

Gospodarenje polimernim otpadom

Miličević, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:605921>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-18**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM

ZAVRŠNI RAD

NIKOLINA MILIČEVIĆ

Matični broj: 1203

Split, rujan 2020.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM
ZAVRŠNI RAD

NIKOLINA MILIČEVIĆ

Matični broj: 1203

Split, rujan 2020.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING

POLYMER WASTE MANAGEMENT
BACHELOR THESIS

NIKOLINA MILIČEVIĆ

Parent number: 1203

Split, September 2020

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Preddiplomski studij kemijske tehnologije: smjer Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala

Tema rada je prihvaćena na 28. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko tehnološkog fakulteta

Mentor: Prof. dr. sc. Matko Erceg

GOSPODARENJE POLIMERNIM OTPADOM

Nikolina Miličević, broj indeksa 1203

Sažetak:

U ovom radu provedena je analiza proizvodnje i uporabe polimernih materijala u svijetu, a napose u Europskoj uniji. Hrvatska kao članica Europske unije dužna je ispunjati njihove zahtjeve i visoke standarde gospodarenja polimerni otpadom te u korisne svrhe trošiti dobiveni novac iz EU fondova. Proizvodnja i potrošnja polimera u svijetu stalno raste, a time i količina polimernog otpada. Polimerni otpad predstavlja jedan od većih ekoloških problema današnjice. Njegovim odlaganjem bez prethodne uporabe i iskorištanja vrijednih svojstava, gomilaju se odlagališta otpada i na taj način se ne koristi u svrhu dobivanja resursa. Velike količine završe i nekontrolirano u okolišu, van odlagališta otpada, posebno u morima i oceanima. Odlaganje kao najjeftiniji ali i najmanje poželjan način zbrinjavanja polimernog otpada prisutan je i u Hrvatskoj, a upravo Hrvatska odlaže preko 70 % polimernog otpada. Odlaganje plastičnog otpada znači posebno ekonomsku, ali i ekološku štetu, iako je generalno plastični otpad neutralan i pridonosi stabilnosti odlagališta. Rješenje koje se nudi u svrhu sprječavanja odlaganja polimernog otpada je uporaba polimernog otpada. Zadaća uporabe je ušteda sirovina i smanjenje količine otpada. Da bi se riješio problem otpada općenito potrebno je razviti dobar sustav gospodarenja otpadom sukladno hijerarhiji propisanoj Zakonom o održivom gospodarenju otpadom.

Ključne riječi: polimerni materijali, polimerni otpad, uporaba polimernog otpada, gospodarenje polimernim otpadom

Rad sadrži: 44 stranica, 26 slika, 23 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Doc. dr. sc. Miće Jakić - predsjednik
2. Izv. prof. dr. sc. Vesna Sokol - član
3. Prof. dr. sc. Matko Erceg - član, mentor

Datum obrane: 25. rujna 2020.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD**BACHELOR THESIS****University of Split****Faculty of Chemistry and Technology Split****Graduate study of Chemical Technology: Material Science****Scientific area:** Chemical Engineering**Scientific field:** Chemical Engineering in Materials Development**Thesis subject** was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 28.**Mentor:** PhD, Matko Erceg, full prof.**POLYMER WASTE MANAGEMENT**

Nikolina Miličević, index number 1203

Abstract:

In this paper, an analysis of the production and recovery of polymer materials was conducted, focusing mainly on the European Union. Croatia, as a member of the EU is obligated to meet the requirements and high standards of waste management and to utilize the money from the EU funds in order to meet these requirements. The production and consumption of polymers is constantly growing in the world and so does the polymer waste. Polymer waste is one of the major environmental problems. By disposing of it without prior recovery and by exploiting valuable properties landfills are piled up and thus not used for resource purposes. Large quantities end up uncontrolled in the environment, outside landfills, especially in the seas and oceans. The use of landfills, being one of the cheapest but also impractical ways of disposal, is also present in Croatia, as Croatia itself uses landfills to dispose 70 % of its polymer waste. Landfill waste disposal represents especially economic damage. Plastic waste is neutral and it contributes to the stability of the landfill – however it represents ecological problem, too. One solution which is being presented in order to prevent landfill disposal of polymer waste is recycling. The main aim of recycling is the conservation of raw material and reduction of waste. In order to solve the problem of waste in general it is necessary to develop a good waste management system prescribed by the Law on Sustainable Waste Management.

Key words: polymeric materials, polymer waste, recovery of polymeric waste, management of polymeric waste**Thesis contains:** 44 pages, 26 figures, 23 references**Original in:** Croatian**Defence committee:** 25th September 2020

1. PhD, Mića Jakić, assistant prof. - chair person
2. PhD, Vesna Sokol, associate prof. - member
3. PhD, Matko Erceg, full prof. - supervisor

Defence date: 25th September 2020**Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited** in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko - tehnočkog fakulteta u Splitu, pod nadzorom prof. dr. sc. Matka Ercega, u vremenu od lipnja do rujna 2020. godine.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svom mentoru prof. dr. sc. Matku Ercegu na pomoći pri izradi ovog rada. Osobito se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima na podršci koju su mu pružili kroz čitavo moje školovanje.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- a) Upoznati se s pojmom, strukturom i svojstvima polimera.
- b) Opisati načine preradbe i uporabe polimernih materijala.
- c) Iznijeti podatke o svjetskoj proizvodnji plastike te udjele širokoprimenjivih polimera u svijetu.
- d) Opisati gospodarenje polimernim otpadom u Republici Hrvatskoj.

SAŽETAK

U ovom radu provedena je analiza proizvodnje i uporabe polimernih materijala u svijetu, a napose u Europskoj uniji. Hrvatska kao članica Europske unije dužna je ispunjati njihove zahtjeve i visoke standarde gospodarenja polimerni otpadom te u korisne svrhe trošiti dobiveni novac iz EU fondova. Proizvodnja i potrošnja polimera u svijetu stalno raste, a time i količina polimernog otpada. Polimerni otpad predstavlja jedan od većih ekoloških problema današnjice. Njegovim odlaganjem bez prethodne uporabe i iskorištavanja vrijednih svojstava, gomilaju se odlagališta otpada i na taj način se ne koristi u svrhu dobivanja resursa. Velike količine završe i nekontrolirano u okolišu, van odlagališta otpada, posebno u morima i oceanima. Odlaganje kao najjeftiniji ali i najmanje poželjan način zbrinjavanja polimernog otpada prisutan je i u Hrvatskoj, a upravo Hrvatska odlaže preko 70 % polimernog otpada. Odlaganje plastičnog otpada znači posebno ekonomsku, ali i ekološku štetu, iako je generalno plastični otpad neutralan i pridonosi stabilnosti odlagališta. Rješenje koje se nudi u svrhu sprječavanja odlaganja polimernog otpada je uporaba polimernog otpada. Zadaća uporabe je ušteda sirovina i smanjenje količine otpada. Da bi se riješio problem otpada općenito potrebno je razviti dobar sustav gospodarenja otpadom sukladno hijerarhiji propisanoj Zakonom o održivom gospodarenju otpadom.

Ključne riječi: polimerni materijali, polimerni otpad, uporaba polimernog otpada, gospodarenje polimernim otpadom

SUMMARY

In this paper, an analysis of the production and recovery of polymer materials was conducted, focusing mainly on the European Union. Croatia, as a member of the EU is obligated to meet the requirements and high standards of waste management and to utilize the money from the EU funds in order to meet these requirements. The production and consumption of polymers is constantly growing in the world and so does the polymer waste. Polymer waste is one of the major environmental problems. By disposing of it without prior recovery and by exploiting valuable properties landfills are piled up and thus not used for resource purposes. Large quantities end up uncontrolled in the environment, outside landfills, especially in the seas and oceans. The use of landfills, being one of the cheapest but also impractical ways of disposal, is also present in Croatia, as Croatia itself uses landfills to dispose 70 % of its polymer waste. Landfill waste disposal represents especially economic damage. Plastic waste is neutral and it contributes to the stability of the landfill – however it represents ecological problem, too. One solution which is being presented in order to prevent landfill disposal of polymer waste is recycling. The main aim of recycling is the conservation of raw material and reduction of waste. In order to solve the problem of waste in general it is necessary to develop a good waste management system prescribed by the Law on Sustainable Waste Management.

Key words: polymeric materials, polymer waste, recovery of polymeric waste, management of polymeric waste

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Općenito o polimerima	2
1.2. Struktura polimera.....	3
1.2.1. Veličina makromolekula.....	3
1.2.2. Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli	4
1.2.3. Opći izgled makromolekula.....	5
1.2.4. Konfiguracija makromolekula.....	6
1.2.5. Konformacija makromolekula.....	8
1.2.6. Nadmolekulska struktura polimera	10
1.3. Fizička stanja polimera	11
1.4. Svojstva polimera	11
1.5. Širokoprimenjenjivi polimeri	12
2. POSTUPCI PRERADBE POLIMERA.....	18
3. OPORABA PLASTIČNOG OTPADA.....	20
3.1. Postupci uporabe plastičnog otpada	20
3.1.1. Mehanička uporaba polimernog otpada	21
3.1.2. Kemijска uporaba	23
3.1.3. Energijska uporaba	24
4. STATISTIČKI PODACI PROIZVODNJE POLIMERNIH MATERIJALA	26
5. GOSPODARENJE PLASTIČNIM OTPADOM.....	38
6. RASPRAVA I ZAKLJUČAK	42
7. LITERATURA	43

UVOD

Polimeri su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja ponavljanih jedinica (mera) povezanih kovalentnim kemijskim vezama. Riječ polimer grčkog je podrijetla, nastala je od riječi *poli* što znači mnogo te riječi *meros* što znači dio (J.J. Berzelius, švedski kemičar). S obzirom na porijeklo razlikujemo prirodne, modificirane prirodne i sintetske (organske i anorganske) polimere. Prirodni polimeri nastaju biosintezom, a sintetski polimeri procesima polimerizacije iz niskomolekulskih spojeva koji se nazivaju monomeri.

Bez sintetskih polimera moderno društvo ne bi bilo moguće. Potrošnja polimera svake godine je sve veća pa se zbog toga današnje doba naziva polimerno doba. Primjena polimera znatno je utjecala na kvalitetu i standard življenja. Moguće ih je susresti u gotovo svom aspektima svakodnevnog života, počevši od odjeće pa do najkomplikiranijih električkih ili medicinskih uređaja. Koriste se u automobilskoj industriji, prehrambenoj industriji, elektroindustriji, građevinarstvu, medicini, itd. Najčešću i najširu primjenu imaju sintetski polimeri organskog podrijetla jer su im polazne sirovine (nafta i zemni plin) relativno jeftine, a procesi prerade su jednostavniji i brži. Prednosti primjene ove skupine materijala su: mala gustoća, dobra kemijska postojanost, dobra otpornost na trošenje, velika rastezna čvrstoća, lako oblikovanje i izuzetna prilagodljivost novopostavljenim zahtjevima (svojstvima). S druge strane, nedostaci su laka zapaljivost, podložnost starenju, ovisnost svojstava o vanjskim utjecajima, neekonomična izrada manjeg broja proizvoda, biološka nerazgradljivost i zbog toga brza akumulacija u okolišu ukoliko ne postoji sustav zbrinjavanja polimernog otpada.

Hrvatska se, kao i ostale zemlje Europske unije i svijeta, susreće sa problemima zbrinjavanja polimernog otpada. Održivi razvoj predstavlja uravnoteženi tehnološki napredak uz održivi ekonomski razvoj i zaštitu okoliša. Cilj održivog razvoja moguće je postići ako su u ravnoteži sva tri uvjeta: društvo, ekonomija i okoliš, a za njegovo postizanje potrebno je riješiti niz globalnih i lokalnih problema. Neodgovorno i nepropisno odbačen polimerni otpad vidljivo i dugotrajno ima negativan učinak na održivi razvoj.

1. OPĆI DIO

1.1. Općenito o polimerima

Prema uobičajenoj definiciji polimeri su visokomolekulni spojevi sastavljeni od velikog broja atomskih skupina povezanih kovalentnim vezama. Prema preciznijoj definiciji polimeri su kondenzirani sustavi makromolekula, što znači da postoje u čvrstom i kapljevitom stanju i ne mogu postojati u plinovitom agregatnom stanju. Sustav znači da polimer čine strukturalni elementi (makromolekule ili polimerne molekule) koji su u interakciji. Makromolekula nije samo molekula s velikim brojem atoma, nego molekula u kojoj je velik broj atoma organiziran tako da je ona sastavljena od velikog broja strukturalnih jedinica koje se ponavljaju, a nazivaju se ponavljane jedinice ili meri. Broj tipova ponavljanih jedinica u jednoj makromolekuli je malen, najčešće samo jedan ili dva.¹ Ukoliko se polimer sastoji od jednog tipa ponavljanih jedinica naziva se homopolimer, a ako se sastoji od najmanje dva tipa ponavljanih jedinica naziva se kopolimer. Reakcijom polimerizacije iz monomera (niskomolekulne tvari) nastaju dugolančane polimerne molekule, a broj ponavljanih jedinica (mera) čini stupanj polimerizacije.²

Sintetski polimeri je opći naziv za poliplaste. Obzirom na ponašanje prilikom zagrijavanja i hlađenja, poliplasti se dijele na plastomere i duromere koji zajedno čine plastiku (termoplastični materijali), potom elastomere i elastoplastomere. Plastomeri se mogu više puta zagrijavati i oblikovati te hlađenjem zadržavaju taj oblik, a pri zagrijavanju ne mijenjaju svoju strukturu. Makromolekule su linearne strukture, a mesta zapletenosti makromolekula nisu kemijske prirode. Najčešće su amorfni, a mogu biti i kristalasti. Taljivi su i topljivi. Duromeri su netopljivi i netaljivi. Prije prerade taj materijal nema uporabna svojstva, a željena svojstva se dobiju tek umrežavanjem tijekom prerade. Umrežavanjem dolazi do povezivanja makromolekula kovalentnim kemijskim vezama zbog čega su netaljivi i netopljivi. Gustoća umreživanja određuje njihova svojstva. Pri dovoljno visokim temperaturama razgrađuju se i amorfni su. Elastomeri su amorfne polimerne tvari, pri sobnoj temperaturi su u gumastom stanju i imaju svojstvo elastične deformacije. Također su umreženi, ali broj umreženja je manji nego kod duromera (rahlo umreženje). Elastoplastomeri pri sobnoj temperaturi se ponašaju kao elastomeri, a pri povišenim temperaturama kao plastomeri što omogućava njihovu preradu i doradu kao i kod plastomera.³

1.2. Struktura polimera

Struktura polimera iskazuje se kroz dva vida, statički i dinamički aspekt strukture. Statički aspekt strukture opisuje geometriju molekule, odnosno međusobni položaj strukturnih elemenata. Dinamički aspekt strukture opisuje gibljivost makromolekula.¹ Kod statičkog aspekta strukture, strukturu makromolekula određuje veličina makromolekula, broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli, opći izgled makromolekule, konfiguracija makromolekule, konformacija makromolekule.

1.2.1. Veličina makromolekula

Sintetski polimer je uvijek polidisperzan sustav makromolekula. To je dakle sustav čije su makromolekule izgrađene od različitog broja ponavljanih jedinica i stoga različitih molekulskih masa. Sintetski polimeri karakteriziraju se pomoću dvaju statičkih parametara:

- prosječnom molekulskom masom
- raspodjelom molekulskih masa

Prosječna molekulска masa nije definirana jednoznačno jer ovisi o eksperimentalnoj metodi kojom se određuje. Najvažniji su brojčani prosjek molekulskih masa i maseni prosjek molekulskih masa.

Brojčani prosjek molekulskih masa $\overline{M_n}$, koji se određuje mjerenjem broja molekula n_i od kojih svaka ima molekulsku masu M_i :

$$\overline{M_n} = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2 + n_3 \cdot M_3 + \dots}{n_1 + n_2 + n_3 + \dots} \quad (1)$$

$$\overline{M_n} = \frac{\sum n_i \cdot M_i}{\sum n_i} \quad (2)$$

Brojčani prosjek molekulskih masa je aritmetička sredina mase svih prisutnih molekula.¹

Maseni prosjek molekulske mase, $\overline{M_w}$, eksperimentalno se češće određuje nego $\overline{M_n}$, a predstavlja doprinos svake pojedine skupine makromolekula u polimeru, $n_i \cdot M_i$. Budući da je ukupna, zamišljena molekulska masa svih prisutnih molekula $\sum n_i M_i$, meseni udjel svake molekulske skupine iznosi:

$$X_i = \frac{n_i \cdot M_i}{\sum n_i \cdot M_i} \quad (3)$$

Zbrajanjem masenog doprinosa svake skupine prisutnih molekula i odgovarajuće molekulske mase dobiva se:

$$\overline{M_w} = \frac{n_1 \cdot M_1}{\sum n_i \cdot M_i} \cdot M_1 + \frac{n_2 \cdot M_2}{\sum n_i \cdot M_i} \cdot M_2 + \frac{n_3 \cdot M_3}{\sum n_i \cdot M_i} \cdot M_3 + \dots \quad (4)$$

Budući da na vrijednost $\overline{M_w}$ više utječu molekule veće molekulske mase, ona je uvek veća od $\overline{M_n}$.¹

Raspodjela molekulske mase procjenjuje polidisperznost uzorka, a dobije se na temelju omjera masenog i brojčanog prosjeka molekulske mase. Svi sintetski polimeri su polidisperzni što znači da makromolekule nemaju istu molekulsку masu, odnosno nisu izgrađene od istog broja ponavljanih jedinica. Za polidisperzne sustave $\overline{M_w} > \overline{M_n}$, a za monodisperzne sustave $\overline{M_w} \cong \overline{M_n}$.

1.2.2. Broj tipova ponavljanih jedinica u makromolekuli

S obzirom na tip ponavljanih jedinica postoje dvije vrste polimera:

- homopolimeri su polimeri sastavljeni od istovrsnih ponavljanih jedinica
- kopolimeri su polimeri sastavljeni od različitog tipa ponavljanih jedinica.

Redoslijed ponavljanih jedinica u makromolekuli može biti različit pa kopolimeri mogu biti:

- statistički kopolimeri kod kojih se ponavljane jedinice u makromolekuli ponavljaju slučajnim redom, primjerice: $\sim A - B - B - B - A - A - B \sim$,

- alternirajući kopolimeri kod kojih se ponavljajuće jedinice ponavljaju po nekom redu, odnosno pravilno, primjerice: $\sim A - B - A - B - A - B \sim$,
- blok kopolimeri kod kojih se u lančastom nizu naizmjenice smjenjuju duži odsječci s jednom ili drugom vrstom ponavljanih jedinica, primjerice: $\sim A - A - A - B - B - B - A - A - B \sim$,
- cijepljeni kopolimeri kod kojih je glavni lanac s jednim tipom ponavljajućih jedinica, a na njega se veže kraći lanac s drugim tipom ponavljajućih jedinica (bočno vezanje).

Kopolimerizacija omogućuje kreiranje točno određenog udjela pojedine vrste ponavljanje jedinice kao i njihovog međusobnog rasporeda, čime se izravno utječe (dizajnira) na strukturu kopolimera, a time i na njegova svojstva.

1.2.3. Opći izgled makromolekula

Makromolekule s obzirom na izgled mogu biti linearne, granate i umrežene makromolekule. Kod linearnih makromolekula ponavljane jedinice vezane su u kontinuiranom nizu u lancu. Svaka ponavljana jedinica vezana je sa samo dvije susjedne ponavljane jedinice, a makromolekula ima dvije krajnje skupine, (slika 1).



Slika 1. Shematski prikaz linearnih makromolekula¹

Pri formiranju granatih ili razgranatih makromolekula za neke od ponavljanih jedinica glavnog lanca vezani su bočni lanci koji su najčešće manjeg stupnja polimerizacije. Ti bočni lanci povezani su kovalentnim kemijskim vezama s glavnim lancem (slika 2).

Linearne i granate molekule karakteristične su za plastomere.



Slika 2. Shematski prikaz granatih makromolekula¹

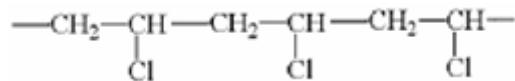
Kod umreženih makromolekula nema glavnog lanca, sve su ponavljane jedinice spojene u jednu trodimenzijsku mrežu (slika 3). Umrežena struktura karakteristična je za duromere i elastomere.



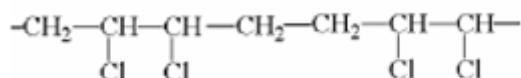
Slika 3. Shematski prikaz umreženih makromolekula¹

1.2.4. Konfiguracija makromolekula

Konfiguracija makromolekula opisuje prostorni razmještaj atoma ili skupina atoma oko jednog ugljikovog atoma u molekuli. Određena je pri nastajanju polimera i ne može se mijenjati bez kidanja kemijskih veza i stvaranja novih.³ Konfiguracija može biti regularna i neregularna. Regularne veze predstavljaju pravilan poredak ponavljanih jedinica uzduž lanca makromolekule. Polimeri s regularnim vezama nazivaju se regularni polimeri ili pravilni polimeri. Vezivanje može biti po tipu “glava-rep”, “glava-glava” ili “rep-rep”, što je prikazano na primjeru poli(vinil-klorida) na slikama 4 i 5.



*Slika 4. Struktura "glava-rep" kod PVC-a*⁴



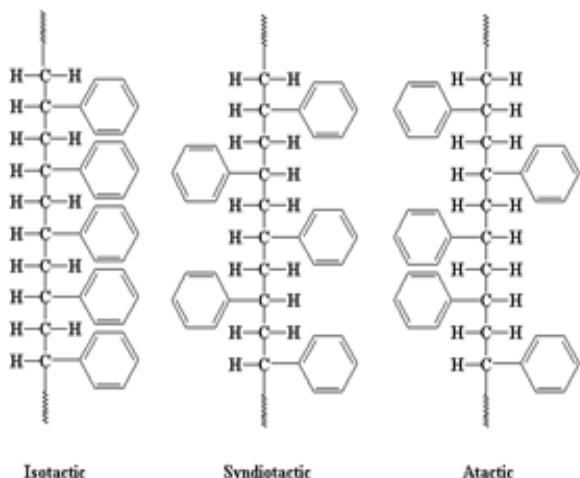
*Slika 5. Struktura "glava-glava" ili "rep-rep" kod PVC-a*⁴

Neregularne veze javljaju se ako se u nekom djelu polimernog lanca s vezama npr. "glava-rep" pojavi veza "glava-glava" i zbog toga se narušava pravilan redoslijed ponavljanih jedinica u lancu. Takve veze nazivaju se neregularne veze, a polimeri neregularni polimeri.¹

Prema rasporedu supsttuenata s obzirom na temeljni lanac makromolekule razlikuju se:

- izotaktni,
- sindiotaktni i
- ataktni polimeri.

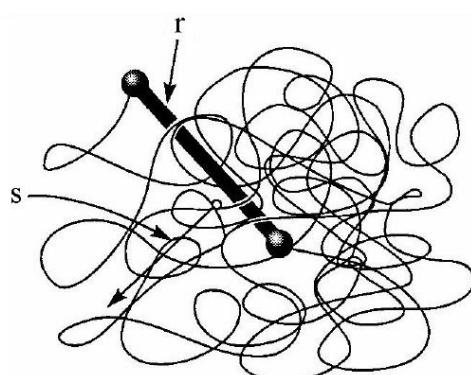
Ove tri vrste polimera pripadaju grupi taktnih polimera koji imaju pravilan raspored svih atoma u prostoru. Taktni polimeri se sastoje od samo jedne vrste ponavljanih jedinica, konfiguracijskih jedinica povezanih istim slijedom.¹ Izotaktni polimeri imaju identičnu ponavljaju konfiguracijsku jedinicu. Sve bočne skupine nalaze se s iste strane polimernog lanca. Kod sindiotaktnih polimera ponavljana jedinica se pojavljuje u dva konfiguracijska oblika naizmjenično. Ataktni polimer je neregularan polimer. Molekule se sastoje od jedne vrste ponavljanih jedinica, koje imaju isti slijed, ali se pojavljuju u više konfiguracijskih oblika koji nisu pravilno raspoređeni (slika 6).



Slika 6. Prikaz izotaktne, sindiotaktne i ataktne konfiguracije polistirena¹

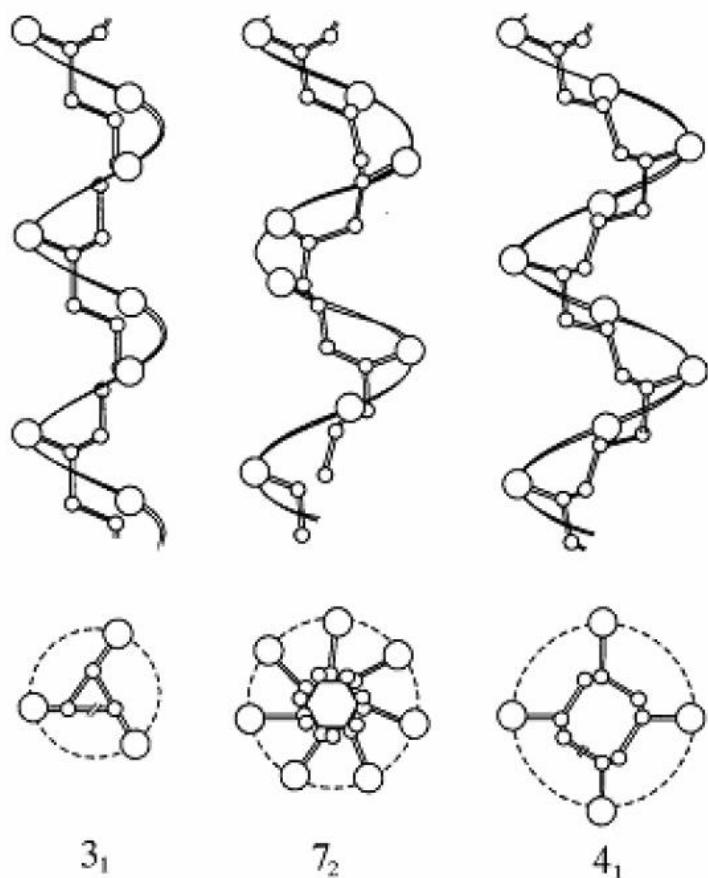
1.2.5. Konformacija makromolekula

Konformacija makromolekule odnosi se na oblik cijele molekule. Ona je rezultat rotacija oko pojedinih $C - C$ veza zbog djelovanja topline ili sekundarnih veza među molekulama.³ Za razliku od konfiguracije makromolekula gdje makromolekula prelazi iz jedne konfiguracije u drugu kidanjem veza, kod konformacije makromolekula taj prijelaz se događa bez kidanja kemijskih veza. U realnim sustavima dolazi do statickih smetnji među segmentima unutar makromolekula tako da molekula zauzima konformacijski oblik kojim se postiže minimalna potencijalna energija makromolekula. Taj oblik je u većini slučajeva statistički najvjerojatniji oblik i naziva se statistička konformacija koja se zbog svog oblika naziva i statističko klupko. Konformacija statističkog klupka može se zamisliti kao kuhane, isprepletene špagete (slika 7).



Slika 7. Konformacija statističkog klupka¹

Ispruženu konformaciju makromolekula moguće je predviđati nekuhanim špagetima. Sintetski polimeri javljaju se u stabilnoj ispruženoj konformaciji ukoliko su ograničeni u rotaciji jednostrukih veza zbog krutih, u običajno aromatskih ponavljenih jedinica i/ili s jakim sekundarnim vezama. Ispružena konformacija svojstvena je polimerima iz skupine poliestera i poliamida.¹ Jedna od čestih konformacija koja se javlja kod linearnih polimera je ispružena cik-cak konformacija. Nastajanje ovih konformacija rezultat je postojanja jakih vodikovih veza. Najmanje steričke smetnje i najstabilniji prostorni razmještaj uz minimalnu potencijalnu energiju međudjelovanja bočnih skupina postižu se uvijanjem molekule oko smjera protezanja stvarajući spiralnu ili helikoidnu konfomaciju, a njih je moguće opaziti kod bjelančevina, tj. polipeptida, ali i sintetskih polimera (slika 8).



Slika 8. Helikoidna konformacija makromolekula¹

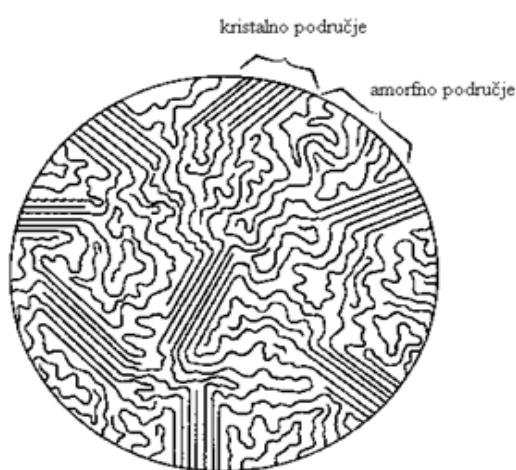
1.2.6. Nadmolekulska struktura polimera

Nadmolekulska struktura polimera rezultat je slaganja makromolekula, a posljedica je postojanja sekundarnih veza (Van der Waalsove, dipol-dipol i vodikove veze)³. S obzirom na nadmolekulsku strukturu polimeri mogu biti amorfni, kristalni i kristalasti polimeri.

Amorfna polimerna struktura predstavlja nesređena područja u strukturi polimera. Kod ovakve nadmolekulske strukture makromolekularni lanci su isprepleteni bez ikakvog uređenog trodimenzijskog rasporeda. Amorfno stanje karakterizira skup međusobno gusto isprepletenih makromolekula.

Kod kristalnih struktura polimera osnovni uvjet za nastajanje kristalnih polimera je postojanje konfiguracijskih regularnih makromolekula i konformacija velike geometrijske pravilnosti. Također, na mogućnost nastajanja kristalnih područja utječu makromolekulska privlačenja.¹ Što su jače sekundarne veze između linearnih makromolekula to je veća sklonost prema stvaranju uređenih kristalnih područja.

Kristalasti polimeri sastavljeni su od kristalnih (uređenih) i amorfnih (neuređenih) domena (slika 9). Što je udio kristalnih faza veći bit će veća gustoća, tvrdoća, čvrstoća. Ukoliko prevladava amorfna faza, povećava se elastičnost i olakšava preradljivost. Uređene domene karakterizira trodimenzijska uređenost, a kod neuređenih domena dolazi do savijanja i zaplenosti lanaca.



Slika 9. Shematski prikaz kristalnih i amorfnih domena kod kristalastih polimera⁵

1.3. Fizička stanja polimera

Općenito, agregatna (fazna) stanja su: čvrsto, kapljevito, plinovito i plazma (ionizirani plin). Kod polimera postoji kapljevito i čvrsto stanje. Ne prelaze u plinovito stanje nego se pri višim temperaturama razgrađuju.

Makromolekulske sustave, odnosno polimere nemoguće je u potpunosti opisati faznim stanjima zbog kompleksnosti građe polimera. Ti sustavi dodatno se opisuju fizičkim ili deformacijskim stanjima. Zbog veličine makromolekula, konfiguracije, konformacije, sekundarnih veza, ovisno o temperaturi a time i gibljivosti segmenata i čitavih makromolekula, polimeri postoje u četiri fizička ili deformacijska stanja:

- kristalno,
- staklasto,
- gumasto i
- kapljasto ili visokofluidno.³

Kod kristalnog stanja nema pokretljivosti segmenata niti čitavih makromolekula, prisutna je uređenost strukture. Staklasto, gumasto i visokofluidno stanje karakteristični su za amorfne polimere. Staklasto stanje definiraju makromolekule u statističkoj konformaciji što znači da nema uređenosti većih razmjera kao ni pokretljivosti segmenata. Kod gumastog stanja prisutna je pokretljivost segmenata, dok kod visokofluidnog stanja uz pokretljivost segmenata prisutna je i pokretljivost makromolekula.

Prijelaz iz jednog u drugo fizičko stanje karakterizirano je temperaturama prijelaza, a to su temperatura teljenja ili talište T_m , temperatura staklastog prijelaza ili staklišta T_g i temperatura tečišta T_f . Talište je prijelaz iz kristalnog u visokofluidno stanje, staklište je prijelaz iz staklastog u gumasto stanje dok je tečište prijelaz iz gumastog u visokofluidno stanje.

1.4. Svojstva polimera

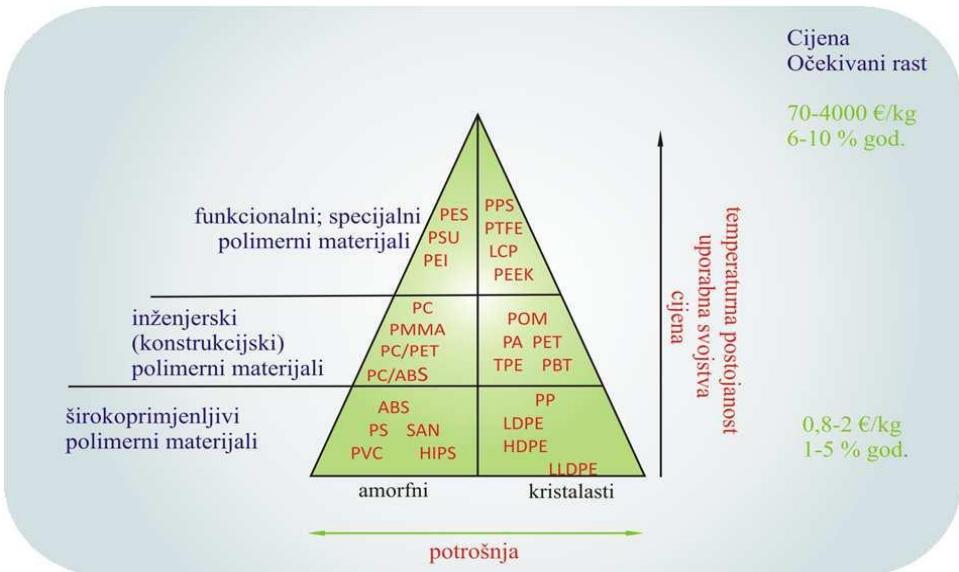
Svojstva koja se najčešće promatraju kod polimera su: mehanička, kemijska, fizička, električna i optička svojstva. Poznavanje ovih svojstava omogućuje određivanje uvjeta prerade, područje primjene te definiranje kvalitete gotovog proizvoda.⁶

Mehanička svojstva posljedica su ponašanja materijala pod utjecajem mehaničkog naprezanja. Kod polimernih materijala ona ovise o prirodi i strukturi makromolekula te vrsti i količini dodataka. Na osnovu mehaničkih svojstava moguće je odrediti čvrstoću, tvrdoću, elastičnost, žilavost te istezanje. Najčešće se određuju svojstva naprezanje-deformacija.³ Deformacija predstavlja promjenu oblika ili veličine uzorka materijala pri djelovanju sile. Potrebno je razlikovati elastičnu deformaciju, plastičnu deformaciju i lom. Elastična deformacija je primjer deformacije kod elastomera, gdje se materijal nakon prestanka djelovanja sile vraća u početni oblik. Ova deformacija je primjer povratnog tipa deformacije za razliku od plastične deformacije gdje se materijal nakon prestanka djelovanja sile ne vraća u početni oblik. Prije nego što dođe do loma materijal prolazi kroz elastičnu i plastičnu deformaciju sve dok ne dođe do točke loma gdje su akumulirane sile dovoljne da uzrokuju razdvajanje makromolekula i lom.

Makromolekulna struktura građa omogućuje polimerima da imaju bolju kemijsku postojanost od drugih konstrukcijskih materijala. Kemijsko ponašanje polimernih materijala opisuje njihovu topljivost, propusnost filmova, postojanost na različite vanjske utjecaje, itd. Fizička svojstva se najčešće opisuju zajedno s mehaničkim svojstvima. Pod fizičkim svojstvima podrazumijevaju se fizičke promjene materijala. U optička svojstva polimera ubrajaju se, među ostalim: refrakcija svjetla, propusnost svjetla i sjaj polimera. Kod električnih svojstava bitno je naglasiti da većina polimera pokazuje nisku električnu vodljivost ali postoje i elektrovodljivi polimeri primjerice anorganski polimeri: polisilani, poliacetileni, itd. Smatra se da bi ovi polimeri u budućnosti mogli učinkovito zamijeniti metalne vodiče.⁶

1.5. Širokoprimenjivi polimeri

Piramida polimernih materijala prikazuje različite polimerne materijale podijeljene u skupine s obzirom jesu li to funkcionalni (specijalni), inženjerski (konstrukcijski) ili širokoprimenjivi polimeri (slika 10).



*Slika 10. Piramida polimernih materijala*³

Osim navedenog, piramida polimernih materijala daje uvid u temperaturnu postojanost, uporabna svojstva, cijenu te potrošnju polimernih materijala. Cijena raste od baze prema vrhu piramide, a potrošnja se smanjuje prema vrhu piramide. Isti trend kao cijena imaju uporabna svojstva polimernih materijala: rastu od baze prema vrhu piramide.

U širokoprimenjive polimerne materijale ubraja se plastika niske cijene koja se upotrebljava u širokom rasponu primjena i u velikim količinama. Polimerni materijali koji spadaju u širokoprimenjive polimerne materijale su relativno loših mehaničkih svojstava i toplinskih svojstava, ali dovoljno dobrih svojstava za svakodnevnu uporabu u proizvodnjama široke potrošnje.

Inženjerski ili konstrukcijski polimerni materijali posjeduju dobra mehanička svojstva, dobru tvrdoću, čvrstoću uz to imaju dobra i toplinska svojstva. Skuplji su u odnosu na širokoprimenjive polimere, a zbog male mase i lakše proizvodnje složenijih oblika postupno su zamjenjivali tradicionalne konstrukcijske materijale. U sve važnije konstrukcijske polimerne materijale pripadaju, među ostalim kristalasti: poli(oksi-metilen) (POM), poliamidi (PA), a od amorfnih polikarbonat (PC). Njihov se udio u svjetskoj proizvodnji i potrošnji procjenjuje na oko 5 %.⁷

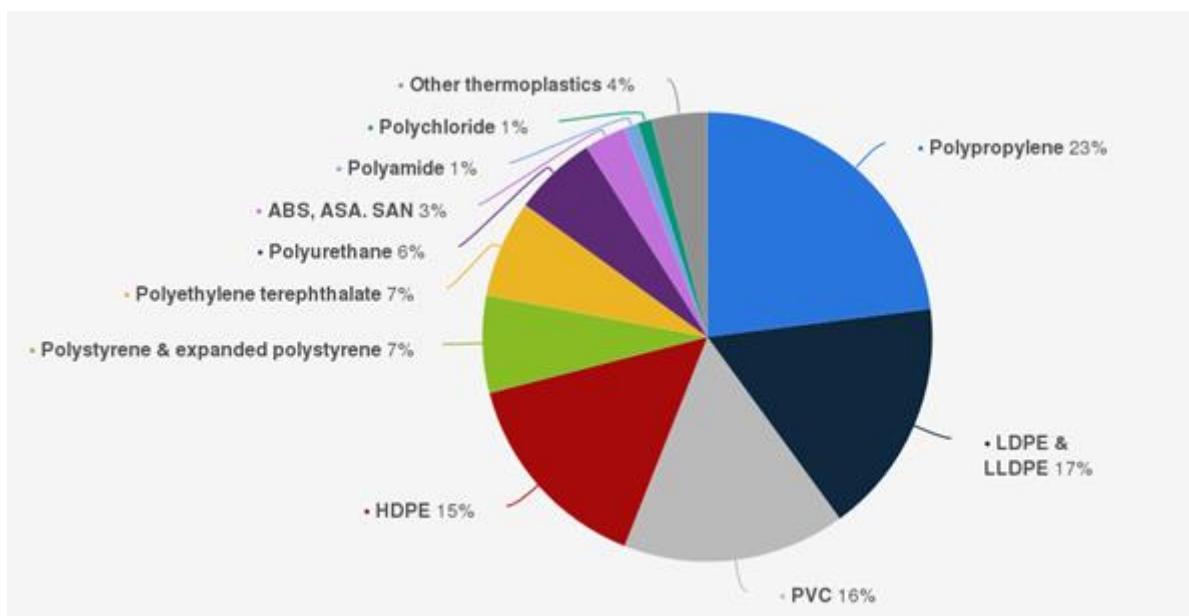
Specijalni ili funkcionalni polimerni materijali nalaze se na vrhu piramide. Pri njihovoj sintezi potrebno je poznavati gdje će se taj materijal upotrijebiti, te koja mehanička, kemijska,

toplinska svojstva mora imati konačni proizvod. Dakle, specijalni polimeri koriste se za točno određenu namjenu budući da im se svojstva posebno dizajniraju.

U šest osnovnih, širokoprimenjivih polimera ubrajaju se:

1. poli(etilen-terafthalat), PET
2. polietilen visoke gustoće, PE-HD
3. poli(vinil-klorid), PVC
4. polietilen niske gustoće, PE-LD
5. polipropilen, PP i
6. polistiren, PS.

Na slici 11 moguće je uočiti da je upravo ovih šest polimera u 2018. godini imalo najveću proizvodnju, a ujedno i potrošnju u svijetu.



Slika 11. Distribucija polimernih materijala u 2018. godini⁸

Poli(etilen-terafthalat) ili skraćeno PET je termoplastični polimer koji nastaje sintezom dikarbonske aromatske (teraftalne) kiseline i dialkohola (etilen glikola). Spada u skupinu poliestera. U svom osnovnom lancu nema dvostrukе veze, pa je zasićeni polimer. PET ima visoko talište i stupanj kristalnosti. Prerađuje se u obliku granula i vlakana najčešće postupcima injekcijskog prešanjem i ekstrudiranjem. Granule PET-a se uglavnom koriste za proizvodnju ambalaže za napitke (plastične boce ili plastenke), a vlakna služe za izradu odjeće, odnosno

tekstilnih materijala. Kristalast je polimer visokog tališta (oko 260 °C) i niskog staklišta koje onemogućava višekratno korištenje PET boca. Ukoliko bi se proces toplinske obrade, tj. sterilizacija koja se provodi i pri temperaturama većim od 70°C primjenila kod boca od poli(etilen-terafthalata) u svrhu uklanjanja mikroorganizama došlo bi do omekšavanja i deformiranja boce. PET se puno primjenjuje za ambalažu napitaka jer ima dobra barijerna svojstva, nepropustan za plinove i pare. Stoga se PET reciklira u vlakna ili se provodi njegova kemijska razgradnja (depolimerizacija).

Poli(etilen) ili skraćeno PE je termoplastični polimer najjednostavnije strukture. Monomer iz kojeg nastaje polimerizacijom je etilen, a polimerizacija etilena je homogena katalitička reakcija. Jednostavna struktura poli(etilena) favorizira kristalizaciju. Tako, ovisno o udjelu kristalne faze (i do 90 %) ovisi i gustoća poli(etilena). Postojan je na velik broj kemikalija, osim halogenih elemenata, oksidirajućih kiselina i mali broj ketona. Pri sobnoj temperaturi je netopljiv u svim otapalima, bubri samo nakon duljeg izlaganja, a iznad 60 °C postupno se otapa u toluenu, ksilenu, tetralinu i ugljikovom tetrakloridu.⁹ Tijekom procesa polimerizacije dolazi do stvaranja bočnih lanaca, granatosti, a te grane mogu biti kratke i duge. Postoji velik broj različitih poli(etilena) koji se razlikuju po gustoći, staklištu, talištu, mehaničkim svojstvima kao i primjeni. Tako se razlikuju poli(etilen) visoke gustoće (PE-HD), poli(etilen) niske gustoće (PE-LD) i linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD). U manjim se količinama proizvode polietilen visoke gustoće vrlo visokih molekulskih masa (PE-UHMW) i polietilen srednje gustoće.⁹ Poli(etilen) niske gustoće ima najveću granatost, a ta granatost uzrokuje nižu gustoću i talište. Ostale vrste polietilena imaju veći udio kristalne faze što za posljedicu ima veću gustoću kao i bolja mehanička svojstva. Najveće količine PE-LD-a koriste se za proizvodnju filmova u industriji, graditeljstvu, poljoprivredi, kućanstvu, itd. PE-LD se zbog veće čvrstoće postupno zamjenjuje s PE-LLD-om posebno za izradu ambalažnih filmova. Ukoliko postoje zahtjevi za većom čvrstoćom kao i temperaturom mekšanja koristi se PE-HD. Dakle, polietilen služi za izradu folija, vrećica koje se koriste kao ambalažni materijal u prehrambenoj, farmaceutskoj industriji, koristi se za izradu vodovodnih cijevi, za izolaciju električnih kabela, itd. Ne koristi se previše pri ambalaži napitaka jer je propustan za plinove i pare. Ova masovna upotreba polietilena i njegovo nekontrolirano odbacivanje rezultat je protesta ekoloških društava protiv uporabe polietilenske ambalaže. Pri tome treba znati da se polietilen uspješno uporabljuje i da nije ekološki štetan.⁹ Najviše se prerađuje ekstrudiranjem, puhanjem, injekcijskim prešanjem i rotacijskim kalupljenjem.

Polipropilen ili skraćeno PP je također termoplastični polimer koji se proizvodi iz monomera propena (propilena). Komercijalni PP sadrži oko 90 % izotaktne strukture.³ Veći udio izotaktne strukture predstavlja uređeniju strukturu, odnosno povećava se kristalnost polimera, a samim time poboljšavaju se mehanička i uporabna svojstva. Gustoća polipropilena iznosi od nekih $0,9\text{ g cm}^{-3}$ do $0,91\text{ g cm}^{-3}$ pa se smatra jednim od najlakših polimernih materijala, a visoka temperatura tališta $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ omogućuje uporabu polipropilena u širokom temperaturnom intervalu. Po mnogim svojstvima polipropilen je sličan polietilenu niske gustoće. U odnosu na PE-LD polipropilen ima veću tvrdoću, prozirniji i sjajniji uz podjednaku propusnost za plinove i pare. Nedostatak niske žilavosti može se kompenzirati kopolimerizacijom s drugim olefinima, primjerice etilenom. Postojan je prema djelovanju vode, maziva, anorganskih kemikalija i organskih otapala.⁹ Pri povišenim temperaturama podložan je toplinskoj razgradnji što se može ukloniti dodatkom antioksidansa (supstituirani fenoli i amini). Polipropilen se najčešće prerađuje injekcijskim prešanjem i ekstrudiranjem. Injekcijskim prešanjem dobije se polipropilen pogodan za automobilsku, tekstilnu industriju, elektroindustriju, kao takav koristi se u izradi dijelova zrakoplova, medicinskog pribora, kućanskih potrepština i sl. Ekstrudiranjem se polipropilen najčešće prerađuje u poluproizvode kao što su vrpce, ploče, folije, umjetna vlakna i cijevi.⁹

Poli (vinil-klorid) ili skraćeno PVC proizvodi se adicijskom ili lančanom polimerizacijom vinil-klorida u suspenziji, emulziji, masi ili otopini. PVC dobiven polimerizacijom u emulziji ili masi je fini bijeli prah, a PVC dobiven u suspenziji je zrnatiji. Smatra se amorfnim polimerom jer ima mali udio kristalne faze. Dobiven polimerizacijom je tvrd i krt pa se teško prerađuje, stoga je potrebna modifikacija u svrhu poboljšavanja mehaničkih i uporabnih svojstava, dodaju mu se: omekšavala, toplinski stabilizatori i modifikatori toplinske postojanosti. Postoje dva osnovna tipa PVC-a: kruti i savitljivi. Kruti PVC je tvrd, žilav, proziran, teško preradljiv i otporan na utjecaj atmosferilija, vlage i kemikalija. Savitljivi PVC sadrži do 30 % omekšavala, slabiji je mehaničkih svojstava i manje je otporan na utjecaje topline i atmosferilija. Topljiv je u ketonima, esterima i kloriranim ugljikovodicima, nije topljavljiv u svom monomeru, alkoholima i zasićenim ugljikovodicima. Zahvaljujući dobroj kompatibilnosti s omekšavalima i drugim dodacima i tako širokom području primjene, te dobroj preradljivosti i niskoj cijeni, PVC je najviše rabljeni vinilni polimer.⁹ Osnovna područja primjene PVC-a su u graditeljstvu kao konstrukcijski materijal, u proizvodnji cijevi, ambalaže, umjetne kože, itd. Pošto je kruti PVC dosta otporan na utjecaje atmosferilije i uz to ima slabu gorivost koristi se za vanjske

građevinske elemente (prozore, rolete, oluke i sl.).⁹ Omekšani PVC koristi se za izradu vrećica za krv, podnih obloga, igračaka te umjetne kože (skaj).

Polistiren ili skraćeno PS nastaje lančanom polimerizacijom najčešće u suspenziji. Uz poli(vinil-klorid) spada u grupu vinilnih polimera. Po konfiguraciji on je ataktni polimer, nema pravilnosti u smještaju benzenskih jezgri duž lanca. Ataktni materijali su pretežno amorfni pa je tako i PS amorfni polimer, bez kristalne faze. Zbog velikog udjela amorfne faze on je proziran, propušta svjetlo. Temperatura mekšanja mu je relativno niska oko 100 °C, a staklište polistirena je između 80 °C i 100 °C. Pri temperaturi od 300 °C dolazi do depolimerizacije, a primjenjuje se do 75 °C. Lagano se otapa u aromatskim i kloriranim ugljikovodicima, a pri sobnoj temperaturi postojan je na djelovanje kiselina uz izuzetak ledene octene i dušične kiseline. Polimeri na osnovi stirena podložni su fotokemijskoj razgradnji kad su izloženi utjecaju Sunčeve svjetlosti zbog apsorpcije ultraljubičastog zračenja, a ta pojava se kompenzira dodatkom antioksidansa, primjerice t-butil katehol.⁹ Zbog nepolarnog karaktera molekula, polistiren je u potpunosti postojan na utjecaj vode, pa ima izvrsna električna izolacijska svojstva. Ukoliko se prevede u pjenasti materijal niske gustoće tada je jedan od najboljih izolatora zvuka i topline. PS koristi se pri izradi plastičnog posuđa i pribora (u novije vrijeme kao zamjena za PS sve s više koriste biorazgradljivi polilaktidi), dobra barijerna svojstva omogućuju njegovu primjenu u ambalaži (najčešće ambalaža mlijecnih proizvoda).³

Navedeni polimerni materijali prikazuju se simbolima *Möbiusove petlje*. Ta petlja sadrži tri strelice pod određenim kutom povezane u trokut i simbolizira mogućnost recikliranja materijala, a broj koji se nalazi unutar tih strelica predstavlja materijal od kojeg je određeni proizvod napravljen (slika 12).¹⁰ Ti brojevi daju mogućnost lakšeg razvrstavanja i recikliranja.



*Slika 12. Mobiüsova petlja*¹⁰

2. POSTUPCI PRERADBE POLIMERA

U proizvodnji polimernih tvorevina težište je na postupcima kojima se povezuju čestice, tijekom postupka praoblikovanja. Postupci preradbe mogu biti kontinuirani i ciklički te reakcijski i nereakcijski. Preradba plastomera je nereakcijska, budući tijekom preradbe dolazi do promjene agregatnog stanja zbog zagrijavanja i hlađenja, a preradba duromera je reakcijska budući da je praćena kemijskom reakcijom polimerizacije i/ili umrežavanja.⁷

Od kontinuiranih postupaka praoblikovanja vrlo je važno ekstrudiranje, a osim njega u toj grupi se nalaze kalandriranje i kontinuirano prevlačenje. Najrašireniji postupak preradbe polimernih materijala je ekstrudiranje. Tim načinom preradbe nastaju tzv. beskonačni proizvodi ili poluproizvodi (ekstrudati), tj. oni proizvodi kojima sve dimenzije nisu konačne i točno određene (npr. krute i gipke cijevi, štapovi i ostali profili, vlakna, itd.). Ekstrudiranje je postupak kontinuiranog praoblikovanja potiskivanjem kapljevitog polimera kroz mlaznicu. Polimer po izlasku iz mlaznice očvrsne u tvorevinu, ekstrudat, hlađenjem, polimerizacijom i/ili umrežavanjem. Potom se ekstrudat slaže ili mota. Osnovni elementi postupka ekstrudiranja su ekstruder (stroj) i alat (tvorilo). S obzirom na način rada postoji više vrsta ekstrudera. Ekstruderi koji provode polimer iz čvrstog u kapljevito stanje nazivaju se plastificirajućim ekstrudерима i oni prevladavaju, a ako se polimer dobavlja ekstruderu u obliku kapljevine dobivene mekšanjem ili otapanjem, takav ekstruder naziva se kapljevinskim.⁷ Prema načinu zagrijavanja mogu biti politropni i adijabatski. Kalandriranje je kontinuirani postupak pravljena beskonačnih trakova praoblikovanjem visokoviskoznog kapljastog polimera njegovim propuštanjem između parova valjaka kalandra, a zadaća valjaka je da pritišće polimer. Kalandar djelovanjem pritiska razvalja prethodno dobro omekšani polimer. Kontinuirano prevlačenje je postupak kojim se polimer nanosi na podlogu, a podloga je u obliku traka. Te trake mogu biti dosta duge, npr. trak papira, metala ili tekstila. Polimeri materijali koji su prikladni za prevlačenje moraju imati sposobnost stvaranja otopine, disperzije i taljevine, kako bi imali mogućnost lijevanja kao paste.⁷

Ciklički postupak gravitacijskog praoblikovanja ulijevanjem niskoviskoznih tvari u kalup propisane temperature je gravitacijsko lijevanje. Tvorevina, odljevak poprima oblik kalupne šupljine bez utjecaja dodatne vanjske sile. Moguće je lijevati kapljevite polimere, koji polimeriziraju u datom kalupu i ovim se postupkom od plastomera polistirena, poliamida i poli(metil-metakrilata) mogu proizvesti blokovi, ploče, štapovi i sl. Osim lijevanja kapljevitih

polimera postoji i lijevanje otopina i na ovaj način moguće je lijevati polikarbonate, poliamide, celulozne estere i etere. Srašćivanje u kalupu sličan je postupak postupcima lijevanja. Koristi se pri preradbi polimernih prahova u kalupnoj šupljini spajanjem njihovih čestica pri povišenoj temperaturi (sinteriranje). Srašćivanje u kalupu primjenjuje se za polimerne materijale koji i pri temperaturi višoj od tališta ne stvaraju izrazitu niskoviskoznu taljevinu, primjerice visokomolekulni polietilen.⁷ U skupinu najvažnijih cikličkih postupaka preradbe polimera spada prešanje, koje može biti izravno posredno i injekcijsko. Od navedenih cikličkih postupaka injekcijsko prešanje je najvažniji ciklički postupak preradbe polimera. Injekcijsko prešanje polimera ciklički je postupak praoblikovanja ubrizgavanja polimerne tvari potrebne smične viskoznosti iz jedinice za pripremu i ubrizgavanje u temperiranu kalupnu šupljinu. Nastala tvorevina pogodna je za vađenje iz kalupne šupljine tek nakon polireakcije i/ili umreživanja, geliranja i/ili hlađenja. Injekcijsko se prešanje može automatizirati i prikladno je za proizvodnju tvorevina visoke dimenzijske stabilnosti i komplikiranosti. Elementi ovog postupka su sustav za injekcijsko prešanje i dopunska oprema. Svaki sustav za injekcijsko prešanje mora ispuniti sljedeće funkcije: pripremanje tvari potrebne smične viskoznosti, ubrizgavanje, stvaranje praoblika pri propisanoj temperaturi elementa koji stvara obliče tvorevine, kalupne šupljine.⁷ S obzirom na vrstu plastomera koja se preradije injekcijskim prešanjem, kalup je potrebno držati pri određenoj temperaturi. Tako su tijekom preradbe konstrukcijskih plastomera potrebne visoke temperature kalupa, dok se u proizvodnji vrlo tanke ambalaže kalup mora hladiti rashladnim strojevima.⁷

3. OPORABA PLASTIČNOG OTPADA

Zakon o održivom gospodarenju otpadom (NN 73/17) definira otpad kao svaku tvar ili predmet koju posjednik odbacuje, namjerava ili mora odbaciti (NN 73/17). Prema obavezama i odgovornostima u gospodarenju otpadom koje proizlaze iz Zakona o otpadu država je odgovorna za gospodarenje opasnim otpadom i za spaljivanje otpada, županije i grad Zagreb odgovorni su za gospodarenje svim vrstama otpada, osim za opasni otpad i spaljivanje, a gradovi i općine odgovorni su za gospodarenje komunalnim otpadom.

Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13) red prvenstava gospodarenja otpadom prema redoslijedu poželjnosti sastoje se od sljedećih faza:

1. sprječavanje nastanka otpada (mjere kojima se smanjuju količine otpada uključujući ponovnu uporabu proizvoda ili produženje životnog vijeka proizvoda),
2. priprema za ponovnu uporabu (postupci uporabe kojima se proizvodi ili dijelovi proizvoda koji su postali otpad provjerom, čišćenjem ili popravkom, pripremaju za ponovnu uporabu bez dodatne prethodne obrade),
3. recikliranje (svaki postupak uporabe, kojim se otpadni materijali prerađuju u proizvode, materijale ili tvari za izvornu ili drugu svrhu, osim uporabe otpada u energetske svrhe, odnosno prerade u materijal koji se koristi kao gorivo ili materijal za zatrpanjanje),
4. drugi postupci uporabe npr. energetska uporaba i
5. zbrinjavanje otpada.¹¹

3.1. Postupci uporabe plastičnog otpada

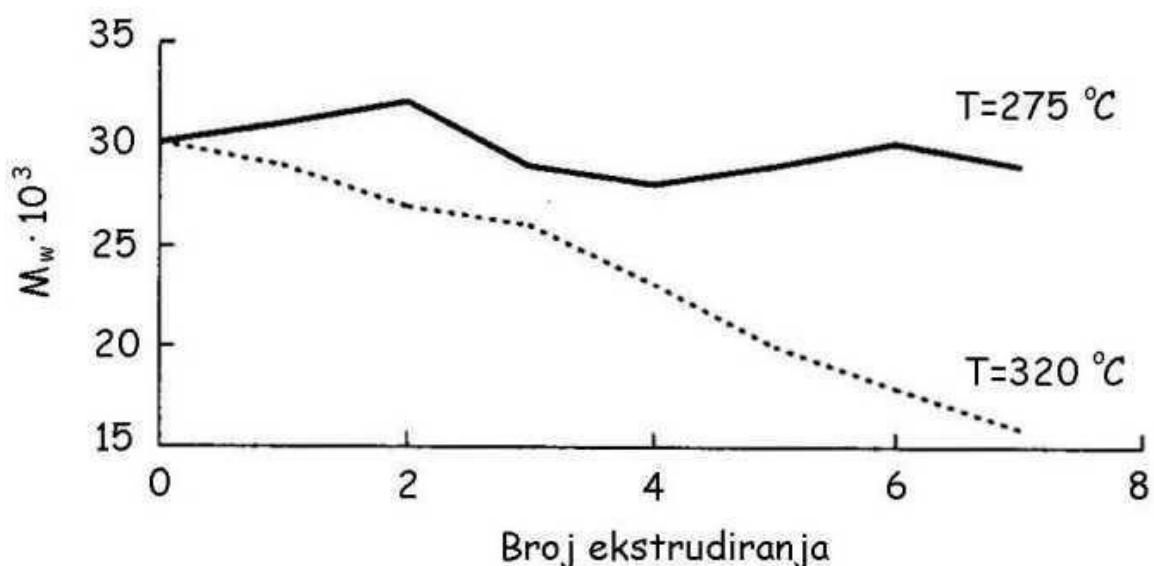
Prema Zakonu o održivom gospodarenju otpadom (NN 94/13) uporaba otpada je svaki postupak čiji je glavni rezultat uporaba otpada u korisne svrhe kada otpad zamjenjuje druge materijale koje bi inače trebalo uporabiti za tu svrhu ili otpad koji se priprema kako bi ispunio tu svrhu, u tvornici ili u širem gospodarskom smislu.¹² Ukratko, uporaba otpada je svaki postupak ponovne obrade otpada radi njegova korištenja u materijalne i energetske svrhe. Oporaba može biti materijalna (tvarna) i energijska. Materijalna uporaba može biti mehanička, kemijska i otopinska uporaba.

3.1.1. Mehanička uporaba polimernog otpada

Mehanička uporaba, odnosno recikliranje, najpoznatiji je oblik recikliranja plastičnog otpada. Ona doprinosi smanjenju nastajanja otpada te zaštiti okoliša. Provodi se toplinskom preradom polimernog otpada, gdje se polimerni otpad toplinom prevodi u visokofluidno stanje (taljevinu), najčešće u ekstruderima. Mehanička uporaba može se podijeliti na:

- primarno recikliranje - recikliranje homogenog (čistog) plastičnog otpada, otpad s proizvodne linije i
- sekundarno recikliranje - recikliranje uporabljenih proizvoda (homogenog i heterogenog plastičnog otpada).

Primarno recikliranje je recikliranje čistog plastičnog otpada s proizvodne linije. Prednost ovog načina mehaničke uporabe je to što je polazni materijal čist i homogen, a nedostatak je to što se svaki mehanički proces odvija pri povišenoj temperaturi i tlaku i na taj način se povećava termomehanička razgradnja što za posljedicu ima promjenu molekulske mase. Pri visokim temperaturama bitno se snižava molekulska masa dok kod nižih temperatura nema većih promjena. Glavni problem primarnog recikliranja je moguća razgradnja zbog ponavljanih procesa u ekstruderu. Utjecaj temperature kod višekratnog ekstrudiranja na razgradnju polimera prikazano je na slici 13.¹³



Slika 13. Promjena molekulske mase u ovisnosti o broju ekstrudiranja za PC¹⁴

Dakle, prolazak plastičnog otpada više puta kroz proces ekstrudiranja u svrhu recikliranja odražava se na karakteristike krajnjeg proizvoda. Dolazi do promjena u elastičnosti, čvrstoći, žilavosti, viskoznosti te drugim karakteristikama recikliranog materijala.

Primarno recikliranje u preradbenim pogonima ima pet faza:

- razvrstavanje, sakupljanje i skladištenje otpada,
- usitnjavanje i miješanje otpada,
- regranuliranje,
- miješanje i skladištenje regranulata i
- ponovna preradba.¹⁴

Razvrstavanje, sakupljanje i skladištenje primarnog otpada podrazumijeva razvrstavanje otpada na mjestu nastanka kao i prikladno skladištenje u svrhu sprječavanja onečišćenja i razgradnje otpada. Potom slijedi usitnjavanje (rezanjem, mljevenjem, aglomeriranjem) te miješanje u silosima za skladištenje. Usitnjeni i izmiješani otpad se ekstrudira, a po izlazu iz alata se reže u granule i haldi. Regranulat se transportira u prihvatni silos, potom se miješa, transportira i skladišti (silosi, spremnici, vreće). Ponovna preradba znači da se regranulat prerađuje kao takav kakav je ili se miješa s izvornim materijalom.¹⁴

Sekundarnim recikliranjem reciklira se homogeni i heterogeni otpad, a podrazumijeva oporavak polimernog otpada nakon uporabnog vijeka, odnosno korištenja proizvoda. Svojstva recikliranog sekundarnog polimernog otpada ne ovise samo o načinu recikliranja već i o proizvodnoj prošlosti polimera. Pri recikliranju heterogenih polimernih materijala javlja se problem nekompatibilnosti različitih polimera, odnosno nemogućnosti miješanja različitih vrsta polimera (primjerice PVC i PET ne smiju zajedno biti u smjesi koja se reciklira zbog velike razlike u njihovoј toplinskoj postojanosti).¹⁴ **Pogreška! Knjižna oznaka nije definirana.** Stoga je vrlo važno iz miješanog polimernog otpada dobiti homogene frakcije, tj. homogeni otpad.¹⁴

Recikliranje homogenog opada podrazumijeva recikliranje samo jedne vrste polimera. Najčešća su postrojenja za recikliranje PE filmova i folija i postrojenja za recikliranje PET boca. Oprema za recikliranje homogenog plastičnog otpada većinom se sastoji od tri cjeline, a to su postrojenje za mljevenje, pranje i ekstrudiranje/peletiranje. Ova oprema se koristi kod recikliranja PE, PVC i PS folija, dok kod recikliranja PET-a recikliranje započinje mljevenjem, pranjem i razdvajanjem, ali bez ekstrudiranja/peletiranja. Postrojenja za recikliranje heterogenog polimernog opada sastoje se od tri osnovne jedinice, a to su: jedinica mljevenja, jedinica pranja te jedinica preradbe, ova postrojenja nemaju fazu ekstrudiranja i tabletiranja.

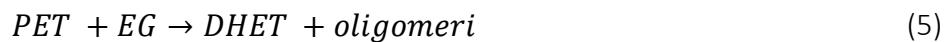
Materijali koji se dobiju recikliranjem heterogenog polimernog otpada slabijih su svojstava zbog nekompatibilnosti polimera koji se nalaze u heterogenom polimernom otpadu.¹³

3.1.2. Kemijska uporaba

Kemijska uporaba, odnosno recikliranje je materijalni uporavak pri čemu se polimerni otpad pretvara u polaznu sirovinu. Kemijskim postupcima mijenja se molekulska struktura polimera, dolazi do promjene oblika i funkcije primarnog proizvoda.¹⁴ Makromolekulska struktura se razgrađuje do niskomolekulskih tvari, a te niskomolekulske tvari se potom rabe u rafinerijama ili kemijskim postrojenjima ili pak za novu reakciju polimerizacije. Na ovaj način mogu se uporabiti plastomeri, duromeri i elastomeri. Prije kemijske uporabe potrebno je pripremiti otpad, odnosno provesti čišćenje i sterilizaciju. Postupci kemijske uporabe dijele se u dvije kategorije:

- depolimerizacija: hidroliza, glikoliza, alkoholiza, acidoliza, aminoliza
- termoliza: rasplinjavanje, piroliza, hidriranje.¹⁴

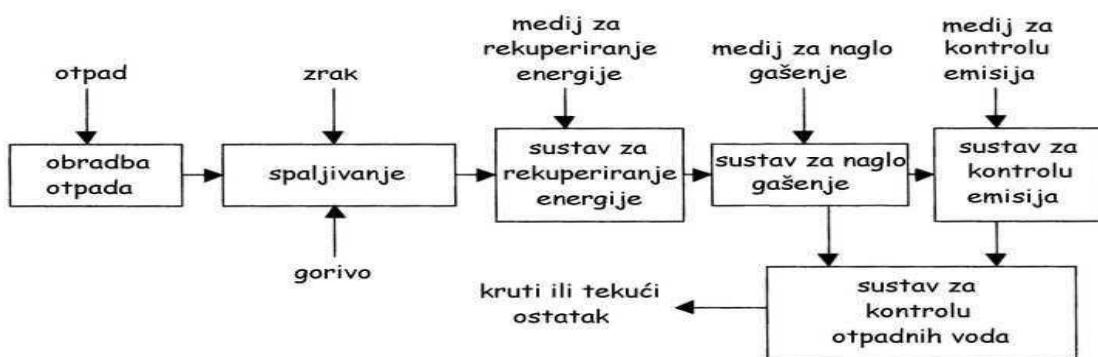
Primjer kemijske uporabe je i glikoliza poli(etilen-terafatalata). Najčešće se provodi pri povišenom tlaku i na temperaturama od 180 °C do 220 °C u inertnoj dušikovoj atmosferi. Pri depolimerizaciji PET-a koristi se etilen glikol. Proizvodi depolimerizacije su dihidroksietil-terafatalat (DHET) i oligomeri (jednadžba 5).



Prednost ovog načina kemijske uporabe je lako integriranje u konvencionalna postrojenja za proizvodnju PET-a. Nedostaci su nemogućnost uklanjanja pigmenta i boje, potom kopolimera. Iz nastale mješavine dihidroksietil-terafatalata i oligomera teško se izolira DHET. Otpad od PET-a za ovakav način uporabe mora biti čist, odnosno mora biti poznat izvor i kvaliteta tog otpada. Ukoliko se koristi u kombinaciji s hidrolizom, kvaliteta recikliranog poli(etilen-terafatalata) identična je izvornom.¹⁴

3.1.3. Energijska uporaba

Kada kemijsko i mehaničko recikliranje nije moguće provesti, odnosno kada se plastični otpad više ne može uporabiti, potrebno je provesti energijsku uporabu u svrhu dobivanja energije. Energijska uporaba se provodi se u spalionicama komunalnog otpada u svrhu dobivanja topline i električne energije te u cementnim pećima ili termoelektranama spaljivanjem razvrstane plastike gdje zamjenjuje dio goriva (slika 14).



Slika 14. Shema spalionice komunalnog otpada¹⁵

Tri su tipa spaljivanja otpada: spaljivanje na roštilju, spaljivanje u rotacijskoj peći, spaljivanje u vrtložnom sloju.

Spaljivanje na roštilju je najčešći i najstariji tip spaljivanja komunalnog otpada, ujedno i plastičnog otpada. Nehomogeni miješani otpad izgara na roštilju. Roštilj je dosta mehanički i kemijski opterećen i iz tog razloga zahtijeva posebnu konstrukciju i izradu. Spaljivanje se vrši pri temperaturama od 850 °C do 1200 °C, toplinska razgradnja traje od 30 minuta do 90 minuta te je potrebno dobro regulirati zrak jer visok sadržaj kisika dovodi do povećanih emisija ugljikovog dioksida i dušikovih oksida.

Rotacijske peći se primjenjuju za kruti, kašasti i kapljeviti otpad. Cijena postupka je visoka jer je vrijeme zadržavanja kratko za potpuno izgaranje, pa se često kombinira primjerice s roštiljem.

Spaljivanje u vrtložnom sloju, odnosno sloju užarenog pijeska služi za spaljivanje otpada s niskom ogrjevnim vrijednosti, s velikim udjelom vlage itd. Velika prednost je potpuno sagorijevanje otpada, jednostavna kontrola procesa, manja površina objekta, minimalizirane potrebe za odlaganje.¹⁴

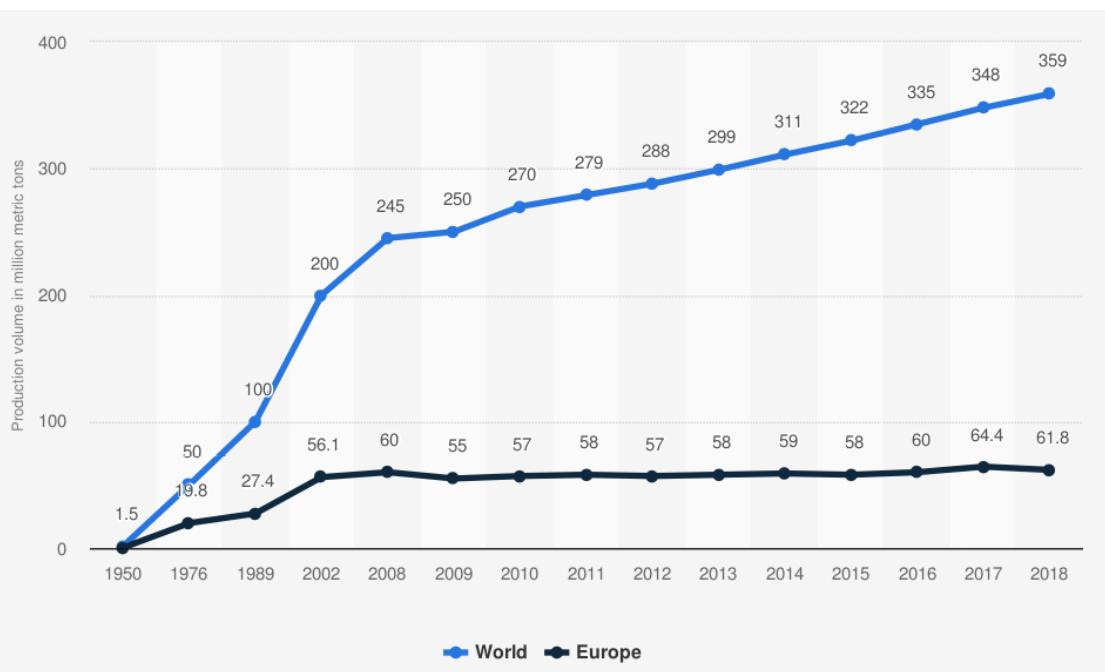
4. STATISTIČKI PODACI PROIZVODNJE POLIMERNIH MATERIJALA

Polimerni materijali ubrajaju se u najvažnije tehničke materijale današnjice. Osim što služe kao zamjena za uobičajene materijale poput stakla, metala ili drveta njihov nagli razvoj u 20. stoljeću ubrzao je napredak mnogih drugih područja ljudske djelatnosti.¹⁶ Primjena polimernih materijala, točnije plastike prisutna je danas u područjima pakiranja (ambalaže), transporta, građevinarstva, elektronike, medicine, poljoprivrede itd.

Termoplasti ili plastomeri zajedno s duromerima ili duroplastima čine plastiku. Plastomeri se mogu više puta zagrijavati, hladiti i oblikovati. Hlađenjem zadržavaju zadani oblik. To mogu jer su njihove makromolekule linearne i granate strukture. U plastomere spadaju: PE, PP, PVC, PET, PS, akrilonitril butadien stiren (ABS), stiren akrilonitril (SAN) itd.

Duromeri se zagrijavanjem podvrgavaju kemijskoj promjeni stvarajući trodimenzionalnu mrežu prilikom prerade i oblikovanja, odnosno kod njih dolazi do umrežavanja istovremeno s njihovom preradom i oblikovanjem. Primjeri duromera su: poliuretani (PUR), epoksiidi, fenol-formaldehidne smole, urea-formaledehidne smole itd.

Plastika je materijal koji ima veliku mogućnost prilagodbe traženim svojstvima, odnosno to je materijal koji omogućava dizajniranje prema potrebi. Pokazuju zadovoljavajuća mehanička, toplinska, barijerna svojstva, otporna je na brojne kemikalije i atmosferilije, a sve to uz dosta nisku cijenu. No, ta niska cijene je i problem jer se plastika možda i zbog tog razloga jako puno koristi. S druge strane, plastika je uglavnom biološki nerazgradljiva i ukoliko se nepravilno odlaze u okoliš, neće doći do njihove brze razgradnje te posljedično dolazi do velike akumulacije. Iz same činjenice da je 1950. godine proizvodnja plastike iznosila 1,5 milijuna tona, 2014. godine svijet je došao i do brojke od 311 milijuna tona godišnje, a 2018. godine svjetska proizvodnja plastike dosegla je 359 milijuna tona može se zaključiti da se radi o eksponencijalnom porastu proizvodnje plastike (slika 15).

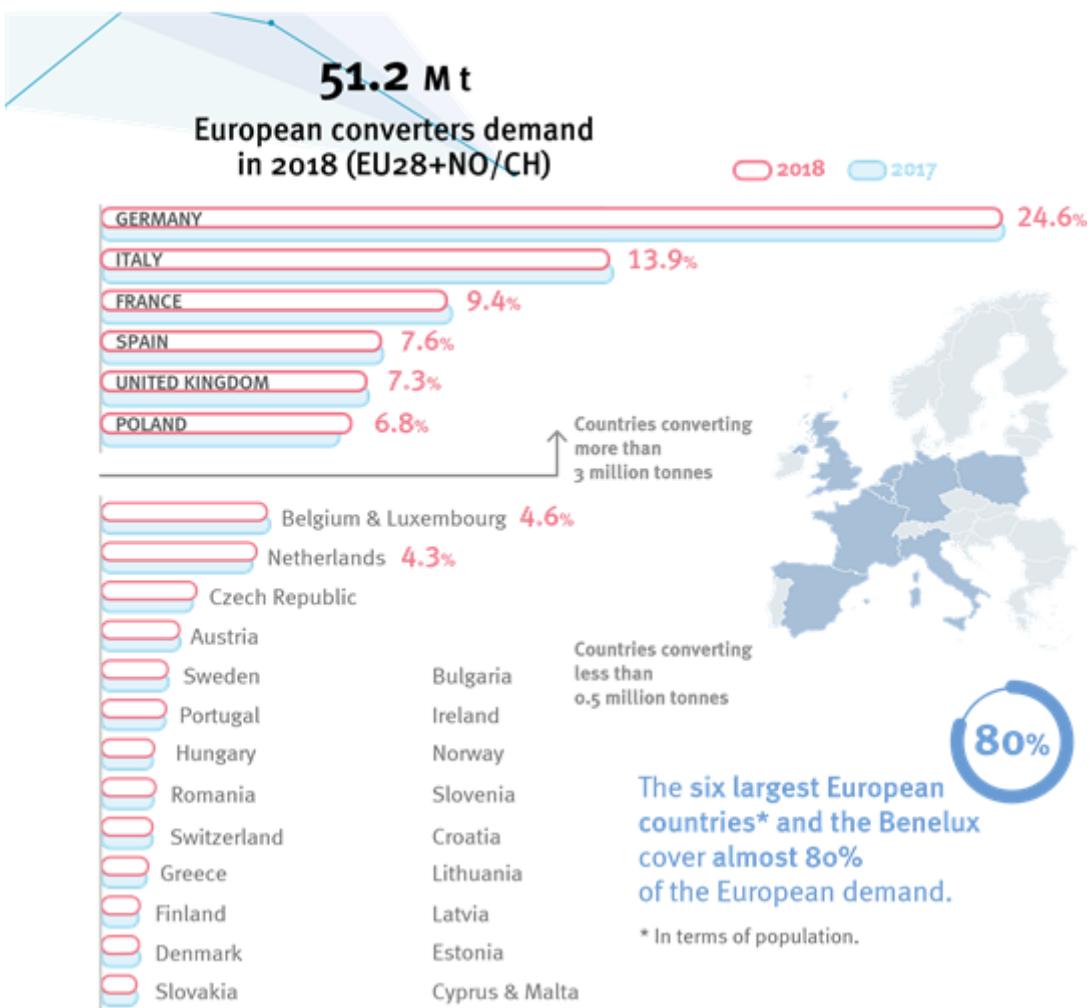


Slika 15. Prikaz globalne proizvodnje plastike u razdoblju od 1950.godine do 2018.godine¹⁷

Na dатој сlicи moguće je uočiti da je svake godine od 1950. godine па do 2018. godine postojao porast u svjetskoj proizvodnji plastike. Europa je najveći porast u proizvodnji plastike imala u razdoblju od 1950. godine па do 2002. godine kada je količina proizvedene plastike iznosila 56,1 milijuna tona. Nakon 2002. godine u Europi su zabilježeni blagi porasti i padovi pri proizvodnji plastike. Maksimalna količina proizvedene plastike u Europi bila je 2017. godine, a najveći pad nakon 2002. godine bio je 2009. godine uslijed globalne ekonomске krize, kada je količina proizvedene plastike iznosila 55 milijuna tona, međutim taj pad bio je kratkog vijeka i nije značajan.

Vodeće zemlje u proizvodnji plastike u Europskoj uniji su ujedno i najbogatije zemlje Europske unije: Njemačka, Francuska, Ujedinjeno Kraljevstvo, Španjolska, Italija, Poljska te zemlje Beneluxa.

Istraživanja 2019. godine pokazala su da je 2018. godine globalna proizvodnja plastike iznosila 359 milijuna tona. Azija je 2018. godine proizvela 51 % ukupne svjetske plastike, od toga je 30 % proizvedeno u Kini. U EU zajedno s Norveškom količina proizvedene plastike je bila 51,2 milijuna tona. Šest najvećih zemalja Europe zajedno sa zemljama Beneluxa pokrivaju gotovo 80% europske potražnje za plastikom (slika 16)¹⁸.



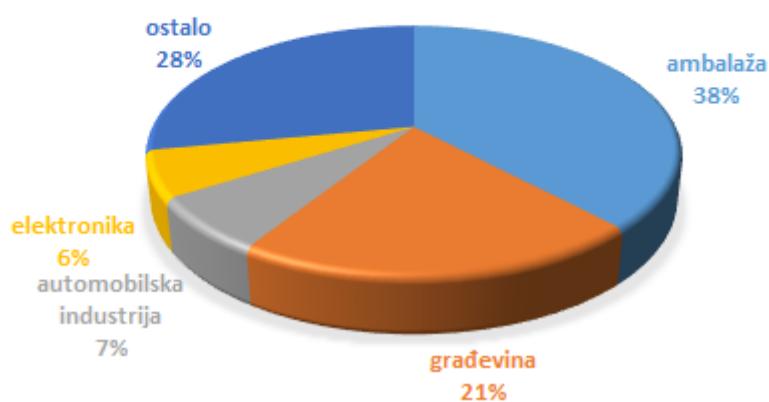
Slika 16. Prikaz najvećih proizvođača plastike 2018. i 2017. godine u Europskoj Uniji zajedno s Norveškom i Češkom¹⁸

Iz priložene slike vidljivo je da su i 2017. i 2018. godine Njemačka, Italija, Francuska, Španjolska, Ujedinjeno Kraljevstvo, Poljska i zemlje Beneluxa bile najveći proizvođači plastičnih materijala. Ova istraživanja su napravljena s obzirom na količinu proizvedenih termoplasta, poliuretana i ostale plastike, ali istraživanje ne uključuje ljepila, premaze, PET vlakna, PA vlakna, PP vlakna i poliakrilna vlakna.

Prateći trend primjene polimernih materijala u deset godina, moguće je uvidjeti da se određene vrste polimernih materijala primjenjuju u istim područjima primjene s vrlo sličnim udjelima (slike 17–20). Tri vodeće grane u kojima se u zadnjih deset godina najviše primjenjuju polimerni materijali su: ambalažna industrija, automobilska industrija i građevinarstvo. Uz njih se također nalaze, u nešto manjoj mjeri ali opet značajnoj: elektronika, poljoprivreda, oprema

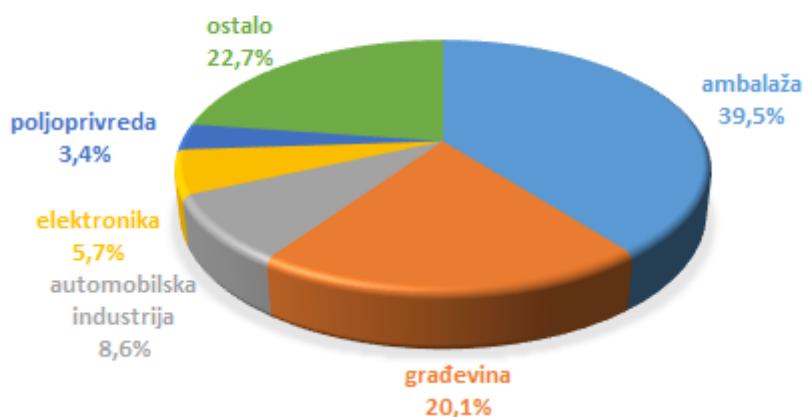
za sport i kućanstvo. Pod pojmom ostalo misli se na primjenu polimernih materijala u strojarstvu, medicini, pri proizvodnji namještaja i sl. Svakako, od 2008. godine pa do 2018. godine, a i ranijih godina najveća količina polimernih materijala korištena je upravo u ambalažnoj industriji. U sve četiri godine prikazane pomoću grafikona: 2008., 2014., 2016. i 2018. godine ambalaža je bila vodeće područje u potrošnji polimernih materijala. Iako se javljaju mala odstupanja najveća potrošnja polimernih materijala ide u tom smjeru.

PODRUČJA NAJŠIRE PRIMJENE PLASTIKE U 2008. GODINI



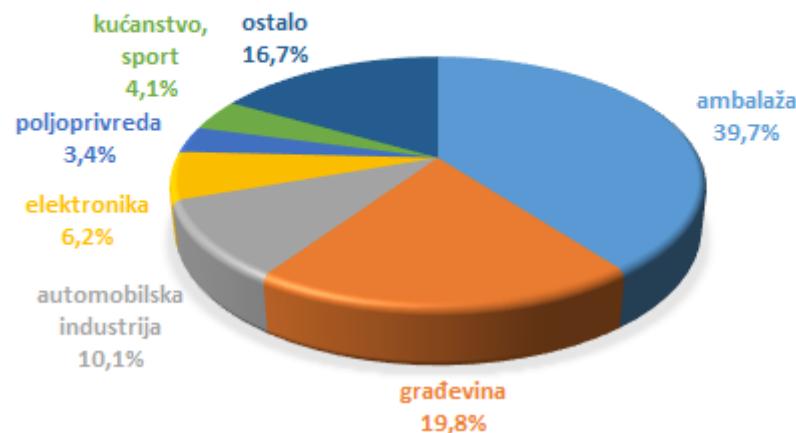
Slika 17. Područja najšire primjene plastike u svijetu 2008. godine¹⁹

PODRUČJA NAJŠIRE PRIMJENE PLASTIKE U 2014. GODINI



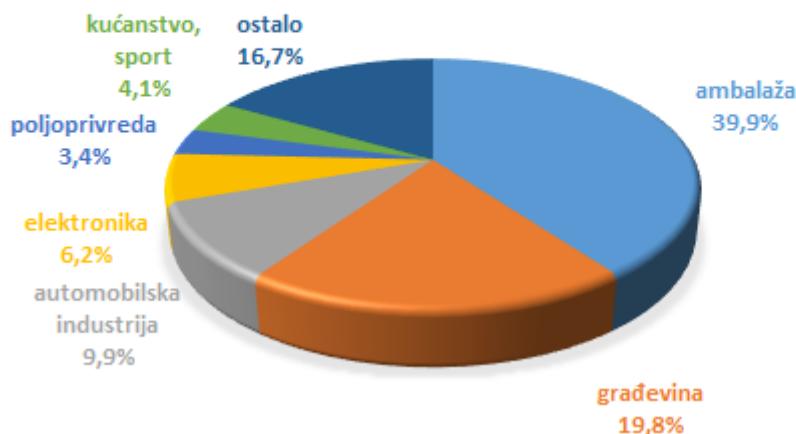
Slika 18. Područja najšire primjene plastike u svijetu 2014. godine²⁰

PODRUČJA NAJŠIRE PRIMJENE PLASTIKE U 2016. GODINI



Slika 19. Područja najšire primjene plastike u svijetu 2016. godine²¹

PODRUČJA NAJŠIRE PRIMJENE PLASTIKE U 2018.GODINI



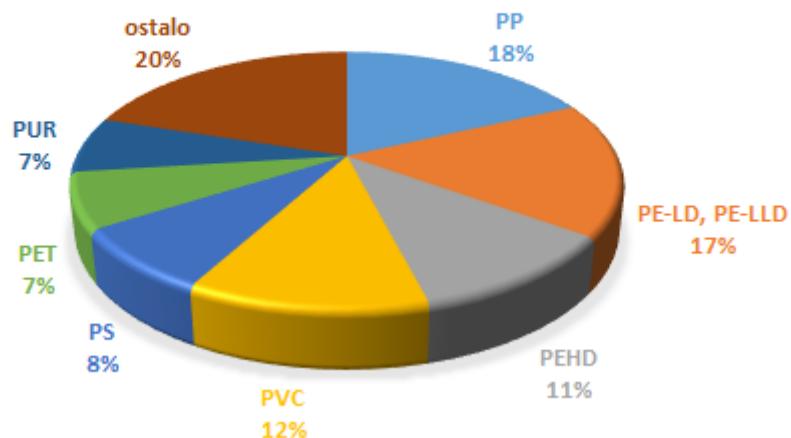
Slika 20. Područja najšire primjene plastike u svijetu 2018. godine¹⁸

Upravo ova velika potražnja za polimernim materijalima u ambalaži, automobilskoj industriji, te građevini učinila je onih šest osnovnih polimera najkorištenijim polimerima u svijetu.

Polipropilen, polietilen niske gustoće, linearni polietilen niske gustoće, polietilen visoke gustoće, poli(vinil-klorid), poli(etilen-teraftalat) te polistiren su širokoprimenjeniji polimeri dugi niz godina, a na slikama 21-24 prikazan je primjer njihove velike potražnje zadnjih 12 godina. Postoci njihove primjene, odnosno potražnje, također nisu značajno različiti posljednjih godina

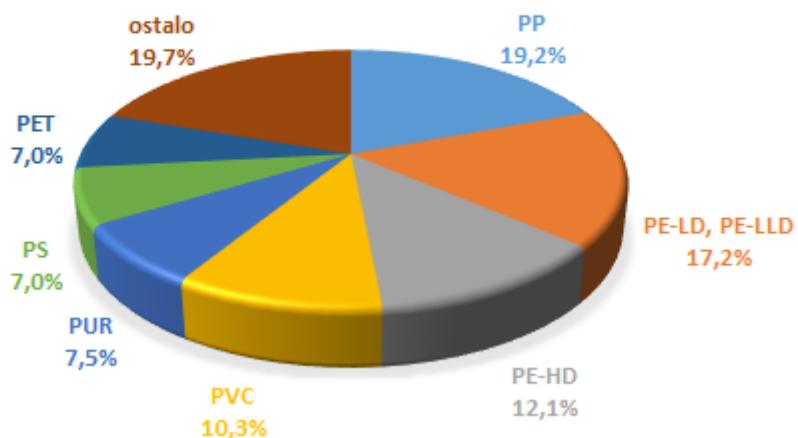
što omogućava relativno podjednaku primjenu u navedenim granama industrije posljednjih godina.

NAJTRAŽENIJI TIPOVI POLIMERA U 2008. GODINI



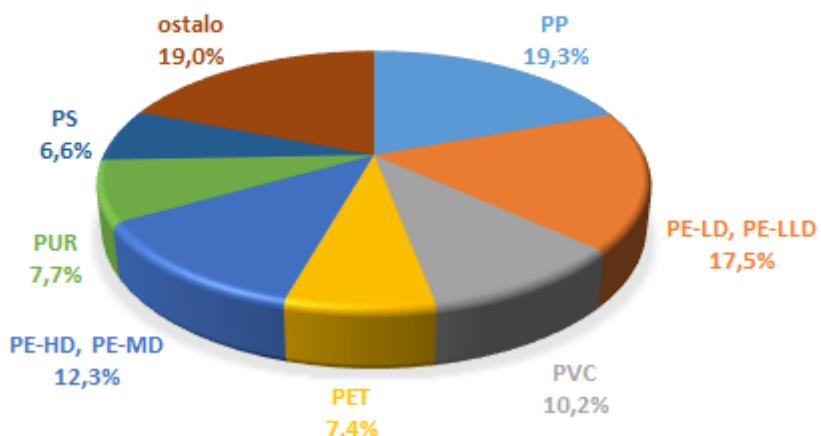
Slika 21. Najtraženiji tipovi polimera u svijetu 2008. godine¹⁹

NAJTRAŽENIJI TIPOVI POLIMERA U 2014. GODINI



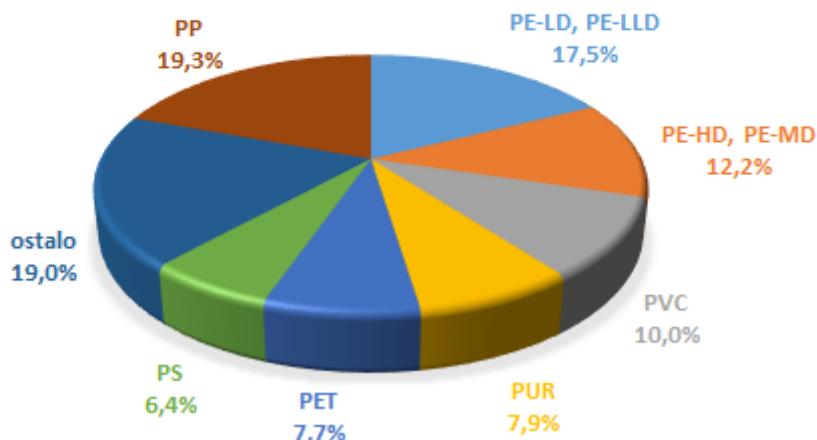
Slika 22. Najtraženiji tipovi polimera u svijetu 2014. godine²⁰

NAJTRAŽENIJI TIPOVI POLIMERA U 2016. GODINI



Slika 23. Najtraženiji tipovi polimera u svijetu 2016. godine ²¹

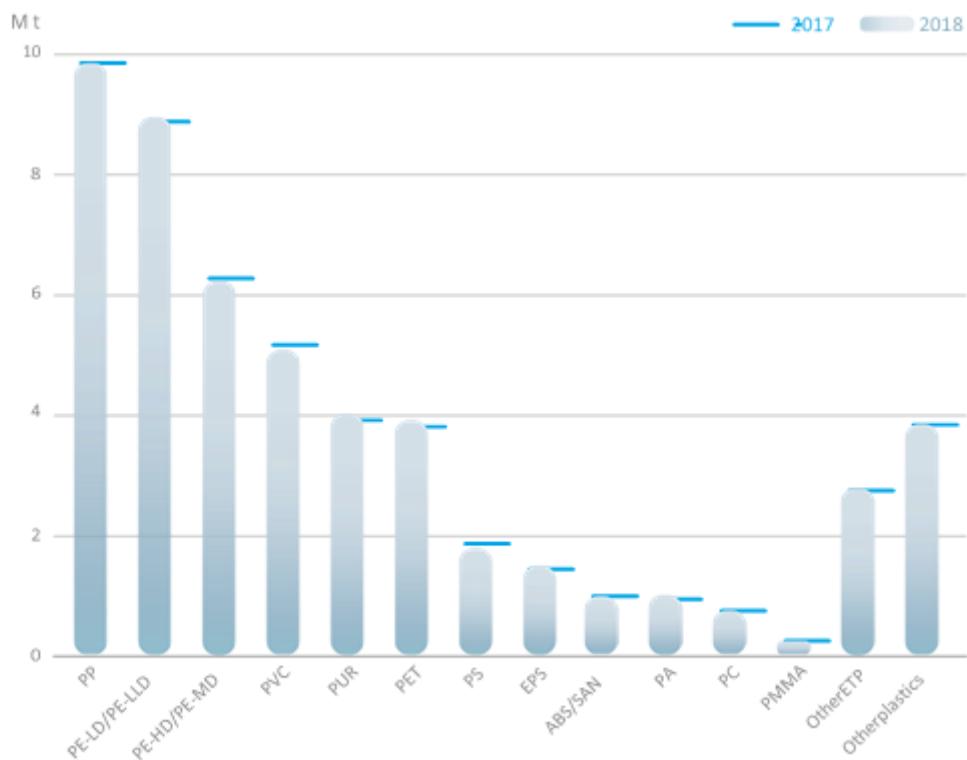
NAJTRAŽENIJI TIPOVI POLIMERA U 2018. GODINI



Slika 24. Najtraženiji tipovi polimera u svijetu 2018. godine ¹⁸

Prema tipu polimernih materijala koji su bili najtraženiji navedenih godina u svijetu potrebno je izdvojiti poliolefine. Vodeći polimeri su polipropilen i polietilen koji se jednim imenom nazivaju poliolefini jer nastaju polimerizacijom olefina ili alkena. Polipropilen se najviše koristio u ambalaži hrane, automobilskoj industriji, pri izradi mikrovalnih pećnica. Polietilen je svoju primjenu pronašao u proizvodnji višekratnih vrećica, posuda, cijevi, ambalaži hrane (PE-LLD), u izradi folija za poljoprivredu (PE-LD) i sl. Poli(vinil-klorid) koristi se ponajviše pri izradi prozorskih okvira, cijevi, podova, pri izolaciji kabela. U nešto manjim ali značajnim

količinama svoju primjenu su našli PET, PS, PUR i ostali. Poli(etilen-terafthalat) najviše se tih godina koristio pri izradi boca za različite napitke, polistiren pri izradi plastičnog pribora, okvira naočala, a poliuretan za izolaciju zgrada, izradu madraca i sl. Od ostalih polimera može se izdvojiti poli(butilen-terafthalat) (PBT) koji se koristi pri izradi leća za naočale, polikarbonat za izradu krovnih ploča, poli(tetrafluor-etilen) za presvlačenje kabela u telekomunikacijama i ostali polimeri. Dakle, potražnja za ovim osnovnim tipovima polimernih materijala u tonama u svijetu je višemilijunska. Tako je potražnja za polipropilenom 2017. godine i 2018. godine u Europskoj uniji dosegla skoro 10 milijuna tona.¹⁸ Odmah uz polipropilen su i sve vrste polietilena (slika 25).



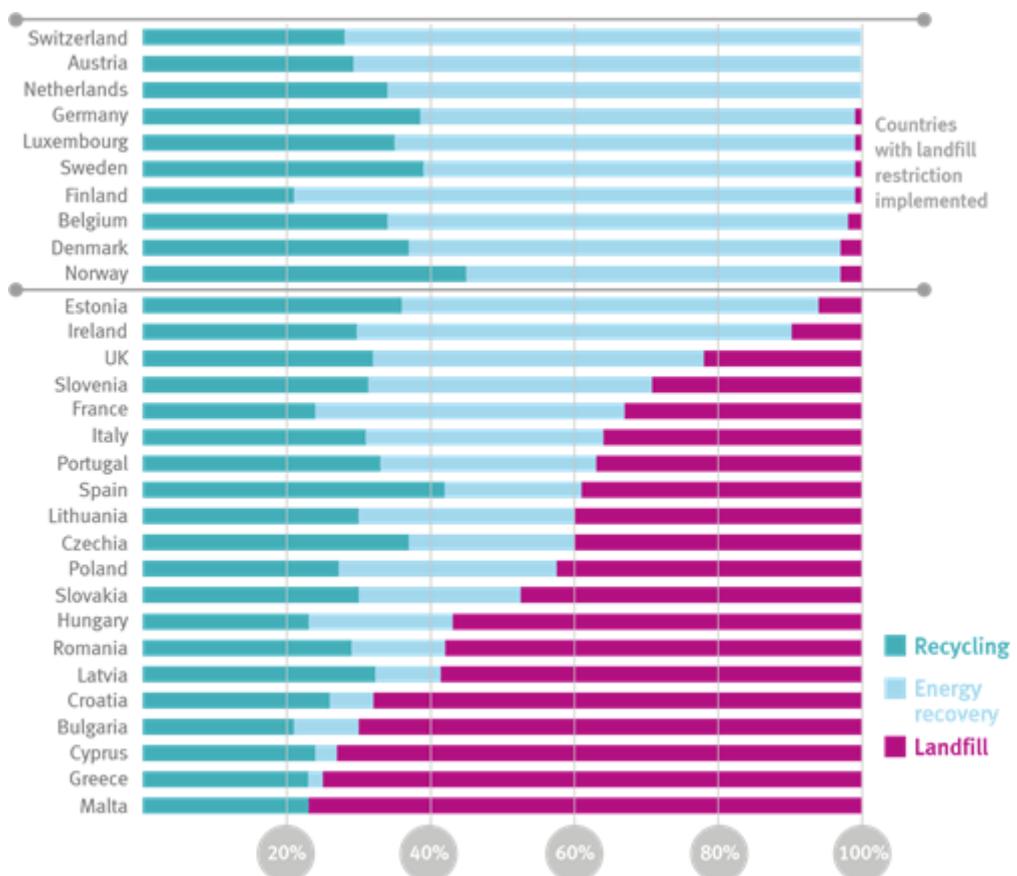
Slika 25. Prikaz potražnje za određenim tipovima polimernih materijala u 2017. i 2018. godini u Europskoj uniji¹⁸

Pošto plastični otpad predstavlja problem današnjice, potrebno je omogućiti recikliranje i energijsku uporabu plastičnog materijala te na taj način omogućiti ostvarivanje novih resursa. Potrebno je znati da nisu svi plastični proizvodi istog vijeka trajanja. Neki plastični proizvodi imaju životni vijek manji od godinu dana (primjerice ambalaža, plastični pribor za jelo), neki imaju do 15 godina, a neki čak i 50 godina. Na kraju njihovog životnog ciklusa, plastični otpad

bi se trebao prikupljati i obrađivati, no još uvijek u svijetu najveća količina plastičnog otpada završava nekontrolirano i bez prethodne obrade u okolišu.

Odlagališta otpada osim što zauzimaju veliku površinu, stvaraju neugodne mirise, dolazi do otpuštanja stakleničkih plinova, kao i procjednih voda što nije dobro za živi svijet. Također, odlagališta otpada predstavljaju gubitak zemljišta i resursa, tako da se ovaj način zbrinjavanja plastičnog otpada ne smatra dugoročnim i održivim rješenjem za gospodarenjem bilo kakvim otpadom.

Pojedine zemlje Europske unije zajedno s Norveškom prijašnjih su godina zabranile odlaganje plastičnog otpada te na taj način omogućile dobivanje korisnih sirovina iz tog otpada. Ta zabrana je omogućila da Švicarska, Austrija i Nizozemska gotovo nisu imale odlaganje plastičnog otpada 2018. godine (slika 26). Uz njih se još nalaze Njemačka, Švedska, Luksemburg, Finska, Belgija, Danska i Norveška koje imaju vrlo male postotke odlaganja plastičnog otpada. Navedene zemlje su se okrenule dobivanju resursa iz navedenog otpada, putem recikliranja i energijske uporabe.



Slika 26. Prikaz upravljanja plastičnim otpadom nakon sakupljanja u 2018. godini u zemljama Europske unije¹⁸

Hrvatska je i nakon četiri godine od ulaska u Europsku uniju na začelju ovog poretku. I dalje se više 70 % plastičnog otpada odlaže na odlagališta i time se ne iskorištavaju prihodi Europske unije u cilju reguliranja i obrade otpada u svrhu dobrog gospodarenja otpadom. U tih sedam godine članstva u Europskoj uniji Hrvatska po pitanju plastičnog otpada praktički ništa nije učinila, jer od 2014. godine do 2018. godine ona je imala raspon od nekih 73 % do 78 % plastičnog otpada koje je išlo na odlagališta.

Jednokratna plastika stvara široku lepezu ekoloških problema. U skladu s novim planovima Europske unije, do 2030. godine sva će plastična ambalaža na tržištu EU biti prikladna za recikliranje uz to će se smanjiti potrošnja plastike za jednokratnu upotrebu jer upravo ona čini najviše plastičnog otpada koji se najbrže stvara.

Da bi oporaba otpada bila uspješna, potrebno je omogućiti odvojeno sakupljanje otpada. Odvojeno sakupljanje je sakupljanje otpada prema njegovoj vrsti i svojstvima kako bi se olakšala obrada i sačuvala vrijedna svojstva otpada. Republika Hrvatska obvezala je se putem nadležnih tijela osigurati odvojeno sakupljanje otpadnog papira, plastike, metala, stakla,

električnog i elektroničkog otpada, otpadnih baterija i akumulatora, otpadnih vozila, otpadnih guma, otpadnih ulja, otpadnog tekstila i obuće i medicinskog otpada do 1. siječnja 2015. godine.²² Također, izvršno tijelo jedinice lokalne samouprave dužno je osigurati izvršenje obveze odvojenog prikupljanja problematičnog otpada, biorazgradivog otpada, otpadnog metala, stakla, plastike, tekstila te krupnog komunalnog otpada na način da prvenstveno osigura postavljanje spremnika za odvojeno sakupljanje otpadnog materijala. Hrvatska se susreće upravo i s ovim problemom, ne pružanja stanovnicima mogućnosti potpunog odvajanja otpada, a upravo to dalje diktira bilo kakvu vrstu uporabe. Ukoliko otpad nije prikupljen na pravilan način on se ne može uporabiti ili je razvrstavanje skupo.

5. GOSPODARENJE PLASTIČNIM OTPADOM

Trenutna proizvodnja, upotreba i odlaganje plastike ne omogućava uspješno ostvarivanje gospodarske koristi koju donosi „kružni“ pristup te životni ciklus plastike ima štetno djelovanje na okoliš. Za mogućnost funkcioniranja ovako složenog vrijednosnog lanca potrebno je omogućiti suradnju svih ključnih dionika, od proizvođača plastike do subjekata koji se bave recikliranjem, trgovca i potrošača. Potrebne su i inovacije, zajednička vizija kako bi se ulaganja pravilno usmjerila. Industrija plastike vrlo je važna u svim zemljama Europske unije i općenito u svijetu. Ona je prilika za inovacije, konkurentnost i otvaranje radnih mesta, naravno u skladu s ciljevima obnovljive strategije Europske unije za industrijsku politiku. Jedno od tijela Europske unije, Europska Komisija 2015. godine donijela je akcijski plan EU-e za kružno gospodarstvo. U njemu je identificirala plastiku kao ključni prioritet, a 2017. godine Komisija je potvrdila da će se usmjeriti na proizvodnju i upotrebu plastike te raditi na cilju osiguravanja mogućnosti recikliranja za svu plastičnu ambalažu do 2030. godine.²³

Velike količine plastičnog otpada uzrokuje plastika za jednokratnu upotrebu, tj. ambalažu i druge namjene gdje se plastika odbaci nakon jedne upotrebe. To uključuje malu ambalažu, vrećice, čaše za jednokratnu upotrebu, poklopce, slamke i sl. Mikroplastika je još jedan problem današnjice. Ti vrlo mali fragmenti veličine do 5 mm akumuliraju se u moru gdje morski svijet lako proguta tu plastiku, zamjenjujući ju za hranu. Mikroplastika na taj način ulazi u hranidbeni lanac, a u novijim istraživanjima pronađena je u zraku, vodi za piće te namirnicama kao što su sol i med.²³ Uz mikroplastiku i predmeti od plastike za jednokratnu upotrebu glavni su izvor onečišćena u morima.

Vizija Europske unije o uspješnom gospodarenju polimernim otpadom koja je već u punoj snazi i primjeni u nekim zemljama, a u nekim će tek biti, obuhvaća sljedeće stavke:

- Plastika i proizvodi koji sadržavaju plastiku osmišljeni su kako bi se omogućila veća trajnost, ponovna upotreba i recikliranje visoke kvalitete. Sva plastična ambalaža stavljena na tržište EU-a mora biti ponovno iskorištena, odnosno reciklirana na troškovno učinkovit način.
- Promjene u proizvodnji i dizajnu omogućuju više stope recikliranja plastike za sve ključne primjene.

- Kapacitet EU-a za recikliranje plastike znatno se proširuje i osvremenjuje i na taj način omogućava otvaranje velikog broja novih radnih mesta.
- Poboljšanim odvojenim prikupljanjem, ulaganjem u inovacije i vještine omogućuje da se što manje otpada odvodi na uporabu u inozemstvo.
- Tržište za recikliranu i inovativnu plastiku uspješno je uspostavljeno, jer se sve više u određene proizvode ugrađuje neki reciklirani sadržaj.
- Povećanim recikliranjem plastike smanjuje se ovisnost Europe o uvozu fosilnih goriva kao i smanjenje emisije ugljikovog dioksida.
- Europa potvrđuje svoj vodeći položaj u području opreme i tehnologije za razvrstavanje i recikliranje.
- Građani su svjesni potrebe izbjegavanja otpada te djeluju na odgovarajući način. Potrošačima se podiže svijest o mogućnostima dobrog rukovanja polimernim otpadom te na taj način i oni uspješno sudjeluju u tranziciji. Mnogi poduzetnici navedeno vide kao poslovnu priliku sprječavanje stvaranja plastičnog otpada.
- Ispuštanje plastike u okoliš znatno se smanjuje, a razvijaju se i inovativna rješenja o sprječavanju unošenja mikroplastike u more.
- Europska unija preuzima vodeću ulogu u globalnoj dinamici, a zemlje se angažiraju i surađuju kako bi se zaustavio tok plastike u oceane.²³

Da bi ova strateška vizija bila ostvariva potrebno je djelovanje svih sudionika u vrijednosnom lancu plastike, od proizvođača i dizajnera plastike, preko robnih marki i trgovaca, do subjekata koji se bave recikliranjem.

Europska unija donijela je obavezu zemljama članicama da do 2020. godine moraju reciklirati 50 % komunalnog otpada, 55 % do 2025. godine, 60 % do 2030. godine i 65 % do 2035. godine. Prema statističkim podacima u Europskoj uniji svaki građanin proizvodio je 2016. godine oko 480 kg komunalnog otpada. Odlaganje i postupanje s tim otpadom veliki je problem za sve zemlje članice, napose za one zemlje koje još uvijek imaju niske stope ponovne upotrebe, odnosno pametnog korištenja komunalnog otpada. Tako je Hrvatska jedna od zemalja koje je Europska Komisija upozorila na vrlo vjerojatno nemogućnost ispunjavanja cilja da do 2020. godine recikliraju i pametno zbrinjavaju 50 % komunalnog otpada, jer je Hrvatska 2016. godine bila na tek 21 % recikliranja komunalnog otpada. Dakle, 2016. godine 78 % komunalnog otpada, završavalo je na odlagalištima otpada, pa se tako Hrvatska svrstava u zemlje koje otpad tretiraju kao smeće, a ne kao izvor resursa, odnosno kao sirovinu.

Problem plastike u Hrvatskoj je nedovoljno odvajanje otpada, a ono što se razdvaja nema tko preuzeti. Zbog nagomilavanja plastike, Hrvatska ju mora izvoziti, što predstavlja značajno skup način „rješavanja“ problema plastike. Primjerice, sva prikupljena plastika u Zagrebu mora ići na sortiranje, a sortiranje usporava i poskupljuje reciklažu te pri tome svega 10 % do 25 % je iskoristivog otpada u toj plasti. Hrvatska je trenutno na razini Belgije od prije 20 godina. Belgiji je bilo potrebno 20 godina edukacije i odvajanja otpada da bi došli do današnjeg standarda, gdje recikliraju preko 80 % komunalnog, pa time i plastičnog otpada. U Hrvatskoj prikupljena plastika ide dalje u prodaju tvrtkama koje se bave reciklažom. Hrvatska još uvijek odlaze velike količine otpada na odlagališta pošto je to jeftinije, iako se to neće moći vječno raditi.

Prema direktivi Europske Komisije do 1. siječnja 2020. godine odlagališta je bilo potrebno sanirati. Međutim, odlagališta nisu još sanirana i zatvorena. Prema postojećem Pravilniku o načinima i uvjetima odlaganja otpada, odlagališta su razvrstana u tri kategorije, pa tako ona koja nisu ili su najmanje usklađena s Pravilnikom trebaju biti zatvorena. Problem Hrvatske je nepostavljena infrastruktura, jer ne postoji dovoljno centara za gospodarenje otpadom. Dva postoje u Istarskoj i Primorsko-goranskoj županiji, međutim to nije dovoljno, Hrvatska će izvoziti otpad u susjedne zemlje, što se dobro naplaćuje, sve dok ne omogući veći broj centara za gospodarenje otpadom.

Mjere koje Europska unija donosi zemljama članicama pa tako i Hrvatskoj koja se nalazi u problemima zbog neispunjavanja tih mera, obuhvaćaju: poboljšanje rentabilnosti i kvalitetu reciklirane plastike, smanjenje plastičnog otpada i bacanja plastike, poticanje ulaganja i inovacija u pogledu rješenja povezanih s kružnim gospodarstvom, usmjeravanje mera na svjetskoj razini.

Da bi se u Hrvatskoj razvio dobar sustav kružnog gospodarenja plastičnim otpadom koji bi uvelike doprinio razvoju industrije u Hrvatskoj potrebno je za početak od nacionalnih i regionalnih tijela dobiti potrebne informacije o vrijednosti i isplativosti bavljenja ovakvom vrstom posla. Nacionalna i regionalna tijela pozivaju se na podizanje svijesti o nekontroliranom bacanju otpada, ubrzanim prikupljanju otpada, posebno u blizini obale, te poboljšanju koordinacije među tijelima nadležnim za gospodarenje otpadom te za vodni i morski okoliš. Svakako, Hrvatska kao turistička zemlja mora voditi računa o svojoj obali, jer je upravo ona svake godine sve više zagadlena plastičnim otpadom. Ona treba razmotriti uvođenje programa proširene odgovornosti proizvođača, posebno kako bi se osigurali poticaji za prikupljanje odbačenog ribolovnog alata kao što uspješno provodi povratnu naknadu za spremnike napitaka.

Nacionalna i regionalna tijela moraju dati prednost recikliranoj plastici i plastici koja se može ponovo upotrijebiti u javnoj nabavi i na taj način uz određena nagrađivanja korisnicima takve vrste plastike polako podizati svijest građana. Moraju prednost dati oporabi i recikliranju pred odlaganjem i spaljivanjem. Ovaj problem velikog odlaganja plastičnog otpada može biti veliko rješenje u razvoju industrije u Hrvatskoj. Hrvatska treba novac koji povlači iz EU fondova pravilno iskoristiti, treba stvoriti dobru infrastrukturu koja će omogućavati lako i odvojeno prikupljanje otpada te potom povećati troškove odlaganja i spaljivanja otpada u svrhu promicanja recikliranja plastičnog otpada i sprječavanja njegovog nastanka.²³

Dobro postavljenog kružno gospodarstvo u Hrvatskoj omogućuje podupiranje integriranog, prekograničnog kružnog gospodarstva u području plastike.

6. RASPRAVA I ZAKLJUČAK

Razlog zašto se današnje doba naziva plastičnim dobom rezultat je velike primjene organskih sintetičkih plastičnih materijala. Osim što je plastični materijal zamijenio materijale kao što su drvo, staklo, papir i metal, omogućio je i razvoj suvremene civilizacije u pogledu elektronike, medicine, ambalaže, automobilske industrije i sl. Iz same činjenice da je 2018. godine proizvodnja plastike u svijetu iznosila oko 360 milijuna tona vidljivo je koliko je današnje društvo zapravo ovisno o plastici. Svaka proizvodnja povezana je utroškom sirovina i energije. Za proizvodnju je nužna energija, a posljedica svake proizvodnje je otpad. Proizvodnja bez utroška energije i stvaranja otpada je nemoguća, a najbolji rezultati se postižu minimaliziranjem proizvodnih troškova i količine otpada. Ovako velika proizvodnja plastike uzrokuje i velike količine plastičnog otpada kojim je potrebno dobro gospodariti u svrhu sprječavanja onečišćenja. U tom pogledu najvažnija je uporaba plastičnog otpada koja za glavne ciljeve ima smanjenje uporabe resursa, smanjenje otpada i zaštitu okoliša. Uporaba nekad nije poželjna, jer ukoliko je potrošnja resursa za uporabu veća od one za primarnu proizvodnju, uporaba nema ni gospodarskog ni ekološkog opravdanja. Još uvijek je odlaganje najčešći oblik zbrinjavanja plastičnog otpada. To je najjeftiniji ali najmanje poželjan način zbrinjavanja plastičnog otpada. Bitno je znati da odlaganje plastičnog otpada znači ekonomsku, ali i ekološku štetu, iako je plastični otpad neutralan i pridonosi stabilnosti odlagališta. Njegova nerazgradljivost na odlagalištima je prednost, a ne nedostatak jer nema emisije plinovitih i kapljevitih onečišćenja. Odlaganje otpada treba izbjegavati ali bez njih se ipak ne može, jer kod svih načina uporabe otpada ima ostataka koji se moraju nekamo odložiti.

7. LITERATURA

- 1 T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
- 2 C. Hall, Polymer Materials, J. Wiley & Sons, New York, 1991
- 3 B. Andričić, Polimerni materijali, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split 2020.
- 4 Z. Janović, Polimerizacija i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehologa, Zagreb, 1997.str. 335.
- 5 URL: http://repositorij.fsb.hr/638/1/29_06_2009_Rakvin_Marko.pdf (25. 8. 2020.)
- 6URL:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/skriptaKARAKTERIZACIJA_MATERIJALA-skripta.pdf (25. 8. 2020.)
- 7 A. Rogić, I. Čatić, D. Godec, Polimeri i polimerne tvorevine, Društvo za plastiku i gumu, Zagreb, 2008, str. 92-112.
- 8 URL: <https://www.statista.com/statistics/968808/distribution-of-global-plastic-production-by-type/?fbclid=IwAR3lq-dnDr0wiyJvs904Ke7O4N6cYVvA79-1M-MaMDCdSCMbWfUo5Fs-0-E>, (10. 9. 2020.)
- 9 M. Šercer, D. Opsenica, G. Barić, Oporaba plastike i gume, mtg topograf, Zagreb, 2000, str. 38-46.
- 10 URL: <https://zeleni-val.com/oznake-na-ambalazi/> (28. 8. 2020.)
- 11URL:https://www.fzoeu.hr/hr/gospodarenje_otpadom/red_prvenstva_gospodarenja_otpadom/ (28. 8. 2020.)
- 12 M. Erceg, Oporaba plastike, skripta za vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2017.
- 13 Z. Hrnjak-Murgić, Gospodarenje polimernim otpadom, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- 14 M. Erceg, Oporaba plastike, ppt predavanja, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, (<https://www.ktf.unist.hr/index.php/knjiznica-3/repozitorij-265?start=20>). (14. 9. 2020)
- 15 A. Azapagic, A. Emsley, I. Hamerton, Polymers, the Environment and Sustainable Development, J. Wiley & Sons, Chichaster, 2003
- 16 J. Bonato, Đ. Šabalja, Tehnologički razvoj i prve primjene polimernih materijala, Pomorstvo, vol.26 (2012) 307-313, doi: <https://hrcak.srce.hr/94034>.

17 URL: <https://www.statista.com/> (10. 9. 2020)

18 URL: https://www.plasticseurope.org/application/files/9715/7129/9584/FINAL_web_version_Plastics_the_facts2019_14102019.pdf (12. 9. 2020.)

19 URL: https://www.plasticseurope.org/application/files/5315/1689/9286/2009CompellingFacts_PubSept2009.pdf (17. 9. 2020.)

20 URL: https://www.plasticseurope.org/application/files/3715/1689/8308/2015plastics_the_facts_14122015.pdf (17. 9. 2020.)

21 URL: https://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf (17. 9. 2020.)

22 URL: <https://mzoe.gov.hr/o-ministarstvu-1065/djelokrug-4925/otpad/odvajanje-otpada/1278> (28. 8. 2020.)

23 Evropska strategija za plastiku u kružnom gospodarstvu, URL: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/HR/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0028&from=HR> (14.9.2020.)