

# Utjecaj atmosferskog starenja na nastajanje mikroplastike u okolišu

---

Župan, Mirela

Master's thesis / Diplomski rad

2022

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:149:293976>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-23**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mirela Župan

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Mirela Župan

**UTJECAJ ATMOSFERSKOG STARENJA NA NASTAJANJE  
MIKROPLASTIKE U OKOLIŠU**

DIPLOMSKI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

doc. dr. sc. Dajana Kučić Grgić

Zagreb, rujan 2022.

## *Zahvala*

*Zahvaljujem svojoj mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić na uloženom vremenu, trudu i strpljenju pri izradi i pisanju ovog rada. Također, veliko hvala na svim stručnim savjetima i pomoći.*

*Zahvaljujem doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću, asistenticama Josipi Papac, mag. ing. oecoing. i Stefani Tonković, mag. ing. oecoing. na pomoći tijekom provođenja eksperimentalnog dijela rada.*

*Veliko hvala mojoj obitelji, prijateljima i kolegama, posebice majci Kati, na svoj podršci, ljubavi i razumijevanju kroz čitavo vrijeme studiranja.*

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

Porastom proizvodnje i uporabe plastičnih materijala, posljedično raste i količina plastičnog otpada koji nerijetko završava u okolišu. Djelovanjem atmosferskih utjecaja i sunčevog UV zračenja, plastični otpad degradira te s vremenom prelazi u mikroplastiku (MP) predstavljajući time opasnost kako za ljude, tako i za živu i neživu prirodu.

U ovom radu praćeno je simulirano UV starenje polimernog materijala polipropilena (PP), pri valnoj duljini zraćenja od  $\lambda = 290$  nm i temperaturi od  $45 \pm 1^\circ\text{C}$ . Uzorci PP folija debljine 0,2 cm stareni su u periodu od 14, 28, 42 i 56 dana.

U svrhu praćenja procesa degradacije provedene su metode karakterizacije. Infracrvenom spektroskopijom (FTIR) određene su vrijednosti karbonilnog indeksa (C.I.), koji se javlja kao posljedica razgradnje PP molekula. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) određene su promjene temperatura: tališta ( $T_m$ ), kristališta ( $T_c$ ) i staklišta ( $T_g$ ) te toplinskih tokova uslijed endotermnih ( $\Delta H_m$ ) i egzotermnih ( $\Delta H_c$ ) promjena s vremenom starenja, kao i stupanj kristalnosti ( $X_c$ ). Pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM) praćene su promjene morfologije i površinskih svojstava starenih uzoraka. Difuznom refleksijskom spektroskopijom (DRS) potvrđen je nastanak oksidacijskih C-O skupina kao posljedica UV degradacije polimera. Tehnikom induktivno spregnute plazmom s masenom spektrometrijom (ICP-MS) provedena je identifikacija te su određene koncentracije metala nakon izluživanja.

UV stareni uzorci otpuštaju veće koncentracije metala u odnosu na nestarene uzorake, zbog narušene strukture uslijed degradacije. Rezultati svih navedenih metoda dokazali su promjenu svojstava, strukture i kemijskog sastava molekula PP polimera s vremenom UV starenja te posljedično ubrzano nastajanje mikroplastike (MP).

**Ključne riječi:** plastični otpad, mikroplastika, polipropilen, atmosfersko starenje, UV degradacija

# INFLUENCE OF WEATHERING ON THE MICROPLASTICS FORMATION IN THE ENVIRONMENT

## ABSTRACT

The increasing use of plastics is accelerating their production, and the amount of plastic waste that often ends up in the environment is also increasing. Due to atmospheric influences and solar and UV radiation, plastic waste degrades and eventually turns into microplastics (MPs), thereby pose a threat to both humans and living and non-living nature.

In this work, simulated UV aging of the polymer material polypropylene (PP) was performed at a radiation wavelength of  $\lambda = 290$  nm and a temperature of  $45 \pm 1^\circ\text{C}$ . Samples of PP films with a thickness of 0,2 cm were aged for 14, 28, 42, and 56 days.

In order to monitor the degradation process, various characterization methods were used. Infrared spectroscopy (FTIR) was used to determine the values of carbonyl index (C.I.), which results from the degradation of PP molecules. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to determine the melting point ( $T_m$ ), crystallization point ( $T_c$ ), and glass transition point ( $T_g$ ), as well as the heat flows due to endothermic ( $\Delta H_m$ ) and exothermic ( $\Delta H_c$ ) transition and the degree of crystallinity ( $X_c$ ) with aging time. The changes in morphology and surface properties of the aged samples were studied by scanning electron microscopy (SEM). Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) confirmed the formation of oxidized C-O groups as a result of UV degradation of the polymer. Identification and concentration of residual metals were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

The results indicate that UV aged sample released higher concentrations of metals compared to the non-aged samples, which can be attributed to the deteriorated structure as a result of degradation. The results of all methods performed indicate that the properties, structure, and chemical composition of the PP polymer molecules are changed with UV aging, leading to accelerating microplastic (MPs) formation.

**Keywords:** plastic waste, microplastics, polypropylene, weathering, UV degradation

# 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 .....	12
2.1.2. Fotooksidativna degradacija.....	13
2.2. MIKROPLASTIKA.....	16
2.2.1. Izvori mikroplastike .....	16
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
2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimeterija.....	24
2.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija .....	26
2.3.4. Difuzna refleksijska spektroskopija .....	27
2.3.5. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom.....	28
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>30</b>
3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE.....	30
3.2. PRIPRAVA UZORAKA .....	30
3.2.1. Fotooksidativno starenje .....	30
3.2.3. Uvjeti procesa izluživanja metala .....	31
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE .....	32
3.3.1. Infracrvena spektroskopija .....	32
3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimeterija.....	33
3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija .....	33
3.3.4. Difuzna refleksijska spektroskopija .....	34
3.3.5. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom.....	34

<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>35</b>
4.1. ANALIZA REZULTATA INFRACRVE NE SPEKTROSKOPIJE.....	35
4.2. ANALIZA REZULTATA DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE.....	38
4.3. ANALIZA REZULTATA PRETRAŽNE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE .....	41
4.4. ANALIZA REZULTATA DIFUZNE REFLEKSIJSKE SPEKTROSKOPIJE.....	42
4.5. ANALIZA REZULTATA RASPODJELE VELIČINA ČESTICA.....	44
4.6. ANALIZA REZULTATA IZLUŽIVANJA METALA .....	45
<b>5. ZAKLJUČAK .....</b>	<b>46</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>47</b>
<b>ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>51</b>



# 1. UVOD

Plastični se materijali široko koriste u svim aspektima svakodnevnog života zbog svoje niske cijene, male mase i niza dobrih svojstva. Lako se prerađuju te ih je moguće modificirati na razne načine, zbog čega su primjenjivi u mnogim granama i industrijama (npr. kućanstvo, ambalažni materijal, tekstilna industrija, građevinarstvo, medicina, auto- i avioindustrija).

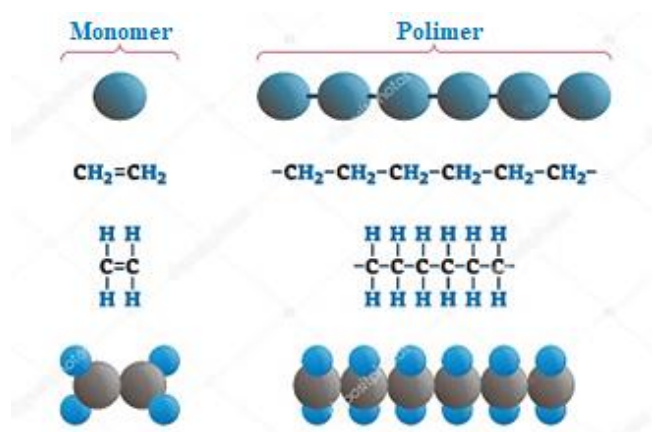
Svjetska godišnja proizvodnja plastike premašuje 300 milijuna tona (Plastics Europe, 2016.), a u 21. stoljeću očekuje se daljnja ekspanzija plastičnih materijala u sveopćoj uporabi. Iz tog razloga nastaju velike količine plastičnog otpada, koji najčešće nije zbrinut na odgovarajući način, te završava u okolišu. Kada se nađe u okolišu, plastični je otpad podložan djelovanju različitih vremenskih utjecaja i procesa uključujući ultraljubičasto (UV) zračenje, biorazgradnju, fizičku abraziju i kemijsku oksidaciju. Procesima degradacije dolazi do promjene strukture i fizikalno-kemijskih svojstava plastičnih materijala, kao što su veličina, boja, kristalnost, mehanička svojstva, nastanak funkcionalnih skupina koje sadrže kisik itd. Degradacijom i fragmentacijom plastike u okolišu nastaje mikroplastika (MP) tj. plastične čestice manje od 5 mm. MP zbog narušene strukture može otpuštati aditive i teške metale, koji se dodaju u svrhu poboljšanja svojstava ili zaostaju nakon sinteze polimera. Porastom specifične površine MP uslijed fragmentacije, raste adsorpcijski kapacitet MP, a posljedično tome i njena toksičnost jer može služiti kao nosač adsorbiranih tvari i na taj način neizravno utjecati na toksičnost. MP također predstavlja problem jer se akumulira u okolišu, tj. stvara pokrov, završni sloj u okolišu i tako ugrožava normalan razvoj ekosustava. Iz tog razloga MP u okolišu predstavlja opasnost i negativno utječe na zdravlje ljudi te biljni i životinjski svijet. Onečišćenje MP-om donosi sve veću zabrinutost te postaje globalni problem, čime je Svjetska zdravstvena organizacija (WHO) pozvala znanstvenike iz svih zemalja da pojačaju istraživanja. Na taj će se način ispitivanjem starenja plastičnih materijala dobiti nove informacije o izvorima i razgradnji MP, što direktno utječe na razvoj tehnologija za njeno uklanjanje, ali i uopće sprječavanja pojave MP u okolišu.

U okviru ovog rada istraženo je starenje polimernog materijala polipropilena (PP) djelovanjem UV zračenja. U tu svrhu provedena je karakterizacija uzorka prije starenja te nakon svakog perioda starenja (14 dana, 28 dana, 42 dana, 56 dana) s više tehnika kako bi se utvrdile promjene u kemijskom sastavu i strukturi PP molekula. Također, proveden je proces izluživanja teških metala prije i nakon procesa UV starenja.

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. POLIMERNI MATERIJALI

Polimeri su kemijski spojevi, makromolekule sastavljene od velikog broja ponavljajućih strukturnih jedinica (mera) koje su međusobno povezane kovalentnim vezama u vrlo dugačke lance velikih molekulskih masa. Riječ polimer grčkog je podrijetla, nastala od dvije riječi, grč. *poli* – mnogo i grč. *meros* – dio. Prvi puta ju je upotrijebio švedski kemičar Jöns Jakob Berzelius još 1833. godine, nazvavši tako kemijske spojeve jednakog sastava a različite veličine molekulske mase. Procesom polimerizacije iz monomera nastaju polimeri (slika 2.1.1.), a broj ponavljanih jedinica neke polimerne molekule naziva se stupanj polimerizacije. [1][2]

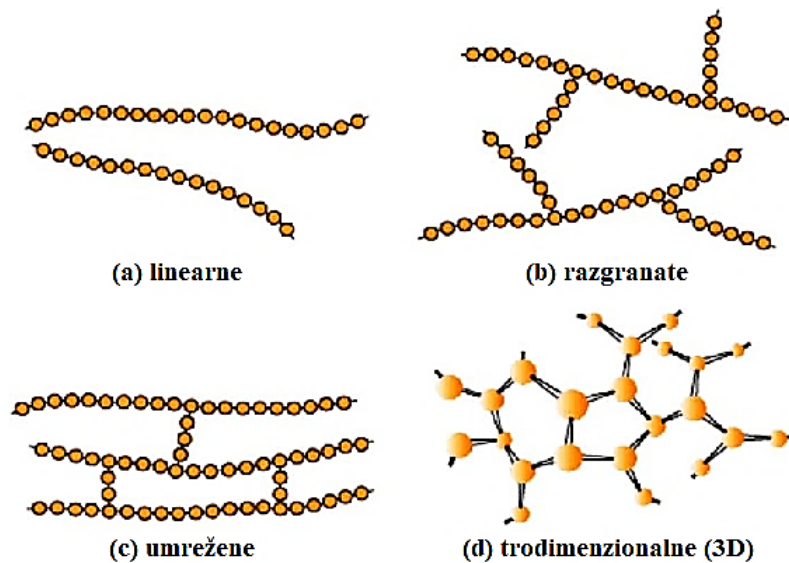


**Slika 2.1.1.** Shema molekule monomera etilena i molekule polimera polietilena [3]

Polimerne tvari možemo razvrstati na nekoliko načina. S obzirom na podrijetlo, polimere dijelimo na prirodne i sintetske. Prirodni polimeri nastaju biosintezom u živim organizmima, dok sintetski polimeri nastaju sintezom niskomolekularnih tvari pri čemu nastaju makromolekule. Osnovna razlika između sintetskih i prirodnih polimera je u strukturi i veličini polimernog lanca. Dok se sintetski polimeri sastoje se od niza istovrsnih ponavljajućih jedinica prosječne veličine i nasumične strukture, prirodni su polimeri makromolekule točno određene strukture i veličine. Neki od najraširenijih prirodnih polimera su celuloza, hitin, svila, vuna, prirodni kaučuk i dr. [4]

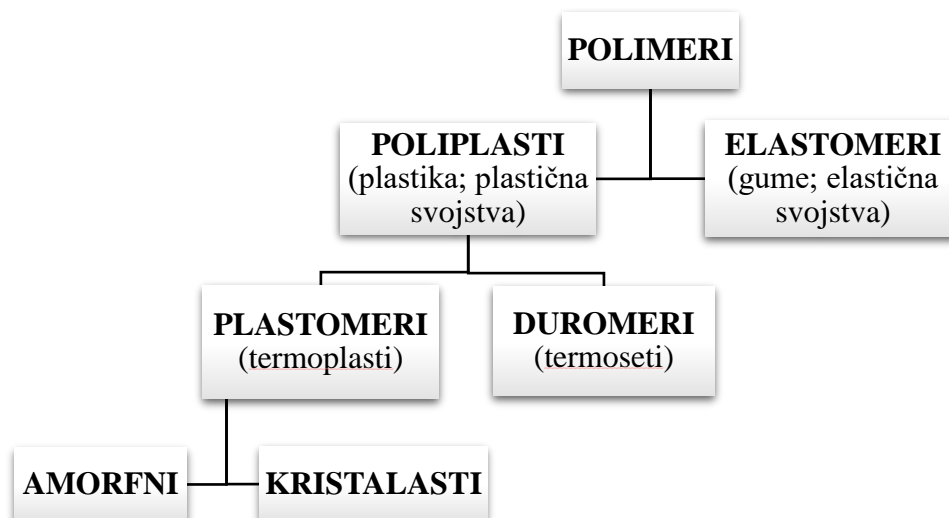
Prema reakcijskom mehanizmu nastajanja, polimeri mogu biti stupnjeviti i lančani. Stupnjevite reakcije baziraju se na karakterističnim reakcijama funkcionalnih skupina dok se lančane reakcije baziraju na radikalima. S obzirom na vrstu ponavljanih jedinica u molekuli, razlikujemo homopolimere (sa jednom vrstom ponavljanih jedinica) te kopolimere (sa dvije ili

više vrsta ponavljanih jedinica). Prema oblicima makromolekule, polimere dijelimo na linearne, razgranate, umrežene i trodimenzionalne (slika 2.1.2.). [1][5]



**Slika 2.1.2.** Podjela polimera prema obliku makromolekule [6]

Prema fizikalno mehaničkim svojstvima, polimeri se dijele na poliplaste i elastomere (slika 2.1.3.). Poliplasti su neumreženi polimerni materijali koji imaju plastična svojstva, gdje nakon prestanka djelovanja vanjskog napreznja, u materijalu zaostaje trajna (plastična) deformacija. Elastomeri su umreženi polimeri koje karakterizira elastična deformacija, gdje se materijal nakon prestanka djelovanja vanjskog napreznja vraća u svoj prvobitni oblik. Poliplasti se dijele na plastomere (termoplaste) i duromere (termosete). Plastomeri nastaju lančanim mehanizmom rasta lanca (radikalnom polimerizacijom) te se mogu višestruko taliti bez promjene kemijskih svojstava materijala. Zbog toga ih je moguće i nakon sinteze oblikovati taljenjem te na kraju životnog vijeka reciklirati. Duromeri nastaju stupnjevitim mehanizmom rasta lanca (kondenzacijskom polimerizacijom) te nemaju mogućnost višestrukog taljenja. Zbog toga se istovremeno polimeriziraju i oblikuju u kalupu te ih nije moguće reciklirati taljenjem. Vrlo često tijekom prerade duromera nastaju umreženi materijali, a duromeri se često nazivaju i smolama. [7]



**Slika 2.1.3.** Podjela polimera prema fizikalno mehaničkim svojstvima

Plastomeri mogu biti kristalaste i amorfne strukture. Kristalasti polimeri imaju kristalnu (tvrd) fazu, no njihova struktura nije u potpunosti pravilna kristalna već je semikristalna. Semikristalnost karakterizira kristalna struktura na nadmolekulskom nivou, dok na atomskom nivou ona nije prisutna. Polimerni lanci su uredno, pravilno posloženi i pritom su međusobno povezani sekundarnim vezama. Stupanj kristalnosti polimera karakterizira se temperaturom taljenja,  $T_m$ . Amorfne polimere karakterizira amorfna (mek) faza u kojoj su dugi polimerni lanci međusobno isprepleteni u tzv. makromolekularno klupko. Pokretljivost lanaca karakterizira se temperaturom staklastog prijelaza,  $T_g$ . Niže  $T_g$  vrijednosti označavaju veću pokretljivost lanaca, što je karakteristično za elastomere. Termoplastični elastomeri (TPE) su materijali koji pri sobnoj temperaturi imaju svojstva elastomera, a pri povišenim temperaturama pokazuju svojstva plastomernih materijala i prerađuju se tehnikama karakterističnim za plastomere. [8]

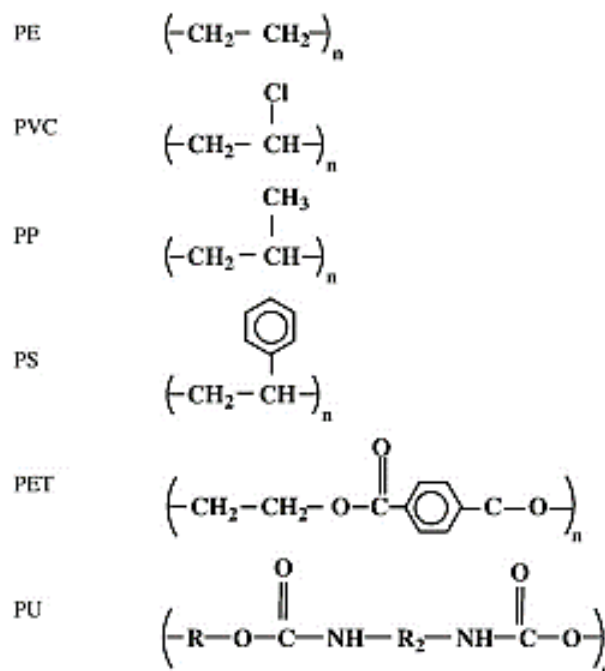
Polimeri se u svojoj primjeni gotovo nikada ne upotrebljavaju kao čisti polimeri, već im se dodaju razni dodaci tj. aditivi u svrhu poboljšanja primjenskih svojstava, sprječavanja štetnih utjecaja te smanjenja cijene gotovih proizvoda. Dodatkom aditiva čistim polimerima dobivamo polimerne materijale. Koji će se aditivi koristiti ovisi o njihovoj vrsti te o vrsti polimera u koji se dodaju, zatim o procesu homogenizacije te o mjestu i načinu primjene gotovog proizvoda. Neki od najčešće korištenih su: plastifikatori (omekšavala), sredstva za umreživanje i inicijatori, punila, ojačavala, bojila, antistatici, dodaci za smanjenje gorivosti i pjenila. [8]

Zbog njihove niske gustoće, dobrih mehaničkih, kemijskih, fizikalnih, optičkih i električnih svojstava, te mogućnosti modifikacije dodatkom raznih aditiva, polimerni materijali pronalaze vrlo široku primjenu u različitim djelatnostima. Tako se koriste u proizvodnji odjeće, obuće, sportske opreme, sintetskih vlakana, premaza, ljepila, za pakiranje hrane, u kozmetici, digitalnoj elektronici, medicini itd. S obzirom na primjenska svojstva, polimerni materijali dijele se na:

- plastiku,
- gumu,
- vlakna,
- premaze (boje i lakove) i
- ljepila (adhezive) [4]

## Plastika

Plastika ili plastični materijali su poliplasti što znači da su ili termoplasti ili termoseti. Neki od najraširenijih su polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(vinil-klorid) (PVC), polistiren (PS), poli(etilen-tereftalat) (PET), stiren akrilonitril (SAN), poliuretani (PU), poliesteri i drugi. Na slici 2.1.4. dan je prikaz strukturnih formula šest polimera s najširoom primjenom u svakodnevnom životu.



Slika 2.1.4. Strukture polimera s najširoom primjenom u svakodnevnom životu [9]

Polietilen (PE) je polimer koji se najviše upotrebljava u svakodnevnom životu. PE ima najjednostavniju strukturu od svih polimera, gdje su na dugački lanac ugljikovih atoma vezana po dva vodikova atoma. Ukoliko se na pojedini ugljikov atom umjesto vodikovog atoma veže lanac polietilena, tada nastaje razgranata molekula polietilena niske gustoće (LDPE). Polietilen visoke gustoće (HDPE) je linearan, ne sadrži bočne grane, zbog čega je veće čvrstoće nego LDPE, a sintetizira se Ziegler-Natta katalizatorima. [4] Od LDPE se uglavnom izrađuju folije i filmovi (vrećice, ambalaža za smrznute namirnice, transportna ambalaža), dok se HDPE koristi za izradu boca za mlijeko i šampone, kanalizacijskih cijevi, dječjih igračaka i mnogih drugih proizvoda. [10]

Po strukturi, polipropilen (PP) je vinilni polimer i sličan je polietilenu, no on na svakom drugom vodikovom atomu u osnovnom lancu sadrži vezanu metilnu ( $-CH_3$ ) grupu. Koristi se kao plastični materijal i za izradu vlakana. Kao plastični materijal upotrebljava se za izradu posudica za jogurt i margarin, za mikrovalna pakiranja te zbog temperature taljenja iznad  $160^\circ C$ , pogodan je i za izradu posuda za hranu koje su perive u perilici posuđa. PP vlakna koriste za izradu tepiha u kućanstvu, zatim u vanjskoj primjeni za izradu tepiha oko bazena jer ne apsorbira vodu, te za prekrivanje golf igrališta zbog vrlo lake pripreme obojanog PP-a nalik travi. [4][10]

Poli(vinil-klorid) (PVC) je dugolančani polimer koji se proizvodi slobodno radikalskom polimerizacijom monomera vinil klorida. Ima široko područje primjene od dugoročnih građevinskih aplikacija kao što su vodovodne cijevi, do kratkoročnih kao što je pakiranje hrane. Zbog prisutnosti klora, visoko je polarni polimer, što omogućuje inkorporiranje mnogih aditiva u njegovu strukturu čime se osigurava širok raspon fizičkih svojstava.[11] Od PVC-a izrađuju se prozori, vrata, koristi se kao vanjski izolator za električne i telekomunikacijske kablove jer ne podržava gorenje, u medicini za vrećice za spremanje krvi, fleksibilne kablove za katetere te kirurške rukavice. [12]

Polistiren (PS) je termoplastični materijal koji nastaje polimerizacijom monomera stirena. Čisti kristalni PS karakterizira izrazita krtost (mala udarna žilavost), a kako bi se poboljšala mehanička svojstva, u proces polimerizacije se uz čisti stiren, uvodi i polibutadienska guma, pri čemu tada nastaje gumomodificirani PS (HIPS). Na taj se način PS-u povećava žilavost dodatkom elastomerne komponente. Ako se kristalnom PS-u u procesu polimerizacije dodaje pentan dobiva se ekspanzirani polistiren (EPS), poznat pod nazivom stiropor. PS se koristi za proizvodnju plitica za prehrambene proizvode, za pakiranje hrane i proizvodnju raznih proizvoda široke potrošnje. Stiropor pokazuje dobra termo izolacijska svojstva, pa se

primjenjuje u građevinskoj industriji i u industriji namještaja, te kao zaštitna transportna ambalaža. [4][10]

Poli(etilen-tereftalat) (PET) je poliester s ponavljajućom jedinicom, koja se sastoji od tereftalne i etilenske grupe. Karakterizira ga visoka molekulska masa i esterska skupina supstituirana pravilno ili nasumično na glavni molekulski lanac. PET može biti kristalne i/ili amorfne strukture te pokazuje izvrsna svojstva, kao što su: žilavost, jako mali stupanj apsorpcije vode, otpornost prema velikom broju otapala, dobra čvrstoća, tvrdoća i dimenzijska stabilnost prilikom kontinuirane uporabe pri visokim temperaturama. Uporaba PET-a je široka, a proizvodi se u obliku vlakana i u obliku filmova i folija. Zbog svoje male mase i izvanredne prozirnosti koristi se kao zamjena za staklenu ambalažu, te kao konstrukcijski materijal u građevinarstvu, brodogradnji, kemijskoj industriji, industriji vozila, te elektroindustriji. [4][10]

## **Guma**

Guma je elastomerni materijal dobiven procesom umreživanja (vulkanizacijom) prirodnih ili sintetskih polimera. Guma se dobiva iz prirodnog kaučuka ili sintetskih polioplasta procesom umreživanja, koje je posljedica kemijske reakcije linearnih molekula kaučuka/ polimera s umreživačem (sumporom) pri čemu nastaje makromolekularna umrežena struktura. Ova promjena molekularne strukture polimera ima za posljedicu promjenu svojstva pa tako polimer prelazi iz plastičnog u elastično stanje. Upravo je ta elastičnost osnovno svojstvo gumenih materijala, što podrazumijeva potpun oporavak materijala nakon deformacije. Proces umreživanja odvija se uz prisutnost sredstva za vulkanizaciju (umreživača) koje može biti sumpor, peroksid itd., zatim uz ubrzivače vulkanizacije, dodaju se stabilizatori, punila, boje, antioksidanse i druge komponente. [4][13] Prirodni kaučuk dobiva se iz drveta kaučukovca (*Hevea brasiliensis*), gdje se urezivanjem kore drveta dobiva mliječni sok – lateks. Svježi lateks prerađuje se u sirovi kaučuk ili se koncentrira i kao takav upotrebljava. Prirodni je kaučuk molekula cis-1,4-poliizoprena pri čemu prisutne dvostruke veze lako reagiraju s kisikom ili ozonom što dovodi do nepoželjnih procesa depolimerizacije, što se može spriječiti dodatkom antioksidanata i antiozonanata. Posjeduje dobra mehanička svojstva, no zbog slabe otpornosti prema plamenu, atmosferskim uvjetima, oksidaciji i ozonu ta svojstava starenjem oslabljuju. Kod sintetskih guma razlikujemo gume za normalnu i za specijalnu namjenu. Obične gume moraju zadovoljavati zahtjeve proizvoda za koji su namijenjene te biti dovoljno niske cijene. Gume za specijalnu namjenu nadmašuju svojstva običnih guma, a većina ih sadrži u lancu N,

O, S, Si, Cl, Br ili F atome. Na taj način su otpornije na toplinu, bubrenje u uljima i raznim otapalima, atmosferske uvjete, starenje, kemikalije itd. [13]

Najpoznatiji elastomeri su: poliizopren ili prirodna guma (NR), sintetski poliizopren (IR), polibutadien (BR), poliizobutilen (BIR), polikloropren (CR), stirenbutadien-stiren (SBR), poliuretani (PUR), silikonski kaučuk (QR) te etilen-propilen dien (EPDM). Guma kao materijal ima vrlo široku primjenu (slika 2.1.5.), a danas se proizvodi više od 60.000 različitih gumenih proizvoda. Samo neke od primjena gumenih materijala su automobilske gume, đonovi za obuću, opruge, brtve kod strojeva za pranje rublja i hladnjaka, za cjevovode, ronilačka odijela, spremnike za kemikalije, oblaganje žica i kabela, dječje igračke te mnoge druge primjene. [4]



**Slika 2.1.5.** Primjeri gumenih materijala u svakodnevnom životu [14][15][16]

## Vlakna

Sintetska (polimerna) vlakna su polimeri čiji su lanci izravnati (ili skoro izravnati) i poredani u nizu jedan do drugoga uzduž iste osi. Polimerni lanci poredani u vlakna predu se u konac i koriste se kao tekstil iz kojeg se izrađuje odjeća, užad, tkanine, a proizvode se u različitim oblicima: filamenti, filamentna pređa, kabeli, vlasasta vlakna, pramenovi, profilirana vlakna, kemijske trake i fibrirane trake.

Sintetska vlakna predstavljaju najmlađu tekstilnu sirovinu. Razlikujemo tri generacije sintetskih vlakana nastale kroz povijest:

- I. generacija – prva kemijska vlakna proizvedena su od prirodnih polimera (ksantogenim postupkom od celuloze se dobivaju viskozna vlakna)
- II. generacija – započinje proizvodnjom vlakana od sintetskih polimera (polikondenzacijom dobivaju se „super poliamid“ (PA 6,6) vlakna)
- III. generacija – proizvodnja sintetskih vlakana modificiranih svojstava

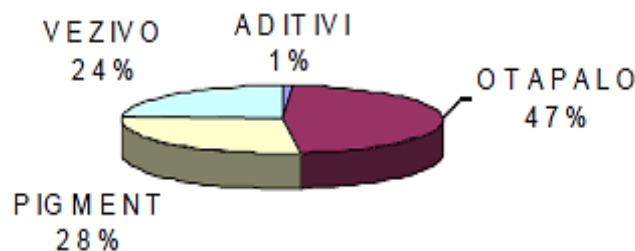


Vlakna se mogu izrađivati od polimera koji mogu poprimiti kristalnu strukturu. Vodikove veze i druge sekundarne interakcije između pojedinih lanaca drže ih čvrsto povezanima pa lanci nerado klize jedan pored drugoga, čime vlakna imaju visoku rasteznu čvrstoću tj. čvrsta su prilikom rastezanja, dok prilikom tlačenja vlakna pokazuju lošu tlačnu čvrstoću. Zbog takve strukture, vlakna pokazuju veliku čvrstoću samo u smjeru u kojem su orijentirana.

Sintetska je vlakna zbog specifičnih promjenjivih svojstava čvrstoće korisno kombinirati s drugim materijalima npr. termosetima. Dodatkom vlaknaste komponente u termosete poboljšava se njihova slaba vlačna čvrstoća, dok čvrstoća termoseta poboljšava kod vlakana naprezanje-istezanje okomito na smjer njihove orijentacije te tlačnu čvrstoću. Kada su termoseti ili neki drugi polimeri ojačani vlaknima tada se takvi materijali nazivaju kompozitni materijali. [4]

## Premazi

Premazi se u svakodnevnom životu nazivaju boje i lakovi. Premaz (boja) je suspenzija krutih čestica pigmentata u tekućoj fazi, a njenom primjenom na neku površinu, suši se i stvara kruti film u kojem je pigment dispergirani u vezivu. S druge strane, lak je nebojana boja (premaz). Premazi se sastoje od otapala, veziva (smola, tj. polimera), pigmentata i aditiva (slika 2.1.6.).



**Slika 2.1.6.** Sastav premaza u suspenziji

Proces nastajanja čvrste i suhe prevlake, tj. završnog filma na podlozi naziva se sušenje, a nastaje nakon nanošenja premaza na podlogu. Ako se tijekom sušenja ne odvija kemijska reakcija, tad govorimo o *fizikalno sušivim premazima*. To podrazumijeva da premaz sadrži vezivo u obliku polimera (smola) koje nakon hlapljenja tvori prevlaku željenih svojstava i kvalitete.

Sušenje takvih premaza odvija se:

1. isparavanjem otapala iz otopine polimera,
2. isparavanjem vode ili organskog otapala i disperzije,
3. hlađenjem taljevina.

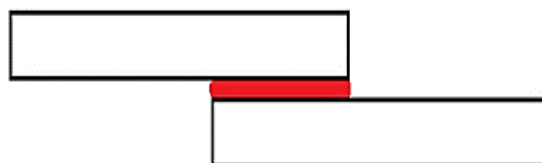
**Kemijski sušivi premazi** su premazi koji formiraju završni film otvrdnjavanjem nakon nanošenja na podlogu. Ova vrsta premaza kao vezivo sadrži monomere (niskomolekulske spojeve), koji nakon nanošenja na podlogu, kemijskom reakcijom prelaze u polimere (visokomolekulske spojeve). Pri tome se radi o procesima kondenzacijske, adicijske ili autooksidativne polimerizacije. Ovi se premazi još nazivaju i termoreaktivne smole budući da pri povišenim temperaturama otvrdnjavaju, tj. polimeriziraju.

Danas se za veziva u premazima uglavnom upotrebljavaju ona dobivena od sintetskih polimera (sintetskih smola). Polimerna veziva koriste se jer pokazuju čitav niz dobrih svojstava kao što su čvrstoća, tvrdoća, otpornost na abraziju tijekom radnih temperatura, otpornost na kemikalije itd. Najpoznatije sintetske smole iz kojih se danas dobivaju premazi su: poliesterske smole, alkidne, akrilne smole, zatim epoksidne smole, poliuretanske smole, amino smole, fenolne smole, silikonske, vinilne smole i klorirani kaučuk.

Uloga površinskih premaza prvenstveno je zaštitna, ali i dekorativna te stoga imaju široko područje primjene. Upotrebljavaju se kao ekstruzijske prevlake kod žica, kod ambalažnih materijala za pakiranje hrane, u medicini (sprječavanje refleksije svjetlosti), kao završni sloj drva, metala, kao zaštita od korozije i mnogih drugih podloga. [4]

## Ljepila

Ljepila ili adhezivi su materijali koje služe za spajanje različitih materijala gdje se između njihovih površina stvara tanki vezivni film. Polimerna ljepila sastoje se veziva (polimer ili monomer), modifikatora (plastifikator), otapala i punila. Ljepila su najčešće u obliku viskozne tekućine i nanose se u tankom sloju na jednu ili na obje površine materijala koje se sljepljuju, ponekad uz povišeni pritisak (slika 2.1.7.). [4][17]



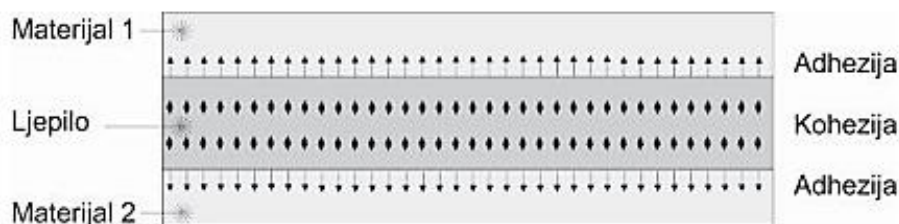
**Slika 2.1.7.** Spoj dvaju materijala s jednim preklopnim lijepljenjem

Formiranje filma odvija se fizikalnim očvršćivanjem gdje dolazi do isparavanja otapala ili kemijskim očvršćivanjem gdje dolazi do polimerizacije monomera (veziva) u polimer. Kao ljepila primjenjuju se i termoplastični polimeri (tzv. ljepila – taline) koji zagrijavanjem prelaze u viskozne tekućine, a nakon primjene se hlade i formira se tanki kruti film. [4]

Teorija lijepljenja složeni je proces jer ima niz čimbenika koji se odnose na:

- svojstva površine koje se lijepe (kemijska aktivnost, hidrofilnost/hidrofobnost, čistoća, hrapavost, homogenost),
- svojstva ljepila (površinska napetost, viskoznost, polarnost, kiselost, brzina sušenja),
- fizikalna svojstva stvorenog filma,
- mehanička svojstva stvorenog filma. [17]

Djelovanje ljepila temelji se na njihovom prijanjanju uz površinu predmeta pri čemu djeluju adhezijske privlačne sile i njihovoj unutarnjoj čvrstoći koju osiguravaju kohezije privlačne sile (slika 2.1.8.). [18]



**Slika 2.1.8.** Prikaz adhezijskih i kohezijskih sila u lijepljenom spoju [18]

Ljepila se mogu podijeliti s obzirom na kemijski sastav ili prema tipu polimera i njihovim fizičkim svojstvima. Prednosti ljepila u usporedbi sa ostalim metodama povezivanja su: jednolika raspodjela napreznja te veća zaštita okoliša jer kontakt između dviju površina isključuje plinove nastale korozijom. [4] Nalaze široku primjenu, od kućanstva pa sve do brojnih industrijskih grana poput: automobilske, zrakoplovne, građevinske, elektroničke, papirne, tekstilne, obučarske i dr. [19]

### 2.1.1. Degradacija polimernih materijala

Primjena polimernih materijala proširila se na sve više polja zbog njihovih izvrsnih sveobuhvatnih svojstava. Međutim, na životni vijek polimernih materijala neizbježno utječu razni čimbenici u okolišu kojima su izloženi. Čimbenici okoliša svojim djelovanjem na polimerne materijale potiču njihovu degradaciju (razgradnju) te time negativno utječu na svojstva materijala. [20] Degradacija materijala je kemijski proces kojim se mijenja sastav, veličina i struktura makromolekule, što ima za posljedicu promjene u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi. Promjene mogu biti izazvane jednim ili kombinacijom različitih kemijskih, toplinskih, mehaničkih i bioloških utjecaja. Sklonost razgradnji i brzina razgradnje, ovise o specifičnosti svakog polimera te o okolini u kojoj se upotrebljavaju. [21] Neki od najvažnijih utjecaja na razgradnju kojima se polimeri mogu podvrgnuti u svakodnevnoj uporabi su:

1. toplinski utjecaj – odvija se tijekom obrade ili uporabe pri povišenim temperaturama; također može uključivati i oksidaciju ili razgradnju
2. mehanički utjecaj – primjenom sile ili fizičkog loma; može doći do kidanja lanaca
3. ultrazvučni utjecaj – primjena zvuka na određenim frekvencijama može potaknuti vibraciju polimernih lanaca i njihovo cijepanje
4. hidrolitički utjecaj – odvija se u polimerima koji sadrže funkcionalne skupine osjetljive na djelovanje vode; dolazi do deesterifikacije polimera te stvaranja kiselina i glikola
5. kemijski utjecaj – korozivne kemikalije ili plinovi napadaju osnovne strukturne jedinice u polimerima uzrokujući cijepanje lanaca i oksidaciju
6. biološki utjecaj – specifično je samo za polimere koji sadrže funkcionalne skupine koje napadaju mikroorganizmi
7. utjecaj zračenja – izlaganjem sunčevoj svjetlosti ili visokoenergetskom zračenju sam polimer ili nečistoće u polimeru apsorbiraju zračenje i izazivaju reakcije koje rezultiraju slabljenjem svojstava. [22]

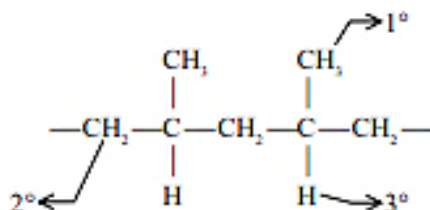
Degradacija polimernih materijala je uglavnom nepoželjna, no može biti ciljana tj. namjerno izazvana kako bi se materijali ubrzano razgradili na kraju uporabe ili nakon odlaganja. Neki od nepoželjnih posljedica razgradnje su: povećanje tvrdoće i krhkosti, promjena boje (blijedenje, obezbojenje ili prijelaz u drugu boju), pojava ljepljivosti, podložnost utjecaju kemikalija te generalno slabljenje većine svojstava. [21]

### 2.1.2. Fotooksidativna degradacija

Polimerni materijali izloženi utjecaju atmosferilija razgrađuju se pretežito oksidacijskim i hidrolitičkim procesima, inicirani ultraljubičastim (eng. *ultraviolet*, UV) zračenjem valnih duljina 290-400 nm. Takva vrsta razgradnje naziva se fotooksidativna degradacija. Energija UV zračenja iznosi 300-400 Jmol<sup>-1</sup>, što je dovoljno za pucanje kemijskih veza organskih molekula (C - C veze), gdje uz smanjenje molekulske mase dolazi i do promjena u strukturi i sastavu. Iz tog razloga proces razgradnje određuje i vrijeme uporabe sintetičkih vlakana, elastomera, plastičnih materijala i premaza.

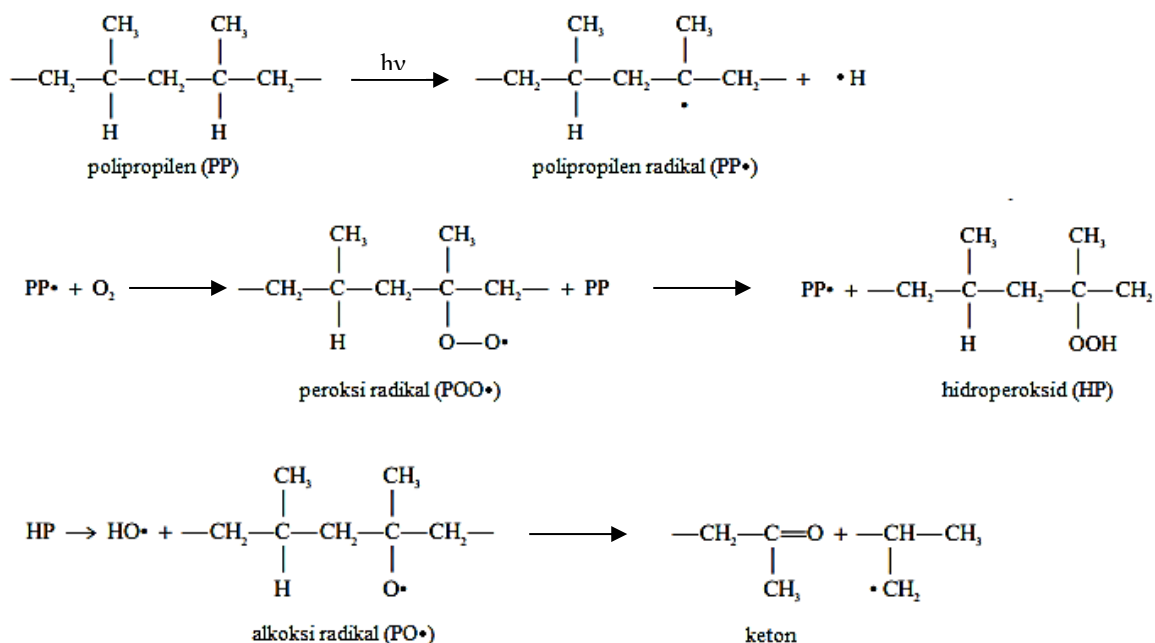
Da bi došlo do inicijacije fotokemijske razgradnje, mora se apsorbirati svjetlosna energija što znači da u materijalu moraju postojati kemijske strukture koje apsorbiraju svjetlo u tom području elektromagnetskog spektra. Nezasićeni polimeri, kao i oni koji sadrže CO skupine, podložniji su utjecaju UV zračenja u usporedbi sa zasićenim polimerima, kao što su PE i PP, gdje nema dvostrukih veza niti CO skupina. No, prisutne nečistoće (ostaci katalizatora i inicijatora, plastifikatori itd.) uzrokuju apsorpciju UV zračenja i tako iniciraju razgradnju. Kada se reakcije degradacije odvijaju u prisustvu kisika, nakon fotokemijske inicijacije slijedi oksidacija polimera. Fotooksidacija poliolefina je autokatalitički proces jer nastali oksidacijski produkti djeluju kao katalizatori, odnosno reakcija sama sebe ubrzava. Nakon inicijacije, propagacija se odvija mehanizmom slobodnih radikala. Slobodni radikali nastali fotorazgradnjom reagiraju s O<sub>2</sub>, pri čemu nastaju peroksidi i hidroperoksidi koji se dalje razgrađuju do karbonilnih i hidroksilnih skupina, vode i CO<sub>2</sub>. [1][21]

U odnosu na PE, PP je vrlo osjetljiv na oksidaciju zbog prisutnosti tercijarnog vodika (slika 2.1.2.1.). Slobodni radikal PP-a, koji nastaje apstrakcijom vodika s tercijarnog (3°) C atoma, stabilniji je od onih nastalih apstrakcijom vodika s primarnog (1°) ili sekundarnog (2°) C atoma, zbog težnje ugljikovih atoma duž lanca da elektronički doniraju elektrone radikalu s nedostatkom elektrona. Veća vjerojatnost reakcije s tercijarnim vodikom značajno povećava osjetljivost PP-a na oksidaciju. [23]



**Slika 2.1.2.1.** Primarni (1°), sekundarni (2°) i tercijarni (3°) C atom u molekuli PP-a

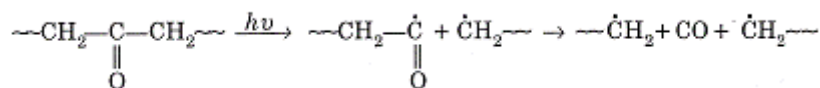
Oksidacija PP-a odvija se lančanom reakcijom slobodnih radikala (slika 2.1.2.2.). Nakon inicijacije UV zračenjem, dolazi do homolitičkog cijepanja kovalentne veze ugljik-vodik ili ugljik-ugljik u PP lancu. Svaki atom prima jedan elektron iz kovalentne veze, stvarajući dva slobodna radikala ( $PP\cdot + H\cdot$ ), s nesparenim elektronom. Lančana reakcija se nastavlja reakcijom slobodnog radikala  $PP\cdot$  s kisikom stvaranjem peroksi radikala ( $POO\cdot$ ), te zatim hidroperoksida (HP). U daljnjim reakcijama (reakcije grananja lanca sa sve većom količinom slobodnih radikala), hidroperoksid se razgrađuje te nastaje alkoksi radikal ( $PO\cdot$ ). Pretpostavlja se da se oksidacijsko kidanje lanca događa dezintegracijom ovog alkoksi radikala na dvije molekule gdje je jedan kraj lanca formira keto skupinu. [23]



**Slika 2.1.2.2.** Oksidacija polipropilena inicirana UV zračenjem

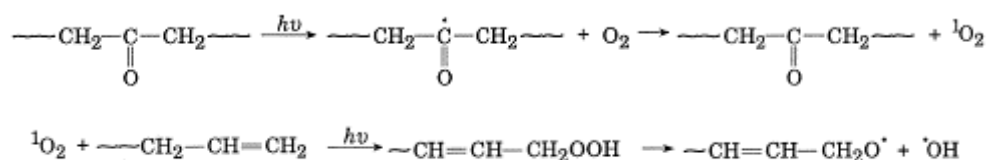
Kada u glavnom lancu polimer sadrži ketonske skupine koje snažno apsorbiraju svjetlo u području 300 nm, tada pod utjecajem UV svjetla dolazi do reakcije smanjenja molekulskih masa Norrish mehanizmom (slika 2.1.2.3., slika 2.1.2.4.). Razlikuju se dvije vrste reakcija:

- a) Reakcija Norrish I sastoji se u nastajanju dva slobodnih radikala iz jedne molekule PP. Taj se proces može zaustaviti inhibitorima slobodnih radikala, odnosno antioksidansima.



**Slika 2.1.2.3.** Norrish I tip reakcije

- b) Reakcija Norrish II je unutarmolekulska reakcija i ne odvija se mehanizmom slobodnih radikala. Kod fotooksidacijske razgradnje poliolefina, u prvom stupnju dolazi do apsorpcije UV svjetla karbonilnom skupinom, nastaje pobuđeno stanje, a višak energije prenosi se na molekule kisika. Tako pobuđeni kisik tada reagira s vinilnim ili drugim nezasićenim skupinama uz nastajanje hidroperoksida, koji zatim iniciraju mehanizmom reakcija slobodnim radikalima. [1]



**Slika 2.1.2.4.** Norrish II tip reakcije

Lančane reakcije se prekidaju kada se dva radikala spoje u neaktivnu vrstu. Spojevi kao što su karboksilne kiseline, laktone, aldehidi i esteri također se nastaju tijekom oksidacijskih reakcija, što rezultira kemijskom modifikacijom polimera, kao što je žutilo, degradacija lanca. Smanjenje molekulske mase, kao rezultat cijepanja lanca, dovodi do postupnog gubitka mehaničkih, ali i svih ostalih svojstava polimera. Tijekom UV degradacije stvaraju se mikronapukline na površini te materijal postaje krt i ljušti se (fragmentira) i time nastaje mikroplastika (MP). Za fotooksidaciju degradaciju karakteristično je da dolazi do starenja samo površine materijala/polimera i kad se oljušti gornji sloj započinje degradacija drugog sloja i proces se uzastopno ponavlja. Brzina fotooksidativne razgradnje može se mijenjati i do deset puta u ovisnosti o intenzitetu osvjetljenja, temperaturi, debljini filma i prisutnim nečistoćama koje povećavaju fotokemijski učinak. Stupanj razgradnje također ovisi o intenzitetu upadne svjetlosti, tj. o broju apsorbiranih fotona po jediničnom volumenu u jediničnom vremenu. [1][21][23]

## 2.2. MIKROPLASTIKA

Velike količine plastike i plastičnog otpada u okolišu izložene su različitim vremenskim utjecajima, gdje dolazi do degradacije te posljedično i fragmentacije plastičnih čestica, pri čemu nastaje mikroplastika. [24] Mikroplastika (MP) je bilo koja sintetička čvrsta plastična čestica ili polimerna matrica (netopiva u vodi), pravilnog ili nepravilnog oblika, veličine u rasponu od 1  $\mu\text{m}$  do 5 mm (slika 2.2.1.). [25] Plastične čestice prema veličini karakteriziraju se na:

- makroplastiku (MAP) > 25 mm
- mezoplastiku (MEP) 5–25 mm
- mikroplastiku - velika (LMP) 1–5 mm; mala (SMP) 1  $\mu\text{m}$ –1 mm
- nanoplastiku (NP) < 1  $\mu\text{m}$  [26]

Zbog svoje raširenosti u različitim dijelovima okoliša, kao što su zrak, tlo, slatka voda, otpadna voda, morska voda, flaširana voda, voda iz slavine i hrana (WHO, 2019.), MP privlači sve više pozornosti diljem svijeta. [25]

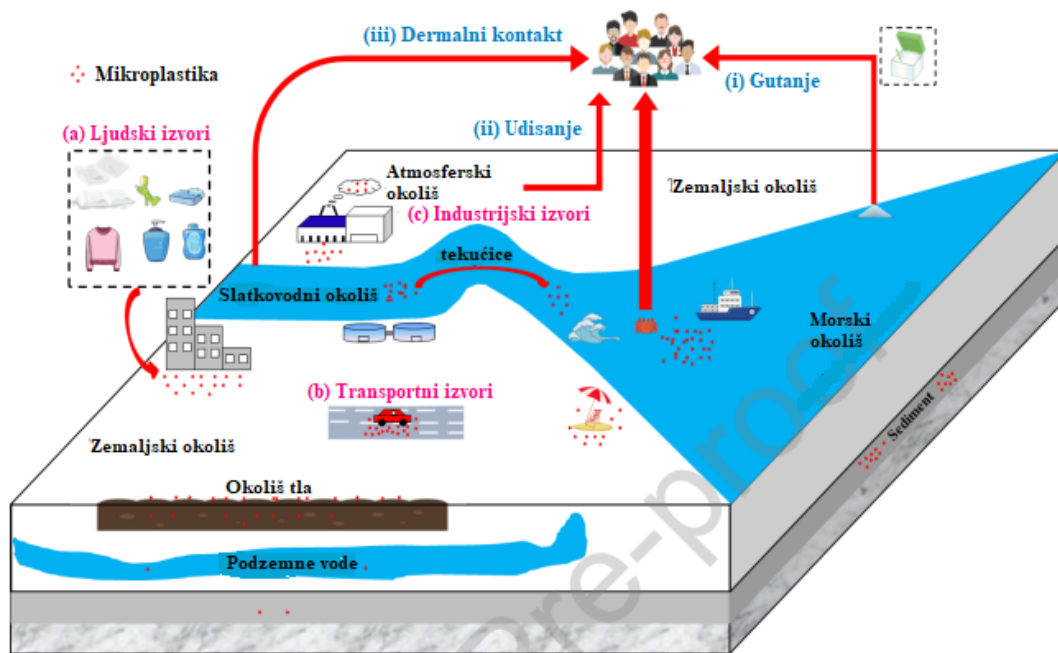


**Slika 2.2.1.** Mikroplastika [27]

### 2.2.1. Izvori mikroplastike

Putevi oslobađanja MP-a u okoliš su raznoliki. Glavni izvori su sintetički tekstil, proizvodi za osobnu njegu, iz transportnih izvora (npr. erozija sintetičkih guma) i iz industrijskih izvora (npr. plastični peleti, recikliranje plastike), dok se u samoj konačnici MP akumulira uglavnom u oceanima jer putem kiše i slivnih voda odlazi u oceane (slika 2.2.1.1.). [25]





Slika 2.2.1.1. Akumulacija mikroplastike u okolišu

MP se oslobađa u okoliš kao primarna ili kao sekundarna MP. Plastika koja se ciljano proizvodi u mikro veličini ( $< 5 \text{ mm}$ ) definira se kao primarna MP. Izvori primarne MP uključuju sredstva za čišćenje, kozmetiku, medije za pjeskarenje, vektore za lijekove i pelete za proizvodnju plastike. No, još uvijek nisu poznati svi izvori primarne MP, kao ni količine koje se oslobađaju iz svakog izvora.

Sekundarna MP nastaje od većih plastičnih proizvoda (makroplastike) njihovom fragmentacijom, koja je posljedica djelovanja fizičkih, kemijskih i/ili bioloških procesa tijekom vremena. Izvori sekundarne MP su raznoliki i brojni. Kada predmeti izrađeni iz polimernih materijala, kao što su gume, boje, jednokratni plastični proizvodi, elektronika, završe u okolišu kao otpad, na njih djeluju razni vremenski uvjeti poput vjeta, temperature, UV svjetlosti itd., što dovodi do razgradnje i nastajanja makroplastike. Također i svojstva plastičnih materijala (npr. veličina i gustoća) utječu na stopu razgradnje MP-a. Plastične čestice također su osjetljive na lom mehaničkim silama, kao što su abrazija, fluktuacija i turbulencija. Da bi se utvrdio točan izvor sekundarne MP u okolišu, prvo treba razjasniti izvor makroplastike i povezane procese razgradnje u različitim okruženjima. Međutim, izvore je teško identificirati jer se i makro- i mikroplastika neprestano kreću u okolišu i njihova je degradacija dinamičan proces. [25][26]

## 2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš

Nakon što se ispusti u okoliš, MP prolazi kroz ekološke procese, kao što su akumulacija, degradacija i migracija, te na kraju ulazi u ljudsko tijelo raznim putevima. Kao što je prikazano na slici 2.2.1.1., MP može utjecati na ljudsko zdravlje budući da su ljudi izloženi njezinom utjecaju putem gutanja konzumacijom hrane iz mora, udisanjem i dermalnim kontaktom iz zraka, što sa sobom donosi i moguće zdravstvene rizike.

Također, organizmi u vodenom okolišu i u tlu izravno su izloženi toksičnim organskim i anorganskim komponentama (npr. bisfenol A, Zn, Pb) koje su prisutne u MP-u i oslobađaju se u okoliš. Velik broj studija pokazao je da MP mogu progutati morski organizmi (npr. beskralježnjaci, kralježnjaci, morske ptice, sisavci). Tako tijekom gutanja, MP može uništiti filtarski mehanizam morske biote (npr. dagnje) te poremetiti hranjenje algi. Slično morskoj bioti, gutanje MP kod slatkovodnih organizama (npr. ribe, mekušci, zooplanktoni) uzrokuje smanjenje brzine plivanja zbog povećanog otpora. Ovi negativni učinci mogu se podijeliti na fizičke učinke (npr. čestice izazvaju čir, abraziju i smanjene zalihe lipida) i kemijske učinke (dolazi do toksičnosti uzrokovane otpuštenim aditivima i adsorbiranim kontaminantima). [25]

MP obično sadrži kemijske aditive koji se dodaju tijekom proizvodnje plastičnih proizvoda. Nakon što se proguta, MP može prenijeti i otpustiti otrovne kemikalije u probavni sustav jer ti aditivi nisu kemijski vezani za plastičnu polimernu matricu. Pri tome neki otpušteni aditivi (npr. bisfenol A) mogu predstavljati veći rizik za ljudsko zdravlje nego sama MP. MP može služiti i kao nosač za različite toksične onečišćujuće tvari, uključujući teške metale, policikličke aromatske ugljikovodike (farmaceutici) te razne druge zagađivače. Iz tog razloga se ne smije zanemariti ni neizravna toksičnost uzrokovana MP-om. Kada se fragmentacijom veličine plastičnih čestica smanjuju, povećava se njihova površina čime se povećava i njihov adsorpcijski kapacitet, npr. kemikalija zbog čega se tada potencijalno može povećati i njihova toksičnost.

No, ne postoji konsenzus o utjecaju MP na izloženost već postojećim kontaminantima, stoga je potrebno više istraživanja kako bi se dodatno razjasnila uloga MP u zajedničkoj toksičnosti s postojećim zagađivačima. [25]

### 2.2.3. Migracije metala iz plastike

Posljednjih godina proizvodnja i potrošnja plastike neprestano rastu, što ima za posljedicu povećano odlaganje i gomilanje plastičnog otpada. Nezbrinuti plastični otpad predstavlja opasnost za okoliš, gdje dolazi do migracija te otpuštanja teških metala i aditiva prisutnih u plastičnim materijalima, koji zaostaju nakon dobivanja već gotovih proizvoda ili se dodaju u svrhu poboljšanja svojstava. Unatoč tome što su aditivi korisni u funkcionalnosti polimernih proizvoda, njihov potencijal zagađivanja tla, zraka, vode i hrane nije zanemariv te ga je potrebno temeljito razmotriti. [28]

Polimeri kao što su PE i PP, nakon procesa polimerizacije, često sadrže značajne ostatke katalizatora (Ziegler-Natta) koji se pojavljuju u obliku Al, Cr i Ti, također moguće Li i Na, pri čemu se razine metala približavaju prema 100 ppm. Korištenjem takvih polimera kao npr. ambalažnih materijala, gdje je razina zaostalih metala iznad dozvoljene, može doći do kontaminacije hrane i opasnosti za ljudsko zdravlje. Ti se katalizatori mogu razgraditi i neutralizirati na način da se nakon završetka polimerizacije poliolefina, dodaju alkoholi niske molekulske mase i/ili sapuni. Također, ostaci neizreagiranih monomera npr. stirena, u gotovom polimeru, mogu djelovati toksično i pri vrlo niskim koncentracijama. Iz tog je razloga, sadržaj monomera stirena u polistirenu namijenjenom za pakiranje hrane ograničen na maksimalan udio od 0,2%. Nadalje, bojila koja se koriste u proizvodnji plastike za hranu mogu predstavljati potencijalne rizike. Postoje dva načina na koji se koriste bojila. Prije svega, tu je uporaba tiskarskih boja u dekorativne svrhe ili u svrhu označavanja. Te se tinte nanose na plastičnu površinu koja nije u dodiru s hranom i stoga ne predstavljaju zdravstveni problem. No postoje i vrste bojila koje su ugrađene u plastičnu matricu, i obično se dodaju kada je plastika rastaljena. U ovoj metodi bojenja, bojilo može biti u obliku fine netopljive disperzije pigmenta ili kao čvrsta otopina. Većina takvih pigmenata je anorganska i uključuje tvari kao što je titanijev dioksid (bijela) u rasponu koncentracija od 0,01 do 1%, zatim kadmijevi sulfidi ili sulfoselenidi (žuta, crvena, smeđa) u udjelima od 0,1%, te čađa (crna) s udjelom od 0,2 do 2%. Osim toga, i organometalni pigmenti visoke molekulske mase koriste se u plastici za hranu kao što su antrakinoni (plava, zelena). Oni su obično ugrađeni u plastiku u rasponu od 10 do 100 ppm. [29]

Moguće je i metodama recikliranja obraditi otpadnu plastiku te je nakon modifikacije nastaviti koristiti kao sekundarni proizvod. Međutim, otpadna plastika mora se kombinirati s dodacima tijekom proizvodnje, kao što su antioksidansi, epoksidni plastifikatori i bojila. Ovi aditivi sadrže teške metale (Pb, Cr i Cd) i organske zagađivače (npr. dioktil adipat (DEHA), ftalatni kiseli

esteri (PAE), tetrabromobisfenol A (TBA)). Osim toga, aditivi mogu migrirati na površinu plastike tijekom obrade i zbog starenja naknadnom upotrebom otpadnih plastičnih sekundarnih proizvoda, čime se povećavaju potencijalne opasnosti za ljude ili životinje. [30]

S brzim rastom proizvodnje otpadne plastike, potreban je razuman način postupanja s njom kako bi se smanjio pritisak na okoliš. Potrebno je procijeniti ekološke rizike koje predstavlja recikliranje otpadne plastike i dati neke smjernice za njenu ponovnu uporabu. Također, potrebno je i više rada na procjeni rizika od kontaminacije teškim metalima u različitim sektorima plastike. To će zajedno s procjenom novijih izvora plastičnog otpada, predstavljati temelj budućih istraživanja kako bi se formirao stabilan okvir za procjenu i razumijevanje novih rizika za zdravlje i sigurnost okoliša. [30]

### 2.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Karakterizacija materijala podrazumijeva utvrđivanje vrste materijala od kojih se sastoji neki proizvod te određivanje svojstava tih materijala, čime se definira kvaliteta gotovih proizvoda. Svojstva materijala, koja su posljedica njihovog kemijskog sastava i strukture, osnovni su parametri na osnovu kojih se određuje područje primjene tj. uporaba proizvoda. Tehnikama karakterizacije određuje se kvaliteta materijala, prate se procesi proizvodnje te istražuju i razvijaju novi materijali. Karakterizacija i identifikacija materijala zasnivaju se na određivanju karakterističnih elemenata ili skupina u materijalu te njihova položaja u prostoru. Uporabom analitičkih kemijskih ili instrumentalnih tehnika cilj je odrediti karakterističnu skupinu ili element i tako prepoznati (identificirati) materijal. [31] Pri karakterizaciji polimera i polimernih lanaca opisuje se njihov kemijski sastav, strukturna građa lanaca, veličina i raspodjela molekulskih masa, amorfnost, kristaliničnost, topljivost te morfologija pojedinih faza. Ovisno o vrsti polimernog materijala (praškasti uzorak, otopina, film...) određuje se način pripreme uzorka za pojedinu metodu karakterizacije koja daje uvid u molekulsku ili nadmolekulsku strukturu polimernih materijala. [32]

Metode kojima se karakteriziraju materijali, odnosno određuje kvaliteta proizvoda su normirane (standardizirane) i detaljno opisane u normama (ISO norme). Instrumentalne tehnike danas zamjenjuju klasične kemijske analitičke metode a ističu se brojnim prednostima kao što su: veća preciznost, značajno kraći postupak provedbe analize, veća osjetljivost (detekcija niskih koncentracija), no iz tog su razloga često vrlo skupe a time i teže dostupne. Instrumentalne tehnike koje se najčešće koriste za analizu polimernih materijala su:

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

Za karakterizaciju polimernih materijala koriste se i rendgenska difrakcija (XRD) kojom se određuje kristalnost i morfologija polimera, te mehanička kidalica za ispitivanje mehaničkih svojstava kao što su čvrstoća, žilavost, istezanje. Uz prethodno spomenute, koriste se i mnoge druge instrumentalne tehnike za određivanje specifičnih svojstva. [31]

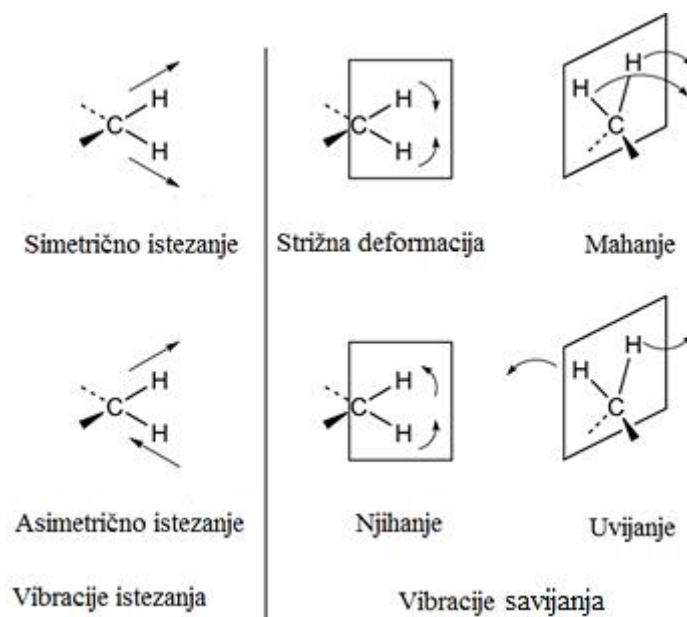
Prije same analize, uzorci moraju biti točno zadanih dimenzija i u odgovarajućem obliku. Ukoliko se karakterizira čisti polimer nakon polimerizacije, uzorak se priprema prema zahtjevu metode kojom se karakterizira (npr. priprema otopine polimera za NMR i FTIR; prešanje epruveta za mehaničku kidalicu i DMA). Ukoliko se karakterizira gotov proizvod dobiven iz polimernih materijala tada je za identifikaciju polimera, potrebno izdvojiti polimer iz proizvoda (otapanjem ili ekstrakcijom). [32]

### 2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (eng. *infrared*, IR) spektroskopija spada u spektroskopske tehnike karakterizacije u kojoj se pomoću IR zračenja određuju strukturne formule organskih spojeva. IR zračenje je dio elektromagnetskog spektra, raspona valnih duljina od 750 nm do 1 mm. Primarni izvor IR zračenja je toplinsko zračenje (toplina), a nastaje kao posljedica gibanja atoma i molekula u materijalu uslijed apsorpcije topline. Porastom temperature, veći se broj atoma i molekula giba, čime je i IR zračenje jače.

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) temelji se na vibracijama molekula u materijalu kao posljedica apsorpcije IR zračenja, i to kada je frekvencija IR zračenja jednaka frekvenciji vibracija veza u molekuli, odnosno kada je energija veze u molekuli jednaka energiji IR zračenja. Svakoj vezi ili funkcionalnoj skupini u molekuli odgovara druga frekvencija IR zračenja jer im se energije veza razlikuju. [31] Karakteristične vibracije svake molekule ovise o čvrstoćama veza i masama dijelova molekula koje vibriraju. Za svaku skupinu ili vezu u molekuli dobiva se karakteristični pik tj. apsorpcijski maksimum na IR spektrogramu, što omogućava identifikaciju molekula. Kako svaka molekula ima različiti IR spektar, FTIR spektroskopija koristi se pri identifikaciji tvari. Dobiveni IR spektar uzorka naziva se interferogram, koji se primjenom Fourierove transformacije matematički obradi te dobiva spektrogram.

Tipični IR spektrofotometar bilježi područja koja odgovaraju vibracijama veza istezanja i savijanja (deformacije) u molekuli, a način vibracije ovisi o vrsti veze i o okolini. Vibracije veza istezanja mogu biti simetrične i asimetrične, dok vibracije veza savijanja mogu biti mahanje, njihanje, uvijanje i strižna deformacija (slika 2.3.1.1.). Način vibracije ovisi o vrsti veze i okolini, pa tako različita okolina utječe na vibracije i njihovu energiju što se očituje kao blagi pomak maksimuma (npr. karbonilna skupina (C=O) iz ketona je na  $1715\text{ cm}^{-1}$ , dok se iz karboksilne skupine pomiče i do  $1710\text{ cm}^{-1}$ ). [31][32]



**Slika 2.3.1.1.** Vibracije veza istežanja i savijanja koje se mogu identificirati FTIR spektroskopijom

Veličina koja je proporcionalna frekvenciji naziva se valni broj, a izražava se recipročnim centimetrom ( $\text{cm}^{-1}$ ). [32] IR područje valnih brojeva za organske tvari očituje se od 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ . Položaj apsorpcijskih maksimuma (pika) na IR spektrogramu se dijeli s obzirom na:

- a) položaj valnih duljina određenih vrsta veze s obzirom na porast jakosti veze:  
jednostruka < dvostruka < trostruka

Signali istežanja C-veza su u sljedećim područjima apsorpcije:

- C–C, C–O, C–N 1300 - 800  $\text{cm}^{-1}$ ,
- C=C, C=O, N=O, C=N 2000 - 900  $\text{cm}^{-1}$ ,
- C≡C, C≡N 2300 - 2000  $\text{cm}^{-1}$ ,
- C–H, O–H, N–H 3800 - 2700  $\text{cm}^{-1}$ ,

- b) područje valnih duljina

- funkcionalnih skupina 3600 - 1300  $\text{cm}^{-1}$ ,  
gdje su vrijednosti valnih duljina su gotovo fiksne,
- “otiska prsta“ (fingerprint) 1300 - 600  $\text{cm}^{-1}$ ,

gdje se pojavljuju kompleksni spektri koje je teško identificirati ali su jedinstveni za određeni spoj. [31]

Prednosti FTIR tehnike su:

- a) kratkoća postupka (cijeli IR-spektar simultano prolazi kroz uzorak)
- b) visoka rezolucija  $\leq 0,001 \text{ cm}^{-1}$
- c) kvalitetni spektri (s nekoliko skeniranja izbjegavaju se slučajne apsorpcije tj. šumovi)
- d) potrebna je mala količina uzorka (može se kombinirati sa GC, HPLC metodama)
- e) računalo pohranjuje spektre čistih uzoraka i otapala (usporedba sa spektrima nepoznatih uzoraka)
- f) moguća je računalna obrada spektra (povećanje i izdvajanje pojedinih dijelova)

IR zračenje ima široku primjenu. Koristi se za nadzor prostora (alarmi), otkrivanje požara, daljinsko upravljanje, komunikaciju kratkog dometa, u medicini, vojsci, astronomiji itd. [32]

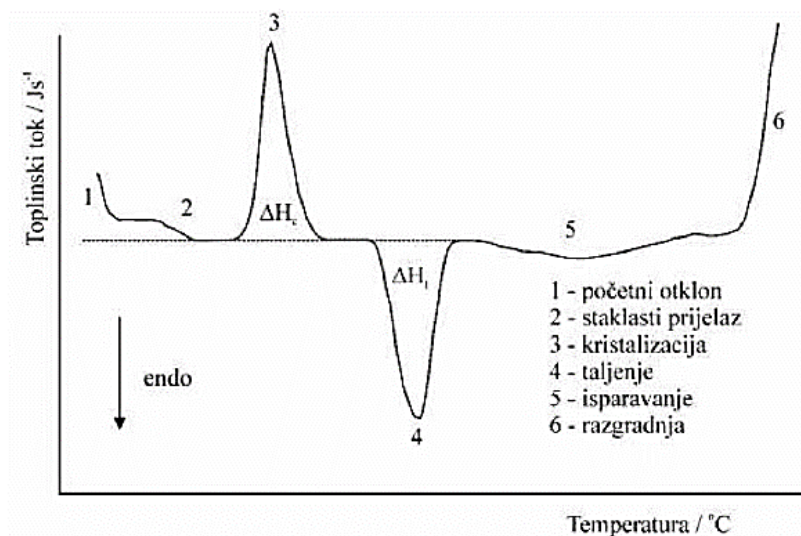
### 2.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (eng. *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) je tehnika toplinske analize kojom se mjeri razlika toplinskog toka između mjernog uzorka i reference (prazne posudice) u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju. Postoje dva tipa DSC uređaja: uređaj s kompenzacijom snage i uređaj s toplinskim tokom. DSC s mogućnošću kompenzacije snage mjeri razliku u snazi koja je potrebna za održavanje mjernog i referentnog uzorka na istoj temperaturi pri kontroliranom temperaturnom programu. DSC s toplinskim tokom mjeri razliku u temperaturi mjernog i referentnog uzorka nastalu uslijed egzotermnih/endotermnih promjena u ispitivanom uzorku, te ih bilježi u funkciji temperature. [33]

Prije analize mjerni uzorak postavlja se u aluminijsku posudicu, no za materijale koji reagiraju s aluminijem ili za rad pri vrlo visokim temperaturama, posudice mogu biti od zlata, grafita, silicija ili platine. Inertni plinovi koji se koriste pri radu su helij i dušik. Helij se upotrebljava za učinkovitiji prijenos topline i uklanjanje hlapivih sastojaka, dok se argon upotrebljava pri mjerenju uzoraka koji reagiraju s dušikom. [33]

Princip rada DSC instrumenta zasniva se na zagrijavanju uzorka, gdje se mjeri temperaturna razlika između uzorka i reference, pri čemu mjerni signal odgovara razlici toplinskog toka. Kao rezultat, dobiva se DSC termogram ovisnosti toplinskog toka o temperaturi (slika 2.3.2.1.).





**Slika 2.3.2.1.** Opći DSC termogram

Zagrijavanjem materijala, molekule iz staklastog stanja, u kojem samo vibriraju ali se ne pokreću, prelaze u viskoelastično stanje gdje dolazi do pokretanja molekula. Taj prijelaz naziva se temperatura staklastog prijelaza (staklište,  $T_g$ ). Staklište je termodinamički prijelaz II. reda i opaža se kao diskontinuirana promjena toplinskog kapaciteta. Iz vrijednosti staklišta mogu se identificirati amorfni polimeri te napraviti kvalitativna analiza mješavine amorfni polimera. Na vrijednost staklišta utječu brojni parametri kao što su brzina hlađenja polimera, dodatak omekšavala, pokretljivost i privlačne sile između polimernih lanaca. Daljnjim zagrijavanjem, u materijalu dolazi do slobodnog kretanja molekula i promjene agregatnog stanja iz čvrstog u tekuće. Ta promjena očituje se pojavom endotermnog pika na DSC termogramu, gdje se iz maksimumu krivulje taljenja očitava temperatura taljenja (talište,  $T_m$ ). Talište smatramo kao fazni prijelaz I. reda. Površina ispod endotermnog pika proporcionalna je količini utrošene energije i iz nje se određuje entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ). Na temelju vrijednosti tališta mogu se identificirati kristalasti polimeri, kvalitativno analizirati mješavina kristalastih polimera, te zaključiti jeli mješavina nemješljiva (više-komponentni više-fazni sustav) ili mješljiva (više-komponentni jednofazni sustav). Hlađenjem polimera, smanjuje se gibanje molekula u masi polimera te dolazi do njihovog „zaleđivanja“. To uzrokuje oslobađanje topline tj. pojavu egzotermnog pika na DSC termogramu. Iz maksimuma krivulje kristalizacije očitava se temperatura kristalnosti (kristalište,  $T_c$ ), dok je površina ispod egzotermnog pika proporcionalna količini oslobođene energije koja se određuje kao entalpija kristalizacije ( $\Delta H_c$ ).

[5][33][34]

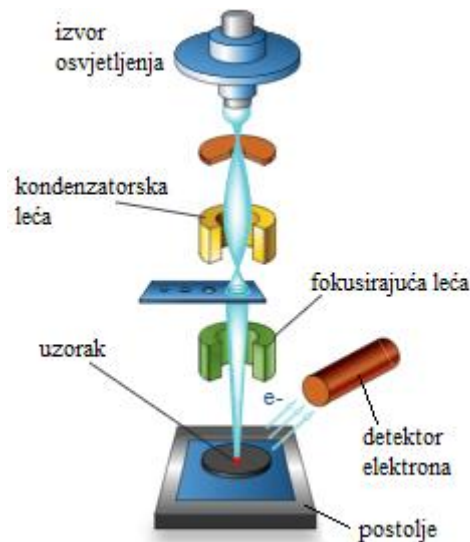
DSC analizom moguće je pratiti svaku kemijsku reakciju koja je popraćena entalpijskim promjenama. Tako se na primjer, degradacija polimera opaža kao široki egzotermni pik. Također, iz termograma je moguće odrediti indukcijsko vrijeme razgradnje, a time i trajnost materijala pri uporabnoj temperaturi ili djelotvornost različitih stabilizatora. DSC se primjenjuje u karakterizaciji polimernih, organskih i anorganskih materijala te metala i keramike. [33][34]

### 2.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Svjetlosni mikroskop radi na principu stvaranja povećane slike predmeta koristeći snop svjetlosti. Snop svjetlosti osvjetljava objekt koji promatramo te zatim prolazi kroz optički sustav mikroskopa koji omogućuje stvaranje njegove povećane slike. Moguće je postići povećanje do 3.000 puta te razlučivanje objekata koji su međusobno udaljeni i do 0,0002 mm. Elektronski mikroskop umjesto snopa svjetlosti koristi snop elektrona, pri čemu mala duljina vala elektrona omogućava postizanje mnogo bolje moći razlučivanja. Razlikujemo dva osnovna tipa elektronskih mikroskopa:

1. pretražni elektronski mikroskop (eng. *Scanning Electron Microscope*, SEM) i
2. transmisijski elektronski mikroskop (eng. *Transmission Electron Microscope*, TEM). [35]

SEM koristi fokusirani snop elektrona visoke energije za generiranje različitih signala na površini krutih uzoraka. SEM omogućava praćenje mikrostrukture pri čemu postiže moć razlučivanja od 0,1 nm i uvećanjem do čak 1.000.000 puta. Osnove rada SEM-a sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka vrlo precizno fokusiranim snopom elektrona. Snop elektrona pobuđuje (izbija) elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa u izravnoj je proporciji s interaktivno pobuđenim elektronima iz uzorka. Energije proizašlih elektrona iz uzorka skupljaju se i mjere specijalnim detektorima i uz pomoć mikroprocesora stvara se pseudotrodimenzionalna slika. Signali koji proizlaze iz interakcija elektron-uzorak otkrivaju informacije o uzorku, kao što su vanjska morfologija (tekstura), kemijski sastav, kristalna struktura i orijentacija materijala koji čine uzorak. U većini slučajeva podaci se prikupljaju na odabranom području površine uzorka. Osnovni dijelovi SEM mikroskopa prikazani su na slici 2.3.3.1. [35][36]



**Slika 2.3.3.1.** Shematski prikaz SEM mikroskopa [37]

Zbog male prodorne snage elektrona, uzorci koji se pripremaju za elektronsko mikroskopiranje moraju biti iznimno tanki. Praškasti uzorci za SEM analizu se uglavnom suspendiraju u etanolu i nekoliko minuta drže u ultrazvučnoj kupelji, a zatim se deponiraju na bakrenu mrežicu i suše ili se fiksiraju na nosač pomoću električno vodljive grafitne trake. Električna vodljivost uzorka potrebna je da bi se izbjeglo nakupljanje naboja na njegovoj površini, a time i značajna degradacija kvalitete slike. Uzorci koji nisu vodljivi napare se slojem zlata, platine, paladija ili ugljika u neparivaču. [38]

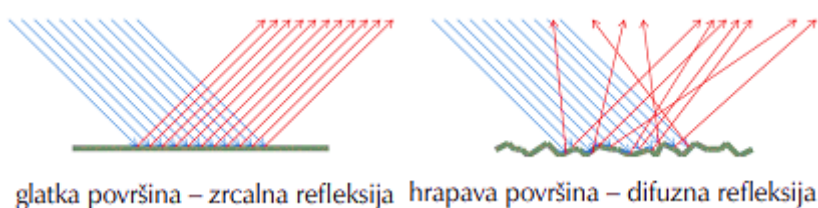
SEM je tehnika koja se široko koristi u znanosti i inženjerstvu. Neke od najčešćih primjena su u znanosti o materijalima, biologiji, geologiji, medicini i forenzici. Tehnika se također može primijeniti za stvaranje digitalnih umjetničkih djela. [37]

#### **2.3.4. Difuzna refleksijska spektroskopija**

Difuzna refleksijska spektroskopija (eng. *Diffuse Reflectance Spectroscopy*, DRS) je neinvazivna je tehnika koja mjeri karakteristični spektar refleksije koji nastaje kada svjetlost prolazi kroz medij. Osnovni mehanizmi su apsorpcija i raspršenje, pri čemu njihove promjene u funkciji valne duljine, daju DRS apsorpcijske spektre. DRS spektar daje informacije o optičkim svojstvima i strukturi površine uzorka, koji se mijenjaju uslijed UV degradacije. Također, otkrivaju i podatke o elektronskoj strukturi materijala i elektronskim tranzicijama do kojih dolazi pod utjecajem UV-Vis elektromagnetskog zračenja. [39]

Razlikujemo zrcalnu i difuznu refleksiju (slika 2.3.4.1.). Pri zrcalnoj refleksiji kut refleksije jednak je upadnom kutu te je ta vrsta refleksije tipična za glatke površine poput zrcala, poliranog

metala ili mirne vode. Difuzna refleksija odlikuje se distribucijom reflektiranog zračenja u različitim smjerovima i karakteristična je za hrapave površine poput papira, tkanine ili zbijenog praška. Budući da za praškaste uzorke nije moguće mjeriti apsorbanciju, pribjegava se mjerenju reflektancije. [40] Princip mjerenja DRS tehnikom temelji se na usmjeravanju svjetlosnog snopa na uzorak materijala, pri čemu dio svjetlosti podliježe zrcalnoj refleksiji na površini praha, dok se dio lomi unutar uzorka. Nakon unutarnjih odbljesaka i raspršenja, zrake zbog raznolikosti oblika praha, izlaze iz uzorka u svim smjerovima i nose informacije o promjenama koje su rezultat UV degradacije. [39][41]

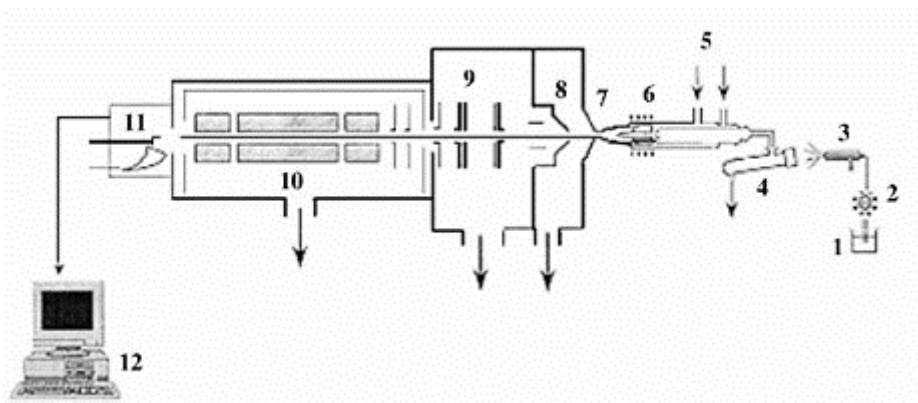


**Slika 2.3.4.1.** Zrcalna i difuzna refleksija [40]

Prednost DRS tehnike je mogućnost analize polimera u svim njihovim oblicima, što je od iznimne važnosti u proučavanju polimera koji se dobivaju u obliku neprozirnih prahova. Također, ova je analitička metoda praktičan alat za proučavanje fenomena oksidacije i postradijacijske razgradnje polimera. [39]

### 2.3.5. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom

Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom (eng. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) je tehnika elementarne analize za analizu elemenata u tragovima. ICP-MS kao ionizacijski izvor koristi induktivno spregnutu plazmu, a za detekciju nastalih iona maseni spektrometar. ICP dio radi na atmosferskom tlaku, dok MS i detektor rade u vakuumskoj komori. Najčešće korišteni plin za dobivanje plazme je argon uz temperaturu plazme od 6000 do 10000 K, što je energija dovoljna za ionizaciju i pobuđivanje većine elemenata. Slika 2.3.5.1. prikazuje shemu ICP-MS uređaja s osnovnim dijelovima. [42]



**Slika 2.3.5.1.** Shematski prikaz ICP-MS uređaja: 1 – tekući uzorak, 2 – pumpa, 3 – raspršivač, 4 – komora za raspršivanje, 5 – ulazi za plin argon u baklju, 6 – kvarcna baklja, 7 – prvi konus, 8 – drugi konus, 9 – ionske leće, 10 – kvadrupolni maseni analizator, 11 – detektor multiplikator elektrona, 12 – prikupljanje podataka [42]

Kvarcna baklja sastoji se od tri koncentrične cijevi u koje se uvode različiti protoci argona. Kada se uzorci uvode u plazmu prolaze faze sušenja, dekompozicije, disocijacije, atomizacije i ionizacije prije nego uđu u maseni spektrometar. Nastali ioni se ekstrahiraju u sučelje masenog spektrometra kroz prvi i drugi konus. Nakon toga ioni se fokusiraju pomoću niza ionskih leća u maseni analizator. Pozitivno nabijeni ioni se razdvajaju na temelju njihovih omjera masa/naboj, a detektiraju se uporabom multiplikatora elektrona. [42][43]

ICP-MS je brza, učinkovita i precizna multielementarna analiza, koja može provoditi kvalitativne, polukvantitativne i kvantitativne analize. Prednost joj je vrlo niska granica detekcije (ppm, ppb, ppt) i pokrivanje širokog raspona elemenata. Daje informaciju o izotopima istog elementa što je bitno kada je potrebna potpuna karakterizacija elemenata. Također, poželjna je i za analizu metalnih onečišćenja. ICP-MS ne može detektirati neutralne čestice, a cijena samog uređaja je visoka te je potrebno veliko znanje za korištenje zbog čega još nije u rutinskoj uporabi. [44]

Industrije u kojima se ICP-MS široko koristi uključuju: praćenje okoliša (riječne vode, pitke vode, estuariji i morske vode, otpad, obrada tla i sediment, biota itd.), rutinska mjerenja sigurnosti hrane, analizu farmaceutskih materijala i testiranje potrošačkih proizvoda (igračke, tekstil, itd.), zatim proizvodnju poluvodiča i čistih kemikalija, klinička ispitivanja, geokemiju, rudarstvo, nuklearne znanosti i istraživanje materijala. [44]

### **3. EKSPERIMENTALNI DIO**

#### **3.1. MATERIJALI I KEMIKALIJE**

Polipropilen (PP) Braskem, Brazil, gustoće  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , koristio se za pripremu filmova za istraživanje izluživanja metala. Za postupak raščinjavanja PP uzoraka korištena je  $\text{HNO}_3$  (p.a.), Kemika d.d., Hrvatska., a pH vrijednosti ultračiste vode za eksperimente izluživanja korištena je  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p.a.), Kemika d.d., Hrvatska. Ultračista voda pripremljena je na Millipore Millipack, Direct Q-3, otpornosti  $18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ , pri  $25^\circ\text{C}$ .

#### **3.2. PRIPRAVA UZORAKA**

Uzorci polipropilena (PP), u obliku granula, za UV starenje i daljnju karakterizaciju pripremljeni su prešanjem na hidrauličnoj preši DAKE, pri temperaturi  $T = 190^\circ\text{C}$ , tlaku od  $p = 34$  bara, u trajanju od 6 minuta i 3 minute hlađenja, u kalupu dimenzija  $(19 \times 8 \times 0,2)$  cm. Dobiveni uzorci bili su u obliku filmova.

##### **3.2.1. Fotooksidativno starenje**

Starenje PP uzoraka, UV zračenjem, provedeno je u SUNTEST-u, CPS+ komori, Heraeus Instruments, ksenonskim lampama, hlađenjem zrakom. Valna duljina UV zračenja bila je  $\lambda = 290 \text{ nm}$ , uz filtar koji simulira sunčevo zračenje na otvorenom, a temperatura komore je kontrolirana na  $45 \pm 1^\circ\text{C}$  s relativnom vlagom ispod ambijentalne, zbog povišene temperature. Trake/filmovi uzoraka su pričvršćene magnetom u komori i izložene zračenju 14, 28, 42 i 56 dana. Uzorci PP-a su označeni kao: PP/UV/0 za nestareni uzorak, a stareni kao: PP/UV/14, PP/UV/28, PP/UV/42 i PP/UV/56.

##### **3.2.2. Određivanje raspodjele veličina čestica**

Čestice MP-a pripremljene su mljevenjem uzoraka PP filmova nakon UV zračenja u kriogenom mlinu s bubnjem, Retsch CryoMill (slika 3.2.2.1.). Mljevenje je izvedeno u tri ciklusa i svaki ciklus se sastoji od tri koraka: predhlađenje (frekvencija =  $5 \text{ s}^{-1}$ ; vrijeme = 30 s), mljevenje (frekvencija =  $15 \text{ s}^{-1}$ ; vrijeme = 30 s) i međuhlađenje (učestalost =  $5 \text{ s}^{-1}$ ; vrijeme = 30 s). Nakon trećeg ciklusa mljevenja dobivene MP su prosijane u sustavu za prosijavanje s pet sita različite veličine oka, Sieve Shaker AS 200 control – RETSCH, kako bi se odvojila i analizirala raspodjela veličina čestica. Dobiveni su sljedeći rasponi frakcija MP:  $>500 \mu\text{m}$ ,  $400 - 500 \mu\text{m}$ ,  $300 - 400 \mu\text{m}$ ,  $200 - 300 \mu\text{m}$ ,  $100 - 200 \mu\text{m}$  i  $<100 \mu\text{m}$  i gravimetrijski je određen njihov maseni udio (mas.%) u uzorku.



**Slika 3.2.2.1.** Kriogeni mlin s bubnjem, Retsch CryoMill

### **3.2.3. Uvjeti procesa izluživanja metala**

Uzorci PP filmova, prije i nakon 56 dana UV starenja pripremljeni su za postupak izluživanja teških metala iz uzoraka polimera. Filmovi su izrezani na manje dimenzije < 1 mm (0,5x0,5) cm, točno odvagani (1g/10 mL), a medij za izluživanje bila je ultračista voda, pH je podešen na 6 dodatkom 0,1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Suspenzija je ostavljena na inkubiranoj orbitalnoj tresilici, OLS Aqua Pro, Grant (slika 3.2.3.1.) 10 dana pri 40°C, nakon toga suspenzija je filtrirana filtrom PTFE filter (0,45 μm, Macherey Nagel) da se odvoje čestice filma i vode. Filtrat je potom korišten kao uzorak za određivanje izluženih metala ICP-MS tehnikom.

**Raščinjavanje PP uzorka.** Kako bi se odredile maksimalne koncentracije prisutnih teških metala u polimeru, a potom iz istih odredile izlužene koncentracije ICP-MS tehnikom bilo je neophodno provesti postupak raščinjavanja uzoraka. Filmovi su najprije vagani, kvantitativno prebačeni u keramički lončić te žareni u mufolnoj peći pri 550°C, tijekom 3 h. Žarni ostatak raščinjen je u 1 mL HNO<sub>3</sub> (65 v/v%) te je dodano 100 mL ultračiste vode, a potom su uzorci filtrirani kroz PTFE filter.



**Slika 3.2.3.1.** OLS Aqua Pro inkubirana tresilica

### 3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

#### 3.3.1. Infracrvena spektroskopija

Za karakterizaciju uzoraka PP filmova i praćenje procesa degradacije korištena je metoda FTIR spektroskopije. Mjerenja su provedena na FTIR spektrofotometru, PerkinElmer Spectrum One (slika 3.3.1.1.), korištenjem tehnike prigušene totalne refleksije (eng. *Attenuated Total Reflectance*, ATR), sa ZnSe kristalom, u području mjerenja od  $4000\text{ cm}^{-1}$  do  $650\text{ cm}^{-1}$ . Uzorci su snimljeni u krutom obliku nakon UV starenja od 0, 14, 28, 42 i 56 dana.



Slika 3.3.1.1. FTIR spektrofotometar PerkinElmer Spectrum One

Karbonilni indeks (C.I.) predstavlja stupanj degradacije, tj. porast broja karbonilnih skupina uslijed razgradnje polimernog lanca. C.I. određen je kao omjer maksimalne vrijednosti apsorpcije za pik C=O u području valnih duljina  $1680 - 1830\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na vrijednost referentnog pika na  $1425 - 1500\text{ cm}^{-1}$  prema jednadžbi (1):

$$C.I. (C = O) = \frac{A_{1830-1680\text{ cm}^{-1}}}{A_{1500-1425\text{ cm}^{-1}}} \quad (1)$$

Za pik C–O ugljik-kisik veze u području valnih duljina  $1140 - 1240\text{ cm}^{-1}$  u odnosu na vrijednost referentnog pika na  $1425 - 1500\text{ cm}^{-1}$  prema jednadžbi (2): [45]

$$C.I. (C - O) = \frac{A_{1140-1240\text{ cm}^{-1}}}{A_{1500-1425\text{ cm}^{-1}}} \quad (2)$$



### 3.3.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Za karakterizaciju uzoraka PP filmova, mjerenja su provedena na diferencijalnom pretražnom kalorimetru, Mettler Toledo DSC 823e (slika 3.3.2.1.) u 5 koraka:

1. prvi ciklus zagrijavanja od 25°C do 200°C, brzinom 10°C/min, korišten za brisanje toplinske povijesti materijala,
2. izotermno pri 200 °C, 2 minuta,
3. prvi ciklus hlađenja od 200°C do -70°C, brzinom 10°C/min,
4. izotermno pri -70°C, 2 minuta,
5. drugi ciklus zagrijavanja od -70°C do 200°C, brzinom 10°C/min.



**Slika 3.3.2.1.** Diferencijalni pretražni kalorimetar, Mettler Toledo DSC 823e

Stupanj kristalnosti određuje se mjerenjem količine topline potrebne za taljenje određenog polimera (entalpija taljenja,  $\Delta H_m$ ) i topline potrebne za taljenje 100% kristalnog polimera (toplina fuzije,  $\Delta H_m^{100}$ ). Omjerom tih dvaju toplina dobiva se stupanj kristalnosti ( $X_c$ ) prema izrazu (3):

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^{100}} \quad (3)$$

pri čemu vrijednost 100% kristalnog PP-a iznosi 207 J/g. [46]

### 3.3.3. Pretražna elektronska mikroskopija

Morfologija površine PP uzoraka analizirana je pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM), Tescan VEGA 3 (slika 3.3.3.1.). Prije same analize, na površinu uzoraka nanesen je sloj zlato/paladij (Au/Pd) neparivanjem u plazmi, a mjerenje je provedeno pri naponu od 10 kV.



**Slika 3.3.3.1.** Pretražni elektronski mikroskop (SEM), Tecan VEGA 3

### **3.3.4. Difuzna refleksijska spektroskopija**

Difuzna refleksijska spektroskopija (DRS) provedena je UV–VIS spektrometrom 2600i Shimadzu, opremljenim ISR-2600Plus, uz upotrebu integrirajuće sfere za DRS snimanje. UV-Vis, DRS spektri snimljeni su na PP uzorcima prije i nakon svakog perioda starenja u rasponu valnih duljina od 200–800 nm, rezolucijom od 1 nm, a barit ( $\text{BaSO}_4$ ) je upotrijebljen kao standard bjeline.

### **3.3.5. Induktivno spregnuta plazma s masenom spektrometrijom**

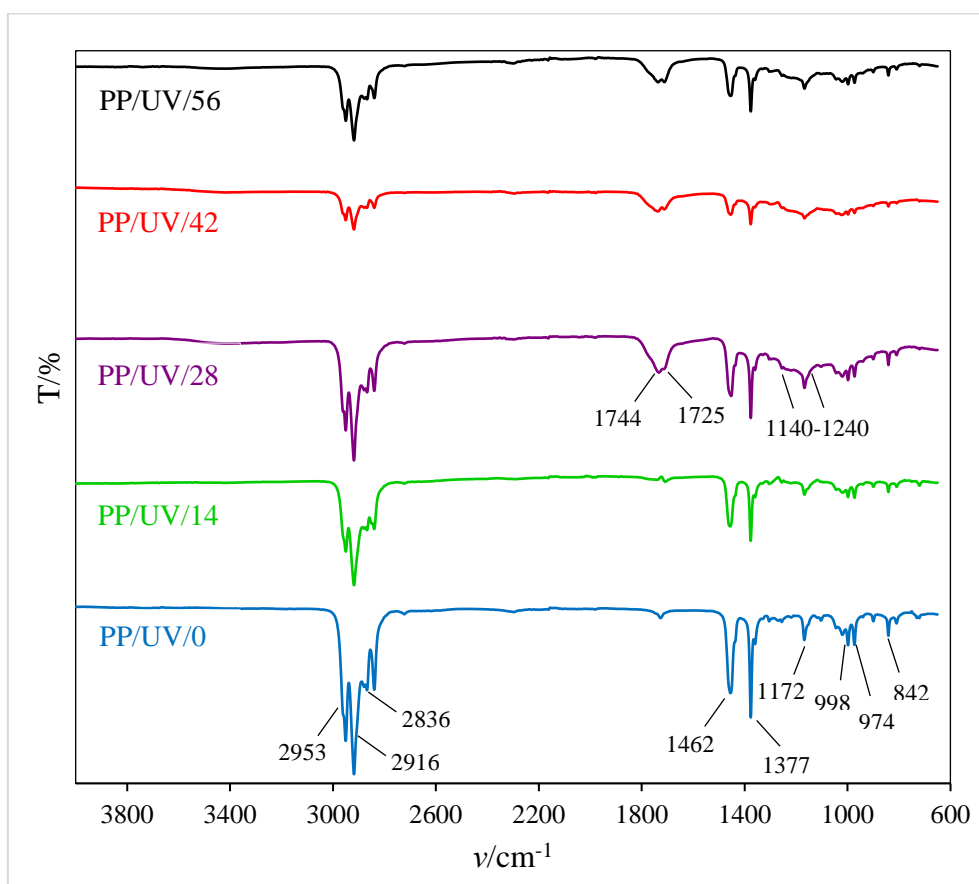
Za određivanje koncentracije metala iz PP filmova korištena je tehnika induktivno spregnute plazme s masenim spektrometrom (ICP-MS), Agilent, model ICP-MS 7900. Nakon izluživanja, metalni ioni su razdvojeni i identificirani prema omjeru masa/naboj ( $m/z$ ), a koncentracija prisutnih metala u uzorku proporcionalna je broju iona.

Uvjeti metode za detekciju metalnih iona i određivanje njihove koncentracije za PP bili su: mode; He (helij), plin; Ar (argon). Sve korištene kemikalije bile su ICP-MS čistoće, Merck, Njemačka, dušična kiselina i standardi (Ca, Zr, Ti, Al, Cr, V), 1000  $\mu\text{g/mL}$ .

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. ANALIZA REZULTATA INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE

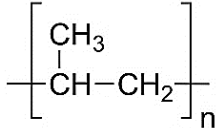
Na slici 4.1.1. prikazani su FTIR spektri za uzorke PP filmova, koji su UV stareni različiti vremenski period (0, 14, 28, 42 i 56 dana). Na spektrima su vidljive karakteristične vibracijske vrpce za PP polimer, koje identificiraju kemijski sastav molekule te daju informaciju o prisutnim konformacijskim stanjima. Detaljna interpretacija vibracijskih vrpca provedena je u skladu s literaturom [47][48].



**Slika 4.1.1.** FTIR spektri uzoraka PP filmova UV starenih 0, 14, 28, 42 i 56 dana

Tako, na spektrima vibracijske vrpce na 2953, 2916 i 2836  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju C–H vezama asimetričnog istežanja iz  $-\text{CH}_2$  i  $-\text{CH}_3$  skupina, dok vrpce na 1462 i 1377  $\text{cm}^{-1}$  odgovaraju vezama simetričnog istežanja  $-\text{CH}_3$  skupina. Vrpce na 998, 974 i 842  $\text{cm}^{-1}$  su veze savijanja, koje definiraju izotaktičnu strukturu PP-a te vrpca na 1172  $\text{cm}^{-1}$ , koja odgovara C–C veze savijanja u osnovnom lancu PP-a (tablica 4.1.1.).

**Tablica 4.1.1.** Karakteristične vibracijske vrpce za pojedine veze u molekuli PP polimera

Valni broj (cm <sup>-1</sup> )	Skupina	Strukturna formula monomerne jedinice PP-a
2950	CH <sub>3</sub> asimetrično istežanje	
2920	CH <sub>2</sub> asimetrično istežanje	
2870	CH <sub>3</sub> istežanje	
1456	CH <sub>3</sub> simetrično savijanje	
1376	CH <sub>3</sub> simetrično savijanje	
1166	C-H mahanje CH <sub>3</sub> njihanje	
996	CH <sub>3</sub> njihanje C-C istežanje	
973	CH <sub>3</sub> njihanje C-C istežanje	
840	C-H njihanje CH <sub>3</sub> njihanje	
808	C-C istežanje	

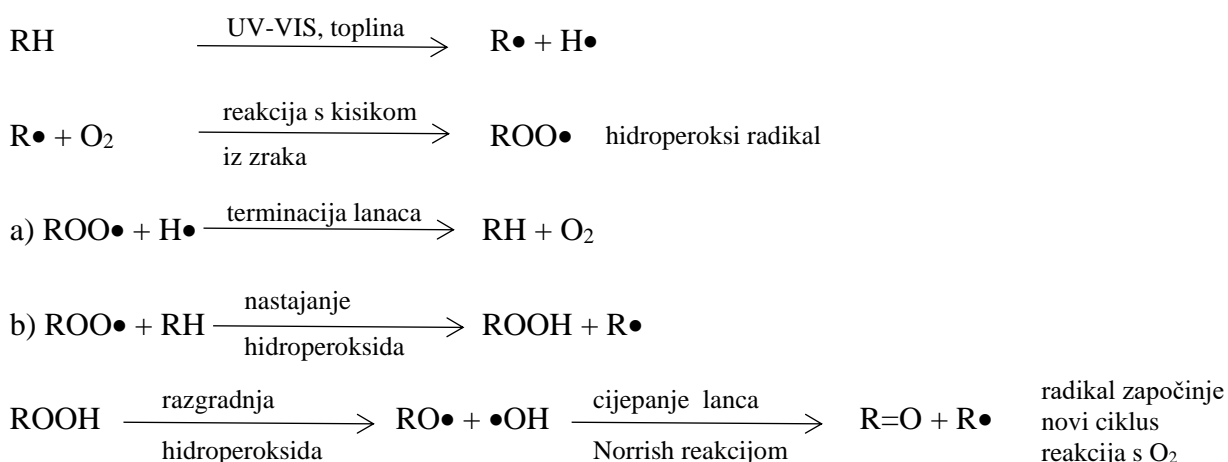
Nadalje, na spektrima s produljenim vremenom UV starenja, nakon 28 do 56 dana može se primijetiti pojava novih vrpca na 1744 i 1725 cm<sup>-1</sup> koje odgovaraju pojavi karbonilne skupine (C = O), koja nastaje tijekom fotooksidativne degradacije prema mehanizmu reakcija Norrish I i Norrish II, slika 2.1.2.3. i slika 2.1.2.4. Do pomaka maksimuma dolazi zbog različitog okruženja karbonilne skupine u molekuli, ako se C = O nalazi na kraju lanca onda odgovara vibracijama na 1725 cm<sup>-1</sup>, a ako je u sredini molekule onda se vrpca pomiče na 1744 cm<sup>-1</sup>. Ugljik-kisik (C – O) veze, čiji je intenzitet apsorbancije u području od 1140 do 1240 cm<sup>-1</sup>, zajedno su sa karbonilnom skupinom, uzete kao mjera stupnja fotodegradacije nakon UV starenja PP filmova. Kako bi se stupanj fotodegradacije kvantificirao, tj. odredila koncentracija novo nastalih skupina, određena je površina ispod pika u omjeru s referentnim pikom na 1425 – 1500 cm<sup>-1</sup>, koji se ne mijenja s vremenom starenja, a rezultati su dani u tablici 4.1.2.

Iz rezultata se može zaključiti da je došlo do intenzivnog starenja PP filmova izlaganjem UV zračenju budući da vrijednosti karbonilnog indeksa s vremenom rastu, te je nakon 56 dana indeks porastao za više od 10 puta, s 0,1094 na 1,6295. Indeks ugljik – kisik veza također je značajno porastao, i to za 4 puta nakon 56 dana UV zamračenja.

**Tablica 4.1.2.** Vrijednosti indeksa karbonilne skupine i ugljik-kisik veza, izračunate kao omjer maksimalne vrijednosti apsorpcije za pik C=O u području valnih duljina 1680 – 1830 cm<sup>-1</sup> i za pik C–O veze u području valnih duljina 1140 – 1240 cm<sup>-1</sup> u odnosu na vrijednost referentnog pika na 1425 – 1500 cm<sup>-1</sup> za uzorke PP filmova UV starenih 0, 14, 28, 42 i 56 dana

UZORAK	Karbonilna skupina	Ugljik-kisik veze	Strukturna formula PP
	C = O	C – O	
PP/UV/0	0,1094	0,3730	$\left[ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right]_n$
PP/UV/14	1,5369	0,9765	
PP/UV/28	1,4155	1,6039	
PP/UV/42	1,8244	1,8045	
PP/UV/56	1,6295	1,6118	

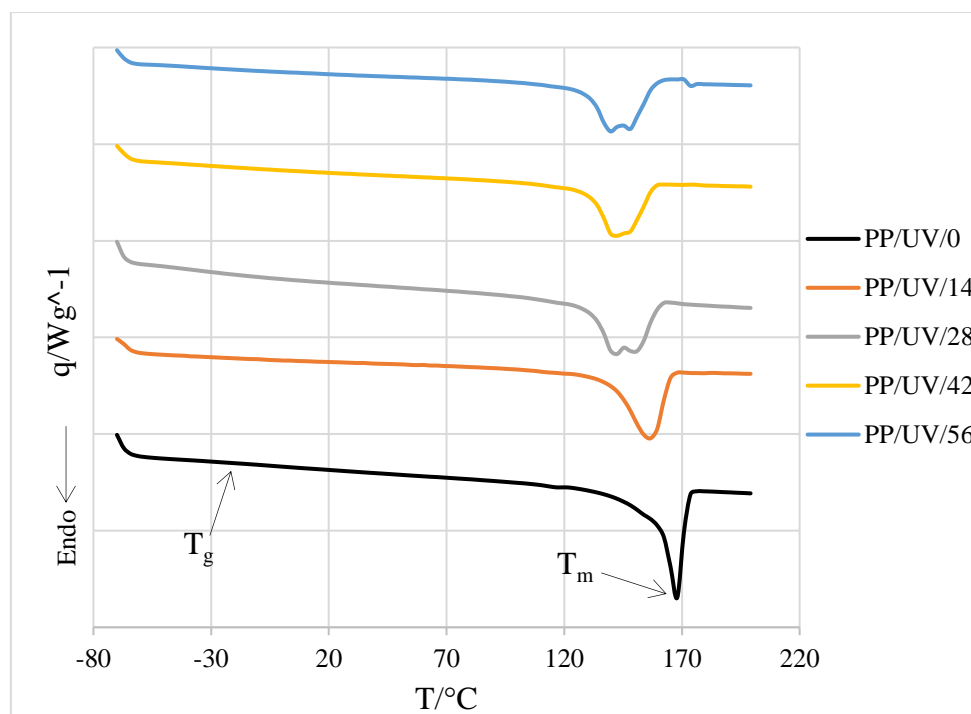
Kako je poznato iz literature [49], a prema mehanizmu oksidativne degradacije (slika 4.1.2.), vidljivo je da UV-Vis svjetlo i/ili toplina su vrlo dobri inicijatori degradacije polimera, koja započinje nastajanje radikala i njegovom reakcijom s kisikom iz zraka. Također, vidljivo je da pri tom dolazi do strukturne transformacije molekule u kojima su prisutne veze razgradnje, iz karbonilne i ugljik – kisik (C–O, O–C=O, C–O–O–) skupina. Pojava ovih skupina omogućuje nam praćenje stupnja degradacije, tj. s porastom njihove koncentracije raste i stupanj degradacije. Nadalje, vidljivo je da degradacija podrazumijeva cijepanja makromolekula polimera te nastajanje velikog broja polimera nižih molekulskih masa (oligomeri). Sve navedene promjene na strukturi molekule polimera imaju za posljedicu značajnu promjenu njegovih svojstva, kao na primjer promjenu čvrstoće, povećanje krtosti, koja opet omogućuju njegovo lakše i brže fragmentiranje čime započinje proces nastajanja MP u okolišu.



**Slika 4.1.2.** Općeniti mehanizam oksidativne degradacije polimera [49]

## 4.2. ANALIZA REZULTATA DIFERENCIJALNE PRETRAŽNE KALORIMETRIJE

Karakterizacija ispitivanih PP uzoraka prije i nakon UV starenja provedena je DSC tehnikom kako bi se analizirala promjena u strukturi materijala kroz određivanje parametara kao što su: temperatura tališta ( $T_m$ ) temperatura kristališta ( $T_c$ ), temperatura staklišta ( $T_g$ ) polimernih materijala te toplinskih tokova uslijed endotermnih ( $\Delta H_m$ ) i egzotermnih ( $\Delta H_c$ ) promjena. Na slici 4.2.1. dani su DSC termogrami, a u tablici 4.2.1 dane su vrijednosti njihovih maksimuma.



**Slika 4.2.1.** DSC termogrami uzoraka PP filmova UV starenih 0, 14, 28, 42 i 56 dana, temperatura taljenja ( $T_m$ ), temperatura staklastog prijelaza ( $T_g$ ) =  $-25^\circ C$

Na slici 4.2.1. iz DSC krivulja nije vidljiv staklasti prijelaz ( $T_g$ ), ali je iz literature poznato da se nalazi na približno  $-25^\circ C$ . PP je semikristalan polimer, sadrži i kristalnu i amorfnu fazu, a budući da je pravilne izotaktične strukture, kristalnost mu može dostići i do 70% te je amorfnu fazu teže detektirati. No, daljnjim zagrijavanjem uzorka na DSC krivulji na približno  $170^\circ C$  vidljiv je endotermni pik, koji označava apsorpciju toplote ( $\Delta H_m$ ) potrebnu za taljenje kristala prisutnih u polimeru. Prijelaz polimera iz krutog stanja u talinu podrazumijeva fazni prijelaz materijala u kojem se molekule polimera kreću nasumično i slobodno, vrlo su pokretne, a maksimum krivulje označava temperaturu taljenja ( $T_m$ ). Temperature taljenja ( $T_m$ ) za ispitivane

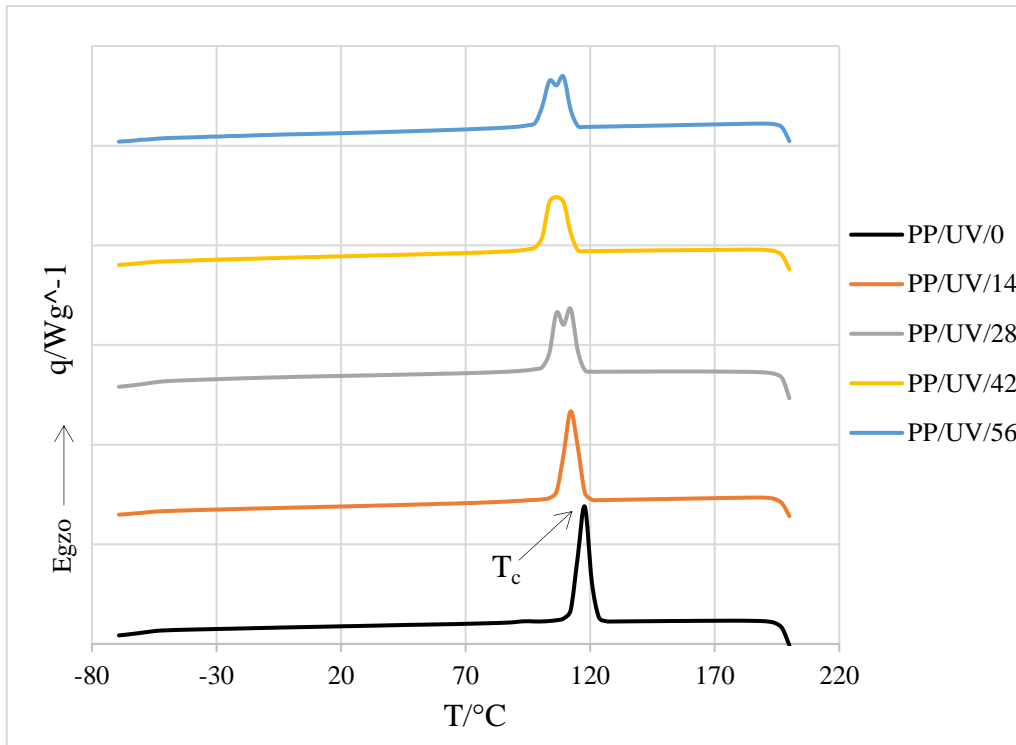
uzorke mijenjaju se s vremenom starenja, gdje je iz tablice 4.2.1. vidljivo je da je došlo do pomaka maksimuma ka nižim vrijednostima.  $T_m$  za nulti uzorak (PP/UV/0) iznosi 168°C, dok za uzorak staren 56 dana (PP/UV/56) iznosi 140°C. Ovako značajan pad  $T_m$  vrijednosti ukazuje na promjenu strukture makromolekula, tj. da je potrebno dovesti manje topline za njihovo taljenje.

**Tablica 4.2.1.** DSC rezultati za uzorke PP filmova UV starenih; endotermni ( $\Delta H_m$ ) i egzotermni prijelaz ( $\Delta H_c$ ), talište ( $T_m$ ), kristalište ( $T_c$ ), stupanj kristalnosti ( $X_c$ )

	PP/UV/0	PP/UV/14	PP/UV/28	PP/UV/42	PP/UV/56
$T_c/^\circ\text{C}$	117,8	112,2	112,2	106,5	109,3
$T_m/^\circ\text{C}$	168,0	156,7	142,5	142,5	139,7
$\Delta H_c/\text{Jg}^{-1}$	86,0	72,2	75,3	65,8	64,5
$\Delta H_m/\text{Jg}^{-1}$	83,5	67,4	72,2	57,5	69,0
$X_c/\%$	40,3	32,6	34,9	27,8	33,3

S druge strane, proces hlađenja označava prijelaz materijala iz taljevine u krutinu, tj. dolazi do kristalizacije pri čemu se oslobađa toplina, tj. proces je egzoterman ( $\Delta H_c$ ), a maksimum na DSC krivulji označava temperaturu kristališta ( $T_c$ ) (slika 4.2.2.). Iz vrijednosti  $T_c$  vidljivo je da je došlo do kristalizacije polimera pri nižim temperaturama nakon tretiranja PP uzoraka UV zračenjem.

Kada se razmotre vrijednosti entalpije taljenja ( $\Delta H_m$ ) i entalpije kristalizacije ( $\Delta H_c$ ), koje su određene kao površina ispod pika, vidljive su značajnije promjene starenih uzoraka u odnosu na kontrolne uzorke (tablica 4.2.1.). Očit je pad vrijednosti entalpije kristalizacije ( $\Delta H_c$ ) i taljenja ( $\Delta H_m$ ). Nadalje, prema jednadžbi (3) iz entalpije taljenja određen je stupanj kristalnosti ( $X$ ) za ispitivane uzorke, a vrijednosti su dane u tablici 4.2.1. gdje je također vidljiv pad stupanja kristalnosti, za 20 – 30% s produženim vremenom UV starenja. Pad kristalnosti objašnjava se smanjenjem udjela kristalnosti uslijed cijepanja makromolekula s vremenom UV starenja. Proces cijepanja molekula stvara kraće molekule, koje nisu dovoljno velike da njihovi segmenti tvore kristalna područja (kristalnu fazu) te dolazi do smanjivanja kristalnost materijala. Veći broj kraćih molekula imaju više slobodnih krajeva po jedinici volumena od dugih molekula, a kako se oni slobodnije kreću od segmenata u središtu molekule, tako se stvara više slobodnog volumena, što ima za posljedicu veći udio amorfne faze. [24][46][50]



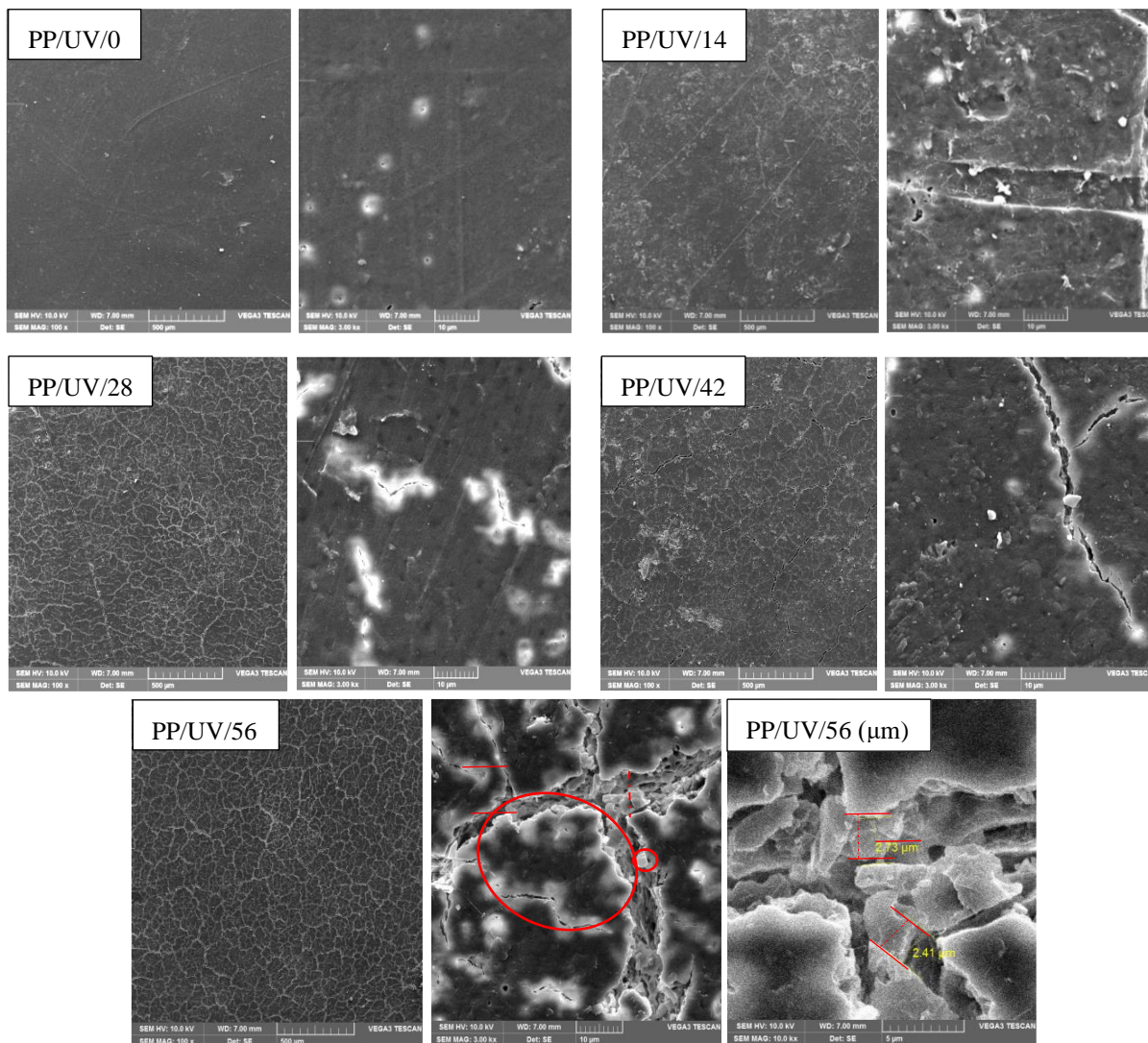
**Slika 4.2.2.** DSC termogrami uzoraka PP filmova UV starenih 0, 14, 28, 42 i 56 dana, temperatura kristalizacije ( $T_c$ )

Iz DSC rezultata vidljivo je da je došlo do značajnih promjena u strukturi molekula PP budući da su svi određeni parametri pokazali promjenu vrijednosti, tj. pad vrijednosti u odnosu na nulti uzorak s porastom vremena UV starenja.



### 4.3. ANALIZA REZULTATA PRETRAŽNE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE

Na uzorcima PP filmova UV starenih u vremenu od: 0, 14, 28, 42 i 56 dana provedena je SEM analiza površine, tj. morfologija. Mikrografi su prikazani na slici 4.3.1., gdje je vidljivo da s porastom vremena UV starenja značajno dolazi do promjene morfologije površine.

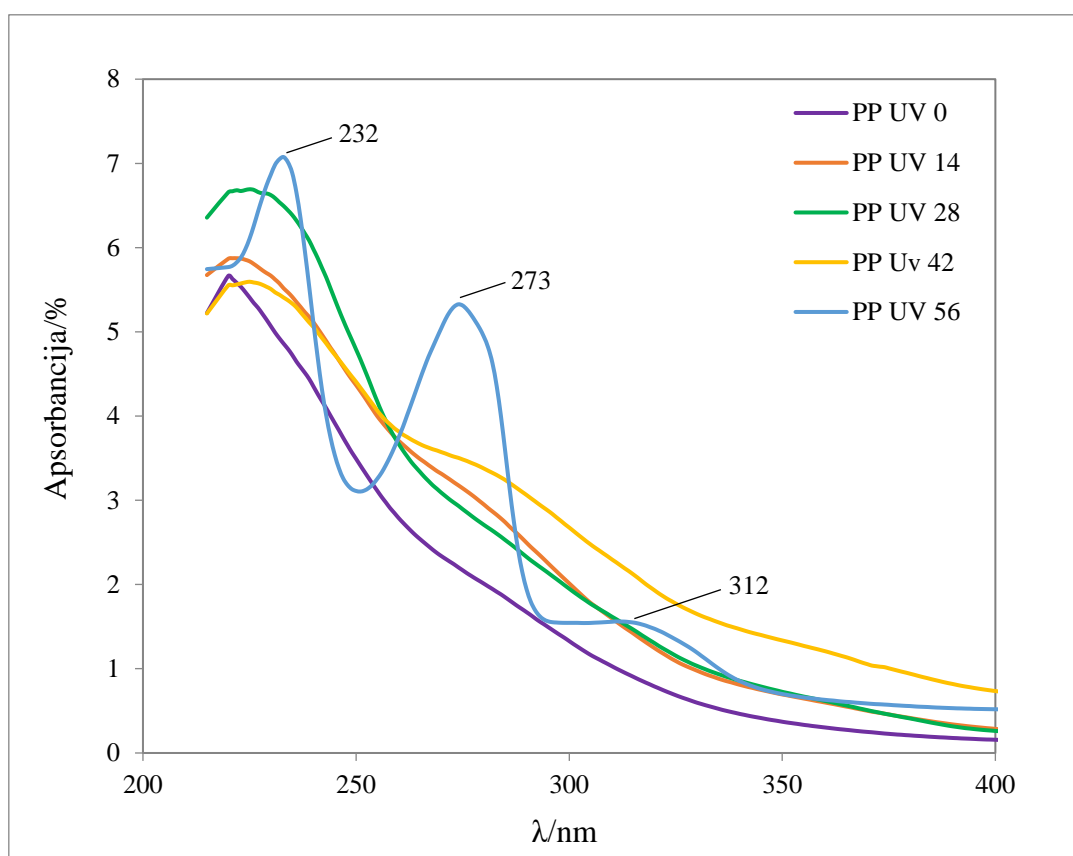


**Slika 4.3.1.** SEM mikrografi PP filmova UV starenih u vremenu od: 0, 14, 28, 42 i 56 dana, pri povećanju od 100 i 3000 puta

Na površini, već i kod malih povećanja (100x) primjećuje se pojava pukotina i brazgotina, koje su posebno vidljive nakon 28 i više dana UV tretiranja. Kod velikih povećanja od 3000 puta vidljive su jasne velike pukotine nakon 42 i 56 dana UV tretiranja. Veličina pukotine dana je na zadnjem mikrografu i procjenjuje se cijela pukotina ima i do 10 μm. Iz SEM analize morfologije površine PP filmova može se zaključiti da nakon 56 dana UV tretiranja dolazi do nastajanja MP budući da se na mikrografu vidi da osim velikih pukotina nastaju veći ili manji komadići plastike.

#### 4.4. ANALIZA REZULTATA DIFUZNE REFLEKSIJSKE SPEKTROSKOPIJE

Na slici 4.4.1., prikazani su UV-Vis DRS apsorpcijski spektri za ispitivane uzorke PP filmova prije i nakon UV starenja, snimljeni u području od 200 do 800 nm. Za nestareni PP/UV/0 uzorak primijećena je apsorpcijska vrpca/pik kod 222 nm, koji odgovara dienskoj, a na 263 nm trienskoj skupini iz molekule čistog PP-a. [51] Za uzorke tretirane UV zračenjem vidljiva je pojava novog apsorpcijskog pika u području od 260 nm do 330 nm, koja je nešto izraženija za PP/UV/42. No, za uzorak PP/UV/56, koji je bio izložen 56 dana UV zračenju u tom području, vidljiva su tri izrazita pika s maksimumom,  $\lambda_{\max}$  na 232 nm, 273 nm i 312 nm. [39]



**Slika 4.4.1.** UV-Vis DRS spektri PP filmova UV starenih u vremenu od; 0, 14, 28, 42 i 56 dana

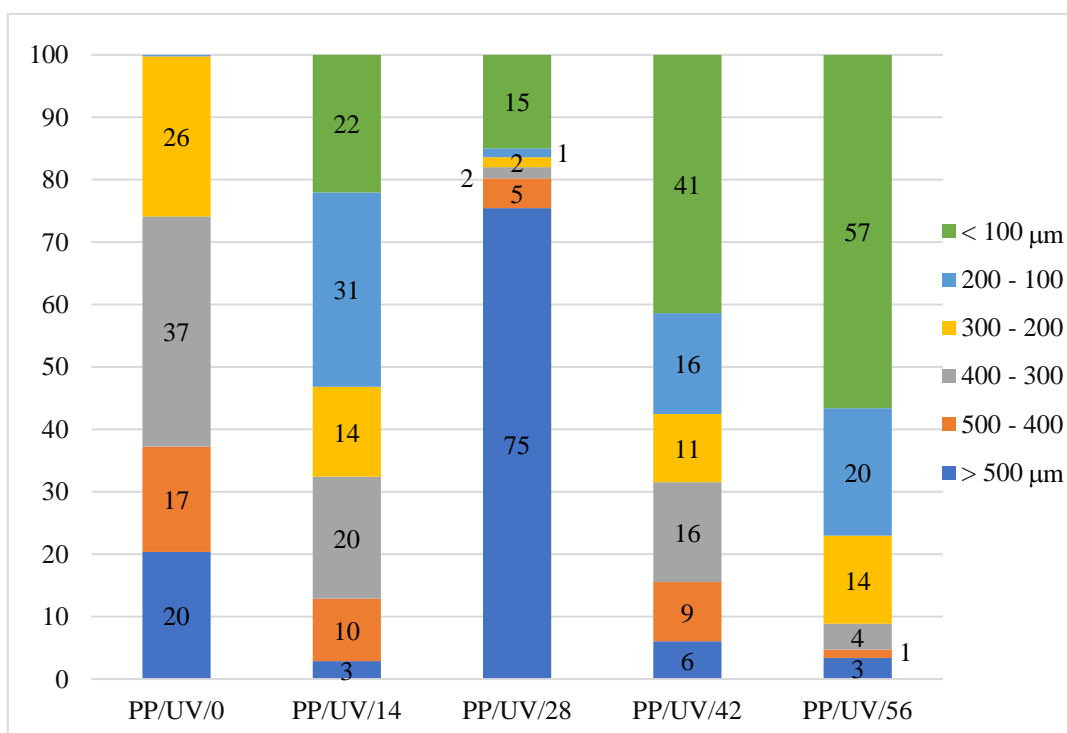
Prema literaturi [52] poznato je da su na DRS spektru vidljivi pikovi s maksimumom na  $\lambda_{\max} = 232$  nm i na  $\lambda_{\max} = 330$  nm za nezasićene ketone. Tako, konjugirani, nezasićeni keton ima intenzivnu apsorpciju na 232 nm i mnogo slabiju apsorpciju na 330 nm. Apsorpcijska vrpca kraće valne duljine odgovara prijelazu  $\pi$  elektrona, dok vrpca duže valne duljine a slabijeg

intenziteta, odgovara prijelazu nevezujućih elektrona na karbonilnom atomu kisika. Prema mehanizmima reakcija Norrish I i II, u PP-u nastaju različite oksidacijske C–O skupine. To su keto C=O skupina s pikom na spektru na 280 nm, zatim C=C–C=O skupina s pikom na 220 nm, te C=C–C=O skupina s pikom na 290 nm. Nastajanje ovih skupina je posljedica kidanja molekule polimera uslijed oksidacijske degradacije polimera tijekom UV zračenja. [53]

#### 4.5. ANALIZA REZULTATA RASPODJELE VELIČINA ČESTICA

Nakon fotooksidativnog starenja, uzorci PP-a samljeveni su u kriogenom mlinu kako bi se MP pripremila za proces izluživanja teških metala. Čestice MP su prosijane, s veličinom sita od 100 do 500  $\mu\text{m}$ , a raspodjela veličina čestica prikazana je na slici 4.5.1., kao maseni udio (mas.%) čestica po frakciji veličine čestica. Vidljivo je da se raspodjela veličina čestica nestarenog PP uzorka razlikuje u usporedbi sa starenim uzorcima, što ukazuje na promjene u strukturi polimera.

Tako, nestareni PP/UV/0 uzorak nema čestica veličine  $<200 \mu\text{m}$ , sadrži veliki udio čestica veličine od 300 do 500  $\mu\text{m}$  te sadrži 20mas.% čestica veličine  $>500 \mu\text{m}$ . S druge strane, uzorci stareni 42 i 56 dana (PP/UV/42, PP/UV/56) pokazuju veliki udio čestica veličine ispod 100  $\mu\text{m}$ , a vrlo mali udio čestica većih od 500  $\mu\text{m}$  (6mas.%, odnosno 3mas.%). Uzorak PP/UV/42 ima udio od 41mas.%, a uzorak PP/UV/56 udio od 57mas.% čestica veličine manjih od 100  $\mu\text{m}$ . Ovako značajna promjena u raspodjeli veličina čestica nakon mljevenja ukazuje na promjenu strukture molekula polimera PP, koja ima za posljedicu povećanje mehaničkih svojstava; krutosti i lomljivosti s povećanim stupnjem fotodegradacije. [54] Stoga, dobiveni rezultati raspodjele u skladu su sa zaključcima FTIR i DCS analiza koje su pokazale promjenu u strukturi molekula polimera i smanjenje udjela kristalne faze.



Slika 4.5.1. Raspodjela veličina čestica ( $\mu\text{m}$ ) i maseni udjeli (mas.%) mljevenih uzoraka PP filmova UV starenih 0, 14, 28, 42, 56 dana

#### 4.6. ANALIZA REZULTATA IZLUŽIVANJA METALA

Proces izluživanja proveden je u vodi na temperaturi od 40°C, tijekom 10 dana, za nestareni PP/UV/0 uzorak i za uzorak PP/UV/56 UV staren 56 dana. Rezultati su prikazani u tablici 4.6.1. Uzorci PP filmova pripremljeni su iz čistih granula, dakle ne iz gotovih proizvoda te stoga sadrže samo metalne katalizatore zaostale nakon sinteze. Kako se PP polimer sintetizira koordinacijskom polimerizacijom primjenom Ziegler-Natta katalizatora, u uzorcima je moguće očekivati zaostale metale kao što su: Ti, Al, V, Cr, Zr, Mg.

**Tablica 4.6.1** Koncentracije teških metala izluženih u vodi za nestareni PP/UV/0 i stareni PP/UV/56 uzorak

UZORCI	PP-R raščinjeni	PP/UV/0 nestareni	PP/UV/56 stareni
<b>METALI</b>		<b>µg /L</b>	
<b>kalcij, Ca</b>	4319,755	404,77	2827,290
<b>titanij, Ti</b>	32,455	<1	3,440
<b>aluminij, Al</b>	2160,335	<25	460,250
<b>krom, Cr</b>	1,900	<2,50	3,150
<b>vanadij, V</b>	5,015	0	2,060

\*Ziegler–Nattatori:  $\text{TiCl}_3\text{–Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{VCl}_4\text{–Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{TiCl}_4\text{–Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{VOCl}_3\text{–Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$

Kako bi se utvrdilo koje metale PP sadrži i u kojim koncentracijama, provedena je ICP-MS analiza za raščinjene PP-R uzorke u  $\text{HNO}_3$ , gdje su identificirani metali i određena je njihova maksimalna koncentracija u uzorku. Iz rezultata danih u tablici 4.6.1., vidljivo je da PP uzorci sadrže Ti, Al, Cr, V, kao i Ca koji se dodaje na kraju procesa sinteze u svrhu neutralizacije katalizatora. Usporedbom vrijednosti metala nestarenog PP/UV/0 i starenog PP/UV/56 uzorka, vidljivo je da uzorak nakon UV tretiranja otpušta značajno veće koncentracije zaostalih metala od nestarenog PP uzorka. Iz rezultata se zaključuje da PP polimer značajno lakše otpušta zaostale metale iz svoje strukture kad je ona narušena i izmijenjena procesom degradacije. Uslijed degradacije dolazi do smanjenja molekularne mase PP-a, pri čemu dolazi do nastajanja većeg broja krajeva lanaca po volumenu, a time i do nastajanja novih skupina. [55] Izmijenjena struktura molekule polimera ima za posljedicu slabljene svih svojstava, pa tako i homogenosti materijala, povećanja krtosti te lakšeg otpuštanja zaostalih metala katalizatora.

## 5. ZAKLJUČAK

Iz rezultata karakterizacije i određivanja koncentracije teških metala nakon procesa izluživanja za uzorke PP filmova prije i nakon UV starenja, mogu se izvesti sljedeći zaključci:

- Analizom FTIR spektara utvrđena je pojava novih vibracijskih vrpca za uzorke nakon UV starenja, čime je zaključeno da je pri tome došlo do strukturne transformacije molekula u kojima su prisutne veze razgradnje, koje uzrokuju kidanje molekula, a to potvrđuju novo nastale karbonilne (C=O) i ugljik – kisik (C-O, C-O-O) skupine.
- Stupanj degradacije s vremenom starenja vidljiv je s porastom koncentracije karbonilne skupine te ugljik – kisik skupina u PP polimeru, pri čemu je koncentracija karbonilne skupine veća i do 10 puta nakon 56 dana starenja.
- Rezultati DSC analize UV starenih uzoraka također pokazuju promjene u kemijskoj strukturi, budući su da je došlo do pada vrijednosti svih parametara ( $T_m$ ,  $T_c$ ), a stupanj kristalnosti ( $X_c$ ) niži je i do 30%, kao posljedica degradacije molekula PP polimera.
- SEM analiza morfologije površine PP filmova pokazuje značajne promjene na površini gdje su vidljive pukotine i brazgotine uslijed pojave degradacije, a može se zaključiti da nakon 56 dana UV tretiranja dolazi do nastajanja MP budući da se na mikrografu vidi da nastaju veći i manji komadići plastike (luskice).
- Iz UV-Vis DRS spektara može se zaključiti da je došlo do promjene kemijske strukture PP polimera s vremenom UV starenja, tj. identificirane su novonastale oksidacijske skupine, kao što su karbonilne i C–O skupine.
- Raspodjela veličina čestica PP filmova nakon mljevenja pokazuje da nakon 42 dana UV starenja, PP postaje značajno krt i lako lomljiv materijal na što ukazuje visoki udio (40mas.% i 57mas.%) čestica veličine  $<100 \mu\text{m}$ , dok se udio značajno razlikuje za nulti uzorak.
- Iz rezultata izluživanja metala iz PP polimera, zaključuje se da dolazi do otpuštanja značajno većih koncentracija metala nakon 56 dana UV starenja u odnosu na nestareni uzorak, uslijed degradacijom narušene strukture molekularnog PP-a.

## 6. LITERATURA

- [1] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997., str.1;473-476.
- [2] Holjevac - Grgurić, T., Struktura i svojstva materijala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [3] <https://depositphotos.com/302885664/stock-illustration-monomer-or-polymer-vector-illustration.html> (pristup 04. srpnja 2022.)
- [4] Hrnjak - Murgić, Z., Prirodni i sintetski polimeri, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2004.
- [5] Jukić, A., Kemija prirodnih i sintetskih polimera, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [6] Abd Elkader, E. A. M. A., Investigation of the Mechanical and Tribological Properties of Polypropylene Matrix Composites Produced by Injection Method, Doctoral dissertation, Minia University, Egypt, 2014.
- [7] Kratofil - Krehula, Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [8] Hrnjak - Murgić, Z., Karakterizacija materijala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [9] Shah, A. A., Hasan, F., Hameed, A., Ahmed, S., Biological degradation of plastics: A comprehensive review, *Biotechnol. Adv.*, 26(3) (2008) 246–265.
- [10] Hrnjak - Murgić, Z., Ambalažni polimerni materijali, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.
- [11] Leadbitter J., Packaging Materials Vol.5 Polyvinyl Chloride (PVC) for Food Packaging Applications, International Life Sciences International, Washington, DC, USA, 2003.
- [12] Hrnjak - Murgić, Z., Rešček, A., Ptiček - Siročić, A., Kratofil - Krehula, Lj., Katančić, Z., Nanoparticles in Active Polymer Food Packaging, Smithers Pira, 2015., str.34-35.
- [13] Kratofil - Krehula, Lj., Elastomeri, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [14] Kerche - Silva, L. E., Cavalcante, D. G. S. M., Job, A. E., Natural Rubber Latex Biomaterials in Bone Regenerative Medicine, u: Dobrzański, L. A., Biomaterials in Regenerative Medicine, 13 (2018) 304.
- [15] <https://www.rotban.hr/niskotlacne/niskotlacne.html> (pristup 05. srpnja 2022.)



- [16] <https://www.istockphoto.com/photos/rubber-sole> (pristup 05. srpnja 2022.)
- [17] Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=37713> (pristup 05. srpnja 2022.)
- [18] Bujanić, B., Bujanić Magdalenić, J., Mehanizmi stvaranja lijepljenog spoja, *Tehnički glasnik*, 5(2) (2011) 89-93.
- [19] Bašić, N., Kulenović, E., Hozdić, E., Ljepljenje lameliranih elemenata za proizvodnju građevinske stolarije, *Tehnički glasnik*, 8(2) (2014) 176-181.
- [20] Wu, H., Zhao, Y., Dong, X., Su, L., Wang, K., Wang, D., Probing into the microstructural evolution of isotactic polypropylene during photo-oxidation degradation, *Polym. Degrad. Stab.*, 183 (2021) 109434.
- [21] Kratofil - Krehula, Lj., Degradacija i modifikacija polimera, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2021.
- [22] Allen, N. S., Edge, M., Fundamentals of polymer degradation and stabilization, Springer Science & Business Media, 1992., str.2.
- [23] Maier, C., Calafut, T., Polypropylene: the definitive user's guide and databook, William Andrew, 1998., str.3-7.
- [24] 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, *Chemosphere*, 242 (2019) 125193.
- [25] Wang, C., Zhao, J., Xing, B., Environmental Source, Fate, and Toxicity of Microplastics, *J. Hazard. Mater.*, 407 (2020) 124357.
- [26] 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.
- [27] <https://www.thermofisher.com/blog/materials/identifying-and-quantifying-microplastic-pollution/> (pristup 02. lipnja 2022.)
- [28] 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.
- [29] Crompton, T. R., Additive migration from plastics into foods: a guide for analytical chemists, iSmithers Rapra Publishing, 2007., str.28–37.



- [30] 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.
- [31] Katančić, Z., Karakterizacija materijala, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [32] Hrnjak - Murgić, Z., Karakterizacija materijala, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007
- [33] Govorčin Bajsić, E., Karakterizacija materijala, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2020.
- [34] Kovačić, T., Struktura i svojstva polimera, sveučilišni udžbenik, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010.
- [35] Mršić, G., Žugaj, S., Analiza GSR čestica upotrebom elektronskog mikroskopa (SEM/EDX), *Policija i sigurnost*, 16(3-4) (2007) 179-200.
- [36] [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html) (pristup 10. srpnja 2022.)
- [37] <https://myscope.training/#/SEM> (pristup 10. srpnja 2022.)
- [38] Goodhew, P. J., Humphreys, J., Beanland, R., Electron microscopy and analysis, CRC press, 2001., str.162-164.
- [39] Głuszewski, W., Application of DRS to study the processes of postradiation degradation of polypropylene, Institute of nuclear chemistry and technology <http://www.ichtj.waw.pl/ichtj/>, Warszawa, Poland, 2021.
- [40] Kurajica, S., Munda, I. K., Mužina, K., Tkalčević, M., Mandić, V., Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije, *Kemija u industriji*, 68(9-10) (2019) 415–426.
- [41] <https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/ftirtalk/talk1.html> (pristup 11. srpnja 2022.)
- [42] Brzović, A., Razvoj i validacija metode za određivanje elementarnih onečišćenja u eritromicinu, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Farmaceutsko-biokemijski fakultet, 2016.
- [43] Thomas, R., Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners, CRC press, 2008., str.1-6.

- [44] <https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms/icp-ms-instruments/what-is-icp-ms-icp-ms-faqs> (pristup 11. srpnja 2022.)
- [45] Brandon, J., Goldstein, M., Ohman, M. D., Long-term aging and degradation of microplastic particles: Comparing in situ oceanic and experimental weathering patterns, *Mar. Pollut. Bull.*, 110(1) (2016) 299–308.
- [46] Lanyi, F. J., Wenzke, N., Kaschta, J., Schubert, D. W., On the Determination of the Enthalpy of Fusion of  $\alpha$ -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited, *Adv. Eng. Mater.*, 22(9) (2019) 1900796.
- [47] Fang, J., Zhang, L., Sutton, D., Wang, X., Lin, T., Needleless Melt-Electrospinning of Polypropylene Nanofibres, *J. Nanomater.*, 2012 (2012) 1–9.
- [48] 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.
- [49] Gijsman, P., Polymer Stabilization, u: Kutz, M., Handbook of Environmental Degradation of Materials, William Andrew, (2018) 369-395.
- [50] Wellen, R. M., Canedo, E., Rabello, M. S., Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate), *J. Mater. Res.*, 26(9) (2011) 1107-1115.
- [51] Cavalcanti, R. S. de F. B., Rabello, M. S., The Effect of Red Pigment and Photo Stabilizers on the Photo Degradation of Polypropylene Films, *Mater. Res.*, 22(3) (2019) 1-8.
- [52] Su, W.-F., Characterization of Polymer, u: Principles of Polymer Design and Synthesis, Springer, Berlin, Deutschland, 2013., str.89–110.
- [53] Rtimi, S., Pulgarin, C., Sanjines, R., Kiwi, J., Novel FeOx–polyethylene transparent films: synthesis and mechanism of surface regeneration, *RSC Adv.*, 5(98) (2015) 80203–80211.
- [54] Smith, W. F., Principles of Materials Science and Engineering, 3rd Ed., McGraw-Hill College, New York, USA, 1995.
- [55] Lv, Y., Huang, Y., Yang, J., Kong, M., Yang, H., Zhao, J., Li, G., Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study, *Polym. Degrad. Stab.*, 112 (2015) 145–159.

## ŽIVOTOPIS

Mirela Župan [REDACTED] Po završetku osnovne škole upisala je VII. gimnaziju u Zagrebu. Nakon završene srednje škole, 2015. godine upisala je preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, a 2017. godine prebacuje se na preddiplomski studij Kemija i inženjerstvo materijala na istom fakultetu. Tijekom akademske godine 2019./2020. izradila je završni rad na temu *Primjena niskotemperaturnih eutektičkih otapala u razdvajanju azeotropnih smjesa* pod mentorstvom prof. dr. sc. Aleksandre Sander.

Tijekom srpnja i kolovoza 2019. godine odradila je stručnu praksu u Laboratoriju za sintezu novih materijala na Zavodu za kemiju materijala Instituta Ruđer Bošković u Zagrebu.

Izvrstan je korisnik engleskog jezika u govoru i pismu (razina B2), dok iz njemačkog jezika posjeduje osnovno znanje (razina A2).