

Proizvodnja i potencijali poli(etilen-furanoata)

Tepeš, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:040015>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-23**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivana Tepeš

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

ZAVOD ZA TEHNOLOGIJU NAFTE I PETROKEMIJU

Ivana Tepoš

PROIZVODNJA I POTENCIJALI POLI(ETILEN-FURANOATA)

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi ispitnog povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Izv. prof. dr. sc. Marija Vuković Domanovac, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Doc. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, rujan 2016.

Ovaj je rad izrađen na Zavodu za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu.

ZAHVALA

Zahvaljujem mentorici dr.sc. Elviri Vidović na pomoći, savjetima i strpljenju pri izradi ovog rada.

Zahvaljujem svojim roditeljima, bratu, prijateljima i baki što su mi pružili sve da mi olakšaju ove studentske dane.

SAŽETAK

Naslov: Proizvodnja i potencijali poli(etilen-furanoata)

Dvadeseto stoljeće naziva se i „polimerno doba“. Industrija polimera naglo se razvijala zbog brzog razvoja petrokemije, jeftinih sirovina i energije. Sa stalnim istraživanjem na području polimera, njihova je primjena u suvremenom društvu sve šira. Polimeri su velika skupina materijala. To su makromolekule koje imaju različita mehanička, toplinska, električna, magnetska i optička svojstva. Pri proizvodnji im se dodaju aditivi koji utječu na konačna svojstva proizvoda. Biorazgradljive plastike su polimeri dobiveni iz obnovljivih ili fosilnih izvora. Takav biorazgradljiv materijal može se kompostirati i vratiti u zemlju kao korisna sirovina. Predstavnik biorazgradljive plastike je i poli(etilen-furanoat) (PEF), koji je u potpunosti načinjen od prirodnih sirovina. Kao zamjena za PET, PEF ima bolja mehanička svojstva te svojstvo propusnosti plinova. Kao takav, vjerojatno će u budućnosti potpuno zamijeniti PET, koji je danas u uporabi.

Ključne riječi: poli(etilen-furanoat), bioosnovana plastika, biorazgradljiva plastika, polimeri

SUMMARY

Title: Production and potentials of polyethylene furanoate

The 20th century is called the "Polymer Age". Polymer industry grew rapidly due to the swift development of petrochemistry, cheap raw materials and energy. With continued research into the science and applications of polymers, they play an ever increasing role in society. Polymers are a large class of materials. They are macromolecules which have different mechanical, thermal, electrical, magnetic and optical properties. In the production, additives are added to it to affect the final properties of the products. Biodegradable plastics are polymers which are derived from fossils or renewable sources. Such biodegradable materials can be composted, broken down and returned to the ground as useful nutrients. A representative of biodegradable plastic is polyethylene furanoate (PEF), which is fully made of natural raw materials. As a replacement for PET, PEF has better mechanical properties and gas permeability barrier properties. As such, it will probably completely replace plastics which are in use today.

Key words: *polyethylene furanoate, biobased plastic, biodegradable plastic, polymers*

SADRŽAJ

1. UVOD	2
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. POLIMERI	3
2.2. PLASTIKA.....	4
2.2.1. BIORAZGRADLJIVA PLASTIKA.....	6
2.2.2. BIORAZGRADLJIVA PLASTIKA IZ OBNOVLJIVIH IZVORA	7
2.2.3. BIORAZGRADLJIVA PLASTIKA IZ FOSILNIH IZVORA.....	8
2.2.4. OKSORAZGRADLJIVA PLASTIKA.....	8
2.3. BIOOSNOVANA PLASTIKA	9
2.4. POLI(ETILEN-FURANOAT)	11
2.5. USPOREDBA PEF-a i PET-a.....	14
2.6. PEF I ODRŽIVOST	19
2.7. PROIZVODNJA I TRŽIŠTE PEF-a	20
3. ZAKLJUČAK	22
4. POPIS OZNAKA	23
5. LITERATURA.....	24

1. UVOD

Devetnaesto stoljeće je stoljeće zamjenskih materijala, dok ga u društvenom pogledu karakteriziraju socijalne promjene do kojih je došlo u drugoj polovini devetnaestog stoljeća. Razvio se sloj građanstva koji se bogatio i počeo imitirati plemstvo. Tražili su se novi materijali koji bi bili jednostavni za preradu i jeftini. Razvoj industrije posljedica je napretka u crpljenju i preradi nafte. Plastične mase zamijenile su mnoge prirodne materijale, kao što su drvo, kamen, rogovi, kosti, koža, papir, metal, staklo i keramika. Zbog dobrih mehaničkih svojstava i mogućnosti oblikovanja plastične mase su potisnule mnoge prirodne materijale i njihova je industrija u stalnom porastu. Prvi plastični materijal otkrio je 1839. godine Charles Goodyear s kemijskom modifikacijom prirodnih polimera. Razvio je postupak vulkanizacije. Vulkanizacija je kemijsko-tehnički proces pri kojem se kaučuk pod utjecajem pritiska i temperature u određenom vremenu pretvori u gumu, koja tako postane otporna na kemijske i atmosferske utjecaje te mehanička naprezanja.

Prvi potpuno sintetički plastični materijal bio je napravljen iz fenola i formaldehida. Leo Hendrik Baekeland 1909. godine napravio je bakelit, a kasnije su proizvedeni poli(vinilklorid), polistiren, polietilen, polipropilen, poliamidi, poliesteri, silikon, akril i poliuretan. Nakon Drugoga svjetskog rata plastika je postala vrlo popularna. Od 60-ih do 90-ih godina prošlog stoljeća plastika se proizvodila iz fosilnih izvora. U 80-im godinama 20. stoljeća proizvedeno je više plastike nego čelika. Jeftina proizvodnja i mogućnost prilagođavanja karakteristika materijala namjeni rezultirali su činjenicom da je plastika danas nezamjenjiv dio ljudske svakodnevice. Upotrebljava se u proizvodnji ambalaže, građevinarstvu, transportu, električnoj i elektronskoj industriji, poljoprivredi, medicini i sportu. Nemoguće je zamisliti svakodnevni život bez plastičnih masa. Plastika je materijal 21. stoljeća. Ona pridonosi rješavanju brojnih životnih problema. Sve učestalije se u znanstvenim, stručnim i proizvodnim krugovima naglašava važnost pronalaženja novih sirovina za proizvodnju plastike te važnost zaštite okoliša u smislu smanjenja emisije ugljičnog dioksida. Zalihe fosilnih izvora su ograničene. Najnovija znanstvena dostignuća omogućuju proizvodnju plastike i od uzgojene ili otpadne biomase. Zbog biomase, koja ulazi kao osnovna sirovina za proizvodnju plastike, tako proizvedena plastika naziva se bioplastika. ^[1]

2. OPĆI DIO

2.1. POLIMERI

Polimerni materijali su važni tehnički materijali. Sastoje se od polimerne osnove i dodataka radi poboljšanja svojstava gotovog proizvoda. Polimeri su makromolekule, sastoje se od ponavljajućih jedinica monomera povezanih kovalentnim vezama.

Polimere dijelimo na: ^[2]

- PRIRODNE - celuloza, škrob, bjelančevine i kaučuk
- SINTETIČKE - dobivaju se kemijskom reakcijom polimerizacije iz sirovina - monomera

Prednosti sintetičkih polimera su: ^[3]

- male su gustoće
- dobri su električni izolatori
- mala toplinska vodljivost
- otporni su na djelovanje kiselina i lužina
- financijski troškovi proizvodnje su mali
- uglavnom su neotrovni

Nedostaci sintetičkih polimera:

- slaba stabilnost prema djelovanju temperature
- starenjem polimera dolazi do razgradnje (promjene u strukturi polimera)
- deformacije materijala
- pojava sitnih pukotina na površini
- promjena boje i izlučivanje pigmenata

Podjela polimera prema vrsti veza između makromolekula (prema ponašanju pri zagrijavanju):

1. TERMOPLASTI
2. DUROPLASTI
3. ELASTOMERI

TERMOPLASTI (plastomeri) su najzastupljenija skupina polimera (90 % ukupne proizvodnje). Dovođenjem topline postaju plastični i prelaze u talinu. Hlađenjem ponovno prelaze u krutinu, pri čemu im se mijenjaju svojstva (linearna i razgranata struktura molekula). Izrazito se lako prerađuju, i to različitim postupcima: lijevanjem, injekcijskim prešanjem itd. Zbog slabih međumolekularnih veza plastomere možemo ponovno koristiti

(reciklirati). Najrašireniji predstavnici po opsegu proizvodnje i primjeni su: polietilen (PE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-furanoat) (PEF) i poli(etilen-tereftalat) (PET).

DUROPLASTI zagrijavanjem ne prelaze u talinu (mrežasta struktura molekula), već se daljnjim povećanjem temperature razgrađuju. Netopljivi su, netaljivi i ne mogu bubriti. Ne mogu se reciklirati.

Primjeri duroplasta: poliepoksid (EP), fenol-formaldehidne smole (PF), itd.

ELASTOMERI su materijali koji se lako rastežu ili sabijaju, a po prestanku djelovanja sila ponovno se vrte u prvobitni oblik. ^[2]

2.2. PLASTIKA

Plastične su mase sintetički polimeri kojima su dodani različiti aditivi. Količina aditiva varira od nekoliko posto (plastika za omatanje hrane) do više od 50 %. Polimere s aditivima u tehničkoj i industrijskoj uporabi nazivamo plastika.

Svojstva plastičnih masa poboljšavaju se dodatkom: ^[2]

1. Veziva (10 – 20 % u odnosu na ukupan volumen) - neke vrste polimera.
2. Punila (80 – 90 % u odnosu na ukupan volumen).

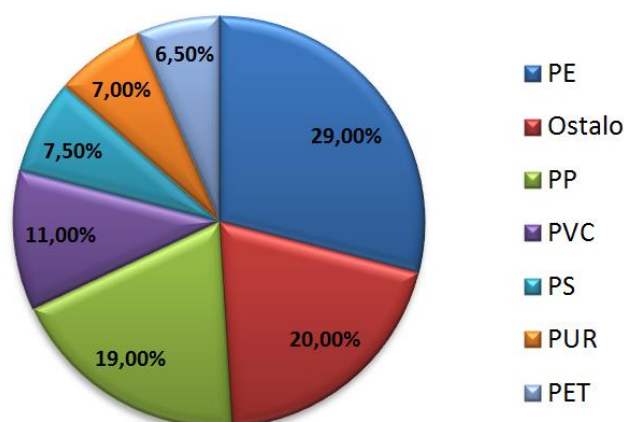
Punila poboljšavaju mehanička svojstva plastike (povećavaju otpornost na povišene temperature, smanjuju gorivost, povećavaju čvrstoću pri zatezanju i savijanju te otpornost na djelovanje atmosferskih utjecaja.)

Kao punila mogu poslužiti anorganske soli i oksidi, staklena vlakna, drveno brašno, tkanina, plastični otpad itd. Ako im se doda stakleno vlakno, povećava im se čvrstoća (izrada automobila, aviona, brodova, pokućstva, montažnih kuća).

3. Plastifikatori – omogućuju snižavanje temperature prerade plastične mase - razna ulja, kamfor, glicerol itd.
4. Stabilizatori – sprječavaju razgradnju polimera, tj. proces starenja plastičnih masa.
5. Bojila – razni pigmenti ili organske boje koje se dodaju pri bojanju cijele mase.
6. Katalizatori – ubrzavaju tehnološki proces izrade predmeta od plastičnih masa.
7. Maziva – sprječavaju lijepljenje gotovih plastičnih proizvoda za matrice i kalupe.

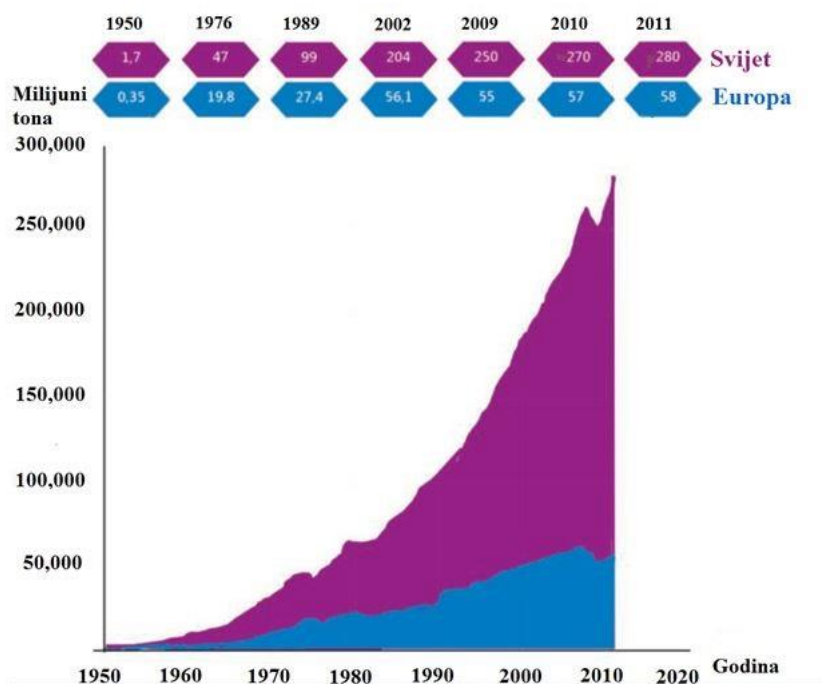
Klasična plastika, proizvedena iz fosilnih izvora, primjerena je za široki spektar upotrebe. ^[2]

Na tržištu su najzastupljenije sljedeće vrste plastika koje su prikazane na slici 1 :

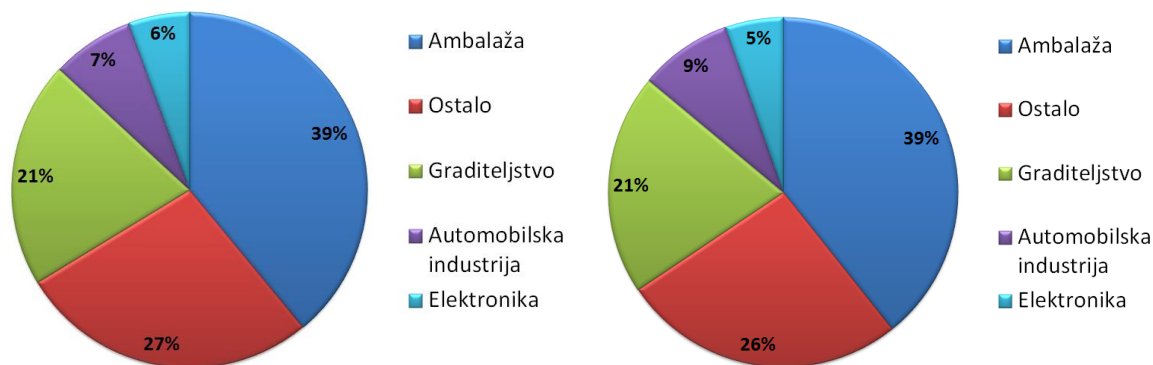


Slika 1: Potražnja za različitim vrstama plastike u Europi 2012. godine (ukupno: 47 milijuna tona) ^[2]

Iz grafa na slici 2 vidljiv je neprekidan rast industrijske proizvodnje plastike u posljednjih 60 godina, a slika 3 prikazuje potrošnju plastike u različitim granama industrije u 2010. i 2011. godini.



Slika 2: Svjetska i europska proizvodnja plastike između 1950. i 2011. godine ^[2]



Slika 3: Potrošnja plastike u Europi u različitim granama industrije u 2010. (lijevo – 46,4 M tona) i 2011. godini (desno – 47 M tona) ^[2]

2.2.1. BIORAZGRADLJIVA PLASTIKA

Biorazgradnja se temelji na činjenici da mikroorganizmi u prirodi (bakterije, gljive, alge) prepoznaju biorazgradljivu plastiku kao izvor prehrane. Biorazgradnja teče pod utjecajem različitih biotskih i abiotskih čimbenika pa nužno mora uključiti i proces biološke mineralizacije. Prvi korak u biorazgradnji je fragmentacija, nakon koje slijedi mineralizacija. Mineralizacija je proces pretvorbe organskog ugljika u anorganski oblik.



Slika 4: Razlika između fragmentacije i mineralizacije ^[2]

Ako dolazi samo do fragmentacije, materijal nije biorazgradljiv. Ako nakon fragmentacije slijedi mineralizacija, materijal je biorazgradljiv. Produkti biorazgradnje u aerobnim uvjetima su ugljikov dioksid, voda i biomasa. Produkti anaerobne biorazgradnje su metan, voda i biomasa.

Kompostiranje je jedan od procesa biorazgradnje. Biorazgradljiva plastika je kompostirana ako se u uvjetima industrijskog kompostiranja u roku od 180 dana potpuno preradi u kompost. Sposobnost polimera za biorazgradnju ovisna je isključivo o kemijskoj strukturi polimera.

Nebitno je sa stajališta biorazgradljivosti je li polimer proizveden iz obnovljivih ili neobnovljivih izvora; važna je konačna struktura polimernog lanca.

Biorazgradljivu plastiku treba odvojeno prikupljati, transportirati, odložiti na posebna mjesta i podvrći posebnim uvjetima pri kojima će doći do procesa biorazgradnje. [2]



Slika 5: Kompostiranje biorazgradljive plastike. [4]

2.2.2. BIORAZGRADLJIVA PLASTIKA IZ OBNOVLJIVIH IZVORA

Prva manja proizvodnja biorazgradljive plastike iz obnovljivih izvora započela je 1995. godine. Svjetska proizvodnja biorazgradljive plastike iznosila je 226 tisuća tona u 2009. godini, a 2011. godine približno 486 tisuća tona. [2]

Glavne vrste biorazgradljivih polimera su: [2]

- polimljična kiselina (polilaktid – PLA)
- termoplastični škrob (TPS)
- poli(etilen-furanoat) (PEF)
- poliesteri mikrobiološkog podrijetla – polihidroksialkanoati (PHA)
- celulozni esteri, regenerirana celuloza
- drvo i drugi prirodni materijali

Najpoznatiji predstavnici biorazgradljive plastike su :

1. POLILAKTID (PLA)

Polilaktid, odnosno polimljična kiselina, proizvodi se polikondenzacijom mliječne kiseline. Mliječna kiselina proizvodi se iz kukuruznog škroba metodom bakterijske fermentacije.

PLA se koristi za izradu: - brizgane ambalaže

- plastificiranoga papira

- ekstrudirane trajne i termooblikovane folije

2. POLIMERNI KOMPOZITI KOJI SADRŽAVAJU ŠKROB

Polimerni kompoziti koji sadržavaju škrob upotrebljavaju se za proizvodnju elastičnih i izdrživih folija, pladnjeva, posuđa, pjenastih punila i ambalaža za transport, trajne ambalaže oblikovane brizganjem te za premaze za papir i karton.

3. POLIHIDROKSIALKANOATI (PHA)

Polihidroksialkanoati su velika skupina kopolimera s različitim svojstvima koje lako možemo prilagoditi promjenom kemijskog sastava kopolimera. Za proizvodnju se koristi laktoza iz sirutke, glicerol i škrob, a za razgradnju se koriste kemijska sredstva ili enzimi. Proizvodi napravljeni od PHA razgradljivi su u mikrobiološkom okolišu.^[2]

2.2.3. BIORAZGRADLJIVA PLASTIKA IZ FOSILNIH IZVORA

Plastika koja je načinjena od fosilnih izvora (nafta, ugljen, plin) može se biološki razgraditi.

Primjeri biorazgradljivih polimera iz fosilnih izvora:^[2]

- sintetički alifatski poliesteri: polikaprolakton (PCL), poli(butilen-sukcinat) (PBS)
- poli(etilen-tereftalat/sukcinat) (PETS)
- poli(vinil-alkohol) (PVOH)

2.2.4. OKSORAZGRADLJIVA PLASTIKA

Oksorazgradljiva plastika je poliolefinska plastika kojoj je dodana određena količina soli metala koji potiču razgradnju plastike do mikrofragmenata. Dodatak aditiva omogućava fragmentaciju plastike, ali mineralizacija u slučaju oksorazgradljive plastike nije dokazana. Dijelovi plastike i metala ostaju u okolišu, ali nisu vidljivi. Za taj proces potreban je kisik i povišena temperatura. Aditivi su soli teških metala (olovo i kobalt). Dostupna je na tržištu i često je nepravедno reklamirana kao biorazgradljiva plastika.^[2]

2.3. BIOOSNOVANA PLASTIKA

Bioosnovana plastika je plastika u kojoj je jedan dio ugljika u makromolekularnoj masi iz obnovljivih izvora. Primjer bioplastike je tzv. „zeleni polietilen“, koji se dobije polimerizacijom etilena prethodno dobivenog fermentacijom organskih materijala. Postoji više različitih „zelenih polietilena“ veće ili manje gustoće. ^[2]

Jedan od vodećih svjetskih proizvođača pića zajedno s tri partnera 2012. Godine, pokrenuo je inicijativu za razvoj bioplastike, koja bi se koristila za proizvodnju boca za piće.

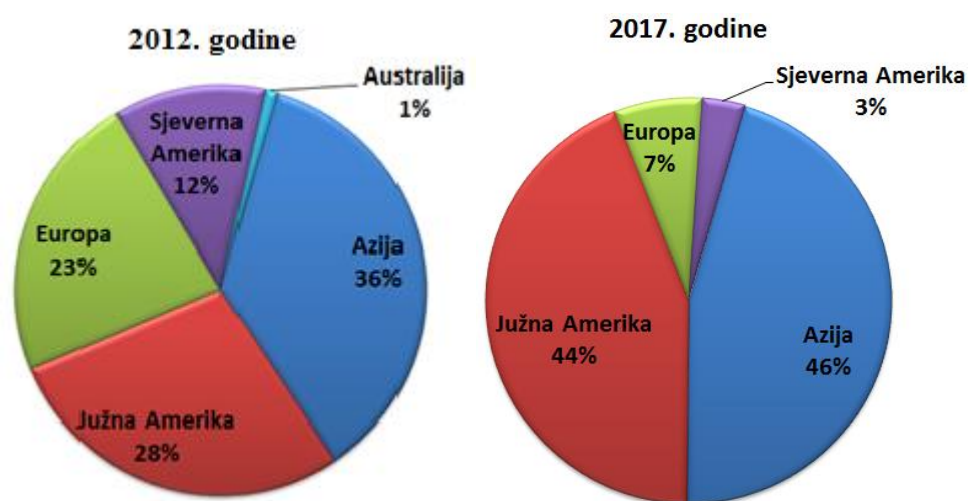
Početak razvoja bioplastike bila je proizvodnja boce Plant Bottle™, koja bi se mogla u potpunosti reciklirati i koja je izrađena iz obnovljivih biljnih materijala. Prvotno, boca je proizvedena korištenjem bio-PET-a, koji je proizveden iz 70%-tereftalne kiseline i 30%-etilen-glikola. Tereftalna kiselina proizvodi se iz nafte, a etilen-glikol proizvodi se iz etanola, koji se proizvodi fermentacijom biljnih sirovina.

Sljedeći korak uključuje pronalaženje sintetskog puta do bio-tereftalne kiseline (PTA). Jedan od partnera u procesu razvoja polazi od topivih ugljikohidrata dok drugi koristi fermentirajuće šećere za proizvodnju bio-tereftalne kiseline (bio-PTA). ^[5]



Slika 6: Ambalaža iz bioosnovane plastike ^[5]

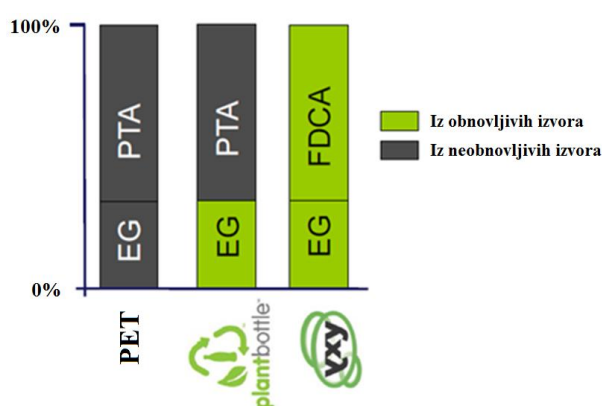
Proizvodnja ove vrste plastike u stalnome je porastu.



Slika 7: Svjetska proizvodnja bioplastike: 2012. godine (lijevo; ukupno proizvedeno 1,4 milijuna tona), 2017. godine (desno; predviđena proizvodnja 6,2 milijuna tona) ^[2]

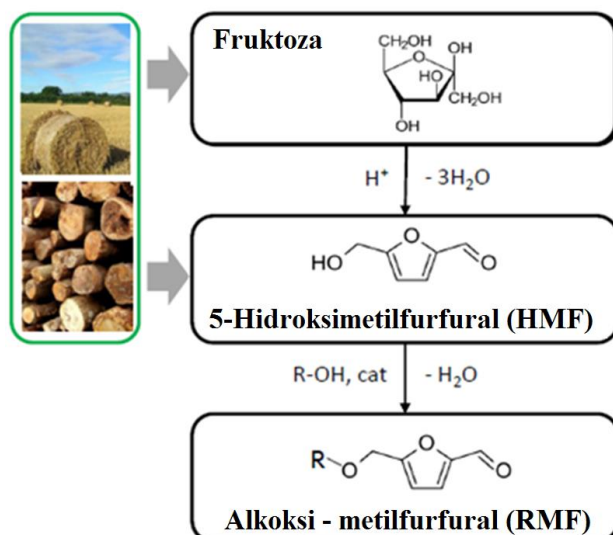
2.4. POLI(ETILEN-FURANOAT)

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je homopolimer koji se danas najviše koristi u svakodnevnom životu. Svrstava se u grupu plastomera jer mu se staklište nalazi iznad sobne temperature. Staklište je svojstvo polimera koje karakterizira gibljivost makromolekula. Njihova je gibljivost slaba pri sobnoj temperaturi pa se one nalaze u staklastom stanju. Zagrijavanjem prelaze iz staklastog u viskoelastično stanje i temperatura pri kojoj se to odvija naziva se staklište. PET nastaje polikondenzacijom etilen-glikola (EG) i tereftalatne kiseline (PTA). Nije biorazgradljiv, u čemu leži i njegov najveći nedostatak.



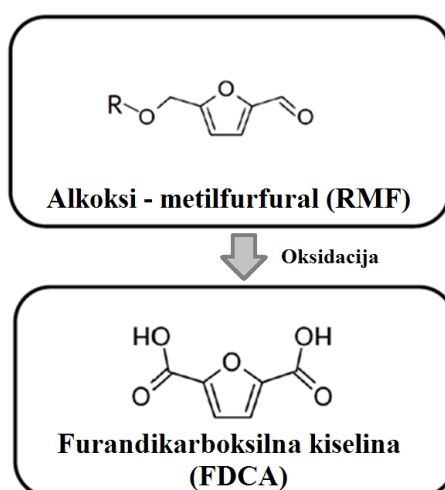
Slika 8: Usporedba PET-a, bio-PET-a i PEF-a ^[6]

YXY tehnologija koristi se za proizvodnju novog 100%-bio-polimera, PEF-a. Izumljen je i patentiran inventivan kemijski proces YXY, koji omogućava jeftinu proizvodnju furanoata baziranih na širokom spektru ugljikohidrata. Proces YXY pretvara biomasu iz različitih izvora u gradivne blokove alkoksi-metilnih furfurala (RMF) koristeći proces dehidracije uz prisutnost alkohola (R-OH) i katalizatora. Proces se može vidjeti na slici 9.



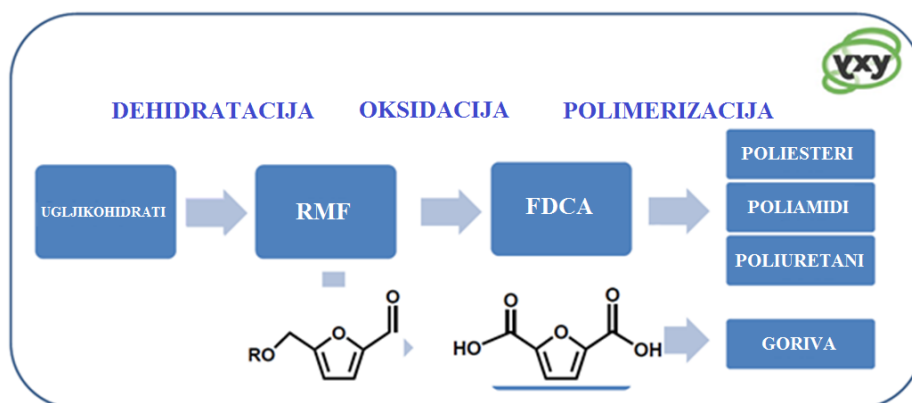
Slika 9: Kemijski proces kojim se na jeftin način proizvode furanoati bazirani na širokom spektru ugljikohidrata ^[6]

Proces koji je prikazan na slici 10. dalje pretvara alkoksi-metilfurfural (RMF) u 2,5-furandikarboksilnu kiselinu (FDCA) kroz proces oksidacije. ^[6] 2,5-Furandikarboksilna kiselina (FDCA) je oksidirani derivat benzena. FDCA je identificiran od strane Zavoda za energetska postrojenja (SAD), kao jedan od 12 kemikalija važnih za uspostavu "zelene" kemijske industrije u budućnosti. FDCA važna je obnovljiva gradivna kemikalija jer može zamijeniti tereftalatnu kiselinu (PTA) u proizvodnji poliestera i drugih tekućih polimera. Prema rezultatima istraživanja FDCA nije kancerogen, toksičan niti iritirajući. ^[7]



Slika 10: Pretvaranje alkoksi-metilfurfurala (RMF) u furandikarboksilnu kiselinu (FDCA) kroz proces oksidacije ^[6]

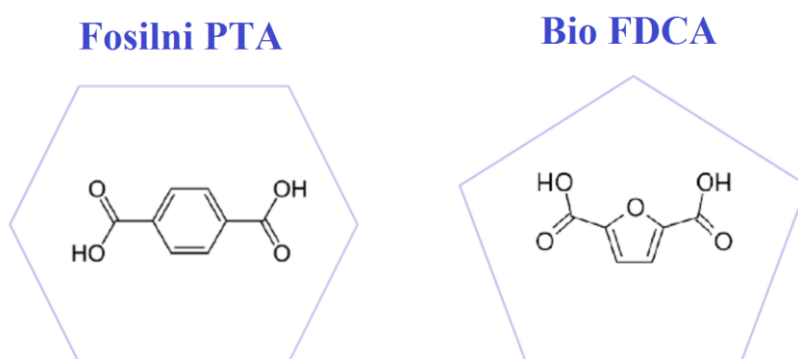
Ukupan proces može se vidjeti na slici 11.



Slika 11: Proces proizvodnje PEF-a ^[6]

Poli(etilen-furanoat) (PEF) nastaje tako da se 2,5-furandikarboksilna kiselina (FDCA) polimerizira u prisutnosti etilen-glikola (EG), koji daje dobra svojstva novonastalom plastomeru koji je tada spreman za široku primjenu. ^[6]

Razlika u strukturi između PTA i FDCA može se vidjeti na slici 12.



Slika 12: Struktura PTA (lijevo) i FDCA (desno) ^[6]

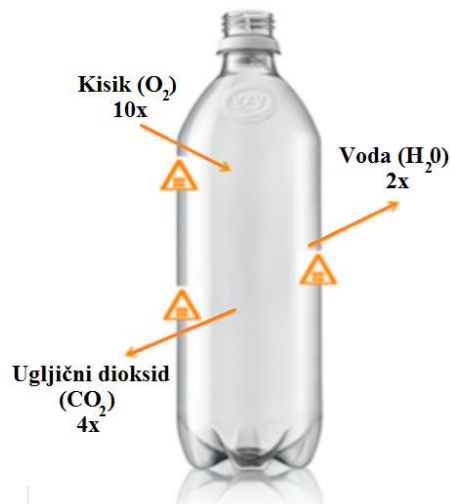
2.5. USPOREDBA PEF-a i PET-a

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je plastomer iz skupine poliestera. Razvijen je u SAD-u 1941. godine, gdje se prvotno koristio kao osnova za vrlo kvalitetna umjetna vlakna u tekstilnoj industriji. Sedamdesetih godina počela je njegova primjena za izradu spremnika pića, hrane i ostalih tekućina. Materijal je bezbojan i proziran. PET je čvrst, temperaturno postojan i otporan na trošenje. Idealna je zamjena ili dodatak prirodnim vlaknima, kao što su svila, pamuk i vuna. PET je bez mirisa, neutralan glede utjecaja na okus i postojan na djelovanje većine kemikalija. Ako se koristi kao ambalaža za gazirana i negazirana pića, PET se dodatno obrađuje nanošenjem barijernog sloja na ambalažu. Barijerni sloj je barijera koja se sastoji od jednog ili više slojeva plastike, koji osiguravaju dobra nepropusna svojstva za plinove, vlagu i otapala. PET boca s gaziranim pićem može izdržati relativno velik unutarnji tlak. Boca se pri tome ne deformira ili puca, što je čini jako pogodnom za tu namjenu. Može se prerađivati postupcima ekstrudiranja, puhanja i injekcijskog prešanja. Dvostrukim razvlačenjem pri oblikovanju poboljšavaju se svojstva materijala: čvrstoća, prozirnost, žilavost i dr. ^[8]

PEF je bio-polimer koji spada u skupinu termoplasta. PEF može zamijeniti PET zbog svojih izuzetno dobrih svojstava. Izuzetno je čvrst, temperaturno postojan te ima izuzetno dobra barijerna svojstva. ^[8]

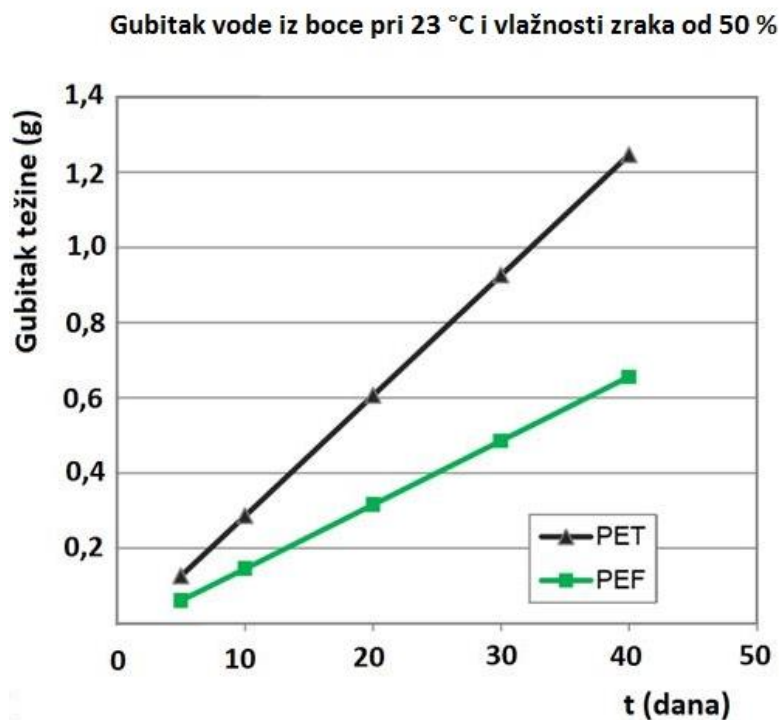
Kada je u pitanju svojstvo propusnosti (svojstvo koje je teško postići s većinom bio-polimera), u odnosu na PET, PEF pokazuje naročito dobre rezultate: ^[9]

- O₂ propusnost: 6 - 10 puta veća nego kod PET-a
- CO₂ propusnost: 3 - 4 puta veća nego kod PET-a
- H₂O propusnost: 2 puta veća nego kod PET-a



Slika 13: Propusnost PEF-a; O₂ propusnost, CO₂ propusnost, H₂O propusnost ^[10]

Dokaz dobrih svojstava propusnosti je i pokus čiji su rezultati prikazani na grafu na slici 14.



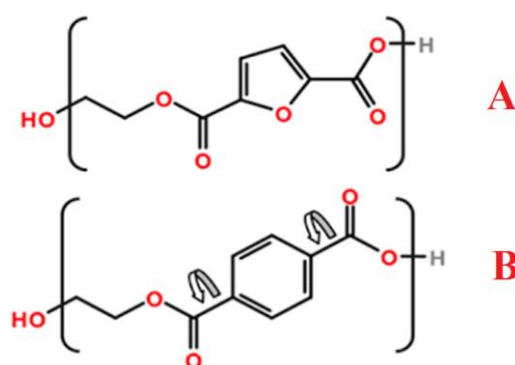
Slika 14: Rezultat pokusa: držanje sadržaja (vode) u dvije boce - jedne iz PET-a, a druge iz PEF-a. ^[11]

Graf prikazuje da PEF ima bolja svojstva zaštite sadržaja u ambalaži od PET boca. PEF ima bolju sposobnost da se odupre propusnosti plina kroz bocu, što rezultira dugotrajnijom svježinom gaziranih pića i produženim rokom trajanja sadržaja boce. ^[11] Kod PEF-a nisu potrebni nikakvi dodatni slojevi na vanjskoj stjenci ambalaže (kao što je to potrebno kod PET ambalaže), da bi sadržaj ambalaže ostao nepromijenjen, što pogotovo vrijedi kod ambalaže za

pivo. Dobra barijerna svojstva ima i staklo. No, staklena ambalaža se zbog lomljivosti stakla, veće težine ambalaže i skupljeg transporta ne primjenjuje u svim uvjetima. Staklena ambalaža se iz sigurnosnih razloga ne koristi kod sportskih i drugih sličnih organizacija, pa je upravo to odlično polje za primjenu ambalaže od PEF-a. ^[9]

Svojstva PEF-a bolja su od svojstava samog PET-a, što pokazuje i struktura tih dvaju materijala. U strukturi PET-a je benzenski prsten koji ima mogućnost rotacije, dok PEF ima strukturu s furanoznim prstenom koji nema mogućnost rotacije. Zbog toga PEF ima bolja mehanička svojstva, koja su opisana u daljnjem tekstu. ^[12]

Na slici 15-A prikazana je struktura PEF-a, a na slici 15-B struktura PET-a.



Slika 15: Struktura PEF-a (A) i struktura PET-a (B) ^[12]

PEF je atraktivniji od PET-a zbog boljih toplinskih svojstava (izraženo u temperaturi staklastog prijelaza - T_g), a materijal je moguće obrađivati pri nižim temperaturama od onih kod kojih se obrađuje PET (izraženo u temperaturi taljenja - T_m). Time je osigurana ušteda energije.

U usporedbi s PET-om, PEF ima bolja mehanička svojstva, tj. veće module. ^[8]

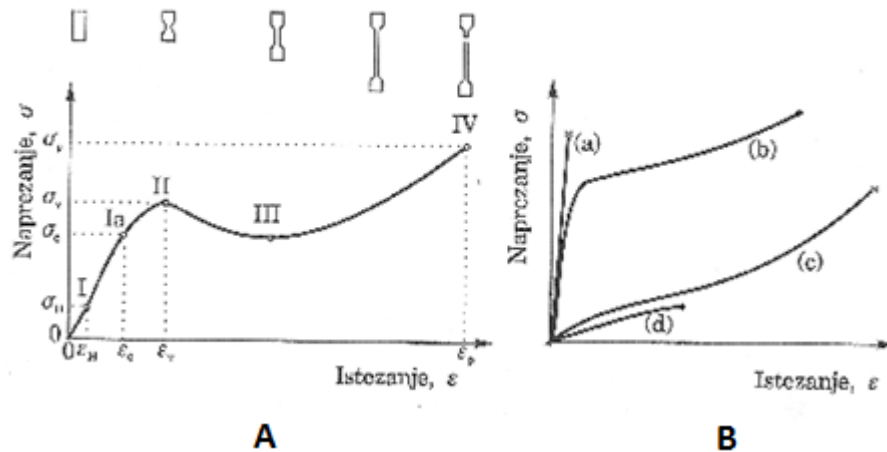
Usporedba svojstava između dva materijala prikazana je i u tablici 1:

Tablica 1: Amorfni PET i amorfni PEF – strukturne karakteristike materijala ^[12]

Svojstvo	PET	PEF
Gustoća ρ	1,36 g/cm ³	1,43 g/cm ³
Propusnost O ₂	BIF = 1	BIF = 11
Propusnost CO ₂	BIF = 1	BIF = 13-19
T_g	76°C	88°C
T_m	250-270°C	210-230°C
E – modul	2,1-2,2 GPa = 2100 N/mm ²	3,1-3,3 GPa = 3100 N/mm ²
Vlačna čvrstoća	50-60 MPa	90-100 MPa

*BIF = Barrier Improvement Factor (Faktor jakosti barijernog sloja)

Rastezno ispitivanje je metoda koja se koristi za proučavanje utjecaja sile naprezanja na deformaciju i sklonost materijala prema lomu. Dijagrami na slici 16. prikazuju ponašanje materijala od početnog elastičnog naprezanja do konačnog pucanja.



Slika 16: Deformacijske krivulje naprezanje (σ) – istezanje (ϵ): A) karakteristična područja i B) karakteristični polimerni materijali: a) kruti i kruti plastomeri, b) tvrdi i žilavi materijali, c) savitljivi i žilavi materijali, d) savitljivi i lomljivi materijali ^[13]

Na slici 16 prikazano je ukupno naprezanje-istezanje za staklaste, kristalaste i elastomerne polimerne materijale. Ukupno produljenje (ϵ) ovisi o utjecaju sile naprezanja (σ).

Deformacijske krivulje imaju karakteristična područja koja ovisi o vrsti materijala i prikazana su na slici 16. A, a prikazuju se na primjeru žilavog i tvrdog materijala.

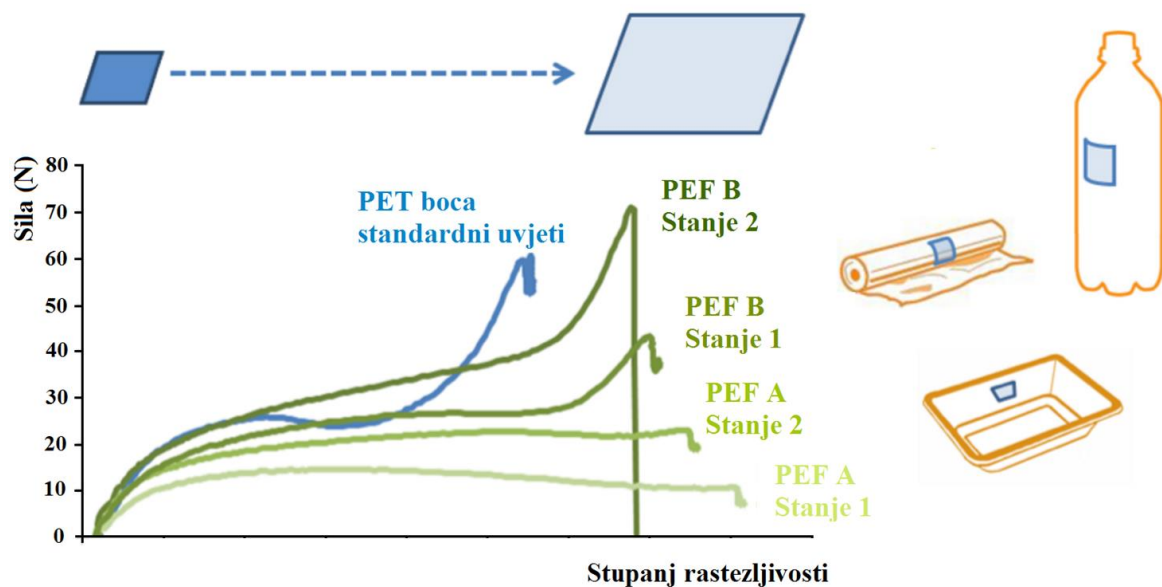
Početno područje na krivulji 0-I je područje koje se pokorava Hookovom zakonu jer je naprezanje proporcionalno s deformacijom. Maximum krivulje označen je točkom (II), nakon čega dolazi do velikog istezanja ako djeluje mala sila. To područje (II-III) naziva se područjem „hladnog tečenja“ i u njemu dolazi do orijentacije makromolekula u smjeru djelovanja sile uz povećanje čvrstoće okomito na to djelovanje. U području III-IV povećava se naprezanje zbog promjene konformacije makromolekula te njihove orijentacije i ono raste do točke pucanja (IV).

Krivulje naprezanje-istezanje prikazane na slici 16 B razlikuju se za pojedine skupine polimernih materijala. Ponašanje ovisi o temperaturi, toplinskoj prošlosti uzoraka i o brzini deformacije. Polistiren, poli(vinil-klorid) i mnogi fenol-formaldehidni polimeri primjer su krutih i krutih plastomera (a). Karakterizira ih velika vrijednost modula elastičnosti, velika vrijednost prekidne čvrstoće i malo prekidno istezanje. Tvrdi i žilavi materijali (b) srednjeg su modula elastičnosti, izrazite granice razvlačenja i velike prekidne čvrstoće. Primjer tih materijala su polietilen niske gustoće, polistiren povećane žilavosti, omekšani poli(vinil-

klorid) i poliamidi. Savitljivi i žilavi elastomerni materijali (c) imaju mali modul elastičnosti, veliku prekidnu čvrstoću i vrlo su velikoga prekidnog istežanja. Karakteristični primjeri tih materijala su poliizopren i polizobuten, a takvo ponašanje pokazuje i PEF. Savitljivi i lomljivi materijali (d) imaju nisku prekidnu čvrstoću, umjereno prekidno istežanje i mali modul elastičnosti. ^[13]

PEF i PET materijali u različitim stanjima prikazani slikom 17., testirani su metodom rastezanja kako bi se odredilo jesu li pogodni za primjenu kao ambalažni materijal. Kao rezultat ove studije pokazano je da PEF i PET zahtijevaju različite uvjete obrade, kao što su brzina istežanja i primjena dodataka. Ove uvjete obrade treba uzeti u obzir prilikom oblikovanja i tijekom proizvodnog procesa. Dodaci prilikom proizvodnje mogu biti plastifikator, modifikatori mehaničkih svojstava, modifikatori površinskih svojstava, modifikatori optičkih svojstava, dodaci za povećanje trajnosti te ostali dodaci. Dodaci mogu poboljšati mehanička svojstva materijala.

PEF A osnovni je materijal u dva stanja – 1 i 2. Stanja 1 i 2 su stanja kojima su svojstva unutar granica definiranih tablicom 1. Tip B PEF-a ima veću molekularnu masu i drugačiju strukturu lanca. Kod tipa B uspoređena su dva uzorka – sa stanjem 1 i sa stanjem 2. Dijagram rastezanja i uzorci na kojima je provedeno testiranje prikazani su na slici 17. ^[12]



Slika 17: Dijagram rastezanja PET-a i PEF-a ^[12]

PEF omogućuje puno veće deformacije kod obrada nego što to dopušta PET pa je pogodniji glede mehaničkih svojstava za sve vrste obrada, posebno injekcijsko prešanje te valjanje. Kod PET-a će prilikom istežanja prije doći do pojave pukotina i loma, zbog toga je kod PEF-a

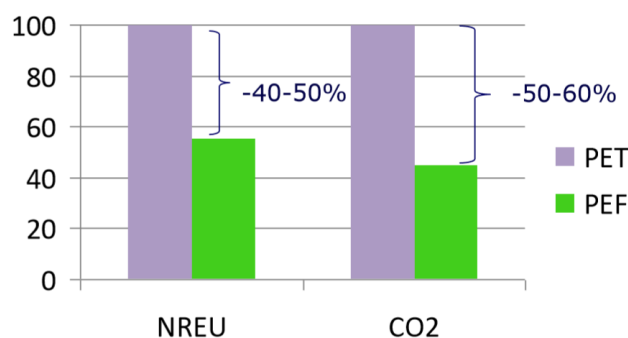
moguća proizvodnja ambalaže s tanjom stjenkom, što je danas trend i kod PET ambalaže. (Kod PEF-a se smanjivanjem debljine stjenke ne ugrožava rok trajanja proizvoda jer je smanjenje propusnosti malo. To je kod PET-a moguće samo sa skupim višeslojnim strukturama takvih proizvoda.)^[12]

Vrlo bitno svojstvo je i reciklabilnost. PEF se može reciklirati. Postupak recikliranja PET-a sličan je postupku kojim se reciklira PEF. PEF može biti uključen u proces recikliranja PET-a, i to u masenom udjelu do 5 %.^[8] Uključen tako u proces reciklaže PET-a, PEF nema nikakav utjecaj na svojstva recikliranog PET-a. PEF je moguće odvojiti od drugih plastičnih materijala pomoću infracrvene separacijske tehnologije. Odvajanje je potrebno jer se PEF ne može potpuno miješati s ostalim vrstama plastike prilikom reciklaže.

Razlike između dva uspoređena materijala, u vezi s obradom, jesu male. PEF se može obrađivati na strojevima za proizvodnju PET-a. U mnogim slučajevima, dovoljno je samo promijeniti procesne uvjete ili učiniti vrlo male prilagodbe u samom procesu.^[14]

2.6. PEF I ODRŽIVOST

Prva generacija PEF-a kao polazne sirovine koristi šećer iz kukuruza i pšenice. Druga generacija kao sirovine koristi drvo, pšeničnu slamu i kukuruzne stabljike (celulozna biomasa). Utjecaj na okoliš značajno je smanjen u usporedbi s PET-om i sličnim plastikama, koje se dobivaju iz neobnovljivih izvora. U usporedbi s proizvodnjom PET-a, proizvodnja PEF-a smanjuje emisiju ugljičnog dioksida za 50-60 %.^[15]



Slika 18: Usporedba PET-a i PEF-a glede održivosti; NREU = korištenje energije iz neobnovljivih izvora (Non renewable Energy Use)^[15]

PEF je kao materijal odobren za uporabu kao ambalažni materijal za hranu i piće od strane EFSA-e (Europska agencija za sigurnost hrane). Isto tako, PEF je kao ambalažni materijal dobio pozitivno znanstveno mišljenje od strane EFSA-e. EFSA je svoje mišljenje prosljedila

Europskoj komisiji, koja je PEF certificirala kao odobren materijal za ambalažu hrane i pića. PEF se tim odobrenjem može koristiti od kraja 2015. godine u te svrhe. Proces odobrenja je pokrenut je i od strane Američke agencije za hranu i lijekove (FDA). Hrana i piće pakirani u PEF imaju dulji rok trajanja. Hrana i piće manje će se degradirati tijekom transporta i skladištenja. Konačno, na taj će se način smanjiti količina odbačenih proizvoda na smetlišta te će to pridonijeti manjim ekonomskim gubitcima.^[16]

2.7. PROIZVODNJA I TRŽIŠTE PEF-a

U posljednjih nekoliko godina, svijest kupaca prema eko-proizvodima raste te zbog toga tržište biosnovane plastike doživljava velik rast. Tržište također pokreću i sami proizvođači, koji se sve više okreću obnovljivim izvorima energije, dok se u isto vrijeme žele riješiti ovisnosti o neobnovljivim izvorima. PEF tržište možda se neće razvijati željenom brzinom zbog njegove specifične boje, koja u usporedbi s prozirnim PET-om jest blago žuta. Unatoč svim preprekama, PEF ima potencijal zamijeniti konvencionalni PET, koji je temeljen na fosilnim resursima. PEF ima neke prednosti pred PET-om, a to su barijerna svojstva, manji proizvodni troškovi, bolja mehanička svojstva te duži rok trajanja proizvoda pakiranih u PEF ambalažu. Navedene prednosti mogu značajno pridonijeti rastu tržišta PEF-a.

Nizozemska tvrtka razvila je YXY tehnologiju za proizvodnju bioplastike i biogoriva. YXY tehnologija u proizvodnji PEF-a uključuje ugljikohidratne sirovine, kao što su kukuruz, šećer i škrob. Tvrtka je patentirala tehnologiju koja iz biomase daje tvari koje se koriste za proizvodnju PEF-a. Uspostavljena je suradnja s mnogim poznatim proizvođačima pića koji sudjeluju u razvoju i plasiranju na tržište bio-polimera izvedenih od PEF-a. Nizozemska tvrtka posjeduje probno postrojenje u Geleenu, gdje se bavi proizvodnjom FDCA i PEF-a u suradnji s partnerima. U 2014. godini više poznatih svjetskih proizvođača pića potpisalo je konzorcij od 50 milijuna američkih dolara investicija s ciljem razvoja i komercijalizacije ambalažnog materijala koji će biti alternativa PET-u. Godine 2014. nizozemska tvrtka je za tekstilne proizvođače predstavila PEF kao materijal za proizvodnju vlakna za proizvodnju 100%-bio-odjeće.

Europa je dobro tržište za PEF zbog sve veće popularnosti bio-proizvoda te zbog sve strožih regulativa, koje žele potisnuti nerazgradive plastike te ih zamijeniti bio-plastikama. U Europi se do 2020. godine podupiru vladine politike kojima je cilj promicanje bio-gospodarstva, što dovodi do smanjenja poreza i do većeg korištenja bio-proizvoda u zemljama članicama.

Godine 2012., Europska komisija je objavila akcijski plan za bio-ekonomiju, u kojoj se potiče proizvodnja i potrošnja bio-polimera na razini kućanstva. Jačanjem javno-privatnog partnerstva i financiranjem pilot-postrojenja za proizvodnju bio-sirovina dolazi do razvoja novih postupaka i tehnologija. Cilj plana je usmjeren na povećanje potrošnje u domaćinstvima.

Azija se smatra potencijalnim tržištem u bližoj budućnosti zahvaljujući brzorastućem sektoru pakiranja u Indiji i Kini. Kineska vlada objavila je petogodišnji plan na nacionalnoj razini. Cilj plana je usmjerenje na korištenje obnovljivih izvora, što bi dovelo do smanjenja emisije ugljičnog dioksida i manje upotrebe opasnog otpada. Australaska vlada je 2011. godine osnovala PCA (The Packaging Council of Australia), kojoj je cilj promicanje održive ambalaže, a što bi dovelo do plasiranja PEF ambalaže na tržište. Sjeverna Amerika vjerojatno će biti veće tržište za bio-polimere zbog povećanja brige za okoliš kako bi se smanjila emisija stakleničkih plinova.

U 2014. godini glavni dobavljači sirovina za proizvodnju PET-a najavili su širenje proizvodnje PET-a te se očekuje da će se na taj način smanjiti cijene PET-a na tržištu. Smanjenje cijene PET-a vjerojatno će utjecati na tržište PEF-a. Povećana potrošnja bio-PET-a u ambalažnoj, tekstilnoj i industriji plastike vjerojatno će ometati dostupnost bio-monoetilen-glikola, sirovine za PEF. Nedostatak isplative tehnologije i dostupnost sirovina predstavljat će veliku prepreku za proizvođače PEF-a na tržištu u bliskoj budućnosti^[17]



Slika 19: Nizozemska tvrtka ima proizvodnu liniju nazvana YXY PEF, koja se koristi za proizvodnju boca (koristeći postojeću liniju za PET boce te koristeći isti alat), folija (na postojećim strojevima) te plastičnih filmova. ^[6]

3. ZAKLJUČAK

Danas se velika pažnja posvećuje konceptu održivoga razvoja. To je razvoj koji zadovoljava potrebe sadašnjosti, ali ne ugrožava mogućnost budućih generacija da zadovolje svoje potrebe. Polimeri od kojih su se dosad uglavnom izrađivale plastične mase proizvode se koristeći fosilne izvore. Potreba za proizvodnjom plastičnih masa raste. Plastika je vrijedna sirovina koja često završava kao otpad. Plastični proizvodi razgrađuju se vrlo sporo. O problemu otpadne plastike potrebno je voditi brigu već kod njezine proizvodnje. Razvijeni su mnogi postupci recikliranja plastičnog otpada. Do 2020. godine trebalo bi prestati odlagati plastični otpad na odlagalištima. Gospodarenje plastičnim otpadom izuzetno je bitno i zahtijeva stručni pristup te je to potaknulo proizvodnju biorazgradljive plastike kako bi se smanjili troškovi i vrijeme pri recikliranju plastike. Proizvodnja i uporaba bioplastike smatra se održivom aktivnošću u usporedbi s proizvodnjom plastike iz nafte. Bioplastika značajno pridonosi ublažavanju klimatskih promjena. Razvija se tehnologija za proizvodnju 100%-tne bio-plastike, koja se proizvodi iz organskih tvari i organskog otpada. Predstavnik „zelene linije“ u polimernoj industriji je PEF. Njegova se proizvodnja temelji na upotrebi sirovina iz obnovljivih izvora što dovodi do manje ovisnosti o fosilnim sirovinama. PEF se može u potpunosti reciklirati. U usporedbi sa PET-om ima bolja mehanička svojstva i barijerna svojstva što je značajno kod primjene za proizvodnju ambalaže. Zbog tih karakteristika očekuje se da će PEF u bližoj budućnosti u potpunosti zamijeniti PET.

4. POPIS OZNAKA

Oznake:

E – modul elastičnosti, GPa

ρ – gustoća, g/cm³

T_g – temperatura prijelaza u staklasto stanje, °C

T_m – temperatura tališta, °C

Skraćenice:

BIF – faktor jakosti barijernog sloja

PCA – The Packaging Council of Australia

FDA – Američke agencije za hranu i lijekove

EFSA – Europska agencija za sigurnost hrane

5. LITERATURA

- [1] Tehnolojski razvoj i prve primjene polimernih materijala, Dr. sc. Jasminka Bonato / Ph. D. Dr. sc. Đani Šabalja / Sveučilište u Rijeci / Pregledni članak / link: hrcak.srce.hr/file/138450 (pristup 5. srpnja 2016.)
- [2] *Bioplastika – priložnost za prihodnost*; priručnik izrađen u okviru projekta PLASTiCE
- [3] <https://floatingcovers.wordpress.com/2010/09/28/advantages-and-disadvantages-of-commonly-used-synthetic-geomembranes/> (pristup 1. srpnja 2016.)
- [4] <https://sites.google.com/site/odrzivaplastikahrvatska/bioplastics/biodegradable-plastics> (pristup 19. lipnja 2016.)
- [5] <http://www.coca-colacompany.com/stories/plantbottle-frequently-asked-questions> (pristup 18. lipnja 2016.)
- [6] <http://polymerinnovationblog.com/polyethylene-furanoate-pef-100-biobased-polymer-to-compete-with-pet/> (pristup 5. srpnja 2016.)
- [7] https://en.wikipedia.org/wiki/2,5-Furandicarboxylic_acid (pristup 18. srpnja 2016.)
- [8] https://www.academia.edu/6389964/Print-Final_Report_PET_PEF (pristup 12. lipnja 2016.)
- [9] <https://www.avantium.com/yxy/products-applications/> (pristup 8. srpnja 2016.)
- [10] http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/06/PlenaryII_PEF_a_100_bio-based_polyester_Gert-JanGruter_11062015_final.pdf (pristup 1. srpnja 2016.)
- [11] <http://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/bk-2012-1105.ch001?src=recsys> (pristup 18. lipnja 2016.)
- [12] <http://www.biyoplastik.net/2015/12/pef-gelecegi-parlak-biyobazli-polyester.html> (pristup 23. srpnja 2016.)
- [13] Janović, Z. (1997.) Polimerizacija i polimeri. Zagreb: HDKI
- [14] <http://www.biobasedpress.eu/2016/02/more-biobased-plastics-for-bottles-dupont-announces-ptf/> (pristup 24. srpnja 2016.)
- [15] <http://www.slideshare.net/csdbdv/squaretable-chemical-industry-new-customer-realities-capturing-added-value-from-sustainability> (pristup 1. kolovoza 2016.)
- [16] <http://www.foodpackagingforum.org/news/pef-new-food-contact-polymer-on-the-horizon> (pristup 4. srpnja 2016.)
- [17] <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyethylene-furanoate-pef-market> (pristup 1. srpnja 2016.)

ŽIVOTOPIS

Ivana Tepeš rođena je 17. prosinca 1993. u Celju, Slovenija. Prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Krapini završila je 2012. godine te iste godine upisala Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, Studij kemijskog inženjerstva. Tijekom studiranja također je radila u kemijskom laboratoriju u *Vetropack Straži*, koja je vodeća tvrtka u proizvodnji staklene ambalaže u Hrvatskoj.