

# Primjena polimernih nanokompozita za pakiranje hrane

---

Relja, Mario

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University North / Sveučilište Sjever**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:122:960688>

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

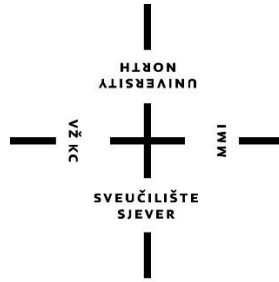
Download date / Datum preuzimanja: **2024-09-26**



Repository / Repozitorij:

[University North Digital Repository](#)





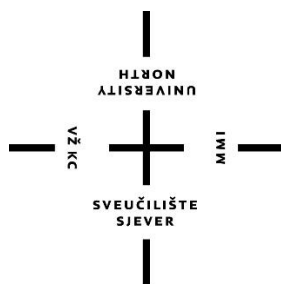
# Sveučilište Sjever

Diplomski rad br. 6/AMB/2019

## **Primjena polimernih nanokompozita za pakiranje hrane**

Mario Relja, 0642/336D

Koprivnica, lipanj 2019.



# Sveučilište Sjever

Odjel za ambalažu

Diplomski rad br. 6/AMB/2019

## **Primjena polimernih nanokompozita za pakiranje hrane**

### **Student**

Mario Relja, 0642/336D

### **Mentor**

doc. dr. sc. Krunoslav Hajdek

Koprivnica, lipanj 2019.

# Prijava diplomskog rada

## Definiranje teme diplomskog rada i povjerenstva

ODJEL	Odjel za ambalažu		
STUDIJ	diplomski sveučilišni studij Ambalaža		
PRISTUPNIK	Mario Relja	MATIČNI BROJ	0642/336D
DATUM	24.05.2019.	KOLEGIJ	Reprodukcijski procesi u ambalažnoj industriji
NASLOV RADA	Primjena polimernih nanokompozita za pakiranje hrane		
NASLOV RADA NA ENGL. JEZIKU	Application of polymer nanocomposites for food packaging		
MENTOR	dr.sc. Krunoslav Hajdek	ZVANJE	Docent
ČLANOVI POVJERENSTVA	1. doc.dr.sc. Petar Miljković-predsjednik		
	2. doc.dr.sc. Dean Valdec-član		
	3. doc.dr.sc. Krunoslav Hajdek-mentor		
	4. doc.dr.sc. Mile Matijević-zamjenski član		
	5. _____		

## Zadatak diplomskog rada

BROJ  
6/AMB/2019

Primjena nanotehnologije u industriji hrane predstavlja novu tehnološku revoluciju, a korištenje polimernih nanokompozita u proizvodnji ambalaže je područje koja najviše obećava.

Cilj ovog rada je prikazati dostignuća nanotehnologije u pogledu pakiranja hrane s pregledom polimera koji se uobičajeno koriste u pakiranju hrane, te kako se upotrebom nanopunila mogu poboljšati fizička svojstva polimera, uključujući mehaničku čvrstoću, termičku stabilnost i barijerna svojstva.

Rad je podijeljen u dvije cjeline: teorijski i eksperimentalni dio u kojem će se na primjeru pokazati kako se polimernim materijalima dodatkom nanopunila mogu poboljšati barijerna, mehanička i termička svojstva.

U radu je potrebno:

- prikazati vrste polimernih matrijala i nanopunila koja se koriste u proizvodnji polimernih nanokompozita
- objasniti načine pripreme, svojstva i primjena polimernih nanokompozita
- prikazati migracije nanočestica, utjecaj na okoliš i ljudsko zdravlje
- objasniti zakonsku regulativu kod primjene polimernih nanokompozita
- objasniti pripremu i svojstva uzoraka polimernih nanokompozita
- provesti diskusiju rezultata i zaključak za navedene primjere polimernih nanokompozita

ZADATAK URUČEN

19/6/2019

POTPIS MENTORA

SVEUČILIŠTE  
SJEVER



**Sažetak:**

Nove tehnologije pakiranja razvijaju se kao odgovor na zahtjeve potrošača i trendove industrijske proizvodnje prema dobro čuvanim, svježim, ukusnim i praktičnim proizvodima s produljenim rokom trajanja i kontroliranom kvalitetom. Kako bi se produljio rok trajanja bilo koje vrste pakirane hrane, potrebno je kontinuirano razvijati svojstva ambalažnih materijala. Nanotehnologija je pokazala mnoge prednosti u različitim područjima pa tako i u području industrije ambalaže prehrambenih proizvoda. Zahtjevi za odgovarajuću propusnost polimernih materijala prema plinovima i parama, dobre barijere i mehanička svojstva polimera, te nekim naprednim svojstvima ambalaže pojačali su interes za razvoj novih tehnologija. Razvoj polimernih materijala u kombinaciji s odgovarajućom nanopunilima, te novi načini formuliranja nanokompozita imaju veliki potencijal kod primjene u različitim vrstama pakiranja. Upotreba nanokompozita u pakiranju hrane može predstavljati rizik za potrošače zbog čestica koje mogu migrirati iz nanomaterijala u proizvod. Stoga je nužna provjera opsega migracija nanočestica iz ambalaže u hranu i razvoj metoda za sprečavanje takvih migracija.

**Ključne riječi:** polimeri, polimerni nanokompoziti, nanopunila, migracija, termička svojstva, mehanička svojstva, barijerna svojstva

**Abstract:**

New packaging technologies are developed as response to consumer demands and industrial production trends to well-preserved, fresh, delicious and practical products with extended durability and controlled quality. In order to extend the shelf life of any type of packaged food, it is necessary to continually develop the properties of packaging materials. Nanotechnology has shown many advantages in various areas, including in the field of food packaging industry. Requirements for the appropriate gaseous and vapor-proof polymer material, good barrier and mechanical properties of the polymer and some advanced packaging properties have intensified interest in the development of new technologies. The development of polymeric materials in combination with appropriate nanofillers and new forms of nanocomposite formulation, have great potential in the application of different types of packaging. The use of nanocomposites in food packaging can pose a risk to consumers due to particulate matter that can migrate from nanomaterials to the product. It is therefore necessary to check the scope of migration of nanoparticles from food packaging and the development of methods to prevent such migration.

**Key words:** polymers, polymer nanocomposites, nanofillers, migration, thermal properties, mechanical properties, barrier properties

## Sadržaj

1. UVOD .....	1
2. TEORETSKI DIO .....	3
2.1 Polimerni nanokompoziti .....	3
2.1.1. Vrste polimera za izradu nanokompozitnih materijala .....	4
2.1.1.1 Sintetski polimeri .....	5
2.1.1.2 Biopolimeri .....	5
2.1.2 Vrste nanopunila .....	7
2.1.2.1 Nanogline .....	7
2.1.2.2 Celulozna punila .....	9
2.1.2.3 Hitin .....	10
2.1.2.4 Ugljikove nanocijevi .....	10
2.1.2.5 Silicijev dioksid .....	11
2.1.2.5 Metali i metalni oksidi .....	12
2.1.2.5.1 Čestice srebra .....	12
2.1.2.5.2 Titan dioksid .....	12
2.1.2.5.3 Cink oksid .....	13
2.1.3. Priprema polimernih nanokompozita .....	13
2.1.4 Svojstva polimernih nanokompozita .....	15
2.1.4.1 Mehanička svojstva .....	16
2.1.4.2. Barijerna svojstva .....	16
2.1.4.3. Termička svojstva .....	17
2.1.4.4 Kemijska otpornost .....	17
2.1.4.5 Biorazgradivost .....	18
2.1.4.6 Antimikrobna svojstva .....	19
2.1.5 Metode karakterizacije polimernih nanokompozitnih filmova .....	19
2.2 Vrste polimernog nanokompozitnog pakiranja .....	20
2.2.1 Kruta pakiranja .....	20
2.2.2 Biorazgradiva ambalaža .....	21
2.2.3 Fleksibilna pakiranja .....	21
2.2.4 Aktivno pakiranje .....	22
2.2.4.1 Apsorberi kisika .....	23
2.2.4.2 Emiter / apsorber ugljikovog dioksida .....	23
2.2.4.3. Apsorber etilena .....	24
2.2.4.4 Antimikrobno pakiranje .....	24

2.2.5	Inteligentno / pametno pakiranje .....	25
2.2.6	Nanoprevlake .....	27
2.2.7	Jestive prevlake / folije za pakiranje.....	28
2.3	Sigurnosne značajke upotrebe polimernih nanokompozita .....	29
2.3.1	Utjecaj na ljudsko zdravlje.....	30
2.3.2	Sigurnost tijekom zbrinjavanja nanokompozita.....	31
2.4	Zakonska regulativa.....	32
3.	EKSPERIMENTALNI DIO .....	33
3.1	Primjer 1 .....	33
3.1.1	Rezultati i rasprava .....	34
3.1.1.1	Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	34
3.1.1.2	Termalna svojstva.....	36
3.1.1.3	Mehanička svojstva .....	37
3.1.1.4	Barijerna svojstva .....	39
3.2	Primjer 2 .....	40
3.2.1	Rezultati i rasprava .....	41
3.2.1.1	Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	41
3.2.1.2	Termalna svojstva.....	42
3.2.1.3	Mehanička svojstva .....	44
3.2.1.4	Barijerna svojstva .....	45
4.	ZAKLJUČAK .....	49
5.	LITERATURA .....	50
	Popis slika .....	55
	Popis tablica .....	56



# 1. UVOD

Osnovna funkcija pakiranja je produljenje roka trajanja prehrambenih proizvoda sprečavanjem nastajanja promjena uzrokovanih djelovanjem mikro organizama, kemijskih kontaminanata, promjenom temperature, kisikom, vlagom, svjetlošću, vanjskom silom održavanjem kvalitete i sigurnosti prehrambenih proizvoda od vremena proizvodnje do vremena potrošnje. Ambalaža obavlja gore navedene funkcije stvaranjem odgovarajućih fizičko-kemijskih uvjeta za proizvode i djeluje kao barijera za plinove, vodenu paru, svjetlo i mikroorganizme ne samo za održavanje kvalitete i sigurnosti hrane, već i za poboljšanje roka trajanja upakiranih prehrambenih proizvoda. Osim osnovnih svojstava kao što su mehanička, optička i toplinska svojstva, materijal za pakiranje hrane mora spriječiti rast mikroba i kontaminaciju, sprječavati gubitak vlage i djelovati kao barijera protiv vodene pare, propusnosti za kisik, ugljični dioksid i druge hlapljive spojevi kao što su arome [1]. Pakiranje hrane ne prakticira se samo kao spremnik, već djeluje i kao zaštitna barijera s različitim naprednim funkcijama. Također zahtjevi za inovativnim pakiranjima stalno se povećavaju kako bi zadovoljili potrebe potrošača za kvalitetnijom hranom, uz sigurnost, praktičnost i održivost. Nanotehnologija je interdisciplinarna znanost za kreiranje funkcionalnih materijala, uređaja ili sustava kontroliranjem barem jedne dimenzije materijala na nanometarskoj skali i razvoju novih pojava i fizičkih, kemijskih i bioloških svojstava. Svojstva materijala mijenjaju se s veličinom čestica koje se smanjuju do nanometarske skale zbog velikog omjera površine i volumena. Tako čestica promjera 30 nm ima oko 5% svojih atoma na svojoj površini međutim, s promjerom od 10 nm, broj površinskih atoma se mijenja na gotovo 15% dok za veličinu čestica promjera 3 nm ima gotovo 50% atoma na površini. Zbog toga se povećava površina, ukupna površinska energija i reaktivnost [2]. Među različitim postojećim nanotehnologijama, polimerni nanokompoziti privukli su najveću pažnju industrije ambalaže za pakiranje hrane, te se u tom sektoru provode opsežna istraživanja na industrijskoj i akademskoj razini. Nanopolimerni materijali predstavljaju inovativno rješenje koje bi trebalo utjecati na poboljšanje svojstava pakovina, povećanje sigurnosti proizvodnje uz ekonomske prednosti, jer bi smanjilo upotrebu energije u procesu proizvodnje, a istovremeno kao posljedicu povećane biorazgradivosti, imalo povoljan utjecaj na životnu sredinu, dovelo do smanjenja otpada i manje emisije štetnih plinova. U cilju uspješne primjene ove tehnologije na globalnom tržištu neophodno je savladati tehnološke, sigurnosne i zakonske prepreke, standardizirati proces proizvodnje i osigurati siguran proizvod koji će biti prihvatljiv za krajnjeg potrošača. U tom smislu polimerna nanokompozitna ambalaža ima

veliki potencijal kao inovativna tehnologija pakiranja hrane za održavanje kvalitete i sigurnosti hrane, te za produljenje roka trajanja hrane prehrambeni proizvoda. Iako su učinci nanotehnologije općenito dobro opisani na potencijalne toksikološke učinke nanočestica do sada se nije obraćalo dovoljno pozornosti. Uvođenje ambalaže s nanočesticama za proizvode široke potrošnje, te njihova upotreba, zahtjeva bolje razumijevanje potencijalnih negativnih utjecaja koje nanočestice mogu imati na biološke sustave pa tako i na zdravlje čovjeka. Pakiranje hrane u budućnosti će vjerojatno biti više nego samo fizička barijera koja pruža zaštitu proizvoda od utjecaja iz okoline. Kod ovog načina pakiranja vrlo je bitno smanjiti migracije nanočestica na najmanju moguću mjeru jer u suprotnom neće biti prihvaćena iz sigurnosnih razloga pa tako i zbog negativne percepcije potrošača [3].

U drugom poglavlju dat je prikaz polimera i nanopunila koji se najčešće koriste kod izrade polimernih nanokompozita kao i tehnološki postupci za proizvodnju. Također dat je prikaz svojstava kao i moguće primjena ambalaže od polimernih nanokompozita. Razmotreni su i potencijalni rizici u primjeni kao i zakonska regulativa.

U trećem poglavlju opisani su primjeri polimernih nanokompozitnih materijala, njihova karakterizacija, te je dat prikaz termalnih, mehaničkih i barijernih svojstva.

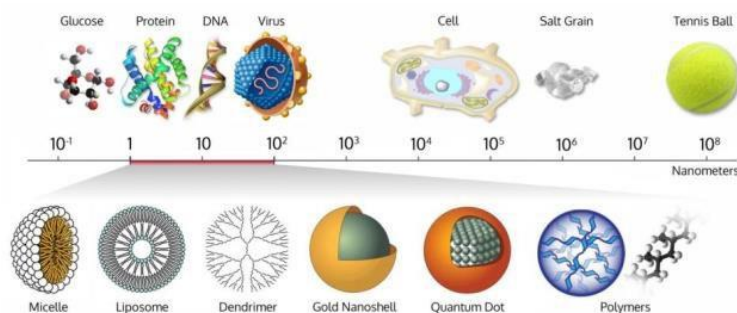
Cilj ovog rada je ukazati na dostignuća nanotehnologije u pogledu pakiranja hrane s pregledom polimera koji se uobičajeno koriste u pakiranju hrane, kao i strategije za poboljšanje fizičkih svojstava polimera, uključujući mehaničku čvrstoću, termičku stabilnost i barijerna svojstva za plinove. Također navedene su mogućnosti primjene i mogući rizici kod upotrebe ambalaže od polimernih nanokompozita.

## 2. TEORETSKI DIO

U teoretskom dijelu rada opisani su polimeri, nanopunila te tehnološki postupci koji se koriste za proizvodnju polimernih nanokompozita. Također razmotrena su svojstva polimernih nanokompozita, te potencijalni rizici i zakonski okvir za njihovo korištenje.

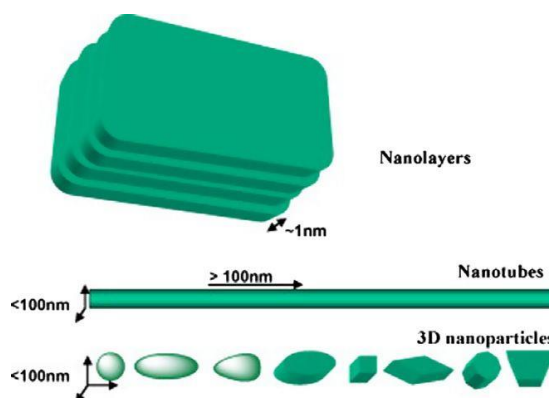
### 2.1 Polimerni nanokompoziti

Polimerni nanokompozit je višefazni hibridni čvrsti materijal koji sadrži jednu od faza kao punilo i ima najmanje jednu dimenziju u nanometarskom rasponu 1-100 nm raspoređenu unutar polimerne matrice (Slika 1). Zahvaljujući nanometarskim česticama raspršenim u polimernom matriksu nanokompoziti pokazuju izrazito poboljšana mehanička, toplinska, optička i fizikalno-kemijska svojstva, u usporedbi s čistim polimerom ili uobičajenim kompozitima s vrlo niskim punjenjem punila, tipično 5% mas. ili manje. Mnoga su istraživanja pokazala pozitivan utjecaj na barijerna svojstva polimernog nanokompozita nakon armiranja nanopunilom. Primjena nanokompozitnih materijala ima visok potencijal kao napredna tehnologija za pakiranja hrane, održavanje ukupne kvalitete hrane i produljenje roka trajanja pakiranih prehrambenih proizvoda. Polimerni nanokompoziti uglavnom se sastoje od polimerne matrice, nanočestica, plastifikatora i kompatibilizatora. Ovisno od oblika postoje tri vrste nanočestica: jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne. Klasični primjer jednodimenzionalne nanočestice je upotreba nanizirane montmorilonitne gline za poboljšanje mehaničkih i toplinskih svojstava poliamida. Kada se koristi u pakiranju hrane, očekuje se da nanokompoziti moraju izdržati uvjete procesa prerade, transporta i skladištenja toplinske obrađene hrane. Za glinene nanokompozite postoji interes od 1980-ih, kada su se prvi put pojavili kao pionirski rada Toyotinog istraživačkog tima, koji su pripremili poliamid 6/montmorilit (MMT) nanokompozit nanesen in-situ polimerizacijom  $\epsilon$ -kapolaktama.



Slika 1 Veličina nanočestica

Nanogлина ima visoka površinu gline koja je iznad 750 m<sup>2</sup>/g, i visok omjer (100 do 500). Montmorilonitne gline dolaze u obliku pločica s malo površinskom izloženosti pa je potrebna obrada sonikacijskim tehnikama kako bi se spriječilo nakupljanje u klasterne i povećala površina izložena polimeru. Nanogлина se obično koristi u obliku montmorilonita (MMT), koji predstavlja hidriranu aluminij silikatnu slojevitnu glinu. MMT je relativno jeftin i rasprostranjen oblik gline izolirane iz pepela vulkanskog porijekla. Također gлина korištena u proizvodnji materijala za pakiranje utiče na poboljšanje mehaničkih svojstava, termalne stabilnosti i otpornosti na vatru. Povećana termalna stabilnost se pripisuje sporijoj difuziji isparljivih produkata razlaganja u okviru nanokompozita koji sadrže čestice gline. Dvodimenzionalne nanočestice dolaze u obliku igli ili cijevi (neorganske nanocijevi, ugljikove nanocijevi) i predstavljaju vrlo interesantnu grupu nanopunila, zbog izuzetno visoke čvrstoće i modula, električne konduktivnosti i termičkih svojstava kao i niske gustoće. Pored slojevitih nanoglina i nanocijevi u širokoj upotrebi su i nanočestice sfernog oblika (SiO<sub>2</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>), koje se koriste za poboljšanje niza karakteristika kada su u pitanju biopolimerni materijali za pakiranje hrane [4, 5].



Slika 2 Vrste nanočestica

### 2.1.1. Vrste polimera za izradu nanokompozitnih materijala

Trenutno postoji preko 30 000 različitih prirodnih i sintetskih polimera. Poznavanje vrste i potencijalno štetan utjecaj na ljudsko zdravlje je imperativ u odabiru i korištenju određenih vrsta polimera. Posebnu pozornost treba posvetiti odabiru polimera u prehrambenoj industriji. Za proizvodnju ambalaže koristi se otprilike polovica svih prerađenih polimera u Europi. Njihova je svrha držati hranu svježom sve dok stvara kontroliranu atmosferu i spriječiti njeno propadanje. Polimeri se koriste za pakiranje zbog lakoće proizvodnje, kemijske stabilnosti, inertnosti u kontaktu s hranom, lake sterilizacije, estetskog dizajna i male težine.

### **2.1.1.1 Sintetski polimeri**

Sintetske polimere koji se najčešće koriste za pakiranje hrane čine uglavnom poliolefini, preko 90% i to: polietilen (PE) i to različite vrste polietilena kao što su polietilen visoke gustoće (HDPE) i polietilen niske gustoće (LDPE) polipropilen (PP) polietilen tereftalat (PET), polistiren (PS) i polivinil klorid (PVC). Iako su polimeri revolucionirali industriju hrane i imaju brojne prednosti u odnosu na konvencionalne materijale, njihov glavni nedostatak je inherentna propusnost za plinove i druge male molekule. Neki polimeri su u tom pogledu bolji od drugih. PET, na primjer, pruža dobru barijeru kisiku za razliku od HDPE koji pokazuje slabiju barijeru na prolaz kisika. S druge strane, HDPE nudi znatno bolju barijeru za prolaz vodene pare nego PET. HDPE se koristi za pakiranje mlijeka u vrećice i boce. LDPE se koristi za izradu plastičnih vrećica i spremnika opće namjene. PP ima izvrsnu kemijsku otpornost, jak je i ima najnižu gustoću plastike koja se koristi kao materijal za pakiranje. Ima visoku točku taljenja, što ga čini idealnim za punjenje vrućim tekućinama. PET je bistar, jak i ima dobra svojstva barijera za plinove i vlagu pa je iz tog razloga korištenje PET-a za izradu plastičnih boca za gazirana pića u porastu. Ima dobru otpornost na toplotu, mineralna ulja, otapala i kiseline. PE, PP i PVC su najčešće korišteni materijali za izradu folija za pakiranje, dok su spremnici obično izrađeni od PVC, PET i PE. Polimerne pjene izrađene od PS koriste se za izradu zaštitne ambalaže [6].

Oko 70% ambalaže od folije u Europskoj uniji su različiti polietileni. Svojstva ambalažnih materijala za pakiranje hrane uključuju mehanička, toplinska i optička svojstva, zatim barijeru za kisik, ugljični dioksid, vlagu i okus, te antimikrobna svojstva. Posljednjih desetljeća polimeri su zbog svoje funkcionalnosti zamijenili konvencionalne ambalažne materijale (metale, staklo, papir) jer su lagani, lagani su za rukovanje i imaju nisku cijenu. Upotreba sintetičkih polimera prisutna je u svim pakiranjima hrane jer oni osiguravaju mehaničku, kemijsku i mikrobnu zaštitu okoliša i omogućuju prikaz proizvoda.

### **2.1.1.2 Biopolimeri**

Biopolimeri ili biorazgradivi plastični materijali su polimerni materijali kod kojih je najmanje jedan korak u postupku razgradnje ide kroz metabolizam organizama koji se pojavljuju u prirodi. Pod odgovarajućim uvjetima vlažnosti, temperature i raspoloživosti kisika, bio razgradnja dovodi do fragmentacije ili dezintegracije plastike bez toksičnih ili ekološki štetnih ostataka. Biopolimeri se mogu podijeliti u tri osnovne kategorije prema njihovom porijeklu i načinu proizvodnje:

a) polimeri izolirani direktno iz biomase

Ova kategorija biopolimera je najviše prisutna na tržištu. Polimeri ove kategorije dobivaju se od biljaka, morskih i domaćih životinja. Primjeri su polisaharidi, celuloza, škrob i citin, proteini sirutke, kazein, kolagen, proteini soje, miofibrilarni proteini životinjske muskulature, itd. Ovi materijali imaju dobra barijerna svojstva za plinove, ali su jako hidrofilni.

b) polimeri proizvedeni klasičnim kemijskim sintezama od biomonomera

Kemijskom sintezom moguće je dobiti veliki spektar biopoliestera. Teorijski, svi dosadašnji ambalažni materijali mogu se zamijeniti novim vrstama dobivenim od obnovljivih monomera, ali je pitanje ekonomske opravdanosti. Najpoznatiji biopolimer iz ove grupe je polimljična kiselina (PLA). Monomer polimljične kiseline je mljična kiselina koja se lako može dobiti fermentacijom iz ugljikohidratne sirovine. Kao izvor ugljikohidrata može se koristiti kukuruz, pšenica ili alternativno sirutka i šećerni sirup. PLA se može formirati u vidu folija, termoformiranih posuda ili se ugraditi u višeslojne materijale.

c) polimeri dobiveni direktno iz prirodnih ili genetički modificiranih organizama

Ove polimere akumuliraju mnoge bakterije kao izvor energije i kao rezerve ugljika. U ovu grupu spadaju polihidroksialkonati (PHAs) i bakterijska celuloza. Njihove osobine najviše su povezane sa osobinama monomera od kojih su izgrađeni što omogućava široku lepezu različitih biopolimera koji se mogu sintetizirati pomoću mikrobiološke fermentacije. Najčešće je u upotrebi derivat polihidroksibutirat sa oznakom PHB.

Međutim, biopolimeri pokazuju relativno slaba mehanička i barijerna svojstva koja trenutno ograničavaju njihovu industrijsku upotrebu. Problemi povezani s biopolimerima su: njihova svojstva, obrada i troškovi. Iako su ti čimbenici međusobno povezani, problemi zbog svojstava i načina obrade zajednički su svim biorazgradivim polimerima bez obzira na njihovo porijeklo.

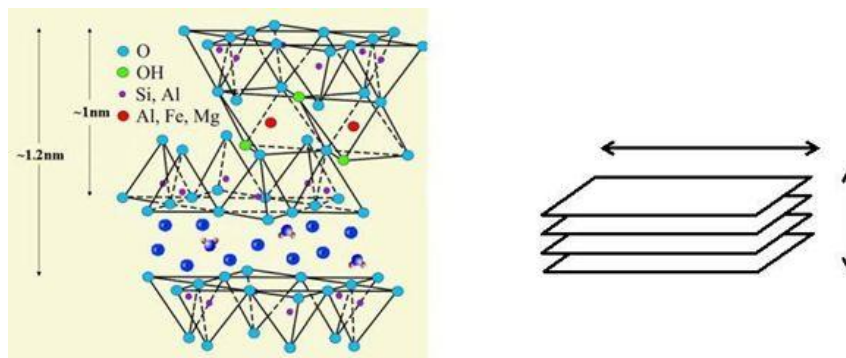
Globalni kapacitet proizvodnje bioplastike u 2013. iznosio je oko 1.6 milijuna tona, a predviđa se da će se proizvodnja bioplastike povećati na oko 6.7 milijuna tona do 2018. godine. Vodeće područje je djelomično bio-PET, što čini oko 40% globalne proizvodnje. Proizvodni kapacitet bioplastike u 2013. Prognoze su da će se primjena bioplastike proširiti na oko 5 milijuna tona do 2018. godine [3, 7].

## 2.1.2 Vrste nanopunila

Klasifikacija nanopunila ovisi o izvoru i vrstama materijala, te dimenzijama. Tako na osnovi izvora nanopunila mogu biti organski ili anorganski materijali. Ovisno od oblika postoje tri vrste nanočestica: jednodimenzionalne, dvodimenzionalne i trodimenzionalne. Polimerima se nanopunila dodaju uglavnom od 1 – 10% mas..

### 2.1.2.1 Nanogline

Nanoglina (slojeviti silikati) su najviše proučavani nanopunila zbog visoke dostupnosti, niske cijene i dobrih svojstava. Prve publikacije o primjeni kompozitne ambalaže od polimer-nanogline datiraju iz 1990. godine [8]. Glina za nanokompozite obično je dvodimenzionalna pločica, vrlo tanka (obično oko 1 nm) i duljine nekoliko mikrometara (Slika 3). Najistaknutija glina je montmorilonit (MMT) koja ima opću kemijsku formulu  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_2 n\text{H}_2\text{O}$ , meka 2:1 slojevita filosilikatna glina koja se sastoji od visoko anizotropnih pločica razdvojenih tankim slojevima vode [9]. Pločice imaju prosječnu debljinu od oko 1 nm i prosječne bočne dimenzije u rasponu od nekoliko desetaka do nekoliko  $\mu\text{m}$ . Svaka pločica sadrži sloj aluminijske ili magnezijevog hidroksida oktaedra u sendviču između dva sloja tetraedra silicijevog oksida. Montmorilonit je slojeviti filosilikat u omjeru 2:1, čije ploče imaju dvoslojne ploče od tetraedričnog silikagela ispunjene središnjom oktaedričnom pločom od aluminijske. Ova vrsta gline ima umjereno negativan naboj čija je površina važna za određivanje među slojnog prostora. Neravnoteža površinskog negativnog naboja kompenzira se izmjenjivim kationima ( $\text{Na}^+$  i  $\text{Ca}^{2+}$ ). Paralelni slojevi povezuju zajedno slabe elektrostatske sile [10]. Hidrofilne površine većine gline otežavaju rasipanje u organskim matricama. Organogline proizvedene su interakcijom gline i organskih spojeva važne su kod primjene u polimernim nanokompozitima. Organo-montmorillonit proizveden je razmjenom anorganskih kationa montmorilonita s organskim amonijevim ionima, poboljšavajući kompatibilnost montmorilonita s organskim polimerima što dovodi do pravilnijeg organiziranja slojeva i smanjenja unosa vode u rezultirajuće nanokompozite [11]. Dodavanjem manje od 5% gline poboljšavaju se mehanička, toplinska svojstva (modul elastičnosti, krutost, dimenzijska stabilnost), termička stabilnost, barijerna svojstva i dodatna funkcionalna svojstva kao i UV zaštita. Čestice mogu smanjiti propusnost gline i do 75%.



Slika 3 Slojevi montmorilonitne gline

Primjeri polimernih nanokompozita s montmorilonitom s poboljšanim barijernim svojstvima izrađeni su od polimernih matrica: PA, PS, PE, PP, PET, epoksidnih smola, poliuretana. Primjeri ovih polimernih kompozita su:

Imperm® (Color Matrix Europe) - koristi se u višeslojnim PET bocama i listovima za pakiranje hrane i pića kako bi se smanjilo prodiranje O<sub>2</sub> i gubitak CO<sub>2</sub> iz pića.

- Duretham® KU 2-2601 (LANXESS Deutschland GmbH) - nanokompozitne folije na bazi PA s poboljšanim svojstvima kada je potrebno bolje barijerno svojstvo u pakiranju sokova.

- Aegis® OX (Honeywell Polymers) polimerizirani nanokompozitni film sadrži mješavinu aktivnog i pasivnog PA koji sadrži aktivne apsorbere O<sub>2</sub> i pasivne nanokompozitne glinene čestice radi poboljšanja barijernih svojstava.

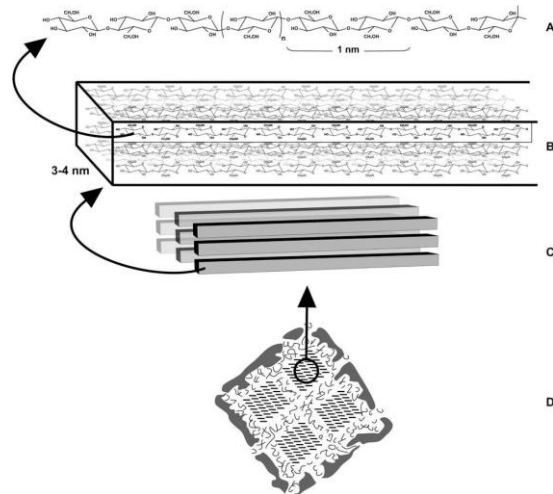
Za razliku od nanokompozitnih taktoidnih struktura (konvencionalne kompozicije), u kojima taktidi polimera i gline ostaju nemješljivi, interakcijom slojevitih silikata i polimera mogu se formirati dva tipa nanokompozita, a) izmjenjivi nanokompoziti koji nastaju prodiranjem polimera lanci u među površinskoj regiji gline, stvarajući višeslojnu strukturu s naizmjeničnim polimernim / anorganskim slojevima [9] i b) slojeviti (eksfolirani) nanokompoziti koji uključuju prodor ekstenzivnog polimera s slojevima gline koji su delaminirani i nasumično raspršeni u polimernoj matrici. Eksfolirani nanokompoziti pokazuju najbolje performanse za optimalnu interakciju glinastog polimera [12].



### 2.1.2.2 Celulozna punila

Celulozno punilo je zanimljiv materijal za pripremu jeftinih, laganih i vrlo jakih nanokompozita. Celulozni lanci sintetizirani su u živim organizmima (mnogim biljkama) kao mikrovlakana ili nanofibrile i to su snopovi izduženih molekula (promjera 2-20 nm i duljine mikrometara) stabiliziranih vodikovim vezama. Svaki mikrofiber nastao iz elementarnih fibrila ima kristalnu i amorfnu regiju. Kristalni dijelovi su nanokristali ili nanoploče koje se mogu izolirati postupcima kao što je kisela hidroliza. Mikro vlakna se mogu promatrati kao niz listova (Slika 4) povezanih amornim domenama koje se uzimaju kao strukturni defekti. Slično nanoglinama, prisutnost celuloznog punila smanjuje propusnost polimera.

U nekoliko radova eksperimentalno je dobiveno poboljšanje barijernih svojstava polimera s dodatkom celuloznog punila [13]. Barijerna svojstva se dalje povećavaju ako je punilo manje porozno, dobro dispergirano u matrici i ima visoki omjer punila. Zbog hidrofilne površine celuloze, interakcija između celuloznih nanočestica i hidrofilnih matrica općenito je zadovoljavajuća [14]. S druge strane, ugrađivanje celuloznog nanopunila u hidrofobnu matricu obično rezultira slabim interakcijama punila-matrice i agregata punila pomoću vodikovih veza [15]. Drugi nedostatak hidrofilne prirode celuloznog nanopunila je visoka sposobnost apsorpcije vode, što je nepoželjno u većini primjena. Takvi problemi mogu biti minimizirani različitim modifikacijama (hidrofobizacijom) na površini celuloze kroz nekoliko reakcija s hidroksilnim skupinama kao što je esterifikacija i acilacija s masnom kiselinom. Nanočestice silicija poboljšavaju svojstva naprezanja polipropilena, škroba, škroba / polivinil alkohola, osim što škrob smanjuje apsorpciju vode i poboljšava barijeru za kisik kod polipropilena [16].



Slika 4 Celulozno nanopunilo

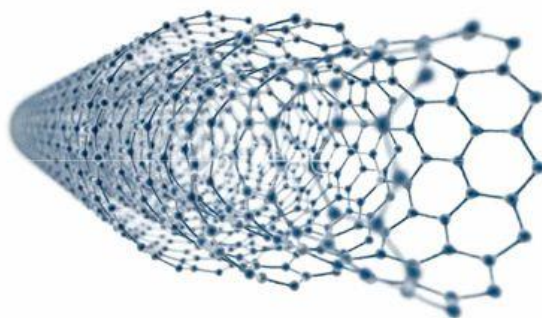
### 2.1.2.3 Hitin

Hitin je drugi najprisutniji biopolimer na zemlji. Hitin je linearni polisaharid, sastavljen od  $\beta$ - (1-4) -vezanih 2-acetamido-2-deoksi-d-glukopiranoznih jedinica. Hitin se može dobiti iz gljiva, rakova (npr. jastoga i škampi), insekata, radula mekušaca i glavonošca (lignje i hobotnice) [17]. Hitin nakon kiselinske hidrolize može oblikovati kristalinične nanofibrile i nanostrojeve, koji su nedavno istraženi u nanotehnološkim primjenama. Ojačanje hitin nanofibrila u karagenanskoj polimernoj matrici rezultiralo je povećanjem mehaničkih, barijernih i antimikrobnih svojstava karagenanskih filmova [18].

### 2.1.2.4 Ugljikove nanocijevi

Ugljikove nanocijevi su dugi, tanki cilindri ugljika koje je 1991. godine u Japanu prvi napravio Lijima metodom lučnog pražnjenja. To su velike makromolekule koje imaju jedinstvenu veličinu, oblik i imaju izvanredna fizička i mehanička svojstva. CNT-ovi su poseban oblik fullerena, koji se sastoje od koncentričnih slojeva grafita (višestrukih CNT-ova) odvojenih Van der Waalsovima silama (Slika 5). Jedno zidni CNT ima promjer 0,6–5 nm, dok CNT s više stijenki ima unutarnji promjer 1,5–15 nm i vanjski promjer 2,5–50 nm. CNT se može proizvesti u različitim omjerima, a njihove duljine također variraju, ovisno o tehnici obrade. Nanocijevi imaju širok raspon elektronskih, toplinskih i strukturnih svojstava koja se mijenjaju ovisno o različitim vrstama nanocijevi (definirane promjerom, duljinom i kiralnošću). CNT-ovi su vrlo dobar primjer prave nanotehnologije, budući da imaju promjer manji od 100 nanometara i mogu biti tanji od 5 nanometara [19]. Također ugljikove nanocijevi imaju antibakterijska svojstva. Dokazano je da

izravni kontakt s agregatima ugljikovih nanocijevi ubija *Escherichia coli*, vjerojatno zbog toga što duge i tanke nanocijevi buše mikrobne stanice, uzrokujući nepovratne štete i propuštanje unutar staničnog materijala. S druge strane, postoje studije koje sugeriraju da ugljikove nanocijevčice mogu biti citotoksične za ljudske stanice, barem kada su u kontaktu s kožom ili plućima, što može utjecati na ljude koji manipuliraju nanocijevima u fazama obrade, a ne na potrošače. U svakom slučaju, kad se jednom pojave u materijalu za pakiranje hrane postoji mogućnost migriranja nanocijevi u hranu zbog čega je obavezno poznavanje eventualnih zdravstvenih učinaka unesenih ugljičnih nanocijevčica [20].



Slika 5 Ugljikove nanocijevi

#### 2.1.2.5 Silicijev dioksid

Silikatne nanočestice ( $n\text{SiO}_2$ ) mogu se upotrijebiti za poboljšanje mehaničkih i / ili barijernih svojstva nekoliko polimernih materijala. Wu, Zhang, Rong i Friedrich (2002) [21] uočili su da je dodavanjem  $n\text{SiO}_2$  u PP matricu poboljšana vlačna svojstva i čvrstoća. Poboljšanja vlačnih svojstava su također prijavljena za matriks škroba kao rezultat dodavanja  $n\text{SiO}_2$  od Xiong, Tang, Tang, & Zou (2008) [22]. Navedeni autori su također primijetili da je dodavanje  $n\text{SiO}_2$  smanjilo apsorpciju vode u škrobu. Vladimirov, Betchev, Vassiliou, Papageorgiou i Bikiaris (2006) [23] ugradili su  $n\text{SiO}_2$  u izotaktičnu polipropilensku (iPP) matricu, koristeći polipropilen (PP-g-MA) koji je kalcijiran anhidrid maleinske kiseline kao kompatibilizator.  $n\text{SiO}_2$  povećava modul za pohranu iPP-a, čineći materijal tvrdi i poboljšava barijeru prema kisiku. Jia, Li, Cheng, Zhang i Zhang (2007) [24] pripremili su nanokompozite PVOH s  $n\text{SiO}_2$  radikalnom kopolimerizacijom vinilnih silikatnih nanočestica i vinil acetata. Nanokompoziti su imali poboljšana termička i mehanička svojstva u usporedbi s čistim PVOH, zbog jakih interakcija između  $n\text{SiO}_2$  i polimerne

matrice kovalentnim vezanjem. Tang, Zou, Xiong i Tang (2008) pripremili su biološki razgradive filmove škrob / PVOH /  $n\text{SiO}_2$ . Povećanjem sadržaja  $n\text{SiO}_2$  poboljšana su vlačna svojstva i vodootpornost filmova. Također je došlo do povećanja veza intermolekularnog vodika, kao i formiranje C – O – Si grupa, između  $n\text{SiO}_2$  i škroba, ili  $n\text{SiO}_2$  i PVOH, što je poboljšalo mješljivost i kompatibilnost između komponenti filma.

### **2.1.2.5 Metali i metalni oksidi**

Nanočestice metala i metalnih oksida najviše obećavaju kod antimikrobne primjene u pakiranju hrane jer pokazuju snažno antimikrobno djelovanje zbog velikog omjera površine i volumena. Antibakterijska svojstva metalnih nanočestica, kao što su nanočestice srebra, bakra i cinka, privukla su veliku pozornost u pakiranju hrane, kao i u biomedicinskim i biotehnološkim primjenama [25].

#### **2.1.2.5.1 Čestice srebra**

Srebro je dobro poznato po svojoj jakoj toksičnosti za širok raspon mikroorganizama, osim nekih prednosti u preradi kao što su visoka temperaturna stabilnost pokazalo se da su nanočestice srebra učinkovite antimikrobne tvari, čak i učinkovitije od većih čestica srebra, zahvaljujući njihovoj većoj površini raspoloživoj za interakciju s mikrobnim stanicama [26]. Naime, najčešći nanokompoziti koji se upotrebljavaju kao antimikrobne folije za pakiranje hrane temelje se na nanočesticama srebra, čija se antimikrobna aktivnost pripisuje različitim mehanizmima, a to su: (a) prijanjanje na površinu stanice, razgradnja lipopolisaharida i formiranje "pita" u membranama, uvelike povećava propusnost [27], b) prodiranje unutar bakterijske stanice, oštećenje DNA i oslobađanje antimikrobnih iona  $\text{Ag}^+$  otapanjem nanočestica srebra [28]. Antimikrobna aktivnost sustava na bazi srebra ovisi o oslobađanju  $\text{Ag}^+$ , koji se veže na skupine donora elektrona u biološkim molekulama koje sadrže sumpor, kisik ili dušik. Osim antimikrobne aktivnosti, zabilježeno je da nanočestice srebra apsorbiraju i razgrađuju etilen, što može doprinijeti njihovom učinku na produljenje roka trajanja voća i povrća [29].

#### **2.1.2.5.2 Titan dioksid**

Titanov dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) široko se koristi kao fotokatalitički dezinfekcijski materijal za površinske premaze [30]. Za inaktiviranje patogenih bakterija u hrani korištena je fotokataliza  $\text{TiO}_2$  koja potiče peroksidaciju fosfolipida prisutnih u membranama mikrobnih stanica. Doping metala sa  $\text{TiO}_2$  poboljšava apsorpciju vidljivog svjetla i povećava fotokatalitičku aktivnost pod UV zračenjem.

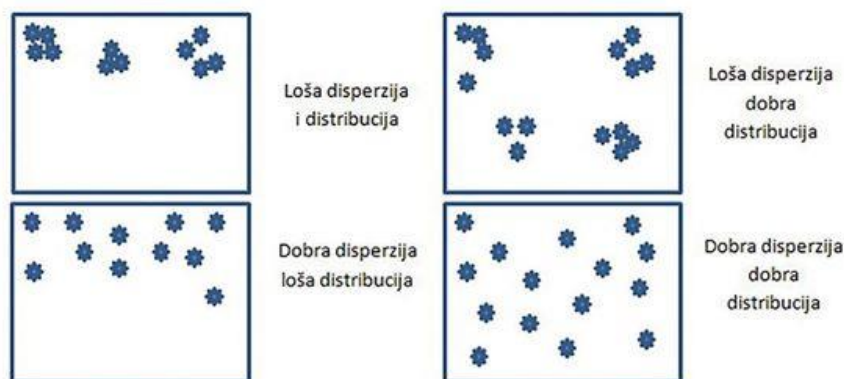
Pokazano je da dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa srebrom znatno poboljšava fotokatalitičku inaktivaciju bakterija [31]. To objašnjavaju Chen i suradnici koji su primijetili djelotvorno antibakterijsku aktivnost nanokompozita polivinilkloridnih s  $\text{TiO}_2 / \text{Ag}$  + nanočesticama [32].

### 2.1.2.5.3 Cink oksid

Nedavno su otkrivena antimikrobna svojstva nano-ZnO. Nanočestice cinkovog oksida su pristupačnije i sigurnije kod korištenja za pakiranje hrane od srebra [33]. Za razliku od nanokompozita sa dodanim  $\text{TiO}_2$  koji zahtijevaju prisutnost UV svjetla, nanomaterijali koji sadrže nano-ZnO lakše se steriliziraju u uvjetima unutrašnjeg osvjetljenja. Antibakterijska aktivnost ZnO raste s smanjenjem veličine čestica. ZnO nanočestice su ugrađene u više različitih polimera, uključujući polipropilen [34].

### 2.1.3. Priprema polimernih nanokompozita

Homogena disperzija nanopunila unutar polimerne matrice je primarni korak za dobivanje poboljšanih svojstava nanokompozita. Nanopunila imaju visoku tendenciju samoaglomeracije zbog hidroksilnih skupina prisutnih na površini nanopunila. Inter-čestične interakcije nanopunila mogu uzrokovati agregaciju tijekom pripreme nanokompozita, što je rezultiralo gubitkom dimenzija nanostupanjskog sloja, što ograničava mogućnost njihove uporabe. Tijekom stvaranja nanokompozitnog filma koriste se različite strategije kako bi se smanjila aglomeracija nanopunila, Dobra disperzija i distribucija nanočestica i dalje predstavlja jedan od najizazovnijih koraka u razvoju polimernih nanokompozita za pakiranje hrane (Slika 6) [35].



Slika 6 Disperzija i distribucija nanočestica u nanokompozitu

Metode za pripreme polimernog nanokompozitnog filma su sljedeće:

1) postupak lijevanja otapalom:

U ovom postupku polimer se topi u organskom otapalu ili vodi na sobnoj temperaturi ili zagrijavanjem. U otopinu se zatim dodaju čestice, s određenim dimenzijama. Otopina se lijeva na staklenu ploču na kojoj se formira tanki film. Kada otapalo ispari, stvara se tanki sloj kompozitnog materijala koji se sastoji od čestica zajedno s polimerom. Ovaj postupak uključuje tri osnovna koraka za oblikovanje filma: otapanje, lijevanje i sušenje [36].

2) metoda termokompresije:

U ovoj metodi polimer se termički zbija između prethodno zagrijanih ploča od nehrđajućeg čelika obloženih aluminijskom folijom. Visok tlak od oko 68.9 MPa primjenjuje se 3-5 min. Folije se ljušte sa slojeva aluminijske folije nakon hlađenja na zraku do sobne temperature [36].

3) in-situ interkalacijska metoda polimerizacije:

Ovaj proces uključuje fizičko miješanje minerala gline s odabranim monomerom. Nakon toga, monomeri se interkaliraju unutar među sloja i stimuliraju delaminaciju. Polimerizacija je inicirana na brojne načine za formiranje linearnih ili križno povezanih polimernih matrica. Pred bubrenje glinenih minerala potrebno je za dobru disperziju, interkalaciju i eksfoliranje dugolančanih alkilamonijevih iona gline [37].

4) metoda interkalacije otopine:

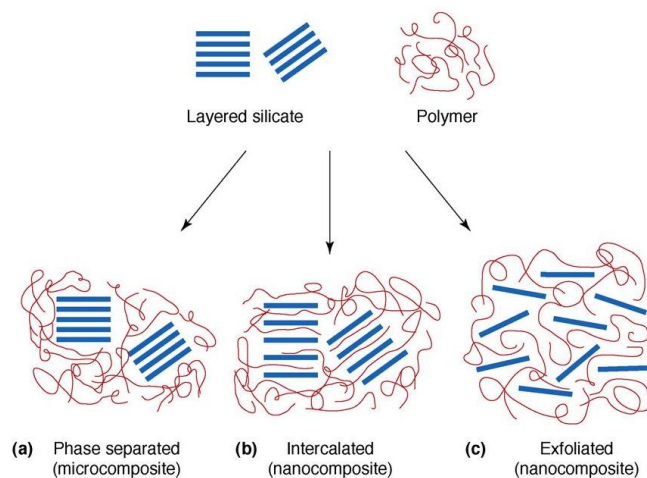
U ovoj metodi glina se otapa u otapalu dok se polimer (interkalant) otapa u otapalu zasebno. Nakon toga, obje otopine se miješaju, gdje se polimerni lanci interkaliraju i istiskuju otapalo unutar među sloja gline. Ova metoda je prikladna za interkalaciju polimera s niskim ili nikakvim polaritetom u slojevitu strukturu i olakšava proizvodnju tankih filmova s polimerno orijentiranim glinastim interkaliranim slojevima. Ova se tehnika naširoko koristi za proizvodnju interkaliranih nanokompozita s biopolimerima topljivim u vodi [38].

5) postupak interkalacije taline:

U ovom postupku polimer i glina se dodaju zajedno iznad temperature taljenja polimera. Mogu se držati pod smicanjem ili na istoj temperaturi tijekom određenog vremenskog perioda ili drugim uvjetima za poticanje interkalacije ili eksfoliranje gline. Interkalacija taline je najprihvatljiviji

pristup zbog kompatibilnosti sa suvremenom opremom za obradu polimera, njezinom svestranošću i prihvatljiva za okoliš jer se ne koriste otapala. Najveći učinak mehaničkog pojačanja organskih nanopunila postiže se kada se za armiranje koriste nemodificirana nanopunila s hidroksilnim skupinama [38].

Kada se slojevite silikatne gline pomiješaju s polimerom, obično se dobivaju tri vrste kompozita (Slika 7): (a) taktidi koji se ne mogu miješati, (b) interkalirane i (c) eksfolirane strukture. U taktidima koji se ne mogu miješati, cijele čestice gline su raspršene unutar matrica gline, a polimer se ne može interkalirati u međuslojeve gline. Svojstva takvih kompozita su slična svojstvima polimernih kompozita ojačanih makročesticama. U interkaliranom nanokompozitu, često se u galerijski sloj gline umeće jedan polimerni lanac i formira naizmjenične polimerne slojeve i glinene pločice. Silikatni slojevi su potpuno raslojeni i dobro su raspršeni u eksfoliranom nanokompozitu. Pokazalo se da eksfolirani nanokompozit pokazuje najznačajnija poboljšanja u fizikalnim svojstvima [39].



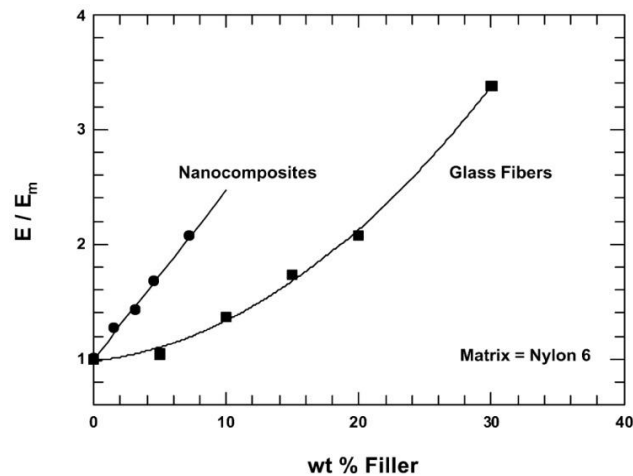
Slika 7 Vrste nanokompozitnih formacija

#### 2.1.4 Svojstva polimernih nanokompozita

Za primjenu u pakiranju polimernih nanokompozita treba procijeniti svojstva materijala kao što su mehanička, barijerna, optička, toplinska, biorazgradnja, antimikrobna i druga funkcionalna svojstva. Svojstva polimernih nanokompozita usko su povezana s njihovom mikrostrukturuom. Značajna poboljšanja u svojstvima pronađena su s različitim nanokompozitima polimer / nanopunila, koji se uglavnom pripisuju visokoj među površini između nanopunila i polimernih matrica.

### 2.1.4.1 Mehanička svojstva

Formiranje nanokompozita s organoglinama i organskim nanopunilima (celuloznim nanočesticama, celuloznim nanofibrilima, nanofibrilima celuloze, nanofibrilima itd.) pokazalo je značajno poboljšanje mehaničkih svojstava različitih polimera čak i uz nisku razinu punjenja punila (<5% mas.) (Slika 8). Često se primjećuju da mehanička svojstva kao što su vlačna čvrstoća, izduženje pri lomu i Youngov modul nanokompozita snažno ovise o koncentraciji upotrijebljenih nanopunila. Dokumentirana su različita izvješća o mehaničkim svojstvima polimernih nanokompozita. Povećanje mehaničkih svojstava polimernih nanokompozita može se pripisati visokoj krutosti i omjeru nanopunila zajedno s dobrim afinitetom kroz međufaznu interakciju polimerne matrice i disperznih nanopunila [40].



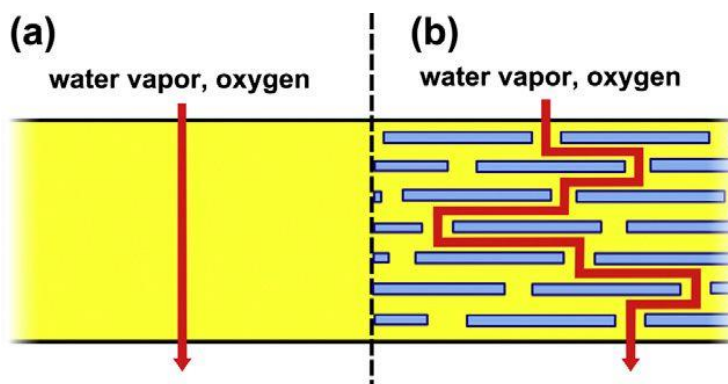
Slika 8 Mehanička čvrstoća ovisna o količini punila

### 2.1.4.2. Barijerna svojstva

Polimerni nanokompoziti imaju izvrsna svojstva barijere protiv plinova (npr. O<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub>), vodene pare i UV svjetla. Istraživanja su pokazala da takvo smanjenje propusnosti na UV svjetlost, plinove i vodenu paru nanokompozita jako ovisi o tipovima nanopunila, veličini nanopunila i strukturi nanokompozita. Vjeruje se da je povećanje svojstava barijere plina i vodene pare polimernih nanokompozitnih filmova zbog prisutnosti visoko dispergiranih nanopunila s velikim omjerima u polimernoj matrici koja je nepropusna za molekule vode. Molekula plina i vodene pare putuju kroz film slijedeći zavojit put kroz polimernu matricu koja okružuje čestice nanopunila kao što je shematski prikazano (Slika 9), čime se povećava efektivna duljina puta za difuziju. Poboljšana



svojstva nanokompozita za barijeru plina i vodene pare čine ih privlačnim i korisnim u aplikacijama kod pakiranja hrane [41].



Slika 9 Difuzija plinova i pare kroz nanokompozit

#### 2.1.4.3. Termička svojstva

Termička svojstva polimernih nanokompozitnih filmova ključna su za obradu termoformirajućih filmova na povišenoj temperaturi bez skupljanja nakon obrade materijala za pakiranje hrane. Toplinske i dimenzionalne stabilnosti polimernih filmova mogu se poboljšati ugradnjom nanokompozita s nanopunilima, kao što su slojevite silikatne gline, celulozni nanovlakna, metalne nanočestice i hitinski nanofibrili [42]. Prepoznato je da je dimenzijska stabilnost nanokompozita polimera / nanopunila poboljšana zahvaljujući većem modulu i nižem koeficijentu toplinskog širenja nanopunila od polimerne matrice [43]. Općenito, utvrđeno je da ugradnja nanopunila u polimernu matricu povećava termičku stabilnost, jer dispergirani nanopunila djeluju kao izolator za prijenos topline i barijera za prijenos mase za hlapljive produkte nastale tijekom toplinske razgradnje, a nanopunila također služe kao zaštita za polimer na djelovanja kisika jer povećavajući termičku stabilnost pod oksidacijskim uvjetima. Nanopunila mogu imati dvije funkcije u termičkoj stabilnosti nanokompozita: (a) učinak barijere, koji poboljšava toplinsku stabilnost; i (b) katalitički učinak prema degradaciji polimerne matrice koja bi smanjila toplinsku stabilnost. Stoga termička stabilnost polimernih nanokompozita ovisi o temperaturi i tipu, te koncentraciji nanopunila za pripremu nanokompozitnih filmova [44].

#### 2.1.4.4 Kemijska otpornost

Potrebno je procijeniti učinak i prikladnost polimera korištenih u uobičajenim rješenjima za pakiranje hrane kao funkciju vremena, jer neki prehrambeni proizvodi oslobađaju neke kemikalije

koje mogu imati slabe ili jake kiselinske karakteristike. Adsorpcija i interakcija kemijskih spojeva oslobođenih iz hrane može utjecati na konačna mehanička svojstva polimera koji se koristi za pakiranje. Općenito, ispitivana kemijska otpornost potrebna je za mjerenje vlačne čvrstoće, izduženja pri lomu i modula elastičnosti uzorka uronjenog u slabe (octena kiselina) i jaka (klorovodična) otopina kiseline kao funkcija vremena na temperaturi okoline (23°C) i pri nižoj temperaturi koja se koristi za skladištenje hrane [45].

#### 2.1.4.5 Biorazgradivost

U cijelom svijetu ulažu se veliki istraživački naponi da se razviju ekološki prihvatljivi i potpuno biorazgradivi polimeri za proizvodnju ambalaže prehrambenih proizvoda kao opcija za lakše gospodarenje otpadom i odgovornijim odnosom prema okolišu. Biorazgradnja je razgradnja polimera je posljedica djelovanjem mikroorganizama kao što su bakterije, gljivice i alge. Biorazgradnja polimera može biti putem hidrolize, enzimski katalizirane hidrolize, ionizacije, solubilizacije ili mikrobne degradacije (Slika 10).



Slika 10 Biorazgradiva ambalaža

Prirodni polimeri (tj. proteini, polisaharidi i lipidi) razgrađuju se u biološkim sustavima oksidacijom i hidrolizom. Biorazgradivi polimeri razgrađuju se u biomasu, ugljični dioksid i metan. U slučaju sintetskih polimera, mikrobi koriste ugljičnu osnovu polimera kao izvor ugljika. Biorazgradnja polimera općenito se događa u dva različita koraka, a to su, depolimerizacija i mineralizacija. Očekuje se da će bionanokompozitni materijali za pakiranje biti razgrađeni u okolišu u kratkom vremenskom razdoblju nakon odbacivanja. Stupanj biorazgradnje bionanokompozita može kontrolirati prirodom slojevitih silikata ili prisutnošću kemikalija koje modificiraju površinu polimera (kvaterni amonijevi kationi). Ovo svojstvo može se dobro koristiti

za razvoj bio-nanokompozitnih materijala za pakiranje s finim podešavanjem brzine biorazgradnje [46].

#### **2.1.4.6 Antimikrobna svojstva**

Antimikrobna funkcija nekih nanočestica ili nanokomponenti odavno je prepoznata i iskorištena u području različitih industrija, uključujući sektor pakiranja za njihovu antimikrobnu aktivnost kao inhibitore rasta, antimikrobne tvari, antimikrobne nosače ili antimikrobno pakiranje. Nanokompozitni antimikrobni sustavi su posebno učinkoviti zbog visokog omjera površine i volumena i povećane površinske reaktivnosti antimikrobnih sredstava nano veličine, što im omogućuje da učinkovitije inaktiviraju mikroorganizme. Ispitani antimikrobni materijali za pripremu nanokompozitnih materijala s antimikrobnom funkcijom uključuju metalne ione (srebro, bakar, zlato, platina), metalne okside ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ), organski modificirane nanogline (kvaterni amonijev modificirani MMT, Ag-zeolit) prirodni biopolimeri (kitozan), prirodne antimikrobne tvari (nisin, timol, carvacrol, izotiocijanat, antibiotici), enzimi (peroksidazu, lizozim) i sintetička antimikrobna sredstva (kvarterne amonijeve soli, EDTA, propionska, benzojeva, sorbinska kiselina) [3].

#### **2.1.5 Metode karakterizacije polimernih nanokompozitnih filmova**

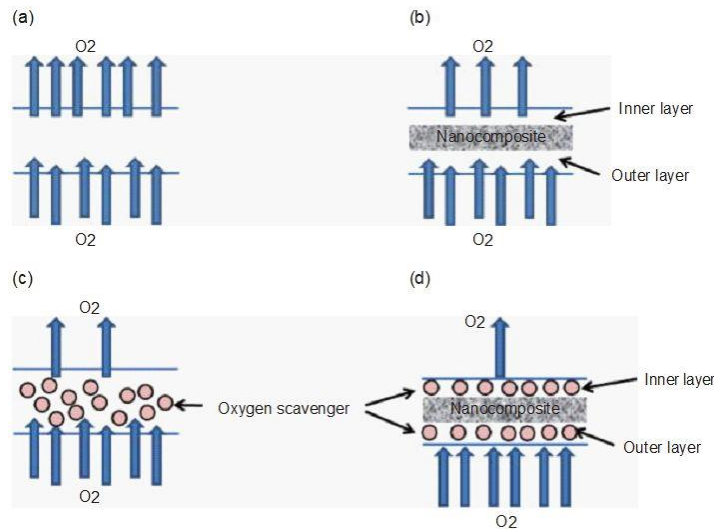
Mikrostruktura i morfologija površine polimernih nanokompozita karakterizira skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i transmisijski elektronski mikroskop (TEM). TEM omogućuje kvalitativno razumijevanje prostorne raspodjele, unutarnje strukture i disperzije nanopunila unutar polimerne matrice. Dok se kemijski sastav filmova određuje analizom energetske disperzijske X-ray spektroskopije (EDX). Kristaliničnost, veličina kristalita i kompozitne strukture kao što su taktoidni, interkalirani ili eksfolirane strukture polimernog nanokompozita i kompozita polimera / gline mogu se odrediti pomoću XRD mjerenja. Funkcionalne skupine i kemijske promjene uslijed interakcije polimera s nanopunilima mogu se odrediti Fourier-ovom infracrvenom spektroskopijom (FTIR). Ona pokazuje pikove vibracija na određenoj frekvenciji za određenu kemijsku skupinu. Osim toga, korišteni su brojni analitički postupci za karakterizaciju filmova polimernih nanokompozita, uključujući mikroskopiju atomske sile (AFM), termogravimetrijsku analizu (TGA) i nuklearnu magnetsku rezonancu (NMR).

## 2.2 Vrste polimernog nanokompozitnog pakiranja

Nanopunila u polimernoj matrici značajno poboljšavaju svojstva nanokompozita za potencijalne primjene u pakiranju hrane, kao što su prerađeni proizvodi od mesa, sir, pekarski proizvodi, slastice, žitarice, hrana za kuhanje u vrećici, voćni sokovi i mliječni proizvodi, te za proizvodnju gaziranih pića i piva. Upotreba nanokompozita kao materijala za pakiranje hrane trenutno je još uvijek ograničena zbog relativno visokih troškova proizvodnje, manje izvedivosti za masovnu proizvodnju, te zabrinutost za sigurnost prehrambenih proizvoda [47].

### 2.2.1 Kruta pakiranja

Primarni ograničavajući faktori koji određuje rok trajanja mnogih namirnica je otpornost ambalažnog materijala na prolaz kisika i vodene pare kao i zadržavanje plinova kao što su CO<sub>2</sub> i aroma. Migracija CO<sub>2</sub> iz boce gaziranih pića može smanjiti rok trajanja pića, dok kisik koji prelazi u pivske boce reagira s pivom i uzrokuje nepoželjne promijene. U oba slučaja, najbolje rješenje problema je osigurati dobru barijeru za kretanje molekula plina kroz polimerni matiks od kojeg je napravljena ambalaža. Znatna poboljšanja u svojstvima plinskih barijera nanokompozita istražena su u industriji pakiranja hrane, a neka od njih već su komercijalno dostupna. Razvijeni su polimerni nanokompoziti s različitim nanopunilima kojima su poboljšana svojstva barijere plina i vodene pare. Termoformirani spremnici za pakiranje piva i gaziranih pića izrađeni su od višeslojnih nanokompozitnih materijala. Tipični materijali za pakiranje hrane s višeslojnim strukturama



Slika 11 Materijali za pakiranje hrane s višeslojnim strukturama

prikazani su na Slici 11. Prva vrsta ambalaže sastoji se samo od polimera. Drugi tip je pasivna barijera, u kojoj je srednji sloj ojačan nanokompozitnim filmom s poboljšanim svojstvom barijere. Treći tip je aktivni materijal za pakiranje koji se sastoji od absorbera kisika ugrađenog u polimer. Četvrti tip je kombinacija pasivne i aktivne barijere [3].

### **2.2.2 Biorazgradiva ambalaža**

Različiti tipovi biorazgradivih folija za pakiranje hrane razvijeni su pomoću biopolimera. Nanopunila iz obnovljivih izvora upotrijebljena su za povećanje svojstva barijere vodene pare. Ojačanje hitin nanovlaknima u biopolimeru karagenana povećalo je mehanička svojstva i smanjilo propusnost vodene pare nanokompozitnih filmova. Propusnost vodene pare biopolimera karagenana također se smanjila kada je ojačana nanocelulozom pulpe duda. Rhim i Wang ojačali su glinom karagenanski biopolimer kako bi povećali svojstvo barijere vodene pare i mehanička svojstva nanokompozita. Kanmani i Rhim miješali su nanoglinu u želatinsku matricu kako bi poboljšali mehanička svojstva i barijere vodene pare [48].

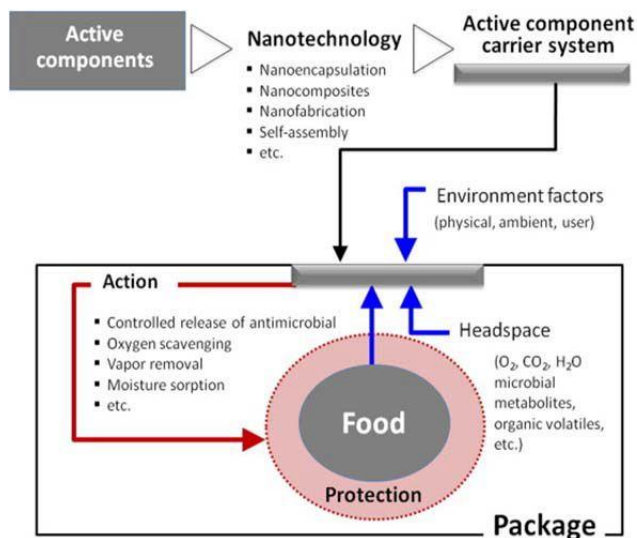
### **2.2.3 Fleksibilna pakiranja**

Fleksibilna pakiranja izrađena su od materijala kao što su film, folija ili papir koja kada se pune i zatvaraju, dobivaju oblik vrećice. Neki materijali za pakiranje sadrže metalne slojeve koji se mogu zamijeniti nanokompozitima. Također folije za pakiranje s metalnim slojevima nakon zbrinjavanja povećavaju količinu krutog otpada u okolišu. Mnogi postojeći materijali za pakiranje su višeslojni i ne mogu se reciklirati, pa ovdje polimerni nanokompozitni mogu pomoći u smanjenju nastanka ambalažnog otpada i omogućiti učinkovito recikliranje. Primarni cilj u korištenju polimernog nanokompozita je smanjenje količine krutog otpada povezanog s trenutnom ambalažom, kao i smanjenje troškova radi uštede materijala. Nylon-MXD6 se danas istražuje kao potencijalna zamjena za ambalažne materijale na bazi folije u lancu opskrbe hranom. Nano-MXD6 / glineni nanokompoziti mogu poboljšati mehanička i barijerna svojstva polimera. Thellen i sur. izvijestili su o poboljšanim svojstvima barijera za kisik nanokompozita od najlona i MXD6 / gline te poboljšanju otpornosti na kidanje filmova. Nano-MXD6 / glineni nanokompoziti pokazali su višestruko povećanje barijernih svojstava za prolaz O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> i vodene pare, nego oni od čistog najlona - MXD6. Nanokompozitni filmovi s poboljšanim barijernim svojstvima i superiornom mehaničkom čvrstoćom pružaju mogućnost manjeg opterećenja okoline od trenutno korištenih materijala za pakiranje [49].

## 2.2.4 Aktivno pakiranje

Odnosi se na tehnike pakiranja i tvari koje apsorbiraju kisik, ugljični dioksid, vlagu, etilen, arome / mirise, i one koje oslobađaju antioksidante, ugljični dioksid i antimikrobna sredstva (Slika 12). Takovo pakiranje može ukloniti nepoželjni okus te poboljšati miris ili boju pakirane hrane. Aktivni materijali za pakiranje međusobno djeluju s pakiranom hranom i okolinom koja okružuje hranu i igraju aktivnu ulogu u produljenju roka trajanja zapakirane hrane ili poboljšanju sigurnost zadržavajući kvalitetu hrane.

Dinamične tehnologije pakiranja modernizirane su kako bi osigurale pouzdaniju kvalitetu, sigurnost hrane i minimalizirale zagađenja okoliša i problema zbrinjavanja povezanih s pakiranjem. Širenje primjene aktivnog pakiranja dovelo je do napretka na mnogim područjima, uključujući antioksidacijsku aktivnost, antimikrobnu aktivnost, kontrolirane brzine disanja i propusnost vodene pare. Druge aktivne tehnologije pakiranja uključuju apsorber / emitere ugljičnog dioksida, apsorbere mirisa, apsorber etilena i emitere arome. Među ovim tehnikama, apsorberi kisika, apsorberi vlage i antimikrobna ambalaža danas čine više od 80% tržišta [50].



Slika 12 Aktivno pakiranje

#### **2.2.4.1 Apsorberi kisika**

Prisutnost kisika u zapakiranoj hrani uzrokuje brojne promijene kao što su promjena boje, gubitke hranjivih tvari, rast mikroorganizama i razvoj neugodnih mirisa. Osim toga, također značajno utječe na proizvodnju etilena i stopu disanja u povrću i voću. Iako je hrana osjetljiva na O<sub>2</sub> pakirana pomoću materijala za pakiranje s pasivnom barijerom, kao što su ambalažni materijali visoke barijere s višeslojnim strukturama koji sadrže kopolimere etilen vinil alkohola ili aluminijsku foliju ili barijeru nanokompozita, pasivna metoda ne može u potpunosti ukloniti kisik. Kisik može ostati u prostoru ili se otopiti u hrani ili prodrijeti u stjenku spremnika. Kako bi se prevladao takav problem, nedavno je razvijen aktivni način pakiranja pomoću sustava za vezanje kisika kako bi se smanjio zaostali kisik u pakiranju. Međutim, zbog pada koncentracije kisika povećava se rizik od rasta anaerobnih patogenih bakterija. Apsorbere kisika može se koristiti u zatvorenim malim vrećicama koje su umeću u paket ili učvršćene prianjanjem na unutarnju stjenku materijala za pakiranje. Iako je ova tehnologija dobra, postoje neki problemi povezani s ovom metodom kao što je slučajna konzumacija sadržaja vrećica i poteškoća u recikliranju takvih vrećica. Kao alternativa za rješavanje takvih problema može se primijeniti polimerni nanokompozit. Aegis® OX je komercijalno razvijena smola s potencijalom za uklanjanje kisika, koja je mješavina aktivne barijere (najlon) i pasivnih apsorbera kisika (nanokompozitne glinene čestice) kako bi se poboljšala barijerna svojstva prema kisiku, ugljičnom dioksidu i aromi. Janjarasskul i sur. proizveli su jestivi i biorazgradivi biopolimerni film proteina sirutke i askorbinske kiseline s aktivnošću vezanja kisika. Xiao i sur. razvili su filmove za uklanjanje kisika miješanjem različitih polimera s TiO<sub>2</sub> nanočesticama. Nanokompozitni filmovi s aktivnostima vezivanja kisika mogu se koristiti kao aktivni materijali za pakiranje hrane osjetljive na kisik [51, 52].

#### **2.2.4.2 Emiter / apsorber ugljikovog dioksida**

Hrana kao što su meso i perad zahtijevaju pakiranje u visokoj koncentraciji ugljičnog dioksida (CO<sub>2</sub>) (10–80%) kako bi se spriječio rast mikroorganizama na površini i produljio rok valjanosti. Uklanjanje kisika iz pakiranja stvara djelomični vakuum koje može rezultirati urušavanjem fleksibilne ambalaže. Stoga je poželjno istodobno oslobađanje ugljičnog dioksida iz umetnutih vrećica koje troše kisik. Takvi sustavi mogu se razviti željeznim karbonatom ili smjesom natrijevog bikarbonata i askorbinske kiseline. Kalcijev hidroksid, kalijev hidroksid, natrijev hidroksid, kalcijev oksid i silikagel mogu se upotrijebiti u vrećicama za apsorpciju ugljičnog dioksida, kako bi se uklonio ugljični dioksid tijekom skladištenja i spriječilo pucanje paketa. Uobičajeno korišten

apsorber CO<sub>2</sub> je kalcijev hidroksid, koji reagira s CO<sub>2</sub> uz prisutnosti visoke vlage u kalcijev karbonat. Međutim, nedostatak upotrebe kalcijevog hidroksida je u tome što on nepovratno uklanja CO<sub>2</sub> iz ambalaže što nije uvijek potrebno [53].

#### **2.2.4.3. Apsorber etilena**

Etilen je biljni hormon koji ima fiziološki učinak na svježe voće i povrće. Također je poznat i kao hormon zrenja. To ubrzava disanje, što dovodi do zrelosti i starenja, kao i do omekšavanja i zrenja ploda. Osim toga, nakupljanje etilena uzrokuje žućkasto zeleno povrće i odgovorno je za razne poremećaje poslije berbe u svježem voću i povrću. Treba izbjegavati nakupljanje etilena u pakiranoj hrani kako bi se povećao rok trajanja i održala kvaliteta pakirane hrane. Poznate su različite tvari koje apsorbiraju etilen, ali se njihova učinkovitost ne može dokazati zbog neadekvatne dostupne dokumentacije. Zahvaljujući fotokatalitičkim svojstvima titan oksid (TiO<sub>2</sub>) se iskorištava za uklanjanje pare etilena i odgađa dozrijevanje plodova. Za razliku od konvencionalnog apsorbira etilena, TiO<sub>2</sub> ima neograničenu sposobnost vezanja etilena, jer se TiO<sub>2</sub> ne troši u reakciji. Maneerat i Hayata [54] razvili su polipropilenske folije obložene TiO<sub>2</sub> za uklanjanje etilenskog plina iz pakiranih hortikulturnih proizvoda. Usporedili su djelotvornost mikro (~ 5 μm) nasuprot nano (~ 7 nm) čestica TiO<sub>2</sub> i pronašli veću učinkovitost vezanja etilena s nano TiO<sub>2</sub>.

#### **2.2.4.4 Antimikrobno pakiranje**

Antimikrobno nanokompozitno pakiranje jedan je od najperspektivnijih pametnih sustava za pakiranje koji pomažu u produljenju roka trajanja hrane uklanjanjem ili inhibiranjem kvarenja i patogenih mikroorganizama koji zagađuju hranu. Polimerni nanokompozitni materijal za pakiranje hrane s antimikrobnim svojstvima posebno je koristan zbog visokog omjera površine prema volumenu nanopunila, a također i zbog toga što povećava površinsku reaktivnost antimikrobnih tvari u odnosu na masu, što ih čini sposobnima inaktivirati ili uništiti mikroorganizme. Antimikrobne folije za pakiranje proizvode se miješanjem antimikrobnih materijala s polimernom matricom tijekom obrade polimera. Polimerni nanokompozitni materijali istraživani su za antimikrobnu aktivnost kao inhibitori rasta, antimikrobne tvari, antimikrobni nosači ili antimikrobne folije za pakiranje hrane. Nanočestice metala i metalnih oksida su jedan od široko korištenih nanomaterijala za antimikrobne aplikacije pakiranja hrane jer pokazuju intenzivnu antimikrobnu aktivnost zbog svoje velike površine i visoke specifičnosti. Antibakterijska svojstva metala i metalnih oksida, kao što su nanočestice srebra, bakra, titana i cinka, privukle su znatnu

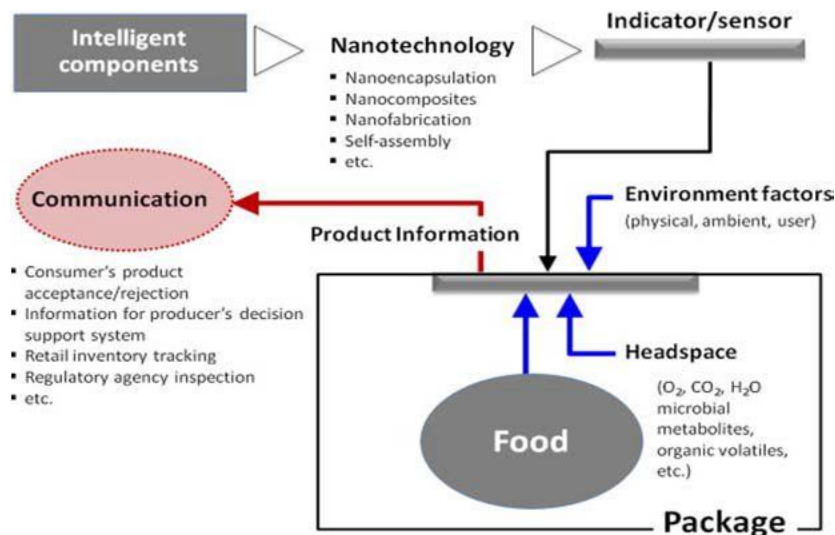


pozornost ne samo u području pakiranja hrane, nego i kod biomedicinske i biotehnoške primjene. Među njima su nanokompoziti nanočestica srebra (AgNPs) i biopolimeri kao što je hitosan, agar i želatina pokazali snažno antimikrobno djelovanje na Gram-pozitivne i na Gram-negativne bakterije. Također jaka antimikrobna aktivnost nanočestica bakra, privukla je pozornost istraživača za primjenu u pakiranju hrane. Nanomaterijali na bazi bakra imaju niske troškove izvornih materijala, malu osjetljivost na ljudska tkiva i visoku osjetljivost na mikroorganizme u odnosu na srebro. Shankar i sur. razvili su nanokompozit agar polimera i šest različitih tipova nanočestica te izvijestili o visokoj antimikrobnoj aktivnosti protiv Gram-pozitivnih i Gram-negativnih patogena koji se prenose hranom. Metalni oksidi kao što su  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  i  $\text{MgO}$  također su iskorišteni za pripremu antimikrobnih filmova za pakiranje zbog njihove snažne antimikrobne aktivnosti i visoke stabilnosti. Zanimljivo je da su polimerni nanokompozitni filmovi napravljeni od organski modificiranih nanoglina imali dobro antimikrobno djelovanje. Rhim i sur. pripremili su nanokompozitne filmove hitosana / gline pomiješane s dva različita tipa nanogline, koji su pokazali antimikrobnu aktivnost protiv patogenih mikroorganizama. Otkrili su da je nanokompozitni film pripremljen s organski modificiranim MMT (Cloisite® 30B) pokazao antimikrobno djelovanje na Gram-pozitivne bakterije kao što su *Listeria monocytogenes* i *Staphylococcus aureus*, dok prirodni MMT nije pokazao nikakvu antimikrobnu aktivnost. Iako je sam hitosan odavno prepoznat kao antimikrobno sredstvo protiv velikog broja mikroorganizama, Hong i Rhim su pokazali snažnu antimikrobnu aktivnost organski modificiranih gline i zaključili da antimikrobna aktivnost hitosana / glineni nanokompozit uglavnom je posljedica kvaterne amonijeve soli organski modificirane nanogline (Cloisite 30B) [53, 55, 56].

### **2.2.5 Inteligentno / pametno pakiranje**

Inteligentno ili pametno pakiranje sadrži vanjski ili unutarnji indikator koji pruža informacije i prati kvalitetu pakirane hrane ili okruženja u kojem se nalazi, kako bi se predvidjelo ili odlučivalo o sigurnosti i vijeku trajanja (Slika 13). Značajke inteligentnog pakiranja mogu se koristiti za pristup učinkovitosti i pouzdanosti aktivnih sustava za pakiranje. Inteligentni / pametni uređaji za pakiranje mogu osjetiti i pružiti informacije o svojstvima i funkciji upakirane hrane. Štoviše, oni mogu dati informaciju o cjelovitosti paketa, sigurnosti i kvaliteti proizvoda i dokazima o neovlaštenom rukovanju. Svojstva inteligentnog pakiranja koriste se u potvrdi autentičnosti proizvoda, sljedivosti proizvoda i krivotvorenju. Upozorava potrošača na kontaminaciju patogenima, za identifikaciju patogene bakterijske kontaminacije i štetnih kemikalija ili degradaciju proizvoda uzrokovanu

kvarenjem hrane, ukazuje na kvalitetu hrane i inicira samo opravak. Inteligentni uređaji za pakiranje uključuju senzore, plinske senzore, indikatore temperature, pokazatelje fizičkog udara, indikatore rasta mikroba i tehnologije neovlaštene manipulacije, te služe kao zaštita protiv krivotvorenja [57]. Polimerni nanokompozit utire put razvoju sustava za pakiranje koji prate stanje zapakirane robe radi pružanja informacija tijekom transporta i skladištenja. Različiti bioaktivni nanokompozitni materijali kao što su nanosenzori, nanostrukturni indikatori, biosenzori za otkrivanje antigena i biočipovi na bazi DNA razvijeni su korištenjem visoke aktivnosti enzima, antitijela, mikroorganizama ili nekih fizikalno-kemijskih reakcija za identificiranje specifičnih reakcija. Senzor se definira kao uređaj koji se koristi za lociranje, otkrivanje ili kvantificiranje energije ili tvari i daje signal za otkrivanje ili mjerenje fizičkih ili kemijskih promjena svojstava. Senzori sadrže dvije osnovne funkcionalne jedinice: receptor koji transformira fizičke ili kemijske informacije u oblik energije, a pretvornik koji se koristi za mjerenje energije i proizvodi analitički signal. Biosenzor je uređaj koji sadrži biološki senzorski element koji je povezan ili integriran u pretvornik. Različiti nanomaterijali, kao što su nanočestice zlata, ugljikove nanocjevčice, magnetske nanočestice i kvantne točke koriste se za pripremu učinkovitih biosenzora zbog svojih jedinstvenih fizičkih, kemijskih, optičkih, magnetskih i elektrokemijskih svojstava i specifičnost za detekciju ciljnih spojeva. Biosenzori se mogu ugraditi u polimerne filmove ili druge materijale za pakiranje kako bi se otkrili pesticidi, alergeni, toksini, patogeni, promjene temperature, zaostali kisik, propuštanja itd. Metoda koja koristi bioanalitičke senzore nudi nekoliko prednosti, uključujući brzo i visoko otkrivanje propusnosti, jednostavnost i ekonomičnost, smanjene zahtjeve za energijom i lakše recikliranje.



Slika 13 Inteligentno pakiranje

Pokazatelji svježine koriste se za izravno označavanje kvalitete zapakirane hrane. Signal mikrobiološke kakvoće može biti posljedica reakcije između indikatora i metabolita proizvedenih tijekom rasta mikroorganizama u proizvodu. Većina pokazatelja svježine zasniva se na promjeni boje oznake indikatora zbog prisutnosti mikrobnih metabolita koji nastaju tijekom rasta mikroorganizama, što daje jasan vidljivi signal je li hrana svježija ili ne [58].

## 2.2.6 Nanoprevlake

Nanočestice metalnih oksida kao što su TiO<sub>2</sub>, MgO, ZnO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kao i metalne nanočestice kao što je Ag, naširoko se upotrebljavaju za proizvodnju nanoprevlaka na polimernim filmovima, metalnim površinama ili kartonu. Različita nova svojstva materijala sa nanoprevlakama kao što su optička, mehanička, kemijska, elektronička, magnetska i toplinska svojstva koriste se u nekim industrijama, uključujući industriju ambalaže. Različiti postupci proizvodnje i obrade nano-tankih filmova uključuju fizičko taloženje para, kemijsko taloženje para, elektroničko taloženje / elektronsko nanošenje prevlake, sol-gel postupak, elektrodepozicija, rotirajuće oblaganje, raspršivanje i samo-slaganje. Kao barijere za difuziju kisika kod plastika kao što je PET, razvijaju se nanočestice visoke barijere koje se sastoje od hibridnih organsko-anorganskih nanokompozitnih prevlaka sol-gel postupkom. Prevlake se proizvode tehnologijom atmosferske plazme koristeći dielektrične barijere. Navodi se da su prevlake vrlo učinkovite u zadržavanju kisika i ugljičnog dioksida, te mogu konkurirati tradicionalnim tehnologijama aktivnog pakiranja kao što su sredstva za uklanjanje kisika. Prevlake koje sadrže nanomaterijale koriste se za stvaranje površina otpornih

na koroziju, otporne na ogrebotine, antirefleksivne ili antimikrobne tvari. Otkriveno je da nanočestaste silikata i aluminijske čestice povećavaju otpornost premaza na ogrebotine i abraziju bez ometanja prozirnosti. Applerot i sur. izradili su ultrazvučnom metodom staklo obloženo ZnO, a pokazali su značajan antibakterijski učinak i na Gram-pozitivne i na Gram-negativne bakterije na staklenom pokrovu premazanom niskom razinom ZnO premaza (samo 0.13%, srednji promjer nanokristala ZnO od 300 nm).

Folije obložene polipropilenom, premazane TiO<sub>2</sub>, pokazale su snažno antibakterijsko djelovanje na bakteriju *Escherichia coli* i smanjile mikrobnu kontaminaciju površine rezane salate, smanjujući rizik od rasta mikroba. Bio - hibridni nanokompozit (kitozan i bentonitna nanogлина) LDPE obloženim s argonom i plazmom poboljšali su barijerna svojstva protiv prijenosa vodene pare, kisika, masti i UV svjetla. Materijali za oblaganje klasificirani su kao „općenito priznati kao sigurni“ (GRAS), a ukupna migracija bila je u dopuštenom rasponu ( $\leq 6$  mg / dm<sup>2</sup>). Višeslojne prevlake su predložene kao sigurne i ekološki prihvatljive alternative za sintetičke materijale za pakiranje. Antimikrobno djelovanje AgNP-ova iskorišteno je razvoj ne citotoksičnog premaza uz upotrebu kitozana i AgNP-a modificiranog laktozom. Takvi biokompatibilni antimikrobni polimerni filmovi koji sadrže antimikrobne AgNPs mogu imati stvarni potencijal za upotrebu kao antimikrobno aktivni ambalažni materijal. Razvijene su inteligentne nanoprevlake koji uništavaju bakterije, izoliraju patogene ili fluoresciraju pod određenim uvjetima [59, 60].

### **2.2.7 Jestive prevlake / folije za pakiranje**

Biorazgradivi materijali dobiveni iz sastojaka hrane kao što su polisaharidi, proteini i lipidi su jestivi i privukli su značajan interes posljednjih godina zbog njihovih potencijalnih sposobnosti da zamijene tradicionalne plastike i djeluju kao jestivi filmovi i / ili prevlake za kontakt s hranom. Jestivi biorazgradivi film proizvodi se od sastojaka dobivenih iz hrane u tankom sloju pomoću mokrih ili suhih proizvodnih procesa. Nastali film koristi se za omatanje namirnica ili se može koristiti između komponenti hrane za odvajanje. Nasuprot tome, jestive prevlake su materijali koji se mogu nanijeti izravno na površine prehrambenih proizvoda potapanjem, prskanjem ili ispiranjem. Jestiva ambalaža može se konzumirati sa ili kao dio dotičnog prehrambenog proizvoda, ali može ispunjavati i druge funkcije, kao što su djelovanje kao nosači za ciljane prehrambene aditive (antimikrobna sredstva, antioksidansi, arome itd.). Jestivi filmovi i prevlake također se mogu koristiti za inhibiranje migracije kisika, ugljičnog dioksida i vlage radi poboljšanja mehaničkog integriteta ili rukovanja svojstvima hrane. Priprema biorazgradivih i jestivih filmova

uključuje uporabu najmanje jedne tvari za stvaranje filma (makromolekule): polisaharida, proteina i lipida, otapala i plastifikatora. Hidrokolloidi (proteini i polisaharidi) su najčešće istraživani biopolimeri u području jestivih premaza i jestivih filmova [61].

### **2.3 Sigurnosne značajke upotrebe polimernih nanokompozita**

Kada se nanokompoziti koriste kao materijali za pakiranje hrane, do migracija nanočestica može doći samo nakon izravnog dodira s hranom. Iako postoje ograničeni znanstveni podaci o migraciji nanočestica iz ambalažnih materijala u hranu, razumno je pretpostaviti da migracija može doći zbog malih dimenzija nanokomponenti. Nano čestice često pokazuju bitno različita svojstva od makro čestica. Tako njihova veličina omogućava slobodno kretanje kroz tijelo od većih čestica, a kontaktna površina povećava njihovu reaktivnost i omogućava veći kontakt sa staničnim membranama, kao i veći kapacitet za apsorpciju i migraciju. Zbog toga se njihova svojstva vezana uz toksičnost ne mogu uspoređivati sa makro česticama. Veliku pozornost kod primjene nanokompozita u materijalima za pakiranje hrane treba posvetiti na neizravnu izloženost nanočesticama zbog potencijalne migracije nanočestica iz ambalaže. Tako je za krajnje potrošače hrane pakirane u nanokompozne materijale vrlo važno znati opseg migracije nanočestica iz pakiranja u hranu, a nakon toga migracija tih nanočestica u tijelu od usta do probavnog trakta. Na kraju preko krvotoka nanočestice mogu doći u razne dijelove tijela, organe i tkiva, uključujući mozak, srce, jetru, bubrege, slezenu, koštanu srž i živčani sustav. Stoga se nameće zaključak da je teško generalizirati zdravstveni rizik povezan s izlaganjem nanočesticama zbog čega se svaki novi nanomaterijal mora pojedinačno procijeniti, uzimajući u obzir pri tome sve njegove osobine. Ključna je potreba shvati kako će ove čestice djelovati kada dođu u tijelo, kako se nanočestice apsorbiraju u različitim organima, kako ih tijelo metabolizira i na koji način ih tijelo može eliminirati. Nanočestice u hranu mogu dospjeti i indirektno iz vanjske sredine. Na primjer, razlaganjem otpada koji sadrži nanomaterijale, nanočestice se oslobađaju i mogu migrirati u vodu i zemljište i posljedično se akumulirati u biljkama koje se koriste u ishrani ljudi i životinja. Iako postoje ograničeni znanstveni podaci o migraciji nanostrukture iz ambalažnog materijala u hranu, treba uzeti u obzir da kada se u materijalu za pakiranje hrane nalaze nanočestice one mogu s vremenom migrirati u hranu. Stoga je obvezno potrebno provjeriti opseg migracije nanočestica iz ambalaže u hranu i razviti metode za sprečavanje takvih migracija [3].

### 2.3.1 Utjecaj na ljudsko zdravlje

Dobra svojstva nanokompozitnih materijala dobro su prepoznata, ali potencijalni (ekološki) toksikološki učinci i utjecaji na ljudsko zdravlje nanočestica do sada nisu privlačili veliku pozornost. Velika brzina razvoja proizvoda na bazi nanokompozitnih materijala dovodi do potrebe za boljim razumijevanjem potencijalnih utjecaja koje nanočestice mogu imati na biološke sustave. Neke su studije pokazale da postoje razlozi za sumnju kako nanočestice mogu imati toksikološke učinke na biološke sustave, pa iz tog razloga raste zabrinutost za učinke nanočestica na ljudsko tijelo i okoliš. Visoki omjer površine i volumena nanomaterijala čini ih jako reaktivnim i potencijalno otrovnijim. Budući da su više reaktivni, mogu stupiti u interakciju s drugim materijalima prilikom i recikliranja. Izlaganje nanočesticama prisutnim u materijalima za pakiranje hrane može biti na tri različita načina: kožni kontakt, inhalacija ili gutanje nanočestica koje su migrirale u hranu. Neke nanočestice kao što su CNT mogu biti citotoksične na ljudske stanice, pokazujući epidermalnu ili plućnu toksičnost. Iako je poznato da je ZnO netoksičan, Sharma i sur. pokazali su da nanočestice ZnO ima genotoksični potencijal u humanim epidermalnim stanicama. Sve više ima znanstveni dokaza koji ukazuju na to da slobodne nanočestice mogu prijeći stanične barijere i da izlaganje nekim od tih nanočestica može dovesti do oksidativnih oštećenja i upalnih reakcija. Nakon ulaska u cirkulaciju kroz probavni trakt, nanočestice pokazuju tendenciju da migriraju u jetru i slezinu, mada neke mogu proći barijeru krv-mozak ili migriraju u fetus. Djelovanje nanomaterijala na organizam ne ovisi samo od načinu ulaska već i od osobina samih materijala. Zabilježeno je da vrijeme provedeno u cirkulaciji raste ukoliko su nanočestice hidrofilne i pozitivno naelektrizirane. Veliki problem predstavlja nedostatak podataka o ADME profilu (apsorpcija, distribucija, metabolizam i eliminacija) i toksičnim osobinama nanočestica zbog čega je neophodno napraviti brojne analize i eksperimente u cilju prihvaćanja ili odbijanja hipoteze o štetim posljedicama nanočestica na organizam. Nedostatak procijene rizika direktno utiče i na donošenje zakonskih regulativa o upotrebi nanomaterijala u industriji hrane, što predstavlja problem jer su određeni proizvodi ovog tipa već prisutni na nekim tržištima. U Europi se nastoji upotrebu nanotehnologija implementirati u već postojeće regulative, ili da se one modificiraju u ovu svrhu. Međutim, ovaj zadatak je vrlo težak jer u razmatranje treba uzeti veliki broj kako horizontalnih tako i vertikalnih propisa. Ovakva situacija, bez prikladnih regulativa o upotrebi nanotehnologije, otežava proizvodnju i usporava razvoj ovog perspektivnog polja istraživanja [3, 62].

### 2.3.2 Sigurnost tijekom zbrinjavanja nanokompozita

Iako znamo znatnu količinu potencijalnih učinaka na zdravlje kada se koriste polimeri koji sadrže nanomaterijale (nanokompozite), do sada nije provedeno mnogo istraživanja o mogućim učincima na okoliš tijekom zbrinjavanja otpada. Propisi EU-a odnose se samo na zdravstvene rizike tijekom korištenja. Opasnosti za okoliš ili za ljudsko zdravlje tijekom zbrinjavanja otpada nisu relevantni za donošenje odluke o korištenju nanomaterijala. Pregled literature u organizaciji Organizacije za ekonomsku suradnju i razvoj (OECD) ističe, na primjer, da se aditivi nano veličine u PET bocama mogu ponovno osloboditi kada se boce recikliraju ili regeneriraju. Postrojenja za recikliranje i obradu otpada mogu izložiti svoje radnike višim razinama ultrafinih čestica ili čestica, a to također može uzrokovati nenamjerno oslobađanje nanomaterijala uslijed mehaničkog ili kemijskog naprezanja [63]. Međutim, do sada nije dokazano da recikliranje polimera koji sadrže nanomaterijale može dovesti do povećane izloženosti radnika. Kako bi se isključilo bilo kakvo povećanje onečišćenja na radnom mjestu, bilo bi potrebno provesti veće broj studija i mjerenje razine izloženosti na radnim mjestima. Početni laboratorijska ispitivanja, na primjer testovi na polimerima koji sadrže CNT, pokazali su da ne dolazi do povećane izloženosti pojedinim CNT vlaknima kada se ti polimeri melju ili usitnjavaju. Druga studija za materijale od epoksidnih smola i polikarbonatnih spojeva koji sadrže CNT došla je do sličnih zaključaka. Ova studija također je utvrdila da se oslobođena prašina sastoji od većih aglomerata u različitim oblicima, ali nikad od pojedinačno oslobođenih nanočestica. Međutim, istraživanje koje je simuliralo abrazijske procese pokazalo je, pomoću elektronske mikroskopije, da materijal izbrušen iz polimernih kompozita sadrži značajan udio pojedinačnih CNT i CNT aglomerata. Međutim, sva su se ta istraživanja složila se sa time da potencijalno oslobađanje ovisi u velikoj mjeri o stvarnoj primjeni, te samoj matrici. Druge studije koje su simulirale procese starenja nanokompozita već su pokušale standardizirati protokole testiranja kao način olakšavanja usporedbe takvih studija i njihovih zaključaka [64]. Unatoč tome, bit će potrebno znatno više studija kako bi se iznijeli opći zaključci u području upotrebe polimernih nanokompozita za pakiranje hrane. S obzirom na pitanja zaštite okoliša, u ovom trenutku znamo jednako malo o specifičnom ponašanju nanomaterijala tijekom procesa obrade otpada. Također postoje velike nepoznanice o konačnoj sudbini nanomaterijala tj. poznavanje točnih količina, oblika, mogućih procesa transformacije, krajnjih točaka toksičnosti, itd.. Općenito, nedostaju sveobuhvatne studije o mogućnosti recikliranja i upotrebljivosti nanokompozitnih materijala kao energenta [65].

## 2.4 Zakonska regulativa

Iako je dokazano da nanotehnologija nudi kvalitetna rješenja u području pakiranja hrane, njezina primjena prije svega ovisi o zakonskoj regulativi. Postojeća regulativa kaže da svaki materijal koji dolazi u dodir s hranom mora izbjeći mogućnost štetnih migracija tvari u hranu te smanjiti količine svih dopuštenih migranata, što je u slučaju polimernih nanokompozitna još uvijek ne dovoljno istraženo područje. Važeća zakonska regulativa, krovna uredba iz 2004. godine, Uredba 1935/2004 o materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom, navodi da bilo koji materijal koji dolazi u dodir s hranom mora biti prikladan i neaktivan kako bi se izbjegla migracija tvari u proizvode u količinama štetnim za ljudsko zdravlje te s ciljem smanjenja neprihvatljivih promjena u sastavu i svojstvima hrane. Uredba navodi opća načela o sigurnosti i inertnosti za sve materijale i predmete koji dolaze u dodir s hranom. Načela zahtijevaju da materijali ne prenose svoje sastojke u hranu u količinama koje su štetne za zdravlje ljudi te koje mijenjaju sastav, okus i miris hrane na neprihvatljiv način. Najopsežniji propis je Uredba o plastičnim materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom, Uredba (EU) br. 10/2011, koja navodi zahtjeve o sastojcima plastičnih materijala i predmeta koji dolaze u dodir s hranom, uključujući sastavljanje popisa odobrenih tvari Unije koje je dozvoljeno koristiti u proizvodnji plastičnih materija i predmeta koji dolaze u dodir s hranom. Uredba propisuje granice migracija koje određuju maksimalnu količinu tvari dozvoljenih za migraciju u hranu, koja se provodi određivanjem globalne i specifične migracije. Za aktivne i inteligentne materijale ne primjenjuje se opći propis o inertnosti iz Uredbe (EZ) br. 1935/2004, već se posebni zahtjevi nalaze u Uredbi (EZ) br.450/2009 o aktivnim i inteligentnim materijalima i predmetima namijenjenim neposrednom dodiru s hranom. Zahtjev za odobrenje aktivnih i inteligentnih komponenata prolazi aplikaciju za autorizaciju prema nadležnim tijelima u državi članici koja prosljeđuje zahtjev EFSA-i koja potom daje svoje mišljenje u roku od 6 + 6 mjeseci. Nakon toga Europska Komisija odobrava autorizaciju tražitelja za dostavljene aktivne i inteligentne sastojke/sustave koji će se upisati u izmjeni Uredbe. Europska komisija trenutno analizira industrijski lanac opskrbe i prikuplja informacije o nacionalnim propisima za materijale za koje ne postoje posebni propisi EU-a. Radni dokument od strane Europske komisije i država članica biti će osnova za novi pravilnik o tvarima i materijalima koji su zahtjevni i nisu obuhvaćeni nigdje drugdje u zakonodavstvu. Dok se takvo zakonodavstvo ne završi i usvoji, nanomaterijali će se i dalje pratiti zakonima općeg Zakona o hrani u EU i zakonom o specifičnoj kontroli za pojedine materijale [66].



### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

U eksperimentalnom dijelu rada će se na primjeru dva pripremljena polimerna nanokompozita pokazati kako se dodatkom nanopunila u polimerni matriks može utjecati na svojstva polimernih nanokompozita.

#### 3.1 Primjer 1

U istraživanju koje su proveli Ptiček Siročić i sur. [67] korišten je LDPE kompoziti koji sadrže različite vrste punila kao što su: zeolit TMAZ 7, nanogлина Cloisite 20A i istaloženi kalcijev karbonat, CaCO<sub>3</sub>. Uzorci su pripremljeni uz pomoću ekstruzije / injekcijskog prešanja. Morfološke promjene kao i mehanička svojstva uzoraka karakterizirana je skeniranjem elektroničkom mikroskopijom i vlačnim testovima. Termička degradacija LDPE kompozita proučavana je termogravimetrijskom analizom. Barijerna svojstva određivana su manometrijskom metodom (propusnost, difuzija i konstanta topljivosti) u modificiranim uzorcima LDPE.

Formulacije pripremljenih LDPE nanokompozita navedene su u Tablici 1.

Tablica 1 Formulacije pripremljenih LDPE nanokompozita (Ptiček Siročić i sur.)

Uzorci	LDPE	Zeolite (Z)	MMT (C)	PCC
wt%				
LDPE	100	–	–	–
LDPE/2Z	98	2	–	–
LDPE/3C	97	–	3	–
LDPE/3PCC	97	–	–	3
LDPE/2Z/3C/1PCC	94	2	3	1
LDPE/2Z/3C/2 PCC	93	2	3	2
LDPE/2Z/3C/3 PCC	92	2	3	3
LDPE/2Z/1C/3 PCC	94	2	1	3

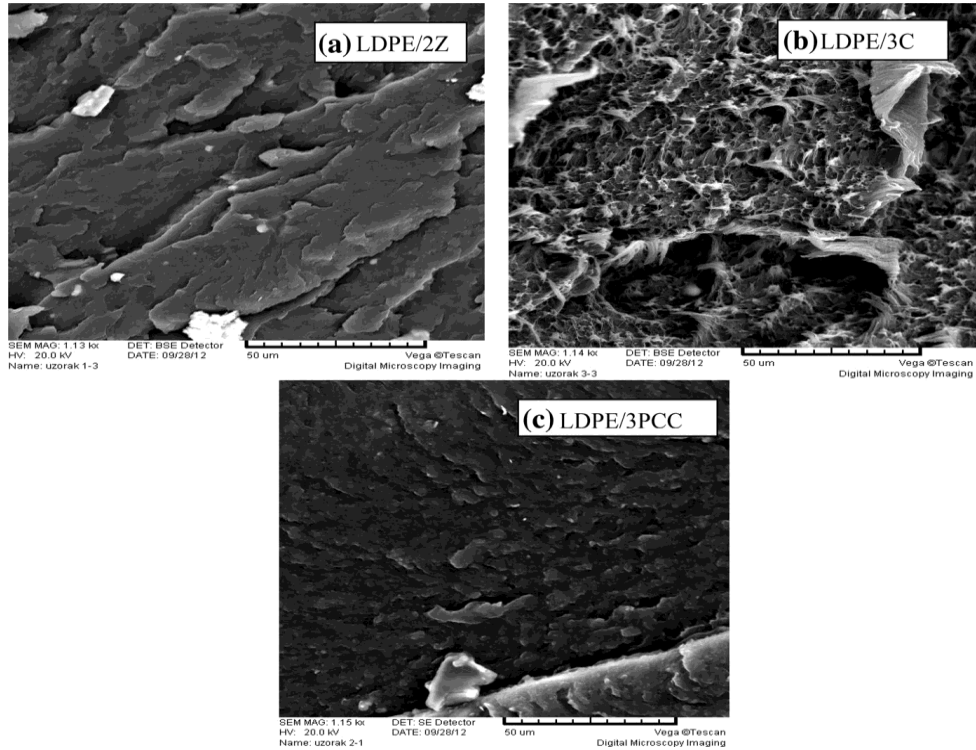
*Z zeolit, C MMT, PCC kalcij karbonat*

### 3.1.1 Rezultati i rasprava

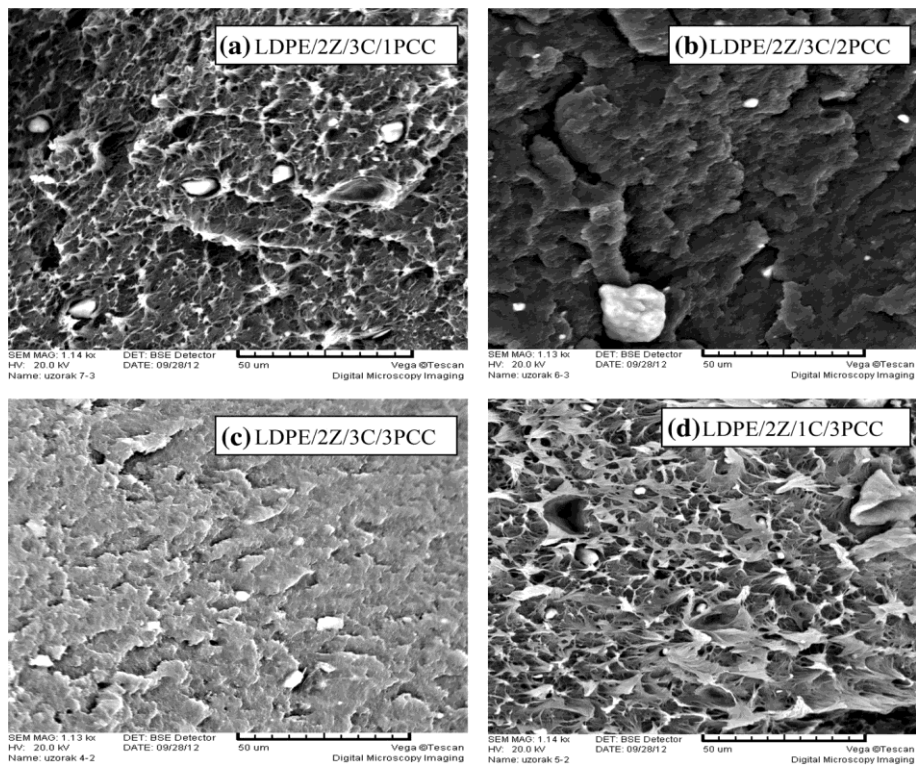
Nakon provedene karakterizacije LDPE nanokompozita Ptiček Siročić i sur., [67] dobili su slijedeće rezultate:

#### 3.1.1.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija pripremljenih LDPE nanokompozita proučavana je skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Na Slikama 14 i 15, mogu se vidjeti višefazni sustavi koji su pripremljeni iz različitih komponenti: polietilena niske gustoće, zeolita, MMT i PCC nanopunila. Slika 14 pokazuje morfologija uzoraka LDPE pripremljenih s različitim vrstama punila. Mikrograf koji pokazuje uzorak pripremljen je s 2% zeolita (LDPE / 2Z), i na njemu se može uočiti nejednolika disperzija zeolita, tj. mogu se uočiti neke agregacije zeolita veličine oko 10-15 nm. Zeolit uglavnom tvori manje agregate promjera oko 2 nm ili manje što pokazuje da se veći zeolitni agregati ne mogu lako ravnomjerno raspodijeliti u matrici. Disperzija punila je kritični parametar jer prisutnost njegovih aglomeracija u polimernoj matrici može uzrokovati lom polimernog filma i smanjenje njegove kvalitete ili plastičnosti. Drugi tipovi punila (MMT i PCC), mikrografi (14b) odnosno (14c) pokazuju ujednačenu morfologiju s vrlo malim agregatima u usporedbi sa zeolitom. Takva struktura ukazuje na dobru interakciju MMT gline i PCC nanopunila s LDPE matricom. Kako bi se poboljšala morfologija kompozita, skupina uzoraka pripremljena je kombiniranjem sva tri tipa punila (mikrografije na Slici 15a-d). Većina punila je dobro dispergirana u polimernoj matrici osim za uzorak LDPE / 2Z / 3C / 2PCC (mikrograf 15b) gdje su prisutni agregati zeolita. Uzorci s najvećim sadržajem PCC (LDPE / 2Z / 3C / 3PCC i LDPE / 2Z / 1C / 3PCC) pokazuju najbolju morfologiju, tj. ukazuju na dobro dispergirana punila u LDPE matrici. Uzorak LDPE / 2Z / 1C / 3PCC (Slika 15d) pokazuje jednoličnu staničnu strukturu. Čvrstoća spajanja između punila i matrice važan je čimbenik koji utječe na mehanička svojstva nanokompozita. Veličina čestica i njezina specifična površina imaju važne tehnološke posljedice, kao što je mogućnost ugradnje u matricu i disperzivnost, što utječe na konačna svojstva kompozita.



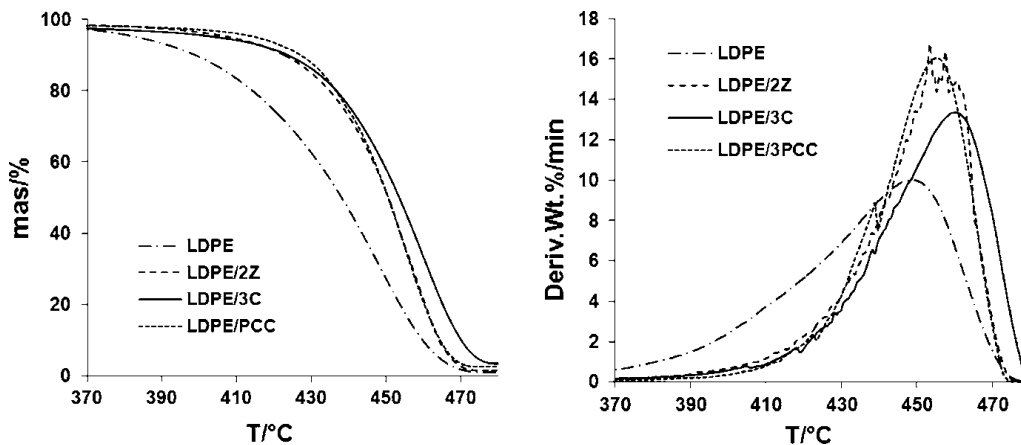
Slika 14 SEM mikrografija uzoraka (Ptiček Siročić i sur.)



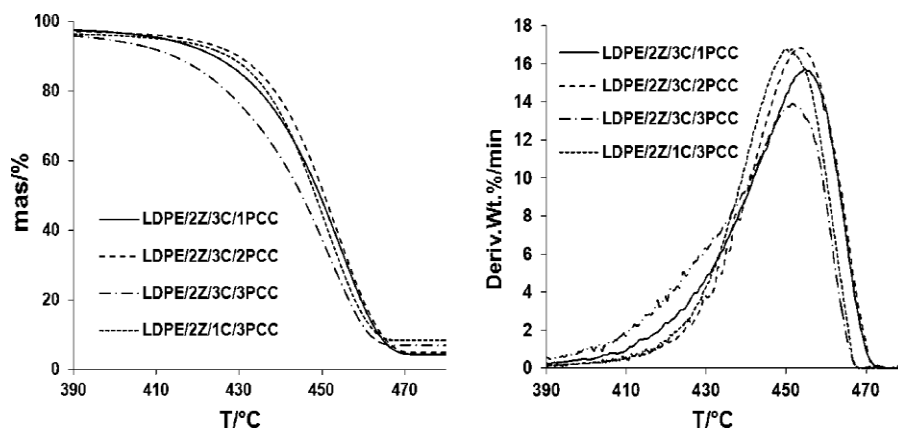
Slika 15 SEM mikrografija LDPE nanokompozita sa dodanim punilima (Ptiček Siročić i sur.)

### 3.1.1.2 Termalna svojstva

Termogravimetrijsko ispitivanja uzoraka provedeno je u atmosferi dušika, a rezultati su prikazani na Slikama 16 i 17. U atmosferi dušika LDPE se razgrađuje u jednom koraku. Tako je početak razgradnje LDPE započeo na temperaturi 398°C ( $T_{90}$ ) s temperaturom maksimalne brzine razgradnje na 451°C ( $T_{max}$ ). Rezultati dobiveni za ispitivane LDPE kompozita sa jednim nanopunilom (Slika 16, Tablica 2) također se termički razgrađuju u jednom koraku, ali njihova razgradnja počinje na oko 420°C (pri temperaturi za otprilike 20°C višoj od čistog LDPE. Razgradnja čistog LDPE započela ranije s nižom brzinom razgradnje (10 mas.% / min) u usporedbi s ispitivanim nanokompozitima Slika 16. Iz TG krivulja može se vidjeti da su svi uzorci dostigli nulti gubitak mase na 480°C. To se može jasno vidjeti iz DTG krivulja na Slici 16., gdje pomak maksimalnog gubitka mase pa se na mogu se uočiti više vrijednosti. Može se zaključiti da dodavanje punila kompozitima povećava njihovu termičku stabilnost. Slika 17 prikazuje termogravimetrijske rezultate za LDPE kompozite pripremljene s različitim sadržajem zeolita, MMT i PCC. U usporedbi s rezultatima prikazanim na Slici 16, može se primijetiti da neki pripremljeni uzorci pokazuju bolju termičku stabilnost (LDPE / 2Z / 3C / 2PCC i LDPE / 2Z / 1C / 3PCC), tj. pokazuju odgođeno početno raspadanje. Dobro je poznato da homogena disperzija punila mogu povećati termičku stabilnost nanokompozita. Postoje dva mehanizma kojima nanopunila utječu na bolju toplinskoj stabilnosti: prvi mehanizam je akumulacija nanopunila na površini polimera koja djeluje kao sloj toplinske izolacije. Drugi mehanizam je aktivnost u plinskoj fazi gdje se nanopunilo ponaša na način da uklanja koncentraciju radikala.



Slika 16 TGA i DTG krivulje of LDPE sa nanopunilima (Ptiček Siročić i sur.)



Slika 18 TGA i DTG krivulje termalne dekompozicije LDPE kompozita (Ptiček Siročić i sur.)

Tablica 2 TGA rezultati LDPE i LDPE nanokompozita (Ptiček Siročić i sur.)

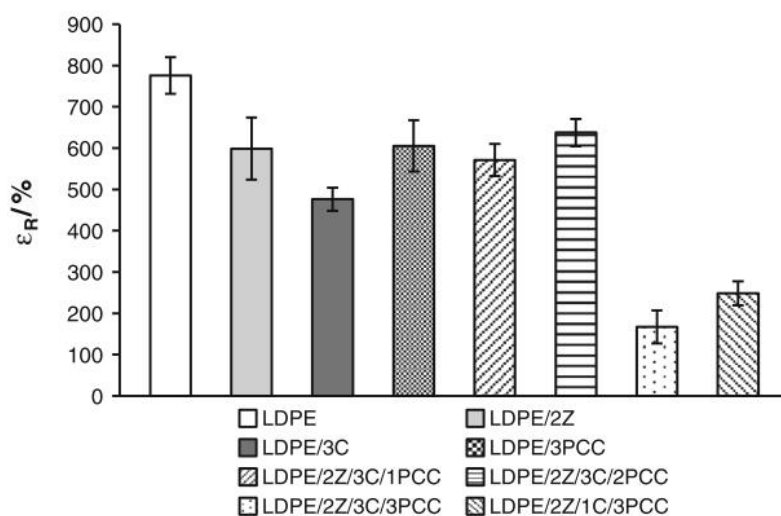
	T <sub>90</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Char residue (%)
LDPE	398	451	0.92
LDPE/2Z	421	458	1.46
LDPE/3C	423	461	3.43
LDPE/3 PCC	426	457	2.54
LDPE/2Z/3C/1 PCC	423	456	4.25
LDPE/2Z/3C/2 PCC	429	456	4.78
LDPE/2Z/3C/3 PCC	413	454	6.72
LDPE/2Z/1C/3 PCC	427	452	8.19

Prvi tip mehanizma također će smanjiti brzinu oslobađanja topline i brzinu gubitka mase, što rezultira nižom brzinom razgradnje što je opaženo za uzorak LDPE / 2Z / 1C / 3PCC. Gotovo identično ponašanje se vidi za uzorak PE / 2Z / 3C / 3PCC čija je veća toplinska otpornost posljedica dobre disperzije punila i homogene morfologije, Slika 15c. Ovi rezultati pokazuju da disperzija nanopunila u polimernoj matrici ima dominantan učinak na morfologiju i tako značajno utječe na svojstva kompozita. Veća termička stabilnost može se objasniti činjenicom da nanogлина u LDPE nanokompozitima značajno smanjuje degeneraciju polimera zbog dobre disperzije u polimernoj matrici, djelujući kao jaka barijera koja uvelike usporava degradaciju.

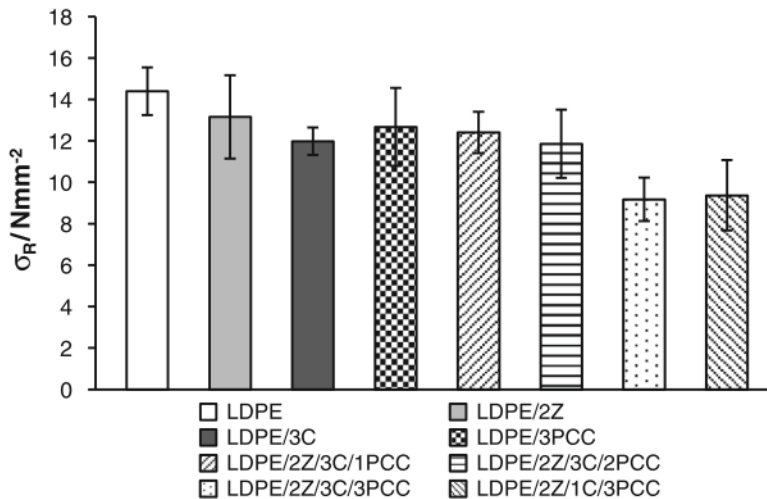
### 3.1.1.3 Mehanička svojstva

Mehanička svojstva ispitivanih nanokompozita LDPE prikazana su na Slikama 18 i 19. Na grafovima se može vidjeti da je dodavanje zeolita i nanopunila smanjilo izduženje i zateznu čvrstoću nanokompozita u odnosu na čisti LDPE. Uzorcima pripremljenima samo s jednim

punilom (LDPE / 2Z, LDPE / 3C, LDPE / 3PCC) mehanička svojstva su umjereno smanjena: izduženje oko 20% i čvrstoća oko 10%. Najveće smanjenje mehaničkih svojstava uzorka LDPE / 3C može se objasniti kristalnom strukturom MMT gline. Poznato je da bi bilo koja vrsta kristalne strukture u matrici utječe na elastičnost, koja se smanjila za 40% za uzorak LDPE / 3C. Smanjenje izduženja karakteristično je za mnoge polimerne nanokompozite jer punilo (zeolit i / ili glina) smanjuje poprečni presjek polimera otpornog na deformacije. LDPE nanokompoziti punjeni nanopunilima u različitim omjerima pokazuju daljnje pogoršanje mehaničkih svojstava, osim u dva uzorka: LDPE / 2Z / 3C / 1PCC i LDPE / 2Z / 3C / 2PCC, Slika 18. Uzorak LDPE / 2Z / 3C / 2PCC pokazuje najviše vrijednosti produljenja (637%) od svih nanokompozita, smanjenje je samo 15% u odnosu na čisti LDPE. Ovi rezultati ukazuju na bolju mješljivost punila i polimera unatoč prisutnosti nekih agregata punila (Slika 15b) u usporedbi s drugim pripremljenim uzorcima. Poznato je da povećanje punjenja anorganskih punila u polimernoj matrici može smanjiti zateznu čvrstoću. Kod uzorka LDPE / 2Z / 1C / 3PCC primijećena je značajna promjena u produljenju od 70% i vlačne čvrstoće od 35% kao posljedica nedostatka povoljne termodinamike. Pretpostavlja se da je tako visok učinak na smanjenje mehaničkih svojstava rezultat kristalne strukture formirane u uzorcima LDPE / 2Z / 3C / 3PCC i LDPE / 2Z / 1C / 3PCC. Ova dva uzorka pokazuju homogenu disperziju, ujednačenu morfologiju i dobra toplinska svojstva.



Slika 19 Izduženje pri lomu LDPE i LDPE nanokompoziti (Ptiček Siročić i sur.)



Slika 20 Vlačna čvrstoća LDPE i LDPE nanokompoziti (Ptiček Siročić i sur.)

### 3.1.1.4 Barijerna svojstva

Rezultati barijernih svojstva difuzije kisika za LDPE i nanokompozite LDPE prikazani su u Tablici 3. Uzorak koji sadrži samo zeolit, LDPE / 2Z, pokazuje poboljšanje svojstava barijere za kisik. Svi parametri: difuzija, koeficijent propusnosti i topljivost su značajno bolji u usporedbi s drugim istraživanim nanokompozitima i čistim LDPE polimerom. Količina propušenog kisika (Q) je 12% niža, a dobivena je posebno niska vrijednost koeficijenta propusnosti (P), koja je smanjena sa  $7,34 \times 10^{-9}$  na  $1,63 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ . Polimerni materijal s koeficijentom propusnosti od 10 do  $11 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$  smatra se dobrim barijernim polimerom. Također uzorak LDPE / 2Z / 3C / 3PCC pokazuje blago poboljšanje koeficijenta propusnosti ( $P = 6,92 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) i količine propušenog kisika ( $Q = 300 \text{ cm}^3 \text{ m}^2 \text{ dan}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ ) u odnosu na čisti LDPE. Barijerna svojstva svih istraživanih nanokompozita su pogoršana ili nepromijenjena u usporedbi s čistim polimerom, što se može vidjeti iz rezultata. Propusnost penetranta kroz polimer ovisi o mnogim faktorima, uključujući prirodu polimera, debljinu filma, veličinu i oblik penetranta, tlak i temperaturu. Obzirom na strukturu istraživanih nanokompozita, jasno je da disperzija nanopunila i morfologija imaju presudan utjecaj na barijerna svojstva. Kao što možemo vidjeti iz SEM mikrografa, agregacije punila stvaraju fizičke defekte u nanokompozitima što rezultira visokim odstupanjem i lošim barijernim svojstvima.

Tablica 3 Barijerna svojstva LDPE i LDPE nanokompozita (Ptiček Siročić i sur.)

	$q$ ( $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2}$ $\text{day}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ )	$S$ ( $\text{cm}^3 \text{ m}^{-2}$ $\text{day}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ )	$D$ ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$P = D \times S$ ( $\text{cm}^3 \text{ cm}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ )	$t_L$ (s)
LDPE	318	$1.07 \times 10^{-2}$	$6.86 \times 10^{-7}$	$7.34 \times 10^{-9}$	97
LDPE/2Z	247	$2.48 \times 10^{-6}$	$6.58 \times 10^{-7}$	$1.63 \times 10^{-12}$	101
LDPE/3C	316	$1.54 \times 10^{-2}$	$4.75 \times 10^{-7}$	$7.32 \times 10^{-9}$	140
LDPE/3 PCC	348	$1.23 \times 10^{-2}$	$6.55 \times 10^{-7}$	$8.06 \times 10^{-9}$	101
LDPE/2Z/3C/1 PCC	750	$1.40 \times 10^{-3}$	$1.24 \times 10^{-5}$	$1.74 \times 10^{-8}$	5
LDPE/2Z/3C/2 PCC	336	$1.16 \times 10^{-2}$	$6.71 \times 10^{-7}$	$7.78 \times 10^{-9}$	99
LDPE/2Z/3C/3 PCC	300	$1.08 \times 10^{-2}$	$6.41 \times 10^{-7}$	$6.92 \times 10^{-9}$	103
LDPE/2Z/1C/3 PCC	344	$1.26 \times 10^{-2}$	$6.33 \times 10^{-7}$	$7.98 \times 10^{-9}$	105

### 3.2 Primjer 2

U istraživanju koje su proveli Ščetar i sur., [68] korišten je LDPE koji je sadržavao dvije vrste punila u koncentracijama od 2-10 mas.% i to Zeolit TMAZ 7 i nanogлина Cloisite 20A. Uzorci su pripremljeni uz pomoću ekstruzije / injekcijskog prešanja za ispitivanje mehaničkih svojstava, dok su uzorci za ispitivanje propusnosti pripremljeni vrućim prešanjem. Morfološke promjene kao i mehanička svojstva uzoraka karakterizirana je skeniranjem elektroničkom mikroskopijom i vlačnim testovima. Termička degradacija LDPE kompozita proučavana je termogravimetrijskom analizom. Barijerna svojstva određivana su manometrijskom metodom na uređaju za ispitivanje propusnosti (propusnost, difuzija i konstanta topljivosti) u modificiranim uzorcima LDPE. Izračunata je propusnost, difuzija i konstante topljivosti plinova u modificiranim LDPE filmovima i određena je sposobnost odvajanja plina ( $\text{N}_2 / \text{O}_2$ ,  $\text{O}_2 / \text{CO}_2$ ).



Formulacije pripremljenih LDPE nanokompozita navedene su u Tablici 4.

Tablica 4 Formulacije pripremljenih LDPE nanokompozita (Ščetar i sur.)

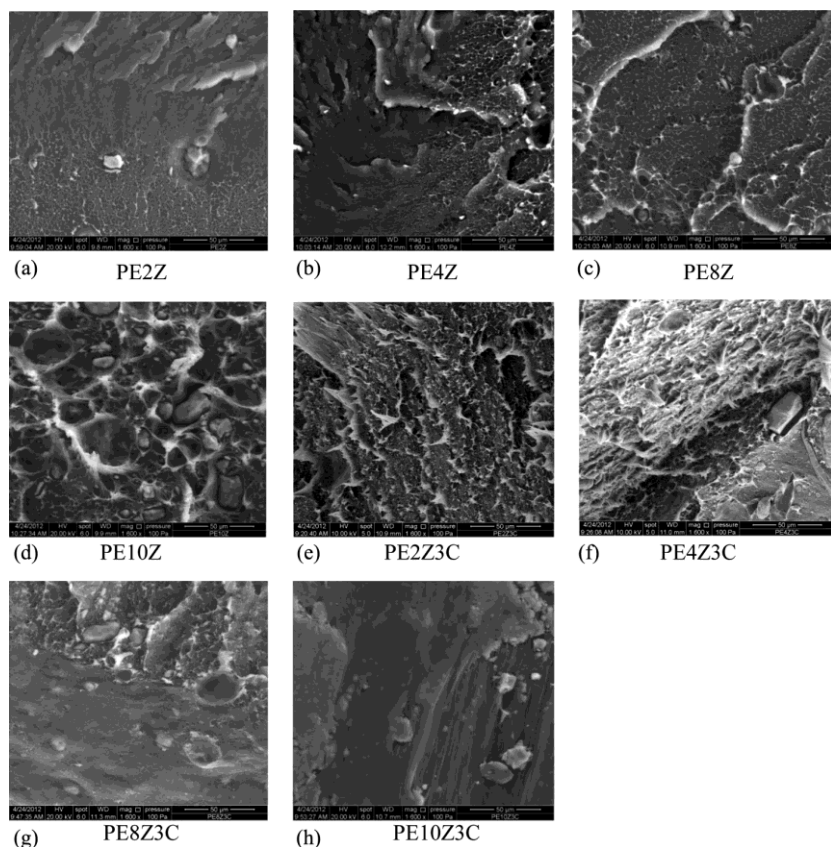
Samples*	PE-LD wt	Zeolite T-MAZ 7 wt.%	Nanoclay CLOISITE 20A wt
PE	100		
PE2Z	98	2	
PE4Z	96	4	
PE6Z	94	6	
PE8Z	92	8	
PE10Z	90	10	
PE2Z3C	95	2	3
PE4Z3C	93	4	3
PE6Z3C	91	6	3
PE8Z3C	89	8	3
PE10Z3C	87	10	3

### 3.2.1 Rezultati i rasprava

Nakon provedene karakterizacije LDPE nanokompozita Ščetar i sur., [68] dobili su slijedeće rezultate:

#### 3.2.1.1 Skenirajuća elektronska mikroskopija

Na Slici 20 može se vidjeti morfologija polietilenskih kompozita različitih koncentracija zeolita i 3 mas.% nanogline. Povećanjem udjela zeolita morfologija kompozita postaje vrlo gruba i prisutna je neujednačenost u raspodjeli veličine čestica što se vidi na mikrografima Slika 20a- 20d. Također, veličina čestica raspršenog zeolita je značajno veća za uzorke pripremljene s višom koncentracijom zeolita. Dodana nanoglina utječe na postizanje ujednačenije i finije morfologije, ali samo na uzorke pripremljene s niskom koncentracijom zeolita Slike 20e i 20f. Uzorci pripremljeni s većim udjelom zeolita i 3 mas.% nanogline pokazuju lošu morfologiju u usporedbi sa svim drugim uzorcima. Na mikrografijama se mogu uočiti agregati od nekoliko nanometara, te se vidi da se njihove veličine povećavaju sa većim udjelom zeolita. Smatra se da prisutnost aglomeracija aditiva u polimernoj matrici uzrokuje lom filma i smanjenje njegovih kvaliteta ili plastičnosti odnosno utječu na konačna svojstva kompozita.



Slika 21 Morfologija LDPE kompozita ovisno koncentraciji zeolita sa 3 mas.% nanogline (Ščetar i sur.)

### 3.2.1.2 Termalna svojstva

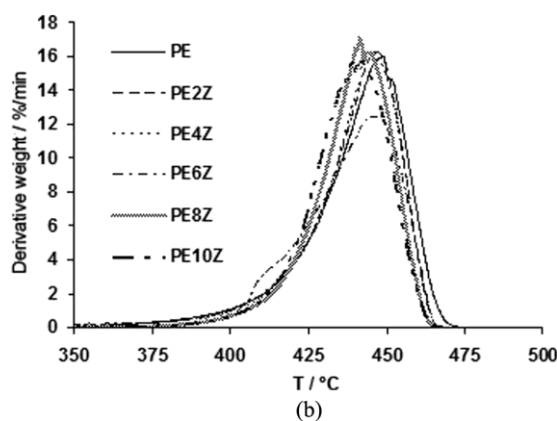
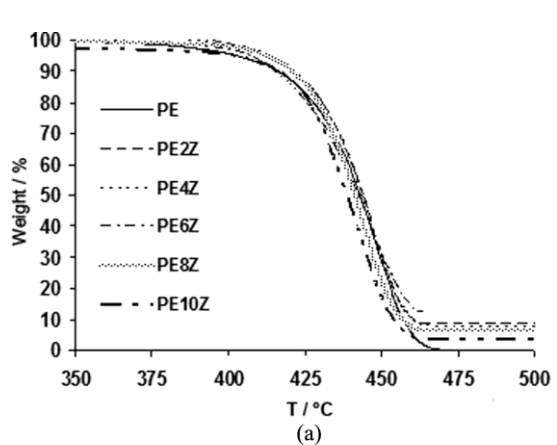
Termogravimetrijsko ispitivanja uzoraka provedeno je u atmosferi dušika. Rezultati termičke analize čistog polietilena (LDPE) i pripremljenih polietilenskih kompozita prikazani su u Tablici 5 i na Slikama 21 i 22. Na Slikama 21a i 21b prikazane su krivulje gubitka mase (TG) i gubitka mase derivata (DTG) sa temperaturama za LDPE kompozite pripremljene s različitim koncentracijama zeolita, zabilježenim pri brzini zagrijavanja od  $5^{\circ}\text{C} / \text{min}$ . Termogrami svih uzoraka pokazali su da je ukupna razgradnja podvrgnuta jednom stupnju gubitka mase, koji se proteže između  $370^{\circ}\text{C}$  i  $480^{\circ}\text{C}$ . Maksimalne temperature brzine razgradnje ( $T_{\text{max}}$ ) dobivene iz DTG krivulja Slika 21b pokazuju da svi uzorci koji sadrže zeolit imaju tendenciju smanjenja termičke stabilnosti u usporedbi s čistim polietilenom.

Tablica 5 Termalna stabilnost za LDPE i kompozite pripremljene sa zeolitom i nanoglinom (Ščetar i sur.)

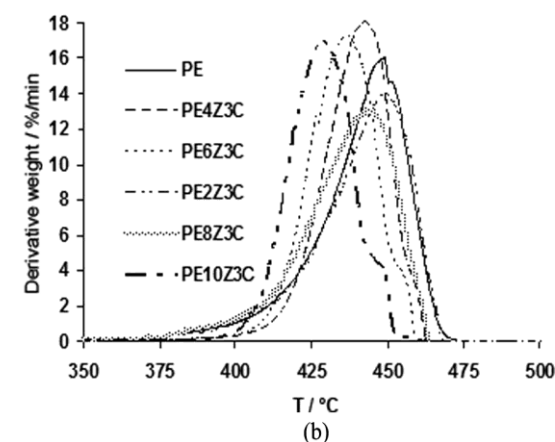
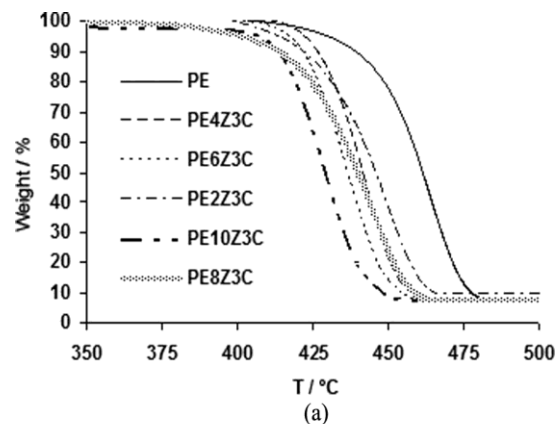
Uzorak	$T_{max} / ^\circ C$	Residue weight / wt. %
PE	447.59	0.165
PE2Z	446.79	3.266
PE4Z	445.69	3.717
PE6Z	446.37	3.026
PE8Z	443.50	4.656
PE10Z	442.15	4.595
PE2Z3C	449.05	4.511
PE4Z3C	445.65	3.923
PE6Z3C	436.53	4.844
PE8Z3C	443.61	5.952
PE10Z3C	428.75	7.507

Maksimalna temperatura ovog događaja neznatno varira, ovisno o koncentraciji dodanog zeolita, veći udio zeolita smanjuje  $T_{max}$  (Tablica 5). Pretpostavlja se da zeolit ubrzava stvaranje polimernih radikala, a veća koncentracija radikala povećava brzinu razgradnje i smanjuje toplinsku stabilnost. Također DTG krivulje Slika 21b pokazuju razlike u obliku i visini za PE6Z, PE8Z i PE10Z, što ukazuje na promjene u mehanizmu toplinske degradacije s višom koncentracijom zeolita. Tako se brzina razgradnje mase smanjuje za uzorak sa 6 mas. % postotaka zeolita (PE6Z) i smanjuje se s 16,0 na 12,0  $^\circ C / min$ , što ukazuje na nižu brzinu razgradnje i veću termičku stabilnost. Prikazani rezultati pokazuju određena odstupanja koja ukazuju na nehomogenu raspodjelu zeolita u matrici LDPE zbog nepostojanja povoljne termodinamike. Za uzorak PE6Z, mali gubitak mase zabilježen je na oko 408  $^\circ C$ , što je vidljivo kao novi pik na krivulji gubitka mase derivata na Slici 21b. Slike 22a i 22b prikazuju TG i DTG krivulje gubitka mase s temperaturom za LDPE nanokompozit pripremljen sa zeolitom i 3 mas. % nanogline. TG krivulje pokazuju jednak stupanj gubitka mase kao i uzorci pripremljeni samo sa zeolitom. Kompoziti koji sadrže čestice nanogline pokazuju sličnu i / ili malo višu temperaturu razgradnje u usporedbi s uzorcima koji sadrže samo zeolit. U usporedbi s čistim LDPE, iz DTG krivulja (Slika 22b) može se vidjeti da uzorci PE6Z3C i PE10Z3C pokazuju temperaturne maksimume pomaknute na niže temperature ( 436  $^\circ C$  i 428  $^\circ C$ ), dok je približno na 450  $^\circ C$  uočen novi maksimum. Drugi uzorci pokazuju da je jedan  $T_{max}$  pomaknut na više temperature, koji je u intervalu od 440–450  $^\circ C$ . Smanjenje vrijednosti temperature razgradnje prisutno je zbog povećanja sadržaja zeolita što ukazuje da zeolit smanjuje termičku stabilnost materijala, posebno ako se dodaje u većim količinama. Iz toga proizlazi

zaključak da povećanje količine zeolita ima katalitički učinak na toplinsku razgradnju, počevši od razgradnje na nižoj temperaturi. Iz rezultata ostatka ugljika u svim ispitivanim LDPE kompozitima Tablica 5, može se vidjeti da je opažen blagi porast ostatka za uzorke pripremljene s nanoglinom. Frakcija s većim udjelom ugljika smanjuje toplinsku razgradnju formiranjem izolacijskog sloja.



Slika 23 Termogrami LDPE kompozita pripremljenih sa zeolitom (Z) (Ščetar i sur.)



Slika 22 Termogrami LDPE kompozita pripremljenih sa zeolitom (Z) i nanoglinom (C) (Ščetar i sur.)

### 3.2.1.3 Mehanička svojstva

Rezultati određivanja vlačne čvrstoće i izduženje pri lomu kompozita LDPE, prikazani su u Tablici 6. Iako se ne može vidjeti jasan trend za vlačnu čvrstoću kao funkciju dodanog zeolita, postoji blagi porast vlačne čvrstoće za sve kompozite pripremljene sa zeolitom u usporedbi s čistim LDPE. No dodatkom nanogline ove vrijednosti postupno se smanjuju. Pretpostavlja se da prisutnost gline i zeolita smanjuje kristaliničnost polietilenske matrice, što utječe na mehanička svojstva. Također je

dobro poznato da su mehanička svojstva polimernih kompozita funkcija koncentracije punila i njegove disperzije. Kao što se može vidjeti iz Tablice 6, izduženje za sve pripremljene uzorke je znatno manje nego kod čistog polietilena. Smanjenje izduženja karakteristično je za mnoge polimerne kompozite, jer aditiv (zeolit i / ili glina) učinkovito smanjuje presjek polimera otpornog na deformacije. Sučelje polimer-punilo često djeluje kao točka slabosti i tako izaziva prijevremeni lom. Poboljšanje adhezije površina između polimerne matrice i gline zahtjeva eksfolijaciju gline u matrici što rezultira sa poboljšanjem mehanička svojstva. U ovom slučaju, vrijednosti vlačne čvrstoće su poboljšane, ali je izduženje smanjeno (Tablica 6) vjerojatno zbog loše među površinske adhezije između matrice i aditiva.

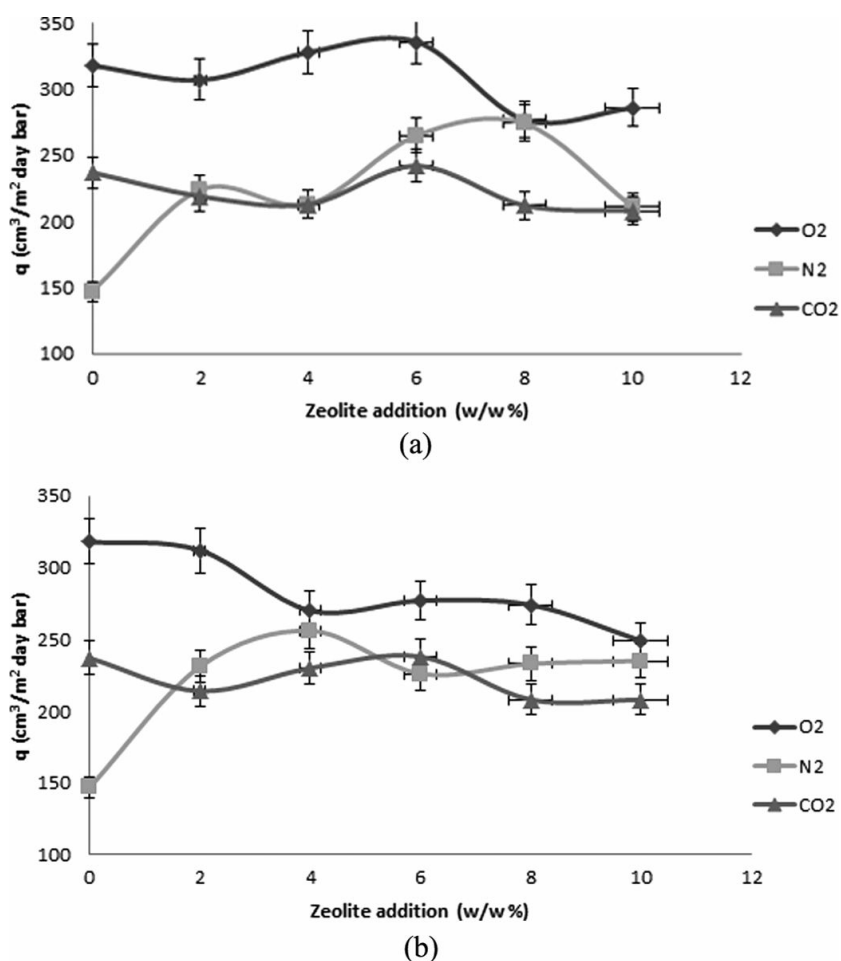
Tablica 6 Vlačna čvrstoća ( $\sigma$ ) i izduženje pri lomu ( $\varepsilon$ ) čistog polietilena i kompozita pripremljenih sa zeolitom i nanočesticama (Ščetar i sur.)

Uzorak	$\sigma$ / Nmm <sup>2</sup>	$\varepsilon$ / %
PE	11.44	442.52
PE2Z	13.78	169.20
PE4Z	13.79	182.61
PE6Z	13.55	155.69
PE8Z	13.07	146.84
PE10Z	13.06	115.56
PE2Z3C	12.76	183.59
PE4Z3C	11.85	166.47
PE6Z3C	11.54	130.59
PE8Z3C	12.74	107.72
PE10Z3C	11.08	105.96

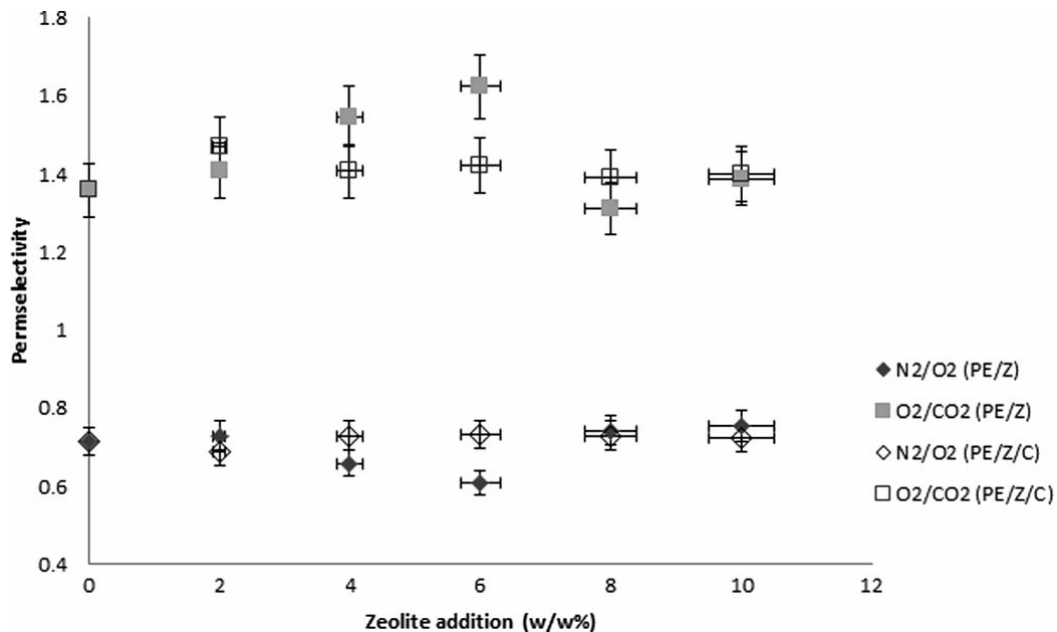
### 3.2.1.4 Barijerna svojstva

Poboljšana barijerna svojstva za propusnost O<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> opažena su (Slika 23a) sa povećanjem dodatka zeolita (4 i 6 mas. %). Ta poboljšanja su uglavnom (Slika 23a) uzrokovana smanjenom difuzijom (Tablica 7). Koeficijent difuzije plina (Tablica 7) pokazuje isti trend kao koeficijent propusnosti s obzirom na LDPE uzorak sa sadržajem zeolita. Slično ponašanje opaženo je za propusnost kisika kroz polietilen visoke gustoće (HDPE) kod kompozitnih filmovi sa sadržajem vlakana od 5 mas.%. Kod analiziranog LDPE, uočeno je povećanje topljivosti plina (Tablica 7) u uzorcima sa manjim količinama dodanog zeolita. Uz dodatak gline (3 mas. %) u uzorcima LDPE / zeolita povećava se propusnost N<sub>2</sub> (Slika 23b). U uzorcima dobivenim dodavanjem gline i sa većim sadržajem dodanog zeolita (10 i 8 mas. %) utvrđena je poboljšanja maksimalna barijere za O<sub>2</sub> i

CO<sub>2</sub> (21% odnosno 12%). Povećana difuznost plina (Tablica 8) vjerojatno je posljedica nepravilnog oblika aglomerata i visokog stupnja poroznosti unutar agregata, što ne sprječava difuziju molekula plina. Usporedbom mehaničkih svojstava (Tablica 6) i barijernih svojstava za O<sub>2</sub> (Slika 23a i 23b) ispitivanih kompozita LDPE pokazuje da se izduženje pri lomu smanjuje na sličan način kao i propuštanje O<sub>2</sub>. Ovaj trend je očitiji kod LDPE / Z uzorak nego kod LDPE / Z / C, što je vjerojatno posljedica loše adhezije između matriksa i punila. Općenito propusnost za O<sub>2</sub> (Slike 23a i 23b) pokazuje suprotnu tendenciju prema vlačnoj čvrstoći (Tablica 6) za ispitane kompozite LDPE. Vlačna čvrstoća poliolefinskih nanokompozita s povećanom količinom kompatibilizatora poboljšana je zbog povećanja stupnja delaminacije punila.



Slika 24 Propusnost plinova za LDPE modificiran sa (a) zeolitom (Z) i (b) 3% dodane nanogline u LDPE/Z (Ščetar i sur.)



Slika 25 Propusnost plinova za LD PE modificiran različitim koncentracijama zeolita (Z) i sa nanoglinom (C) (Ščetar i sur.)

Na Slici 24 prikazana je selektivnost plinskog para kao funkcija dodane količine zeolita. Kod para plinova O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> (Slika 24) propusna selektivnost (> 1.3) blago se povećala s povećanjem sadržaja zeolita (do 6 mas. %). Pri 6 mas. % zeolitnog sadržaja propusna selektivnost za O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> povećava se za 16,3% u odnosu na čisti LDPE. Najveća propusna selektivnost za O<sub>2</sub> / CO<sub>2</sub> (1.6) (Slika 24) proizlazi iz selektivne difuznosti, dok je selektivna topljivost prilično niska (izračunata iz podataka u Tablicama 7 i 8). Slično ponašanje uočeno je kod najniže N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> propusne selektivnosti (0.6) za 6 mas. % mase sadržanog zeolita (Slika 24). S dodatkom od 3% gline i uz dodani zeolit propusna selektivnost je ostala konstantna, u usporedbi s čistim LDPE (Slika 24).

Tablica 7 Propusnost (P), difuzija (D) i topljivost (S) koeficijenti čistog polietilena i kompozita pripremljenih s dodatkom zeolita (Ščetar i sur.)

Zeolite wt%	$P \times 10^{-9}$ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$			$D \times 10^{-7}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$			$S \times 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
PE-LD with Zeolite (T-MAZ 7) addition (PE/Z)									
0	7.34	1.7	5.47	6.86	2.62	8.08	10.7	6.49	6.77
2	3.56	2.6	2.53	1.56	1.97	1.72	22.8	13.2	14.7
4	3.78	2.47	2.46	1.53	1.96	2.07	24.7	12.6	11.9
6	7.8	6.11	2.8	6.74	4.97	1.42	11.5	12.3	19.7
8	6.4	6.31	4.9	5.83	5.05	8.69	11	12.5	5.64
10	6.6	4.87	4.82	6.02	8.98	8.76	11	5.42	5.5

Tablica 8 Propusnost (P), difuzija (D) i topljivost (S) koeficijenti čistog polietilena i kompozita pripremljenih uz dodatak zeolita i nanogline (Ščetar i sur.)

Zeolite wt %	$P \times 10^{-9}$ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{bar}^{-1}$			$D \times 10^{-7}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$			$S \times 10^{-3}$ $\text{cm}^3 \text{cm}^{-3} \text{bar}^{-1}$		
	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
PE-LD with Zeolite (T-MAZ 7) and 3 wt% Clay (Cloisite 20A) addition (PE/Z/C)									
2	7.23	5.35	4.94	5.88	6.96	8.38	12.3	7.69	5.89
4	6.24	8.54	5.36	5.52	9.76	4.87	11.3	8.75	11
6	6.38	5.23	5.6	5.6	5.55	6.68	11.4	9.43	8.38
8	6.34	5.4	4.81	5.71	5.67	6.97	11.1	9.53	6.9
10	5.77	5.45	4.82	5.97	8.78	4.9	9.66	6.21	9.84



## 4. ZAKLJUČAK

Polietilen niske gustoće danas je najčešće korišteni polimerni materijal za pakiranje hrane. Uz svoje prednosti kao što su visoka čvrstoća, mala težine, otpornosti na vodu te velike stabilnosti njegov glavni nedostatak su niska svojstva barijera za kisik. Utvrđeno je kako se dodatkom različitih punila sa nanočesticama svojstva barijere i termičke stabilnosti mogu poboljšati u usporedbi sa čistim LDPE. No poznato je da se nanopunila ne mogu dobro dispergirati u hidrofobnim, nepolarnim polimerima, kao što su matrice poliolefina zbog svoje hidrofilne osobine, što za rezultat ima aglomeracijom punila i može dovesti do slabljenja svojstava nanokompozita. Istraživanja koje su proveli Ptiček Siročić i sur. i Ščetra i sur., pružaju uvid u parametre kojima se može manipulirati strukturom nanokompozita i njihovim svojstvima uz dodatak nanopunila, odnosno pokazali su da ukupna svojstva ispitivanih LDPE nanokompozita ovise o dobivenoj morfologiji, tj. o obliku i veličini dispergiranih nanopunila. Kod pripremljenog uzorka metodama karakterizacije Ptiček Siročić i sur. su utvrdili da je dodatak nanogline inducirao kristalichnost u polimernoj matrici, dok se je dodakom PCC nanopunila formirala homogena morfologija sa pravilnim strukturama. Tako su uzorci LDPE / 2Z / 3C / 3PCC i LDPE / 2Z / 1C / 3PCC pokazali dobra toplinska svojstva kao posljedicu dobre disperzije punila i homogene morfologije koje djeluju kao jaka barijera i uvelike usporava degradaciju. No ti isti uzorci pokazali su značajno smanjenje mehaničkih svojstava, a kao rezultat kristalne strukture formirane u uzorcima. Također prisutnost nanočestica uzrokovala je smanjenje vrijednosti propusnosti kisika. Poboljšana svojstva barijere za kisik pokazali su uzorci LDPE / 2Z i LDPE / 2Z / 3C / 3PCC. Barijerna svojstva ostalih nanokompozita su pogoršana ili nepromijenjena u usporedbi s čistim polimerom što se može pripisati fizičkim defektima kao posljedici agregacije nanopunila.

Ščetra i sur. su nakon proveden karakterizacije pripremljenih uzorka utvrdili da uzorci pripremljeni s niskom koncentracijom zeolita i nanočestica pokazuju nešto finiju i ujednačenu morfologiju u usporedbi s uzorcima pripremljenim s većim sadržajem zeolita. Utvrđeno je da prisutnost zeolita smanjuje termičku stabilnosti LDPE / zeolita u usporedbi s čistim polietilenom. Također i uzorci pripremljeni sa zeolitom i nanoglinom pokazali su trend pogoršanja termičke stabilnosti osim uzorka PE2Z3C kod kojeg je  $T_{max}$  pomaknut prema  $450^{\circ}C$ . Što se tiče mehaničkih svojstava postoji blagi porast vlačne čvrstoće za sve kompozite pripremljene sa zeolitom u usporedbi s čistim LDPE. Dodatkom nanogline ove vrijednosti postupno se smanjuju. Pretpostavlja se da prisutnost gline i zeolita smanjuje kristalichnost polietilenske matrice, što utječe na mehanička svojstva.

Također je utvrđeno da je izduženje pri lomu manje nego kod LDPE vjerojatno kao posljedica loše među površinske adhezije između matrice i aditiva. Dodatak zeolita u LDPE od 4 i 6 mas. % povećavao je svojstva barijere na O<sub>2</sub>, odnosno CO<sub>2</sub>. Koeficijent difuzije plinova pokazuje isti trend kao i koeficijent propusnosti u odnosu na LDPE uzorak sa sadržajem zeolita. Kod uzoraka koji sadrže dodanu nanoglinu i zeolit postignuta su maksimalna poboljšanja barijere (21% odnosno 12%) za O<sub>2</sub> i CO<sub>2</sub> pri višem sadržaju zeolita (10 odnosno 8 mas. %). Propusna selektivnost je ostala konstantna u uzorcima sa s dodanim zeolitom i glinom LDPE / Z / C.

Iz razmotrenih primjera pripremljenih polimernih nanokompozita može se zaključiti da je njihova proizvodnja zahtjevan proces koji uključuje više različitih varijabli i parametara, a sve sa ciljem dobivanja ambalažnog film sa željenim svojstvima.

U Koprivnici, 26.08.2019.

## 5. LITERATURA

- [1] K. Marsh and B. Bugusu, Food packaging—Roles, materials, and environmental issues, *J. Food Sci.*, 72, R39-R55 (2007).
- [2] M. Mariano, N. E. Kissi, and A. Dufresne, Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 52, 791-806 (2014).
- [3] Rhim J-W, Park H-M, Ha C-S, Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications, *Progress in Polymer Science* (2013)
- [4] R. S. Sinha and M. Bousmina, Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world, *Prog. Mater. Sci.*, 50, 962-1079 (2005).
- [5] C. Silvestre, D. Duraccio, and S. Cimmino, Food packaging based on polymer nanomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, 36, 1766-1782 (2011).
- [6] B. Finnigan, (2009): Barrier polymers, in: K.L. Yam (Ed.), *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. 103-109.
- [7] <https://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/biopolimeri-proizvodnji-ambalaze> (prestupljeno 10.06.2019.)
- [8] S. Ray, Easteal, A., Quek, S.Y., Chen, X.D. (2006): The potential use of polymer-clay nanocomposites in food packaging. *International Journal of Food Engineering* 2
- [9] J. Weiss, Takhistov, P., McClements, D.J. (2006): Functional materials in food nanotechnology, *Journal of Food Science* 71 (9), R107-116.

- [10] W. Tan, Zhang, Y., Szeto, Y.S., Liao, L. (2008): A novel method to prepare chitosan/montmorillonite nanocomposites in the presence of hydroxyl-aluminum oligomeric cations, *Composites Science and Technology* 68 (14), 2917-2921.
- [11] E. Picard, Gauthier, H., Gérard, J.F., Espuche, E. (2007): Influence of the intercalated cations on the surface energy of montmorillonites: Consequences for the morphology and gas barrier properties of polyethylene/montmorillonites nanocomposites, *Journal of Colloid and Interface Science* 307, 364-376.
- [12] Adame, D., Beall, G.W. (2009): Direct measurement of the constrained polymer region in polyamide/clay nanocomposites and the implications for gas diffusion, *Applied Clay Science*, 42, 545-552.
- [13] Paralikar, S.A., Simonsen, J., Lombardi, J. (2008): Poly(vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science* 320 (1-2), 248-258.
- [14] Bondeson, D., Oksman, K. (2007): Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol, *Composites: Part A* 38, 2486-2492.
- [15] Freire, C.S.R.; Silvestre, A.J.D.; Pascoal Neto, C.; Gandini, A.; Martin, L., Mondragon, I. (2008): Composites based on acylated cellulose fibers and low-density polyethylene: Effect of the fiber content, degree of substitution and fatty acid chain length on final properties, *Composites Science and Technology* 68 (15-16), 3358-3364.
- [16] Mohanty, A.K., Misra, M., Drzal, L. T. (2001): Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview, *Composite Interfaces* 8 (5), 313-343.
- [17] R. A. A. Muzzarelli, Chitin nanostructures in living organisms, in *Chitin Formation and Diagenesis*, Topics in Geobiology, N. S. Gupta (Ed), pp. 1-34, Springer, Netherlands (2011).
- [18] S. Shankar, J. P. Reddy, J. W. Rhim, and H. Y. Kim, Preparation, characterization, and antimicrobial activity of chitin nanofibrils reinforced carrageenan nanocomposite films, *Carbohydr. Polym.*, 117, 468-475 (2015).
- [19] R. Asmatulu, E. Asmatulu, and A. Yourdkhani "Toxicity of Nanomaterials and Recent Developments in the Protection Methods," SAMPE Fall Technical Conference, Wichita, KS, October 19-22, 2009, 12 pages.
- [20] Kang, S., Pinault, M., Pfefferle, L.D., Elimelech, M. (2007): Single-walled carbon nanotubes exhibit strong antimicrobial activity, *Langmuir* 23, 8670-8673.
- [21] Wu, C. L., Zhang, M. Q., Rong, M. Z., & Friedrich, K. (2002). Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. *Composites Science and Technology*, 62, 1327-1340.
- [22] Xiong, H. G., Tang, S. W., Tang, H. L., & Zou, P. (2008). The structure and properties of a starch-based biodegradable film. *Carbohydrate Polymers*, 71, 263-268.
- [23] Vladimirov, V., Betchev, C., Vassiliou, A., Papageorgiou, G., & Bikiaris, D. (2006). Dynamic mechanical and morphological studies of isotactic polypropylene/ fumed silica nanocomposites with enhanced gas barrier properties. *Composites Science and Technology*, 66, 2935-2944.

- [24] Jia, X., Li, Y., Cheng, Q., Zhang, S., & Zhang, B. (2007). Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/silica nanocomposites derived from copolymerization of vinyl silica nanoparticles and vinyl acetate. *European Polymer Journal*, 43, 1123-1131.
- [25] S. V. Kyriacou, W. J. Brownlow, and X. H. N. Xu, Using nanoparticle optics assay for direct observation of the function of antimicrobial agents in single live bacterial cells, *Biochemistry*, 43, 140-147 (2004).
- [26] An, J., Zhang, M., Wang, S., Tang, J. (2008): Physical, chemical and microbiological changes in stored green asparagus spears as affected by coating of silver nanoparticles-PVP, *LWT-Food Science and Technology* 41 (6), 1100-1107.
- [27] Sondi, I., Salopek-Sondi, B. (2004): Silver nanoparticles as antimicrobial agent: a case study on *E. coli* as a model for Gram-negative bacteria, *Journal of Colloid and Interface Science* 275, 177-182.
- [28] Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri, J.B., Ramirez, J.T., Yacaman, M.J. (2005): The bactericidal effect of silver nanoparticles, *Nanotechnology* 16, 2346-2353.
- [29] Li, H., Li, F., Wang, L., Sheng, J., Xin, Z., Zhao, L., Xiao, H., Zheng, Y., Hu, Q. (2009): Effect of nano-packing on preservation quality of Chinese jujube (*Ziziphus jujuba* Mill. var. *inermis* (Bunge) Rehd), *Food Chemistry* 114 (2), 547-552.
- [30] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A. (2000): Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (1), 1-21.
- [31] Page, K., Palgrave, R.G., Parkin, I.P., Wilson, M., Savin, S.L.P., Chadwick, A.V. (2007): Titania and silver-titania composite films on glass-potent antimicrobial coatings, *Journal of Materials Chemistry* 17 (1), 95-104.
- [32] Cheng, Q., Li, C., Pavlinek, V., Saha, P., Wang, H. (2006): Surface-modified antibacterial TiO<sub>2</sub>/Ag<sup>+</sup> nanoparticles: Preparation and properties, *Applied Surface Science* 252, 4154-4160.
- [33] Silvestre C, Duraccio D, Cimmino S. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* 2011; 36(12): 1766–82.
- [34] Chandramouleeswaran, S., Mhaske, S.T., Kathe, A.A., Varadarajan, P.V., Prasad, V., Vigneshwaran, N., 2007. Functional behaviour of polypropylene/ZnO-soluble starch nanocomposites. *Nanotechnology*, 18(38), 385702.
- [35] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, P. V. Braun, *Nanocomposite Science and technology*, WILEY-VCH 2003, ISBN 3-527-30359-6.
- [36] J. W. Rhim, A. K. Mohanty, S. P. Singh, and P. K. W. Ng, Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: Thermocompression versus solvent casting, *J. Appl. Polym. Sci.*, 101, 3736-3742 (2006).
- [37] P. V. Coveney, J. L. W. Griffin, M. Watkinson, A. Whiting, and E. S. Boek, Non-exfoliated clay - nanocomposite materials by in situ copolymerisation of intercalated monomers: A combinatorial discovery approach, *Mol. Simul.*, 28, 295-316 (2002).

- [38] F. Xie, P. J. Halley, and L. Averous, Bio - nanocomposites based on starch, in *Nanocomposites with Biodegradable Polymers*, V. Mittal (Ed), pp. 234-260, Oxford University Press, New York (2011).
- [39] Pedro Henrique, Cury Camargo, Kester Gundappa, Satyanarayana, Fernando Wypych, "Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities," *Material Research*, vol.12(1), 2009, pp. 1-39.
- [40] J. W. Rhim and L. W. Wang, Preparation and characterization of carrageenan-based nanocomposite films reinforced with clay mineral and silver nanoparticles, *Appl. Clay Sci.*, 97-98, 174-181 (2014).
- [41] B. Xu, Q. Zheng, Y. Song, and Y. Shangguan, Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers, *Polymer*, 47, 2904-2910 (2006).
- [42] J. P. Reddy and J. W. Rhim, Characterization of bionanocomposite films prepared with agar and paper-mulberry pulp nanocellulose, *Carbohydr. Polym.*, 110, 480-488 (2014).
- [43] P. J. Yoon, T. D. Fornes, and D. R. Paul, Thermal expansion behavior of nylon 6 nanocomposites, *Polymer*, 43, 6272-6741 (2002).
- [44] S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, A review on polymer layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, 33, 1119-1198 (2008).
- [45] R. Auras, S. P. Singh, and J. J. Singh, Evaluation of oriented poly(lactide) polymers vs. existing PET and oriented PS for fresh food service containers, *Packag. Technol. Sci.*, 18, 207-21 (2005).
- [46] K. Leja and G. Lewandowicz, Polymer biodegradation and biodegradable polymers: A review, *Pol. J. Environ. Stud.*, 19, 255-266 (2010).
- [47] M. Smolander and Q. Chaudhry, Nanotechnologies in food packaging, in *Nanotechnologies in Food*, Q. Chaudhry, L. Castle, and R. Watkins (Eds), pp. 86-101, Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, UK (2010).
- [48] J. W. Rhim and L. W. Wang, Preparation and characterization of carrageenan-based nanocomposite films reinforced with clay mineral and silver nanoparticles, *Appl. Clay Sci.*, 97-98, 174-181 (2014).
- [49] C. Thellen, S. Schirmer, J. A. Ratto, B. Finnigan, and D. Schmidt, Co-extrusion of multilayer poly(m-xylene adipimide) nanocomposite films for high oxygen barrier packaging applications, *J. Membr. Sci.*, 340, 45-51 (2009).
- [50] A. Scully, Active packaging, in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, 3rd ed, K. L. Yam (Ed), pp. 2-9, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ (2009).
- [51] J. M. Lagaron, R. Catala, and R. Gavara, Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials, *Mater. Sci. Technol.*, 20, 1-7 (2004).

- [52] M. Imran, A. M. Revol - Junelles, A. Martyn, E. A. Tehrany, M. Jacquot, M. Linder, and S. Desobry, Active food packaging evolution: Transformation from micro to nanotechnology, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 50, 799-821 (2010).
- [53] J. P. Kerry, M. N. O' Grady, and S. A. Hogan, Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review, *Meat Sci.*, 74, 113-130 (2006).
- [54] C. Maneerat and Y. Hayata, Gas phase photocatalytic oxidation of ethylene with TiO<sub>2</sub> coated packaging film for horticultural products, *Trans. ASABE*, 51, 163-168 (2008).
- [55] S. Shankar, J. Chorachoo, L. Jaiswal, and S. P. Voravuthikunchai, Effect of reducing agent concentrations and temperature on characteristics and antimicrobial activity of silver nanoparticles, *Mater. Lett.*, 137, 160-163 (2014).
- [56] S. Shankar and J. W. Rhim, Effect of copper salt and reducing agents on characteristics and antimicrobial activity of copper nanoparticles, *Mater. Lett.*, 132, 307-311 (2014).
- [57] X. Zhang, Q. Guo, and D. Cui, Recent advances in nanotechnology applied to biosensors, *Sensors*, 9, 1033-1053 (2009).
- [58] N. Sanvicens, C. Pastells, N. Pascual, and M. P. Marco, Nanoparticle based biosensors for detection of pathogenic bacteria, *Trends Anal. Chem.*, 28, 1243-1252 (2009).
- [59] P. Dallas, J. Tucek, D. Jancik, M. Kolar, A. Panacek, and R. Zboril, Magnetically controllable silver nanocomposite with multifunctional phosphotriazine matrix and high antimicrobial activity, *Adv. Funct. Mater.*, 20, 2347-2354 (2010).
- [60] J. O. Carneiro, V. Texeira, P. Carvalho, and S. Azevedo, Self cleaning smart nanocoatings, in *Nanocoatings and Ultra Thin Films*, A. S. H. Makhlof and I. Tiginyanu (Eds), pp. 397-413, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK (2011).
- [61] L. M. Sherman, Chasing nanocomposites, *Plast. Technol.*, 50, 56-61 (2004).
- [62] Dimitrijević Mirjana i sar., Značaj i upotreba nanopakovanja u industriji hrane, *Vet. glasnik* 69 (12) 139-154 (2015)
- [63] OECD (2015): Recycling of Waste Containing Nanomaterials. ENV/EPOC/WPRPW(2013)2/FINAL. Working Party on Resource Productivity and Waste. Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD).
- [64] Bello D., Wardle B., Yamamoto N., Guzman de Villoria R., Garcia E., Hart A., Ahn K., Ellenbecker M., Hallock, M (2009): Exposure to nanoscale particles and fibers during machining of hybrid advanced composites containing carbon nanotubes. *Journal of Nanoparticle Research*, 11(1), 231-249.
- [65] Wohlleben W., Kingston C., Carter J., Sahle- Demessie E., Vázquez-Campos S., Acrey B., Chen C.-Y., Walton E., Egenolf H., Müller P., Zepp R. (2017): NanoRelease: Pilot interlaboratory comparison of a weathering protocol applied to resilient and labile polymers with and without embedded carbon nanotubes. *Carbon* 113, 346-360.

[66] A. Rešček, Z. Hrnjak-Murgić, Lj. Kratofil Krehula, A. Ptiček Siročić, Z. Katančić, Primjena nanokompozita samo uz jasnu zakonsku regulativu, Ambalaža ( www.ambalaza.hr) (1334-3033) 2 (2016); 54-55

[67] A. Ptiček Siročić, A. Rešček, M. Ščetar, Lj. Kratofil Krehula & Z. Hrnjak-Murgić, Development of low density polyethylene nanocomposites films for packaging, Polymer Bulletin 71:705-717(2014)

[68] M. Ščetar , A. Ptiček Siročić , Z. Hrnjak-Murgić & K. Galić, Preparation and Properties of Low Density Polyethylene Film Modified by Zeolite and Nanoclay, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52:15, 1611-1620 (2013)

## Popis slika

Slika 1 Veličina nanočestica .....	3
Slika 2 Vrste nanočestica .....	4
Slika 3 Slojevi montmorilonitne gline .....	8
Slika 4 Celulozno nanopunilo .....	10
Slika 5 Ugljikove nanocijevi .....	11
Slika 6 Disperzija i distribucija nanočestica u nanokompozitu.....	13
Slika 7 Vrste nanokompozitnih formacija.....	15
Slika 8 Mehanička čvrstoća ovisna o količini punila.....	16
Slika 9 Difuzija plinova i pare kroz nanokompozit.....	17
Slika 10 Biorazgradiva ambalaža.....	18
Slika 11 Materijali za pakiranje hrane s višeslojnim strukturama .....	20
Slika 12 Aktivno pakiranje.....	22
Slika 13 Inteligentno pakiranje .....	27
Slika 14 SEM mikrografija uzoraka (Ptiček Siročić i sur.).....	35
Slika 15 SEM mikrografija LDPE nanokompozita sa dodanim punilima (Ptiček Siročić i sur.) ...	35
Slika 16 TGA i DTG krivulje of LDPE sa nanopunilima (Ptiček Siročić i sur.).....	37
Slika 17 TGA i DTG krivulje termalne dekompozicije LDPE kompozita (Ptiček Siročić i sur.)	37

Slika 18 Izduženje pri lomu LDPE i LDPE nanokompoziti (Ptiček Siročić i sur.) .....	38
Slika 19 Vlačna čvrstoća LDPE i LDPE nanokompoziti (Ptiček Siročić i sur.).....	39
Slika 20 Morfologija LDPE kompozita ovisno koncentraciji zeolita sa 3 mas.% nanogline (Ščetar i sur.).....	42
Slika 21 Termogrami LDPE kompozita pripremljenih sa zeolitom (Z) i nanoglinom (C) (Ščetar i sur.).....	44
Slika 22 Termogrami LDPE kompozita pripremljenih sa zeolitom (Z) (Ščetar i sur.).....	44
Slika 23 Propusnost plinova za LDPE modificiran sa (a) zeolitom (Z) i (b) 3% dodane nanogline u LDPE/Z (Ščetar i sur.).....	46
Slika 24 Propusnost plinova za LDPE modificiran različitim koncentracijama zeolita (Z) i sa nanoglinom (C) (Ščetar i sur.).....	47

## Popis tablica

Tablica 1 Formulacije pripremljenih LDPE nanokompozita (Ptiček Siročić i sur.) .....	33
Tablica 2 TGA rezultati LDPE i LDPE nanokompozita (Ptiček Siročić i sur.).....	37
Tablica 3 Barijerna svojstva LDPE i LDPE nanokompozita (Ptiček Siročić i sur.) .....	40
Tablica 4 Formulacije pripremljenih LDPE nanokompozita (Ščetar i sur.).....	41
Tablica 5 Termalna stabilnost za LDPE i kompozite pripremljene sa zeolitom i nanoglinom (Ščetar i sur.) .....	43
Tablica 6 Vlačna čvrstoća ( $\sigma$ ) i izduženje pri lomu ( $\epsilon$ ) čistog polietilena i kompozita pripremljenih sa zeolitom i nanočalicama (Ščetar i sur.) .....	45
Tablica 7 Propusnost (P), difuzija (D) i topljivost (S) koeficijenti čistog polietilena i kompozita pripremljenih s dodatkom zeolita (Ščetar i sur.).....	48
Tablica 8 Propusnost (P), difuzija (D) i topljivost (S) koeficijenti čistog polietilena i kompozita pripremljenih uz dodatak zeolita i nanogline (Ščetar i sur.).....	48





IZJAVA O AUTORSTVU  
I  
SUGLASNOST ZA JAVNU OBJAVU

Završni/diplomski rad isključivo je autorsko djelo studenta koji je isti izradio te student odgovara za istinitost, izvornost i ispravnost teksta rada. U radu se ne smiju koristiti dijelovi tuđih radova (knjiga, članaka, doktorskih disertacija, magistarskih radova, izvora s interneta, i drugih izvora) bez navođenja izvora i autora navedenih radova. Svi dijelovi tuđih radova moraju biti pravilno navedeni i citirani. Dijelovi tuđih radova koji nisu pravilno citirani, smatraju se plagijatom, odnosno nezakonitim prisvajanjem tuđeg znanstvenog ili stručnoga rada. Sukladno navedenom studenti su dužni potpisati izjavu o autorstvu rada.

Ja, MARIO DEČIĆ (ime i prezime) pod punom moralnom, materijalnom i kaznenom odgovornošću, izjavljujem da sam isključivi autor/ica završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom PRIMJENA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA ZA PAKIRANJE HRANE (upisati naslov) te da u navedenom radu nisu na nedozvoljeni način (bez pravilnog citiranja) korišteni dijelovi tuđih radova.

Student/ica:

(upisati ime i prezime)

Mario Dečić  
(vlastoručni potpis)

Sukladno Zakonu o znanstvenoj djelatnosti i visokom obrazovanju završne/diplomske radove sveučilišta su dužna trajno objaviti na javnoj internetskoj bazi sveučilišne knjižnice u sastavu sveučilišta te kopirati u javnu internetsku bazu završnih/diplomskih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice. Završni radovi istovrsnih umjetničkih studija koji se realiziraju kroz umjetnička ostvarenja objavljuju se na odgovarajući način.

Ja, MARIO DEČIĆ (ime i prezime) neopozivo izjavljujem da sam suglasan/na s javnom objavom završnog/diplomskog (obrisati nepotrebno) rada pod naslovom PRIMJENA POLIMERNIH NANOKOMPOZITA (upisati naslov) čiji sam autor/ica. ZA PAKIRANJE HRANE

Student/ica:

(upisati ime i prezime)

Mario Dečić  
(vlastoručni potpis)