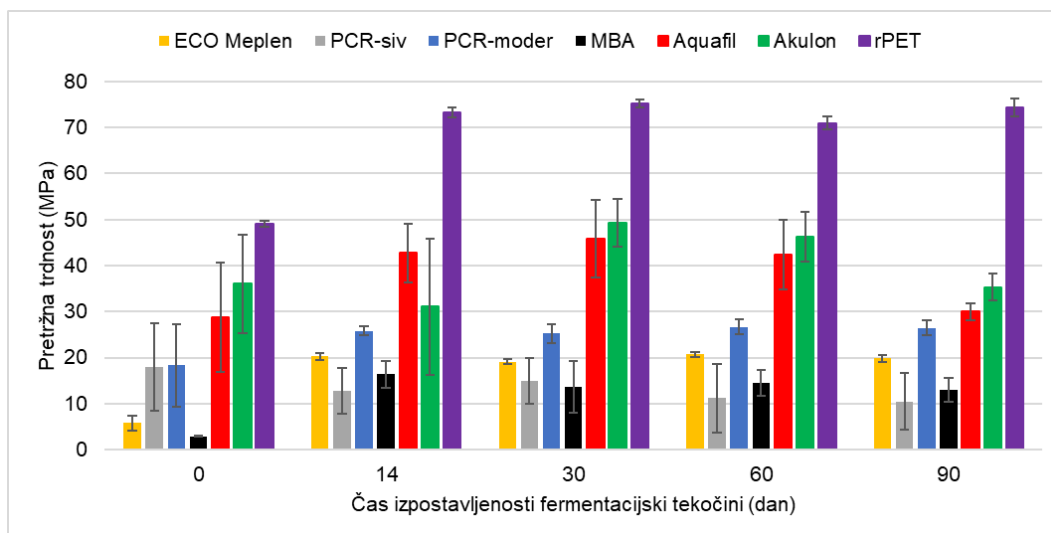
σ_b so se tekom UV staranja večinoma povečevale. ECO Meplenu se je σ_b po eni uri zvišala za 240,2 % in je znašala 19,7 MPa. Po nadaljnjem staranju se vrednosti σ_b niso spreminjale. Pri PCR-sivem se je povprečna vrednost σ_b po eni uri povišala za 28,7 % in je znašala 23,1 MPa. Po nadaljnjem staranju se vrednosti σ_b niso spreminjale oz. so v okviru standardne deviacije. Pri PCR-modrem so se povprečne vrednosti σ_b zvišale v primerjavi z začetno, vendar so vse vrednosti v okviru standardne deviacije. Pri MBA se je σ_b po eni uri staranja zelo zvišala, in sicer za 619,5 % ter je znašala 21,0 MPa, medtem ko so po nadaljnjem staranju vrednosti σ_b ostale na istem nivoju. Pri Aquafilu se σ_b po eni uri staranja skoraj ni spremenila, po dveh urah pa se je povišala za 65,6 % glede na σ_b po eni uri in je znašala 45,8 MPa. Po treh in štirih urah sta se povprečni vrednosti σ_b malenkost znižali, ampak v okviru standardne deviacije. Pri Akulonu je bila σ_b po eni uri malenkost višja, vendar v okviru standardne deviacije. Po dveh urah je bila σ_b višja za 29,5 % v primerjavi z σ_b po eni uri in je znašala 51,0 MPa. Po treh urah je bila σ_b skoraj identična, po štirih urah pa se je σ_b v primerjavi z vrednostjo po treh urah znižala za 27,8 % in je znašala 37,2 MPa. Pri rPET se je povprečna σ_b po eni uri znižala za 16,1 % in je znašala 40,7 MPa. Po dveh urah se je povprečna σ_b zvišala, in sicer za 81,8 % v primerjavi z σ_b po eni uri in je znašala 74,0 MPa. Po treh urah je bila σ_b nekoliko višja, po štirih urah pa se je znižala za 56,6 % v primerjavi z σ_b po treh urah in je znašala 37,3 MPa. Pri PP smo največjo spremembo σ_b opazili po eni uri, ko je prišlo do relaksacij molekul, nadalje so bile vrednosti zelo podobne. Pri PA in rPET

so se povprečne vrednosti σ_b bolj spreminjale, vendar imajo meritve velike standardne deviacije.



Slika 23: Primerjava pretržnih trdnosti po različnih časih UV obsevanja

Vrednosti σ_b vzorcev izpostavljenih fermentacijski tekočini so predstavljene na sliki 24. Izpostavljanje vzorcev v fermentacijski tekočini je močno vplivalo na σ_b materialov. Pri ECO Meplenu je po 14 dneh σ_b narasla za 249,7 % in je znašala 20,3 MPa, pri nadaljnjem staranju se vrednosti bistveno niso spremenile. Pri PCR-sivem se je po 14 dneh povprečna σ_b znižala za 29 % in je znašala 12,7 MPa, medtem ko pri nadaljnjem staranju nismo izmerili bistvenih sprememb. Pri PCR-modrem je povprečna σ_b po 14 dneh narasla za 40,7 % in je znašala 25,8 MPa, nato se σ_b bistveno ni spremenila. Pri MBA se je σ_b po 14 dneh povečala za 461,0 % in je znašala 16,4 MPa. Nato se σ_b bistveno ni spremenila, z izjemo rahlega padca povprečne vrednosti po 30 dneh, ki pa je v okviru standardne deviacije. Pri Aquafilu se je po 14 dneh povprečna σ_b povišala za 48,8 % in je znašala 42,8 MPa. Po 30 dneh in 60 dneh se σ_b bistveno ni spremenila, po 90 dneh pa se je v primerjavi z σ_b po 60 dneh znižala za 29,2 % in je znašala 30,0 MPa. Pri Akuloniu se je povprečna σ_b po 14 dneh znižala za 13,8 % in je znašala 31,1 MPa. Po 30 dneh in 60 dneh smo opazili povečanje povprečne σ_b , ki pa je v okviru standardne deviacije. Po 90 dneh se je σ_b znižala za 23,6 % v primerjavi z σ_b po 60 dneh in je znašala 35,3 MPa. Pri rPET smo po 14 dneh opazili zvišanje σ_b za 49,3 %, kar znaša 73,3 MPa. Pri nadaljnjem staranju se σ_b bistveno ni spremenila oz. so bile spremembe znotraj območja 5 MPa. V glavnem smo za PP in PET opazili razlike v σ_b po 14 dneh staranja, nato so ostale vrednosti približno enake. Pri teh dveh vrstah polimerov je po 14 dneh staranja v fermentacijski tekočini prav tako prišlo do končne relaksacije molekul, posledično se σ_b bistveno niso več spreminjale. Pri PA smo opazili glavni padec σ_b po 90 dneh.

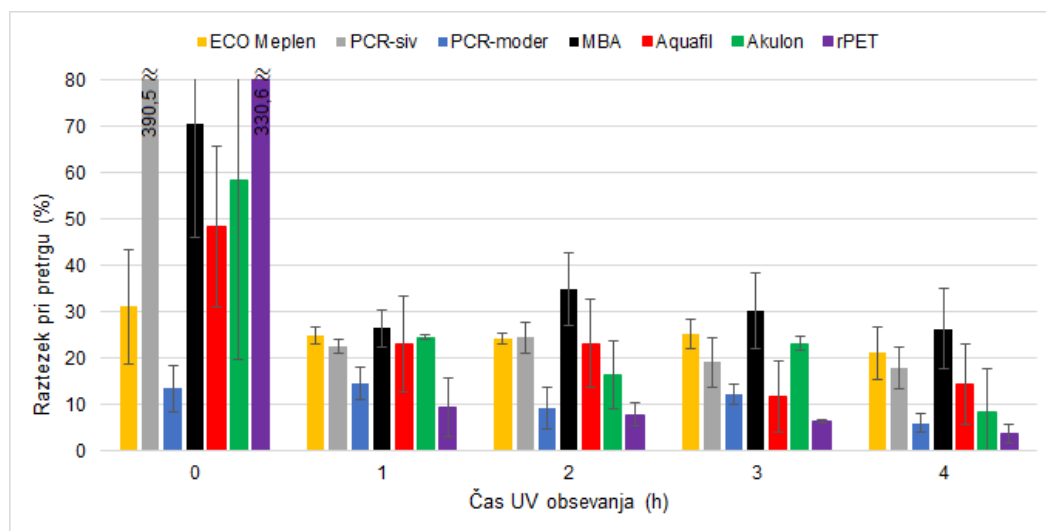


Slika 24: Primerjava pretržnih trdnosti po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini

Najvišji raztezek pri pretrgu pred staranjem smo izmerili pri PCR-sivem, pri katerem je znašal 390,5 %. Pri ECO Meplenu je ϵ_b znašal 31,2 %, pri MBA 70,5 % in pri PCR-modrem 13,5 %, kar je najmanj med vsemi materiali. Pri Aquafilu je povprečen ϵ_b znašal 48,4 %, pri Akulonu pa smo izmerili 58,6 %. Pri rPET je znašal ϵ_b pred UV staranjem 330,6 %. Vrednosti ϵ_b so se v glavnini zniževale z daljšanjem časa UV obsevanja.

Vrednosti ϵ_b UV-staranih vzorcev so predstavljene na sliki 25. ECO Meplenu se je povprečna vrednost ϵ_b po eni uri znižala za 20,3 % in je znašala 24,8 %. Pri nadaljnjem staranju se ϵ_b bistveno ni spremenil, oziroma so te spremembe v okviru standardne deviacije. Pri PCR-sivem se je ϵ_b po eni uri znižal za 94,2 % in je znašal 22,6 %. Pri nadaljnjem staranju se ϵ_b bistveno ni spremenil, oz. smo po treh in štirih urah zaznali rahel padec povprečnih vrednosti, ki pa so v okviru standardne deviacije. Pri PCR-modrem smo opazili rahlo nihanje vrednosti ϵ_b do treh ur, ki so v okviru standardne deviacije. Po štirih urah se je ϵ_b znižal za 51,2 % v primerjavi z ϵ_b po treh urah in je znašal 6,0 %. Pri MBA se je ϵ_b po eni uri znižala za 62,5 % in je znašala 26,5 %. Po dveh urah se je povprečna vrednost ϵ_b rahlo zvišala in nato se je po treh in štirih urah znižala, vendar so vse vrednosti v okviru standardne deviacije. Pri Aquafilu se je povprečna vrednost ϵ_b po eni uri znižala za 52,3 % in je znašala 23,1 %. Po dveh urah je ϵ_b ostal na skoraj enaki vrednosti. Po treh urah smo opazili padec povprečne vrednosti, ki je v okviru standardne deviacije. Po štirih urah je bila povprečna vrednost nekoliko višja. Pri Akulonu se je ϵ_b po eni uri znižal za 58,2 % in je znašal 24,5 %. Po dveh urah se je ϵ_b znižal za 33,0 % v primerjavi vrednostjo po eni uri. Po treh urah se je povprečna vrednost zvišala, vendar je sprememba znotraj standardne deviacije. Po štirih urah se je ϵ_b znižal za 63,8 % v primerjavi z ϵ_b po treh urah in je znašal 8,4 %. Pri rPET se je ϵ_b po eni uri znižal za 97,2 % in je znašal 9,4 %. Po dveh in treh urah so se povprečne vrednosti ϵ_b rahlo znižale, vendar v okviru standardne deviacije. Po štirih urah je ϵ_b še dodatno upadel, in sicer za 41,3 % v primerjavi z vrednostjo po treh urah

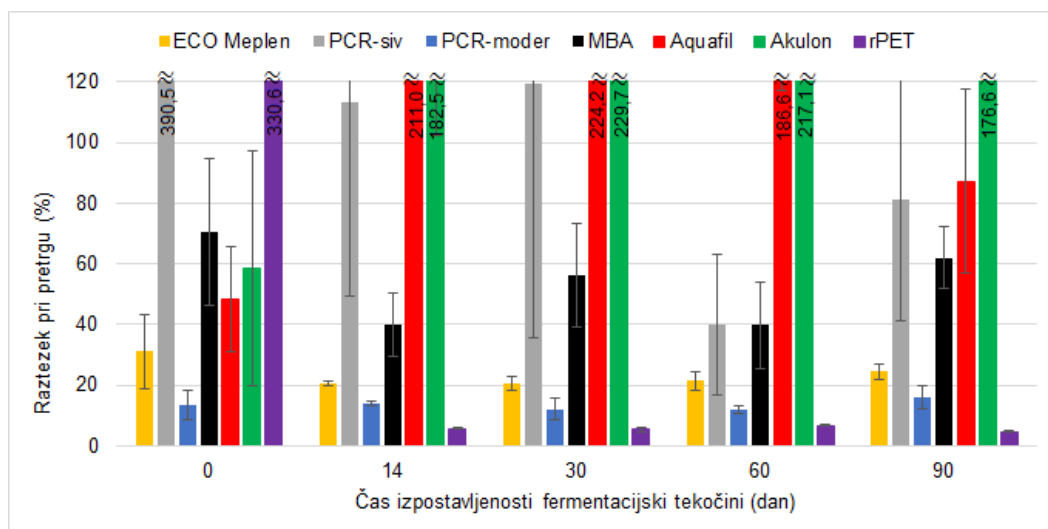
in je znašal 3,8 %. Če primerjamo oba PCR reciklata, ima PCR-siv, ki je 100 % reciklat, višje ϵ_b kot PCR-moder, ki vsebuje 60 % svežega PP, kar pomeni, da je tisti z višjim deležem reciklata dosegal večje raztezke. Z vidika raztezka pri pretrgu so bile spremembe najmanjše pri ECO Meplenu, kar kaže, da je najbolj odporen proti UV obsevanju. Zvišanje σ_m in padec ϵ_b pri rPET smo pripisali zvišanju stopnje kristaliničnosti zaradi hladne kristalizacije.



Slika 25: Primerjava raztezkov pri pretrgu po različnih časih UV obsevanja

Vrednosti ϵ_b staranih vzorcev so predstavljene na sliki 26. ECO Meplenu se je povprečna vrednost ϵ_b po 14 dneh staranja v fermentacijski tekočini znižala za 33,2 % in je znašala 20,8 %. Pri nadaljnjem staranju se ϵ_b bistveno ni spremenil, oziroma so te spremembe v okviru standardne deviacije. Pri PCR-sivem se je ϵ_b po 14 dneh znižal za 70,9 % in je znašal 113,4 %. Pri nadaljnjem staranju se ϵ_b bistveno ni spremenil, oziroma, smo po 60 dneh zaznali rahel padec povprečne vrednosti, ki pa je v okviru standardne deviacije. Po 90 dneh se je povprečna vrednost zvišala, vendar je tudi v okviru standardne deviacije. Pri PCR-modrem smo opazili, da se vrednosti ϵ_b bistveno niso spremenile tekom staranja, razlike so v okviru standardne deviacije. Pri MBA je ϵ_b nihalo tekom izpostavljanja v fermentacijski tekočini, vendar so vse spremembe znotraj standardne deviacije. Povprečna vrednost ϵ_b je bila po 90 dneh za 12,0 % nižja kot pri nestaranem vzorcu. Pri Aquafilu se je povprečna vrednost ϵ_b po 14 dneh zvišala za 335,6 % in znašala 211,0 %. Po 30 dneh smo opazili zvišanje povprečne vrednosti, po 60 dneh pa rahel padec, vendar sta ob spremembi znotraj standardne deviacije. Po 90 dneh se je ϵ_b znižal v primerjavi z vrednostjo po 60 dneh za 53,3 % in je znašal 87,2 %. Pri Akulonu se je ϵ_b po 14 dneh zvišal za 211,5 % in je znašal 182,5 %. Po 30 dneh smo opazili rahlo povišanje povprečne vrednosti, po 60 dneh pa rahel padec, vendar sta ob spremembi znotraj standardne deviacije. Po 90 dneh se je povprečna vrednost ϵ_b znižala v primerjavi z vrednostjo po 60 dneh za 18,7 % in je znašala 176,6 %. Pri rPET se je ϵ_b pri staranju v fermentacijski tekočini po 14 dneh zelo znižal, in sicer za 98,3 % in je znašal 5,8 %. Po nadaljnjem staranju se vrednosti ϵ_b bistveno niso spremenile, spremembe so v okviru standardne deviacije. Če primerjamo materiale

med sabo, opazimo, da so pri PA ϵ_b zelo narasli, kar je verjetno posledica prisotnosti vode v samem materialu, ki jo material navzel iz fermentacijske tekočine. Pri rPET se je raztezek zelo znižal, kar je verjetno posledica hladne kristalizacije zaradi povišane temperature. Najmanjše spremembe smo odčitali pri PCR-modremu in ECO Meplenu. Polipropileni so bili v danih okoliščinah bolj stabilni in manj spreminjajoči pri mehanskih lastnostih.



Slika 26: Primerjava raztezkov pri pretrgu po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini

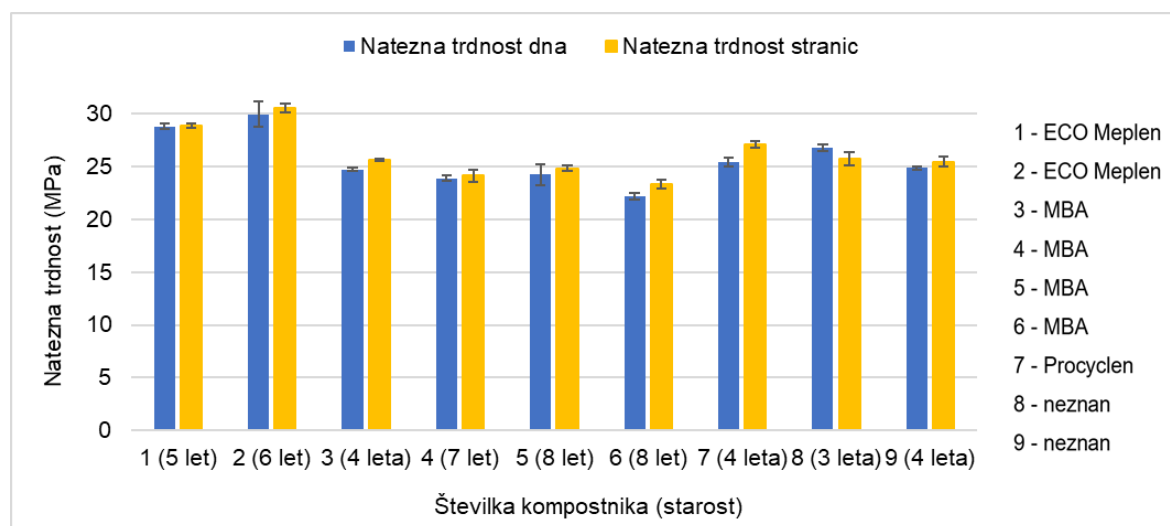
4.1.2 Natezni preizkus na epruvetah iz starih kompostnikov

Vsi stari kompostniki so bili narejeni iz različnih PP, zato smo primerjali lastnosti kompostnikov z lastnostmi polipropilenov, ki smo jih analizirali v magistrskem delu. Kompostniki so bili različnih starosti, uporabniki pa so jih shranjevali na različnih lokacijah. Kompostniki 1, 4 in 7 so bili zunaj večino časa izpostavljeni soncu in redno v uporabi. Kompostnika 2 in 9 sta bila v kurilnici. Kompostnik 8 je bil na balkonu, vsak teden je bil izpraznjen in očiščen. Kompostnik 3 je bil postavljen v kuhinji podjetja Plastika Skaza. Kompostnik 5 je bil v kleti in zelo malo rabljen. Kompostnik 6 je bil tri leta pod nadstreškom, tako da je bil eno uro na dan izpostavljen soncu, nato je bil tri leta na balkonu v senci in potem še dve leti v kleti. Kompostnika 1 in 2 sta bila iz ECO Meplena, kompostniki 3, 4, 5 in 6 so bili narejeni iz materiala MBA, kompostnik 7 je bil narejen iz 100-% recikliranega PP (Procyklen), za kompostnika 8 in 9 pa nismo vedeli, iz katerega materiala sta. Lastnosti kompostnikov so bile povezane tako z lokacijo, kot starostjo in materialom kompostnika. Pri primerjavi rezultatov iz vzorcev na kompostnikih iz ECO Meplena in MBA smo opazili, da se ECO Meplén bolj podobno "stara", saj so bile izmerjene vrednosti iz stranic in dna bolj podobne med sabo kot vrednosti pri vzorcih stranic in dna iz MBA reciklata.

Na sliki 27 so podani rezultati σ_m vzorcev iz starih kompostnikov. Opazili smo, da so bile σ_m pri kompostnikih, starih od 3 do 4 leta, podobne in so znašale okoli 25 MPa ne

glede na to, ali je bil kompostnik izpostavljen soncu ali ne. Prav tako ni na σ_m vplivala vrsta PP (MBA ali Procyclen). Kompostnika, stara pet in šest let, ki sta bila iz ECO Meplena, sta imela višji σ_m , tako pri vzorcih iz stranic kot iz dna. Pri primerjavi teh dveh kompostnikov smo opazili, da je imel tisti, ki je bil lociran v kurilnici, malenkost višjo σ_m tako pri vzorcih iz stranic kot iz dna. σ_m je bila pri vzorcu iz stranic pri kompostniku iz kurilnice za 5,4 % višja kot pri vzorcu iz pet let starega kompostnika, ki je bil večino časa izpostavljen soncu. Opazili smo še, da so bile σ_m pri kompostnikih, starih sedem ali več let, nekoliko nižje od mlajših kompostnikov (pod 25 MPa). Ti trije kompostniki so bili iz MBA materiala.

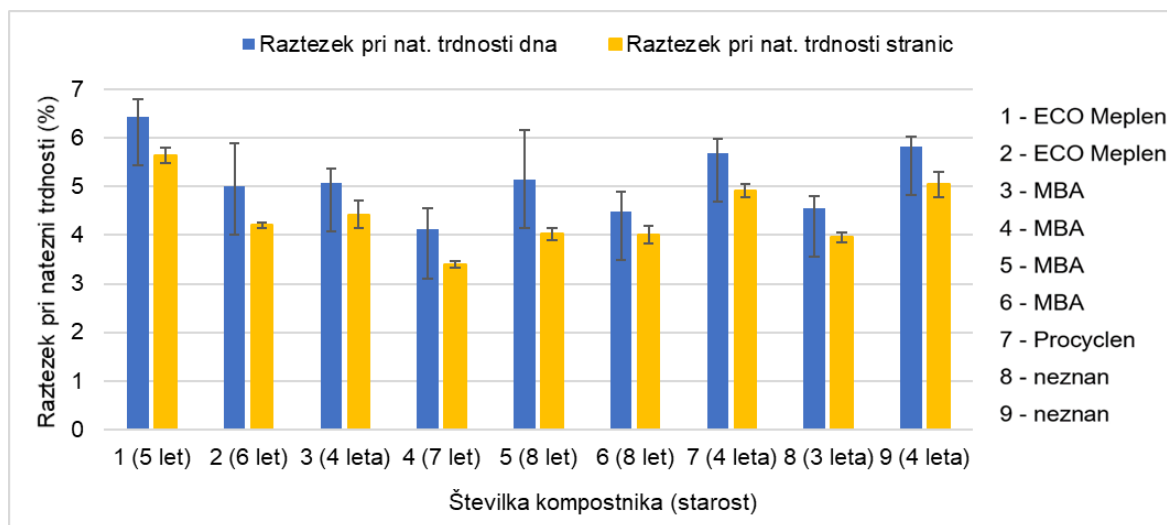
Pri simuliranem UV staranju in pri staranju v fermentacijski tekočini se vrednosti σ_m pri PP niso bistveno spreminjale med časom izpostavljenosti, po daljšem času ni bilo izmerjenega konkretnega padca σ_m . Največja razlika med σ_m je bila pri kompostniku iz vzorca iz stranic, starim šest let iz ECO Meplena, v primerjavi z vzorcem iz kompostnika iz stranic, starim osem let iz MBA. σ_m je bila pri slednjem nižja za 23,5 %. Večje razlike pri simuliranem staranju smo opazili pri PA in rPET, vendar pa nismo imeli na voljo različno starih kompostnikov iz teh dveh materialov, da bi lahko primerjali lastnosti.



Slika 27: Primerjava nateznih trdnosti pri vzorcih iz stranic in dna iz različno starih kompostnikov

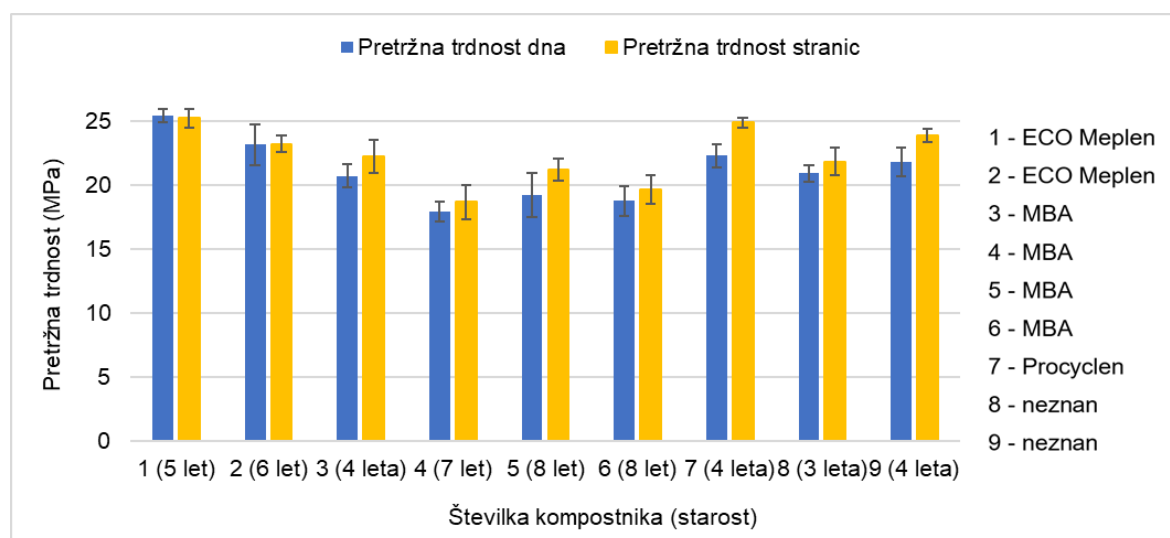
Na sliki 28 so podani rezultati ϵ_m vzorcev iz starih kompostnikov. ϵ_m so bili višji pri vzorcih iz dna kompostnikov pri vseh starostih. Najnižji ϵ_m smo izmerili pri kompostniku 4 iz MBA materiala, starem sedem let, ki je bil izpostavljen soncu, znašal je 3,4 % pri vzorcu iz stranice kompostnika. Najvišji ϵ_m je bil pri vzorcu iz pet let starega kompostnika iz ECO Meplena, ki se je večino časa nahajal na sončni strani in bil ves čas v uporabi, ϵ_m pa je znašal 6,4 %. Ko smo primerjali kompostnik 8, star tri leta, in kompostnik 6, star osem let, smo opazili, da sta bili vrednosti ϵ_m iz stranic in dnov skoraj enaki. Pri vzorcu iz dna sta znašala ϵ_m pri obeh kompostnikih 4,5 %, pri vzorcu iz stranic pa pri obeh 4,0 %. Na znižanje ϵ_m je manj vplival stik s fermentacijsko tekočino kot izpostavljenost na prostem in stik z organskimi odpadki. V primerjavi z rezultati

simuliranega staranja smo opazili, da so ϵ_m prav tako nižji pri vzorcih, ki so bili izpostavljeni UV obsevanju, kar se ujema z rezultati ϵ_m na vzorcih iz kompostnikov. ϵ_m so bili nižji tam, kjer je bil material v stiku s sončno svetlobo.



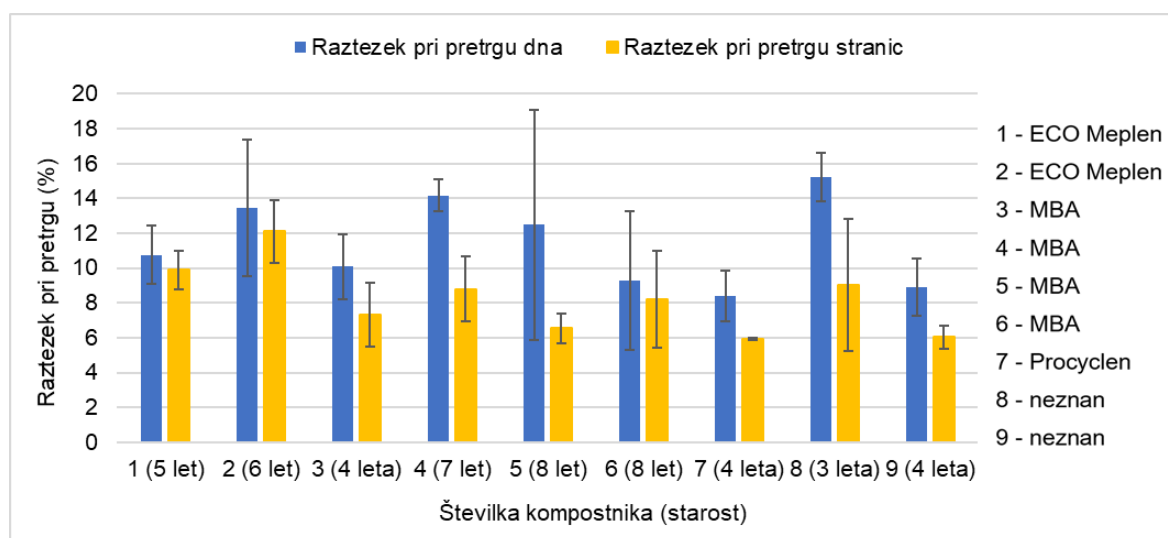
Slika 28: Primerjava raztezkov pri natezni trdnosti pri vzorcih iz stranic in dna iz različno starih kompostnikov

Na sliki 29 so podani rezultati σ_b vzorcev iz starih kompostnikov. σ_m je bila višja pri vseh vzorcih iz stranic. Enako kot pri σ_m velja, da so bile σ_b malenkost nižje pri vzorcih iz kompostnikov, ki so bili stari sedem ali osem let. Najnižja σ_b na vzorcih iz stranic je bila izmerjena pri kompostniku 4, in sicer je znašala 18,7 MPa. Najvišje σ_b smo izmerili na vzorcih dna in stranic iz kompostnika 1, obe σ_b sta znašali približno 25,0 MPa. Višje σ_b so imeli vzorci, ki niso bili v stiku s fermentacijsko tekočino, torej tisti vzorci, ki so bili bolj izpostavljeni sončnim žarkom. Pri primerjavi kompostnikov 4, 5 in 6 iz materiala MBA smo opazili, da so imeli nekoliko višjo povprečno σ_b vzorci iz tistega kompostnika, ki je bil ves čas v kleti in bolj malo v uporabi. Kompostnik 3 iz MBA materiala, ki je bil star 4 leta, pa je imel še nekoliko višjo povprečno σ_b od prej omenjenih starejših kompostnikov. V primerjavi z rezultati simuliranega UV staranja in staranja v fermentacijski tekočini smo ugotovili, da so se trendi vrednosti σ_b pri MBA materialu ujemali. σ_b so bile pri vzorcih iz MBA nižje pri tistih, ki so bili izpostavljeni fermentacijski tekočini, kar se je ujemalo z rezultati σ_b na vzorcih iz kompostnikov. σ_b so bile nižje tam, kjer je bil material v stiku s fermentacijsko tekočino. Pri vzorcih iz ECO Meplena so bile σ_b skoraj enake tako po UV obsevanju kot po staranju v fermentacijski tekočini. Enak trend je bil na vzorcih iz kompostnikov.



Slika 29: Primerjava pretržnih trdnosti pri vzorcih iz stranic in dna iz različno starih kompostnikov

Na sliki 30 so podani rezultati ϵ_b vzorcev iz starih kompostnikov. Podobno kot so ϵ_m , so bili ϵ_b precej višji pri vzorcih iz dna kompostnikov pri vseh starostih. Najnižji ϵ_b smo izmerili pri kompostniku 7 iz Procyclena, starem štiri leta, ki je bil izpostavljen soncu in ves čas v uporabi. ϵ_b je znašal 6,0 % pri vzorcu iz stranice, iz dna pa 8,4 %. Zelo podobne vrednosti je imel kompostnik 9, star štiri leta, ki se je nahajal v kurilnici. Trend je kazal na upadanje ϵ_b po štirih letih, nato so vrednosti naraščale do sedmih let, nakar so spet upadale. Pri primerjavi kompostnikov iz ECO Meplena, ki sta bila stara pet in šest let, smo opazili da imajo vzorci iz kompostnika, ki je bil izpostavljen sončni svetlobi nižje ϵ_b v primerjavi z vzorci iz kompostnika, postavljenega v kurilnici. Vzorcem iz MBA so se ϵ_b nekoliko znižali po osmih letih. Smo pa pri tej meritvi zaznali nekoliko večje standardne deviacije, zato teh razlik ne moremo z gotovostjo potrditi. Iz rezultatov lahko zaključimo, da izpostavljenost materiala na prostem oz. sončni svetlobi bolj vpliva na znižanje ϵ_b kot stik materiala s fermentacijsko tekočino.



Slika 30: Primerjava raztezkov pri pretrgu pri vzorcih iz stranic in dna iz različno starih kompostnikov

V primerjavi z rezultati simuliranega UV staranja in staranja v fermentacijski tekočini smo ugotovili, da so se trendi vrednosti ϵ_b pri MBA materialu ujemali, ϵ_b so bili pri vzorcih iz MBA nižji pri tistih, ki so bili izpostavljeni UV obsevanju, kar se ujema z rezultati ϵ_b na vzorcih iz kompostnikov. Pri teh so ϵ_b nižji tam, kjer je material bolj izpostavljen sončnemu obsevanju. Razlika med vrednostmi ϵ_b med stranicami in dnom je bila nižja pri kompostnikih iz ECO Meplena, kar smo potrdili tudi s simuliranim staranjem z UV obsevanjem in v fermentacijski tekočini, kjer so bile vrednosti bolj podobne (okoli 20 %).

4.2 Preizkus udarne žilavosti po Charpyju

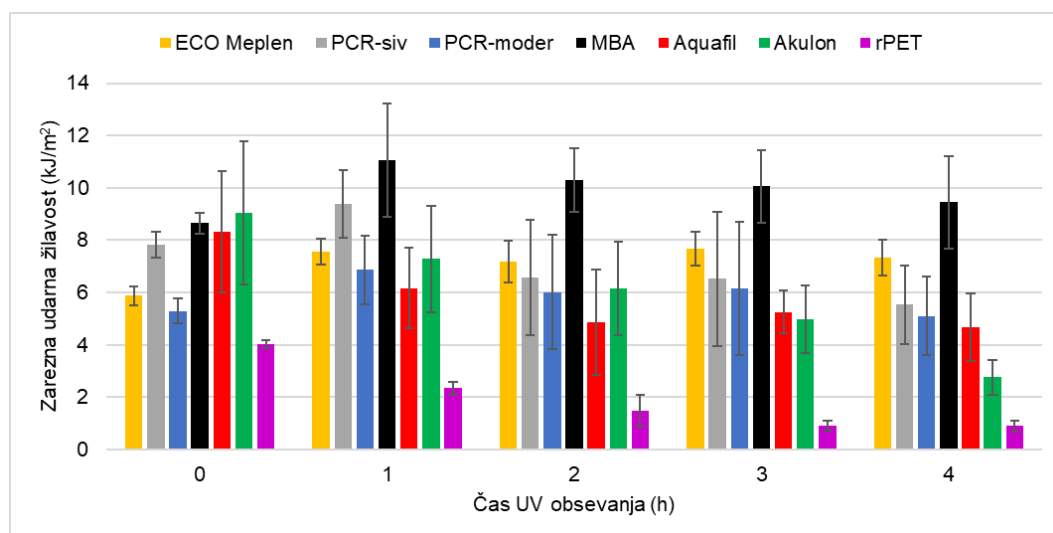
4.2.1 Zrezna udarna žilavost po UV obsevanju

Nestarani vzorci PCR-siv, MBA, Aquafil in Akulon so imeli vrednost udarne žilavosti okoli 8 kJ/m². Pri PCR-sivem je znašala 7,8 kJ/m², pri MBA 8,7 kJ/m², pri Aquafilu 8,3 kJ/m² in pri Akulonu 9,1 kJ/m². Imela pa sta oba poliamida precej visoko standardno deviacijo, zato ne moremo z gotovostjo potrditi vrednosti. Ostali trije materiali so imeli nekoliko nižje vrednosti (pod 6 kJ/m²). Pri ECO Meplenu je znašala 5,9 kJ/m², pri PCR-modrem pa 5,3 kJ/m². Najnižjo vrednost žilavosti smo izmerili pri rPET, in sicer 4,0 kJ/m². Zrezna udarna žilavost se je nato med UV staranjem različno spreminjala pri materialih.

Na sliki 31 so podani rezultati zrezne udarne žilavosti UV staranih vzorcev. Pri ECO Meplenu je žilavost po eni uri narastla za 28,8 % in je znašala 7,6 kJ/m², nato se bistveno ni spremenila. Po dveh urah smo zaznali rahel padec povprečne vrednosti, ki pa je v okviru standardne deviacije. Pri PCR-sivem se je povprečna žilavost po eni uri zvišala za 20,0 % in je znašala 9,4 kJ/m². Nato smo po dveh urah opazili rahel padec povprečne vrednosti, ki pa je v okviru standardne deviacije. Po treh urah ni bilo

spremembe, po štirih urah se je vrednost rahlo znižala, vendar prav tako v okviru standardne deviacije. Po štirih urah je bila povprečna vrednost žilavosti $5,5 \text{ kJ/m}^2$, kar je za 29,2 % nižje v primerjavi z žilavostjo pri nestaranem vzorcu. PCR-modremu se je povprečna vrednost žilavosti po eni uri rahlo povišala, po dveh rahlo upadla in po treh urah je vrednost podobna. Po štirih urah se je žilavost zopet malo znižala in je znašala $5,1 \text{ kJ/m}^2$, kar je za 3,7 % manj v primerjavi z nestaranim vzorcem. Spremembe so bile znotraj standardne deviacije. Pri MBA je po eni uri povprečna vrednost narastla za 27,8 % in je znašala $11,1 \text{ kJ/m}^2$. Po nadaljnjih urah smo opazili rahel upad povprečne vrednosti, ki pa so bile v okviru standardne deviacije. Pri Aquafilu se je povprečna vrednost žilavosti po eni uri znižala za 26,0 % in je znašala $6,2 \text{ kJ/m}^2$. Pri nadaljnjih urah se vrednosti bistveno niso spremenile oz. so se rahlo znižale, spremembe so bile v okviru standardne deviacije. Pri Akuloniu so se povprečne vrednosti žilavosti po eni, dveh in treh urah postopno znižale, ampak so bile razlike v okviru standardne deviacije. Po štirih urah je žilavost upadla, in sicer za 44,5 % v primerjavo z žilavostjo po treh urah ter je znašala $2,8 \text{ kJ/m}^2$. Pri rPET smo med UV staranjem opazili postopno upadanje žilavosti. Po štirih urah je bila žilavost nižja za 77,8 % v primerjavi z vrednostjo pred staranjem in je znašala $0,9 \text{ kJ/m}^2$.

Izmed Mepolovih materialov je bila žilavost nestaranih materialov najvišja pri PCR-sivem in najnižja pri PCR-modrem. Polipropilenom se je žilavost med UV obsevanjem manj spreminjala, kot preostalim materialom, zato so bolj odporni na UV sevanje. Med poliamidi je Aquafil bolj odporen na UV staranje, saj je imel po štirih urah obsevanja za 41 % višjo žilavost od Akulona. rPET je postal zelo krhek, ker so zaradi kombinacije hladne kristalizacije in degradacije nastali v materialu veliki kristali, zato bi ta material že pri nizkih obremenitvah lahko počil. Žilavost mu je padla pod 1 kJ/m^2 .

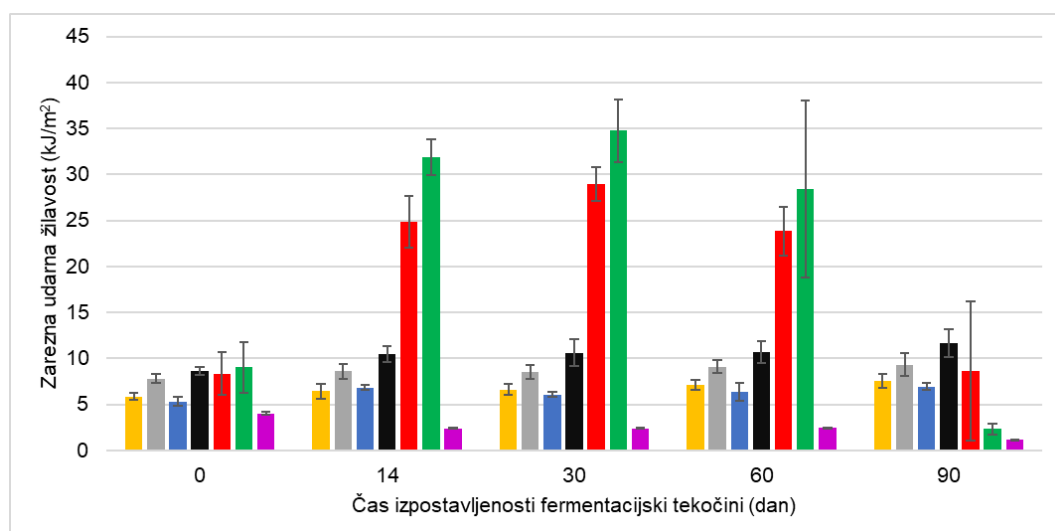


Slika 31: Zarezna udarna žilavost po različnih časih UV obsevanja

4.2.2 Zarezna udarna žilavost po izpostavljenosti fermentacijski tekočini

Na sliki 32 so podani rezultati udarne žilavosti vzorcev izpostavljenih v fermentacijski tekočini. Pri ECO Meplenu so povprečne vrednosti žilavosti postopno naraščale po mesecih. Po 90 dneh staranja v fermentacijski tekočini je bila žilavost višja za 28,8 % v primerjavi z žilavostjo pri nestaranem vzorcu in je znašala 7,6 kJ/m². Pri PCR-sivem so se povprečne vrednosti žilavosti malenkost zvišale tekom staranja, vendar so bile vrednosti v okviru standardne deviacije. Po 90 dneh je bila povprečna vrednost žilavosti višja za 19,4 % in je znašala 9,3 kJ/m². PCR-modrem je povprečna vrednost žilavosti po 14 dneh narastla za 29,0 % in je znašala 6,8 kJ/m². Pri nadaljnjem staranju se vrednosti bistveno niso spremenile, spremembe so bile v okviru standardne deviacije. Pri MBA se je žilavost po 14 dneh povišala za 21,3 % in je znašala 10,5 kJ/m². Pri nadaljnjem staranju so se povprečne vrednosti nekoliko povišale, ampak so spremembe v okviru standardne deviacije. Pri Aquafilu se je žilavost po 14 dneh zvišala za 198,0 % in je znašala 24,9 kJ/m². Po 30 dneh se je povprečna vrednost žilavosti nekoliko zvišala, toda v okviru standardne deviacije. Po 60 dneh je žilavost upadla za 17,6 % v primerjavi z žilavostjo po 30 dneh. Po 90 dneh pa je žilavost upadla še za 63,8 % v primerjavi z žilavostjo po 60 dneh in je znašala 8,6 kJ/m². Pri Akulonu žilavost je po 14 dneh narastla za 251,8 % in je znašala 31,8 kJ/m². Po 30 dneh se je povprečna vrednost žilavosti zvišala in po 60 dneh upadla, vendar sta spremembi v okviru standardne deviacije. Po 90 dneh smo opazili velik padec vrednosti žilavosti, in sicer za 91,8 % v primerjavi z žilavostjo po 60 dneh, kar znaša 2,3 kJ/m². Pri rPET se je žilavost po 14 dneh znižala za 40,0 % in je znašala 2,4 kJ/m². Po 30 dneh in 60 dneh se vrednosti bistveno niso spremenile. Po 90 dneh je žilavost upadla za 52,0 % v primerjavi z žilavostjo po 60 dneh in je znašala 1,2 kJ/m².

Pri polipropilenih je trend zarezne udarne žilavosti večinoma naraščal vse dni izpostavljanja fermentacijski tekočini, razlog za to pa bi lahko bil vpliv fermentacijske tekočine, ki vsebuje vodo, kisline in alkohol. Spremembe teh lastnosti smo pripisali dvema glavnima razlogoma. V materialih je prišlo do fizikalnih sprememb zaradi dovedene toplote, saj so bili materiali izpostavljeni temperaturi 70 °C, zato je prišlo do relaksacije in preurejanja molekul. Drugi razlog so bile kemijske spremembe. Opazili smo, da je prišlo po 90 dneh izpostavljanja fermentacijski tekočini do velikega znižanja zarezne udarne žilavosti pri obeh PA. Pri rPET se je žilavost zniževala, ker je pri povišani temperaturi prišlo do kristalizacije in posledično do nastanka velikih kristalov, zaradi katerih je material postal bolj krhek. Glede na to, da smo po 14 dneh in vsakem nadaljnjem mesecu pod istimi pogoji sušili in kondicionirali materiale (oba PA in rPET), menimo, da je fermentacijska tekočina po tolikšnem času imela vpliv na vrednosti žilavosti teh treh materialov, kar je posledica predvsem absorpcije raztopine v amorfno fazo materialov. Absorbirana voda iz fermentacijske tekočine se je pri poliamidih koncentrirala v amorfni fazi, kjer je delovala kot plastifikator in zviševala žilavost v prvih 60 dneh v PA. Zaradi visoke standardne deviacije pri Akulonu pa vseeno ne moremo z gotovostjo trditi, da je šlo za upadanje vrednosti po 60 dneh. Vsi PP so žilavost povečevali in so bili v primerjavi s PA in PET bolj obstojni pod testiranimi pogoji.



Slika 32: Zarezna udarna žilavost po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini

Pri primerjavi vrednosti zarezne udarne žilavosti in vrednosti MFI smo opazili povezavo. Višjo kot je imel material žilavost, nižjo je imel vrednost MFI. Materiali z višjo molekulsko maso so imeli torej višjo žilavost. Pri MBA je znašala vrednost MFI 8,0 g/10 min, žilavost pa 8,7 kJ/m². Pri PCR-sivem je znašal MFI 14,6 g/10 min, žilavost pa 7,8 kJ/m². Pri ECO Meplenu, ki je imel vrednost MFI 24,6 g/10 min, je znašala žilavost 5,9 kJ/m² in pri PCR-modrem, ki je imel vrednost MFI 30,4 g/10 min, je znašala žilavost 5,3 kJ/m². Pri primerjavi obeh PA smo opazili enak trend. Akulon, ki je imel nekoliko nižji MFI, je imel višjo žilavost od Aquafila.

4.2.3 Dinamčna mehanska analiza

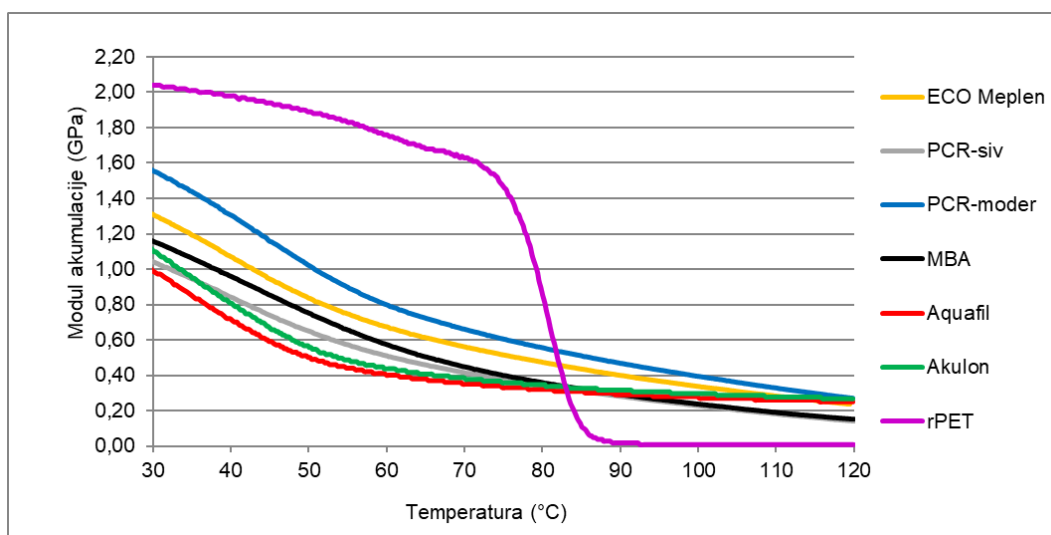
Viskoelastične in termične lastnosti polimernih materialov smo določili s tehniko DMA. Rezultati so prikazani v tabeli 13. Za ustrezno primerjavo rezultatov smo vrednosti navajali v istem temperaturnem območju za vse vzorce (od 30 °C do 120 °C).

Tabela 13: Rezultati dinamične mehanske analize

Vzorec	E' (GPa)		E'' (GPa)		$\tan \delta$ (1)		T_g
	30 °C	90 °C	30 °C	90 °C	30 °C	90 °C	
ECO Meplen	1,306	0,398	0,089	0,051	0,068	0,129	/
PCR-siv	1,039	0,281	0,078	0,037	0,075	0,132	/
PCR-moder	1,552	0,465	0,091	0,058	0,059	0,125	/
MBA	1,153	0,290	0,093	0,050	0,080	0,171	/
Aquafil	0,991	0,293	0,133	0,026	0,134	0,088	47,0
Akulon	1,109	0,318	0,136	0,027	0,122	0,084	49,0
rPET	2,039	0,019	0,013	0,022	0,006	1,165	86,8

Pri vseh materialih je E' med segrevanjem ves čas padal. Pri PP in PA so bile oblike krivulj podobne, pri rPET pa je bil opazen velik padec pri temperaturi okoli 75 °C. Med polipropileni je imel pri 30 °C in 90 °C najvišji E' PCR-moder, ostali PP so imeli E' nižji ter na podobnem nivoju. Pri PCR-modrem je znašal E' pri 30 °C 1,552 GPa, pri 90 °C

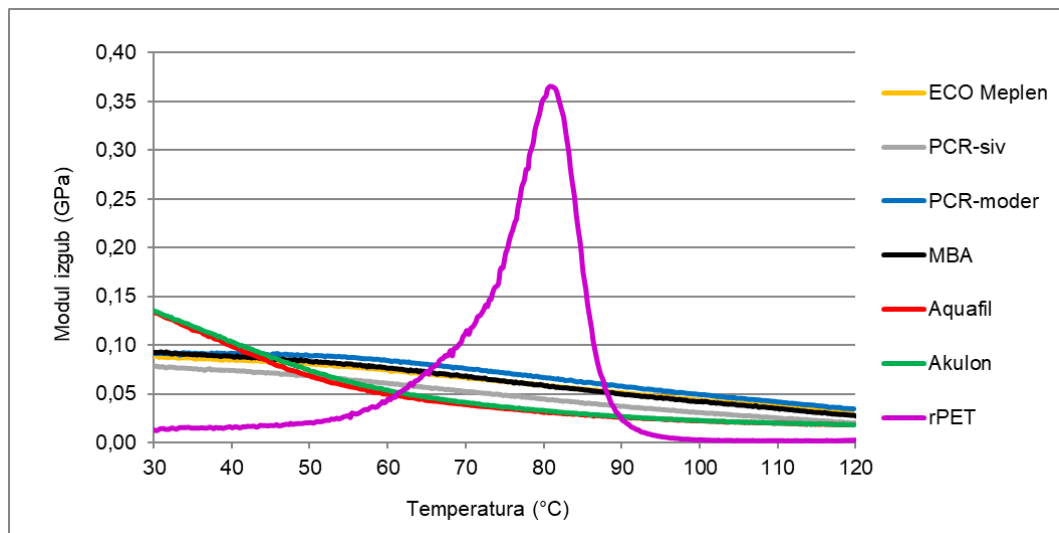
pa 0,465 GPa. Višji E' pri tem materialu smo pripisali vsebnosti najvišjega deleža svežega PP. Med poliamidi je imel Akulon višji E' pri 30 °C in 90 °C, kar kaže na nekoliko večjo žilavost tega materiala. Krivulja za rPET je med vsemi materiali najbolj izstopala, saj je imel rPET pri začetnih temperaturah do okoli 80 °C bistveno višje vrednosti E' . E' pri rPET pri 30 °C je bil relativno visok (nad 2 GPa), pri 90 °C pa se je zelo znižal, saj je prešel T_g pri temperaturi 86,8 °C in znašal pod 0,02 GPa, kar je najmanj med vsemi materiali. Do temperature okoli 75 °C so bile vrednosti E' pri rPET nad 1,6 GPa, medtem ko so bile pri ostalih materialih E' že na začetku nižje od 1,6 GPa in so postopno upadale pri višanju temperature, pri temperaturi okoli 75 °C so bile nižje od 0,6 GPa. Med temperaturama od približno 75 °C do okoli 85 °C je krivulja pri rPET strmo upadala, kar lahko pripišemo približevanju njegovemu T_g . Nad to temperaturo je krivulja padla skoraj na vrednost E' 0 GPa, kar pomeni, da je material nad to temperaturo neuporaben, saj preide T_g in pride do hladne kristalizacije, material je pričel izgubljati mehansko togost. Strm padec E' med temperaturama 75 °C in 85 °C je bil posledica viskoelastičnega obnašanja PET materiala. Grafi E' za vse materiale so prikazani na sliki 33.



Slika 33: Primerjava modulov akumulacije kot funkcije temperature

Pri temperaturah od 30 °C do okoli 55 °C sta krivulji pri obeh PA strmeje upadali v primerjavi s krivuljami PP, saj sta se krivulji PA približevali T_g . Nato sta krivulji počasneje upadali v primerjavi s krivuljami PP, saj imajo poliamidi višji T_m . Krivulja za rPET je zopet zelo izstopala, saj je imel rPET pri začetnih temperaturah do 60 °C najnižje vrednosti E' , med temperaturama od približno 55 °C do okoli 80 °C pa je strmo naraščal, kar lahko pripišemo približevanju T_g za rPET. Pri temperaturi okoli 80 °C je dosegel rPET najvišjo vrednost E' , malo nad 0,35 GPa. Pri temperaturi 30 °C je bil najnižji E' pri rPET in je znašal 0,013 GPa, višji in podoben E' sta imela oba PA. Pri Aquafilu je znašal 0,133 GPa, pri Akulonu pa 0,136 GPa. Pri 90 °C so bile vrednosti E' pri rPET, Aquafilu in Akulonu na podobnem nivoju, okoli 0,02 GPa, vendar so bile nižje od vrednosti pri PP, kjer so znašale okoli 0,05 GPa, pri PCR-sivem pa približno 0,04 GPa. E' je bil med PP pri 30 °C najvišji pri MBA, vendar je bil zelo podoben

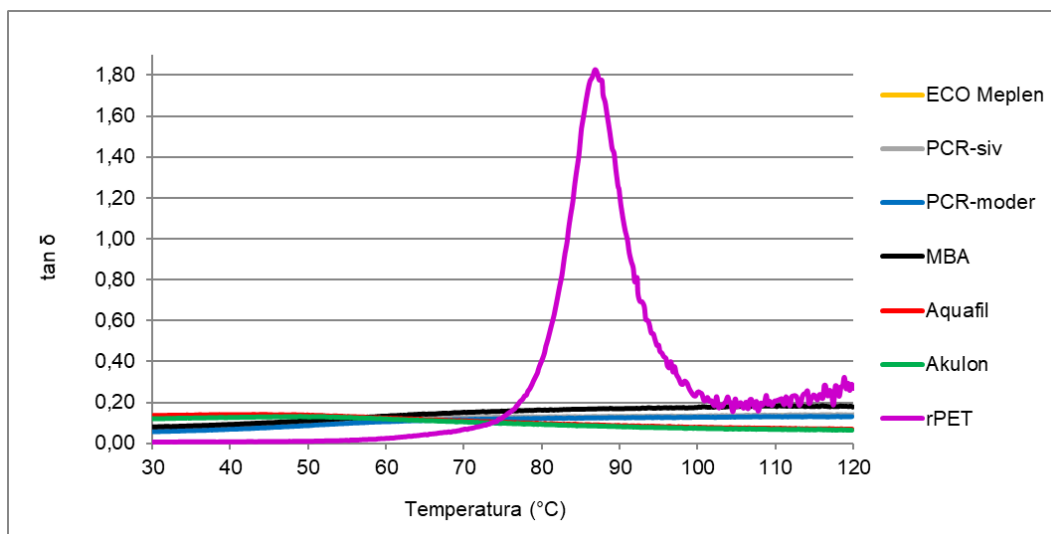
tistemu pri PCR-modremu. Pri 90 °C je bil najvišji E' pri PCR-modrem. V območju med 100 °C in 120 °C je bil E' najnižji pri rPET. Ker sta imela oba PA pri temperaturi 30 °C višji E' , pomeni, da sta bila bolj »sposobna« razpršiti energijo, ki se je izgubila kot toplota. Pri povišani temperaturi 90 °C je bil najbolj »sposoben« material za razpršitev energije pod napetostjo PCR-moder. Grafi E' za vse materiale so prikazani na sliki 34.



Slika 34: Primerjava modulov izgub kot funkcije temperature

Če primerjamo vse krivulje med sabo, opazimo da so bile krivulje $\tan \delta$ pri PP in PA bolj podobne med sabo, krivulja rPET pa je odstopala. Pri tem materialu smo opazili oster vrh. Pri rPET je bil $\tan \delta$ pri 30 °C najnižji med vsemi materiali, pri 90 °C pa najvišji (nad 1). $\tan \delta$ se je pri rPET na začetku povečeval z naraščanjem temperature, z mehčanje materiala pri višji temperaturi pa je privedlo do zmanjšanja elastičnega odziva oz. je prišlo do relaksacije pri T_g in $\tan \delta$ je dosegel vrh pri T_g . Potem je steklasta faza postopoma prehajala v gumeno fazo, kar je privedlo do strmega upada $\tan \delta$. Pri vseh PP je $\tan \delta$ naraščal v celotnem temperaturnem razponu merjenja. Najvišji $\tan \delta$ med PP je imel v celotnem temperaturnem razponu MBA, najnižjega pa PCR-moder, kar pomeni, da je med PP-ji najslabše dušil vibracije. Med PP-ji je najbolj dušil vibracije MBA reciklat tako pri 30 °C kot pri 90 °C. Vsi trije Mepolovi PP so imeli zelo podobno obliko, medtem ko so se vrednosti $\tan \delta$ pri temperaturi nad 60 °C pri MBA bolj povečevale in bolj odstopale od vrednosti Mepolovih materialov. To odstopanje smo pripisali najvišji vsebnosti PE v materialih. Pri PA je $\tan \delta$ naraščal do temperature okoli 50 °C, saj sta pri tej vrednosti dosegla T_g . Nato so se vrednosti $\tan \delta$ zniževale in so bile pri 90 °C pri PA nižje od ostalih materialov. Ko se je temperatura dvignila, je $\tan \delta$ dosegel maksimum pri T_g in nato minimum v gumijastem področju. Nad T_g je bil $\tan \delta$ nižji, ker so se segmenti molekul prosto gibali in je bilo za njihove premike malo upora. Ko so segmenti bodisi zamrznjeni ali se lahko prosto premikajo, je $\tan \delta$ nizek. Pri nižji temperaturi 30 °C je najbolje med vsemi materiali dušil vibracije Aquafil, pri povišani temperaturi 90 °C pa rPET. S pomočjo analize DMA smo določili tudi T_g za rPET, Aquafil in Akulon. T_g smo vrednotili kot vrh krivulje $\tan \delta$. Pri rPET smo odčitali 86,8 °C, pri Aquafilu je bil T_g približno 47 °C, pri Akulon pa okoli 49 °C. Vrednosti T_g , ki

smo ju pri rPET in Akulon določili z DMA tehniko, se razlikujeta od tistih, ki smo ju odčitali pri DSC tehniki, kar je posledica različnega principa meritev. Grafi $\tan \delta$ za vse materiale so prikazani na sliki 35.



Slika 35: Primerjava $\tan \delta$ kot funkcije temperature

4.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija

V tabeli 14 so navedeni rezultati analize DSC. DSC termogrami so prikazani v prilogi 2. Pri termogramih PP nismo opazili signalov značilnih za T_g , saj se ta nahaja pri okrog 0 °C. Temperatura tališča (T_m) je pri PP-jih znašala med 162,5 °C in 164,5 °C. PCR-siv, ki je 100-% reciklat, sestavljen iz 50 % popotrošniških in 50 % industrijskih odpadkov, je imel nekoliko nižji T_m od preostalih PP. Med vsemi PP je imel PCR-moder, ki je vseboval najvišji delež svežega polimera (60 %), najvišji T_m , prav tako je imel ta material najvišjo temperaturo kristalizacije (T_c), talilno entalpijo (ΔH_m), entalpijo kristalizacije (ΔH_c) in C . Najnižji C med PP pa je imel PCR-siv (40,4 %). Najnižji C in T_m pri tem materialu lahko pripišemo najvišji vsebnosti recikliranega popotrošniškega odpadka. Pri izračunu C se lahko pojavi napaka zaradi vsebnosti PE v materialih, saj se vrhovi prekrivajo, mi pa smo pri preračunu upoštevali le ΔH_m za 100-% PP. PCR-moder in ECO Meplen, ki vsebujeta več svežega materiala, sta imela višji T_m in T_c od preostalih dveh PP. Ker je ločevanje odpadkov iz PP in PE težavno zaradi podobne gostote in lastnosti teh dveh materialov, obstaja možnost, da materiali PCR-siv, PCR-moder in MBA vsebujejo PE. To se je ujemalo z ugotovitvijo na grafih, kjer smo pri teh treh polipropilenih v območju med 125 °C in 129 °C zaznali endotermne vrhove, kar smo lahko pripisali tališču PE. Zelo izrazit vrh za PE smo našli na diagramu pri MBA reciklatu. To bi lahko pomenilo, da ta material vsebuje najvišji delež PE med testiranimi PP, vendar se T_m pri MBA ni pomaknil proti nižji vrednosti. Poliamida sta imela podobna T_m , vendar lahko razliko med njima za 0,7 °C pripišemo napaki meritve. Pri obeh PA smo prav tako med temperaturama 125 °C in 129 °C zaznali endotermne vrhove. Predvidevamo, da ta vrh pripada vsebnosti PE, ki lahko neželjeno preide v PA

med postopkom recikliranja ter pri pripravi preizkušancev s postopkom brizganja ali dodatku ločilnega sredstva za lažje razkalupljanje izdelkov iz orodne votline.

Opazili smo, da so imeli materiali različne širine vrhov T_m in T_c . Na splošno velja, da višja kot je stopnja kristaliničnosti, boljše lastnosti ima material in bolj kot je material kristaliničen, nižje so širine vrhov T_m . Širina vrhov je običajno povezana tudi z indeksom disperznosti ter razporeditve velikosti kristalitov, kar pomeni, da širše kot so razporeditve, širši je vrh. Med PP je imel najširši vrh T_m PCR-siv, pri katerem je znašal 14,8 °C, najožjega pa je imel MBA, in sicer 12,2 °C. Pri ostalih dveh PP sta bili vrednosti nekoliko višji. Pri PA je imel širši vrh T_m Aquafil in je znašal 11,0 °C, pri Akulonu pa je bil za 0,1 °C ožji. Pri PA so bile širine vrhov T_m torej ožje od širine vrhov T_m pri PP. Najširši vrh T_m smo odčitali pri rPET, pri katerem je znašal 16,6 °C. Razlike med širinami vrhov so lahko posledica različne porazdelitve molskih mas, hkrati pa na širino vplivajo tudi velikosti kristalitov zaradi vsebnosti nečistoč in polnil, ki delujejo kot nukleacijska sredstva. Prav tako je lahko imel na širino vrha vpliv vsebnost PE, ki ga vsebujejo PCR-siv, PCR-moder in MBA ter oba PA. Širina vrha T_c pri PP je bila največja oz. enaka pri PCR-sivem in MBA, pri katerima je znašala 7,0 °C. Najožji vrh T_c je bil pri PCR-modrem in je znašal 5,6 °C. Pri PA so bile širine vrhov T_c nekoliko večje, pri obeh je znašala 7,7 °C. Pri rPET je znašala 7,1 °C. Pri primerjavi entalpij ΔH_m in ΔH_c obeh PA, smo opazili, da je imel višji entalpiji Aquafil. ΔH_m pri Aquafilu je znašala 71,7 J/g, ΔH_c pa 69,3 J/g. Pri Akulonu je znašala ΔH_m 67,9 J/g, ΔH_c pa 67,5 J/g. Reciklat rPET je imel obe entalpiji najnižji izmed vseh materialov. Oba poliamida in rPET so imeli nižjo kristaliničnost od polipropilenov, najnižjo je imel Aquafil, in sicer 28,7 %. Pri Akulonu in rPET smo razbrali tudi T_g iz krivulje drugega segrevanja. Pri Akulonu smo izmerili 47,3 °C, pri rPET pa 75,6 °C.

Opazili smo tudi povezavo med vrednostmi MFI in T_c pri polipropilenih. Nižji kot je bil MFI, nižji je bil T_c , kar pomeni, da so imeli materiali z višjo molekulsko maso nižji T_c . Pri MBA je znašala vrednost MFI 8,0 g/10 min, T_c pa 122,8 °C. Pri PCR-sivem je znašal MFI 14,6 g/10 min, T_c pa 123,3 °C. Pri ECO Meplenu, ki je imel vrednost MFI 24,6 g/10 min, je znašal T_c 125,1 °C in pri PCR-modrem, ki je imel vrednost MFI 30,4 g/10 min, je znašal T_c 128,3 °C.

Tabela 14: Rezultati analize DSC za vse vzorce

Vzorec	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	C (%)	T_m širina vrha (°C)	T_c širina vrha (°C)	T_g (°C)	$T_m - PE$ (°C)
ECO Meplen	164,5	125,1	86,0	85,8	44,2	12,3	6,5	/	/
PCR-siv	162,5	123,3	79,6	79,9	40,4	14,8	7,0	/	125,5
PCR-moder	164,9	128,3	98,1	98,1	48,8	12,9	5,6	/	125,0
MBA	164,4	122,8	91,3	91,8	45,1	12,2	7,0	/	128,8
Aquafil	217,9	191,7	71,7	69,3	28,7	11,0	7,7	/	128,5
Akulon	218,6	192,6	67,9	67,5	36,8	10,9	7,7	47,3	127,5
rPET	249,5	200,7	47,0	46,4	38,3	16,6	7,1	75,6	/

4.4 Indeks tečenja

V tabeli 15 smo navedli vrednosti izmerjenih MFI za vse uporabljene materiale. Ugotovili smo, da so se vrednosti MFI med PP zelo razlikovale. Najvišji MFI med PP je imel PCR-moder, in sicer 30,4 g/10 min. Sledil mu je ECO Meplen s 24,6 g/10 min. Ostala dva PP sta imela vrednost MFI pod 20 g/10 min. Pri PCR-sivem je znašal 14,6 g/10 min, pri MBA pa 8,0 g/10 min, kar je najmanj med PP. Vrednosti MFI za PP so pokazale, da sta imela PCR-siv in MBA nižji MFI od preostalih dveh PP, ki nista 100-% reciklata. Takšne vrednosti bi lahko bile posledica prisotnosti višjih molekulskih mas, ki jih lahko vsebuje uporabljen odpadni material v primerjavi s svežim materialom. Pri PA smo izračunali podobne vrednosti MFI tako za Aquafil kot Akulon. Pri Aquafilu je znašal MFI 29,9 g/10 min, pri Akulonu pa 27,4 g/10 min. Podobno vrednost kot oba PA je imel tudi rPET, in sicer 26,7 g/10 min. Ko smo primerjali izračunane vrednosti z vrednostmi s tehničnih listov posameznih materialov, smo opazili, da so se dobro ujemale pri ECO Meplenu, PCR-sivem, MBA in rPET. Večje odstopanje smo opazili pri PCR-modrem in pri Aquafilu, kjer je bila izmerjena MFI vrednost višja za približno 10 g/10 min. Pri Akulonu MFI na tehničnem listu ni bil podan.

Tabela 15: Vrednosti MFI za vse vzorce

Vzorec	MFI (g/10 min)
ECO Meplen	24,6
PCR-siv	14,6
PCR-moder	30,4
MBA	8,0
Aquafil	29,9
Akulon	27,4
rPET	26,7

4.5 FT-IR spektrometrija

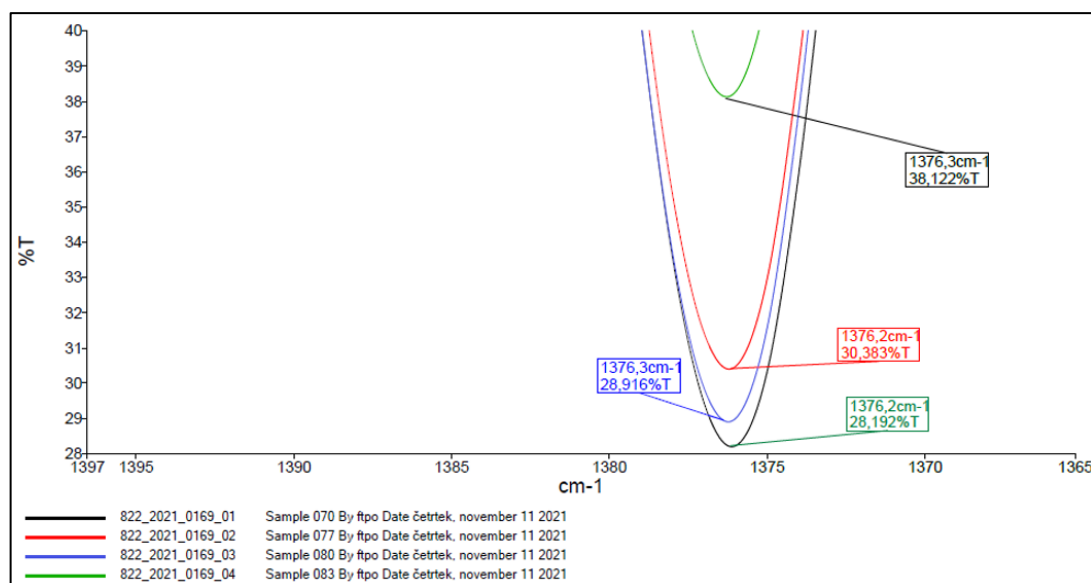
4.5.1 Polipropileni

Pri vseh PP smo odčitali značilne karakteristične vrhove za ta material. Našteli smo jih v tabeli 16. FTIR spektri vseh nestaranih PP so prikazani v prilogi 3.

Tabela 16: Valovna števila in pripadajoče skupine karakterističnih vrhov v polipropilenu [55]

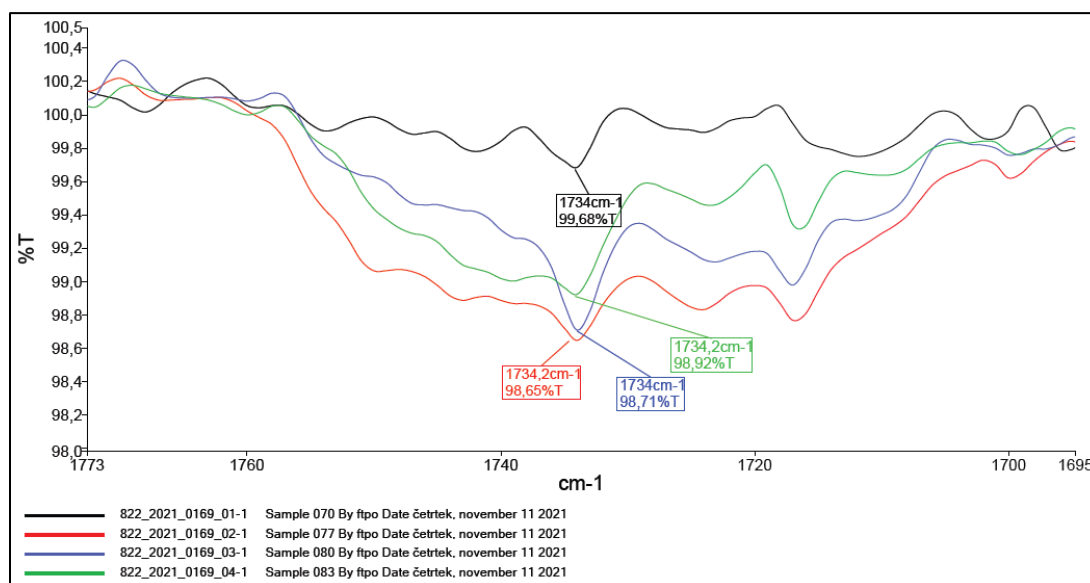
Valovno število (cm ⁻¹)	Kemijska skupina/vez
840	raztezanje C-CH ₃ vezi
972	kolebanje -CH ₃ skupine
997	
1165	
1375	simetrično nihanje -CH ₃ skupine (metilna skupina)
1455	simetrično nihanje -CH ₂ - skupine
2952	asimetrično raztezanje -CH ₃ skupine

Spektri vseh vzorcev so bili normalizirani na 20 % transmittance, kar pomeni, da se je vrh z najvišjo transmittanco začel pri 20 %. Ostali vrhovi so se sorazmerno razporedili. Pri vseh PP smo odčitali absorpcijski trak pri 1375 cm^{-1} , ki je navadno karakteristični spekter pri karakterizaciji PP. Opazili smo različne višine vrhov oz. vrednosti transmittance, kot je prikazano na sliki 36. Najnižjo vrednost pri tej valovni dolžini je imel ECO Meplen (28 %), nekoliko višjo vrednost je imel PCR-moder (29 %), za 1 % več pa je imel PCR-siv (30 %). Najvišjo vrednost je imel MBA (38 %), kar pomeni, da je vseboval najmanj teh vezi. Razlike v višini vrhov metilne skupine smo pripisali vsebnosti PE.



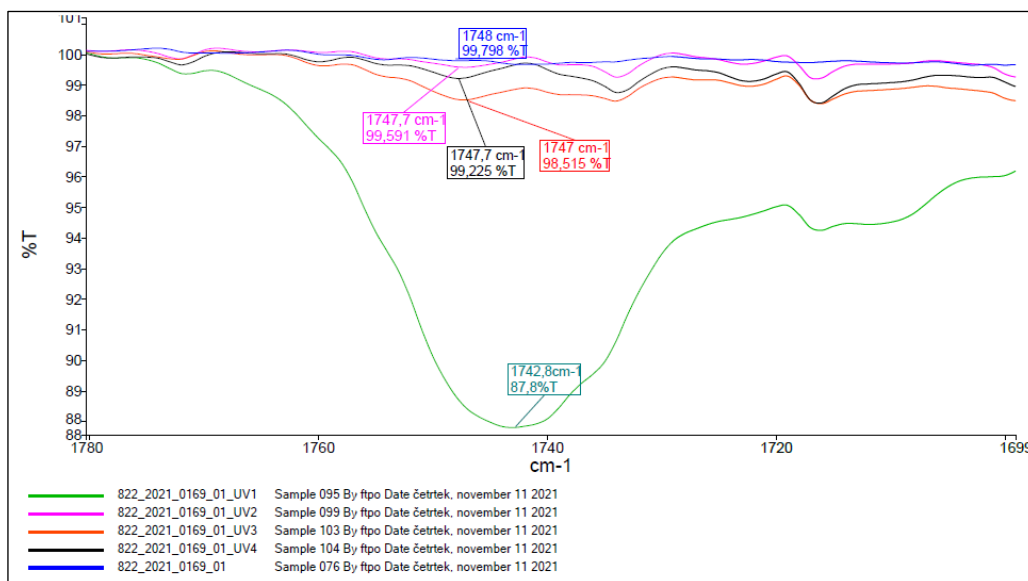
Slika 36: Karakteristični vrhovi PP pri 1375 cm^{-1} (ECO Meplen – črn, PCR-siv – rdeč, PCR-moder – moder, MBA – zelen)

Absorpcijski trak pri 1734 cm^{-1} , ki prikazuje prisotnost C=O vezi, se je med PP-ji razlikoval. Najvišjo vrednost transmittance pri valovni dolžini 1734 cm^{-1} je imel ECO Meplen, ostali trije so imeli nekoliko nižje vrednosti in med sabo bolj podobne, kakor je prikazano na sliki 37. Predvidevamo, da je to posledica vsebnosti reciklata, saj svež PP nima C=O skupine, razen če je oksidiran.



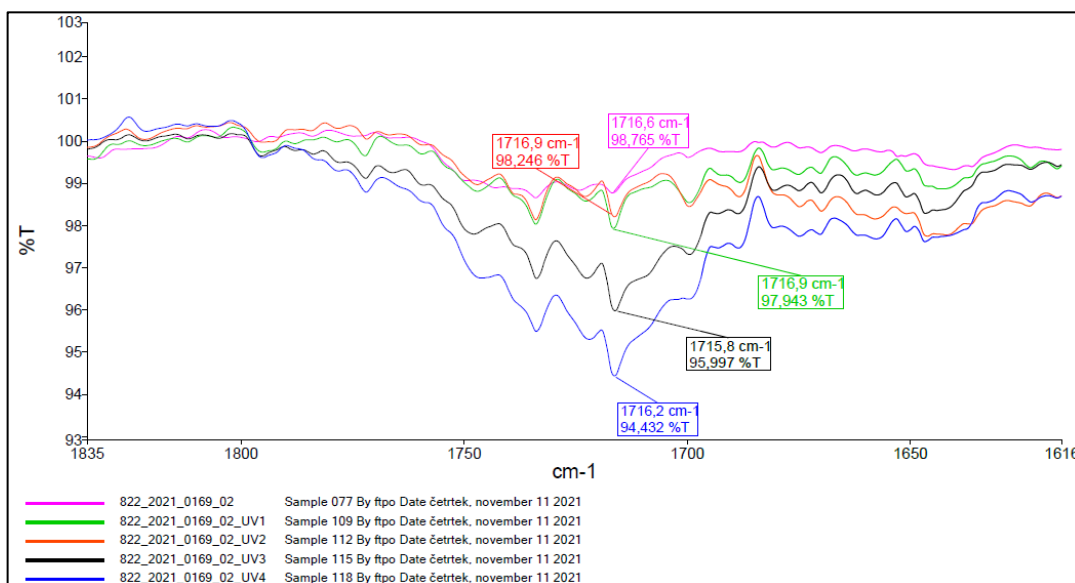
Slika 37: Karakteristični vrh za vse nestarane PP pri valovnem številu 1734 cm^{-1} (ECO Meplen - črn, PCR-siv - rdeč, PCR-moder - moder, MBA - zelen)

Fotooksidacija večinoma poteka na površini polimernega materiala, zato je bila uporabljena tehnika ATR za pridobivanje spektrov PP po različnih časih UV obsevanja. Spektri pri absorpcijskem pasu okoli 1716 cm^{-1} so kazali, da so se po obsevanju pri različnih PP pojavili bolj in manj intenzivni absorpcijski pasovi. Širina tega pasu je kazala na tvorbo več karbonilnih spojin ($\text{C}=\text{O}$) po naraščajočem času UV staranja, kar je kazalo na oksidacijo materialov. Pri ECO Meplenu se je pojavil pas pri nekoliko višjem valovnem številu, okoli 1747 cm^{-1} . Pričakovali smo, da bo po daljšem času UV obsevanja intenzivnost absorpcijskega traku pri 1716 cm^{-1} naraščala, ampak se ni postopno povečevala pri vseh PP. Pri ECO Meplenu smo opazili, da so bile vrednosti transmittance približno enake pri nestaranem materialu in po dveh, treh in štirih urah UV obsevanja. Najnižjo vrednost je imel po eni uri UV obsevanja. FTIR spektri vzorcev ECO Meplena po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1747 cm^{-1} so prikazani na sliki 38.



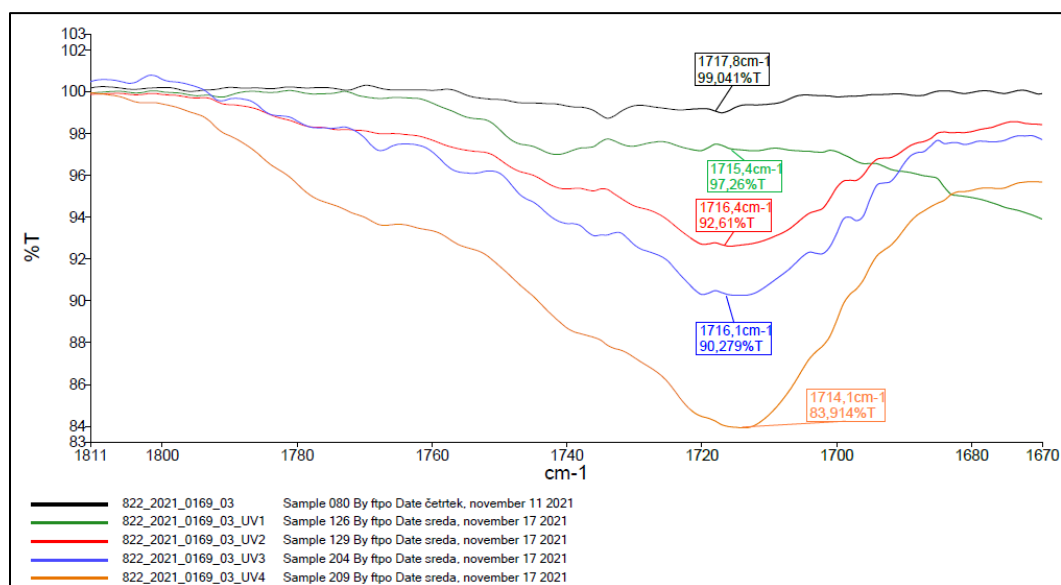
Slika 38: FTIR spektri vzorcev ECO Meplena pri valovnem številu 1747 cm^{-1} po različnih časih UV obsevanja (0 h - moder, 1 h - zelen, 2 h - roza, 3 h - rdeč, 4 h - črn)

Pri PCR-sivem smo opazili, da je imel nestaran najvišjo vrednost transmittance, in sicer 98,8 %. Po eni in dveh urah sta bili vrednosti nekoliko nižji in zelo podobni (97,9 % pri vzorcu po eni uri UV obsevanja in 98,2 % po dveh urah UV obsevanja), po daljših časih (tri in štiri ure) pa so se vrednosti transmittance postopno zniževale pri tem valovnem številu, kot je prikazano na sliki 39. Po treh urah je znašala 96,0 % in po štirih urah UV obsevanja 94,4 %.



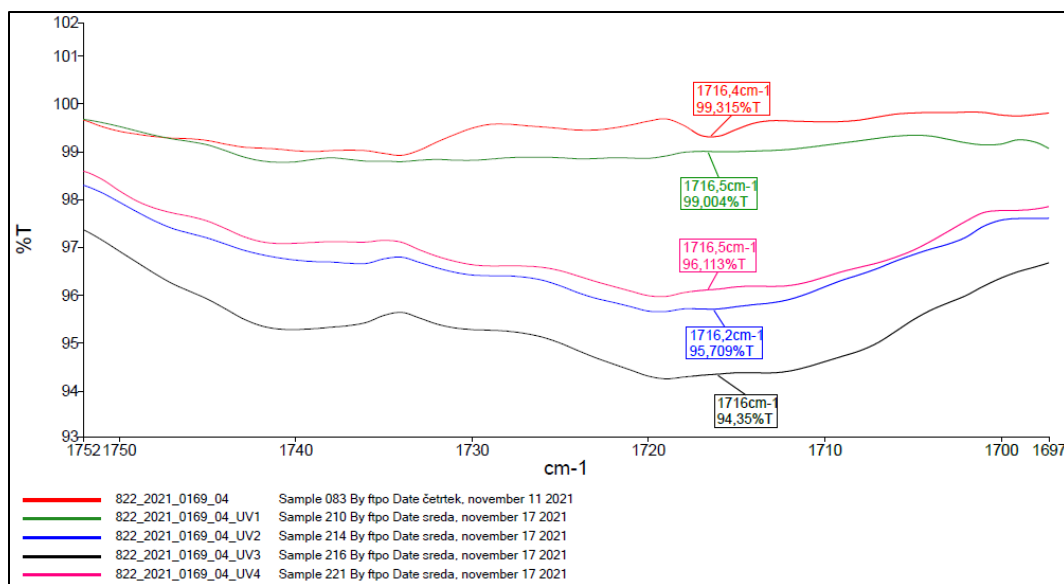
Slika 39: FTIR spektri vzorcev PCR-sivega po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1716 cm^{-1} (0 h – roza, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – moder)

Pri PCR-modrem so vrednosti transmittance postopno padale z naraščanjem časa UV obsevanja, kar je razvidno s slike 40.



Slika 40: FTIR spektri vzorcev PCR-modrega po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1716 cm^{-1} (0 h – črn, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – moder, 4 h – oranžen)

Pri MBA reciklatu absorpcijski vrhovi pri 1716 cm^{-1} niso bili tako ostri. Opazili smo, da je do sprememb pri tem materialu prišlo po UV obsevanju, trend padanja vrednosti transmittance pa ni bil sorazmeren z daljšanjem časa UV obsevanja. FTIR spektri vzorcev nestarane MBA in po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1716 cm^{-1} so prikazani na sliki 41.



Slika 41: FTIR spektri vzorcev MBA po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1716 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – zelen, 2 h – moder, 3 h – črn, 4 h – roza)

Ker je globina penetracije infrardeče svetlobe pri ATR tehniki konstantna za določeno valovno število, povečanje absorpcije karbonilnih skupin dejansko kaže na povečanje stopnje fotooksidacije na površini PP. Iz pridobljenih spektrov smo lahko razbrali, da je UV obsevanje imelo vpliv na fotooksidacijo teh materialov. Različne oblike pasov pri

staranih PP pri valovni dolžini $\sim 1716 \text{ cm}^{-1}$ so kazali, da je v fotooksidiranih PP prisotnih več različnih vrst karbonilnih skupin.

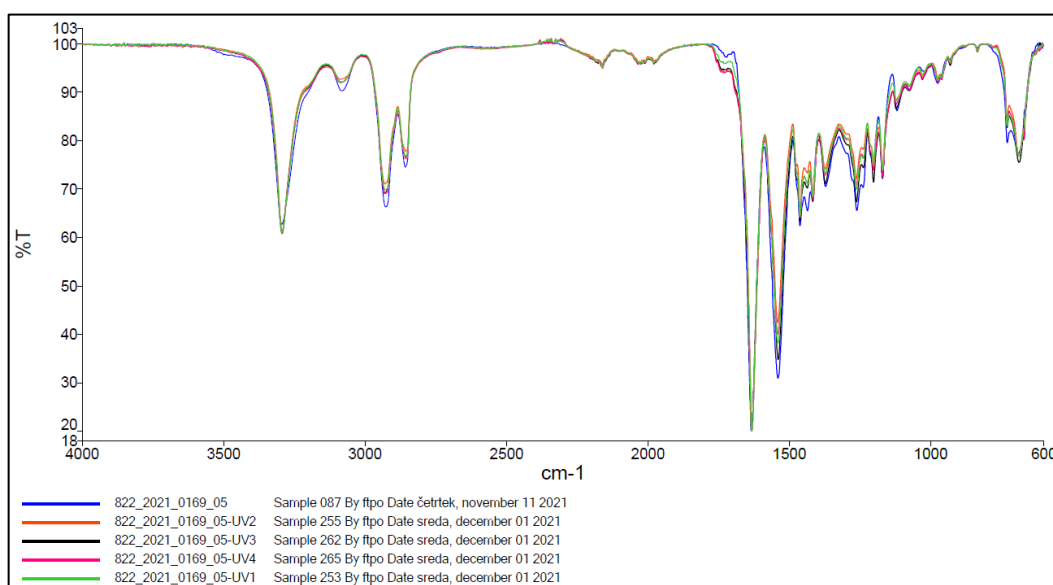
4.5.2 Poliamidi

Valovna števila in ustrezne skupine karakterističnih vrhov v FTIR spektrih so navedeni v tabeli 17. FTIR spektri nestaranih PA so prikazani v prilogi 3.

Tabela 17: Valovna števila in pripadajoče skupine karakterističnih vrhov v poliamidu [56]

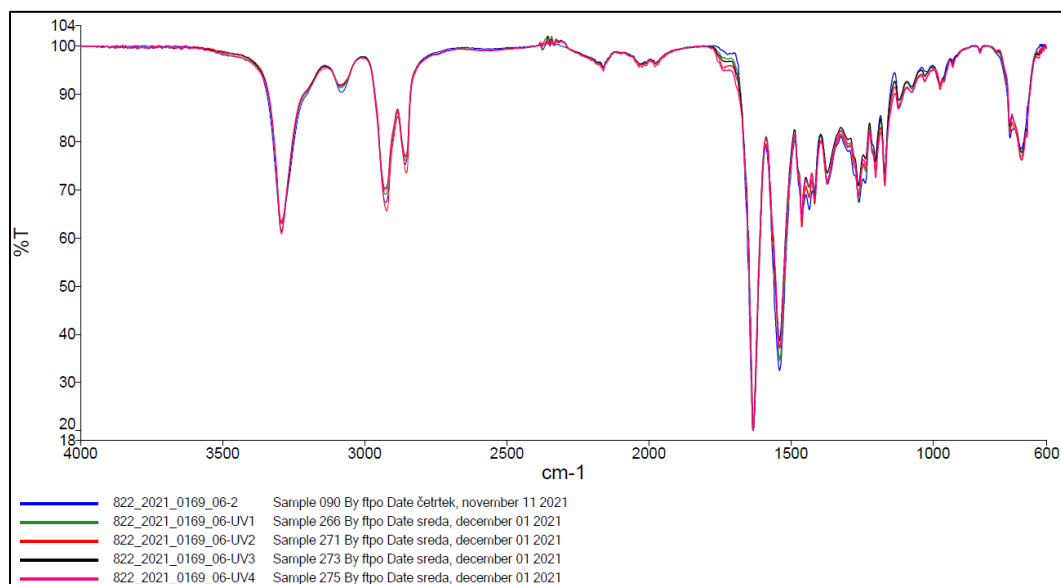
Valovno število (cm^{-1})	Kemijska skupina/vez
1540	N–H vez (amid II)
1640	C=O vez (amid I)
2860	-CH ₂ - skupina v kristaliničnem delu
2930	-CH ₂ - skupina v amorfem področju
3090	H-vezana N–H skupina v kristaliničnem delu
3320	H-vezana N–H skupina v amorfem področju

Pri obeh poliamidih smo odčitali značilne vrhove za ta material, omenjene v tabeli 17. Absorpcijski trak pri 1640 cm^{-1} pripada C=O vezi (absorpcijski trak amida I), absorpcijski trak pri 1540 cm^{-1} pa N–H vezi v ravnini (absorpcijski trak amida II) v glavni verigi poliamida. Trak pri 2860 cm^{-1} je posledica absorpcije CH₂ skupin v kristaliničnem področju, medtem ko je trak pri 2930 cm^{-1} posledica absorpcije CH₂ skupin v amorfem območju. Vrh pri 3090 cm^{-1} pripada absorpciji H-vezanih N–H skupin (gre za N–H skupine, vezane z vodikovimi vezmi) v kristaliničnem področju, trak pri 3320 cm^{-1} smo pripisali H-vezanim N–H skupinam v amorfem območju. Na sliki 42 so prikazani FTIR spektri za nestaran vzorec Aquafila in za vse štiri ure UV staranja.



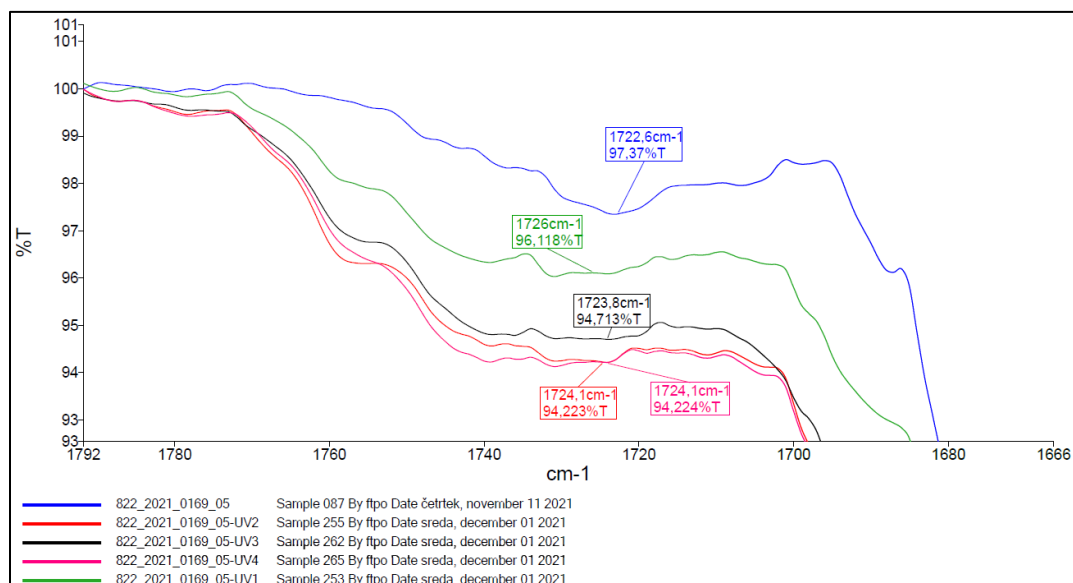
Slika 42: FTIR spektri vzorcev Aquafila po različnih časih UV obsevanja (0 h – moder, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – roza)

Na sliki 43 so prikazani FTIR spektri za nestaran vzorec Akulona in spektri za vzorce po različnih časih UV obsevanja.



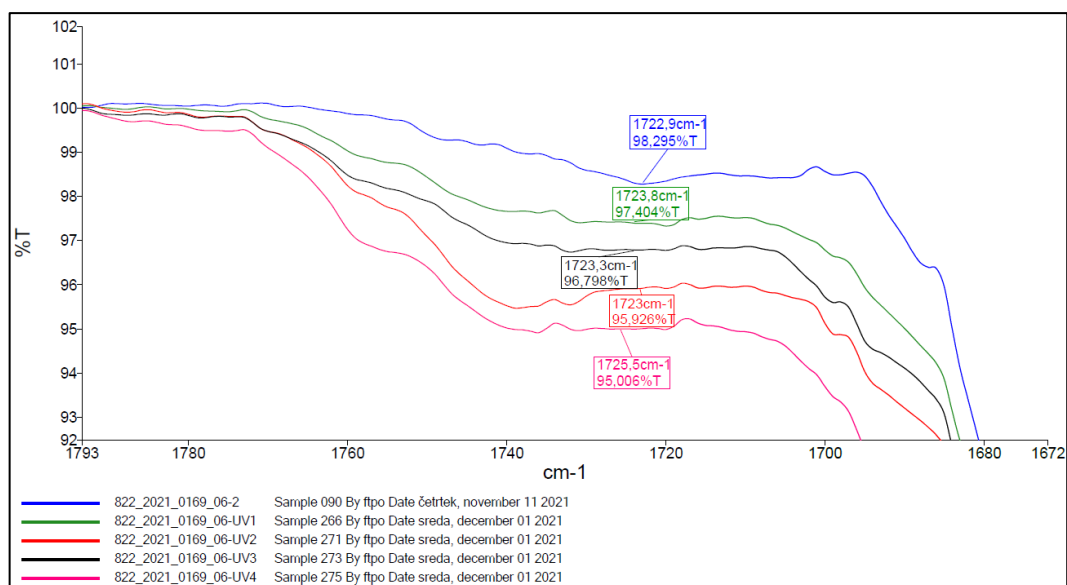
Slika 43: FTIR spektri vzorcev Akulona po različnih časih UV obsevanja (0 h – moder, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – roza)

V območju med 1600 cm^{-1} in 2000 cm^{-1} so FTIR spektri obsevanih vzorcev PA kazali na tvorbo ramena pri približno 1724 cm^{-1} (C=O vez), kar je kazalo na termooksidativno razgradnjo poliamidov, vendar nižanje vrednosti transmittance ni bilo pogojeno z daljšanjem časa UV obsevanja. Absorpcijski pas pri približno 1724 cm^{-1} je za Aquafil prikazan na sliki 44.



Slika 44: FTIR spektri Aquafila po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1724 cm^{-1} (0 h – moder, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – roza)

Absorpcijski pas pri približno 1724 cm^{-1} je za Akulon prikazan na sliki 45. Nižanje vrednosti transmittance ni bilo odvisno od daljšanja časa UV obsevanja.



Slika 45: FTIR spektri Akulona po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1724 cm⁻¹ (0 h – moder, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – roza)

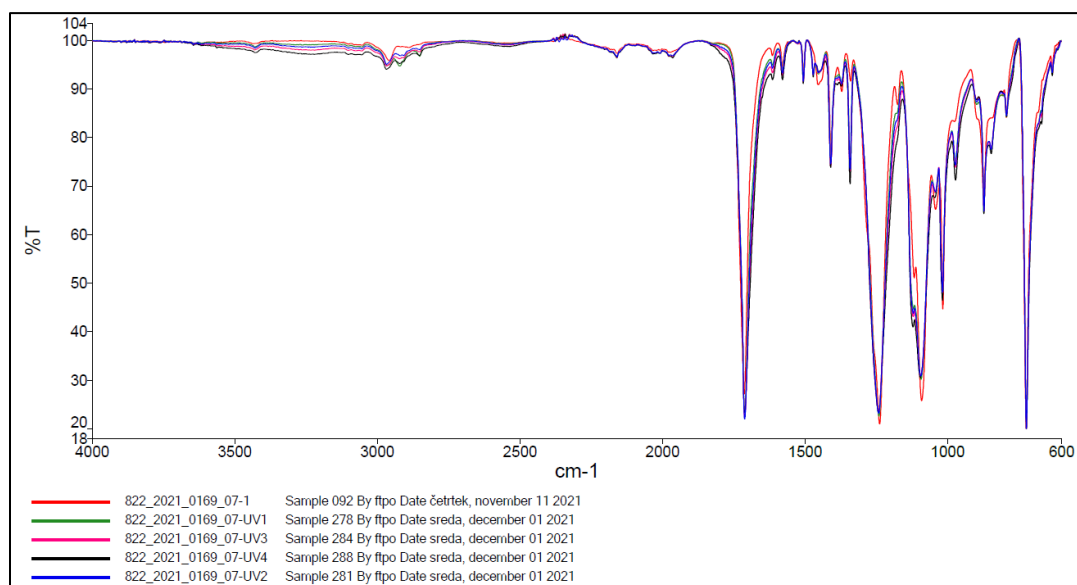
4.5.3 Polietilen tereftalat

Valovna števila in ustrezne skupine karakterističnih vrhov v FTIR spektrih so navedeni v tabeli 18.

Tabela 18: Valovna števila in pripadajoče skupine karakterističnih vrhov v PET [57]

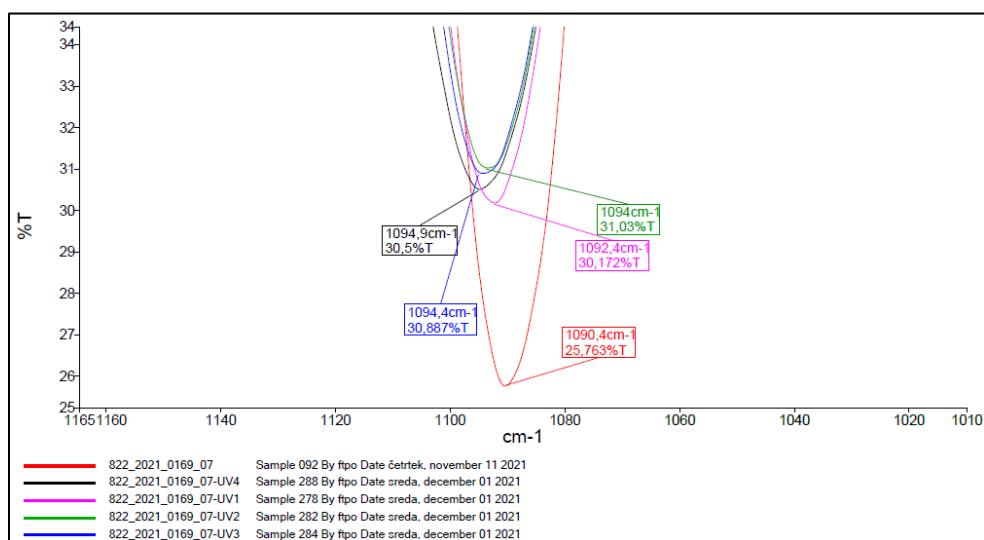
Valovno število (cm ⁻¹)	Kemijska skupina/vez
730	C–H skupina (alifatska)
870	C–H skupina (aromatska)
1100	C–O skupina (alifatski eter)
1245	C–O skupina (aromatski eter)
1715	C=O vez (keton)
3391	O–H skupina

Na sliki 46 so prikazani FTIR spektri za nestaran vzorec rPET in spektri za vzorce po eni, dveh, treh in štirih urah UV staranja. Opazili smo, da so se pri določenih absorpcijskih spektrih pojavile razlike v višini vrhov. Poleg naštetih absorpcijskih trakov v tabeli 18 so bile opažene tudi spremembe pri valovnem številu okoli 1680 cm⁻¹, ki pripada skupinam aromatskih karboksilnih kislin. Nestaran rPET je imel najvišjo vrednost transmittance pri valovni dolžini 1680 cm⁻¹, nato pa so se vrednosti postopno zniževale po daljšanju časa UV staranja.



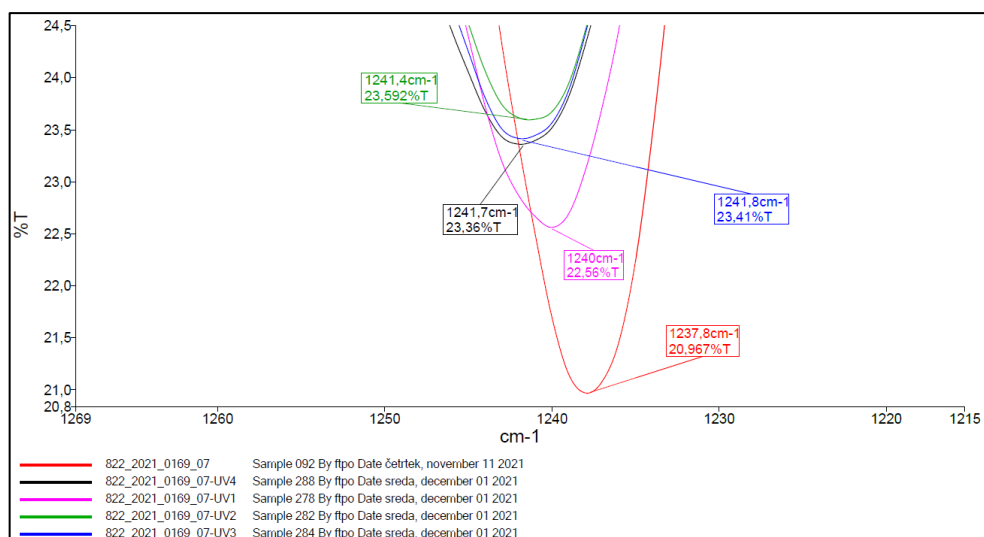
Slika 46: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja (0 h – rdeč, 1 h – zelen, 2 h – moder, 3 h – roza, 4 h – črn)

Pri absorpcijskem traku pri valovni dolžini 1094 cm^{-1} je bila razvidna C–O vez (alifatski ester). Najnižjo vrednost transmittance pri 1094 cm^{-1} je imel nestaran rPET (26 %). Po UV obsevanju vzorcev so se vrednosti znižale. Po eni uri UV obsevanja je vrednost znašala 30 %, pri nadaljnjih urah pa so bile vrednosti precej podobne, okoli 31 %. Na sliki 47 so prikazani FTIR spektri za nestaran vzorec rPET in spektri za vzorce po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1094 cm^{-1} .



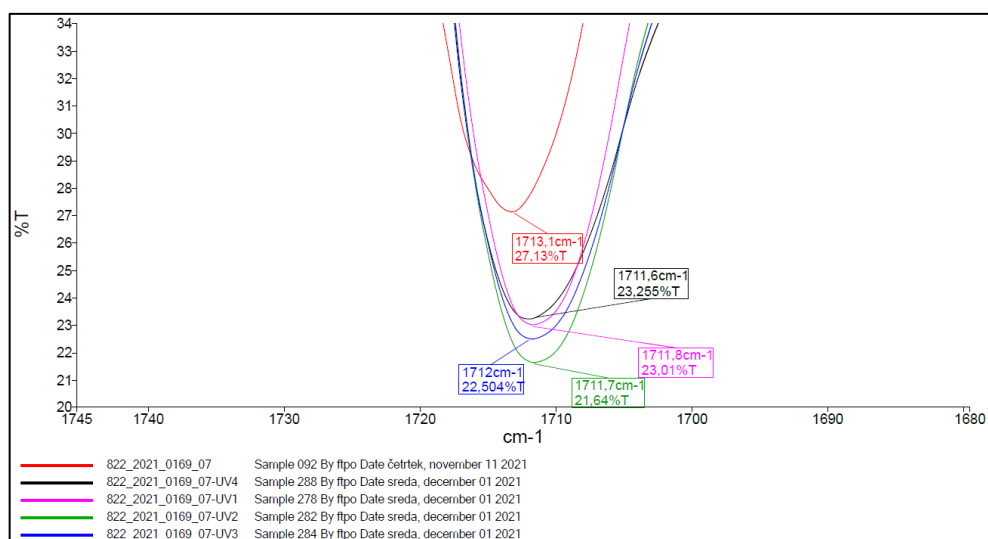
Slika 47: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1094 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – roza, 2 h – zelen, 3 h – moder, 4 h – črn)

Do podobnih ugotovitev smo prišli pri absorpcijskem traku pri valovni dolžini 1240 cm^{-1} , kjer je prisotna C–O vez (aromatski ester). Po UV obsevanju vzorcev so se vrednosti znižale. Po eni uri UV obsevanja je vrednost znašala okoli 22 %, pri nadaljnjih urah so bile vrednosti precej podobne, okoli 23 %, kot je prikazano na sliki 48.



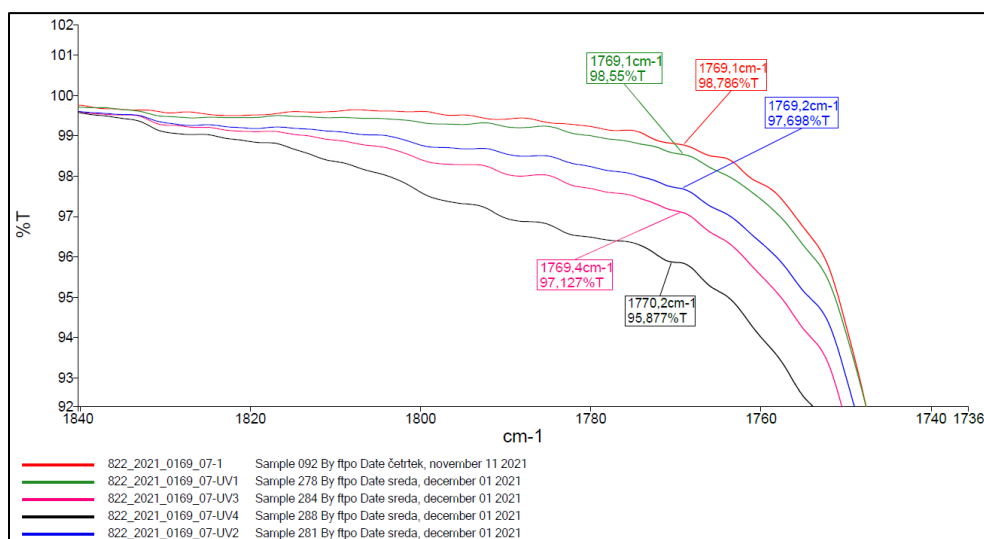
Slika 48: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1240 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – roza, 2 h – zelen, 3 h – moder, 4 h – črn)

Pri absorpcijskem traku pri 1712 cm^{-1} , kjer je prisotna C=O vez, je prišlo do spremembe v vrednosti transmittance. Najvišja je bila pri nestaranem PET, nato so bile vrednosti po UV obsevanju nižje in bolj podobne, vendar niso upadale sorazmerno z naraščanjem časa UV obsevanja, kar pomeni, da sam čas UV staranja ni imel velikega vpliva na višino vrha pri tej valovni dolžini. Na sliki 49 so prikazani FTIR spektri za nestaran vzorec rPET in spektri za vzorce po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1712 cm^{-1} .



Slika 49: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1712 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – roza, 2 h – zelen, 3 h – moder, 4 h – črn)

Absorpcijski trak pri valovnem številu okoli 1770 cm^{-1} pripada raztezanju C=O vezi. Nestaran PET je imel najvišjo vrednost transmittance pri tej valovni dolžini, medtem ko so se vrednosti postopno zniževale po daljšanju časa UV staranja, kot je prikazano na sliki 50.



Slika 50: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1770 cm⁻¹ (0 h – rdeč, 1 h – zelen, 2 h – moder, 3 h – roza, 4 h – črn)

4.5.4 Termogravimetrična analiza

S termogravimetrično analizo smo določali termično stabilnost materialov in deleže anorganskih polnil. V tabeli 19 so navedeni rezultati TGA za vse uporabljene materiale. TGA termogrami so prikazani v prilogi 4. Pri polipropilenih je prišlo do razpada v eni stopnji, medtem ko je pri poliamidih in rPET prišlo do razpada v dveh stopnjah. Najnižja začetna temperatura razpada (angl. Initial decomposition temperature, IDT) se je med PP-ji pojavila pri ECO Meplenu (437,0 °C), najvišja pa pri PCR-modrem (446,5 °C), kar bi verjetno lahko pripisali temu, da vsebuje najvišji delež svežega materiala. Pri primerjavi ECO Meplena, PCR-sivega in MBA reciklata smo opazili, da je imel višji IDT tisti PP, ki je imel nižji MFI, kar je povezano z višjo molekulsko maso. Pri MBA je znašala vrednost MFI 8,0 g/10 min, IDT pa 443,3 °C. Pri PCR-sivem je znašal MFI 14,6 g/10 min, IDT pa 440,9 °C. Pri ECO Meplenu, ki je imel vrednost MFI 24,6 g/10 min pa je znašal IDT 437,0 °C. Enako je veljalo za temperaturo razpada (T_d) v primerjavi z vrednostmi MFI pri teh treh PP. Najnižji IDT smo razbrali pri rPET, kar pomeni, da je začel razpadati najprej. Pri PCR-modrem je T_d znašal 464,6 °C, kar je najvišja temperatura med vsemi testiranimi materiali. Najnižji T_d je imel rPET, in sicer 437,5 °C. Pri poliamidih je bil T_d pri Aquafilu višji za 2 °C od T_d Akulona, pri slednjem je znašal 450,0 °C. Delež razpada (ΔY) je bil višji za 0,2 % pri Aquafilu, prav tako sta imela poliamida najvišje ΔY , in sicer nad 98 %. Najnižji ΔY je imel rPET (86,4 %). Na podlagi odčitanih rezultatov lahko sklepamo, da polipropileni razpadejo pri višjih temperaturah od ostalih materialov, saj smo pri PP-jih odčitali višje IDT in višje T_d . Razgradnja PP-jev se je začela pri višjih temperaturah, zato lahko potrdimo njihovo večjo termično stabilnost v primerjavi s poliamidi in rPET. Entalpijo razpada (ΔH_d) organske komponente smo določili iz endotermnih vrhov DSC termogramov. Najvišjo vrednost je imel PCR-siv, in sicer 263,5 J/g. Najnižji ΔH_d je imel rPET, in sicer 42,7 J/g, kar je precej manj od ostalih materialov. Temperaturo razpada saj (T_{ds}) pri PP nismo

našli na DSC diagramih. Največ saj je vseboval rPET, pri temperaturi 550 °C je prišlo do razpada 13,5 % saj, pri poliamidih pa je bil delež razpada saj 1,0 %.

Pri polipropilenih smo pri temperaturah med 164,8 °C in 168,5 °C na TGA diagramih odčitali vrhove, ki pomenijo T_m za vse PP. Najvišji T_m je imel PCR-moder, in sicer 168,5 °C, najnižjega pa PCR-siv, pri katerem je znašal 164,8 °C. Razlike med T_m lahko pripišemo vplivu deleža recikliranega materiala – več kot ga je v materialu, nižje je tališče. Pri PCR-modrem, ki vsebuje 60 % svežega materiala, kar je največ med PP, je znašal T_m 168,5 °C. Pri obeh poliamidih smo odčitali vrhova, ki sta prikazovala njuna T_m . Pri Aquafilu je znašal 221,3 °C, pri Akulon pa 222,6 °C. Pri rPET smo odčitali vrh T_m pri 251,1 °C. Odčitani T_m na TGA diagramih so bili pri vseh materialih nekoliko višji kot na DSC diagramih.

Izmed vseh materialov je imel najvišji delež pepela oz. anorganskih snovi ECO Meplen, predvidevamo da zaradi vsebnosti CaCO_3 , ki ga je vseboval v deležu 5 %. Najmanj anorganskih snovi je vseboval rPET.

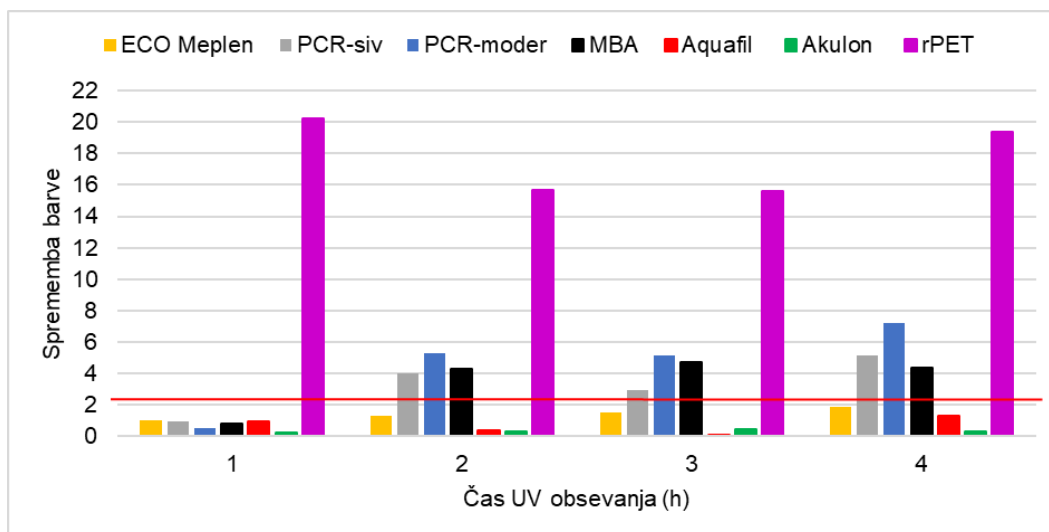
Tabela 19: Rezultati analize TGA za vse vzorce

Vzorec	IDT (°C)	T_d (°C)	ΔY (%)	ΔH_d (J/g)	T_{ds} (°C)	Delež saj (%)	Pepel (%)
ECO Meplen	437,0	460,0	93,9	211,5	/	/	6,1
PCR-siv	440,9	462,3	95,3	263,5	/	/	4,7
PCR-moder	446,5	464,6	97,0	251,6	/	/	3,0
MBA	443,3	463,4	97,9	261,2	/	/	2,1
Aquafil	421,5	452,0	98,6	195,9	554,5	1,0	0,4
Akulon	421,2	450,0	98,4	138,6	554,5	1,0	0,6
rPET	415,9	437,5	86,4	42,7	560,0	13,5	0,1

4.6 Kolorimetrija

Materiali so med UV obsevanjem različno spreminjali barve. Slika 51 prikazuje ΔE_{ab}^* pri vseh sedmih materialih po vseh urah UV obsevanja. Rdeča črta označuje vrednost, pri kateri je ΔE_{ab}^* vidna s prostim očesom. Najbolj je bila ΔE_{ab}^* opazna pri rPET že po eni uri UV obsevanja, pri katerem je bila ΔE_{ab}^* največja tudi po nadaljnjih urah. ΔE_{ab}^* pri rPET lahko pripišemo tudi hladni kristalizaciji. Pri ostalih materialih so bile izračunane kolorimetrične vrednosti po eni uri nižje od vrednosti 2,3, ki označuje mejo, nad katero so razlike v barvi vidne s prostim očesom. Pri polipropilenih smo prve opazne razlike izmerili po dveh urah obsevanja, in sicer pri treh izmed štirih PP (PCR-siv, PCR-moder in MBA). ECO Meplen, ki je bele barve, se ni spremenil v tolikšni meri, da bi bila ΔE_{ab}^* s prostim očesom opazna. To bila lahko bila tudi posledica same barve vzorcev, saj so ostali PP-ji v sivi, modri in črni barvi, temnejše barve pa lahko bolj absorbirajo UV svetlobo, se posledično segrejejo na površini in stalijo, zaradi česar so se pojavile lise na vzorcih v temnejših barvah. Bela barva UV svetlobo odbija in se zato material posledično manj segreje. Za boljšo primerjavo bi morali imeti vse materiale v isti barvi. Po treh in štirih urah so ΔE_{ab}^* na materialih ostale podobne. Barva se

poliamidom ni spremenila do vrednosti, vidne s prostim očesom, je pa bila po štirih urah večja sprememba pri Aquafilu.



Slika 51: Sprememba barve po različnih časih UV obsevanja

Vzorci rPET pred in po štirih urah UV izpostavljenosti so prikazani na sliki 52. Zgornji vzorec je nestaran in transparenten, medtem ko je spodnji vzorec po štirih urah UV obsevanja spremenil barvo in postal netransparenten.



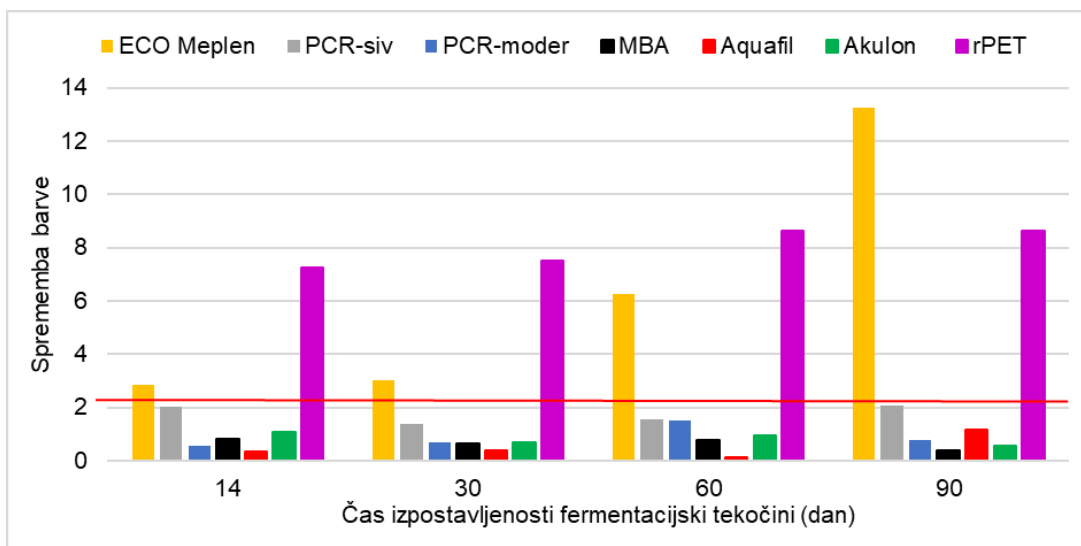
Slika 52: Vzorec rPET pred in po štirih urah UV izpostavljenosti

Na sliki 53 so prikazani vzorci PCR-siv, PCR-moder in MBA. Prelomljeni vzorci so starani in imajo lise na površini.



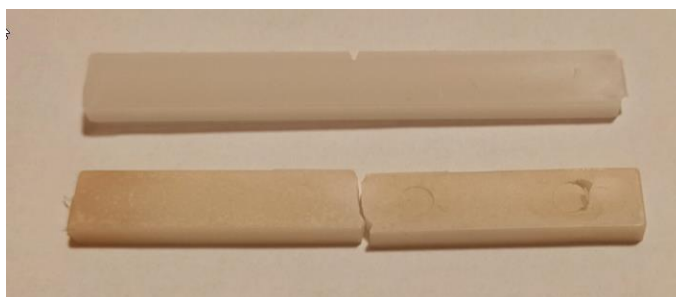
Slika 53: Vzorci pred in po štirih urah UV izpostavljenosti (zgoraj PCR-siv, sredina PCR-moder, spodaj MBA)

Po 14 dneh izpostavljenosti fermentacijski tekočini je bila ΔE^*_{ab} vidna pri ECO Meplenu in rPET. Trend je ostal enak tudi po daljših časih. V vzorcih iz rPET je prišlo do kristalizacije pri povišani temperaturi, zato so postali netransparentni. Ostalim vzorcem se barva ni spremenila toliko, da bi bila sprememba vidna s prostim očesom. Najbolj se je izračunani kolorimetrični vrednosti 2,3 približal PCR-siv po 90 dneh izpostavljenosti. Slika 54 prikazuje ΔE^*_{ab} pri vseh sedmih materialih po različnih dneh izpostavljanja fermentacijski tekočini.



Slika 54: Sprememba barve po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini

Na sliki 55 so prikazani vzorci ECO Meplena po 90 dneh. Najbolj očitna ΔE^*_{ab} je bila opažena predvsem v delu epruвет pri dolivkih, kjer so vzorci najbolj porumeneli oz. navzeli barvo. Prišlo je do oksidacije na površini, ki se je odražala v rumeni barvi.



Slika 55: Vzorci ECO Meplena pred (zgoraj) in po 90 dneh izpostavljanja fermentacijski tekočini (spodaj)

Najočitnejša in največja razlika se je pri obeh načinih staranja pojavila pri rPET. Sprememba barve rPET je posledica hladne kristalizacije materiala pri povišani temperaturi. Proces kristalizacije je sestavljen iz nukleacije in sferulitne kristalizacije, kar se je med izpostavljanjem dogajalo v omenjenem materialu pri visokih temperaturah. Posledica tega je bil nastanek večjih kristalov v materialu. Da bi preprečili nastanek kristalizacije, bi bila potrebna modifikacija materiala.

5 SKLEP

Uporaba recikliranih polimernih materialov ima čedalje večji pomen za ohranjanje okolja in trajnostni razvoj. Ker imajo takšni materiali številne prednosti pred svežimi materiali, smo v magistrskem delu preučili lastnosti različnih termoplastičnih recikliranih materialov, ki izvirajo iz različnih virov odpadkov (popotrošniški in industrijski). Zanimala nas je razlika med različnim vrstami polimernih materialov (PP, PA in PET) in kako so se spreminjali, ko smo jih pospešeno starali v UV komori in v fermentacijski tekočini pri povišani temperaturi. Dobljene rezultate smo primerjali z rezultati testiranja testnih epruvet, ki smo jih pridobili iz kompostnikov različnih starosti. V teoretičnem delu smo predstavili ter opisali prednosti in slabosti polimernih materialov, opisali smo posamezne uporabljene termoplastične materiale. Za vsak material smo predstavili, kako nanj vpliva UV obsevanje in kakšne so predvidene življenjske dobe vsakega. Našteli in opisali smo tudi mehanizme stabilizacije pri polimerih. Testne epruvete iz omenjenih materialov smo pripravili s postopkom brizganja.

Rezultati so pokazali, da so se vsem PP manj spreminjale oz. slabšale njihove mehanske lastnosti, ko smo jih izpostavili različnim okoljem, v primerjavi s PA in PET. Pri UV staranju in staranju v fermentacijski tekočini so bili stabilnejši, natezna trdnost in pretržna trdnost sta se jim zelo malo spreminjali, kar kaže na boljšo kemijsko odpornost poliolefinov na vzpostavljene pogoje. Tako smo potrdili predpostavko, da so polipropileni bolj odporni proti staranju. Glavne spremembe so se pojavile po eni uri UV obsevanja oz. po 14 dneh staranja v fermentacijski tekočini. Zvišanje nateznih trdnosti in znižanje raztezkov pri pretrgu pri PET smo pripisali zvišanju stopnje kristaliničnosti zaradi hladne kristalizacije. Primerjava PP z različnimi deleži recikliranega materiala je pokazala, da imata PCR-siv in MBA, ki sta 100-% reciklata nekoliko višje raztezke. Večji vpliv UV obsevanja z vidika spremembe raztezkov je pri PA in PET.

Tudi rezultati preizkusa zarezne udarne žilavosti so pokazali, da se je žilavost PP med obema načinoma staranja manj spreminjala kot pri PA in PET, ki so tako manj odporni na staranje. PET je postal zelo krhek zaradi pojava hladne kristalizacije in degradacije. Med PA je imel po daljših časih staranja višjo žilavost Aquafil. Absorbirana voda iz fermentacijske tekočine se je pri PA koncentrirala v amorfnih fazi in zviševala žilavost v začetnih mesecih. Vpliv na žilavost materialov je imela tudi vrednost MFI. Materiali z nižjim MFI so imeli višjo žilavost, kar pomeni, da je posledica višje molekulske mase višja žilavost.

DMA analiza je pokazala, da je imel med PP najvišji modul akumulacije pri obeh temperaturah PCR-moder, ki je vseboval najmanj recikliranega materiala (40 %). PET je po prehodu T_g postal neuporaben, saj je izgubil mehansko togost. Pri temperaturi 30 °C sta imela oba PA višji E' , kar pomeni, da sta bila bolj "sposobna" razpršiti energijo, ki se je izgubila kot toplota. Pri temperaturi 90 °C je bil najbolj "sposoben"

material, da razprši energijo pod napetostjo, PCR-moder. Najvišji faktor izgub med PP je imel MBA, kar smo pripisali višji vsebnosti PE. Pri PA in PET smo s pomočjo DMA analize določili tudi T_g .

Pri DSC analizi smo opazili, da je imel PCR-siv, ki je 100-% reciklat, sestavljen iz 50 % popotrošniških in 50 % industrijskih odpadkov nekoliko nižji T_m od preostalih PP. Oba PA in PET so imeli nižjo kristaliničnost od PP. Na DSC diagramih pri PP in PA smo opazili endotermne vrhove med 125 °C in 129 °C, kar smo lahko pripisali vsebnosti in T_m PE. Pri PCR-sivem smo odčitali najnižji C in T_m , kar kaže na najvišjo vsebnost recikliranega popotrošniškega odpadka. Opazili smo tudi povezavo med vrednostmi MFI in T_c pri polipropilenih. Nižji kot je bil MFI, nižji je T_c , kar pomeni, da imajo materiali z višjo molekulsko maso nižji T_c . Pri Akulonu in PET smo razbrali tudi T_g iz krivulje drugega segrevanja.

Rezultati FTIR analize so pokazali, da so se po obsevanju pri različnih PP pojavijo bolj in manj intenzivni absorpcijski pasovi pri okoli 1716 cm^{-1} , ki pripadajo povečanju absorpcije karbonilnih skupin po naraščajočem času UV staranja, kar kaže na oksidacijo materialov. FTIR spektri obsevanih vzorcev PA so pokazali, da so materiali tekom UV staranja fotooksidirali, na kar je kazala tvorba IR absorpcijskih trakov karakterističnih za C=O vez, vendar nižanje vrednosti transmittance ni bila odvisna od daljšega časa UV obsevanja. Pri PET smo opazili, da so se pri določenih absorpcijskih spektrih pojavile razlike v višini vrhov. Absorpcijski trak pri valovnem številu okoli 1770 cm^{-1} je pripadal raztezanju C=O vezi. Nestaran PET je imel najvišjo vrednost transmittance pri tej valovni dolžini, medtem ko so se vrednosti postopno zniževale po daljšanju časa UV staranja.

Pri analizi TGA smo najnižji IDT razbrali pri rPET, kar pomeni, da je začel najprej razpadati. Pri PP je prišlo do razpada v eni stopnji, medtem ko se je pri poliamidih in PET zgodil razpad v dveh stopnjah. PP imajo v primerjavi s PA in PET večjo termično stabilnost, saj se je razgradnja PP začela pri višjih temperaturah. Razlike med T_m pri PP smo lahko pripisali vplivu deleža recikliranega materiala. Več kot ga je v materialu, nižje je tališče. Pri primerjavi PCR-sivega in MBA recyklata smo opazili, da je imel višji IDT tisti PP, ki je imel nižji MFI, kar je povezano z višjo molekulsko maso.

Z merjenjem barve vzorcev po različnih časih UV staranja smo ugotovili, da se je barva PCR-sivemu, PCR-modremu in MBA, ki so temnejši, spremenila do vrednosti, vidnih s prostim očesom, ECO Meplenu v beli barvi pa ne. Poliamidom se barva ni spremenila pri nobenem načinu staranja do te mere, da bi bila opazna s prostim očesom. Najbolj se je barva spremenila PET pri obeh načinih staranja. Pri tem materialu je prišlo do kristalizacije pri povišani temperaturi, zato so postali netransparentni. Pri staranju v fermentacijski tekočini je bila sprememba barve opazna tudi pri ECO Meplenu, saj je material navzel barvo v fermentacijski tekočini. Na površini materiala pa je prišlo do oksidacije, ki se je odražala v rumeni barvi.

Pri primerjavi rezultatov nateznih testov na nabrizganih testnih epruveh z rezultati nateznih testov na testnih epruveh iz starih kompostnikov smo opazili podobnost med trendi spreminjanja trdnosti in raztezkov. Rezultati nateznih testov iz epruveh starih kompostnikov so pokazali, da so imeli tudi po osmih letih še vedno visoke vrednosti nateznih trdnosti in raztezkov, ki se niso kritično poslabšali ne glede na to, ali so bili kompostniki izpostavljeni sončni svetlobi ali so bili v uporabi v notranjih prostorih. Upamo si trditi, da bodo lastnosti kompostnikov iz PP primerne tudi po desetih letih. Bolj primerni materiali za izdelavo Bokashi kompostnikov so polipropileni, ker so se njihove lastnosti manj poslabšale oz. spreminjale, standardne deviacije pa so bile pri mehanskih testih nižje. ECO Meplen, ki vsebuje le reciklirane industrijske odpadke in MBA, ki vsebuje popotrošniške odpadke iz OEEO komponent, ki so predvidoma manj onesnaženi kot popotrošniški odpadki iz navadnih polipropilenskih odpadkov, sta imela nekoliko stabilnejše in manj spreminjajoče lastnosti med staranjem v primerjavi z ostalima dvema PP iz popotrošniških odpadkov. Ti rezultati so potrdili predpostavko, da imajo materiali iz industrijskih odpadkov nekoliko boljše lastnosti od tistih, ki vsebujejo popotrošniške reciklate. Menimo, da bodo kompostniki iz PA prej izgubili svojo funkcionalnost in poslabšali lastnosti. Ker pa nimamo primerjave z različno starimi kompostniki iz PA, težje ocenimo življenjsko dobo. Glede na to, da na kompostnikih ni uporabljena velika obremenitev oz. je obremenitev majhna, pa vseeno ne pričakujemo veliko krajše življenjske dobe. Izmed vseh testiranih materialov bi za aplikacijo Bokashi kompostnik odsvetovali PET, saj je najbolj krhek in ni odporen na visoke temperature, ki so poleti zlahka dosežene zunaj na soncu. Material lahko postane netransparenten in se mehansko deformira (zviže). Pri izboru med Mepolovima PCR reciklatoma bi se raje odločili za uporabo PCR-sivega, saj je imel po intenzivnem obsevanju večinoma boljše lastnosti in se niso poslabšale v takšni meri, da bi bile za material oz. njegovo uporabo kritične.

Kljub temu, da je napovedovanje življenjske dobe kompleksen problem in nanj vplivajo številni dejavniki, nas lahko hkratna uporaba in kvantifikacija najpomembnejših dejavnikov (UV sevanje in toplotna energija) približa zanesljivi napovedi obstojnosti polimera. Tako poleti kot pozimi je mehanizem razgradnje materiala lahko enak, vendar se bo čas, potreben za razgradnjo, spremenil. To je lahko posledica začetka razgradnje zaradi temperature, sončne svetlobe in kisika, ki so prisotni v obeh letnih časih.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] R. D. Deanin, S. A. Orroth, R. W. Eliassen, T. N. Greer, Mechanism of ultraviolet degradation and stabilization in plastics, *Polymer Engineering & Science*. 10 (1970) 228–234. <https://doi.org/10.1002/pen.760100408>.
- [2] A review of degradation of nylon 6. 6 as a result of exposure to environmental conditions - Shamey - 2003 - Review of Progress in Coloration and Related Topics - Wiley Online Library, (n. d.). <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1478-4408.2003.tb00147.x> (accessed June 14, 2021).
- [3] Hisham A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *American Journal of Polymer Science*. (2016). <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>.
- [4] D. L. Francisco, L. B. Paiva, W. Aldeia, Advances in polyamide nanocomposites: A review, *Polymer Composites*. 40 (2019) 851–870. <https://doi.org/10.1002/pc.24837>.
- [5] R. Panowicz, M. Konarzewski, T. Durejko, M. Szala, M. Łazińska, M. Czerwińska, P. Prasula, Properties of Polyethylene Terephthalate (PET) after Thermo-Oxidative Aging, *Materials* 2021, Vol. 14, Page 3833. 14 (2021) 3833. <https://doi.org/10.3390/MA14143833>.
- [6] R. Siddique, J. Khatib, I. Kaur, Use of recycled plastic in concrete: A review, *Waste Management*. 28 (2008) 1835–1852. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2007.09.011>.
- [7] J. Maris, S. Bourdon, J.M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine, V. Montembault, Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes, *Polymer Degradation and Stability*. 147 (2018) 245–266. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2017.11.001>.
- [8] L. Gu, T. Ozbakkaloglu, Use of recycled plastics in concrete: A critical review, *Waste Management*. 51 (2016) 19–42. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2016.03.005>.
- [9] I. Antonopoulos, G. Faraca, D. Tonini, Recycling of post-consumer plastic packaging waste in the EU: Recovery rates, material flows, and barriers, *Waste Management*. 126 (2021) 694–705. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2021.04.002>.
- [10] Plastics Europe, An analysis of European plastics production, demand and waste data, (2020). https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/09/Plastics_the_facts-WEB-2020_versionJun21_final.pdf (accessed April 3, 2022).
- [11] Plastics Europe, The Circular Economy for Plastics, (2018). <https://plasticseurope.org/wp-content/uploads/2021/10/20191206-Circular-Economy-Study.pdf> (accessed April 3, 2022).

- [12] M. E. Grigore, Methods of Recycling, Properties and Applications of Recycled Thermoplastic Polymers, Recycling 2017, Vol. 2, Page 24. 2 (2017) 24. <https://doi.org/10.3390/RECYCLING2040024>.
- [13] R. Siddique, J. Khatib, I. Kaur, Use of recycled plastic in concrete: A review, Waste Management. 28 (2008) 1835–1852. <https://doi.org/10.1016/J.WASMAN.2007.09.011>.
- [14] Top 10 Benefits of Recycling Plastic, (n. d.). <https://medium.com/@catchfoundationngo/top-10-benefits-of-recycling-plastic-63de62075ceb> (accessed November 28, 2021).
- [15] P. O. Awoyera, A. Adesina, Plastic wastes to construction products: Status, limitations and future perspective, Case Studies in Construction Materials. 12 (2020) e00330. <https://doi.org/10.1016/J.CSCM.2020.E00330>.
- [16] J. E. Galve, D. Elduque, C. Pina, C. Javierre, Life Cycle Assessment of a Plastic Part Injected with Recycled Polypropylene: A Comparison with Alternative Virgin Materials, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology 2021. (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1007/S40684-021-00363-2>.
- [17] J. R. White, A. Turnbull, Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling, Journal of Materials Science 1994 29:3. 29 (2004) 584–613. <https://doi.org/10.1007/BF00445969>.
- [18] E. Yousif, R. Haddad, Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: Review, Springerplus. 2 (2013) 1–32. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398/FIGURES/49>.
- [19] K. Rajakumar, A. v Sarasvathy, A. A. T. Chelvan, A. R. Chitra, A. C. T. Vijayakumar, Natural Weathering Studies of Polypropylene, (n. d.). <https://doi.org/10.1007/s10924-009-0138-7>.
- [20] La Mantia F. P., Recycling of polypropylene, Polymer Science and Technology Series. (1999).
- [21] J. Tocháček, Z. Vrátníčková, Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers, Polymer Testing. 36 (2014) 82–87. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2014.03.019>.
- [22] J. E. Galve, D. Elduque, C. Pina, C. Javierre, Life Cycle Assessment of a Plastic Part Injected with Recycled Polypropylene: A Comparison with Alternative Virgin Materials, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology 2021. (2021) 1–14. <https://doi.org/10.1007/S40684-021-00363-2>.
- [23] G. Mondragon, G. Kortaberria, E. Mendiburu, N. González, A. Arbelaiz, C. Peña-Rodríguez, Thermomechanical recycling of polyamide 6 from fishing nets waste,

- Journal of Applied Polymer Science. 137 (2020) 48442. <https://doi.org/10.1002/APP.48442>.
- [24] M. A. M. Khraisheh, A review of degradation of nylon 6. 6 as a result of exposure to environmental conditions, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*. 33 (2003) 93–107. <https://doi.org/10.1111/J.1478-4408.2003.TB00147.X>.
- [25] E. Parodi, G. W. M. Peters, L. E. Govaert, Prediction of plasticity-controlled failure in polyamide 6: Influence of temperature and relative humidity, *Journal of Applied Polymer Science*. 135 (2018) 45942. <https://doi.org/10.1002/APP.45942>.
- [26] F. Awaja, D. Pavel, Recycling of PET, *European Polymer Journal*. 41 (2005) 1453–1477. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2005.02.005>.
- [27] A. Gok, C. L. Fagerholm, D. A. Gordon, L. S. Bruckman, R. H. French, Degradation of poly(ethylene-terephthalate) under accelerated weathering exposures, 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference, PVSC 2015. (2015). <https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7355601>.
- [28] T. Sang, C. J. Wallis, G. Hill, G. J. P. Britovsek, Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions, *European Polymer Journal*. 136 (2020) 109873. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2020.109873>.
- [29] S. A. Ashter, *Mechanics of Materials, Thermoforming of Single and Multilayer Laminates*. (2014) 123–145. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3172-5.00006-2>.
- [30] ISO 4582:2007(en), *Plastics - Determination of changes in colour and variations in properties after exposure to daylight under glass, natural weathering or laboratory light sources*, (n. d.). <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:4582:ed-3:v1:en> (accessed December 11, 2021).
- [31] ATLAS, *Weathering Material Testing Solutions*, (n. d.). <https://www.atlas-mts.com/> (accessed December 11, 2021).
- [32] Atlas Material Testing Technology, *Sun Spots, Material Testing Product and Technology News*. 43 (2013) 1–17.
- [33] Bokashi composting: Everything you need to know | Bokashi Living, (n. d.). <https://bokashiliving.com/> (accessed November 28, 2021).
- [34] *The Basics of Bokashi Composting*, (n. d.). <https://www.thespruce.com/basics-of-bokashi-composting-2539742> (accessed November 28, 2021).
- [35] *Bokashi Composting, How to Process Waste That Can't Go in Your Compost or Worm Farm – Deep Green Permaculture*, (n. d.). <https://deepgreenpermaculture.com/diy-instructions/bokashi-composting-how->

- to-process-waste-that-cant-go-in-your-compost-or-worm-farm/ (accessed November 28, 2021).
- [36] Y. L. Nene, The Concept and Formulation of Kunapajala, the World's Oldest Fermented Liquid Organic Manure, (n. d.). <https://doi.org/10.17485/aah/2018/v22i1/18292>.
- [37] Tensile (Load) Tests and Stress-Strain Curves - Engineer-Educators.com, (n. d.). <https://engineer-educators.com/topic/tensile-load-tests-and-stress-strain-curves/> (accessed November 28, 2021).
- [38] How to Perform Tensile Testing on Polymers, Engineering360, (n. d.). <https://insights.globalspec.com/article/7810/how-to-perform-tensile-testing-on-polymers> (accessed January 28, 2022).
- [39] J. C. Chica, P. M. B. Díez, M. P. Calzada, A new prediction method for the ultimate tensile strength of steel alloys with Small Punch Test, *Materials*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/MA11091491>.
- [40] Ashter S. A., *Thermoforming of Single and Multilayer Laminates: Plastic Films Technologies*, 1st ed., 2014. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-02821-9>.
- [41] Charpy Impact Steel Testing: Part One: Total Materia Article, (n. d.). <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=534> (accessed November 28, 2021).
- [42] W. Broughton, Testing the mechanical, thermal and chemical properties of adhesives for marine environments, *Adhesives in Marine Engineering*. (2012) 99–154. <https://doi.org/10.1533/9780857096159.2.99>.
- [43] M. A. Bashir, Use of Dynamic Mechanical Analysis (DMA) for Characterizing Interfacial Interactions in Filled Polymers, *Solids 2021*, Vol. 2, Pages 108-120. 2 (2021) 108–120. <https://doi.org/10.3390/SOLIDS2010006>.
- [44] PerkinElmer, Inc, A WORLD OF OPPORTUNITY IN THERMAL ANALYSIS DSC 4000/6000/8000/8500 Comprehensive Solutions for Differential Scanning Calorimetry, (n. d.). www.perkinelmer.com/dsc (accessed December 17, 2021).
- [45] F. J. Lanyi, N. Wenzke, J. Kaschta, D. W. Schubert, On the Determination of the Enthalpy of Fusion of α -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited, *Advanced Engineering Materials*. 22 (2020) 1900796. <https://doi.org/10.1002/ADEM.201900796>.
- [46] S. Djukic, A. Bocahut, J. Bikard, D. R. Long, Mechanical properties of amorphous and semi-crystalline semi-aromatic polyamides, *Heliyon*. 6 (2020) e03857. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2020.E03857>.
- [47] C. Fosse, A. Bourdet, E. Ernault, A. Esposito, N. Delpouve, L. Delbreilh, S. Thiyagarajan, R. J. I. Knoop, E. Dargent, Determination of the equilibrium

- enthalpy of melting of two-phase semi-crystalline polymers by fast scanning calorimetry, (2019).
- [48] A. V. Shenoy, S. Chattopadhyay, V. M. Nadkarni, From melt flow index to rheogram, *Rheologica Acta* 1983 22:1. 22 (1983) 90–101. <https://doi.org/10.1007/BF01679833>.
- [49] Measuring the Melt Flow Rate of Thermoplastic Materials, (n. d.). <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=19173> (accessed January 12, 2022).
- [50] How an FTIR Spectrometer Operates - Chemistry LibreTexts, (n. d.). [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/How_an_FTIR_Spectrometer_Operates) (accessed November 28, 2021).
- [51] Benefits of FTIR Oil Analysis, (n. d.). <https://www.machinerylubrication.com/Read/30205/ftir-oil-analysis> (accessed November 28, 2021).
- [52] J. Almond, P. Sugumaar, M. N. Wenzel, G. Hill, C. Wallis, Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy, *E-Polymers*. 20 (2020) 369–381. <https://doi.org/10.1515/EPOLY-2020-0041/MACHINEREADABLECITATION/RIS>.
- [53] W. J. Sichina, Marketing Manager, Characterization of Polymers Using TGA, Perkin Elmer Instruments. (n. d.).
- [54] Colorimetry: How to Measure Color Differences | Test & Measurement | Photonics Handbook | Photonics Marketplace, (n. d.). https://www.photonics.com/Articles/Colorimetry_How_to_Measure_Color_Differences/a25124 (accessed November 28, 2021).
- [55] A. K. Nurdina, M. Mariatti, P. Samayamutthirian, Effect of filler surface treatment on mechanical properties and thermal properties of single and hybrid filler-filled PP composites, *Journal of Applied Polymer Science*. 120 (2011) 857–865. <https://doi.org/10.1002/APP.33156>.
- [56] C. Zhou, S. Qi, P. Zhu, Y. Zhao, Y. Xu, X. Dong, D. Wang, The methylene infrared vibration and dielectric behavior monitored by amide group arrangement for long chain polyamides, *Polymer (Guildf)*. 190 (2020) 122231. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2020.122231>.
- [57] C. Ioakeimidis, K.N. Fotopoulou, H.K. Karapanagioti, M. Geraga, C. Zeri, E. Papatheodorou, F. Galgani, G. Papatheodorou, The degradation potential of PET bottles in the marine environment: An ATR-FTIR based approach, *Scientific Reports*. 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/SREP23501>

SEZNAM SLIK

Slika 1: Življenjski krog polimernih materialov.....	4
Slika 2: Obdelava popotrošniških polimernih materialov v letu 2018 v EU.....	5
Slika 3: Koraki pri mehanskem recikliranju	10
Slika 4: Shema hidrolize	12
Slika 5: Splošna oksidacija in fotooksidacija v polimerih.....	13
Slika 6: Primerjava med pospešenim staranjem in staranjem na prostem na podlagi skupne energije UV sevanja (TUVR)	16
Slika 7: Zamreženje sosednjih polimernih verig	18
Slika 8: Vodikova vez med sosednjima polimernima verigama.....	18
Slika 9: Natezne trdnosti vzorcev, kondicioniranih pri različnih relativnih vlažnostih.	19
Slika 10: Fotoliza	23
Slika 11: Faktorji, ki vplivajo na staranje izdelka	24
Slika 12: Shematski prikaz Bokashi kompostnika	26
Slika 13: Aparatura za izsek testnih epruvet (levo) in model za izsekovanje vzorcev (desno).....	30
Slika 14: Vzorci v fermentacijski tekočini v toplotni komori	31
Slika 15: Fazni kot δ	33
Slika 16: Osnovne komponente v Fourierjevem infrardečem spektrometru.....	35
Slika 17: Primerjava modulov elastičnosti po različnih časih UV obsevanja	39
Slika 18: Primerjava modulov elastičnosti po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini.....	40
Slika 19: Primerjava nateznih trdnosti po različnih časih UV obsevanja	41
Slika 20: Primerjava nateznih trdnosti po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini.....	42
Slika 21: Primerjava raztezkov pri natezni trdnosti po različnih časih UV obsevanja	43
Slika 22: Primerjava raztezkov pri natezni trdnosti po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini.....	44
Slika 23: Primerjava pretržnih trdnosti po različnih časih UV obsevanja.....	45
Slika 24: Primerjava pretržnih trdnosti po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini.....	46
Slika 25: Primerjava raztezkov pri pretrgu po različnih časih UV obsevanja.....	47
Slika 26: Primerjava raztezkov pri pretrgu po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini.....	48
Slika 27: Primerjava nateznih trdnosti pri vzorcih iz stranic in dna iz različno starih kompostnikov	49
Slika 28: Primerjava raztezkov pri natezni trdnosti pri vzorcih iz stranic in dna iz različno starih kompostnikov	50
Slika 29: Primerjava pretržnih trdnosti pri vzorcih iz stranic in dna iz različno starih kompostnikov	51
Slika 30: Primerjava raztezkov pri pretrgu pri vzorcih iz stranic in dna iz različno starih kompostnikov.....	52
Slika 31: Zarezna udarna žilavost po različnih časih UV obsevanja	53

Slika 32: Zarezna udarna žilavost po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini	55
Slika 33: Primerjava modulov akumulacije kot funkcije temperature	56
Slika 34: Primerjava modulov izgub kot funkcije temperature	57
Slika 35: Primerjava $\tan \delta$ kot funkcije temperature	58
Slika 36: Karakteristični vrhovi PP pri 1375 cm^{-1} (ECO Meplen – črn, PCR-siv – rdeč, PCR-moder – moder, MBA – zelen)	61
Slika 37: Karakteristični vrh za vse nestarane PP pri valovnem številu 1734 cm^{-1} (ECO Meplen - črn, PCR-siv - rdeč, PCR-moder - moder, MBA - zelen)	62
Slika 38: FTIR spektri vzorcev ECO Meplena pri valovnem številu 1747 cm^{-1} po različnih časih UV obsevanja (0 h - moder, 1 h - zelen, 2 h - roza, 3 h - rdeč, 4 h - črn)	63
Slika 39: FTIR spektri vzorcev PCR-sivega po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1716 cm^{-1} (0 h – roza, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – moder)	63
Slika 40: FTIR spektri vzorcev PCR-modrega po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1716 cm^{-1} (0 h – črn, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – moder, 4 h – oranžen)	64
Slika 41: FTIR spektri vzorcev MBA po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1716 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – zelen, 2 h – moder, 3 h – črn, 4 h – roza)	64
Slika 42: FTIR spektri vzorcev Aquafila po različnih časih UV obsevanja (0 h – moder, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – roza)	65
Slika 43: FTIR spektri vzorcev Akulona po različnih časih UV obsevanja (0 h – moder, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – roza)	66
Slika 44: FTIR spektri Aquafila po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1724 cm^{-1} (0 h – moder, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – roza)	66
Slika 45: FTIR spektri Akulona po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1724 cm^{-1} (0 h – moder, 1 h – zelen, 2 h – rdeč, 3 h – črn, 4 h – roza)	67
Slika 46: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja (0 h – rdeč, 1 h – zelen, 2 h – moder, 3 h – roza, 4 h – črn)	68
Slika 47: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1094 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – roza, 2 h – zelen, 3 h – moder, 4 h – črn)	68
Slika 48: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1240 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – roza, 2 h – zelen, 3 h – moder, 4 h – črn)	69
Slika 49: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1712 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – roza, 2 h – zelen, 3 h – moder, 4 h – črn)	69
Slika 50: FTIR spektri vzorcev rPET po različnih časih UV obsevanja pri valovnem številu 1770 cm^{-1} (0 h – rdeč, 1 h – zelen, 2 h – moder, 3 h – roza, 4 h – črn)	70
Slika 51: Sprememba barve po različnih časih UV obsevanja	72
Slika 52: Vzorec rPET pred in po štirih urah UV izpostavljenosti	72
Slika 53: Vzorci pred in po štirih urah UV izpostavljenosti (zgoraj PCR-siv, sredina PCR-moder, spodaj MBA)	72
Slika 54: Sprememba barve po različnih časih izpostavljenosti fermentacijski tekočini	73

Slika 55: Vzorci ECO Meplena pred (zgoraj) in po 90 dneh izpostavljanja fermentacijski tekočini (spodaj)..... 73

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Uporaba svežih in recikliranih polimernih materialov	7
Tabela 2: Kemijske vezi v poliamidu ter ustrezne energije disociacije in valovne dolžine	17
Tabela 3: Predvidena življenjska doba PET izdelkov v različnih okoljih pri 20 °C z uporabo Arrheniusove enačbe	21
Tabela 4: Oznake in opisi vzorcev za karakterizacijo	27
Tabela 5: Lastnosti ECO MEPLEN IC M20 C05.....	27
Tabela 6: Lastnosti ECO MEPLEN CX M12 L GR0399	27
Tabela 7: Lastnosti ECO MEPLEN CX M20 L GN0398	28
Tabela 8: Lastnosti PP 2131	28
Tabela 9: Lastnosti Akulon RePurposed	28
Tabela 10: Lastnosti Aquafil RPA6.....	28
Tabela 11: Lastnosti Krupet A Clear IV 0,78	28
Tabela 12: Vsebnost vlage v materialih pred brizganjem	29
Tabela 13: Rezultati dinamične mehanske analize	55
Tabela 14: Rezultati analize DSC za vse vzorce.....	59
Tabela 15: Vrednosti MFI za vse vzorce	60
Tabela 16: Valovna števila in pripadajoče skupine karakterističnih vrhov v polipropilenu	60
Tabela 17: Valovna števila in pripadajoče skupine karakterističnih vrhov v poliamidu	65
Tabela 18: Valovna števila in pripadajoče skupine karakterističnih vrhov v PET.....	67
Tabela 19: Rezultati analize TGA za vse vzorce	71

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

T_g - temperatura steklastega prehoda

γ - gama

α - alfa

k - hitrost kinetične reakcije

k_0 - konstanta hitrosti

E - aktivacijska energija

R - univerzalna plinska konstanta

T - temperatura

T_m - temperatura tališča

t_0 - čas zunanje izpostavljenosti

t_a - pospešen čas

F - sila

L - raztezek

E_t - modul elastičnosti

σ_m - natezna trdnost

σ_b - natezna trdnost pri pretrgu

ε_b - raztezek pri pretrgu

ε_m - raztezek pri natezni trdnosti

E' - modul akumulacije

E'' - modul izgub

T_f - temperatura tečenja

Al - aluminij

O₂ - kisik

N₂ - dušik

Cl - klor

ΔE_{ab}^* - razlika v barvi

L - svetlost

C - kristaliničnost

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
ISO - mednarodna organizacija za standardizacijo
UV - ultravijolično valovanje
PP - polipropilen
PA - poliamid
OEEO - odpadna električna in elektronska oprema
DMA - dinamična mehanska analiza
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
MFI - indeks tečenja taline
FTIR - Fourierjeva infrardeča spektroskopija
TGA - termogravimetrična analiza
PET - polietilentereftalat
PVC - polivinilklorid
PC - polikarbonat
EU - Evropska unija
FDA - Uprava za hrano in zdravila
PE-HD - polietilen visoke gostote
PE-LD - polietilen nizke gostote
PS - polistiren
EPS - ekspandiran polistiren
LCA - analiza življenjskega cikla
TUVR - skupna energija ultravijoličnega sevanja
RV - relativna vlažnost
AF - faktor pospeška
rPET - recikliran polietilen tereftalat
EM - učinkoviti mikroorganizmi
CI - karbonilni indeks
IDT - začetna temperatura razpada (angl. initial decomposition temperature)

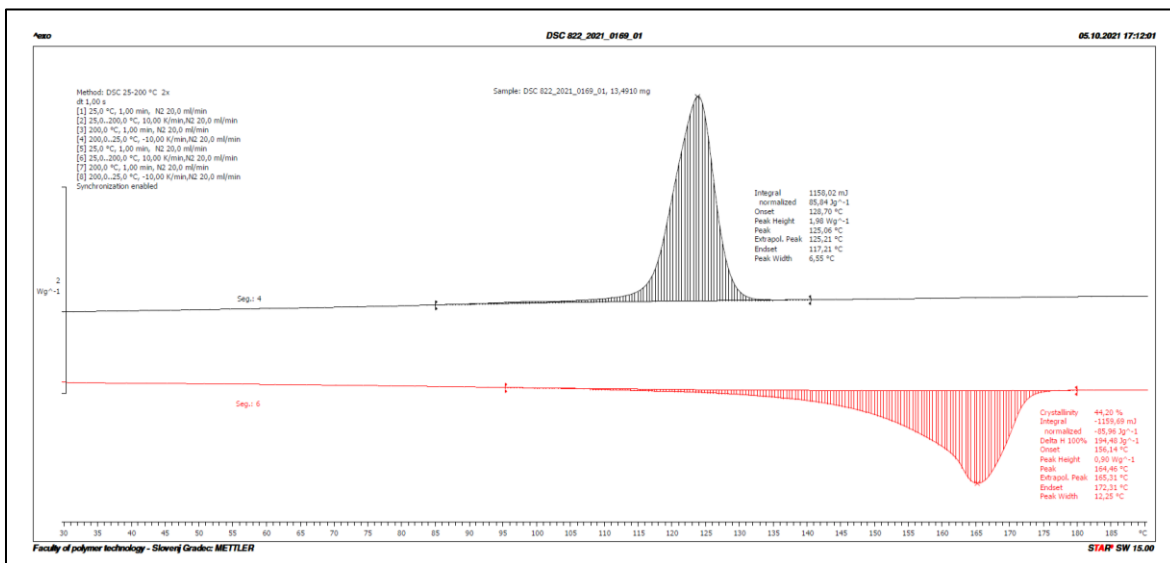
PRILOGE

Priloga 1: Rezultati nateznega preizkusa

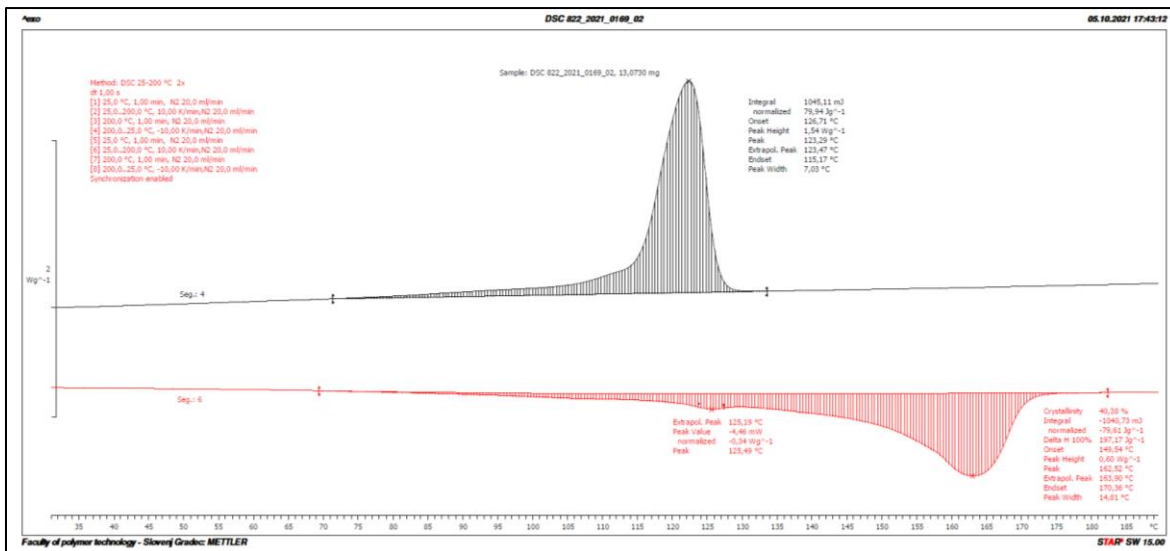
Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)
ECO Meplen (nestaran)	1,25 ± 0,12	27,80 ± 0,13	5,80 ± 1,62	5,95 ± 0,17	31,16 ± 12,27
Po 1 h UV obsevanja	1,30 ± 0,04	27,79 ± 0,19	19,73 ± 0,41	6,67 ± 0,16	24,83 ± 1,76
Po 2 h UV obsevanja	1,24 ± 0,14	27,82 ± 0,16	19,77 ± 0,39	6,41 ± 0,14	24,23 ± 1,04
Po 3 h UV obsevanja	1,24 ± 0,11	27,42 ± 0,10	19,95 ± 0,26	6,41 ± 0,17	25,16 ± 3,12
Po 4 h UV obsevanja	1,17 ± 0,06	27,25 ± 0,23	21,78 ± 1,40	6,43 ± 0,09	21,10 ± 5,74
Po 14 dneh v FT	1,17 ± 0,08	28,66 ± 0,26	20,28 ± 0,80	6,94 ± 0,11	20,83 ± 0,72
Po 30 dneh v FT	1,19 ± 0,17	27,84 ± 0,19	19,11 ± 0,55	6,58 ± 0,29	20,84 ± 2,28
Po 60 dneh v FT	1,55 ± 0,19	29,08 ± 0,23	20,68 ± 0,53	6,74 ± 0,24	21,41 ± 3,32
Po 90 dneh v FT	1,00 ± 0,04	28,02 ± 0,23	19,88 ± 0,76	7,67 ± 0,06	24,54 ± 2,47
PCR-siv (nestaran)	1,05 ± 0,05	26,57 ± 0,33	17,92 ± 9,56	8,38 ± 0,14	390,47 ± 142,37
Po 1 h UV obsevanja	1,44 ± 0,12	29,64 ± 0,17	23,07 ± 1,40	6,32 ± 0,48	22,58 ± 1,65
Po 2 h UV obsevanja	1,36 ± 0,17	29,32 ± 0,29	20,80 ± 1,73	6,83 ± 0,46	24,47 ± 3,40
Po 3 h UV obsevanja	1,36 ± 0,12	28,34 ± 0,83	20,65 ± 0,82	6,14 ± 0,72	19,18 ± 5,39
Po 4 h UV obsevanja	1,15 ± 0,05	26,79 ± 0,50	21,69 ± 0,67	6,75 ± 0,65	17,95 ± 4,38
Po 14 dneh v FT	0,89 ± 0,08	27,59 ± 0,17	12,69 ± 4,96	10,89 ± 0,16	113,44 ± 64,06
Po 30 dneh v FT	0,79 ± 0,10	27,21 ± 0,19	15,03 ± 4,98	10,14 ± 0,34	119,29 ± 83,42
Po 60 dneh v FT	1,15 ± 0,22	28,26 ± 0,25	11,21 ± 7,42	10,37 ± 0,26	39,80 ± 23,16
Po 90 dneh v FT	0,87 ± 0,04	27,93 ± 0,20	10,51 ± 6,18	12,03 ± 0,48	81,04 ± 39,63
PCR-moder (nestaran)	1,19 ± 0,30	30,62 ± 0,26	18,35 ± 9,00	5,27 ± 0,14	13,53 ± 5,02
Po 1 h UV obsevanja	1,40 ± 0,15	31,49 ± 0,21	25,82 ± 1,30	4,95 ± 0,11	14,60 ± 3,51
Po 2 h UV obsevanja	1,60 ± 0,09	29,87 ± 1,06	26,72 ± 0,46	4,11 ± 0,35	9,28 ± 4,56
Po 3 h UV obsevanja	1,58 ± 0,05	30,29 ± 0,56	26,54 ± 0,54	4,57 ± 0,22	12,23 ± 2,31
Po 4 h UV obsevanja	1,55 ± 0,20	26,97 ± 0,50	25,10 ± 0,61	3,71 ± 0,29	5,97 ± 2,05
Po 14 dneh v FT	1,57 ± 0,30	31,54 ± 0,15	25,81 ± 0,92	6,99 ± 0,17	13,98 ± 0,92
Po 30 dneh v FT	1,23 ± 0,14	31,02 ± 0,27	25,27 ± 2,08	6,14 ± 0,10	12,18 ± 3,54
Po 60 dneh v FT	1,40 ± 0,13	31,69 ± 0,19	26,68 ± 1,64	6,44 ± 0,17	11,95 ± 1,44
Po 90 dneh v FT	1,01 ± 0,25	31,21 ± 0,17	26,48 ± 1,62	7,68 ± 0,32	16,02 ± 3,92
MBA (nestaran)	1,10 ± 0,07	27,79 ± 0,10	2,92 ± 0,06	6,95 ± 0,11	70,50 ± 24,36
Po 1 h UV obsevanja	1,14 ± 0,11	28,36 ± 0,36	21,01 ± 1,98	6,60 ± 0,42	26,45 ± 4,05
Po 2 h UV obsevanja	1,06 ± 0,07	27,55 ± 0,24	21,44 ± 0,87	7,48 ± 0,33	34,98 ± 7,91
Po 3 h UV obsevanja	1,25 ± 0,15	27,54 ± 0,52	21,73 ± 1,41	6,50 ± 0,63	30,25 ± 8,33
Po 4 h UV obsevanja	1,37 ± 0,19	26,51 ± 0,68	21,04 ± 1,50	5,86 ± 0,52	26,38 ± 8,67
Po 14 dneh v FT	1,11 ± 0,21	26,87 ± 0,08	16,38 ± 2,91	8,96 ± 0,83	40,00 ± 10,51
Po 30 dneh v FT	1,11 ± 0,34	25,94 ± 0,19	13,62 ± 5,59	9,31 ± 0,21	56,15 ± 17,18
Po 60 dneh v FT	0,93 ± 0,09	26,37 ± 0,20	14,59 ± 2,81	10,45 ± 0,62	39,75 ± 14,24
Po 90 dneh v FT	1,04 ± 0,16	26,50 ± 0,30	12,93 ± 2,57	11,54 ± 0,13	62,03 ± 10,25
Aquafil (nestaran)	1,48 ± 0,37	45,34 ± 0,36	28,74 ± 11,89	18,23 ± 0,40	48,44 ± 17,28

Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	σ_b (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_b (%)
Po 1 h UV obsevanja	1,35 ± 0,28	52,97 ± 3,26	27,64 ± 8,41	15,65 ± 6,03	23,09 ± 10,41
Po 2 h UV obsevanja	1,66 ± 0,27	56,11 ± 2,76	45,76 ± 6,83	16,73 ± 5,18	23,18 ± 9,45
Po 3 h UV obsevanja	1,71 ± 0,54	57,14 ± 1,91	42,12 ± 15,04	10,32 ± 5,12	11,73 ± 7,74
Po 4 h UV obsevanja	2,19 ± 0,41	59,89 ± 2,26	41,02 ± 15,78	12,12 ± 6,10	14,50 ± 8,70
Po 14 dneh v FT	0,69 ± 0,08	41,23 ± 0,57	42,77 ± 6,40	22,36 ± 0,85	211,00 ± 26,32
Po 30 dneh v FT	0,54 ± 0,15	38,49 ± 0,21	45,79 ± 8,47	21,38 ± 0,17	224,15 ± 36,37
Po 60 dneh v FT	0,74 ± 0,07	38,06 ± 0,27	42,39 ± 7,66	21,88 ± 0,84	186,59 ± 69,30
Po 90 dneh v FT	1,04 ± 0,29	40,12 ± 0,11	30,00 ± 1,80	21,20 ± 0,25	87,21 ± 30,23
Akulon (nestaran)	1,28 ± 0,16	45,40 ± 1,14	25,85 ± 10,70	15,67 ± 4,15	58,59 ± 38,85
Po 1 h UV obsevanja	2,09 ± 0,36	57,90 ± 0,32	39,42 ± 3,18	17,75 ± 0,51	24,50 ± 0,52
Po 2 h UV obsevanja	2,03 ± 0,13	58,98 ± 2,71	51,04 ± 3,16	13,47 ± 4,77	16,41 ± 7,31
Po 3 h UV obsevanja	1,62 ± 0,71	60,75 ± 0,69	51,55 ± 2,65	16,96 ± 0,45	23,16 ± 1,50
Po 4 h UV obsevanja	1,72 ± 0,25	49,94 ± 6,64	37,24 ± 9,36	7,00 ± 6,43	8,38 ± 9,44
Po 14 dneh v FT	0,75 ± 0,04	41,33 ± 0,18	40,36 ± 14,79	22,46 ± 0,55	182,53 ± 80,10
Po 30 dneh v FT	0,63 ± 0,20	38,63 ± 0,11	49,23 ± 5,21	22,07 ± 0,92	229,67 ± 20,26
Po 60 dneh v FT	0,69 ± 0,02	38,60 ± 0,28	46,28 ± 5,31	22,25 ± 0,42	217,13 ± 25,30
Po 90 dneh v FT	0,90 ± 0,11	40,83 ± 0,30	35,34 ± 2,84	21,00 ± 0,57	176,56 ± 31,99
rPET (nestaran)	2,47 ± 0,19	56,62 ± 0,63	48,50 ± 0,63	4,78 ± 0,15	330,60 ± 7,94
Po 1 h UV obsevanja	2,14 ± 0,28	85,71 ± 1,51	40,68 ± 42,35	6,32 ± 0,94	9,35 ± 6,43
Po 2 h UV obsevanja	2,80 ± 0,81	87,45 ± 0,62	73,95 ± 25,40	6,27 ± 0,75	7,82 ± 2,54
Po 3 h UV obsevanja	2,85 ± 0,31	88,33 ± 0,22	85,94 ± 1,27	5,77 ± 0,31	6,46 ± 0,40
Po 4 h UV obsevanja	2,65 ± 0,27	70,12 ± 13,24	37,31 ± 31,87	3,62 ± 1,57	3,79 ± 1,90
Po 14 dneh v FT	3,51 ± 0,67	75,10 ± 1,84	73,30 ± 1,03	5,48 ± 0,21	5,77 ± 0,24
Po 30 dneh v FT	2,55 ± 0,47	76,27 ± 1,22	75,28 ± 0,88	5,22 ± 0,59	5,43 ± 0,59
Po 60 dneh v FT	2,03 ± 0,55	73,10 ± 0,45	70,92 ± 1,41	6,39 ± 0,25	6,87 ± 0,19
Po 90 dneh v FT	2,01 ± 0,50	75,33 ± 0,74	74,42 ± 1,95	4,59 ± 0,18	4,68 ± 0,19

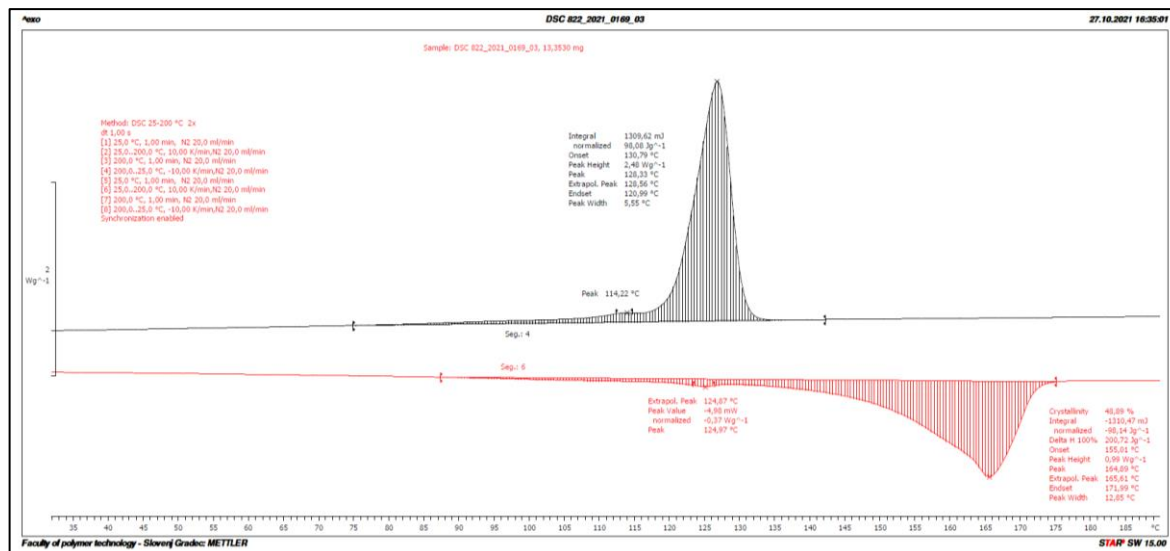
Priloga 2: DSC termogrami



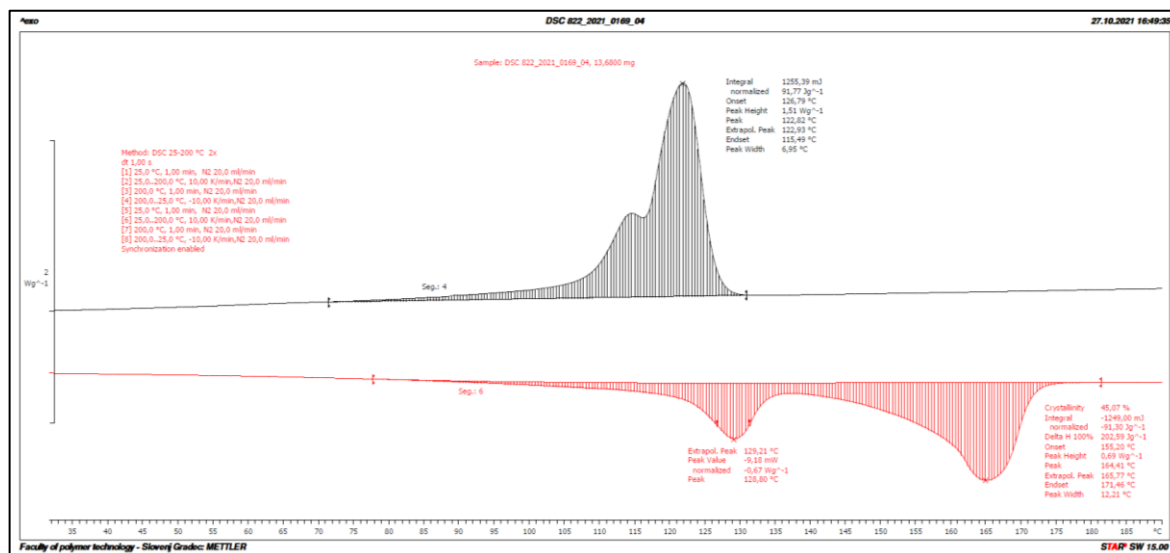
Slika 56: DSC termogram za ECO Meplen



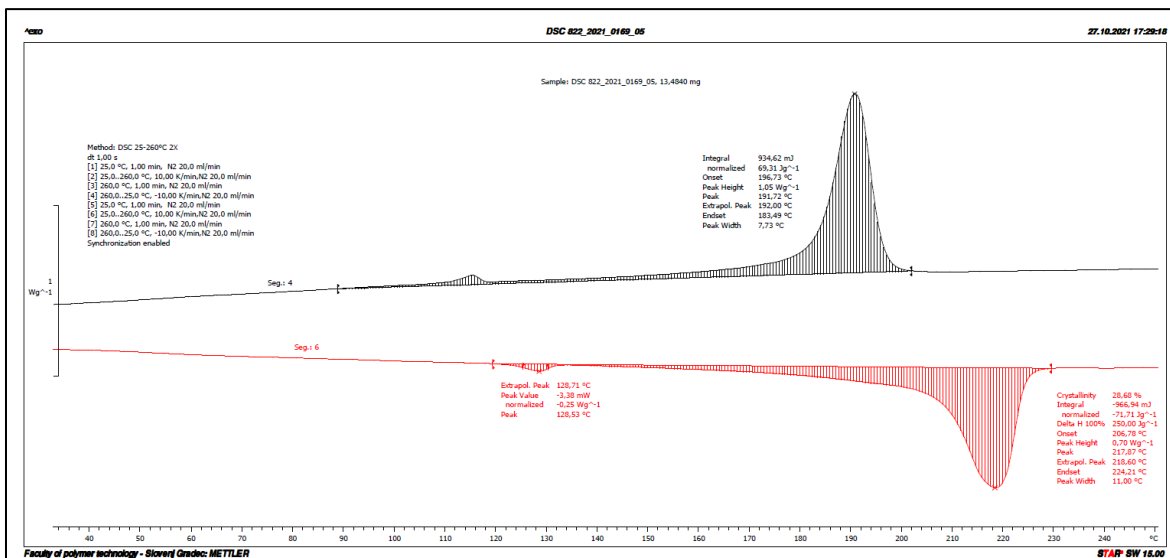
Slika 57: DSC termogram za PCR-siv



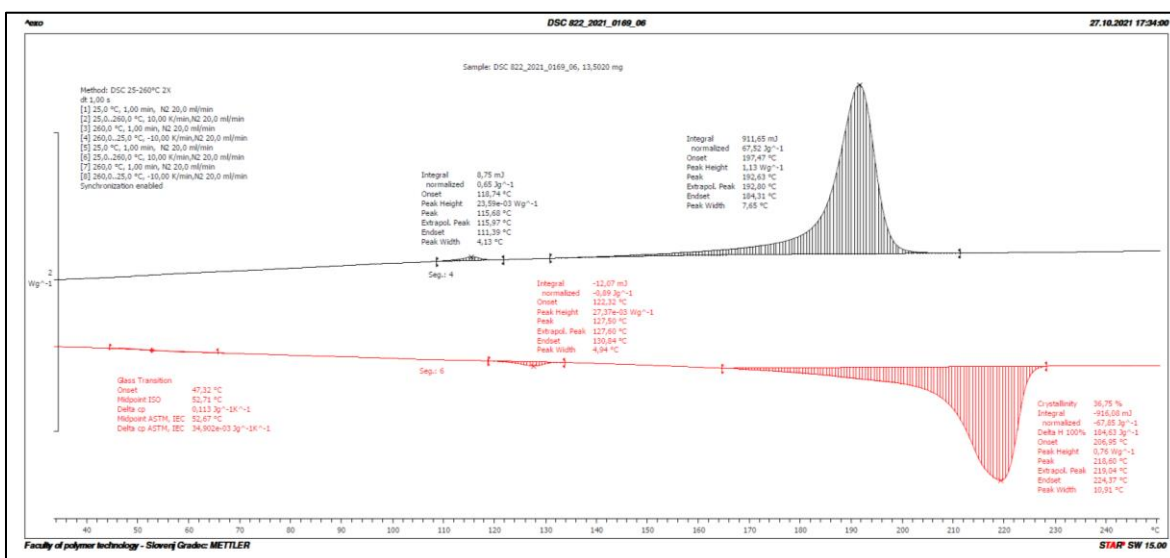
Slika 58: DSC termogram za PCR-moder



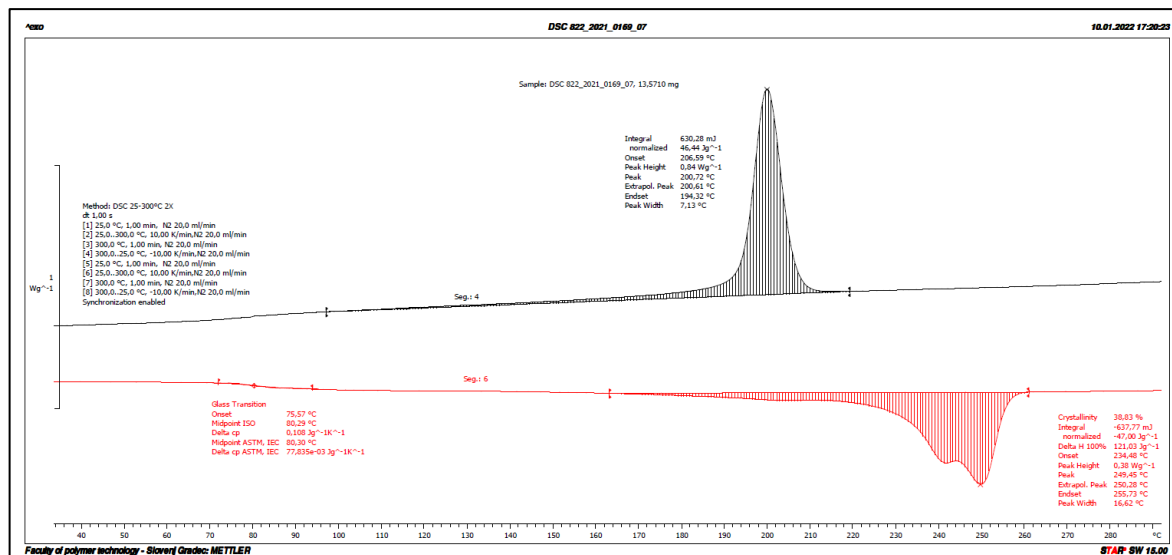
Slika 59: DSC termogram za MBA



Slika 60: DSC termogram za Aquafil

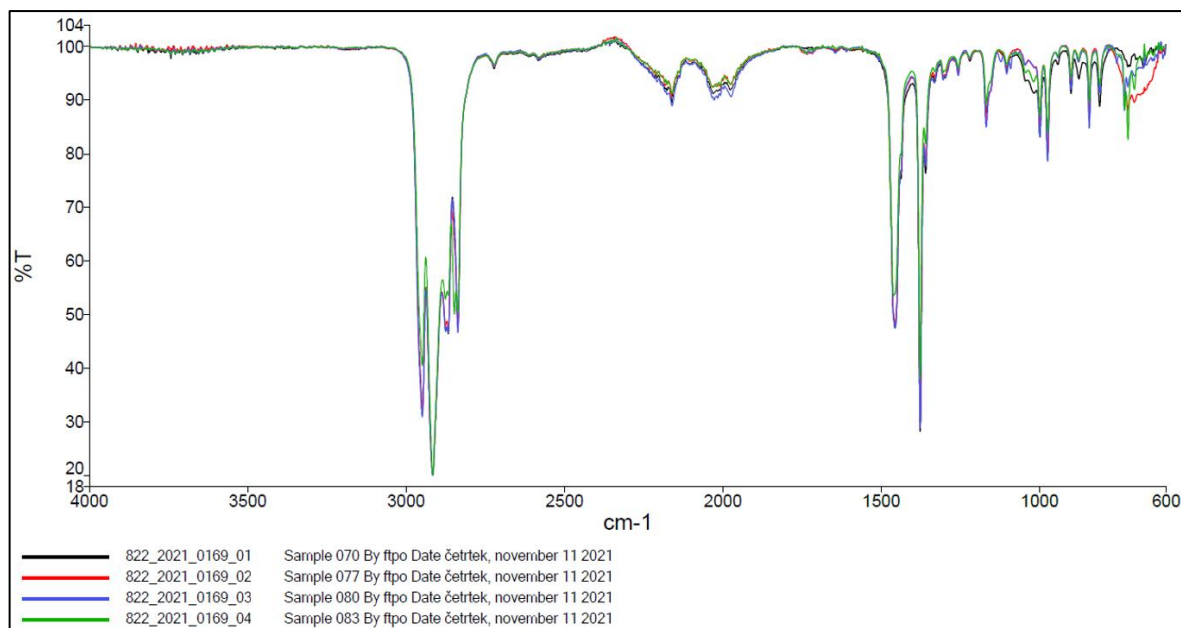


Slika 61: DSC termogram za Akulon

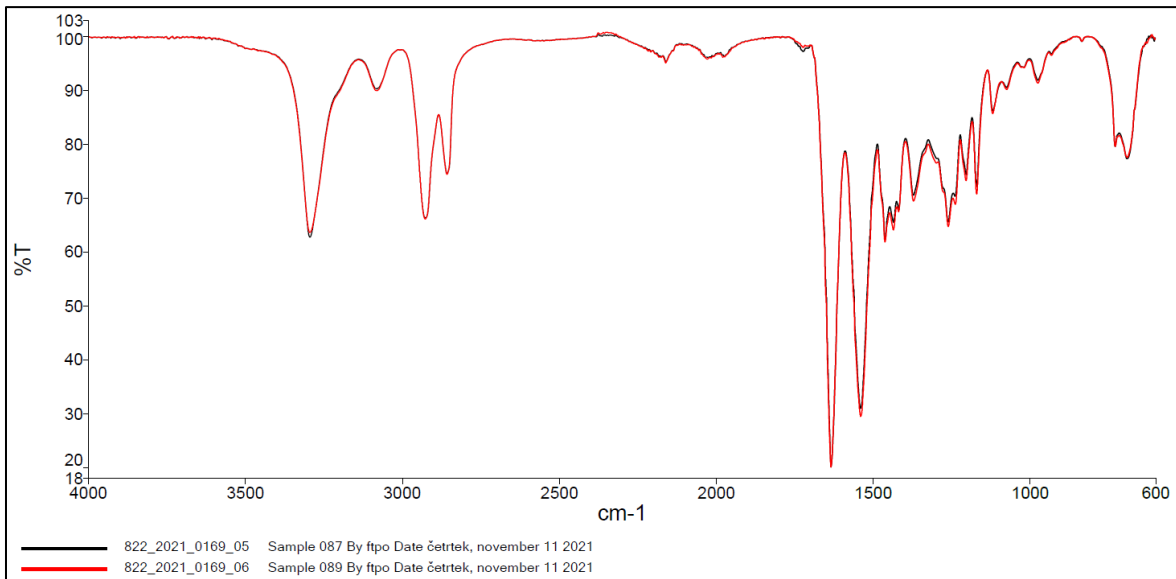


Slika 62: DSC termogram za rPET

Priloga 3: FTIR spektri

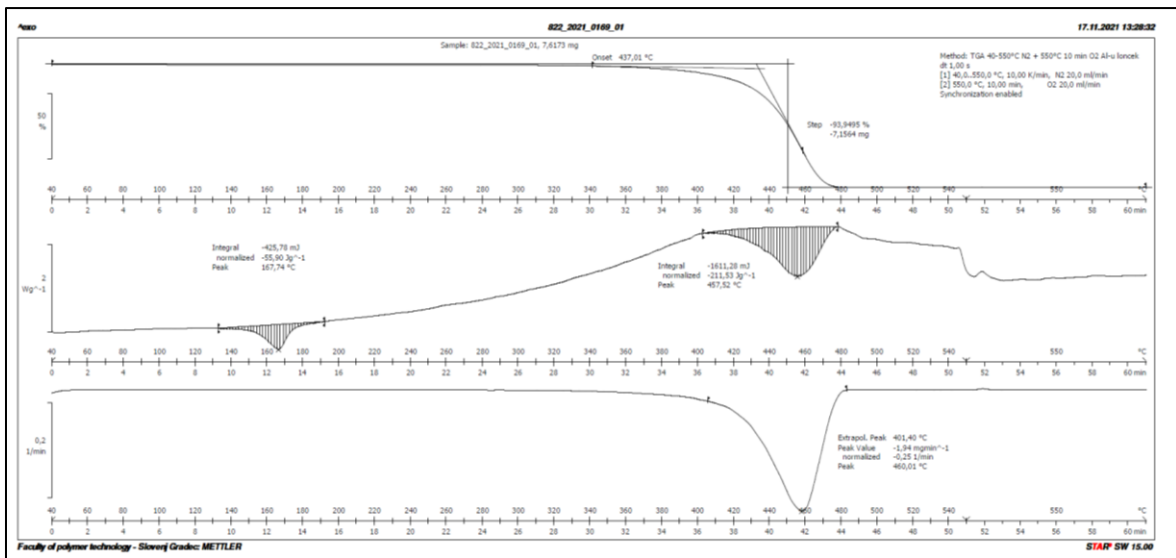


Slika 63: FTIR spektri nestaranih PP

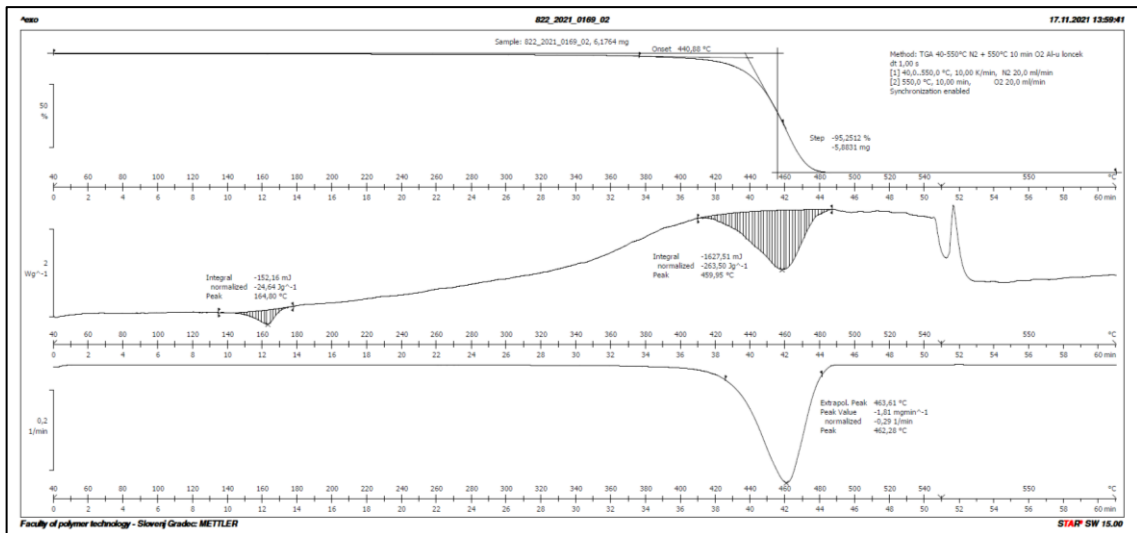


Slika 64: FTIR spektri nestaranih PA

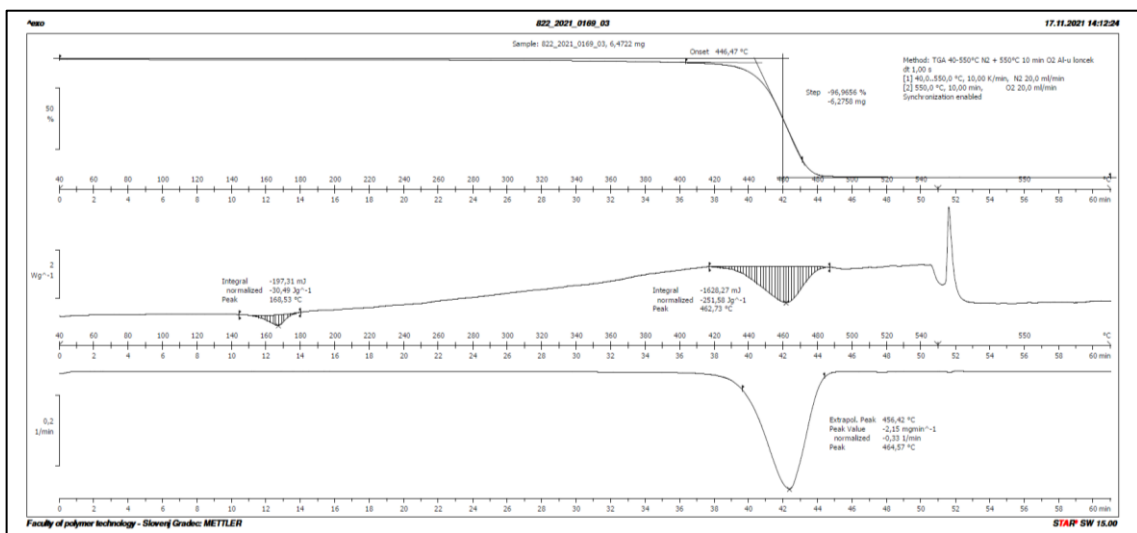
Priloga 4: TGA analiza



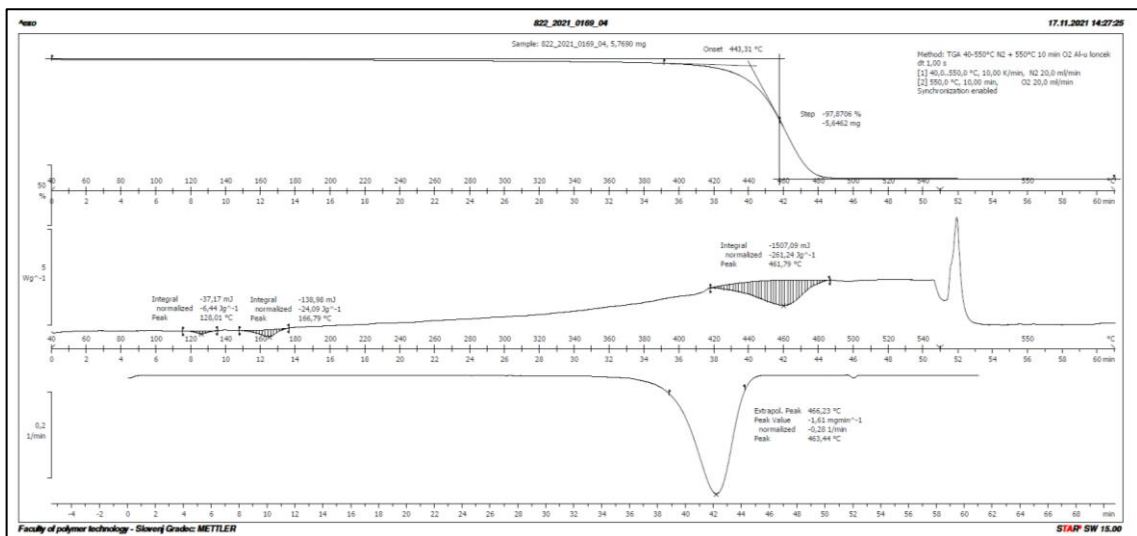
Slika 65: TGA analiza za ECO Meplen



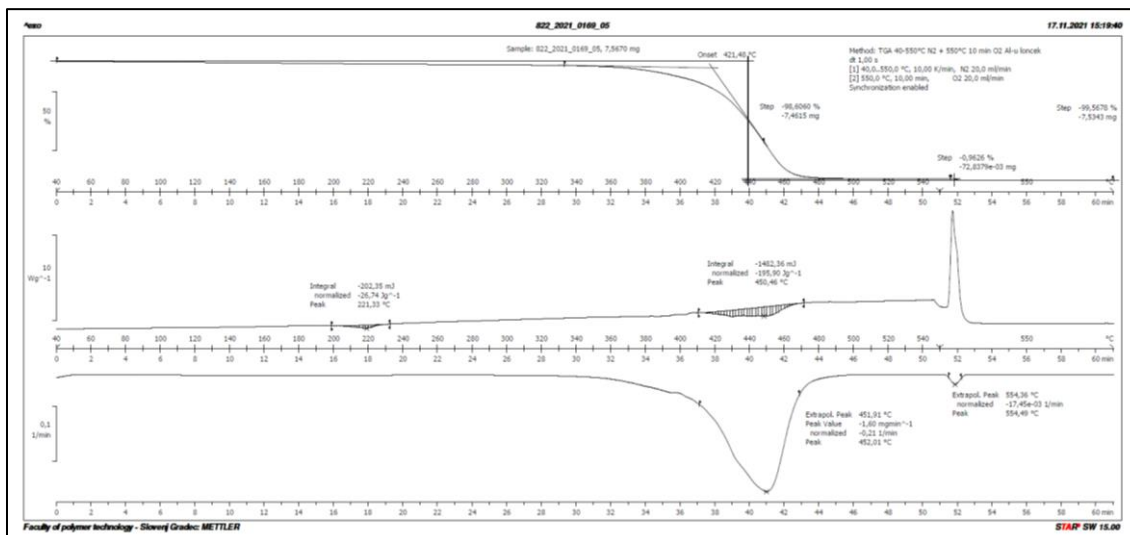
Slika 66: TGA analiza za PCR-siv



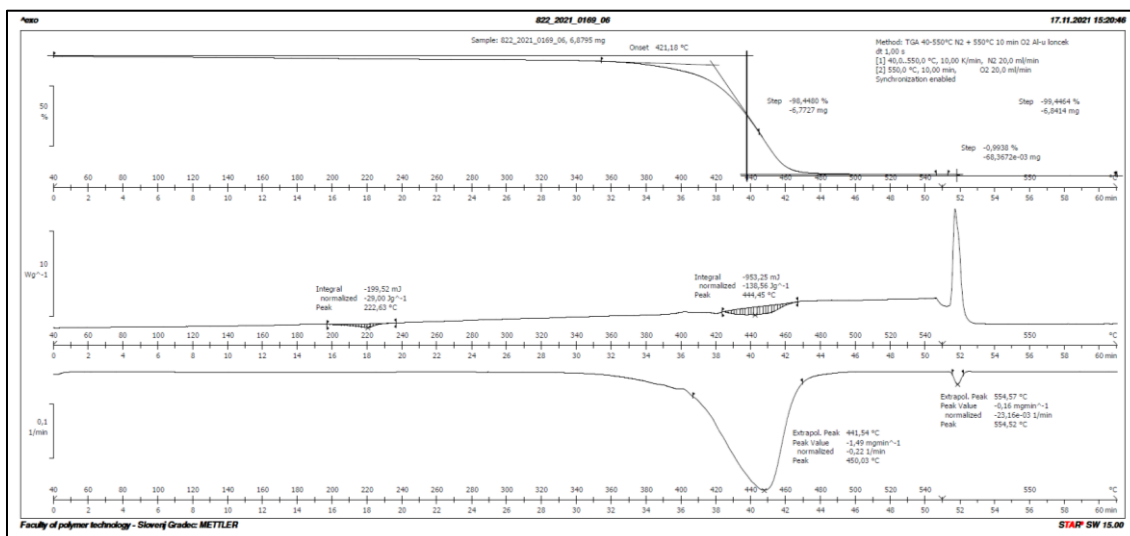
Slika 67: TGA analiza za PCR-moder



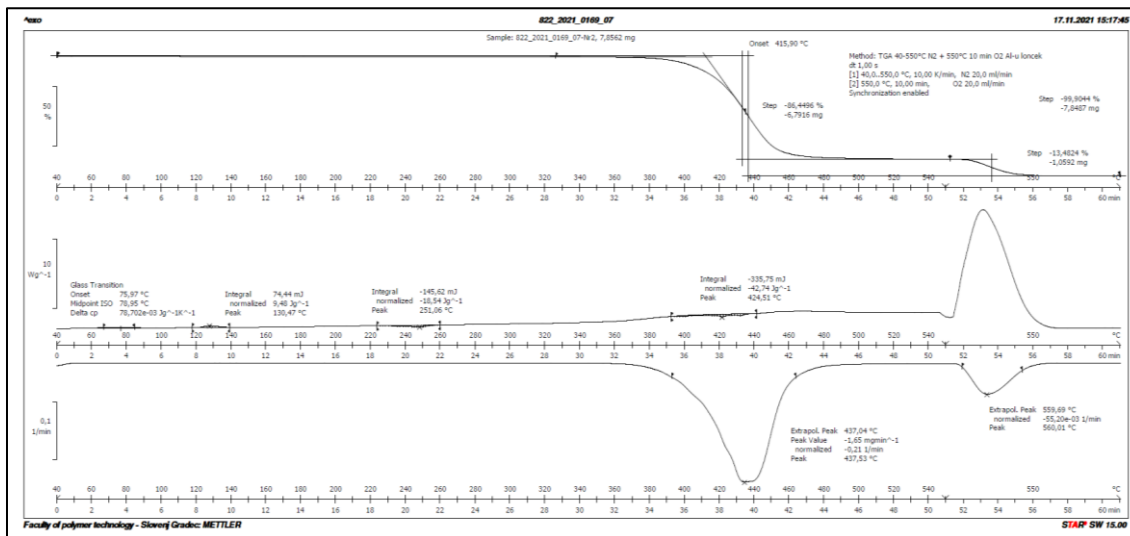
Slika 68: TGA analiza za MBA



Slika 69: TGA analiza za Aquafil



Slika 70: TGA analiza za Akulon



Slika 71: TGA analiza za rPET