

Istraživanje procesa starenja plastičnih otpadnih materijala pri atmosferskim uvjetima

Očić, Luka

Undergraduate thesis / Završni rad

2021

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:149:577396>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-22**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INZENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUCILISNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Očić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujna 2021.

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

Kandidat Luka Očić

Predao je izraden završni rad dana: 27. kolovoza 2021.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murgić, Fakultet kemijskog inženjerstva
i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Prof. dr. sc. Elvira Vidović, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Fakultet kemijskog inženjerstva i
tehnologije, Sveučilište u Zagrebu
Izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, zamjena

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

Završni ispit održat će se dana: 1. rujna 2021.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUCILISNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Luka Očić

**ISTRAŽIVANJE PROCESA STARENJA PLASTIČNIH OTPADNIH
MATERIJALA PRI ATMOSFERSKIM UVJETIMA**

ZAVRŠNI RAD

Mentor rada: Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić

Članovi ispitnog povjerenstva: Prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić

Prof. dr. sc. Elvira Vidović

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, rujan, 2021. godina

ZAHVALA:

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murđić te doc. dr. sc. Zvonimir Katančić za njihovo vrijeme i pomoći pri pisanju i provođenju eksperimentalnog djela završnog rada.

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

Na uzorcima poli(etilen tereftalata) (PET), u obliku komercijalno dostupnih boca i folija, provedeno je toplinsko ubrzano starenje, koje simulira atmosfersko toplinsko starenje. Pratio se starenje plastičnog otpada kako bi se stekao uvid u degradaciju plastike u okolišu, koja s vremenom prelazi u mikroplastiku (MP) te ocijenio njihov utjecaj na okoliš. Uzorci folija debljine stjenke 0,75 mm i boca debljine stjenke 0,25 mm toplinski su stareni u periodu od 14, 28 te 42 dana, a dnevni ciklus starenja bio je: 16h na 70 °C, 2h na -18 °C i 6 h na 70 °C uz povećani sadržaj vlage.

Nakon starenja uzorci su karakterizirani FTIR spektrometrom gdje se proučavalo odaziv karakterističnih veza funkcionalnih skupina unutar molekula PETa, posebno karbonilne skupine te je izračunat karbonilni indeks (C.I.), čija se promjena javlja kao posljedica razgradnje polimerne molekule. Također, uzorci su karakterizirani DSC analizom gdje je praćena promjene temperature staklastog prijelaza (T_g) te promjena stupnja kristalnosti s vremenom starenja (X).

Rezultati dobiveni u ovom radu ukazuju da je utjecaj starenja vrlo mali u kratkim vremenskim periodima zbog izuzetne stabilnosti PET-a pri atmosferskim uvjetima. No, zabilježene su određene promjene u strukturi molekule PETa, koje ukazuju na razgradnju molekula, njihovo kidanje i nastajanje manjih molekula polimera. Tako je iz rezultata vidljivo da je došlo do pada kristalnosti, a C.I. indeks je pao za 33% nakon 42 dana toplinskog starenja.

STUDY OF THE AGING PROCESS OF PLASTIC WASTE MATERIALS UNDER ATMOSPHERIC CONDITIONS

SUMMARY

Commercially available poly(ethylene terephthalate) (PET) in the shape of bottles and foils has been thermally aged, which simulates atmospheric thermal aging. The aging of plastic waste has been studied in order to gain insight into the degradation of plastics in the environment, which over time turns into microplastics (MP) and to assess their impact on the environment. The samples of PET foil was 0.75 mm thick and PET bottles 0.25 mm thick have been thermally aged for a period of 14, 28 and 42 days, with a daily cycle that was as follow: 16h at 70°C, 2h at -18°C and 6h at 70°C with an increased amount of moisture.

After aging the samples have been analysed with FTIR spectrometer where the characteristic signals of functional groups within the molecule of PET have been recorded, of which the most important was the carbonyl group. From that data the Carbonyl index (C.I.) was calculated, which change indicate the degradation of the polymer molecules. Also, the samples have been analysed using DSC method where the glass transition temperature (T_g) and the degree of crystallinity (X) over time have been determined.

The results of this paper indicate that the effect of aging is low due to the short periods of aging time because PET polymer exhibited exceptional stability under atmospheric conditions.

Although, some changes in the structure of PET molecules have been noted, which indicate the degradation of the macromolecules and the formation of molecules of lower molecular masses. From the results a notable decrease in the crystallinity is visible and the C.I. has decreased by 33% after 42 days of thermal aging.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. POLIMERNI MATERIJALI	2
2.1.1. Plastika	4
2.1.2. Gume	5
2.2. STARENJE POLIMERNIH MATERIJALA	7
2.2.1. Termooksidativno starenje	9
2.3. MIKROPLASTIKA	12
2.3.1. Utjecaj na onečišćenje okoliša	13
2.4. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA	15
2.4.1. Infracrvena spektroskopija	15
2.4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	16
3. METODIKA	19
3.1. MATERIJALI	19
3.2. TERMOOKSIDATIVNO STARENJE	19
3.3. METODE KARAKTERIZACIJE	20
3.3.1. FTIR analiza	20
3.3.2. DSC analiza	20
4. REZULTATI I RASPRAVA	21
4.1. ANALIZA DSC REZULTATA	22
4.2. ANALIZA FTIR REZULTATA	26
5. ZAKLJUČCI	31
6. LITERATURA	32
7. ŽIVOTOPIS	35

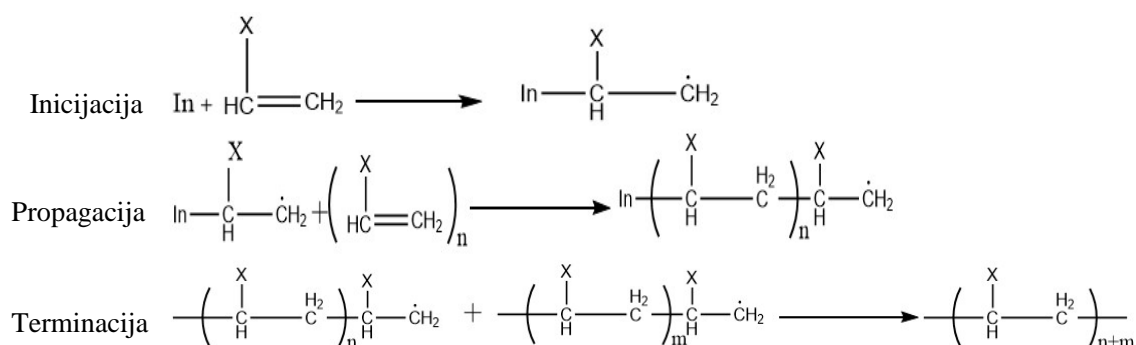
1. UVOD

Dobro je poznato, iz svakodnevnog života, da polimerni materijali (plastika i guma) imaju veliku primjenu, a to podrazumijeva i nastajanje velikih količina polimernog otpada. Tako, u Europi se godišnje proizvede približno 60 tisuća tona samo plastičnih materijala. Plastični materijali u velikoj mjeri koriste se kao ambalažni materijali, a posebno velika i značajna upotreba je kod pakiranja hrane. Zapravo, plastični materijali imaju više prednosti u odnosu na neke druge ambalažne materijale (papir, staklo, metal) pa se zato i koriste u ogromnim količinama. Tako, značajno produžuju vijek trajanja hrane jer usporavaju proces kvarena jer imaju dobro svojstvo permeabilnosti, tj. nepropusni su za vodu, vodenu paru, kisik, ugljikov dioksid i druge plinove. Zatim, omogućuju zamrzavanje hrane, a da sami materijali pri niskim temperaturama ne postanu lomljivi. Plastični materijali su lagani što je od iznimne važnosti za ambalažne materijale jer tijekom transporta značajno se povećava masa robe ukoliko je roba upakirana u ambalažu kao što je staklo. Drugim riječima, cijena transporta se povećava ako se povećava masa robe koju treba transportirati, a pritom se povećavaju i emisije CO₂ zbog veće potrošnje goriva. Također, važno je napomenuti da su plastični materijal niske cijene te su samim time lako dostupni, što nadalje doprinosi njihovoj širokoj primjeni. Dakle, može se vidjeti da su prednosti plastičnih materijala višestruke i zato nalaze tako veliku primjeru. No, vrlo veliki i značajan nedostatak svih polimernih materijal je u tome što se ne uklapaju u prirodne tokove razgradnje tj. nisu biorazgradljivi. Dapače, dugo zaostaju u okolišu gdje se akumuliraju i na taj način onečišćuju okoliš. Važno je zanati da sami materijali nisu toksični, ali nagomilavanjem u okolišu značajno onečišćuju okoliš i negativno utječu na rast i život životinja, biljaka, a onda i ljudi. Jedan od problem dugotrajnog ostanka plastičnih materijala u okolišu je njezino fragmentiranje i nastajanje malih fragmenta plastike, koji su poznati pod nazivom mikroplastika. Osnovni problem mikroplastike u okolišu; tlu, rijekama i morima je u tome da ptice i ribe smatraju ju harnom te ju progutaju, a kako njihovi metabolizmi ne razgrađuju plastiku, ona dugo zaostaje u organizmu, daje im osjeća sitosti i na kraju dovodi do njihovog ugibanja. Zato je važno istražiti procese starenja, kako bi se stekao uvid u proces razgradnje i nastajanja mikroplastike u okolišu, kao bis se doprinijelo razvoju tehnologija njihova učinkovitog uklanjanja. Stoga, u ovom radu cilj je bio istražiti uvjete toplinskog atmosferskog starenja na proces razgradnje PET polimera, odnosno uzorka PET boca i PET folija, koji s vremenom starenja prelaze u mikroplastiku.

2. TEORIJSKI DIO

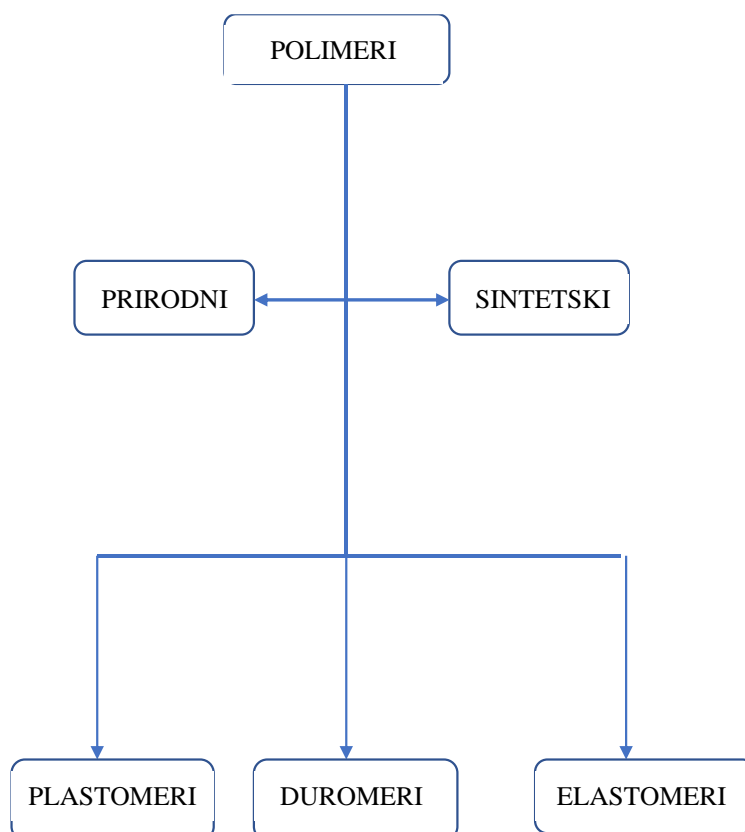
2.1. POLIMERNI MATERIJALI

U današnje vrijeme uz materijale poput željeza i čelika sve veću primjenu imaju i polimerni materijali. U svijetu je 2006. godine proizvedeno preko 265 milijuna tona polimernih materijala od čega oko 245 milijuna tona je plastika. Riječ polimer je grčkog podrijetla i nastala je od riječi poli, grč. što znači mnogo i meros, grč. što znači dio. Polimeri su makromolekule sastavljene od kovalentno povezanih monomernih jedinica koji su karakterizirani velikom molekulskom masom. Broj zasebnih jedinica, tj. monomera, nije definiran te polimer može biti građen od par stotina do nekoliko tisuća monomernih jedinica, prema tome i molekulske mase polimera mogu se kretati od tisuću do više stotina tisuća grama po molu. Zato se uvodi veličina stupanj polimerizacije (DP), to je broj ponavljanih jedinica u jednoj molekuli polimera. Polimerizacija se po mehanizmu može dijeliti na stupnjevite i lančane reakcije pri čemu se stupnjevite reakcije baziraju na karakterističnim reakcijama funkcionalnih skupina dok se lančane reakcije baziraju na radikalima. Radikalne reakcije odvijaju se uz prisustvom katalizatora u tri faze: inicijacija, propagacija i terminacija. Tijekom inicijacije dolazi do nastanka slobodnog radikala katalizatora, koji dalje na sebe veže monomer i nastajanje radikala monomera, koji potom reagira s ostalim monomerima. Za vrijeme propagacije produljuje se nastali radikalski lanac reagirajući s drugim, preostalim česticama monomera. Na kraju, tijekom terminacije dolazi do reakcije dva radikala i stabilizacije sustava, tj. do završetka rasta lanaca (slika 2.1). [1][2]



Slika 2.1. Mehanizam radikalne reakcije polimerizacije.

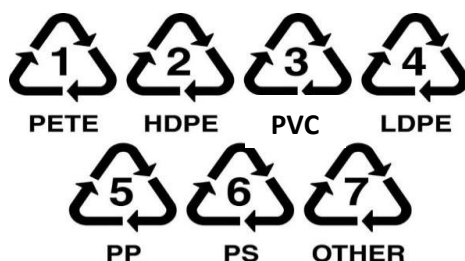
Polimeri se tako mogu dijeliti prema reakciji nastajanja; plastomeri, duromeri. Osim te podjele česte su i podjele prema podrijetlu (prirodni i sintetski), prema obliku (linearne, granate, razgranate, umrežene...), prema vrsti ponavljajuće jedinice (homopolimeri s jednom vrstom ponavljajuće jedinice i kopolimeri s više vrsta monomera) i prema primjeni. Podjela prema fizikalno mehaničkim svojstvima; na plastomere, duromere i elastomere. Plastomeri (ili termoplasti) imaju mogućnost višestrukog taljenja jer im se kemijska svojstva od temperature staklenog prijelaza do temperature taljenja ne mijenjaju. Zbog toga krajnje oblikovanje plastomera provodi se taljenjem i ima mogućnost recikliranja. Duromeri (ili termoseti) za razliku od plastomera nemaju mogućnost taljenja nakon procesa sinteze, kondenzacijskom polimerizacijom. Karakteristično za njih je da se oblikovanje događa istovremeno kao i reakcija sinteze, zato se oblikuju u kalupu, osim toga karakterizira ih nemogućnost recikliranja taljenjem. Elastomeri su materijali karakterizirani svojim svojstvom elastičnosti, a elastičnost je svojstvo materijala da nakon prestanka djelovanja neke vanjske sile vrate se u svoj prvobitni oblik, dakle ne zaostaje trajna deformacija materijala, kao što je to slučaj kod plastomera i duromera.[1][2]



Slika 2.2. Prikaz podjele polimernih materijala

2.1.1. Plastika

Plastika zbog svoje široke primjene u današnje vrijeme je nezamjenjiva u mnogim područjima gdje znatno doprinosi razvoju novih materijala. Plastični materijali su poliplasti, to znači da podliježu plastičnoj deformaciji, oni su ili plastomeri ili duromeri. Plastični materijali se zbog svojih pogodnih svojstava i lake proizvodnje koriste u raznim industrijama, kao ambalaža, u kućanstvima za čitav niz različitih proizvoda, posuda, vrećica i drugdje. Kako postoje različite vrste plastike na proizvodima se često mogu naći simboli koji označuju vrstu polimera korištenu za njegovu proizvodnju (slika 2.2.).



Slika 2.3. Brojčane oznake i skraćeni nazivi polimera. [3]

Vrsta plastike što je našla široku primjenu je polietilen, PE, često se koristi u svakodnevnom životu u ambalaži, cijevima za kanalizaciju, dječjim igračkama i mnogim drugim proizvodima. Polimer je jednostavne strukture, lanac ugljikovih atoma sa dva vezana vodika, no može na sebe imati vezan drugi polietilenski lanac, takav razgranati lanac naziva se polietilen niske gustoće ili LDPE. Suprotno od toga potpuno linearni lanac polietilena zove se polietilen visoke gustoće ili HDPE. Polietilen osim proizvoda široke primjene u novije vrijeme koristi se i za izradu sintetskih vlakana. Sintetska vlakna su među najnovijim tekstilnim materijalom, a PE vlakna imaju razne primjene, neke značajne su primjena izrada tehničkih vlakna četaka i elektroizolacijskih materijala. Osim PE vlakna postoje razna sintetska vlakna sa raznim primjenama. Među najbitnijima su poliesterska vlakna, PET no bitno je još spomenuti akrilna vlakna, PAN, najlon, PA, te polipropilenska vlakna, PP. U ambalaži se koristi i poli(etilen tereftalat), PET, jer ima dobra mehanička i toplinska svojstva, kao što su: žilavost, jako mali stupanj apsorpcije vode, te dobru čvrstoću, tvrdoću i stabilnost prilikom upotrebe pri visokim temperaturama. Za kontinuiranu uporabu PETa uzeta gornja granica temperature je 140°C, a korištenjem pri višim temperaturama može doći do njegove degradacije. PET boce imaju dobru sposobnost recikliranja, u Europskoj uniji moguće je

reciklirati čak 50% PET boca, što je najveća količina od svih plastičnih boca, no efikasnost recikliranja ostalih PET proizvoda (poput filmova i vlakna) nije toliko visoka kao za boce. Osim za izradu bocu još neke značajne primjene PETa je u obliku folija i filmova, konstrukcijski polimerni materijal u brojnim industrijama. Zbog široke primjene u 2016 godini proizvedeno je oko 56 milijuna tona PETa diljem svijeta. Veliku primjenu uz PET i PE nalazi i polistiren (PS), kruti plastični materijal sintetiziran iz monomera stirena, vrlo široke primjene. Široku primjenu, također ima i kao kopolimer u proizvodnji stirenbutadienske gume (SBR) poboljšava mehanička svojstva. PS koristi se u pakiranju hrane i raznih proizvoda, u građevinskoj industriji, u industriji namještaja, industriji električnih materijala, autoindustriji i slično. [2][4]

Bitno je spomenuti i uporabu duromera. Kao i plastomeri spadaju u skupinu poliplasti, a nastaju reakcijom polikondenzacije molekula monomera. Nastale smole lako su taljive i zbog toga lako se oblikovati, no kako je već spomenuto duromere nakon sinteze više nije moguće taliti te se prilikom sinteze trebaju i oblikovati. Karakteristike duromernih materijala su njihova temperaturna postojanost, čvrstoća, tvrdoća te niska topljivost. Duromeri se koriste kao konstrukcijski materijali za aparate i uređaje, u elektronici, za izradu lakova, te kao vlakna. Bitni duromeri su fenolformaldehidni polimeri te razne smole. Fenolformaldehidni polimeri su polimeri nastali kondenzacijom fenola i aldehida sa kiselim ili baznim katalizatorom te su među prvim potpuno sintetskim polimerima, koristi se za poboljšanje mehaničkih svojstava kao punilo, najčešće u obliku tekstilnih vlakna ili drvnog brašna. Sintetske smole često se koriste kao umreživači i modifikatori pri sintezi materijala zbog njihovog doprinosa poboljšanju svojstava, strukturi te sastavu dobivenih materijala. Često tako korištene smole su poliesterske, akrilne, fenolne, amino, te uretanske. [2][4][27]

2.1.2. Gume

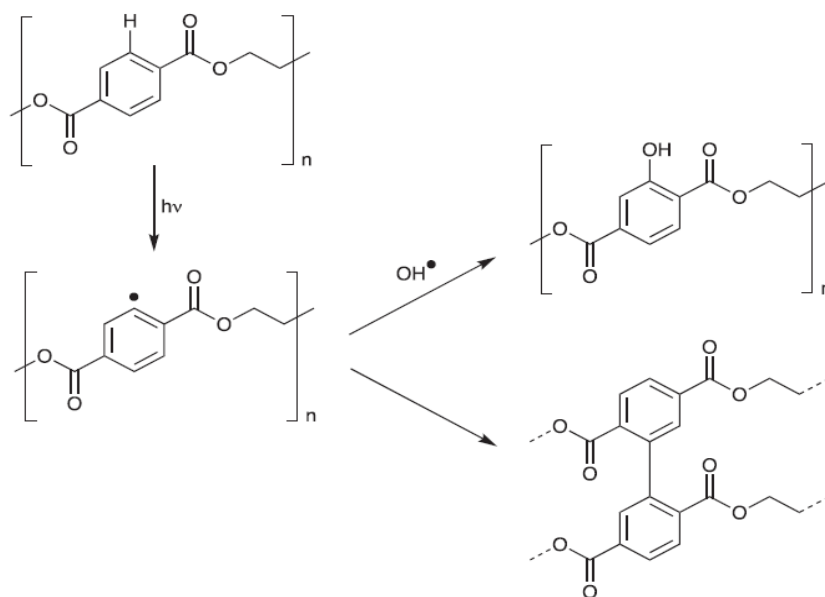
Guma ili kaučuk, kao i plastika, ima široku primjenu pa je stoga i važan materijal sa specifičnim svojstvom visoke elastičnosti. Gume se nazivaju još i elastomeri jer za razliku od plastičnih materijala, podliježu elastičnoj deformaciji, a razlikujemo prirodnu ili sintetsku gumu, odnosno kaučuk. Kaučuk je polimer, a sintetski kaučuk dobiva se adicijskom polimerizacijom, tj. sintetski kaučuk je plastomer, koji procesom vulkanizacije prelazi u umreženi kaučuk, tj. gumu. Proces vulkanizacije (ili umrežavanje) je kemijsko povezivanje

polimernih lanca u prisutnosti umreživača i pritom nastaje umrežena struktura ili mreža. Kaučuk prije vulkanizacije ima plastična svojstva, no tijekom tog procesa dolazi do promjena fizikalno-kemijskih svojstava i prelazi iz početnog plastičnog stanja u elastično. Uz umreživač guma sadrži i druge neophodne komponente za dobivanje gotovog proizvoda npr. ubrzivače vulkanizacije, stabilizatore, punila, boje, antioksidanse i druge.

Kao i kod plastike, postoje više vrsta guma, a najpoznatije su: poliizopren ili prirodna guma (NR), sintetski poliizopren (IR), polibutadien (BR), poliizobutilen (IIR), polikloropren (CR), poli(stiren-butadien-stiren) (SBSR), poliuretani (PUR), silikonski kaučuk (QR) te etilen-propilen dien (EPDM). SBSR guma ima vrlo veliku primjenu za proizvodnju automobilskih guma. Kako su automobilske gume kompozitni materijal za određene dijelove koriste se i druge gume kao što su polibutadien jer dobro postojan na niskim temperaturama, te poliizobutilen ili butilna guma jer je nepropusna za plinove. IIR otporan je na kisik i koristi se kao unutarnji sloj auto guma i košarkaške lopte, kabelskoj industriji. Poliizopren upotrebljava se za izradu vodootpornih proizvoda. Polikloropren otporan je na utjecaj ulja, pa se upotrebljava u auto industriji, kabelskoj industriji. Poliuretani mogu biti različiti po kemijskom sastavu to se međusobno jako razlikuju po svojstvima što im omogućava široku primjenu. Naziv su dobili po uretanskoj grupi u lancu koja ih povezuje. Upotrebljava se za gume, spužve, ljepila, boje i slično. Etilen-propilen dienska guma iznimno dobro je postojana na utjecaj ozona, karakterističan je po tome što se u njega mogu umiješati veće količine ulja i punila. Upotreba se u auto industriji, brtve kod strojeva za pranje rublja i hladnjaka, za cjevovode, materijale za pokrivanje krovova, elektroizolacija, brtve za avione.[2]

2.2. STARENJE POLIMERNIH MATERIJALA

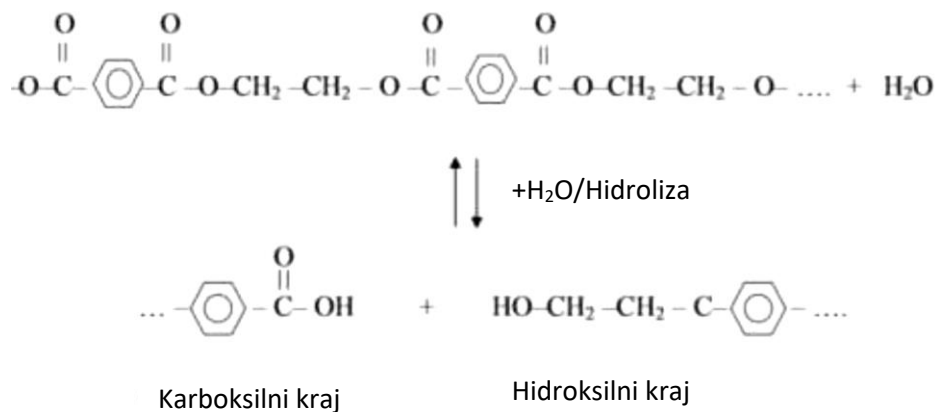
Velika mana polimernih materijala je to što nisu biorazgradljivi, a organski su materijali, ugljikovodici. Biorazgradljivost je razgradnja organskih tvari djelovanjem mikroorganizama poput gljivica i bakterija. Posljedica niske biorazgradljivosti i vrlo spore degradacije je akumulacija plastičnog otpada i produkata njegovog starenja u okolišu. Najštetniji produkti starenja plastike su fragmenti plastike manji od 5 mm, takozvana mikroplastika (MP). Degradacija plastike u okolišu spor je proces koji dovodi do bioakumulacije i do nekoliko desetljeća kao posljedica nepravilno zbrinutog plastičnog otpada. Iako je PET poznat po svojoj velikoj kemijskoj, termalnoj i mehaničkoj stabilnosti u okolišu je i dalje moguća degradacija i usitnjavanje PET-a mehaničkim i kemijskim putem do veličina manjih od 5 mm, to jest dolazi do stvaranja mikroplastike. Postoje razni mehanizmi degradacije plastičnih materijala. Zbog njihove niske otpornosti na UV zračenje te dolazi do fotolitičkog cijepanja molekula polimera. Sunčevo zračenje sastoji se od vidljivog dijela spektra i sadrži približno 5 % UV zračenja, koje ima dovoljno veliku energiju da uzrokuje kidanje C - C veza u molekuli polimera. Fotolitičke reakcije razgradnje, tj. fotodegradacije se ubrzavaju ukoliko sadrži kromofornu skupinu ili dvostruke C=C veza ili na neveznim orbitalama nekih heteroatoma (poput dušika, kisika i slično) koji se nalaze u njegovoj strukturi. Fotolitičko cijepanje PET-a odvija se pri valnim duljinama u blizini ultraljubičastog područja (280 nm - 400 nm) gdje se javlja lančano pucanje polimernog lanca. Glavni mehanizmi pri fotolizi PET materijala je radikalski mehanizam (slika 1.1.). Provedeno je istraživanje fotolize PET-a pri 40°C i valnim duljinama 253,7 nm-313,0 nm pri čemu su plinoviti produkti detektirani spektrometrom masa [5]. Većinski produkti fotolize bili su COOH, CO i CO₂ pri čemu se omjer CO i CO₂ znatno smanjio tijekom trajanja reakcije. Nađeno je da su neki lanci polimera međusobno stvorili jednu ili više veza i tako se povezali u jedan lanac, taj proces se zove „crosslinking“. Utvrđeno je smanjenjem transmitirane UV svijetlosti i smanjenjem topljivosti u trifluoroctenoj kiselini. Spomenuti proces može se objasniti rekombinacijom nastalih radikala pri fotolizi i prikazan je na slici 2.4. [5]



Slika 2.4. Mehanizam fotolitičke razgradnje PET polimera tijekom fotolize. [5]

Osim fotolitičke moguća je i termička razgradnja, odnosno u okolišu su prisutne i jedna i druga jer dolazi do zagrijavanja polimera djelovanjem Sunca, ali i do iradijacije Sunčeva svjetla, koje uz vidljiv dio spektra sadrži i otprilike 5% VU spektra. Energija UV zračenja dovoljno je velika da uzrokuje kidanje C – C veza u molekuli polimera te značajno utječe na proces degradacije, tj. značajno ga ubrzava. Degradacija PET-a pri visokim temperaturama na početku je karakterizirana lančanim cijepanjem glavnog lanca, nakon čega dolazi do reakcije s kisikom iz zraka i započinje termooksidativna razgradnja. Na početku razgradnje nastaje vinilni esteri i karbonilni spojevi, kao posljedica pucanja glavnog lanca, a reakcijom transesterifikacije vinil esteri u vinil alkoholi ubrzo prelaze u acetaldehid. Još jedan česta i karakteristična reakcija razgradnje poliestera je hidroliza, koju karakterizira prisutnost vode. Hidroliza PETa je značajna tek na višim temperaturama jer PET je inače stabilan u prisutnosti vode. Razlog zašto je pri višim temperaturama značajan proces hidrolize je to što se prelazi temperatura staklastog prijelaza, koja iznosi 81°C za PET. Nadalje, karakteristično je da PET ima svojstvo adsorpcije vlage, tj. veže molekule vode, koje onda na višim temperaturama započinju reakciju hidrolize, tj. razgradnju esterskih veza u molekuli polimera. Svaka molekula vode u molekuli PETa uzrokuje kidanje esterske veze, nastajanje dvaju krajeva lanca, jedan s krajnjom karboksilnom skupinom i jednom hidroksilnom skupinom, slika 2.5. Daljnje reakcije hidrolize dalje skraćuju molekulu PET polimera, dakle smanjuje mu se molekulska masa koja ima za posljedicu slabljenje

mehaničkih i drugih svojstva. Stupanj degradacije moguće je utvrditi praćenjem koncentracije karboksilnih i hidroksilnih skupina u materijalu. [6]



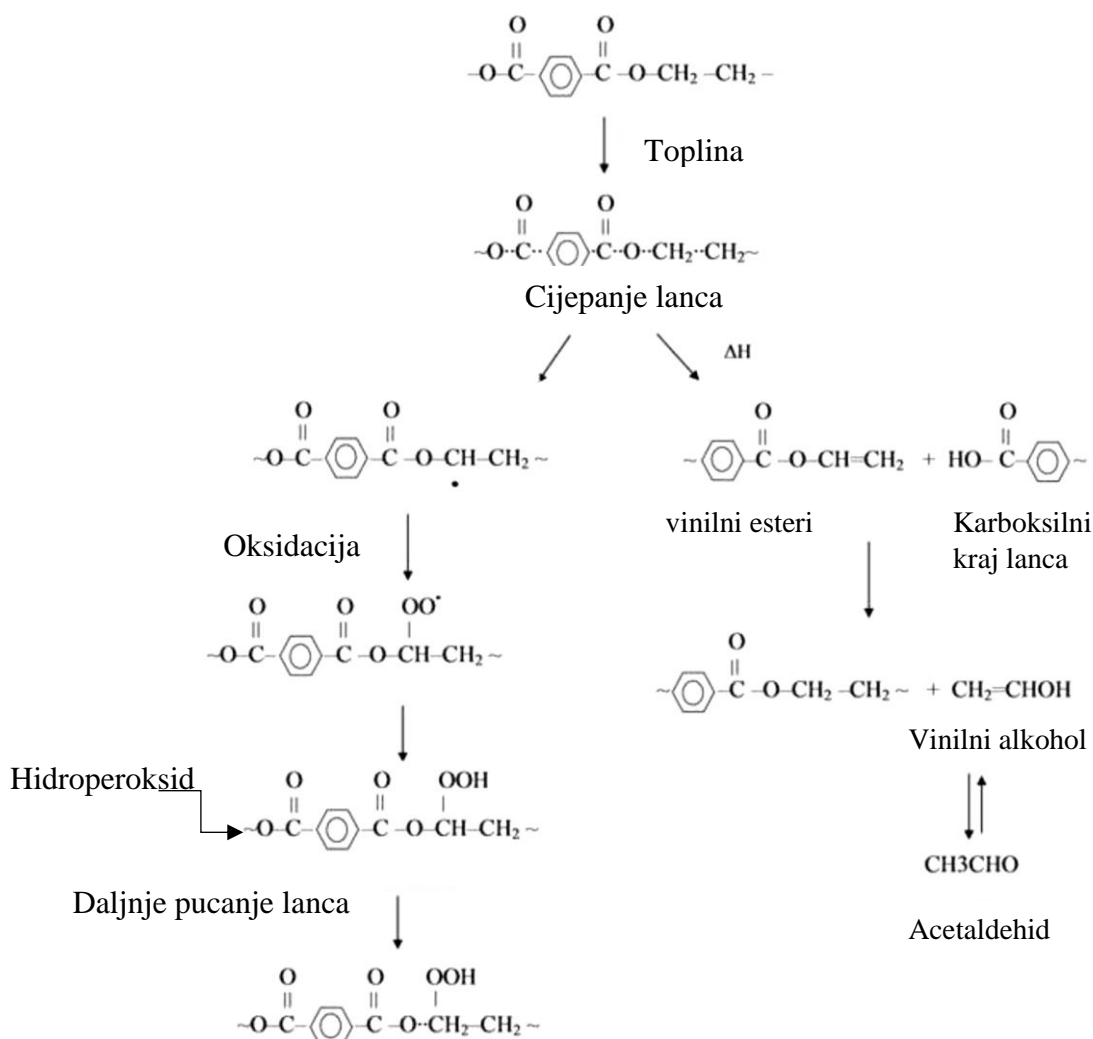
Slika 2.5. Mehanizam hidrolitičke razgradnje PET-a. [6]

Uz starenje plastike pri atmosferskim uvjetima bitno je spomenuti i ubrzano starenje raznih vrsta plastika. Proces starenja tj. degradacije moguće je ubrzati pri visokim temperaturama ili intenzivnim zračenjem u laboratoriju, u svrhu istraživanja i razumijevanja procesa starenja otpadnih plastičnih materijal. Također, moguće je provoditi istraživanje procesa degradacije primjenom katalizatora u svrhu razvoja procesa kemijskog recikliranja. Primjeri katalizatora za depolimerizaciju PET-a su metalni katalizatori, koji se ponašaju kao Lewisove kiseline tijekom reakcije transesterifikacije, ili organski spojevi koji sadrže dušične baze i aktiviraju transesterifikaciju stvaranjem vodikovih veza između PET-a i etilen-glikola. [5][4]

2.1.1. Termooksidativno starenje

Termooksidativno starenje je, uz fotoooksidativno, najčešća vrsta degradacije u prirodi, u okolišu. Riječ starenje i razgradnja, kao i riječ degradacija su sinonimi, ali se češće koristiti kad se razmatra razgradnja materijala u okolišu.

Početak reakcije razgradnja sličan je kao i kod fotorazgradnje, apsorpcijom topline dolazi do nastajanja radikala, obično je to na mjestima najveće reaktivnosti u molekuli, tj. na vezama u molekuli, koje imaju najnižu energiju. Ti radikali će potom s kisikom iz zraka tvoriti nestabilne organske peroksi i hidroperoksi radikalne, koji su termički nestabilni i uzrokuju daljnje kidanje lanca i nastanak novih radikala. Prikaz mehanizma termooksidativne razgradnje molekule polimera uzrokovana visokom temperaturom prikazana je na slici 2.6.



Slika 2.6. Mehanizma termooksidativne razgradnje PETa. [6]

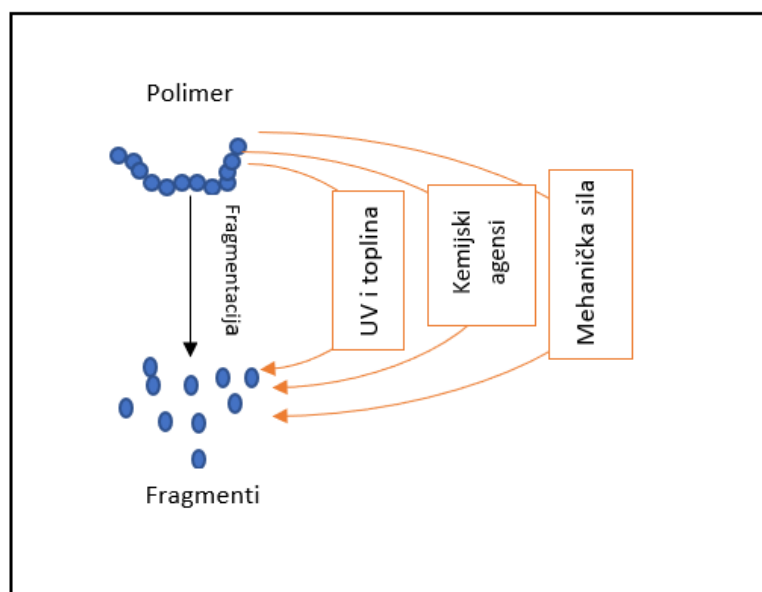
Osim do sada spomenutih mehanizama degradacije PET-a za istraživanje starenja u okolišu koristi se i ubrzano starenje koje kombinira utjecaj UV zračenja, topline i vlage. Ovim postupkom omogućeno je detaljnije praćenje utjecaja okoliša na plastični materijal.

Kemijska depolimerizacija PET-a u proteklim godinama detaljno je istražena zbog svoje koristi kao alternativna metoda recikliranja. Depolimerizacijom se mogu dobiti monomerne jedinice koje će služiti kao početnica za sintezu novog polimernog lanca. [5][4]

Nova istraživanja degradacije PET-a su istraživanja enzimskom razgradnjom. Nedavno je otkivena bakterija *Ideonella sakaiensi* (Japan) kod koje je pronađen enzim sposoban da razgradi inače mikrobiološki otporan PET. Enzim je nazvan PET-aza, a konačni produkt razgradnje je 2-hidroksitereftalna kiselina. Djelovanje ovog enzima i dalje se istražuje no za sada je poznato da je njegovo djelovanje ograničeno na više amorfne dijelove PET lanca, slično i kao neki prije navedeni agensi zbog lakšeg mjesta prodiranja u lanac. [5]

2.3. MIKROPLASTIKA

Mikroplastika (MP) su čestice plastike čiji je najveći promjer manji od 5 mm, a nastale su degradacijom, to jest fragmentacijom, plastičnog materijala, najčešće otpada u okolišu. Veličina od 5 mm uzeta je za definiciju zbog mogućnosti organizama da pojedu čestice te veličine, no moguća je i detaljnija podjela plastičnih čestica po veličini: makroplastika su čestice veće od 5 mm, mezoplastika su čestice veličine od 5 mm -1 mm, mikroplastika su čestice od 1 mm -0,1 μm i nanoplastika su sve čestice manje od 0,1 μm . Osim po veličini mikroplastika se može dijeliti i po njihovom izvoru; postoji primarna i sekundarna mikroplastika. Primarna mikroplastika se proizvodi kao takva, tj. molekulske mase polimera su na razini oligomera (značajno manje). Koristi se u kozmetičkoj industriji i drugi naziv za ovu vrstu mikroplastike je mikročestice. Sekundarna mikroplastika nastaje fragmentacijom / degradacijom plastičnih proizvoda, a nastale čestice se zovu mikroplastika, slika 2.2. Druga vrsta sekundarne mikroplastike su mikrovlanca, koja se otpuštaju iz tekstila i odjeće tijekom njihovog pranja.



Slika 2.7. Shema nastajanja mikroplastike fragmentiranjem polimera djelovanjem različitih atmosferskih utjecaja.

Mikročestice iz kozmetičkih proizvoda su najčešće: Polietilen (PE), poli(metilmetakrilat) (PMMA), PET, polipropilen (PP) i najlon (PA), a proizvodi u kojima se nalaze su

krema za sunčanje, šamponi, paste za zubne, kreme za depilaciju i slično. Njihova uloga u tim proizvodima je: abrazija kože, regulacija viskoznosti proizvoda te služe kao punilo za postizanje željene mase ili volumena proizvoda, a može činiti čak 10% ukupne mase proizvoda. Mikrovlakana su najčešće poliester, poliakril, poliamid i pamuk, pri čemu je pamuk polimer prirodnog podrijetla pa je biorazgradljiv. Pranjem odjeće velika količina mikrovlakana se ispušta u kanalizaciju i zato im je najveća koncentracija blizu odljeva kanalizacije. Samo jednim pranjem ispušta se nekoliko stotina tisuća mikrovlakana, a najviše ispušta odjeća od poliakrila gdje jedno pranje od 6 kg odjeće ispušta čak 700.000 mikrovlakna. Mikroplastika nastala fragmentacijom / degradacijom makroplastike najčešće potječe od: PE, PP, Poli(vinil-klorid) (PVC), PET i polistiren (PS), od čega najviše ima PE, čak 30%. Mikroplastika može nastati pri raznim uvjetima i njihova akumulacija u prirodi može imati mnoge štetne posljedice za okoliš i ljude. [7][8]

2.3.1. Utjecaj na onečišćenje okoliša

Svaka vrsta mikroplastike može doprinijeti onečišćenju vode i tla kad je plastični otpad nepravilno zbrinut jer nekontrolirano degradira u okolišu. Mikročestice iz kozmetičkih proizvoda nalaze se u otpadnim vodama, koje na kraju uvijek završe u rijekama i morima gdje se čestice talože u mulju i zagađuju vodu i tlo. Mikrovlakna, također imaju sličnu sudbinu; jer se velike količine ispuštaju prilikom pranja odjeće i te otpadne vode završavaju u rijekama i morima, koje se pritom kontaminiraju mikroplastikom. Značajni utjecaj na okoliš stvara mikroplastika pri interakciji s živim organizmima. Zbog svoje veličine od 5 mm ili manje životinje mogu bez teškoće progutati mikroplastiku i tako ju uvesti u hranidbeni lanac. Taj proces se naziva bioakumulacija i posljedica bioakumulacije je što će se nakupljati sve veća količina mikroplastike što se dalje ide u hranidbenom lancu pa tako dolaze i do ljudi. Zbog toga što plastike u većini živih bića nisu razgradive dugo ostaju u organizmu i daju lažni osjećaj sitosti. Osim lažnog osjećaja sitosti postoji i rizik da se razgradnjom ili adsorpcijom na plastici nalazi i neka toksična tvar koja može negativno utjecati na zdravstveno stanje organizma. [7]

Prilikom izrade plastike dodaju se razni aditivi kako bi se poboljšala njihova svojstva, no pri degradaciji plastike u okolišu dolazi do njihovog otpuštanje i mogu predstavljat

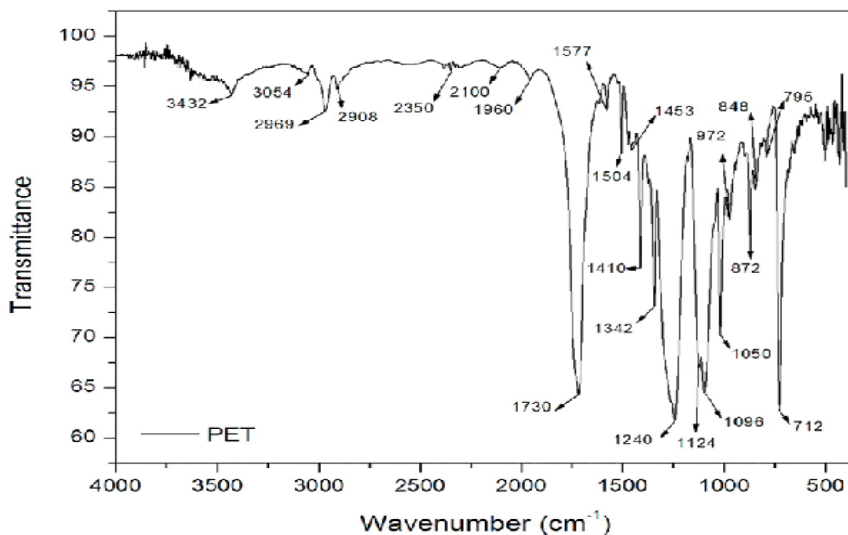
opasnost za ljude i žive organizme. Primjeri nekih aditiva su: omekšivači kao ftalati, sredstva protiv gorenja, zaostali monomeri iz lakova i boja i slično. Osim dodanih aditiva razgradnjom se mogu otpuštati i manje molekule kao produkti razgradnje, kao već spomenuti primjer acetaldehida, ili atomi klora, koji se mogu nalaziti u strukturi plastike kao primjerice u PVC-u i mogu s vlagom iz zraka i okoline tvoriti klorovodičnu kiselinu (HCl). Osim produkta razgradnje i aditiva, problem mogu stvarati i neki metalni atomi koji su dodani u plastiku kao pigmenti u bojama, katalizator ili iz nekog drugog razloga. Mikroplastika zbog svoje velike aktivne površine imaju visoku sposobnost adsorpcije tvari koje mogu biti toksične, kao na primjer lijekovi te imaju štetni utjecaj. Adsorpcija može biti fizikalna ili kemijska i različite tvari se mogu adsorbirati na površinu plastike ovisno o mediju i uvjetima poput pH, temperature i slično. Hidrofobne i hidrofilne tvari mogu se adsorbirati na plastiku. Iako je plastika većinom hidrofobna, neki produkti razgradnje sadrže polarne skupine poput OH ili COOH koje su pogodne i za hidrofilne tvari. Metali i neke toksične organske tvari iz okoliša također mogu ostati na površini plastike, dok neki toksini migriraju unutar same površine mikroplastike do amorfnih dijelova strukture gdje se mogu lakše adsorbirati u sam polimer. Spomenuto je taloženje i akumulacija mikroplastike na/ u tlu i mulju, to može onemogućiti rast biljnih vrsta na tom području što smanjuje bioraznolikost tog područja. Njihova veličina je ponekad i na razini nanočestica i zbog toga utjecaj na ljudski organizam koji njihova prisutnost stvara još uvijek nepoznat. [7][8]

2.4. KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Pojam karakterizacija podrazumijeva određivanje svojstva materijala različitim kemijskim i instrumentalnim tehnikama. Različite tehnike karakterizacije koriste se u svrhu razvoja novih materijala i u svrhu kontrole kvalitete tijekom proizvodnje proizvoda. Svojstva se određuju s obzirom na uvjete prijemne određenog materijala, tj. materijal mora dobro podnositi uvjete primjene, kako bi zadržao svoja primarna svojstva, tj. kvalitetu. Za polimerne materijale najčešće se koriste tehnike: FTIR, DSC, TGA, XRD, SEM, DMA i kidalica za mehanička svojstva, ali se koriste i mnoge druge instrumentalne tehnike za određivanje specifičnih svojstva.

2.4.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija s Fourierovim transformacijama (FTIR) optimalna je spektroskopska tehnika za dokazivanje prisutnosti organskih funkcionalnih skupina preko odaziva karakterističnih veza. Metoda se zasniva na tome da se molekula izlaže IR zračenju i tim putem dobije karakterističan odaziv različitih veza atoma u molekuli. Rezultat mjerenja FTIR spektroskopijom je spektar koji prikazuje ovisnost apsorbancije zračenja o valnom broju, pri čemu je valni broj recipročna vrijednost valne duljine i iskazuje se u cm^{-1} . Zbog niže energije IR zračenja od energije veza atoma u molekuli ne dolazi do pucanja kovalentnih veza, nego se proučavaju vibracije tih veza izazvane apsorbiranim zračenjem. Valne duljine infracrvenog zračenja korištene za promatranje vibracije veza su $2,5 \mu\text{m}$ - $25 \mu\text{m}$ ili u valnim brojevima 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} . , slika 2.6.



Slika 2.8. FTIR spektar PET polimera. [10]

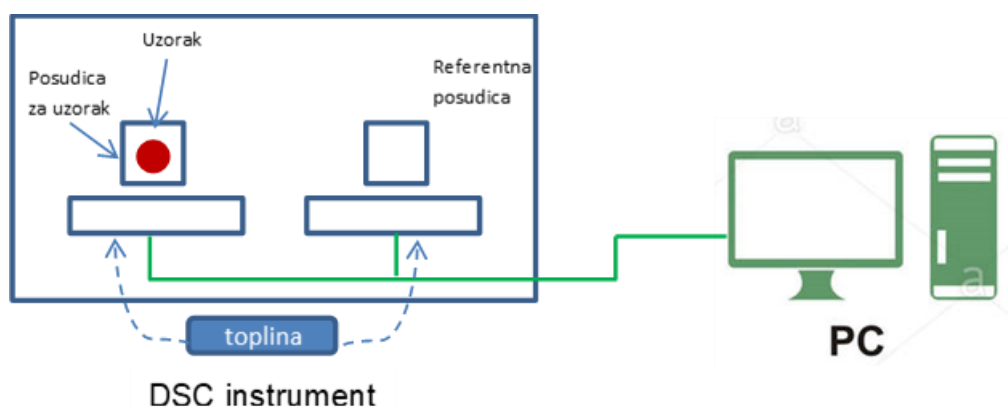
Dvije molekule, s istim kemijskim vezama, neće imati isti IR spektar bilo zbog njihove kemijske okoline, konformacije u prostoru ili nekog drugog razloga. Područje spektra na kojem se očitavaju takve razlike među sličnim molekulama nalazi se na valnim brojevima 400 cm^{-1} - 1500 cm^{-1} i zove se područje otiska prsta („fingerprint region“). Vrste vibracija koje se mogu proučavati IR spektroskopijom su rastezanja i savijanja. Rastezanja se nalaze na većim vrijednostima valnog broja i može se podijeliti na simetrično i asimetrično rastezanje. Savijanja su karakterizirana nižim valnim brojevima i dijeli se na savijanja unutar i izvan ravnine.[9]

IR spektrometri s Fourierovim transformacijama kao izvor zračenja često koriste termičke izvore koji zagrijani na određenu temperaturu emitiraju intenzivno zračenje u IR području elektromagnetskog zračenja. [9]

2.4.2. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) tehnika je koja mjeri toplinu koja je potrebna da uzrokuje promjenu stanja u materijalu, a bilježi temperaturu u materijalu u odnosu na referentnu (praznu) posudicu, slika 2.6. Zagrijavanjem dolazi do apsorpcije topline od strane materijala, toplina uzrokuje povećano gibanje molekula u materijalu, molekule nisu „zaleđene“ već imaju mogućnost gibanja, to je prva promjena koja se javlja, kod polimera

naziva se staklasti prijelaz i određuje se kao temperatura staklišta (T_g). Daljnje zagrijavanje i daljnja apsorpcija topline uzrokuju taljenje polimernog materijala, tj. mijenja se agregatno stanje gdje kruti polimer postaje tekući. Dakle, dolazi do slobodnog kretanja molekula u materijalu, ta promjena bilježi se kao temperatura taljenja (T_m), kako je proces taljenja endotermni proces, određuje se entalpija taljenja (ΔH_m). Hlađenjem polimera budući da se mogu višestruko taliti bez posljedica, uzrokuje oslobađanje topline i molekule u masi polimera zauzimaju odrađeni položaj, „zaleđuju se“ smanjuje se njihovo gibanje, a ta temperatura bilježi se kao temperatura kristalnosti (T_c), a oslobođena toplota određuje se kao entalpija kristalizacije (ΔH_c).



Slika 2.6. Shema uređaja korišten za DSC analizu.

Svaki polimer zbog različitog kemijskog sastav i strukture molekula, kao i zbog amorfne i kristalne strukture imate točno određenu temperaturu staklišta, taljenja i kristalnosti. Sa svakom promjenom u sastavu i / ili strukturi dolazi do promjena i u temperaturam koje označavaju promjenu stanja u masi polimera. Stoga, uslijed degradacije i starenja materijal dolazi do smanjenja molekulskih masa polimera, ali i do pojava novih krajnjih grupa, kao je to vidljivo kod fotooksidacije i temrooksidacije. Zato je osim promjena temperatura važno prati i promjene entalpije koje su posljedica promjena u strukture polimera. Tako se iz promjena entalpija taljenja i kristalnosti određuje stupanj kristalnosti (X) u materijalu kao posljedica promjena strukture, prema jednadžbi (1):

$$X = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m100}} * 100\% \quad (1)$$

Pri čemu je ΔH_{m100} entalpija taljenja polimera sa 100% kristalnosti što je literaturni podatak, a ΔH_{cc} je entalpija hladne kristalizacije.

Jedna prednost korištenja ove metode je da se pri početku analize može napraviti dodatni ciklus grijanja radi brisanja toplinske povijesti materijala, tj. materijal se jednom dovodi do taljenja te zatim u prvobitnu temperaturu i tim činom se „brišu“ razlike svojstava koje su možda nastale usred prethodne termičke obrade materijala.

3. METODIKA

3.1. MATERIJALI

Tijekom eksperimenta korišteni su komercijalni materijali za simuliranje procesa atmosferskog toplinskog starenja, a kojim u okolišu nastaje mikroplastika.

- Poli(etilen tereftalat) (PET), PET boce za vodu, debljina stjenke; 0,25 mm
- Poli(etilen tereftalat) (PET), PET folija, komercijalna, debljine; 0,75 mm



Slika 3.1. Komercijalni uzorci PET boca (B) i PET folija (F) pripremljeni za toplinsko starenje

3.2. TERMOOKSIDATIVNO STARENJE

Provedeno je termooksidativno starenje uzoraka pripremljenih iz PET boca i PET folija u sušioniku, gdje su simulirani toplinski uvjeti atmosferskog starenja. Starenje je provedeno u nekoliko vremenskih perioda; 14 dana, 28 dana i 42 dana, a svaki dan predstavlja jedan ciklus starenja. Ciklus od jednog dana sastojao se: od 16h starenja pri temperaturi od 70 °C, 6 h pri temperaturi od 70 °C u prisustvu povećane vlage i 2h u zamrzivaču na -18 °C. Povećana vlaga je simulirana dodatkom vode zagrijane na 70 °C i dodana je u veliku kristalizirku i ostavljena stajati 4 sata na 70 °C. Uzorci su označeni za PET boce: PET/B/0/C kontrolni uzorak, PET/B/14/C, PET/B/28/C, PET/B/42/C te za PET folije: PET/F/0/C kontrolni uzorak, PET/F/14/C, PET/F/28/C, PET/F/42/C, gdje C označava kombinirano toplinsko starenje.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. FTIR analiza

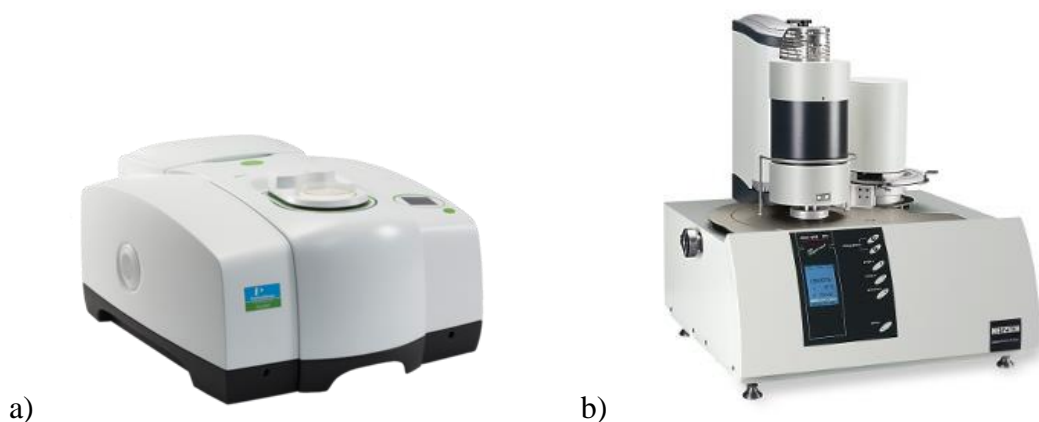
Za karakterizaciju PET uzorka i praćenje procesa degradacije korištena je FTIR spektrometar, PerkinElmer Spectrum One, uzorci su snimljeni ATR tehnikom, prigušene potpune refleksije sa ZnSe kristalom, područje mjerenja 4000 cm^{-1} do 650 cm^{-1} . Uzorak se analizirao u krutom stanju, filmovi PETa.

Karbonilni indeks (C.I.) karakterizira stupanj degradacije, tj. promjenu koncentracije karboksilnih skupina u molekuli polimera te je određen kao omjer intenziteta apsorpcije pika na 1711 cm^{-1} (vibracije veza karbonilne skupine) i na 1404 cm^{-1} (vibracije veza aromatskog prstena) prema jednadžbi:

$$C.I. = \frac{A_{1711}}{A_{1404}} \quad (2)$$

3.3.2. DSC analiza

Za karakterizaciju uzorka PETa mjerenja su provedena na diferencijalnom pretražnom kalorimetru, Mettler Toledo DSC 823eT u 2 ciklusa. Prvi ciklus bio je zagrijanje od 25°C do 280°C , brzinom zagrijanja od $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a koristio se za brisanje toplinske povijesti materijala, podaci nisu korišteni kao rezultati. Drugi ciklu mjerenja proveden je zagrijavanjem od 25°C do 280°C i hlađenjem do 25°C , brzinom zagrijavanja / hlađenja od $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



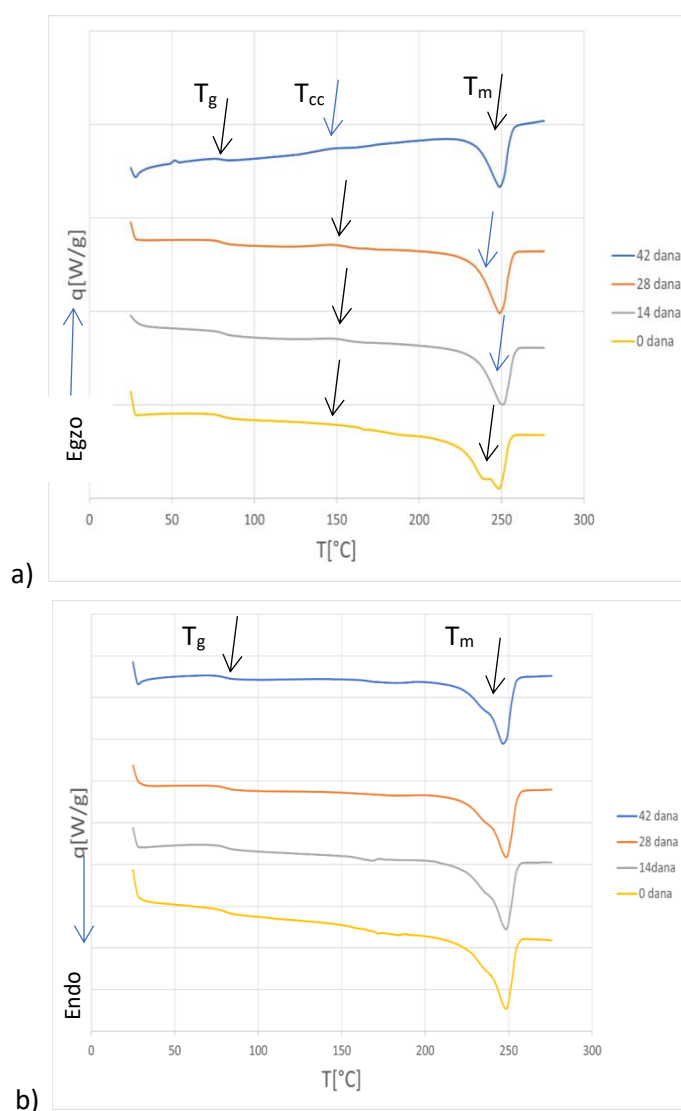
Slika 3.2. a) PerkinElmer Spectrum One FT-IR spektrometar, b) Diferencijalni pretražni kalorimetar

4. REZULTATI I RASPRAVA

Neadekvatno prikupljanje i odlaganje plastičnog otpada, danas predstavlja veliki problem za okoliš. Naime, poznato je da proces razgradnje svih polimernih materijala pa tako i plastičnih materijala u okolišu je dugotrajan, što ima za posljedicu akumulaciju plastike u okolišu. Također, poznato je iz najnovijih istraživanja da s dugotrajnim stajanjem u okolišu dolazi do usitnjavanja, fragmentiranja plastike na manje sitne komadiće, koji se nazivaju mikroplastika [8]. Istraživanja su, također pokazala da mikroplastika (<5mm) dodatno onečišćuje okoliš i predstavlja prijetnju zdravlju ljudi, živim organizmima te ekosustavima. Dijelom jer adsorbira toksične tvari u vodama, a dijelom jer ulazi kao hrana u žive organizme te na kraju završi u hranidbenom lancu ljudi. [11, 12] Stoga, danas se intenzivno istražuje proces nastajanja mikroplastike u okolišu kroz proces starenja. Na starenje plastičnih materijala značajno utječe Sunčevo zračenje, tj. UV zračenje koje je prisutno u manjem udjelu u vidljivom dijelu spektra Sunčeva zračenja te toplina, dok kisik iz zraka predstavlja katalizator razgradnje te se atmosfersko starenje naziva još i fotooksidacija i termooksidacija materijala. [4] Tijekom procesa starenja polimernih materijala bilo pod atmosferskim uvjetima ili simuliranim laboratorijskim uvjetima dolazi do promjene kemijskog sastava polimera jer dolazi do kidanja primarnih kemijskih veza u molekulama polimera. Nastaju produkti razgradnje, kao što su peroksi, hidroperoksi radikali, prema mehanizmu razgradnje (slika 2.6.), a dijelom nastaju i izdvajaju se manje molekule. Takve promjene imaju za posljedicu značajnu promjenu svojstva materijala u odnosu na svojstva prije starenja zbog značajnog snižavanja veličine molekula polimera. Zatim, sa starenjem značajno se povećava krutost i lomljivost, a smanjuje se fleksibilnost i žilavost. Navedena svojstva značajno pridonose fragmentaciji plastičnih materijala i nastajanju mikroplastike.

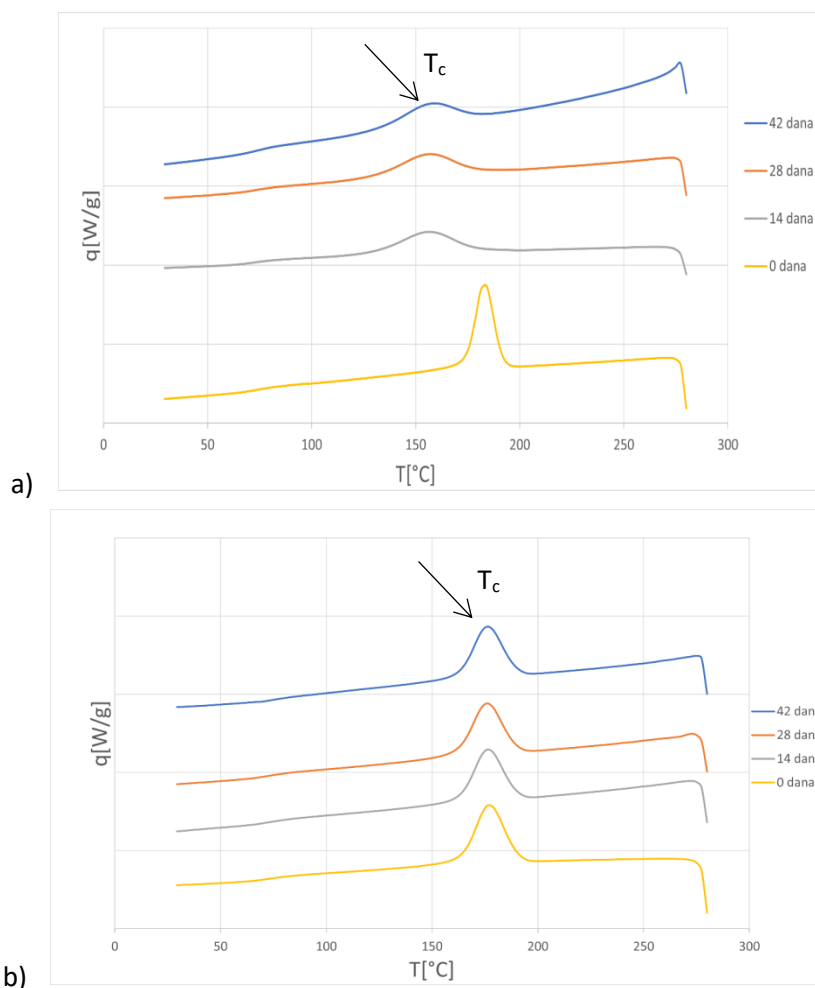
4.1. ANALIZA DSC REZULTATA

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska analiza određivanja temperature i toplinskih tokova povezanih s faznim prijelazima u materijalima, tj. određuje količinu apsorbirane ili oslobođene topline tijekom faznih prijelaza, a razlikuje se zbog promjena u strukturi materijala. DSC analiza omogućava; razlikovanje endotermnih promjena (ΔH_m) od egzotermnih (ΔH_c), određivanje temperature tališta (T_m), temperature kristalizacije (T_c), temperature staklastog prijelaza (T_g) polimernih materijala, kako je to određeno za ispitivane uzorke PET boca i PET folija, a termogrami su dani na slikama 4.1. i 4.2.



Slika 4.1. DSC termogrami uzoraka a) PET boca i b) PET folija toplinski starenih 14, 28, i 42 dana, temperatura taljenja (T_m), staklasti prijelaz (T_g) i hladna kristalizacija (T_{cc})

Na slikama 4.1.a) i 4.2.a) uočen je staklasti prijelaz (T_g) očituje se na DSC krivulji kao pomak osnovne linije u endotermnom smjeru, točne vrijednosti dane su u tablici 4.1. i 4.2. Staklište je temperatura iznad koje amorfni čvrsti polimer poprima visoko elastična gumasta svojstva, postaje fleksibilan, odnosno temperatura ispod koje polimer ima staklasta svojstva, tj. tvrd je i krut. Promjena iz staklenog stanja u gumasto praćena je promjenom toplinskog kapaciteta, ali nema entalpije, nema pojave pika, kako je to vidljivo na krivuljama. Postupnim povećanjem temperature molekule PET polimera, budući da zagrijavanjem dobiju dovoljno energije, prijeći će iz amornog stanja u kristalno stanje, gdje se tada molekule poslože u energetski stabilniju konformaciju. Ovaj prijelaz iz amorfne krutine u kristalnu krutinu praćen je oslobađanjem topline, a poznat je pod nazivom kristalizacija, a vidljiv je na DSC krivulji kao egzotermni pik (T_c), kako je to vidljivo na slikama 4.1b) 4.2b).



Slika 4.2. DSC termogrami uzoraka a) PET boca i b) PET folija toplinski starenih 14, 28, i 42 dana, temperatura kristalnosti (T_c)

S daljnjim porastom temperature, vidljiv je endotermni pik, on označava apsorpciju topline potrebnu za taljenje kristala prisutnih u polimeru, molekule polimera u ovom stanju kreću se nasumično i slobodno, vrlo su pokretne, a maksimum krivulje označava temperaturu taljenja (T_m), slike 4.1. i 4.2. Temperature taljenja (T_m), kao i temperature staklišta (T_g), za obje vrste uzorka, ostale su gotovo ne promijenjene, vidljivo u tablicama 4.1 i 4.2, dakle, nema promjena s vremenom toplinskog starenja.

Tablica 4.1. DSC rezultata za uzorke PET boca; endotermni (ΔH_m) i egzotermni prijelaz (ΔH_c), talište (T_m), kristalište (T_c), staklište (T_g), stupanj kristalnosti (X)

	0 dana	14 dana	28 dana	42 dana
T_m [°C]	247,9	248,2	248,3	247,1
T_g [°C]	80,3	80,0	79,9	80,4
T_c [°C]	185,9	155,9	156,3	156,9
T_{cc} [°C]	/	148,4	147,9	147,2
ΔH_m [J/g]	34,9	33,6	32,5	32,5
ΔH_c [J/g]	36,7	24,7	27,2	22,6
ΔH_{cc} [J/g]	/	1,7	2,5	0,6
X[%]	24,93	22,72	21,44	22,80

Tablica 4.2. DSC rezultata za uzorke PET folija; endotermni (ΔH_m) i egzotermni prijelaz (ΔH_c), talište (T_m), kristalište (T_c), staklište (T_g), stupanj kristalnosti (X)

	0 dana	14 dana	28 dana	42 dana
T_m [°C]	248,0	250,4	248,9	249,1
T_g [°C]	80,2	81,2	80,2	80,1
T_c [°C]	176,8	176,2	175,8	176,1
ΔH_m [J/g]	35,3	29,3	30,9	29,2
ΔH_c [J/g]	39,2	33,4	36,1	33,6
X[%]	25,17	20,93	22,06	20,82

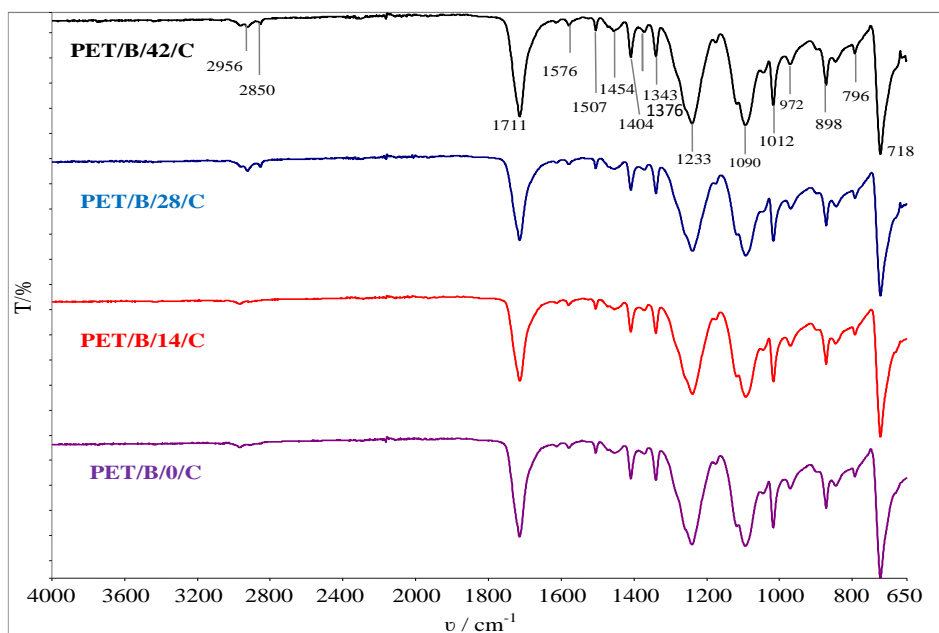
Pretpostavlja se da nije došlo do značajnijih kemijskih promjena jer je starenje provedeno na relativno niskim temperaturama, zagrijavanjem do 70°C i hlađenjem na -18°C u vremenu od 14, 28 i 42 dana, kako bi se simuliralo atmosferski ciklus toplinskog starenja. No, vidljive su značajne promjene temperature kristališta (T_c) za uzorke PET boca, za kontrolni uzorak iznosi 186 °C, a za sve ostale toplinski starene uzorke iznosi ~ 156 °C. Rezultati ukazuju da je došlo do promjena u strukturi molekula PET-a. Također, stareni uzorci PET boca prije glavnog pika taljenja pokazuju egzotermu (ΔH_{cc}) na $T_{cc}=148$ °C (označeno strelicom na slici 4.1a), koja je povezana s postupkom hladne kristalizacije, tablica 4.1.

Ovakvo ponašanje taljenja u skladu je s literaturom [13,14–17], a pripisuje se taljenju kristala nastalih tijekom sekundarne, odnosno primarne kristalizacije, kao rezultat procesa rekristalizacije pri zagrijavanju. Semikristalni polimeri, poput PET-a mogu razviti kristalnu strukturu tijekom hlađenja taljevine ili kad se zagrijavaju iznad staklastog stanja. Tako nastala mikrostruktura značajno utječe na krajnja svojstva polimera, mijenja se elastičnost, propusnost, prozirnost i krutost. Lu i Hay analizirali su učinak fizičkog starenja na brzinu hladne kristalizacije PET-a; uočili su povećanje brzine hladne kristalizacije s fizičkim starenjem, što se pripisuje povećanju gustoće nukleacije. [18] [19] Pojava hladne kristalizacije nije primijećena kod uzoraka PET folije već samo kod uzoraka PET boca.

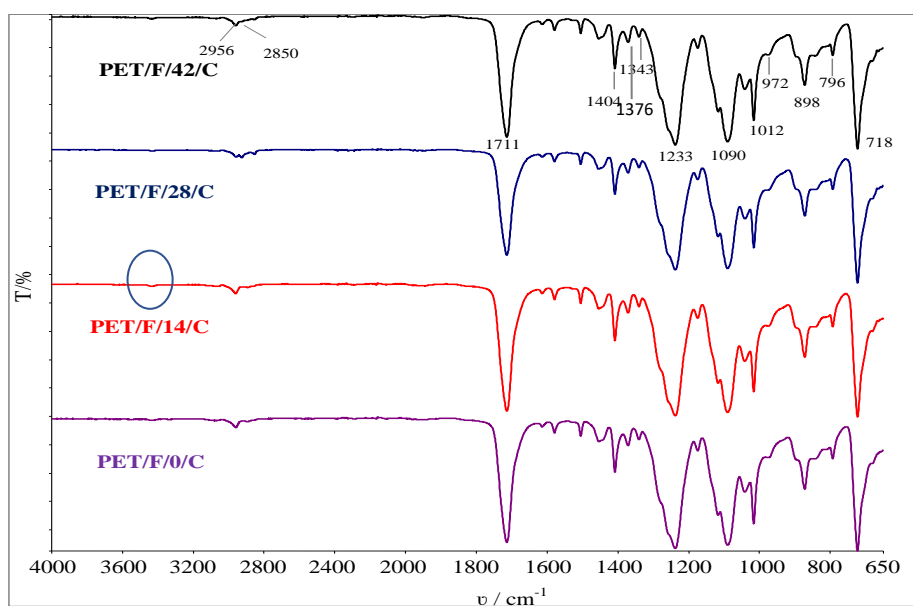
Kada se razmotre vrijednosti entalpije taljenja (ΔH_m) i entalpije kristalizacije (ΔH_c) vidljive su značajnije promjene starenih uzoraka u odnosu na kontrolne uzorke, tablice 4.1. i 4.2. Također, na DSC krivulja na slici 4.2a) za uzorke PET boca, vidljiv je pomak egzoternog pika ka nižim vrijednostima, ali i promjena njegova oblika, a to se očituje u ukupnoj nižoj vrijednosti entalpije kristalizacije (ΔH_c). Jedno od najznačajnijih svojstava semikristalnih polimera, kao što je PET, je to da su dvofazni sustavi jer sadrže i kristalnu i amorfnu fazu, tj. važan je udio kristalnosti, koji se odnosi na ukupnu količinu kristalne komponente u odnosu na amorfnu komponentu [18]. Stoga, za ispitivane uzorke određen je stupnja kristalnosti (X) prema jednadžbi (1), a vrijednosti su dane u tablicama 4.1 i 4.2. Vidljivo je da stupanj kristalnosti, za obje vrste uzoraka opada kod starenih u odnosu na nestarene. Nešto značajniji pad kristalnosti primijećen je za uzorke PET folija (približno 15%) u usporedbi s uzorcima PET boca (približno 10%) u odnosu na početni stupanj kristalnosti kontrolnih, nestarenih uzoraka. Ovaj pad kristalnosti objašnjava se smanjenjem udjela kristalnosti uslijed cijepanja makromolekula s vremenom toplinskog starenja. Proces cijepanja molekula stvara kraće molekule, koje nisu dovoljno velike da njihovi segmenti tvore kristalna područja (kristalnu fazu) zato dolazi do smanjivanja kristalnost u ispitivanim uzorcima. Veći broj kraćih molekula imaju više krajeva po jedinici volumena od dugih molekula, a kako se oni slobodnije kreću od segmenata u središtu molekule, tako se stvara više slobodnog volumena, a posljedica je veći udio amorfne faze. [6] Rezultati ukazuju da je kod obje vrste PET uzoraka (PET boce, PET folije) s vremenom toplinskog starenja (simulirano toplinsko atmosfersko starenje) došlo do razgradnje molekula polimera budući da je došlo do smanjenja stupnja kristalnosti. Na to ukazuje veći udio molekula nižih molekulskih masa, većeg broja slobodnih krajeva molekula i njihove veće pokretljivosti.

4.2. ANALIZA FTIR REZULTATA

Ispitivani uzorci PET boca i folija karakterizirani su FTIR spektrometrom, snimljeni spektri prikazani su na slikama 4.3 i 4.4. Na spektrima su vidljive karakteristični vibracijske vrpce za semikristalni poli(etilen tereftalata) (PET), koje identificiraju kemijski sastav molekula polimera te daju informaciju o prisutnim konformacijama. Detaljna interpretacija vibracijskih vrpca provedena je u skladu s literaturom [20, 6.].



Slika 4.3. FTIR spektri uzoraka PET boca toplinski starenih: 14, 28 i 42 dana

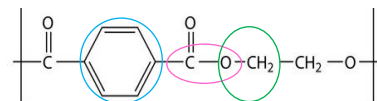
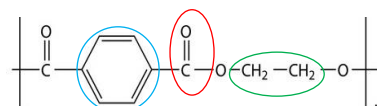


Slika 4.4. FTIR spektri uzoraka PET folija toplinski starenih: 14, 28 i 42 dana

Tako, najveći intenzitet apsorpcije vidljiv je za osnovnu kemijsku strukturu PET molekule, vibracija veza istezanja C= O (karbonilna skupina) iz karboksilne skupine na 1711 cm^{-1} , vibracije veza istezanja C – O također iz karboksilne skupine na 1233 cm^{-1} , oksietilenske skupine (O – CH₂) simetrične vibracije veza istezanja, *cis* konformacija te na 718 cm^{-1} , vibracije C – C veza istezanja i C– H veza savijanja benzenova prstena, tablica 4.3.

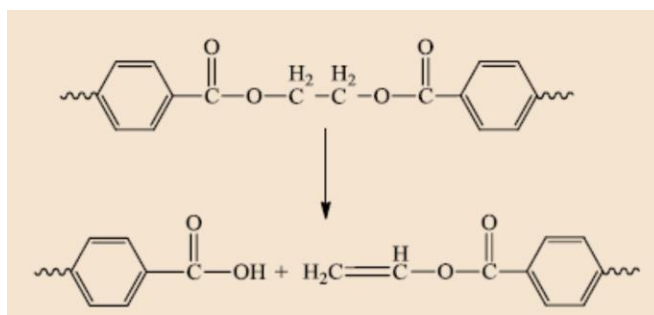
Tablica 4.3. Karakteristične vibracijske vrpce za pojedine veze u molekuli PET polimera

Valni broj (cm ⁻¹)	Skupina	Strukturna formula monomerne jedinice PET-a
1	2956	C–H asimetrične vibracije veza istezanja (iz EG -CH ₂ -)
1	2850	C–H simetrične vibracija veza istezanja (iz EG -CH ₂ -)
2	1711	C= O vibracija veza istezanja karbonilne skupine iz (-COOH)
3	1404	C– C vibracije veza istezanje aromatskog prstena
1	1376	C–H vibracija veza (iz EG -CH ₂ -) <i>cis</i> konformacija
1	1343	C–H vibracija veza (iz EG -CH ₂ -) <i>trans</i> konformacija
4	1233	C – O vibracije veza istezanje esterske skupine iz (-COOH)
1	1090	O– CH ₂ simetrične vibracije veza istezanja <i>cis</i> konformacija
3	1012	C – C veze istezanje i veze savijanje C– H benzenova prstena
1	972	O– CH ₂ asimetrične vibracije veza istezanja <i>trans</i> konformacija
1	898	C–H vibracija veza (iz EG -CH ₂ -)
	796	C– H veze istezanje fenilnog prstena
3	718	C – C veze istezanje i veze savijanje C– H benzenova prstena



Zatim, na spektrima primjećuju se veći broj vibracijskih vrpce, koje karakteriziraju detaljniju strukturu molekule PET-a. Tako, vrpce na 2956 i 2850 cm^{-1} karakteriziraju C –H asimetrične, odnosno simetrične vibracije veza istezanja iz – CH₂ skupine, etilen glikola (EG). Vibracije veza na 1404 cm^{-1} odgovaraju C–C vezama istezanja aromatskog prstena, a vrpce na 1376 i 1343 cm^{-1} odgovaraju C – H vibracija veza iz – CH₂ skupine, etilen glikola, *cis* odnosno *trans* konformacija. Također, važna vrpca nalazi se na 927 cm^{-1} , asimetrična vibracija veza istezanja oksietilenske skupine (O– CH₂), *trans* konformacija. Vrpce koje opisuju

konformacije u molekuli važne su s obzirom na identifikaciju amorfne i kristalne faze u polimeru budući da se *trans* konformacija nalazi isključivo u kristalnoj fazi, a *cis* u amorfnoj. Nadalje, te promjene faza važno je uočiti s aspekta promjene strukture molekula, tj. veličine molekulskih masa do kojih dolazi s vremenom toplinskog starenja PET polimera. To je potvrđeno i analizom DSC rezultata gdje je vidljivo da je došlo do smanjenja kristalnosti. Zatim, analiza FTIR spektara pokazala je da neke glavne vrpce koje karakteriziraju polimer ostaju nepromijenjene, a neke vrpce ukazuju na promjene u funkcionalnim skupinama i ukazuju na termičku degradaciju. Tako, vibracijske veza aromatskog prstena na 1404 cm^{-1} , ne mijenjaju se sa starenjem [23] dok termičko cijepanje esterskih veza u PET rezultira stvaranjem vinil estera i krajnjih skupina karboksilne kiseline (slika 4.5.), kao rezultat osnovne reakcije razgradnje, uz čitav niz produkata malih molekula (slika 2.6.).



Slika 4.5. Osnovni mehanizam termičke razgradnje esterske veze u PETu. [23]

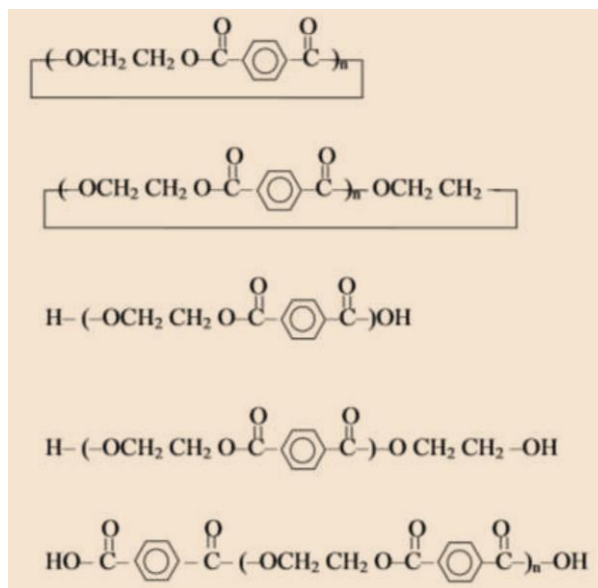
Strukturne transformacije u kojima su prisutne veze razgradnje, kao što su karbonilne skupine, koje su svojstvene PET-u ili one, koje su nastale na polimernoj molekuli, zbog reakcije oksidacije (slika 2.6) nalaze se u području valnih duljina od $1700\text{-}1785\text{ cm}^{-1}$. Stoga, promatran je odnos intenziteta apsorpcije vrpce na $1711\text{ i }1404\text{ cm}^{-1}$ te je određen karbonilni indeks (C.I), koji predstavlja omjer intenziteta apsorpcijskih vibracijskih vrpce karbonilne skupine i aromatskog prstena, tablica 4.4. Vrijednosti karbonilnog indeksa (C.I), za obje vrste PET uzorka, opadaju s vremenom starenja, iako se prema mehanizmu termičke razgradnje očekuje njihov porast budući da razgradnjom nastaju novi krajevi molekula, koji su terminirani karboksilnim skupinama. Naime, u literaturi je potvrđeno da u inicijalnom koraku razgradnje dolazi do pada intenziteta apsorpcije karbonilne skupine, a tek nakon nekoliko mjeseci starenja uočava se rast C.I. [6]. [4], [22]. Razlog tome, pretpostavlja se je što u početnom stupnju toplinske razgradnje, koji je nasumičan i dovodi do cijepanja molekule PET-a i nastajanja vinil estera i karboksilnih krajnjih skupina. Transterifikacijom vinil ester prelaze u vinilni alkohol, koji se brzo transformira u lako hlapivi acetaldehid, također, pritom

nastaju i druge male lako hlapive molekule tijekom razgradnje (slika 4.5.) . Zatim, za proces razgradnje vrlo je važno prisustvo kisika iz atmosfere, koji difuzijom dolazi do molekula te uzrokuje toplinsku oksidaciju, a rezultat su nastali hidroperoksidni spojevi, koji su vrlo nestabilni i brzo se dalje razlažu na alkoksi i hidroksilne radikale [25, 26]. Nastali radikali uzrokuju daljnju razgradnju molekulu polimera zajedno s kisikom, koji taj proces značajno ubrzava. Dakle, promijenjena vrijednosti C.I. ukazuje na promjene u strukturi molekula PET-a, tj. potvrđuje da je došlo do promjene na molekularnoj razini, odnosno da je došlo do termooksidativne razgradnje PET molekula.

Tablica 4.4. Vrijednosti karbonilnog indeksa (C.I.) za uzorke PET boca I PET folija

UZORAK	C.I.	UZORAK	C.I.
PET/B/0/C	13,36	PET/F/0/C	9,65
PET/B/14/C	8,76	PET/F/14/C	10,02
PET/B/28/C	9,63	PET/F/28/C	9,07
PET/B/42/C	8,95	PET/F/42/C	9,41

Kako je simulacija atmosferskog termičkog starenja provedena pri temperaturi od 70 °C i uz povećanu vlagu stoga je za očekivati da su uzorci PET boca i folija dijelom podlegli hidrolizi, koja je dominantni mehanizam cijepanja molekula PET-a, pri nižim temperaturama do 100 °C, (slika 2.6.). [4]. Stoga, na slici 4.4. na spektrima uzoraka PET folija primijećena je nova vrlo mala vrpca na 3400 cm⁻¹, koja označava prisustvo OH i COO skupina, kao posljedica hidrolitičke razgradnje (slika 2.5.). Nadalje, rezultat toplinske degradacije podrazumijeva veliki broj cijepanja makromolekula polimera na molekule nižih molekulskih masa, nastaju oligomeri, spojevi niskih molekulskih masa, slika 4.6. [21] [22].



Slika 4.6. Strukturne formule oligomera nastali tijekom termičke razgradnje PETa. [24]

Oligomeri smanjuju prosječnu molekulsku masu polimera, tako čisti, sintetizirani PET ima oko 0,9 mas.% oligomera, a nakon procesa proizvodnje, koja se odvija na visokim temperaturama (250 °C) to se povećava na 1,3 - 3,0 mas.%. [6] Svako daljnje toplinsko tretiranje polimera dovodi do povećanja količine novo stvorenih oligomera u njegovoj masi. Utvrđeno je da su oligomeri uglavnom ciklički i linearni, kao što je prikazano na slici 4.6. Nastali oligomeri utječu na svojstva polimera, kao na primjer kristalnost, tvrdoću, lomljivost, kao i na sva druga svojstva, a mogu difundirati prema površini PET filmova i utječe na površinska svojstva. Sve navedeno značajno utječe na proces razgradnje i nastajanja mikroplastike, koja u velikoj mjeri nastajanje fragmentiranjem (lomljenjem) plastičnog otpada (PET boda i folija).

5. ZAKLJUČCI

U radu je provedeno toplinsko starenje uzoraka PET boca i PET folija, tijekom starenja simulirano je atmosfersko toplinsko starenje, a proces termooksidativne razgradnje PET polimera praćen je DSC i FTIR tehnikama.

- Iz rezultata DSC analize može se zaključiti da je došlo do promjene strukture molekula PETa s vremenom starenja, tj. da je došlo do kidanja veza u makromolekulama i nastajanja oligomera što se je očitovalo kao sniženje kristalne faze u PET polimeru za obje vrste ispitivanih PET uzoraka.
- FTIR spektri istraživanih uzorka pokazuju da je došlo do razgradnje molekula PET polimera s vremenom toplinskog starenja, kako je to vidljivo iz promjene vrijednosti karbonilnog indeksa (C.I.). Vrijednost C.I. kontrolnog uzorka PET/B/0/C iznosi 13,36 dok uzorka starenog 42 dana iznosi 8,95 što predstavlja pad koncentracije karbonilnih skupina u PETu od 33 %.
- Iz rezultata karakterizacije može se zaključiti da uvjeti kombiniranog toplinskog starenja nisu značajnije utjecali na razgradnju uzoraka PET boca i PET folija budući da je starenje provedeno pri niskim temperaturama i relativno kratko vrijeme.

6. LITERATURA

1. Jukić, A., *Kemija prirodnih i sintetskih polimera*, predavanja, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2012
2. Hrnjak – Murgić, Z., *Prirodni i sintetski polimeri*, Interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2004
3. <https://zeleni-val.com/oznake-na-ambalazi/> (datum pristupa 13.5.2021.)
4. Sanga,T.; Wallis, C. J.; Hill, G.; Britovsek, G. J. P., *Polyethylene terephthalate degradation under natural and accelerated weathering conditions*, Eur. Polym. J. **136** (2020) 109873
5. Loaeza, D.; Cailloux, J.; Santana Pérez, O.; Sánchez-Soto, M.;Maspoch, M. L. *Impact of Titanium Dioxide in the Mechanical Recycling of Post-Consumer Polyethylene Terephthalate Bottle Waste: Tensile and Fracture Behavior*. Polymers **13** (2021) 310. doi.org/10.3390/polym13020310
6. Al-Azzawi, F., *Degradation Studies On Recycled Polyethylene Terephthalate*, Doctoral dissertation, London Metropolitan University, London, 2015. str. 63-71.
7. Hrnjak – Murgić, Z., *Mikroplastika; izvori i nastajanje* , predavanje, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, Zagreb 2020
8. 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** (2020) 125193. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125193
9. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; Vyvyan, J. R.; *Introduction to spectroscopy*, 3rd edition, Thomson Learning publ., Washington, 2001 str. 15-18
10. Pereira, A. P. S.; Silvaa, M. H. P.; Júniora, E. P. L.; Paulaa, A. S.; Tommasinia, F. J., *Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste*, J. Mater. Res.. **20** (2017) 411-420. doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0734
11. Piccardo, M.; Provenza, F.; Grazioli, E.; Cavallo, A.; Terlizzi, A.; Renzi, M., *PET microplastics toxicity on marine key species is influenced by pH, particle size and food variations*, Sci. Total Environ. **715** (2020) 136947.
12. Liu, P.; Qian, L.; Wang, H.; Zhan, X.; Lu, K.; Gu, C.; Gao, S., *New Insights into the Aging Behavior of Microplastics Accelerated by Advanced Oxidation Processes*, Environ. Sci. Technol., **53** (2019) 3579–3588.

13. Badia, J.; Vilaplana, F.; Karlsson, S.; Ribes-Greus, A., *Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermomechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate)*. *Polym. Test.* **28** (2009) 169–175.
14. Kong, Y.; Hay, J., *Multiple melting behaviour of poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer* **44** (2003) 623–633.
15. Masmoudi, F.; Fenouillot, F.; Mehri, A.; Jaziri, M.; Ammar, E. *Characterization and quality assessment of recycled postconsumption poly(ethylene terephthalate) (PET)*. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **25** (2018) 23307–23314.
16. Righetti, M. C.; Laus, M.; Di Lorenzo, M. L., *Temperature dependence of the rigid amorphous fraction in poly(ethylene terephthalate)*. *Eur. Polym. J.* **58**, (2014), 60–68.
17. Wu, H.; Lv, S.; He, Y.; Qu, J.-P., *The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing*. *Polym. Test.* **77** (2019) 105882.
18. Canedo, R. M. R. W. E.; Rabello, M. S., *Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalat)*, *J. Mater. Res.*, **26** (2011) 9
19. Lu, X.; Hay, J. N., *The effect of physical aging on the rates of coldcrystallization of poly(ethylene terephthalate)*. *Polymer* **41** (2000) 7427
20. Lee, C. O.; Chae, B.; Kim, S. B.; Jung, Y. M.; Le, S. W., *Two-Dimensional Correlation Analysis Study of the Photo-Degradation of Poly (ethylene terephthalate) Film, Vibrational Spectroscopy*, **60** (2012) 142-145.
21. Gok A.; Ngendahimana, D. K.; Fagerholm, C. L.; French, R. H.; Sun, J.; Bruckman, L. S., *Predictive models of poly(ethylene-terephthalate) film degradation under multi-factor accelerated weathering exposures.*, *PLoS ONE* **12**(5): e0177614. (2017) <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0177614>
22. Chelliah, A.; Subramaniam, M.; Gupta, R., *Evaluation on the Thermo-Oxidative Degradation of PET using Prodegradant*, *Indian J Sci Technol* , **10** (2017) 1.
23. Turnbull, L.; Liggat, J. J.; MacDonald, W. A., *Thermal Degradation Chemistry Of Poly(Ethylene Naphthalate) – A Study By Thermal Volatilisation Analysis*, *polym. Degrad. Stabil.* **98** (2013) 2244–2258. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2013.08.018
24. Monteiro, C. A.; Macêdo, E. N.; Nascimento, M. H. R.; Freitas, C. A. O.; Junior, J. A. B., *Method for in Control Acetaldehyde Generation in Resin Pet in the Process of Packaging Pre-Forms of Plastic Injection*, *Int. J. Adv.* **5** (2018) 237
25. Parker, D. B. V., *Polymer Chemistry*, Applied Science Publ Ltd, London, 1974.

26. Edge, E.; Hayes, M.; Mohammadian, M.; Allen, N.S.; Jewitt, T. S., *Aspects of Poly(ethylene terephthalate) Degradation for Archival Life and Environmental Degradation*, *polym. Degrad. Stabil.* **32** (1991) 2, str: 131-153
27. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=19231> (Datum pristupa 11. 07. 2021.)

