

Utjecaj višestrukog ekstrudiranja na kristalnu strukturu polipropilena

Buhanec, Dorotea

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:322509>

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

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



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dorotea Buhanec

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2023.

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

Kandidatkinja **Dorotea Buhanec**

Predala je izrađen završni rad dana: 7. rujna 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

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

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

prof. dr. sc. Mirela Leskovic, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

prof. dr. sc. Elvira Vidović, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

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

Završni ispit održat će se dana: 12. rujna 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dorotea Buhanec

**UTJECAJ VIŠESTRUKOG EKSTRUDIRANJA NA KRISTALNU
STRUKTURU POLIPROPILENA**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Zlata Hrnjak-Murčić

doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, rujan 2023.

Zahvala

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Zlati Hrnjak-Murgić na trudu, strpljenju i pomoći prilikom izrade ovog završnog rada te doc. dr. sc. Zvonimiru Katančiću i asistentici Josipi Papac na stručnim savjetima i pomoći tijekom provođenja eksperimentalnog dijela 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.



Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Polimerni materijali	2
2.1.1. Polipropilen	6
2.1.2. Degradacija polimera	8
2.1.4. Mehaničko recikliranje polimera	13
2.2. MIKROPLASTIKA.....	16
2.2.1. Izvori mikroplastike	16
2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš	17
2.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE	20
2.3.1. Infracrvena spektroskopija	20
2.3.2. Rendgenska difrakcijska analiza polimera	23
3. EKSPERIMENTALNI DIO	24
3.1. Materijali i kemikalije	24
3.2. PRIPRAVA UZORKA	24
3.2.1. Mehaničko recikliranje	24
3.3. METODE KARAKTERIZACIJA.....	24
3.3.1. Infracrvena spektroskopija.....	24
3.3.2. Rentgenska difrakcija.....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
4.1. ANALIZA REZULTATA INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE.....	26
4.2. ANALIZA REZULTATA RENDGENSKE DIFRAKCIJE	31
5. ZAKLJUČAK	33
6. LITERATURA	34

SAŽETAK

Plastični se otpad radi povećanja proizvodnje i potrebe za plastikom sve češće može pronaći u okolišu. Njegovom degradacijom dolazi i do formiranja mikroplastike (MP), plastičnih fragmenata manjih od pet milimetara. Ona se lako prenosi kroz prirodu putem vjetra i voda, ali i kroz hranidbeni lanac pa tako predstavlja opasnost za neživi dio okoliša, floru, faunu te, naposljetku, ljude.

Cilj ovog rada bio je proučiti utjecaj višestrukog ekstrudiranja na uzroke polipropilena, termoplastičnog polimernog materijala. Mehaničko recikliranje polipropilena provedeno je na dvopužnom laboratorijskom ekstruderu, a granule su ekstrudirane pri temperaturnom profilu ekstrudera $T = 170/190/190/195/200/200$ °C pri brzini vrtnje pužnog vijka od 50 rpm u četiri ciklusa.

Uzorci dobiveni ekstrudiranjem karakterizirani su infracrvenom spektroskopijom te rentgenskom difrakcijom (XRD). Infracrvena spektroskopija (FTIR) daje informacije o razgradnji uzorka, odnosno pojavi i/ili nestanku karakterističnih funkcionalnih skupina molekule polipropilena, a rentgenskom difrakcijom se utvrđuje strukturna uređenost kristala (homogenost, kristalnost).

Višestrukim recikliranjem uzoraka polipropilena dolazi do pojave novih degradacijskih skupina koje sadrže kisik, a s povećanjem broja ciklusa ekstrudiranja one se rekombiniraju i/ili nestaju. Također, s povećanjem broja ciklusa ekstrudiranja, smanjuje se koncentracija degradacijskih skupina i kristalnost uzoraka, koji su u procesu ostali homogeni.

Ključne riječi: plastika, mikroplastika, polipropilen, ekstrudiranje, degradacija, kristalnost

THE INFLUENCE OF MULTIPLE EXTRUSION ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF POLYPROPYLENE

ABSTRACT

Plastic waste is increasingly found in the environment due to the growing production and demand for plastics. Its degradation leads to the formation of microplastics (MPs), plastic fragments smaller than five millimeters. Microplastics are easily transported through nature via wind and water, and they can also enter the food chain, posing a threat to the non-living environment, flora, fauna, and ultimately, humans.

The aim of this study was to investigate the impact of multiple extrusion processes on the properties of polypropylene, a thermoplastic polymer material. Mechanical recycling of polypropylene was carried out using a twin-screw laboratory extruder, and the pellets were extruded at an extruder temperature profile of $T = 170/190/190/195/200/200$ °C with a screw rotation speed of 50 rpm in four cycles.

Samples obtained through extrusion were characterized using infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD). Infrared spectroscopy provided information about the degradation of the samples, including the appearance and/or disappearance of characteristic functional groups in the polypropylene molecule. X-ray diffraction was used to determine the structural and the fraction of crystallinity (homogeneity, crystallinity).

Multiple recycling cycles of polypropylene samples resulted in the emergence of new oxygen-containing degradation groups, which combined and/or disappeared with an increasing number of extrusion cycles. Additionally, as the number of extrusion cycles increased, the concentration of degradation groups and the crystallinity of the samples that remained homogeneous during the process decreased.

Keywords: plastic, microplastics, polypropylene, extrusion, degradation, crystallinity

1. UVOD

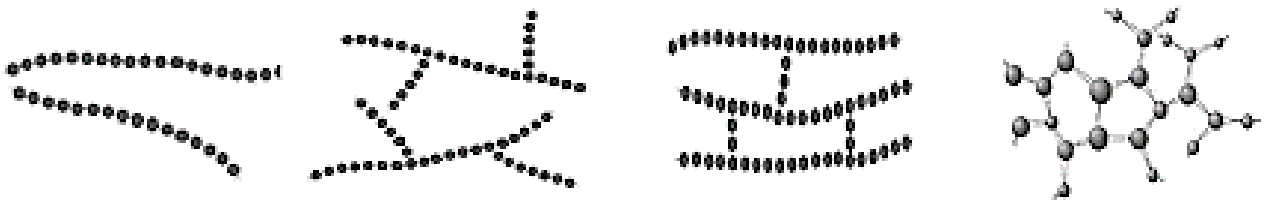
U suvremenom svijetu, polimerni materijali imaju sve veći značaj i postaju temeljni sastavni dijelovi mnogih industrija i svakodnevnog života. Polimerni materijali su složeni spojevi nastali iz polimera - makromolekulskih spojeva sastavljenih od višestruko ponavljanih jedinica, mera, a često se nazivaju plastikom. Posjeduju raznolika svojstva, kao što su lakoća, fleksibilnost, izolacijska svojstva i otpornost na koroziju, što ih čini idealnim za mnoge primjene. Koriste se u medicini i zdravstvu, građevinskoj i automobilskoj industriji, za izradu električne izolacije i plastične ambalaže. Upravo je ovako široko područje primjene polimernih materijala te njihovo neodgovarajuće zbrinjavanje zaslužno za nastajanje vrlo ozbiljnog ekološkog problema jer dolazi do akumulacije plastičnog otpada. Djelovanjem vremenskih utjecaja, poput ultraljubičastog zračenja, biorazgradnje, kemijske oksidacije i fizičke abrazije, polimerni se materijal degradira i fragmentira te nastaju sitne čestice, veličine manje od 5 mm – mikroplastika. Radi svoje veličine i niske mase, mikroplastika je podložna prijenosu kroz okoliš vjetrom, slatkim vodama te morima. Lako može ući u organizme životinja koje žive u navedenim sustavima te uzrokovati probleme s prehranom, unutarnja oštećenja, čak i povišenje razine toksina u tijelu (primjerice, zbog bisfenola A i ftalata). Kroz hranidbeni lanac može dospjeti u ljudski organizam, iako su joj ljudi i direktno izloženi zbog njene prisutnosti u kozmetičkim proizvodima, vodi za piće i zraku. Utjecaj mikroplastike na ljude nije u potpunosti istražen i razjašnjen, no buduća ispitivanja plastičnih materijala doprinijet će pronalasku novih informacija i razvitku tehnologija za zbrinjavanje mikroplastike.

U radu je provedeno ekstrudiranje ambalažnih materijala dobivenih iz polipropilena u četiri ciklusa, a nakon svakog pojedinog ciklusa provodila se njegova karakterizacija. S ciljem identifikacije efekata ekstrudiranja na strukturu polipropilena, koristile su se tehnike infracrvene spektroskopije (FTIR) te rendgenska difrakcijska analiza (XRD).

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Polimerni materijali

Polimerni materijali su tvari sastavljeni od polimera, aditiva i punila. Polimeri (poli (grč. πολυ), mnogo; meros (grč. μέρος), dio) su makromolekule sastavljene od istovrsnih ponavljanih jedinica niskomolekulnih spojeva (monomera) koje su povezane kovalentnim kemijskim vezama. Homopolimeri su sastavljeni od jedne vrste, a kopolimeri od više vrsta monomera. Polimerne makromolekule mogu biti umrežene, granate ili linearne strukture, a oblik molekule ovisi o prostornom razmještanju atoma. Dakle, mogu biti različitog kemijskog sastava i strukture što im ujedno određuje i područje primjene. U današnjici se naziv "polimer" odnosi na sintetske petrokemijske polimere. [1]



Slika 2.1.1.: Strukture makromolekula polimera: linearna, granata, umrežena i mrežasta struktura

[2]

Kako bi se poboljšala svojstva polimernih materijala poput čvrstoće, toplinske provodnosti, kemijske postojanosti i sličnog, polimerima se dodaju aditivi i punila. U slučaju kopolimera, koji se sastoje od različitih i ponavljajućih molekularnih jedinica, naknadno dodane tvari će na neki način doprinijeti njihovom ukupnom kemijskom sastavu. Zbog toga je važno pažljivo kontrolirati količinu i vrste aditiva koji su uključeni jer utječu na promjenu svojstava polimera. Iz tog razloga, spojevi za plastificiranje mogu se dodati polimeru kako bi se smanjila njegova krutost i povećala mogućnost oblikovanja. Plastifikatori se mogu umetnuti između različitih polimernih lanaca. Primjerice, kada se plastifikator, kao što je dioktil ftalat, uvede u polimer polivinil klorida (PVC), smanjuje viskoznost taljevine i povećava njegovu stabilnost na svjetlu. Pruža otpornost na oksidirajuće kiseline, ali također čini polimer osjetljivijim na gljivične kontaminante i korozivna sredstva. Aditivi su i dodaci za pigmentiranje koji se mogu koristiti za promjenu boje polimernog materijala. Primjerice, pigmenti poput čađe ne reagiraju na korozivna sredstva, a karbonatni

pigmenti, poput vapnenca, mogu učiniti materijal osjetljivim na koroziju od anorganskih kiselina. Ti se učinci mogu ublažiti dodatkom vezivnih sredstava, npr. organosilana, koji pomaže nadoknaditi nedostatak veza između pigmenta i molekula polimera. Premda se mnogi nezasićeni polimeri mogu razgraditi utjecajem kisika, dolazi do oslobađanja organskih peroksida. Kako bi se smanjio rizik od mehaničkog i kemijskog propadanja, ovim se polimerima mogu dodati fenolni ili aminski antioksidansi, dok im određeni pigmenti i stabilizatori mogu pomoći u zaštiti od ultraljubičastog svjetla. Neke od uobičajenih skupina aditiva koji se koriste u ove svrhe uključuju:

- 1) fenol (strukture benzenskog prstena spregnutog s hidroksilnom skupinom),
- 2) sekundarne amine koji u svom sastavu uključuju aromatske ugljikovodike (oni su također reaktivni s kiselinama te čine polimere osjetljivima na kiselinsku koroziju),
- 3) stabilizatore, primjerice čađu i hidroksilil benzo fenon, koji smanjuju brzinu fotooksidacije.

Polimerima koji se teško oblikuju svojstva se mogu poboljšati sredstvima za obradu koja sprečavaju lijepljenje materijala za metalne površine i smanjuju količinu energije potrebne za njegovu proizvodnju čime omogućavaju veću jednostavnost obrade. [3] [4]

Svojstva polimera mogu se modificirati i kemijskim reakcijama. Neke od njih uključuju polimerizaciju, umrežavanje, uvođenje funkcionalnih skupina, kopolimerizaciju i razgradnju.

Polimerizacija je naziv za proces sinteze polimera u kojem se monomeri kemijski povezuju u makromolekulu. Razlikujemo različite procese polimerizacija, koje se razlikuju po mehanizmu sinteze. Uvjeti sinteze, kao što su temperatura te odabir katalizatora, omogućuju kontrolu molekulskih masa i strukture polimera, što dovodi do poboljšanih svojstava.

Umrežavanje uključuje stvaranje kovalentnih veza između polimernih lanaca. Proces umrežavanja prilikom prerade gume/ kaučuka naziva se vulkanizacija. Ova reakcija može povećati mehaničku čvrstoću, elastičnost, toplinsku stabilnost i kemijsku otpornost polimera. Uobičajene metode umrežavanja uključuju toplinu, zračenje (UV, gama, elektronski snop) i kemijska sredstva za umrežavanje, katalizatore, tj. umreživače.

Uvođenje specifičnih funkcionalnih skupina na polimernu okosnicu ili bočne lance može se postići različitim reakcijama, kao što su esterifikacija, amidacija, acilacija, oksidacija ili redukcija. Funkcionalizacija poboljšava kompatibilnost, adheziju i reaktivnost polimera s drugim materijalima.

Kopolimerizacija uključuje polimerizaciju polimera iz dva ili više različitih monomera. Uključivanjem različitih monomernih jedinica, kopolimeri mogu pokazati poboljšana svojstva u usporedbi s homopolimerima, kao što su poboljšana fleksibilnost, žilavost ili toplinska stabilnost.

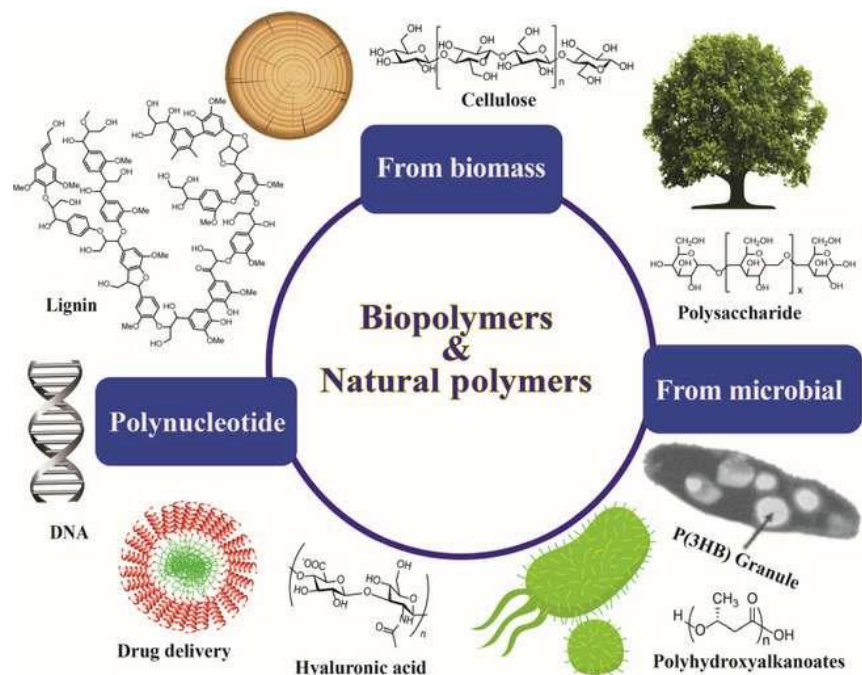
Kontrolirana razgradnja polimera, poput hidrolize, oksidacije ili enzimskih reakcija, može dovesti do modifikacije svojstava polimera, kao što su molekularna masa, biorazgradljivost ili karakteristike površine. To može biti korisno u dizajniranju polimera za specifične primjene. [5][6]

Razlikujemo prirodne te sintetske polimerne materijale i biopolimere. Prirodni polimeri nastaju u prirodi procesom biosinteze, a nakon izdvajanja iz biomase se prerađuju u polimerni materijal. Koriste se za proizvodnju tekstila (pamuk, svila), papira (celuloza), u biomedicini (kolagen, hijaluronska kiselina) i građevinskoj industriji (prirodna guma). Sintetski polimeri su najveća skupina s najširoom primjenom: proizvodnja plastike i plastične ambalaže (PVC, PP), vlakana i tekstila (poliester, najlon), adheziva, boja i premaza, električne izolacije itd.



Slika 2.1.2.: Polietilen niske gustoće, polipropilen i polivinil-klorid [7]

Biopolimeri se sintetiziraju iz monomera koji potječu iz prirode, a njihova specifičnost leži u činjenici da se mogu razgraditi djelovanjem mikroorganizama poput bakterija i gljivica (pri čemu im se smanjuje molekulska masa). [8]



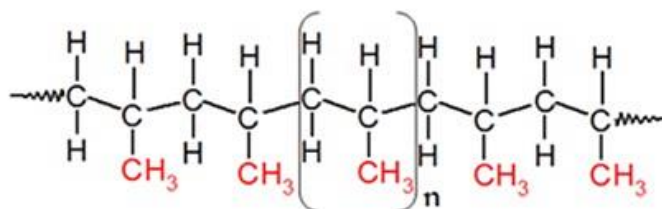
Slika 2.1.3.: Prirodni polimeri i biopolimeri [9]

Tablica 2.1.1.: Primjeri polimernih materijala prema njihovoj klasifikaciji na prirodne, modificirane prirodne te sintetske polimerne materijale.

Prirodni polimerni materijali	Biopolimeri	Sintetski materijali
celuloza	metilceluloza	polietilen niske gustoće (LDPE) polietilen visoke gustoće (HDPE)
prirodni kaučuk (prirodna guma)	modificirani škrob	polipropilen (PP)
prirodne smole	acetilceluloza	polivinil klorid (PVC)
kazein	amidirani pektin	polistiren (PS)
škrob	cis-1,4-poliizopren	poliester (PET)
masna ulja	amidirani kolagen	najlon
silikati	mikrokristalinična celuloza	poliuretani

2.1.1. Polipropilen

Polipropilen (PP) je plastomer sastavljen od linearnih makromolekula čija je struktura prikazana na Slici 2.1.1.1.



Slika 2.1.1.1.: Struktura polipropilena. [10]

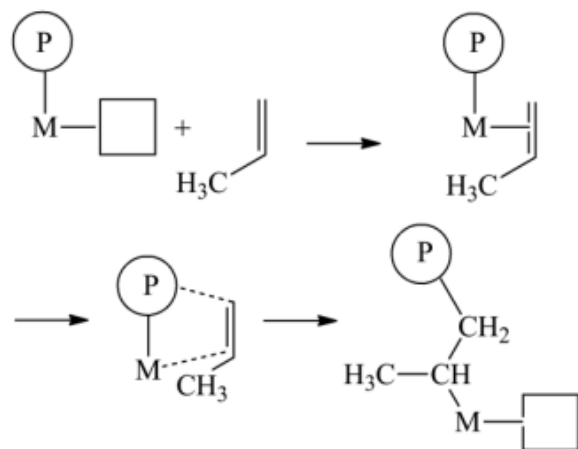
Molekula PP iznimno je pravilne strukture, sve metilne skupine nalaze se na svakom drugom ugljikovom atomu. Makromolekule polipropilena razlikuju se po steričkoj orijentaciji metilnih skupina. Ako su sve metilne skupine jednako orijentirane, polipropilen se naziva izotaktnim, ako je orijentacija statistička, naziva se ataktnim polipropilenom, a naizmjenična orijentacija sugerira sindiotaktni polipropilen.

Polipropilen se proizvodi koordinativnom polimerizacijom, koja je vrlo stereospecifična, uz prikladan (Ziegler – Nattin) katalizator. Ziegler-Nattini katalizatori su:

- Halogenidi organo-metalnih spojeva (dialkil-aluminijevih halogenida) ili prijelaznih metala (TiCl₄, CrCl₃ ili VCl₃).
- Metalocenski katalizatori koji se smatraju novom skupinom Ziegler - Natta katalizatora, a po sastavu su kompleksni metalni spojevi. Vrlo su aktivni i homogeni, a pokazuju topljivost u neutralnim organskim otapalima. Mogu se koristiti kao katalizatori za nastajanje sindiotaktnog polipropilena iz izotaktnog, ali i kod sinteze ostalih granatih poliolefina te polistirena.

Polimerizacija je vrlo osjetljiva na nečistoće (i u malim količinama), osobito na polarne spojeve te ju je potrebno provoditi u inertnoj atmosferi. Sirovina koja se koristi za proizvodnju polipropilena je monomer propilen (propen). Propilen čija je svrha polimerizacija mora biti visoke čistoće, bez vode, kisika i oksida, sumpornih spojeva te diena jer takve molekule djeluju

kao katalitički otrovi. [3] Njegova se polimerizacija provodi u tekućem propilenu, suspenziji, otopini ili u plinskoj fazi. Na Slici 2.1.1.2. prikazan je dio mehanizma polimerizacije propilena. Koordinacijsko mjesto na oktaedarski koordiniranom prijelaznom metalu (M) koje reagira s π -vezom u polipropilemu prikazano je kvadratom, a rastući polimerni lanac prikazan je slovom P.



Slika 2.1.1.2.: Mehanizam adiranja monomera tijekom Ziegler – Natta polimerizacije propilena [11]

Zahvaljujući steričkoj pravilnosti, lanci polipropilena stvaraju spiralnu strukturu, koja pogoduje kristalizaciji, preduvjetu dobrim svojstvima polipropilena poput čvrstoće i tvrdoće, iako neće imati utjecaj na njegovu fleksibilnost. Temperatura tališta polipropilena omogućuje njegovu upotrebu u relativno širokom temperaturnom rasponu - talište čistog izotaktnog polipropilena je na $176\text{ }^\circ\text{C}$, dok je talište tehničkog polipropilena u temperaturnom području od 160 do $170\text{ }^\circ\text{C}$. Čisti polipropilen vrlo je povoljan električni izolator, a to njegovo svojstvo proizlazi iz nepolarnog karaktera njegovih makromolekula. Stabilan je pod djelovanjem organskih otapala, vode i maziva. Podložan je oksidacijskim procesima, kao i većina drugih polimera, te dolazi do oksidacijske degradacije koja je pojačana radi visokih temperatura na kojima se polipropilen prerađuje. Učinak oksidacije može se smanjiti dodatkom antioksidansa, primjerice, supstituiranih fenola i amina. Općenito, inicijatori degradacije su toplina, kisik, ozon, elektromagnetsko i radioaktivno zračenje, mehaničko naprezanje te biološki čimbenici. [3][12]

Polipropilenski se plastični materijali svrstavaju u tri skupine: homopolimeri, kopolimeri s malim udjelom drugih α -olefina i modificirani polipropilen s punilima (azbest, talk, kalcij-karbonat,

staklena ili grafitna vlakna). U praksi se primjenjuje oko stotina vrsta polipropilena koje se međusobno razlikuju prema vrsti i količini komonomera, dodataka i punila te prema molekularnoj masi. Kristalna struktura polipropilena predstavlja ključnu ulogu u njegovim mehaničkim i fizikalnim svojstvima, što pridaje veliku važnost proučavanju utjecaja različitih postupaka obrade na istu. Najčešći načini prerade polipropilena su injekcijsko prešanje i ekstrudiranje. Ekstrudiranjem se kontinuirano preoblikuje rastaljeni polimer, što čini osnovu prerade polimernih materijala – zato je ekstrudiranje najprošireniji preradbeni process po pitanju polimera. Polipropilen se tako prerađuje u materijal različitih oblika kao što su folije, ploče, vrpce, cijevi i vlakna. Međutim, ekstrudiranje može značajno utjecati na strukturu polipropilena te se pretpostavlja da će radi tog procesa, koji se odvija na visokim temperaturama, zaista doći do strukturnih promjena, a tako izmijenjena, oslabljena struktura polimera doprinijet će ubrzanom procesu nastajanja mikroplastike (MP) jednom kad je ambalaža odbačena u okoliš. Premda se čovječanstvo oslanja na upotrebu plastike od početka razvitka industrije, a u današnjici sve više, takve se čestice, manje od pet milimetara u promjeru, sve češće akumuliraju u okolišu. Ciljevi znanstvenih istraživanja mikroplastike stoga uključuju poboljšanje pristupa uzorkovanju i karakterizaciji mikroplastike, razumijevanje njene biološke aktivnosti i zdravstvenih rizika za organizam i ekosustav.

Radi kemijske i toplinske otpornosti te općenite postojanosti, polipropilen se upotrebljava kao konstrukcijski materijal za različita postrojenja ili za spremnike za kemikalije, zatim u medicinskim uređajima, automobilskoj industriji i za proizvodnju ambalaže. [3][12][13][14]

2.1.2. Degradacija polimera

Degradacija ili razgradnja polimera je kemijski oksidacijski proces u kojem dolazi do cijepanja primarnih kemijskih veza u molekuli. Posljedice su promjena veličine molekularnih masa i strukture, inicirane kemijskim, toplinskim, mehaničkim, biološkim ili drugim utjecajima, a najčešći je slučaj kombinacija različitih utjecaja uz prisustvo kisika. [13][14]

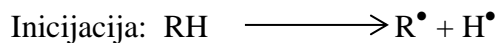
Tablica 2.1.2.1.: Čimbenici koji utječu na degradaciju te vrsta razgradnje koju uzrokuju.

Čimbenik	Razgradnja
toplina	toplinska razgradnja
kisik	oksidacijska razgradnja
ozon	ozonizacijska razgradnja
elektromagnetsko zračenje	fotokemijska razgradnja
radioaktivno zračenje	ionizacijska razgradnja
mehaničko naprezanje	mehanička razgradnja
biološki čimbenici	biorazgradnja

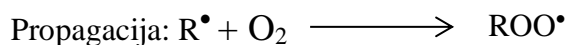
TOPLINSKA RAZGRADNJA

Uz određeni inicijator razgradnje, poput topline, oksidacijski procesi koji se odvijaju na zraku dobivaju naziv termooksidacija. Toplinska razgradnja polimera odvija mehanizmom slobodnih radikala, lančanom reakcijom. U inicijaciji, uz inicijator razgradnje – toplinu, nastaju slobodni radikali, a u reakciji propagacije dolazi do pucanja primarnih veza i smanjenja molekulske mase. Reakcija terminacije se može odviti kombinacijom ili disproporcioniranjem dvaju radikala pri čemu nastaju segmenti polimernih molekula.

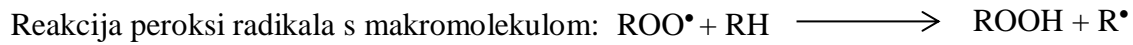
Mehanizam toplinske razgradnje polimera:



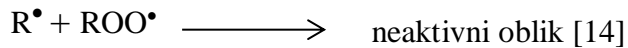
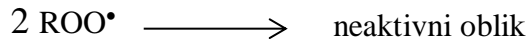
R^\bullet je radikal polimerne makromolekule, H^\bullet je slobodni radikal vodika, a inicijator je toplinsko zračenje ($h\nu$) ili toplina (Δ).



Kisik sa slobodnim radikalom daje peroksi radikal u brznoj reakciji. Peroksi radikal je vrlo reaktivan te napada C-H vezu u novoj makromolekuli polimera.

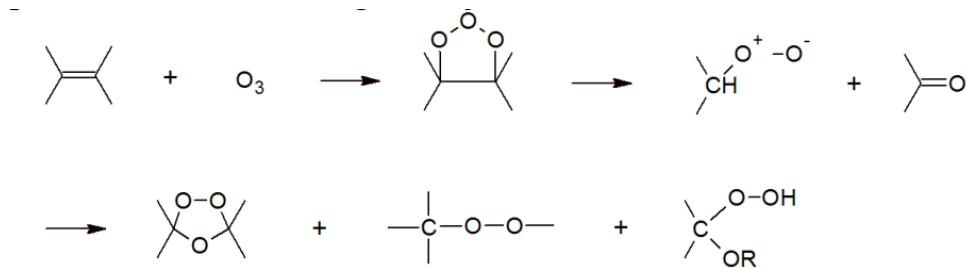


U fazi terminacije reagiraju nastali radikali te formiraju inertne produkte.



OZONIZACIJA

Ozonizacija je proces do kojeg dolazi u prisutnosti ozona, bez kojeg proces staje, na površini polimera. Izravnom adicijom ozona na dvostruku vezu nastaje molozonid koji se zatim pregrađuje u vrlo reaktivni ozonid. Veću otpornost prema djelovanju ozona pokazuju zasićeni polimeri, dok su nezasićeni, poput polibutadiena i poliizoprena vrlo podložni ozonizaciji. [14]

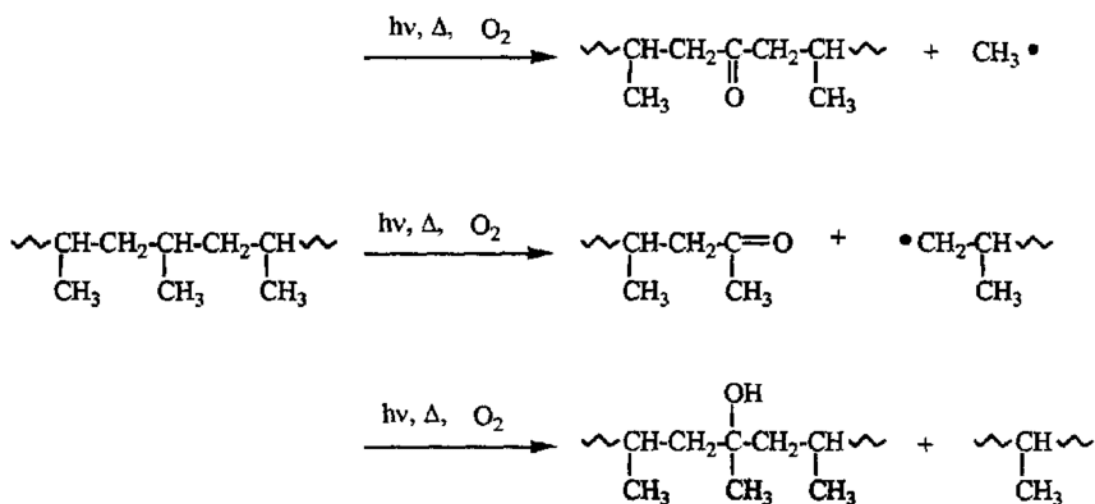


Slika 2.1.2.1.: Općeniti mehanizam ozonizacije. [14]

FOTOKEMIJSKA RAZGRADNJA

Fotokemijska je razgradnja proces pod utjecajem elektromagnetskog zračenja pri čemu materijal apsorbira svjetlosnu energiju (o čijem intenzitetu ovisi stupanj razgradnje). Posljedica apsorpcije svjetlosne energije je kidanje polimernih lanaca, obično na površini materijala. U prisustvu

kisika, nakon inicijacije apsorpcijom energije, dolazi do oksidacije polimera – fotooksidacijska degradacija. [8]



Slika 2.1.2.2.: Fotooksidacijska degradacija polipropilena uzrokovana UV zračenjem. [8]

IONIZACIJSKA RAZGRADNJA

Zračenjem rentgenskim ili gama-zrakama dolazi do ionizacije i izbacivanja elektrona iz polimera čime se on prevodi u pobuđeno stanje. Prilikom ionizacijske razgradnje najčešće dolazi do cijepanja C-H veza, a kod polimera rezultira pucanjem bočnih lanaca, stvaranjem umrežene strukture ili izdvajanjem vodika. Primijenuje se upravo radi stvaranja umreženih struktura jer se umrežavanjem povećava molekulska masa polimera te se poboljšavaju njegova toplinska i mehanička svojstva. [14][15]

MEHANIČKA RAZGRADNJA

Utjecajem mehaničke sile na polimer prilikom prerade generira se mehanička energija te dolazi do promjena u nadmolekularnoj strukturi, pucanja veza u makromolekuli, promjene mehaničkih svojstava, smanjenja čvrstoće i kristalnosti te razaranja umreženosti. [14][15]

BIORAZGRADNJA

Biorazgradnjom polimera koji su podložni enzimatskom djelovanju bakterija i gljivica dolazi do njihovog potpunog razlaganja. Prilikom biorazgradnje ne nastaju polimerni fragmenti, već

polimeri u potpunosti nestaju iz okoliša, a produkti uključuju ugljikov dioksid, biomasu i vodu ili metan. Stupanj biorazgradnje ovisi o svojstvima polimernog materijala, strukturi (koja ima utjecaj i na djelovanje enzima), kristalnosti, topljivosti.

Faze biorazgradnje polimernih materijala kategorizirane su u četiri stupnja: (bio)propadanje, (bio)fragmentacija, asimilacija i mineralizacija. Prvi pokazatelj biorazgradnje je (bio)propadanje, u kojem mikroorganizmi fragmentiraju makro materijale na male frakcije (mikro, sub-mikro). Druga faza je biofragmentacija - katalitički agensi (npr. enzimi) koje izlučuju mikroorganizmi postupno smanjuju molekulsku masu biopolimera. Asimilacija se događa u citoplazmi kada se molekule proizvedene u depolimerizaciji integriraju s mikrobnim metabolizmom za proizvodnju energije, biomase i drugih metabolita. Završna faza, mineralizacija, događa se istovremeno s asimilacijom te se tijekom nje organski materijal pretvara u jednostavnije molekule koje mogu apsorbirati i okoliš i mikroorganizmi. [16]

2.1.3. Recikliranje polimernih materijala

Ciljevi recikliranja polimernog otpada su smanjenje upotrebe prirodnih resursa i količine otpada te zaštita okoliša. Potrošnja resursa za primarnu proizvodnju trebala bi biti veća od one za recikliranje otpadnih materijala jer u suprotnom recikliranje nema gospodarsko ni ekološko opravdanje. Dodatna ulaganja proizlaze iz energetske potrebe premda je potrebno uložiti energiju za prijevoz i sakupljanje otpada. Kako bi se smanjio trošak transporta, mogu se skupljati i ostale vrste otpadnih materijala (metal, papir), a u reciklažnom postupku će se tada provesti razdvajanje.

Pojam „recikliranje“ odnosi se na ponovnu uporabu plastičnog otpada, dakle, provodi se vraćanje polimera ponovo u proizvodni ciklus, depolimerizacija i nastajanje polaznih komponenata - monomera. Nakon upotrebe, proizvod se reciklira ili odlaže na odlagalište otpada. Načini recikliranja ili oporavka plastičnog otpada su: materijalni, kemijski, energijski, otopinski oporavak te biorazgradnja – kompostiranje.

Termičkom preradom polimera, odnosno recikliranjem, dolazi do neželjenih degradacijskih procesa: toplinske degradacije, termo – oksidacijske degradacije i depolimerizacije. Recikliranom se polimeru određuju fizikalno-mehanička svojstva (prekidna čvrstoća, temperatura taljenja, temperatura staklišta, žilavost te modul elastičnosti) čime se on karakterizira. Zagrijavanje

polimera iznad temperature staklišta može prouzročiti rekristalizaciju koja povišuje točku taljenja, a dovodi i do promjene svojstava poput tvrdoće, čvrstoće, prekidne čvrstoće i optičkih svojstava.

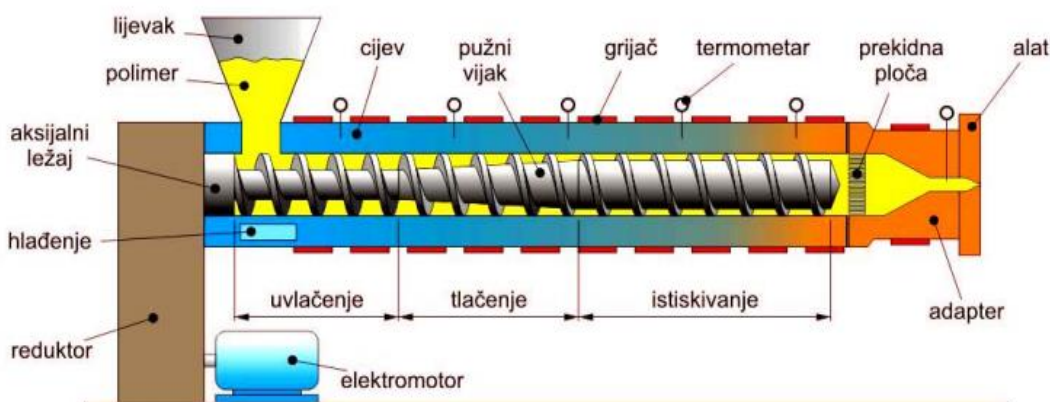
Kemijskim se recikliranjem polimerni otpad pretvara u polaznu sirovinu, monomer, čime se mijenjaju funkcija i oblik proizvoda radi promjene molekulske strukture. Plastični i gumeni materijal može se razgraditi do niskomolekulskog produkta za korištenje u rafinerijama. Kemijski se recikliraju plastomeri, duromeri i elastomeri postupcima pirolize, hidriranja i rasplinjavanja. Priprema plastičnog otpada za kemijsko recikliranje uključuje čišćenje, oslobađanje od primjesa te degradacijsko ekstrudiranje (razgradnja otpada u niskomolekulske taljevine niske viskoznosti). [17][18]

2.1.4. Mehaničko recikliranje polimera

Mehaničko recikliranje oblik je recikliranja polimera koji pridonosi smanjenju nastajanja otpada i zaštiti okoliša. Zasniva se na toplinskoj preradi polimernih materijala, taljenjem, tj. ekstrudiranjem kako bi se dobili novi polimerni proizvodi. Mehaničko recikliranje može se podijeliti na: primarno recikliranje čistog plastičnog otpada u svrhu ponovne prerade i sekundarno recikliranje već upotrijebljenog proizvoda. Primarno recikliranje uključuje upotrebu navedenog čistog plastičnog otpada i otpada s proizvodne linije. Pri recikliranju, tlak i temperatura mogu pridonijeti termomehaničkoj razgradnji otpada, čime posljedično dolazi do promjene molekulskih masa. Pri visokim temperaturama se molekulska masa snižava, a kod nižih temperatura ne dolazi do većih promjena. Sekundarnim recikliranjem recikliraju se homogeni i heterogeni otpad, a podrazumijeva opravak polimernog otpada nakon korištenja. Svojstva polimera koji su reciklirani sekundarno ovisit će o proizvodnoj prošlosti polimera i načinu reciklaže. Potencijalno može doći i do fotooksidacije, a time i razgradnje čime se gube određena svojstva polimernog materijala. Kod recikliranja heterogenih polimernih materijala osnovni je problem nemješljivost različitih polimera: PE, PVC, PET. Zato se pri recikliranju heterogenog polimernog otpada često dodaje treći polimer (kopolimeri, graft kopolimeri), u manjim količinama, kako bi se povezali nekompatibilni polimeri. Recikliranje homogenog polimernog otpada odnosi se na recikliranje samo jedne vrste polimera. Oprema potrebna za recikliranje homogenog otpada sastoji se od postrojenja za mljevenje, pranje i ekstrudiranje/peletiranje,

nastajanje perli. Dobivene perle se zatim ponovo mehanički recikliraju. Recikliranje heterogenog polimernog otpada podrazumijeva recikliranje više različitih vrsta polimernih materijala zajedno pri čemu dolazi do stvaranja novog materijala. Svojstva ovakvih materijala mogu se poboljšati dodavanjem određenih polimera, ali i umrežavanjem (povećava žilavost i savitljivost). Postrojenja za preradu heterogenog otpada nemaju fazu ekstrudiranja i tabletiranja. Materijali dobiveni recikliranjem heterogenog polimernog otpada imaju loša mehanička svojstva te se proces za njihovo recikliranje razlikuje od onog za homogeni otpad - proizvodi moraju biti izrađeni tijekom faze recikliranja. Proces heterogenog recikliranja koristi se za izradu predmeta velikih dimenzija, npr. ograda.

Ekstruzija je kontinuirani proces oblikovanja protiskivanjem taljevine (kroz mlaznicu) koja se hlađenjem na zraku ili vodi očvršćuje. Ekstrudiranje služi za preradu plastomera, a njegova je svrha dobivanje različitih proizvoda (cijevi, štapovi, folije, vlakna) te izolacija električnih kablova. [19]



Slika 2.1.4.1.: Shematski prikaz ekstrudera. [19]

Umješavanje u ekstruderu također se provodi kontinuirano – polimerni se materijal zagrijava i tali te se pomoću pužnog vijka transportira do dize kroz koju se taljevina istiskuje u kalup u kojem poprima oblik proizvoda. Pužni je vijak smješten unutar cilindra koji se zagrijava grijачima, a kanali za hlađenje omogućavaju održavanje zadane temperature. Također, služi za

transport materijala kroz cilindar i homogenizira rastaljenu smjesu polimera i aditiva. Na jednoj strani ekstrudera smještena je hranilica kroz koju se dozira material, a na drugoj je mlaznica kroz koju se istiskuje taljevina; nakon ovog procesa slijedi hlađenje. Pri ekstrudiranju polimernih materijala u obzir se uzimaju vrsta polimera, omjer kompresije, stupanj razgradnje, veličina granula i ponašanje pri taljenju. Nakon izlaska iz dize, dolazi do trenutnog porasta gustoće ekstrudata radi prethodnog elastičnog istezanja. Elastično istezanje može izazvati napuknuća ili deformacije u obliku uslijed velike brzine rotacije pužnog vijka. Zone ekstrudiranja se mogu podijeliti u zonu punjenja, zona stlačivanja i istiskivanja zona. U zoni punjenja pužni vijak uvlači polimer i transportira ga do zone stlačivanja gdje vijak stlačuje uvučeni polimer i pretvara ga u rastaljenu masu na temperaturi taljenja. U istisnoj zoni pužni vijak istiskuje izmiješanu, homogeniziranu taljevinu. Pogonske su značajke temperatura hlađenja i grijanja te rotacija pužnog vijka koja ovisi o viskoznosti taljevine. Viskoznost se smanjuje povećanjem brzine rotacije pužnog vijka, a ovisi i o temperaturi, razlici tlakova te volumenu.

Provođenjem procesa prerade polimera mijenja se agregatno stanje materijala iz krutine u taljevinu. [19]

2.2. MIKROPLASTIKA

„Mikroplastika“ je naziv korišten za opisivanje svih čestica manjih od 5 mm. [20]
Plastične čestice se prema veličini karakteriziraju na:

- makroplastiku (MAP) > 25 mm
- mezoplastiku (MEP) 5–25 mm
- mikroplastiku - velika (LMP) 1–5 mm; mala (SMP) 1 µm–1 mm
- nanoplastiku (NP) < 1 µm. [21]

U okolišu je prisutna u različitim oblicima, uključujući sfere, fragmente i vlakna. Većina mikroplastike (uz izuzetak namjerno proizvedene) nastaje zbog degradacije plastike većih dimenzija (makroplastika). Mikroplastika se s vremenom fragmentira u sve manje krhotine, na kraju postajući nanoplastika, stoga je ona uglavnom prijelazno stanje između makrokrhotina i nanomaterijala. Plastika (time i mikroplastika) razlikuje se po kemijskom sastavu, fizičkom obliku, veličini i teksturi. Ove karakteristike se mogu mijenjati tijekom upotrebe i nakon odbacivanja. Velika raširenost mikroplastike u različitim dijelovima okoliša; tlu, morskoj vodi te slatkim vodama, zraku i hrani, potiče na provođenje ispitivanja njenog utjecaja na ekosustave i ljudsko zdravlje. [22]

2.2.1. Izvori mikroplastike

Mikroplastika se dijeli na primarnu i sekundarnu. Primarnom mikroplastikom se smatraju sitne plastične čestice koje izravno ulaze u okoliš. Uključuje plastične dijelove, tj. mikrozrnca iz zaštitnih, toaletnih i kozmetičkih proizvoda te industrijskih abraziva. Mikrozrnca se također koriste u sredstvima za čišćenje, premazima i bojama. Posebnost primarne mikroplastike je u tome što se takve čestice sastoje od poliolefinskih polimera koji se lipofilne prirode zbog čega imaju potencijal adsorpcije štetnih kemikalija iz vodenih tijela na svojoj površini. Sekundarna mikroplastika nastaje fragmentacijom veće plastike tijekom uporabe (npr. čestice trošenja s

guma, ribarske mreže, plastične vrećice i boce i razne vrste odbačenog plastičnog materijala) ili nakon odlaganja.

Poluživot plastike u okolišu varira ovisno o vrsti polimera i uvjetima okoline, a kreće se u trajanju od dana do stoljeća. Većina plastične fragmentacije događa se na kopnu zbog viših temperatura okoline, sila trenja i izloženosti UV zrakama; kemijska oksidacija polimera kao rezultat izlaganja sunčevoj svjetlosti često je najefektivnija. [20][21]

Tablica 2.2.1.1.: Izvori primarne i sekundarne mikroplastike

Primarna mikroplastika	Sekundarna mikroplastika
sintetički tekstilni materijali	plastika korištena u svrhu pakiranja
automobilske gume	LDP (polietilen niske gustoće) – koristi se za suzbijanje korova, povećanje temperature i zadržavanje vode u usjevima
sastojci za proizvodnju plastičnih proizvoda – pretprodukcijaska plastika	PS (polistiren) vlakna od 5 do 15 mm - koriste se u hortikulturi kao aditiv za kompostiranje
čestice nastale radi tvorničke proizvodnje plastike i granulat preostao nakon recikliranja	fragmenti nastali radi utjecaja vjetra i morske vode

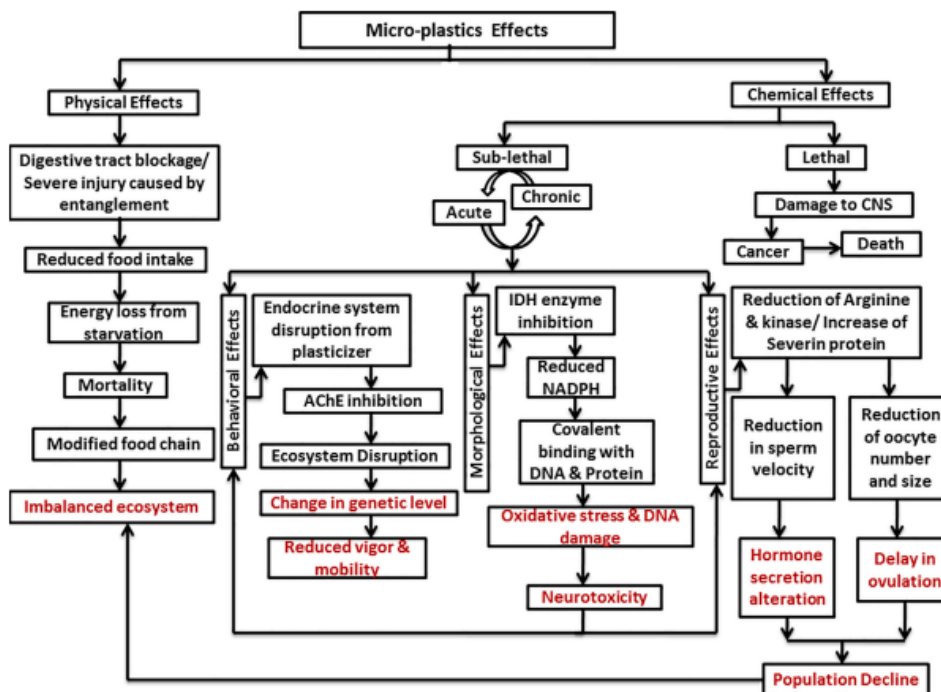
2.2.2. Utjecaj mikroplastike na okoliš

Mikroplastika je vrlo lagana, stoga se brzo i u velikim količinama može osloboditi u okoliš. Nakon dolaska u okoliš može se prenositi vjetrom, isprati s tla, primjerice zbog otjecanja oborinske vode, i ući u vodeni okoliš. [20]

Čestice manje gustoće prenose se zrakom kao posljedica disperzije s odlagališta. Nakon ispuštanja u okoliš, vjerojatne sudbine MP su fragmentacija, nakupljanje u tlu, plutanje vodenim putovima, sedimentacija i taloženje na obali. Moguć je i ulazak u organizme te prijenos s jedne razine hranjenja (trofičke razine) na drugu putem hranidbenog lanca. U tlu, radi manjka svjetlosti i kisika mikroplastika može postojati više od 100 godina. Osim toga, MP dolazi u doticaj s

raznolikom faunom tla, a negativni učinci ove interakcije mogu uzrokovati štetne zdravstvene implikacije te poremetiti biološke procese u tlu. Na primjer, gujavice su sposobne za transport mikroplastike u svim smjerovima, što uzrokuje strukturne promjene u tlu i disfunkciju njegove agregacije. Kod kralješnjaka, utjecaj toksičnih kemikalija iz MP kao što su ftalati i bisfenol A uzrokuje endokrine disfunkcije zbog androgenih učinaka. Procesi poput vodoopskrbe, erozije, bacanja smeća i plastičnog malčiranja smatraju se temeljnim uzrocima mikroplastike u tlu.

Velike količine čestica MP uglavnom se odvođe iz kopnenog okoliša kroz slatkovodne kanale kao što su rijeke i estuariji te dolaze u more. Dio ostaje na plažama i u plićacima, a dospjevaju i do velikih dubina gdje se akumuliraju u morskim beskralješnjacima plaštašima. MP hranjenjem ulazi u mnoge vodene organizme, primjerice pelagičke vrste poput fitoplanktona i zooplanktona. Time je omogućeno kretanje mikroplastike kroz hranidbeni lanac, ali i apsorpcija njenih potencijalno toksičnih komponenata te prijenos u ostale trofičke razine putem biomagnifikacije. Ribe, kao sekundarni potrošači, mogu unijeti mikroplastiku u organizam izravno ili putem prehrambenog lanca – fragmenti mikroplastike pronađeni su u njihovim želucima, ustima i škrgama.



Slika 2.2.2.1.: Utjecaj mikroplastike na žive organizme [23]

Izvori poput paste za zube, proizvoda za čišćenje i kozmetike smatraju se vjerojatno najvećim uzročnicima stupanja ljudi u kontakt s mikroplastikom. Najzastupljeniji su polipropilen i polietilen tereftalat. Ljudi mogu konzumirati razne vrste MP kroz hranidbeni lanac te se pretpostavlja da bi 50% svjetske populacije moglo imati takve čestice u svom organizmu.

Mikroplastika, dakle, stvara prepreku normalnom funkcioniranju ekosustava te bi se daljnjim istraživanjima trebala detaljnije razjasniti njen učinak na okoliš. [24][25]

2.3. TEHNIKE KARAKTERIZACIJE

Karakterizacija materijala uključuje utvrđivanje vrste, kemijskog sastava i strukture materijala te određivanje njegovih svojstava. Svojstva materijala osnovni su parametri prema kojima se određuje područje njihove primjene, a dijele toplinska, kemijska, mehanička, fizikalna, električna i optička svojstva. Karakterizacija materijala omogućuje određivanje kvalitete materijala, praćenje proizvodnog procesa, razvoj novih materijala i istraživanje područja njihove primjene. Metode karakterizacije materijala su standardizirane i normirane. Današnje su tehnike karakterizacije precizne, brze i osjetljive, a dijele se na:

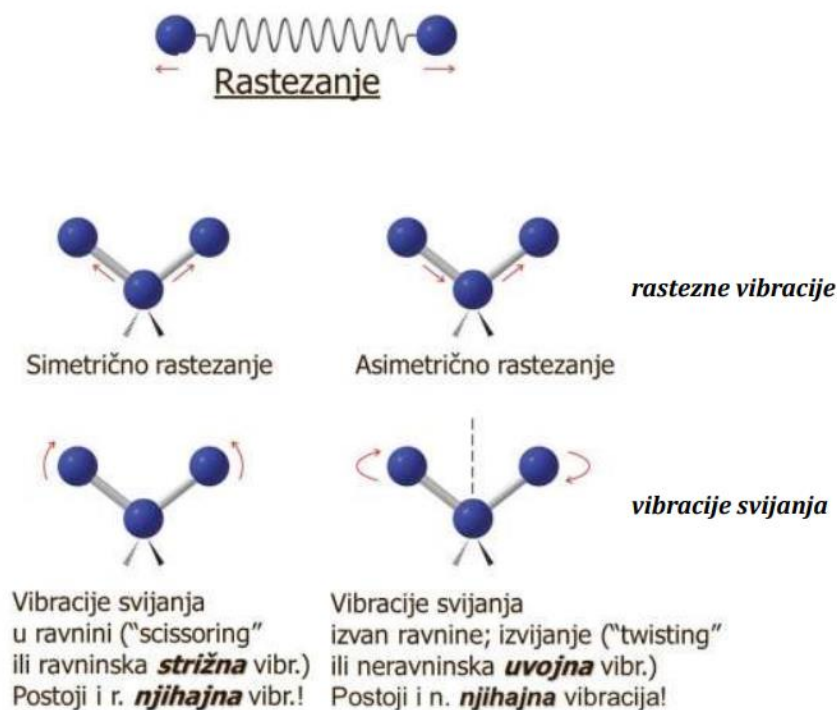
- Spektroskopske – nuklearna magnetska rezonancija (NMR), infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom signala (FTIR), UV spektroskopija, za određivanje kemijskog sastava i položaja molekule u prostoru
- Toplinske – diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC), termogravimetrijska analiza (TGA), dinamičko mehanička analiza (DMA), za određivanje staklišta, kristališta, tališta, modula elastičnosti i viskoznosti
- Mikroskopske – pretražna i transmisijska elektronska mikroskopija (SEM i TEM), koje daju informacije o morfologiji materijala
- Mehaničke - test naprezanja, žilavosti, tvrdoće
- Rendgenska difrakcija – XRD, za određivanje kristalnosti i morfologije

Prilikom karakterizacije polimera, bitno ih je opisati prema kemijskom sastavu, strukturi lanaca, veličini i raspodjeli molekulskih masa, kristalnosti, amorfности i morfologiji. Uzorak potreban za karakterizaciju priprema se sukladno njegovoj vrsti i stanju (otopina, film, prašak) i tehnici koja se koristi za karakterizaciju. [26]

2.3.1. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena (IR) spektroskopija instrumentalna je metoda za detekciju i identifikaciju funkcionalnih skupina koje su prisutne u molekuli. Gotovo svaka molekula, organska ili

anorganska, čiji su atomi vezani kovalentnom vezom apsorbira različite frekvencije elektromagnetskog zračenja u infracrvenom dijelu elektromagnetskog spektra – upravo je ova činjenica osnova infracrvene spektroskopije, kod koje je primarni izvor zračenja toplina. IR spektar predstavlja snimku apsorbiranog svjetla kao funkciju valne duljine. Apsorbirano je ono svjetlo čija se frekvencija podudara s frekvencijom vibracija veze u molekuli. Svakoj vezi, tj. funkcionalnoj skupini u molekuli odgovara različita frekvencija infracrvenog zračenja zbog razlike u njihovim energijama veze te se zato dobiva karakteristični apsorpcijski maksimum (pik) na spektrogramu za svaku vezu, odnosno funkcionalnu skupinu. IR spektrofotometar bilježi sljedeće vrste vibracija: rastezanje (stretching), kojima odgovaraju veći valni brojevi i svijanje (bending), kojima odgovaraju niže vrijednosti valnih brojeva, a mogu biti simetrične i asimetrične. Područje spektra elektromagnetskog zračenja koje se podrazumijeva prilikom analize spojeva infracrvenom spektroskopijom nalazi se u rasponu od 2,5 do 15,0 mm. [27]



Slika 2.3.1.1.: Vrste vibracija [27]

Položaj apsorpcijskog maksimuma na spektrogramu određuje se s obzirom na valne duljine određenih vrsta veza i područje valnih duljina.

- valna duljina određene vrste veze s obzirom na porast jakosti veze:

Signali istezanja C- veza pojavljuju se u ovim područjima:

<u>Vrsta veze</u>	<u>Područje apsorpcije</u>
<u>C–C, C–O, C–N</u>	<u>1300 – 800 cm⁻¹</u>
<u>C=C, C=O, N=O, C=N</u>	<u>2000 - 900 cm⁻¹</u>
<u>C≡C, C≡N</u>	<u>2300 - 2000 cm⁻¹</u>
<u>C–H, O–H, N–H</u>	<u>3800 - 2700 cm⁻¹</u>

[27]

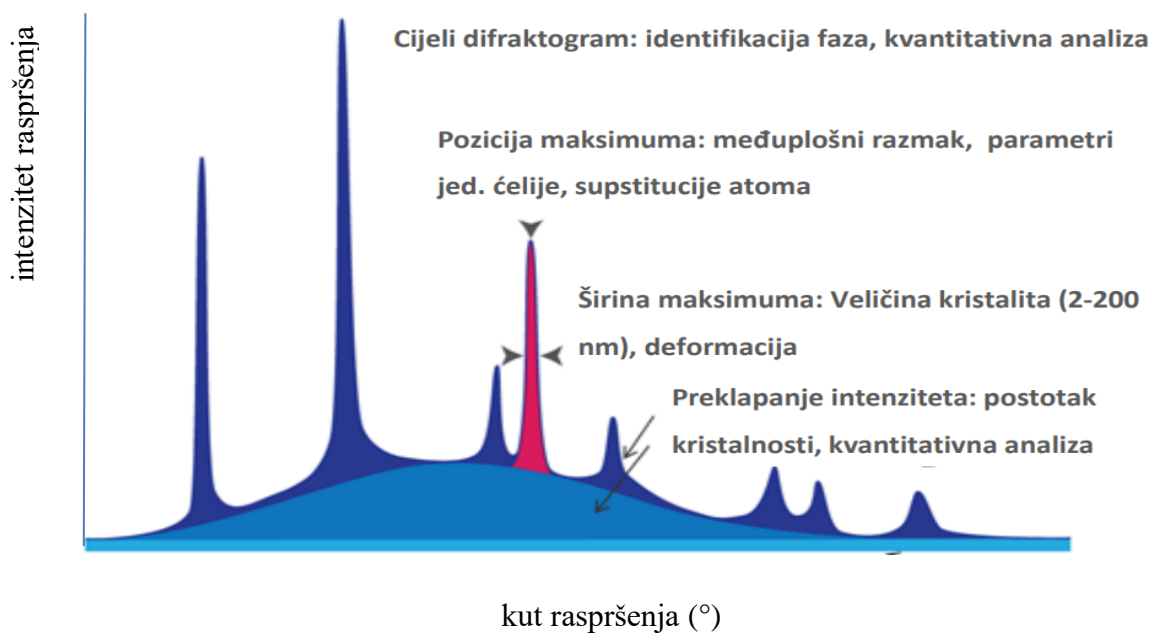
Jakost veze raste u nizu: jednostruka < dvostruka < trostruka veza.

- područje valnih duljina:
 - funkcionalnih skupina 3600 - 1500 cm⁻¹ u kojem su vrijednosti valnih duljina gotovo fiksne, a provodi se identifikacija funkcionalnih skupina C≡N, – OH, C=O, COOH,...
 - “otiska prsta“ (fingerprint) 1500 – 600 cm⁻¹ gdje je spektar kompleksan, no dobiveni pik je svojstven identificiranom spoju.

Preferirana i najčešće korištena metoda IR spektroskopije je FTIR iz razloga što nema štetni utjecaj na uzorak te je preciznija i brža od starijih tehnika. Prednosti FTIR-a proizlaze iz upotrebe interferometra, koji služi kao infracrveni "izvor" te omogućuje spomenutu veću brzinu i Fourierovu transformaciju. Fourierova transformacija je matematička funkcija koja služi za matematičku obradu dobivenog spektra, interferograma, u kvalitetni dijagram spektra infracrvene spektroskopije kojeg prepoznamo i koristimo. [26][27]

2.3.2. Rendgenska difrakcijska analiza polimera

Rentgenske zrake su elektromagnetska zračenja valne duljine od $\sim 0,1$ do $2,5 \text{ \AA}$ (oko 100 do 5 keV). Kada prolaze kroz tvar, ovisno o koeficijentu apsorpcije materijala i valne duljine zrake, dio njihove energije apsorbira elektronski omotač materijala. Preostali dio X-zraka koji nije apsorbiran raspršuje se bez promjene valne duljine. Takvo rasipanje, tzv. koherentno raspršenje, koristi se u strukturnoj analizi. Uređaj za provođenje difrakcijske analize, difraktometar, obično sadrži sljedeće komponente: izvor X-zraka, kolimator, nosač uzorka, detektor i softver za analizu podataka. Osim za strukturnu analizu, XRD se koristi i za određivanje orijentacije, veličine i sastava kristala. [28]



Slika 2.3.2.1.: Informacije koje se mogu dobiti iz difraktograma [28]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i kemikalije

Reciklat polipropilen (PP), koji je korišten u ovom radu je mljevenac polipropilena iz tvrtke Post-Plast d.o.o. Polipropilen se ubraja u skupinu termoplastičnih polimera, gustoća mu ovisi u udjelu kristalne faze i kreće se u rasponu od 0.855 g/cm³, amorfni do 0.946 g/cm³, kristalni, a temperatura taljenja može biti od 130 to 171 °C. Najčešće, u širokoj primjeni nalazi se semikristalan PP s približnim udjelom kristalne faze od 70%.

3.2. PRIPRAVA UZORKA

3.2.1. Mehaničko recikliranje

Mehaničko recikliranje polipropilena (PP) provedeno je na dvopužnom laboratorijskom ekstruderu RONDOL BenchTop 21 mm, UK. Granule recikliranog polipropilena (PP) ekstrudirane su pri temperaturnom profilu ekstrudera T = 170/190/190/195/200/200 °C, pri brzini vrtnje pužnog vijka od 50 rpm. Ekstrudirani polimer na izlazu dize je ohlađen u vodi pri čemu se formirala čvrsta nit, $\phi = 2\text{mm}$, koja je potom usitnjavana u granulatoru, Rondol, UK, u granule. Postupak recikliranja proveden je u 4 ciklusa, a nakon svakog ciklusa odvojen je dio uzorka koji je korišten za daljnju karakterizaciju.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJA

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 cm⁻¹ do 650 cm⁻¹.



Slika 3.3.1.: FTIR spektrofotometar PerkinElmer Spectrum One

3.3.2. Rentgenska difrakcija

Identifikacija kristalne faze i pojedinačnih stupnjeva kristalnosti PP uzoraka provedena je rendgenskim difraktometrom (XRD), MiniFlex 600/600-C (Rigaku, Japan), opremljenim d/Tex Ultra 1 D silicijskim detektorom, grafitnim monokromatorom te rendgenskom cijevi s bakrenom anodom ($K\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$). Radni napon rendgenske cijevi iznosio je 40 kV, a struja 15 mA. Uzorci su pripremljeni mljevenjem te usitnjavanjem u ahatnom tarioniku i nanaseni na aluminijski nosač. Difraktogrami su snimani u rasponu Braggova kuta (2θ) od 10° to 30° brzinom od $2^\circ/\text{min}$.

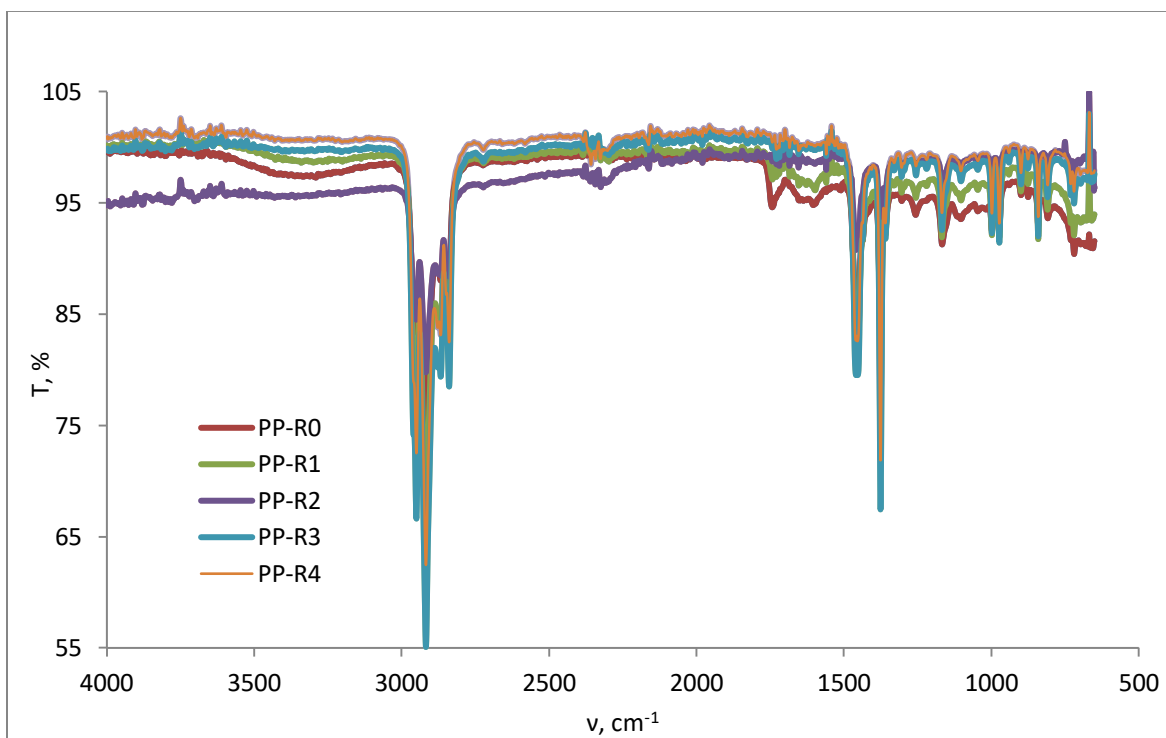


Slika 3.3.2.: XRD spektrometar, MiniFlex 600/600-C, Rigaku, Japan

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. ANALIZA REZULTATA INFRACRVENE SPEKTROSKOPIJE

Na slici 4.1.1. prikazani su IR spektri polipropilena (PP) ekstrudiranog u 4 ciklusa pri temperaturnom profilu ekstrudera $T = 170/190/190/195/200/200$ °C. Na spektru su vidljive vrpce, koje su karakteristične za identifikaciju PP, a daju informacije o kemijskom sastavu i konformaciji molekule.

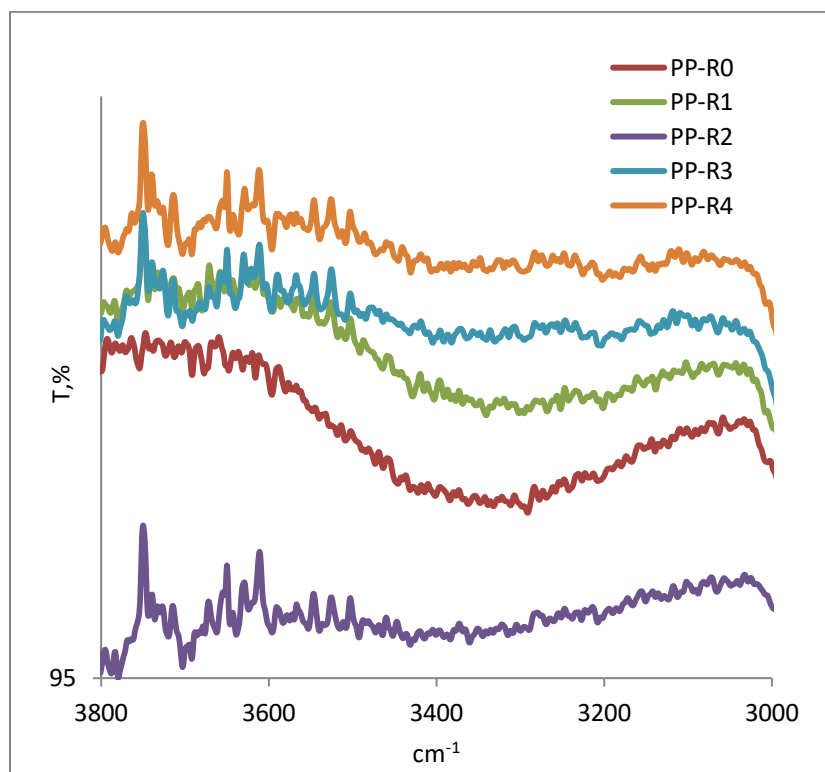


Slika 4.1.1.: FTIR spektri ekstrudiranog uzorka polipropilena

Karakteristične vrpce nalaze se na 2922 , 2918 i 2839 cm^{-1} i pripadaju C-H vezama asimetričnih istežanja $-\text{CH}_3$ i $-\text{CH}_2$ skupina, a vrpce na 1456 i 1376 cm^{-1} pripadaju C-H vezama simetričnih istežanja $-\text{CH}_3$ skupina. Vrpca na 1168 cm^{-1} odgovara C-C savijanju u osnovnom lancu PP. Vrpce na 973 , 972 i 841 cm^{-1} odgovaraju vezama savijanja, koje određuju izotaktnu strukturu polipropilena.

Pored navedenih vibracijskih vrpci za PP vidljive su i vibracijske vrpce u području od 3050 do 3650 cm^{-1} , 1700 do 1750 cm^{-1} te u području od 1050 i 1240 cm^{-1} za pojedine uzorke, a

odgovaraju novonastalim skupinama, koje sadrže kisik, a nastale su uslijed degradacije PP, slike 4.1.2., 4.1.3. te 4.1.4. [29].

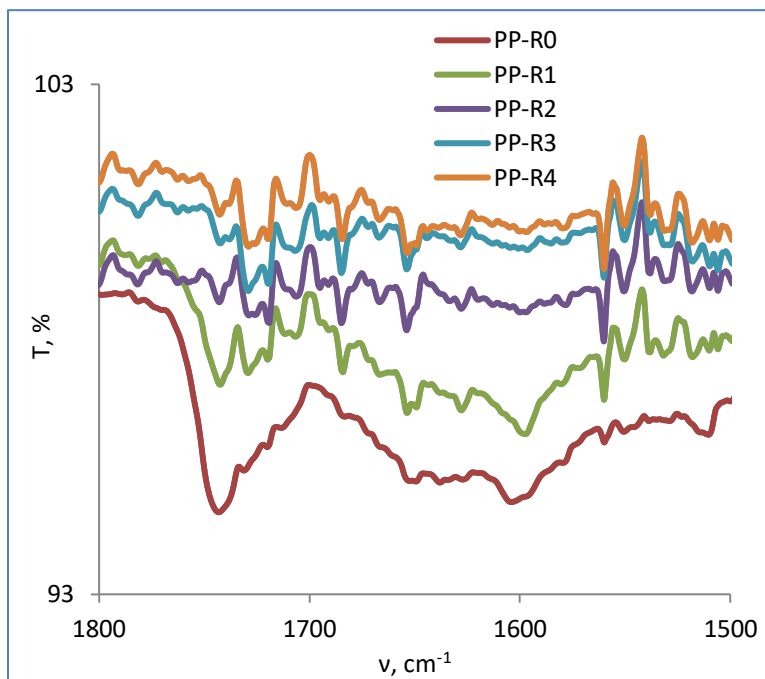


Slika 4.1.2.: IR spektri PP u području od 4000 do 3000 cm^{-1}

U području od 3600 do 3050 cm^{-1} pojavljuju se maksimumi za uzorke PP-R0 i PP-R1. Uzimajući u obzir da je raspon valnih brojeva, koji pripadaju karakterističnim funkcionalnim skupinama karboksilnih kiselina ($-\text{COOH}$) sljedeći: O-H istezanje na 3600-3400 cm^{-1} , C=O istezanje na 1850-1650 cm^{-1} te same $-\text{COOH}$ skupine na 3600 – 3200 cm^{-1} . [21][23] Iz spektara vidljivo je da s povećanim brojem recikliranja za uzorke; PP-R2, PP-R3 i PP-R4 vibracijske vrpce nisu vidljive.

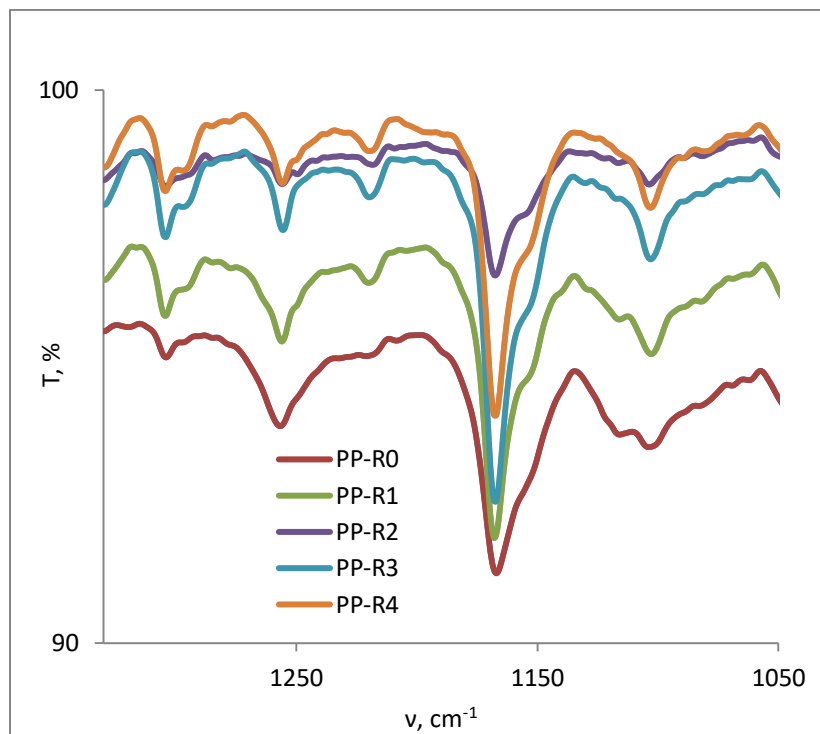
Na slici 4.1.3., na spektru uzorka PP-R0, izražena je vrpca na 1744 cm^{-1} koja pripada karbonilnoj skupini ($-\text{C}=\text{O}$). Nadalje, može se primijetiti, kako se intenzitet te iste vrpce kod ostalih uzoraka

sve se više smanjuje, dakle, koncentracija karbonilnih skupina smanjuje se s brojem ciklusa ekstrudiranja.



Slika 4.1.3.: IR spektar PP u području od 2000 do 1500 cm^{-1}

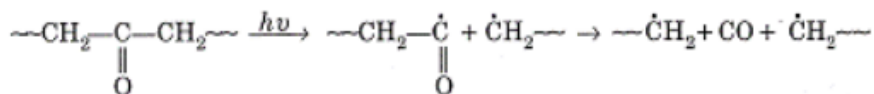
Na slici 4.1.4. u području valnih duljina između 1200 i 1140 cm^{-1} vrpce odgovaraju C-O skupinama, koje se nazivaju i C–oksi skupine, nastale kao posljedica oksidacije/ degradacije polimera. Intenzitet, oštrina i širina vrpce u tom području smanjuje se s brojem ciklusa, što dokazuje postupnu nestajanje C–O veze u molekuli. Sljedeća vidljiva vrpca nalazi se u području od 1140 do 1055 cm^{-1} i vidljiva je za PP-R0 i PP-R1 uzorke, signal je širok, no, s provođenjem ciklusa ekstrudiranja se sužava i izoštrava. Zapravo, širinu navedene vrpce određuje i maksimum na 1120 cm^{-1} , za navedene uzorke, a koji nestaje kad su uzorci reciklirani treći i četvrti put. Nestanak pika na 1120 cm^{-1} , ukazuje na nestajanje određenih C–oksi degradacijskih skupina.



Slika 4.1.4.: IR spektar PP u području od 1330 do 1050 cm^{-1}

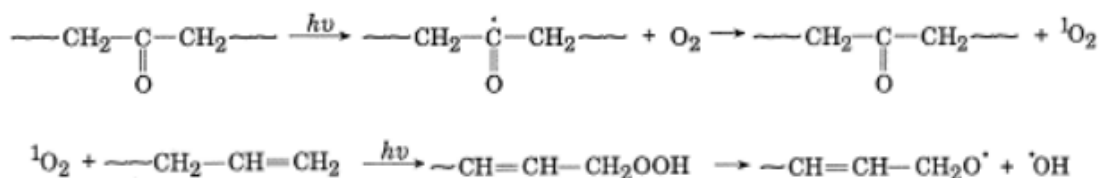
Iz dobivenih spektara se može zaključiti da su degradacijske skupine u molekuli PP polimera prisutne u nultom uzorku (PP-R0) i u uzorku nakon prvog ciklusa recikliranja (PP-R1), a pretpostavlja se da je to zbog toga što je nulti uzorak reciklat ambalažnih materijala za pakiranje hrane, slika 4.1.5. Drugim riječima, materijal je prošao ciklus izrade ambalaže ekstrudiranjem na povišenim temperaturama, zatim tijekom primjene bio je izložen različitim utjecajima te je potom ekstrudiran u reciklat. Stoga, smatra se da je reciklat, kao takav, sadržavao niže koncentracije degradacijskih skupina; $-\text{COO}$, $-\text{C}-\text{oksi}$ te $-\text{C}=\text{O}$, koje su na povišenim temperaturama tijekom višestupanjskog recikliranja (drugi do četvrti stupanj recikliranja) reagirale, rekombinirale se, a neke i nestale, prema reakcijama degradacije Norish II, što je na spektrima vidljivo kao njihovo nestajanje.

Reakcija Norrish I obuhvaća nastajanje dva slobodna radikala iz jedne molekule polipropilena, a zaustavljanje procesa se može provesti uz antioksidanse.



Slika 4.1.5.: Norrish I reakcija [30]

Reakcija Norrish II je unutarmolekulska reakcija koja se ne odvija mehanizmom slobodnih radikala. U prvom stupnju takve fotooksidacijske razgradnje poliolefina dolazi do apsorpcije UV zračenja karbonilnom skupinom te dolazi do nastajanja pobuđenog stanja, a višak energije će se prenijeti na molekule kisika. Pobuđeni kisik zatim reagira s vinilnim ili drugim nezasićenim skupinama uz nastajanje hidropoksida koji iniciraju reakciju mehanizmom slobodnih radikala. [30]



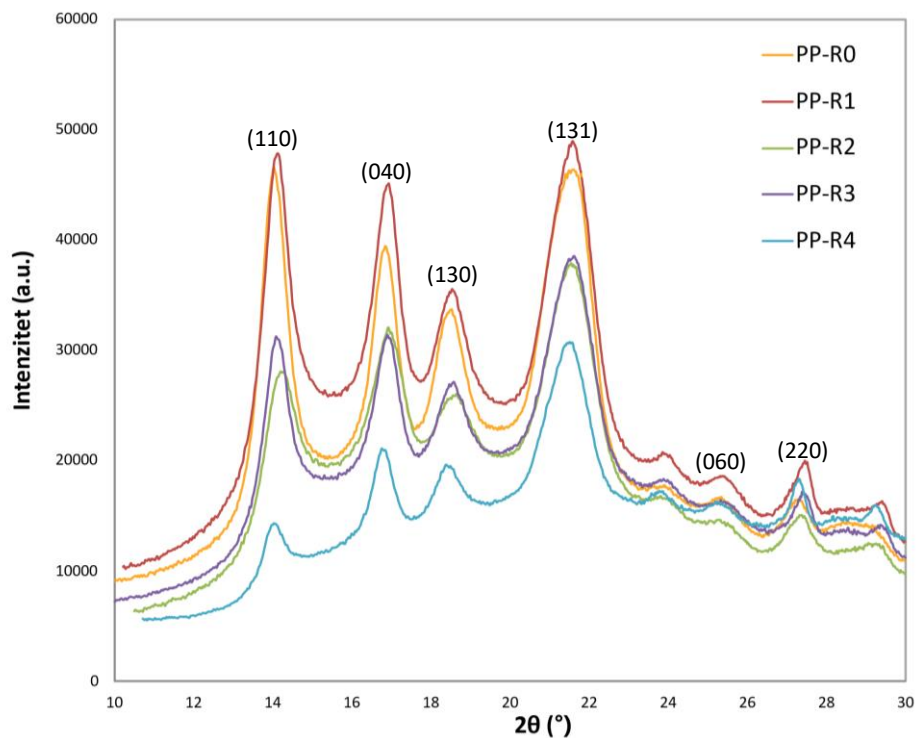
Slika 4.1.6.: Norrish II reakcija [30]



Slika 4.1.7.: Uzorak polipropilena PP-R0 – reciklat ambalažnih materijala

4.2. ANALIZA REZULTATA RENDGENSKE DIFRAKCIJE

Rendgenska difrakcijska analiza (XRD) je tehnika koja pruža informacije o kemijskoj i kristalnoj strukturi te fizičkim osobinama materijala, što podrazumijeva i karakterizaciju semikristalnih polimera. Time daje uvid u kristalnu i molekulsku strukturu, tj. daje uvid u uređenost strukture materijala, odnosno utvrđuje se udio pojedine prisutne faze; omjer kristalne / amorfne faze u uzorku [31]. Dobiveni difraktogrami višestupanjski recikliranog polipropilena (PP) prikazani su na slici 4.2.1 gdje je dana usporedba kristalne faze nakon svakog pojedinog ciklusa recikliranja. Stupanj kristalnosti polimera određuje se omjerom vrhova koji su proporcionalni kristalnom dijelu i ukupnoj površini ispod krivulje. [32].



Slika 4.2.1.: XRD difraktogram uzoraka višestupanjski recikliranog polipropilena

Difraktogrami na slici 4.2.1 ukazuju na prisutnost samo α -faze za sve ispitivane uzorke PP, koji pokazuju (110), (040), (130) i (131) vrhove za Bragg refleksije 2θ na $14,1^\circ$, $16,9^\circ$, $18,6^\circ$, $21,6^\circ$. [33] Refleksije 2θ na $25,5^\circ$ i $27,5^\circ$ odgovaraju vrhovima na (060) i (220) također α -faze, no ti maksimumi nisu razmatrani jer ne predstavljaju značajnu modifikaciju [34]. Iz ovih činjenica,

može se zaključiti da su ispitivani uzorci bili homogeni u pogledu kristalne strukture i da se sastoje samo od α -faza kristalne i amorfne faze. Nadalje, utvrđeno je da se kristalnost mijenja, smanjuje s povećanjem broja ciklusa recikliranja, kako je to vidljivo iz smanjenja kristalnih vrhova za uzorke PP-R2, PP-R3 i PP-R4.

5. ZAKLJUČAK

Analizom rezultata karakterizacije infracrvenom spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom za uzorke polipropilena (PP) mogu se izvesti zaključci:

- Analizom FTIR spektara višestruko recikliranih uzoraka polipropilena utvrđena je pojava novih vibracijskih vrpca koje sadrže kisik. To je potvrđeno identifikacijom novonastalih karbonilnih (-C=O) i ugljik – kisik -C-O , -C-O-O skupina, nastalih kao posljedica degradacije ili oksidacije polimera tijekom ekstrudiranja.
- Degradacijske su skupine (-COOH i -C=O) u molekuli polipropilena prisutne su u nultom uzorku, PP-R0 te u uzorku PP-R1, ali ne i kod uzoraka PP-R2, PP-R3 i PP-R4. Zaključak je se da je došlo do njihove rekombinacije i/ili nestajanja, što je vidljivo na spektrima, kao smanjenje intenziteta apsorpcijskih vrpca te se nadalje može zaključiti da iako je koncentracija degradacijskih skupina smanjena s brojem ciklusa ekstrudiranja dolazi do blagog narušavanja strukture polipropilena.
- Analizom XRD difraktograma može se zaključiti da su PP uzorci tijekom višestrukog ekstrudiranja ostali homogeni, no kristalnost im se smanjuje s povećanjem broja ciklusa ekstrudiranja što je na spektrima vidljivo kao smanjenje površine ispod krivulja kod uzoraka PP-R2, PP-R3 i PP-R4 te se može zaključiti da je došlo do promjene u strukturi kristalnosti.

6. LITERATURA

- [1] Jukić, A., Kemija prirodnih i sintetskih polimera, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [2] <https://hrcak.srce.hr/file/283033> (pristup 20. lipnja 2023.)
- [3] Podhorsky, R., Požar, H., Štefanović, D., Viličić I., Tehnička enciklopedija, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 10 (1986) 566-585.
- [4] Tolinski, M., Additives for polyolephines: Getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO, Elsevier Inc., Waltham, Massachusetts, USA, 2015., str. 3.-34.
- [5] Jasso-Gastinel, C.F., Kenny, J.M., Modification of polymer properties, Elsevier Inc., Oxford, UK, 2016., str. 1.-17.
- [6] Kratofil - Krehula, Lj., Polimeri i polimerizacijski procesi, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [7] <https://www.fastradius.com/resources/know-your-materials-polypropylene/> (pristup 20. lipnja 2023.)
- [8] Fried, J., Polymer science and technology, Prentice Hall, Massachusetts, 2014., str. 261.-279.
- [9] <https://scisynopsisconferences.com/biopolymers/sessions/bioplastics-from-natural-polymers> (pristup 20. lipnja 2023.)
- [10] <https://collegedunia.com/exams/polypropylene-definition-structure-properties-types-and-applications-articleid-2597> (pristup 20. lipnja 2023.)
- [11] <https://www.semanticscholar.org/paper/Ziegler%E2%80%93Natta-Catalysts-Chadwick/709eac4dfaf2d13f998f566b063c6f61b9218f34> (pristup 22. lipnja 2023.)
- [12] Govorčin Bajsić, E., Polimerne mješavine, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2012.
- [13] Saldivar-Guerra, E., Vivaldo-Lima, E., Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2013., str. 65.-106.
- [14] Kratofil Krehula, Lj., Degradacija i modifikacija polimera, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [15] Lincoln Hawkins, W., Polymer degradation and stabilization, Springer Berlin, Heidelberg, 1984., str. 3.-25.

- [16] Resende Assis Silva, R., Rodrigues Arruda, T., Cocco Teixeira, S., Suprani Marques, C., Veloso de Oliveira, T., Biodegradation of Polymers: Stages, Measurement, Standards and Prospects, *Macromol*, 3 (2023) 371-399.
- [17] Hrnjak-Murđić, Z., *Gospodarenje polimernim otpadom*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [18] Hrnjak-Murđić, Z., *Zbrinjavanje polimernog otpada*, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [19] Govorčin Bajsić, E., *Prerada polimera*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [20] 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) 3-21.
- [21] Kim, Y. N., Yoon, J. H., Kim, K. H. J., Microplastic contamination in soil environment – a review, *Soil Sci. Ann.*, 71 (2020) 300-308.
- [22] Wang, C., Zhao, J., Xing, B., Environmental Source, Fate, and Toxicity of Microplastics, *J. Hazard. Mater.*, 407 (2021) 2-28.
- [23] <https://progearthplanetsci.springeropen.com/articles/10.1186/s40645-020-00405-4> (pristup 14. srpnja 2023.)
- [24] Hwang, G., Ilyas, S., Kim, H., Impacts of Microplastics and Nanoplastics on Biota, u: Cheema, H., Gomez-Flores, A., Hong, G., Hwang, G., Ilyas, S., Kim, G., Kim, H., Lee, B., *Microplastics: Analytical challenges and environmental impacts*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 2023., str. 111.-141.
- [25] Hale, R.C., Seeley, M.E., La Guardia, M.L., Mai, L., Zeng, E.Y., A global perspective on microplastics, *JGR: Oceans*, 125 (2020) 1-40.
- [26] Katančić, Z., *Karakterizacija materijala*, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- [27] Škorić, I., *Molekulska spektroskopija*, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
- [28] Rogina, A., *Struktura i svojstva materijala*, predavanja, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- [29] Lampman, G.M., Kriz, G.S., Pavia, D.L., *Introduction to spectroscopy*, Brooks/Cole, Thomson Learning, Inc., Bellingham, Washington, 2001., str. 26.-61.

- [30] Janović, Z., Polimerizacije i polimeri, HDKI, Zagreb, 1997., str. 473.-476.
- [31] Liss, Klaus-Dieter; Bartels, Arno; Schreyer, Andreas; Clemens, Helmut. High-Energy X-Rays: A tool for Advanced Bulk Investigations in Materials Science and Physics. Textures and Microstructures. 35 (2003) 219.
- [32] Shan Wang Abdellah Ajji, Shaoyun Guo, Chuanxi Xiong, Preparation of Microporous Polypropylene/Titanium Dioxide Composite Membranes with Enhanced Electrolyte Uptake Capability via Melt Extruding and Stretching, Polymers, 9 (2017) 110.
- [33] Lima, M. F. S., Vasconcellos, M. A. Z., Samios, D., Crystallinity changes in plastically deformed isotactic polypropylene evaluated by X-ray diffraction and differential scanning calorimetry methods. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 40 (2002) 896–903.
- [34] Weidinger A., Hermans P., Makromol Chem Basel, 50 (1961) 98-115.

ŽIVOTOPIS

Dorotea Buhanec [REDACTED] Završetkom osnovne škole upisala je gimnaziju „Fran Galović“ u Koprivnici, a 2019. godine upisala je preddiplomski studij Primijenjena kemija na “Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu”. Stručnu praksu odradila je na Odjelu za analizu hrane i predmeta opće uporabe u travnju i svibnju 2023. godine u Nastavnom zavodu za javno zdravstvo “Dr. Andrija Štampar”.