Proizvodnja ugljikovih elektroda nastalih karbonizacijom polietilentereftalatnih otpada i njihova upotreba u litijskim akumulatorima

Antolović, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:849665

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek







Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije

Dora Antolović

Proizvodnja ugljikovih elektroda nastalih karbonizacijom polietilentereftalatnog otpada i njihova upotreba u litijskim akumulatorima

Diplomski rad

Osijek, 2021

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije

Dora Antolović

Proizvodnja ugljikovih elektroda nastalih karbonizacijom polietilentereftalatnog otpada i njihova upotreba u litijskim akumulatorima

Diplomski rad

Mentor: Aleksandar Sečenji, doc. dr. sc.
Neposredni voditelj:Tatjana Šafarik, mag. chem.

Osijek, 2021.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA **Diplomski rad**

Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Diplomski studij kemije
Znanstveno područje: Prirodne znanosti
Znanstveno polje: Kemija

PROIZVODNJA UGLJIKOVIH ELEKTRODA NASTALIH KARBONIZACIJOM POLIETILENTEREFTALATNOG OTPADA I NJIHOVA UPOTREBA U LITIJSKIM AKUMULATORIMA

Dora Antolović

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Neposredni voditelj: Tatjana Šafarik, mag. chem.

Sažetak:
Fizikalna, kemijska i mehanička svojstva sintetičkih polimera, zajedno s relativno niskim troškovima proizvodnje, učinili su plastične polimerne materijale idealnim materijalima za masovnu proizvodnju. Nekontrolirana potrošnja plastičnih materijala rezultirala je jednim od najvećih problema zagađivanja okoliša, stoga je razvoj tehnologija za zbrinjavanje plastičnog otpada od izuzetne važnosti. Treći korak recikliranja plastičnih materijala je njihova kemijska pretvorba u nove proizvode. Kao tema ovog rada izabrana je kemijska pretvorba polietilentereftalata (PET) pirolizom i alternativna upotreba produkata pirolize u proizvodnji elektroda za kemijske spremnike električne energije. Piroliza PET-a je izvršena na srednjoj temperaturi od 650°C u inertnoj atmosferi. Glavni produkt pirolize je tereftalna kiselina što je rezultat termičke depolimerizacije. Drugi produkt je amorfni ugljik koji je korišten za pripravu katode $LiCoO_2$ za konstrukciju litijevog akumulatora. Proizvodi pirolize karakterizirani su tehnikama rendgenske difrakcije i infracrvene spektroskopije. Konstruirani litijev akumulator karakteriziran je elektrokemijskim metodama cikličke voltametrije (CV) i elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS).

Diplomski rad obuhvaća: 104 stranica, 48 slika, 8 grafova, 3 jednadžbe i 64 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Ključne riječi: karbonizacija/ litijski akumulatori/ plastični ciklus/ plastični polimerni materijali/ polietilentereftalatni otpad/ recikliranje/ ugljična vlakna

Rad prihvaćen: [nadnevak rješenja pročelnika o danu diplomskog ispita]

Stručno povjerenstvo za ocjenu:
1. izv. prof. dr.sc. Mirela Samardžić, predsjednica
2. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, mentor i član
3. izv. prof. dr. sc. Berislav Marković, član
4. doc. dr. sc. Tomislav Balić, zamjena člana

Rad je pohranjen: [ime i adresa knjižnice]

BASIC DOCUMENTATION CARD **Diploma Thesis**

Josip Juraj Strossmayer University of Osijek
Department of Chemistry
Graduate Study of Chemistry
Scientific Area: Natural Sciences
Scientific Field: Chemistry

PRODUCTION OF CARBON ELECTRODES MADE BY CARBONIZATION OF POLYETHYLENTEREPHALAT WASTE AND ITS USAGE IN LITHIUM BATTERIES

Dora Antolović

Supervisor: Aleksandar Sečenji, doc. dr. sc.

Immediate supervisors: Tatjana Šafarik, MSc

Abstract:
The physical, chemical and mechanical properties of synthetic polymers, together with the relatively low production costs, have made plastic polymeric materials ideal materials for mass production. Uncontrolled consumption of plastic materials has resulted in one of the biggest problems of environmental pollution therefore the development of technologies for plastic waste disposal is of utmost importance. The third step in recycling plastic materials is their chemical conversion into new products. The topic of this paper is the chemical conversion of polyethylene terphthalate (PET) by pyrolysis and the alternative use of pyrolysis products in the production of electrodes for batteries as chemical energy storage devices. Pyrolysis of PET was performed at a medium temperature of 650 °C in an inert atmosphere. The main product of pyrolysis is terephthalic acid which is the result of thermal depolymerization. The second product is amorphous carbon which was used to prepare the LiCoO2 cathode for the construction of a lithium battery. Pyrolysis products are characterized by X-ray diffraction and infrared spectroscopy techniques. The constructed lithium battery is characterized by electrochemical methods of cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Thesis includes: 104 pages, 48 figures, 8 charts, 3 equations, 64 references

Original in: Croatian

Keywords: carbon fiber/ carbonization/ lithium batteries/ plastic cycle/ plastic recycling/ plastic polymer materials / polyethyleneterephthalate waste

Thesis accepted: [nadnevak rješenja pročelnika o danu diplomskog ispita]

Reviewers:
1. Associate Professor dr.sc. Mirela Samardžić, President
2. doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji, mentor and member
3. Associate Professor dr. sc. Berislav Markovic, member
4. doc. dr. sc. Tomislav Balić, replacement member

Thesis deposited in: [ime i adresa knjižnice]

SADRŽAJ:

1. UVOD 7
2. LITERATURNI PREGLED 9
2.1 PLASTIČNI POLIMERNI MATERIJALI 9
2.1.1 Povijest razvoja plastičnih materijala 9
2.1.2 Mehanizam sinteze plastičnih polimera 12
2.1.2.1 Adicijska polimerizacija 14
2.1.2.2 Kondenzacijska polimerizacija 15
2.1.3 Tehnologije oblikovanja i prerade polimernih materijala 16
2.1.4 Sistematizacija i svojstva plastičnih polimera 19
2.1.4.1 Sistematizacija s obzirom na mehanizam polimerizacije 20
2.1.4.2 Sistematizacija s obzirom ponašanje pri zagrijavanju 22
2.1.5 Svojstva plastičnih polimera 24
2.1.6 Termoreaktivni polimerni materijali (duromeri) 28
2.1.6.1 Fenol (formaldehidne) smole (PF) 29
2.1.6.2 Poliuretani (PUR) 30
2.1.6.3 Prirodne gume (NR) 30
2.1.6.4 Epoksi smole 31
2.1.6.5 Poliimidi (PI) 32
2.1.7 Termoplastični polimerni materijali 33
2.1.7.1 Polivinilklorid (PVC) 34
2.1.7.2 Polipropilen (PP) 35
2.1.7.3 Polistiren (PS) 36
2.1.7.4 Polietilen (PE) 37
2.1.7.5 Poliester 38
2.1.7.5.1 Biorazgradivi poliesteri 39
2.1.8 Polietilentereftalatni plastični materijali 40
2.1.8.1 Proizvodnja i prerada PET polimera 41
2.1.8.2 Stabilnost PET polimera 42
2.1.8.3 Prednosti i nedostaci PET materijala 43
2.2. ERA ANTROPOCENA 44
2.2.1 Plastika kao globalni problem 44
2.2.2 “Plastični ciklus” 45
2.2.3 Plastični otpad 49
2.2.4 Gospodarenje otpadom plastičnih polimernih materijala 50
2.3 RECIKLIRANJE PLASTIČNOG OTPADA 54
2.3.1 Klasifikacija, definicije i pojomvi reciklažnog procesa 54
2.3.2 Tehnologije recikliranja i njihove poteškoće 56
2.3.2.1 Karbonizacija 59

2.3.2.2 Hidrotermalna karbonizacija 60
2.3.3 Polimorfi ugljika; amorfni i grafitni 60
2.3.3.1 Ugljikove nanocijevi (eng. carbon nanotubes, CNT) 61
2.3.3.2 Ugljikove šuplje sfere (eng. hollow carbos spheres, HCS) 62
2.4. LITIJSKI AKUMULATORI 64
2.4.1 Razvoj kroz povijest 64
2.4.2 Prednosti, nedostaci i primjena litijskih akumulatora 66
2.4.3 Komponente litijskog akumulatora 67
2.4.3.1 Katodni materijali 67
2.4.3.2 Anodni materijali 69
2.4.3.3 Elektrolitne otopine 69
2.4.3.4 Separatori 70
2.4.3.5 Tipovi elektrokemijskih ćelija 73
2.4.4 Konstrukcija litijskog akumulatora 74
2.4.5 Princip rada litijskog akumulatora 75
2.4.6 Karakteristike dobrog akumulatora 77
2.4.7 Sustav upravljanja akumulatorom; BMS 77
3 EKSPERIMENTALNI DIO 79
3.0 Pribor i kemikalije 79
3.1 Karbonizacija polietilentereftalnog otpada 79
3.2 Proizvodnja elektroda 81
3.2.1 Anodni materijal 81
3.2.2 Katodni material 81
3.3 Konstrukcija litijskog akumulatora 82
3.4 Karakterizacijske tehnike 83
3.4.1 PXRD 83
3.4.2 FTIR spektroskopija 84
3.4.3 Karakterizacija litijskog akumulatora 85
4. REZULTATI I RASPRAVA 86
4.1 Karbonizacija polietilentereftalnog otpada 86
4.1.1 Karakterizacija PET-a i produkata pirolize 86
4.1.1.1 FTIR spektroskopija 86
4.2 Karakterizacija katodnog materijala 88
4.3 Karakterizacija litijskog akumulatora 91
4.3.1 Elektrokemijska Impedancijska Spektroskopija 91
4.3.2 Ciklička voltametrija 92
5. ZAKLJUČAK 94
6. LITERATURNI IZVORI 95
7. ŽIVOTOPIS 102

1. UVOD

Fizikalna, kemijska i mehanička svojstva sintetičkih polimera, zajedno s relativno niskim troškovima proizvodnje, učinili su plastične polimerne materijale idealnim materijalima za masovnu proizvodnju. Pojmom plastika opisujemo širok opus polimernih materijala koji se ovisno o namjeni, mogu specifično funkcionalizirati. Sintetički plastični polimeri se većinom pripravljaju polimerizacijom monomera dobivenih iz fosilnih sirovina. Karakteristična svojstva svakog pojedinog plastičnog materijala ovise o tipu izabrane monomerne jedinice, vezama između monomernih jedinica udruženih u polimer, te intermolekularnim i intramolekularnim silama između polimernih lanaca plastičnog polimera. Masovna proizvodnja plastičnih proizvoda omogućila je širok raspon uporabe takvih materijala u svakodnevnom životu i s obzirom na tu činjenicu, plastične proizvode nalazimo u osam sektora industrijske uporabe. Nakon sinteze plastičnog polimera, slijede tehnike obrade i oblikovanja polimernih materijala koje dijelimo na procese primarnog oblikovanja i procese preoblikovanja. Postoji više principa s obzirom na koje se može izvršiti sistematizacija plastičnih polimera; najopćenitija podjela je na termoplaste i termosetove. U radu su predstavljeni neki od najčešće korištenih polimernih materijala, s time da je dodatan fokus usmjeren na polietilentereftalatne (PET) polimerne materijale. Priroda strukturne uređenosti ovisi o načinu očvršćivanja pri polimerizaciji; brzim hlađenjem generira se amorfni produkt, dok se pri postupnom hlađenju generira polukristalasti. PET polimerni materijali su transparentni, lagani, ali ujedno čvrsti i strukturno stabilnih dimenzija. Uz to, karakterizira ih i dobra otpornost na mehanička i kemijska oštećenja, ali i na toplinsko starenje. Dodatna prednost je mogućnost recikliranja. Uz recikliranje kao najprosperitetniju opciju saniranja plastičnog otpada, druge su opcije termička dekompozicija i akumulacija na odlagalištima komunalnog krutog otpada. Reciklažni proces definiramo kao proces oporavka otpadnog materijala, odnosno otpadne plastike i ponovne prerade takvih plastičnih materijala u proizvode za korištenje. Razlikujemo primarno, sekundarno, tercijarno i kvarterno recikliranje. Tretnutno implementiran cirkularni model sugerira učinkovito recikliranje plastičnog otpada nastalog pri izlasku takvog proizvoda iz uporabe i on obuhvaća dva glavna pristupa recikliranju; recikliranje zatvorene petlje i recikliranje otvorene petlje. Što se tiče tehnoloških procesa recikliranja razlikujemo: mehaničko, fizičko, biološko, kemijsko i energijsko recikliranje. Ovaj rad je primjer tercijarnog recikliranja. Reciklažni proces koristi tehnološke procese kemijskog recikliranja pirolizu. Karbonizacijom PET materijala generiramo ugljik koji, ovisno o reakcijskim

uvjetima pri pirolizi, može biti više ili manje amorfne, odnosno grafitne strukture. Fascinantna i poželjna eletrička, mehanička i toplinska svojstva ugljičnog materijala pokazala su se idealna pri izradi anodnih materijala litijskih akumulatora. Litijski akumulatori danas su postali nezamjenjiv prijenosni element u službi pohrane energije, a funkcionalnost im je okarakterizirana naponom, strujom i unutarnjim otporom. Osim toga, ekološka prihvatljivost zadovoljava zahtjeve zelenog društvenog razvoja, a dug životni vijek omogućuje punjenje i pražnjenje stotine puta, bez pojave efekta pamćenja. Glavne komponente litijskog akumulatora su anoda, katoda, separator i bezvodni elektrolit. Komponente su smještene unutar kućišta akumulatora. Za izradu anode koriste se ugljični materijali određene morfološke strukture, dok je katoda sastavljena od oksida prijelaznih metala. Anodni prostor je od katodnog odvojen separatorom od poroznih polimera. Zbog reaktivnosti litija s vodom, elektrolit je otopina litijeve soli u organskom otapalu.

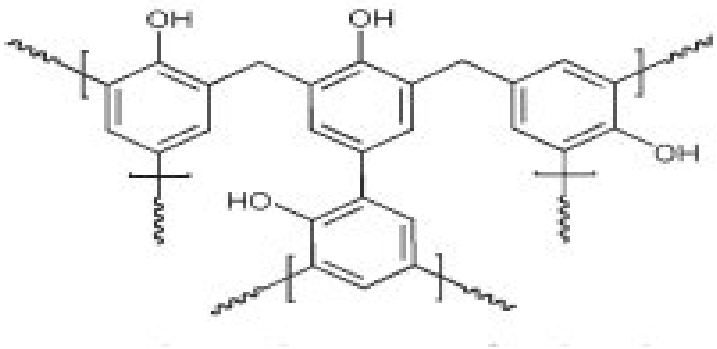
Važnost ovog rada jest upravo u poveznici između korištenja fosilnih sirovina kao izvora energije i zahtjeva za korištenjem zelenih i alternativnih izvora energije. Korištenje fosilnih sirovina kao izvora energije je jedan glavnih zagađivača Zemlje, a komercijalnu implementaciju možemo vidjeti u plastičnoj industriji i automobilnoj industriji, koje su apsolutno globalno prisutne. Potencijal alternativnih izvora energije leži upravo u razvoju i usavršavanju metoda za recikliranje miješanog plastičnog otpada i u tehnološkom napretku pri razvoju novih generacija električnih vozila. Potencijal karboniziranog PET ugljika i polimofnih mu materijala u tehnologijama izrade anodnog materijala litijskog akumulatora vektor je za čistiji planet s alternativnim izvorima obnovljive vrste energije.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1 PLASTIČNI POLIMERNI MATERIJALI

2.1.1 Povijest razvoja plastičnih materijala

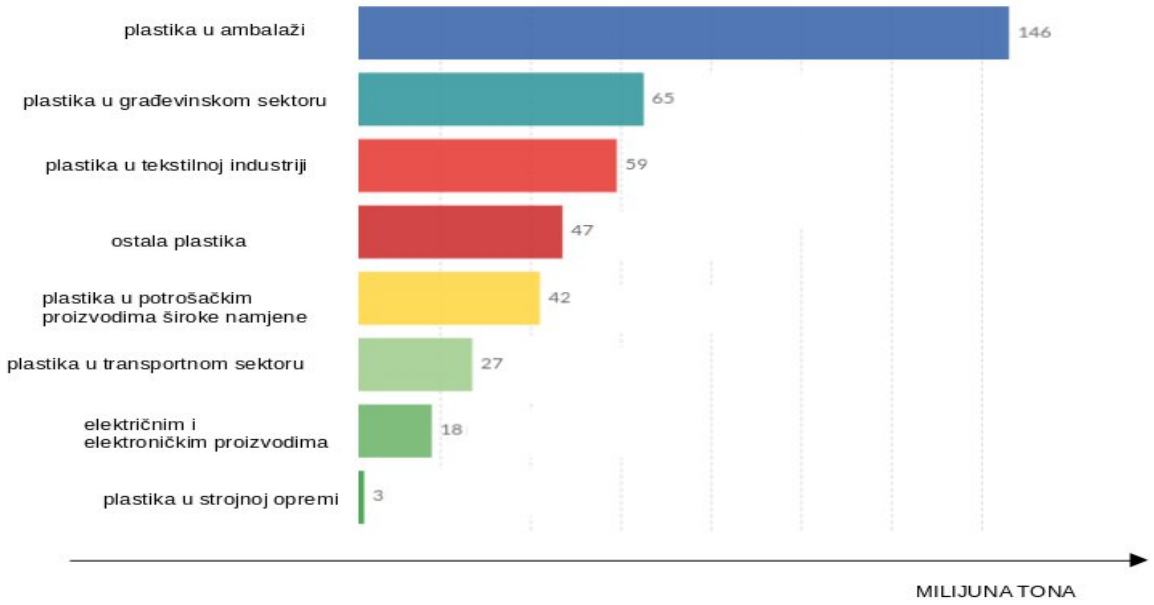
Danas je teško zamisliti svijet bez plastike ili sintetičkih polimera, ali s povijesnog aspekta, njihova masovna proizvodnja počela je tek 1950-ih godina. Ljudi su poznati po korištenju sirovina pronađenih u svom okruženju za stvaranje alata, izgradnju nastambi i skloništa, te poboljšanje učinkovitosti proizvodnih procesa. Priroda nam je pružila širok spektar korisnih materijala. Čovjekova težnja ka poboljšanju ovih materijala dovela je do izuma plastike [1].



Slika 1. Struktura fenol formaldehidnog bakelita [1]

Preteča onog što danas poznajemo kao plastiku bio je bakelit. Sintetizirao ga je Leo Hendrick Baekeland 1907. godine, dok je široj javnosti predstavljen 1909. godine na kemijskoj konferenciji [2]. Bakelit, termoreaktivna fenol formaldehidna smola, nastaje reakcijom kondenzacije fenola s formaldehidom, te mu strukturu možemo vidjeti na Slici 1.. Izvorno je sintetiziran kako bi služio kao sintetička zamjena za šelak, prirodnu plastomernu smolu, koja se koristila u materijalima za električnu izolaciju. Karakteristike sintetičkog polimera kao što su čvrstoća i relativno lako oblikovanje u kalupe, zajedno s niskim troškovima proizvodnje materijala, učinili su bakelit idealnim materijalom za masovnu proizvodnju. Iako je interes za bakelit bio gotovo trenutan, masovna proizvodnja za upotrebu u svakodnevne svrhe nije počela sve do kraja Drugog svjetskog rata. Bakelit je tako korišten u proizvodnji avionskih motora, pilotskih naočala, bežičnih i radio telefona, držača i drški oružja i noževa te vojnog domoljubnog nakita [2].

Završetkom Drugog svjetskog rata zabilježen je izvanredan rast industrije plastičnih polimera. Industrija plastičnih polimera nadmašila je gotovo svu industrijsku proizvodnju sintetički proizvedenih materijala, s iznimkom materijala koji se koriste u građevinskom sektoru poput cementa, betona i primjesa betona, čelika i raznih metalnih legura, građevinskih adheziva i slično [3]. Kada govorimo o sudbini plastičnih polimernih materijala bitan faktor je u koju svrhu, odnosno za koji proizvod, je sintetiziran dani polimer. S obzirom na to razlikujemo osam kategorija plastičnih proizvoda, koje možemo vidjeti na Slici 2. [4].



Slika 2. Kategorije plastičnih proizvoda [3]

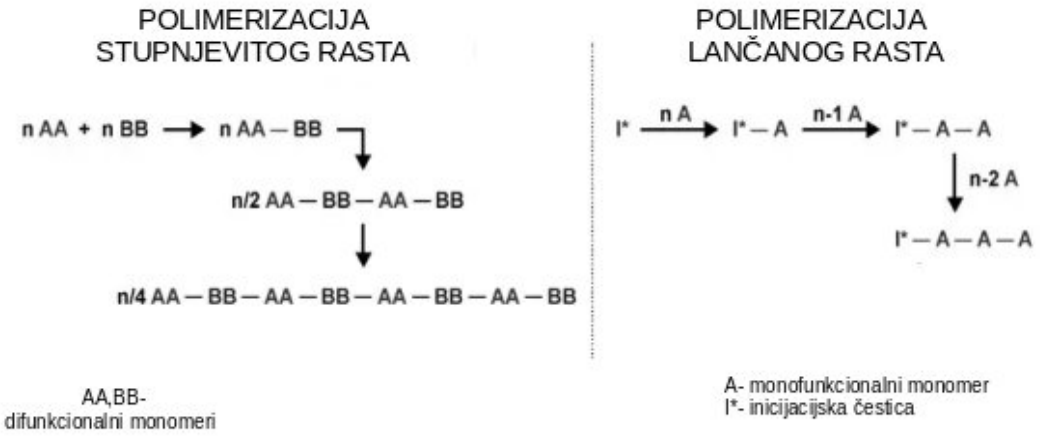
Plastične proizvode kroz osam sektora industrijske uporabe razvrstavamo na sljedeći način: plastika u ambalaži, plastika u potrošačkim proizvodima široke namjene, plastika u električnim i elektroničkim proizvodima, plastika u transportnom sektoru, plastika u industrijskoj/strojnoj opremi, plastika u građevinskom sektoru, plastika u tekstilnoj industriji te ostala plastika [3]. Iz priloženih statističkih podataka na Slici 2 vidimo da su plastični polimerni materijali različito raspodijeljeni kroz sektore u kojima se primjenjuju. Tako je, prosječno do 2015.godine, 35.9% ukupne količine plastičnih materijala proizvedeno za ambalažne namjene, 16% za građevinski sektor, 14.5% za tekstilnu industriju, 10.3% za potrošačke proizvode široke namjene, 6.6% za transportni sektor, 4.4% za električne i elektroničke proizvode, 0.7% za strojnu opremu te 11.5% za ostale namjene. Prema posljednjim podacima, od 2015. godine pa sve do danas, 44.8% ukupne količine

proizvedenih plastičnih polimera koristi se u ambalažne svrhe (prvenstveno LDPE, HDPE, PP i PET plastični polimeri), dok je sljedeća najveća upotreba zabilježena u građevinskoj industriji (uglavnom u obliku PVC plastičnih polimera) i iznosi 18.8% ukupne proizvedene količine. S obzirom na prirodu korištenja, većina ambalaže kreirana je za jednokratnu uporabu i procijenjeno je da je prosječni vijek trajanja takvih materijala manji od godinu dana. Plastični polimerni materijali implementirani u druge sektore pokazuju znatno dulji vijek trajanja. Tako plastični polimerni materijali u građevinskoj industriji pokazuju prosječan vijek trajanja od 35 godina, 20 godina u strojnoj industriji, 13 godina u transportnom sustavu, 8 godina u električkim i elektroničkim proizvodima, 5 godina u tekstilnoj industriji i 3 godine u proizvodima komercijalne upotrebe [3] [5]. U ostalim kategorijama, za koje je prosječno proizvedeno 25 Mt polimernih plastičnih materijala, redistribucija je kako slijedi: 34% se koristi kao plastifikatori, 28% kao punila, 13% kao usporivači gorenja, 6% kao antioksidansi, 5% kao modifikatori udara i 5% kao stabilizatori topline [5]. Na odgovorno ponašanje pri masovnoj proizvodnji polimernih plastičnih materijala, njihovoj konzumaciji i upravljanju otpadom, upozoravali su i autori knjige "Plastic", prvi puta objavljene 1941. godine, Yarsley i Couzens te objašnjavaju kako su mogućnosti primjene plastike u društvu modernoga čovjeka gotovo neiscrpne. Ako uzmemo u obzir da 1941. godine masovna proizvodnja plastike nije prelazila količinu od milijun tona godišnje, plastični polimerni materijali su se već uvelike koristili u raznim proizvodima, od kućanskih uređaja i potrepština, do dijelova uključenih u transportni sektor [6]. Iako su negativni antropogeni utjecaji materijala korištenih u građevinskom sektoru predmet rasprave opće javnosti već duže vrijeme, negativni antropogeni utjecaji koje plastični polimeri i materijali proizvedenih iz njih prouzrokuju od veće su važnosti [3]. Razlog tome upravo je životni vijek uporabe materijala koji su načinjeni od plastičnih polimera. Naime, većina sintetski proizvedenih materijala u građevinskom sektoru je nakon implementacije u određenu svrhu, još uvijek postojana. S druge strane imamo plastične materijale koji se, zbog redukcije uporabe višekratntne plastične ambalaže te porasta inovativnosti u dizajniranju i sintezi, masnovno proizvode za jednokratnu upotrebu. Masovno korištenje jednokratne plastične ambalaže uzrokovalo je povećanje udjela plastičnog otpada u komunalnom krutom otpadu, koji se u odnosu na ukupni maseni udio krutog otpada povećao s manje od 1%, koliko je iznosio 1960-ih godina, na više od 10%, već do 2015. godine [3]. Taj fenomen se posebno može zapaziti u zemljama sa srednjim i visokim nacionalnim dohotkom. Pri tome nacionalni dohodak definiramo kako ukupnu vrijednost svih usluga i

robe koja se proizvede u određenoj zemlji i prihod koji dolazi iz inozemstva, u određenom razdoblju, većinom promatran na godišnoj bazi [3] . Razvojem novih metoda za proizvodnju polimera iz petrokemijskih sirovina, industrija plastike doživjela je naglu ekspanziju. Osnovne sirovine za proizvodnju plastike su sirova nafta i plin, te se otprilike 4% svjetske proizvodnje sirove nafte i plina koristi u tu svrhu. Kada se toj vrijednosti pridoda još 3 do 4% svjetske proizvodnje nafte i plina koja se koristi za osiguravanje energije za samu proizvodnju plastike, shvaćamo u kojoj je mjeri ovaj ciklus neodrživ [7].

2.1.2 Mehanizam sinteze plastičnih polimera

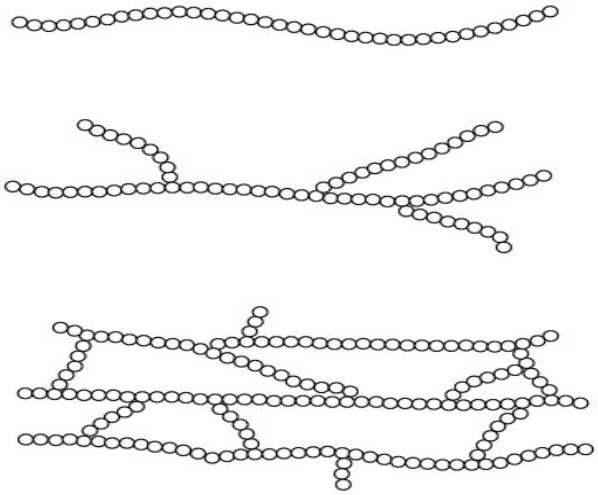
Prefiks *"poly"* potječe iz grčke riječi za "mnogo", dok grčki prefiks "*mono"* znači "pojedinačno" i ovdje se odnosi na jedan monomer. U sintezi mnogih polimera, monomeri su povezani na način da tvore jedan lanac koji se sastoji od kovalentno povezanih ponavljajućih jedinica. Ne postoji gornja granica u ograničenju broja ponavljajućih jedinica potrebnih za zadovoljavanje definicije polimera. Generalno je propisano da broj *n*, koji se također naziva stupnjem polimerizacije, mora biti dovoljno visok u onom kontekstu da se fizikalno-kemijska svojstva finalne molekule više ne mijenjaju značajno pri svakom dodavanju daljnje ponavljajuće jedinice [8]**.** Pojmom plastika opisujemo široki raspon polimernih materijala koji se, ovisno o namjeni proizvodnje, u pojedinim fazama sinteze mogu specifično funkcionalizirati. Svojstva plastičnih polimera uvelike ovise o tipu izabrane monomerne jedinice, vezama između svakog pojedinog monomera te intermolekularnim i intramolekularnim silama koje postoje između polimernih lanaca pojedinog plastičnog polimera. Sintetički plastični polimeri se većinom pripravljaju polimerizacijom monomera dobivenih iz fosilnih sirovina, a konačni plastični polimerni materijal funkcionalno je okarakteriziran svojstvima koja, između ostalog, ovise i o tome jesu li mu pri polimerizaciji dodani određeni kemijski aditivi i u slučaju da jesu, koji su aditivi korišteni [6]. Što se tiče reakcije sinteze plastičnih polimera, razlikujemo sintezu polimerizacijom stupnjevitog rasta i sintezu lančanog rasta čije generalne mehanizme reakcija možemo vidjeti na Slici 3.



Slika 3. prikaz generalnog toka reakcija pri polimerizaciji stupnjevitog rasta i polimerizaciji lančanog rasta

Navedene reakcije sinteze uvelike se razlikuju u mehanizmu (adicijski ili kondenzacijsko-eliminacijski), međuproduktima te u načinu na koji se molarna masa konačnog produkta povećava kao funkcija pretvorbe monomera i energije inicijacijskog koraka [8] . Osnovna razlika između polimerizacije stupnjevitog i lančanog rasta jest u tome što se u polimerizaciji lančanog rasta polimerni lanac uvijek povećava za jednu jedinicu monomera, dok se u polimerizaciji stupnjevitog rasta polimerni lanac se udvostručuje sa svakim korakom. Ključna razlika između adicijske polimerizacije i kondenzacijske polimerizacije jest u tome što je produkt adicijske polimerizacije isključivo i samo polimer, dok se pri kondenzacijskoj polimerizaciji uz generiranje polimera kao produkta opaža gubitak molekule male molekulske mase. Produkt polimerizacije lančanog rasta su linearni plastični polimeri, čiji shematski prikaz možemo vidjeti na Slici 4. Također, Slika 4. prikazuje i razgranati, odnosno umreženi polimer koji je produkt polimerizacije stupnjevitog rasta [8].

Oba mehanizma polimerizacije se, idealno, nastavljaju sve dok ne izreagira sav monomerni reaktantni materijal, odnosno do stopostotne konverzije monmera u polimerni materijal. No realne situacije su često upravo različite od onih idealnih, teorijskih, te je moguće naglo i neočekivano zaustavljanje reakcije ili odvijanje sporednih i neželjenih reakcija [8].



Slika 4. Prikaz linearne, razgranate i umrežene strukture polimernih lanaca

U slučaju da se takav scenarij odvije pri polikondenzacijskim reakcijama sinteze, pa čak i u završnim koracima, rezultirati će polimernim produktom koji je upola manji od željenog produkta, što rezultira niskim iskorištenjem, odnosno lošim rezultatom. U slučaju sinteze mehanizmomo adicijske polimerizacije, tako loše iskorištenje dogodilo bi se samo u situacijama ako bi se reakcija zaustavila nakon što je izreagiralo samo polovica monomernog reaktantnog materijala; čak štoviše, zaustavljanje takve reakcije adicijske polimerizacije nakon što izreagira 80-90% monomernih reaktanata i dalje će rezultirati poprilično dugim polimernim lancima, iako neće biti očekivane veličine. Bez obzira na mehanizam reakcije polimerizacije, važno je znati da je popratna reakcija, reakcija (za)gašenja (eng. quenching), čija je svrha zaustaviti proces polimerizacije nakon što je sintetizirani polimer dosegao željenu duljinu lanca ili molekulsku masu [8].

2.1.2.1 Adicijska polimerizacija

Adicijska polimerizacija odvija se na nezasićenim dvostukim C-C vezama ili otvaranjem C-C prstena. Mehanizam adicijske polimerizacije, u slučaju polimerizacije lančanog rasta nezasićenih spojeva, može biti iniciran radikalima, ionima ili katalizatorima prijelaznih metala. S obzirom na to, govorimo o radikalskoj, kationskoj, odnosno anionskoj polimerizaciji ili o katalitičkoj (koordinacijskoj) polimerizaciji. U slučaju stupnjevite

polimerizacije, adicijska reakcija potaknuta je toplinom i uključuje samo preuređivanje elektrona dvostruke veze jednog monomera u jednu vezu s drugim monomerom [8]. Adicijsku polimerizaciju lančanog rasta karakterizira prisutnost jednog monomera, inicijacija se odvija izrazito reaktivnom česticom te je u sam proces polimerizacije aktivno uključen mali dio monomernih molekula dok ostale molekule nisu reaktivne, odnosno, monomeri ne mogu reagirati sami sa sobom nego samo s inicijaciskom reaktivnom česticom. Konačan lanac brzo raste do velike molekularne mase. Mehanizam reakcije započinje visokoenergijskom i nestabinom česticom koja se adira na osnovnu monomernu jedinicu i na taj način prenoseći svoj reaktivni karakter na tad novoinkorporiranu ponavljajuću monomernu jedinicu. Korak inicijacije potiče tako propagaciju; lančanu reakciju u kojoj se na rastući lanac kontinuirano adiraju monomerne jedinice, sve do terminacijskog koraka; trenutka kada nema više monomera ili se krenu odvijati neželjene nuspojave (u vidu neželjenih reakcija i produkata). U slučaju polimerizacije otvaranjem prstena, pokretačka snaga proizlazi iz otvaranja i opuštanja napetosti prstena te samim time takvi monomeri lako podliježu polimerizaciji lančanog rasta. Produkt polimerizacije lančanog rasta su linearni plastični polimeri [8] [10]. Adicijska polimerizacija može, osim polimerizacije lančanog rasta, biti mehanizam odvijanja stupnjevite polimerizacije i to reakcija adicije uključuje samo premješnjatnje elektrona dvostruke veze jednog monomera u jednostruku vezu s drugom monomernom jedinicom.

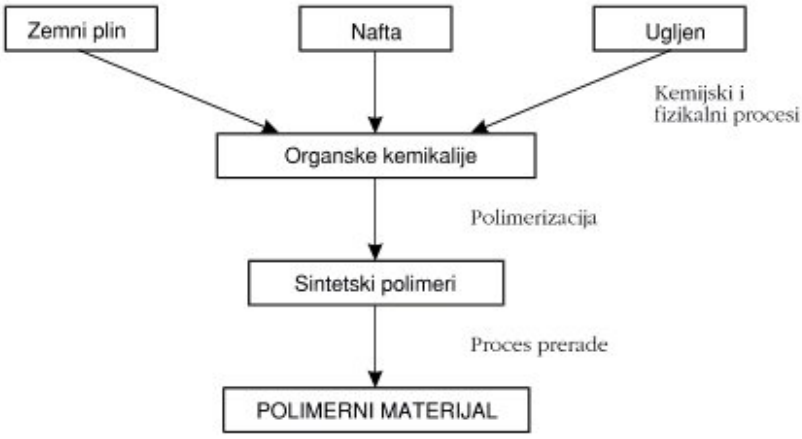
2.1.2.2 Kondenzacijska polimerizacija

Polimerizacija stupnjevitog rasta generalno se odvija stvaranjem C-X veze i iako se polimeri ovog tipa mogu smatrati naizmjeničnim kopolimerima, monomernu ponavljajuću jedinicu uglavnom definiramo kao kombinirani ostatak. Kondenzacijsku polimerizaciju karakterizira aktivacija toplinom što za posljedicu ima dehidraciju ili dehidrataciju. Za razliku od adicijske polimerizacije, u ovom slučaju je nemoguće razlikovati aktivne od pasivnih čestica. Svaki novonastali monomer, odnosno kombinirani ostatak, proizlazi iz svakog prethodnog pojedinog reakcijskog koraka te ima istu rektivnost i uključenost u nastavak reakcije kao i izvorni monomer. Svaka daljnja pretvorba monomera, odnosno kombiniranog ostatka ovisi isključivo o statističkim mogućnostima. Također, za razliku od adicijske polimerizacije, u ovoj situaciji su svi međuprodukti stabilni i mogu se izolirati. Uvjet za odvijanje reakcije

polikondenzacije je postojanje monomernih jedinica s funkcionalnim skupinama koje međusobno mogu stvarati kovalentnu vezu [8] [10]. U reakcijama polikondenzacije najčešće postoje dva različita monomera od kojih niti jedan ne bi bio podložan polimerizaciji sam od sebe, nego su međusobno komplementarni, odnosno jedan drugome predstavljaju odgovarajući reaktivni agens. Također, nije rijetka pojava višefunkcionalnih monomera- u tom slučaju funkcionalnost opisuje broj reaktivnih funkcionalnih skupina. U slučaju da su oba monomera difukncionalna odvija se sljedeće: jedna funkcionalna skupina prvog difunkcionalnog monomera reagira sa jednom funkcionalnom drugog difunkcionalnog monomera, ostavljajući drugu funkcionalnu skupinu "otvorenom" za daljnji nastavak toka reakcije. Iz tog razloga svaki difunkcionalni monomer može uspostaviti veze s dva druga monomera, što posredno uzrokuje formiranje lanca. Multifunkcionalnost monomera ključna je stavka polikondenzacijskim reakcijama. Reakcije polikondenzacije konačan produkt velike molekularna mase generiraju sporije nego adicijske reakcije polimerizacije [8] [10]. Mehanizmom polikondenzacije nastaju polimeri razgranate i umrežene strukture čija je priroda rasta eksponencijalna.

2.1.3 Tehnologije oblikovanja i prerade polimernih materijala

Sljedeći korak u proizvodnji plastičnog materijala, nakon sinteze plastičnog polimera, jest oblikovanje polimernog matriksa u konačni oblik. Znanstvenici zaduženi za razvoj polimernih plastičnih materijala su u posljednjih nekoliko desetaka godina razvili i usavršili različite tehnologije obrade i oblikovanja polimernih materijala. Bez obzira na brojne tehnike obrade i oblikovanja, važno je napomenuti da se svi oblici ne mogu postići svim postupcima, niti se svi polimeri mogu obraditi svim tehnikama. U pravilu, polimerne makromolekule proizvode se u jednom laboratoriju, odnosno postrojenju, namijenjenom isključivo za to, koji proizvedenu polimernu sirovinu šalje sljedećem laboratoriju, to jest prerađivaču, a shemu tehnološkog procesa možemo vidjeti na Slici 5. Linearni polimeri najčešće se dostavljaju u obliku praha ili granula, dok se polimeri koji zahtijevaju umrežavanje isporučuju kao više ili manje viskozne tekućine [8].



Slika 5. Shematski prikaz tehnološkog procesa [11]

Tehnike obrade i oblikovanje polimernih materijala u dvije kategorije i s obzirom na to razlikujemo procese primarnog oblikovanja ili praoblikovanja i procese preoblikovanja [12] . Procesi primarnog oblikovanja, kao što i sam naziv govori, uzimaju polimernu sirovinu bez oblika poput praha ili granula i transformiraju ju u kohezivni materijal koji je i ujedno više ili manje gotov proizvod ili poluproizvod. Ovi tipovi ukalupljenih (polu)proizvoda su u većini slučajeva samo sirovine za daljnju preradu i preoblikovanje. Procesi preoblikovanja su zapravo najvažnije tehnike obrade poluproizvoda, gdje vrijedi pravilo da je postupak uspješniji što se manje materijala dodaje ili uklanja pri navedenom procesu. Nakon primarnog oblikovanja i preoblikovanja slijede procesi prerade plastike od kojih je važno istaknuti spajanje-zavarivanje i postupke odvajanja te postupke premazivanja i završne obrade. U principu, generalni postupak proizvodnje uključuje nabavku sirovog polimera kojem se dodaju aditivi prije nego li se transformira u konačni proizvod.

Aditivi se mogu dodati na u zasebnom koraku obrade te se taj postupak naziva sastavljanjem ili za vrijeme primarne faze oblikovanja dok se polimer dovodi do savljitljive temperature. Aditivi korišteni pri proizvodnji plastičnih polimera mogu se kategorizirati u nekoliko skupina, od kojih su među važnijima:

- Omekšivači ili omekšivala; utječu na snižavanje temperaturue stakliša i time olakšavaju preradu polimera; mogu poboljšati svojstva rastezljivosti, savitljivosti i žilavosti.
- Stabilizatori; imaju ulogu produžanja vijeka trajanja gotovog proizvoda. Najčešća je upotreba toplinskih stabilizatora i svjetlosnih stabilizatora.

- Antioksidansi; imaju ulogu usporavanja procesa razgradnje nastale oksidacijom.
- Dodaci za sprečavanje gorenja; najčešće korišteni su aluminijev oksid i silicijev dioksid, ali česta je upotreba i halogenih elemenata jer stvaraju zaštitni sloj na površini gotovog proizvoda izloženog plamenu.
- Punila; su inertni dodaci u obliku vlakana ili praha koji se dodaju polimerima u količini do 25 % ukupnog volumena.
- Vlakna; u polimer se ugrađuju o obliku niti u količini 50 do 80 % ukupnog volumena i bitno poboljšavaju mehaničke karakteristike proizvoda. Najčešća je upotreba staklenih i ugljičnih vlakna.
- Antistatici; imaju ulogu sprječavanja nabijanja površine plastičnog polimera statičkim elektricitetom.
- Pjenila; zadaća im je stvoriti veliku količinu zatvorenih ili otvorenih pora i mjehurića u polimernom materijalu.
- Pigmenti i bojila; utječu na boju konačnog proizvoda i mogu biti organskog ili anorganskog porijekla [8].

Sam postupak oblikovanja čisto je fizički postupak. Oblikovanje termoplastičnih polimera, linearne stukture, izvodi se na način da se materijal zagrijava sve dok njegova viskoznost ne dosegne razinu koja će omogućiti oblikovanje te se potom podvrgava procesu oblikovanja u željeni proizvod nakon kojeg slijedi hlađenje. Postupak se može ponavljati sve dok materijal može izdržati toplinsko naprezanje. Kod termosetova, umrežene i razgranate strukture, situacija je drugačija i oni se mogu oblikovati samo jednom. Razgranata struktura prilikom zagrijavanja podliježe umrežavanju tako da su konačni proizvodi netopljivi i netaljivi. Daljnje preoblikovanje nije moguće, iako je moguće međusobno sjedinjenje takvih materijala ljepljenjem ili izrezivanjem u konačni oblik za upotrebu. Neki od najvažnijih procesa oblikovanja su ekstrudiranje, injekcijsko prešanje, kalandriranje i lijevanje [8]**.** Ekstrudiranje je najčešće primijenjena tehnologija oblikovanja polimernih materijala. To je postupak oblikovanja protiskivanjem polimera kroz mlaznicu. Koekstrudiranje je poseban oblik ekstrudiranja čiji su produkt kompozitne višeslojne tvorevine. Kalandriranje je kontinuirani postupak proizvodnje filmova ili folija viskoznog polimera njegovim propuštanjem između parova valjaka kalandra. Lijevanje je ciklički postupak oblikovanja ulijevanjem polimera u temperirani kalup, a nastali produkt, odnosno taljevina, poprima

oblik kalupa. Najbitniji ciklički postupak preradbe polimera jest injekcijsko prešanje, a sam postupak uključuje injekciju polimera u temperirani kalup. Hlađenje te polimerizacija i umrežavanje procesi su kojima završava oblikovanje polimernog materijala. Preoblikovanje je postupak obrade polimernog materijala za vrijeme kojeg se mijenja oblik polimernog materijala nastalog primarnim oblikovanjem. Završna forma također se postiže hlađenjem te polimerizacijom i/ili umrežavanjem. Polimerni materijali mogu se preoblikovati u toplom i u hladnom stanju. Za toplo preoblikovanje, polimerni materijal mora biti gumenih karakteristika, dok je za hladno preoblikovanje važno da je materijal karakteriziran visokom sposobnošću deformacije i rastezljivosti, a u isto vrijeme ne smije biti krhak [12].

2.1.4 Sistematizacija i svojstva plastičnih polimera

Plastični polimeri mogu se sistematizirati s obzirom na [11]:

a) Postanak → s obzirom na to razlikujemo prirodne (biopolimere) ili sintetičke (plastične) polimere.

b) Kemijski sastav → s obzirom na to razlikujemo organske ili anorganske plastične polimere te homopolimere i kopolimere.

c) Reakciju polimerizacije → s obzirom na to je li mehanizam adicijski ili kondenzacijski razlikujemo linearne, razgranate ili umrežene polimere.

d) Fizička svojstva → s obzirom na to razlikujemo na elastomere, vlakna i plastične mase.

e) Morfološku strukturu → s obzirom na to polimeri mogu biti amorfni, polukristalasti ili kristalasti.

f) Ponašanje pri zagrijavanju → s obzirom na to razlikujemo termoplaste i termosetove.

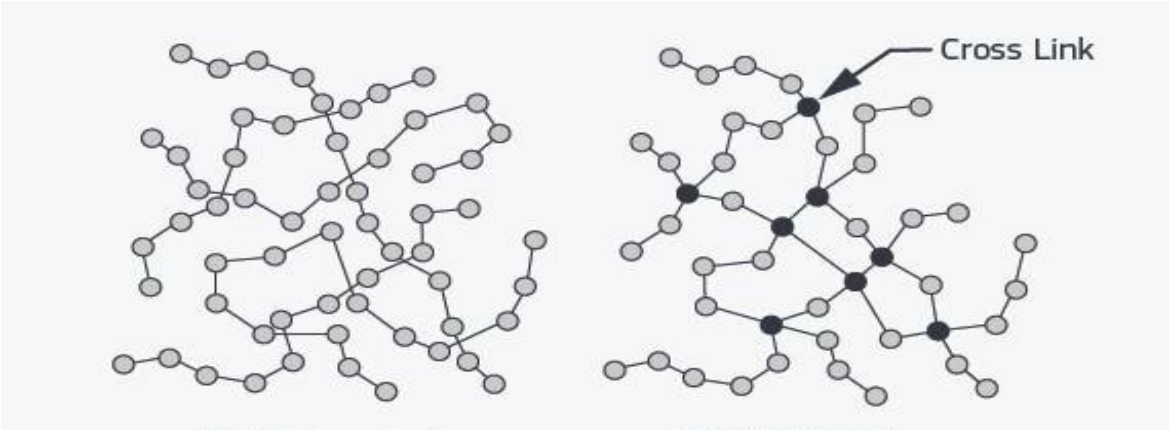
Homopolimeri su polimeri izgrađeni od jedne vrste monomera, dok su kopolimeri izgrađeni od dvije ili više monomera [11]. Uzevši u obzir sve navedene načine s obzirom na koje se može izvršiti sistematizacija polimera, generalno je opće prihvaćena glavna podjela plastičnih polimera na dvije osnovne skupine, termoplaste i termosetove te unutar svake njezine brojne podvrste. Termosetovi su tekući ili mekani plastični polimeri koji se zagrijavanjem ireverzibilno prevode u kruti polimerni plastični materijal. Termoplasti su plastični polimeri koji se pod utjecajem topline, odnosno zagrijavanjem, mogu topiti i

prerađivati gotovo nebrojen broj puta; zagrijavanjem se rastapaju, hlađenjem očvršćuju. Dodatna karakteristika termoplasta jest da prilikom zamrzavanja postaju nalik staklu te su izrazito podložni lomu. Kao rezultat toga, termoplastični materijali mogu se mehanički reciklirati. Glavna strukturalna razlika proizlazi iz toga jesu li polimerni lanci plastičnog materijala umreženi ili slobodni te se daljnja sistematizacija provodi uzimajući to u obzir [13].

2.1.4.1 Sistematizacija s obzirom na mehanizam polimerizacije

Sinteza termoplastičnih polimera temelji se na mehanizmu adicijske polimerizacije. Polimerni lanci u termoplastičnim materijalima međusobno su neovisni te mogu djelovati samo slabim intermolekularnim silama i upravo iz tog razloga se relativno lako razdvajaju pri zagrijavanju, dajući izrazito fleksibilan materijal koji se lako može (pre)oblikovati [14] . Struktura polimernih lanaca termoplasta vidljiva je na Slici 6.. Konačnu formu termoplastični materijal dobiva procesima ekstrudiranja, oblikovanja puhanjem, rotacijskog prešanja, termooblikovanja i injekcijskog prešanja. Kao i svaki materijal, termoplastični polimerni materijali imaju svoje prednosti i nedostatke. Primarna prednost termoplastičnih materijala je širok spektar njihove primjene. Sekundarne prednosti termoplastičnih materijala proizlaze iz sljedećih osobina: lagni su, čvrsti, a fleksibilni, relativno niskih troškova obrade, izuzetno su ljepljivi za metale, visoka im je mogućnost recikliranja, otporni su na udarce, lako se preoblikuju, otporni su na koroziju, deterdžente i razne kemikalije, električni su izolatori te su estetski vrhunski završni slojevi produljenog roka trajanja. S druge strane, postoje određeni nedostaci termoplastičnih materijala. Primarno ograničenje korištenja termoplastičnih materijala proizlazi iz njihovog relativno niskog tališta. Naime, pri izlaganju ekstremno visokim temperaturama termoplastični materijal može neželjeno omekšati što posredno uzrokuje deformacije i gubitak pojedinih fizičkih svojstava. Također, određene vrste termoplastičnih materijala koje ne odlikuje najviši stupanj kvalitete, mogu se otopiti već i pri dužem izlaganju sunčevoj svjetlosti. Uz to, određene vrste termoplastičnih materijala mogu pokazivati nižu otpornost na organska otapala, druge ugljikovodike i visoko polarna otapala. Pokazuju i sklonost fizikalnim i strukturalnim oštećenjima kada se materijal repetitivno i iznova rasteže, te slabe pod izlaganjem dugotrajnim opterećenjima od strane

fizičkog tereta primijenjenog na njih što se dodatno potencira što je niža temperatura topljenja pojedinog termoplastičnog materijala [15].



Slika 6. prikaz strukture termoplastičnih (lijevo) i termoreakrivnih materijala [16]

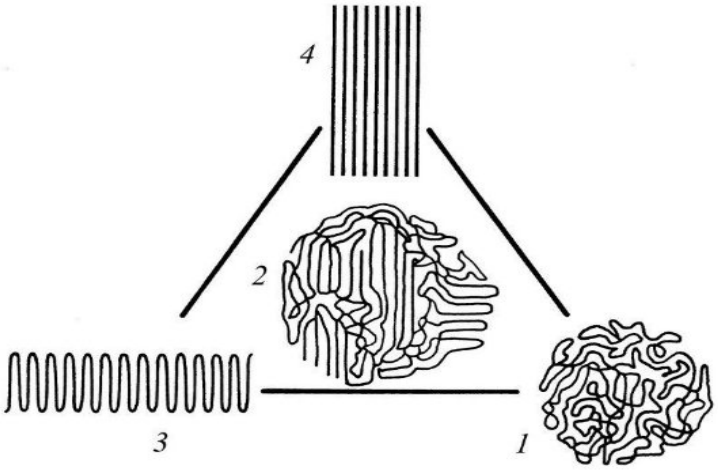
S druge strane polimerni lanci termosetova međusobno su umreženi (eng.*cross linked*), a struktura polimernih lanaca vidljiva je na Slici 6. Prisutnost umreženih polimernih lanaca povezuje cjelokupnu strukturu i čini cijeli polimer čvršćim i snažnijim. Nazivamo ih još i termoreaktivnim ili termootpornim plastičnim polimerima. U početku su takvi tipovi polimera tekućine ili mekane krutine. Toplina koja se otpušta zagrijavanjem takvih plastičnih polimera daje energiju koja direktno uzrokuje kemijske reakcije koje povećavaju umrežavanje polimernih lanaca čime se generira netopiva i netaljiva polimerna mreža i plastika se stvrdnjava [14]. Osim topline, stvrdnjavanje se može inducirati i prikladnim zračenjem. Brzinu stvrdnjavanja može povećati primjena povišenog tlaka ili dodavanje katalizatora u procesu sinteze. Sinteza termoreaktivnih polimera temelji se na mehanizmu kondenzacijske polimerizacije. Jednom umreženi termoreaktivni polimer ne može se topiti za daljnje preoblikovanje i prenamjenu. Konačan oblik takvog materijala dobiva se taljenjem, prešanjem ili injekcijskim prešanjem. Kvaliteta konačnog termoreaktivnog materijala ovisi o stupnju umrežavanja postavljenom za vrijeme proizvodnje i oblikovanja. Termoreaktivni materijali također pokazuju određene prednosti i nedostatke. Niz prednosti njihove primjene leži u njihovoj izrazitoj sposobnosti zadržavanja konstruirane forme čak i kada ih se zagrijava. To termoreaktivne materijale čini idealnim za izradu trajnih dijelova i velikih čvrstih oblika. Nadalje, iako su lomljivi, pokazuju izvrsne atribute trajnosti. Navedenim svojstvima su se pokazali kao odlična i jeftinija zamjena za metalne dijelove.

Ostale prednosti termoreaktivnih plastičnih materijala nad metalnim su: mogućnost dopuštenih odstupanja, izbor boje i teksture površine tj. izvrsna estetska obrada, visok omjer čvrstoće, mase i performansa, niska toplinska vodljivost, izvrsna dielektrična čvrstoća, otpornost na koroziju i utjecaje vode, smanjeni proizvodni troškovi i troškovi postavljanja, otpornost na visoke temperature te visoka mehanička svojstva. S druge strane, postoje i određeni nedostaci termoreaktivnih materijala. Nedostaci koji se opažaju su kako slijedi: niska početna viskoznost, mala tlačna čvrstoća, niska duktilnost te nemogućnost prenamjene i recikliranja [15].

2.1.4.2 Sistematizacija s obzirom ponašanje pri zagrijavanju

Osim generalne podjele plastičnih polimera na termoplastične i termoreaktivne, predložena je detaljnija sistematizacija koja razvrstava plastične polimere na plastomere, elastomere, duromere i elastoplastomere [12].

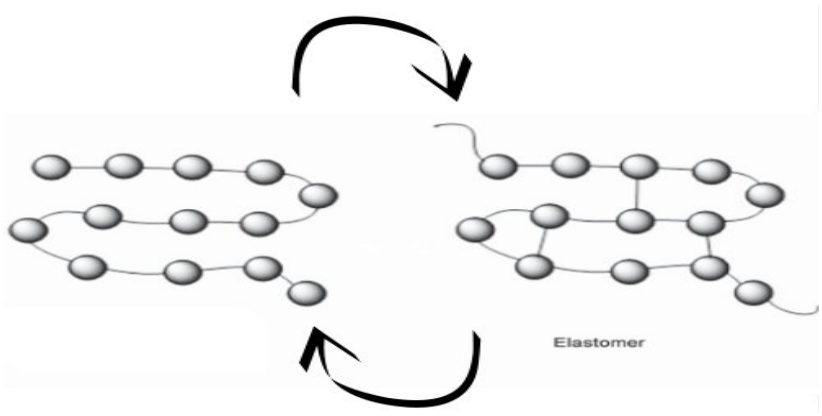
Plastomeri su (termoplastični) materijali čiju strukturu karakteriziraju linearni i razgranati polimerni lanci koji su međusobno povezani samo sekundarnim, odnosno intermolekularnim, vezama. Sinteza plastomera prati adicijski mehanizam polimerizacije. Karakteristike koje ih odlikuju su taljivost i topljivost. Zagrijavanje ovakvih materijala uzrokuje popuštanje i kidanje intermolekularnih veza čime oni prelaze u taljevinu; pri hlađenju dolazi do ponovnog uspostavljanja intermolekularnih sila i materijal postaje ponovno krut. Karakteristike intermolekularnih veza pojedinog plastomera utječu na to koliko ciklusa zagrijavanja i hlađenja pojedini plastomer može podnijeti; što je de facto zauvijek. Moguće ih je mehanički obraditi, tj. reciklirati. Većina komercijalno korištenih plastomera su amorfni spojevi. Amorfne plastomere karakterizira prozirnost, krhkost, te su slabije kemijske postojanosti. Manji dio komercijalno korištenih plastomera su kristalasti spojevi što znači da osim kristalne, sadrže i amorfnu strukturu te omjer udjela koje obje strukture imaju u plastomernom materijalu izravno utječe na njegova preradbena svojstva i namjenu. Udio kristalne strukture u takvim spojevima izražava se stupnjem kristalnosti s tim da što je on viši, materijal je gušći, tvrđi, krući i postojanjiji. Viši udio amorfne strukture poboljšava fleksibilnost i preradljivost materijala, a shematski prikaz potencijalnih morfologija vidljiv ja na Slici 7. [12].



Slika 7. prikaz morfologije kristalastog polimera (1-4; amorfna, amorfno-kristalna, kristalna-savijena, kristalna-izdužena) [17]

Elastomeri ili gume, imaju djelomično umreženu strukturu koja je posljedica toga što su im polimerni lanci međusobno povezani i intramolekularnim i intermolekularnim vezama. Elastomerni materijali su netaljivi i netopljivi, ali imaju svojstvo bubrenja. Zbog intermolekularnih veza zagrijavanjem mogu omekšati, ali upravo zbog toga što sadrže i intramolekularne veze nikada se ne mogu rastaliti. Takve materijale najbolje možemo definirati kao materijale sa visokom sposobnošću elastičnih deformacija, kojima se materijal nastoji opirati nasumičnim preraspoređivanjem polimernih lanaca. Osim elastomera, niti jedan materijal ne pokazuje takvo svojstvo elastičnosti te se upravo iz tog razloga takvi materijali nazivaju gume. Iako je glavno svojstvo guma elastičnost karakteriziraju ih i druga svojstva poput: nepropusnosti za vodu i zrak, postojanost pri temperaturama iznad 200°C ili savitljivosti na temperaturama nižim od -100°C [12].

Elastoplastomeri su, kao posebna skupina plastičnih polimera, materijali koji se pri povišenim temperaturama ponašaju kao plastomeri, a pri niskim temperaturama kao elastomeri. Takvo ponašanje proizlazi iz njihove djelomično umrežene strukture, koju možemo vidjeti na Slici 8. Taljivi su, topljivi i bubre. Upravo iz dualne prirode ponašanja, koja proizlazi iz prisutnosti intramolekularnih i intermolekularnih veza u polimeru, elastomeri se prerađuju kao plastomeri, a koriste kao elastomeri [12]. Sinteza elastomera i elastoplastomera prati kondenzacijsko-eliminacijski mehanizam polimerizacije.



Slika 8. Prikazuje strukturu elastoplastomera; strijelice su modifikacija preuzete slike i označavaju strukturu elastoplastomera, koja je ovisno o temperaturi, strukturalno između elastometa i plastsomera (termoplasta) [18]

Duromeri su (termoreaktivni) materijali koje karakterizira gusto prostorno umrežena amorfna struktura. Uzrok tako visoko umrežene strukture leži u prirodi veza koje su isključivo intramolekularne. Karakterističnost ovakvih materijala jest da su oni netaljivi, netopljivi i ne bubre. Zagrijavanjem ne omekšavaju niti ih je moguće rastaliti. Eventualno mekšanje i taljenje strukture kod duromera opaža se samo u fazi proizvodnje. Duromerni pretpolimeri ili taljevine se mogu preoblikovati u željeni oblik te se onda provodi reakcija kondenzacijske polimerizacije. S obzirom na načine proizvodnje i prerade možemo ih dalje klasificirati kao: temperaturno aktivirane sustave, katalizatorom aktivirane sustave i duromerne sustave aktivirane smješavanjem [12].

2.1.5 Svojstva plastičnih polimera

Morfologija polimera izravno utječe na njegova mehanička, fizička, kemijska i toplinska svostva. Amorfnim materijalima su pri sobnoj temperaturi polimerni lanci u neuređenom, nasumičnom i zamršenom stanju. Kao posljedica toga, amorfne polimerne materijale pri sobnoj temperaturi krarakterizira svojstvno krutosti i lomljivosti. Međutim, kada takve amorfne polimere zagrijavamo, induciramo molekularno gibanje i takva plastika postupno postaje mekša i fleksibilnija. Polukristalični materijali, s druge strane, imaju sposobnost zadržati određenu količinu topline bez da omekšaju ili se deformiraju Međutim, ako se jednom dosegne temperatura tališta, polukristalični polimeri brzo mijenjaju stanje iz krutog

u tekućinu niske viskoznosti [1] [8]. Osim morfologije, na svojstva plastičnog polimernog materijala itekako utječe arhitektura polimera. Pojam artitektura polimera opisuje način grananja i vezivanja polimernih lanaca, arhitekturom definiramo jesu li polimerni lanci linearni, razgranati ili umreženi. Osim načina na koji se polimerni lanci pružaju i međusobno povezuju, arhitekturom opisujemo i od kakvih su polimera materijali građeni, jesu li u pitanju homopolimeri ili heteropolimeri. Naime, što je polimer više razgranatog to je krući; i obrnuto. U izravnoj korelaciji s razinom umreženosti polimernog meterijala jest njegova snaga i to na način da je više umreženi polimerni materijal jači, te ga je teže otopiti; i obrnuto. Što se tiče konstitucije samog polimera, prisutnost polarnih bočnih ogranaka na polimernoj okosnici pojačava privlačenje između slojeva polimernih lanaca, čineći takve polimere jačima. Navedena svojstva, morfologija i arhitektura polimera izravni su uzročnici svojstava koje će neki polimerni materijal sadržavati, no postoje čimbenici koji mogu djelovati kao potencijatori ili inhibitori danih svojstava. Najvažniji faktori koji utječu na mehanička, fizička, kemijska i toplinska svostva nekog polimera su temperatura okoline te dužina i s time usko povezana, molekularna masa polimera ili polimernog lanca. Poznato je da su polimerni materijali osjetljivi na promjene temperature i to na način da im se fleksibilnost i tlačna čvrstoća smanjuju u funkciji porasta temperature. Dužina lanca i njegova masa, diretkno su povezana s jačinom polimernog materijala i to na način da je jači onaj polimer kojem je polimerni lanac duži i/ili veće molekularne mase [11] [19].

Fizikalna svojstva polimera [20]:

- TLAČNA ČVRSTOĆA - opisuje svojstvo polimera da se produljuje bez loma; tlačna čvrstoća izravno utječe na fizičku čvrstoću i trajnost.
- ELASTIČNOST - opisuje svojstvo polimera da pod utjecajem vanjske sile mijenjaju svoj oblik ili volumen, ali i da se, nakon prestanka djelovanja vanjske sile, vraćaju u prvobitno stanje.
- TVRDOĆA - opisuje otpornost polimernog materijala trajnim deformacijama; polimerni materijali su generalno otporni na trošenja, ogrebotine i mehanička oštećenja.
- KRISTALIČNOST - kako je već objašnjeno, manji stupanj morfološke uređenosti povezan je s amorfnošću polimernog materijala, dok su kristalasti polimeri visokog stupnja morfološke uređenosti.

- TALIŠTE I LEDIŠTE - ovisno o prisutnosti intermolekularnih i intramolekularnih sila, te ovisno o dužini lanca, definirana je i točka tališta i vrelišta na način da su jači polimeri oni polimeri s višim točkama tališta i vrelišta.
- TEMPERATURA STAKLENOG PRIJELAZA - je temperatura na kojoj se viskozno ili gumeno stanje amorfnog ili polukristalnog polimera mijenja u krhko, staklasto stanje. Ovo je reverzibilan prijelaz; ispod temperature staklastog prijelaza, polimeri su tvrdi i kruti poput stakla; iznad temperature staklastog prijelaza, polimeri pokazuju viskozna ili gumena svojstva s manje krutosti.
- GUSTOĆA - opisuje jesu li polimerni materijali visoke ili niske gustoće.
- TOPLINSKI KAPACITET/TOPLINSKA VODLJIVOST - kapacitet definiramo kao toplinu koju mora apsorbirati jedan kilogram polimernog materijala da bi mu se temperatura povećala za 1K; dok vodljivost opisuje sposobnost polimera da djeluje kao toplinski izolator.
- KOEFICIJENT TOPLINSKOG ŠIRENJA - opisuje stupanj kojim se polimer širi ili skuplja pri izlaganju ektremno niskim i/ili visokim temperaturama.
- PROPUSNOST - opisuje tendenciju i mogućnost čestica da prolaze kroz polimerne materijale; ovisi o morfološkim i arhitektonskim karakteristikama polimera.
- VISKOZNOST - je mjera unutarnjeg trenja, odnosno mjera otpora tečenju(toku protoka); viskoznost polimera uvijek je veća od one odgovarajućeg monomera .
- INDEKS LOMA - definira se kao omjer brzina svjetlosti i upadnog kuta svjetlosti u vakuumu u odnosu na brzinu i zakretanje svjetlosti kad prolazi kroz polimer
- OTPORNOST NA ELEKTRIČNU STRUJU/ DIELEKTRIČNOST - svojstvo je većine polimera te su polimerni materijali generalno loši vodiči električne energije. Danas su u uporabi vodljivi polimeri koji ispoljavaju to svojstvo zbog konjugiranih dvostrukih C-C veza.

Kemijska svojstva polimera [20]:

- REAKTIVNOST - upravo jaka kovalentna veza koja nastaje polimerizacijom, te potencijalna prisutnost drugih intermolekularnih sila između polimernih lanaca utječe na reaktivnost polimernog materijala Generalno su polimeri niske reaktivnosti i otporni su na kemikalije.

- REKTIVNE SKUPINE - građa monomernih jedinica utječe na polarnost polimera i na prirodu intermolekularnih veza između polimernih lanaca Bočni lanci na kojima su prisutne karbonilne i amidne skupine odgovorni su za stvaranje vodikovih veza.
- ADHEZIVNOST – odnosno, prijanjajuće svojstvno polimera, je tendencija da se slične ili različite površine lijepe jedna za drugu.
- (BIO)RAZGRADIVOST - je svojstvo prirodnih polimera, dok se sintetički polimeri ne mogu razgraditi.

Mehanička svojstva polimera [20]:

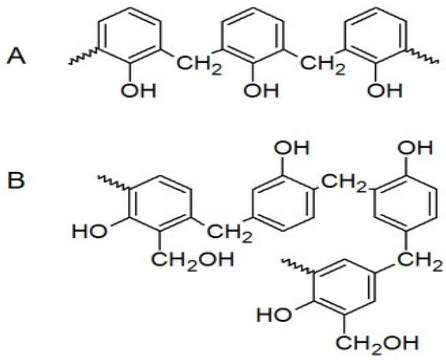
- SNAGA - je definirana kao minimalna sila ili naprezanje potrebno za razbijanje polimernog materijala. Jačina polimera direktno je proporcionalna morfološkoj i arhitekturnoj konstrukciji polimenog materijala. Osim prirode pružanja i veznja polimernih lanaca, molekularna težina je također potencirajući faktor snage.
- DUKTILNOST - je sposobnost polimera da podnese deformaciju bez krhkog loma i ovisi o stupnju kristaličnosti, arhitekturi lanca i molekularnoj težini.
- POSTOTAK ELONGACIJE - mjera je produženja polimernog lanca bez pojave deformacija.
- ČVRSTOĆA/KRUTOST POLIMERA - određena je povržinom ispod krivulje naprezanja i deformacije, a defnitamo ju kao otpornost na deformaciju.
- YOUNGOV MODUL - omjer je tlačnog stresa na koji je polimer izložen i tlačnog naprezanja kojim se tome opire. Opisuje koliko lako se polimer može rastegnuti i deformirati, odnosno, mjera je krutnosti polimera.
- ŽILAVOST - je sposobnost materijala da plastičnom deformacijom razgradi naprezanja i na taj način povisi otpornost materijala na krhki lom. Test njihalom koristi se procjenu sposobnosti materijala da izdrži udarna opterećenja.
- VISOKOELASTIČNOST - opisuje svojstvo materijala koji se istovremeno ponaša elastično i plastično. Na takvom polimernom materijalu nakon prestanka djelovanja sile uočava se usporena elastičnost ili djelomična deformacija.

2.1.6 Termoreaktivni polimerni materijali (duromeri)

Tijekom zadnjih nekoliko godina opažena je značajna promjena u stopi rasta primjene termoreaktivnih plastičnih materijala. Prednosti termoreaktivnih plastičnih materijala upravo su posljedica njihovih svojstava jer termoreaktivni materijali nude poboljšanja kemijske otpornosti, toplinske otpornosti te strukturni integritet [19]. Rad na poboljšanju procesa sinteze, obrade i proizvodnje je konstantan i s ciljem što bolje adaptacije na nove i komplicirane industrijske aplikacije. Termoreaktivni materijali kakvi se danas razvijaju zadovoljavaju specifikacije materijala velikog broja drugih materijala u jednom, sve to uz pristupačnije i značajno niže troškove. Serijskom proizvodnjom se lako mogu zadovoljiti masovne potrebe, zadržavajući pritom zahtjev za visokokvalitetnim proizvodom. Još bitniji faktor jest prednost primjene postupka injekcijskog prešanja pri obradi i proizvodnji konačne forme željenog materijala, čime se omogućuje kreiranje širokog asortimana proizvoda raznih veličina, raznoliko kompliciranih i detaljnih oblika, koji se ne može proizvesti metalima ili termoplastičnim materijalima [8] [19]. Upravo zbog fizikalno-kemijskih svojstava koja odlikuje termoreaktivne materijale, našli su put ka implementaciji u raznim industrijama: IT sektoru, automobilskoj i zrakoplovnoj industriji, energetskom sektoru vezanom uz naftu, plin i sunce. Termoreaktivni plastični polimeri koje karakterizira dodatna otpornost na visoke temperature pojavljuju se kao ključne komponente ljepila, premaza, preprega i kompozita visokih performansi. To se posebice može opaziti u zrakoplovnoj i vojno obrambenoj industriji gdje su takve termoreaktivne polimerne smole uspjele konkurirati upotrebi metalnih i keramičkih kompozita te se sada implementiraju u konstrukciju krila i trupa, dijelove motora, opremu za slijetanje i kao dio satelitske opreme [21]. Iako takvi termoreaktivni polimeri imaju nižu radnu temperaturu od metala i keramike, imaju bolju otpornost na zamor od keramike i u gotovo svim slučajevima su lakši od većine metala [14] [22]. Termoreaktivne materijale osim u industijskom sektoru možemo opaziti i u svakodnevnom životnom okruženju; od električnih kućišta i komponente za kućansku namjenu, u izolatorima, toplinskim štitovima, prekidačima, komponentama motora ili klipovima disk kočnica. Iako postoje brojne klase termoreaktivnih polimera, no u ovome radu istaknuti su samo neki[21].

2.1.6.1 Fenol (formaldehidne) smole (PF)

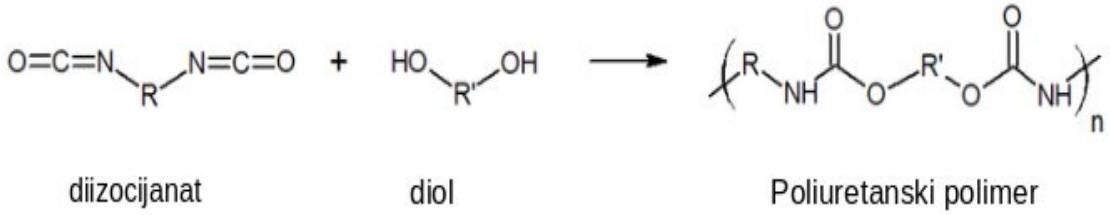
Ovaj tip termoraktivnih smola su najstarije i najjeftinije smole proizvedene u tolikim količinama. Mogu se podijeliti na novolake i resole [14] [22]. Za potpunu polimerizaciju novolacima je potrebno sredstvo za umrežavanje, dok je u slučaju resola ona samoinducirana zbog prisutnosti reaktivnih bočnih skupina. Fenolne smole se generalno pripravljaju adicijskom polimerizacijom fenola s formaldehidom, a ovisno o odabiru katalizatora, dobivamo konačne produkte. U slučaju kiselo katalizirane polimerizacije produkt su novolaci, dok bazom katalizirana polimerizacija rezultira resolima čije strukture su prikazane na Slici 9. [14] [22]. Lako su obradivi i podložni dodatnim funkcionalizacijama te lagani. Osim toga, odlikuje ih odlična otpornost na koroziju i na visoke temperature. Ostale karakteristike uključuju nisku apsorpciju vlage, visoka dielektrična čvrstoća i generalno jako dobar omjer cijene i kvalitete. Fenol formaldehidne smole se koriste u premazima, raznim kompozitima i ljepilima [19]. Osim toga, fenolni polimerni materijali dostupni su u raznim konfiguracijama te tako npr. mogu biti ojačani staklenim vlaknima, ugljičnim vlaknima ili različitim punilima i kombinacijama aditiva, naravno, prilagođenim zahtjevima specifičnih industrija i/ili primjena. Zbog svoje niske zapaljivosti, niske proizvodnje otrovnih plinova i sporog otpuštanja topline često se koriste kao dio rješenja u zrakoplovnoj i transportnoj industriji [14] [23].



Slika 9. Struktura fenolformaldehidnih smola;A-topljive fenolne smole;B-gumene fenolne smole; za potpuno umrežene fenolne smole koristi se oznaka C-smole [22]

2.1.6.2 Poliuretani (PUR)

Poliuretani su jedna od najvećih klasa polimera koje također odlikuje sposobnost prilagodbe za širok spektar namjena. Sintetiziraju se reakcijom organskog diizocijanata sa diolnim spojem, što dovodi do formiranja i povezivanja uretanskih veza u okosnici molekule, a reakciju sinteze i strukture poliuretanske okosnice možemo vidjeti na Slici 10. [14] [22].



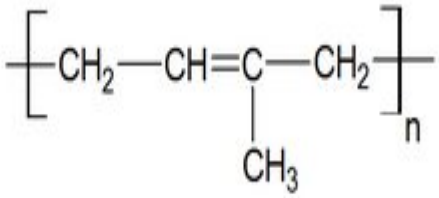
Slika 10. Prikazuje reakciju nastanka poliuretanske okosnice [22]

Svojstva uvelike ovise o strukturi polimerne okosnice. Upravo visoka reaktivnost izocijanata omogućuje poliuretanima provedbu reakcije injekcijskog prešanja i proizvodnju ljepila i premza za brzo stvrdnjavanje. Osim toga, mogu se oblikovati da postignu visoku razinu čvrštoće ili fleksibilnosti [19]. Većina spojeva je relativno dobro otporna na naftu, (aromatske) ugljikovodike, kisik i ozon. Značajni nedostaci takvih materijala jesu njihova osjetljivost na mikrobiološke napade te tendencija gubljenja boje pri izlaganju UV svjetlu. Primjenjivost poliuretana vidimo iz široke implementacije u razne proizvode, uključujući fleksibilne i krute pjene, premaze, brtvile, ljepila [14] [22].

2.1.6.3 Prirodne gume (NR)

Hevea guma jedina je nesintetska guma. Komercijalno je dostupna i u upotrebi od početka 20. stoljeća. Prirodni je elastomer koji se dobiva iz soka stabla Hevea Brasiliensis, potpuno je biorazgradiv i sastoji se uglavnom od cis-1,4-poliizoprena [14] [22]. Strukturu polimerne okosnice poliizoprena možemo vidjeti na Slici 11.. Pri procesu proizvodnje često se miješaju s drugim primjesama poput ulja, punila, sredstvima za umrežavanje, antioksidansima i slično, što im obogućuje svestranu primjenu. Karakterizira ih dobra

otpornost na zamor što ih čini idealnim izborom za dinamičke primjene pri niskim vanjskim temperaturama. Vlačna čvrstoća, produljenje i otpornost na oštećenja izvrna je unutar radne temperature prirodnog kaučuka, koja je u rasponu od otprilike -50°C do +100°C. Nisu otporne na nepolarna otapala, goriva i naftna ulja. Loše su otporni na toplinu i podložni oksidativnoj razgradnji od strane ozona što uzrokuje razgradnju lanca i smanjenje mehaničkih svojstava. Česta je primjena prirodnih guma u nosačima protiv vibracija, pogonskim spojnicama, oprugama, ležajevima, gumicama i ljepilima [19] [22].

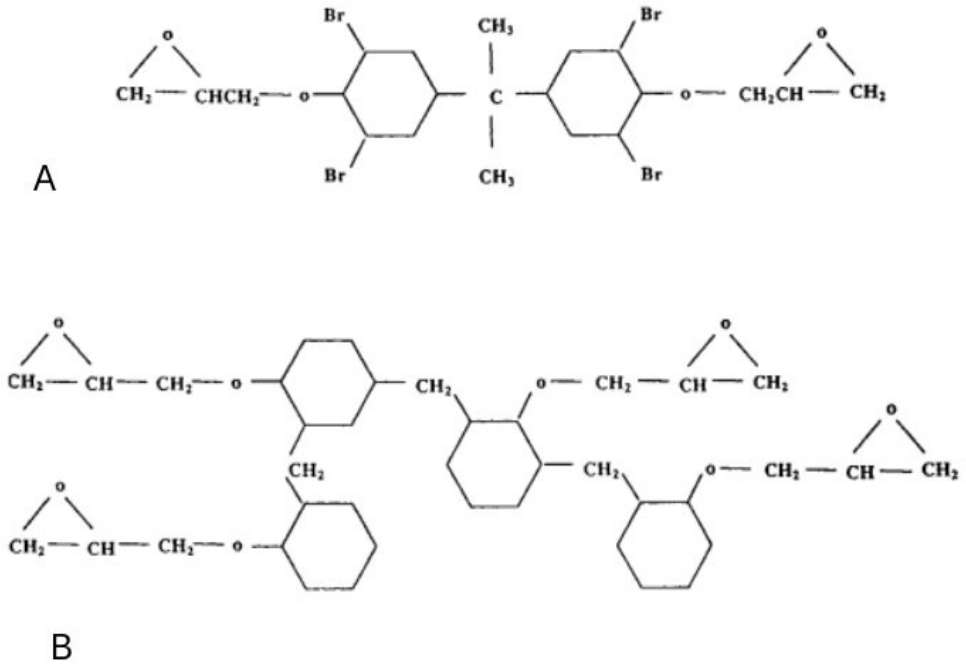


Slika 11. Polimerna okosnica prirodnih guma; cis-1,4-poliizopren [22]

2.1.6.4 Epoksi smole

Epoksi smole, također poznate i kao poliepoksidi, su daleko najpopularnija klasa termoreaktivnih smola visokih performansa. Spadaju u klasu termoreaktivnih pretpolimera i polimera koji sadrže barem jednu epoksidnu skupinu, a neke od mogućih struktura prikazane su na Slici 12.. Epoksi smole mogu reagirati (umrežiti se) ili same sa sobom katalitičkom homopolimerizacijom, ili mogu reagirati sa širokim spektrom ko-reaktanata, uključujući polifunkcionalne amine, karboksilne kiseline i anhidride kiselina, fenole, alkohole i tiole [19] [22]. Koreaktanti se još nazivaju i učvrščivaćima ili dopunskim sredstvima, a uloga im je potpomoći reakciju umrežavanja i time završiti polimerizaciju koju nazivamo i stvrdnjavanjem. Epoksi smole odlikuju dobra mehanička svojstva, visoka temperaturna i kemijska otpornost, međutim stupanj jačine mehaničkih svojstava i otpornosti uvelike ovisi o dopunskom sredstvu korištenom za umrežavanje i omjeru količine korištenog poliepoksida i odabranog koreaktanta. Osim toga, uporaba aditiva, plastifikatora ili punila, česta je praksa kako bi se proizveo produkt određenih karakteristika, ili kako bi se smanjili troškovi proizvodnje. Epoksi smole su širokog spektra primjene te se mogu implementirati u metalne premaze, sprejeve za impregnaciju i kapsuliranje eletroničkih i električnih

komponenti, materijale za toplinsko sučelje i visokonaponske izolacijske materijale [22]. Osim toga, nalaze primjenu i u plastici ojačanoj vlaknima i strukturnim ljepilima. Koriste se i u automobilskoj i zrakoplovnoj industriji kao ljepila otporna na udarce [14].

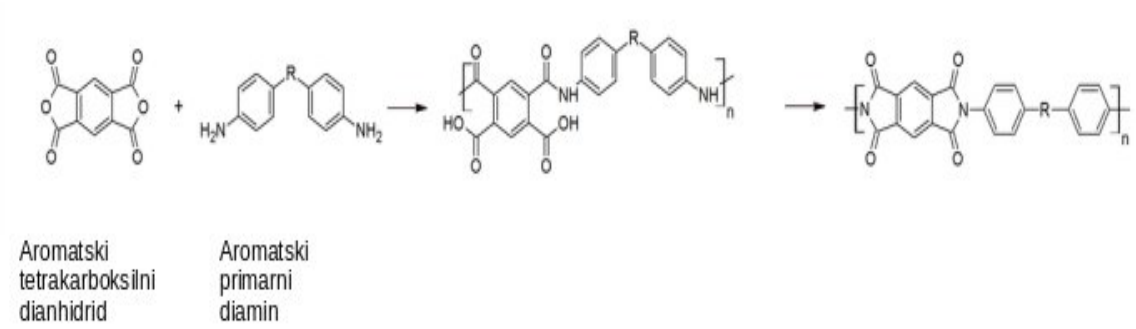


Slika 12. Difunkcionalna (A) i tetrafunkcionalna (B) struktura epoksidnih smola [14]

2.1.6.5 Poliimidi (PI)

Poliimidi su izrazito učinkovite industrijske smole sintetizirane kondenzacijom aromatskih primarnih diamina i aromatskih tetrakarboksilnih dianhidrida, a reakcija sinteze prikazana je na Slici 13. [19] [22] . Upravo zbog aromatične prirode prstena uz polimernu okosnicu, za poliimide su karakteristična izvanredna toplinska, mehanička i kemijska svojstva. No, postoje i određena ograničenja i nedostaci; proces obrade i proizvodnje izuzetno je skup i reakcijski uvjeri zahtijevaju visoke temperature obrade i ne mogu se koristiti iznad temperature staklastog prijelaza (osim nakon žarenja) [14] . S obzirom na to, često su idealan odabir za vrlo zahtjevne situacije gdje je potreban materijal koji odlikuje jaka mehanička čvrstoča u kombinaciji s visokom otpornošću na ekstremne temperature, koroziju i razna

oštećenja. Tipični primjeri takvih primjena uključuju čahure, lažajeve, utičnice i druge konstrukcijske dijelove ili predmete koji moraju opstati u svim uvjetima. Osim toga, poliimidi se koriste i u ljepilima otpornim na visoke temperature, toplinski vodljivim filmovima/slojevima, materijalima za filtirianje vrućih plinova u kemijskoj industriji te kao vlakna za odjeću koja štiti od topline [22] [14].



Slika 13. Reakcija kondenzacije tetrakarboksilnih dianhidrida i primarih amina; reakcija sinteze poliimida [22]

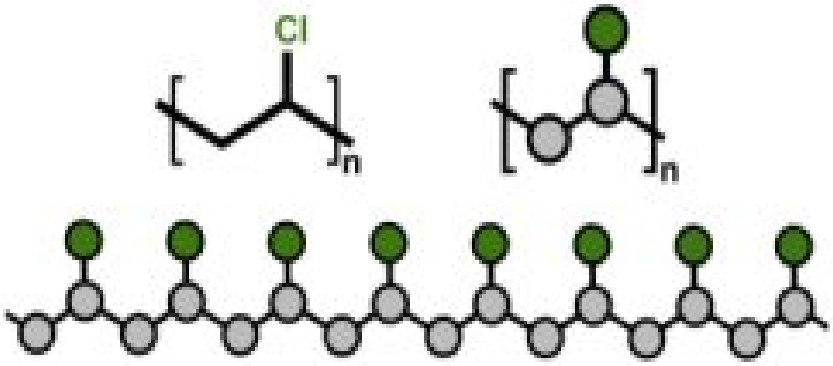
2.1.7 Termoplastični polimerni materijali

S obzirom na svrhu i namjenu, termoplastične polimerne materijale možemo podijeliti u dvije skupine: termoplastika široke namjene i konstrukcijska, odnosno specijalizirana termoplastika [1]. Temoplastični materijali široke namjene su popularni, proizvode se u velikim količinama, široko su dostupni, jeftini i korišteni. To je kategorija plastičnih materijala s kojom se srećemo na svakodnevnoj bazi, od koristi su nam, ali ih u većini slučajeva ne odlikuju neka posebno dobra mehanička svojstva. Konstukcijska termoplastika je specijalizirani tip materijala kojem su, ovisno o namjeni, poboljšana i prilagođena fizikalno-kemijska svojstva. To je kategorija plastičnih materijala koji mogu izdržati teške uvjete, jaki su i otporni na ekstremne promjene vremena, prilagođeni vremenskim nepogodama, otporni na trošenje i koroziju [22] . I iako su termoplastični materijali široke namjene dostupni i korišteni za svakodnevne potrebe, konstrukcijska termoplastika ima usmjereniju svrhu te se uglavnom koristi u industrijama poput: zrakoplovne, vojne, medicinske, farmacutske ili automobilske. Iako postoje brojni primjeri termoplastičnih

polimera, istaknuti su neki od najvažnijih u svakodnevnom životu i primjeni, i iz kojih su zapravo i izvedeni ostali [8] [14].

2.1.7.1 Polivinilklorid (PVC)

Polivinilklorid je bistri i uglavnom strukturalno amorfni termoplastični polimer s dobrom otpornošću na izvor plamena, čiju strukturu možemo vidjeti na Slici 14. Više od 90% PVC polimernih materijala proizvode se kao homopolimeri, ostatak se kopolimerizira drugim monomerima, uglavnom zbog poboljšanje fleksibilnosti i lakoće obrade. Kemijski čist polivinil klorid čvrst je, tvrd i niske fleksibilnosti. Kompatibilan je s mnogim plastifiatorima, što uvelike poboljšava njegovu čvrstoću, ali i fleksibilnost i žilavost [1] [14]. Glavna mana PVC materijala je loša otpornost prema toplini i svjetlosti; već pod umjerenom toplinom počinje dekompoziciju, tj. dehidroklorinaciju što za posljedicu ima intenzivno stvaranje boje i narušavanje prvotnih svojstava, te se iz tog razloga pri obradi i proizvodnji gotovo uvijek dodaju stabilizatori [1].

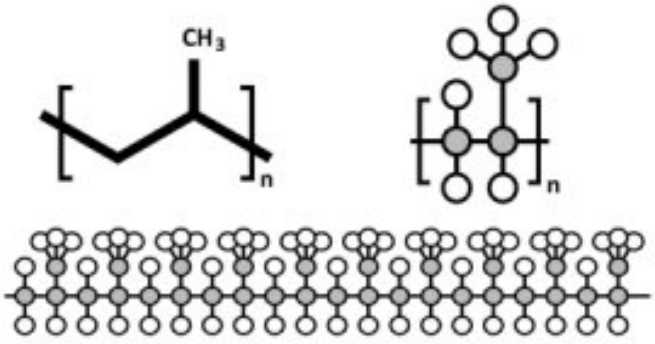


Slika 14. Polimerna okosnica PVC-a [1]

Kao česti kopolimeri korišteni su vinil acetat, viniliden klorid, dietil fumarat i dietil malonat [22]. Kopolimerizacija vinil acetatom poboljšava obradivost, povećava stabilnost, ali smanjuje točku omekšavanja. S druge strane, kopolimerizacija dietil fumaratom i dietil malonatom, rezultira još lakšom obradivosti, povećanoj fleksibilnosti, uz zadržavanje visoke temperature omekšavanja [22] [14]. Karakteristike PVC polimernih materijala su razlog zbog kojih se masovno koristi u građevinskoj industriji. Implementiran je u vodovodnim i

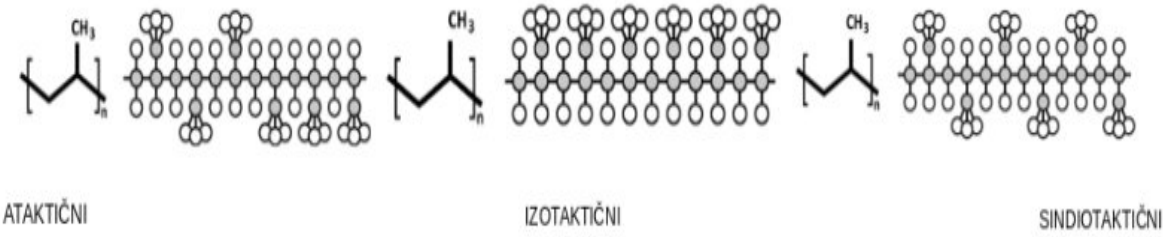
kanalizacijskim cijevima, okvirima prozora i vrata, podovima te u izolaciji žica i kabela. Izvan građevinskog sektora, primjenjiv je u proizvodnji obuće, sportske odjeće, dječjih igrački, ali i u industriji automobilskih dijelova poput presvlaka ili prostirki za pod [8] [14].

2.1.7.2 Polipropilen (PP)



Slika 15. Polimerna okosnica PP-a [1]

Polipropilen je, gledajući po količini proizvedenog termoplastičnog materijala, najproizvedeniji termoplastični polimer na svijetu, čija struktura je prikazana na Slici 15. [14]. Najveći dio komercijalno proizvedenog polipropilena je izotaktično, polukristalne strukture. Izotaktični polipropilen (i-PP) odlikuje relativno dobra fleksibilnost i optička prozirnost, ali je i relativno krhak. Kako bi se svojstvo čvrstoće, odnosno visoke otpornosti na mehainčka oštećenja i udarce, poboljšalo, ponekad se i-PP kopolimerizira s etilenom što dovodi do poboljšanja navedenih svojstava. Osim i-PP, postoje još dva oblika polipropilenskih polimera koja su u komercijalnoj primjeni; sindiotaktični i ataktični polipropilen, čije strukture možemo vidjeti na Slici 16. [1]. Ataktični PP je amorfne, nepravilne strukture te je samim time mekši i fleksibilniji od i-PP [22] [14]. Osim toga, visoka ljepljivost koja značajka je koja ataktički PP čini idealnim za primjenu u brtvilima i ljepilima. Sindiotaktični PP je s druge strane gotovo potpuno kristalne strukture, međutim ima značajno niže talište i temperaturu staklastog prijelaza što znači i lošija mehanička svojstva.

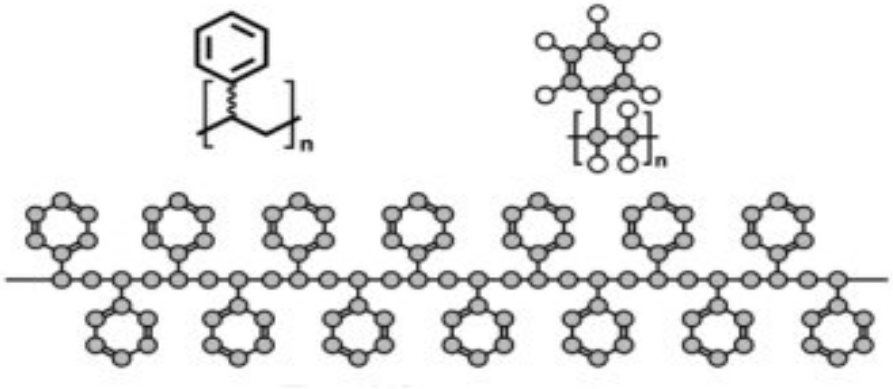


Slika 16 Različite konformacije PP-a [1]

Što se tiče primjene polipropilenskih polimera, ambalažna industrija je najveći potrošač, a potom slijede tekstilna i automobilska industrija. Upravo zbog niske cijene proizvodnje i obrade, kemijske inertnosti i već navedenih svojstava koja se mogu i dodatno modificirati, polipropilenski polimerni materijali su u brojnim proizvodnim procesima zamijenili metale, staklo, drvo i papir [1][14].

2.1.7.3 Polistiren (PS)

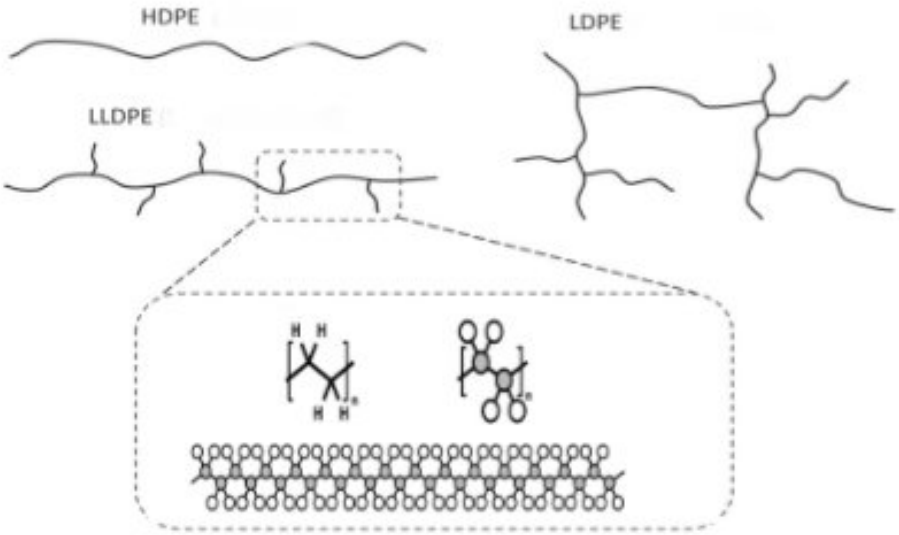
Polistiren je bistri, amorfni, nepolarni termoplastični polimer kojeg karakterizira laka obrada pomoću koje ga možemo transformirati u veliki broj poluproizvoda poput pjene, filmova i folija [1] [14]. Struktura polimerne okosnice polistirena prikazana je na Slici 17.. Također, lako je proizvesti i veliki broj proizvoda iz razloga što je polistiren viskozna tekućina iznad temperature staklastog prijelaza koja se može lako oblikovati. Polistiren je odličan električni izolator, izvrsne optičke prozirnosti, upravo zbog nedostatka kristalosti, te ga odlikuje dobra kemijska otpornosti na razjeđene kiseline i baze [22]. S druge strane, polistiren ima i nekoliko ograničenja. Takvi materijali nisu otporni na otapala ugljikovodika, podložni su oksidacijskoj degradaciji, te su osim toga relativno krhki. Neke od navedenih nedostataka moguće je sanirati kopolimerizacijom s drugim monomerima. Injekcijskim prešanjem nastaje velika raznolikost proizvoda i upravo zbog navedenih karakteristika, polistiren se pokazao kao materijal za mnoge primjene, od ambalaže za hranu, plastične odjeće za jednokratnu upotrebu, pa do dijelova za optičku, elektroničku, električnu i medicinsku primjenu [14].



Slika 17. Polimerna okosnica PS-a [1]

2.1.7.4 Polietilen (PE)

Polietilen je količinski najproizvedeniji termoplastični polimer na svijetu. Tri najvažnija tipa, ili kategorije smola, su kako slijedi: polietilen niske gustoće (eng, LDPE), polietilen linearne niske gustoće (eng. LLDPE) i polietilen visoke gustoće (eng. HDPE), a šematski prikaz njihove morfologije možemo vidjeti na Slici 18..



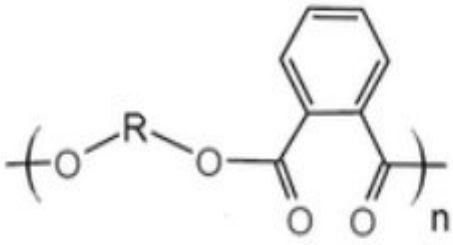
Slika 18. Strukturna okosnica PE; schematski prikaz struktura HDPE, LDPE I LLDPE [22] [1]

U kontekstu proizvodnje, najviše se proizvodi HDPE, nakon čega LLDPE, dok se LDPE nalazi na samom kraju. Glavne razlike među pojedinih kategorija su u molekulskoj masi, razini kristalnosti tj. gustoći, te u razgranatosti. Razina kristalosti je u tom slučaju glavni razlikovni faktor; manje razgranati polimerni lanci rezultiraju većom stupnjem kristalnosti [22]. HDPE struktura ima najmanje razgranatih polimernih lanaca od ostalih vrsta polietilena i najviše kristalasto uređenu strukturu. Čvrst je i tvrđi od LDPE, ali je i manje žilav i fleksibilan. S druge strane LDPE vrlo fleksibilan i žilav, ima visok stupanj razgranatosti polimernih lanaca, ali i dosta manji stupanj kristalnosti od HDPE što znači da je i manje čvrstoće i tvrdoće. Također LDPE ima znatno nižu temperaturu otklona topline i niže talište od HDPE. Niski troškovi proizvodnje, relativno jednostavna obrada, kemijska inertnost su čimbenici zbog kojih je industrija ambalaže najveći potrošač polietilena [1] [14]. PE materijali su toliko implementirani u industriji ambalaže da su zamijenili gotovo sve materijale koji su prije u tu svrhu bili korišteni. Zbog svojih karakteristika, polietilen je postao materijal namijenjen za masovnu proizvodnju i prodaju gotovo svih potrošačkih proizvoda kao što su npr. kante, cijevi, igračke, vrećice, omoti, boce, kutije[22].

2.1.7.5 Poliester

Poliesteri su trenutno jedna od najvažnijih klasa termoplastičnih polimera, a struktura polimerne okosnice prikazana je na Slici 19.. Jedan način sinteze je kondenzacijom dikarboksilne kiseline ili anhidrida karboksilne kiseline s diolom, uz eliminaciju vode. Druga opcija je polimerizacija otvaranjem prstena cikličkih estera ili cikličkih karbonata; laktona i oligomera [24]. S obzirom na prirodu okosnice, poliesteri se klasificiraju kao alifatski, polu-aromatični ili aromatični spojevi. Sinteza uz aromatične reaktante na konačni produkt utječe na način da poboljšava tvrdoću, krutost i otpornost na toplinu; dok alifatske karboksilne kiseline i dioli utječu na povećanje fleksibilnosti te snižavaju točku taljenja ili omekšavanja i time čine produkt lakše obradivim. Mogućnosti za manipulaciju karakteristikama sintetiziranog poliestera su brojne. Međutim, važno je napomenuti i da se potpuno alifatski ili potpuno aromatični poliesteri proizvode u jako malim količinama; alifatski PE imaju niske temperature taljenja ili staklastog prijelaza i lošu hidrolitičku stabilnost (uglavnom se koriste kao plastifikatori), dok su aromatični PE zbog visokog stupnja kristalnosti iznimno teški za daljnju obradu [1]. Najvažniji komercijalni poliesteri

su uglavnom polu-aromatični; amorfne strukture ako se stvrdnjavanje odvija brzim hlađenjem ili su polukristalični ako se stvrdnjavanje odvija polako, postepenim hlađenjem. [1] [26]. Takvi poliesteri se dalje mogu lako oblikovati prešanjem ili termoformirati; a ovisno o sintezi, odabranim reagensima i aditivima te postavljenim reakcijskim uvjetima mogu imati širok spektar poželjnih karakteristika; kao što su visoka čvrstoća i žilavost, dobra abrazija i otpornost na toplinu, dobra kemijska otpornost te izvrsna stabilnost konstrukcije, posebice ako su dodatno ojačani staklenim vlaknima. Najvažniji komercijalni poliesteri su polietilentereftalat (PET; detaljna razrada dalje u teksu rada) i polibutilentereftalat (PBT) [26].



Slika 19. Opća formula okosnice poliestera [26]

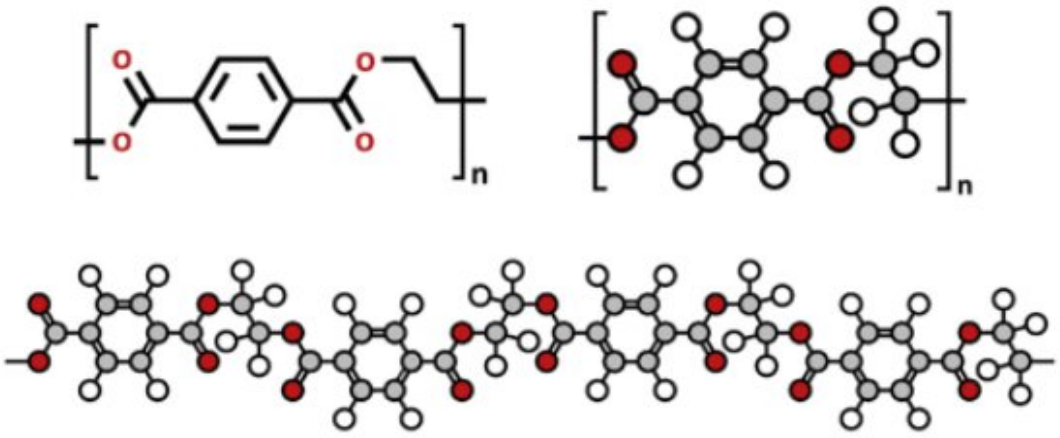
2.1.7.5.1 Biorazgradivi poliesteri

U zadnjih 20-ak godina velika je pozornost posvećena razvoju sintetskih protokola za proizvodnju i primjenu biorazgradivih polimera. Biorazgradive polimere možemo klasificirati s obzirom način sinteze na: polimere sintetizirane iz obnovljivih izvora i na polimene sintetizirane iz biorazgradivih polimera fosilnog podrijetla/mineralnih ulja. Najvažnija skupina biorazgradivih polimera su (biobazni) alifatski poliesteri, čiji su najvažniji predstavnici su polilaktična kiselina (PLA) i poliglikolna kiselina (PGA) Oba biobazna poliestera su biorazgradiva, biokompatibilna i oba imaju relativno visoko talište (160°C do 180°C) [26]. Međutim, praktične primjene često su bile ograničene njihovom krhkošću i financijskim zahtjevima sinteze, proizvodnje i prerade. Potencijal korištenja alifatskih poliestera pronađen je za primjeni u medicini i farmaceutskoj

tehnologiji, specifično, u sustavima za isporuku lijekova, zatvaranju rana, kirurškim šavovima, implantatima i tkivnom inženjeringu [1] [26]

2.1.8 Polietilentereftalatni plastični materijali

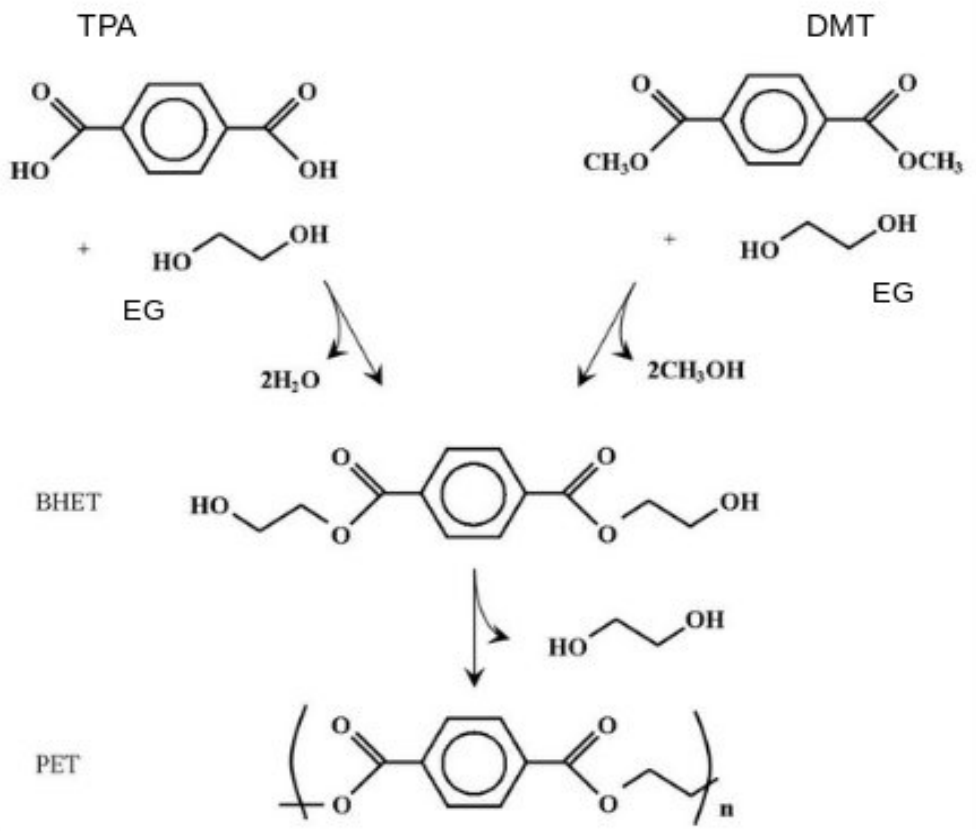
Polietilentereftalat je najvažniji komercijalni poliester. Prva poznata sinteza polietilentereftalata zabilježena je u Sjevernoj Americi, sredinom 1940-ih [14]. PET je proziran termoplastični polimer koji, ovisno o sintetskom pristupu, može biti amorfni ili polukristalasti. Priroda uređenosti ovisi o načinu stvrdnjavanja pri polimerizaciji; brzim hlađenjem generira se amorfni produkt, dok se pri postupnom hlađenju generira polukristalasti [8] [25] [26]. Strukturu polimerne okosnice polietilentereftalata možemo vidjeti na Slici 20.. Često se brkaju pojmovi PET-a i poliestera; iako je polietilentereftalat polimer koji spada u klasu poliesterskih termoplastičnih materijala, u nazivlju koristimo pojam "poliester" kada opisujemo primjenu u industriji vlakana i tekstilnoj industriji, dok se pri opisu korištenja u ambalažne i druge svrhe referiramo na " PET ili PET smole" [26] .



Slika 20 Polimerna okosnica polietilenteraftalatnog polimera [1]

2.1.8.1 Proizvodnja i prerada PET polimera

Potpuna proizvodnja PET-a je proces koji se odvija u 3, odnosno 4 faze. Polietilentereftalatni polimer se može, s obzirom na to koju reakciju odaberemo kao reakciju prve faze, sintetizirati na dva načina, koja su šematski prikazana na Slici 21. [27].



Slika 21. Shematski prikaz reakcijskih puteva sinteze PET-a [27]

Ako za sintezu PET-a u prvoj fazi odaberemo direktnu esterifikaciju, odvija se reakcija etilen-glikola (EG) i tereftalne kiseline (TPA) na temperaturi između 240°C do 260°C i tlaku između 300 i 500 kPa. Ako ipak za prvi korak odaberemo reakciju transesterifikacije, odvija se reakcija dimetil tereftalata (DMT) i etilen-glikola na temperaturi od 140°C do 220 °C i pri tlaku 100 kPa [14] .

Bez obzira na odabranu rutu za prvu fazu proizvodnje, obje reakcije generiraju isti produkt: bis(hidroksietil)tereftalat (BHET). Slijedi faza predpolimerizacije u kojem se bishidroksietiltereftalat polimerizira do stupnja polimerizacije od najviše 30. Reakcijski

uvjeti faze predpolimerizacijske reakcije uključuju temperaturu 250°C do 280 °C i tlak 2 do 3 kPa [14] .

Treća faza uključuje proces polikondenzacije koji se odvija uz prisutnost antimonova (III) oksida kao katalizatora i fosforne kiseline kao stabilizatora, te je ovo faza u kojem se stupanj polimerizacije odabire ovisno o tome za kakvu primjenu sintetiziramo naš produkt. Odabirom stupnja polikondenzacije do 100, pri temperaturi 270°C do 290 °C , tlaku 50 do 100 Pa, dobiveni PET polimer idealan je za primjene koje ne zahtijevaju veliku molekularnu masu ili viskoznost [14] . Za vrijeme treće faze ključno je kontinuirano odvoditi etilen-glikol kako se ne bi počela odvijati reakcija depolimerizacije PET polimera, što bi rezultiralo produktom neodgovarajuće molekularne mase i neodgovarajućih karakterističnih svojstava [14] .

Četvrta faza, odnosno polimerizacija u čvrstom stanju, korak je koji je potreban za proizvodnju PET polimera visoke molekulse mase. Stupanj polikondenzacije se povećava do 150, pri temperaturi 200°C do 240°C i tlaku od 100 kPa, u vremenskom intervalu od 5 do 25 sati [8] [25]. Tako dobiveni PET polimerni materijal je higroskopan i mora se sušiti prije daljnje obrade kao bi se spriječila hidrolitička degradacija. Glavni procesi prerade PET-a su ekstruzija, injekcijsko prešanje i modeliranje puhanjem. Najčešće se provode metode ekstruzije kako bi se proizveli filmovi ili folije PET polimera koje se, po potrebi, kasnije mogu termoformirati [1].

2.1.8.2 Stabilnost PET polimera

Pojavnost stabilnosti, odnosno mogućnosti zadržavanja prvotnih karakteristika, polimernih materijala bez obzira bilo koji neplanirani utjecaj, bilo tokom proizvodnje i tokom korištenja, naziva se otpornost materijala [14] [25].

U tom kontekstu provjerava se postojanost polimernih materijala s obzirom toplinske i atmosferske utjecaje, prisutnost i količinu UV zračenja, djelovanje kemikalija, ulja, benzina, kao i utjecaj mehaničkih naprezanja. U slučaju da bilo koji od navedenih utjecaja na polimer djeluje tako da mu mijenja strukturu, dolazi do degradacije. Degradacija uključuje postupno fragmentiranje i pucanje polimera na kraće lance sve do inicijalnog monomera. Polietilentereftalatni polimeri sadrže esterske funkcionalne skupiname koje su podložne razgradnji pri povišenim temperaturama, posebno u prisutnosti vlage. Upravo iz navedenih

razloga se pri sintezi dodaju razni aditivi kako bi se očuvala, odnosno ne bi narušila, specifična svojstva polimera kojeg smo, također za specifičnu svrhu i sintetizirali. U pravilu PET polimere odlikuje otpornost na alkohole, alifatske ugljikovodike, ulja i masti te razrijeđenih kiseline; umjerena otpornost na razrijeđene lužine, aromatske i halogenirane ugljikovodike [8].

2.1.8.3 Prednosti i nedostaci PET materijala

Iako je svaka izvedenica PET polimernog materijala posebna u smislu da se unaprijed pomno osmišljenom sintetskom rutom, uz pravilnu postavku reakcijskih uvjeta i pažljivo odabranim aditivima, može dobiti novi jedinstveni polimer, postoje određene karakteristike primjenjive na cijelu klasu polimera. Prednosti korištenja PET materijala proizlaze ih dobrog omjera cijene proizvodnje i kvalitete proizvoda. Transparenti su, lagani, ali opet čvrsti i strukturno stabilnih dimenzija. Uz to ih karakterizira i dobra otpornost na trošenje prilikom korištenja, ali i toplinsko starenje. Izuzetno niske difuzije vlage te izvrsne kemijske otpornosti. Također, posjeduju izvanredna električna svojstva. Dodatna prednost je velika mogućnost recikliranja [1] [14]. I iako je PET najviše korišten termoplastični materijal i se koristi u gotovo svim plastičnim proizvodima namjenjenim za svakodnevnu upotrebu, imaju i oni svoja ograničenja i nedostatke od kojih je možda najbitnija niska toplinska otpornost u usporedbi s drugim polimerima te poldložnost oksidaciji. Osim toga, nisu biorazgradivi [1] [14] .

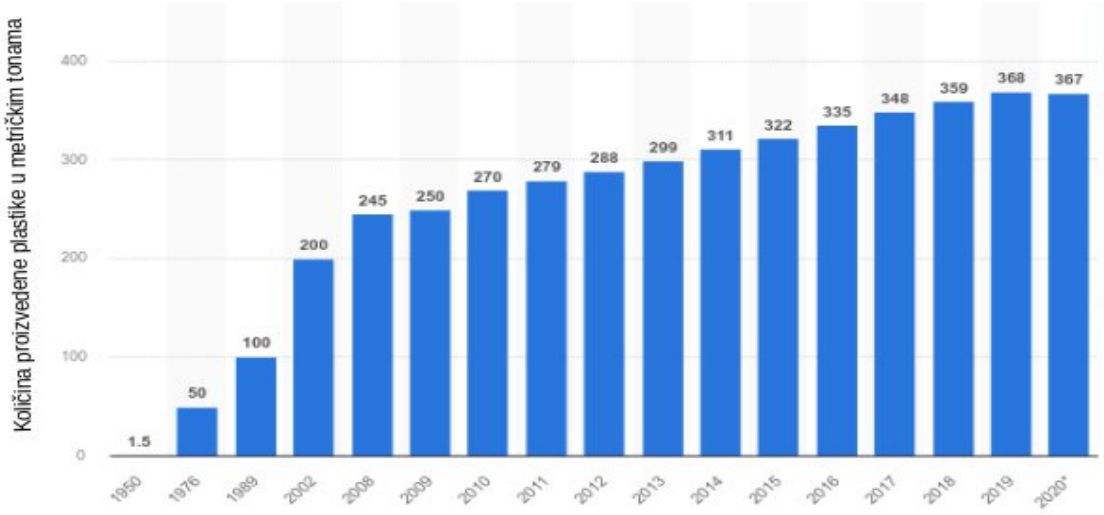
2.2. ERA ANTROPOCENA

2.2.1 Plastika kao globalni problem

Trenutna razina proizvodnje, upotrebe i (ne)pravomjernog odlaganja plastičnog otpada posredno generira nekolicinu ozbiljnih ekoloških problema koji će, ako im se ne pristupi s važnošću koju zaslužuju, rezultirati narušenjem homeostaze ekosustava [7]. Većina plastičnih polimernih materijala nije razgradiva niti biorazgradiva, čak štoviše, izuzetno je izdržljiv i trajan materijal i stoga će većina prethodno i trenutno proizvedenih polimera postojati barem desetljećima, vjerojatno i stoljećima, a nije isključiva vjerojatnost i tisućljećima. Čak i u slučaju (bio)razgradivih plastičnih polimernih materijala, čija fragmentacija i degradacija ovisi o lokalnim čimbenicima okoliša u kojem se nalazi, vijek trajanja nije kratak. Biorazgradivi plastični polimerni materijali za fragmentaciju i degradaciju, uz odgovarajuće lokalne čimbenike kao što su izloženost ultraljubičastom zračenju, zasićenosti atmosfere kisikom i temperaturi, zahtijevaju i prisutnost odgovarajućih mikroorganizama [7].

Proizvodnja plastike je odavno prerasla proizvodnju gotovo svih materijala koje stvorio čovjek i već je dugo pod povećalom javnosti. Prema podacima iz [3] globalna proizvodnja plastičnih smola i vlakana povećala s 2 Mt, koliko je iznosila 1950. godine, na 380 Mt, koliko je zabilježeno 2015. godine. Ukupna količina plastičnih polimernih smola i vlakana proizvedenih od 1950. do 2015. godine iznosi 7800 Mt, a zapanjujuć podatak jest da je 3900 Mt, pola ukupne vrijednosti, proizvedeno samo u proteklih 13 godina [3]. Kao što možemo vidjeti na Slici 22., prikupljeni podaci potvrđuju nastavak trenda u rastu proizvodnje plastičnih polimera. Tako je proizvodnja plastike, godinu za godinom, od 2015. godine iznosila 322 Mt, 353Mt, 348 Mt, 359 Mt, 368 Mt i 367 Mt za 2020. godinu [4]. Europska komisija zatražila je od Europske agencije za kemikalije (ECHA) da pripremi listu ograničenja REACH Aneksa XV o namjernoj implementaciji mikroplastičnih čestica u svim proizvodima široke potrošačke i profesionalne namjene. Cilj trenutnih i u budućnosti donešenih mjera u kontekstu ovoga problema jest namjera da se do 2030. godine sva polimerna plastična ambalaža može reciklirati uz popratnu namjeru da se smanji sveukupno korištenje plastičnih polimernih materijala za sve kratkotrajne namjene.

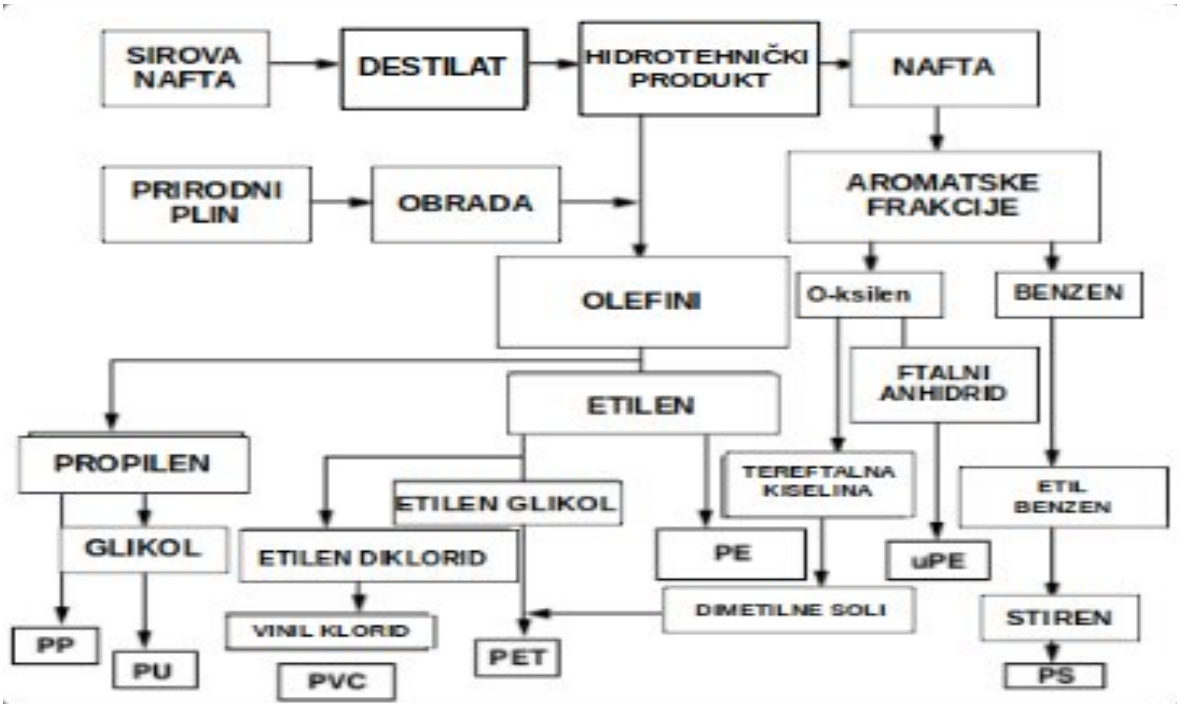
Strategija ove legistlative uključena je zajedno s još četiri zakona o otpadu koji uključuju otpad od hrane, otpad od kritičnih sirovina, građevinski otpad i plan Europske komisije za cirkularnu ekonomiju. Objedinjenjem navedenih zakonskih regulativa očekuje se da će upotreba polimernih plastičnih materijala biti učinkovitija u smislu pomnije promišljena i osmišljena, te da će to direktno utjecati na generiranje manje plastičnog otpada [28].



Slika 22. Grafički prikaz proizvodnje primarne plastike od 1950.godine do danas [4]

2.2.2 "Plastični ciklus"

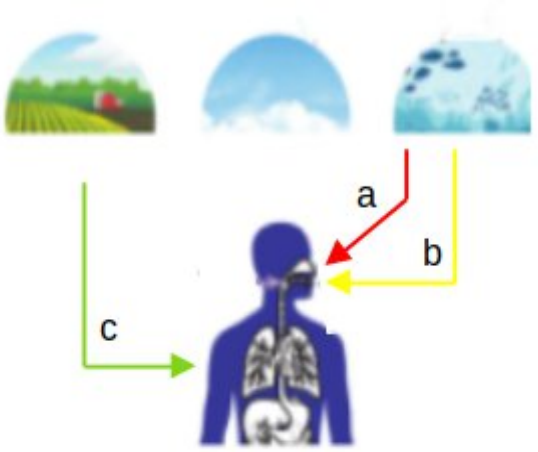
Većina monomernih jedinica korištenih za sintezu plastičnih polimera sirovinski potječe iz neobnovljivog izvora energije, fosilnih ugljikovodika, a šematski prikaz takvog proizvodnog procesa možemo vidjeti na Slici 23. Imajući to na umu nameće se zaključak da većina plastičnih materijala, masovno proizvedenih i korištenih u svakodnevnom životu, nije (bio)razgradiva. Kumulativna posljedica te karakteristike plastičnih polimera, zajedno s nemarnim gospodarenjem plastičnim polimernim otpadom, je masovna akumulacije takvog otpada u ekosustavu. Trajna kontaminacija ekosustava je neizbježna [3].



Slika 23. Shematski prikaz reakcijskog puta od fosilnih sirovina prema plastičnim polimerima [29]

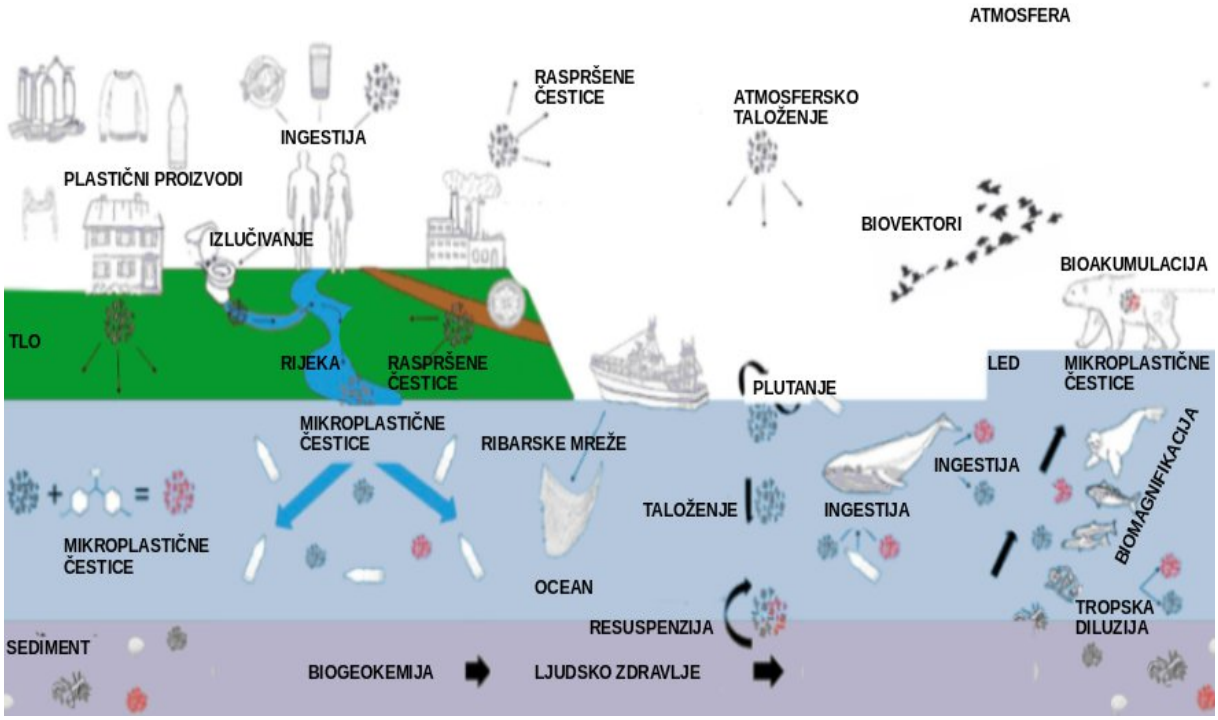
Otpad podrijetlom iz plastičnih materijala pronađen je u svim glavnim oceanskim bazenima, te se procjenjuje da je količina plastičnog otpada unesenog u oceane putem komunalnog krutog otpada generiranog na kopnu i obalama, u rasponu između 4 i 12 milijuna metričkih tona (Mt). Plastični otpad u ovom trenutku povijesti u tolikoj je količini sveprisutan u ekosustavu da je predložen kao indikator novog geološkog doba, ere Antropocena [30]!

Fragmentirani ostaci plastičnog polimernog materijala predstavljaju značajnu prijetnju ekosustavu i to na način da mogu izazvati: gušenje i izgladnjivanje divljih životinja koji ih nehotice konzumiraju, distribuciju dijametralno egzotičnih i potencijalno štetnih organizama, apsorpciju otrovnih i uglavnom endokrino aktivnih kemikalija u mikroplastične čestice koje naposlijetku nađu vektor ulaska u ljudske organizme [30]. Industrija plastičnih polimernih materijala, njihova neizbježnost svakodnevnom životu i odlagališta plastičnog otpada zajedno su potencijalni vektori ulaska mikroplastičnih čestica u ljudski organizam, a načine ulaska možemo vidjeti na Slici 24. [31].



Slika 24. Vektori ulaska mikroplastičnih čestica i sekundarnih zagađivala u ljudski organizam: a) udisanje, b) ingestija i/ili c) izravni kontakt s kožom [31]

Znanstvenici koji su karijeru posvetili proučavaju utjecaja koje fragmentirani djelići polimernih plastičnih materijala imaju na naš ekosustav, otkrili su da se oni ne nalaze samo u oceanima, nego i u tlima, bioti i atmosferi Zemlje. Tim su se otkrićem počela postavljati pitanja o "mikroplastičnom ciklusu", koji je uvelike sličan globalnim biogeokemijskim ciklusima dušika, ugljika i vode s kojima ujedno i interferira. Najranija istraživanja o mikroplastičnom ciklusu bila su usmjerena na morsku mikroplastiku, te njezin globalni transport [3]. Metaanalitičkim pristupom pri razjašnjavanju plastičnog ciklusa znanstvenici su, objedinjujući setove podataka o cirkulaciji mikroplastičnog otpada sa svih strana svijeta, predložili i glavne mahanizme uključene u globani transport mikroplastičnih čestica. Predloženi mehanizmi globalnog transporta mikroplastičnog otpada uključuju transport putem površinskih struja oceana i dubokomorskom cirkulacijom; popraćen biološkim transportom odnosno bioakumulacijom i biomagnifikacijom, te zanošenjem morskog leda. S obzirom na to, predložen je logičan i znanstveno utemeljen fluks koji povezuje transport i uz to povezanu transformaciju mikroplastičnog otpada dok se kreće između pojedinih sfera Zemljina ekosustava, prikaza na Slici 25. [28].



Slika 25. Shematski prikaz mikroplastičnog ciklusa [32]

Pojmom primarna mikroplastika objašnjavamo polimerne plastične čestice koje su izvorno proizvedene u veličinama manjim od 5mm. Primarna mikroplastika proizvodi se s namjerom da su generirane čestice promjera manjeg od 5mm, poput onih koje se koriste kao zamijena za pijesak u pjeskarenju ili je također vrlo popularna upotreba mikrokuglica ili mikrosfera u pilinzima za tijelo i lice, koje se potom ispiru u odvode vodom prilikom tuširanja, odnosno umivanja, te završavaju u vodenim i kopnenim staništima i sustavima. Sekundarna plastika opisuje svo zagađenje mikroplastičnim česticama koje nisu klasificirane kao primarne mikroplastične čestice. Značajan izvor sekundarne mikroplastike jest pranje odjeće u perilici za rublje u slučaju kojeg se pri samo jednom pranju generira i do 19 000 mikroplastičnih čestica koje putem odvoda dospijevaju u vodena i kopnena staništa i sustave [30]. Osim toga, zabilježeno je i da mikroplastična zagađivala ne samo da se dodatno smanje u veličini, nego za sobom povlače i niz drugih toksina poput otrovnih teških metala, lijekova i sličnih organskih i anorganskih zagađivala. Mikroplastični otpad i toksini koji su pri tome, ili prethodno tomu, akumulirani u prirodnom okolišu, međusobno djeluju potencirajućim efektom [28]. Nakon što polimerni plastični materijal dospije u okoliš, njegova

fragmentacija i degradacija odvija se putem četiri glavna mehanizma: fotodegradacijom, termooksidativnom razgradnjom, hidrolizom i/ili biorazgradnjom mikroba [28].

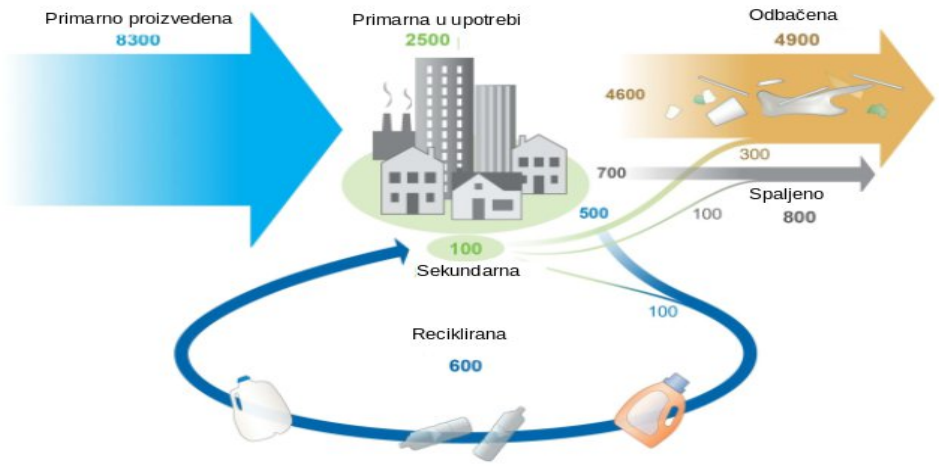
Fotodegradacija sunčevim UV zračenjem generalno je početni događaj koji priprema polimerni plastični materijal za naknadnu termooksidacijsku razgradnju. Procesi fotodegradacije i termoksidacijske razgradnje rezultiraju pojavom krhkosti polimernih plastičnih materijala koji su tada podložni fragmentiraju na manje čestice. Proces fragmentacije može biti djelomičan ili, u slučajevima biopolimernih plastičnih materijala, potpun. Rezultat djelomične fragmentacije jest pojava mikroplastičnog otpada čija sudbina dalje uključuje ili mehanizam hidrolize (ako je u pitanju zagađenje vodenog medija) ili se mikroplastika interferira u biogeokemijske cikluse dušika, kisika i vode [28]. U slučaju potpune fragmentacije, biopolimerni plastični materijali se razgrađuju do molekularne razine te postaju idealni metaboliti za mikrobe koji ugljik iz takvih biopolimernih plastičnih materijala transformiraju u sebi svojstvene biomolekule ili ih pak oksidiraju do ugljikova dioksida.

S druge strane, ako se promatra zagađenje na kopnenim površinama, gdje nam je jedina opcija odlaganje na odlagališta krutog otpada, sudbina mikroplastičnog otpada koji posredno nastaje, je drugačija. Jedan od glavnih problema ovakvog zbrinjavanja jest taj da se polimerni plastični otpad tada nalazi u relativno anaerobnom okruženju koje ne pogoduje fragmentaciji i degradaciji polimernog plastičnog otpada. Važno je napomenuti da ona se ipak odvija, ali jako sporo. Trenutačne procjene i izračuni sugeriraju da je za fragmentaciju i degradaciju obične pjenaste čaše potrebno 50 godina, za plastičnu čašu to se penje na 400 godina; 450 godina u slučaju pelenu za jednokratnu upotrebu pa čak i do 600 godina kada su u pitnju ribolovne mreže! Pri tome nastali makroplastični i mikroplastični otpad ispuša u ekosustav brojna sekundarna zagađivala [28].

2.2.3 Plastični otpad

Za plastične polimerne materijale, nastale iz primarne plastike, koji izlaze iz uporabe i koje kategoriziramo kao otpad postoje tri moguće opcije. Prvo, možemo ih reciklirati i/ili preraditi u sekundarni materijal. Drugo, možemo ih uništiti termičkom dekompozicijom, odnosno spaljivanjem. Treća solucija, ona koja predstavlja najveći problem, njihova je akumulacija na odlagalištima komunalnog krutog otpada i tome sličnih sanitarnih odlagališta ili njihovo nepravilno, te u mnogim zemljama protuzakonito, odbacivanje u prirodni okoliš.

Istraživanje predvođeno Ronaldom Geyerom, Jennom R. Jambeck i Karom Lavender Law predstavlja prvu takvu globalnu analizu svih masovno proizvedenih plastičnih polimera ikad. Objavljen je metaanalitički rad koji je obuhvatio prikupljanje i analizu raspršenih podataka koji uključuju podatke o proizvodnji, korištenju i životnom vijeku, odnosno sudbini, plastičnih polimernih smola, sintetičkih vlakana i aditiva. Provedeno istraživanje obuhvatilo je analizu svih masovno proizvedenih plastičnih polimera, ali glavni fokus rasprave stavljen je na najrasprostranjenjije plastične smole i vlakna: polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinilklorid (PVC), polietilentereftalat (PET), PUR smole, te poliesterska, poliamidna i akrilna (PP&A) vlakna [3]. Procijenjeno je da je do današnjeg dana proizvedeno 8300 milijuna metričkih tona (Mt) nove, odnosno djevičanske plastike, čiju sudbinu možemo vidjeti na Slici 26.

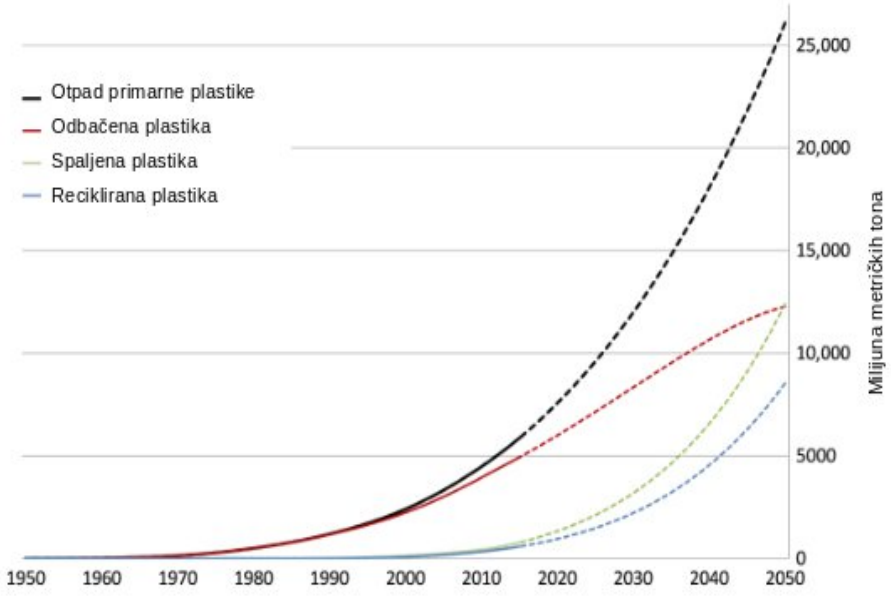


Slika 26. Globalna proizvodnja, uporaba i sudbina plactičnih materijala, od 1950. do 2015; u metričkim tonama [3]

2.2.4 Gospodarenje otpadom plastičnih polimernih materijala

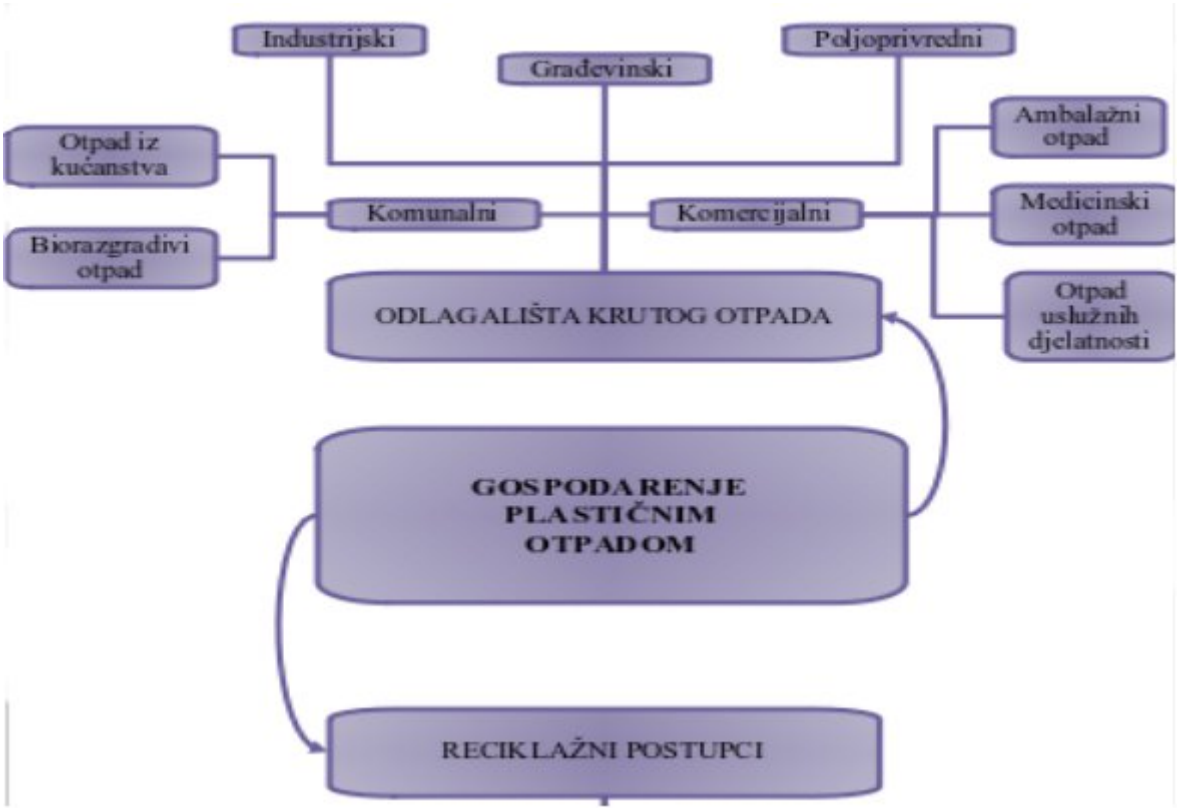
Upravo ona svojstva koja čine plastične polimerne materijale primjenjivim u brojnim proizvodima i za brojne primjene, čine ih apsolutno nemogućim za asimilaciju u ekosustavu Zemlje. Iz tog razloga, bez dobro osmišljene i po mjeri prilagođene strategije gospodarenja i saniranja plastičnih polimera na kraju njihova životna vijeka, čovječanstvo provodi jedinstveni i nekontrolirani eksperiment na globalnoj skali. Kao rezultat toga milijarde

metričkih tona plastičnog otpada akumulirati će se u svim glavnim kopnenim i vodenim ekosustavima Zemlje. Kao što je prikazano na Slici 27. Geyer i suradnici predviđaju da će, ukoliko se nastave trenutni trendovi proizvodnje i lošeg gospodarenja plastičnih polimera, gotovo 12 000 Mt plastičnog otpada završiti na odlagalištima ili u prirodnom okolišu, i to već do 2050. godine [3].



Slika 27. Grafički prikaz ukupno stvorenog i odbačenog plastičnog otpada; pune linije prikazuju podatke od 1950. do 2015. godine; isprekidane linije prikazuju projekcije povijesnih trendova do 2050. [3]

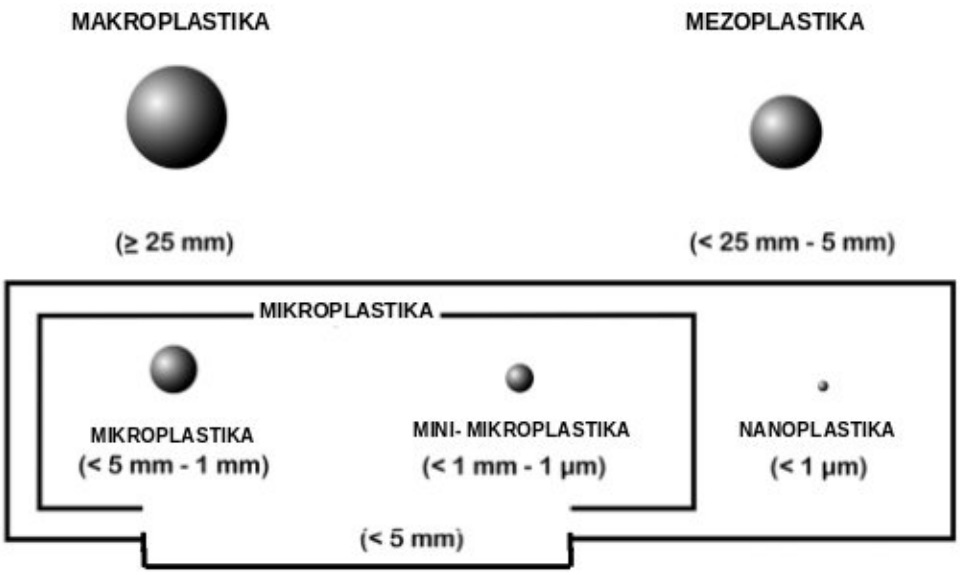
Kategorizacija otpada većinom se vrši na temelju mjesta stvaranja, a šematski prikaz podjele vidimo na Slici 28. . Kategorije otpada tako uključuju komunalni (otpad iz kućanstva i biorazgradivi otpad), komercijalni (ambalažni otpad, medicinski otpad i otpad uslužnih djelatnosti), industrijski, poljoprivredni i građevinski otpad [33]. Međutim po pitanju otpada plastičnih polimernih materijala, unutar ovih kategorija postoji dvosmislenost. Osim karakteriziranja otpada s obzirom na mjesto generiranja, sastav otpada može se prikazati kroz "nastalo kao otpad" i "odbačeno kao takvo". Prva od tih kategorija, " nastalo kao otpad", uključuje sav otpad stvoren u određenom sektoru prije odvajanja za recikliranje, kompostiranje ili neku tome sličnu obradu. Nasuprot tome, "odbačeno kao takvo" kategorija, označava otpad koji preostaje za zbrinuti nakon prethodno navedenog odvajanja [30].



Slika 28. Shema gospodarenja plastičnim otpadom; detaljna klasifikacija krutog otpada

Plastični otpad, nastao fragmentacijom otpada polimernih plastičnih materijala, na temelju veličine čestica generalno dijelimo na makroplastični, mezoplastični i mikroplastični, premda se u novije pojavila i implementacija pojmova megaplastični i nanoplastični otpad, vidljivo na Slici 29.

Iako je standardizirana praksa u kemijskim i fizičkim znanostima korištenje prefiksa makro-, mezo- i mikro, za karakterizaciju pojedinih strukturnih komponenata na skalnoj razini potrebno je korištenje sumplementarnih pojmova, poput poroznosti. S obzirom na to da još uvijek ne postoji službeni koncenzus za kreiranje ljestvice zagađenja okoliša polimernim plastičnim materijalima, nadalje ćemo se u ovom radu voditi sljedećom podjelom; svi fragmenti plastičnih polimera dimenzija jednakih ili većih od 5mm biti će nazvani makroplastikom, a sve fragmente plastičnih polimera manje od 5mm mikroplastikom [5].



Slika 29. Vizualni prikaz različitih veličina plastičnih polimernih čestica [1]

Prema posljednjim podacima, procjenjuje se da se trenutno aktivno koristi 2500 Mt plastike, što je samo 30% od ukupne količine ikad proizvedene. Zaključno sa 2015. godinom, sav plastični otpad koji je ikad stvoren od primarne plastike iznosio je 5800 Mt, dok je kumulativna vrijednost primarnog i sekundarnog (recikliranog) plastičnog otpada iznosila 6300 Mt. Ta količina otpada se zbrinula na način da je samo 12% (800 Mt) spaljeno, 9% (600 Mt) reciklirano (od čega je samo 10% reciklirano više puta), dok je preostali otpad, oko 4900 Mt plastičnih materijala, odnosno 60% ukupne količine plastičnog otpada, odbačeno i akumulira se na komunalnim (ne)specijaliziranim odlagalištima ili u prirodnom okolišu. Važno je istaknuti da se niti jedan od masovno proizvedenih plastičnih polimera koji ne slijede sudbinu spaljivanja ili recikliranja ne razgrađuje na bilo koji način koji bismo mogli smatrati značajnim. Čak štoviše, u uvjetima prirodnog okoliša takvi materijali su izrazito stabilni. Iako se ne razgrađuju, sunčeva svjetlost, odnosno fotoni UV zračenja, oslabljuju plastične polimere uzrokujući time njihovu fragmentaciju i dekompoziciju do mikroplastičnih čestica [3]

2.3 RECIKLIRANJE PLASTIČNOG OTPADA

2.3.1 Klasifikacija, definicije i pojomvi reciklažnog procesa

Recikliranje plastike definirano je kao proces opravka, odnosno povratka otpadnog materijala, u ovom slučaju otpadne plastike i ponovna prerada plastičnih materijala u proizvode za korištenje, koji ponekad mogu biti potpuno različitog oblika i namjene nego u izvornom stanju. Reciklažni postupci se s obzirom na tu definiciju klasificiraju kao primarno, sekundarno, tercijarno ili kvartarno recikliranje [34]. U slučaju primarnog recikliranja, reciklirana plastika se koristi i proizvodi istih karakteristika performasi kao i neobrađena koju smo reciklirali. U idealnom slučaju, primjenjuje se i recikliranje zatvorene petlje pa i namjena korištenja reciklirane plastike ostaje ista [35]. Sekundarno recikliranje rekupiranu plastiku koristi u proizvodima koji su namjenski manje zahtjevni od izvorne plastike. U tercijarnom recikliranju se otpadna plastika koristi kao sirovina u procesu stvaranja kemikalija i goriva. Kvartarno recikliranje rezultira energijom dobivenom iz spaljivanja otpadne plastike [7] [34]. Primarno i sekundarno recikliranje je recikliranje u pravom smislu riječi, plastični materijali se u ovom slučaju mogu ponovno koristiti kao takvi. Nasuprot tome, tercijarno i kvarterno recikliranje opisuje postupke prevođenje plastične sirovine u kemijske konstituente ili gorivo, i iako su to generalno izrazito korisne opcije pri rješavanju problema vezanog uz akumulaciju plastike na odlagalištima krutog otpada, plastika u pravom smislu te riječi, više ne postoji. Usko vezano uz primarno i sekundarno recikliranje, recikliranje u pravom smislu riječi osigurava i cirkularni model reciklažnog procesa, čiji šematski prikaz vidimo na Slici 30. [35] [36].

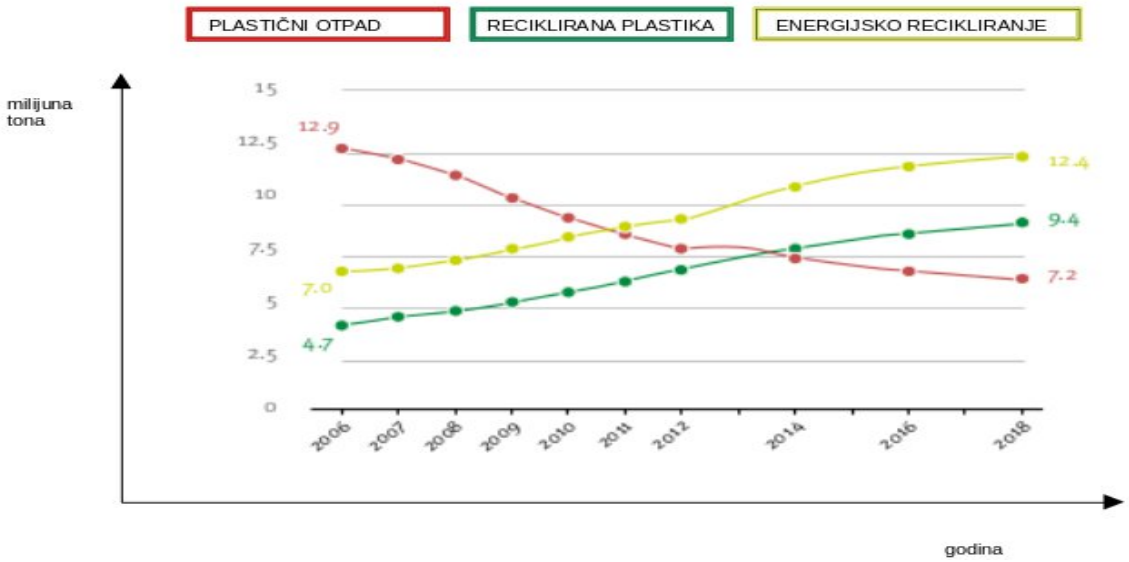
Cirkularni model obuhvaća dva glavna pristupa recikliranju; recikliranje zatvorene petlje i recikliranje otvorene petlje. U slučaju recikliranja zatvorenom petljom, svojstva reciklirane plastike se ne mijenjaju značajno od one koju je imao izvorni materijal i takav reciklat se može koristiti u istoj namjeni za koju je bio namjenjen i izvorni. S druge strane, u recikliranje otvorenom petljom, svojstva reciklirane plastike se mijenjaju i reciklat nije dizajniran da bude korišten u istu svrhu. Odabir principa cirkularnog modela ovisi o stupnju onečišćenja plastičnog otpada, svojstvima polimera i zahtjevima potrebnim za primjenu u određenu svrhu [35].



Slika 30 Shematski prikaz cirkularnog modela recikliranja [36]

U industriji recikliranja podrijetlo izvornog materijala opisujemo pojmovima postindustrijska i postkonzumerska plastika. Postiindustrijska plastika se odnosi na plastične materijale koji se pri nekom industrijskom procesu, odvajaju kao otpad. Postkonzumerska plastika je pojam kojim opisujemo plastične materijale ili proizvode koji su svoj životni ciklus proveli kao potrošački proizvodi, nakon čega su svrstani u kategoriju otpada [34]. Postindustrijski plastični materijali su uglavnom čišći i homogeniji izvorni materijali, te ih je je jednostavnije recikliralit nego postkonzumersku plastiku, ali za razliku od postkonzumerskih sirovina, ne mogu ići u ponovnu preradu i korištenja. Sirovinske materijale recikliranjem možemo prevesti do reciklata, regranulata ili regenarata. Reciklati su produkti nastali usitnjevanjem ili mljevenjem, regranulati nastaju ekstruzijom bez mijenjanja kemijske strukture, dok regenerati predstavljaju reciklate modificirane kemijske strukture[35] [34], Pozitivne učinke reciklažnih procesa možemo uočiti na Slici 31. gdje možemo vidjeti trend porasta recikliranja postkonzumerske plastike i to u vrijednosti od 100%. Značajan je i porast od 44% u energijskom recikliranju. U skladu s time, zabilježen

je pad u količini postkonzumne plastike koja je odbačena na odlagališta čak za 77% [37].



Slika 31. Grafički prikaz gospodarenja postkonzumerskim plastičnim otpadom u razdoblju od 2006. do 2018. godine [37]

2.3.2 Tehnologije recikliranja i njihove poteškoće

Što se tiče načina na koji će se provesti postupak recikliranja, razlikujemo 5 glavnih tehnologija reciklažnih procesa, a oni uključuju biološko, mehaničko, fizičko, energijsko ili kemijsko recikliranje [35] [36].

Biološko, ili organsko recikliranje uključuje aerobnu ili anaerobnu obradu biorazgradivih plastičnih materijala u kontroliranim uvjerima. Provođenje biološkog recikliranja omogućeno je prisustvom algi, aljivi, lišajevi ili bakterija [38] . Biodegradacija je određena enzimatskom i metaboličkom aktivnošću mikroorganizama. Stupanj i učinkovitost degradacije ovisi o vrsti, pa čak i soju mikroorganizma koji vrši enzimatske i metaboličke aktivnosti, ali i o morfološkim i arhitektonskim svojstvima biopolimera [7] [34]**.** Enzimatska aktivnost se očituje u reacijama hidrolize kojima se generiraju monomeri i/ili oligomeri, dok metabolička antivnost uključuje mineralizaciju takvih produkata. U slučaju aerobnih uvjeta okoliša, mikroorganizmi koriste kisik kao akceptor elektrona i putem njega se sintetiziraju voda i ugljikov dioksid kao konačni produkti. Ako su uvjeti okoliša anaerobni, mikroorganizmi razgrađuju biopolimere i to na način da njegove elementarne tvari, poput željeza, mangana, nitrata, sulfata ili ugljikovod dioksida, koriste kao akceptore elektrona. [36] [39]. Industrija recikliranja plastike se u samim počecima usredotočila na recilikliranje

homopolimernog plastičnog otpada, te su se u tu svrhu najčešće implementirale tehnologije mehaničkog i fizičkog recikliranja.

Mehaničko recikiranje vrši preradu plastičnog otpada u sekundarnu sirovinu bez značajne promjene kemijske strukture u odnosu na otpadni polimer [7] [34]. Fizičko recikliranje je bazirano na korištenju otapala koje omogućuje oporavak plastičnog materijala bez promjene strukture polimera. Obje tehnologije se temelje se na sakupljanju, sortiranju, usitnjavanju, čišćenje otapanjem i taloženjem, postupci sušenja, oblikovanja i regeneracije do željene forme reciklata [39] [36] . Poteškoće i izazovi mehaničkog i fizičkog recikliranja proizlaze iz činjenice da su takve tehnologije ulavnom ograničene na homopolimerne materijale što sa sobom povlači određene termičko-mehaničke poteškoće, poput relativno lakog narušavanja strukture polimera. Narušavanje plastičnih polimera može se odviti mehaničkim smicanjem i/ili zagrijavanjem [38] . Razgradnom polimernog lanca nekim od mehaničko-fizičkih postupaka dolazi do kidanja kovalentne veze što posredno uzrokuje generiranje slobodnih radikala. Slobodni radikali tada uzrokoju kemijske reakcije koje s jedne strane mogu rezultirati grananjem ili totalnim cijepanjem polimernog lanca, dok u isto, ali mogu i potaknuti umrežavanje. Prevladavanje narušenja polimernog lanca može se postići dadavanjem određenih aditiva. Još jedna poteškoća koja se uočava pri mehaničkim i fizičkim tehnologijama recikliranja jest ta da su reciklati u funkciji životnog vijeka, relativno krhki [39] [36] [38]. Ovo se javlja kao posljedica izloženosti toplini, svjetlosti, oksidaciji, hidrolizi i mehaničkom smicanju. Drugi tip toplinsko-mehaničke razgradnje polimera je razgradnja tijekom života. Do ove degradacije dolazi tijekom izloženosti plastike toplini, svjetlosti, oksidaciji, hidrolizi i mehaničkom smicanju [7] [34] .

Sam postupak recikliranja plastike u većini slučajeva zahtjeva veću preradu od drugih materijala u ljuskoj upotrebi, kao što su npr. staklo ili metali. To posebno dolazi do izražaja u slučaju mješovite plastike. U takvim situacijama primijenjuju se tehnologije energijskog i/ili kemijskog recikliranja [39] [36] .

Energijsko recikliranje je postupak povratka energije u procesima kontroliranog sagorijevanja i spaljivanja. Dobra je tehnologija ako ju promatramo iz perspektive rješavanja problema akumulacije plastičnih polimernih materijala na odlagalištima krutog otpada. S druge strane, kao tehnologija kojom se recikliraju heteropolimerni plastični materijali, može biti potencijalno i opasna. Opasnosti energijskog recikliranja temelje se na činjenici da se pri izgaranju određenih materijala u atmosferu otpuštaju potencijalno toksična zagađivala; kao što su npr halogenirani aditivi koji posredno uzrokuju formaciju dioksina, poliklorirani

bifenoli ili furani. S druge strane, spaljivanje se može provesti i na način da se iskoristi određeni dio energijskog sadržaja plastičnog materijala. Tako generirana energija može se koristiti za proizvodnju električne energije, u svrhu toplinske energije ili snage, ili se može koristiti kao kruto gorivo [39] [36] [38]. Uparivanjem tehnologija energijskog i kemijskog recikliranja, moguće je provesti i likvifikacijske i gasifikacijske postupke koji su se pokazali dobrim načinom proizvodnje dizelskog goriva. Energijsko recikliranje idealna je rješavanje probema izrazito heteropolimerog plastičnog otpada ili pak za električne i elektroničnе otpadne materijale [7] [34].

Kemijsko recikliranje uključuje dekompoziciju, odnosno depolimerizaciju otpadnog plastičnog materijala na njegove kemijskih konstituente, koji se potom mogu iskoristiti ili za ponovnu sintezu plastičnog materijala, ili se koriste kako bi se generirali neki druge kemikalije, tj. spojeve. Međutim, reakcije kemijskog recikliranja, iako tehnički isplative, s ekonomske strane ne pokazuju tu isplativnost u istoj mjeri. Reakcije kemijskog recikliranja uključuju reakcije kemolize, gasifikacije i pirolize.

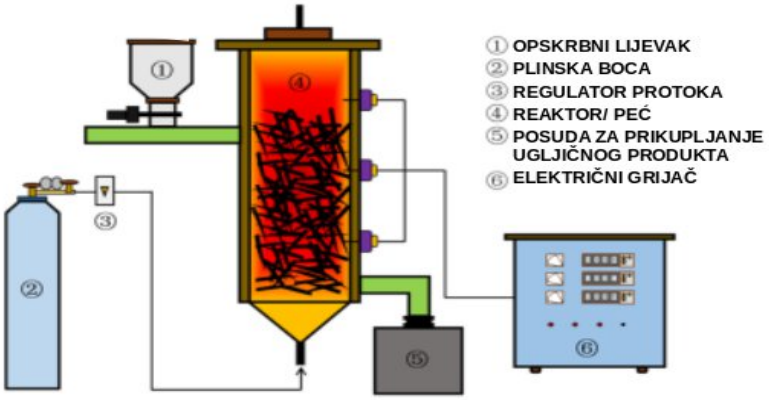
Reakcije kemolize uključuju korištenje katalizatora. S obziron na to je li katalizator koristimo razlikujemo hidrolizu, metanolizu, glikolizu i diolizu. Depolimerizacijom reakcijama kemolize dobivaju se monomerni i/ili oligomerni produkti. Takvi produkti se mogu dalje podvrgnuti pročišćavanju vakuumskom destilacijom nakon koje se mogu repolimerizirati. Poteškoće kemoliznih reakcija proporcionalno rastu povećanjem heterogenosti recikliranog materijala [39] [36] [38]. Reakcije gasifikacije prevode sve materijale, od bimase do plastike, u ugljikovodični, energijom bogati sintetički plin poput CH_4, H_2 ili CO i to procesom djelomične oksidacije.

Gasifikacijom otpadne plastike generira se sintetičko plin bogatog ugljikovodicima. Kao oksidacijsko sredstvo moguće je koristiti zrak, ali učestaliji je protok kisika i voda. Kao i kod svakog oblika izgaranja, frakcija nastalih sintetičkih plinova je puna i otrovnih zagađivala, te je potrebna dodatna investicija u razvoj filtera za reaktore, tj. peći, ali nije na odmet niti unapređenje tehnologija pročišćivanja. Trenutne tehnologije pročišćavanja frakcija sintetičkih plinova uključuju procese ekstrahiranja; metanol se ekstrahira u metanol-o-olefinima, dok se parafinski ugljikovodici ekstrahiraju metanol-benzinom. I iako je gasifikacijom plastičnog otpada moguće proizvesti sintetički plin bogat ugljikovodicima, potrebne su brojne inovacije u dizajnu reaktora prije nego li se na glomazni otpad heteropolimerne plastike bude moglo gledati kao na sirovinu [7] [34].

Piroliza je najperspektivnija opcija za kemijsko recikliranje heteropolimetnog plastičnog otpada koji se teško reciklira, kao što su npr. višeslojna ambalaža ili građevinski otpad. Pirolizom se uspješno mogu obrađivati heterogene smjese, ali ponovno je glavni nedostatk ekonomska održivost. Piroliza se provodi na visokoj temperaturi od 500°C u atmosferi bez kisika te omogućuje postepenu dekompoziciju heteropolimernog plastičnog materijala na monomere i/ili oligomere. Najveći izazov pri provođenju pirolize je obrađivanje otapada sačinjenog od više različitih i različito kompleksnih heteropolimera jer znamo da različite heteropolimerne otpadne sirovine generiraju različite međurodukte. Reakcijska smjesa je u tom slučaju izuzetno osjetljiva; čak i prisutnost određenih nečistoća može utjecati na količinu nastalih međuprodukata nusproizvode ili može djelovati na način da gube svoja dotad standardna svojstva [39] [36]. Najveći izazov pirolize ovako kompleksnog plastičnog otpafa, je upravo kompleksnosti u sortiranja ovih izvora plastike. Novija istraživanja pokazuju da se različitim predtretman za aktivaciju i/ili soritranje povećava i stopa uspješnosti na taj način provedene pirolize; no s time, raste i procesni trošak [38].

2.3.2.1 Karbonizacija

Karbonizacija je termokemijski proces kojim se organski materijal prevodi do ugljika, odnosno ugljične krute mase; najčešće pirolizom u zatvorenom reaktoru u inertnoj atmosferi. Mehanizam karbonizacije uključuje istodobno odvijanje dehidriranja, kondenzacije, prijenosa vodika i izomeracije. Šematski prikaz aparature prikazan je na Slici 32.



Slika 32. Generalni shematski prikaz karbonizacijskog procesa [41]

O tome koju temperaturu i njezin gradijent odaberemo, utječemo na stupanj karbonizacije i količini zaostalog sadržaja. Eksperimentalno je uočeno da se pri karbonizacijama iznad 1200°C postiže generiranje produkta čiji maseni sadržaj ugljika prelazi preko 90% [40].

2.3.2.2 Hidrotermalna karbonizacija

Hidrotermalna karbonizacija je proces za prettretman biomase s visokim sadržajem vlage pod vrućom komprimiranom vodom. Voda sadržana u mokroj biomasi izvrsno je otapalo i reakcijski medij te može djelovati kao baza kao i kiselina na temperaturama između 200 ° C i 280°C jer je tad ionski produkt maksimalan. Primarni produkt je proizvod sličan ugljenu, nazvan hidrogorivo, dok su sporedni produkti vodene i plinske faze. Mehanizam procesa uključuje dekarboksilaciju, dehidraciju i polimerizaciju [42] .

Primarni ugljikovodični produkt nastao hidrotermalnom karbonizacijom može se po potrebi i pirolizirati. Eksperimentalno je pokazano da je prethodno proveden postupak hidrotermalne karbonizacije poboljšao stabilnost ugljikovodičnog produkta. Temepratue pirolize ugljikovodika do elementarnog ugljika rastu što je viša temperatura provođenja hidrotermalne karbonizacije [43].

Hidrotermalnu karbonizaciju možemo podijeliti u dvije kategorije s obzirom na to koju smo temperaturu primijenili i stoga razlikujemo HTC iznad 400°C i HTC ispod 250 °C. HTC provođena na visokim temperaturama generira produkte raznolikih strukruta ugljičnog materijala: višeslojene ugljikove nanocijevi. fulerene i ugljikove sfera različitih nanotekstura. HTC proveden na nižim temperaturama generira šuplje ugljikove sfere kao glavni produkt.

2.3.3 Polimorfi ugljika; amorfni i grafitni

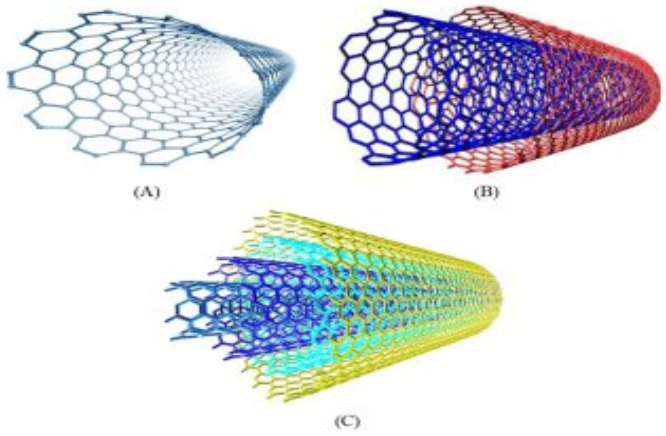
Ugljične materijale klasificiramo kao dijamant, grafit i karben. Svaki od navedenih materijala ima svoj analogni amorfni oblik koji nazivamo a-C (amorfni ugljik). Dijamant pokazuje potpuno tetraedarsku sp^3 hibridizirane konfiguracije vezivanja C atoma. Grafit pokazuje potpuno trigonalna sp^2 hibridizirana mreža koja tvori ravne šestostruke prstenove

jednostrukih i dvostrukih veza slabim van der Waalsovom silama između ravnina. Karbeni su linearni lanci ugljika sa sp^1 hibidiziranom konfiguracijom. Čestice amorfnom ugljika izrazito su kondenzirane upravo zbog procesa nepotpunog izgaranja kojim nastaju [44]. Razlikujemo dvije strukture amorfnog ugljika, turbostatičnu lamelarnu i neuređenu. Turbostatična lamenarna struktura se još naziva i grafitnom strukturom, a neuređenu se naziva mikrokristalnom. Amorfni ugljik odlikuju svojstva kao što su niska gustoća, velika specifična površina, ujednačena veličina pora te dobra toplinska i mehanička stabilnost. Amorfni ugljik pokazuje konstituciju kontinuirane nasumične mreže. Mjesta visoke energije stvaraju se na površini ugljika kada se poremete pravilni nizovi ugljikovih veza i nastanu diskontinuiteti koji uzrokuju druge energetske abnormalnosti. Površinska koncentracija visokoenergetskih mjesta raste s smanjenjem stupnja kristaličnosti ugljika, i obrnuto, smanjuje se kako ugljik postaje bolje uređen [44] [45]. Postupkom elektrokemijske grafitizacije, amorfni ugljik možemo prevesti u porozni grafit. Postupak uključuje amorfni ugljik u obliku praha koji se utisne je u pelet koji se zatim sastavlja sa kolektorom struje da tvori čvrstu katodu. Direktna katodna polarizacija u rastaljenom $CaCl_2$ na oko 1100 K pretvara pelet a-C u porozni grafit. Elektrokemijska grafitizacija uključuje 2 faze od kojih je prva elektrodeoksigenacija putem katodne polarizacije i služi za uklanjanje kisika, nakon čega se događa spontano razmještanje ugljika na različite udaljenosti u kristalnu rešetku ugljika [45].

2.3.3.1 Ugljikove nanocijevi (eng. carbon nanotubes, CNT)

CNT su vrsta cjevaste strukture nanometarski mjerljivog promjera i duljina mjerenih mikrometrom koje nastaju namotavanjem grafena. Atomi ugljika se slažu i međusobno djeluju jakim kovalentim vezama formirajući jedinstvenu strukturu ugljikove mreže koja CNT-u daje zanimljiv oblik, fascinantna i poželjna eletrička, mehanička i toplinska svojstva. Razlikujemo jednoslojne (eng. s*ingle*) CNT i višeslojne (eng. *multi*) CNT, kao što je prikazano na Slici 33.. Najjača veza u poznatih sustava u prirodi je upravo sp^2 ugljik-ugljik kovalentna veza grafitnog heksagonalnog prstena. Upravo nanometarska skala i jedinstvena geometrijska struktura CNT čine njihova elektronička svojstva neuobičajnim [47]. Već i mala promjena u strukturi značajno mijenja elektronična svojstva CNT. Iako se grafen koristi kao polovodič s nultom energijom, namotavanjem, odnosno transformacijom u CNT

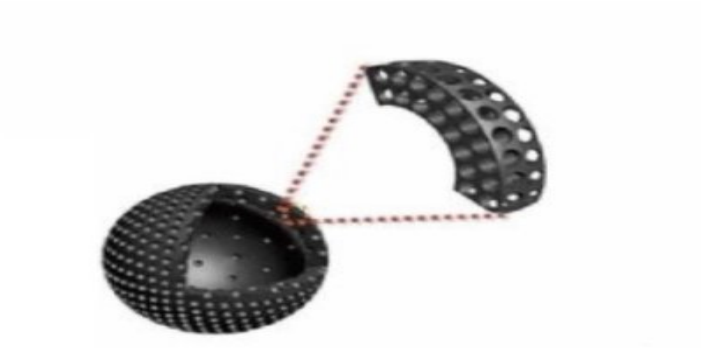
formu može postati metal ili poluvodič s malim energetskim prazninama koje su uzrokovana preklapanjem ili presavijanjem energetskog pojasa i izrazito su osjetljive o promjeni promjera i kiralnosti [48] . Upravo zbog toga postoje mogućnosti elektrokemijskih pretvorbi energije putem CNT i njima srodnih materijala u različitim primjenama kao što su npr litijski akumulatori, superkondenzatori, spemnici vodika. Za takve primjene u jednoslojnim i višeslojnim CNT je dominanto odgovoran mezoporozni karakter; zbog otvorene mreže mezospora nastalih ispreplitanjem nanocijevi dobiva se lako dostupno sučelje elektroda-elektrolit. Osim toga, CNT posjeduju izvrsna toplinska svojstva, posebno zbog svojstava toplinskog transporta- ponovo uzrokovanih jakim sp^2 vezma. Izračunom je predviđeno je da imaju neobično visoku temperaturu toplinske vodljivosti, otprilike 6600 W/mK za izoliranu nanocijev na sobnoj temperaturi. Ostala toplinska svojstva uključuju izuzetnu specifičnu toplinu, toplinsko širenje, toplinsku vodljivost [49].



Slika 33. Shematski prikaz strukture jednoslojnih (A), dvoslojnih (B) i višeslojnih (C) nanocijevi) [46]

2.3.3.2 Ugljikove šuplje sfere (eng. hollow carbos spheres, HCS)

Sintetizirati se mogu na nukleacijom na dva načina: pirolizom ugljikovih lancima ili slojevima postavljenim paralelno na jezgru ugljika ili postupkom preloška. Piroliza ugljikovih lanaca stvara grafitniju strukturu i predložak raste u veličinu, sfernog oblik nastaje tijekom sinteze, a ono što ju predodređuje jest težnja ka što nižem energijskom stanju [51].



.

Slika 34. Schematski prikaz strukture ugljikovih šupljih sfera [50]

U postupku predložka sferni materijal, koji služi kao podložak, se prekriva materijalom koji sadrži ugljik koji ima težnju samopovezivanja dokle god nije sve povezano u jednu formu-ljusku oko jezge. Podložak može biti od maeterijala koji imaju svojstva koja se mogu iskoristiti., ali se može i ukloniti, obično toplinski, kako bi se stvorila šuplja kugla. Iako se alotropi ugljika povezuju s hibridizacijom i zakrivljenjem sp^2 ugljika, nema pouzdanih dokaza da je to prisutno [51] [52]. Razlikujemo tri kategorije sfera s obzirom na veličinu i to dobro grafitirane sfere (2–20 nm), manje grafitirane sfere (50–1000 nm) i ugljikove kuglice (> 1000 nm). CS se međusobno privlače van der Waalsovim silama što dovodi do njihove aglomeracije, a u slučaju da su manja od 1000nm, imaju tendenciju prirastanja u lančanu strukturu. Upravo zbog širokog spektra mogućih struktura s različitim stupnjevima poroznosti i grafinog karaktera, velike površine, toplinske strukture, elektronička svojstva i niske gustoće moguća je primjena u različitim tehnološkim područjima, poput katalizatora, litijskih akumulatora, električnih uređaja ili nanokompozita [52]. Šematski prikaz modela šupljih ugljikovih sfera vidljiv je na Slici 34..

2.4. LITIJSKI AKUMULATORI

2.4.1 Razvoj kroz povijest

Kao što je poznato, akumulatori ili elektrokemijske ćelije, su uređaji koji omogućuju da se energija osobođena kemijskom reakcijom izravno pretvori u električnu energiju. Prvi akumulator predstavio je 1866. godine francuski inženjer Georges-Lionel Leclanché [53] . Konstrukcija se temeljila na negativnoj elektrodi s cinkovim štapićem i smjesi mangan-oksid-ugljika kao pozitivnoj elektrodi, uronjenim u vodenu otopinu amonijevog klorida, zatvoreno u kućištu nehrđajućeg čelika. Sljedeći korak u razvoju akumulatora obilježio je francuski znanstvenik Gaston Plantè, koji je 1859. godine izumio punjiv akumulator sačinjen od nikla i kiselina [54] [53]. Nakon gotovo desetljeća stagnacije u razvoju novih tehnologija, 1960-ih godina se situacija naglo promijenila te je do niza inovacija u potražnji za prijenosnom energijom doveo do razvoja novih konceptualnih akumulatora koji su implementirali litij kao jedan od elektrodnih materijala. Dodatni pokretač razvoja bilo je širanje potrošačke energija koja je na tržište predstavila niz popularnih uređaja poput elektoničkih satova, igračaka i kamera. Za optimalan rad, ti uređaji su zahtijevali akumulatore dobrog rada napajanja, malog volumena i ograničene cijene kako bi bilo dostupi masama ljudi. To je ispunjeno konstrukcijom prvih litijskih akumulatora koje su bile konstruirane u kućište u obliku novčića unutar kojeg je bila katoda od manganova oksida. Tim izumom započela je prva era u povijesti litijskih akumulatora. Sve akumulatore proizvedene u početnoj fazi bile su primarnog tipa, a uspjeh tehnologije litijskih akumulatora potaknuo je daljnji interes za prelazak na sekundarne sustave punjivih akumulatora. U samom početku pozornost je bila usmjerena samo na katodnu elektrodu, s ciljem da može izdržati dulji ciklus; anoda je bila “zanemarena” jer se očekuje da će se litijevi ioni nastali pražnjenjem vratiti u litij. Veliko otkriće po tom pitanju dogodilo se 1978. godine izumom “insertion” or “intercalation” elektoda koje su uglavnom bile građene od spojeva koji mogu reverzibilno prihvatiti i otpustiti litijeve iona van i unutar svoje strukture [54]. Struktura takvih elektroda materijali od kojih je građena morali su osigurati reverzibilnu reakciju na način da se morala zadovoljiri i elektronička strukturalna i kristalno strukturalna komponenta. Ti su se uvjeti zadovoljili korištenjem spojevima prijelaznih metala.

Primjenom takve tehmologije prvi litijevi akumulatori postali su komercijalno dostupni. Pioniri tehnologije su bili tvrtka EXXON u SAD-u s katodom TiS_2 i Moli Energy u Kanadi s MoS_2 katodom; obje su koristile tekuće organske elektrolite [53]. No zbog relativno čestih grešaka u radu, uključujući požare, znanstvenici su zaključili da problemi koji su to uzrokovali moraju biti povezani s anodom jer, zbog svoje reaktivnosti, litijev metal lako reagira s elektrolitom stvarajući s vremenom pasivizacijski sloj. Pasivizacijski sloj, odnosno sučelje krutih elektrita (SEI), propustan je za litijeve ione i time je omogućava odvijanje procesa pražnjenja, ali u slučaju pojave nepravilnosti na površini SEI pri punjenju može doći do neravnomjernog taloženja dendrita litija koji se s vremenom previše približe elektokemijskoj ćeliji što je u ekstremnim slučajevima uzrokovalo pregrijavanje termalnim odbjegom i eksploziju. Postoje dvije mogućnosti koje su bile rješenje za navedeni problem. Ili će se pažljivo odabrati elektolitni sustav koji bi osigurao optimizirano, glatko i postupno taloženje litija ili će se litijev metal zamijeniti manje reaktivnim anodnim materijalom [53]. Potaknuto time, razvio se novi koncept koji je uključivao kombinaciju dviju elektroda za umetanje od kojih bi jedna imala sposobnost prihvaćanje litijevih iona, a druga sa sposobnošću otpuštanja litijevih iona. Za vrijeme punjenja, negativna interkalirajuća elektroda djeluje kao "*lithium sink*", a pozitivna kao "*lithium source*", a neto elektrokemijski proces ćelije uključivao je prijenos X ekvivalenata litijevih iona između dvije interkalirajuće elektrode koji se nakon pražnjena obrće i ciklički ponavlja. Takav sustav je prestavljao koncentracijske ćelije u kojima se litijevi ioni "ljuljaju" (eng. *rock)* po elektrodama stvarajući novu vrstu sustava nazvanu "r*ocking chair battery*" [54] [53] .

Demonstraciju takve tehnologije akumulatora predstavio je japanski proizvođač Sony 1991. Dobitna kombinacija Sonyjevog akumulatora bila je u odabiru odgovarajućih materijala za elektrode gdje je za anodu odabran grafitni materijal, a za katodu litijev-kobalt oksid. Poseban naglasak je stavljen na odabir katodnog materijala, on mora biti sposoban otpuštati litijeve ione kako bi se omogućilo odvijanje elektokemijskog procesa, ali ih u reverzibnilnoj mora ih moći primiti. Razvijeni su razni katodni materijali, ali navedenim karakteristikama najbolje je odgovarao $LiCoO_2$. Zbog specifičnih svojstava, uglavnom u vidu gustoće energije, litijski akumulatori su danas izvori napajanja za širok spektar popularnih prijenosnih uređaja [53] .

Kontinuiranim smanjenjem naftnih resursa i sve većom zabrinutošću zbog klimatskih promjena, zahtjevi za korištenje zelenih, alternativnih izvora energije rastu. Litij ionski akumulatori, zbog svoje visoke energerske učinkovitosti, nameću se kao idealni kandidati

za implementaciju u takvu svrhu; time je otvorena nova era litijskih akumulatora. Međutim, potrebna su nova istraživanja i razvojne ideje kako bi se radilo na poboljšanju njihovih performasa, posebice po pitanju sigunosti, cijene i gustoće energije koju su sposobni uskladištiti. U skladu s time, nove generacije razvojnijh procesa litijskih akumulatora usmjerene su na razvoj novih materijala kako bi se poboljšala sigurnost te je fokus usmjeren na elektrolite koji su više toplinski stabilini i/ili inetrniji, poput npr. ionskih tekućina ili polimernih elektrolita bez otapala. Također, smanjenje troškova, primarno zbog trenutne cijene kobalta, očituje se istraživanjima o potencijalnoj primjeni $LiMnO_4$ i $LiFePO_4$ kao zamjenskih materijala za $LiCoO_2$. Najveći izazov predstavlja gustoća energije, te je trenutna pažnja usmjerena na akumulatore u kojima bi kombinacija elektroda u teoriji osigurala kvantni skok u gustoći energije; istraživanja se trenutno rade na Li-S i Li-O_2 akumulatorima čija je gustoća energije reda 2.600 Wh/kg odnosno 11.400 Wh/kg [53].

2.4.2 Prednosti, nedostaci i primjena litijskih akumulatora

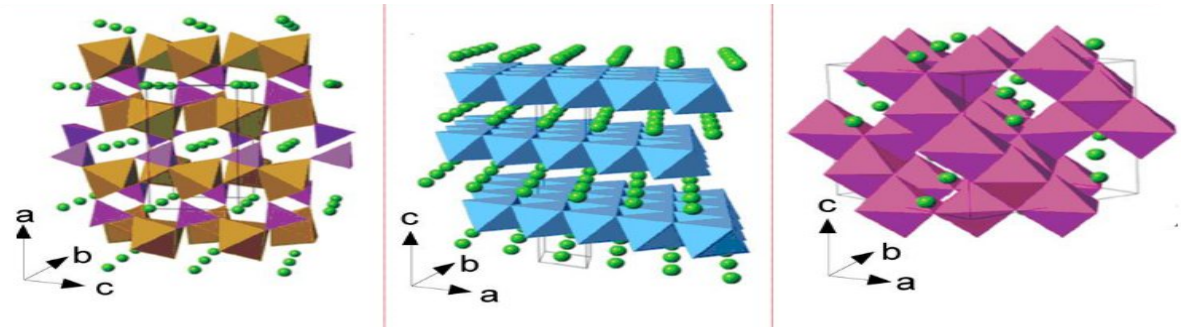
Litijski akumulatori postali su nezamjenjiv prijenosni element za pohranu energije. Funkcionalnost litijskih akumulatora okarakterizirana je naponom, strujom i unjutarnjim otporom. Jedna od prednosti koje ima nad drugim akumulatorima je visoka toplina izgaranja [55]. Osim toga ekološka prihvatljivost zadovoljava zahtjeve zelenog društvenog razvoja, a dug životni vijek omogućuje punjenje i pražnjenje stotine puta. Također važno, nema efekta pamćenja; proces rada akumulatora s vremenom dovodi do gubitka kapaciteta što rezultira sve manjim kapacitetom, ali taj efekt na postoji kod litijskih akumulatora. Osim toga, novije generacije odlikuju dobre sigurnosne značajne, nisko samopražnjenje, brzo punjenje i širok raspon radnih temperatura. Stoga im je primjena širokog opusa. Najšira primjena se zapaža u elektroničkim proizvodima, upravo zbog velike količine energije specifične za volumen, posebno u prijenosnoj elektronici poput mobilnih telefona, digitalnih fotoaparata, prijenosnih računala, električnih alata i slično. Također, sve je veća njihova implementacija u električnim vozilima, zrakoplovstvu i uređajima za skladištenje energije [56].

2.4.3 Komponente litijskog akumulatora

Glavne komponente litijskog akumulatora su anoda, katoda, separatora i bezvodni elektrolit. Komponente su smještene unutar kućišta akumulatora [56]. Za izradu anode koriste se ugljikovodični materijali određene kristalne strukture, dok je katoda sastavljena od oksida prijelaznih metala. Anodni prostor je od katodnog odjeljen separatorom poroznih polimera. Ključno svojstvo separatora je kontrolirala na količine i (ujednačnenom) veličinom šupljina u poroznom polimeru separatora. Separatori se mogu izrađivati od netkanih vlakana, slojeva/filmova od PE ili PP ili laminata PP ili PE. Postoje suhi i morki poces izrade separatora. Zbog reaktivnosti litija s vodom, elektrolit je otopina litijeve soli u organskom otapalu. Elektrolikt služi kao medij za transport iona litija; oni za vrijeme pražnjenja akumulatora prelaze s anode na katodu i interkaliraju se, odnosno usađuju/ubacuju u otvorene šupljine kaode. Za vrijeme punjenja akumulatora, tok litijevih iona je u suprotnom smjeru [57].

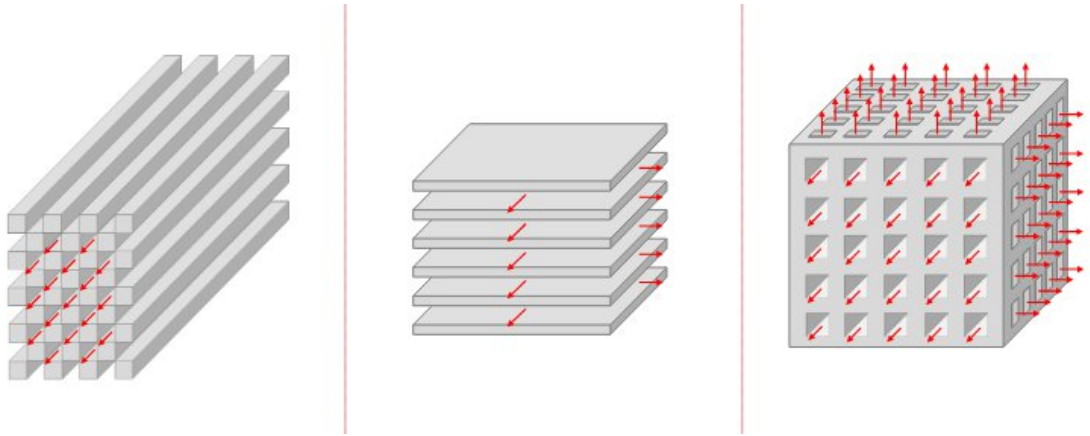
2.4.3.1 Katodni materijali

Dosad su se za izradu katoda litijskih akumulatora najčešće koristili $LiCoO_2$ (LCO), spinel $LiMn_2O_4$ (LMO) i trostruki sustav Ni-Mn-Co. Kao nova klasa katodnih materijala, obećavajuće su se pokazali fosfati s olivinskom strukturom; kao najčešće korišten izdvaja se $LiFePO_4$ (LFP). Osim toga, novi tehnološki trendovi razvoja katodnih materijala bave se oksidima prijelaznih metala koji sadrže litij i vrsta su funkcionalne keramike. Morfologija kristalne strukture katodnog materijala određuje broj dimenzija u kojima se litijevi ioni mogu kretati. S obzirom na to, razlikujemo 1D (dimenzionalne), 2D i 3D morfološke strukture katodnih materijala, prikazane na Slici 35. [58] [56]. Jedan od najpoznatijih fosfata s olivinskom strukturom izdvaja se $LiFePO_4$; njegova jednodimenzionalna (1D) morfološka struktura ograničava difuziju litijevih iona na jednu, linearnu dimenziju. Iako je niska pokretljivost iona neosporni nedostatak, razvojem tehnologije nanočestica moguće značajnost toga se mogla smanjiti [57]. Takvi materijali su se pokazali izrazito stabilni.



Slika 35. Shematski prikazi olivinske, slojevite i spinelne (redom s lijeva na desno) morfologije katodnih materijala [59]

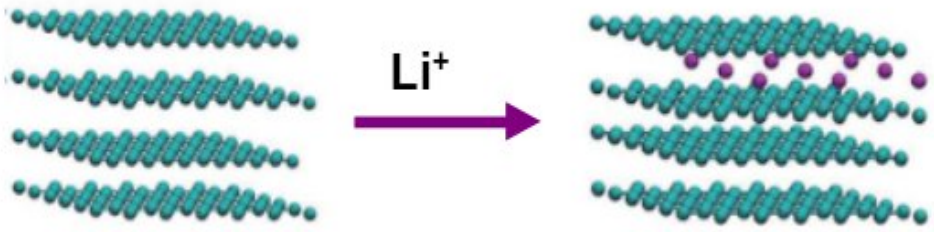
Materijali 2D morfološke strukture su oksidi prijelaznih metala i iako je LCO najpoznatiji, često se koriste i $LiNiO_2$ i $LiMnO_2$. LCO se mogu koristiti u svom jednostavnom obliku,oksidi nikla i mangana se koriste u obliku složenih oksida kao što su $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ i $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ [57]. Također, od značajnih istraživanja ovakve morfološke strukture, ističu se istraživanja materijala krutih otopina opće formule $Li2MnO_3$ –$LiMO_2$ (M je prijelazni metal poput Ni ili Fe). Poseban je fokus na $Li_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O_2$. Spineli, 3D morfološki strukturirani materijali, od kojih je najpoznatiji LMO, omogućuju difuziju iona u sve tri dimenzije, kako je i prikazano na Slici 36. [56] [57].



Slika 36. Shematski prikaz difuzije litijevih iona ovisno o morfologiji katodnog materijala; redom s lijeva na desno, difuzija u jednoj, dvije i tri dimenzije [59]

2.4.3.2 Anodni materijali

Kao glavni anodni materijali, dominiraju grafit (mezofazni i sintetički), te malo manje, tvrdi ugljik. Velika prednost u korištenju grafita nad tvrdim ugljikom je vrhunski profil pražnjenja [56] [58]. Šematski prikaz interkaliranja litijevih iona u ugljični anodni materijal prikazan je na Slici 37.. Među raznim vrstama grafita, modificirani prirodni je postao najčešći, ali njegova visoka reaktivnost sprječava njegovo korištenje kao anode bez prethodnih modifikacija. Tako je tehnologija premazivanja površine grafita tankim slojem ugljika postala širokorasprostranjena. Novija istraživanja su se okrenula drugačijim materijalima, uključujući metalne okside kao što su Co_3O_4, CoO, CuO i FeO, ili metalne slitine poput Cu-Sn-Li, Cu-Sb -Li, In-Sn-Li, Si-Li i Si-C-Li. Slitine litija pružaju mnogo veći kapacitet od grafita, ali velika mana im je širanje i skupljanje volumena prilikom proces punjenja i pražnjenja, ali i na taj se problem može djelovati formiranjem materijala u nanočesticama ili korištenjem u obliku kompozita s ugljikom [57].

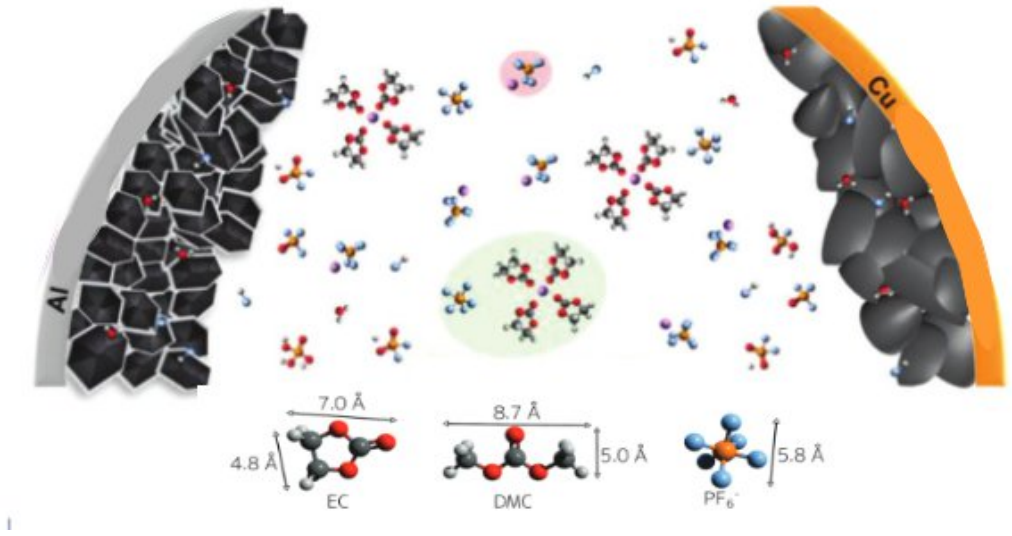


Slika 37. Interkaliranje grafitne elektrode [60]

2.4.3.3 Elektrolitne otopine

Istraživanja elektrolitnih otopina generalno su fokusirana na tri područaja istraživanja; na fuknkcionalne elektrolitne aditive, nezapaljive elektrolitne otopine i nove elektrolitne soli. Funkcionalni aditivi se doduju u elektrolitnu otopinu radi poboljšanja performansi akumulatora [56] [58]. Jedan od primjera takvih aditiva je dodavanje propan sultona koristeći metalnu litijevu anodu. Drugi, od mnogobrojnih primjera, uključuju: vinilen

karbonat, fenilcikloheksan ili fluoroetilenkarbonat. Kod nezapaljivih elektrolitnih otopina, glavna ideja je korištenje fosfatne skupine; bilo korištenjem estera cikličke fosfatne kiseline kao otapala, bilo dodatkom fosfazena; kao inhibitora gorenja. Druge opcije uključuju korištenje halogenih spojeva, osobito spojeva fluora kao što su ester fluorougljika i fluororirani eter, kao otapala. Čak se radi i na razvoju novog sigurnosnog koncepta koji implementira mikrokapsule s ugrađenim inhibitorima gorenja, koji se oslobađaju u slučaju kvara akumulatora. Treće područje istraživanja su nove elektrolitne soli koje zamjenjuju dosad najčešće korišten, $LiPF_6$ u EC:DMC (bezvodna otopina etilen karbonata:dimetil karbonata u omjeru 1:1). Šematski prikaz elektrolitne otopine $LiPF_6$ u EC:DMC prikazan je na Slici 38. Trenutno se vrše istraživanja na sulfonil amidima kao što su litijev bis (trifluorometilsulfonil) amid (LiTFSA) i litijev bis (pentafluoroetilsulfonil) amid (LiBETA); na litijev fluoroalkil-fluorofosfatu, litijev-bis(oksalat)boratu i litij perfluoriranom klasteru borne kiseline [55].



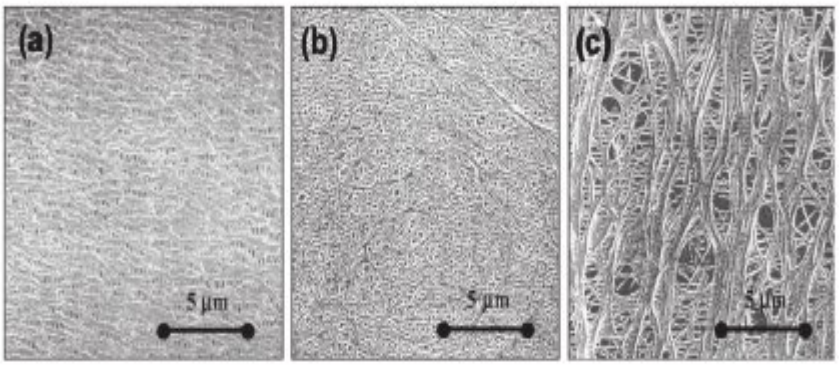
Slika 38. Elektrolitna otopina $LiPF_6$ u EC:DMC (1:1) [61]

2.4.3.4 Separatori

Separatori litijskih akumulatora su tanke mikroporozne membrane, najčešće izgrađene od poliolefina. Separator se postavlja između anode i katode kako bi spriječio kontakt među njima, a istovremeno omogućio difuziju litijevih iona. S obzirom na morfologiju i

karakteristike koje su prikladne za različite primjene akumulatora, razlikujemo tri osnovne kategorije separatora.

Na Slici 39. imamo prilaz morfologija separatora dobiven tehnologijom skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) [55].



Slika 39. Morfologija jednokomponentnih (a), dvokomponentnih (b) i trokomponentnih sustava mikroporoznih separatora [55]

Razlikujemo suhi i mokri proces izrade separatora, te s obzirom na to razlikujemo jednokomponentne, dvokomponentne i trokomponentne sustave separatora. Suhim procesom nastaju jednokomponentni sustavi i separator se proizvodi istiskivanjem rastaljenog polimera u obliku tankog filma, a pore se formiraju oko sferulita hlađenjem filma. Ovaj postupak je "suh" iz razloga što ne zahtjeva upotrebu otapala, a jednokomponentan je jer se koristi samo polimerni materijal samog separatora. Proces je jednostavan, relativno jeftin i ne zahtjeva dodatnu obradum, ali ima nedostatak u pogledu što dopušta samo ograničenu kontrolu veličine i strukture pora. Mokri procesi uključuju dvokomponentni i trokomponentni sustav. Mokrim procesom dvokomponentnog sustava izrade, prije ekstruzije polimera, plastifikator se dodaje u polimer [57]. Za vrijeme hlađenja nakon ekstruzije, unutar mikroskopskih djelova rastopljene mase plastifikatora i se događa odvajanje faza, a uklanjanjem plastifikatora nastaju pore. Proces se naziva "mokrim" jer se za uklanjanje plastifikatora koristi otapalo, a izraz dvokomponentni se odnosi na činjenicu da u ekstrudiranoj masi imamo i polimer i plastifikator. Dvokomponentni sustav mokrog procesa rezultira boljom kontrolom nad veličinom i strukturom pora, a konačne vrijednosti tih karakteristika ovise o odabiru polimerne sirovine i plastifikacijskog materijala. Mokrim procesom trokomponentnog sustava separator se izrađuje slično kao i u dvokomponentrnom,

s razlikom u dodatku čestica anorganskog punila u masu polimera i plastifikatora prije eksturzije. Čestice punila se uklanjaju otapalom, zajedno s plastifikatorom. Svi dosadašnji separatori izrađeni od poliolefina imaju ograničenje u vidu otpornosti na toplinu [55] [62] .

Novija istraživanja fokusiraju se na izradu separatora vrhunske otpornosti na toplinu. To uključuje istraživanje potencijalne upotrebe materijala poput silikonske gume i fluorogume, aromatskih poliamidnih smola, tekućih poliesterskih smola, smole s polioksialkilenom i smola s umreženim skupinama. Potencijalne prednosti separatora od takvih materijala, osim temperaturne stabilnosti i sigurnosti, uključuju i bolju i bržu difuziju litijevih iona pri visokom strujnom pražnjenju. Naveli smo da jedan od glavnih nedostataka poliolefinskih separatora relativno niska toplinska otpornost. Ona se očituje kao mogućnost pucanja separatora u situaciji kada bi temperatura akumulatora rasla nakon što se uključi sigurnosna funkcija gašenja. Nove metode praktično su to uspjele riješiti premazivanjem površine membrane anorganskim slojem koji je otporan na temperaturu. Premazi koji se trenutno implementiraju su glinica, silicijev dioksid, titanij, magnezij, ali obećavajući kandidati uključuju staklaste materijale, antioksidativne keramičke čestice, minerale gline i spojeve metalnih soli. Metoda premazivanja koristi smolu otpornu na toplinu kao vezivni materijal na površini separatora. Kao vezivo se koriste (aromatične) poliamidne smole, tekući kristalni poliester i aromatični polieter. Osim značajno poboljšanih strukturalnih svojstava povezanih s toplinskom otpornošću, znanstvenici su otkrili da je premazivanje anorganskim slojem koji pokazuje i antioksidativna svojstva poboljšalo stabilnost katodnog područje [56] [57].

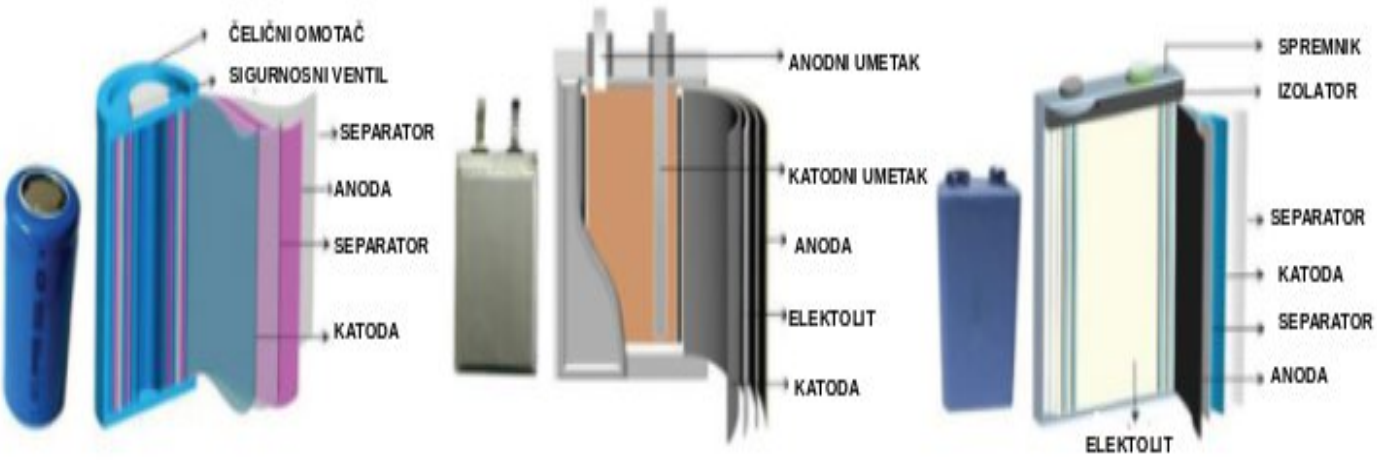
Osim premazivanjem, veću toplinsku otpornost separatora možemo postići dodavanjem anorganskog materijala u polimernu osnovu separatora što ujedno rezultira i povećanjem ionske propusnosti. Za tu svrhu, anorganski materijali koji se dodaju moraju imati antioksidativna svojstva i moraju biti inertni na djelovanje otopine elektrolita. Nadalje, netkani materijali smatraju se alternativnim tipom separatora i oni uključuju separatore izrađene od tekućeg kristalnog poliestera, aromatskih poliamida i celuloza. Netkani materijal izrađen su od rezanih kratkih vlakana i dugih vlakana, međusobno spojenih kemijskom, mehaničkom, toplinskom obradom. Međutim, tehnologija nije dovoljno napredovala i nije moguće dobiti dovoljno tanke materijale, a i veličina pora je prevelika za dovoljnu električnu izolaciju. Jedan od mogućih načina rješavanja problema veličine pora uključuje dodavanje poroznog anorganskog sloja za zatvaranja većih praznina u materijalu; materijali koji su se pokazali uspješni po tom pitanju su glinica, silicijav dioksi i titanij pa je vidljivo i moguće poboljšanje izolatorskog svojstva [55]. Osim dodatkom poroznog anorganskog materijala,

za smanjenje veličine pora i debljine samog separatora, učinkovitim se pokazalo oblikovanje takvog materijala s ultra finim vlaknima i posebnim tehnikama predenja poput elektropredenja. Naposlijetku, lamiranjem komercijalnih poliolefinskih mikroporoznih polimernih membrana, poput polietilenskih i polipropilenskih. moguće je proizvesti separator željene funkcije zatvaranja(izolacije) koji će ujedno biti zaštićen i od pucanja. Materijali koji su se pokazali kao idealni kandidati za postupak oblikovanja lamiranjem uključuju tekućee kristalne poliestere, polifenileter, aromatske poliamide, poliimide, poliamide imidne smole, akrilne smole i umrežene polimere [5] [57].

2.4.3.5 Tipovi elektrokemijskih ćelija

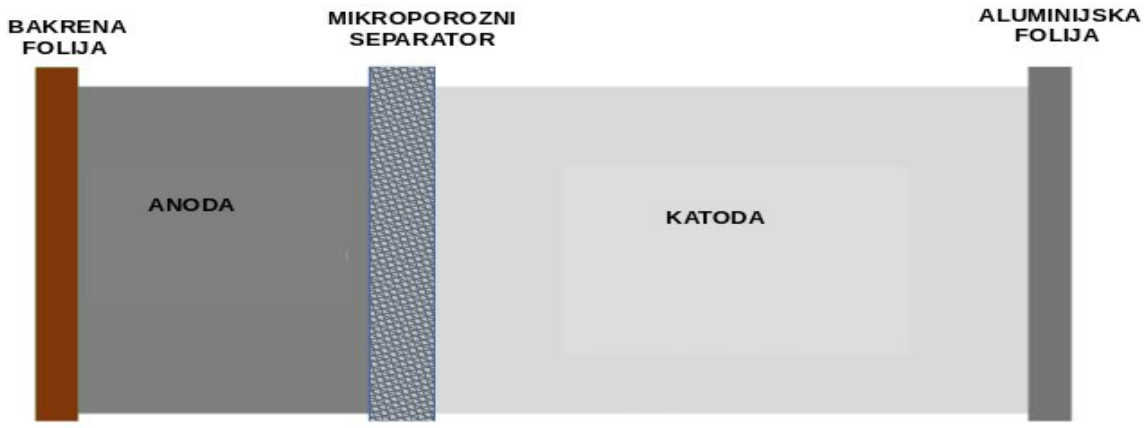
S obzirom na oblik kućišta, postoje tri glavne vrste elektrokemijskih ćelija litijskih akumulatora: male cilindrične, velike prizmatične i polimerne elektrokemijske ćelije [56] [57] [55] . Prikaz izgleda elektrokemijski ćelija dan je na Slici 40. Cilindrične ćelije mogu biti 18650, 21799, 26650 ili 32330. Daleko najviše korištene su 18650. Nomenklatura oznaka se tumači na način da su dvije prve znamenke oznaka promjera ćelije u milimetrima, dok zadnje tri označavaju duljinu, također u milimetrima. Prednost korištenja cilindričnih ćelija je u tome što se kao kućište koristi čelična, niklom obložena čelična ili aluminijska valjkasta ili u kovanicu oblikovana limenka; koju odlikuje visoka čvrstoća te pored toga, takva forma kućišta osigurava dovoljnu količinu pritiska/tlaka na sadržaj akumulatora unutar. Izazov kod izrade cilindričnih akumulatora predstavlja zatvaranje takve ćelije. Masovno se primjenjuje lasersko zavarivanje poklopca, ali starije metode uključuju i prešanje. Druga mana cilindričnih kućišta je ta da cilindrične ćelije imaju tendenciju imati veću početnu impedanciju od usporedne čelije da je tipa prizmatične ili polimerne, što znači da će takve ćelije imati veću brzinu stvaranja topline i u ovom formatu akumulatora najbolje rješenje za rashladni sustav je hlađenje na zraku[56] [57] [55]. Elektrokemijske ćelije prizmatičnog tipa za kućište koriste limenku od tvdog čelika, plastike ili aluminija pravokutnog oblika. Prednost se očituje u tome što im je potrebno manje “hardverske” opreme za integriranje u usporedbi s elektrokemijskim ćelijama polimernog tipa. Osim toga, odlikuju ih i visoka pouzdanost i visoki kapacitet. Treći tip elektrokemijskih ćelija su polimerne, koje se nazivaju i “vrećaste” ili laminatne ćelije jer koriste mekano polimerno laminatno kućište. Polimerne elektrokemijske ćelije postale su standard uporabe zbog svoj tankog oblika i fleksibilnosti zbog kojih ih je lako oblikovati i implementirati u jedinstvena

rješenja pakiranja. Nedostaci polimernog tipa elektrokemijskih ćelija uključuju težu kontrolu nad sigurnosnim značajkama akumulatora[57] [58].



Slika 40. Konstrukcija cilindričnih, prizmatičnih i polimernih elektrokemijskih ćelija [63]

2.4.4 Konstrukcija litijskog akumulatora



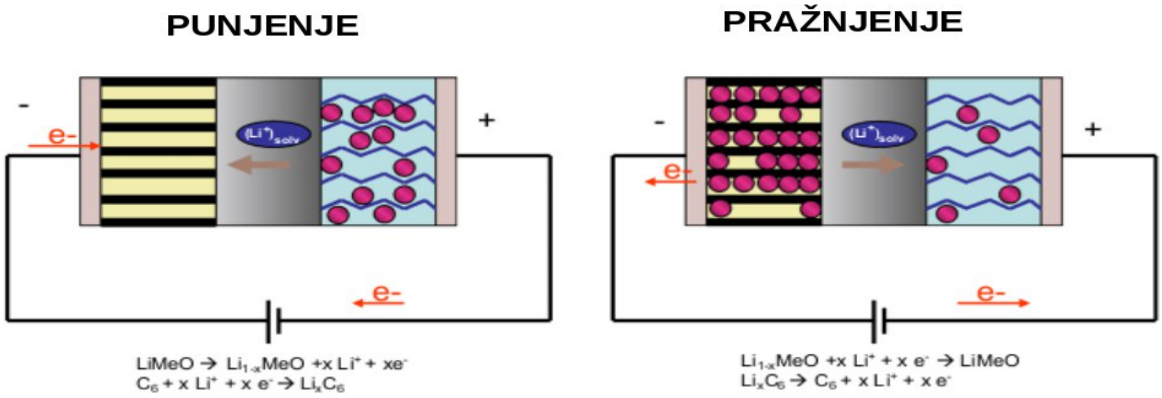
Slika 41. Generalni prikaz konstrukcije elektrokemijske ćelije litijskog akumulatora

Konstrukcija elektrokemijske ćelije litijskog akumulatora sastoji se od niza koraka, a šematski prikaz konstruirane elektrokemijske ćelije vidimo na Slici 41.. Preliminarni koraci uključuju definiranje tipa elektrokemijske ćelije, odnosno u skladu s tim, odabir kućišta. Također, anodni i katodni materijali, te separator i elektrofilna otopina su također prethodno odabrani i pripremljeni [56] [57]. Cilj je konstrukcija punjive baterije koja će biti stabilna pri visokom broju ponavljanja ciklusa punjenja i pražnjenja. Posljednji preliminarni korak uključuje presvlaku anodnog i katodnog materijala kolektorima struje, s obje strane folija elektrodnog materijala. Uloga strujnih kolektora je da provode električnu energiju od (aktivnih) elektroda do stezaljki spojenih na krajeve elektrode. Kao katodni kolektor struje koristi se aluminijska folija, a kao anodni kolektor koristi se bakrena folija. Niti jedan od kolektora nije deblji od 10 μm. Litijski akumulator se konstruira na način da se priredi višeslojni sklop elektroda i to na način da se tanki slojevi/listovi katode i anode između kojih je postavljana membrana separatora, namotaju u zavojnicu koja se potom umetne u kućište akumulatora. Odabirom separatora od mikroporoznog PE osigurava se sigurnosni mehanizam u kojem se materijal separatora topi kako bi zatvorio mikropore i isključio akumulator u situaciji abnormalnog generiranja topline. Sljedeći korak je ulijevanje otopine elektrolita litijevih soli (uglavnom $LiPF_6$ ili $LiBF_4$) u bezvodnom organsko otapalo (najčešće EC:DMCu omjeru 1:1) [58]. Konačni korak uključuje zatvaranje kućišta elektrokemijske ćelije litijskog akumulatora. Nakon fizičkog aspekta konstrukcije akumulatora, završna faza uključuje implementaciju periferne tehnologije sigurnosnih uređaja; tehnologiju zaštitnih krugova i tehnologiju punjenja i pražnjenja [63] [62].

2.4.5 Princip rada litijskog akumulatora

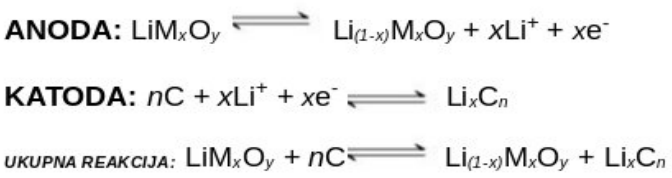
S obzirom na to mogu li se puniti ili ne, akumulatore kategoriziramo kao primarne ili sekundarne. Primarni akumulatori nisu punjivi, za jednokratnu su upotrebu i moraju se pravilno odbaciti nakon što nisu više upotrebljive [63] [62]. S druge strane, sekundarni akumulatori su punjivi i višenamjenski; životni vijek i namjena im ovisi o kemiji i oprativnom profilu. Osnova za rad litijskih akumulatora je unutarnja elektokemijska redoks reakcija. Prema jednadžbi kemijske reakcije, proces punjenja i pražnjenja je proces umetanja i otpuštanja litijevih iona. Kada je akumulator napunjen, atom litija prolazi kroz reakcije oksidacije, gubi elektrone i postaje litijev ion. Oksidacijom pozitivne elektrode, katode,

nastaju litijevi ioni [55] [56]. Tok litijevih iona kreće s katode, na kojoj se formiraju, putem otopine elektrolita, prema ugljikovom sloju negativne elektrode, anode. Elektrolitni medij čine litijeve soli otopljene u organskom otapalu. Kapacitet akumulatora je povezan s brojem litijevih iona koji se generiraju na katodi i s brojem litijevih iona koji se izmjenjuju s anodom kroz elektrolit. U procesu pražnjenja odvija se oksidacija na anodi i litijevi ioni umetnuti u anodnu elektrodu nastoje se otpustiti i vratiti na katodu; što se više litijevih iona otpušta i vraća na katodu, veći je kapacitet pražnjenja. Slično tome, prilikom punjenja, litijevi ioni generirani na katodi putuju kroz elektrolit prema anodi i ulaze u pore slojeva ugljika anodnog materijala. Što više litijevih iona može biti umetnuto u anodni materijal, kapacitat punjenja je veći [55] [56]. Šematski prikaz procesa punjenja i pražnjenja akumulatora možemo vidjeti na Slici 42.



Slika 42. Schematski prikaz ciklusa punjenja i pražnjenja litijskog akumulatora [63]

Pod utjecajem električnog polja, reakcije oksidacije i redukcije te transfer litijevih iona u oba smjera odvijaju se istovremeno, te je opća jednadžba reakcije prikazana na Slici 43..



Slika 43. Osnovna elektrokemijska reakcija litijskog akumulatora; jednaždžbe polureakcija koje se odvijaju na katodi i anodi

2.4.6 Karakteristike dobrog akumulatora

U teoriji, idealni akumulator bi trebao imati svojstva poput velike gustoće energije, velike gustoće volumena, dobre sigurnosti, otpornosti na visoke i niske temperature, dug životni vijek i visoku snagu ciklusa punjenja i pražnjenja. Naravno, sve navedene atribute trebalo bi integrirati s niskim troškovima proizvodnje takvog akumulatora [55] [56]. Realno, takav akumulator ne postoji, pa se pri proizvodnji akumulatora uvijek odvaguju njegovi prednosti i nedostaci ovisno o namjeni u koju će biti korišten. Različiti sustavi napajanja imaju različite zahtjeve za akumulatore koji se temelje na dugoročnim zahtjevima sustava za upravljanje napajanja. S obzirom na to, za definiranje izvedbene mogućnosti akumulatora koriste se četiri kvantifikatora:

- Specifična gustoća energije; [Wh/kg ili Wh/L]; koja predstavlja količinu energije pohranjenu u akumulatoru po jedinici mase ili volumena.
- Omjer snage i težine; [W/kg]; koji predstavlja električnu energiju koju daje jedan kilogram akumulatora u sekundi.
- Kapacitet; [Ah]; koji je količina struje koju daje akumulator prije potpunog pražnjenja; označava se sa Cn gdje je n broj sati potreban za potpuno pražnjenje.
- Ciklička sposobnost; koja predstavlja broj ciklusa punjenja i pražnjena koji se mogu postići bez pada kapaciteta [63] [62].

2.4.7 Sustav upravljanja akumulatorom; BMS

Sustav upravljanja akumulatorom, eng. Battey Managment System, središnja je upravljačja jedinica akumulatora [63]. BMS je kombinacija više komponenti sustava, uključujući "host" ili master kontolera (tiskana upravljačka pločica), senzore i softver koji je objedinio suradnju svih komoponenti. Postoje i definicije koje proširuju ovu tako da u BMS uključuju prekidače, osigurače, vidokonaponske petlje za blokiranje i prekid veze. Glavne uloge BMS su pružanje zaštite od prekomjernog punjenja ili pražnjenja, visokih ili niskih temperatue, kratkih spojeva ili drugih kvarova. Osim zaštite, ima i nadzornu funkciju. BMS komunicira interno, ali i s vanjskim kontolnim sustavima. Uzevši sve navedeno u obzir, BMS pruža optimizaciju i maksimalne performanse akumulatora osiguravajući da korisnik u svakom trenutku može izvući najbolje performanse za dani trenutak i danu funkciju [56].

Upravljačka ploča ili “host” se sastoji od ploče hardvarskog kontolera i velike količine softverskih kodova i algoritama koji osiguravaju performanse i sigurnost cijelog sustava. Postoje dvije glavne vrste topologije BMS sustava, centralizirani i distribuirani. Glavna razlika između centraliziranog i distribuiranog je mjesto gdje je hardver montiran. U centraliziranom sustavu su glavna upravljačka ploča i senzori za nadzor smješteni u jedno kučište s žicama koje se protežu kroz cijeli akumulator i povezuju sa svim ćelijama i modulima nadzora. U distribuiranom sustavu upravljačka ploča je centralno smještena i postoji više zasebnih ploča za nadzor koje su uglavnom postavljane na ćelije ili module nadzora. Uloga upravljačke ploče je većinom multifunkcionalna te putem se putem nje reguliraju sve komponente sustava potrebne za optimalan rad i funkcioniranje akumulatora [56] [57] [55].

3 EKSPERIMENTALNI DIO

3.0 Pribor i kemikalije

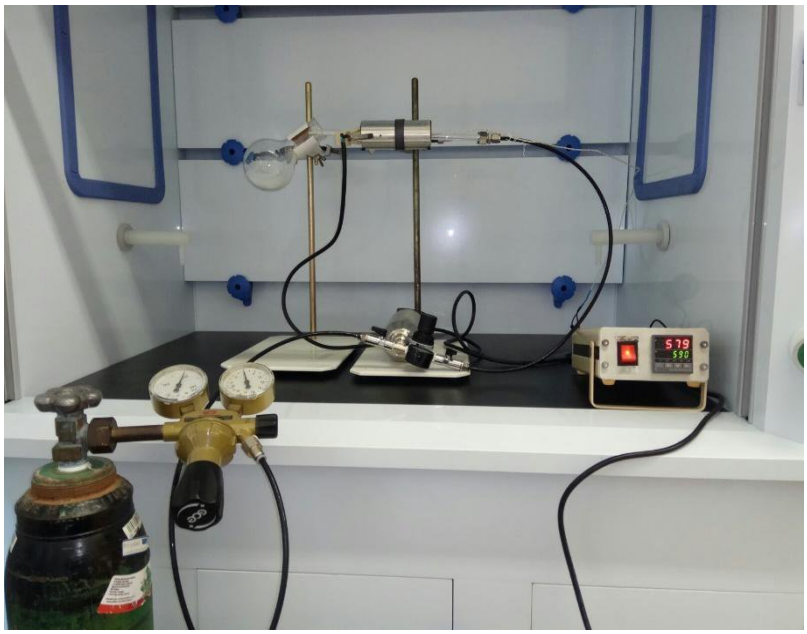
- Pet otpad (prazne boce mineralne vode Jana)
- $LiNO_3$
- Na-tetrafenilborat
- Tetrahidrofuran
- Grafitne pahuljice (Sky Spring materials inc., product No 0521QZ)
- Li_2CO_3
- Co_3O_4
- Litijeva Baterija CR2032

3.1 Karbonizacija polietilentereftalnog otpada

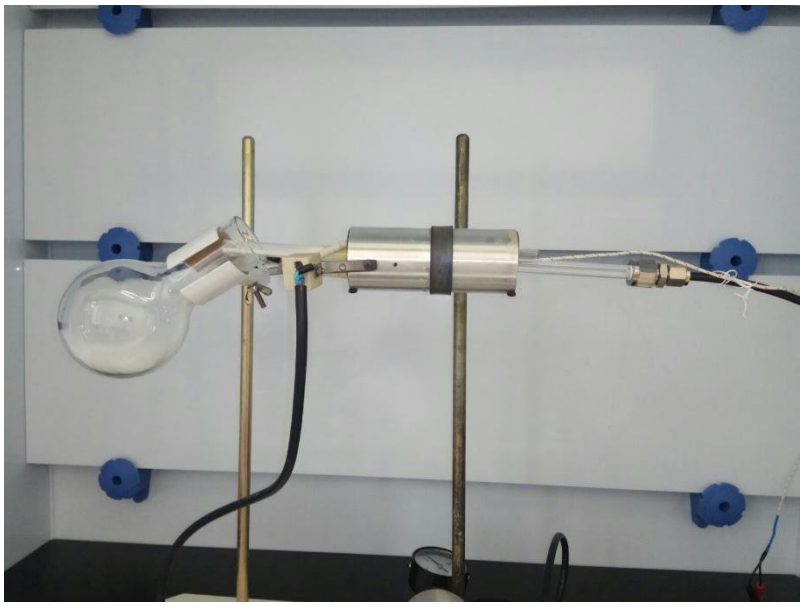
Na Slici 44. prikazana je aparatura za provedbu karbonizacije polietilentereftalatnog materijala. Aparatura je sastavljena na način da su s cijevnom peći (220V; 1500W) spojeni kontroler temperature PID-RS-S-48 sa 45 ciklusa termičkog programa i termoelement K-tipa pomoću kojeg je mjerena temperatura. Kvarcna cijev vanjskog promjera 10mm i unutarnjeg promjera 8mm je služila kao reaktor. Na Slici 45. prikazana je okrugla tikvica koja je imala ulogu zračnog kondenzatora i u koju smo skupljali hlapljive komponente za vrijeme termičke degradacije. U kvarcnu cijev stavljeno je točno 1 g usitnjenog PET otpada i fiksirano s dva čepa od kvarcne vune.

Karbonizacija je provedena pri atmosferskom tlaku, u atmosferi N_2, te postavljenom protoku od 10ml/min. Temperaturni program bio je postavljen na način da se uzorak zagrijao od sobne temperature do temperature od 60°C u vremenskom intervalu od 10min, te je na toj temperaturi zadržan dodatnih 10min. Nakon toga uslijedilo je zagrijavanje od 60°C do 100°C što je provedeno u 10min; također praćeno zadržavanjem na toj temperaturi u trajanju od 30min. Posljednja faza je uključila zagrijavanje od 100°C do 650°C, s postavkom rasta temperature od 10K/min, te se pri postizanju temperature od 650°C uzorak na toj temperaturi

zagrijavao još 30min. Hlađenje uzorka provedeno je na sobnoj temperaturi u atmosferi N_2, protoka 10ml/min. Kruti produkti su skupljeni spremljeni u zatvorene viale do daljnje upotrebe ili analize.



Slika 44. Aparatura za karbonizaciju



Slika 45. Zračni kondenzator

3.2 Proizvodnja elektroda

- Kao organsko otapalo koristiki smo tetrahydrofuran (THF), a za lipofilni elektrolit koristili smo Litijev-tetrafenilborate (LiTPB). Koncetracija lipofilnog elektrolita je postavljena na 5 mg*dm^{-3}.

3.2.1 Anodni materijal

Osnovni material za izradu anode bile su grafitne pahuljice prosječne veličine 1 μm. Odmjerenu količinu grafitnih pahuljica (10 mg) dodali smo otopinu lipofilnog elektrolita (80 μl) i homogenizirali pomoću spatule u vial-u sa uskim grlom (V=1,5 ml). Nakon homogenizacije vial je zatvoren teflonskim čepom za sprijčavanje otparavanja otapala. Anodni material je imao viskoznost paste i kao takav bio je lako primjenjiv za proizvodnju elektrode u Li akumulatoru.

3.2.2 Katodni material

Za katodni material izabran je $LiCoO_2$.

Koristeći stehiometrijske odnose, iz izraza $\frac{1}{2}\,Li_2CO_3 + \frac{1}{3}\,Co_3O_4 \rightarrow LiCoO_2$ izračunali smo potrebne količine Li_2CO_3 i Co_3O_4 potrebne za sintezu željenog $LiCoO_2$. Iz poznatih podataka o molarnim masama reaktanata, koje iznose 73.8909 g/mol za litijev karbonat i 240.7972 g/mol za kobaltov tetraoksid, izračunali smo da nam je za pripremu 10g $LiCoO_2$ potrebno 3.775g Li_2CO_3 i 8.20g Co_3O_4.

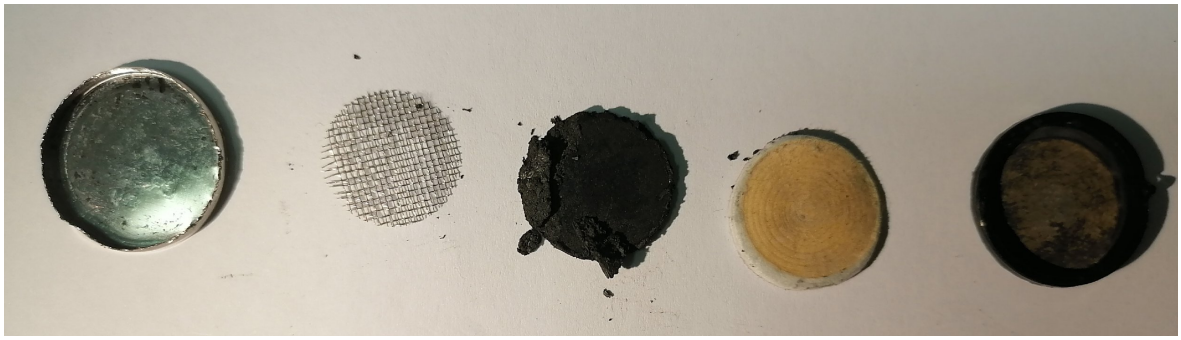
Sintezu katodnog materiala izveli smo nao osnovi rada O. Jankovsky i suradnika [64], ukratko: Odmjerene količine reaktanata stavili smo u zdjelicu za žarenje i stavili u peć koje nakon toga zagrijana na 1173 K. Na toj temperaturi je smjesa držana 12h, nakon čega je ohlađena na sobnu temperaturu. Pripremljenu i ohlađenu smjesu usitnili smo u ahatnom tarionoku. Kristalnu strukturu odredili smo praškastom rentgenskom difrakcijom (PXRD).

Katodni material pripremljen je na sličan način kao anodni. Odvagane količine amorfnog ugljika (100 mg) i $LiCoO_2$ (500 mg) stavili smo u vial (V=1,5 ml) i dodali smo 80 μl otopine lipofilnog elektrolita, nakon homogenizacije zatvorili smo vial teflonskim čepom do daljnje

upotrebe. Viskoznost smjese podešena je dodavanjem male količine THF-a. te je bila slična kao i viskoznost anodne smjese.

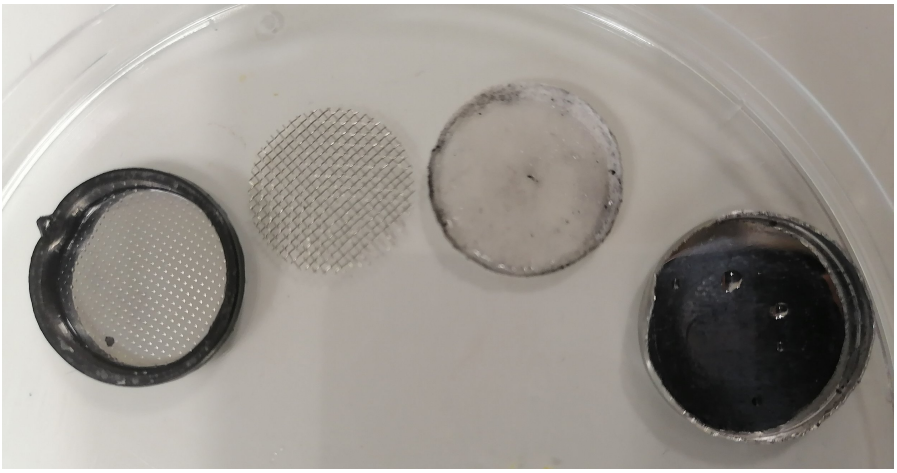
3.3 Konstrukcija litijskog akumulatora

Litijski akumulator konstruiran je od stare i ispražnjene litijeve baterije tipa CR2032. Baterija je rastavljena i sve komponente su oprezno odvojene (slika x). Nakon odvajanja pojedinih dijelova baterije, svi dijelovi su očičenji od ostataka elektrolita, ugljika i soli.



Slika 46. Konstrukcijske komponente litijeve baterija tipa CR2032

Posbnu pozornost zahtjevalo je čišćenje polupropusne porozne membrane od polipropilena. Poluprousna membrane zadržala je integritet i nakon čišćenja što smo provjerili optičkim mikroskopom.



Slika 47. Očišćene konstrukcijske komponente litijeve baterija tipa CR2032

Sastavljanje akumulatora izvršeno je na sljedeći način:

1- Anodna pasta nanešena je u gornji dio baterijskog kućišta (Slika 47). Na anodnu masu postavljena je polupropusna membrane. Membrana je postavljena na način da svojim rubom dobro prilježe kućštu baterije i na taj način odvaja dvije polućelije akumulatora (Slika 48).



Slika 48. Gornji dio Litjevog akumulatora

2- Na membranu nanesena je katodna pasta, na koju je smješten odstojnik od nehhrđajućeg čelika (Slika 47, mrežasta struktura) koji ima dvojnu ulogu. Kao vodič stvara kontakt s vanjskim dijelom kućista i kao strukturni nositelj katodnog materijala. Na mrežast strukturu nanesen je još jedan sloj katodnog materijala na koji postavljen doljni dio kućišta koji se velikim pritiskom spresao s gornjim dijelom baterije pomoću ručne stege.
3- Sastavljeno kućište akumulatora izolirano je od atmosferskih uticaja pomoću dvokomponentnog epoksidnog ljepila. Nakon 24 sata akumulator je bio spreman za daljnju karakterizaciju.

3.4 Karakterizacijske tehnike

3.4.1 PXRD

Rendgenska difrakcija na prahu snimljena je na instrumentu Malvern PANalytical Aeris Research 2020 u rasponu od $10°<2\theta<90°$ s korakom od 0,02°. Za snimanje je korišteno

CuKα1 zračenje valne duljine 1,5406 Å, a snimanje je vršeno Brag – Brentano θ – θ geometrijom. Veličina kristalita određena je Scherrerovom i Williamson – Hall metodom. Scherrerova metoda opisuje fizikalno proširenje difrakcijskog maksimuma uzrokovano veličinom kristalita. Fizikalno proširenje se iskazuje širinom pika na polovici visine (Full width at half maksimum, FWHM) i označuje se s β, a opisano je jednadžbom:

$$\beta = \frac{0{,}9\lambda}{cos\theta}\frac{1}{D} \quad (1)$$

U jednadžbi 1. β predstavlja proširenje (FWHM) koje se iščita iz difraktograma, 0,9 je geometrijski faktor, λ je valna duljina zračenja (0,15406 nm), θ je kut difrakcijskog maksimuma, a D je prosječna veličina kristalita. Jednadžba 1 je jednadžba pravca kojoj je nagib pravca 1/D iz čega potom izračunamo veličinu kristalita.
Williamson – Hall metoda pretpostavlja da je ukupno proširenje difrakcijskog maksimuma zbroj proširenja uzrokovanog veličinom i deformacijom kako je opisano u jednadžbi 2:

$$\beta = \frac{0{,}9\lambda}{cos\theta}\frac{1}{D} + 4\,\varepsilon\,tan\theta \quad (2)$$

Preoblikovanjem jednadžbe 2 dobivamo:

$$\beta\,cos\,cos\,\theta = \frac{0{,}9\lambda}{D} + 4\varepsilon\,sin\,sin\,\theta \quad (3)$$

Ako na y-os nanesemo vrijednost βcosθ, a na x-os 4sinθ dobivamo pravac kojemu je nagib ε što predstavlja deformaciju, a odsječak na y-osi je 0,9λ/D iz čega se izračuna prosječna veličina kristalita.

3.4.2 FTIR spektroskopija

FTIR spektralna analiza provedena je na sobnoj temperaturi na Thermo Nicolet 380 FT IR spektroskopu (Thermo Fisher Scientific, SAD) u tehnikom prigusene totalne refleksije (Smart Orbit dijamant ATR). Podaci su prikupljeni u rasponu 4000-400 cm^{-1} valnog broja, svaki je spektar izrađen od prosjeka 60 skeniranja s rezolucijom 4 cm^{-1}. Bazna linija je postavljena nakon svakog mjerenja.

3.4.3 Karakterizacija litijskog akumulatora

Napravljena baterija karakterizirana je cikličkom voltametrijom i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom. Navedena elektrokemijska karakterizacija napravljena je BioLogic SP-150 potenciostatom. Ciklička voltametrija napravljena je u rasponu potencijala od 0-6 V, brzinom skena od 20 mV/s. Profil punjenja napravljen je tako da je nakon svakog ciklusa cikličke voltametrije izmjeren potencijal otvorenog strujnog kruga. Profil pražnjenja napravljen je tako da je izmjeren potencijal otvorenog strujnog kruga nakon cikličke voltametrije u rasponu potencijala od potencijala otvorenog strujnog kruga do -1. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija napravljena je u rasponu frekvencija od 5 mHz do 50 kHz amplitudom od 10 mV.

4. REZULTATI I RASPRAVA

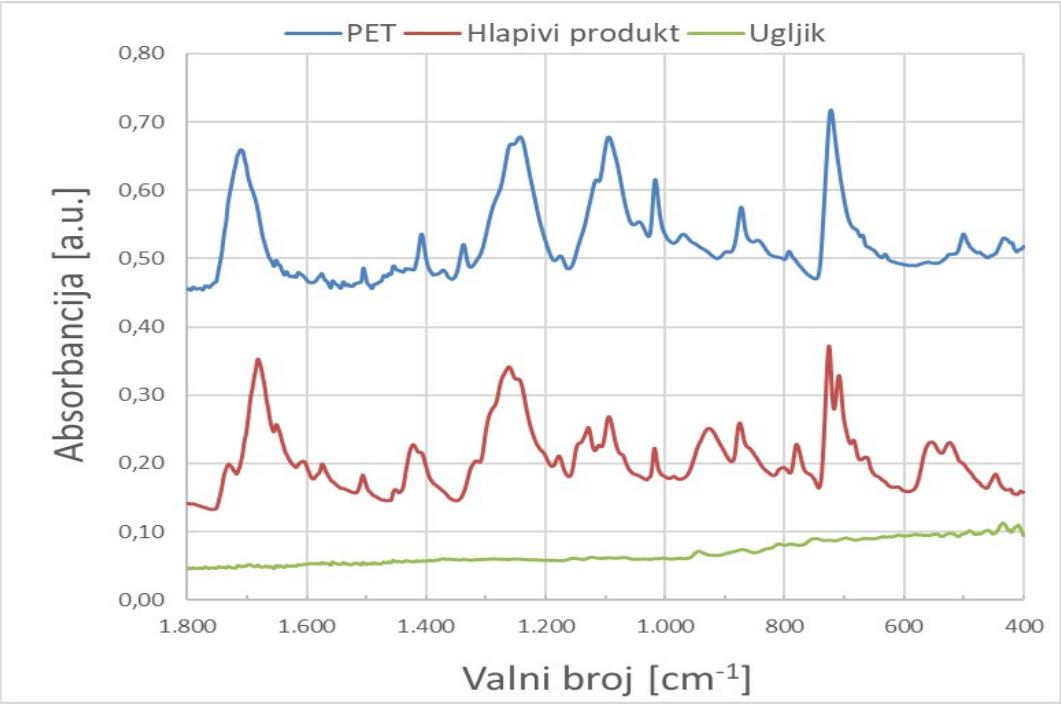
4.1 Karbonizacija polietilentereftalnog otpada

Nakon pirolize odredili smo i masu dobivenih produkata. Od polaznog PET-a m=1 g dobili smo lako hlapiv produkt m=0,500 g i ugljični product m=0,300 g.

4.1.1 Karakterizacija PET-a i produkata pirolize

4.1.1.1 FTIR spektroskopija

Prije pirolize FTIR tehnikom potvrdili smo da nam je polazni materijal PET. Karakterističn vibracijske vrpce nalaze se na 720 cm^{-1} savijanja C-H izvan ravnine, 1010 i 1090 cm^{-1} simetrične vibracije C-O-C esterske skupine, 1120- 1240 cm^{-1} asimetrično rastezanje C-O-C, 1340 cm^{-1} CH2 svijanje i 1720 cm^{-1} rastezanje C=O karbonilne skupine prekopljeno sa vibracijam C-H aromatskog prstena (Graf 1).
Nakon pirolize dobili smo dva produkta, lako hlapivi što je kondenzirao na zrakom hlađenom kondenzator i ugljični ostatak koji je ostao u reaktoru između čepova od kvarcne vune. FTIR spektari prikazani su na Grafu 1., s karakterističnim vibracijskim vrhovima.
Nakon literaturnog pregleda ustanovili smo da se većinski dio hlapivog produkta sastoji od tereftalne kiseline. Karakteristični vrhovi za tereftalnu keslinu su na 920 cm^{-1} za rastezanje hidroksilne skupine, koja u potpunosti nedostaje sa FTIR spektra PET-a, i 1650 cm^{-1} za simetrično rastezanje karbonilne skupine. Na FTIR spektru ugljičnog produkta nisu vidljivi vibracijski vrhovi, samo prošireni vrhovi malih intenziteta što potvrđuje da je karbonizacija uspješno provedena.

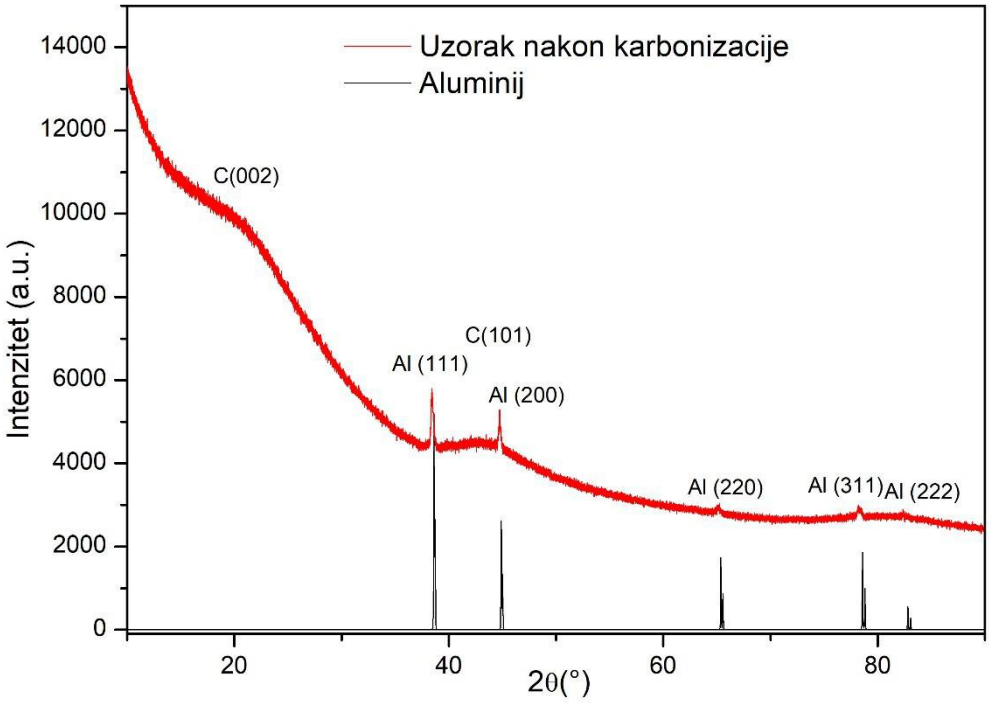


Graf 1. FTIR spektri polaznog PET materiala i produkata pirolize

4.1.1.2 PXRD

Na Grafu 2. je prikazan difraktograma uzorka nehlapivog produkta nakon karbonizacije PET-a. Vidljiva su dva široka pika karakteristična za amorfni ugljik na vrijednostima 2θ od 21° i 44° koji odgovaraju 002 i 101 ravninama ugljika.

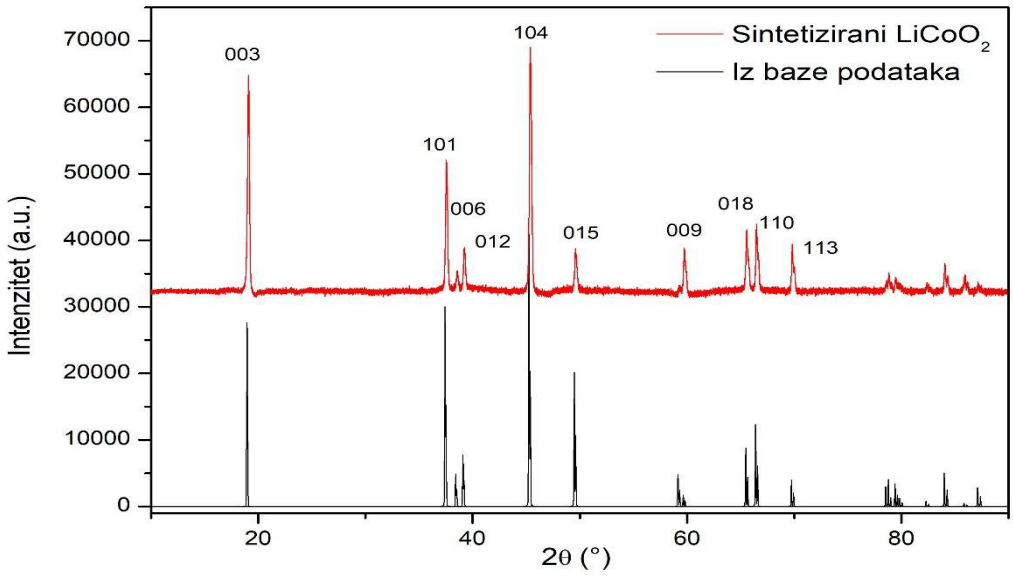
Također su vidljiva pet oštrih pikova na vrijednostima 2θ 38°, 45°, 65°, 78° i 82°, a odgovaraju 111, 200, 220, 311 i 222 ravninama kubičnog aluminija. Aluminij u uzorku potječe od aluminijske folije koja se koristila u procesu karbonizacije za zaštitu kvarcnog reaktora. Dobiveni difraktogram uspoređen je s difraktogramom iz Crystallography Open Database spremljenim pod kataloškim brojem 1502689.



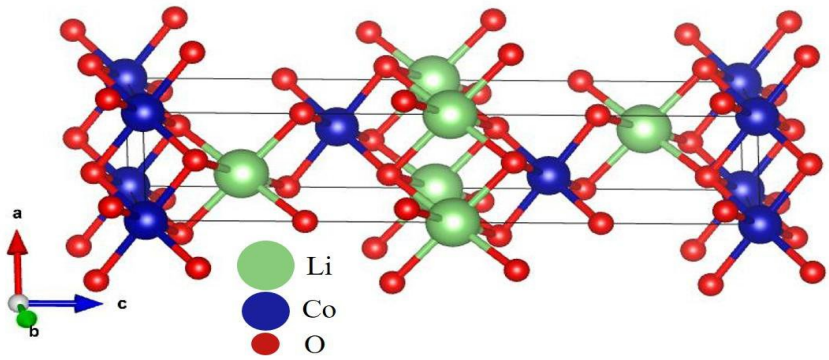
Graf 2. Difraktogram uzorka PET-a nakon provedene karbonizacije

4.2 Karakterizacija katodnog materijala

Na Grafu 3. je prikazan difraktogram sintetiziranog $LiCoO_2$. Vidljivi su karakteristični difrakcijski maksimumi na vrijednostima 2θ od 19°, 37°, 38°, 39°, 45°, 49°, 59°, 65°, 66° i 70° koji odgovaraju 003, 101, 006, 012, 104, 015, 009, 018, 110 i 113 ravninama.
Difraktogram je uspoređen sa difraktogramom iz Crystallography Open Database spremljenim pod kataloškim brojem 1533825, s čim je potvrđeno da je uspješno sintetiziran željeni spoj. Na Slici 49. prikazana je struktura $LiCoO_2$ napravljena u programu Vesta.



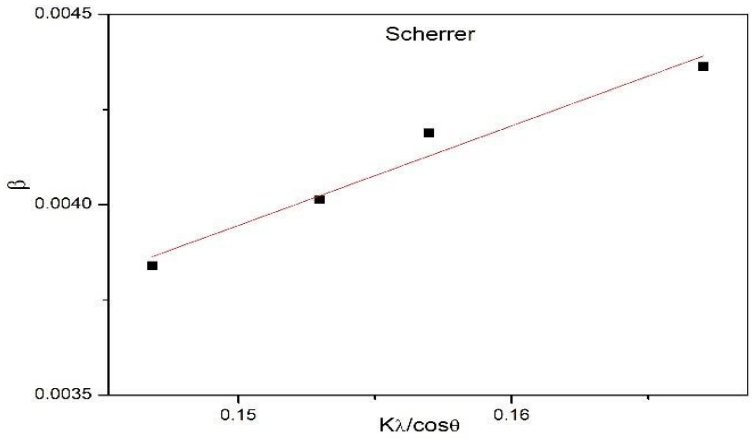
Graf 3. Difraktogram $LiCoO_2$



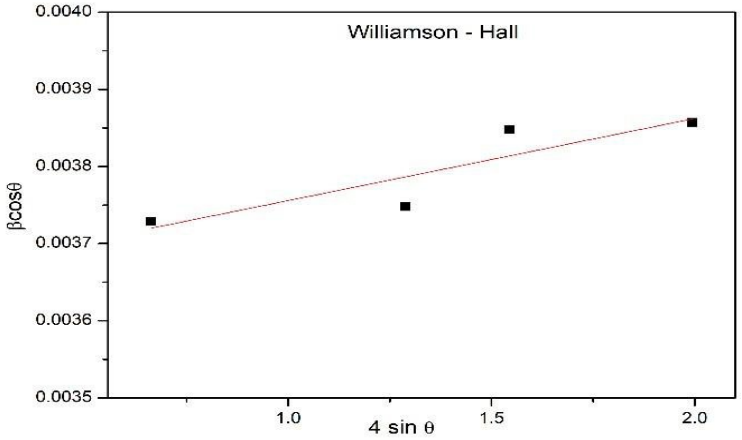
Slika 49. Struktura $LiCoO_2$

Veličina kristalita je određena Scherrerovom i Williamson – Hall metodom iz nagiba pravaca u Grafu za Scherrerovu metodu i odsječka na y osi pravca na slici za Williamson – Hall metodu.

Dobivene vrijednosti veličine su 38,26 nm određeno Scherrerovom metodom i 37,99 nm određeno Williamson – Hall metodom, kao što možemo vidjeti iz Grafa 4 i Grafa 5.



Graf 4. Scherrerova metoda određivanja veličine kristalita

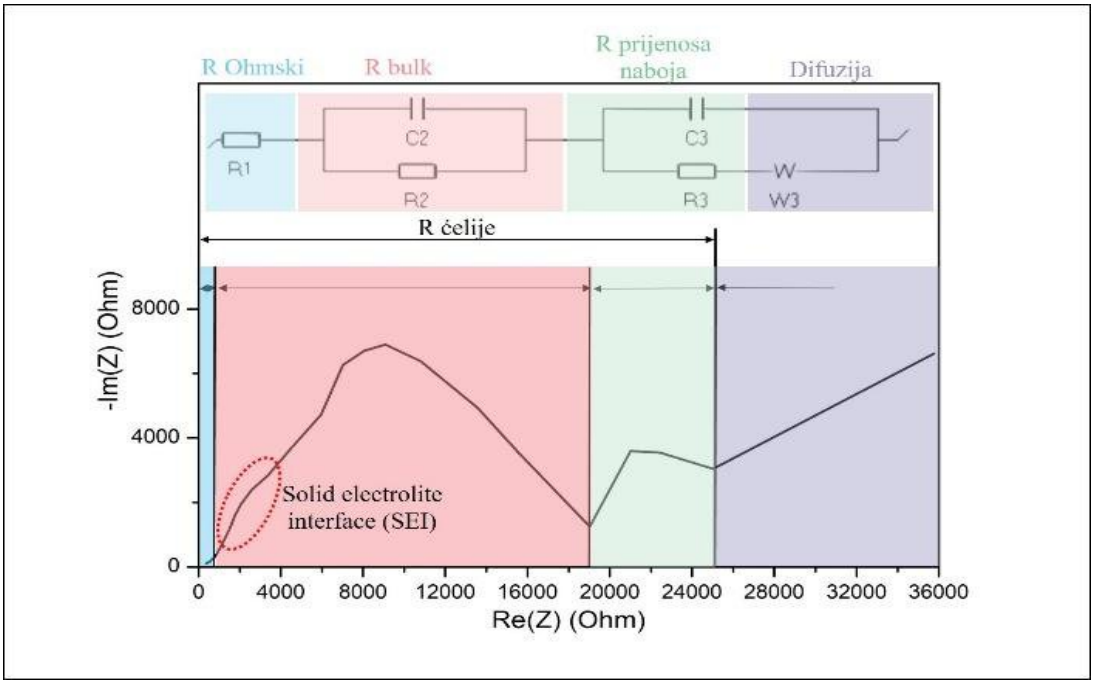


Graf 5. Williamson – Hall metoda određivanja veličine kristalita

4.3 Karakterizacija litijskog akumulatora

4.3.1 Elektrokemijska Impedancijska Spektroskopija

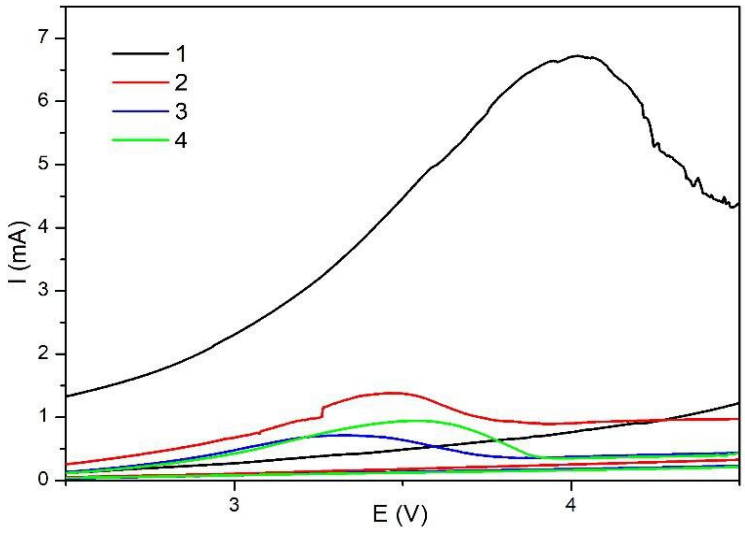
Na elektrokemijskom impedancijskom spektru vidljiva su tri karakteristična područja koja možemo podijeliti prema frekvenciji na kojoj se pojavljuju na područje visokih, srednjih i niskih frekvencija te je na temelju toga i konstruiran ekvivalentni strujni krug. U području visokih frekvencija (1 Hz – 50000 Hz - R bulk na slici) vidljiv je polukrug koji se može modelirati paralelnom kombinacijom kondenzatora i otpornika. U tom području se nalazi manji superponirani polukrug koji se može pripisati efektima među slojevima solid electrolite interface. U području srednje visokih frekvencija (0,05 Hz -1 Hz – R prijenosa naboja na slici) vidljiv je također polukrug koji se može modelirati paralelnom kombinacijom kondenzatora i otpornika, a predstavlja otpor prijenosa naboja. U području niskih frekvencija (0,05 Hz – 0,005 Hz – difuzija na slici) vidljiva je ravna linije pod kutom od 45° što je karakteristično za difuziju i može se modelirati Waburgovim elementom.



Graf 6. EIS spektar konstruiranog Li akumulatora

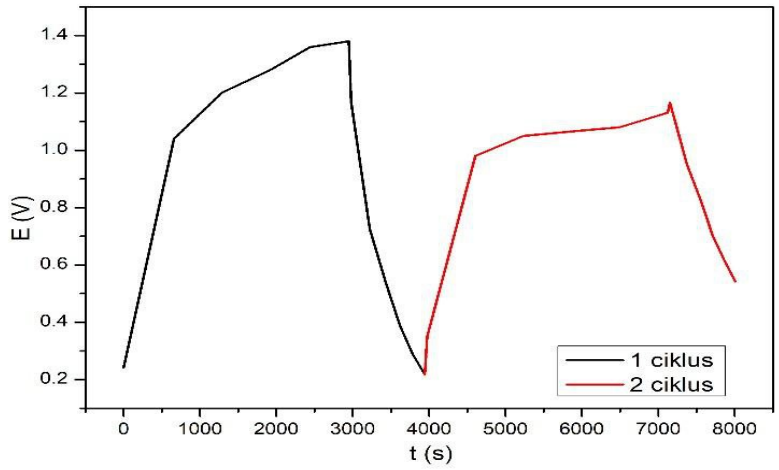
4.3.2 Ciklička voltametrija

Ciklička voltametrija napravljena je u rasponu potencijala od 0-6 V. Na grafu 3 vidljiv je redukcijski strujni vrj Li^+ iona na 4 V. Zbog zatvorene konstrukcije akumulatora nismo mogli koristiti referentnu elktrod stoga smo mjerenja vršili u dvoelektrodnom sustav zbog čega su moguće odstupanja u vrijednostima potencijala $LiCoO_2$-ovih akumulatora (4,0 V). U povratnoj fazi nije bio vidljiv oksidacijski strujni vrh. U drugom ciklusu karakterizacija jos je jasno vidljiv strujni vrh redukcije Li^+, ali je puno manji nego u prvom ciklusu i pojavljuje se kod nižih vrijednosti potencijala. Nakon trećeg ciklusa strujni vrh se značajno smanjio a potencijal redukcije je pomaknut prema još nižim vrijednostim što ukazuje na ireverzibilnu promjenu unutar konstrukcije akumulatora. Nakon četvrti ciklusa nismo dobili redukcijski strujni vrh.



Graf 7. Ciklički voltamogram konstruiranog Li akumulatora

Profil punjenja i pražnjenja (Graf 4) pokazuje da se pri svakom ciklusu potencijal akumulatora smanjivao i nakon trećeg ciklusa nije pokazivao sposobnost punjenja.



Graf 8. Ciklusi Punjenja i pražnjenja konstruiranog akumulatora

5. ZAKLJUČAK

Budućnost održivog gospodarstva temelji se na homeostazi ekosustava, čiju ravnotežu primarno narušava industrija neobnovljivih izvora energije. Dominantne grane industrije fosilnih izvora energije usko su vezane uz sintezu plastičnih polimernih materijala, koja je jedan od glavnih zagađivača Zemlje. Osim toga, brojni industrijski pogoni kao pokretačku snagu koriste upravo energiju oslobođenu izgaranjem fosilnih goriva. Učinkovita tehnološka rješenja pri recikliranju plastičnih materijala, zajedno s konstrukcijom učinkovitih spremnika električne energije, dva su ključna faktora održivog gospodarstva. Razvojem i poboljšanjem tehnologija kemijskog recikliranja i to na način da se plastični otpad transformira u proizvode s dodanom vrijednošću, ostvaren je napredak u reciklažnom ciklusu. Polietilentereftalat je jedan od glavnih plastičnih material koji su odgovorni za globalno zagađivanje zbog čega se ulažu izuzetni napori za razvijanje tehnoloških rješenja njegova reciklažnog procesa. Termalnom i katalitičkom pretvorbom PET-a moguće je proizvesti ugljični materijal koji pokazuje potencijal za korištenje u proizvodnji ugljičnih elektroda primjenjivih u litijskim akumulatorima. To uključuje pirolizu PET-a prilikom čega dolazi do depolimerizacije i do karbonizacije. Pod eksperimentalnim uvjetim korištenim u ovom radu pirolizom PET-a kao glavni produkt nastala je tereftalna kiselina sa 50% m/m udjela i amorfni ugljik sa 30% m/m udjela. Tako dobiveni ugljik korišten je za pripravu katode $LiCoO_2$ i u konstrukciji litijskog akumulatora. Za konstrukciju litijevog akumulatora potrebni su potpuno bezvodni i neoksidativni uvjeti. Akumulator čija je konstrukcija opisana u ovom radu nije sastavljen u idealnim uvjetima, te se daljnjim testiranjem konstruiranog akumulatra ustanovilo da i male količine kisika i vode vrlo brzo dovode do potpune pasivizacije elektroda.

6. LITERATURNI IZVORI

[1] Crawford, C. B.; Quinn, B. Microplastic Pollutants; Elsevier: Amsterdam, 2017.

[2] Crespy, D.; Bozonnet, M.; Meier, M. 100 Years of Bakelite, the Material of a 1000 Uses. Angew. Chem. Int. Ed.2008, 47 (18), 3322–3328. https://doi.org/10.1002/anie.200704281.

[3] Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. Sci. Adv.2017, 3 (7), e1700782. https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782.

[4] OurWorldInData.org.,(https://ourworldindata.org/plastic-pollution), 27.04.2021

[5] Rhodes, C. J. Plastic Pollution and Potential Solutions. Science Progress 2018, 101(3), 207–260. https://doi.org/10.3184/003685018X15294876706211.

[6] Thompson, R. C.; Swan, S. H.; Moore, C. J.; vom Saal, F. S. Our Plastic Age. Phil. Trans. R. Soc. B 2009, 364 (1526), 1973–1976. https://doi.org/10.1098/rstb.2009.0054.

[7] Hopewell, J.; Dvorak, R.; Kosior, E. Plastics Recycling: Challenges and Opportunities. Phil. Trans. R. Soc. B 2009, 364 (1526), 2115–2126. https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0311.

[8] Koltzenburg, S. Polymer Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: New York, NY, 2016

[9] MaterialsToday.com (https://materials-today.com/degree-of-polymerization-of-polymers-materials-today/), 02.05.2021

[10] polymerdatabase.com (http://www.polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/C%20index.html) 02.05.2021

[11] Šoljić Jerbić, I. Primjena Polimera u Farmaceutskoj Industriji. Kem. Ind.2017, 66 (9–10), 505–518. https://doi.org/10.15255/KUI.2016.036.

[12] M. Ivanišević, Trendovi razvoja industrije polimera u Republici Hrvatskoj, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010.

[13] Matmatch.com (https://matmatch.com/learn/material/thermoplastics-vs-thermosetting-polymers) 02.05.2021

[14] Harper, C. A., Ed.;Modern Plastics Handbook; McGraw-Hill: New York, 2000.

[15] Engineering Choice.com (https://www.engineeringchoice.com/thermoplastic-vs-thermosetting-plastics/) 02.05.2022

[16] Proto Labs.com (https://www.protolabs.com/resources/design-tips/thermoplastic-versus-thermoset-materials/) 02.05.2021

[17] Đambić, K. Sintetski polimeri, Završni rad, Odjel za kemiju, Sveučilište J.J. Strossmayer, Osijek, 2020.

[18] Vashchuk, A.; Fainleib, A. M.; Starostenko, O.; Grande, D. Application of Ionic Liquids in Thermosetting Polymers: Epoxy and Cyanate Ester Resins. Express Polym. Lett.2018, 12 (10), 898–917. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.77.

[19] Dodiuk, H., Goodman, S. H., Eds.; Handbook of Thermoset Plastics, Third edition.; PDL handbook series; Elsevier/WA: Amsterdam, 2014.

[20] polymerdatabase.com (http://www.polymerdatabase.com/polymer%20classes/Plasticspedia%20A.html) 06.05.2021

[21] Osborneindustries.com (https://www.osborneindustries.com/news/thermosetting-plastic-uses-applications/) 03.05.2021

[22] polymerdatabase.com (http://www.polymerdatabase.com/home.html) 09.05.2021.

[23] plenco.com (https://www.plenco.com/phenolic-novolac-resol-resins.htm) 09.05.2021.

[24] Su, W.-F. Principles of Polymer Design and Synthesis; Lecture notes in chemistry; Springer: Heidelberg ; New York, 2013.

[25] Mandal, S.; Dey, A. PET Chemistry. In Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles; Elsevier, 2019; pp 1–22. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811361- 5.00001-8.

[26] polymerdatabase.com (http://www.polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PET.html) 11.05.2021

[27] Webb, H.; Arnott, J.; Crawford, R.; Ivanova, E. Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(Ethylene Terephthalate). Polymers2012, 5 (1), 1–18. https://doi.org/10.3390/polym5010001.

[28] Rochman, C. M.; Hoellein, T. The Global Odyssey of Plastic Pollution. Science2020, 368 (6496), 1184–1185. https://doi.org/10.1126/science.abc4428.

[29] Andrady, A. L., Ed.; Plastics and the Environment; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2003.

[30] Barnes, D. K. A.; Galgani, F.; Thompson, R. C.; Barlaz, M. Accumulation and Fragmentation of Plastic Debris in Global Environments. Phil. Trans. R. Soc. B2009, 364 (1526), 1985–1998. https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0205.

[31] Plastic & Health: The Hidden Costs of a Plastic Planet (February 2019). Center for International Environmental Law.

[32] Bank, M. S.; Hansson, S. V. The Plastic Cycle: A Novel and Holistic Paradigm for the Anthropocene. Environ. Sci. Technol. 2019, 53 (13), 7177–7179. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b02942.

[33] Idumah, C. I.; Nwuzor, I. C. Novel Trends in Plastic Waste Management. SN Appl. Sci.2019, 1 (11), 1402. https://doi.org/10.1007/s42452-019-1468-2.

[34] Merrington, A. Recycling of Plastics. In Applied Plastics Engineering Handbook; Elsevier, 2011; pp 177–192. https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10011-X.

[35] Shamsuyeva, M.; Endres, H.-J. Plastics in the Context of the Circular Economy and Sustainable Plastics Recycling: Comprehensive Review on Research Development, Standardization and Market. Composites Part C: Open Access2021, 6, 100168. https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2021.100168.

[36] Thomas, P.; Rumjit, N. P.; Lai, C. W.; Johan, M. R. B.; Saravanakumar, M. P. Polymer-Recycling of Bulk Plastics. In Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials; Elsevier, 2020; pp 432–454. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.10765-9.

[37] PlasticEurope.org (https://www.plasticseurope.org/application/files/8016/1125/2189/AF_Plastics_the_facts-WEB-2020-ING_FINAL.pdf) 06.06.2021

[38] OECD. Improving Markets for Recycled Plastics: Trends, Prospects and Policy Responses; OECD, 2018. https://doi.org/10.1787/9789264301016-en.

[39] PlasticEurope.org (file:///tmp/Suschem_Sustainable_Plastics_Brochure-18.12.2020.pdf) 06.06.2021

[40] Yoganandham, S. T.; Sathyamoorthy, G.; Renuka, R. R. Emerging Extraction Techniques: Hydrothermal Processing. In Sustainable Seaweed Technologies; Elsevier, 2020; pp 191–205. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817943-7.00007-X.

[41] Hong, M.; Zhang, L.; Tan, Z.; Huang, Q. Effect Mechanism of Biochar's Zeta Potential on Farmland Soil's Cadmium Immobilization. Environ Sci Pollut Res, 2019, 26 (19), 19738–19748. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05298-5.

[42] Kumar, S.; Ankaram, S. Waste-to-Energy Model/Tool Presentation. In Current Developments in Biotechnology and Bioengineering; Elsevier, 2019; pp 239–258. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64083-3.00012-9.

[43] Magdziarz, A.; Wilk, M.; Wądrzyk, M. Pyrolysis of Hydrochar Derived from Biomass – Experimental Investigation. Fuel 2020, 267, 117246. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117246.

[44] Ho, M. P.; Lau, A. K.-T. Amorphous Carbon Nanocomposites. In Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites; Elsevier, 2015; pp 309–328. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100079-3.00012-0.

[45] Jin, X.; He, R.; Dai, S. Electrochemical Graphitization: An Efficient Conversion of Amorphous Carbons to Nanostructured Graphites. Chem. Eur. J.2017, 23 (48), 11455–11459. https://doi.org/10.1002/chem.201701620.

[46] Rafique, I.; Kausar, A.; Anwar, Z.; Muhammad, B. Exploration of Epoxy Resins, Hardening Systems, and Epoxy/Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials: A Review. Polymer-Plastics Technology and Engineering2016, 55 (3), 312–333. https://doi.org/10.1080/03602559.2015.1070874.

[47] Qiu, H.; Yang, J. Structure and Properties of Carbon Nanotubes. In Industrial Applications of Carbon Nanotubes; Elsevier, 2017; pp 47–69. https://doi.org/10.1016/B978-0-323-41481-4.00002-2.

[48] Cheaptubes.com (https://www.cheaptubes.com/carbon-nanotubes-properties-and-applications/) 15.08.2021

[49] Frackowiak, E.; Béguin, F. Electrochemical Storage of Energy in Carbon Nanotubes and Nanostructured Carbons. Carbon2002, 40 (10), 1775–1787. https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00045-3.

[50] Luo, J.-M.; Sun, Y.-G.; Guo, S.-J.; Xu, Y.-S.; Chang, B.-B.; Liu, C.-T.; Cao, A.-M.; Wan, L.-J. Hollow Carbon Nanospheres: Syntheses and Applications for Post Lithium-Ion Batteries. Mater. Chem. Front.2020, 4 (8), 2283–2306. https://doi.org/10.1039/D0QM00313A.

[51] Deshmukh, A. A.; Mhlanga, S. D.; Coville, N. J. Carbon Spheres. Materials Science and Engineering: R: Reports2010, 70 (1–2), 1–28. https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.06.017.

[52] Nieto-Márquez, A.; Romero, R.; Romero, A.; Valverde, J. L. Carbon Nanospheres: Synthesis, Physicochemical Properties and Applications. J. Mater. Chem.2011, 21 (6), 1664–1672. https://doi.org/10.1039/C0JM01350A.

[53] Scrosati, B. History of Lithium Batteries. J Solid State Electrochem2011, 15 (7–8), 1623–1630. https://doi.org/10.1007/s10008-011-1386-8.

[54] Reddy, M. V.; Mauger, A.; Julien, C. M.; Paolella, A.; Zaghib, K. Brief History of Early Lithium-Battery Development. Materials2020, 13 (8), 1884. https://doi.org/10.3390/ma13081884.

[55] Reddy, M. V.; Mauger, A.; Julien, C. M.; Paolella, A.; Zaghib, K. Brief History of Early Lithium-Battery Development. Materials2020, 13 (8), 1884. https://doi.org/10.3390/ma13081884.

[56] Battery System Modeling.; Elsevier - Health Science: S.l., 2021.

[57] Warner, J., The Handbook of Lithium-Ion Battery Pack Design: Chemistry, Components, Types and Terminology; Elsevier: Oxford New York, 2015.

[58] Kurzweil, P.; Brandt, K. Overview of Rechargeable Lithium Battery Systems. In Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications; Elsevier, 2019; pp 47–82. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63777-2.00003-7.

[59] (http://kkft.bme.hu/attachments/article/47/Intro%20Li-ion%20tech_RKun_14-02-2019.pdf) 28.08.2021

[60] Wang, S.; Wang, C.; Ji, X. Towards Understanding the Salt-Intercalation Exfoliation of Graphite into Graphene. RSC Adv.2017, 7 (82), 52252–52260. https://doi.org/10.1039/C7RA07489A.

[61] Han, J.; Kim, K.; Lee, Y.; Choi, N. Scavenging Materials to Stabilize LiPF 6 -Containing Carbonate-Based Electrolytes for Li-Ion Batteries. Adv. Mater.2019, 31 (20), 1804822. https://doi.org/10.1002/adma.201804822.

[62] Chagnes, A. Lithium Battery Technologies. In Lithium Process Chemistry; Elsevier, 2015; pp 167–189. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00005-0.

[63] Chen, T.; Jin, Y.; Lv, H.; Yang, A.; Liu, M.; Chen, B.; Xie, Y.; Chen, Q. Applications of Lithium-Ion Batteries in Grid-Scale Energy Storage Systems. Trans. Tianjin Univ.2020, 26 (3), 208–217. https://doi.org/10.1007/s12209-020-00236-w.

[64] Jankovský, O.; Kovařík, J.; Leitner, J.; Růžička, K.; Sedmidubský, D. Thermodynamic Properties of Stoichiometric Lithium Cobaltite LiCoO2. Thermochimica Acta2016, 634, 26–30. https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.04.018.

7. ŽIVOTOPIS

Dora Antolović

Datum rođenja: 10/08/1996 | (+385) 995951102 Ivana Gundulića 36b, 31000, Osijek, Hrvatska

RADNO ISKUSTVO

26/05/2021 – TRENUTAČNO – Osijek, Hrvatska
Konobarica – Caffe bar Press

04/01/2019 – 23/05/2021 – Osijek, Hrvatska
Radnica u McDonald's restoranu – McDonald's

02/2019 – 11/2019 – Osijek, Hrvatska
DEMONSTRATORICA U LABORATORIJU – SVEUČILIŠTE J.J. STROSSMAYERA U OSIJEKU ODJEL ZA KEMIJU
-Demonstrature na praktikumima Analitičke kemije i Organske kemije

07/2017 – 07/2017 – Osijek, Hrvatska
Administrativna radnica – Optima telekom

OBRAZOVANJE I OSPOSOBLJAVANJE

09/2018 – TRENUTAČNO – Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek, Hrvatska
MAGISTRA KEMIJE (MAG.CHEM.); SMJER ORGANSKA KEMIJA, BIOKEMIJA – Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju
http://www.kemija.unios.hr/

Diplomski rad: Proizvodnja ugljikovih elektroda nastalih karbonizacijom polietilentereftalatnog otpada i njihova upotreba u litijskim akumulatorima

2015 – 2018 - Ulica cara Hadrijana 8/A, Osijek, Hrvatska
SVEUČILIŠNA PRVOSTUPNICA KEMIJE (UNIV.BACC.CHEM.) – Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku - Odjel za kemiju
http://www.kemija.unios.hr/

Završni rad: Određivanje koncentracije selena u jajima pomoću induktivno spregnute plazma atomske emisijske spektroskopije

09/2011 – 06/2015 – Trg bana Josipa Šokčevića 1, Vinkovci, Hrvatska
Gimnazija Matije Antuna Reljkovića
https://gimnazijavk.hr/

JEZIČNE VJEŠTINE

Materinski jezik/jezici: HRVATSKI
Drugi jezici:

	RAZUMIJEVANJE		GOVOR		PISANJE
	Slušanje	Čitanje	Govorna produkcija	Govorna interakcija	
ENGLESKI	C1	C1	B2	B2	B2

Razine: A1 i A2: temeljni korisnik; B1 i B2: samostalni korisnik; C1 i C2: iskusni korisnik

DIGITALNE VJEŠTINE

MS Office (Word, Excel, PowerPoint)
Informacije i komunikacija (pretraživanje interneta)
Komunikacijski programi (Skype, Zoom, TeamViewer)
LibreOffice paket

KOMUNIKACIJSKE I MEĐULJUDSKE VJEŠTINE

Komunikacijske i međuljudske vještine

- Upornost
- Timski rad
- Dobra organiziranost
- Sposobnost prilagodbe promjenama
- Pristupačnost i komunikativnost
- Strpljivost

VOLONTIRANJE

05/2021
Volonterka na radionici Odjela za kemiju tijekom Festivala znanosti u Osijeku

Sudjelovanje u organizaciji i provođenju demonstrativnih pokusa na onlice radionici povodnom Festivala Znanosti Smotre Sveučilišta J.J.Strossmayera u Osijeku. Dizajn ekperimenata radionica i edukativnih materijala. Kreiranje i vođenje radionice promjene agregatnih stanja materije.

12/2019
Volonterka na radionici Odjela za kemiju tijekom 23. Smotre Sveučilišta J.J.Strossmayera u Osijeku

Sudjelovanje u organizaciji i provođenju demonstrativnih pokusa na radionici povodom 23. Smotre Sveučilišta J.J.Strossmayera u Osijeku. Dizajn ekperimenata radionica i edukativnih materijala. Kreiranje i vođenje radionice sa suhim ledom.

23/05/2019 – 24/05/2019
Volonterka na konferenciji 2. Dani mladih istraživača (2nd Young Scientists Days) u Osijeku

Sudjelovanje na organizaciji konferencije. Kreiranje programa. Ugošćivanje predavača i posjetitelja, te njihovo daljnje zbrinjavanje.

12/2018
Volonterka na radionici Odjela za kemiju tijekom 22. Smotre Sveučilišta J.J.Strossmayera u Osijeku

Sudjelovanje u organizaciji i provođenju demonstrativnih pokusa na radionici povodom 23. Smotre Sveučilišta J.J.Strossmayera u Osijeku. Dizajn ekperimenata radionica i edukativnih materijala. Kreiranje i vođenje radionice prirodne kozmetike.