

Utjecaj termooksidativnog starenja na PE i PET mikroplastiku

Prusac, Bruna

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:128889>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Bruna Prusac

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja **Bruna Prusac**

Predala je izrađen završni rad dana: 14. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

doc. dr. sc. Marin Kovačić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Irena Ivanišević, poslijedoktorand, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, 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: 19. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Bruna Prusac

Utjecaj termooksidativnog starenja na PE i PET mikroplastiku

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Marin Kovačić

Članovi ispitnog povjerenstva: doc. dr. sc. Marin Kovačić
prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić
dr. sc. Irena Ivanišević

Zagreb, rujan 2023.

SAŽETAK

Velik porast potražnje za plastičnim proizvodima u posljednjim desetljećima doveo je do znatnih razmjera onečišćenja okoliša plastikom. Različitim procesima starenja i mehaničke degradacije plastika se postupno usitnjava na sitnije dijelove (<5 mm) i nastaje mikroplastika koja se smatra jednim od prioriternih onečišćivala današnjice. Mikroplastika negativno utječe na sve sastavnice okoliša, a može imati i znatne posljedice na ljudsko zdravlje.

U ovom radu polimeri poli(etilen-tereftalat) (PET) i polietilen visoke gustoće (HDPE), toplinski su starenjeni u laboratorijskoj peći iznad temperature taljenja. Uzorci polimera potom su usitnjeni do veličine mikroplastike te karakterizirani pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourierovom transformacijom signala koji koristi metodu atenuirane totalne reflektometrije (ATR-FTIR) i diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC). Kod HDPE-a nisu vidljive značajne promjene između nestarenih i starenih uzoraka, zbog nedovoljno visoke temperature zagrijavanja koja je potrebna za inicijaciju toplinske degradacije. U starenim uzorcima PET-a vidljive su promjene u boji te dolazi do pogoršanja pojedinih svojstava poput temperature taljenja (T_m), temperature staklastog prijelaza (T_g), postotka kristalnosti (χ), i tako dalje. Iako su u PET uzorcima neke promjene vidljive, svejedno temperatura pri kojoj smo starili materijal nije dovoljna za neke značajnije promjene.

Ključne riječi: mikroplastika, okoliš, polimer, analiza, toplinsko starenje

SUMMARY

The high demand for plastic products in the last several decades resulted in significant environmental contamination with plastics. Through various aging processes, and mechanical degradation, plastics breaks down into ever smaller particles (< 5 mm) and forms microplastics, which are considered one of today's priority pollutants. Microplastics have negative effects on all components of the environment and can also have significant consequences on human health.

In this study, polyethylene terephthalate (PET) and high-density polyethylene plastics were thermally aged at the melting temperatures of the polymers. Pristine and aged polymers were grind to microplastic size and then characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). For HDPE, no significant changes were observed between pristine and aged samples, indicating that the polymer was not aged at a sufficiently high temperature to initiate thermal degradation within the material. Aged PET samples showed visible colour changes as well as a decrease in certain values such as melting temperature (T_m), glass transition temperature (T_g), and crystallinity percentage (χ). Although some changes can be seen in the PET samples, the aging temperature of the material was not sufficient to cause major changes.

Keywords: microplastic, environment, polymer, analysis, thermal aging

Zahvaljujem se doc. dr. sc. Marinu Kovačiću na mentorstvu te asistentici Anamariji Pulitici na strpljenju, pomoći i savjetima tijekom pisanja ovog završnog rada.

Zahvaljujem svojoj obitelji, svom psu, prijateljima i dečku na neizmjernoj podršci i razumijevanju tijekom mog studiranja, a posebno hvala mojim roditeljima koji nikad ne gube vjeru u mene.

SADRŽAJ

| | |
|--|----|
| 1. UVOD | 1 |
| 2. TEORIJSKI DIO | 2 |
| 2.1. MIKROPLASTIKA | 2 |
| 2.1.1. Onečišćenje mikroplastikom | 2 |
| 2.1.2. Mikroplastika kao prioritetno onečišćivalo i rizik za ljudsko zdravlje | 2 |
| 2.2. VRSTE I SVOJSTVA MIKROPLASTIKE | 4 |
| 2.2.1. Vrste mikroplastike | 4 |
| 2.2.2. Svojstva mikroplastike | 7 |
| 2.3. STARENJE MIKROPLASTIKE U OKOLIŠU | 10 |
| 2.3.1. Vrste starenja mikroplastike u okolišu | 10 |
| 2.3.2. Utjecaj starenja na svojstva mikroplastike | 14 |
| 3. EKSPERIMENTALNI DIO | 16 |
| 3.1. Materijali | 16 |
| 3.2. Termalno starenje | 16 |
| 3.3. Dobivanje mikroplastike | 17 |
| 3.4. Karakterizacija mikroplastike | 19 |
| 3.4.1. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)..... | 20 |
| 3.4.2. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) | 20 |
| 4. REZULTATI I RASPRAVA | 22 |
| 4.1. Polietilen visoke gustoće (HDPE) | 22 |
| 4.1.1. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)..... | 22 |
| 4.1.2. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) | 23 |
| 4.1.3. Promjene u boji | 26 |
| 4.2. Poli(etilen-tereftalat) (PET) | 27 |
| 4.2.1. Karakterizacija utjecaja starenja infracrvenom spektrometrijom s Fourierovom transformacijom (FTIR) | 27 |
| 4.2.2. Karakterizacijom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) | 28 |
| 4.2.3. Promjene u boji | 31 |
| 5. ZAKLJUČAK | 32 |
| 6. LITERATURA | 33 |

1. UVOD

Potražnja za proizvodima koji sadrže plastiku ili su napravljeni od plastike raste iz dana u dan. Plastika je jeftin i otporan materijal koji se može preoblikovati u različite oblike što ju čini pogodnim materijalom za svakodnevne potrebe čovjeka. Današnja proizvodnja plastike doseže brojku od 368 milijuna tona godišnje (2019.) [1], samim time što se više plastike proizvodi, sve više mikroplastike završava u okolišu [1].

Mikroplastika nastaje lomom većeg plastičnog materijala u sitne dijelove, a ono što stvara zabrinutost je upravo veličina tih dijelova i činjenica što za sebe često vežu toksične spojeve. Mikroplastika može dospjeti u sve sastavnice okoliša zbog čega se smatra jednim od prioriternih onečišćivala današnjice. Lako može dospjeti i u ljudski organizam i potencijalno negativno utjecati na ljudsko zdravlje [2].

U prirodi mikroplastika prolazi kroz različite vrste degradacije poput biotičkog starenja, fotodegradacije, toplinske degradacije i mehaničke degradacije. Prilikom tih procesa dolazi do promjena fizikalnih i kemijskih svojstava mikroplastike, a mikroplastika se često lomi u još manje čestica, odnosno nanoplastiku. Mikroplastika najčešće nije biorazgradiva, odnosno potreban je jako dug period za potpuni nestanak plastičnih dijelova iz okoliša zbog čega je jako važno razumjeti koje posljedice mikroplastika može imati na okoliš [15].

Termalna degradacija ili toplinsko starenje polimera podrazumijeva cijepanje lanaca kao posljedica djelovanja visokih temperatura. Tijekom toplinskog starenja često se mijenjaju svojstva polimera poput molekulske mase, smanjenja duktilnosti i krutosti materijala, promjene u boji, i tako dalje [16]. Cilj ovog rada bio je odrediti utjecaj visoke temperature na svojstva mikroplastike sastavljene od poli(etilen-tereftalata) i polietilena visoke gustoće, odnosno simulirati ubranu toplinsku degradaciju. Iako toplinska degradacija u okolišu nije primarni faktor razgradnje polimernih materijala, njen mehanizam sličan je mehanizmu degradacije pod sunčevim UV zračenjem. Toplinsko starenje odvijalo se pri temperaturi mekšanja polimera u laboratorijskoj peći. Svojstva nestarene i starene mikroplastike određena su infracrvenom spektroskopijom i diferencijalnom skenirajućom kalorimetrijom.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. MIKROPLASTIKA

Mikroplastika je pojam koji se odnosi na plastične materijale promjera manjeg od 5 mm. Sastoji se od međusobno povezanih atoma ugljika i vodika u polimerne lance i dijeli se na primarnu i sekundarnu ovisno o tome kako nastaje i gdje se upotrebljava. Pod primarnu mikroplastiku spadaju čestice koje upotrebljavamo u svakodnevnom životu putem kozmetike, sredstva za osobnu higijenu, a možemo ih pronaći i u odjeći od sintetičkog materijala. U okoliš ulaze izravno korištenjem proizvoda koji sadrže mikroplastiku [2].

Sekundarna mikroplastika nastaje razgradnjom nekog većeg plastičnog materijala, kada se isti podvrgne fizičkim, kemijskim ili biološkim procesima u okolišu. Pri tome dolazi do fragmentacije plastike u manje čestice mikroplastike [2].

2.1.1. Onečišćenje mikroplastikom

Zbog svog sastava i svoje veličine, mikroplastika se jako sporo razgrađuje u okolišu te se iz tog razloga nakuplja i ostaje u njemu [3]. Tragovi mikroplastike mogu se pronaći u svim ekosustavima, a najviše je pozornosti usmjereno na mikroplastiku u vodenim sustavima. Mikroplastika je pronađena u probavnom sustavu vodenih organizama kao što su planktoni, ribe i rakovi, a također je pronađena u organizmima različitih vrsta ptica što dokazuje njeno prisustvo u hranidbenom lancu [3]. Osim toga mikroplastika je pronađena i u domaćim životinjama, u mnogim biljnim vrstama, ali i u ljudima [3]. Čestice mikroplastike mogu dospjeti u ljudski organizam konzumacijom hrane i vode koje sadrže mikroplastiku ili direktnim udisanjem čestica mikroplastike iz zraka. Prisustvo mikroplastike u ljudima predstavlja potencijalni rizik za ljudsko zdravlje [3].

2.1.2. Mikroplastika kao prioritetno onečišćivalo i rizik za ljudsko zdravlje

Zbog velike potražnje plastičnih proizvoda i materijala plastika se masovno proizvodi, a najveći razlog takve potražnje je njena trajnost i izdržljivost što ju ujedno čini i velikim problemom za okoliš [4]. Plastika je sintetički polimer koji se može dobiti različitim kemijskim postupcima sinteze makromolekula (polimerizacijom, polikondenzacijom, poliadicijom) od

ugljena, nafte ili plina [4]. Plastika najčešće nije biorazgradiva i potrebno je puno vremena kako bi se takav materijal razgradio u okolišu. Dio plastičnog otpada se može reciklirati, ali većina završi na odlagalištima ili neselektivnim odlaganjem u vodenim sustavima.[4]

Mikroplastika, zbog sitne veličine, može dospjeti u gotovo svaki organizam pa tako i u čovjeka. Iz tog je razloga u svijetu prepoznata kao jedno od prioriternih onečišćivala [2]. Svakodnevnim korištenjem proizvoda koji sadrže mikroplastiku, ona dopijeva u sve sastavnice okoliša. Veliki problem stvara činjenica da mikroplastika može vezati spojeve koji se smatraju opasnim tvarima, kao što su teški metali, policiklički aromatski ugljikovodici (PAH), polibromirani difenil eteri (PBDE), pesticidi, farmaceutici, i tako dalje. Interakcija mikroplastike s navedenim spojevima u okolišu može dovesti do povećanja njihove ukupne toksičnosti [5].

Mikroplastika u ljudsko tijelo može dospjeti: udisanjem zraka koji je onečišćen mikroplastikom ili gutanjem hrane i vode koje sadrže mikroplastiku. Najveći rizik predstavlja izravno unošenje čestica u organizam putem hrane i pića. Utjecaj koji će mikroplastika imati na organizam u koji je dospjela ovisi o njejoj strukturi, sastavu i količini. Sitnije čestice ($<20 \mu\text{m}$) mogu doprijeti duboko u organizam i izazvati citotoksičnost ili upalno stanje organizma te utjecati na sadržaj kisika u organizmu [2]. Čestice koje za sebe imaju vezane spojeve poput bisfenol A (BPA) utječu na endokrini sustav čovjeka, a često se mogu pronaći u vodenim organizmima poput tune, u mesu ili čak u vodi iz slavine. Iako je čovjek svakodnevno izložen mikroplastici, veličina mikroplastike ograničava mnoga istraživanja koja se bave utjecajem mikroplastike na okoliš i ljudsko zdravlje te iz tog razloga cjelokupni utjecaj mikroplastike još nije u potpunosti poznat [2].

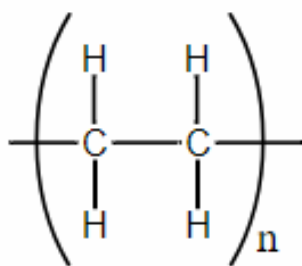
2.2. VRSTE I SVOJSTVA MIKROPLASTIKE

2.2.1. Vrste mikroplastike

Postoji puno vrsta plastike koje upotrebljavamo u svakodnevnom životu i u industriji za izradu različitih vrsta proizvoda. Prilikom izrade plastike koriste se određene vrste polimera, a najčešći su polietilen visoke gustoće (HDPE), polietilen niske gustoće (LDPE), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) i poli (etilen-tereftalat) (PET) [6].

2.2.1.1. Polietilen visoke gustoće (HDPE)

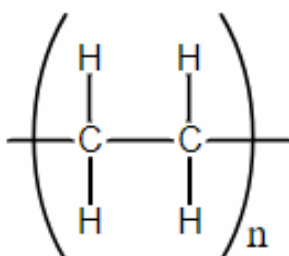
Polietilen visoke gustoće (HDPE) je vrsta termoplastike koja se dobiva iz monomera etilena. Sastavljen je od atoma ugljika i vodika spojenih u linearnu blago razgranatu strukturu. HDPE je zbog svoje velike gustoće čvrst i žilav materijal te je njegova primjena vrlo raširena. Često se upotrebljava za izradu spremnika za skladištenje mlijeka, deterdženata, šampona, motornog ulja i izbjeljivača. Vrlo je otporan na veliki broj otapala zbog čega se upotrebljava za sustave cjevovoda kroz koje prolaze određene kemikalije, kao zaštita od korozije, sustave za prijenos topline i slično. Proizvodi izrađeni od HDPE-a se često recikliraju jer ne sadrže opasne tvari, a njegovom kemijskom razgradnjom može se dobiti gorivo. Zbog mogućnosti recikliranja ovaj tip plastike smatra se relativno pogodnim za okoliš [7].



Slika 1. Shematski prikaz strukture polietilena visoke gustoće (HDPE)[6].

2.2.1.2. Polietilen niske gustoće (LDPE)

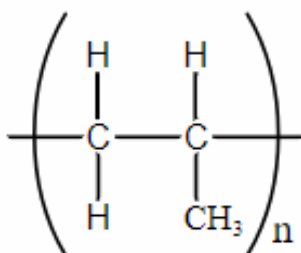
Polietilen niske gustoće (LDPE) je vrsta termoplastike koja se dobiva iz monomera etilena. LDPE je vrsta polietilena koja ima razgranatu strukturu iz čega proizlazi njegova niska gustoća. LDPE se može lagano oblikovati, proziran je i je dobar električni izolator. Zbog lakog preoblikovanja njegova upotreba je široka. Upotrebljava se za proizvodnju plastične folije, plastičnih vrećica, a često se koristi u građevini za izradu pojedinih materijala te u poljoprivredi. LDPE je najčešći materijal koji se koristi za pakiranje proizvoda. Iako se može reciklirati, u velikom broju slučajeva materijali izrađeni od LDPE-a neće biti reciklirani. Razlog tome je njegova meka struktura i činjenica da tijekom procesa recikliranja često dolazi do gubitka kvalitete materijala zbog onečišćenja [8].



Slika 2. Shematski prikaz strukture polietilena niske gustoće (LDPE)[6].

2.2.1.3. Polipropilen (PP)

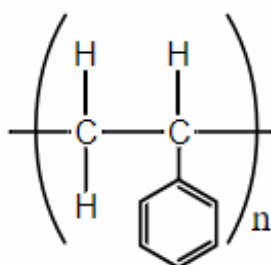
Polipropilen je vrsta termoplastike koja nastaje polimerizacijom monomera propilena. PP je jako čvrst, neproziran materijal koji se može lako obrađivati, kemijski je otporan i ima nisku gustoću. Široko se primjenjuje u auto industriji, a upotrebljava se i za izradu plastične ambalaže te tekstilnih vlakana pri izradi odjeće. PP se može reciklirati, ali jako mali postotak se zapravo reciklira, većina nepropisnim odlaganjem završava u okolišu [9].



Slika 3. Shematski prikaz strukture polipropilena (PP)[6].

2.2.1.4. Polistiren (PS)

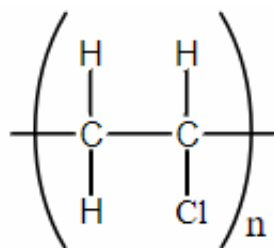
Polistiren je vrsta termoplastike koja nastaje polimerizacijom monomera stirena. PS je dobar izolator električne struje, neproziran je i lomljiv materijal, a otporan je i na mnoge vrste kiselina i lužina. Dolazi u različitim oblicima ovisno o tome za što se koristi. Najčešće se upotrebljava u pjenastom ili čvrstom obliku, a njegova primjena je jako raširena. Kada je u čvrstom obliku koristi se za izradu elektronike, pribora za jelo, laboratorijskog posuđa, dijelova automobila, a u pjenastom oblik često se koristi kao izolacija u građevinarstvu. PS se može reciklirati, ali zabrinutost stvara otpuštanje stirena nakon nekog duljeg perioda koji može imati ozbiljne posljedice na ljudsko zdravlje [10].



Slika 4. Shematski prikaz strukture polistirena (PS)[6].

2.2.1.5. Poli(vinil-klorid) (PVC)

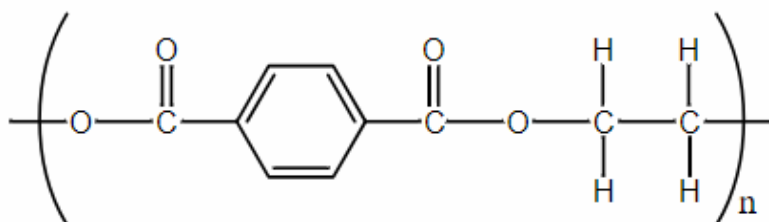
Poli(vinil-klorid) je vrsta termoplastike koja nastaje polimerizacijom monomera vinil-klorida. PVC je izdržljiv, otporan i dugotrajan materijal, može biti obojan. Ima široku primjenu u različitim sektorima i smatra se jednim od najčešće korištenih polimera u svijetu. PVC dolazi u čvrstom i fleksibilnom obliku. Koristi se u građevini za izradu profila za prozore i vrata, cijevi, kabela, ima široku primjenu i u medicini jer je od njega izrađena raznovrsna medicinska oprema poput kirurških rukavica, setova za transfuziju krvi i plazme ili spremnika za lijekove. Često se primjenjuje i za izradu sportske opreme i u elektrotehnici. PVC može biti recikliran i više puta, ali zabrinutost stvara činjenica da tijekom svog životnog ciklusa ispušta štetne kemikalije zbog aditiva koji su dodani tijekom njegove proizvodnje [11].



Slika 4. Shematski prikaz strukture poli(vinil-klorida) (PVC)[10].

2.2.1.6. Poli (etilen-tereftalat) (PET)

Poli(etilen-tereftalat) je vrsta termoplastike koja nastaje polimerizacijom tereftalatne kiseline i etilenskog glikola uz prisutnost katalizatora. PET je većinom proziran materijal, lagan, rastezljiv i otporan. Inertniji je od ostalih vrsta polimera i pri proizvodnji mu se ne dodaju plastifikatori. Često se miješa s drugim polimerima kako bi mu se poboljšala svojstva. Ima široku upotrebu, a najčešće se upotrebljava za izradu plastične ambalaže, spremnika za hranu, boca za piće, plastične folije i sintetičkih vlakana za izradu odjeće. PET je jedan od najčešće korištenih polimera i pogodan je za recikliranje. Iako se može reciklirati većina proizvoda napravljenih od PET-a završavaju u okolišu gdje je potrebno i stotinjak godina da bi se isti razgradili [12].



Slika 5. Shematski prikaz strukture poli(etilen-tereftalata)(PET)[6].

2.2.2. Svojstva mikroplastike

Radi lakšeg razumijevanja utjecaja mikroplastike na okoliš i ljudsko zdravlje potrebno je poznavati osnovna svojstva. Mikroplastika dospijeva u okoliš djelovanjem čovjeka, a u prirodi se može pronaći u različitim oblicima poput: vlakna, sferičnih čestica, listova, granula, pjene i fragmenata koji su ujedno i najčešći oblik mikroplastike.[5]

Također, u prirodi se može pronaći u različitim bojama ovisno o materijalu iz kojeg je nastala. Najčešći pigmenti kojima se plastika boja su titanijev dioksid i cinkov oksid, te ugljik, a koriste se i mnogi dugi anorganski oksidi poput željeza i kroma. Promatrajući strukturu možemo ustanoviti da postoje polimeri koji imaju alifatsko posložene ugljikove atome u osnovnom lancu i one koji se nazivaju heterolančanim polimerima jer u osnovnom lancu mogu sadržavati elemente poput kisika, dušika i sumpora [13]. Plastika je traženi materijal jer je svestrana i otporna na vanjske utjecaje. Kako bi plastika zadržala svoju otpornost i kvalitetu, pri proizvodnji se često dodaju stabilizatori koji su na bazi antioksidansa. Najčešći stabilizatori koji se dodaju su tercijarni amini, ometani fenoli, butilhidroksitoluen, organski fosfiti i cinkovi i kalcijevi sapuni [13]. Kada se uzima u obzir otpornost na visoke temperature, polimeri se dijele na termoplaste i duromere. Termoplasti su polimeri koji zagrijavanjem omekšaju, nakon čega ih se može oblikovati u željeni oblik te ponovno ohladiti i taliti bez da dođe do gubitka kvalitete materijala. Duromeri se ne mogu taliti, a prekomjenim zagrijavanjem dolazi do njihove degradacije. Na mnoga svojstva polimera utječe i njihova morfologija [13]. Polimeri mogu biti amorfni ili kristalni. Amorfne molekule nisu uredno raspoređene već su najčešće isprepletene, dok kristalne imaju urednu raspodjelu. Duromeri su najčešće amorfni, a termoplasti mogu doći u amorfnom ili semikristaličnom obliku [13]. Semikristalični oblik je karakteriziran područjima koja se nazivaju kristaliti. Termoplasti zadržavaju svoj oblik sve do temperature taljenja (T_m) i temperature staklastog prijelaza (T_g). Temperatura staklastog prijelaza nekog polimera jest temperatura pri kojoj polimer prelazi iz čvrstog i staklastog stanja u mekše i fleksibilnije stanje. Iznad temperature staklastog prijelaza amorfni polimeri postaju elastični i vidljivo je znatno kretanje molekula. Temperatura taljenja jest temperatura pri kojoj dolazi do taljenja kristalnih dijelova polimera. Potpuno amorfni polimeri nemaju temperaturu taljenja. Pri povećanju temperature prelaze u tekuće stanje, a semikristalni prelaze u tekuće stanje tek nakon postizanja temperature taljenja. Za promjenu temperature staklastog prijelaza pri proizvodnji polimera često se dodaju plastifikatori. Osim promjene temperature staklastog prijelaza, plastifikatori služe i za promjenu nekih fizikalnih svojstava poput mirisa i biorazgradivosti, a mogu utjecati i na cijenu konačnog proizvoda. Morfologija polimera znatno utječe na njegova mehanička svojstva kao što su naprezanje i istezanje koja su bitna kod izrade mnogih materijala. Materijal može izdržati velika naprezanja u slučaju kada su mu amorfna područja pri sobnoj temperaturi iznad temperature staklastog prijelaza. Ostala važna mehanička svojstva su krutost i žilavost. Što se tiče električnih svojstava polimera, važno je napomenuti da se većina polimera smatra lošim vodičima topline, ali zato su dobri izolatori

električne struje. Za poboljšanje mehaničkih svojstava plastike često se koriste tvari koje se nazivaju "ojačivala", a neke od tih tvari su kalcijev karbonat, silicijev dioksid, čađa i tinjac [13].

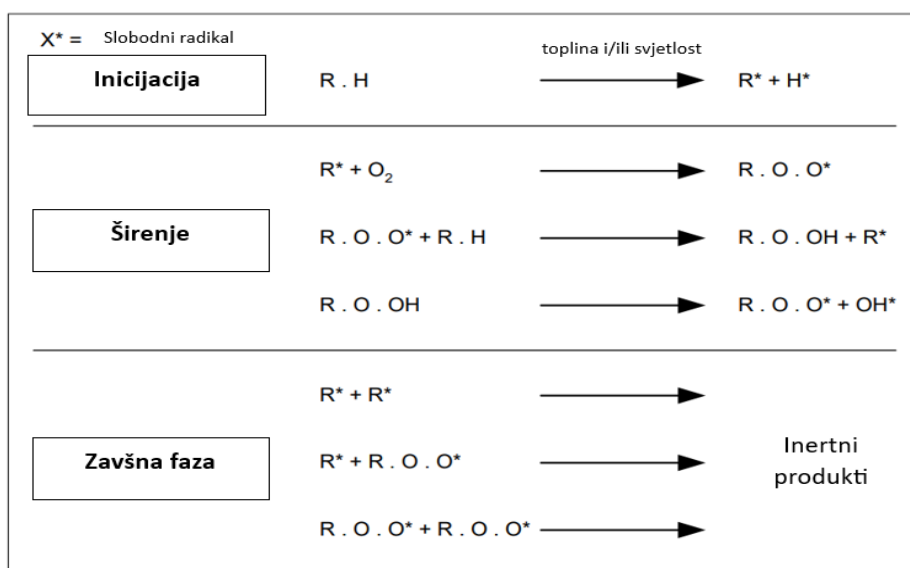
Još neka važna svojstva polimera su polarnost i poroznost. Polarnost utječe na privlačne sile između molekula te zbog toga određuje strukturu polimera. Polarne molekule privlače druge polarne molekule te utječe na topljivost koja onda izravno ima utjecaj i na poroznost polimera. Iz tog razloga polarni polimeri su više propusni za vodu od nepolarnih. Neki primjeri polarnih polimera su najlon, polietilen tereftalat (PET) i polistiren (PS), a primjeri nepolarnih su silikon, polipropilen (PP) i guma. Poroznost je važno fizičko svojstvo polimera za industrijsku ili medicinsku primjenu. Oni polimeri koji imaju nisku poroznost služe za pakiranje mnogih proizvoda poput hrane i pića kako bi se spriječio njihov gubitak okusa, mirisa i kvalitete proizvoda. Polimeri s visokom poroznošću češće se upotrebljavaju kod pakiranja građevinskih materijala gdje zadržavanje tih svojstava nema neko značenje jer im navedena svojstva nisu izražena [14].

2.3. STARENJE MIKROPLASTIKE U OKOLIŠU

2.3.1. Vrste starenja mikroplastike u okolišu

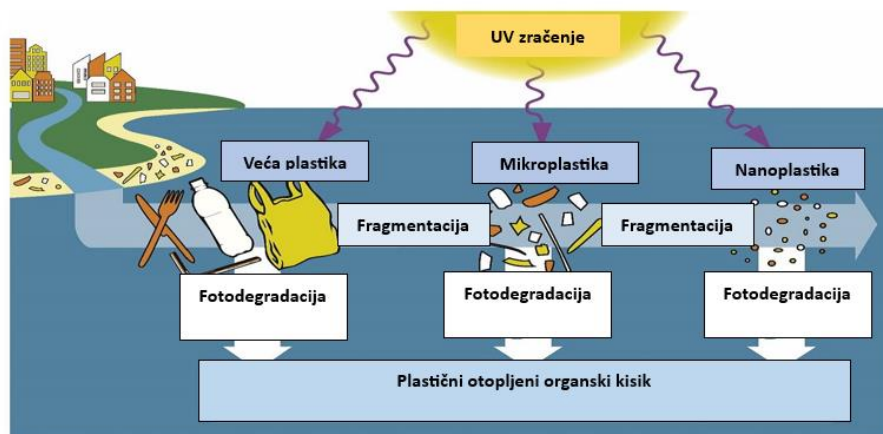
Neselektivnim odlaganjem otpada velika količina plastike završava u okolišu. Nakon određenog vremena plastika je izložena mnogim utjecajima okoliša i kroz proces starenja dolazi do raspadanja većih dijelova plastike u mikroplastiku. Mikroplastika u okolišu stari pod djelovanjem vanjskih čimbenika poput vjetra, valova, soli, svjetlosti, topline i slično. Starenja mikroplastike može se podijeliti na četiri osnovna tipa: fotooksidacija, termalna degradacija, biotičko starenje i mehanička degradacija [15].

Fotooksidacija je razgradnja polimernog materijala pod utjecajem sunčevog zračenja i kisika. pokazatelj koliko dugo je neki materijal bio izložen procesu fotodegradacije, odnosno koliko se dugo već nalazi u okolišu. Fotooksidacija se može podijeliti u tri osnovne faze koje su shematski prikazane na *Slici 6* [16]. Prva faza se naziva inicijacija. U toj fazi dolazi do puknuća polimernog lanca pod utjecajem sunčeva zračenja čime nastaju slobodni radikal ($R\bullet$). U drugoj fazi, fazi propagacije, slobodni radikali se veže za molekulu kisika (O_2) i tvori peroksi radikal ($ROO\bullet$). Peroksil radikal može tvoriti hidroperoksid ($ROOH$) na način da se poveže za atom vodika iz drugog polimernog lanca. Hidroperoksid se može podijeliti na alkoksi ($RO\bullet$) i hidroksi radikal ($\bullet OH$) koji kataliziraju daljnje reakcije. Treća faza, odnosno terminacija, podrazumijeva reakciju slobodnih radikala kako bi nastali inertni produkti. Fotooksidacijom dolazi do puknuća i ponovnog povezivanja lanaca te nastanka estera, karboksilnih kiselina, alkohola, ketona i drugih funkcionalnih skupina [16].



Slika 6. Prikaz fotooksidacije: inicijacija, širenje i završna faza [16].

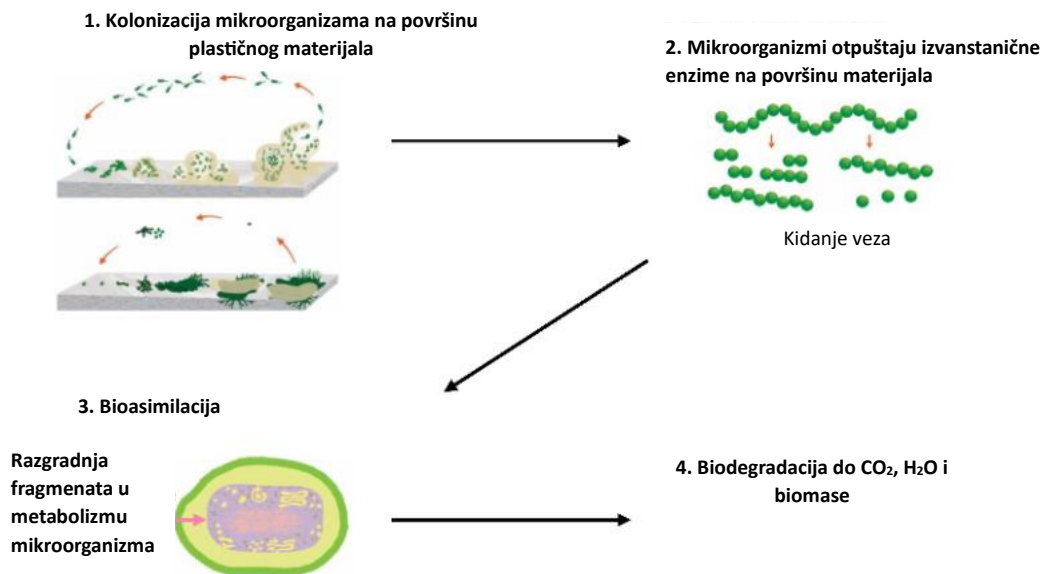
Na proces fotooksidacije može utjecati boja plastičnog materijala. Različite boje apsorbiraju svjetlost različitih valnih duljina. U vidljivom dijelu spektra, crvena ili žuta boja apsorbira svjetlost kraćih valnih duljina i više energije, od plave ili ljubičaste boje koje apsorbiraju svjetlost duljih valnih duljina, a transmitiraju svjetlost kraćih valnih duljina i više energije. S obzirom na to, plavo ili ljubičasto obojena plastika ne apsorbira dobro UV zračenje i vidljivo zračenje kraćih valnih duljina te je njezina otpornost na fotooksidaciju slabija od crveno ili žuto obojena plastike. Također, tamnija plastika apsorbira više zračenja te je njezina osjetljivost na fotooksidaciju manja od svjetlije ili prozirne plastike. Zbog izloženosti sunca, boja plastike s vremenom blijedi, a daljnjom oksidacijom plastike prelazi u žučkastu [17].



Slika 7. Shematski prikaz fotooksidacije veće plastike u mikroplastiku i nanoplastiku u oceanima [18].

Termalna degradacija ili toplinska razgradnja polimera podrazumijeva cijepanje lanaca kao posljedica djelovanja visokih temperatura. Kao rezultat termalne degradacije dolazi do mijenjanja svojstava polimera. Svojstva koja se mijenjaju tijekom termalne degradacije obuhvaćaju promjene u molekulskoj masi, smanjenje duktilnosti i krutosti materijala, promjene u boji, pucanje i promjene u drugim fizikalnim svojstvima. Osnovni procesi termalne degradacije vrlo su slični procesima fotooksidacije, no kako bi došlo do inicijacije reakcije i formiranja slobodnih radikala, potrebne su vrlo visoke temperature te se ovaj proces obično ne odvija u okolišu. Postupak termalne degradacije ovisi o stabilnosti polimera. Stabilnost polimera je važna kod proizvodnih procesa, a toplinska degradacija može biti značajan pokazatelj za životni vijek pojedinog plastičnog materijala [16].

Biotičko starenje, biodegradacija ili biorazgradnja podrazumijeva razgradnju plastike uz pomoć mikroorganizama: bakterija, gljiva ili algi. Postoje i određena istraživanja koja ukazuju na to da i pojedini kukci mogu sudjelovati u procesu razgradnje plastike [19]. Proces podrazumijeva razgradnju plastičnog materijala djelovanjem mikroorganizama u aerobnim uvjetima (uz prisutnost kisika) do ugljikovog dioksida, vode, mineralnih soli i biomase. Biodegradacija se može podijeliti u četiri osnovne faze: kolonizacija mikroorganizama, otpuštanje izvanstaničnih enzima, bioasimilacija i mineralizacija [19]. Prva faza podrazumijeva kolonizaciju pojedinih mikroorganizama na površinu plastičnog materijala. Pojedini mikroorganizmi se većinom samostalno nalaze u okolišu, ali ponekad su namjerno dodani kako bi se cjelokupni proces ubrzao. Biodegradacija u prvoj fazi se odvija na način da mikroorganizmi koriste plastični materijal kao izvor hranjivih tvari. U drugoj fazi mikroorganizmi otpuštaju izvanstanične enzime na površinu plastike. Ti izvanstanični enzimi služe za kidanje veza u materijalu te se biodegradacija, na taj način, odvija brže. Treća faza, bioasimilacija, obuhvaća raspadanje plastičnog materijala u manje dijelove, odnosno fragmente. To se odvija zbog različitih enzime te fizikalnih i kemijskih procesa. U ovoj fazi mikroorganizmi u svom metabolizmu razgrađuju fragmente pri čemu se plastični polimeri razgrađuju do monomera. Četvrta faza podrazumijeva potpunu razgradnju plastičnih dijelova u metabolizmu mikroorganizama. Cilj ove faze je da se plastični materijal razgradi do spojeva koji su dio prirodnih ciklusa u okolišu, a to su ugljikov dioksid, voda i biomasa. Ukupni postupak biodegradacije ovisi o sastavu plastičnog materijala, dostupnosti mikroorganizama te utjecajima okoliša na materijal [19].



Slika 8. Shematski prikaz faza biotičkog starenja plastičnog materijala: 1.) kolonizacija mikroorganizama na površinu plastičnog materijala, 2.) otpuštanje enzima i kidanja veza u materijalu, 3.) bioasimilacija, 4.) mineralizacija [19].

Mehanička degradacija ili fizička abrazija podrazumijeva promjene u mehaničkim svojstvima polimera zbog izlaganja različitim utjecajima okoliša ili djelovanju mehaničkih naprežanja na sam materijal [20]. Najveći utjecaj u okolišu imaju valovi, vlaga, pijesak, kamenje, vjetar, klima i slični abiotički čimbenici. To je ireverzibilni proces pri kojem dolazi do loma polimernih molekula uslijed mehaničkih naprežanja. Pri prekidu polimernog lanca samom polimeru se smanjuje viskoznost. Mehanička degradacija se najčešće odvija kod polimera izloženih nekom mehaničkom opterećenju, a mehaničko naprežanje je izraženije kod materijala koji imaju pukotine, jer se naprežanje koncentrira oko takvih nepravilnosti. Mehanička degradacija se često odvija i u industrijskim procesima pri obradi polimera. Cjelokupni proces obrade se može podijeliti na četiri osnovne faze: brušenje, prešanje ljepila, kompresija u kalupima i injekcijsko prešanje. U prirodi mehanička degradacija često prethodi biodegradaciji plastike jer mikroorganizmi lakše razgrađuju plastični materijal na kojeg je prethodno okoliš već imao neki utjecaj. O tome koliki će utjecaj mehanička degradacija imati na plastični materijal ovisi o svojstvima materijala, jačini mehaničkog naprežanja te utjecaju okoliša na sam materijal [20].

2.3.2. Utjecaj starenja na svojstva mikroplastike

Degradacija ima znatan utjecaj na fizikalna i morfološka svojstva mikroplastike. Promatrajući izgled mikroplastike pod djelovanjem različitih procesa starenja mogu se vidjeti promjene u boji, veličini i samom izgledu materijala. Toplina, UV zračenje, vlaga, kiseli ili alkalni uvjeti u prirodi mogu dovesti do promjene boje materijala u svijetlije, promjene glatkosti površine zbog nastanka sitnih pukotina u materijalu, prozirnosti zbog apsorpcije svjetlosti, te već spomenute promjene u veličini jer posljedično dolazi do loma na sitnije fragmente. Samim time dolazi i do smanjenja molekulske mase polimera. Često se tijekom degradacije stvaraju amorfnu područja u semikristaličnim polimerima jer dolazi do cijepanja lanaca i promjena u strukturi polimera pa struktura više nije uređena kao što je u kristalnim polimerima i materijalu se povećava poroznost [20].

Fotooksidacija ima najznačajniji utjecaj na proces starenja mikroplastike. Time se plastičnom materijalu smanjuje otpornost, te postaje lomljiv nakon čega nastupa fragmentacija do mikroplastike ili nanoplastike. Mikroorganizmi su u mogućnosti metabolizirati fragmente do kisika, vode ili biomase koji sudjeluju u prirodnim ciklusima [21]. Cjelokupni proces se može odvijati i preko pedeset godina, a u oceanima čak i dulje zbog manje dostupnosti kisika [21]. Tijekom procesa degradacije, odnosno starenje, dolazi do znatnih promjena u fizikalnim i kemijskim svojstvima materijala te je potrebno razumjeti koja se to svojstva mijenjaju tijekom procesa starenja [21].

Kristalnost koja se odnosi na strukturni red unutar polimera utječe na gustoću, čvrstoću i difuziju materijala. Kada se plastika izloži različitim procesima degradacije, odnosno fizičkim ili toplinskim utjecajima, može se uvidjeti da se kristalnost polimera mijenja. Pri vrlo visokim temperaturama kristalnost se smanjuje čime se smanjuje čvrstoća materijala i dolazi do loma materijala na sitnije fragmente. Kada je u pitanju mikroplastika često dolazi do daljnjeg loma pri kojem nastaje nanoplastika [21].

Kao posljedica degradacije mijenjaju se i funkcionalnih skupina u polimeru. Kada plastika stupi u interakciju s okolišem površina materijala se mijenja čime nastaju nove funkcionalne skupine. Nove funkcionalne skupine nastaju kao posljedica fotooksidacije, termalne degradacije, a ponekad i mehaničke degradacije. U većini slučajeva nakon fotooksidacije nastaju oštriji vrhovi u vrpcama, a ti vrhovi predstavljaju ketone, estere, kiseline, aldehide, karbonilne skupine, i tako dalje. Ponekad su potrebne godine da bi došlo do promjene na površini materijala [22]. Tijekom jednog istraživanja uzeta je plastična boca s dna oceana, izrađena od poli(etilen-tereftalata) (PET), te je ustanovljeno da je tek nakon 15 godina došlo

do nestanka starih i početka nastanka novih funkcionalnih skupina [22]. Koje će funkcionalne skupine nastati i koliko će vremena biti potrebno za to ovisi o vrsti polimera i utjecaju okoliša. Biotičko starenje ima suprotan utjecaj jer dolazi do smanjenja količine funkcionalnih skupina na površini materijala zbog utjecaja mikroorganizma. Mikroorganizmi su općenito povezani na karbonilne skupine koje im služe kao izvor ugljika, a kao posljedica dolazi do smanjenja molekulske mase polimera [22].

Toplinska degradacija utječe na termalna svojstva polimera poput temperature taljenja (T_m) i temperature staklastog prijelaza (T_g). Tijekom toplinske degradacije dolazi do cijepanja lanaca u polimeru čime se smanjuje molekulska masa, a samim time mijenjaju se i svojstva viskoznosti i protoka. Temperature taljenja i staklastog prijelaza su osjetljive na promjene molekulske mase. Što je veći stupanj degradacije to je veće smanjenje u navedenim temperaturama. Cijepanje lanaca i smanjenje molekulske mase mijenjaju pokretljivost polimernog lanca te se iz tog razloga smanjuje temperatura staklastog prijelaza, a ista se promjena može uočiti i kad je u pitanju temperatura taljenja [23].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U svrhu ovog rada proučavao se utjecaj termooksidativnog starenja, odnosno utjecaj UV zračenja na dvije vrste polimera, a to su polietilen visoke gustoće (HDPE) i poli(etilen-tereftalat) (PET). Uzorci su starenjeni u laboratorijskoj peći na temperaturama koje odgovaraju temperaturama mekšanja navedenih polimera. Uzorci mikroplastike dobiveni su usitnjavanjem u mlinu i prosijavanjem pomoću vibracijskog sita. Karakterizacija mikroplastike provodila se pomoću FTIR i DSC uređaja i uspoređivali su se rezultati između starenih i nestarenih uzoraka.

3.1. Materijali

Materijali korišteni u svrhu ovog rada su dvije vrste polimera: polietilen visoke gustoće (HDPE) i poli(etilen-tereftalat) (PET).

3.2. Termalno starenje

Uzorci polimera u obliku pločica su stavljeni u ručno izrađene lađice od aluminijske folije veličine 8 x 6,5 cm, ispod kojih je stavljen teflon. Termalno starenje je provedeno u laboratorijskoj peći (Memmert UN55, Njemačka) čiji se raspon temperature kreće od 20 do 300 °C uz pomoću 1 Pt100 senzora DIN klase A u 4-žilnom krugu. Uzorci su starenjeni na temperaturama koje odgovaraju temperaturama mekšanja polimera. PET je staren na temperaturi od 240 °C, a HDPE na temperaturi od 140 °C. Starena su po 3 uzorka PET-a i 3 uzorka HDPE-a tijekom 24, 48 i 72 h kako bi se usporedio utjecaj starenja kroz različito vremensko razdoblje.



Slika 9. Laboratorijska peć (Memmert UN55, Njemačka) korištena za starenje uzoraka HDPE-a i PET-a [24].

3.3. Dobivanje mikroplastike

Dobivanje uzoraka mikroplastike provodilo se u mlinu (CryoMill, Retsch, Njemačka) koji koristi dušik za hlađenje. Tri uzorka HDPE-a starena tijekom 24, 48 i 72 h i nestareni uzorak usitnjavali su se tijekom 4 ciklusa. Na početku se provodilo prethlađivanje pomoću dušika tijekom 10 minuta na frekvenciji 5 s^{-1} . Nakon toga su slijedili ciklusi usitnjavanja i međuhlađenja koji su se ponavljali tijekom 4 ciklusa. Usitnjavanje se provodilo tijekom 2 minute na frekvenciji 25 s^{-1} , a međuhlađenje tijekom 2 minute na frekvenciji 5 s^{-1} . Nakon toga usitnjeni HDPE stavljen je na vibracijsko sito (AS 200 basic, Retsch, Njemačka) te su dobivena po dva uzorka mikroplastike za svaki stareni i nestareni uzorak HDPE-a raspona veličine čestica $100\text{-}400\text{ }\mu\text{m}$ i $>400\text{ }\mu\text{m}$. Usitnjavanje tri starena uzorka PET-a tijekom 24, 48 i 72 h i nestarenih uzorka provodilo se tijekom 3 ciklusa. Prethlađivanje se provodilo tijekom 2 minute na frekvenciji 5 s^{-1} , nakon čega su slijedili ciklusi usitnjavanja i međuhlađenja koji su se ponavljali tijekom 3 ciklusa. Usitnjavanje se provodilo tijekom 1 minute na frekvenciji 25 s^{-1} , a međuhlađenje tijekom 1 minute na frekvenciji 5 s^{-1} . Usitnjeni uzorci PET-a stavljeni su na vibracijsko sito te su dobivena po 3 uzorka mikroplastike za svaki stareni i nestareni uzorak PET-a raspona veličine čestica $>200\text{ }\mu\text{m}$, $100\text{-}200\text{ }\mu\text{m}$ i $<100\text{ }\mu\text{m}$.



Slika 12. Mlin (CryoMill, Retsch, Njemačka) korišten za usitnjavanje starenih uzoraka HDPE-a i PET-a [25].



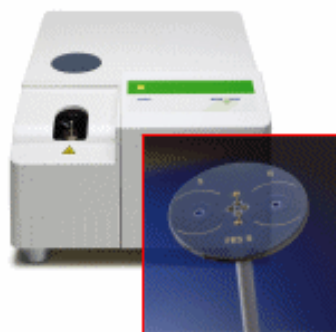
Slika 13. Vibracijsko sito (AS 200 basic, Retsch, Njemačka) korišteno za prosijavanje usitjenih starenih uzoraka HDPE-a i PET-a [26].

3.4. Karakterizacija mikroplastike

U svrhu ovog radu za karakterizaciju mikroplastike koristio se infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (Perkin Elmer, Waltham, MA, SAD), koristila se metoda atenuirane totalne reflektometrije (ATR-FTIR), a analiziralo se spektralno područje od 4000 do 650 cm^{-1} . Za karakterizaciju se također koristio i diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) (Mettler Toledo DSC 823e, Columbus, OH, SAD) u temperaturnom području od 25 °C do 300 °C.



Slika 14. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (Perkin Elmer, Waltham, MA, SAD) koji je koristio metoda atenuirane totalne reflektometrije (ATR-FTIR) za karakterizaciju mikroplastike [27].



Slika 15. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) (Mettler Toledo DSC 823e, Columbus, OH, SAD) korišten za karakterizaciju mikroplastike [28].

3.4.1. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) služi za praćenje oksidacijskih reakcija, odnosno karbonilnog indeksa (CI). Računanje karbonilnog indeksa prikazano je *jednadžbom [1]*. (CI) se računa kao omjer između integrirane vrpce gdje se provodi apsorbancija karbonila, u području od 1850 do 1650 cm^{-1} , i metilena (CH_2), u području od 1500 do 1420 cm^{-1} [29].

$$\text{Karbonilni indeks(CI)} = \frac{1850-1650 \text{ cm}^{-1}}{1500-1420 \text{ cm}^{-1}} \quad [1]$$

FTIR se često koristi i za praćenje raznih kemijskih promjena, tijekom životnog vijeka materijala, koje se očituju u promjenama funkcionalnih skupina. FTIR koji koristi metodu atenuirane totalne reflektometrije (ATR-FTIR) se smatra površinskom tehnikom jer radi na principu propuštanja svjetlosti kada kristal unutar uređaja dođe u kontakt s površinom materijala. Prati se razlika indeksa loma između kristala i uzorka, te refleksija koja se odbija natrag do detektora u uređaju. Indeks loma kristala mora biti veći od indeksa loma uzorka kako zrake ne bi prošle kroz uzorak [29].

Uzorci mikroplastike analizirali su se na način da je vrhom špatule uzeta mala količina HDPE-a i PET-a (2-5 mg) i stavljena na ploču uređaja gdje se nalazi kristalić. Potrebno je bilo staviti dovoljno uzorka kako bi kristalić na uređaju bio u potpunosti pokriven, a zatim se provela analiza.

3.4.2. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC)

Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC) je uređaj koji služi za toplinsku analizu velikog broja materijala. Ova tehnika služi za mjerenje toplinskog protoka u/iz uzorka kao funkcija temperature ili vremena, a uzorak je pri tome stavljen na određeni program s kontroliranom temperaturom. Pomoću ove tehnike mogu se procijeniti različita svojstva materijala poput temperature taljenja (T_m), temperature staklastog prijelaza (T_g), entalpije taljenja (H_m), i tako dalje [30]. DSC radi na principu usporedbe brzine toplinskog protoka ispitivanog uzorka s već poznatom brzinom toplinskog protoka nekog referentnog materijala. Iz te razlike može se doći do podataka poput postotka kristalnosti materijala (χ) i sastava materijala [30]. Postotak kristalnosti se može izračunati iz *jednadžbe [2]* u kojoj je ΔH_m (J g^{-1}) entalpija taljenja ispitivanog materijala, a ΔH_m° (J g^{-1}) entalpija taljenja 100% kristalnog

materijala. Entalpije taljenja 100% kristalnih uzoraka su tabelirane vrijednosti koje se mogu očitati za svaki materijal zasebno [31].

$$\chi = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100\% \quad [2]$$

Uzorci mikroplastike za DSC pripremali su se na način da se odvagalo približno 10 mg HDPE-a i PET-a. Uzorci su stavljeni u aluminijske zdjelice veličine 6,7 mm, tako da je cijela donja strana zdjelice bila pokrivena kako bi se osigurala bolja razmjena topline. Zatim su uzorci bili poklopljeni i smješteni u prešu, gdje su bili stisnuti dovoljno tanko za DSC analizu. PET uzorci su analizirani kroz 3 ciklusa pri protoku od 60 mL min⁻¹, s brzinom zagrijavanja i hlađenja od 10 °C min⁻¹. Prvo je provedeno zagrijavanje od 25 °C do 300 °C, nakon toga hlađenje od 300 °C do 25 °C, te ponovno zagrijavanje do 300 °C. HDPE uzorci su također analizirani kroz 3 ciklusa pri istim uvjetima protoka i brzine zagrijavanja, ali različitom temperaturom. Zagrijavanje se provodilo od 25 °C do 180 °C, hlađenje od 180 °C do 25 °C, te ponovno zagrijavanje do 180 °C.

4. REZULTATI I RASPRAVA

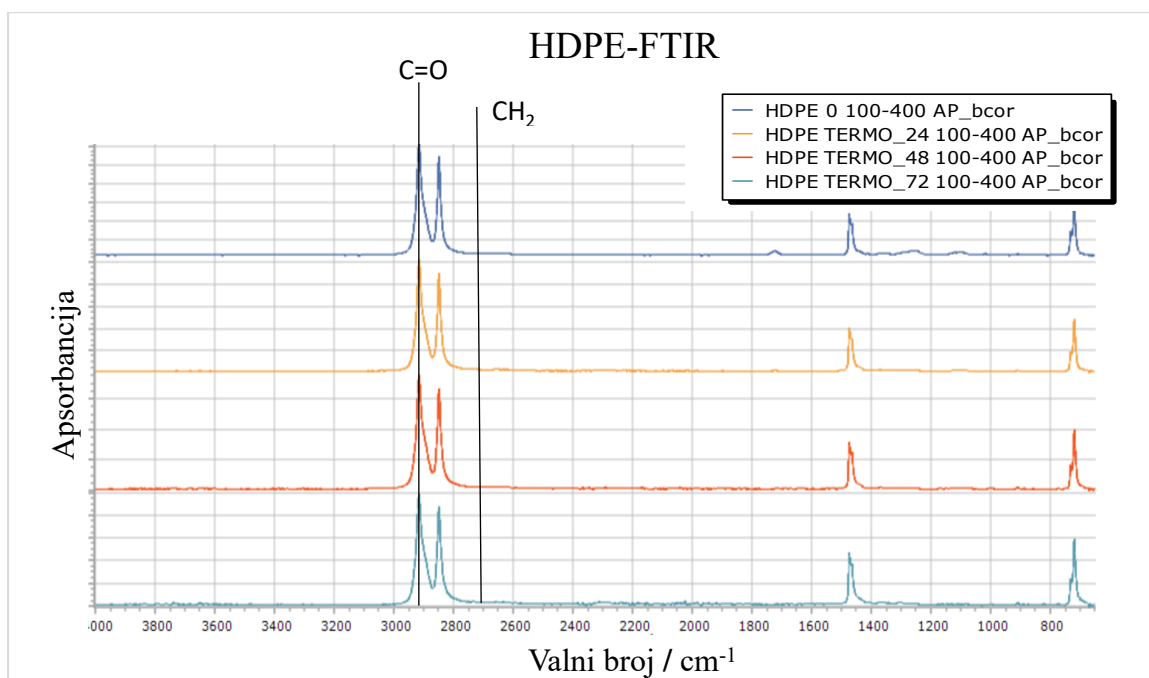
4.1. Polietilen visoke gustoće (HDPE)

4.1.1. Infracrveni spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (FTIR)

Na *Slici 16* možemo vidjeti prikaze spektra nestarenih i starenih uzoraka HDPE-a iz kojih je izračunat karbonilni indeks (CI) kao omjer između integrirane vrpce gdje se provodi apsorbanacija karbonila u području od 1850 do 1650 cm^{-1} i metilena (CH_2) u području od 1500 do 1420 cm^{-1} . Nestareni uzorci HDPE-a sami po sebi ne sadrže puno karbonilnih skupina. Iz *Tablice 1* možemo vidjeti da nije došlo do značajnih promjena u karbonilnom indeksu između nestarenog uzorka HDPE-a i starenih uzoraka tijekom 24,48 i 72 h.

Tablica 1. Karbonilni indeks (CI) nestarenih i toplinski starenih uzoraka polietilena visoke gustoće (HDPE). Uzorci su stareni 24, 48 i 72 sata.

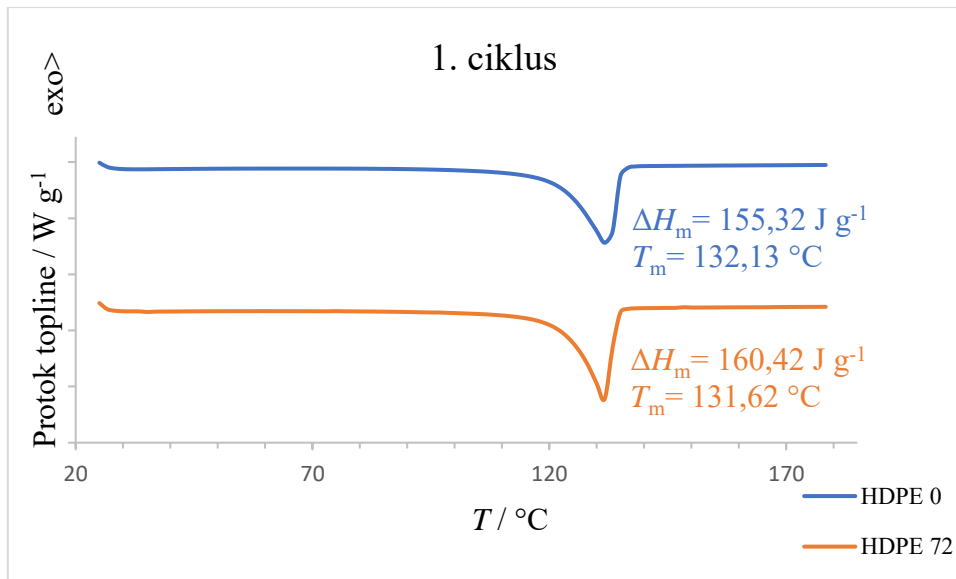
| Naziv uzorka | Karbonilni indeks |
|--------------|------------------------|
| HDPE 0 | 0,195 |
| HDPE 24 | $7,406 \times 10^{-3}$ |
| HDPE 48 | 0,010 |
| HDPE 72 | 0,015 |



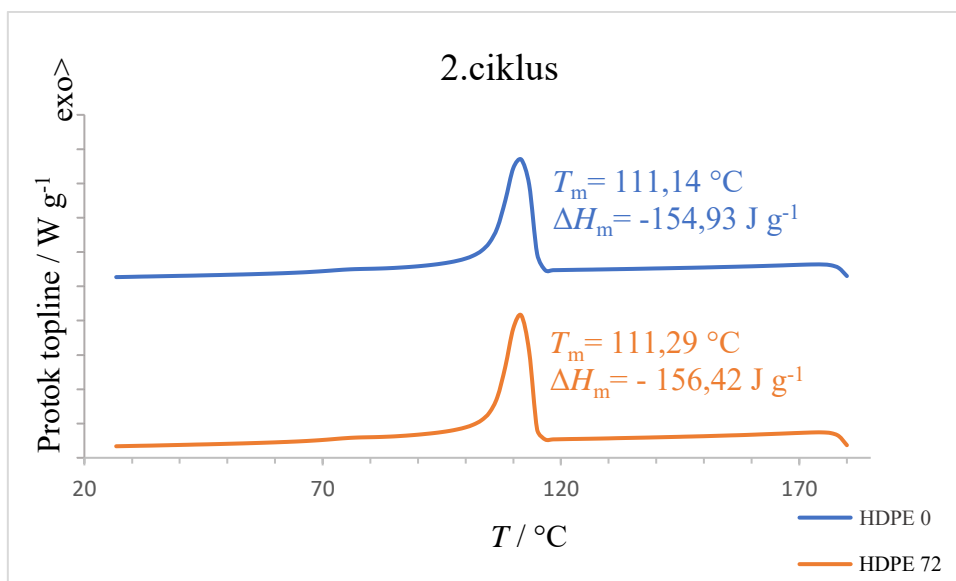
Slika 16. FTIR spektri nestarenih i starenih uzoraka HDPE mikroplastike veličine 100-400 μm^{-1} . Uzorci su toplinski stareni 24, 48 i 72 sata pri temperaturi od 140 °C.

4.1.2. Diferencijalni pretražni kalorimetar (DSC)

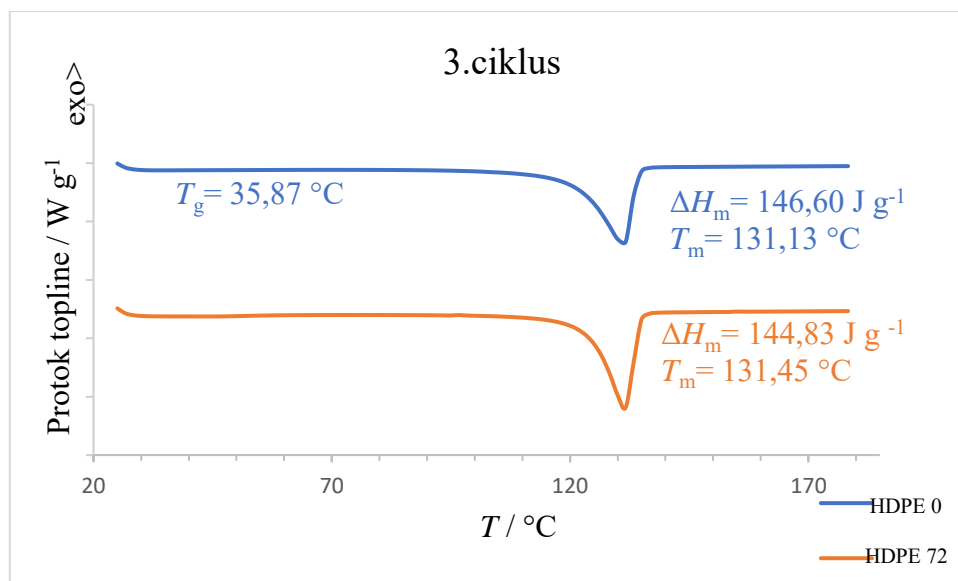
Na *Slikama 17, 18 i 19* prikazana su 3 ciklusa koja su se odvijala tijekom DSC analize nestarenog uzorak HDPE (HDPE 0) i starenog uzorka tijekom 72 h (HDPE 72). U *Tablici 2* prikazani su rezultati analize 3. ciklusa, odnosno 2. ciklusa zagrijavanja. Možemo vidjeti da nije došlo do značajnih promjena u temperaturi taljenja (T_m), entalpiji taljenja (ΔH_m) i postotku kristalnosti (χ). Razlog toga je što temperatura na kojoj se provodilo starenje HDPE-a nije bila dovoljna za pokretanje lančanih reakcija u materijalu. Smatra se da temperatura pri kojoj se odvija degradacija HDPE-a mora biti oko 490 °C [32].



Slika 17. DSC krivulje prvog ciklusa zagrijavanja uzoraka nestarenog polietilena visoke gustoće (HDPE) i HDPE-a koji je toplinski staren 72 sata.



Slika 18. DSC krivulje ciklusa hlađenja uzoraka nestarenog polietilena visoke gustoće (HDPE) i HDPE-a koji je toplinski staren 72 sata.



Slika 19. DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka nestarenog polietilena visoke gustoće (HDPE) i HDPE-a koji je toplinski staren 72 sata.

Tablica 2. Rezultati DSC-a za drugi ciklus zagrijavanja (3. ciklus na grafu) nestarene i toplinski starene uzorke HDPE-a. T_m je temperatura mekšanja (taljenja), ΔH_m entalpija taljenja i χ postotak kristalnosti.

| | | $T_m / ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_m / \text{J g}^{-1}$ | $\chi / \%$ |
|---------|----------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------|
| Uzorak | Molekulska formula | 3. ciklus | 3. ciklus | 3. ciklus |
| HDPE 0 | $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ | 131,13 | 146,60 | 49,93 |
| HDPE 72 | $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ | 131,45 | 144,83 | 44,77 |

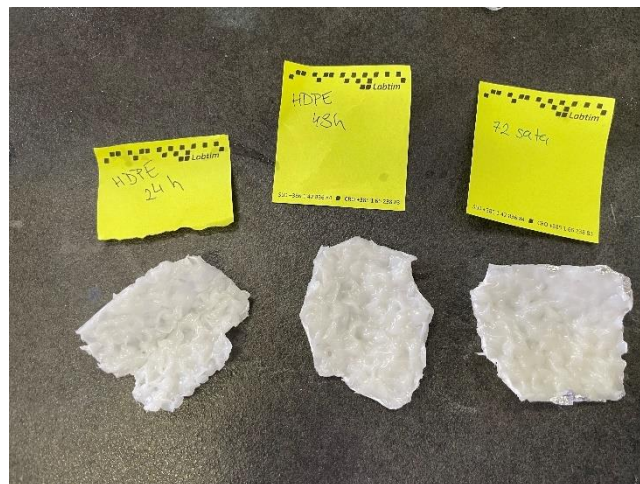
$$\Delta H_m^\circ(\text{HDPE}) = 293,6 \text{ J g}^{-1}$$

4.1.3. Promjene u boji

Promatrajući boju materijala iz *slika 20 i 21*, možemo zaključiti da nema promjena u boji između nestarenog uzorka polietilena visoke gustoće (HDPE) i starenih uzoraka HDPE-a tijekom 24, 48 i 72 h.



Slika 20. Prikaz nestarenog uzorka polietilena visoke gustoće (HDPE 0).



Slika 21. Prikaz starenih uzorka polietilena visoke gustoće (HDPE) tijekom 24, 48 i 72 h.

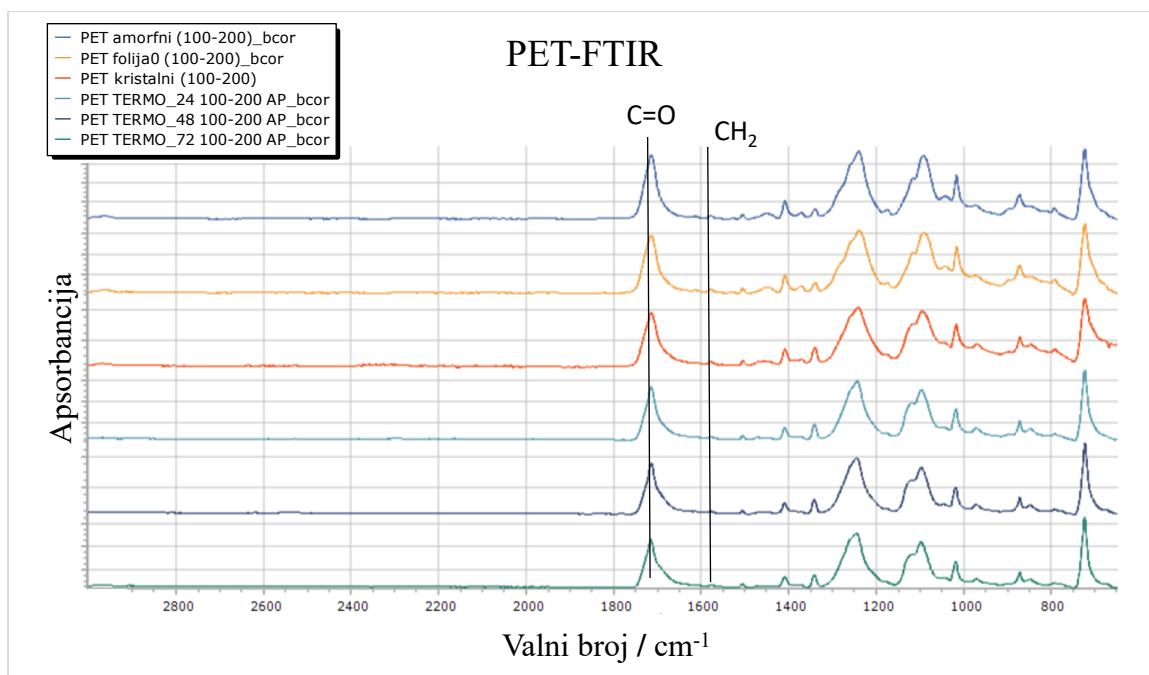
4.2. Poli(etilen-tereftalat) (PET)

4.2.1. Karakterizacija utjecaja starenja infracrvenom spektrometrijom s Fourierovom transformacijom (FTIR)

Na *Slici 22* možemo vidjeti prikaze spektra nestarenih i starenih uzoraka PET-a, iz kojih je izračunat karbonilni indeks (CI) kao omjer između integrirane vrpce gdje se provodi apsorbanacija karbonila u području od 1850 do 1650 cm^{-1} i metilena (CH_2) u području od 1500 do 1420 cm^{-1} . Sami nestareni uzorci PET-a sadrže znatnu količinu karbonilnih skupina. Iz *tablice 3* možemo vidjeti da nisu zabilježene značajne promjena u karbonilnom indeksu (CI) između nestarenih uzoraka PET-a (PET amorfni, PET folija 0, PET kristalni) i starenih uzoraka tijekom 24, 48 i 72 h.

Tablica 3. Karbonilni indeks (CI) nestarenih i toplinski starenih uzoraka PET-a. Uzorci su stareni 24, 48 i 72 sata.

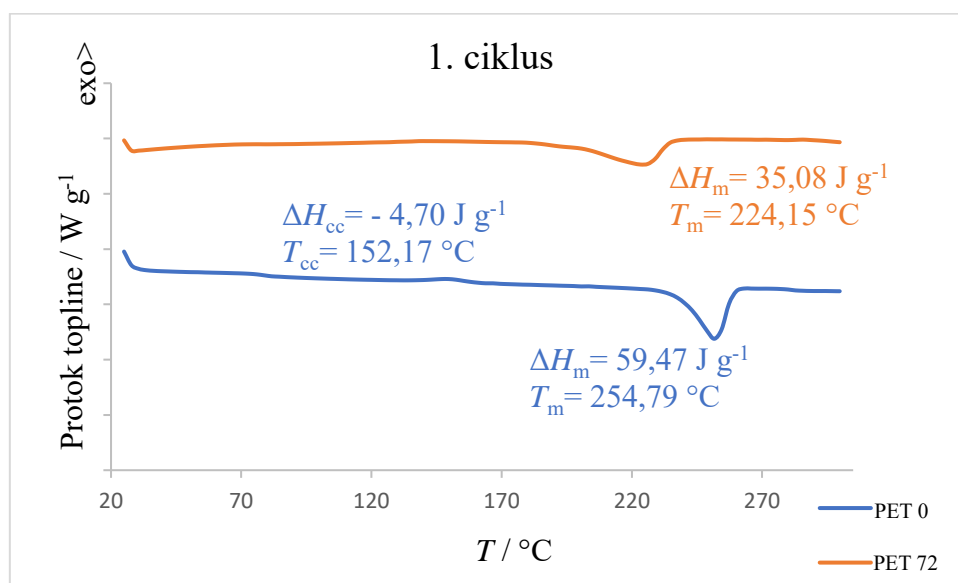
| Naziv uzorka | Karbonilni indeks |
|---------------|-------------------|
| PET amorfni | 15,26 |
| PET folija 0 | 15,31 |
| PET kristalni | 14,75 |
| PET 24 | 15,13 |
| PET 48 | 15,73 |
| PET 72 | 16,15 |



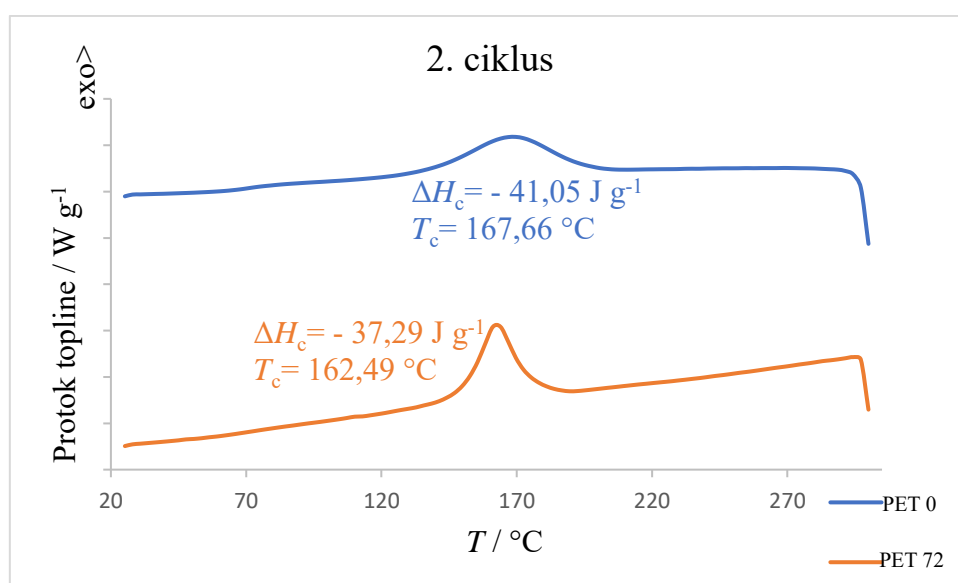
Slika 22. FTIR spektri nestarenih i starenih uzoraka PET mikroplastike veličine 100-400 μm . Uzorci su toplinski starenj 24, 48 i 72 sata pri temperaturi od 240 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.2. Karakterizacijom diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

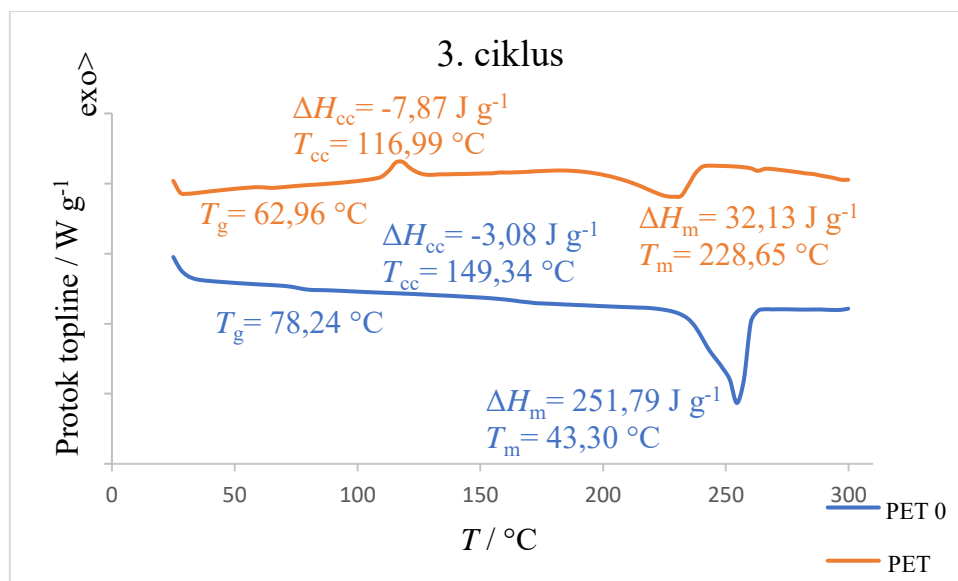
Na *Slikama 23, 24 i 25* prikazana su 3 ciklusa koja su se odvijala tijekom DSC analize nestarenog uzorak poli(etilen-tereftalata) (PET 0) i starenog uzorka tijekom 72 h (PET 72). U *Tablici 4.* prikazani su rezultati analize 3. ciklusa, odnosno 2. ciklusa zagrijavanja. Možemo primijetiti promjene u temperaturi taljenja (T_m), entalpiji taljenja (ΔH_m), temperaturi hladne kristalizacije (T_{cc}), entalpiji hladne kristalizacije (ΔH_{cc}), temperaturi staklastog prijelaza (T_g) i postotku kristalnosti (χ). Temperature taljenja (T_m), hladne kristalizacije (T_{cc}) i staklastog prijelaza (T_g) smanjile su se zbog postignute toplinske degradacije, što je dovelo i do smanjenja u entalpijama taljenja (ΔH_m) i hladne kristalizacije (ΔH_{cc}). Tijekom degradacije povećala se amorfnost u starenom uzorku, lanci se ne mogu dobro posložiti zbog čega je došlo i do smanjenja kristalnosti (χ). Temperatura koja je potrebna za degradaciju PET-a iznosi oko 500 $^{\circ}\text{C}$, ali lančane reakcije se mogu pokrenuti i pri nekim nižim temperaturama [32].



Slika 23. DSC krivulje prvog ciklusa zagrijavanja uzoraka nestarenog poli(etilen-tereftalata) (PET) i PET-a koji je toplinski staren 72 sata.



Slika 24. DSC krivulje ciklusa hlađenja uzoraka nestarenog poli(etilen-tereftalata) (PET) i PET-a koji je toplinski staren 72 sata.



Slika 25. DSC krivulje drugog ciklusa zagrijavanja uzoraka nestarenog poli(etilen-tereftalata) (PET) i PET-a koji je toplinski staren 72 sata.

Tablica 4. Rezultati drugog ciklusa zagrijavanja (slika) DSC-a za nestarene i toplinski starene uzorke PET-a. T_m je temperatura mekšanja (taljenja), ΔH_m entalpija taljenja, T_{cc} temperatura hladne kristalizacije, ΔH_{cc} entalpija hladne kristalizacije, T_g temperatura staklastog prijelaza i χ postotak kristalnosti.

| Uzorak | Molekulska formula | $T_m /$ °C | $\Delta H_m /$ J g ⁻¹ | $\chi /$ % | $T_{cc} /$ °C | $\Delta H_{cc} /$ J g ⁻¹ | $T_g /$ °C |
|--------|---|---------------|-------------------------------------|---------------|------------------|--|---------------|
| | | 3. ciklus | 3. ciklus | 3. ciklus | 3. ciklus | 3. ciklus | 3. ciklus |
| PET 0 | (C ₁₀ H ₈ O ₄) _n | 251,79 | 43,30 | 30,91 | 149,34 | -3,08 | 78,24 |
| PET 72 | (C ₁₀ H ₈ O ₄) _n | 228,65 | 32,13 | 22,93 | 116,99 | -7,87 | 62,96 |

$$\Delta H_m^\circ(\text{PET}) = 140,1 \text{ J g}^{-1}$$

4.2.3. Promjene u boji

Promatrajući boju materijala na *Slici 26* možemo zaključiti da je došlo do promjena u boji između nestarenih uzoraka poli(etilen-tereftalata) (PET) i starenih uzoraka tijekom 24, 48 i 72 h. Što je materijal dulje bio izložen toplinskom starenju, boja je postajala tamnija.



Slika 26. Prikaz usporedbe nestarenih uzoraka poli(etilen-tereftalata) (kristalni i amorfni) i starenih uzoraka tijekom 24, 48 i 72 h.

5. ZAKLJUČAK

U sklopu ovog rada proveden je eksperiment s ciljem utvrđivanja utjecaja toplinskog starenja polietilena visoke gustoće (HDPE) i poli(etilen-tereftalata) (PET) u laboratorijskim uvjetima, pri temperaturama taljenja polimera. HDPE je bio staren na temperaturi od 140 °C, dok je PET staren na 240 °C. Uzorci su se analizirali pomoću Infracrvenog spektrofotometra s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) i Diferencijalnog pretražnog kalorimetra (DSC). FTIR analiza je pokazala da nema promjena u karbonilnom indeksu (CI) između nestarenih i starenih uzoraka HDPE-a i PET-a. DSC analiza je pokazala da kod HDPE-a ne dolazi do promjena toplinskih svojstava u materijalu, dok kod PET-a dolazi do smanjenja temperature taljenja (T_m), temperature hladne kristalizacije (T_{cc}), temperature staklastog prijelaza (T_g), entalpije taljenja (ΔH_m) i entalpije hladne kristalizacije (ΔH_{cc}). Zbog povećane amorfности materijala tijekom procesa starenja dolazi i do smanjenja kristalnosti (χ). Promatrajući boju materijala prije i nakon starenja, u HDPE-u nije došlo do promjene boje tijekom starenja, dok su PET uzorci postajali sve tamniji tijekom procesa starenja.

6. LITERATURA

- [1] Margeta, A., Šabalja, Đ., Đorđević, M., The presence and danger of microplastics in the oceans, *Scientific Journal of Maritime Research*, 35 (2021) 224-230
- [2] De-la-Torre, G.E., Microplastics: an emerging threat to food security and human health, *J Food Sci Technol*, 57 (2020) 1601–1608
- [3] Moore, C., Plastic pollution, <https://www.britannica.com/science/plastic-pollution> (pristup 5. kolovoza 2023.)
- [4] Cole, M., Lindeque, P., Halband, C., Galloway, T.S., Microplastics as contaminants in the marine environment: A review, *Marine Pollution Bulletin*, 62 (2011) 2588-2597
- [5] Boston, N., Ilyas, N., Akhtar, N., Mehmood, S., Saman, R.U., Sayyed, R.Z., Shatid, A.A., Alfaihi, M.Y., Elbehairi, S.E.I., Pandiaraj, S., Toxicity assessment of microplastic (MPs); a threat to the ecosystem, *Environmental Research*, 234 (2023) 116523
- [6] <http://chembook.org/page-nonav.php?chnum=8§=6> (pristup 8. kolovoza 2023.)
- [7] Kumar, S., Panda, A.K., Singh, R.K., A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel, *Resources, Conservation and Recycling*, 55(2011) 893-910
- [8] Guo, J., Kim, Y., Chong, Z.K., Alassali, A., Chacon, J.P., Gottscalk, D., Kitzberger, M., Kuchta, K., Quality Changes of Low-Density Polyethylene (LDPE) Recyclates from the Pretreatment Process with a Cationic Surfactant and a Nonionic Surfactant as Cleaning Agents Upstream of Extrusion, *Advances in Hazard Assessment and Reuse of Municipal Solid Waste*, 10 (2022) 2174
- [9] Maddah, H.A., Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *American Journal of Polymer Science*, 6 (2016) 1-11
- [10] Tesfamariam, W.H., Polystyrene Uses, Features, Production and Definition, <https://www.xometry.com/resources/materials/polystyrene/> (pristup 8. kolovoza 2023.)
- [11] Turner, A., Filella, M., Polyvinyl chloride in consumer and environmental plastics, with a particular focus on metal-based additives, *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 23 (2021) 1376-1384

- [12] Soong, Y.V., Sobkowicz, M.J., Xie, D., Recent Advances in Biological Recycling of Polyethylene Terephthalate (PET) Plastic Wastes, *Bioengineering (Basel)*, 9 (2022) 98
- [13] Rodriguez, F., Plastic-chemical compound, <https://www.britannica.com/science/plastic> (pristup 9. kolovoza 2023.)
- [14] McKeen, L.W., Introduction to Plastics and Polymers, u: McKeen, L.W., Film Properties of Plastics and Elastomers (Third Edition), Južna Karolina, 2012, str. 1-18.
- [15] Feng, L.J., Zhang, K.X., Shi, Z.L., Zhu, F.P., Yuan, X.Z., Zong, W.S., Song, C., Aged microplastics enhance their interaction with ciprofloxacin and joint toxicity on Escherichia coli, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 247 (2022) 114218
- [16] Zeus Industrial Products, Thermal Degradation of Plastics, http://www.appstate.edu/~clementsjs/polymerproperties/zeus_thermal_degradation.pdf (pristup 11. kolovoza 2023.)
- [17] Zhao, X., Wang, J., Yee Leung, K.M., Wu, F., Color: An Important but Overlooked Factor for Plastic Photoaging and Microplastic Formation, *Environ. Sci. Technol.*, 56 (2022) 9161-9163
- [18] Galoustian, G., Study reveals how 98 % of plastics at sea go missing each year, <https://www.fau.edu/newsdesk/articles/plastics-at-sea.php> (pristup 12. kolovoza 2023.)
- [19] Aimplas, What is plastics biodegradation?, <https://www.aimplas.net/blog/what-is-plastics-biodegradation/> (pristup 12. kolovoza 2023.)
- [20] Bher, A., Mayekar, P.C., Auras., R.A., Schvezov, C.E., Biodegradation of Biodegradable Polymers in Mesophilic Aerobic Environments, *Microbial Degradation of Biodegradable Polymers*, 23 (2022) 12165
- [21] Webb, H.K., Arnott, J., Crawford, R.J., Ivanova, E.P., Plastic Degradation and Its Environmental Implications with Special Reference to Poly(ethylene terephthalate), *Polymers*, 5 (2013) 1-18
- [22] Fotopoulou, K., Karapanagioti, H.K., Degradation of Various Plastics in the Environment, u: Fotopoulou, K., Karapanagioti, H.K., The Handbook of Environmental Chemistry, 2017., str. 71-99.

- [23] Effect of Thermal Degradation on Polymer Thermal Properties
<https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA430.pdf> (pristup 19. kolovoza 2023.)
- [24] <https://www.memmert.com/products/heating-drying-ovens/universal-oven/UN55/>
(pristup 20. kolovoza 2023.)
- [25] <https://www.retsch.com/products/milling/ball-mills/mixer-mill-cryomill/> (pristup 20. kolovoza 2023.)
- [26] <https://www.retsch.com/products/sieving/sieve-shakers/as-200-basic/> (pristup 23. kolovoza 2023.)
- [27] <https://www.perkinelmer.com/uk/category/ftir-instruments> (pristup 23. kolovoza 2023.)
- [28]
https://www.mt.com/us/en/home/phased_out_products/PhaseOut_Ana/DSC822e_200_DSC822e_400.html (pristup 23. kolovoza 2023.)
- [29] Almond, J., Sugumaar, P., Wenzel, M.N., Hill, G., Wallis, C., Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy, *e-Polymers*, 20 (2020) 369-381
- [30] Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis,
<https://www.intertek.com/analysis/dsc/> (pristup 24. kolovoza 2023.)
- [31] Andrady, A.L., The plastic in microplastics: A review - Anthony L. Andrady, *Marine Pollution Bulletin*, 119 (2017) 12-22
- [32] Sustaita-Rodriguez, J.M., Medellin-Rodriguez, F.J., Olvera-Mendez, D.C., Gimenez, A.J., Luna-Barcenas, G., Thermal Stability and Early Degradation Mechanisms of High-Density Polyethylene, Polyamide 6 (Nylon 6), and Polyethylene Terephthalate, *Polymer engineering and science*, 59 (2019) 1961-2179