

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

ZBRINJAVANJE POLIMERNOG OTPADA

Studij: **EKOINŽENJERSTVO**

Predmetni nastavnik:

Dr. sc. Zlata Hrnjak – Murgić, red. prof.
zhrnjak@fkit.hr

OSNOVNA PODJELA POLIMERA

• Prema **mehaničkim** svojstvima:

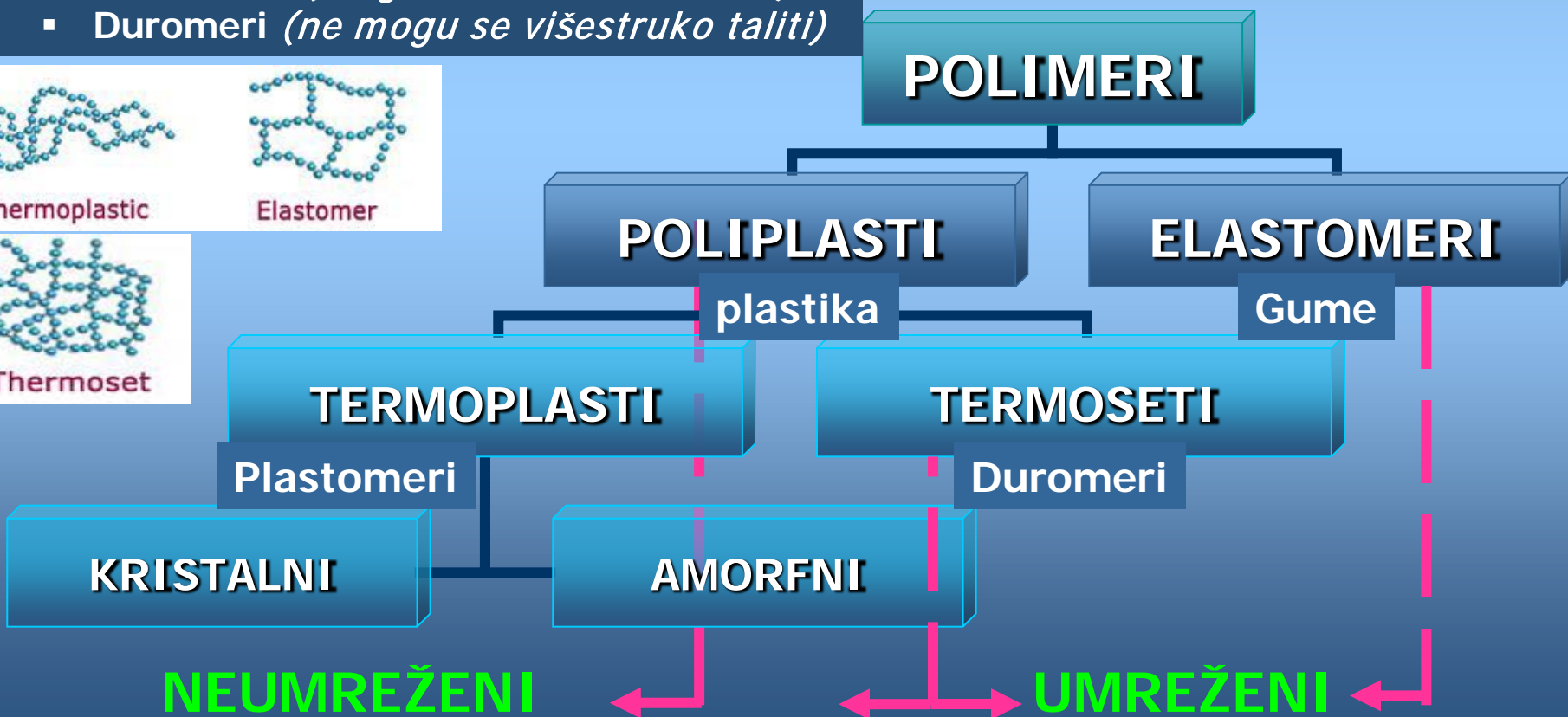
- prekidna čvrstoća, prekidno istežanje, žilavost, tvrdoća ...

Poliplasti – podliježu plastičnoj deformaciji - **Plastična svojstva**

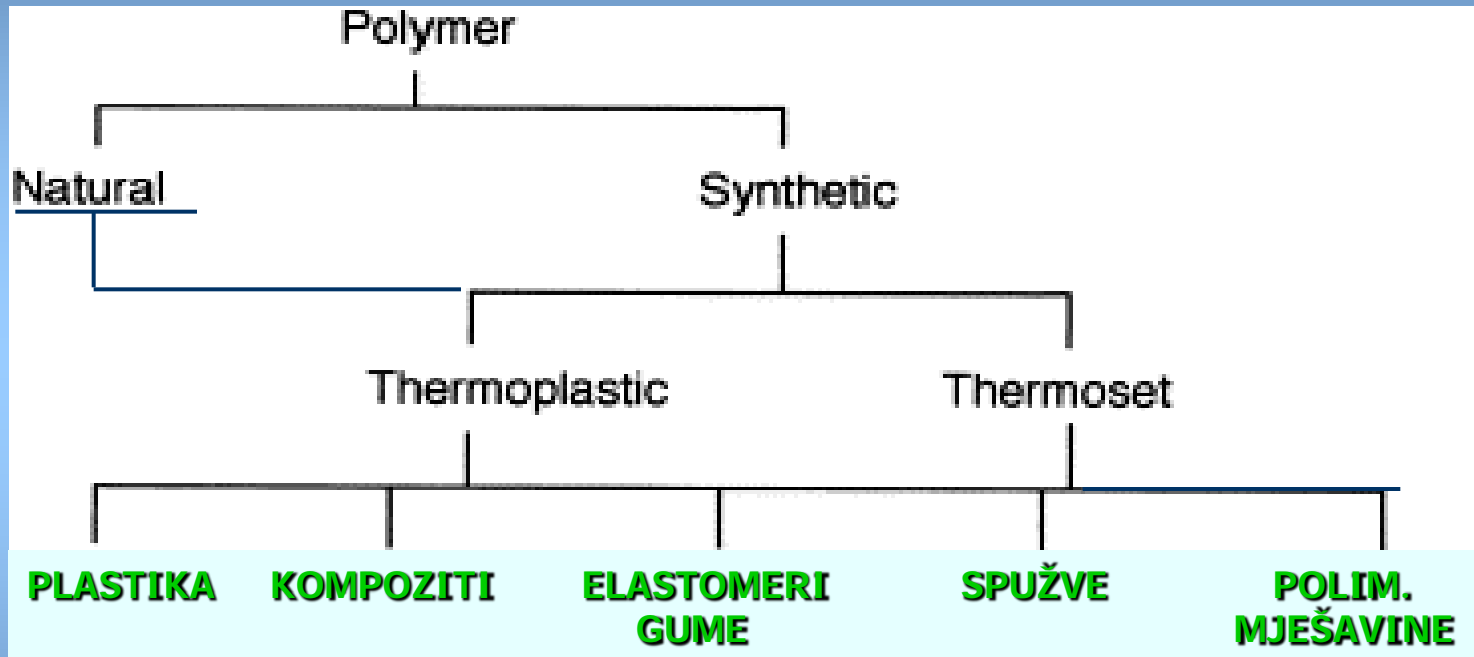
Elastomeri – podliježu elastičnoj deformaciji - **Elastična svojstva**

Prema **toplinskim** svojstvima

- Plastomeri (*mogu se višestruko taliti*)
- Duromeri (*ne mogu se višestruko taliti*)



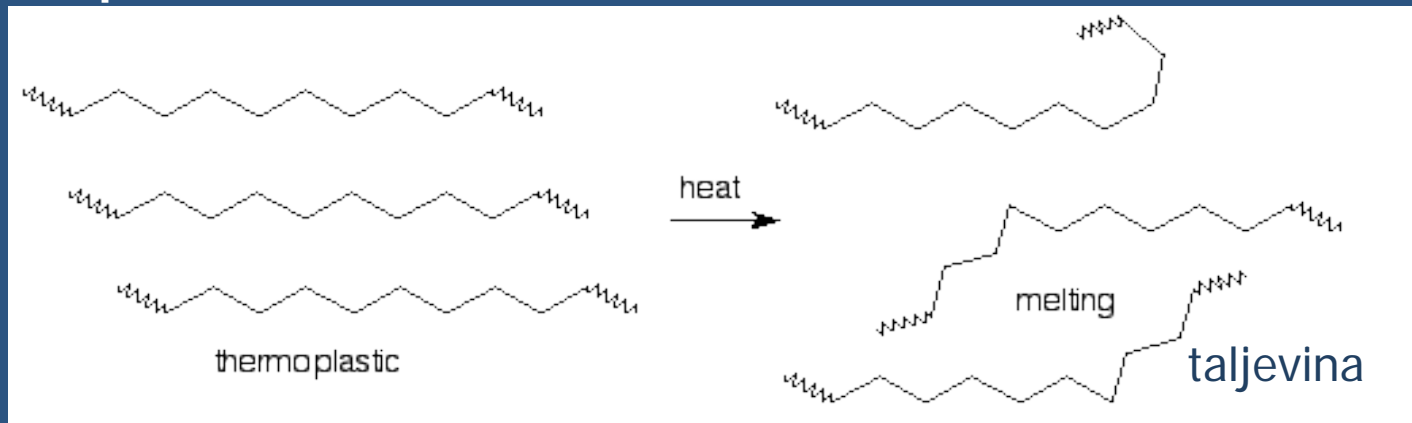
PODJELA PREMA PORIJEKLU MATERIJALA te PREMA VRSTAMA POLIMERNIH MATERIJALA



POLIMERNIH MATERIJALA

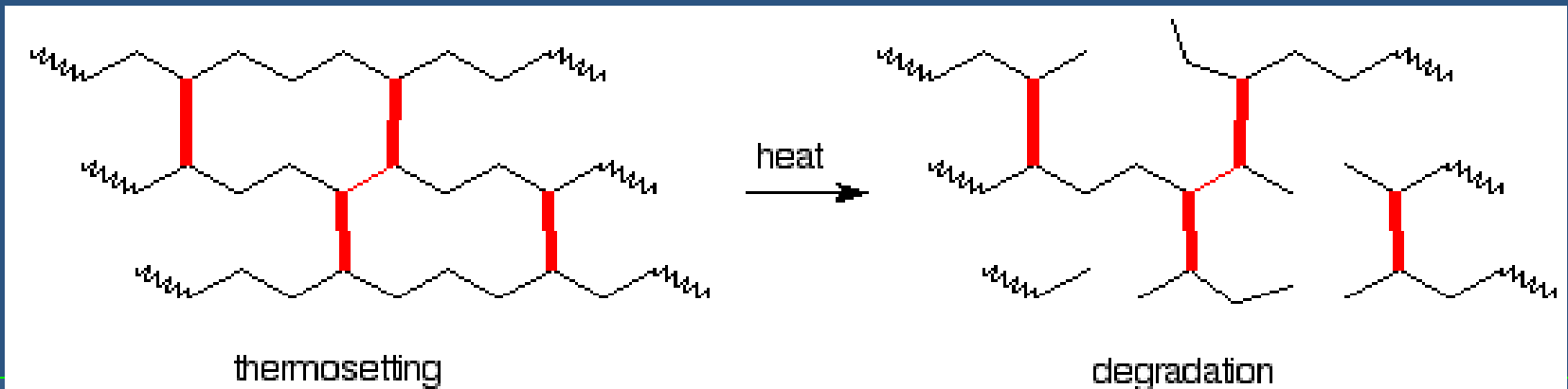
- **Termoplasti (plastomeri) ili plastika** nastaju **adicijskom** polimerizacijom. Prema strukturi lanaca mogu biti **linearni i/ili razgranati** polimeri.
- Mogu se višestruko taliti jer zagrijavanjem do temperature mekšanja i taljenja **ne mijenjaju kemijska** svojstva. Oblikuju se u krajnji proizvod taljenjem.
- **Mogu se mehanički reciklirati**, tj. višestrukim taljenjem.
- U ovu skupinu polimera ubrajaju se sljedeći najčešće korišteni polimeri:
polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil klorid) (PVC), poli(etilen tereftalat) (PET).

Upotreba za ambalažu (boce, folije), razne posude, vlakna i ostale plastične proizvode.



- **Termoseti (duromeri) ili (termoreaktivne smole)** nastaju **kondenzacijskom** polimerizacijom. Prema strukturi lanaca mogu biti **linearni**, a češće su **umreženi** polimeri. Ne mogu se **taliti nakon procesa sinteze**.
- Za duromere je karakteristično da se **reakcija polimerizacije odvija istovremeno tijekom procesa oblikovanja (prerade) proizvoda u kalupu** gdje dolazi do kemijske reakcije monomera, preko krajnjih funkcionalnih skupina (-OH, -COOH), koje se povezuju u molekulu polimera i potom se **umrežavaju**.
-
- Mogu se kemijski reciklirati i/ili energetski oporaviti.
- U ovu skupinu polimera ubrajaju se: **poliesterske, poliakrilne, poliuretanske, polialkilne, epoksi te fenolne smole**.

Upotrebljavaju se za dobivanje boja, lakova, ljepila, plastike.



Elastomeri nastaju **adicijskom** polimerizacijom, **linearni i/ili razgranati** polimeri, koji se tijekom procesa oblikovanja (prerade) u proizvod u kalupu vulkaniziraju i postaju umreženi, **elastični materijali**.

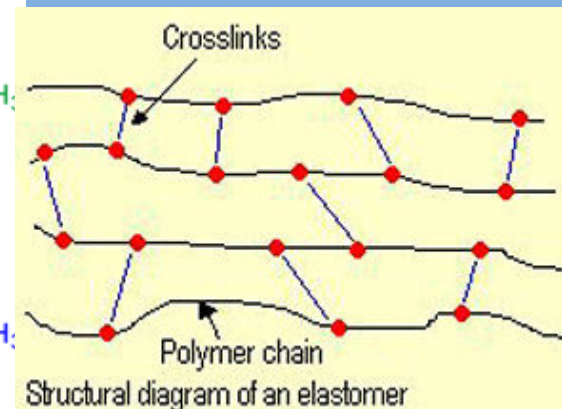
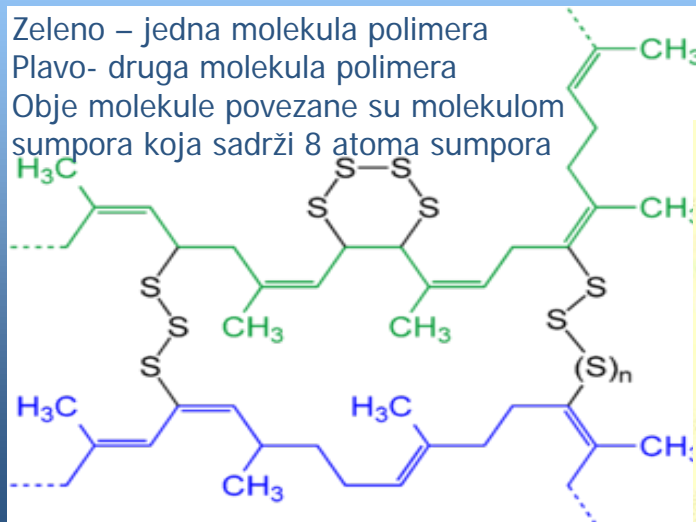
Elastičnost je svojstvo materijala da se uslijed deformacije uzrokovane djelovanjem vanjske sile vrati u svoj prvotni oblik po prestanku djelovanja sile.

Mogu se kemijski reciklirati, energetski oporaviti i **mehanički reciklirati** mljevenjem u prah.

U ovu skupinu polimera ubrajaju se gume/kaučuci:

poliizopren (sintetski ili prirodni kaučuk) (NR), polibutadien (BR), poliizobutilen (IR), polikloropren (CR), stiren-butadien (SBR), poliuretanski (PUR) i silikonski kaučuk te etilen-propilen dien (EPDM).

Vulkanizacija je proces umrežavanja gdje se **kemijski međusobno povezuju** molekule polimera na povišenim temperaturama uz **umreživač** (sumpor, peroksid, ...) tijekom prerade/ oblikovanja proizvoda u kalupu.



POLIMERE RAZLIKUJEMO (dijelimo)

1. Kemijski sastav

- olefinski polim.
- poliesteri
- poliuretani

2. Struktura lanca:

2. a) Molekulske mase

- niske (1 -20 tisuća)
- srednje (20- 300 tisuća)
- ultra velike (400 tis. -2 mil)

2. b) Raspodjela molekul. masa

- uska
- široka

2. c) Neumreženi

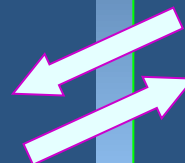
linearni
razgranati
homopolimeri
kopolimeri
cijepljeni kopolimeri

Umreženi

guste mreže
labave mreže

SVOJSTVA

- mehanička
- kemijska
- fizička
- optička
- električna



SVOJSTVA POLIMERA
-važan jer određuju područje primjene, tj. vrstu proizvoda i njegovu kvalitetu.

HOMOPOLIMERI

- polimerni lanac se sastoji od jedne vrste monomera,
- linearni i razgranati



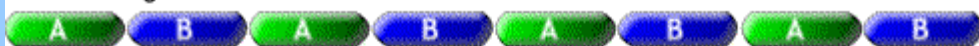
-linearni



- razgranati

KOPOLIMERI - polimerni lanac se sastoji od više različitih monomera – imaju različit kem. sastav, - linearni i razgranati – imaju različitu strukturu molekule

Alternating **kopolimer**



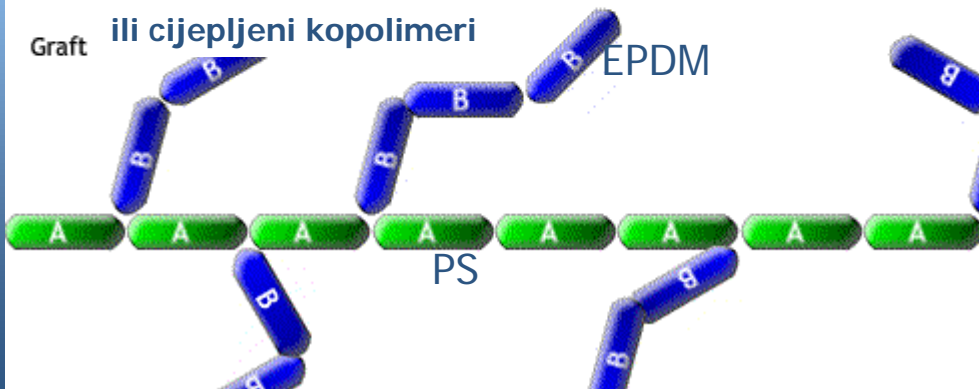
Block **kopolimer**



Random **ili nasumični kopolimer**



Graft **ili cijepljeni kopolimeri**



Izmjenično raspoređene monomerne jedinice, **alternirajući kopolimer**

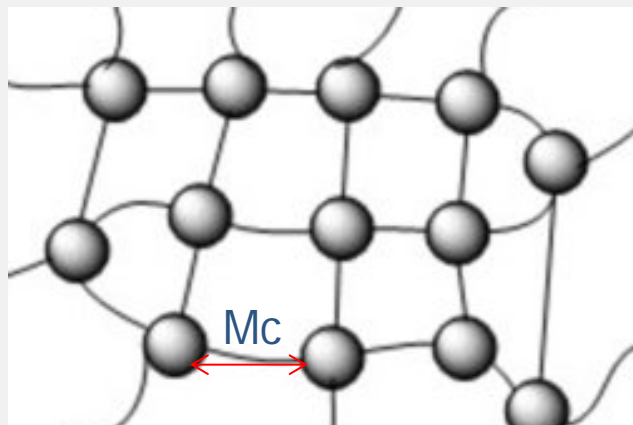
monomerne jedinice povezane u blokove, **blok kopolimer**

Nasumično raspoređene monomerne jedinice, **nasumični kopolimer**

Glavni lanac jedna vrsta polimera (PS), grane su od drugog polimera (EPDM)

UMREŽENI POLIMERI

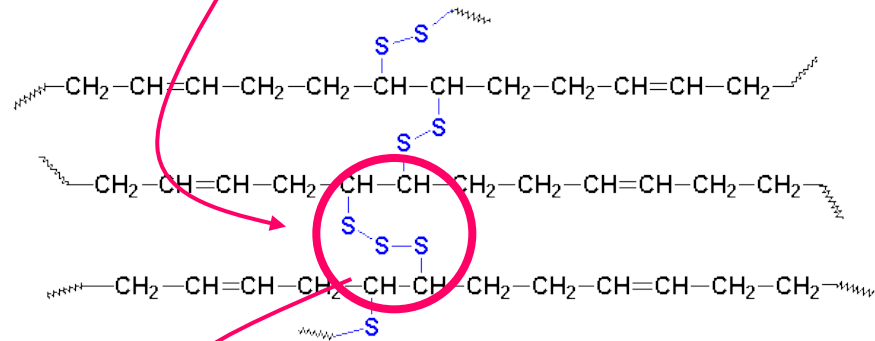
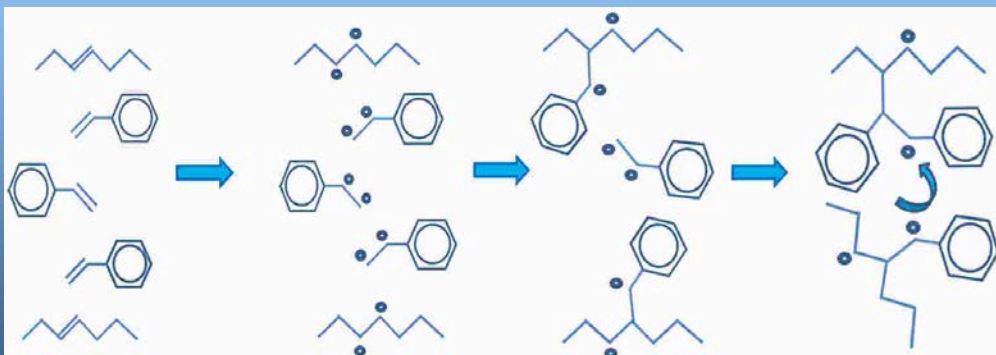
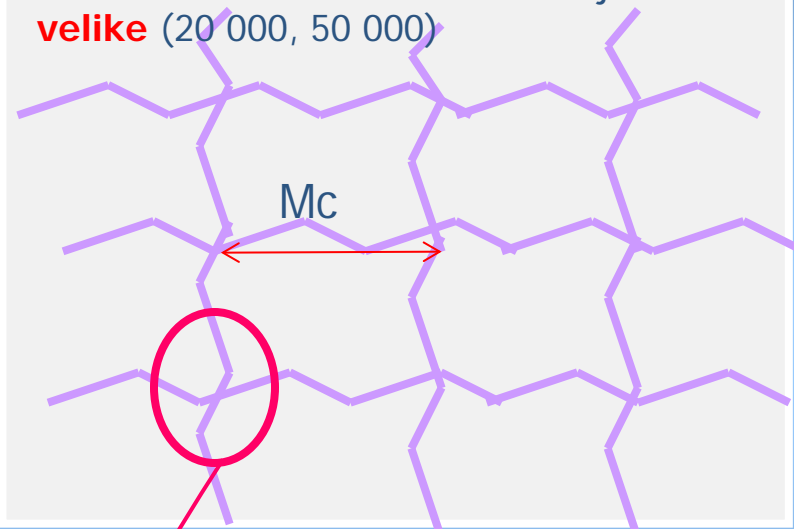
GUSTE MREŽE
DUROMERI - iznimno tvrde



Molekulske mase između umreženja su **male** ponekad kao monomerne jedinice jer polimeri nastaju stupanjskom polimerizacijom

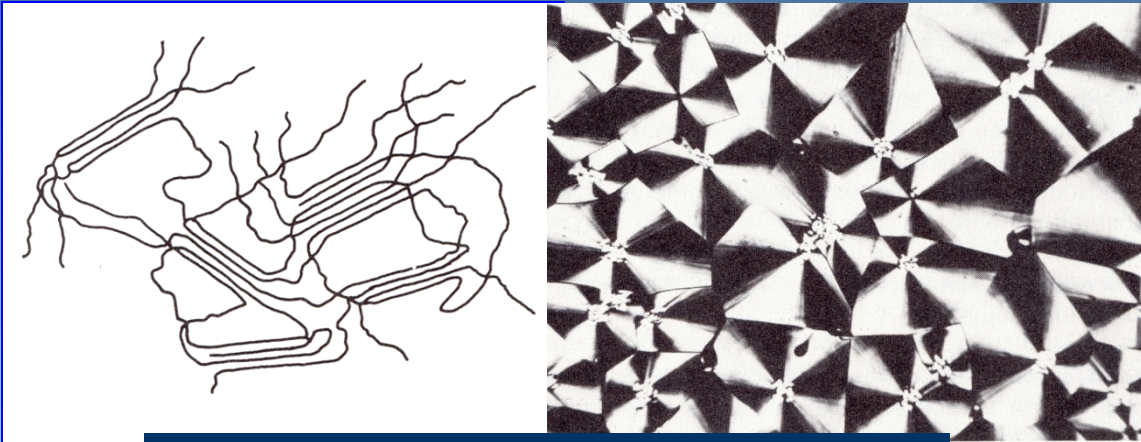
LABAVE MREŽE
GUMA - iznimno elastične

Molekularne mase između umreženja su **velike** (20 000, 50 000)



Čvor umreženja

KRISTALNI POLIMERI

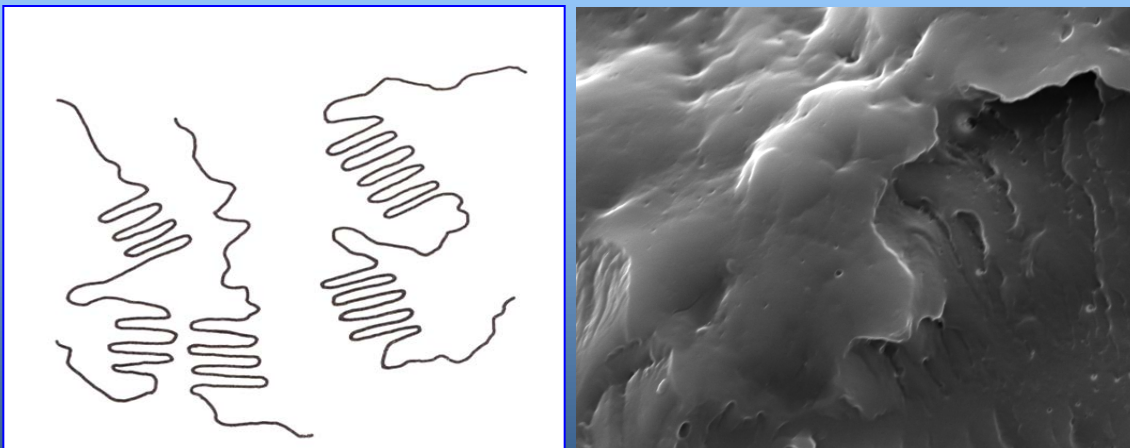


Linearni polimeri mogu biti kristalni

SVOJSTVA:

- čvrst
- tvrd
- nije elastičan
- T_c i T_m

AMORFNI POLIMERI

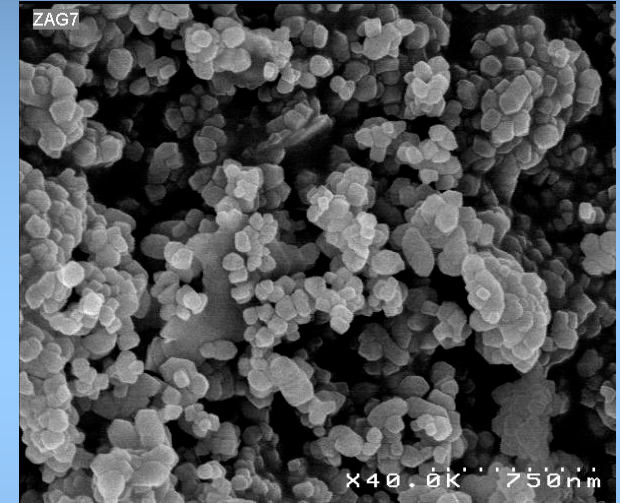
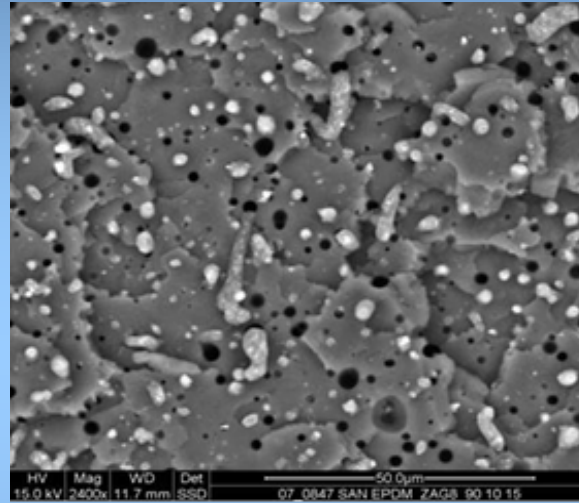
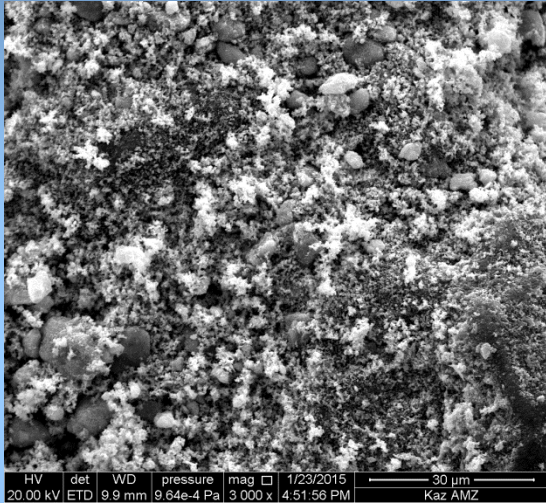


Razgranati polimeri mogu biti amorfni

SVOJSTVA:

- niska čvrstoća
- niska tvrdoća
- jako elastičan
- T_g

SEM mikrografi



**polimerni kompozit
-mješavina polimera
i punila**

**polimerne mješavine
- mješavina dvaju
polimera**

punila

KARAKTERIZACIJA POLIMERA – PROIZVODA / RECIKLATA

Podrazumijeva određivanje svojstva standardnim tehnikama prema ISO normama, a određuju/definiraju vrstu proizvoda, njegovu primjenu i kvalitetu.

SVOJSTVA

- **Mehanička** – čvrstoće, tvrdoća, elastičnost
- **Kemijska** – topljivost, kem. postojanost, gorivost..
- **Fizička** – viskoznost, gustoća...
- **Optička** – transparentnost
- **Električna** – vodljivost, nevodljivost ..

Tehnike karakterizacije su:

- ✓ **Mehaničke** - test naprezanja, žilavosti ..
- ✓ **Spektroskopske** - NMR, FTIR, UV
- ✓ **Toplinske** - DSC, TGA, DMA
- ✓ **Mikroskopske** - SEM, TEM
- ✓ **Rendgenska difrakcija** - X-ray

Specifikacija proizvoda

ALPRO-ATT

PEHD CIJEVI

PEHD cijevi izrađuju se u crnoj boji, sa četiri uzdužno koekstrudirane linije čija boja ovisi o namjeni cijevi. Koriste se za:

- ▶ Transport tekućina (opskrba pitkom vodom, odvodnja oborinskih voda)
- ▶ Transport plina

Isporuka PEHD cijevi do promjera DN 110 vrši se u kolotovima dužine 100 metara, a od promjera DN 110 u šipkama dužine 6 ili 12 metara.

Materijal Izrađene su od polietilena visoke kakvoće (PEHD), stoga ih odlikuju odlična fizička i kemijska svojstva. Njihovom rukovanju i polaganju pogoduje mala specifična težina, te vrlo visoka savitljivost i fleksibilnost. Imaju glatku stijenku, koja sprječava taloženje i razne druge naslage. Apsolutno su vodonepropusne, otporne na kemikalije i kiseline, te imaju veliku otpornost na udarce (visoka čvrstoća i žilavost).

Standard sukladno zahtjevima norme HRN EN 12201

Kvalitet u skladu sa DIN 8074

Označavanje ▶ proizvođač
▶ naziv proizvoda
▶ nazivni - vanjski promjer
▶ standardni omjer dimenzija (SDR)
▶ radni tlak
▶ materijal
▶ oznaka standarda

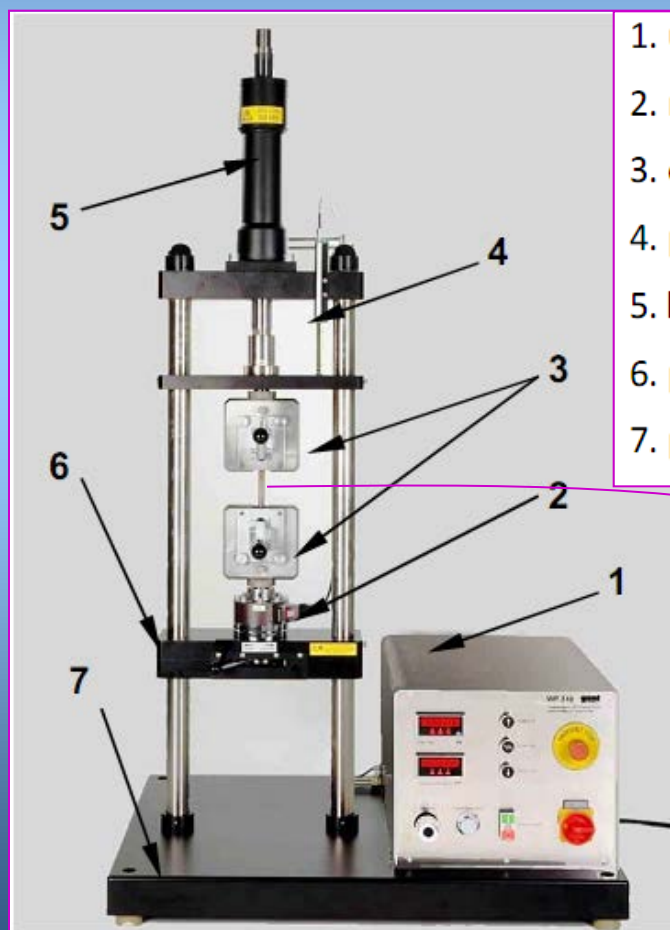
OSNOVNE ZNAČAJKE MATERIJALA

SVOJSTVO	STANDARD	JED. MJERE	VRIJEDNOST	
			PE 80	PE 100
Gustoća	ISO 1183	kg/m ³	990 - 950	> 950
Maseni protok taline MFR 190/5	ISO 1133	g/10min	0,4 - 1,3	0,2 - 0,5
Čvrstoća	ISO 527	N/mm ²	> 18	> 23
Modul elastičnosti	ISO 527	N/mm ²	> 600	> 1000
Toplinska rasteljivost	ASTM D696	K ⁻¹	(1,3 - 2) x 10 ⁻⁴	(1,3 - 2) x 10 ⁻⁴
Toplinska provodljivost 20°C	DIN 52 612	W/mK	0,4	0,4
Pečirski el. otpor	DIN 53 482	Ω	> 10 ¹¹	> 10 ¹¹

- Polimerima se određuju različita **svojstva** koja su od ključne važnosti za **njihovu preradu i krajnju primjenu**.
- **Kemijska svojstva** su topljivost, postojanost (starenje) - određuje da li je neki polimer postojan na povišenim temp. odnosno na sunčevo (UV) zračenje što je značajno kod vanjske primjene materijala.
- **Fizikalna svojstva** su: gustoća, temp. taljenja, viskoznost. Polimeri uglavnom imaju nisku gustoću, lagani su, što npr. utječe na masu automobila (*sadrži veliki udio plastike*) čime se znatno snižava potrošnja benzinskog goriva i znatno se smanjuje onečišćenje okoliša.
- **Mehanička svojstva** su: čvrstoća, tvrdoća, elastičnost.... Ukoliko je polimer kristalan tada je lako lomljiv i lako puca poput stakla, znači da ima visoku tvrdoću i visoku čvrstoću, a malu elastičnost dok obrnuto vrijedi za elastične materijale koji imaju nisku čvrstoću, nisku tvrdoću i visoku elastičnost.
- Stoga se elastomeri upotrebljavaju gdje su materijali izloženi velikim naprezanjima, a velika im je prednost što ostaju elastični i kod velikih promjena temperature pa ostaju elastični i kod zimskih uvjeta primjene.

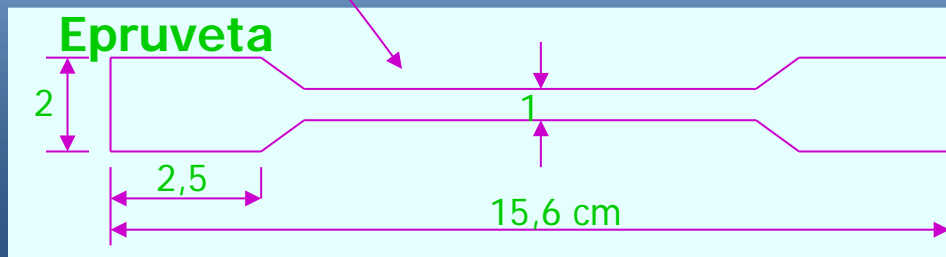
➤ Mehanička svojstva – čvrstoće, tvrdoća, elastičnost

Mehanička svojstva označavaju ponašanje materijala pod utjecajem nekog oblika mehaničkog naprezanja (djelovanja sile) koja ovise ponajprije o kemijskoj prirodi, a zatim i strukturi njegovih makromolekula.



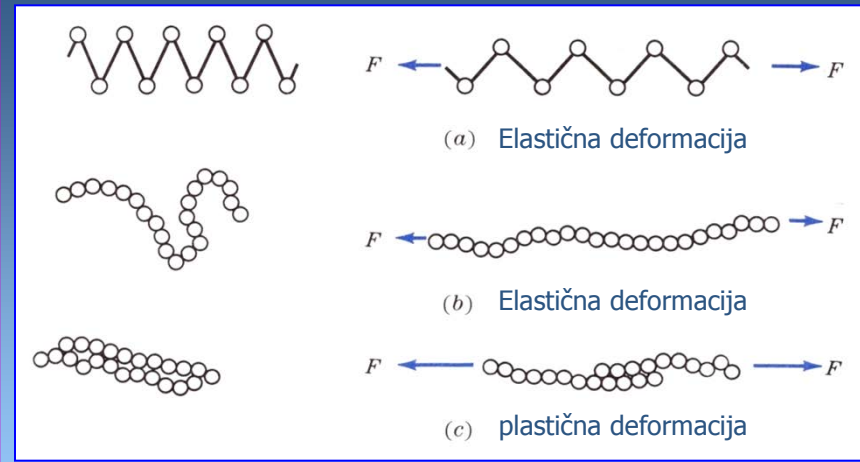
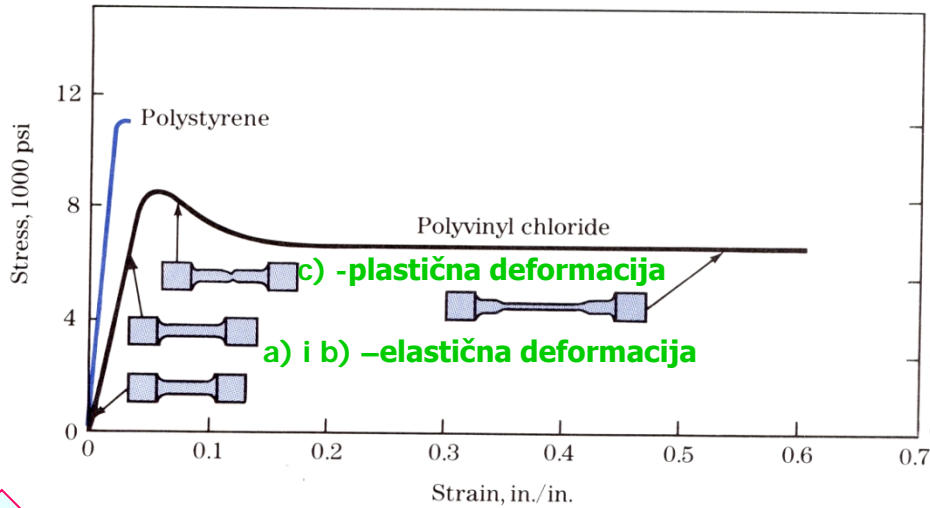
1. upravljačka jedinica
2. mjerni pretvarač sile
3. čeljusti kidalice
4. pokazivač položaja
5. hidraulični dvoradni cilindar
6. podesiva glava
7. postolje

Uzorcima za fizičko-mehanička ispitivanja pripremljenima su **injekcijskim prešanjem**, prema normi ISO 294. Dimenzije epruvete su prema normi ISO 3167 vidi sliku.



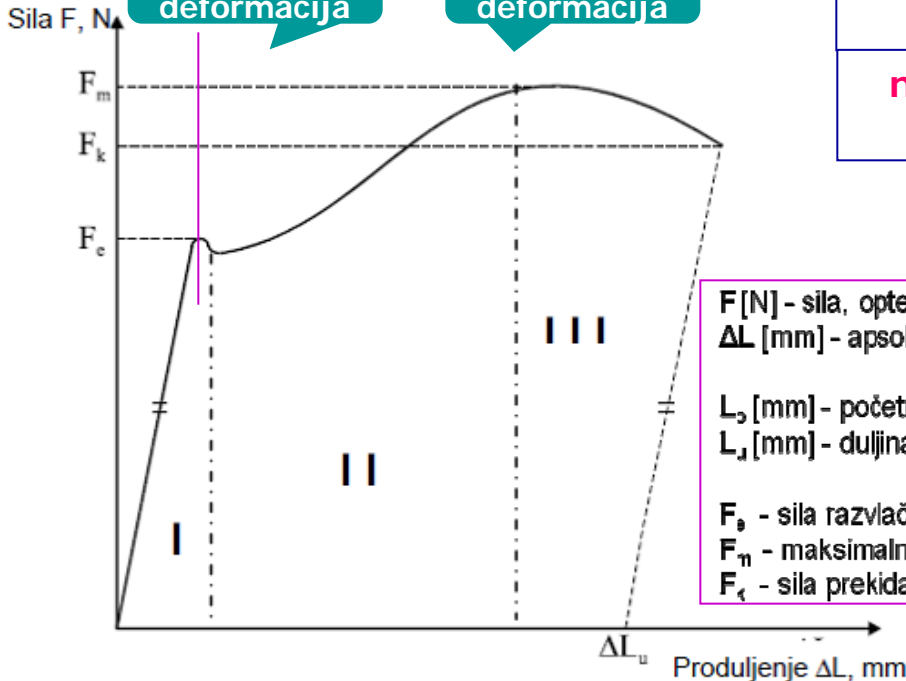
Slika 1. Univerzalna kidalica

Test naprežanje - istežanje



elastična deformacija

plastična deformacija



F [N] - sila, opterećenje
 ΔL [mm] - apsolutno produljenje
 L_0 [mm] - početna duljina
 L_1 [mm] - duljina nakon kidanja
 F_e - sila razvlačenja (tečenja)
 F_m - maksimalna sila loma
 F_t - sila prekida

$$\sigma = \frac{F}{S_o}, \frac{N}{mm^2}$$

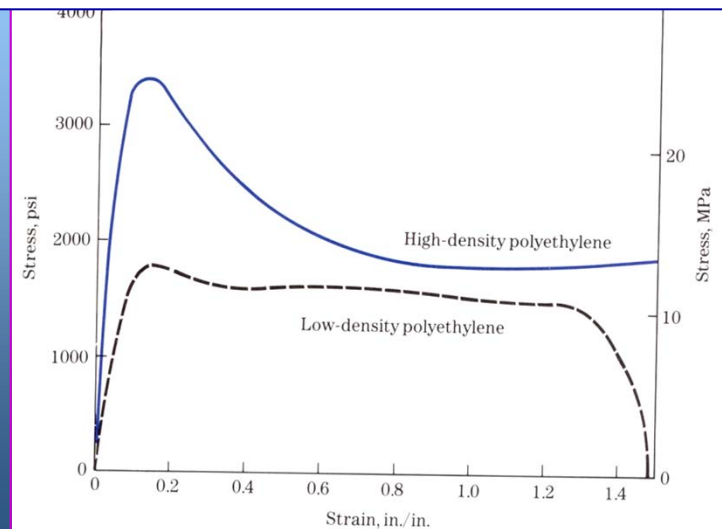
$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L_o}, \frac{mm}{mm}$$

$$\sigma = E \cdot \epsilon, N/mm$$

naprežanje

produljenje (istežanje)

modul elastičnosti

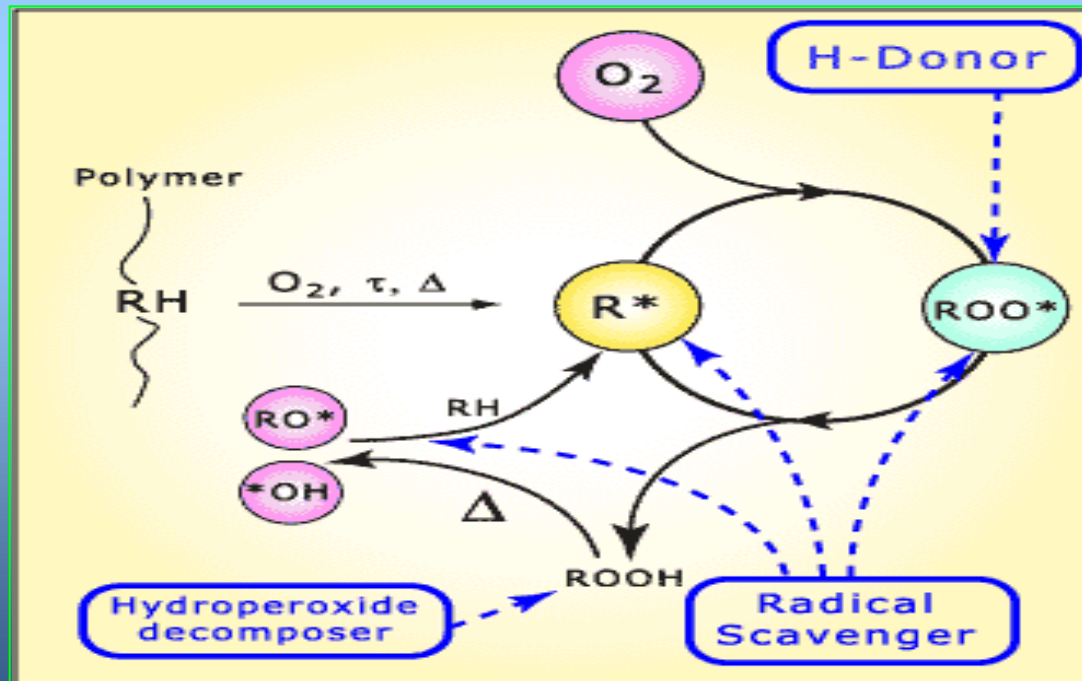


Kemijska svojstva – topljivost, kemijska postojanost, gorivost

KEMIJSKA POSTOJANOST

- na otapala, kis., lužine ... kisik, ozon
- na povišenu temperaturu
- UV zračenje (sunčevo zračenje)

DEGRADACIJA POLIMERA

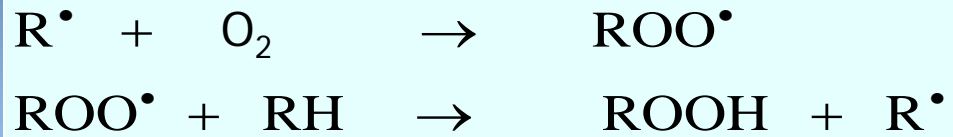


MEHANIZAM DEGRADACIJE

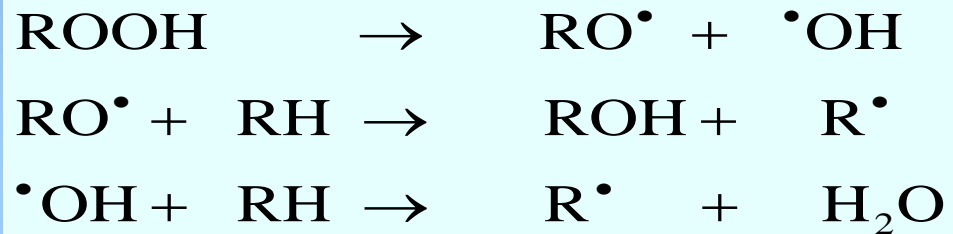
Polimer



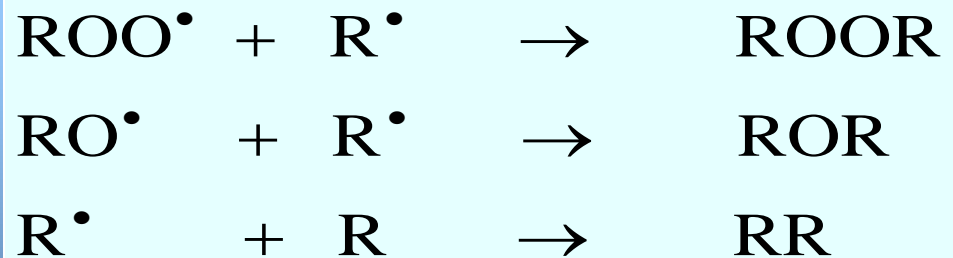
- nastajanje polimernog radikala



- nastajanje peroksidnog
- radikala i hidroksiperoksida



- razlaganje hidroksiperoksida



- terminacija ili završetak reakcije

degradacije završava kad se
potroše svi radikali

- Polimerni materijal je "ostario"
- Svojstva su mu u potpunosti izmijenjena
- Neprikladan za primjenu



Odlaganje odnosno
ZBRINJAVANJE
POLIMERNOG OTPADA

Mehanizam sprečavanje degradacije

POLIMER

$h\nu$ ili Δ

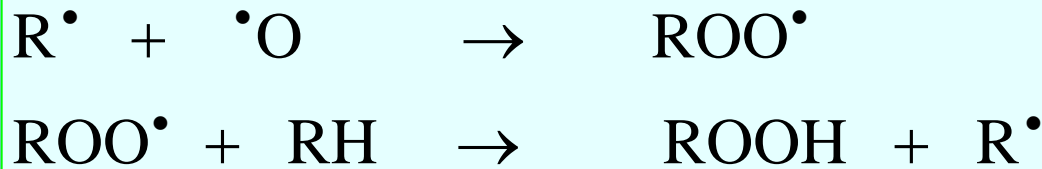
$R^\bullet + R^\bullet$

k_1

k_2

+ antioksidans

RA



Uvjet je da **brzina reakcije** polimernog radikala s **antioksidansom** (k_2) puno veća od **brzine reakcije** radikala s **kisikom** (k_1) koja inicira reakciju degradacije, $k_2 \gg k_1$.

POLIMERNE MJEŠAVINE

MIJEŠANJEM dvaju ili više polimera nastaju **polimerne mješavine**, *en. blend*.
Nastaje novi polimerni materijal

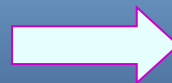
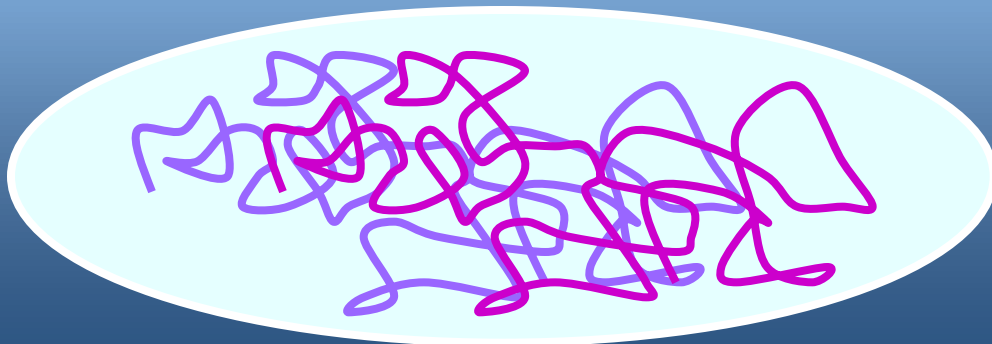
PROBLEM

Polimeri su međusobno *najčešće* nemješljivi
– njihovim miješanjem nastaju materijali neprikladni
za bilo kakvu primjenu

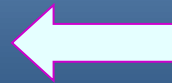
1. Mješljive polimerne mješavine - čine jednofazni sustav

Nastaju miješanjem dvaju mješljivih polimera

- u potpunosti mješljivi na molekulskom nivou
- mješljivi samo u određenim konc. i u određenom T području na mol. nivou



Identično otopini



Sustav je homogen

2. Djelomično mješljive polimerne mješavine – čine dvofazni sustav

Nastaju miješanjem dvaju kopmatibilnih polimera

- mješljivi su na nadmolekularnom nivou
- mješljivi su na makroskopskom nivou

Nastale dvije faze međusobno su dobro povezane – polimerni materijal ima dobra primjenska svojstva



3. Nemješljive polimerne mješavine – čine dvofazni sustav

Nastaju miješanjem dvaju nemješljivih polimera

- nisu mješljivi na molek. nivo,
- nisu mješljivi na nadmolekularnom nivou
- nisu mješljivi na makroskopskom nivo

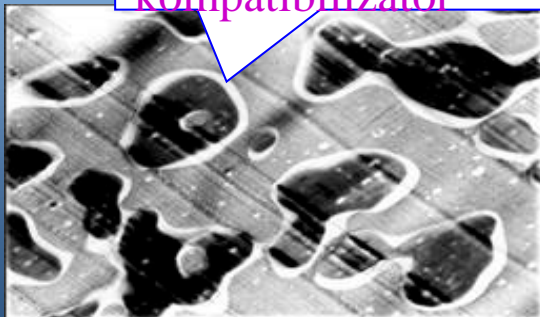
Polimeri ne uspostavljaju interakcije – međusobno se odbijaju, faze im se razdvajaju, mješavine nemaju zadovoljavajuća primjenska svojstva

Nemješljive polimerne mješavine

Mogu postati djelomično mješljive uz dodatak **kompatibilizatora**

- Homopolimer
- Kopolimer

Na međufazi nalazi se
kompatibilizator



Uspostavlja interakcije s obje faze

MJEŠLJIVOST POLIMERA - ovisi o sekundarnim interakcijama

- Van der Waalove veze
- vodikove veze
- polarnost
- dipolne veze

Na mješljivost utječe:

- **veličina molekulskih masa**
- mješljivost je veća ako oba polimera imaju približno istu veličinu molekulskih masa jer su im tad i ostala svojstva sličnija.
- **temperatura taljenja**
- temperatura taljenja raste s porastom molekul. masa, ako je velika razlika u temperaturi taljenja ne mogu se homogenizirati jer jedan polimer je viskoza, a drugi krut, odnosno kod se drugi polimer rastali prvi degradira zbog visoke temperature
- **udio komponenta u mješavini**
- **kemijski sastav**
- **struktura polimera**

PREDNOST

Polimerne mješavine DVAJU polimera daju– **NOVI MATERIJAL**

-u potpunosti novih svojstava u odnosu na polazne polimer

NEDOSTATAK

Polimerne mješavine - mješljivost polimera, odnosno nemješljivost, dolazi do međusobnog razdvajanja polimera, materijal nema primjensku vrijednost.

Polimerni otpad gotovo uvijek sastoji se od više vrste polimera

Najkvalitetnije recikliranje se postiže ukoliko je polimerni otpad **homogen** (sastoji se od **jedne vrste polimera**) pa je potrebno provesti postupak **razdvajanja već tijekom postupka prikupljanja**.

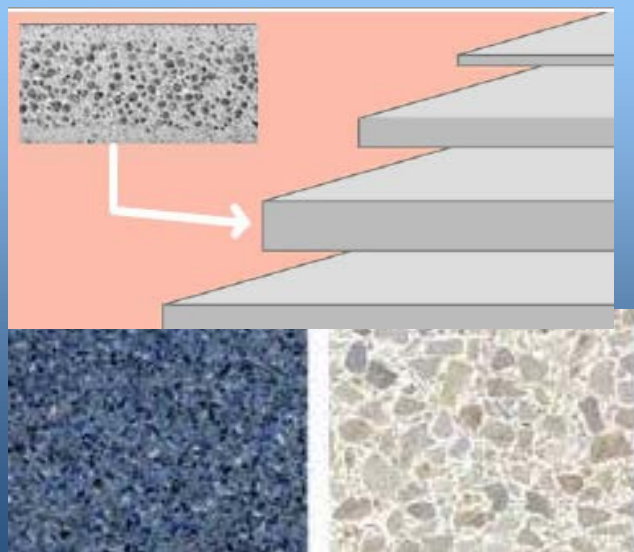
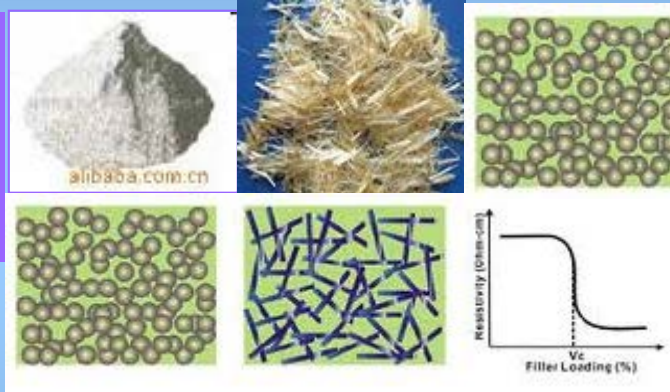
POLIMERNI KOMPOZIT su mješavine dvaju materijala, različitog porijekla (organski – anorganski) ili različite strukture (vlakna, prah, perlice..)

Materijal koji se dispergira naziva se dispergirana faza (**punilo**), a materijal u kojem je dispergirano punilo naziva se **matrica**. Dodatkom punila

- materijal poprima u potpunosti nova, izmijenjena svojstva
- svojstva ovise o kompatibilnosti (mješljivosti) komponenta

Punila

- prah
- vlakna
- perlice



Tehnologije prerade plastike

Termoplasti – su u obliku granula / perli koje se tale, a taljevina popunjava kalup i na taj način se oblikuje krajnji proizvod.



Termoseti – su tekućine ili sirup (smole) koji se istovremeno polimeriziraju i oblikuju u kalupu. Najčešće nastaju umreženi polimeri tijekom prerade, a često se nazivaju još i smole.

Oblikovanje termoseta postiže se uslijed kemijske reakcije. Reakcija može biti egsotermna (otpušta toplinu), u tom slučaju neophodno je hlađenje.



Tehnologije prerade plastike

Prerade plastike / Termoplasta u taljevini (*taljenjem*)

1. Ekstrudiranje – homogenizira se polimer s punilom i aditivima u taljevini

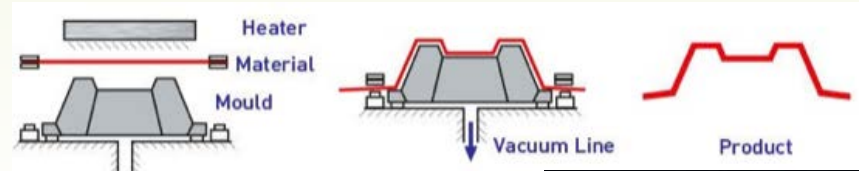
- **Cijevi, filmovi, vlakna, prevlačenje –žica**

2. Injekcijsko prešanje – homogenizirana smjesa se rastaljena injektira u kalup

- **Proizvodi složenih oblika**

3. Termooblikovanje – toplinsko oblikovanje filmova

- **posude –ambalaža**



4. Prešanje plastičnih pjena – u kalupu



Ekstrudiranje polimera

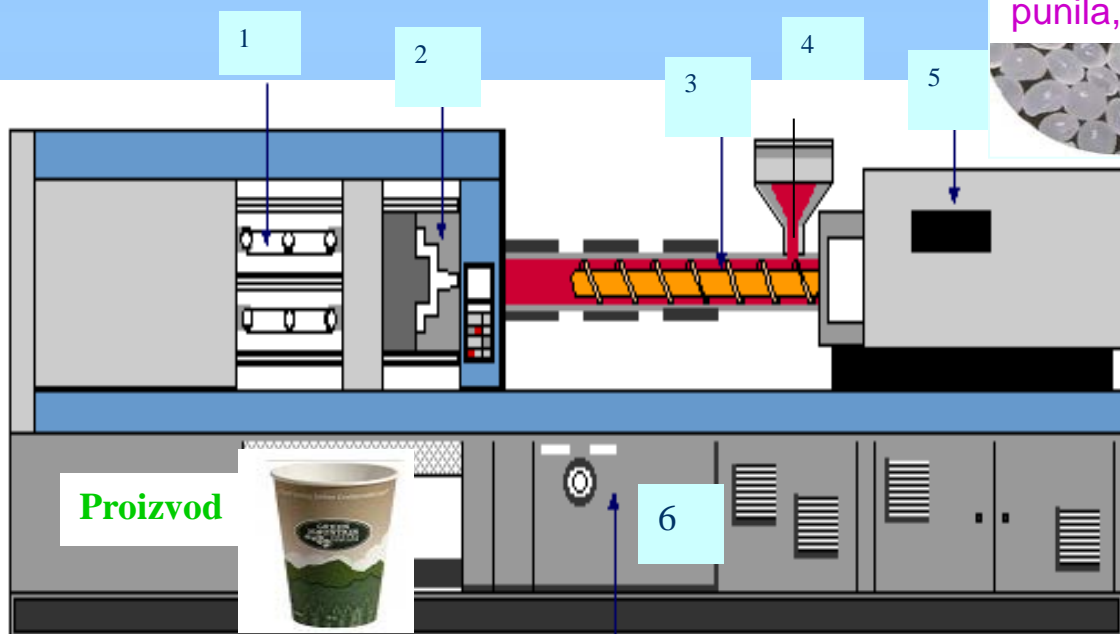
Prerađuju se:

- cijevi i profili, filmovi, folije i ploče,
- presvlačenje žica kod proizvodnje kabela,
- ekstruzijsko oblikovanje upuhivanjem kod proizvodnje **boca**



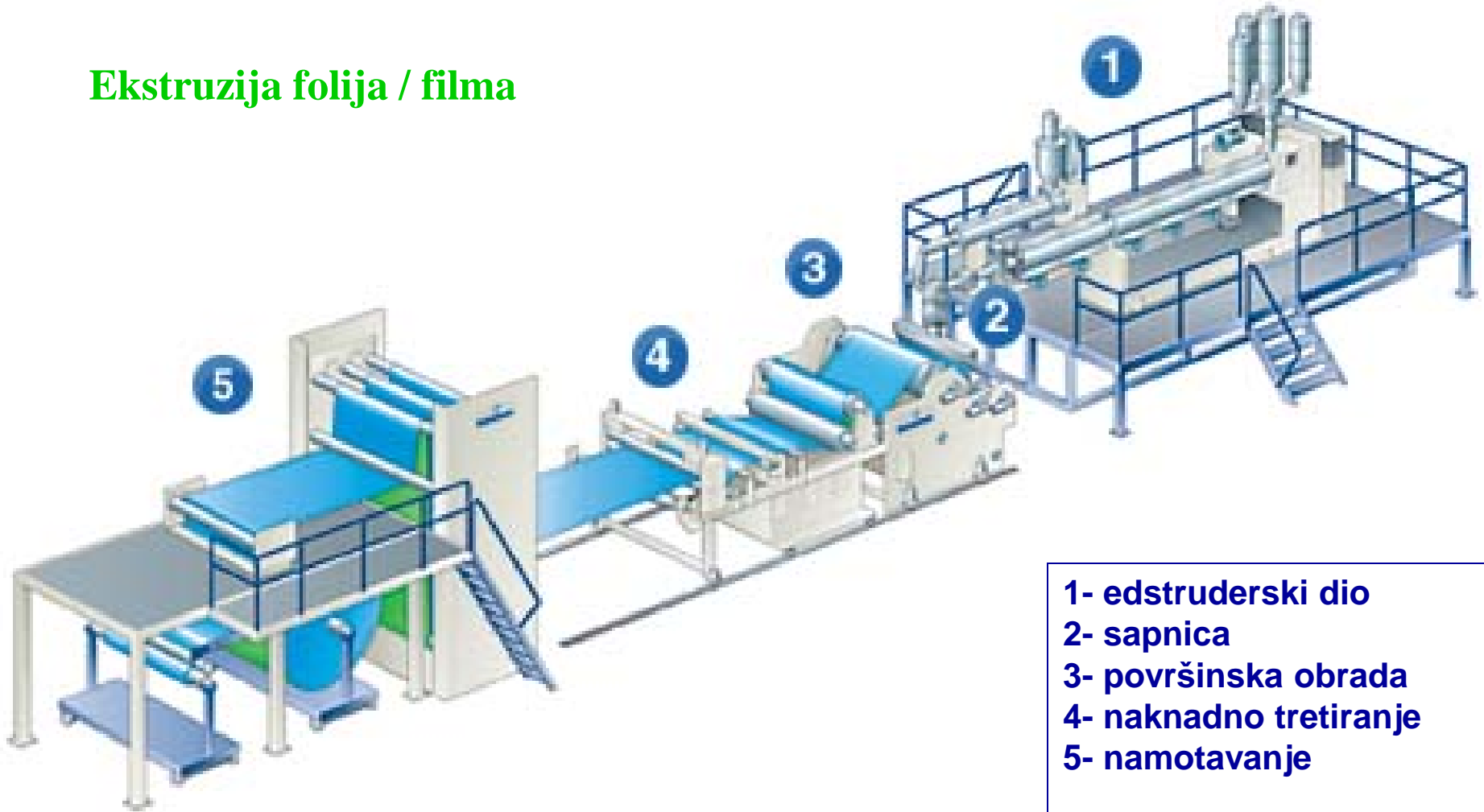
Kalup u preši

Sirovina:
polimer,
punila, aditivi



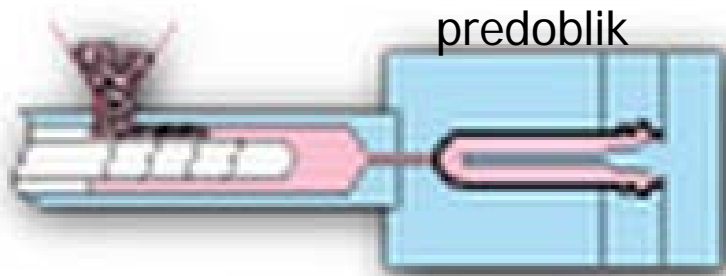
- 1- sustav stezanja kalupa
- 2- kalupni sustav
- 3- sustav za injektiranje taljevine
- 4- Hranilica
- 5- hidraulični sustav za pokretanje pužnog vijka
- 6- kontrolni sustav

Ekstruzija folija / filma

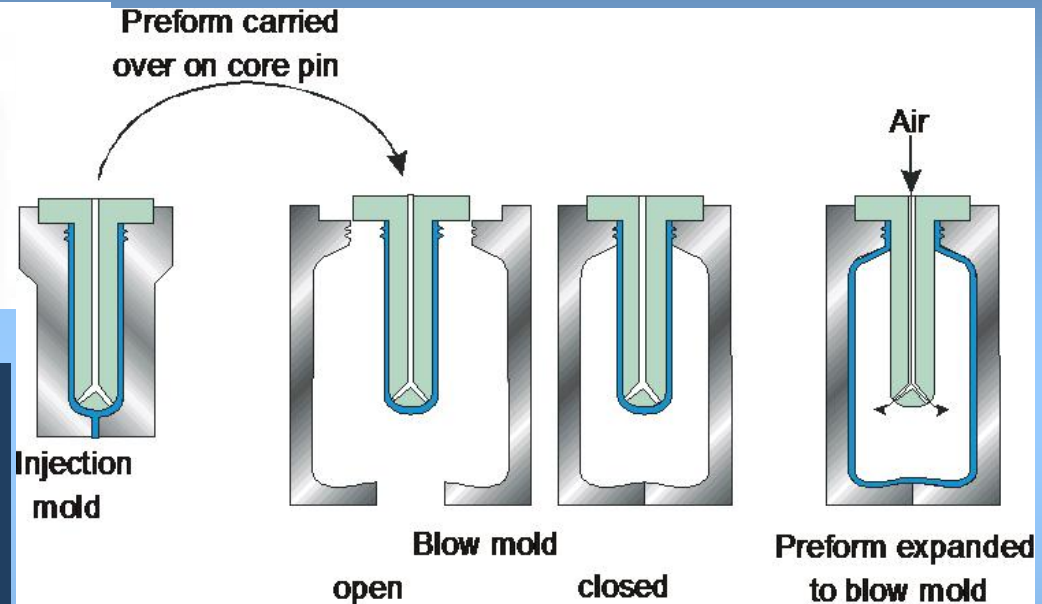


EKSTRUDIRANJE UPUHIVANJEM

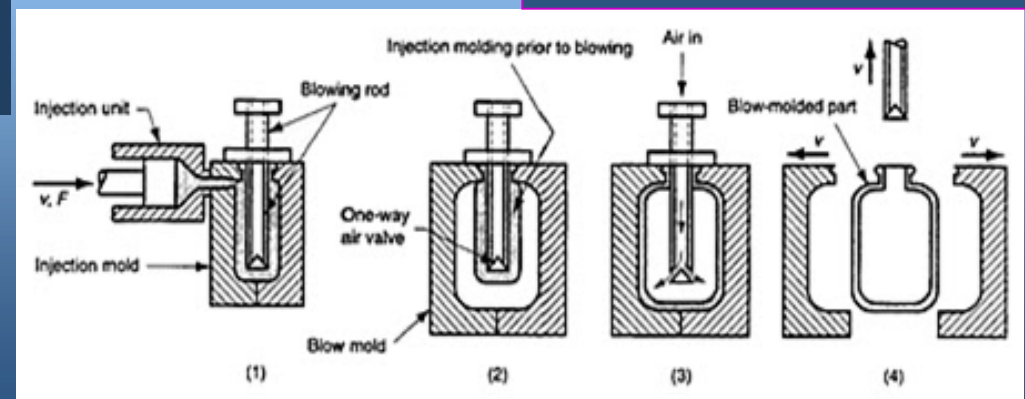
Injektiranje i nastajanje PREDOBLIKA



PREDOBLIK se prenosi u zagrijani kalup za upuhivanje gdje se u predoblik upuhuje topli zrak, predoblik se omekša i poprima oblik krajnjeg kalupa (boce), kalup se otvara i boca se izbacuje, hladi.



KONAČNI OBLIK Boce



Ekstruzija upuhivanjem



LINIJA ZA PUHANJE BOCA IZ PET PREDOBLIKA SIPA SF 2/1



- ❖ na liniji se iz proizvedenih PET predoblika ispuhuju boce različitih volumena kako bi se ispitala njihova kvaliteta i ispravnost
- ❖ proizvodnja PET boca različitih volumena i boja za potrebe manjih punionica
- ❖ kapacitet linije 1000 boca na sat

Injekcijsko prešanje

Homogenizirana smjesa se ubrizgava – injektira u kalup (kontinuirani postupak)

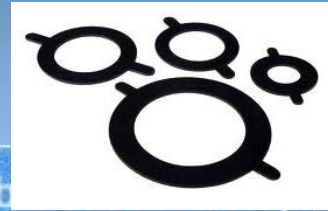


PROIZVODI



Izravno prešanje u kalupima

Homogenizirana smjesa direktno se unosi u kalup (diskontinuirani postupak)



PRERADA POLIMERA = Mehaničko recikliranje

Prerada **termplasta i termosta** odvija se u teljevini, kod **povišenih temperatura**, sljedećim tehnološkim postupcima:

- **izravnim prešanjem,**
- **injekcijskim prešanjem te**
- **ekstrudiranjem.**

SINTEZA POLIMERA \approx Kemijsko recikliranje (procesi polimerizacije) (procesi depolimerizacije)

Katalitički procesi sinteze i razgradnje polimera odvijaju se kod povišenih temperatura i tlakova uz prisustvo različitih katalizatore.

Na ovaj način se sintetiziraju **termoplastični** polimeri, recikliraju se sve vrste polimera; termoplasti, termoseti i elastomeri

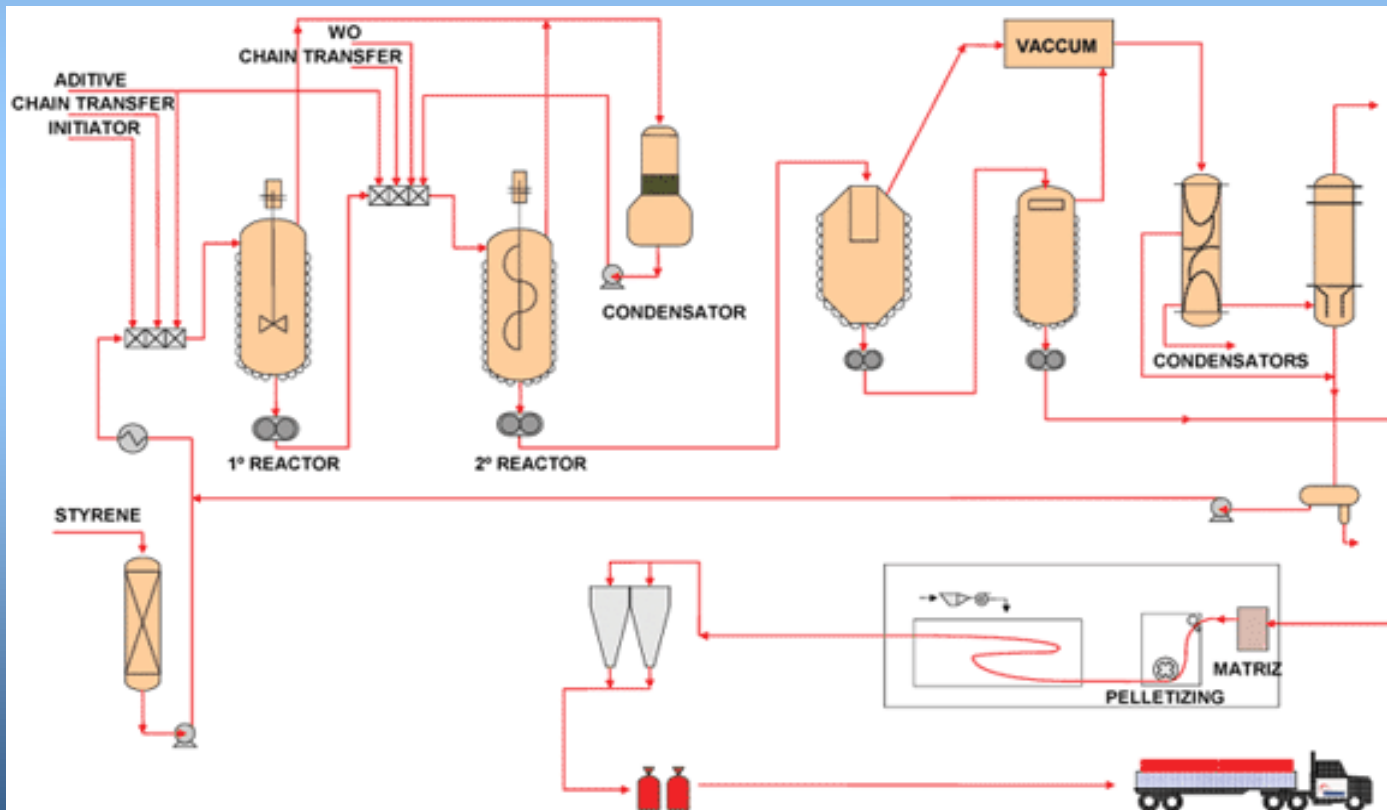


Figure 1: Simplified diagram of the styrene polymerization process.