

Ekološki problemi pri preradi polimera

Jerčić, Davorka

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:808520>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Davorka Jerčić

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Dr. sc. Ana Pilipović, dipl. ing.

Student:

Davorka Jerčić

Zagreb, 2022.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se svojoj mentorici dr. sc. Ani Pilipović na prihvaćanju mentorstva, na ukazanom povjerenju, strpljenju i na svoj pruženoj pomoći tijekom pisanja ovoga završnog rada.

Zahvaljujem se i profesorici mr. sc. Maji Rujnić Havstad na pribavljenoj literaturi i na korisnim savjetima u procesu pisanja završnoga rada.

Također se zahvaljujem obitelji na strpljenju i podršci, a veliko hvala i mojim prijateljima i kolegama koji su sa mnom sve proživljavali i hrabрили me tijekom studiranja.

Davorka Jerčić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 22 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 22 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Davorka Jerčić** JMBAG: **0035214871**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Ekološki problemi pri preradi polimera**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Environmental issues in polymer processing**

Opis zadatka:

Ekološki problemi tijekom prerade polimera mogu se javiti zbog hlapljivih emisija koje nastaju tijekom proizvodnje gotovog proizvoda. Hlapljive tvari koje se emitiraju tijekom prerade polimera mogu se javiti zbog degradacijskih reakcija koje se javljaju uslijed topline i smicanja, te zbog uporabe dodataka kao što su primjerice hlapljivi ugljikovodici prilikom proizvodnje pjenastih proizvoda ili omekšavala prilikom prerade poli(vinil-klorida). Poseban problem mogu predstavljati i reaktivna hlapljiva razrjeđivala koja se primjenjuju pri proizvodnji kompozita postupcima u otvorenim kalupima.

U radu je potrebno obraditi ekološke probleme koji se javljaju pri preradi polimera, te načine njihova smanjivanja ili sprječavanja.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2021.

Datum predaje rada:

1. rok: 24. 2. 2022.
2. rok (izvanredni): 6. 7. 2022.
3. rok: 22. 9. 2022.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 28. 2. – 4. 3. 2022.
2. rok (izvanredni): 8. 7. 2022.
3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

Zadatak zadao: *Ana Pilipović*
Izv. prof. dr. sc. Ana Pilipović

Predsjednik Povjerenstva:
Branko Bauer
Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VII
SUMMARY	VIII
1. UVOD.....	1
2. POLIMERI I POLIMERNI MATERIJALI.....	2
2.1. Podjela polimera [7].....	2
2.2. Svojstva polimera i polimernih materijala	5
2.3. Najčešći polimerni materijali i njihova primjena.....	8
2.3.1. Polietilen	9
2.3.2. Polipropilen.....	9
2.3.3. Poli(vinil-klorid) [9].....	9
2.3.4. Polistiren [7].....	10
2.3.5. Poliamid [7]	10
2.3.6. Polikarbonat [7]	10
2.3.7. Akrlonitril/butadien/stiren.....	11
2.3.8. Poli(oksimetilen) [7]	11
2.3.9. Fenol-formaldehidni polimeri [7]	11
2.3.10. Epoksidne smole [7]	11
2.3.11. Poliuretan [7]	12
2.3.12. Urea-formaldehidna smola [7]	12
2.3.13. Nezasićena poliesterska smola [7]	12
2.3.14. Kaučuk [7]	13
3. PRERADA POLIMERA	14
3.1. Postupci praoblikovanja [7]	14
3.1.1. Ekstrudiranje	14
3.1.2. Kalandriranje.....	15
3.1.3. Srašćivanje u kalupu	15
3.1.4. Lijevanje	15
3.1.5. Prešanje	16
3.1.6. Proizvodnja šupljikavih polimernih tvorevina.....	17
3.2. Postupci preoblikovanja [7]	18
3.3. Ostali postupci prerade polimera [7].....	19
3.3.1. Kontinuirano prevlačenje.....	19
3.3.2. Proizvodnja polimernih kompozitnih materijala.....	19
4. ADITIVI	20
4.1. Podjela aditiva.....	20
4.1.1. Punila [4].....	20
4.1.2. Omekšavala.....	21

4.1.3. Stabilizatori	21
4.1.4. Usporivala gorenja	22
4.1.5. Umreživala	22
4.1.6. Pigmenti i bojila	23
4.1.7. Antistatici	23
4.1.8. Ojačavala	23
4.1.9. Kompatibilizatori	23
4.2. Štetnost aditiva u polimerima	23
5. EKOLOGIJA I OKOLIŠ	25
5.1. Ekologija	25
5.2. Zeleni inženjering i okoliš	25
6. SPRJEČAVANJE EKOLOŠKIH PROBLEMA PRERADE POLIMERA	27
6.1. REACH [20]	27
6.2. pristupi smanjenju štetnoga utjecaja prerade polimera	29
6.2.1. Unaprjeđenje tehnologije	29
6.2.2. Zbrinjavanje hlapljivih organskih spojeva	30
6.2.3. Biorazgradivi polimerni materijali	34
7. ZAKLJUČAK	38
LITERATURA	39

POPIS SLIKA

- Slika 2.1. Građa polimera [6]
- Slika 2.2. Različite strukture polimera [2]
- Slika 2.3. Ovisnost pretvorbi polimera o promjeni temperature [8]
- Slika 2.4. Proizvodi polimernih materijala [10]
- Slika 3.1. Presjek jednopužnoga ekstrudera [12]
- Slika 3.2. Injekcijsko prešanje [13]
- Slika 3.3. Proizvodi od pjenastih tvorevina [14]
- Slika 4.1. Onečišćenje atmosfere emisijama [16]
- Slika 5.1. Sfere okoliša [19]
- Slika 6.1. „Closed loop“ proces (proces zatvorene petlje) [18]

POPIS TABLICA

Tablica 6.1. Razvoj ugljikova monoksida pri talištu i rasponu temperature prerade
različitih vrsta plastike [22] 32

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
α	K^{-1}	toplinska rastezljivost
l	m	duljina
Δl	m	promjena duljine
ΔT	K	promjena temperature
p	Pa	tlak
γ	K^{-1}	toplinska širljivost
v	m^3/kg	specifični volumen
∂v	m^3/kg	diferencijal specifičnoga volumena
∂T	K	diferencijal temperature
χ	Pa^{-1}	stlačivost
ρ	kg/m^3	gustoća
T	K	temperature
c_p	J/kg K	specifični toplinski kapacitet
Q	J	količina topline
m	kg	masa
A	m^2	površina
t	s	vrijeme
a	m^2/s	toplinska difuzivnost
λ	W/K m	toplinska provodnost
b	$W s^{1/2} m^{-2} K^{-1}$	toplinska prodornost
T_g	K	staklište
T_m	K	talište
T_c	K	temperatura kristalizacije

POPIS KRATICA

ABS – akrilonitril/butadien/stiren
BR – butadienski kaučuk
CLP – Uredba o razvrstavanju, označavanju i pakiranju tvari i smjesa (Classification, Labeling and Packaging)
CMR – karcinogene, mutagene ili reproduktivno toksične tvari
DEHP - dietil-heksil ftalat
DIDP – di(izodecil) ftalat
DINP – di(izononil) ftalat
ECHA – Europska agencija za kemikalije (European Chemical Agency)
EP – epoksidne smole
EU – Europska unija
HFC – fluorougljikovodik
PA – poliamid
PBAT – poli(butilen alifat-ko-tereftalat)
PBS – poli(butadien-stiren)
PBST – poli(butilen sukcinat-ko-tereftalat)
PBT – postojana, bioakumulativna i otrovna tvar
PC – polikarbonat
PCL – poli(ϵ -kapolakton)
PE – polietilen
PE-HD – polietilen visoke gustoće
PE-LD – polietilen niske gustoće
PET – poli(etilen-tereftalat)
PF – fenol-formaldehid
PHB – poli(3-hidroksi-butirat)
PGA – poliglikolna kiselina
PIBI – poli(izobuten/izopren)
PLA – polilaktid
PMMA – poli(metil-metakrilat)
POM – poli(oksimetilen)
PP – polipropilen
PS – polistiren
PVA – poli(vinil-acetat)
PVC – poli(vinil-klorid)
PVOH – poli(vinil-alkohol)
REACH – Uredba za registraciju, evaluaciju, autorizaciju i ograničavanje kemikalija (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals)
SVHC – posebno zabrinjavajuće tvari
VOC – hlapljivi organski spojevi
vPvB – vrlo postojana i vrlo bioakumulativna tvar
TPEA – eteramidni elastoplastomer
TPEE – eter-esterski elastoplastomer
TPE-O – olefinski elastoplastomer
TPE-S – stirenski elastoplastomer
TPU – poliuretanski elastoplastomer

SAŽETAK

Polimeri predstavljaju veliku skupinu kemijskih spojeva kojima se raznim dodatcima mogu poboljšati kemijska i mehanička svojstva. Na takav se način može dobiti veliki broj tehničkih materijala širokoga područja primjene. Polimerni su materijali nezaobilazni u gotovo svakoj industriji, počevši od automobilske industrije do prehrambene. Zahvaljujući širokoj primjeni, proizvodnja polimernih materijala i želja za njihovim unaprjeđenjem je sve veća. Budući da svaka industrija ima utjecaj na okoliš, potrebno je taj utjecaj uzeti u obzir. Često se, upravo u procesima prerade polimera, oslobađaju štetne tvari koje narušavaju već ugroženi okoliš. U ovom će se radu posebna pažnja posvetiti štetnom utjecaju prerade polimera na okoliš.

Ukratko će biti opisano što su polimeri i koji su najčešći oblici njihove prerade, koji se proizvodi najčešće proizvode, kakvi se problemi u toj proizvodnji javljaju te kako smanjiti, odnosno eliminirati negativne utjecaje na okoliš.

Ključne riječi: polimeri, prerada polimera, aditivi, ekologija, ekološki problemi

SUMMARY

Polymers represent a big group of chemical compounds whose chemical and mechanical properties, when enhanced with different additives, can be improved. That way a large number of technical materials can be made which serve different purposes. Polymer materials are inevitable in almost every industry, from automotive to food industry. Thanks to its wide application and tendency for its enhancement, production of polymer materials continuously grows. Given that every industry has an impact on the environment, its impact should be taken into consideration. Oftentimes, especially in polymer processing, harmful substances are released into the atmosphere which then violate already endangered environment. This thesis will put main focus on harmful consequences of polymer processing.

It will be described what polymers and the main types of polymer processing are, which products are the most commonly produced, which problems occur in these production processes and how to reduce and eliminate negative influences on the environment.

Key words: polymers, polymer processing, additives, ecology, environmental issues

1. UVOD

Težnja je današnje proizvodnje konstantno unaprjeđenje, smanjenje ciklusa proizvodnje, povećanje proizvedenih komada u što kraćem roku, sa što većom točnošću. U skladu s time, konstantni su zahtjevi za novim proizvodnim postupcima kao i novim i kvalitetnijim materijalima. Među tim materijalima ističu se polimeri zbog mogućnosti miješanja s raznim tvarima koje unaprjeđuju svojstva osnovnih polimera. O zastupljenosti polimera među tehničkim materijalima govori i podatak da je industrijska proizvodnja polimernih materijala u većem opsegu započela između 30-ih i 40-ih godina prošloga stoljeća, a već je 1979. godine premašila proizvodnju čelika. [1]

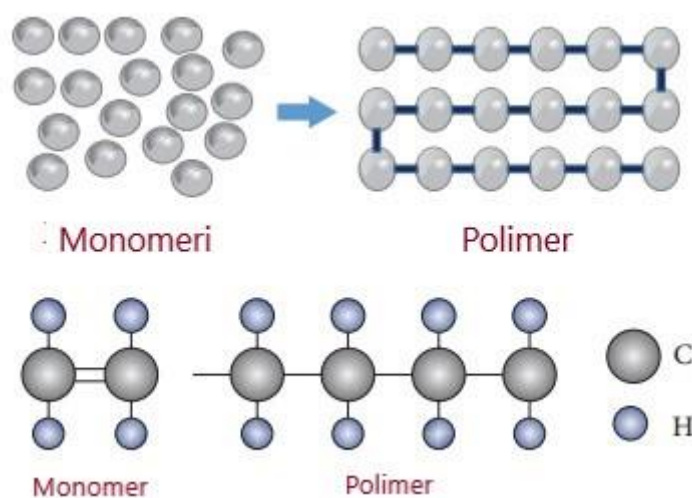
Polimeri nastaju procesom polimerizacije pri kojemu se veliki broj manjih molekula povezuje tvoreći makromolekule. [2] Čine osnovu za polimerne materijale, a dodatkom aditiva, poboljšavaju im se svojstva i postaju tehnički uporabljivima. [3] Iako su gotovo neizostavni, u procesu prerade polimera upravo aditivi predstavljaju najveću prijetnju onečišćenju okoliša.

Zahvaljujući strukturi polimera i sposobnosti da tvore postojane spojeve s raznim dodacima te da na takav način grade materijale raznolikih svojstava, moguće ih je prerađivati na mnogo načina. Tehnološki se proces prerade proizvodnje polimernih materijala može podijeliti u nekoliko faza. Prva faza uključuje stvaranje sintetizirane polimerne tvari od monomera. Na svojstva tako nastalog polimerizata može se utjecati kontroliranom polimerizacijom, a polimerizat se u sljedećoj fazi oplemenjuje odgovarajućim dodacima te nastaje polimerni materijal. Treću fazu procesa prerade predstavlja praoblikovanje čime se dobiva gotovi proizvod. Tijekom svih se faza procesa stvara otpad koji je potrebno zbrinuti kako bi se izbjegli potencijalni ekološki problemi. [4] U pogledu prerade polimera, najveći ekološki problem predstavlja onečišćenje atmosfere, kao posljedica hlapljivih emisija štetnih supstanci polimernih materijala, te onečišćenje voda zbog lakoga ispiranja aditiva koji su korišteni pri proizvodnji. [5]

Kako je interdisciplinarnost zahtjev današnjega doba, u tom je smislu nužno uspostaviti suradnju i kompromis između proizvodnje i ekologije kako bi život na Zemlji ostao održiv.

2. POLIMERI I POLIMERNI MATERIJALI

Polimeri su kemijske tvari građene od velikih molekula (makromolekula) koje su sastavljene od nekoliko stotina do desetak tisuća jednostavnih kemijskih spojeva koji predstavljaju strukturne jedinice kod polimera, a nazivaju se meri. Naziv „polimer“ je kovanica dviju grčkih riječi, poli = mnogo i meros = čestica, koja jasno opisuje građu tvari. Polimeri nastaju procesima polimerizacije kojima se meri kovalentim vezama povezuju u sve veće molekule tvoreći tako duge lance ili razgranate spojeve. Zahvaljujući sposobnosti takvoga povezivanja, polimeri posjeduju jedinstvena svojstva koja ih čine jednim od najzastupljenijih spojeva u prirodi. [2] Slika 2.1 shematski prikazuje građu polimera.

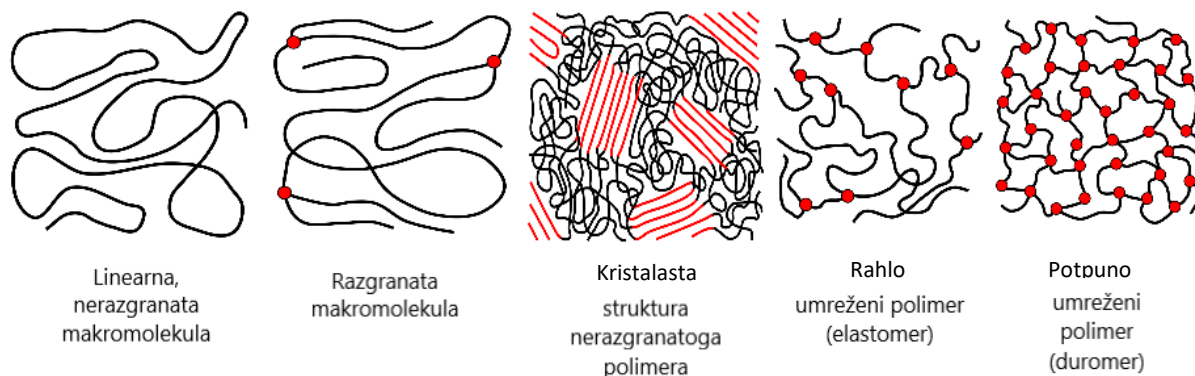


Slika 2.1. Građa polimera [6]

2.1. Podjela polimera [7]

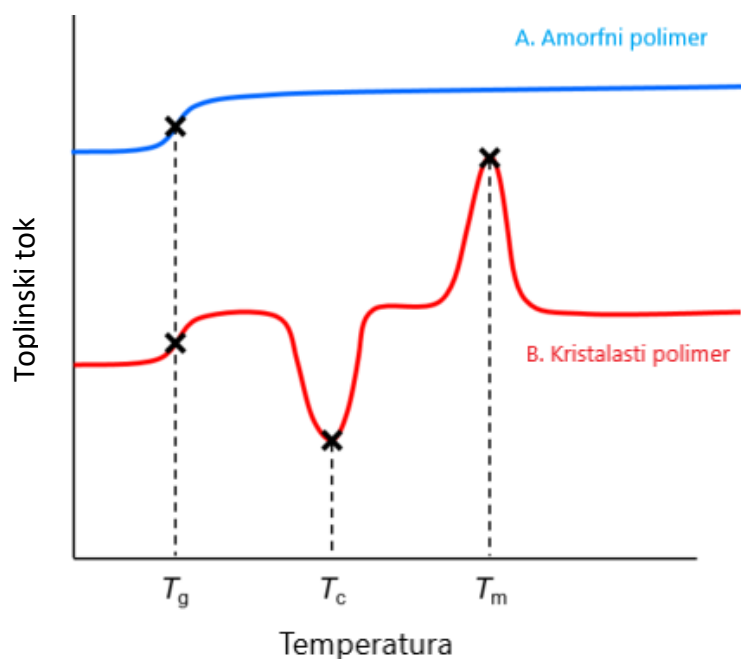
Nekoliko je mogućih podjela polimera s obzirom na različite kriterije. Tako, prema postanku, polimeri mogu biti prirodni, i sintetski koji su dobiveni postupcima polimerizacije od prirodnih materijala poput nafte, prirodnoga plina, ugljena i sl., a zatim modificirani. Prirodni su polimeri škrob, polisaharidi, proteini, prirodni kaučuk, a sintetski su primjerice polistiren, polietilen i dr. [7] Druga je podjela na temelju morfologije polimera, odnosno rasporeda i poretka polimernih lanaca u prostoru. Prema toj podjeli polimeri mogu biti nesređene građe, nasumično orijentiranih molekula zbog čega se još može reći da su amorfni. Osim amorfni polimera, postoje polimeri pretežito linearne strukture slabo razgranati, koji zbog takve svoje strukture mogu činiti dugačke relativno sređene spojeve djelomično kristalaste građe. Unutar te građe mogu postojati amorfne nakupine, ali zbog većinski sređene strukture imaju višu gustoću, čvrstoću i talište. Još jedan oblik slaganja molekula unutar polimera definira podskupinu

polimera, a to su visokoumreženi polimerni spojevi. Takve su molekule jako razgranate i međusobno povezane. [2] Slika 2.2 prikazuje polimere različite strukture.



Slika 2.2. Različite strukture polimera [2]

Kod ove je podjele dobro napomenuti fizikalne pretvorbe kao funkcije temperature jer se razlikuju kod amorfni i kristalasti struktura, a također uvelike definiraju fizikalna svojstva polimera. Za polimere su bitne dvije temperaturne granice, staklišta T_g i tališta T_m . Najniže je staklišta ispod kojega su polimeri krhki i staklasti, a iznad te temperature postaju gumasti i viskozni. Temperatura staklišta je od velike važnosti za amorfne polimere jer pri toj temperaturi prolaze jedinu fizikalna promjena, za razliku od kristalasti polimera koje osim temperature staklišta imaju i karakterističnu temperaturu taljenja te temperaturni raspon kristalizacije. Promjena koju doživljavaju amorfni polimeri čak se i ne smatra pravom promjenom fizikalnoga stanja već se definira kao sekundarna fizikalna pretvorba. Slično njima, kristalizacija i taljenje strukturiranih i djelomično strukturiranih polimera ne predstavljaju pretvorbu iz krutoga u kapljevitost stanje, onako kako se to događa kod npr. vode, već je to pretvorba između dvaju krutih stanja. Kristalizacija se odvija pri temperaturi višoj od staklišta T_g , a nižoj od tališta T_m . [2] Na slici 3 je prikazan dijagram ovisnosti pretvorbi polimera o promjeni temperature, gdje T_c označava temperaturu kristalizacije.



Slika 2.3. Ovisnost pretvorbi polimera o promjeni temperature [8]

Djelomično povezana s gornjom podjelom polimera jest i posljednja podjela polimera koja se temelji na ponašanju polimera pri povišenim temperaturama prema kojoj se polimeri dijele na plastomere, elastomere i duromere. Posebnu skupinu čine elastoplastomeri. [7]

Plastomeri su polimeri linearnih i granatih makromolekula koje su međusobno povezane isključivo sekundarnim vezama. Zagrijavanjem popuštaju sekundarne veze te plastomeri omekšavaju i prelaze iz krutine u taljevinu, a moguć je i obrnut proces bez bitne promjene svojstava zbog čega ih je moguće reciklirati. Predstavljaju najrašireniju skupinu prema uporabi, a pojavljuju se u amorfnom i kristalastom obliku. Amorfni plastomeri su slabije kemijske postojanosti, ali elastičniji, dok kristalasti imaju višu gustoću, tvrdoću, krutost i postojanost prema otapalima. Najpoznatiji plastomeri su polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinilklorid) (PVC), polistiren (PS), a u novije vrijeme poli(etilen-tereftalat) (PET). Ostali poznatiji plastomeri uglavnom pripadaju konstrukcijskim plastomerima, a među brojnim, najrasprostranjeniji su poliamidi (PA), poli(oksimetilen) (POM), polikarbonati (PC), poli(metil-metakrilat) (PMMA), akrilonitril/butadien/stiren (ABS). [7]

Elastomeri su polimeri koji imaju djelomično umreženu strukturu, što znači da imaju i sekundarne i primarne veze. Zagrijavanjem će, zbog sekundarnih veza, elastomeri omekšati, ali za razliku od plastomera, zbog prisutnosti primarnih veza neće u potpunosti prijeći u taljevinu. Dakle, osnovna obilježja elastomera su netaljivost, netopljivost, ali dolazi do bubrenja. Najvažnija odlika elastomera je sposobnost podnošenja velikih elastičnih deformacija.

Najpoznatiji su elastomeri poli(stiren-butadien) (PBS), butadienski kaučuk (BR), poli(izobuten/izopren) (PIBI). [7]

Duromeri su polimeri koji se zbog gusto umrežene strukture ne tale niti bubre. Daljnim povišenjem temperature dolazi do njihove razgradnje, a svojstvo mekšanja i taljenja imaju samo u fazi nastajanja. Najpoznatije duromere čine fenol-formaldehidi (PF), uretani i uree, nezasićeni poliesteri i epoksidne smole (EP). [7]

Elastoplastomeri čine specifičnu skupinu zato što pri povišenoj temperaturi teku poput plastomera, a na niskim se temperaturama ponašaju poput elastomera. To znači da su uporabnim svojstvima slični elastomerima, a prerađuju se poput plastomera. Dakle taljivi su i topljivi, te bubre. Elastoplastomeri se mogu svrstati u pet osnovnih skupina: olefinski (TPE-O), stirenski (TPE-S), poliuretanski (TPU), eter-esterski (TPEE) i eteramidni (TPEA). [7]

2.2. Svojstva polimera i polimernih materijala

Svoja jedinstvena svojstva polimeri duguju velikoj molekularnoj masi naspram relativno malih kemijskih spojeva koji ih tvore. [2] Budući da svojstva materijala diktiraju njegovu primjenu, u nastavku će biti navedena neka osnovna svojstva polimera.

Fizikalna i mehanička svojstva polimera ovise o duljini lanaca. Među njima valja istaknuti njihovu dobru elastičnost, dok se s druge strane daju jako dobro oblikovati, tj. mogu imati izrazito dobru plastičnost. Stupanj je elastičnosti definiran Youngovim modulom, omjerom rasteznoga naprežanja i istežanja, a budući da modul uvelike ovisi o temperaturi, elastičnost polimera ovisi o temperaturi, kao i mnoga druga svojstva polimera. Rastezna se čvrstoća polimera može razlikovati zbog različitih duljina lanaca, što je lanac dulji, otpornost rasteznom naprežanju je veća. Među fizikalnim je svojstvima važno istaknuti niski faktor trenja koji omogućuje polimerima dobru otpornost na trošenje. Upravo zbog duljine lanaca, polimeri se teže miješaju, no s druge su strane izrazito kemijski aktivni zbog velikoga broja povezanih manjih molekula koje onda lakše međusobno djeluju. Neki su polimeri dipoli, nesimetrične molekule koje unutar sebe imaju atome različite elektronegativnosti. Takvi dipoli najčešće tvore jače ionske ili vodikove veze zbog kojih uglavnom imaju veću rasteznu čvrstoću i više talište kod kristalastih struktura. Nepolarne molekule među sobom tvore slabe Van der Waalove sile. Izrazita hidrofobnost polimernih molekula osigurava dobru postojanost u vodi, tj. veliku nepropusnost. Među ostalim svojstvima polimera valja spomenuti postojanost prema kiselinama i lužinama, postojanost na koroziju te dobru toplinsku i električnu izolaciju. [2, 9]

Polimer kojemu je dodan jedan ili više aditiva, naziva se plastikom, tj. polimernim materijalom.

Kako bi se polimerni materijali mogli prerađivati određenim procesima prerade u svrhu dobivanja kvalitetnoga proizvoda, postoje određena svojstva koja treba poznavati. [4]

Najčešće su to toplinska svojstva:

- **Toplinska rastezljivost α** – definirana je koeficijentom linearnoga širenja materijala α , a predstavlja promjenu duljine ispitka kao funkciju temperature uz $p = \text{konst.}$

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_p \quad [\text{K}^{-1}] \quad (2.2.1)$$

Gdje je:

l_0 – duljina ispitka pri T_0 , m

Δl – promjena duljine, m

ΔT – promjena temperature, K

p – tlak, Pa

- **Toplinska širljivost γ** – definirana je promjenom specifičnoga volumena s temperaturom uz $p = \text{konst.}$

$$\gamma = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad [\text{K}^{-1}] \quad (2.2.2)$$

Gdje je:

v_0 – specifični volumen, m^3/kg

∂v – diferencijal specifičnoga volumena, m^3/kg

∂T – diferencijal temperature, K

- **Stlačivost polimera χ** – definirana je promjenom gustoće polimera s promjenom tlaka uz $T = \text{konst.}$

$$\chi = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T \quad [\text{Pa}^{-1}] \quad (2.2.3)$$

ili

$$\chi = -\frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$$

Gdje je:

ρ – gustoća polimera, kg/m^3

p – tlak, Pa

T – temperatura, K

v – specifični volumen polimera, m³/kg

- **Specifični toplinski kapacitet c_p** – predstavlja količinu topline koju je potrebno dovesti jedinici mase tvari kako bi joj temperatura porasla za 1 K.

$$c_p = \frac{dQ}{m \cdot dT} \quad [\text{J/kg K}] \quad (2.2.4)$$

Gdje je:

Q – količina topline, J

m – masa, kg

T – temperatura, K

- **Toplinska provodnost λ** – količina topline koju je moguće provesti kroz presjek tijela pri zadanoj temperaturi u određenom vremenu.

$$\lambda = -\frac{Q \cdot l}{A \cdot t \cdot \Delta T} \quad [\text{W/K m}] \quad (2.2.5)$$

Gdje je:

Q – količina topline, J

l – duljina toplinskoga vodiča, m

A – površina presjeka toplinskoga vodiča okomita na smjer širenja topline, m²

t – vrijeme vođenja topline, s

ΔT – razlika topline na krajevima vodiča, K

Kod kristalastih polimera toplinska provodnost ovisi o temperaturi i strukturnom rasporedu i uređenosti kristala u polimeru, porastom temperature toplinska provodnost ovih polimera opada.

- **Toplinska difuzivnost a** – predstavlja brzinu promjene temperature tijela ili tijek širenja topline.

$$a = \frac{\lambda}{\rho \cdot c_p} \quad [\text{m}^2/\text{s}] \quad (2.2.6)$$

Gdje je:

λ – toplinska provodnost, W/K m

ρ – gustoća tijela, kg/m³

c_p – specifični toplinski kapacitet, J/kg K

- **Toplinska prodornost b** – brzina prodiranja topline u tijelo, tj. sposobnost akumuliranja topline u vremenu.

$$b = \sqrt{\lambda \cdot c_p \cdot \rho} \quad \left[\text{W s}^{\frac{1}{2}} \text{m}^{-2} \text{K}^{-1} \right] \quad (2.2.7)$$

Gdje je:

λ – toplinska provodnost, W/K m

ρ – gustoća tijela, kg/m³

c_p – specifični toplinski kapacitet, J/kg K

2.3. Najčešći polimerni materijali i njihova primjena

Unutar podjele polimernih materijala na plastomere, elastomere, duromere i elastoplastomere, mnoštvo je tehnički važnih materijala među kojima su najvažniji nabrojani i opisani u nastavku. Navedeni materijali pokrivaju široko područje primjene. Neke od tih primjena uključuju izradu filmova, cijevi, izradu vlakana i kompozita, pjenastih tvorevina i tkanina. Također se koriste kao zaštitni premazi ili za izradu ljepila. [9] Slika 2.4 prikazuje razne proizvode od polimernih materijala.



Slika 2.4. Proizvodi polimernih materijala [10]

2.3.1. Polietilen

Polietilen je kristalasti plastomer koji se industrijski proizvodi polimerizacijom etilena. [7] Poznat je po dobroj elastičnosti i sposobnosti zadržavanja fleksibilnosti pri nižim temperaturama. Ima izvrsna električna izolacijska svojstva, također je kemijski postojan i nepropusan prema kapljevina i plinovima. Gustoća polietilena može izrazito varirati čime se onda mijenjaju i njegova svojstva. Razlikuju se polietilen niske gustoće (PE-LD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD) kod kojega je, zbog blizine molekula u strukturi, povećana krutost. Osim toga, povišenjem gustoće povećava se rastezna čvrstoća, prekidno istezanje i tvrdoća, a smanjuje krhkost materijala. Ova su svojstva posljedica povećanja kristalne strukture kako se povisuje gustoća. Smanjenjem gustoće povećava se savitljivost i žilavost. Najčešći načini prerade uključuju puhanje šupljih tijela, oblikovanje puhanjem i injekcijsko prešanje. [9]

2.3.2. Polipropilen

Polipropilen je plastomer linearnih makromolekula, vrlo raznolikih svojstava koja duguje pravilnoj unutarnjoj strukturi koja pogoduje kristalizaciji. [7] Jedan je od najlakših polimera, ali usprkos tomu, ima zadovoljavajuću savojnu čvrstoću i žilavost zbog čega se može koristiti za izradu stolaca, polica i slično. Po nekim je svojstvima sličan polietilenu niske gustoće s tim da ima višu tvrdoću, rasteznu čvrstoću i elastičnost. Može podnijeti učestalo savijanje zbog čega je pogodan za izradu šarki. Može se ojačati staklenim vlaknima čime mu se povećava čvrstoća i postojanost na povišene temperature.

Najčešći postupci prerade su ekstrudiranje (za dobivanje cijevi, filmova i ploča) i injekcijsko prešanje. [9]

2.3.3. Poli(vinil-klorid) [9]

Poli(vinil-klorid) je jedan od najzastupljenijih plastomera među tehnički uporabljivim polimerima. Često se ističe kao jedan od najštetnijih polimernih materijala. Tome pridonosi i činjenica da osnovni monomer sadrži štetnu tvar poput klora, no još je uvijek nezamjenjiv u mnogim proizvodima. Strukturna je jedinica poli(vinil-klorida) zapravo monomer etilena kojemu se jedan atom vodika zamijeni atomom klora čime onda nastaje vinil-klorid. Polimerizacijom vinil-klorida dobiva se tvar velike molekulne mase, odnosno PVC. Ima pogodna svojstva poput kemijske postojanosti, nepropusnosti i čvrstoće te izrazite krutosti. Ponekad se dodaju omekšavala upravo zbog prevelike krutosti, tj. kako bi se dobila veća

fleksibilnost. Osim toga PVC je toplinski nestabilan pa se dodaju i dodatci u obliku stabilizatora.

Neke od primjena PVC-a su: izrada okvira prozora, boca, zaštitnih panela u kućanstvu, različitih cijevi, obloga za žice i kabele.

2.3.4. Polistiren [7]

Polistiren je amorfni plastomer niskoga staklišta zbog čega ima nisku kemijsku postojanost. Zagrijavanjem se tali, hlađenjem očvrstne bez promjene kemijskoga sastava. Lako se prerađuje i relativno je niske cijene. Primjenjuje se u pjenastom obliku za izradu pjenaste ambalaže, a osim toga se koristi za izradu jednokratnih pribora za jelo, zaštitnih ambalaža i sl. Pri izradi pjenećega polistirena koriste se pjenila koja uz povišenje tlaka i temperature isparavaju, povećavajući volumen tvorbenih kuglica pjenećega polistirena do 40 puta. [7]

2.3.5. Poliamid [7]

Poliamid je plastomer izvrsnih mehaničkih svojstava, otporan na trošenje, niskoga faktora trenja, dobre savojne žilavosti i čvrstoće, a visokoga tališta. Postojan je i na većinu organskih otapala, osim mravlje kiseline, a dodatkom ojačala u obliku staklenih vlakana, dodatno mu se mogu poboljšati svojstva. Zbog svega toga pripada skupini konstrukcijskih polimera. Proizvodnja poliamida uglavnom nema značajnoga negativnoga utjecaja na okoliš.

2.3.6. Polikarbonat [7]

Polikarbonat je konstrukcijski plastomer koji se prerađuje injekcijskim prešanjem, ekstrudiranjem i puhanjem, a ta prerada prethodno zahtijeva specifične uvjete prerade i pripreme. Ima vrlo dobra mehanička svojstva slična metalima zbog čega je njihova dobra zamjena. Odlikuje se visokom čvrstoćom, izdržljivošću u zahtjevnim uvjetima i odličnim preradbenim svojstvima. Ima izvrsnu postojanost oblika i postojanost prema organskim kiselinama, oksidansima, redukcijskim sredstvima, neutralnim kiselinama, otopinama soli, benzinskim ugljikovodicima, toplinsku postojanost i dimenzijsku stabilnost. Teško je zapaljiv, a osim toga ima vrlo dobra dielektrična svojstva, neovisna o postotku vlage, zbog čega se koristi u elektrotehnici, elektronici te fotoindustriji u optici. Samogasivost polikarbonata se može znatno povećati dodatkom odgovarajućih aditiva.

2.3.7. Akrlonitril/butadien/stiren

Akrlonitril/butadien/stiren je plastomer čija svojstva ovise o vremenu, temperaturi i naprezanju. Građen je od triju monomera dobivenih iz nafte: akrilonitrila, butadiena i stirena. Svaki od tih tipova monomera dodaje neko specifično svojstvo ABS-u pri čemu se dobiva kvalitetniji materijal. Tako ABS ima jako dobru kemijsku otpornost, ali i postojanost na savojnu žilavost. Osim navedenih svojstava, ABS se odlikuje toplinskom postojanošću, krutošću i manjom opasnošću od zapaljenja. [9] Postupci kojima se ABS prerađuje su injekcijsko prešanje, puhanje, ekstrudiranje, kalandriranje i valjanje. Upotrebljava se u kemijskoj, tekstilnoj i elektroindustriji, a najzastupljeniji je u automobilskoj industriji. [7]

2.3.8. Poli(oksimetilen) [7]

Poli(oksimetilen) je konstrukcijski plastomer postojanoga oblika, izvrsne savojne žilavosti, tvrdoće i krutosti. Također posjeduje dobra dielektrična svojstva i iz toga je razloga raširena njegova primjena u elektrotehnici i elektronici. Zahvaljujući dobrim kliznim svojstvima, dobrom otpornošću na habanje i zamor, te otpornošću na hladnu i vruću vodu i postojanošću prema ostalim otapalima redovito se koristi kod ležajeva, zupčanika i ostalih visoko preciznih tehničkih izradaka. Izrazito negativno svojstvo poli(oksimetilena) je što lako gori pri čemu se oslobađaju otrovne pare formaldehida koje onečišćuju okoliš i imaju negativan utjecaj na živa bića.

2.3.9. Fenol-formaldehidni polimeri [7]

Fenol-formaldehidni polimeri čine skupinu toplinom aktiviranih duromera koji se u očvrnutom stanju odlikuju dobrom toplinskom postojanošću, niskom gorivošću i izvrsnom kemijskom postojanošću, ali i sklonošću pucanju. Poznata je fenol-formaldehidna smola, bakelit.

Fenol-formaldehidni polimeri se najčešće koriste za proizvodnju izolatora.

2.3.10. Epoksidne smole [7]

Epoksidne smole su duromeri koji nastaju reakcijom između epiklorhidrina i multifunkcionalnih kiselina, amina ili alkohola. Odlikuju se dobrom prionjivošću, mehaničkim i električkim svojstvima, a nedostatak je što su skupe. Upotrebljavaju se kao adhezivna sredstva pri proizvodnji električnih komponenata, a u kombinaciji s vlaknastim ojačavalima nastaju kompozitne tvorevine.

2.3.11. Poliuretan [7]

Poliuretani čine veliku skupinu sastavljenu od duromera, kaučuka i elastoplastomera, a u osnovi su kombinacija dviju kapljevitih komponenti, izocijanata i poliola. Polioli se može temeljiti na poliesteru ili polieteru o čemu ovise svojstva poliuretana. Polieterski polioli daju bolju postojanost na hidrolizu od poliesterskoga. Od poliuretana se često proizvode poliuretanske pjene. Poliuretan ima dobru otpornost na trošenje i postojanost prema uljima i otapalima te je vrlo elastičan. Poliuretanske se pjene koriste u izradi madraca i jastuka s memorijskom pjenom. Ostale primjene uključuju premaze, ljepila, izolaciju zgrada, a i primjenu kod hladnjaka zbog tih izolatornih svojstava čime se povećava kvaliteta energetskoga razreda. Poliuretan je kao takav inertan, ali u njegovu dobivanju sudjeluju izocijanati koji su vrlo reaktivne tvari i mogu imati štetan utjecaj. Zbog toga treba posebna pažnja pri rukovanju izocijanatima u proizvodnji poliuretana. Poliuretani najviše sadrže toluen diizocijanat te metilen-difenil izocijanat. [11] Jednostavniji spoj od poliuretana jest uretan, a uretanu je slična urea.

2.3.12. Urea-formaldehidna smola [7]

Urea nastaje sintezom izocijanata i amina, a u kombinaciji uree s formaldehidom nastaje prozirni duromerni materijal, urea-formaldehidna smola. Ima visoku rasteznu čvrstoću i prekidno istežanje, visoki savojni modul i postojanost pri visokim temperaturama. Zbog toga je pogodna za izradu ljepila, lakova i završnih premaza, a prešanjem urea-formaldehida se tvore proizvodi, najčešće za primjenu u elektro i elektronskoj industriji.

2.3.13. Nezasićena poliesterska smola [7]

Nezasićena se poliesterska smola, odnosno nezasićeni poliester, sastoji od relativno kratkih polimernih lanaca koji nastaju reakcijom između disfunkcionalnih kiselina ili anhidrida i disfunkcionalnog alkohola (glikol). Za očvršćivanje, odnosno reakciju, ovih dvaju sastavnih elemenata potrebna je toplina ili katalizator. Zahvaljujući niskoj viskoznosti obiju sastavnih komponenti, pogodni su za impregniranje ojačavala i stvaranje kompozita. Kompoziti od nezasićenih poliestera imaju nešto slabija svojstva od onih nastalih vlaknima ojačanih epoksidnih smola.

2.3.14. **Kaučuk** [7]

Kaučuk je osnovni sastojak kaučukovih smjesa, neovisno je li prirodnoga ili sintetskog podrijetla. Pod pojmom kaučuk podrazumijeva se i neumreženi polimer, prirodni ili sintetski, koji nakon umrežavanja postaje entropijski elastičan. Najpoznatiji kaučuci su poli(stiren-butadien), butadienski kaučuk, poli(izobuten/izopren). [7]

Poli(stiren-butadien) je sintetski kaučuk, kopolimer stirena i butadiena, koji je vrlo sličan prirodnom kaučuku. Najvažnije obilježje je što nije pretjerano skup, a osim toga ima dobru otpornost na trošenje te postojanost na toplinu i vodu. Najčešće se primjenjuje za izradu automobilskih guma, žičanih izolacija i potplata.

Butadienski kaučuk je, također, sintetski kaučuk koji se uglavnom miješa s prirodnim kaučukom. Odlikuje se dobrom rasteznom čvrstoćom, otpornošću na kidanje i relativno jednostavnom oblikovljivošću.

Poli(izobuten/izopren) je sintetički kaučuk dobiven dodavanjem izoprena u izobutilen. Posebno je zanimljivo njegovo svojstvo da je nepropusan za plinove, odnosno ima visoku postojanost prema plinovima. Rabi se uglavnom za brtvljenje i u proizvodnji obuće. [7]

3. PRERADA POLIMERA

U svrhu dobivanja poluproizvoda i gotovih proizvoda, polimerni se materijali mogu prerađivati raznim postupcima. U te se postupke ubrajaju postupci praoblikovanja, postupci odvajanja, povezivanja, prevlačenja (oslojavanja) i postupci promjene oblika, tj. postupci preoblikovanja. Budući da su postupci prerade mnogobrojni, u nastavku će teksta поближе biti opisani samo najzastupljeniji postupci proizvodnje.

3.1. Postupci praoblikovanja [7]

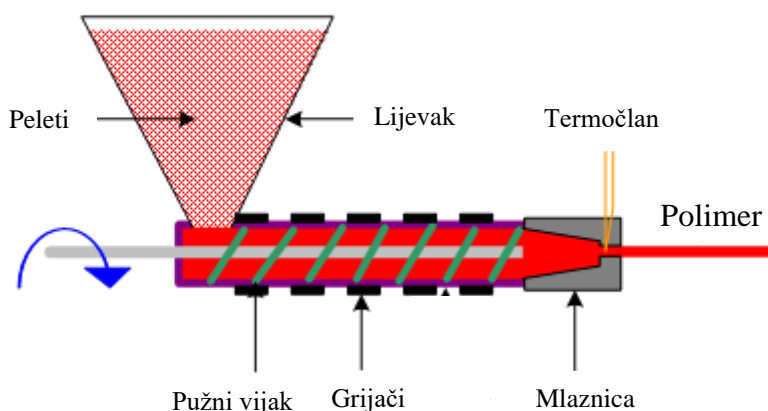
Proizvodnja se polimernih proizvoda najviše zasniva na postupcima u kojima dolazi do povezivanja jednostavnih čestica (granulata, strugotina, plinova, kapljevina), odnosno na postupcima praoblikovanja tako da takvih postupaka ima i najviše. Praoblikovanje može biti popraćeno kemijskom reakcijom, ali i ne mora. Kod duromera i kaučukovih se smjesa uvijek javljaju kemijske reakcije polimerizacije ili umrežavanja, dok se plastomeri uglavnom praoblikuju nereakcijski.

Među postupcima praoblikovanja ističu su ekstrudiranje, kalandriranje, lijevanje, srašćivanje u kalupu i prešanje (izravno, posredno, injekcijsko).

3.1.1. Ekstrudiranje

Ekstrudiranje je najrašireniji postupak praoblikovanja pri kojemu se kapljeviti polimer kontinuirano protiskuje kroz mlaznicu. Istisnuti polimer očvršćuje u ekstrudat hlađenjem, polimeriziranjem i/ili umrežavanjem. Osnovni elementi linije za ekstrudiranje su ekstruder i alat za ekstrudiranje. Postupkom se dobivaju filmovi, ploče, cijevi i slični proizvodi. Ekstrudirati se može većina polimernih materijala. Na slici 3.1 je dan pojednostavljeni presjek ekstrudera.

Ekstrudiranje polimera



Slika 3.1. Presjek jednopužnoga ekstrudera [12]

3.1.2. Kalandriranje

Kalandriranje je kontinuirani postupak praoblikovanja viskoviskoznoga kapljastoga polimera kojim se, propuštanjem polimera između parova valjaka kalandra s namjestivim rasporedom, izrađuju beskonačni trakovi poluproizvoda. Kalandrat, trakasti poluproizvod, nastaje očvršćivanjem (geliranjem i hlađenjem, hlađenjem ili umrežavanjem).

Najčešće se kalandriraju smjese od prirodnoga ili sintetskoga kaučuka, ali i plastomeri poput poli(vinil-klorida), polistirena, polietilena, kopolimera vinil-klorida, vinil-acetata i celuloznoga acetata.

3.1.3. Srašćivanje u kalupu

Srašćivanje u kalupu je ciklički postupak praoblikovanja polimernih prahova u kalupnoj šupljini spajanjem, tj. sinteriranjem čestica pri povišenoj temperaturi. Najčešće se primjenjuje za preradu, i to pri temperaturi višoj od tališta, viskoviskoznih polimernih materijala (visokomolekulni polietilen, poli(tetrafluoretilen)).

3.1.4. Lijevanje

Lijevanje je ciklički postupak praoblikovanja ulijevanjem niskoviskozne tvari u temperirani kalup. Budući da je tvar niskoviskozna, nije potrebno djelovanje vanjske sile kako bi odljevak

poprimio oblik kalupne šupljine. Lijevaju se uglavnom kapljeviti monomeri ili već stvoreni polimeri u obliku otopine, paste, disperzije ili niskoviskozne taljevine.

Čvrsti polimerni materijal nastaje u kalupu najčešće isparavanjem otapala ili tvari za dispergiranje, ali i geliranjem, polireakcijama i/ili umrežavanjem.

Plastomeri poput polistirena, poliamida i poli(metil-metakrilata), ali i poliuretanski i silikonski elastomeri, mogu se jednostavnije praoblikovati lijevanjem kapljevutih monomera koji u kalupu polimeriziraju. Među duromerima se najčešće lijevaju epoksidi, nezasićeni poliesteri i silikoni. Lijevanjem se poliuretanske smjese dobivaju pjenasti poliuretanski odljevci.

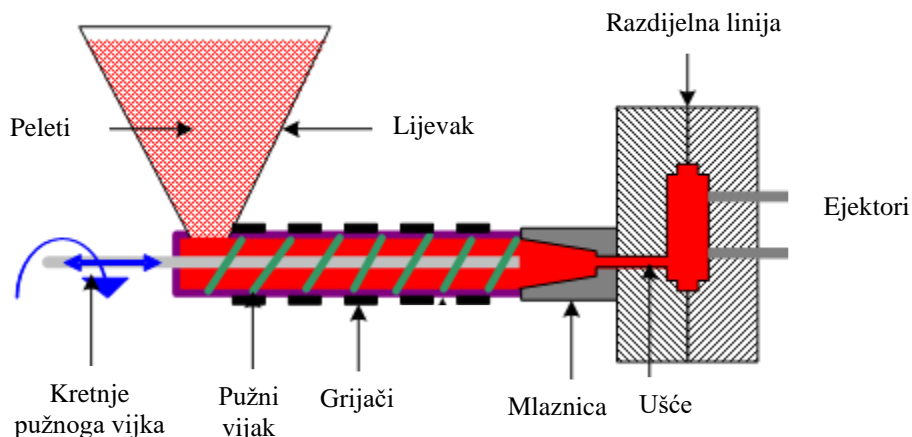
3.1.5. Prešanje

Prešanje je ciklički postupak praoblikovanja polimera koje podrazumijeva izravno, posredno i injekcijsko prešanje. Ovi postupci oblikovanja imaju veliki značaj u današnjoj industriji prerade polimera. Izravno i injekcijski se mogu prešati plastomeri, elastomeri i duromeri, dok se posredno prešaju samo elastomeri i duromeri.

Kod izravnog se prešanja polimer u obliku praha (duromeri), priprema (duromeri i elastomeri), granulata (plastomeri) stavlja u otvorenu temperiranu kalupnu šupljinu. Kalup se zatvara čime tvorevina poprima oblik kalupne šupljine, a unutar kalupne šupljine otpresak očvršćuje polireakcijom ili umrežavanjem, ako je riječ o duromerima, umrežavanjem kod elastomera ili hlađenjem kod plastomera, te je spreman za vađenje. Posrednim se prešanjem postižu bolja svojstva otpreska uz skraćivanje ciklusa. Razliku čini komora za ubrizgavanje, u koju polimerni materijal ulazi tek kada ima odgovarajuću smičnu viskoznost, iz koje dalje prelazi u temperiranu kalupnu šupljinu.

Od svih postupaka prešanja, injekcijsko je prešanje najvažnije (Slika 3.2). Funkcije koje se moraju zadovoljiti kako bi postupak injekcijskoga prešanja bio proveden su: pripremanje tvari potrebne smične viskoznosti, ubrizgavanje, stvaranje praoblika pri propisanoj temperaturi kalupne šupljine.

Injekcijsko prešanje

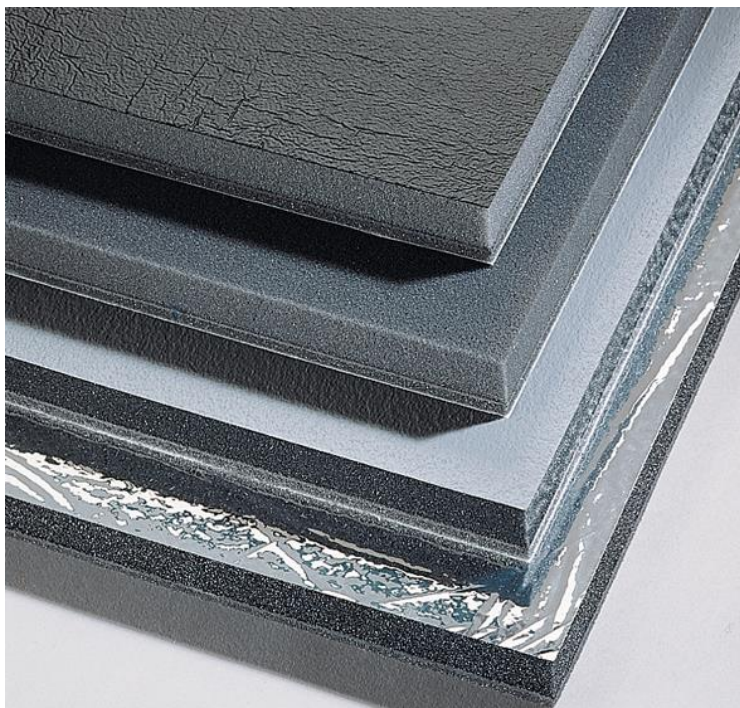


Slika 3.2. Injekcijsko prešanje [13]

Postupcima praobliskovanja može se pribrojiti proizvodnja šupljikavih polimernih tvorevina jer ona podrazumijeva namjenski razvijene postupke injekcijskoga prešanja.

3.1.6. Proizvodnja šupljikavih polimernih tvorevina

Šupljikave tvorevine mogu biti s jednom ili velikim brojem šupljina. Tvorevine s velikim brojem šupljina nazivaju se pjenaste tvorevine, a svojom se strukturom bitno razlikuju od ostalih polimernih tvorevina (Slika 3.3).



Slika 3.3. Proizvodi od pjenastih tvorevina [14]

Sastoje se od finih membrana koje su ujedno i stijenke ćelija raspoređenih po cijeloj tvorevini. Ćelije su ispunjene zrakom ili nekim drugim plinom, a mogu biti različitih veličina te otvorene ili zatvorene. Najčešće se stvaraju uz pomoć pjenila koje se dodaje reakcijskoj smjesi (npr. poliuretanske pjene), pri lančanoj polimerizaciji, primjerice kod polistirena, ili tijekom praoblikovanja. Pjenila koja se dodaju pojavljuju se u tri agregatna stanja, plinovitom, kapljevitom i čvrstom. Plinovita se pjenila, poput dušika i ugljikovoga dioksida pod tlakom upuhuju u rastaljeni materijal ili polimerizirajuću tvar, a mogu se pojaviti i kao jedan od proizvoda reakcije polimerizacije. Pod kapljevita se punila ubrajaju niskovrijući ugljikovodici i halogeni ugljikovodici koji su topljivi u smjesi, ali pri temperaturi prerade isparuju, a kod čvrstih se pjenila, pri temperaturi prerade, otpušta ugljikov dioksid.

Upravo te oslobađajuće pare predstavljaju jednu od najvećih prijetnji okolišu.

Same se polimerne pjene prave cikličkim ili kontinuiranim postupcima praoblikovanja, od reakcijski sposobnih sastojaka, kakvi su plastomerne taljevine ili pjeneće čestice. Postupci proizvodnje temelje se na mehaničkom miješanju ili komešanju, kemijskim procesima stvaranja ćelija i fizičkim postupcima koji podrazumijevaju već spomenuto isparavanje kapljevitoga sastojka s povišenjem temperature. Polimerne se pjenaste tvorevine često upotrebljavaju zbog pogodnih mehaničkih svojstava, visoke kemijske postojanosti, sposobnosti apsorpcije velike razine energije bez prenošenja na podlogu. Zbog toga imaju dobra izolacijska svojstva.

Najvažnije pjenaste polimerne tvorevine su one od poliuretana, polistirena, poli(vinil-klorida) i polietilena, poli(etil-tereftalata), karbamidnih i fenol-formaldehidnih smjesa elastomera. U smislu najčešćih postupaka pravljenja pjenastih tvorevina prednjače ekstrudiranje (za poliuretanske, polistirenske, polietilenske i PVC spojeve), injekcijsko prešanje za polistiren i poliuretan te srašćivanje za polistiren, polietilen, politetrafluoretilen.

3.2. Postupci preoblikovanja [7]

Osnovni je cilj postupaka preoblikovanja promjena oblika priprema, uz moguće očvršnuće. Dakle, polimerni materijal koji ulazi u postupak preoblikovanja, već je prethodno modificiran jednim od postupaka praoblikovanja. Preoblikovanje polimernoga materijala najviše djeluje na njegova mehanička svojstva, a veći utjecaj na okoliš predstavljaju postupci koji se odvijaju pri povišenim temperaturama, odnosno oni kod kojih dolazi do kemijskih reakcija i nastajanja veza među makromolekulama zbog čega postupci preoblikovanja neće biti detaljnije objašnjeni. Najzastupljeniji postupci preoblikovanja uključuju oblikovanje, puhanje šupljih tijela, izvlačenje i stezanje.

3.3. Ostali postupci prerade polimera [7]

Od ostalih postupaka prerade polimernih materijala valja istaknuti kontinuirano prevlačenje i postupke proizvodnje polimernih kompozitnih materijala.

3.3.1. Kontinuirano prevlačenje

Prevlačenje je postupak kojim se polimer nanosi na podlogu koja je najčešće u obliku traka. To može biti vrlo dugačak trak od papira, drveta ili nekoga drugog tkanoga materijala, a mogu se proizvoditi i polimerni trakovi bez podloge. Polimerni materijali prikladni za postupak prevlačenja su oni koji tvore otopine, disperzije ili taljevine, odnosno oni koji se daju lijevati.

3.3.2. Proizvodnja polimernih kompozitnih materijala

Polimerni su kompoziti proizvodi definiranoga geometrijskog oblika, načinjeni od najmanje dviju tvari; polimerne matrice i tvari koja u pravilu povisuje čvrstoću i krutost tvorevine, poznate pod pojmom ojačavalo. Odabirom različite vrste, količine i orijentacije ojačavala, konstruiraju se razni proizvodi. Ojačavala su najčešće vlakna, kuglaste čestice i kuglice, a najčešće se upotrebljavaju staklena vlakna (osim njih postoje ugljična, borova, aramidna i metalna).

Polimerni se kompoziti najčešće proizvode laminiranjem, namotavanjem i pultrudiranjem, ali za potrebe ovoga rada istaknut će se samo postupak dodirnog (ručnog) laminiranja jer se u postupku koriste otvoreni kalupi koji se u više navrata premazuju smolama za umrežavanje pri čemu može jednostavno doći do njihova isparavanja u okoliš.

Međutim, kako nije moguće striktno povući granicu između onih postupaka koji su opasni za okoliš i onih koji nemaju izrazito negativni utjecaj, ekološki problemi pri preradi polimera bit će sagledani neovisno o konkretnom postupku prerade navedenom u ovom poglavlju, već kao problem koji se javlja pri preradi polimera kao cjelini.

4. ADITIVI

Polimeri se rijetko koriste u izvornom obliku, gotovo ih je uvijek potrebno preraditi kako bi im se poboljšala svojstva. Dodavanjem stranih tvari u polimerne molekule dobiva se tehnički uporabljiv polimerni materijal. Postupak dodavanja tvari polimerima često se naziva oplemenjivanje, a tvari koje se dodaju nazivaju se aditivi ili jednostavnije dodatci.

Dodatci su složena skupina određenih kemijskih derivata i minerala koji definiraju jedinstvene karakteristike pojedinih polimernih materijala. [3] Koriste se za bolja svojstva pri preradi, kao modifikatori mehaničkih svojstava, kemijskih svojstava, površinskih svojstava i optičkih svojstava. Često se dodaju inertni dodatci u većoj količini kako bi se smanjila cijena konačnoga proizvoda. [7]

Dodatci mogu biti namjerno i nenamjerno dodani. Namjerno dodani aditivi se koriste sa specifičnim ciljem i dodaju se u točno određenim količinama i selektiranim karakteristikama. U ovom će radu biti sagledani isključivo namjerno dodani dodatci. Nenamjerno dodani dodatci su zapravo nečistoće čija se količina i točna svojstva ne poznaju te mogu uzrokovati probleme u analizi.

Molekule dodataka su mnogo manje od molekula polimera. Lako prelaze u plinovitu fazu, a mogu i migrirati iz polimera u materijal ili tvar s kojim je polimer u dodiru. Ako su toksične i njihova toksičnost će se na taj način prenijeti. Migracija bilo kojeg dodatka unutar neke polimerne matrice ovisi o vrsti i veličini migranta (molekuli dodatka), temperaturi i o svojstvima polimerne matrice, njezinoj propusnosti. [3]

Među dodacima razlikuju se punila, omekšavala, stabilizatori, dodatci za sprječavanje gorenja, antistatici, pjenila, pigmenti i bojila, ojačala, umrežavala, kompatibilizatori i drugi.

Iako aditivi poboljšavaju svojstva polimernih materijala, vrlo često su izvor štetnoga djelovanja na okoliš zbog čega će se u nastavku po skupinama opisati najkorišteniji aditivi i njihova primjena, kao i moguća štetnost.

4.1. Podjela aditiva

4.1.1. Punila [4]

Punila su inertni dodatci u obliku praha ili kratkih vlakana koji se dodaju polimerima u količini do 25 % ukupnog volumena. Modificiraju mehanička, toplinska i reološka svojstva tj. poboljšavaju čvrstoću, tvrdoću, žilavost, električnu i toplinsku vodljivost, smanjuju propusnost

plinova, smanjuju gorivost i vodootpornost, a također mogu imati ulogu ojačavala matrice ili kompatibilizatora.

Punila se mogu podijeliti na anorganska i organska, odnosno na vlaknasta i nevlaknasta. Vlaknasta punila poboljšavaju mehanička svojstva dok nevlaknasta punila poboljšavaju preradbeni svojstva. Anorganska i nevlaknasta punila su anorganske soli i oksidi (CaCO_3 , MgCO_3 , CaO i ZnO), a vlaknasta anorganska punila su staklena vlakna koja se primarno koriste za povišenje čvrstoće polimera. Organska su nevlaknasta punila drveno brašno, čađa i polimerni otpad (mljeveni duromeri i guma), a vlaknasta organska najčešće podrazumijevaju polimerna vlakna. Punila koja se dodaju u velikim masenim postotcima (>65 %) uzrokuju značajnu promjenu u svojstvu materijala pa se takva punila još nazivaju i „aktivnim“ punilima jer uspostavljaju interakcije ili se kemijski povezuju s osnovnom komponentom matrice u koju su dodana.

Najčešće uporabljivana punila su: kalcij karbonat (kalcit), kaolin (hidrirani aluminijski silikat), aluminijski hidroksid, magnezijev hidroksid, kalcijev sulfat, tinjac, talk (vrsta montmorilonitne gline iz skupine silikata), silika, i zeoliti.

4.1.2. Omekšavala

Omekšavala ili plastifikatori su kapljevine velike viskoznosti koje se dodaju u polimere radi olakšanja prerade polimera. To čine na način da sprječavaju međusobne dipol-dipol interakcije između makromolekula polimera i na taj način snižavaju staklište (T_g), talište (T_m) i temperaturu prerade. Dipol-dipol djelovanje se smanjuje razdjeljivanjem omekšavala između makromolekule čime se povećava volumen praznina i gibljivost makromolekula, a time i elastičnost, rastezljivost i žilavost materijala. [4]

Dodaju se vinilnim polimerima (PVC) budući da kod njih postoje jake dipol-dipol interakcije. Omekšavalo se u polimernu matricu dodaje u tekućem obliku, a kao omekšavala se koriste esteri viševalentnih alkohola s ftalatnom i adipinskom kiselinom, te drugim kiselinama. Tako se i poli-vinil kloridu dodaju ftalatna omekšavala, di(izodecil) ftalat (DIDP), di(izononil) ftalat (DINP), dietil-heksil ftalat (DEHP). [3]

4.1.3. Stabilizatori

Stabilizatori imaju ulogu zaustavljanja ili usporavanja procesa razgradnje, čime produljuju vijek trajanja gotovoga proizvoda. Najčešće se upotrebljavaju toplinski stabilizatori koji

povećavaju toplinsku stabilnost (najčešće se dodaju PVC-u), odnosno svjetlosni stabilizatori koji povećavaju otpornost prema djelovanju svjetlosti, tj. sprječavaju fotooksidacijsku razgradnju (UV razgradnju). [4]

Za zaustavljanje UV razgradnje koriste se UV stabilizatori, a to su ultraljubičasti apsorberi (derivati benzofenona), gasitelji (kompleksi kroma i nikla) i anorganska punila. UV razgradnjom nastaju pukotine, snizuju se mehanička svojstva, polimeri mogu postati vrlo krhki, a mijenja im se i obojenje. Svjetlosni stabilizatori apsorbiraju veliki dio UV zračenja, a zatim postupno otpuštaju primljenu energiju.

Toplinski stabilizatori mogu biti organsko kositreni (mono i di-butilin, tioglikolat) i olovni sulfati i stearati. [3]

U stabilizatore se ubrajaju i antioksidansi koji usporavaju ili zaustavljaju oksidaciju razgrađenog polimernog materijala, te se zato dodaju u procesima pripreme i prerade. Njihovo se djelovanje temelji na brznoj reakciji s nastalim polimernim alkilnim ili peroksidnim radikalima uz nastajanje novih, ali neaktivnih radikala i na taj način zaustavljaju reakcije propagacije. Antioksidansi su potrebni za gotovo sve polimere, posebno za akrilonitril/butadien/stiren (ABS), polietilen (PE) i polistiren (PS), a posljednja su dva materijal izrazito osjetljivi na oksidaciju. Antioksidansi su uglavnom derivati fenola. [3]

4.1.4. Usporivala gorenja

Polimerni su materijali organske tvari koje su pri povišenoj temperaturi (npr. iznad 400°C) podložne brzom razgradnji, a pri tome onda nastaju niskomolekulni kapljeviti ili plinoviti spojevi koji su vrlo često zapaljivi. Dodatkom usporivala gorenja polimerni materijali mogu postati negorivi ili samogasivi što u slučaju iznenadnoga plamena može spriječiti katastrofu. Usporivala gorenja su organski spojevi na osnovi fosfora i halogenih elemenata, a mogu biti i anorganski poput Sb_2O_3 , $Al_2(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, Al_2O_3 , MgO . [4]

4.1.5. Umreživala

Umreživala se dodaju elastomerima i duromerima kako bi se povećala umreženost strukture makromolekula. Kao umreživala koriste se niskomolekulni spojevi, ali mogu biti i sami polimeri, a kod elastomera su to sumpor i peroksidi. [4]

4.1.6. Pigmenti i bojila

Pigmenti i bojila daju boju gotovom proizvodu, a mogu biti organskoga ili anorganskog podrijetla. Bojanje polimernog materijala provodi se dodatkom pigmenata u rastaljenu smjesu te se na taj način dobije obojeni granulat. [4]

4.1.7. Antistatici

Antistatici sprečavaju nabijanje površine polimera statičkim električitetom. [7]

4.1.8. Ojačavala

Ojačavala se, u obliku vlakana, ugrađuju u polimernu osnovu u količini 50 - 80 % ukupnog volumena i bitno poboljšavaju mehaničke osobine proizvoda. Najčešće se upotrebljavaju staklena i ugljična vlakna. [7]

4.1.9. Kompatibilizatori

Kompatibilizatori se dodaju u polimerni materijal kako bi pospješili mješljivost (kompatibilnost) dvaju ili više polimera. Djeluju na način da smanjuju energiju aktivacije između polimera u nemješljivom polimernom sustavu i time omogućuju bolje povezivanje, a samim time i bolja mehanička svojstva. [4]

4.2. Štetnost aditiva u polimerima

Pri preradi poli(vinil-klorida) dodaju se omekšavala na bazi ftalata. Ftalati poput dietil-heksil ftalata (DEHP) štetno djeluju na endokrini sustav kod ljudi i na fertilitnost, a izazivaju i razvojne poremećaje osobito kod muške djece te izazivaju alergije. Imaju kancerogeno djelovanje osobito na jetru i bubrege. [3]

Kod mnogih drugih polimernih materijala, pri preradi se javljaju štetna djelovanja. Može se dogoditi da zbog nepotpune polimerizacije zaostaju monomeri i oligomeri koji su lako hlapljivi i štetni.

Pjenila koja se koriste pri proizvodnji pjenećega polistirena isparavaju opuštajući razne ugljikovodike, dušikove okside te fluorugljikovodike (HFC) koji su uzrok stakleničkim plinovima. [15] Slika 4.1 prikazuje onečišćenje atmosfere hlapljivim emisijama. Kombinacija dušikovih oksida i ugljikovodika pod utjecajem sunca uzrokuje nastanak fotokemijskoga

smoga. Smog uzrokuje probleme dišnih puteva i iritaciju sluzne membrane kod ljudi. Osim toga se stvara velika količina otpadne vode.[9]



Slika 4.1. Onečišćenje atmosfere emisijama [16]

Kod polikarbonata se koristi stabilizator bisfenol A koji može negativno utjecati na mozak i uzrokovati neurološke komplikacije osobito kod male djece, odnosno fetusa. Također, ima štetan utjecaj na endokrini sustav kod ljudi, izaziva bolesti srca i rak. [3].

Neki dodatci mogu sadržavati određene teške metale ili njihove ione koji mogu predstavljati prijetnju zdravlju ako migriraju iz sustava. Općenito, migracija aditiva može biti negativna stvar ako su aditivi sami po sebi štetni jer zbog velike mobilnosti imaju veću šansu doprijeti do drugih molekula s kojima su u dodiru. [3]

Krom i njegovi spojevi rabe se kao pigmenti i kao katalizatori u proizvodnji polimera iako su takvi spojevi vrlo toksični. Kod aditiva za usporavanje gorenja, problem stvaraju halogene osnove koje emitiraju u plinovitu fazu kad se sustav zagrije. Kao toplinski se stabilizatori koriste i olovni sulfati i stearati, iako su svi olovni spojevi toksični za čovjeka. [3]

5. EKOLOGIJA I OKOLIŠ

Postoje brojne znanosti na temelju kojih se razvija sve više industrija pa se može činiti da su te grane znanosti i industrije toliko različite da ne mogu imati zajednička područja interesa. Međutim, koliko god da su raznolika područja, svima im je zajedničko okruženje, planet Zemlja. Stoga je nužno da znanost i industrija što bolje surađuju. U tom pogledu, u nastavku će se poseban osvrt dati na odnos i suradnju ekologije i proizvodne industrije.

5.1. Ekologija

Ekologija jest prirodna znanost koja se razvila kao grana biologije, ali u svojem radu koristi znanja kemije, fizike, matematike i ostalih prirodnih znanosti. Ukratko se može reći da proučava odnose među živim organizmima, njihov utjecaj na okoliš u kojem žive i utjecaj okoliša na njih. Inače, područje proučavanja ekologije obuhvaća mnoštvo poddisciplina među kojima su proučavanje uloge ponašanja u prilagodabama živih bića na svoj okoliš, usmjerenost na interakcije unutar vrsta neke životne zajednice, proučavanje tokova tvari i energije kroz biotičke i abiotičke komponente ekosustava, i drugi. [17]

Ekologija kao takva predstavlja osnovu za slične oblike proučavanja koji su usmjereni na očuvanje okoliša. Očuvanje okoliša moguće je kada je ostvaren suživot svih živih bića i njihovih tvorevina u skladu sa zakonima prirode. Takav se suživot očekuje između proizvodne industrije i njezinoga okoliša koji je godinama bio narušavan, a s osvješćivanjem te koegzistencije, u novije su se vrijeme počele javljati određene ideje. Takva jedna ideja predstavljena je u obliku „zelenoga inženjeringa“.

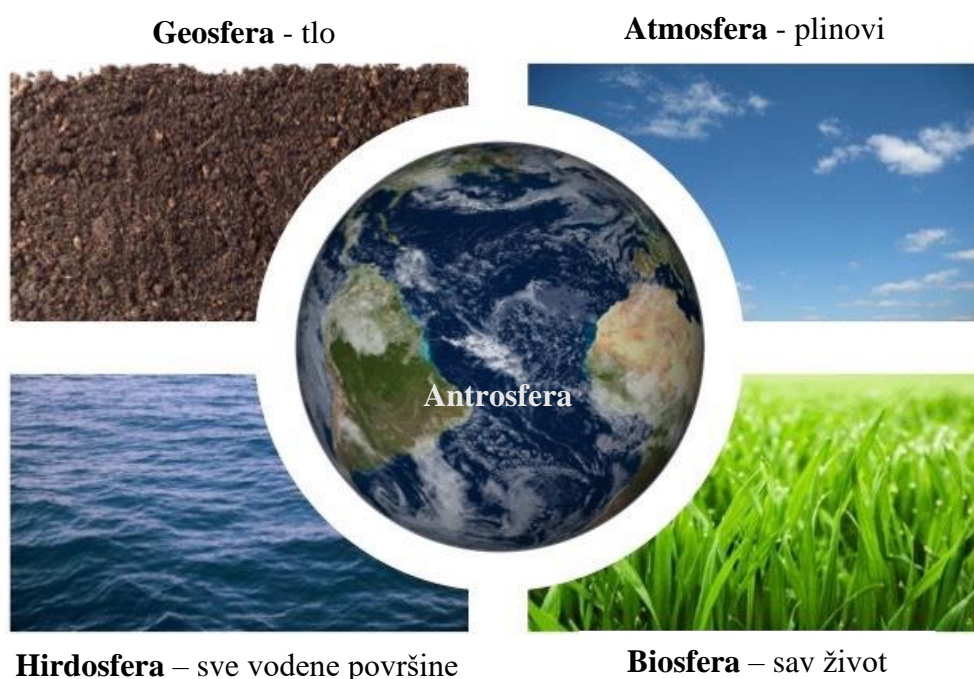
5.2. Zeleni inženjering i okoliš

Okoliš se može sagledati kao cjelina sastavljena od pet osnovnih sfera: hidrosfere, atmosfere, geosfere, biosfere i antroposfere (slika 5.1). Hidrosfera predstavlja dio okoliša koji uključuje sve vodene površine i njihova obilježja. Atmosfera jest dio okoliša koji čini plinoviti omotač oko Zemlje, osim plinova u atmosferu se ubrajaju i pare koje se u njoj nalaze. Geosfera obuhvaća sve kopnene površine Zemlje, kao i znanja o njezinoj unutrašnjosti, odnosno elementima koji ju sačinjavaju. Biosfera obuhvaća sav živi svijet Zemlje. Konačno, kao posljednja sfera koja se uvela u nazivlje, slijedi antroposfera koja se definira kao dio okoliša koji su izradili ili modificirali ljudi i koji koriste za vlastite aktivnosti. Već u samoj definiciji antroposfere je vidljiva povezanost svih sfera Zemlje jer čovjek može sagraditi brod koji je, kao njegova tvorevina i sredstvo koje

koristi za obavljanje rada, dio antroposfere, ali istodobno je dio hidrosfere jer se taj isti brod nužno kreće po vodenoj površini, pa kao takav pripada hidrosferi. [18]

Važno je da čovjek, u antroposferi koju čini, ne uzrokuje ekstremne oscilacije koje će tako djelovati na ostatak sfera okoliša. Nažalost, već dugi niz godina čovječanstvo teži napretku na način da u potpunosti zanemaruje okoliš i razvija se na račun štete ostalih okolišnih sfera. Zato je u posljednje vrijeme povećana zabrinutost zbog klimatskih promjena koje su brže nego što bi to bilo prirodno, onečišćenja atmosfere i uništavanja ozona stakleničkim plinovima, otapanja ledenjaka ili iskorištavanja ruda do krajnjih granica, i mnogih drugih problema koji se javljaju. Kao posljedica toga, mjere su napokon poduzete da se pokuša sačuvati Zemlja u onakvom obliku kakvom nam je darovana, sa svim svojim blagodatima, ili barem da se njezino propadanje uspori. Na području tehnologije i proizvodne industrije, pojavile su se ideje o „zelenom inženjeringu“ ili „ekološki osviještenoj proizvodnji“.

„Zeleni inženjering“ (izvorno „Green engineering“) jest sustavnosni pristup konstruiranju proizvoda i procesima proizvodnje na način da se na obilježja okoliša gleda kao na primarne ciljeve ili prilike, a ne kao na ograničenja, odnosno, to je pristup koji naglašava legitimitet ekoloških ciljeva usklađenima sa sveukupnim zahtjevima kvalitete proizvoda i ekonomičnosti. Osnovni su ciljevi zelene proizvodnje smanjenje količine otpada, upravljanje materijalom, sprječavanje zagađenja i unaprjeđenje proizvoda. Ti bi ciljevi mogli poboljšati kvalitetu okoliša i ekonomičnost proizvoda kada bi se objeručke prihvatili i slijedili. [7]



Slika 5.1. Sfere okoliša [19]

6. SPRJEČAVANJE EKOLOŠKIH PROBLEMA PRERADE POLIMERA

Osim raznolikih i vrlo pogodnih svojstava polimernih materijala, često se ističu i negativni utjecaji koji neki od njih imaju na okoliš.

U skladu sa spomenutim „zelenim inženjeringom“, odnosno „ekološki osviještenom proizvodnjom“, već su se poduzele neke mjere, no pri preradi mnogih polimera ima još puno prostora za poboljšanje.

Valja naglasiti regulativu donesenu s ciljem reguliranja uporabe kemijski štetnih tvari u industriji na području Europske Unije, kao jednu od mjera poduzetih ka osviještenijoj proizvodnji. Regulativa je poznata pod nazivom REACH.

6.1. REACH [20]

REACH je uredba Europske unije donesena kako bi se poboljšala zaštita ljudskoga zdravlja i okoliša od opasnosti koje različite kemikalije predstavljaju, uz istodobno jačanje konkurentnosti kemijske industrije u Europskoj uniji. Također potiče razvijanje novih metoda ispitivanja opasnosti tvari s ciljem smanjenja broja pokusa na životinjama. Uredba je izglasana 2006. godine, ali je na snagu stupila tek u lipnju 2007. Uredba je ustanovila Europsku agenciju za kemikalije (European Chemical Agency, ECHA) koja upravlja tehničkim, znanstvenim i administrativnim aspektima REACH-a.

Naziv REACH zapravo je akronim koji označava registraciju, evaluaciju, autorizaciju i ograničavanje kemikalija (izvorno Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals). Uredba REACH se primjenjuje na sve kemijske tvari, ne samo one koje se upotrebljavaju u industrijskim procesima, nego i one koje se upotrebljavaju u svakodnevno, stoga utječe na većinu poduzeća diljem EU.

Ako neko poduzeće proizvodi ili uvozi neku tvar u količini većoj od 1 tone godišnje, mora prikupiti informacije o svojstvima i uporabama tvari te procijeniti opasnosti koje ta tvar predstavlja. Podnesene informacije evaluira ECHA i države članice u cilju razjašnjenja predstavlja li određena tvar (koju registrira poduzeće) rizik za zdravlje ljudi ili okoliš. Tijela i zdravstveni odbori ECHA-e mogu zabraniti opasne tvari ako se njihovim rizicima ne može upravljati. Ona također mogu odlučiti ograničiti upotrebu ili je podvrgnuti prethodnoj autorizaciji. Predloži li se, u postupku evaluacije, da je registrirana tvar posebno zabrinjavajuća

(SVHC), u postupku autorizacije se odobrava odluka o posebnoj štetnosti tvari, ako se u roku od 45 dana štetnost ne ospori. Tvar se identificira kao SVHC ako ispunjava sljedeće kriterije:

- kriterije prema kojima se razvrstava u karcinogene, mutagene ili reproduktivno toksične tvari (CMR) kategorije 1A ili 1B, u skladu s Uredbom CLP (Uredba o razvrstavanju, označavanju i pakiranju tvari i smjesa).
- tvar je postojana, bioakumulativna i otrovna (PBT) ili vrlo postojana i vrlo bioakumulativna (vPvB), u skladu s Prilogom XIII. Uredbi REACH.
- ovisno o slučaju, jednako zabrinjavajuća tvar kao CMR ili PBT/vPvB tvar.

Ograničenja se uobičajeno upotrebljavaju kako bi se ograničila ili zabranila proizvodnja, stavljanje na tržište ili uporaba neke tvari. Mogu uključivati zahtijevanje tehničkih mjera ili određenih oznaka.

Poduzeće koje registrira tvar mora preuzeti odgovornost odluke na koji način se tvar može sigurno upotrebljavati i obavještavanja korisnika o mjerama upravljanja rizikom.

Polimeri su kao takvi izuzeti iz Uredbe, ali dodatci koji im se dodaju registrirani su ovisno o nužnosti.

U nastavku je nabrojeno nekoliko tvari registriranih kao štetne prema Uredbi REACH.

- **Dietil-heksil ftalat** (u Uredbi pod bis(2-etilheksil)-ftalat): klasificiran kao opasan za plodnost i endokrini sustav, kao i izrazito toksičan za živi svijet u vodi. Čest kao omekšavalno u PVC-u.
- **Bisfenol A**: klasificiran kao tvar koja izaziva iritacije kože. Koristi se kao stabilizator u PC.
- **Olovni sulfat**: klasificiran kao opasnost od neplodnosti te štetan za plod, izrazito opasan za živi svijet u vodi, štetan za dišni sustav, štetan za organe pri dugotrajnoj izloženosti. Korišten kao toplinski stabilizator.
- **Pentan**: klasificiran kao smrtonosan pri udisanju i gutanju, opasan za vodeni svijet s dugotrajnim posljedicama, vrlo zapaljiv čije pare uzrokuju pospanost i vrtoglavicu. Aditiv pri preradi ekspaniranoga polistirena.
- **Akrolein**: klasificiran kao uzrok iritacija očiju, kože i dišnih puteva. Proizvod prerade PVC-a.
- **Toluen diizocijanat** (u Uredbi kao 2,4-diizocijanat-1-metilbenzen): klasificiran kao uzrok iritacija očiju i kože. Moguća uporaba u proizvodnji poliuretana.

- **Metil-fenil diizocijanat:** klasificiran kao smrtonosan pri udisanju, uzrok iritacije očiju, kože i dišnih puteva, uzrok kožnih alergijskih reakcija i teškoća sa disanjem, kancerogen i štetan za živi svijet u vodi s dugotrajnim posljedicama. Moguća uporaba u proizvodnji poliuretana.

6.2. pristupi smanjenju štetnoga utjecaja prerade polimera

Načini stvaranja ekološki prihvatljivijih uvjeta kod prerade polimera, koji će u nastavku teksta biti objašnjeni, bazirat će se na smanjenju energije potrebne za stvaranje novih materijala, recikliranju, odnosno ponovnom iskorištavanju tvari nastalih tijekom prerade, i razgradnji tvorbene tvari polimernih materijala.

6.2.1. Unaprjeđenje tehnologije

Za početak će se istaknuti najjednostavniji (elementarni) pristup rješavanju ekološkoga problema, koji nije samo specifičan za smanjenje štetnosti prerade polimera, već je primjenjiv i kod ostalih sustava. To je težnja iskorištavanju što manje količine energije. Ona može biti zadovoljena uporabom što manjih količina tvari osnovnih za stvaranje polimernih materijala, no to nije jednostavno učiniti. Stoga se potiče konstruiranje preradbenih strojeva koji koriste manje energije ili koriste obnovljive izvore energije koji su, samim time, više u skladu s ekološki prihvatljivijom proizvodnjom.

Kod ekstrudiranja se sve više koriste visokobrzinski jednopužni ekstruderi kod kojih se pužni vijak okreće i do 1 500 okretaja u minuti što ubrzava proces do 10 puta za razliku od uobičajenih ekstrudera, te rezultira uštedom energije 10 - 15 %. Razvija se postupak sušenja polimernoga granulata higroskopskih polimera pomoću infracrvenog zračenja što rezultira uštedom energije kao i postupak zagrijavanja polimera UV zračenjem koji koristi do 66 % manje energije od konvencionalnog zagrijavanja toplinom te ubrzava postupak zagrijavanja do 7 puta. [7]

Osim toga, moguće je unaprijediti tehnologiju određivanja vrsta prisutni tvari i njihovih količina, kako bi se mogla voditi preciznija kontrola promjena koje se odvijaju pri preradi. Potrebna je kvalitetna i visokoosjetljiva oprema za razna mjerenja. „Ne može se nešto kontrolirati ako se ne može izmjeriti.“

Na sreću, moderna tehnologija, preko informacijskih i ostalih sredstava, olakšava brže stjecanje znanja (prepoznavanje vrsta tvari i svojstava) te usmjeravanje stečenih informacija prema sredstvu, odnosno, osobi koja može ispravno odgovoriti na problem. [21]

Ovo je vrlo bitno kod polimernih materijala koji sadrže štetne spojeve. Takvi su najčešće hlapljivi organski spojevi koji se oslobađaju tijekom prerade plastike.

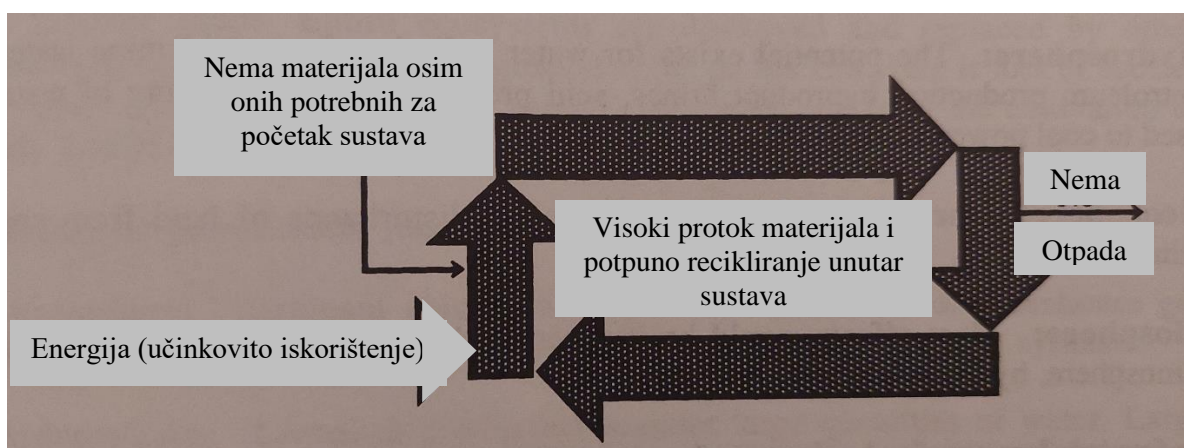
Neke od važnih metoda mjerenja su: kromatografija plinova, tehnike za razdvajanje plinovitih smjesa, masena spektometrija (analiza molekula na temelju mase), kolorimetrija (određivanje koncentracije kemijske tvari na temelju obojanosti otopine kao posljedice dodavanja nekog reagensa) te gravimetrija (kvantitativno određivanje analita na temelju mase). [22]

6.2.2. Zbrinjavanje hlapljivih organskih spojeva

Za preradu polimera malo specifičnija metoda smanjenja ekološki negativnoga utjecaja tiče se hlapljivih organskih spojeva, a koji su u polimernom materijalu uglavnom prisutni u obliku aditiva.

Hlapljivi su organski spojevi (eng. volatile organic compounds, VOC) kemijske tvari sadržane u polimerima, koje isparavaju pri relativno niskoj temperaturi. One polimerima daju jak, često neugodan miris. Kod polimera su to razni dodatci, stabilizatori i usporavala, katalizatori i ostali. [3]

Način na koji bi se oni mogli zbrinjavati su recikliranjem ili zamjenom za manje štetnu tvar. Pod pojmom se recikliranja ovdje podrazumijeva recikliranje hlapljivih aditiva koji se oslobađaju pri različitim vrstama prerade polimer. Recikliraju se na način da se primjenjuju u drugim procesima u kojima bi se ti hlapljivi aditivi koristili kao početni materijal („sirovina“), ako takvih procesa ima. Time se cilja na stvaranje, tzv. „closed loop“ procesa (proces zatvorene petlje) u kojemu idealno nema otpada već se on 100 % iskorištava u daljnjim ciklusima (slika 6.1). [18]



Slika 6.1. „Closed loop“ proces (proces zatvorene petlje) [18]

Za dobivanje određenih svojstava nekada su korišteni dodatci koji su u osnovi otrovne tvari, a lako ih je moguće zamijeniti, stoga su takvi dodatci zabranjeni i zamijenjeni prihvatljivijima.

Primjer su stabilizatori na bazi izrazito otrovnoga kadmija koji su kasnije zamijenjeni kalcijevim i cinkovim spojevima koji nisu štetni za čovjeka. Također se teži zamjeni halogenih inhibitora gorenja nehalogenim, poput fosfatnih estera, aluminij-trihidrida i magnezij-hidroksida. [3]

U nastavku su navedeni neki aditivi koji isparavanjem predstavljaju problem onečišćenja zraka i okoliša, te načini njihova zbrinjavanja poput ponovne uporabe ili kemijske razgradnje, a ako to nije moguće, predstavljene su njihove moguće zamjene.

Gotovo u svim postupcima prerade polimernoga materijala kojima se prerađuju materijali koji sadrži lako hlapljive dodatke dolazi do njihova isparavanja, a ako su štetni predstavljaju veliku prijetnju očuvanju okoliša te je takve potrebno pravilno zbrinjavati. Neki aditivi isparavaju već pri temperaturi višoj od 265 °C, a hlapljenju su podložnija niskomolekulna omekšavala jer na povišenim temperaturama lako migriraju. Od preradbenih procesa mogu se istaknuti ekstrudiranje i injekcijsko prešanje jer u svim njihovim koracima može doći do oslobađanja hlapljivih tvari iako su temperature prerade uglavnom niže od temperature razgradnje. Na višim temperaturama unutar temperaturnoga raspona proces prerade dolazi do intenzivnijega hlapljenja VOC-a. Kod polimera s fluorom koji se prerađuju na oko 330 °C oslobađa se fluorovodik, kod poliestera acetaldehid na 300 °C, kod prerade poliamida na temperaturi oko 310 °C nastaju CO, NH₃ i voda, a kod poli(vinil-klorida) klorovodik na temperaturi od tek 210 °C. Do oslobađanja hlapljivih omekšavala i drugih dodataka kod poli(vinil-klorida) najviše dolazi u procesu prerade i starenja. Pri višim se temperaturama oslobađa akrolein, klorovodična kiselina i drugi. Pri preradi se poliestera oslobađa ugljikov monoksid (CO) koji se intenzivno razvija kod injekcijskoga prešanja i ekstrudiranja u mnogih polimernih materijala na različitim temperaturama. [22] Tablica 1 sadrži koncentracije ugljikova monoksida za različite polimere pri različitim temperaturama i procesima prerade.

Zbog velike ovisnosti hlapljenja tvari o temperaturi, potrebno je pažljivo kontrolirati temperaturu prerade kako ne bi došlo do nepotrebnoga oslobađanja VOC-a.

Tablica 6.1. Razvoj ugljikova monoksida pri talištu i rasponu temperature prerade različitih vrsta plastike [22]

Material	T_m (°C)	T_g (°C)	Izravno prešanje (°C)	Injekcijsko prešanje (°C)	Ekstrudiranje (°C)	Početak razvoja CO (°C)	CO postiže 500 ppm (°C)
PE-LD	110–130	—	135–180	150–315	150–340	220	315
PE-HD	120–140	—	150–230	150–315	150–340	200	375
EVA (4% VA)	90	—	90–150	120–220	150–220	220	305
PP	176	—	170–235	205–290	220–310	200	290
PVC	—	75–105	140–220	165–195	150–210	240	>450
PS	—	100	130–205	165–260	190–255	240	380
PMMA	—	90–105	150–220	165–260	205–260	280	Nikad
PC	—	150	150–325	250–345	230–290	330	410
PET	258	—	—	290–315	230–320	280	375
PA 6,6	265	—	—	270–325	270–330	200	355
ABS	—	88–120	165–235	195–275	200–235	310	420

Temperature prerade su uzete iz Modern Plastics Encyclopedia, 1978.

Pri povišenim se temperaturama prerade polistirena oslobađaju sumporovodik i sumporov dioksid, a tijekom ekstruzije i injekcijskoga prešanja polistirena oslobađa se neznatna količina stirena koja se uspješno uklanja otplinjavanjem. Oksidacijom se nestabilnih oblika polietilena niske gustoće (PE-LD) i polipropilena (PP) također oslobađa mnoštvo različitih hlapljivih tvari. [22]

Lako hlapljive tvari poput CO, SO₂, dušičnih spojeva, sumporovodika ili klorovodične kiseline daju se dobro reciklirati postupcima apsorpcije i adsorpcije.

Apsorpcija je proces prijenosa onečišćenja iz plinske u kapljevitu fazu u kojoj je plinovita komponenta topljiva. Kod prerade polimera najviše se primjenjuje kemijska apsorpcija pri kojoj se događaju naknadne reakcije koje neutraliziraju ili na drukčiji način mijenjaju apsorbiranu tvar. Primjer je reakcija plina fluorovodika (HF) i otopine natrijeva oksida (NaOH) čime se štetnost fluorovodika mijenja. Osim kemijske apsorpcije kod prerade polimernih materijala primjenjiva je neutralizacijska koja se odvija djelovanjem kiselina i lužina kao kapljevina. Adsorpcija je selektivno koncentriranje jedne ili više komponenata iz plina na površinu mikroporozne krutine. Koristi se najviše za uklanjanje hlapljivih spojeva čije je vrelište ispod temperature 204 °C. Kod prerade polimera primjenjiva je kemisorpcija pri kojoj dolazi do kemijskoga vezivanja adsorbata (plin) i adsorbensa (krutina). Koristi se za neutraliziranje štetnosti kiselih plinova poput klorovodika, fluorovodika i sumporovodika. [23]

Poseban je postupak kondenzacije koji je, također, jedan od postupaka kojim se može osigurati sigurno iskorištenje oslobođenih lako hlapljivih spojeva. Primjenjuje se za uklanjanje VOC-a snižavanjem temperature do razine pri kojoj organska komponenta, koja se želi ukloniti,

kondenzira. Kriogena se kondenzacija zasniva na isparavanju tekućeg dušika kao rashladnog sredstva, a najprimjenjivija je jer može uklanjati gotovo svaki organski hlapljivi spoj osim onih koji sadrže vodenu paru (kriogena se kondenzacija odvija pri temperaturama do $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ pri kojima je voda led, a led otežava rad izmjenjivača). [23]

Iznad temperature $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ oslobađa se ugljikov monoksid kod polietilena, polipropilena, poli(vinil-klorida) i polistirena, a kod poliolefina još i formaldehid i akrolein, no odgovarajućom se ventilacijom koncentracije tih para mogu kontrolirati. Kod prerade ekspaniranoga polistirena oslobađa se hlapljivi organski spoj pentan, ali njegovi se neželjeni produkti u potpunosti uklanjaju fotokatalitičkom oksidacijom.

Kod premaza je moguće smanjenje hlapljivih emisija uporabom UV zračenja i zračenja elektronima. [22]

Za duromere su najkarakterističnije smole koje čine osnovu polimernih kompozita. Prilikom prerade duromernih smola također dolazi do hlapljivih emisija, a načini na koje se te emisije mogu spriječiti su: zamjena otapala koja služe za čišćenje alata (acetona, metanol, ...) emulgatorima, koji su biorazgradivi, nezapaljivi i ne isparavaju, te promjena tvorbene smole. [22] Za dobivanje kompozita od vinil esterske smole mogu se dodati monomeri stirena zbog čega je moguća njegova štetna emisija. [24] Emisiju je moguće smanjiti smanjivanjem vremena geliranja i dodavanjem materijala sličnih vosku, koji predstavljaju agense za potiskivanje para. Ti agensi tijekom proizvodnje stvaraju zaštitnu barijeru na površini i tako sprječavaju migriranje molekula. Problem je kada se ta propusnost iz drugih razloga zahtijeva jer je tim agensima difuzija molekula otežana. Osim toga, emisija se stirena može spriječiti instalacijom koncentracijsko-oksidacijskoga sustava pri čemu se stiren zarobi u ispuh kabine za prskanje iz kojega se dalje ide u oksidaciju, uspješnost takvoga postupka jest 93 %. Za ekološki je prihvatljiviju preradu duromernih kompozita opcija i postupak solvolize pri kojemu se u reakciji s otapalom otapaju monomeri komponenti unutar matrice. Kod prerade vlaknom ojačanih kompozita prednost se daje tehnologiji obrade elektronima nad termalnom zbog manje emisije hlapljivih tvari, bržega stvrdnjavanja pri okolišnoj temperaturi te manjih troškova. [22] Kako je vidljivo iz nekoliko gore navedenih primjera, neki se aditivi mogu iskoristiti nakon što se u tijeku procesa prerade polimernoga materijala oslobode te su na takav način uključeni u veliki, „kontinuirani“ ciklus proizvodnje. Taj se ciklus može nazvati recikliranjem. Recikliranje podrazumijeva uporabu otpada jednoga procesa proizvodnje u svrhu proizvodnje drugoga, novog proizvoda. U ovom su slučaju dodatci polimerima otpad koji se dalje mogao koristiti u druge svrhe. Kada se koproizvod nekoga proizvodnog procesa (npr. ovdje aditivi u postupcima prerade polimera) želi ponovno uporabiti, osobito ako je riječ o nekoj štetnijoj tvari, najbolje bi

ga bilo „proizvoditi“ upravo tamo gdje je potreban. [18] U slučajevima kada ponovna uporaba ipak nije moguća, pribjegava se uporabi novih vrsta materijala.

Tako je kao jedno od alternativnih omekšavala, predložena zamjena ftalata sojinim uljem. Ono je skuplje od ftalata, no posjeduje sljedeća pozitivna svojstva. Pruža stabilnost i eliminira uporabu dodatnih stabilizatora (npr. teških metala). Nadalje, sojino ulje ne migrira iz polimera, te time smanjuje zdravstvene rizike i neizravno produljuje vijek proizvoda. Još se kao alternativni plastifikatori preporučaju izosorbidi i njihovi esteri. [3]

6.2.3. Biorazgradivi polimerni materijali

Kada neke tvari ostavljaju negativne posljedice, imajući zaštitu okoliša na umu, prihvatljiviji je odabir novoga materijala nego odlaganje toga otpada u okoliš. Odlaganje otpada je najmanje ekološki prihvatljiv proces, ali ujedno i najneekonomičniji, jer se u njemu ni jedna komponenta ne iskorištava, nego se odlaže u okoliš, a iz već iscrpljenoga okoliša uzimaju nove sirovine kojih, ako nisu obnovljive, ima sve manje i manje. [7]

U slučaju prerade polimera, odluci o uporabi alternativnih materijala često pridonosi i činjenica da se u nekim procesima za određenu vrstu materijala troši veća količina energije od one koja je možda potrebna u proizvodnji nekoga alternativnog materijala. U pogledu očuvanja okoliša od negativnih utjecaja koje proizvodnja polimera na njega stavlja, najviše se istražuju materijali koji bi bili ekvivalentna zamjena (ili barem približno jednakih svojstava) za polimerne materijale, s time da je moguća njihova razgradnja.

Biorazgradnju najčešće vrše gljive, bakterije, alge, arhebakterije i drugi mikroorganizmi pri čemu su produkti ugljikov dioksid (CO_2) i voda (H_2O) uz pojavu metana (CH_4) u anaerobnim uvjetima. Razgradnja polimera je moguća enzimima, vodom i oksidacijom. Polimeri koji su razgradivi djelovanjem živih bića nazivaju se biorazgradivim polimerima.

Među biorazgradivim je polimerima, za početak, nužno naglasiti škrob, celulozu, lignine i proteine zbog njihove velike važnosti u životu svih živih bića, no kao takvi, ipak nemaju neku tehničku primjenu. Osim njih poznata je još i prirodni kaučuk.

Škrob, osim što je sastavni dio mnogih namirnica (kukuruz, krumpir), može biti i tehnički materijal, ali zbog primarno slabih svojstava treba ga se miješati s drugim biorazgradivim polimerima. Kao takav najviše se koristi za ambalažne filmove, vrećice, pjenaste tvorevine.

Celuloza je osnovna tvorevina biljaka i kao takva je kruta tvar kojom se često ojačavaju drugi materijali. Najčešće se koristi kao drvena građa, za izradu namještaja, papira, eksploziva i dr.

Lignin se dobiva iz celuloze, a biljkama daje fizičku, kemijsku i biološku zaštitu zbog svoje čvrstoće. Najčešće se koristi kao biogorivo.

Proteini su, također, osnovne komponente svih živih bića, ali u tehničkom smislu primjena im nije široka. Mogu se koristiti kao premazi i lijepila.

Prirodni kaučuk jesu dugački lanci umreženih makromolekula koji materijalu osiguravaju dobru savitljivost. Najčešća primjena su cijevi i gumeni proizvodi (brtve, potplate cipela, automobilske gume,...). [25]

Među ostalim biorazgradivim polimerima sljedeći čine dobru zamjenu za konvencionalne polimere:

- **PVOH (poli(vinil-alkohol))** – biorazgradivi polimer dobiven potpunom hidrolizom poli(vinil-acetat) (PVA). Jedini je biorazgradivi polimer topiv u vodi, a da je većinski sastavljen od ugljikovih atoma. Ne može se prerađivati konvencionalnim ekstrudiranjem jer se počinje raspadati na temperaturama i nižim od tališta uz oslobađanje vode.
Najčešće se primjenjuje kao prevlaka za papir, zgušnjivač u industriji boja, kao ljepljivo, materijal za kemijski postojane rukavice, šampone i slične proizvode.
Još jedan problem njegove primjene predstavlja činjenica da mikroorganizmi koji ga razgrađuju nisu široko rasprostranjeni.
- **PHB (poli(3-hidroksi-butirat))** – biorazgradivi polimer kojega arheobakterije, bakterije i gljive koriste kao izvor hrane te ga na taj način razgrađuju. To je kruti i krhki polimer kojega valja miješati s mekšim polimerima, poput poli(butilen alifat-ko-tereftalata) (PBAT) i poli(ϵ -kapolaktona) (PCL), kako bi mu se povećala istezljivost. Razgrađuje se na temperaturi od 185 °C, razgradiv je aerobno i anaerobno, te abiotski hidrolizom. Primjenjuje se najviše za cijevi sadnica i za izradu filmova.
- **PCL (ϵ -kapolakton)** – bakterijama i gljivama biorazgradivi polimer dobiven od nafte. Ima dobru postojanost prema vodenim i organskim otopinama, a ne razlaže se hidrolizom. Temperatura taljenja mu je niska, zbog čega je visoko elastičan i pogodan za miješanje s drugim materijalima.
Najčešća mu je primjena za pjenaste poslužavnike za hranu, vreće i bioapsorpcijske medicinske predmete.
- **PLA (polilaktid)** – alifatski poliester deriviran iz škroba i saharoze. Tvrdi je materijal sličan akrilu. Ima nisko staklište zbog čega se ne smije koristiti za proizvode koji će se

izlagati visokoj temperaturi. Razgradnja se odvija u dva koraka jer je, prije biorazgradnje, nužna abiotska hidroliza. Hidroliza se odvija na temperaturama višim od staklišta zbog čega je potpuno razgradiv kompostiranjem.

Primjenjuje se za ambalažne filmove, toplo oblikovane spremnike i one dobivene injekcijskim prešanjem, također za boce izrađene puhanjem, a ima i jako široku primjenu u medicini jer je biokompatibilan. Smola na bazi PLA može se koristiti i za ekstrudiranje polimernih listova i kao prevlaka za papir.

- **PGA (poliglikolna kiselina)** – biorazgradivi polimer najjednostavnije lančaste strukture koja se sastoji samo od metilenske grupe između esterskih veza, sinteza je slična kao i kod PLA. Također, slična je i razgradnja, primarno abiotskom hidrolizom, ali nešto brža.

Primjenjuje se uglavnom u medicini jer je biokompatibilan.

Alifatski i aromatski poliesteri – biorazgradivi polimeri dobiveni od nafte. Razgrađivati se mogu oksidacijski (pod utjecajem kisika, UV zračenja, topline, mehaničkih napreznja), hidrolitički (u vodi) i enzimatski za koju ne postoje specifični enzimi (najčešće; hidrolaza i lipaza). Najbolje se razgrađuju industrijskim kompostiranjem, u tlu i vodi manje, a u anaerobnim uvjetima najmanje. Karakterizira ih visoka čvrstoća, ali i elastičnost.

Najpoznatiji su spojevi PBAT i PBST (poli(butilen sukcinat-ko-tereftalat)), a primjena im je slična onoj polietilena niske gustoće (PE-LD): prozirni puhani filmovi i boce, proizvodi injekcijskoga prešanja.

Svi osim PVOH pripadaju skupini poliestera koji se razgrađuju, široko rasprostranjenim, enzimom esteraza. Veze između poliestera lako se razgrađuju hidrolizom.

Kako bi se osigurao kompromis između biorazgradivosti, kemijskih i fizikalnih svojstava te troškova, preporuča se miješanje ovih biorazgradivih polimera. [25]

Biorazgradivi se polimeri mogu se prerađivati većinom postupaka za obradu konvencionalnih polimera, npr. ekstrudiranjem (najčešće za filmove), injekcijskim prešanjem, puhanjem, toplinskim oblikovanjem. U primjeni su, ipak, zasad ograničeni, a najzastupljeniji su u medicini, poljoprivredi i za izradu ambalaže. Manja je primjena biorazgradivih polimera u ostalim industrijama u kojima prednjači uporaba PLA biorazgradivoga polimera. U automobilskoj se industriji polimeri temeljeni na škrobu koriste kao aditivi u proizvodnji guma s kojima je otpor kretanju manji pa se smanjuje potrošnja goriva. U elektronici se PLA kao kompozit primjenjuje za izradu npr. kućišta. U građevini se PLA vlakna koriste za dopunjavanje i popločavanje tepiha. Prednost je što im je zapaljivost manja od one kod sintetskih vlakana

zbog čega su sigurniji za uporabu. [26] Razlog njihovoj ograničenoj uporabi je i viša cijena proizvodnje nekih materijala, ali izrazito je važno naglasiti da, usprkos biorazgradivosti, i njihova uporaba može imati štetni utjecaj na okoliš. Štetnost se javlja kao posljedica pretjeranoga rasta vodenih algi koje razgrađuju biorazgradive polimere koje onda onemogućavaju razvoj ostalih živih biće što dovodi do njihova izumiranja, tj. gubitka bioraznolikosti. [27]

Idealno bi, zapravo, bilo u svakoj proizvodnji, pa tako i u proizvodnji polimernih materijala, težiti tomu da se u trenutku konstruiranja proizvoda već razmišlja o načinima skladištenja tih materijala na kraju njihovoga životnog vijeka. U tome bi slučaju stvaranje otpada i negativnoga utjecaja na okoliš bilo minimalno. [18] Nažalost, to često nije lako, zbog nemogućnosti da se predvide svi uvjeti tijekom proizvodnje, ali i zbog činjenice da jednostavno nije moguće naći kvalitetnu zamjenu za neki materijal jer u tom slučaju materijal ne bi zadovoljio zahtjeve koje nalaže njegova primjena.

7. ZAKLJUČAK

Polimerni su materijali neizbježni u rastućoj proizvodnji današnjice zbog svojih raznolikih svojstava. Odlikuju se visokom nepropusnošću prema vodi i ostalim kapljevina, dobrom postojanošću na koroziju te na kiseline i lužine. Također, odlikuju se izvrsnim dielektričnim svojstvima te visokom otpornošću na trošenje zbog maloga faktora trenja. To neke od njih čini nezamjenjivima. Problem se javlja kada se pri njihovoj preradi oslobađaju hlapljive tvari koje negativno djeluju na okoliš, onečišćavajući atmosferu i vode zbog ispiranja aditiva koji se dodaju polimernim materijalima. Aditivi su neizbježni u preradi polimera jer upravo oni osiguravaju tako dobra mehanička svojstva polimernih materijala. Pojačano se javlja potreba za metodama smanjivanja, odnosno sprječavanja, negativnih ekoloških utjecaja budući da se već više godina ističe ugroženost planeta Zemlje, upravo zbog napretka u industriji i proizvodnji. Nastao je koncept industrijske ekologije kojoj je cilj obrada industrijskih sustava na temelju znanja o sustavima iz prirode, osobito principima obnavljanja materijala, tj. ciklusa u kojima isti materijali neprestano kruže različitim fazama ciklusa pri čemu ukupna količina tvari ostaje jednaka, neovisno o fazi u kojoj se materijal nalazi. To se dugo vremena nije primjenjivalo u industriji te se jednom iskorištavani materijal baca kao bezvrijedan u okoliš što je dovelo da nestaju određeni elementi u prirodi. Ipak, svijest o ugroženosti okoliša neprestano raste pa se kao jedan rezultat 2006. godine javila uredba REACH koja uvjetuje imenovanje i procjenu štetnih tvari, autorizaciju njihove uporabe te moguća ograničenja u slučaju da je riječ o izrazito štetnoj tvari. U tekstu je, također, ponuđeno nekoliko metoda kojima bi se štetan utjecaj prerade polimera na okoliš zaustavio ili barem umanjio. U duhu „ekološki osviještene proizvodnje“, koja se javlja kao inačica industrijske ekologije, potiče se uporaba i konstruiranje strojeva koji iziskuju manje energije za svoj rad, planiranje proizvodnih procesa u kojima će se uzeti u obzir manipuliranje materijalom od sirovine do njegova zbrinjavanja nakon završetka životnoga ciklusa, te ideja recikliranja kakva je prva postojala u prirodi. Osim tih načina suzbijanja negativnoga utjecaja polimera, predložena je biološka ili kemijska razgradnja kao moguća opcija zbrinjavanja štetnih tvari te uporaba novih, ekološki prihvatljivijih materijala u onim slučajevima kada drugo nije moguće. Predloženi su alternativni materijali, biorazgradivi polimeri. U smislu zadovoljenja potrebe smanjenja uporabe neobnovljivih izvora te smanjenja emisije stakleničkih plinova imaju pozitivnu karakteristiku. Međutim, utvrđeno je da njihova primjena i zamjena konvencionalnih, a štetnih, polimernih materijala nije još u potpunosti moguća zbog nedostataka koji se javljaju pri njihovoj uporabi i čak negativnoga utjecaja na okoliš koji predstavljaju u obliku eutrofikacije.

LITERATURA

- [1] *Polimerni materijali*, https://hr.wikipedia.org/wiki/Polimerni_materijali 15.9.2022.
- [2] *Polymers*, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Polimer> , 15.9.2022.
- [3] Jambrak, T.: *Utjecaj polimera na zdravlje čovjeka*. Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2009., http://repositorij.fsb.hr/524/1/23_02_2009_Tomislav_Jambrak.pdf
- [4] Govorčin Bajsić, E.: *Prerada polimera*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017., https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Prerada_polimera.pdf
- [5] Lambert, S.: *Environmental Risk of Polymers and their Degradation Products*. PhD. University of York, York, 2013., <https://etheses.whiterose.ac.uk/4194/1/EnvironPoly.pdf>, 15.9.2022.
- [6] <https://www.brainkart.com/article/What-Are-Polymers-43330/>, 15.9.2022.
- [7] Ivanišević, M.: *Trendovi razvoja industrije polimera u Republici Hrvatskoj*. Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2010., http://repositorij.fsb.hr/1260/1/10_02_2011_Diplomski_rad-Marko_Ivanisevic.pdf , 15.9.2022.
- [8] https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer#/media/File:Thermal_transitions_in_amorphous_and_semicrystalline_polymers.tif , 15.9.2022.
- [9] Billatos, S. B., Basaly, N. A.: *Green Technology and Design for the Environment*, Taylor & Francis, Washington DC, 1997.
- [10] <https://ckepolymerproducts.com/>, 22.9.2022.
- [11] *Polyurethanes*, <https://www.polyurethanes.org/en/what-is-it/> , 20.9.2022.
- [12] https://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=extrusion_of_polymers, 22.9.2022.
- [13] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=injection_molding_of_polymers, 22.9.2022.
- [14] <https://www.acousticsfirst.com/composite-foam.htm>, 22.9.2022.
- [15] *Measuring pollution from the EPS manufacturing process*, <https://epe.global/2019/10/18/measuring-pollution-from-the-eps-manufacturing-process/> 21.9.2022.
- [16] <https://www.tacno.net/ekologija-2/razina-staklenickih-plinova-u-atmosferi-desegla-novi-rekord/>, 22.9.2022.
- [17] *Ekologija*, <https://hr.wikipedia.org/wiki/Ekologija> , 17.9.2022.

- [18] Manahan, S. E.: *Industrial Ecology*, Lewis Publishers, USA, 1999.
- [19] <https://ib.bioninja.com.au/options/option-c-ecology-and-conser/c3-impacts-of-humans-on/earth-spheres.html>, 22.9.2022.
- [20] ECHA, <https://echa.europa.eu/hr/home>, 22.9.2022.
- [21] Gardiner, F., Garmson, E.: *Plastics and the Environment*, iSmithers, UK, 2010.
- [22] Patel, S. H., Xanthos, M.: *Environmental issues in polymer processing: A review on volatile emissions and material/energy recovery options*, <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/1098-2329%28200121%2920%3A1%3C22%3A%3AAID-ADV1002%3E3.0.CO%3B2-O>, 18.9.2022.
- [23] *Uklanjanje plinovitih onečišćenja*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, https://www.fkit.unizg.hr/download/repository/Predavanje_6-1-2020.pdf, 18.9.2022.
- [24] Ojeda, T.: *Polymers and the Environment*, Intech Open, 2013. <https://www.intechopen.com/chapters/42104>, 18.9.2022.
- [25] Malnati P.: *Styrene ≠ polystyrene: An important distinction for composites*, Composites World (2018), <https://www.compositesworld.com/articles/styrene-polystyrene-an-important-distinction-for-composites>, 22.9.2022.
- [26] Uglešić, P.: *Biorazgradivi polimeri i njihova primjena*. Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015. <https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit:126>, 22.9.2022.
- [27] Bioplastic, <https://en.wikipedia.org/wiki/Bioplastic>, 22.9.2022.