

Sintetski polimeri

Đambić, Kristina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:182:651836>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-02**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Department of Chemistry, Osijek](#)



Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku

Odjel za kemiju

Preddiplomski studij kemije

Kristina Đambić

SINTETSKI POLIMERI
SYNTHETIC POLYMERS

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Olivera Galović

Osijek, 2020.

SAŽETAK

Cilj je i svrha ovoga rada upoznati se sa osnovnim kemijskim i fizikalnim svojstvima sintetskih polimera, reakcijama nastajanja, upotrebom te utjecajem na okoliš. Sintetski su polimeri umjetno sintetizirane makromolekule koje nastaju reakcijama polimerizacije. Zbog vrlo korisnih i specifičnih svojstava te iznimne kemijske postojanosti, glavna su komponenta za izradu plastičnih materijala, odnosno plastike, koja je danas jedna od glavnih korištenih materijala. Upotrebljavaju se u svim djelatnostima i područjima. Unatoč iznimnim svojstvima, proces razgradnje je kompleksan, dugotrajan te se nerijetko oslobađaju vrlo toksične supstance, što je glavni problem današnjice jer dolazi do zagađenja ekosustava i atmosfere. Recikliranjem, omogućavanjem biorazgradnje sintetskih polimera te pronalaskom alternativa koje su manje štetne, moguće je riješiti se zagađenja i poboljšati kvalitetu života.

Ključne riječi: sintetski polimeri, polimerizacija, plastični materijali, razgradnja

ABSTRACT

The aim and purpose of this work is to become familiar with the basic chemical and physical properties of synthetic polymers, formation reactions, use and environmental impact. Synthetic polymers are artificially synthesized macromolecules that are formed by polymerization reactions. Due to the very useful and specific properties of this exceptional chemical stability, they are the main component for the production of plastic materials, i.e. plastic, which is today one of the main materials used. They are used in all industries and areas. Despite its exceptional properties, the decommissioning process is complex, time-consuming and often releases highly toxic substances, which is the main problem of today because ecosystem and atmosphere contamination occurs. By recycling, enabling the biodegradation of synthetic polymers and finding alternatives that are less harmful, it is possible to get rid of pollution and improve quality of life.

Key words: synthetic polymers, polymerization, plastic materials, degradation

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. REAKCIJE POLIMERIZACIJE	2
2.1. STUPNJEVITE REAKCIJE	3
2.1.1. VRSTE KONDENZACIJSKIH POLIMERA.....	4
2.2. LANČANE REAKCIJE	5
3. STRUKTURA I PODJELA.....	7
3.1. STRUKTURA	7
3.2. PODJELA	8
4. SVOJSTVA POLIMERNIH MATERIJALA	10
5. OSNOVE PROIZVODNJE I UPOTREBA	13
5.1. PROIZVODNJA POLIMERNIH MATERIJALA	13
5.2. UPOTREBA	13
6. UTJECAJ NA OKOLIŠ	16
6.1. UTJECAJ NA ŽIVA BIĆA	17
6.2. TOKSIČNI SPOJEVI	18
6.2.1. PRIMJERI UPOTREBE ANALITIČKIH METODA ZA IDENTIFIKACIJU ..	18
6.2.2. NAJZASTUPLJENIJI TOKSIČNI SPOJEVI.....	20
7. RECIKLIRANJE	21
7.1. PIROLIZA	22
8. BIODEGRADACIJA	24
8.1. ZELENA KEMIJA	25
9. ZAKLJUČAK.....	26
10. LITERATURA	27

1. UVOD

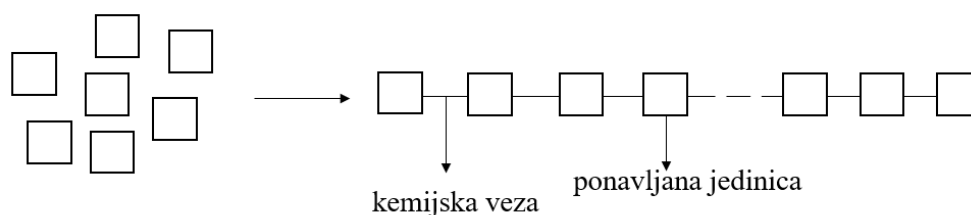
Polimer je grčka riječ koja znači „sastavljen od mnogo dijelova“. Ponavljajuće jedinice koje su povezane kovalentnim vezama zovu se monomeri/meri i čine jednu makromolekulu polimera. Najčešće su organske prirode, nastali procesom polimerizacije pri specifičnim uvjetima (tačno određeni tlak i temperatura). Osnovna je podjela prema podrijetlu na prirodne, polusintetske (modificirani prirodni polimeri, primjerice nitroceluloza) i umjetne/sintetske polimere. Sintetski se polimeri nazivaju još i plastikom, a proizvedeni su iz prirodnih sirovina (najčešće nafta, prirodni plin, ugljen, kaučuk) te modifikacijom svojstava postojećih tvari.

Otkrivanje i oblikovanje materijala počinje od ranih civilizacija. Najprije su se upotrebljavali prirodni polimeri poput pamuka, drveta, prirodnog kaučuka i celuloze. Sintetski su se polimeri također proizvodili vrlo rano, no svojstvima ipak drugačijih od današnjih. Industrijalizacijom počinje intenzivna proizvodnja umjetnih/sintetskih polimera radi dobivanja novih i kvalitetnijih polimernih materijala sa specifičnim svojstvima. Znatno porast proizvodnje sintetskih polimera dogodio se u 20. stoljeću (tzv. „polimerno doba“) jer je proizvodnja nadmašila proizvodnju čelika. Tada se industrijski proizvode danas najkorišteniji sintetski polimeri: polietilen, poli(vinil-klorid), polistiren te mnogi drugi. Danas su brojčano i po upotrebi jedni od najkorištenijih materijala jer su lako dostupni i jeftini, mogu se koristiti u različite svrhe te od iznimne važnosti – tehnički su upotrebljivi [1].

2. REAKCIJE POLIMERIZACIJE

Sintetski polimeri (nadalje polimeri) se najčešće sintetiziraju iz nezasićenih spojeva. Javljaju se u čvrstom agregatnom stanju ili tekućem, zbog vrlo jakih međumolekulskih interakcija među atomima i atomskim skupinama. Reakcije nastajanja polimera mogu se odvijati različitim mehanizmima, no općenito se sve reakcije dobivanja zajedno zovu reakcije polimerizacije ili polireakcije (Slika 1). Polimerizacijske se reakcije odvijaju pri vrlo specifičnim kemijskim i termodinamičkim uvjetima te su najčešće vrlo egzotermne, stoga oslobađaju veliku količinu topline. Polimerizacija predstavlja ukupnu reakciju niza pojedinačnih reakcija, a može se odvijati u krutom, tekućem, plinovitom agregatnom stanju te plazma stanju. Većina se industrijske polimerizacije provodi u tekućem stanju (otopine, emulzije, suspenzije).

Broj monomera u strukturi polimerne molekule zove se stupanj polimerizacije (DP, engl. „*degree of polymerization*“) najčešće se izražava u postocima (%), ovisi o uvjetima polimerizacije, a koristi se za određivanje molekulske težine polimera. Sintetski polimeri su uglavnom dobiveni od smjesa molekula koje se razlikuju po veličini i masi, stoga ih karakterizira svojstvo polimolekularnosti, odnosno polidisperznosti te imaju definiran prosječan stupanj polimerizacije. Zbog navedenih specifičnosti, relativna molekulska masa je također prosječna te je za izračun potrebno pomnožiti molekulsku masu monomera sa stupnjem polimerizacije [2]. Monomeri najčešće imaju više funkcionalnih skupina kako bi imali više potencijalno reaktivnih mjesta za polimerizaciju. Iznimno je bitno da su monomeri čisti i bez primjesa kako bi se polimerizacija mogla neometano i potpuno odvijati. Spajanjem istovrsnih monomera ili dvaju monomera sa istovjetnim funkcionalnim skupinama nastaju homopolimeri, dok dva ili više različitih monomera grade kopolimere. Homopolimere se prepoznaje u nazivlju po specifičnim kraticama ili prefiksu „poli“ ispred naziva monomera; kod kopolimera, monomerne jedinice se odvajaju kosim zagrada (/) i nemaju prefiks [3]. U kopolimeru, monomeri su specifično raspodijeljeni unutar polimernog lanca: statistički, naizmjenično, u blokovima ili cijepljeni. Nerijetko se polimeri (oni koji su kompatibilni) međusobno miješaju u odgovarajućim omjerima u svrhu dobivanja polimernih mješavina s dobrim uporabnim svojstvima.



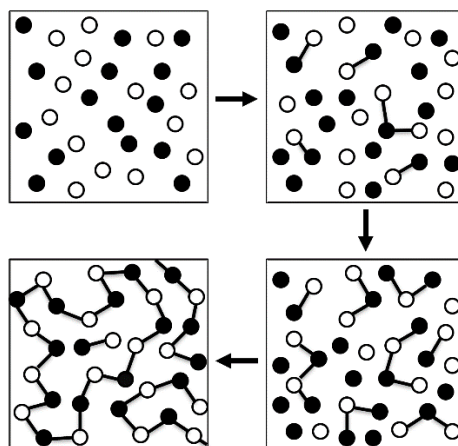
Slika 1. Postupak polimerizacije [2].

Obzirom na mehanizam i kinetiku, polimerizacijske reakcije se dijele na stupnjevite (postupne) i lančane reakcije, a dva glavna načina formiranja polimera su adicijski i kondenzacijski.

2.1. STUPNJEVITE REAKCIJE

Kod stupnjevutih reakcija dolazi do reakcija između funkcionalnih skupina monomera, postupno, kroz određene faze/stupnjeve te nastaju kondenzacijski polimeri, najčešće kopolimeri (Slika 2). Radi se o kovalentnom povezivanju različitih monomernih jedinica uz eliminaciju manjih molekula, poput vode, amonijaka i sl. Najčešće funkcionalne skupine monomera u stupnjevitim reakcijama su: karboksilna, hidroksilna, amino, izocijanatna, amidna te esterska [4]. Stupanj polimerizacije se postupno povećava, a predstavlja elementarnu reakciju koja se odvija između funkcionalnih skupina monomera. Monomer je funkcionalniji, što ima više potencijalno reaktivnih mjesta na kojima bi moglo doći do reakcije polimerizacije.

Najčešće se događaju između dva monomera, od kojih svaki sadrži po dvije istovjetne funkcionalne skupine ili mogu reagirati dvije funkcionalne skupine na istom monomeru, što je rjeđi slučaj. Najprije reagiraju dva monomera stvarajući dimer. Porastom koncentracije dimera raste i brzina kemijske reakcije između monomera i dimera stoga nastaju trimeri. Daljnjim kombinacijama postupno/stupnjevito nastaju tetrameri, zatim pentameri pa sve do molekula velikih molekulskih masa. Prednost stupnjevutih reakcija proizlazi iz velike iskoristivosti monomera te stvaranja jednostavnijih nusprodukata koji se lako mogu ukloniti. Obzirom da se radi o stupnjevitim reakcijama, gdje postupno raste stupanj polimerizacije, odvijaju se kroz dulje vremensko razdoblje. Pri kraju procesa, naglo raste stupanj polimerizacije pa se dobiju praktično upotrebljivi polimeri, iznimno velikih molekulskih masa ($20\,000 - 30\,000\text{ g mol}^{-1}$). Osnovne vrste kondenzacijskih polimera su poliamidi, polikarbonati, poliesteri, poliuretani i epoksidne smole [5].



Slika 2. Prikaz stupnjevite reakcije [6].

2.1.1. VRSTE KONDENZACIJSKIH POLIMERA

Poliamidi (trivijalno najloni) su nastali reakcijama dikarboksilnih kiselina s diaminima [7]. Najpoznatiji je najlon-6,6 koji se može pripremiti na razne načine kondenzacijskim reakcijama. Najčešće se dobije reakcijom adipinske kiseline i heksan-1,6-diamina pri specifičnim uvjetima; najprije nastaje tzv. najlonska sol (bijela čvrsta tvar) koja se dalje zagrijava te nastaje najlonska talina, uz eliminaciju vode. Talina se u konačnici lijeva u kalupe.

Poliesteri su polimeri koji sadržavaju esterske skupine. Najpoznatiji su po ulozi sintetske tkanine, stoga služe za proizvodnju raznih vrsta odjeće te za izradu poli(etilen-tereftalata) (PET) koji se rabi za izradu boca za gazirana pića i sl. Određeni poliesteri s dodatkom aluminija koriste se za izgradnju satelita.

Polikarbonati su polimeri nastali povezivanjem karbonatnih estera kao monomera. Ono su žilave i prozirne tvari. Mogu se kondenzirati s odgovarajućim diolima dajući poliestere. Uglavnom služe za izradu medicinskih pomagala i uređaja (injekcije, kirurški instrumenti i dr.).

Poliuretani su polimeri nastali kondenzacijom uretana (esteri karbaminskih kiselina). Nastaju najčešće pomoću toluen-diizocijanata kojemu se dodaje odgovarajući diol. Pri pripremi nastaje kao poliuretanska pjena (Slika 3) te se koristi kao materijal za izradu madraca, sjedala, naslonjača, za sportsku opremu i sl. [7].

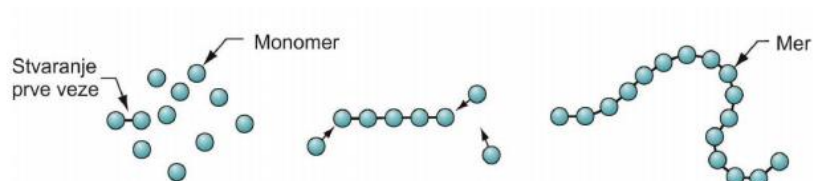


Slika 3. Poliuretanska pjena [8].

Epoksidne smole sastoje se od fluidnog prepolimera (kratak polimerni lanac koji ima na kraju lanca epoksidni prsten) i određenog učvršćivača (najčešće diamin ili triamin). Nastajanje smole karakterizira nukleofilni napad amino skupine učvršćivača na reaktivni epoksidni prsten te se lanci međusobno umrežavaju. Što se dulje odvija proces umrežavanja, smole su tvrđe [5].

2.2. LANČANE REAKCIJE

Lančane se reakcije, za razliku od stupnjevitih, zbivaju u tri glavne faze: inicijacija, propagacija i terminacija. Radi se o adicijskom kovalentnom povezivanju uglavnom identičnih monomera (najčešće supstituiranih alkena), bez gubitka atoma ili malih molekula prilikom polimerizacije, a nastaju adicijski polimeri (uglavnom homopolimeri) (Slika 4). Izuzev radikalnih, moguće su i lančane reakcije anionskim i kationskim mehanizmima.



Slika 4. Lančana polimerizacija [9].

Radikalna polimerizacija se odvija preko radikala. Inicijacija označava početak polimerizacije, pri povišenoj temperaturi i tlaku uz inicijatore, koji potiču reakciju. Najprije inicijator tvori radikal koji otvara dvostruku vezu nezasićenog monomera pa započinje rast lanca kada se monomeri adiraju na lanac, što karakterizira fazu propagacije. Duljina lanca ovisi o broju adicija monomera prije terminacije. Terminacija označava posljednju fazu, fazu završetka polimerizacije, kada su svi monomeri reagirali te se inaktivira rastući kraj lanca.

Inaktivacija daljnjih reakcija može se provesti spajanjem dvaju lanaca ili reakcijom rastućeg lanca s nekom drugom tvari ili primjesom. Najčešći alkeni u radikalnim lančanim reakcijama su stiren, propen te eten, iz kojih nastaju sintetski polimeri: polistiren (PS), polipropen ili polipropilen (PP) i polieten ili polietilen (PE).

Kationska polimerizacija se odvija preko karbokationa kao intermedijera, a potaknuta je kiselim katalizatorom (najčešće BF_3 uz H_2O i CH_3OH). Karbokation nastaje u inicijaciji, kada se monomer protonira djelovanjem kiselog katalizatora. Zatim slijedi propagacija, u kojoj se druge molekule monomera spajaju s kationskim krajem te se lanac produljuje sve do terminacije gdje se prekida reakcija. Primjer monomera za ovakvu vrstu reakcije je izobuten, koji stvara stabilan karbokation (tercijaran), čime je kationska polimerizacija uspješnija. Oni spojevi čiji su karbokationi manje supstituirani, primjerice eten i akrilonitril koji tvore primarne karbokatione, ne mogu uspješno kationski polimerizirati.

Anionska polimerizacija se odvija preko karbanionskih intermedijera, a potaknuta je inicijatorima, najčešće alkillitijevim ili Grignardovim reagensima. Monomeri koji reagiraju u ovakvom tipu reakcije najčešće imaju jake elektron-akceptorske skupine (karbonilna, cijano ili nitro skupina). Inicijaciju označava adicija inicijatora na monomer, pri čemu se stvara stabilizirani anion. Slijedi propagacija u kojoj se druga molekula monomera adira na anionski kraj te se lanac produljuje sve do terminacije. Primjer monomera koji se može anionski polimerizirati je akrilonitril.

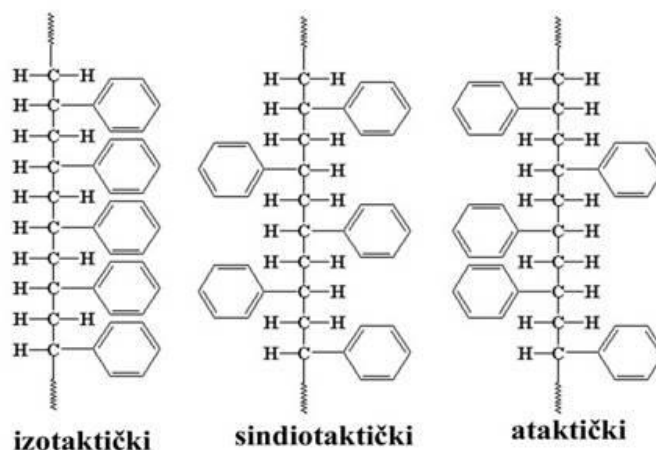
3. STRUKTURA I PODJELA

3.1. STRUKTURA

Struktura polimera podrazumijeva strukturu pojedinačnih molekula unutar polimera i cjelokupnog polimera, tzv. nadmolekulna struktura [2]. U većini slučajeva ugljikovi atomi su međusobno povezani jednostrukim kovalentnim vezama i čine osnovu, odnosno okosnicu polimernog lanca, a bočni se ogranci nalaze izvan okosnice.

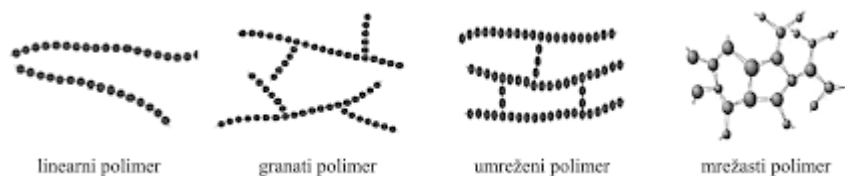
Struktura cjelokupnog polimera ovisi o prirodi veza unutar polimera i slaganju makromolekula (osnovnih strukturnih jedinica polimera) [2]. Polimerizacijom, atomi se povezuju kemijskim vezama, najčešće kovalentnim, dok se makromolekule međusobno povezuju fizikalnim, odnosno međumolekulskim vezama, poput Van der Waalsovih sila, jakih vodikovih veza, Londonovih privlačnih sila te dipol-dipol interakcija.

Strukturu pojedinačnih molekula određuju konstitucija, konformacija i konfiguracija. Konstitucija podrazumijeva vrstu i redoslijed vezanja monomera. Polimerne makromolekule imaju mogućnost velikog broja konformacija, koje podrazumijevaju prostorni raspored atoma i atomskih skupina, obzirom da prevladava jednostruka veza između ugljika. Pri rotaciji, pogodna je ona konformacija s minimalnom potencijalnom energijom, poput planarne, cik-cak i izdužene. Obzirom da je polimerizacija vrlo stereoselektivna, polimeri su određene konfiguracije (prostorni raspored atoma i atomskih skupina oko jednog ugljikovog atoma). Nastali polimer ima razne atome i atomske skupine kao bočne ogranke te se na brojnim mjestima nalaze kiralni centri, zbog kojih nastaje mnoštvo stereoizomera. Stereokemijski se razlikuju: izotaktički (bočni ogranci na istoj strani ravnine okosnice), sindiotaktički (bočni ogranci naizmjenično poredani na suprotnim stranama okosnice) i ataktički (nasumice raspoređeni bočni ogranci) (Slika 5) [7]. Izotaktičke i sindiotaktičke polimere najčešće daju anionske polimerizacije, dok radikalske uglavnom daju ataktičke polimere. Što se monomeri pravilnije slažu i grade uređeni polimer, svojstva su bolja. Obzirom da se radi o iznimno velikim makromolekulama, praktično je vrlo teško dobiti potpunu pravilnost u strukturi.



Slika 5. Prikaz stereokemije izotaktičkih, sindiotaktičkih i ataktičkih polimera [10].

Polimerizacijama nastaju različite vrste polimera: linearni, djelomično granati, umreženi (trodimenzionalne polimerne strukture) i sl. (Slika 6). Najčešći su oni umreženi koji nastaju kada se linearnom lancu dodaju atomi ili atomske skupine, ukoliko se dovodi toplina ili zračenje ili kada se monomerne molekule spontano povezuju u mrežu.



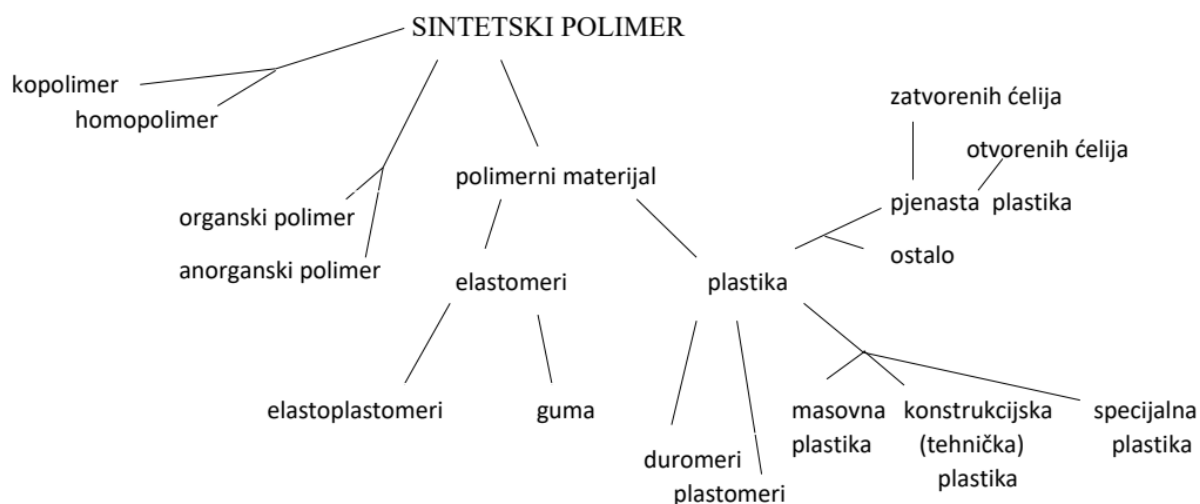
Slika 6. Prikaz mogućih struktura polimera [11].

3.2. PODJELA

Obzirom na kemijski sastav, najčešće su organskog podrijetla sastavljeni od ugljika, vodika, kisika, dušika i sl., a rjeđe i drugih elemenata kao što su bor, silicij, klor, sumpor, fluor i sl. Osim organskih polimera, postoje anorganski i poluorganski polimeri. Anorganski sadržavaju kao centralne atome najčešće fosfor ili silicij (poli(fosforonitril-klorid), polisilan), a poluorganski sadrže tzv. anorganske elemente u okosnici ili bočnim ograncima (polisiloksan, poli(stanooksanat) i sl.). Općenita podjela sintetskih polimera prikazana je na slici 7.

Osnovna je podjela: prema reakcijskom mehanizmu nastajanja (stupnjeviti, lančani), prema vrsti ponavljanih jedinica (homopolimeri, kopolimeri) i prema oblicima makromolekula (linearne, granate, umrežene, trodimenzionalne) [4].

Obzirom na primjenu kao polimernih materijala, dijele se na: poliplaste (plastični materijali), plastomere (termoplastične mase), duromere (termoreaktivne plastične mase), elastomere (gume), vlakna, premaze, ljepila, veziva; funkcionalne polimere (katalizatori, ionski izmjenjivači, membrane, elektrovodljive senzore, monitore) i sl. [4].

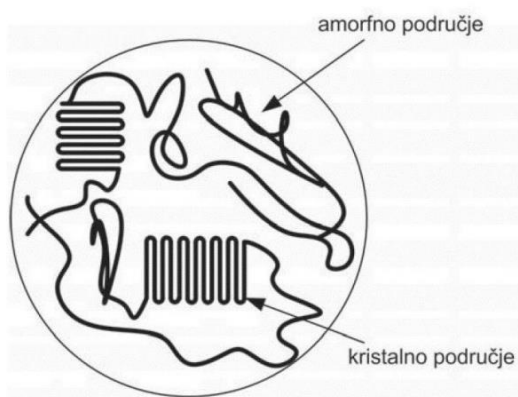


Slika 7. Općenita podjela sintetskih polimera i polimernih materijala.

4. SVOJSTVA POLIMERNIH MATERIJALA

Svojstva polimera primarno ovise o jakosti međumolekulskih sila unutar polimera, strukturi i veličini polimera. Specifičnost pojedinih polimera je određeni stupanj kristalnosti koji se javlja kada je struktura unutar polimera većinom uređena (izotaktički i sindiotaktički polimeri) te se polimer dobro slaže u kristalnu rešetku. Obzirom na uređenost strukture, postoje kristalični (uređena struktura) i amorfni (struktura nije uređena) polimeri (Slika 8). Kristalnost polimera određuje i svojstva polimera; polimeri su gušći, čvršći i termički stabilniji. Kako bi nastali kvalitetni i upotrebljivi polimeri, često se koristi Ziegler-Nattin katalizator. Ono je organometalni kompleks koji sadržava metale poput titanija i aluminija te mehanistički djeluje tako da omogućava formiranje izotaktičkih i sindiotaktičkih polimera.

Porast temperature omogućava temperaturu staklastog prijelaza polimera, kada polimer postaje savitljiv, odnosno termoplastičan. Daljnjim zagrijavanjem dolazi do taljenja kristalne faze kada nastaje viskozna tekućina koja se natiskuje i može staviti u vodu kako bi nastali kristaliti. Zatim se u vodi razvlači kako bi se kristaliti usmjerili, odnosno kako bi se povećala čvrstoća. Kod amorfni polimera, gdje struktura nije uređena i ne pokazuje kristalnost, porastom temperature polimeri postaju gumasti, a daljnjim zagrijavanjem ljepljivi pa nastaje viskozna tekućina koja nema definiranu temperaturu taljenja. Neki se amorfni polimeri povišenjem temperature raspadaju. Uglavnom su homogeni amorfni polimeri prozirni (izuzev određenih dodataka) zbog nepostojanja prostornog poretka reda veličine valne duljine svjetlosti.



Slika 8. Prikaz kristalnog i amornog područja unutar strukture polimera [9].

Proizvodnjom pojedinog polimernog materijala, ono ima specifične karakteristike, odnosno određena uporabna/funkcijska svojstva: mehanička (čvrstoća, istezljivost,

elastičnost, tvrdoća), toplinska (toplinska rastezljivost, provodnost, temperatura omekšavanja, postojanost pri određenoj temperaturi), električna (vodljivost, dielektrična konstanta, otpor) te ostala poput gustoće, lomljivosti, udjela dodatnih tvari, optičkih svojstava (propusnost svjetla) i sl. [2]. Naglasak je na iznimnoj kemijskoj postojanosti u različitim uvjetima, što je još jedna od prednosti.

Za određivanje svojstava pojedinog polimera, provode se različita statička i dinamička ispitivanja. Polimerni materijali su poprilično postojani, no ukoliko se dovede određena tzv. agresivna supstanca, može doći do narušavanja kemijske postojanosti, odnosno fizikalnih, ali i kemijskih promjena. Specifičnost je što se rabe kao izolatori, no postoje polimeri koji su električki vodljivi, oni koji su usmjereni. Ponekad se javlja i površinska vodljivost polimera, zbog primjesa i nečistoća na površini. U sastavu, što je veći udio ugljika i vodika, polimer je pri određenim uvjetima zapaljiv. U odnosu na druge vrste materijala, polimeri lakše propuštaju plinove, paru i tekućine.

Kako bi određeni polimeri bili praktično upotrebljivi, nerijetko se dodaju plastifikatori (primjerice dibutil-ftalat), koji djeluju kao omekšivači, stoga se polimeri učine fleksibilnijima i manje su krhki. Plastifikatori su nehlapljive tekućine koje se otope u polimeru i omogućavaju međusobno proklizavanje polimernih lanaca, stoga smanjuju kristalnost i temperaturu staklastog prijelaza polimera [7]. Izuzev plastifikatora, dodaju se i različiti dodaci za poboljšanje svojstava polimera, poput modifikatora mehaničkih svojstava, modifikatora površinskih svojstava, dodataka za produljenje trajnosti proizvoda, određene reakcijske tvari (umreživala, pjenila i dr.) i parfemi. U tablici 1 prikazane su neke prednosti i nedostaci polimernih materijala.

Tablica 1. Prednosti i nedostaci polimernih materijala [2].

PREDNOST	NEDOSTATAK
mala gustoća	ovisnost svojstava o raznim utjecajnim faktorima
dobra kemijska postojanost	veća toplinska rastezljivost
dobra otpornost na trošenje	nizak modul elastičnosti
mali faktor trenja	mala površinska tvrdoća
dobro prigušivanje vibracija	podložnost starenju
dobra toplinska i elektroizolacijska svojstva	mala toplinska provodnost
preradljivost deformiranjem pri relativno malim povišenim temperaturama	utjecaj preradbe na svojstva
ekonomična serijska izradba dijelova	neekonomična proizvodnja malih količina proizvoda

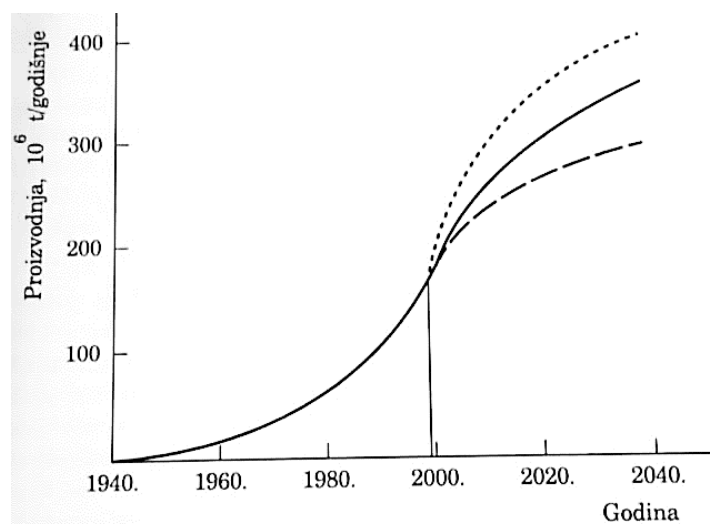
5. OSNOVE PROIZVODNJE I UPOTREBA

5.1. PROIZVODNJA POLIMERNIH MATERIJALA

Proizvodnja sintetskih polimera je vrlo složena i zahtijeva specifične uvjete. Temelji se na zakonitostima viskozne, elastične i plastične deformacije i promjenama koje su uzrokovane izmjenom topline i kemijskim reakcijama [2]. Proizvode se različitim proizvodnim tehnikama, uglavnom procesnim tehnikama, koje uključuju različite uređaje, alate i strojeve (kemijska industrija) kao pomagala. Neke proizvodne tehnike su: vulkanizacija (umrežavanje kaučuka sumporom pri čemu se dobije vulkanizirana guma), prešanje (hladno, injekcijsko), kalandriranje (dobivanje tankih filmova/folija), ekstrudiranje (prerada plastičnih masa), rotacijsko kalupljenje, preoblikovanje (izrada šupljih tijela) te brojni drugi. Najprije se prirodne sirovine (nafta, prirodni plin, ugljen, kaučuk) specifičnim kemijskim reakcijama prevode do sintetskih polimera koji se zatim oplemenjuju do polimernog materijala. Oplemenjivanje je postupak u kojemu se polimerne tvari prevode u polimerni materijal kako bi se dalje mogao preraditi do gotovog proizvoda. Polimerni materijal se prerađuje (najčešće praoblikuje) u pripremak. Praoblikovanje podrazumijeva preradbu tvari/materijala u čvrsti praoblik – poluproizvod/izradak u kojemu se čestice restrukturiraju (mijenja se struktura materijala). Pripremak se obrađuje, odnosno preoblikuje u izradak, pri čemu se isključivo mijenja oblik pripremk, a struktura ostaje ista. Izradak se konačno doraduje do gotovog proizvoda. Proizvodnjom nastaje, osim gotovog proizvoda i otpad, kojeg se može reciklirati na mjestu, odnosno odmah vratiti u proces i iskoristiti ga ili spremati u posebne spremnike za daljnju reciklažu.

5.2. UPOTREBA

Sintetski su polimeri neizostavni u čovjekovoj svakodnevici. Prema slici 9 uočljivo je da se velik skok u proizvodnji dogodio početkom 21. stoljeća te se iz godine u godinu sve više povećava.



Slika 9. Grafički prikaz vremenskog tijeka svjetske proizvodnje sintetskih polimera [4].

Zbog vrlo raznolikih svojstava, upotrebljavaju se u gotovo svim djelatnostima i područjima. Zbog svojih već navedenih specifičnih svojstava (Tablica 1), industrijski se lako i jeftino proizvode, zbog dostupnosti sirovina za proizvodnju pa su zbog toga i sami proizvodi vrlo jeftini i lako dostupni. Najviše se plastike koristi za ambalažu (približno 40 %) te u kućanstvu, sportu i znanosti (približno 23 %). Nadalje, u području građevine (20,1 %), automobilske industriji (8,6 %), elektrotehnici (oko 6 %) i poljoprivredi (3,4 %) [12]. U tablicama 2 i 3 je prikaz nekoliko najčešće upotrebljavanih sintetskih polimera danas.

Tablica 2. Najčešće korišteni adicijski polimeri [7].

MONOMER	PONAVLJAJUĆA JEDINICA	NAZIV I KRATICA POLIMERA	PRIMJENA
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	polietilen (PE)	boce, vrećice, igračke, film
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	polipropilen (PP)	ambalaža, folije, građevinski materijali
$\text{CH}_2=\underset{\text{benzen}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{benzen}}{\text{CH}}-$	polistiren (PS)	ambalaža, igračke
$\text{CH}_2=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	poli(vinil-klorid) (PVC)	boce, cijevi, podovi
$\text{CH}_2=\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}$	$-\text{CH}_2-\underset{\text{C}\equiv\text{N}}{\text{CH}}-$	poli(akrilonitril) (PAN)	tepisi, deke, umjetno krzno
$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	poli(tetrafluoretilen)	izolacija, posude Teflon

Tablica 3. Najčešće korišteni kondenzacijski polimeri [7].

MONOMERI	POLIMER	PRIMJENA
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \\ \text{vinil-klorid} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCl} \\ \\ \text{Cl} \\ \text{viniliden-klorid} \end{array}$	Saran	folija za hranu
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{stiren} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \\ \text{akrilonitril} \end{array}$	SAN	posuđe, dijelovi za usisavače
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \\ \text{akrilonitril} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}=\text{CH}_2 \\ \text{buta-1,3-dien} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{stiren} \end{array}$	ABS	branici, kacige, telefoni, prtljaga
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{izobutilen} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CHC}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \text{izopropen} \end{array}$	butilna guma	lopte, crijeva, sportski rekviziti za napuhavanje

6. UTJECAJ NA OKOLIŠ

Unatoč iznimnim svojstvima, stvaranju novih i kvalitetnijih umjetnih materijala te moguću širok spektar primjene, proizvodnja polimera je izmaknula kontroli. Zbog težnje za stvaranje revolucionarnih plastičnih materijala iznimne trajnosti, danas je glavni problem razgradnja takvih materijala. Razgrađuju se, ali jako dugo (500 – 1000 godina) te uglavnom nepotpuno jer zaostaju sintetski spojevi koji su najčešće i toksični, stoga dodatno ugrožavaju ekosustav. Primjerice, jednokratna plastična boca se razgrađuje oko 450 godina. Danas je plastika prijetnja okolišu zbog ogromne količine komunalnog i industrijskog otpada kojeg je teško pohraniti i reciklirati te primarno šteti ekosustavu i atmosferi. U svijetu je od 1950. do 2018. godine proizvedeno 359 milijuna metričnih tona, a u Europi 61,8 milijuna metričnih tona plastike [13]. Obzirom da se najveća količina proizvodi za pakovanje/ambalažu (141 milijuna tona), koja je uglavnom jednokratna, takva je i najčešća vrsta otpada. Procijenjeno je 8 milijuna tona godišnje plastičnog otpada u vodama (Slika 10). Isključivo 9 % plastičnog otpada se može reciklirati, 12 % se spaljuje, dok je 79 % i dalje posvuda u okolišu, a najviše u morima i oceanima.



Slika 10. Zagađenje plastikom [14].

Najveći je problem jednokratna plastika koja je najčešće pronađena i skupljana velikim akcijama čišćenja plaža i okoliša, a čine ju: boce, čepovi, pribor za jelo, vrećice, različiti spremnici za hranu i sl., ambalaža, opušci cigareta i četkice za zube.

Problem plastike postoji isključivo zbog ljudskog nemara i nepažnje. Proizveden je materijal takav da ne može podlijeći biodegradaciji, poput ostalih prirodnih polimera i tvari,

što se normalno i stalno odvija. Prirodni organski spojevi se kompletno razgrade u određenom vremenu. Nafta, kao prirodna heterogena smjesa brojnih organskih spojeva, primarno ugljikovodika, može se postupno razgraditi određenim postupcima biostimulacije (obogaćivanjem hranjivim tvarima), bioaugmentacijom (uz mikroorganizme) i sl., unatoč nekim teže razgrađivim dijelovima, poput polarnih skupina ili aromatskih ugljikovodika. Problem nemogućnosti razgradnje sintetskih polimera proizlazi iz prvotne proizvodnje, gdje se iz nafte ekstrahiraju spojevi koji se dodatno miješaju i reagiraju te nastaju takvi petrokemijski spojevi koji prirodno nisu prisutni i iz kojih se dalje proizvode polimeri, stoga ne postoje enzimi niti mikroorganizmi koji bi ih razgradili, dakle, nisu biorazgrađivi.

Postoji nekoliko postupaka kojima se plastični materijali razgrađuju do vrlo sitnih dijelova, čak i do molekularne razine, no i dalje ostaju polimeri, tj. plastika. Fotodegradacija podrazumijeva postupno raspadanje plastike na vrlo sitne dijelove, tzv. mikroplastiku (promjera do 5 mm) pod utjecajem ultraljubičastog (UV) zračenja od Sunca. Na vodenim površinama plutaju zbog male gustoće, a mogu biti fragmentirani pod utjecajem valova, pijeska i oksidacijom, koja se rjeđe odvija jer su često premazani i modificirani stabilizirajućim aditivima, poput antioksidansa. Plastični ostaci u prisutnosti drugih polutanata nerijetko apsorbiraju štetne kemikalije (hidrofobni spojevi, teški metali) te se takve formacije nazivaju „spužve za onečišćenje“, a zajedno su još otrovnije i agresivnije za ekosustav. Istraživanjima je dokazano da bilo koji uvjeti, dosada određeni, ne mogu uzrokovati potpuni raspad plastike, a da pritom ne otpuštaju toksične spojeve koji utječu na živčani sustav, kancerogeni su, uzrokuju različite poremećaje u organizmu te utječu i na atmosferu.

Obzirom na problem makrozagađenja i brojnosti plastičnoga otpada na površini voda i kopnu, javlja se problem i mikrozagađenja, isključivo mikroplastikom. Mikrozagađenje je veći problem od makrozagađenja, prvenstveno jer se čestice ne mogu vidjeti golim okom niti ih se može skupljati i efikasno ukloniti, a obzirom da se ne mogu apsorbirati u prirodni sustav niti takvom malom veličinom, raspršene su po njemu. Mikroplastika, osim u morima i oceanima, može se naći bilo gdje na kopnu: u vodovodnoj vodi, prašini,...Stoga ju nesvjesno konzumiraju i živa bića, što je iznimno velik problem.

6.1. UTJECAJ NA ŽIVA BIĆA

Morske i kopnene životinje svakodnevno stradaju zapetljavanjem ili gutanjem plastičnog otpada. Morske životinje i ptice su pod najvećim utjecajem plastike jer se

zapatljaju i zaglave ili progutaju plastiku, što blokira probavni trakt i daje lažan osjećaj sitosti, stoga umru od gladi. Često u vodama zamjene plastične vrećice za neke druge životinje (primjerice lignje, meduze) kojima se hrane, jer podsjećaju na njih. 2018. godine je pronađen kit koji je umro zbog 32 kg plastike koju je pojeo; od čega je najviše bilo plastičnih vrećica. Godišnje umire preko milijun riba i ptica, a morskih sisavaca oko 100 000, isključivo gušenjem u plastici, zbog fizičkih povreda, izgladnjivanja i infekcija plastičnim otpadom. Problem predstavljaju i kemikalije sadržane u plastici koje se mogu tjelesnim tekućinama prenositi do tkiva i organa pa utječu na određene organske sustave, a nerijetko su i vrlo toksične i kancerogene.

6.2. TOKSIČNI SPOJEVI

Kemijski opasne tvari su najčešće kancerogene, visoko toksične, korozivne i mogu utjecati na normalno funkcioniranje organa i organskih sustava, uzrokovati različite akutne i kronične bolesti. Hlapljivi organski spojevi (primjerice amini, tioli, fenoli, aldehidi, ketoni, i sl.), ostaci monomera i katalizatora koji su zaostali u tragovima iz polimerizacije te spojevi koji nastaju interakcijom dviju ili više postojećih supstanci, mogu se jasno detektirati i analizirati zbog karakterističnih mirisa. Identifikacija i određivanje količine prisutnih tvari provodi se standardnim instrumentalnim analitičkim metodama, najčešće GC/MS (engl. *Gas chromatography/mass spectroscopy*) te metodama koje koriste elektroničke senzore za plin.

6.2.1. PRIMJERI UPOTREBE ANALITIČKIH METODA ZA IDENTIFIKACIJU

Najčešće je korištena GC/MS metoda. Ona podrazumijeva plinsku kromatografiju i masenu spektrometriju. Započinje plinskom kromatografijom pri čemu se uzorak prevede do plinske faze u kojoj se komponente odvajaju pomoću kapilarne kolone, ispunjene čvrstom fazom, određenim vremenom (tzv. vrijeme zadržavanja). Komponente pokreće plin nosač (uglavnom argon, helij ili dušik). Napuštanjem kolone, komponente se u masenom spektrometru ioniziraju. Ionizirane se čestice akceleriraju pa se ioni razdvajaju na temelju odnosa mase (m) i naboja (z) (omjer m/z). Identifikacija masenom spektrometrijom se očituje u jačini vrhova pika na spektru, koji pokazuju relativne intenzitete određenih spojeva. Primjerice, identificirani su toksični organski spojevi i organski spojevi sa kositrom koji mogu migrirati iz plastičnih cijevi PVC ili PE u vodi. Za ispitivanje su korištene 3 plastične cijevi od PVC, koje se razlikuju po boji i proizvođaču i jedna plastična cijev od HDPE, istih duljina (0,5 m), a različitih promjera. Voda se propuštala kroz cijevi te su alikvoti od 25 mL uzorka vode preneseni u bočice te je najprije provedena ekstrakcija analita, a zatim plinska kromatografija ekstrahiranih spojeva, pri čemu su određene masene koncentracije (u ng/L)

te čimbenici poput vremena zadržavanja, detekcije protoka i sl. Zatim je uzorak doveden u maseni spektrometar, koji je imao raspon skeniranja od 50 m/z do 370 m/z. Ionizacija je provedena pri 250 °C. Nakon ispitivanja, utvrđeno je da su dva uzorka izrađena od PVC pozitivna na spojeve sa kositrom. Plinskom kromatografijom identificirani su spojevi: tetraetilotin (SnEt_4), butilotrietilotin (SnEt_3Bu) i dibutilodietilotin (SnEt_2Bu_2). Masena spektrometrija je korištena za potvrdu identificiranih spojeva, ali i za identifikaciju drugih organskih spojeva, primjerice, u cijevi načinjenoj od HDPE detektirani su spojevi: toluen, ksilen, fenol, t-butil-metilfenol, 3-fenil-1-penten i naftalen [15]. Metoda se koristila i za analizu i identifikaciju ekstrakata iz slatkih i morskih voda u kojima se nalaze sintetičke gume, PP, PE, PET, PS i PVC. Prirodna morska voda skupljena je na dubini od 90 m u Norveškoj te na dubini od 20 m u Italiji. Prije ispitivanja je grubo pa sterilno filtrirana. U uzorke su dodani standardi (naftalen-d8, DCM:n-heksan, krizen-d12) radi ekstrakcije (provedena tri puta), nakon koje je gornji organski sloj sušen uz Na_2SO_4 pa uparen. Prije GC/MS analize dodan je reagens fluoren-d10. Pretpostavljajući postojeće toksične spojeve, kao standardi su korišteni bisfenol A, acetofenon benzotiazol, n-cikloheksilformamid i ftalid te je analizom utvrđeno podudaranje veće od 90 % [16]. Metoda je korištena i za određivanje modifikatora i plastifikatora migriranih iz vrećica za infuziju, konkretno iz PVC, a detektirani su vrlo toksični ftalati [17]. Za ispitivanje korištene su vrećice sa otopinama 0,9 % NaCl i 5 % glukoze, koje su izrađene od PVC i one višeslojne izrađene od PP, PU, HDPE i PET. Korištene su nove i zastarjele vrećice (3 godine). Najprije su provedene ekstrakcije nakon kojih je slijedila GC/MS analiza. Elektronska ionizacija je provedena pri 70 eV, s početnom temperaturom od 70 °C koja je postupno povećavana do 310 °C. Plin nosač je bio helij, sa konstantnim protokom. Rezultati su pokazali da su vrećice od PVC sadržavale više od 40 % DEPH, čiji su se udjeli povećavali više od deset puta u zastarjelim vrećicama, a utvrđeno je i da u višeslojnim vrećicama od PP, PU, HDPE i PET nema ftalata [17].

Brze i jednostavne metode za identifikaciju su one uz korištenje niza plinskih senzora, a temelje se na bazi piezoelektričnih senzora koji su modificirani različitim sorbensima (npr. višeslojne ugljikove nanocijevi, propolis, poli(etilen-glikol)), stoga pouzdano prepoznaju povišene razine toksičnih hlapljivih organskih spojeva. Sorbensi su nanešeni tankim filmovima na elektrode piezoelektričnog kvarcnog rezonatora koji su uronjeni u organska otapala. Odgovor senzora je kompleksan, stoga se za obradu podataka i konačnu identifikaciju primjenjuju različite tehnike za obradu podataka, najčešće multivarijantne metode [18, 19]. Primjerice, metoda je korištena za identifikaciju opasnih

tvori u dječjim igračkama. Za ispitivanje je korišteno 75 plastičnih igračaka izrađenih uglavnom od PVC, koje su proizvedene u Rusiji, Kini i Singapuru te na pakiranjima nije naznačeno da sadržavaju opasne spojeve. Igračke su najprije oprane u toploj vodi sa bezmirisnim sapunom te su nakon sušenja rezane na komadiće koji su težili 1 ili 2 g. Komadići su stavljeni u stakleni spremnik za uzorke za plinsku kromatografiju do zasićenja plinske faze. Stakleni je spremnik učvršćen na multisenzorski uređaj nepropusnim cilindrom. Rezultati su dobiveni pomoću piezoelektričnih senzora koji su kontinuirano registrirali tijekom 120 s u koracima od 1 s. Analitički signal senzora je dobiven razlikom početne frekvencije oscilacije i maksimalne frekvencije oscilacije tijekom analize. Zatim se signali detektiraju multivarijantnom obradom podataka, koja uključuje analizu glavnih komponenti, linearnu diskriminantnu analizu, vektorski račun i sl. U konačnici, identificirano je 13 različitih tipova toksičnih spojeva u više od pola uzoraka igračaka. Najčešće prisutni spojevi su kerozin, stiren, fenol, toluen, benzen, acetaldehid i dioktil ftalat [18].

6.2.2. NAJZASTUPLJENIJI TOKSIČNI SPOJEVI

Najpoznatiji su toksični plastifikatori i aditivi: ftalati, bisfenol A, aromatski spojevi (uglavnom policiklički), alkilfenoli i etoksilati, pesticidi (primjerice diklor-difenil-trikloretan (DDT)), poliklorirani bifenili i dioksini, furani, živa te brojni drugi, a toksičnost pokazuju i neke vrlo reaktivne funkcionalne skupine polimera. Dioksini se talože na tlu i u vodama, a njihova je najopasnija komponenta 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD). Najčešće korišteni plastifikator je di(2-etilheksil)ftalat (DEPH) koji je izuzetno kancerogen. Navedeni i brojni drugi spojevi se mogu osloboditi i pri izgaranju plastičnog otpada u svrhu njegova smanjenja. Problem se javlja zbog nemogućnosti potpunog sagorijevanja, čime se još oslobađa i ugljikov (II) oksid (CO). Izgaranjem PVC se oslobađa klorovodik (HCl) koji je vrlo otrovan [20]. Najčešće pogađaju središnji živčani i endokrini sustav. Povećavaju rizik za razne bolesti. Uzrokuju mučnine, osip, bolove u trbuhu, itd. Izgaranjem utječu na povećanje količine umjetnih stakleničkih plinova, stoga utječu na klimatske promjene. Uzrokuju povećanje efekta staklenika i stvaraju fotokemijski smog.

7. RECIKLIRANJE

Recikliranje plastike je proces koji podrazumijeva odvajanje plastike od ostalih materijala te pretvorbu plastičnih materijala u kraće molekule, tekuće ili plinovite, koje se zatim iskorištavaju kao sirovine za proizvodnju novih materijala. Započinje od kućanstava gdje se otpad sortira u za to predviđene spremnike, zatim se u većim postrojenjima predviđenima za reciklažu, plastika sortira prema vrsti, drobi se do sitnih pločica sa kojih se uklanjaju dodaci (naljepnice, ljepila, itd.), ukoliko ih je moguće ukloniti te se u konačnici topi i oblikuje radi ponovnog korištenja. Reciklirana plastika više se ne koristi za izradu primjerice ambalaže za hranu jer vrlo često reciklirani materijal nije potpuno očišćen od drugih primjesa i dodataka; stoga se koristi za izradu materijala i predmeta koji se koriste u građevini, kao dodaci pri izradi namještaja, tekstila i sl.

Tablica 4. Prikaz najčešće korištenih polimera koji se mogu reciklirati [5].

Reciklažni kod	Polimer	Reciklirani produkt
1	PET polietilen tereftalat	plastične boce, vlakna za odjeću i tepihe
2	HDPE polietilen visoke gustoće	Tyvek izolacija u građevini, sportska odjeća
3	PVC Poli(vinil-klorid)	tepisi, otirači
4	LDPE polietilen male gustoće	vreće za smeće
5	PP polipropilen	namještaj
6	PS polistiren	kante za smeće, oblikovani podlošci

Najkorišteniji polimeri koji se recikliraju imaju određene kodove/brojeve za recikliranje (Tablica 4) koji označavaju mogućnost recikliranja. Što je reciklažni kod manji, to se polimer lakše i brže reciklira (i obratno). Plastični se materijal može reciklirati natrag do monomera, korištenjem acilnih spojeva koji sadrže ugljik-kisik ili ugljik-dušik vezu, najčešće transesterifikacijskim reakcijama (nukleofilna acilna supstitucija). Ono je prednost zato što se monomeri dobiveni iz polimera koji se teže recikliraju (PP, PS), mogu upotrijebiti za izradu drugih polimera koji se lakše recikliraju (PET).

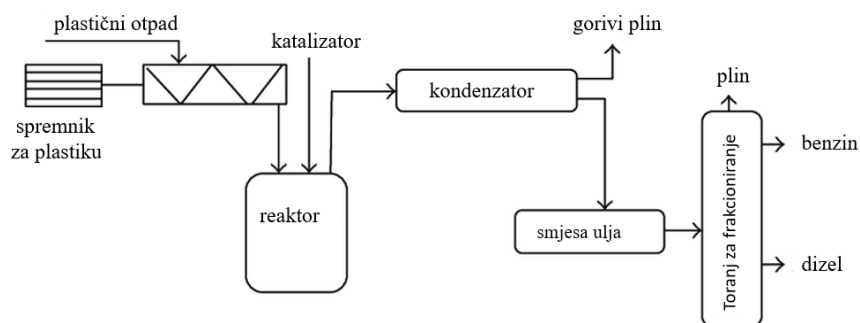
Proces recikliranja nije jednostavan za svaku vrstu polimera i plastičnog materijala. Vrlo često ne postoje odgovarajući prerađivači ili su troškovi reciklaže veliki, nerijetko veći

i od proizvodnje potpuno novog polimernog materijala, stoga se spaljuju u svrhu dobivanja iskoristive energije, tzv. WTE (engl. „*waste to energy*“), odnosno „otpad u energiju“. Spaljivanjem se oslobađa vrlo velika količina topline, znatno veća u odnosu na toplinu oslobođenu sagorijevanjem drveta, stoga se koristi za konverziju u električnu energiju, a rjeđe pomaže i u sagorijevanju mokrog otpada.

Osim brojnih prednosti, recikliranje nije u potpunosti korisno jer se sagorijevanjem plastičnih materijala oslobađa mnoštvo plinova koji su vrlo često toksični i koji odlaze u atmosferu te povećavaju efekt staklenika. Također, pri procesima obrade plastike do monomera ili pri topljenju otpuštaju se opasne supstance, što opet šteti okolišu i atmosferi.

7.1. PIROLIZA

Piroliza, kreiranje ili termoliza je postupak učinkovitog uklanjanja nerazgradivih sintetskih polimera pretvorbom u korisne proizvode poput različitih tipova benzina, dizela i plina, koji se primarno rabe za pokretanje motornih vozila (Slika 11). Radi se o kemijskoj i termalnoj dekompoziciji plastike (zapravo depolimerizaciji) u tekuće ugljikovodike koji bi mogli biti alternativni energetske izvor umjesto fosilnih goriva. Učinkovitost ovisi o temperaturi i prisustvu katalizatora koji omogućavaju završetak procesa (zeoliti, MCM-41, silika-aluminij, itd.) [21]. Postoje 3 tipa pirolize: hidrokreiranje, toplinsko kreiranje i katalitičko kreiranje. Polimeri koji najčešće podliježu pirolizi su epoksidne smole, poliuretani i sl., zapravo oni koji nisu termoplastični i ne mogu se lako reciklirati. Cilj je pirolizom dobiti različite frakcije goriva iz polietilena, konkretno iz polietilena manje gustoće (LDPE), koji daje najveću količinu povrata energije (75 % energije u naftnim proizvodima).



Slika 11. Shematski prikaz procesa pirolize plastičnog otpada [22].

Dizel motori proizvode visoke koncentracije dušikovih obitelji NO_x i dima, koji povećavaju efekt staklenika. Kako bi se smanjila emisija navedenih plinova, nerijetko se

dodaje 40 % otpadno plastično ulje dobiveno pirolizom, uz određene aditive (oksigenate) koji povećavaju čistoću dizela i smanjuju emisiju plinova [23].

8. BIODEGRADACIJA

Problem nepotpune razgradnje plastike zabrinuo je znanstvenike te istraživanjima nastoje omogućiti ekološki prihvatljiviju razgradnju polimera. Biodegradacija je proces raspada/razgradnje tvari djelovanjem određenih čimbenika, koji ne šteti ekosustavu, a učinkovitost ovisi o kemikalijama i okolišu. Fizikalna i kemijska svojstva supstanci imaju velik utjecaj na brzinu i stupanj biorazgradnje. Mehanizmi mogu biti abiotički (nebiološki) i biotički (biološki). Abiotički mehanizmi podrazumijevaju razgradnju hidrolizom i fotodegradaciju. Na hidrolizu utječu slijedeći čimbenici: vrsta kemijske veze, pH vrijednost, temperatura, tlak i salinitet [22]. Biotički se mehanizmi mogu podijeliti na enzimске i one unutar stanice; a razgradnju omogućuju najčešće mikroorganizmi (bakterije, gljivice, plijesni).

Postoje različite standardizirane metode kojima se provjerava biodegradacija, a postoje i određene analitičke metode kojima se ono može izazvati. Neke od njih su gravimetrija, respirometrija, površinska hidroliza, elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) te mnoge druge. Odabire se ona metoda koja je najpogodnija obzirom na morfologiju i fiziologiju polimera. Primjerice, gravimetrijom se mogu izolirati degradirajući mikroorganizmi. Respirometrijom se rabi fermentacija kao postupak degradacije, ali ipak zahtjeva specijaliziranije instrumente [24].

Najčešća je metoda uranjanja polimera u otopinu kvasca. Otopina potiče rast mikroba koji bi razgradili polimer. Time je omogućena jeftina i netoksična, organska metoda razgradnje. Polimer PET se razgrađuje bakterijom *Ideonella sakaiensis* 201-F6, koja razgrađuje slojeve PET-a pri 30 °C na tereftalnu kiselinu i etilenglikol koji su manje opasni za okoliš.

Istraživanja su pokazala da se može proizvesti nova vrsta polimernih materijala, dobivena iz obnovljivih izvora energije, koja se lako razgrađuje. Vrlo često se takvi polimerni materijali nazivaju bioplastikom. Pretežno se proizvodi iz prirodnih polimera, poput škroba i celuloze, aminokiselina te neštetnih organskih kiselina. Primjerice, polihidroksialkanoat (PHA) je proizveden od neštetnih 3-hidroksilnih karboksilnih kiselina, a može se dobiti i fermentacijom nekih bakterija (koje rastu u glukoznim otopinama obogaćenima nutrijentima) te se ekstrakcijom izdvaja. Postoje različiti oblici PHA, primjerice poli-3-hidroksibutirat (PHB) i poli(β-hidroksibutirat-β-hidroksivalerat) (PHVB), koji se koriste kao vlakna, oblozi za čaše od papira za vruće napitke, itd. Specifični

su po razgradnji bakterijama iz tla koje ih razgrađuju uz kisik, do ugljikova (IV) oksida i vode, a razgradnja ovisi o vlazi, temperaturi i pH vrijednosti.

8.1. ZELENA KEMIJA

Koncept zelene kemije zasniva se na sprječavanju ili smanjenju zagađenja okoliša recikliranjem postojećih materijala ili proizvodnjom novih tvari i materijala bez toksičnih supstanci koji se mogu potpuno i bezopasno razgraditi. Zasnovan je 1990. godine. Teži se koristiti polazne sirovine iz obnovljivih izvora, a ne nafte te koristiti manje opasne reagense i otapala koji stvaraju manje nusprodukata. Nastoji se izbjeći uporaba toksičnih, korozivnih i kancerogenih spojeva te pronaći i koristiti ekološki prihvatljivije alternative. U svijetu je poznat pokret pod nazivom engl. „*Zero Waste*“ odnosno pokret „Nula – Otpada“ koji se zalaže za život sa što manje otpada, odnosno, gotovo nikakvim otpadom. Posebnost ovoga pokreta proizlazi iz 5 načela koji su nazvani „5 Rs“, a objašnjavaju koncept pokreta. Promoviraju kompostiranje, smanjenje stvari koje se svakodnevno koriste te ih maksimalno iskoristiti, izbjegavati kupovinu novih, a naglasak je na recikliranju svih stvari i otpada.

9. ZAKLJUČAK

Sintetski su polimeri u današnje vrijeme glavne komponente za proizvodnju plastičnih materijala. Sintetiziraju se reakcijama polimerizacije, koje karakterizira kemijsko povezivanje monomernih jedinica pri vrlo specifičnim uvjetima. Polimerizacijske reakcije dijele se na stupnjevite i lančane, ovisno o mehanizmu i kinetici, pri kojima nastaju kondenzacijski, odnosno adicijski polimeri. Kako će određen polimer biti strukturno formiran, ovisi o prirodi kemijskih i fizikalnih veza u unutrašnjosti, o načinu slaganja makromolekula te o konstituciji, konformaciji i konfiguraciji. Dije se na različite načine, ovisno o mehanizmu nastajanja, vrsti monomera, prema obliku, ovisno o primjeni i sl. Svojstva primarno proizlaze iz same strukture i veličine te jakosti međumolekulskih sila unutar polimera. Pri proizvodnji polimernih materijala, pokazuju odlična uporabna svojstva te izuzetnu kemijsku postojanost pa su zbog toga korišteni u različite svrhe, u svim područjima i djelatnostima. Brzo i jeftino se proizvode, stoga su lako dostupni. Kako bi se postigla veća uporabna svojstva, često se dodaju modifikatori i plastifikatori.

Danas je plastika prijetnja živim bićima, okolišu i atmosferi zbog ogromne količine otpada kojeg je teško reciklirati i razgraditi, ali i zbog otpuštanja toksičnih supstanci. Osim makrozagađenja plastikom, javlja se i mikrozagađenje zbog nastajanja mikroplastike. Novijim je istraživanjima omogućena biorazgradnja, koja je daleko prihvatljivija okolišu, no ono je još uvijek ograničeno na određene polimere. Nastoje se sintetizirati plastika pomoću manje štetnih i toksičnih reagenasa ili pronaći ekološki prihvatljivije alternative za proizvodnju postojećih polimera. Cilj je zamijeniti upotrebu plastike drugim, ekološki prihvatljivijim alternativama, reciklirati otpad, višekratno iskorištavati plastične materijale te se informirati o onim najštetnijim polimerima, stoga smanjiti njihovo korištenje, a sve u svrhu smanjenja zagađenja i očuvanja ekosustava.

10. LITERATURA

- [1] J.Bonato, Đ. Šabalja, Tehnologijski razvoj i prve primjene polimernih materijala, *Scientific Journal of Maritime Research* **26** (2012), 307-313.
- [2] A. Rogić, I. Čatić, D. Godec, Polimeri i polimerne tvorevine, Biblioteka polimerstvo – serija zelena, Zagreb, 2008.
- [3] V. Jarm, Uvod u nomenklaturu (imenje) polimera, *Kemija u industriji* **60** (2011), 201-215.
- [4] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, HDKI – Kemija u industriji, Zagreb, 1997.
- [5] J.G.Smith, Organic Chemistry, McGraw-Hill, New York, 2011.
- [6]<http://www.polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/Stepgrowth%20Polymerization.html> (24.08.2020.)
- [7] L.G.Wade, Organska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 2017.
- [8] <https://greenfuture.io/sustainable-living/spray-polyurethane-foam-toxic/> (24.08.2020.)
- [9]<https://repozitorij.unin.hr/islandora/object/unin%3A2236/datastream/PDF/view> (22.08.2020.)
- [10] <https://www.pslc.ws/macrog/tact.htm> (24.08.2020.)
- [11] A.Pustak, Svojstva i primjena polimera u oblikovanju lijekova, *Med Vjesn* **42** (2010), 213-229.
- [12] M. Rujnić-Sokele, Plastični otpad – globalni ekološki problem, *Polimeri* **36** (2015), 1-2.
- [13] <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/> (29.08.2020.)
- [14] <https://www.bbc.com/news/science-environment-42225915> (29.08.2020.)
- [15] B.Kowalska, D.Kowalski, A.Rozej, Organic compounds migrating from plastic pipes into water, *Journal of Water Supply: Research and Tehnology* **60.3** (2011), 137-146.

- [16] M.Capolupo, L.Sorensen, K.D.R.Jayasena, A.M.Booth, E.Fabbri, Chemical composition and ecotoxicity of plastic and car tire rubber leachates to aquatic organisms, *Water Research* **169** (2020), 1-11.
- [17] Z.Haned, S.Moulay, S.Lacorte, Migration of plasticizers from poly(vinyl chloride) and multilayer infusion bags using selective extraction and GC-MS, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **156** (2018), 80-87.
- [18] E.Oleneva, T.Kuchmenko, E.Drozdova, A.Legin, D.Kirsanov, Identification of plastic toys contaminated with volatile organic compounds using QCM gas sensor array, *Talanta* **211** (2020), 1-7.
- [19] D.Van Deventer, P.Mallikarjunan, Optimizing an electronic nose for analysis of volatiles from printing inks on assorted plastic films, *Innovative Food Science and Emerging Technologies* **3** (2002), 93-99.
- [20] R.Verma, K.S.Vinoda, M.Papireddy, A.N.S.Gowda, Toxic Pollutants from Plastic Waste – A Review, *Procedia Environmental Sciences* **35** (2016), 701 – 708.
- [21] B.S.S.Phanisankar, N.Vasudeva Rao, J.E.Manikanta, Conversion of waste plastic to fuel products, *Materials Today: Proceedings* (2020), 1-6.
- [22] https://www.researchgate.net/figure/Pyrolysis-Process-of-generating-fuel-oil-from-the-waste-plastics-12_fig1_249316025 (31.08.2020.)
- [23] M. Chandran, S. Tamilkolundu, C. Murugesan, Conversion of plastic waste to fuel, Plastic Waste and Recycling (T.M. Letcher), *Academic Press*, USA, 2020, 385-399.
- [24] J.P. Eubeler, M. Bernhard, S. Zok, T.P. Knepper, Enviromental biodegradation of synthetic polymers I. Test methodologies and procedures, *Trends in Analytical Chemistry* **28** (2009), 1057-1072.
- [25] H. Namazi, Polymers in our daily life, *BioImpacts* **7** (2017), 73-74.
- [26] <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=49248> (22.08.2020.)
- [27] <https://plastic-pollution.org/> (29.08.2020.)
- [28] M. Hassanshahian, S.Cappello, Crude Oil Biodegradation in the Marine Environments, *Biodegradation – Engineering and Technology*; Chamy, R., Rosenkranz, F., Eds.: *InTech*,

Rijeka, 2013. <https://www.intechopen.com/books/biodegradation-engineering-and-technology/crude-oil-biodegradation-in-the-marine-environments>

[29] G. Akovali, Plastic, Rubber and Health, Smithers Rapra, Shropshire, 2007.

[30] <https://plastics.americanchemistry.com/plastics/The-Basics/> (30.09.2020.)

[31] J.P. Eubeler, M. Bernhard, S. Zok, T.P. Knepper, Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups, *Trends in Analytical Chemistry* **29** (2010), 84-100.