

# Utjecaj UV zračenja na strukturu polimera

---

**Bartulović, Lorena**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*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:149:043611>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

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



**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Lorena Bartulović

**ZAVRŠNI RAD**

Zagreb, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja **Lorena Bartulović**

Predala je izrađen završni rad dana: 18. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 21. rujna 2023.

**SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ**

Lorena Bartulović

**UTJECAJ UV ZRAČENJA NA STRUKTURU POLIMERA**

**ZAVRŠNI RAD**

**Voditelj rada:** Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

**Članovi ispitnog povjerenstva:**

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

prof. dr. sc. Emi Govorčin Bajsić

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, rujan 2023.

## Zahvala

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murgić na stručnim savjetima, strpljenju i uloženom vremenu prilikom izrade i pisanja ovog rada.*

*Zahvaljujem i doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću te asistentici Josipi Papac, mag. ing. oecoing., na pomoći i pristupačnosti prilikom provođenja eksperimentalnog dijela rada.*

*Posebno zahvaljujem svojoj obitelji na podršci, razumijevanju i ljubavi kroz čitavo vrijeme studiranja.*

*Hvala svim prijateljima i prijateljicama, a posebice Meliti, Francesci, Mihaeli i Matei, bez čijih bi savjeta i podrške ovi studentski dani bili puno teži.*

*Rad je izrađen u sklopu izvođenja znanstvenog projekta „Mikroplastika u vodi; sudbina, ponašanje i uklanjanje“ (ReMiCRO, IP-2020-02-6033) koji je financiran od strane Hrvatske zaklade za znanost.*



## SAŽETAK

### Utjecaj UV zračenja na strukturu polimera

Pod utjecajem atmosferskih uvjeta, ultraljubičastog zračenja (eng. *ultraviolet – UV*) i topline, polimerni materijali degradiraju pri čemu dolazi do promjene njihovih svojstava kao što je na primjer povećanje krтости i lomljivosti što za posljedicu daje nastajanje mikroplastike u okolišu.

U svrhu izrade ovog rada korišteni su materijali polietilen visoke gustoće (HDPE) i polipropilen (PP) koji su izloženi atmosferskom starenju. Uzorci HDPE folija i PP folija su izloženi procesu starenja u razdoblju od 14, 28, 42 i 530 dana. Nakon tog vremenskog razdoblja, promjene koje su se dogodile uslijed procesa degradacije praćene su pomoću infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR*).

Pomoću FTIR spektara identificirana je pojava razradnih skupina (karboksilne, karbonilne te oksidne skupine) koje su nastale kao posljedica razgradnje polimera. Intenzitet razgradnje okarakteriziran je za određivanje karbonilnog indeksa (C.I.).

Rezultati dobiveni primjenom metode infracrvene spektroskopije pokazuju da povećanjem vremena starenja dolazi do promjene strukture molekula polimera, što je vidljivo iz povećanja karbonilnog indeksa.

**Ključne riječi:** polipropilen, polietilen visoke gustoće, UV zraćenje, razgradnja, mikroplastika

## ABSTRACT

### **Influence of UV irradiation on polymer structure**

Under the influence of atmospheric conditions, ultraviolet (UV) radiation and heat, polymer materials undergo degradation, leading to changes in their properties such as increased brittleness and fragility, resulting in accumulation of microplastic in the environment.

In this study, high-density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) materials were used and were exposed to atmospheric aging. Samples of HDPE film and PP film were subjected to aging for periods of 14, 28, 42 and 530 days. After this period of time, the changes that occurred due to degradation processes were monitored using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR).

The FTIR spectra were utilized to identify the presence of newly formed groups (carboxyl, carbonyl and oxy groups) as a result of polymer degradation. The degree of degradation was determined by carbonyl index (C.I.).

The results of FTIR spectroscopy show that with increasing aging time, changes in the molecular structure of the polymer can be observed, which are reflected in an increased carbonyl index.

**Keywords:** polypropylene, high-density polyethylene, UV radiation, degradation, microplastics.

# Sadržaj

<b>1. UVOD.....</b>	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO.....</b>	<b>2</b>
2.1. POLIMERNI MATERIJALI .....	2
2.1.1. Degradacija polimernih materijala .....	9
2.1.2. Fotooksidativna i toplinska degradacija.....	10
2.2 MIKROPLASTIKA .....	16
2.2.1. Izvori mikroplastike .....	17
2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš .....	18
2.2.3. Migracije metala iz plastike .....	19
2.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE .....	21
2.3.1. Infracrvena spektroskopija .....	22
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO.....</b>	<b>24</b>
3.1. MATERIJALI .....	24
3.2. PRIPRAVA UZORKA.....	24
3.2.1. Atmosfersko starenje.....	24
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE.....	24
3.3.1. Infracrvena spektroskopija .....	24
3.3.2. Indeks karbonilne skupine i indeks ugljik-kisik veza .....	25
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>26</b>
4.1. ANALIZA REZULTATA INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE .....	26
<b>5. ZAKLJUČCI .....</b>	<b>32</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>33</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>36</b>
<b>POPIS SIMBOLA .....</b>	<b>37</b>



# 1. UVOD

Polimerni materijali su materijali čiju strukturu čine dugački polimerni lanci, tj. makromolekule. Široko se primjenjuju u svakodnevnom životu zbog izrazito dobrih svojstava, niske cijene, a posebno zbog svoje lakoće odnosno niske mase. Polimerni materijali imaju mogućnost jednostavne prerađljivosti i oblikovanja u različite proizvode. Zbog svega navedenog, polimerni materijali vrlo su često korišteni kako u industriji tako i u mnogim drugim granama. Jedna od najpoznatijih primjena zasigurno je ambalažni materijal, ali se koriste i u kućanstvu, tekstilnoj industriji, građevinarstvu i medicini.

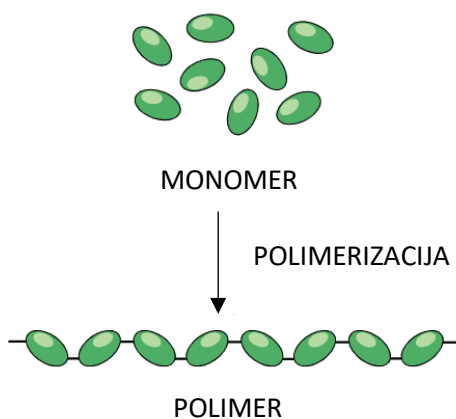
Na svjetskoj godišnjoj razini proizvede se više od 390 milijuna tona plastike. [1] Upravo zbog izrazito velike proizvodnje i primjene dolazi do nastajanja velikih količina polimernog otpada. Polimerni otpad radi ljudskog nemara najčešće završava u okolišu, onečišćuje ga i tako utječe na biljni i životinjski svijet. Jednom ostavljen u okolišu, otpad postaje izložen djelovanju različitih vremenskih utjecaja što uključuje biološku i kemijsku razgradnju, ultraljubičasto (UV) zračenje, fragmentaciju i akumulaciju. Degradacijom dolazi do promjene mehaničkih i kemijskih svojstava što utječe na kvalitetu i primjenu polimernog materijala. Procesom fragmentacije u okolišu formira se mikroplastika. Čestice mikroplastike obično su manje od 5 milimetara i zbog svoje male veličine teško se uklanjaju iz okoliša. Mikroplastika može otpuštati aditive koji su dodani polimernim materijalima u svrhu promjene i poboljšanja svojstava. Akumulira se u okolišu stvarajući pokrov i na taj način ugrožava razvoj normalnog ekosustava. Zbog svoje toksičnosti predstavlja veliku opasnost na ljudski, biljni i životinjski svijet. Onečišćenje plastikom postaje sve veći problem u svijetu što omogućava spoznaju novih informacija o razgradnji i razvoj tehnologije kako bi se mikroplastika uklonila ili kako bi se spriječila njena pojava u okolišu.

U ovom radu bio je cilj ispitati promjenu strukture polietilena visoke gustoće (HDPE) i polipropilena (PP) nakon atmosferskog starenja tijekom razdoblja od 14, 28, 42 i 530 dana. FTIR spektroskopskom karakterizacijom uzoraka identificirane su novo nastale skupine na molekulama polimera, a intenzitet starenja određen je određivanjem karbonilnog indeksa.

## 2. TEORIJSKI DIO

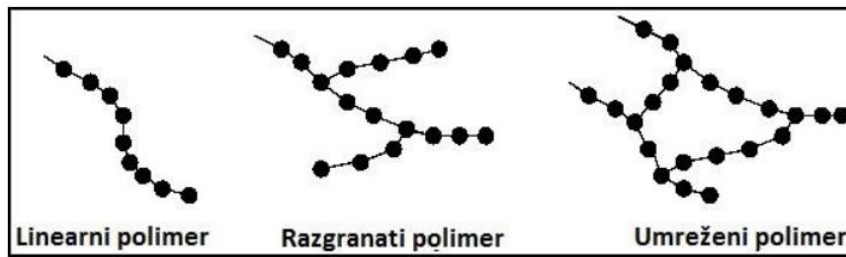
### 2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Polimeri su kemijski spojevi s izuzetno visokim molekulskim masama koji se sastoje od velikog broja ponavljajućih monomernih jedinica. Naziv polimer dobiven je spajanjem dviju riječi grčkog porijekla, grč. *poli* – mnogo i grč. *meros* – dio. Švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius 1833. godine prvi je put iskoristio tu riječ te je nazvao polimere spojevima koji imaju jednaki sastav, ali se razlikuju u veličini i strukturi molekulski masa. Polimeri nastaju procesima polimerizacije u kojima dolazi do kemijskog povezivanja monomera, niskomolekularne tvari, u dugačke lance polimera odnosno u makromolekulu. Prva polimerizacija izvedena je 1839. godine gdje je destilacijom storaksa (prirodna smola) nastala tekućina iz koje zagrijavanjem možemo dobiti krutu, prozirnu tvar stirool. [2][3]



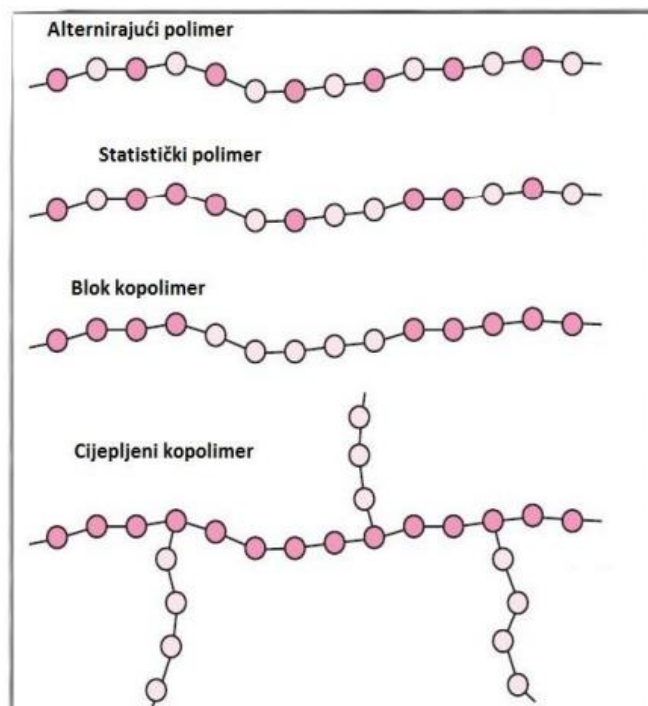
**Slika 1.** Slikovni prikaz molekule monomera i polimera [4]

Postoje različite podjele u koje možemo svrstati polimerne spojeve. Prema porijeklu polimere dijelimo na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri nastaju u prirodi, biosintezi u biljkama ili živim organizmima dok se sintetski polimeri mogu dobiti sintezom niskomolekularnih tvari u industrijskim procesima. Najpoznatiji prirodni polimeri koji se koriste kao materijali su škrob, celuloza, hitin, svila, prirodni kaučuk i vuna. Sintetski polimeri mogu se modificirati već tijekom sinteze, kako bi se dobila željena svojstva materijala. Prirodni polimeri s druge strane imaju specifičnu, točno određenu strukturu pa su im svojstva uvijek ista. [5] Prema strukturnoj građi molekula možemo polimere podijeliti na linearne, razgranate i umrežene. (Slika 2.)



**Slika 2.** Shematski prikaz polimera klasificiranih prema strukturalnoj građi [6]

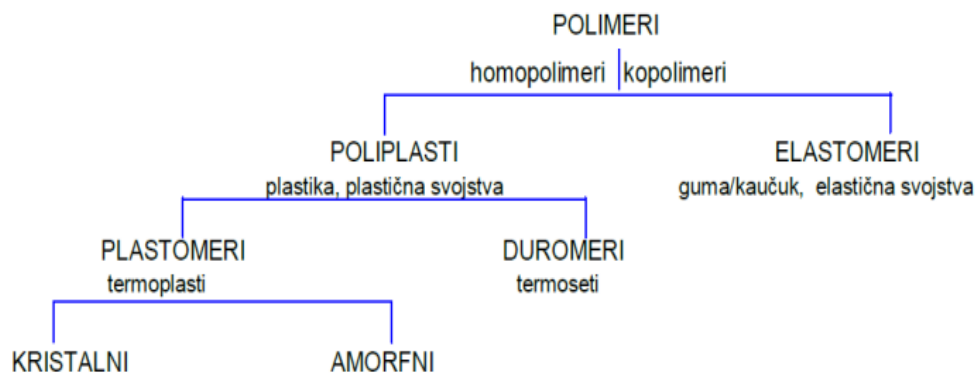
Nadalje, ovisno o vrsti ponavljajućih jedinica u molekuli, polimere možemo podijeliti na homopolimere i kopolimere. Homopolimeri su polimeri koji se sastoje od iste vrste monomernih jedinica koje se ponavljaju u polimernom lancu dok kopolimeri sadrže najmanje dvije različite vrste monomernih jedinica, koje se ponavljaju. S obzirom na ponavljanje monomernih jedinica u molekuli kopolimera razlikujemo alternirajuće, blok, statističke i cijepljene kopolimere. [2]



**Slika 3.** Shematski prikaz kopolimera klasificiranih prema ponavljanju monomernih jedinica

Prema mehaničkim svojstvima polimere možemo podijeliti na poliplaste i elastomere. Poliplasti su sintetski polimeri, koji podliježu plastičnoj deformaciji, a možemo ih podijeliti na plastomere (termoplaste) i duromere (termosete). Elastomeri su umreženi polimeri koji nastaju adicijskom polimerizacijom. Velikih su molekulskih masa i amorfne strukture, a osnovno svojstvo koje ih karakterizira je elastičnost. Mogu podnijeti visoke

deformacije pod utjecajem djelovanja vanjske sile, a da pri tome ne dođe do pucanja već se polimer može oporaviti i vratiti u svoj izvorni oblik. Termoseti su polimeri koji se formiraju procesom kondenzacijske polimerizacije što rezultira konačnim proizvodom. Dakle, istovremeno se polimeriziraju i prerađuju u konačni oblik proizvoda. Nakon sinteze ne mogu se ponovno taliti i zbog toga ih nije moguće oblikovati u taljevini ili otopini. Termoplasti su polimeri formirani adicijskom polimerizacijom, a nakon sinteze se mogu prerađivati taljenjem to jest višestruko se mogu taliti. Mogu biti linearne i razgranate strukture molekula, koja čini amorfnu nepravilnu strukturu. Kristalni polimeri sadrže kristalnu strukturu koja podrazumijeva uređen sastav i pravilan poredak atoma u materijalu. [3][5][7]



**Slika 4.** Shematski prikaz podjele polimera prema mehaničkim svojstvima

U praktičnoj primjeni polimeri se rijetko koriste u svom čistom obliku. U svrhu promjene i poboljšanja svojstava čistim polimerima dodaju se aditivi te nastaju polimerni materijali. Neki od najčešće korištenih aditiva su plastifikatori, punila, bojila, pjenila, stabilizatori, inicijatori i antistatici. Plastifikatori poboljšavaju elastičnost, a smanjuju čvrstoću i otpornost na djelovanje otapala. Punila su praškasti dodaci koji poboljšavaju mehanička svojstva poput čvrstoće, tvrdoće i žilavosti. Bojila su pigmenti koji se dodaju radi utjecaja na boju materijala, a bitno je da su mješljivi s polimerom. Pjenila su aditivi koji se koriste u sintezi pjenastih materijala. Stabilizatori usporavaju starenje materijala. Inicijatori su aditivi koji povećavaju brzinu reakcije polimerizacije ili umrežavanja. Antistatici se koriste radi povećanja električne vodljivosti površine.

Polimerni materijali imaju izrazito široku primjenu u različitim sektorima. Mogu se upotrebljavati u proizvodnji odjeće, obuće i sportske opreme, u digitalnoj elektronici, za pakiranje hrane, u medicini i kozmetici, kao građevinski materijali i dijelovi za automobile

itd. Prema području primjene polimerne materijale možemo podijeliti na plastiku (ambalaža), gumu, vlakna, premaze i ljepila. [5]

## Plastika

Plastični materijali pripadaju skupini poliplasta što znači da mogu biti plastomeri ili duromeri budući da podliježu plastičnoj deformaciji uslijed djelovanja vanjske sile na materijal. Riječ plastika dolazi od grč. *plastikos* što znači oblikovanje u taljevini (prešanje, injektiranje, ekstrudiranje itd.). Plastika se koristi kao proizvod široke potrošnje. Najpoznatiji plastični materijali koji se koriste u svakodnevnom životu su polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), poli(etilen-tereftalat) (PET), polistiren (PS) kao i mnoštvo drugih. [5]

Polietilen (PE) je polimer čija je osnovna ponavljajuća jedinica monomer etilena. Na dugom lancu za svaki atom ugljika vezana su po dva vodikova atoma čime se stvara izuzetno jednostavna struktura polietilena u usporedbi s ostalim polimerima.



Slika 5. Monomer etilena [9]

Postoji nekoliko vrsta polietilena koje se mogu razlikovati, a to su linearni polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polietilen ultravisokih molekulskih masa (UHMWPE) i linearni polietilen niske gustoće (LLDPE). Polietilen visoke gustoće dobiva se Ziegler-Natta polimerizacijom, a molekule su mu linearne strukture što ga čini visoko kristalnim polimerom. S obzirom da ne sadrži bočne grane ima izraženija mehanička svojstva poput čvrstoće, tvrdoće i žilavosti u odnosu na LLDPE. Razgranati polietilen niske gustoće nastaje radikalskom polimerizacijom, amorfne je strukture zbog postojanja bočnih lanaca na osnovnom lancu. Polietilen ultravisokih molekulskih masa produkt je polimerizacije s metalocentskim katalizatorom. Omogućuje sintezu polimera visokih molekulskih masa te ima iznimnu otpornost na habanje. Linearni polietilen niske gustoće nastaje kopolimerizacijom monomera etilena s alfaolefinima. Ima pravilniju strukturu, višu kristalnost i užu raspodjelu molekulskih masa u odnosu na LDPE. [5] Polietilen visoke gustoće koristi se za izradu ambalažnih boca (npr. za mlijeko), dječjih igračaka i kanalizacijskih cijevi dok se polietilen

niske gustoće uglavnom koristi za proizvodnju tankih folija i filmova poput vrećica i transportne ambalaže.

Polipropilen (PP) je plastomer s linearnom strukturom makromolekula. Metilne skupine ravnomjerno su raspoređene u lancu što znači da su uvijek prisutne na svakom drugom ugljikovom atomu i najčešće su pravilno raspoređene u prostor. No, makromolekule se mogu razlikovati s obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina. Ako su sve skupine usmjerene jednako govorimo o izotaktičnom propilenu dok se u slučaju statičke orijentacije skupine radi o ataktičnom polipropilenu. Orijentacija skupina naizmjenično u oba smjera rezultira sindiotaktičnim polipropilenom. U najširoj primjeni uglavnom se nalazi PP koji je pretežito izotaktične strukture. [6] Dobiva se sintezom monomera propilena uz Ziegler –Natta katalizatore koji omogućuje kreiranje poželjne strukture. Polipropilen se često koristi u kućanstvu kao ambalaža poput čašica za jogurt i posuda za hranu. Vlakna od PP često se koriste u vanjskim primjenama zbog svoje otpornosti na apsorpciju vode, ali i za izradu tepiha u kućanstvu. [5]

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je poliester koji nastaje kondenzacijskom polimerizacijom tereftalne kiseline (TPA) i etilen glikola (EG). PET može imati amorfnu i/ili kristalnu strukturu, a odlikuje ga visoka molekulska masa. Posjeduje iznimno povoljna svojstva kao što su otpornost na razna otapala, tvrdoća, čvrstoća, žilavost te niska apsorpcija vode. PET se široko koristi u proizvodnji filmova i folija, kao ambalažni materijal, ali također i u kemijskoj industriji, građevinarstvu i elektroindustriji. [5]

Poli(vinil-klorid) (PVC) je plastomer koji nastaje radikalskom polimerizacijom monomera vinil klorida. Pokazuje dobra električna svojstva i ne upija vodu. S obzirom na dobru kompatibilnost s aditivima PVC ima široko područje primjene. Koristi se kao konstrukcijski materijal u izradi prozora i vrata, za prekrivanje podova, kao izolator za kablove, ali i za izradu folija i posuda za pakiranje hrane. [6]

Polistiren (PS) linearni materijal koji se industrijski proizvodi lančanom polimerizacijom monomer stirena. Čisti PS ima izrazito malu udarnu žilavost. Dodatkom elastomernih komponenti tijekom procesa polimerizacije dobiva se PS visoke žilavosti (HIPS) izmjenjenih mehaničkih svojstva. Koristi se kao ambalaža za pakiranje hrane, za izradu različitih aparata, kućanskih potrepština i igračaka.

## **Guma**

Guma je elastomerni materijal koji se dobiva vulkanizacijom kaučuka, to jest plastomera. Vulkanizacija ili umrežavanje je kemijska reakcija u kojoj se molekule kaučuka/polimera povezuju poprečno stvarajući umreženu strukturu. Guma se odlikuje visokom elastičnošću i čvrstoćom te netopljivošću. Prilikom procesa proizvodnje gume razlikujemo nekoliko faza: sinteza polimera te vulkanizacija koja se sastoji od mastifikacije (priprava smjese kaučuka i dodataka), oblikovanja poluproizvoda u kalupu uz istovremenu vulkanizaciju. Mastifikacija je postupak kojim se kaučuku poboljšava plastičnost omogućavajući time veću homogenost pri dodavanju različitih aditiva. Dugačke lančane molekule kaučuka uslijed tlačenja ili gnječenja oslobađaju toplinu, smjesa se zagrijava te postaje mekša odnosno viskozija te lakše upija aditive i sredstvo za umreživanje. Kaučuk je osnovni sastojak u svakoj smjesi koja se koristi za izradu gume, ali osim njega smjesa mora sadržavati i sredstvo za vulkanizaciju, ubrzivač vulkanizacije i aktivator ubrzivača. Različiti dodatci također moraju biti prisutni jer omogućuju lakšu preradu, snižavaju cijenu gotovog produkta i postižu željena svojstva. Sredstva za vulkanizaciju su sumpor s ubrzivačima umreženja, peroksidi, metalni oksidi i drugi. Stabilizatori, punila i antioksidansi dodaju se kao ubrzivači vulkanizacije. [10]

Prirodni kaučuk nastaje biosintezom iz drveta kaučukovca (*Havea brasiliensis*), a prikuplja se kao lateks. Prirodni lateks je emulzija u kojoj su čestice kaučuka dispergirane u vodenom serumu. Sastoji se od 60% vode, 35-45% kaučuka te bjelančevina, šećera, fermentata i smola. Prirodni kaučuk se izdvaja iz svježeg lateksa koagulacijom s mravljom ili octenom kiselinom promjenom pH. Nakon koagulacije kaučuk se izdvaja i dobiveni kolagulat dalje se prerađuje i prevodi u suhi kaučuk ili lateks smjese za izradu proizvoda. Gumeni materijali imaju raznoliku primjenu u svakodnevnom životu. Upotrebljavaju se za automobilske gume, igrače, u oblaganju žica i kabela, ali i za izradu đonova. [5]

## **Vlakna**

Sintetska vlakna su vlakna dobivena industrijskim procesima odnosno sintezom petrokemijskim polimera za razliku od prirodnih vlakana koja nastaju biosintezom u biljkama. Makromolekule (polimerni lanci) sintetskih vlakana su izravnate i poredane u nizu jedna do druge. Tako poredani lanci čine kristalnu strukturu koja je neophodna da bi se polimer mogao ispredati u vlakna za izradu odjeće, užadi, tepiha, tkanine itd. Kroz povijest su se razvile tri generacije sintetskih vlakana:

- I. generacija sintetskih vlakana dobivena je modifikacijom prirodnog polimera (celuloze)
- II. generacija sintetskih vlakna dobivena je sintezom polimera: poliester, najlon, poliamid...
- III. generacija sintetska vlakna dobivena su modificiranjem sintetskih polimera koja podrazumijeva dodatnu obradu vlakana (oplemenjivanje)

Ispređanje sintetskih vlakana moguće je jer se između makromolekula polimera uspostavljaju sekundarne vodikove veze, koje ih čvrsto povezuju zbog čega molekule ne klize jedna pored druge. Posljedica toga je visoka vlačna čvrstoća i visok stupanj kristalnosti vlakana. Vlakna se mogu koristiti u kombinaciji s nekim drugim polimerima za pripremu polimernih kompozita, kojima se na taj način poboljšava vlačna čvrstoća i tvrdoća. Dobivanje vlakana provodi se u dvije faze. Prva faza je faza polimerizacije polimera, a druga faza je faza ispređanja polimera u vlakna. Faza ispređanja polimera u vlakna može se provoditi iz taljevine ili iz otopine (suhim i mokrim postupkom). [5]

### **Premazi**

Površinski premazni materijali predstavljaju prevlaku odnosno tanki film na nekoj podlozi. U svakidašnjem životu premaze nazivamo lakovi i boje na temelju čega se može reći da su premazi zapravo suspenzije krutih čestica pigmenata u polimernoj disperziji. Uloga premaza je zaštititi materijal od starenja, habanja, abrazije i korozije, ali služi i za dekorativne svrhe. Premazni materijali sastoje se od otapala, veziva (smola/polimer), pigmenata, aditiva i punila.

Nakon nanošenja premaza na površinu i sušenja dolazi do formiranja filma, a to je proces nastajanja čvrste i suhe prevlake. Razlikujemo fizikalno sušive premaze i kemijsko sušive premaze. Kemijsko sušivi premazi formiraju film otvrdnjavanjem nakon nanošenja na podlogu. Ovakvi premazi kao vezivo imaju monomere koji kemijskom reakcijom prelaze u polimere nakon što su nanešeni na podlogu. Premazi koji se suše fizikalno su oni premazi koji se sastoje od dispergiranog polimera i nakon nanošenja suše se hlapljenjem otapala ili hlađenjem taljevine. U ovom tipu premaza, vezivo u obliku smole (polimera) formira prevlaku nakon isparavanja otapala. Sušenje se može postići na nekoliko načina što uključuje hlađenje taljevine, isparavanje otapala iz otopine te isparavanje vode ili organskog otapala i disperzije. Polieterske, alkidne, akrilne, epoksidne i poliuretanske smole su neke od najčešće upotrebljivanih smola u proizvodnji premaza. Površinski premazi primjenjuju se kao završni sloj drva, ambalažni materijal, prevlake za žice itd. [5]



## Ljepila

Ljepila su materijali koji se još nazivaju i adhezivi, a služe za povezivanje dvaju ili više različitih materijala. Sastoje se od veziva (polimera) i otapala, a primjenjuju se kao viskozne tekućine. Tijekom primjene podvrgavaju se promjeni faze gdje dolazi do prelaska iz viskozne u krutu fazu uslijed čega nastaje kruto ljepilo. Ljepila se također mogu primjenjivati kao otopine ili disperzije gdje nakon hlapljenja otapala nastaje krutina koja povezuje dva materijala. Kruto ljepilo mora imati odgovarajuću čvrstoću kako bi moglo podnijeti naprezanja prilikom različite promjene. U usporedbi s drugim metodama povezivanja, ljepila daju jednoliku raspodjelu naprezanja. Mogu se podijeliti s obzirom na kemijski sastav ili prema tipu polimera i njihovim svojstvima. [5]

### 2.1.1. Degradacija polimernih materijala

Degradacija ili razgradnja obuhvaća različite procese koji rezultiraju pogoršanjem ili gubitkom svojstava materijala i smanjenjem njegove kvalitete. Ti procesi mogu dovesti do promjena u mehaničkim, toplinskim, kemijskim i električnim svojstvima materijala kao i do promjena u njegovom izgledu. Uslijed razgradnje mijenja se veličina, razgranatost i umreženje polimernih molekula. Promjene u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi mogu biti izazvane kemijskim, toplinskim, mehaničkim, biološkim utjecajima ili njihovom kombinacijom. Ovisno o vrsti utjecaja postoji više tipova razgradnje, a neki od najutjecajnijih su:

- I. utjecaj topline – javlja se prilikom upotrebe ili obrade na povišenim temperaturama, podrazumijeva nastajanje slobodnih radikala koji u prisutnosti kisika uzrokuju termooksidaciju, odnosno cijepanje makromolekule polimera (degradacija)
- II. utjecaj svjetlosti – u materijalu moraju postojati kemijske strukture kako bi došlo do apsorpiranja svjetlosti, nakon čega dolazi do nastajanja slobodnih radikala koji u prisutnosti kisika uzrokuju fotoooksidaciju, odnosno cijepanje makromolekule polimera
- III. kemijski utjecaj – djelovanje kemikalija dovodi do nastajanja slobodnih radikala, nepovratnih kemijskih promjena i cijepanja lanaca
- IV. mehanički utjecaj – prilikom prerade ili upotrebe polimera mehanička naprezanja uzrokuju promjene, dovode do pucanja kemijskih veza
- V. atmosferski utjecaj - u prirodnom ozračju dolazi do razgradnje uslijed apsorpcije topline i svjetla Sunčeva zračenja te s kisikom iz zraka započinje proces starenja, tj. Degradacije polimera što daje za posljedicu starenje materijala. Intenzitet starenja

ovisi o klimatskim uvjetima regije, a rezultati takve razgradnje su hrapavost površine, gubitak sjaja, slaba mehanička svojstva i smanjena otpornost na lom

VI. biološki utjecaj - proces tijekom kojeg se polimeri razlažu uz pomoć mikroorganizama i njihovog enzimskog djelovanja. Dolazi do potpune razgradnje materijala i njihove eliminacije iz okoliša [11]

Polimerni materijali se tijekom svog životnog vijeka postupno razgrađuju. Koliko će brza razgradnja biti ovisi o specifičnosti svakog polimernog materijala, ali i o okolini u kojoj se on nalazi. Najčešće istodobno djeluje više utjecaja razgradnje. Degradacija može biti poželjna kao što je to primjer u slučaju recikliranja polimernog otpada. S druge strane, degradacija može biti i nepoželjna gdje dolazi do starenja materijala koje uzrokuje promjene polimernog materijala, a na poslijetku dovodi do gubljenja svojstava i niže kvalitete proizvoda. [11]

### **2.1.2. Fotooksidativna i toplinska degradacija**

Degradacija odnosno razgradnja materijala obuhvaća različite procese koji dovode do pogoršanja njihovih svojstava. Povišenjem temperature dolazi do pokretljivosti molekula u materijalu što može rezultirati lomljenjem veza unutar polimernih lanaca i nastajanjem slobodnih radikala. Takva vrsta degradacije naziva se toplinska degradacija koja se odvija lančanom reakcijom, mehanizmom slobodnih radikala. U prvom stupnju reakcije, inicijaciji, nastaju slobodni radikali, nakon čega dolazi do pucanja primarnih veza reakcijom propagacije. U trećem stupnju, terminaciji, dolazi do kombinacije dvaju radikala gdje nastaju dulji ili kraći segmenti polimernih molekula. Prema nastalim produktima se reakcije toplinske degradacije mogu podijeliti na depolimerizaciju (razgradnja do monomera i/ili oligomera), statističko pucanje primarnih kemijskih veza i eliminaciju funkcionalnih skupina. Cijepanjem molekula nastaju produkti razgranate i umrežene strukture, niskomolekulski produkti poput monomera i oligomera te molekule s nezasićenim krajnjim skupinama. [11] Toplinska stabilnost polimera ovisi o raznim faktorima, kao što su kemijska struktura, molekulska masa i prisutnost aditiva. Polietilen visoke gustoće (HDPE) i polipropilen (PP) toplinski su stabilni polimeri. Oba polimera linearne su strukture i ne sadrže osjetljive funkcionalne skupine koje bi reagirale pri visokim temperaturama. Uz to, imaju visoka vrelišta i izrazitu otpornost na oksidaciju što znači da neće lako reagirati s kisikom iz zraka i formirati oksidirane produkte pri normalnim temperaturama prerade.

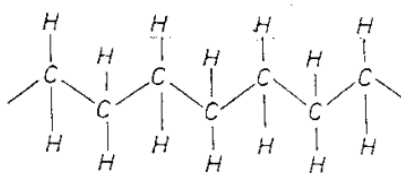
Osim toplinske, razlikujemo i fotooksidativnu degradaciju koja je uzrokovana ultraljubičastim (eng. *ultraviolet*, UV) zračenjem valnih duljina 290-400 nm u prisutnosti kisika. Energija UV

zračenja koja iznosi 300-400 J/mol je dovoljna kako bi došlo do pucanja kemijskih veza organskih molekula te shodno tome dolazi do smanjenja molekulske mase i značajnih promjena u kemijskom sastavu i strukturi. [11]

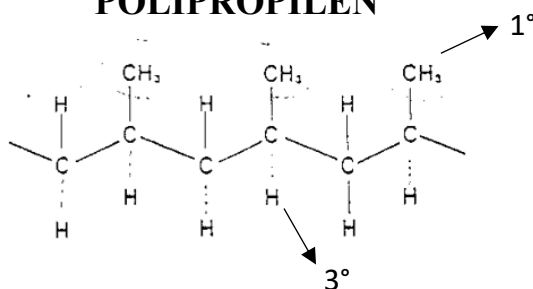
Da bi došlo do inicijacije fotokemijske razgradnje potrebno je prisustvo materijala koji apsorbira svjetlosnu energiju. To podrazumijeva prisutnost kemijskih struktura unutar materijala koje mogu apsorbirati svjetlo u točno određenom području elektromagnetskog spektra. Ovakav tip reakcija uzrokuje pucanje polimernih lanaca što dovodi do promjene boje materijala, stvaranja mikronapuklina na površini te smanjenja mehaničkih, kemijskih, fizikalnih i drugih svojstava. Polimeri koji sadrže karboksilne CO skupine, kao što su poliesteri, poliuretani i poliamidi, te nezasićeni polimeri, podložniji su UV zračenju u usporedbi sa zasićenim polimerima poput polietilena (PE) i polipropilena (PP) koji ne sadrže CO skupine kao ni dvostruke veze. Međutim, prisutnost nečistoća (ostatci katalizatora, inicijatora, plastifikatora i sl.) može uzrokovati apsorpciju UV zračenja i inicirati proces razgradnje. Kada se navedene reakcije degradacije odvijaju u okruženju s prisutnim kisikom, nakon fotokemijske inicijacije slijedi oksidacija polimera te se cijeli proces naziva fotooksidacijskom degradacijom. U prvom stupnju reakcije, inicijaciji, dolazi do apsorpcije svjetla što uzrokuje fotokemijsku razgradnju. Nakon inicijacije slijedi reakcija propagacije koja se odvija mehanizmom slobodnih radikala nastalih fotorazgradnjom. Slobodni radikali reagiraju s molekulama kisika te se stvaraju peroksidi i hidroperoksidi koji se dalje razgrađuju do karbonilnih i hidroksilnih skupina, vode i ugljikovog dioksida. [6] [11]

Polietilen visoke gustoće (HDPE) je polimer koji se sastoji od primarnih ( $1^\circ$ ) i sekundarnih ( $2^\circ$ ) vodikovih atoma. Primarni vodikovi atomi su oni atomi koji su vezani za ugljikov atom koji je povezan samo s jednim drugim ugljikovim atomom, dok su sekundarni vodikovi atomi oni koji su vezani za ugljikov atom koji je povezan s dva druga ugljikova atoma. Primarni vodikovi atomi u molekuli HDPE manje su stabilni od sekundarnih vodikovih atoma što ih čini osjetljivijim na reakciju s oksidacijskim radikalima. Za razliku od HDPE koji je manje osjetljiv na oksidaciju upravo zbog primarnih vodikovih atoma, polipropilen PP vrlo je osjetljiv na oksidaciju zbog prisutnosti tercijarnog ( $3^\circ$ ) vodikovog atoma. Ugljikovi atomi u blizini tercijarnih vodikovih atoma imaju veću elektronsku gustoću što čini vodikov atom manje osjetljivim na reakciju s oksidacijskim radikalima. Što je veća vjerojatnost reakcije s tercijarnim vodikovim atomom to je polipropilen osjetljiviji na oksidaciju. (Slika 6.)

## POLIETILEN

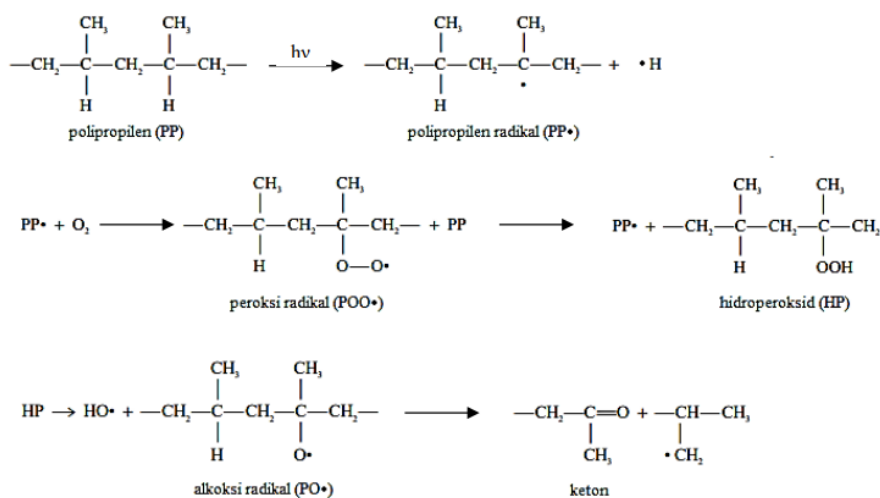


## POLIPROPILEN



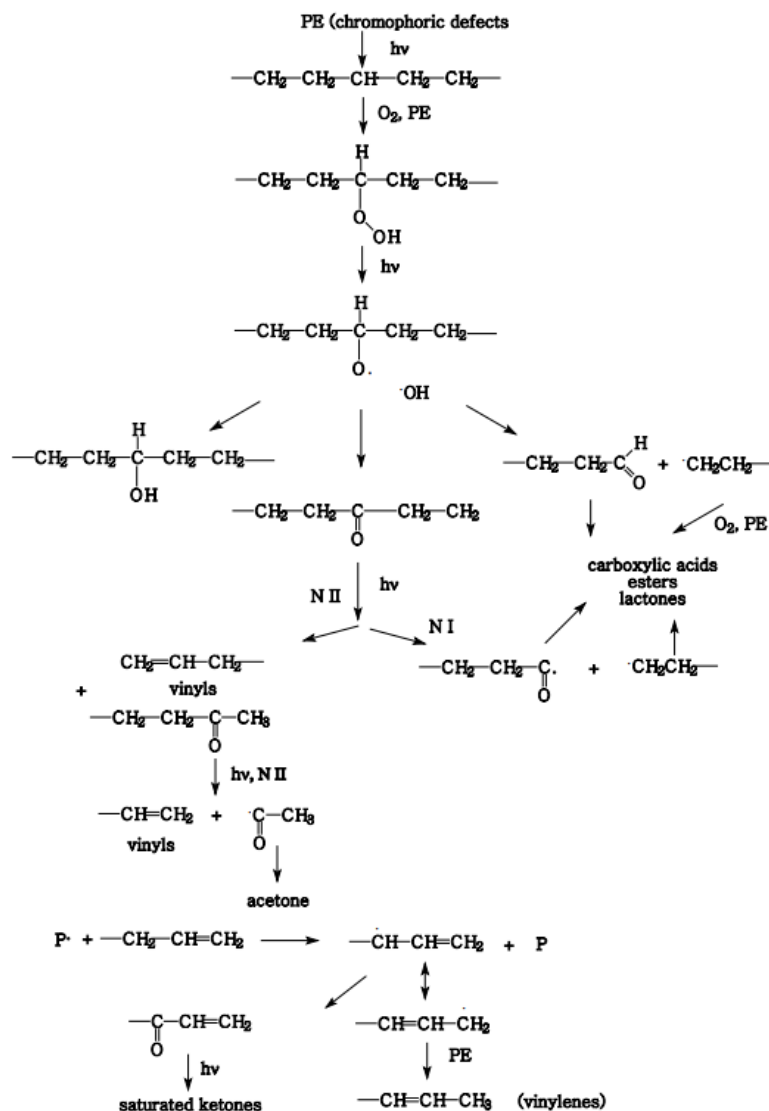
Slika 6. Struktura polietilena (gore) i polipropilena (dolje) [12]

Oksidacija HDPE i PP odvija se putem lančane reakcije slobodnih radikala. (Slika 7. i 8.) Nakon inicijacije UV zračenjem dolazi do homolitičkog cijepanja kovalentnih veza ugljik-ugljik i ugljik-vodik u lancu polimera. Svaki atom prima jedan elektron iz kovalentne veze što rezultira stvaranjem dva slobodna radikala HDPE• + H• odnosno PP• + H•, svaki sa nesparenim elektronom. Lančana reakcija nastavlja se reakcijom slobodnog radikala polimera HDPE• ili PP• s kisikom što dovodi do stvaranja peroksi radikala POO• i kasnije hidroperoksida HP. U daljnjim reakcijama, kada se polimerni lanac počinje granati s povećanim brojem slobodnih radikala, dolazi do razgradnje hidroperoksida i nastajanja alkoksi radikala. [13] [14]



Slika 7. Oksidacija PP inicirana UV zračenjem [13]

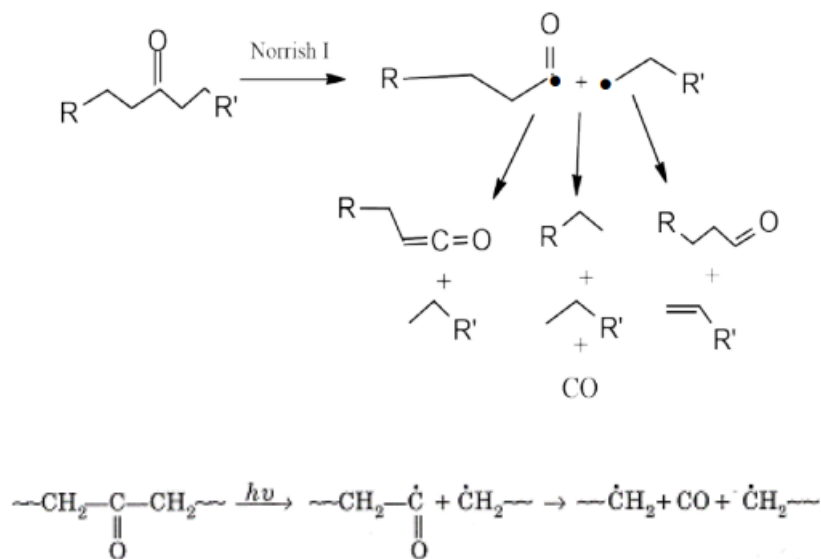
S obzirom da se radi o dva različita polimera HDPE i PP, razlike će se pojaviti u specifičnim reakcijama i brzini oksidacije zbog razlika u strukturi i kemijskom sastavu polimera, no opći oksidacijski proces ostaje sličan.



Slika 8. Oksidacija HDPE inicirana UV zračenjem [14]

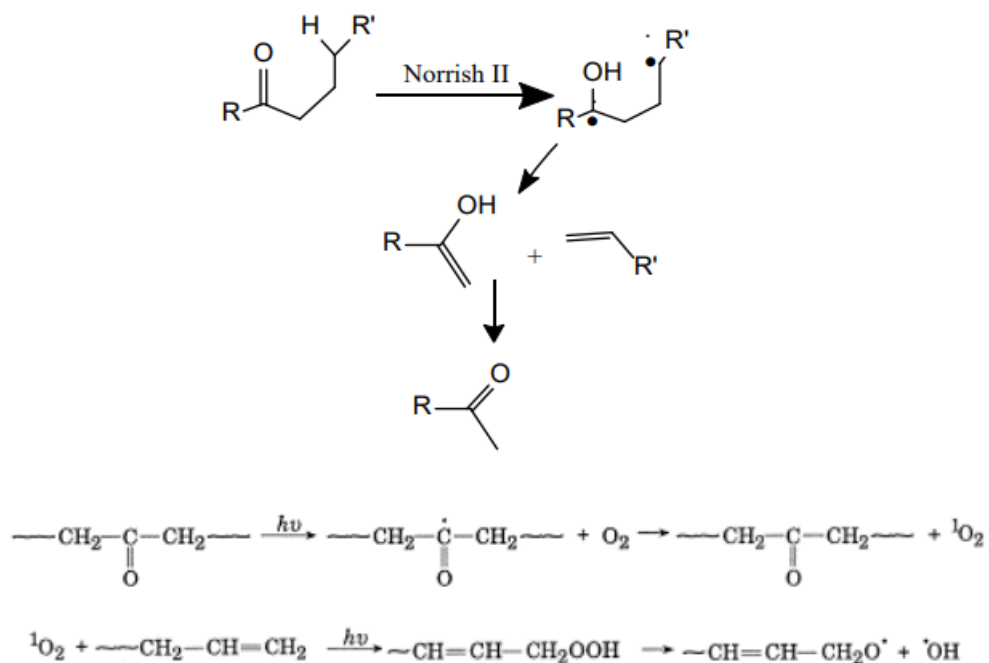
Kemijski mehanizam koji opisuje reakcije fotokemijske razgradnje u organskim spojevima pod utjecajem UV zračenja naziva se Norrish mehanizam, po australskom kemičaru Ronaldu Georgeu Wreyfordu Norrishu. Ovaj mehanizam opisuje dva glavna tipa fotokemijske reakcije (slike 9. i 10.):

- I. Reakcija Norrish I – dolazi do apsorbiranja UV energije pri čemu nastaju slobodni radikali koji zatim iniciraju lančane reakcije



**Slika 9.** Norrish I tip reakcije za HDPE (gore) i PP (dolje)

II. Reakcija Norrish II – unutarmolekularna reakcija koja se ne odvija se mehanizmom slobodnih radikala [6]



**Slika 10.** Norrish II tip reakcije za HDPE (gore) i PP (dolje)

Lančane reakcije se zasutavljaju kada se dva radikala spoje u neaktivni spoj. Prilikom oksidacijskih procesa također se formiraju spojevi poput aldehida, estera i karboksilnih kiselina. Cijepanje lanca rezultira smanjenjem molekulske mase polimera što dovodi do gubitka mehaničkih, ali i ostalih svojstava. Tijekom procesa degradacije, na površini materijala stvaraju se mikronapukline što dovodi do povećane krutosti i fragmentacije te rezultira nastajanjem mikroplastike. Brzina razgradnje može se mijenjati ovisno o prisutnim nečistoćama, temperaturi, intenzitetu osvjetljenja te debljini filma. Stupanj razgradnje isto tako ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti. Kod fotooksidacijske degradacije dolazi do starenja samo površine materijala. Kada se gornji sloj oljušti započinje degradacija drugog sloja te se proces uzastopno ponavlja.

[6] [11] [13] [14]

## 2.2 MIKROPLASTIKA

Mikroplastikom se nazivaju čvrste plastične čestice vrlo malih promjera koje se ne otapaju u vodi. U prirodnom okolišu takve čestice se mogu pronaći u različitim veličinama i oblicima, stoga se mikroplastika može podijeliti na:

- makroplastiku – čestice dimenzija većih od 2,5 cm
- mezoplastiku – čestice dimenzija između 2,5 cm i 5 mm
- mikroplastiku – čestice dimenzija između 1  $\mu\text{m}$ –1 mm
- nanoplastiku – čestice manje od 1  $\mu\text{m}$  [15]

Plastika i plastični otpad su u okolišu izloženi djelovanju različitih atmosferskih uvjeta. Kao rezultat tog djelovanja javlja se degradacija pri kojoj se polimeri razgrađuju te dolazi do raspadanja i fragmentacije plastičnih materijala odnosno nastajanja mikroplastike. [16] Sitne čestice plastike jedan su od najvećih onečišćivača kako kopnenih tako i vodenih sustava [17] i predstavljaju veliku opasnost za okoliš i zdravlje ljudi.

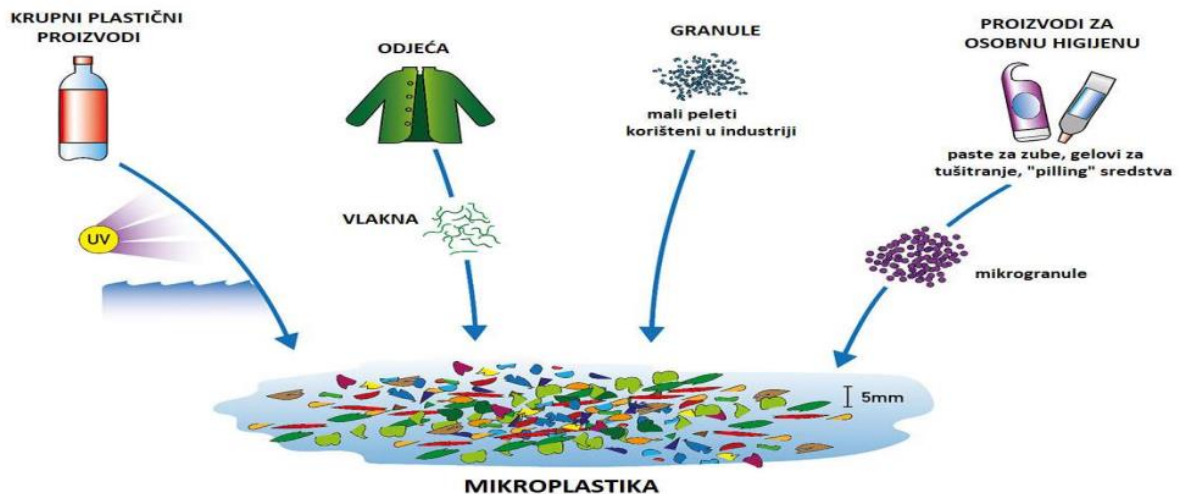


Slika 11. Mikroplastika [18]



### 2.2.1. Izvori mikroplastike

Mikroplastika je rasprostranjena u svim dijelovima ekosustava. Možemo ju pronaći diljem planete Zemlje: u oceanima, morima, rijekama i jezerima, na obalama pa čak i u unutrašnjosti. Glavni izvori mikroplastike su sintetički tekstil, gradska prašina, proizvodi za osobnu njegu kao i transportni i industrijski izvori (trošenje guma, plastične palete). (slika 12.)



Slika 12. Izvori mikroplastike [19]

Mikroplastika može biti prenesena vjetrom ili putem kiše i slivnih voda pa se upravo zbog toga najviše akumulira u tlu i oceanima. [20]

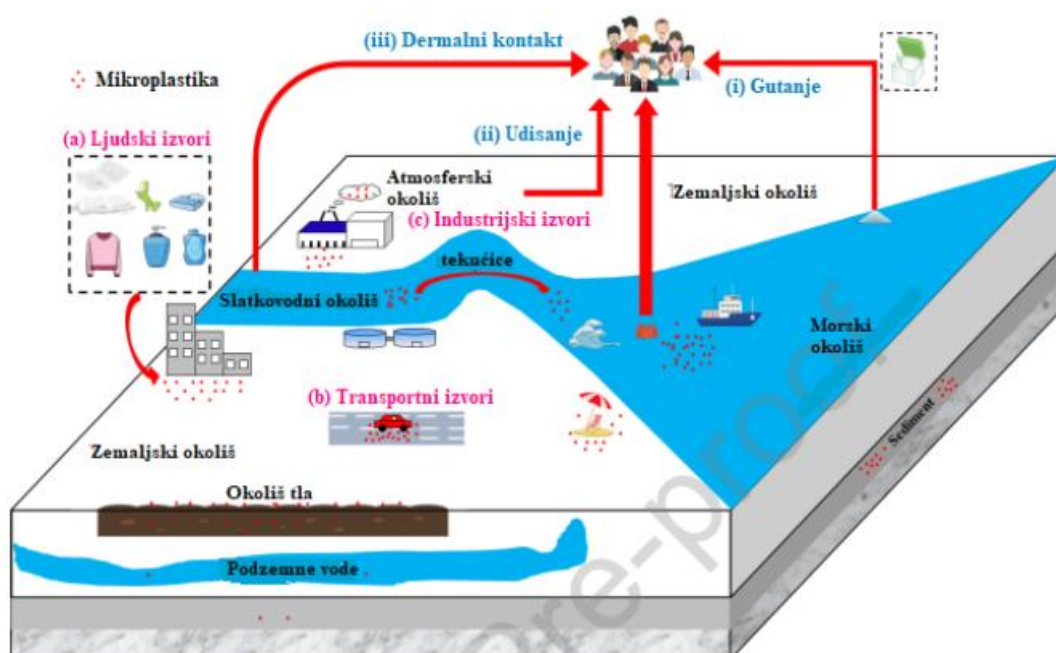
Prema tipu, mikroplastika se u okoliš može oslobađati kao primarna i sekundarna. Primarna mikroplastika proizvodi se u mikro veličini te se u okoliš oslobađa direktno iz tvornica. Izvori primarne mikroplastike obuhvaćaju kozmetičke proizvode, proizvode za čišćenje domaćinstava, sredstva za pjeskarenje, tonere i pelete za proizvodnju plastike. [21] Sekundarna mikroplastika nastaje degradacijom i/ili fragmentacijom većih plastičnih proizvoda tijekom određenog vremenskog perioda. Plastični otpad u okolišu izložen je raznim vanjskim utjecajima poput vjetera, UV svjetlosti i temperature što dovodi do promjene veličine čestica odnosno razgradnje pri čemu nastaje mikroplastika. Kada su više puta razgrađeni, plastični materijali postaju krhki te se raspadaju na praškaste fragmente. [15]



Slika 13. Primarna i sekundarna mikroplastika [22]

### 2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš

Mikroplastika, nakon što uđe u okoliš, podvrgnuta je raznim procesima kao što su transport i akumulacija, sedimentacija te na posljetku raspadanje i fragmentacija. Jednom ispuštena u okoliš, mikroplastika ulazi u ljudski organizam. Budući da su ljudi izloženi njenim utjecajem putem konzumacije hrane iz mora, udisanjem i dermalnim kontaktom iz zraka može doći do opasnih zdravstvenih rizika. (Slika 14.) Osim toga, organizmi u vodenim i kopnenim okruženjima izravno su izloženi djelovanju toksičnih organskih i anorganskih komponenta (npr. Zn, Pb, bisfenol A, tributiltin) koji se oslobađaju u okoliš. [20]



Slika 14. Akumulacija mikroplastike

U morske organizme mikroplastika ulazi putem probavnog ili dišnog sustava. Ponekad je potrebno i do 14 dana da životinja probavi mikroplastiku, što je izrazito puno s obzirom da je normalno razdoblje probave 2 dana. Ako se čestice mikroplastike zapetljaju u probavnom sustavu, potpuna eliminacija iz organizma može biti otežana ili onemogućena. Manji organizmi mogu stvoriti lažni osjećaj sitosti nakon konzumiranja mikroplastike što ih dovodi u rizik od smanjenog unosa hrane, a posljedično i gladovanja. [23] [24] Kada je u pitanju utjecaj mikroplastike na kopnene ekosustave, istraživanja su još uvijek ograničena. Mikroplastika se može pronaći u tlu ukoliko je prisutna u vodi za navodnjavanje, a može usporiti rast različitih organizama poput glista i potencijalno dovesti do njihove smrti. [25]

Negativni utjecaji mikroplastike mogu se klasificirati kao fizički i kemijski učinci. Fizički učinci uključuju smanjene zalihe lipida, ozljede poput čira i abraziju. S druge strane, kemijski učinci proizlaze iz toksičnosti uzrokovane otpuštanjem aditiva. [20]

Tijekom proizvodnje plastičnih proizvoda često se dodaju različiti kemijski aditivi. Unosom mikroplastike u organizam može doći do otpuštanja otrovnih kemikalija u probavni sustav budući da dodani aditivi nisu vezani za plastičnu polimernu matricu. Otpušteni aditivi mogu predstavljati veći rizik za ljudsko zdravlje nego li sama mikroplastika. Mikroplastika može također djelovati kao nositelj različitih štetnih, onečišćujućih tvari, a među njima su i teški metali, policiklički aromatski ugljikovodici i razni drugi zagađivači. [20]

### **2.2.3. Migracije metala iz plastike**

Proizvodnja i potrošnja plastičnih materijala neprestano raste, a samim time povećano je odlaganje i gomilanje otpada. Migracija metala iz nezbrinutog plastičnog otpada predstavlja proces u kojemu se prisutni metali i aditivi postupno otpuštaju te prelaze u okoliš te mogu doći u kontakt s hranom, pićem ili drugi materijalima. Takav proces može biti vrlo zabrinjavajući ukoliko su metali toksični ili ako bi njihova prisutnost mogla izazvati negativne posljedice. Upravo zbog toga su mnoge zemlje postavile regulacije i sigurnosne standarde koji ograničavaju količinu metala koja smije migrirati iz plastike. [26]

Po završetku procesa polimerizacije, polimeri poput PE i PP mogu sadržavati značajne količine katalizatora koji se obično pojavljuju u obliku metala kao što su Al, Ti, Cr, Li i Na. U takvim polimerima razine metala često su iznad dozvoljene granice te ukoliko se

takvi polimeri koriste kao ambalažni materijali može doći do opasnosti za ljudsko zdravlje. Uz to, čak i u vrlo niskim koncentracijama, prisutnost neizreagiranih monomera u gotovom polimeru može izazvati toksične učinke. Prisutni se katalizatori razgrađuju i neutraliziraju dodatkom alkohola niske molekulske mase te po potrebi vlažnih sredstava i sapuna. [27]

Otpadnu plastiku moguće je obraditi recikliranjem te ju ponovno nastaviti upotrebljavati kao sekundarni proizvod. No, otpadna se plastika mora kombinirati s određenim dodacima tijekom proizvodnje, što uključuje plastifikatore, bojila i antioksidanse. Ti aditivi sadrže teške metale i zagađivače te mogu migrirati na površinu plastike tijekom obrade. Isto tako mogu migrirati starenjem prilikom upotrebe sekundarnih plastičnih proizvoda što rezultira povećanom opasnosti za ljudski i životinjski organizam. [28]

Kako bi se smanjio pritisak na okoliš, nužno je procijeniti ekološke opasnosti povezane s recikliranjem otpadne plastike te pružiti smjernice za njezinu ponovnu upotrebu. Također, potrebno je provesti dodatna istraživanja kako bi se procijenili rizici od kontaminacije teškim metalima u različitim sektorima plastične industrije. [28]

### 2.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Karakterizacija materijala podrazumijeva identifikaciju određene vrste materijala od kojih se sastoji određeni proizvod kao i utvrđivanje svojstava tog materijala kako bi se odredila kvaliteta konačnog proizvoda. Takav postupak uključuje analizu kemijskog sastava i strukture materijala te definiranje njegovih svojstava. Svojstva materijala osnovni su parametri na temelju kojih se određuje područje njegove primjene odnosno upotreba proizvoda. Posljedica su kemijskog sastava i strukture, a njihovim određivanjem definira se kvaliteta proizvoda. Karakterizacija materijala pruža mogućnost praćenja procesa proizvodnje, određivanje kvalitete materijala kao i istraživanje i razvoj novih. Identifikacija i karakterizacija materijala temelje se na određivanju karakterističnih skupina i elemenata u materijalu. Upotrebom različitih tehnika cilj je odrediti istu tu skupinu ili element te prepoznati odnosno identificirati o kojem se materijalu radi. Pri karakterizaciji polimera i polimernih lanaca opisuje se njihov kemijski sastav, struktura lanca, veličina i raspodjela molekulskih masa, amorfnost, razina kristaliničnosti, topljivost te morfologija pojedinih faza. Metode karakterizacije koje služe za procjenu kvalitete proizvoda su standardizirane (normirane) i detaljno opisane u normama (ISO norme, ASTM norme, DIN norme). Najčešće korištene instrumentalne tehnike u analizi polimernih materijala su:

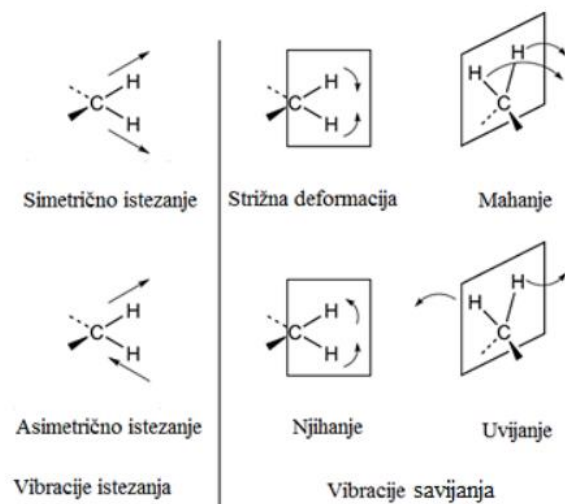
- spektroskopske: infracrvena spektroskopija (IR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR), UV/VIS spektroskopija, nuklearna magnetska rezonancija (NMR)
- toplinske: dinamičko-mehanička analiza (DMA), difrencijalna petražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA)
- mikroskopske: transmisijska elektronska mikroskopija (TEM), pretražna elektronska mikroskopija (SEM)

Osim prethodno navedenih, za karakterizaciju polimernih materijala mogu se koristiti i mehaničke tehnike za ispitivanje mehaničkih svojstava poput čvrstoće, žilavosti, tvrdoće i istezanja, ali i rendgenska difrakcija (XDR) pomoću koje se određuje morfologija i kristalnost polimera. [3] [29]

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (eng. *infrared*, IR) spektroskopija pripada spektroskopskim tehnikama karakterizacije gdje se uz pomoć infracrvenog zračenja određuju strukturne formule organskih spojeva. Infracrveno zračenje je dio je elektromagnetskog spektra čiji je raspon valnih duljina od 750 nm do 1 mm. Primarni izvor IR zračenja je toplina, a proizlazi iz gibanja atoma i molekula unutar materijala uslijed apsorpcije topline. Što je temperatura viša to se sve veći broj atoma i molekula počinje gibati što rezultira jačim infracrvenim zračenjem.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) počiva na vibracijama molekula u materijalu koje proizlaze iz apsorpcije IR zračenja pri frekvencijama koje odgovaraju vibracijama veza unutar molekula odnosno kada je energija veze u molekuli jednaka energiji IR zračenja. Energije veza razlikuju se ovisno o molekuli pa tako svakoj vezi ili funkcionalnoj skupini odgovara druga frekvencija IR zračenja. S obzirom na različitu frekvenciju IR zračenja, za svaku skupinu ili vezu u molekuli dobiva se karakterističan pik odnosno apsorpcijski maksimum što omogućava identifikaciju molekula. Dobiveni IR spektar naziva se spektrogramom koji se može podijeliti na područje funkcionalnih skupina i područje otiska prsta. Područje funkcionalnih skupina je područje u kojemu su vrijednosti valnih duljina gotovo fiksne i u njemu se mogu identificirati različite funkcionalne skupine poput -OH, -COOH, C=O itd. U području otiska prsta (fingerprint) nalaze se kompleksni spektri koje je teško identificirati, ali su jedinstveni za određeni spoj. Klasičan IR spektrofotometar bilježi područja koja odgovaraju vibracijama veza istezanja i savijanja u molekuli. Vibracije veza istezanja mogu biti simetrične i asimetrične dok vibracije veza savijanja uključuju mahanje, njihanje, strizanje i uvijanje. (Slika 15.) Način vibracije ovisi o vrsti veze i okolini. Različita okolina može utjecati na vibracije i njihovu energiju što rezultira blagim pomakom maksimuma.



**Slika 15.** Vibracije veza istezanja i savijanja koje se mogu identificirati FTIR spektroskopijom

Osnovni dijelovi FTIR spektrometra uključuju izvor zračenja, interferometar i detektor. Izvor zračenja je globar koji je oblikovan od silicijeva karbida u obliku štapića ili spirale te se zagrijava na visoke temperature. IR zraka iz izvora pada na djelitelj koji upadno zračenje dijeli u dva snopa. Svaki od tih snopova prolazi svoj optički put, a zatim se sastaju i prolaze kroz uzorak. S obzirom da je put jedne zrake fiksna, a put druge zrake se mijenja, signal koji izlazi iz interferometra je rezultat interferiranja te dvije zrake i naziva se interferogram. [3]

Prednosti FTIR tehnike su:

- kratkoća postupka
- visoka rezolucija  $\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$
- kvalitetni spektri
- potrebne male količine uzorka
- pohrana spektara čistih uzoraka i otapala što omogućuje usporedbu sa spektrima nepoznatih uzoraka

## **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

### **3.1. MATERIJALI**

Polietilen visoke gustoće (HDPE) (EGDA 6888) Braskem, Brazil, gustoće  $0,952 \text{ g/cm}^3$ , MFR 10 g/10 min i polipropilen (PP) (C765-15NA) Braskem, Brazil, gustoće  $0,90 \text{ g/cm}^3$ , MFR 15 g/10 min, korišteni su polimeri za pripremu filmova.

### **3.2. PRIPRAVA UZORKA**

U svrhu UV starenja i karakterizacije, pripremljeni su filmovi prešanjem iz granula polietilena visoke gustoće (HDPE) i polipropilena (PP). Proces prešanja proveden je na hidrauličkoj preši DAKE, a uvjeti prešanja za PP bili su; tlak od 34 bara i temperatura od  $190^\circ\text{C}$ , 6 minuta, a uvjeti prešanja za HDPE bili su; tlak od 15 bara i temperatura od  $180^\circ\text{C}$ , 3 minuta. Uzorci su prešani u kalupu dimenzija (19 x 8 x 0,2) cm, kako bi se dobili filmovi.

#### **3.2.1. Atmosfersko starenje**

Atmosfersko starenje HDPE i PP filmova provedeno je na balkonu Fakulteta (FKIT, Sveučilište u Zagrebu) gdje su uzorci filmova bili fiksirani na veću ploču, označena je donja strana uzorak, kako bi se karakterizirala gornja-izložena strana filmova. Filmovi su stavljeni na starenje 19. 8. 2021. godine, tijekom različitih vremenskih perioda: 14, 28, 42 i 530 dana. Uzorci su označeni na način da HDPE/0 i PP/0 predstavljaju nestarene uzorke, dok HDPE/14, PP/14, HDPE/28, PP/28, HDPE/42, PP/42, HDPE/530 i PP/530 predstavljaju atmosferski starene uzorke.

### **3.3. METODE KARAKTERIZACIJE**

#### **3.3.1. Infracrvena spektroskopija**

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FTIR) primijenjena je metoda za karakterizaciju i praćenje procesa atmosferskog starenja filmova HDPE i PP uzoraka. Mjerenja su provedena primjenom tehnike prigušene totalne refleksije (eng. Attenuated Total Reflectance, ATR) na FTIR spektrofotometru, PerkinElmer Spectrum One. Uzorci su snimljeni u čvrstom stanju prije i nakon starenja od 14, 28, 42 i 530 dana u području valnih brojeva od  $650 \text{ cm}^{-1}$  do  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Svaki uzorak snimljen je 3 puta, a dobiveni spektri predstavljaju njihovu prosječnu vrijednost. Analiza spektara izvršena je pomoću programa '*Spectragryph*'.





**Slika 16.** FTIR spektrofotometar PerkinElmer, Spectrum One

### 3.3.2. Indeks karbonilne skupine i indeks ugljik-kisik veza

Stupanj degradacije opisuje se karbonilnim indeksom (C.I.) koji predstavlja povećanje broja karbonilnih skupina, koje se pojavljuju s povećanjem razgradnje molekule polimera. C.I. odredi se kao omjer površine apsorpcijskog pik C =O skupine (koji je za HDPE filmove uzet u području od 1800 do 1650  $\text{cm}^{-1}$ ) u odnosu na površinu referentnog pika u područje od 1500 do 1425  $\text{cm}^{-1}$ , koji se ne mijenja sa starenjem, te se definira jednadžbom:

$$\text{C.I. (C=O)} = \frac{A_{1800-1650\text{cm}^{-1}}}{A_{1500-1425\text{cm}^{-1}}}$$

Za oksidne skupine C - O analiziran je pik u području od 1300 do 900  $\text{cm}^{-1}$  u odnosu na isti referentni pik, prema jednadžbi:  $\text{C.I. (C-O)} = \frac{A_{1300-900\text{cm}^{-1}}}{A_{1500-1425\text{cm}^{-1}}}$

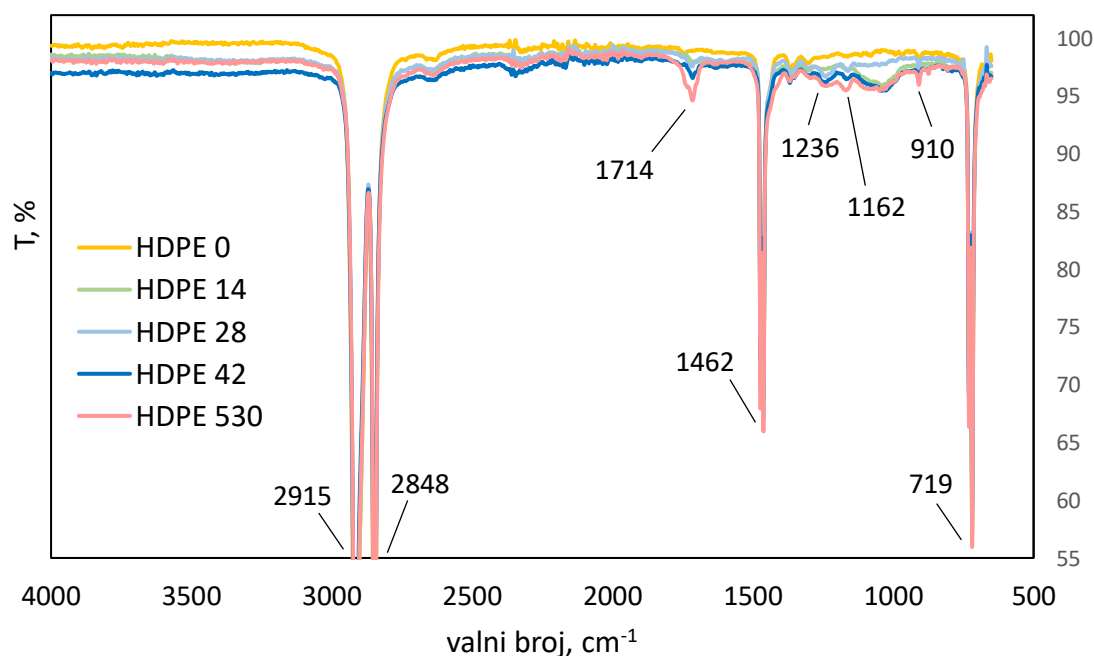
Gdje je izračun za PP uzet omjer površine apsorpcijskog pika C =O skupine u području od 1800 do 1650  $\text{cm}^{-1}$  u odnosu na površinu referentnog pika u područje od 1500 do 1425  $\text{cm}^{-1}$ :  $\text{C.I. (C=O)} = \frac{A_{1800-1650\text{cm}^{-1}}}{A_{1500-1425\text{cm}^{-1}}}$

Za oksidne skupine C - O analiziran je omjer površine pika u području od 1300 do 1100  $\text{cm}^{-1}$  u odnosu na isti referentni pik:  $\text{C.I. (C-O)} = \frac{A_{1300-1100\text{cm}^{-1}}}{A_{1500-1425\text{cm}^{-1}}}$

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. ANALIZA REZULTATA INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE

Primjenom FTIR-ATR spektroskopije praćene su promjene prilikom procesa degradacije uzoraka HDPE i uzoraka PP. Na slikama 17.1. i 18.1. prikazani su FTIR spektri uzoraka HDPE folija odnosno uzoraka PP folija, koje su starene u vremenskom periodu od 14, 28, 42 i 530 dana. Na spektrima se mogu uočiti vibracijske vrpce specifične za svaki polimer; HDPE i PP. Vibracijske vrpce pripisuju se vibracijskim promjenama, koje su posljedica različitih veza i skupina u molekuli. Na taj način moguće je identificirati kemijski sastav i strukturu molekule. Interpretacija vibracijskih vrpca za oba polimera provedena je prema literaturi. [30] [32] Na slici 17.1. dani su spektri za HDPE uzorke te možemo uočiti vibracijske vrpce naveden u tablici 1. gdje vrpca na  $719\text{ cm}^{-1}$  odgovara njihovju  $-\text{CH}_2$  skupina. Vrpca pri valnom broju od  $1462\text{ cm}^{-1}$  predstavlja  $-\text{CH}_2$  skupine koje vibriraju poput otvaranja i zatvaranja škara. Valni brojevi na  $2848$  i  $2915\text{ cm}^{-1}$  predstavljaju vibracije vrpca gdje dolazi do simetričnog i asimetričnog istežanje C-H veza iz  $-\text{CH}_2$  skupine. [30]

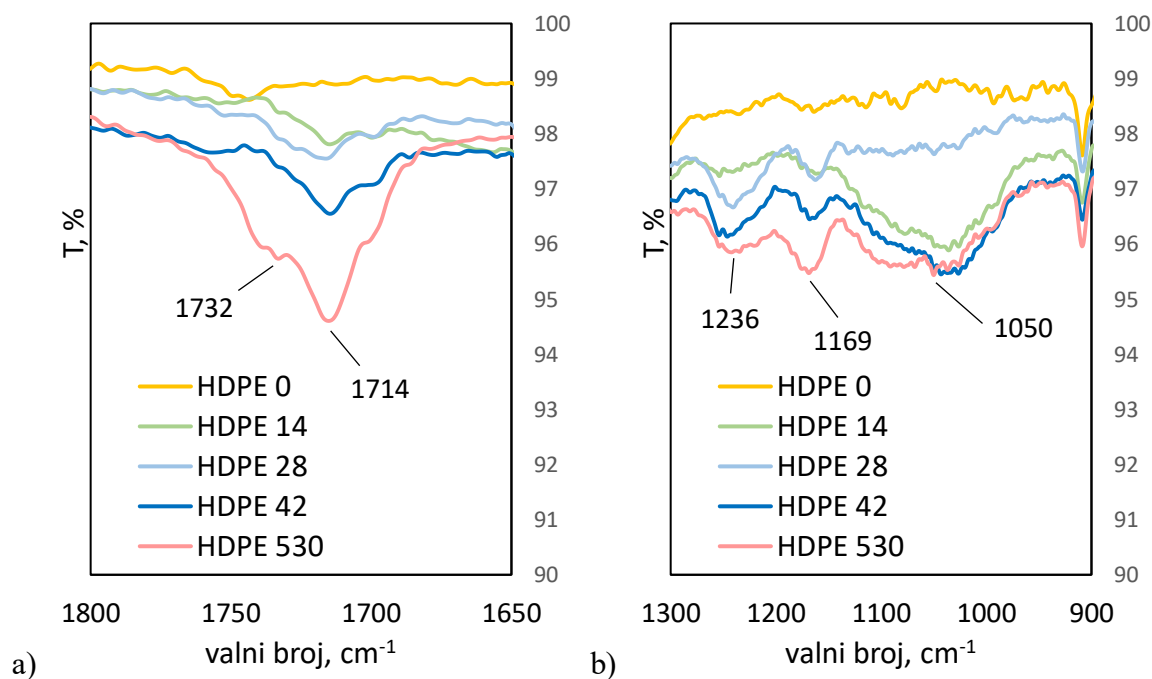


Slika 17.1. FTIR spektri uzoraka HDPE folija stareni u periodu od 14, 28, 42 i 530 dana

**Tablica 1.** Karakteristične vibracijske vrpce veza u molekuli polietilena visoke gustoće

Valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ )	Skupina	Vrsta vibracije
719	$\text{CH}_2$	njihanje
1095	C-C	istezanje
1158	C-C-H	simetrično savijanje
1257	C-C-H	asimetrično savijanje
1462	$\text{CH}_2$	rezanje
2825	$\text{CH}_2$	simetrično istezanje
2891	$\text{CH}_2$	asimetrično istezanje
2980	C-H	simetrično istezanje

S obzirom da su HDPE uzorci folija bili izloženi starenju tijekom različitih vremenskih razdoblja, na spektru se može uočiti nastanak novih vibracijskih vrpca, kao posljedica degradacije molekula, prema mehanizmu reakcija Norrish I i Norrish II. (Slike 9. i 10.) Na slikama 17.2 prikazani su spektri na valnim brojevima nastajanja novih vrpca, a to su karbonilne skupine ( $\text{C}=\text{O}$ ) i različite C–oksi skupine ( $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ ).



**Slika 17.2.** FTIR spektri uzorka HDPE folija starenih u periodu od 14, 28, 42 i 530 dana:

a) područje karbonilnih skupina, b) područje ugljik-kisik skupina

Može se uvidjeti povećanje intenziteta pikova karbonilnih skupina (C=O) oko  $1715\text{ cm}^{-1}$  i C-oksi skupina (C-O) na približno  $1160\text{ cm}^{-1}$ . Proces degradacije se ubrzava s pojavom C=O skupina budući da djeluju kao kromofori, koji lakše apsorbiraju UV zračenje, kojem je uzorak izložen tijekom starenja. Vrpce koje se javljaju između  $1650$  i  $1800\text{ cm}^{-1}$  karakteristične su za karboksilnu (COOH, COOC) i karbonilnu skupinu (C=O). Karbonilni spojevi sadrže karbonilnu vezu C=O, ali se razlikuju po ostatku molekule i upravo će o tome ovisiti precizno mjesto na kojemu će se signal karbonilne skupine pojaviti. Pik na valnom broju  $1714\text{ cm}^{-1}$  pripada ketonskoj grupi, dok je vrpca na  $1732\text{ cm}^{-1}$  karakteristična za alifatske esterske grupe. Veze ugljik-kisik (C-O) pojavljuju se u području od  $900$  do  $1300\text{ cm}^{-1}$ . Uočavamo pikove na  $1169$  i  $1236\text{ cm}^{-1}$ , koji odgovaraju vezama istezanja C-O, O-C=O, C-O-O-. [30] [31]

Iz snimljenih spektara za svaki pojedini HDPE uzorak određeni su karbonilni indeksi (C=O) i indeksa ugljik-kisik veze (C-O) kao omjer najviše vrijednosti apsorpcije za pik C=O u području valnih duljina  $1650 - 1800\text{ cm}^{-1}$  i za pik C-O veze u području valnih duljina  $900 - 1300\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na referentni pik na  $1425 - 1500\text{ cm}^{-1}$ , vrijednosti su dane u tablici 2. Indeksi su određeni za gornju stranu filmova, koja je bila izložena UV zračenju budući da kod fotodegradacije dolazi do starenje površine materijala. Tako, iz vrijednosti indeksa može se vidjeti da je s porastom vremenom izlaganja uzorka atmosferskim utjecajima došlo je do povećanog starenja, tj. do povećanja koncentracije karbonilnih te karbo-oksi skupina.

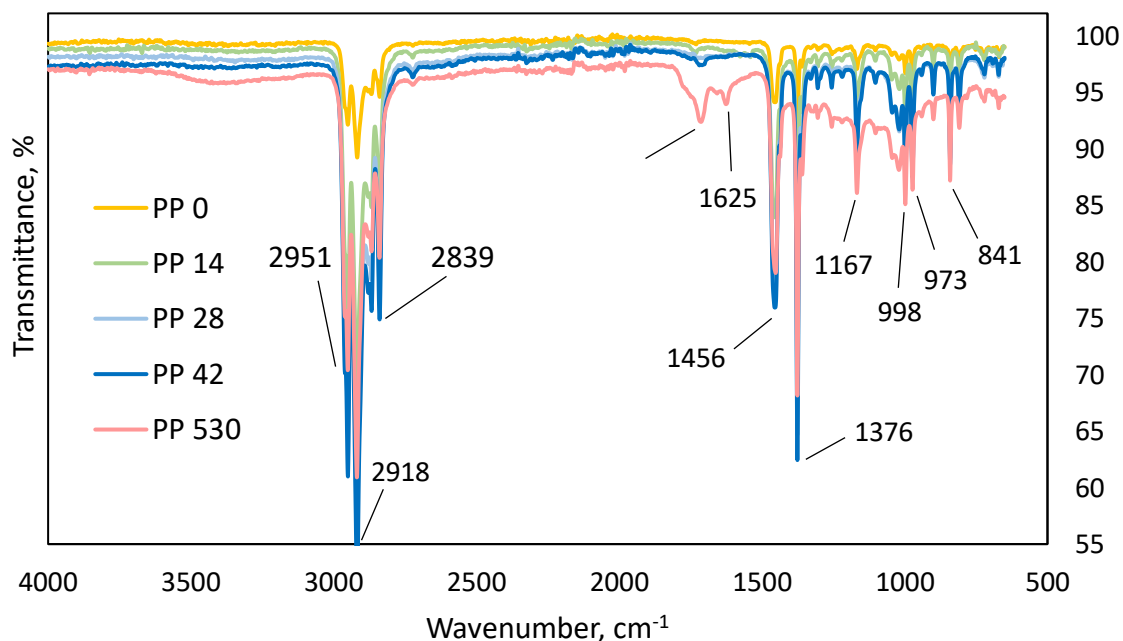
**Tablica 2.** Vrijednosti indeksa karbonilne skupine i ugljik-kisik veza za uzorak HDPE

Uzorak	C=O 1800-1650	C-O 1300-900
HDPE/0	0,000780	0,00700
HDPE/14	0,313861	1,444208
HDPE/28	0,351865	1,250307
HDPE/42	0,474193	1,827259
HDPE/530	0,509475	1,741907

Uzorak HDPE0 koji nije staren ima vrijednost C=O indeksa 0,00078 dok uzorka staren 530 dana ima vrijednost 0,509475 što čini značajno povećanje koncentracije, jednako tako značajno povećanje koncentracije može se primijetiti i u slučaju ugljik-kisik skupina.

Povećanje koncentracije novo nastalih skupina u materijalu ukazuje na intenzitet, tj. stupanj degradacije s vremenom starenja.

Na slici 18.1. prikazani su spektri PP uzoraka, koji su atmosferski starenjeni pod istim uvjetima kao i HDPE uzorci (14, 28, 42 i 530 dana).



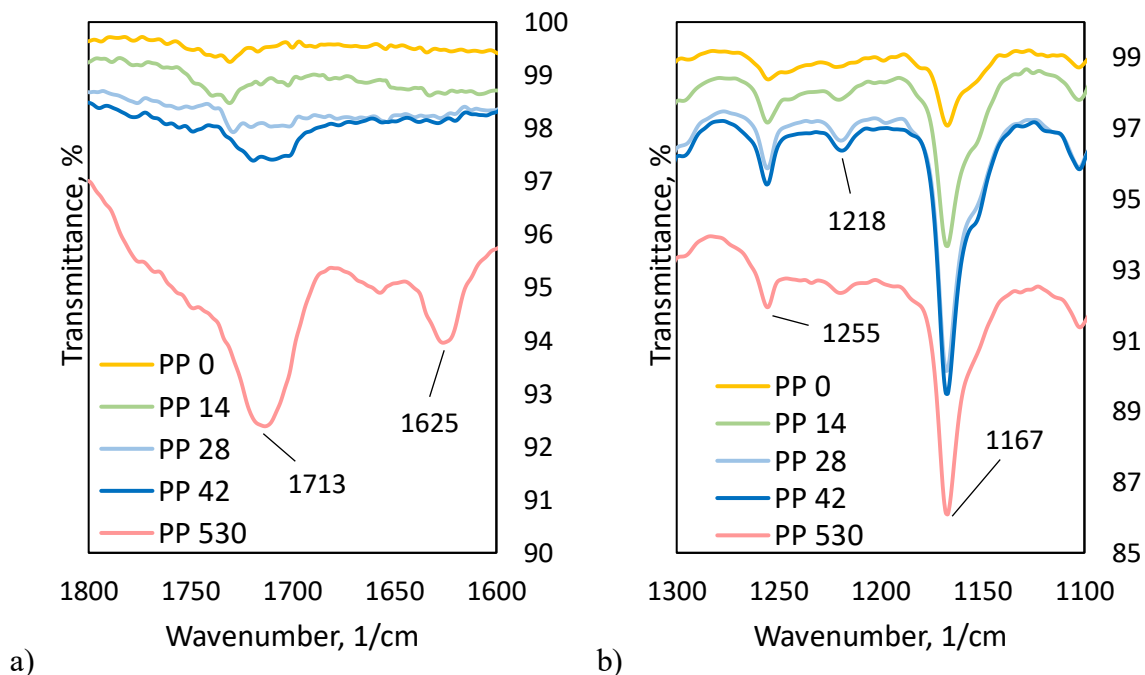
**Slika 18.1.** FTIR spektri uzoraka PP folija starenjeni u periodu od 14, 28, 42 i 530 dana

Na spektrima, također uočavaju se vibracijske vrpce karakteristične za kemijski sastav polipropilena, tj. Za njegove karakteristične skupine. Vidljive su vibracijske vrpce na valnim brojevima 998, 973 i 841  $\text{cm}^{-1}$  koje predstavljaju veze njihanja i istežanja veza C-H,  $\text{CH}_3$  kao i C-C veza. Pikovi na valnim brojevima 1456 i 1376  $\text{cm}^{-1}$  karakteristični su za vibracijske vrpce koje predstavljaju veze simetričnog savijanja  $-\text{CH}_3$  skupina dok su na valnim brojevima 2951, 2918 i 2839  $\text{cm}^{-1}$  vrpce koje odgovaraju C-H vezama asimetričnog istežanja iz  $-\text{CH}_3$  i  $-\text{CH}_2$  skupina. U tablici 3. prikazane su vibracijske vrpce za uzorak polipropilena. [32]

**Tablica 3.** Karakteristične vibracijske vrpce pojedinih veza u molekuli polipropilena

Valni broj ( $\text{cm}^{-1}$ )	Skupina	Vrsta vibracije
808	C-C	Istezanje
840	C-H, $\text{CH}_3$	Njihanje, njihanje
973	$\text{CH}_3$ , C-C	Njihanje, istezanje
996	$\text{CH}_3$ , C-C	Njihanje, istezanje
1166	$\text{CH}_3$ , C-H	Njihanje, mahanje
1376	$\text{CH}_3$	Simetrično savijanje
1456	$\text{CH}_3$	Simetrično savijanje
2870	$\text{CH}_3$	Istezanje
2920	$\text{CH}_2$	Asimetrično istezanje
2950	$\text{CH}_3$	Asimetrično istezanje

Uz navedene vibracijske vrpce PP na spektrima su vidljive i novonastale vibracijske vrpce u području valnih duljina  $1650$  do  $1800 \text{ cm}^{-1}$  te u području od  $1100$  do  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , koje su uvećano prikazane na slici 18.2.



**Slika 18.2.** FTIR spektri uzoraka PP folija starenj u periodu od 14, 28, 42 i 530 dana: a) pikovi u području karbonske skupine, b) pikovi u području ugljik-kisik skupine

Vibracijski maksimum na  $1713\text{ cm}^{-1}$  ukazuje na povećanu koncentraciju karbonilnih skupina ( $\text{C}=\text{O}$ ) nastalih tijekom atmosferskog starenja, a posebno je izražena za uzorak PP530, koji je staren gotov 18 mjeseci. U pravilu maksimum karbonilne skupine pojavljuje se u području između  $1630$  i  $1780\text{ cm}^{-1}$  budući da dolazi do pomaka maksimuma s obzirom na njezin položaj u molekuli, ali i s obzirom na njezino okruženje. Ukoliko se karbonilna  $\text{C}=\text{O}$  skupina nalazi u sredini molekule tada će se vrpca javljati oko  $1745\text{ cm}^{-1}$ , a ako se  $\text{C}=\text{O}$  skupina nalazi na kraju lanca tada će doći do pojavljivanja vibracija na  $1725\text{ cm}^{-1}$ . Također, ako je karbonilna skupina iz keto grupe maksimum se nalazi na nižim valnim brojevima, a ukoliko je to  $\text{C}=\text{O}$  skupina iz karbonilne skupine ( $-\text{COOH}$ ) onda se pomiče k višim valnim duljinama. [33] Novonastale razradne skupine za PP uzorke mogu se primijetiti i u području  $1100$  do  $1300\text{ cm}^{-1}$  što odgovara nastanku C–oksi skupina u molekuli. Za određivanje koncentracije novo formiranih skupina bilo je potrebno odrediti površinu ispod pika u omjeru s referentnim pikom, koji se ne mijenja s vremenom starenja. Vrijednosti indeksa karbonilne skupine i ugljik-kisik veza određen su kao omjer maksimalne vrijednosti apsorpcije za pik  $\text{C}=\text{O}$  u području od  $1800$  do  $1650\text{ cm}^{-1}$  odnosno za pik C-O u području od  $1300$  do  $1100\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na vrijednost referentnog pika od  $1500$  do  $1425\text{ cm}^{-1}$ . Rezultati određenih indeksa karbonilne skupine i ugljik-kisik veza prikazani su u tablici 4.

**Tablica 4.** Vrijednosti indeksa karbonilne skupine i ugljik-kisik veza za uzorak PP

<b>UZORAK</b>	<b>C=O 1800 – 1600</b>	<b>C-O 1300 – 1100</b>
PP/0	0,1094	0,3730
PP/UV/14	0,2710	0,7827
PP/UV/28	0,3075	0,8683
PP/UV/42	0,3459	0,8849
PP/UV/530	0,9475	1,9058

Iz vrijednosti indeksa indeksa karbonilne skupine i ugljik-kisik može se zaključiti da je došlo do značajnog starenje PP uzorka s porastom vremena atmosferskog starenja.

Iz dobivenih rezultat za HDPE i PP uzorke može se zaključiti da su vrlo podložni degradaciji tijekom izlaganja atmosferskim utjecajima, a kako su oba polimera čisti ugljikovodici to im je mehanizam degradacije, kao i produkti degradacije gotov isti.

## 5. ZAKLJUČCI

Na osnovi dobivenih rezultata karakterizacije atmosferski starenih HDPE i PP uzoraka mogu se donijeti ovi zaključiti:

- Tijekom izlaganja polimera (HDPE, PP) atmosferskom starenju, koje podrazumijeva izlaganje toplini i UV zračenju, iz rezultata je vidljivo da dolazi do njihove degradacije budući da se na FTIR spektrima primjećuju novonastale vibracijske vrpce u području valnih duljina od 1600 do 1800  $\text{cm}^{-1}$  te u području valnih duljina 900 do 1300  $\text{cm}^{-1}$ .
- Za ispitivane uzorke određeni su indeksi; karbonilni za karbonilnu skupinu ( $\text{C}=\text{O}$ ) i za oksidne skupine ( $\text{C}-\text{O}$ ,  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}-\text{O}-\text{O}-$ ), a rezultati pokazuju značajan porast vrijednosti indeksa s produljenim vremenom starenja, posebno vidljivo za uzorak HDPE 530 i PP 530, koji su starenj 18 mjeseci, čime se dokazuje značajan stupanj degradacije.
- Iz dobivenih rezultata za HDPE i PP uzorke može se zaključiti da su vrlo podložni degradaciji tijekom izlaganja atmosferskim utjecajima, što uzrokuje promjenu njihove kemijske strukture polimera, a time i značajnu promjenu svojstava polimera.



## 6. LITERATURA

- [1] Plastic Europe, Plastics – the Facts 2022, Belgija, 2022. Dostupno na: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>
- [2] Kratofil Krehula, Lj., Materijali za predavanja iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022./2023.
- [3] Katančić, Z., Materijali za predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022./2023.
- [4] Prilagođeno prema: <https://www.nagwa.com/en/explainers/430187521519/> (pristup 17.06.2023.)
- [5] Hrnjak-Murgić, Z., Materijali za predavanja iz kolegija Polimeri i polimerizacijski procesi, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022./2023.
- [6] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997., str.1;473-476
- [7] Hrnjak-Murgić, Z., Gospodarenje polimernim otpadom. Skripta. Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [8] Hrnjak–Murgić, Z., Materijali za predavanja iz kolegija Ambalažni polimerni materijali, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2010.
- [9] Preuzeto sa: [https://www.researchgate.net/figure/Composition-of-ethylene-monomer-left-and-polyethylene-polymer-right\\_fig1\\_339357645](https://www.researchgate.net/figure/Composition-of-ethylene-monomer-left-and-polyethylene-polymer-right_fig1_339357645) (pristup 17.06.2023.)
- [10] Kratofil Krehula, Lj., Materijali za predavanja iz kolegija Elastomeri, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021./2022.
- [11] Kratofil Krehula, Lj., Materijali za predavanja iz kolegija Degradacija i modifikacija polimera, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [12] Prilagođeno prema: <https://www.iss-sportsurfacescience.org/conferences-mallorca-1999-m01> (pristup 26.07.2023.)
- [13] Maier, C., Calafut, T., Polypropylene: the definitive user's guide and databook, William Andrew, Sjedinjene Američke Države, 1998., str.3-7.

- [14] M. Gardette, A. Perthue, J. L. Gardette, T. Janecska, E. Foldes, B. Pukánszky, S. Therias, Photo- and Thermal-Oxidation of Polyethylene: Comparison of Mechanisms and Influence of Unsaturation Content, *Polym. Degrad. Stab*, 98 (2013), 2383-2390
- [15] Kim, Y. N., Yoon, J. H., Kim, K. H. J., Microplastic contamination in soil environment– a review, *Soil Sci. Annu.*, 71(4) (2021), 300-308
- [16] Liu, P., Zhan, X., Wu, X., Li, J., Wang, H., Gao, S., Effect of weathering on environmental behavior of microplastics: Properties, sorption and potential risks, *Chemsph*, 242 (2019) 125193.
- [17] Microplastics in drinking-water. Geneva: World Health Organization; 2019. Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO. Dostupno na: <https://apps.who.int/iris/>
- [18] Preuzeto sa: <https://www.earth.com/news/microplastics-contaminate-all-lakes-and-freshwater-environments-around-the-world/> (pristup 28.07.2023.)
- [19] Habuda-Stanić, M., Materijali za predavanja iz kolegija Ekologija, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet, Osijek, 2019./2022.
- [20] Wang, C., Zhao, J., Xing, B., Environmental Source, Fate, and Toxicity of Microplastics, *J. Hazard. Mater.*, 407 (2020)
- [21] Pico Y, Alfarhan A, Barcelo D. Nano- and microplastic analysis: Focus on their occurrence in freshwater ecosystems and remediation technologies. *TrAC - Trends Anal Chem* [Internet]. 2018.; Dostupno na: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.08.022>
- [22] Prilagođeno prema: <https://www.milanpolymerdays.org/blog/what-are-microplastics>
- [23] Thompson, R. C. (2015). Microplastics in the Marine Environment: Sources, Consequences and Solutions. In *Marine Anthropogenic Litter*, str. 185-200
- [24] Christian Ebere Enyoh, Leila Shafea, Andrew Wirnkor Verla, Evelyn Ngozi Verla, Wang Qingyue, Tanzin Chowdhury, Marcel Paredes, Microplastics Exposure Routes and Toxicity Studies to Ecosystems: An Overview, *Environ Anal Health Toxicol*, e2020004
- [25] Vianello, A., Boldrin, A., Guerriero, P., Moschino, Microplastic particles in sediments of Lagoon of Venice, Italy: first observations on occurrence, spatial patterns and identification. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 130 (2013), 54–61

- [26] Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P., An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling, *J. Hazard. Mater.*, 344 (2018) 179–199.
- [27] Crompton, T. R., Additive migration from plastics into foods: a guide for analytical chemists, iSmithers Rapra Publishing, 2007., str.28–37
- [28] Mao, S., Gu, W., Bai, J., Dong, B., Huang, Q., Zhao, J., Wang, J., Migration of heavy metal in electronic waste plastics during simulated recycling on a laboratory scale, *Chemosphere*, 245 (2020) 125645.
- [29] Govorčin-Bajsić, E., Materijali za predavanja iz kolegija Karakterizacija materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2022./2023.
- [30] Charles J., Ramkumaar G.R., Qualitative Analysis of High Density Polyethylene Using FTIR Spectroscopy, 2009.
- [31] Jung Woo Kim, Seung Hwa Yoo, Young Bae Kong, Sung Oh Cho, Eun Je Lee, Hydrophilicity Improvement of Polymer Surfaces Induced by Simultaneous Nuclear Transmutation and Oxidation Effects Using High-Energy and Low-Fluence Helium Ion Beam Irradiation, 2020.
- [32] Fang, J., Zhang, L., Sutton, D., Wang, X., Lin, T., Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres, *J. Nanomater.*, 2012. (2012) 1–9.
- [33] Prabowo, I., Nur Pratama, J., Chalid, M., The effect of modified ijuk fibers to crystallinity of polypropylene composite, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 223 (2017) 012020

## ŽIVOTOPIS

Lorena Bartulović rođena je 22.12.2000., u Zagrebu ([lbartulov@fkit.hr](mailto:lbartulov@fkit.hr)). Osnovnu školu Antuna Mihanovića u Zagrebu pohađala je u razdoblju od 2007. do 2015. godine. Iste godine upisala je VI. gimnaziju u Zagrebu. 2019. godine položila je državnu maturu i upisala je preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu, srpanj i kolovoz 2023. godine odradila je u odjelu marketinga i laboratoriju za razvoj u poduzeću Chromos boje i lakovi d.d. Tijekom 2023. godine radila je Završni rad na temu 'Utjecaj UV zračenja na strukturu polimera' na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije pod mentorstvom prof. dr. sc. Zlate Hrnjak-Murgić.

## **POPIS SIMBOLA**

UV – ultraljubičasto zračenje

HDPE – polietilen visoke gustoće

PP – polipropilen

FTIR – spektroskopija s Fourierovom transformacijom

C.I. – karbonilni indeks

PE – polietilen

PVC – poli(vinil-klorid)

PET – poli(etilen-tereftalat)

PS – polistiren

LDPE – polietilen male gustoće

UHMWPE – polietilen ultravisoke molekulske mase

LLDPE – linearni polietilen niske gustoće

TPA – tereftalna kiselina

EG – etilen-glikol

HIPS – polistiren visoke žilavosti

HDPE• - polietilen visoke gustoće radikal

PP• - polipropilen radikal

H• - vodikov radikal

POO• - peroksi radikal

HP – hidroperoksid

Zn – cink

Pb – olovo

Al – aluminij

Ti – titanij

Cr – krom

Na – natrij

Li – litij

ISO – Međunarodna organizacija za normizaciju

ASTM – Američko društvo za ispitivanje i materijale

DIN – Deutsches Institut für Normung

IR – infracrveno zračenje

NMR – nuklearna magnetska rezonancija

UV/VIS – ultraljubičasta/vidljiva spektroskopija

DMA – dinamičko mehanička analiza

DSC – diferencijalna pretražna kalorimetrija

TGA – termogravimetrijska analiza

TEM – transmisijska elektronska mikroskopija

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

XDR – rendgenska difrakcija

OH – hidroksilna skupina

COOH – karboksilna skupina

C=O – keto skupina

EGDA 6888 – kopolimer polietilena visoke molekularne mase i visoke gustoće

MFR – brzina protjecanja taline

C765-15NA – polipropilenska smola

FKIT – Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

HDPE 0 – polietilen visoke gustoće staren 0 dana

HDPE 14 - polietilen visoke gustoće staren 14 dana  
HDPE 28 - polietilen visoke gustoće staren 28 dana  
HDPE 42 - polietilen visoke gustoće staren 42 dana  
HDPE 530 - polietilen visoke gustoće staren 530 dana  
PP 0 – polipropilen staren 0 dana  
PP 14 - polipropilen staren 14 dana  
PP 28 - polipropilen staren 28 dana  
PP 42 - polipropilen staren 42 dana  
PP 530 - polipropilen staren 530 dana  
ATR - tehnika prigušene totalne refleksije