

Priprema i karakterizacija polimernog ambalažnog filma s dodatkom ekstrakta ružmarina

Naletilić, Iva

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:807817>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-08**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



UNIVERSITY OF SPLIT



**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNOG
AMBALAŽNOG FILMA S DODATKOM EKSTRAKTA
RUŽMARINA**

DIPLOMSKI RAD

IVA NALETILIĆ

Matični broj: 18

Split, srpanj 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ PREHRAMBENE
TEHNOLOGIJE

PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNOG
AMBALAŽNOG FILMA S DODATKOM EKSTRAKTA
RUŽMARINA

DIPLOMSKI RAD

IVA NALETILIĆ

Matični broj: 18

Split, srpanj 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF FOOD TECHNOLOGY

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER
PACKAGING FILM CONTAINING ROSEMARY EXTRACT**

DIPLOMA THESIS

IVA NALETILIĆ

Parent number: 18

Split, July 2022.

Sveučilište u Splitu
Kemijско – tehnološki fakultet
Diplomski studij Prehrambene tehnologije

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo

Tema rada je prihvaćena na 25. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско tehnološkog fakulteta održanoj 18. ožujka 2022. godine.

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

Pomoć pri izradi: doc.dr.sc. Danijela Skroza

**PRIPREMA I KARAKTERIZACIJA POLIMERNOG AMBALAŽNOG FILMA S DODATKOM
EKSTRAKTA RUŽMARINA**

Iva Naletilić, 18

SAŽETAK

Glavni cilj ovog rada bio je pripremiti kompozitne filmove od polietilena (PE) i polipropilena (PP) s ekstraktom ružmarina (ER) ekstruzijom kojom su dobiveni filmovi (PE/ER i PP/ER). Za određivanje interakcija polimera i ekstrakta u kompozitu korištena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Za otkrivanje utjecaja ekstrakta ružmarina na toplinske karakteristike polimerne matrice korištena je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Na temelju karakterističnih PE i PP apsorpcijskih vrpca, njihovog intenziteta, oblika i položaja može se zaključiti da dodatak ER nije utjecao na strukturu polimerne matrice. DSC krivulje su pokazale da karakteristični prijelaz taljenja i kristalizacije polimerne matrice praktički ostaju nepromijenjeni nakon dodavanja ER. Time je ostvaren glavni cilj ovog rada.

Ključne riječi: polietilen, polipropilen, ER, ekstruzija, FT-IR, DSC

Rad sadrži: 59 stranica, 39 slika, 4 tablice i 55 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva:

1. Doc. dr. sc. Danijela Skroza - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Mario Nikola Mužek - član
3. Doc. dr. sc. Miće Jakić – član – mentor

Datum obrane: 12. srpnja 2022.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate University Study of Food Technology

Scientific area: Tehnical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was aproved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Tehnology, session no. 25, March 18, 2022.

Mentor: PhD Miće Jakić, assistant professor

Technical assistance: PhD Danijela Skroza, assistant professor

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYMER PACKAGING FILM CONTAINIG ROSEMARY EXTRACT

Iva Naletilić, 18

ABSTRACT

The main objective of this work was to prepare the composite films of the polyethylene (PE) and polypropylene (PP) with rosemary extract (ER) via hot melt extrusion (PE/ER and PP/ER). In order to determine the interactions of polymer and extract in the composite the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was utilized. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to detect influence of ER on the thermal characteristics of polymer matrix. Based on the characteristic PE and PP absorption bands, their intensity, shape and position it can be concluded that ER addition had no effect on the structure of polymer matrix. DSC curves revealed that characteristic melting and crystallization transition of polymer matrix practically remained unchanged upon ER addition. Hence, the main goal of this work was achieved.

Keywords: polyethylene, polypropylene, ER, hot melt extrusion; FT-IR, DSC

Thesis contains: 59 pages, 39 figures, 4 tables and 55 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD, Danijela Skroza, assistant professor - chair person
2. PhD, Mario Nikola Mužek, assistant professor - member
3. PhD, Miće Jakić, assistant professor – member - supervisor

Defence date: 12 July 2022

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and technology Split, Ruđera Boškovića 35

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za organsku tehnologiju Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Miće Jakića, u razdoblju od veljače do lipnja 2022. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Mići Jakiću na sugestijama i savjetima pri izradi ovog rada.

Posebno hvala mojim roditeljima, bratu i sestri na potpori i razumijevanju tijekom školovanja.

Također, veliko hvala prijateljima i kolegama koji su razdoblje studiranja učinili ljepšim.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

1. Procesom ekstruzije pripremiti ekstrudate čistih polimera, polietilena (PE) i polipropilena (PP), te polimera s dodatkom ekstrakta ružmarina.
2. Dobivene ekstrudate dodatno toplo prešati s ciljem dobivanja polimernih filmova.
3. Provesti karakterizaciju ekstrudiranih čistih polimera i polimernih filmova s ekstraktom ružmarina koristeći diferencijalnu pretražnu kalorimetriju i infracrvenu spektroskopiju s Fourierovom transformacijom (FT-IR).

SAŽETAK

Glavni cilj ovog rada bio je pripremiti kompozitne filmove od polietilena (PE) i polipropilena (PP) s ekstraktom ružmarina (ER) ekstruzijom (PE/ER i PP/ER). Za određivanje interakcija polimera i ekstrakta u kompozitu korištena je infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR). Za otkrivanje utjecaja ekstrakta ružmarina na toplinske karakteristike polimerne matrice korištena je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Na temelju karakterističnih PE i PP apsorpcijskih vrpca, njihovog intenziteta, oblika i položaja može se zaključiti da dodatak ER nije utjecao na strukturu polimerne matrice. DSC krivulje su pokazale da karakteristični prijelaz taljenja i kristalizacije polimerne matrice praktički ostaju nepromijenjeni nakon dodavanja ER. Time je ostvaren glavni cilj ovog rada.

Ključne riječi: polietilen, polipropilen, ER, ekstruzija, FT-IR, DSC

SUMMARY

The main objective of this work was to prepare the composite films of the polyethylene (PE) and polypropylene (PP) with rosemary extract (ER) via hot melt extrusion (PE/ER and PP/ER). In order to determine the interactions of polymer and extract in the composite the Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) was utilized. Differential scanning calorimetry (DSC) was used to detect influence of ER on the thermal characteristics of polymer matrix. Based on the characteristic PE and PP absorption bands, their intensity, shape and position it can be concluded that ER addition had no effect on the structure of polymer matrix. DSC curves revealed that characteristic melting and crystallization transition of polymer matrix practically remained unchanged upon ER addition. Hence, the main goal of this work was achieved.

Keywords: polyethylene, polypropylene, ER, hot melt extrusion; FT-IR, DSC

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	4
1.1. Ambalaža	5
1.2. Podjela ambalaže.....	5
1.2.1. Podjela prema ambalažnom materijalu	6
1.2.2. Podjela prema osnovnoj namjeni u prometu robe	7
1.2.3. Podjela prema trajnosti.....	8
1.3. Funkcije ambalaže.....	9
1.3.1. Zaštitna funkcija ambalaže.....	9
1.3.2. Skladišno-transportna funkcija ambalaže.....	10
1.3.3. Prodajna funkcija ambalaže	10
1.3.4. Uporabna funkcija ambalaže.....	10
1.3.5. Ekološka funkcija ambalaže.....	11
1.4. Polimerni materijali.....	11
1.4.1. Polietilen	13
1.4.2. Polipropilen.....	14
1.5. Ambalažni polimerni filmovi s dodatkom ekstrakta začinskog bilja	15
1.5.1. Postupci proizvodnje ambalažnih polimernih filmova s dodatkom ekstrakta ružmarina	16
1.5.1.1. Postupak lijevanja otopine filma s dodatkom ekstrakta bilja	18
1.5.1.2. Postupak uranjanja	19
1.5.1.3. Prskanje.....	19
1.5.1.4. Premazivanje	20
1.6. Dosadašnja istraživanja polimernih ambalažnih filmova s ekstraktima ružmarina	21
2. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
2.1. Materijali	25
2.2. Priprema kompozitnih polimernih filmova.....	25
2.3. Karakterizacija polimernih kompozitnih filmova	28
2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	28
2.3.2. Infracrvena sprektroskopija s Fourierovom transformacijom	30
3. REZULTATI I RASPRAVA	32
3.1. Priprema polimernih kompozitnih filmova	33
3.2. Karakterizacija polimernih filmova s ekstraktom ružmarina	33
3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija	34
3.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom	42

4. ZAKLJUČAK	52
5. LITERATURA.....	54

UVOD

Iako je na prvi pogled indiferentna, ambalaža ima značajnu vrijednost i zauzima središnje mjesto u proizvodnji hrane. Izbor odgovarajućih materijala i sustava za pakiranje sastavni je dio procesa proizvodnje i dizajna proizvoda. Ambalaža okružuje, poboljšava i štiti proizvod koji se nalazi na tržištu, od same prerade i proizvodnje, preko rukovanja i skladištenja, pa do krajnjeg potrošača. Sektor ambalaže predstavlja oko 2 % bruto nacionalnog proizvoda u razvijenim zemljama, a oko polovice sve ambalaže se koristi za pakiranje hrane.¹ U današnjem svijetu, kada se govori o ambalažnim materijalima najveće mjesto zauzimaju sintetski polimerni materijali dobiveni iz nafte. Polimerni materijali se u velikoj mjeri upotrebljavaju za proizvodnju ambalaže, i to ne samo kao zamjena za konvencionalne materijale. Zbog svojih specifičnih svojstava i dinamičnog razvoja posljednjih desetljeća upravo su ovi materijali omogućili proizvodnju novih ambalažnih oblika, te razvoj novih tehnika pakiranja. Daleko najzastupljeniji polimerni materijali su polietilen i polipropilen, čija je upotreba svestrana. Upotrebljavaju se za proizvodnju tuba i druge fleksibilne ambalaže za pakiranje vrlo viskoznih roba koje se zbog svoje konzistencije moraju prilikom vađenja istisnuti iz ambalaže, a najveća količina tih materijala se koristi za proizvodnju folija različite namjene, odnosno za izradu vreća, vrećica i za proizvodnju laminata.

S druge, strane, blagotvorni učinci komponenti dobivenih iz biljaka i začina se mogu koristiti ne samo izravno u hrani već i u ambalažnim materijalima, što predstavlja alternativu za upotrebu sintetičkih antioksidanasa. Upravo dodatkom tih spojeva nastaju nove tehnike pakiranja hrane, odnosno aktivno, inteligentno pakiranje i bioaktivna ambalaža, čiji trend sve više raste.^{2,3} Aktivne tehnologije pakiranja uvelike su se razvile u posljednjem desetljeću pokušavajući zadovoljiti potrebu za dugotrajnom prerađenom hranom uz antioksidacijske i antimikrobne komponente u ambalažnom materijalu. Takvi rastući trendovi odrazili su se na području pakiranja hrane uporabom biljnih ekstrakata. Bilje i začini pokazali su veliki potencijal za upotrebu kao obnovljivi, biorazgradivi i vrijedni izvori komponenata, poput polifenola, s visokim antioksidacijskim i antimikrobnim svojstvima, koji su pokazali velik potencijal za poboljšanje odabranih svojstava ambalažnih materijala i zaštitu zapakirane hrane na učinkovitiji način. Također, antioksidacijske i antimikrobne komponente dodanih biljnih ekstrakata u polimerne filmove mogu migrirati iz polimernog filma do samog proizvoda omogućavajući produljenje roka trajanja i poboljšanje kvalitete proizvoda.^{4,5}

U ovom radu pripremljeni su polimerni ambalažni filmovi polietilena (PE) i polipropilena (PP) s ekstraktom ružmarina ekstrudiranjem, najzastupljenijim postupkom preradbe polimernih materijala u industriji. Tako dobiveni polimerni filmovi karakterizirani su primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR).

1. OPĆI DIO

1.1. Ambalaža

Ambalaža je svaki proizvod, bez obzira na prirodu materijala od kojeg je izrađen, a upotrebljava se za držanje, čuvanje, rukovanje, isporuku i predstavljanje robe, od sirovina do gotovih proizvoda, tijekom transporta robe od proizvođača do potrošača. Ambalaža također predstavlja i nepovratne predmete koji su namijenjeni za izradu ambalaže koja će se koristiti za spomenute namjene kao i pomoćna sredstva za pakiranje, koja služe za omatanje robe, pakiranje, nepropusno zatvaranje, pripremu za otpremu i označavanje robe.⁶ Pod ambalažom se smatraju i posude različitog oblika i veličine, proizvedene od različitih materijala u kojima se roba drži tijekom transporta, a isto tako i tanki fleksibilni materijali koji su samo izrezani na odgovarajuće dimenzije i eventualno grafički obrađeni, a služe za zamatanje robe. Posebnim ambalažnim dijelovima smatraju se dijelovi za zatvaranje ambalaže kao što su zatvarači, čepovi, poklopci i dijelovi za unutrašnju zaštitu robe odnosno jastuci, pregrade i predlošci. Kako bi se proizvod zaštitio i na siguran način transportirao, skladištio i dostavio krajnjem korisniku potrebno ga je staviti u odgovarajuću posudu, omot ili slično, odnosno u odgovarajuću ambalažu. Ambalaža štiti proizvod od mehaničkih, klimatoloških, kemijskih i mikrobioloških utjecaja, ali isto tako štiti okolinu od mogućeg štetnog utjecaja proizvoda. Također, ambalaža predstavlja bitan faktor u prodaji proizvoda, jer ona svojim oblikom, teksturom, grafičkim rješenjem i identifikacijom komunicira s potrošačem. Osim toga ambalaža mora omogućiti što jednostavniju uporabu potrošaču, a istodobno mora biti atraktivna i suvremena.⁷

1.2. Podjela ambalaže

Ambalaža se može podijeliti u skupine koje su određene definiranim zajedničkim svojstvima, a to može biti ambalažni materijal, osnovna namjena u prometu roba, trajnost, funkcija, vrijednost, fizikalna svojstva itd.⁸

1.2.1. Podjela prema ambalažnom materijalu

Materijali koji se najviše koriste za pakiranje robe pripadaju sljedećim skupinama: papir i karton, metal, staklo, drvo, tekstil, ambalaža od polimernih materijala i višeslojnih materijala koji se još nazivaju i laminati.

Metalna ambalaža nudi prednost vrhunske mehaničke čvrstoće, nepropusnosti svjetlosti i ostalih vanjskih čimbenika, dobre toplinske vodljivosti i otpornosti na relativno visoke temperature. Posljednja dva svojstva posebno čine metalnu ambalažu prikladnom za termičku obradu. Željezo, aluminij, kositar, cink i olovo koje se upotrebljava samo za pakiranje radioaktivne robe, su metali koji se koriste za izradu te vrste ambalaže. Metalna ambalaža izrađuje se u različitim oblicima kao što su kontejneri, cisterne, bačve, kante, limenke itd.^{7,9}



Slika 1. Metalna ambalaža¹⁰

Staklo kao jedan od najstarijih ambalažnih materijala i danas je vrlo zastupljeno u ambalažnoj industriji zbog mnogih dobrih svojstava, kao što su prozirnost, inertnost, nepropusnost, krutost, toplinska otpornost i općenito privlačnost potrošačima. Njegovi nedostaci su krhkost i težina. Od stakla se izrađuju boce, staklenke, čaše i ampule.⁷

Drvo se upotrebljava za izradu sanduka, bačava, košara od pruća, transportnih paleta i kalema, ali se danas sve više zamjenjuje drugim materijalima.⁷

Tekstilna ambalaža koja se nekad izrađivala od prirodnih vlakana, danas se zamjenjuje tekstilnim vlaknima i trakama od polimernih materijala. Upotrebljava se za omatanje bala i izradu vreća i mreža.⁷



Slika 2. Staklena ambalaža¹¹

Polimerni materijali su kvantitativno i kvalitativno najvažnija skupina ambalažnog materijala, kako za prehrambenu tako i za ostale industrije. Razlozi za brzo povećanje udjela u tehnologijama pakiranja su brojne. Polimerni materijali prilično su raznoliki i svestrani, mogu biti fleksibilni ili kruti, prozirni ili neprozirni, termoreaktivni ili termoplastični. Mogu se proizvoditi u gotovo svim ambalažnim oblicima. Zahvaljujući svojim specifičnim svojstvima polimerni materijali su omogućili razvoj novih metoda pakiranja, npr. pakiranje u modificiranoj atmosferi, aktivno i „inteligentno“ pakiranje. Zbog svojih dobrih svojstava i niske cijene zamijenili su neke prirodne materijale, osobito metal, drvo i staklo, te olakšali transport robe.⁹

1.2.2. Podjela prema osnovnoj namjeni u prometu robe

Prema osnovnoj namjeni u prometu robe ambalaža se dijeli na prodajnu (primarnu), skupnu (sekundarnu) i transportnu (tercijarnu) ambalažu.

Prodajna ili primarna ambalaža služi za pakiranje robe široke potrošnje. Ova vrsta ambalaže prezentira proizvod kupcu, i sukladno tome mora sadržavati sve potrebne informacije o sastavu i količini proizvoda, uvjetima čuvanja, roku trajanja i načinu uporabe. Također, mora zaštititi proizvod i sva njegova originalna svojstva do trenutka uporabe, odnosno mora jamčiti kvalitetu i kvantitetu samog proizvoda. Dizajn ambalaže mora privući pažnju kupca i navesti ga da odabere baš taj proizvod. Funkcionalnost,

mogućnost lakog otvaranja i zatvaranja ambalaže još su neki od zahtjeva koje ta vrsta ambalaže mora ispunjavati.⁷

Sekundarna ambalaža je ambalažna jedinica koja sadrži više proizvoda u primarnoj ambalaži, tako da je proizvod pristupačan kupcu u skupini, a može se izdvojiti i uzeti pojedinačno.⁷

Transportna ili tercijarna ambalaža omogućava prijevoz i rukovanje određenom količinom proizvoda. Transportna ambalaža ima ulogu zaštite proizvoda od svih oštećenja do kojih može doći tijekom transporta, skladištenja i manipulacije robom, osobito od onih koja nastaju zbog mehaničkih opterećenja i atmosferskih utjecaja.⁷

1.2.3. Podjela prema trajnosti

Za pakiranje proizvoda neke se ambalaže mogu koristiti jednom, a neke više puta. Pa tako prema trajnosti, ambalažu se može podijeliti na povratnu i nepovratnu ambalažu.

Povratna ambalaža se upotrebljava više puta i kupac je vraća proizvođaču, zbog toga je obično i skuplja. Nakon vraćanja se čisti, pere, sterilizira i ponovno puni. Obično u tu skupinu spada transportna ambalaža kao što su bačve, cisterne, sanduci, tekstilne vreće, itd. Uz transportnu, i neke se vrste prodajne ambalaže mogu tretirati kao povratna ambalaža, a to su boce za različite mliječne proizvode, alkoholna i nealkoholna pića.⁸



Slika 3. Povratna ambalaža¹²

Nepovratna ambalaža upotrebljava se za pakiranje samo jednom. Najveći dio prodajne ambalaže je nepovratan iz praktičnih i ekonomskih razloga. Nakon što kupac upotrijebi sadržaj ona predstavlja otpad, što predstavlja velik ekološki problem. Zbog toga se različitim mjerama potiču proizvođači da proizvode ambalažu koju je moguće ponovo upotrijebiti i reciklirati, odnosno da upotrebljavaju biorazgradive ambalažne materijale kako bi se nepovoljni utjecaj na okoliš smanjio na najmanju moguću mjeru.⁷



Slika 4. Nepovratna ambalaža¹³

1.3. Funkcije ambalaže

Budući da se tijekom transporta roba nalazi u ambalaži, postavljaju se različiti zahtjevi koje ambalaža mora ispunjavati. Osnovne funkcije koje ambalaža mora zadovoljiti, bez obzira na vrstu robe, su sljedeće: zaštitna, skladišno-transportna, prodajna, uporabna i ekološka funkcija.

1.3.1. Zaštitna funkcija ambalaže

Ambalaža mora zaštititi robu od trenutka pakiranja, tijekom transporta, skladištenja, prodaje i tijekom uporabe. U slučaju prehrambenih proizvoda, to je, bez ikakve sumnje, najvažnija funkcija ambalaže. Postavljanjem više ili manje učinkovitih barijera između proizvoda i okoliša, ambalaža štiti proizvod od fizikalnih, kemijskih i mikrobioloških utjecaja, a time i presudno utječe na rok trajanja proizvoda. Istodobno, ambalaža štiti okoliš od prosipanja proizvoda, migracije mirisa itd. U termičkoj obradi

ambalaža je presudan faktor kojim se određuje vrsta termičke obrade. Od ambalaže se očekuje da će spriječiti ponovnu kontaminaciju termički obrađenih proizvoda.⁹

1.3.2. Skladišno-transportna funkcija ambalaže

Kako bi se što racionalnije mogao iskoristiti skladišni i transportni prostor, ambalaža mora zadovoljavati skladišno-transportnu funkciju. Realizacija ovih funkcija ovisi o obliku i dimenzijama ambalaže i njenoj usklađenosti s dimenzijama zapakirane robe. Bolje iskorištenje prostora vozila i skladišta se ostvaruje upotrebom ambalaže kvadratnog oblika, u odnosu na ambalažu u obliku valjka ili drugog nepravilnog oblika gdje može ostati i više od 20 % neiskorištenog prostora.

1.3.3. Prodajna funkcija ambalaže

Prodajne funkcije ambalaže usklađuju se sa suvremenim razvojem trgovine robom široke potrošnje, odnosno samoposlužnom tehnikom prodaje. Prodajna funkcija ambalaže bavi se povećanjem opsega prodaje i olakšavanjem samog čina prodaje. Ambalaža svojom prodajnom funkcijom treba omogućiti pakiranje količine robe koja odgovara potrebama potrošača. Ta količina se mijenja prema vrsti robe, načinu njezine upotrebe, njezinoj trajnosti i kupovnoj moći potrošača. Ambalaža koja ima dobro realiziranu prodajnu funkciju povećava opseg prodaje. Ambalaža mora privući pažnju kupca, te prenijeti poruku koja će kupca potaknuti na kupnju proizvoda, te pridobiti povjerenje i stvoriti pozitivan opći dojam.^{7,14}

1.3.4. Uporabna funkcija ambalaže

Uporabna funkcija ambalaže dolazi do izražaja tijekom i nakon uporabe kupljenog proizvoda. Ambalažu bi trebalo oblikovati tako da omogući laku i nesmetanu upotrebu proizvoda, ili da na neki drugi način korisno posluži kupcu. Uporabne funkcije ambalaže odnose se na ulogu i ponašanje ambalaže u toku trošenja, korištenja robe koja je u njoj upakirana, ili na mogućnost ponovnog korištenja ambalaže. Uporabna funkcija

ambalaže odnosi se na lakše rukovanje proizvodom, lagano otvaranje ambalaže, pripremu proizvoda za upotrebu, uzimanje potrebne količine hrane, vidljivost hrane i lagano ponovno zatvaranje te eventualno upotrebu ispražnjene ambalaže.^{1,15}

1.3.5. Ekološka funkcija ambalaže

S obzirom na rastuće količine odbačene ambalaže u posljednjih dvadesetak godina nametnuo se pojam ekološke funkcije ambalaže kao posljedica brige za zaštitu okoliša. Ekološka funkcija je tu da navede proizvođače da pakiraju proizvode u ambalažu od recikliranog materijala, korištenje povratne ambalaže, smanjivanje broja omota oko prodajne jedinice proizvoda, upotreba biorazgradljivih materijala i jestive ambalaže za prehrambene proizvode.⁷

1.4. Polimerni materijali

Polimeri su velike molekule (makromolekule) organskog porijekla sastavljene od ponavljajućih jedinica, odnosno mera (*grč. poli-puno i meros-dio*). Organska molekula sastavljena od mera ima veliku molekulsku masu i čini monomer. Reakcijom polimerizacije iz monomera nastaju dugolančane molekule ugljikovodika, polimerne molekule, a broj ponavljanih jedinica čini stupanj polimerizacije. Za većinu polimera broj ponavljanih jedinica iznosi oko 100, no on se može povećavati i do 100 000.¹⁶

Prema podrijetlu dijele se u dvije osnovne skupine: prirodni i sintetski polimeri. Utvrđeno je da su najvažniji spojevi u prirodi (bjelančevine, škrob, celuloza i prirodni kaučuk) sastavljeni od makromolekula, te su samim time polimeri. Također, u prirodne polimere pripadaju i svila, vuna, pamuk te prirodni polimeri od kojih su načinjeni živi organizmi kao što su polisaharidi, hormoni, fermenti i slično.^{17,18} Morfologija polimera određuje njihova fizikalna, kemijska i mehanička svojstva. Obzirom na stupanj središtenosti u polimernom sustavu polimeri mogu biti amorfni koji se nalaze u stanju potpune nesredištenosti poput kapljevina, zatim kristalni, koji imaju velik broj pravilno složenih makromolekula, ili u većini slučajeva kristalasti, kod kojih istovremeno postoje amorfna i kristalna područja. Polimerizat predstavlja tvar koja nastaje procesom polimerizacije, a sastoji se od polimera, odnosno makromolekula i procesnih dodataka.

Može se naći u obliku praha, otopine, disperzije ili taljevine.⁵ Polimerizat nastao izravno iz monomera nakon reakcije polimerizacije rijetko je tehnički upotrebljiva tvar, odnosno materijal. To je samo osnovni sastojak tehnički upotrebljivog polimernog materijala. Kako bi svojstva polimerizata bila zadovoljavajuća s aspekta proizvodnje i uporabe polimernih materijala, modificiraju se različitim aditivima poput omekšavala, toplinskih ili svjetlosnih stabilizatora, maziva, punila itd.¹⁹



Slika 5. Faze tehnološkog procesa proizvodnje polimernih proizvoda¹⁹

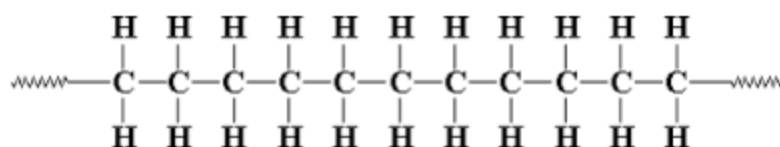
Polimerni materijali se u velikoj mjeri upotrebljavaju za proizvodnju ambalaže, i to ne samo kao zamjena za konvencionalne materijale. Zbog svojih specifičnih svojstava i dinamičnog razvoja posljednjih desetljeća upravo su ovi materijali omogućili proizvodnju novih ambalažnih oblika i nove tehnike pakiranja. Premda postoji veliki broj polimernih materijala, za izradu ambalaže najviše se upotrebljavaju plastomeri: polietilen niske gustoće (PE-LD), polietilen visoke gustoće (PE-HD), polipropilen (PP), poli(vinilklorid) (PVC), polistiren (PS) i poli(etilen- tereftalat) (PET).¹⁹

Zajednička svojstva svih polimernih materijala su mala gustoća, teška topljivost, kemijska inertnost i podložnost razgradnji pod utjecajem topline pri relativno niskim temperaturama. Tehnološka svojstva su im dobro izražena, lako se mehanički oblikuju uz mali utrošak rada, energije i vremena. Nije im potrebna naknadna površinska obrada

niti površinska zaštita, a bojanje se izvodi dodavanjem bojila "u masu". Zahvaljujući svojstvu plastičnosti moguće je proizvesti proizvode vrlo različitih oblika i svojstava kao što su vrlo tanke folije, nanošenje u tankom sloju na drugi materijal, itd.¹⁹

1.4.1. Polietilen

Polietilen (PE) je najjednostavniji poliugljikovodik i jedan od najpoznatijih polimera današnjice. Proizvodi se polimerizacijom etilena ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). To je žilav materijal, voskastog izgleda i nepotpune prozirnosti s velikim modulom elastičnosti. Molekula polietilena je dugačak lanac ugljikovih atoma koji imaju na sebe vezana po dva vodikova atoma.¹⁸



Slika 6. Strukturna formula polietilena²⁰

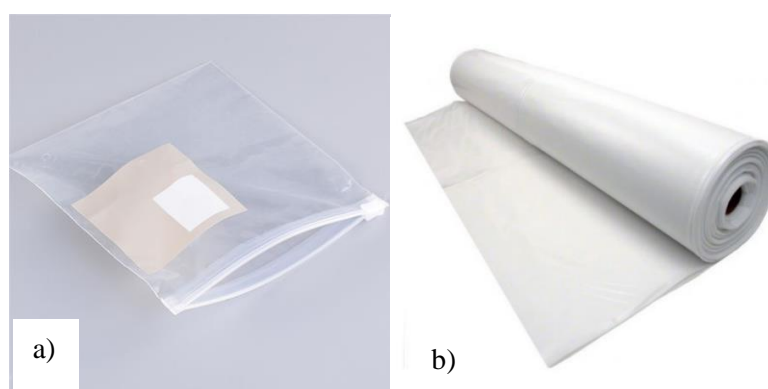
Danas se proizvodi nekoliko vrsta polietilena, obzirom na različitu strukturu polimernih lanaca. Najpoznatiji su polietilen niske gustoće (PE-LD), linearni polietilen niske gustoće (PE-LLD) i polietilen visoke gustoće (PE-HD). Tip polietilena ovisi o uvjetima polimerizacije, odnosno tlaku, temperaturi i katalizatoru. U tablici 1. navedena je podjela polietilena s obzirom na razgranatost, odnosno stupanj kristalnosti koji je izravno proporcionalan gustoći, a budući da se gustoća može vrlo jednostavno mjeriti, svojstva polietilena se određuju na temelju gustoće.¹⁸

Od polimera koji se koriste u prehrambenoj industriji, najviše se upotrebljava polietilen zbog toga što ima visoku kemijsku otpornost i nisku cijenu. Približno 70 % folija koje se koriste za pakiranje hrane u Europskoj uniji su različiti polietileni.²¹ Tube i druga fleksibilna ambalaža za pakiranje viskoznih i pastoznih proizvoda, koji se zbog svoje konzistencije moraju prilikom vađenja istisnuti iz ambalaže, se proizvode od polietilena niske gustoće.

Najveća količina polietilena niske gustoće se koristi za proizvodnju folija različite namjene: za izradu vreća, vrećica i za proizvodnju laminata. Polietilenske folije su vrlo meke, savitljive, rastezljive i prozirne. Zadržavaju savitljivost i pri -50 °C što ih čini prikladnima za pakiranje namirnica koje se zamrzavaju. One ne sadrže omekšavala i fiziološki su inertne, a nedostatak im je što loše primaju tisak.

Tablica 1. Podjela polietilena po gustoći⁷

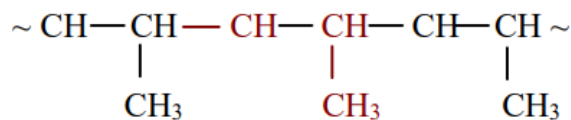
NAZIV	KRATICA	GUSTOĆA
Polietilen visoke gustoće	PE-HD	0,941-0,960
Polietilen srednje gustoće	PE-MD	0,926-0,940
Polietilen niske gustoće	PE-LD	0,910-0,925
Linearni polietilen niske gustoće	PE-LLD	0,925-0,940
Polietilen vrlo niske gustoće	PE-VLD	<0,910



Slika 7. a) PE vrećica b) PE folija^{22,23}

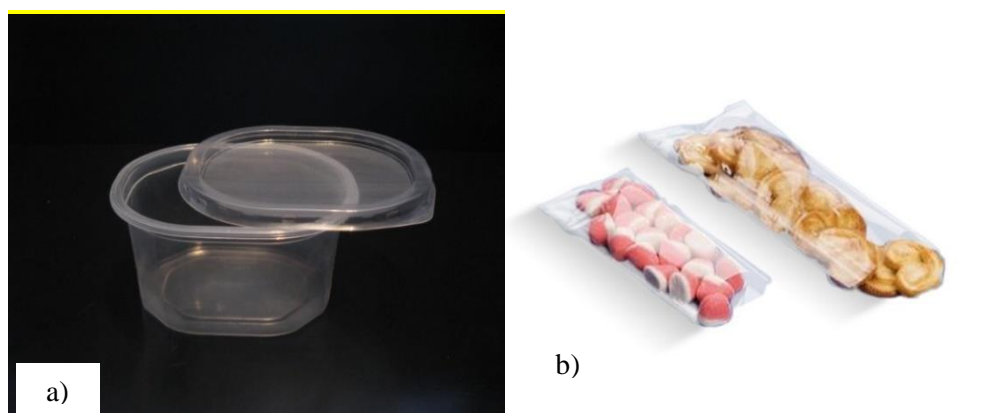
1.4.2. Polipropilen

Polipropilen se proizvodi katalitičkom, niskotlačnom polimerizacijom propilena. Ima vrlo nisku gustoću (0,9-0,91 gcm⁻³), a zahvaljujući relativno visokom talištu (160–178 °C), može podnijeti toplinsku sterilizaciju.



Slika 8. Strukturna formula polipropilena⁷

Polipropilen ima jako slična svojstva kao polietilen, međutim sa stajališta ambalaže se razlikuju po tome što nema voštani opip kao polietilen, ima veću čvrstoću i svojstva mu se manje mijenjaju porastom temperature, pa se zbog toga može koristiti za pakiranje proizvoda u vrućem stanju i onih koji se moraju dodatno sterilizirati. Polipropilen pokazuje osjetljivost na niske temperature, pa već pri 0 °C postaje krhak. Netoksičan, gotovo netopljiv, kemijski postojan prema sastojcima namirnica, uključujući i masnoće, čak i pri povišenoj temperaturi, ne dodaju mu se omekšavala, ni stabilizatori. Polipropilenske folije su bezbojne, prozirne, glatke i sjajne površine, te vrlo dobro primaju tisak.⁷



Slika 9. a) PP posuda b) PP vrećice^{24,25}

1.5. Ambalažni polimerni filmovi s dodatkom ekstrakta začinskog bilja

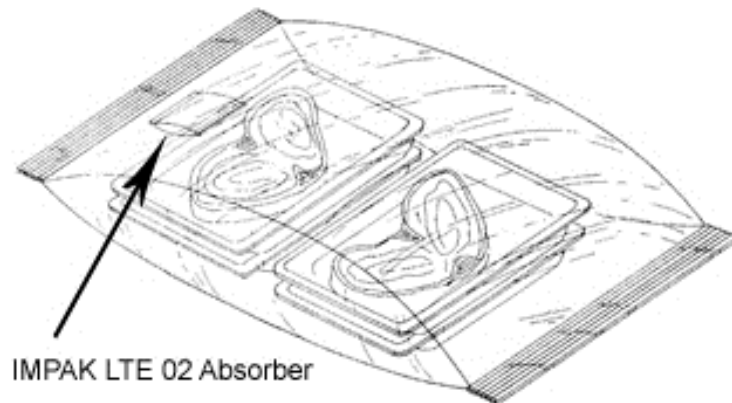
Posljednjih godina raste potražnja za prehrambenim proizvodima koji mogu dugo održavati svoju kvalitetu, što rezultira smanjenjem ekonomskih gubitaka i zdravstvenih problema uzrokovanim kvarenjem hrane. Glavna funkcija tradicionalnog načina pakiranja hrane je zaštita hrane od vanjskih čimbenika kao što su temperaturne varijacije,

svjetlost i mikroorganizmi. Zbog te zaštite, odgađa se prirodna razgradnja hrane, njezina organoleptička i hranjiva svojstva se čuvaju, a rok trajanja hrane se povećava, kao i mikrobiološka sigurnost hrane. Konvencionalna pakiranja ne inhibiraju prirodnu degradaciju hrane.^{26,27} Antioksidacijska i antimikrobna svojstva biljaka su poznata od davnina i koriste se u mnogim primjenama, kao što su tradicionalna medicina i čuvanje hrane, ali trend porasta upotrebe aktivne ambalaže u prerađenoj hrani rezultirao je novom primjenom bilja i/ili bioaktivnih komponenti estrahiranih iz bilja u prehrambenoj tehnologiji. Poznato je da se antimikrobne i antioksidacijske komponente mogu izravno ugraditi u aktivne sustave pakiranja, bilo kao vodeni ili etanolni ekstrakt.⁵

Ekstrakt ružmarina (*Rosmarinus officinalis* L.) je dobro poznat kao obični začim i ima široku primjenu u prehrambenoj industriji.²⁸ Za izražena antioksidacijska svojstva ekstrakta ružmarina zaslužan je bogat sadržaj fenolnih spojeva kao što su: monoterpeni, diterpeni (karnozinska kiselina, karnosol, rosmanol, izorosmanol, metil karnozat), fenolne kiseline (rozmarinska kiselina), flavonoli i triterpenske kiseline (ursolna kiselina, oleanolna kiselina, butilinska kiselina), koje sudjeluju u lančanim reakcijama slobodnih radikala čineći ih neaktivnima.²⁹

1.5.1. Postupci proizvodnje ambalažnih polimernih filmova s dodatkom ekstrakta ružmarina

Pojam „aktivna“ ambalaža se definira kao materijal koji je konstruiran na način da otpušta aktivne komponente u hranu ili ih apsorbira iz hrane s ciljem produljenja trajnosti, održavanja ili poboljšavanja uvjeta pakiranja.⁸ Također, definira se kao pakiranje u kojem su pomoćne tvari s namjerom unesene u materijal ili na materijal pakiranja, ili slobodni volumen iznad proizvoda pakiranja s ciljem poboljšavanja učinkovitosti sustava pakiranja.³⁰ Pojam učinkovitost sustava pakiranja uključuje zadržavanje, a često i poboljšavanje senzorskih, sigurnosnih i kvalitativnih aspekata hrane. Razlika između tradicionalnog i aktivnog načina pakiranja je u tome što su tradicionalni načini pakiranja zamišljeni kao pasivne barijere, koje štite hranu tako što je odvajaju od onečišćenja iz okoliša.



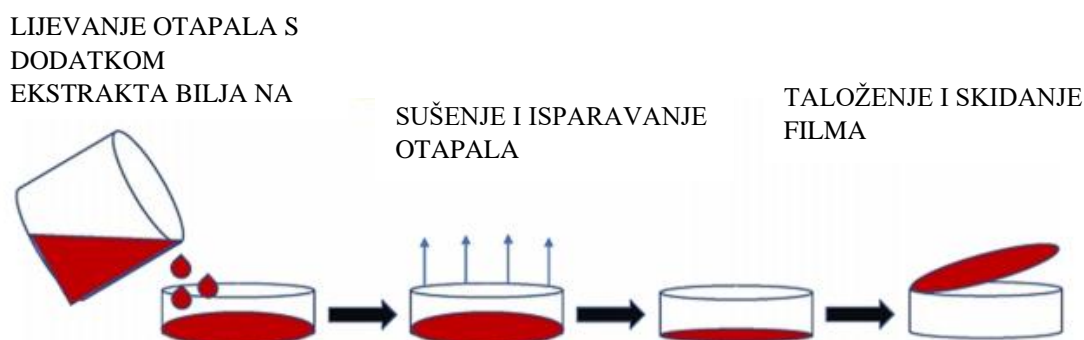
Slika 10. Prikaz aktivne ambalaže⁷

S druge strane, aktivna pakiranja promiču aktivno djelovanje materijala za pakiranje koji osigurava poboljšano očuvanje hrane. Ta aktivna radnja može biti posljedica posebnih značajki koje pripadaju ambalažnom materijalu, ili aktivnih tvari dodanih u materijal kako bi funkcionirali kao apsorberi ili osloboditelji spojeva koji mogu igrati ključnu ulogu u očuvanju hrane. Stoga je glavni cilj aktivnog pakiranja spriječiti mikrobne i kemijske kontaminacije, kao i održavanje vizualnih i organoleptičkih svojstava hrane.³¹ Aktivno pakiranje omogućava uklanjanje neželjenih spojeva (O_2), dodatak željenih spojeva (CO_2 ili etanol), sprječavanje rasta mikroorganizama, promjenu propusnosti filma na plinove promjenom temperature, i promjenu fizikalnih uvjeta unutar pakiranja (vlaga i temperatura).¹

Začini i začinsko bilje se mogu ugraditi u ili na ambalažni materijal. Izbor prikladne metode proizvodnje ambalažnih polimernih filmova s dodatkom ekstrakta začinskog bilja utječe ne samo na učinak filma koji se primjenjuje na prehrambenim proizvodima, već utječe i na troškove proizvodnje i učinkovitost postupka. Ekstrakti bilja se u antimikrobne i antioksidacijske sustave pakiranja ugrađuju na različite načine, kao što su ugradnja miješanjem u talini prije ekstruzije, otapanje i premazivanje otopine, gdje se otopina u polimernu matricu ugrađuje kao tanki sloj ili premaz prskanjem, lijevanjem, uranjanjem ili ekstruzijom.⁵ Metode se mogu koristiti samostalno ili u kombinaciji s drugim metodama kako bi se dobila veća učinkovitost, dobro prijanjanje i trajnost u svrhu produljenja roka trajnosti i povećanja kvalitete prehrambenih proizvoda.³²

1.5.1.1. Postupak lijevanja otopine filma s dodatkom ekstrakta bilja

Metoda lijevanja (koja se naziva i lijevanje otapalom) najčešće je korištena metoda za stvaranje filma s biljnim ekstraktom u laboratorijskim mjerilima. Ova metoda se sastoji izlijevanja otopine (najčešće etanolne) s dodatkom biljnog ekstrakta na polimere. Otopine koje se se izliju na polimerne filmove se zatim suše kako bi se uklonio etanol. Formulacija filma s dodatkom biljnog ekstrakta započinje odabirom polimera ili polimerne mješavine koja tvori osnovni film.²⁷ Kod postupka lijevanja, film se dobiva prelaskom tekuće faze u čvrstu fazu. Tekuća faza je otopina filma s dodatkom biljnog ekstrakta sa odgovarajućom viskoznošću. Sušenje se provodi u zračnoj pećnici nekoliko sati. Postupak sušenja osigurava dovoljno vremena za isparavanje otapala koji stvara film koji prijanja na polimer. Struktura filma s biljnim ekstraktom ovisi o temperaturi sušenja, relativnoj vlažnosti zraka tijekom sušenja, debljini filma i o sastavu otopine za lijevanje.³³ Glavna prednost metode lijevanja je jednostavnost proizvodnje bez uporabe posebne opreme. Niža temperatura tijekom postupka također može biti prednost jer se većina materijala za prerađivanje hrane ne može oblikovati pri višim temperaturama bez izazivanja nepovratnih strukturnih promjena u materijalu.³⁴



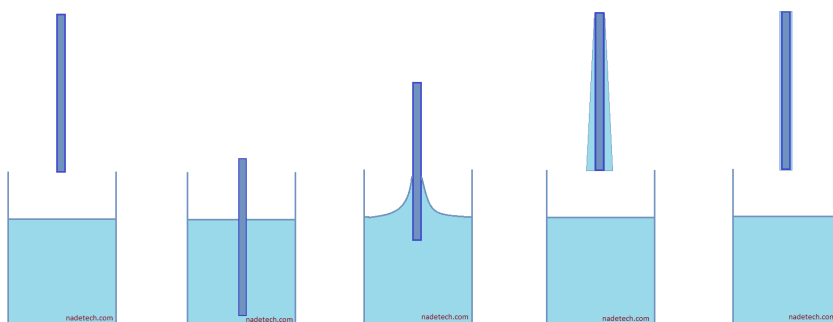
Slika 11. Laboratorijska metoda lijevanja filma³²

1.5.1.2. Postupak uranjanja

Uranjanje je najčešći način premazivanja polimera. Predstavlja uranjanje uzorka u disperzijski sustav koji stvara premaz. Biljni ekstrakt ili aktivna komponenta iz biljaka ili začina se dodaje u određenom omjeru u otopinu u koju se polimer uranja. Postupak uranjanja za nanošenje prevlake na polimere odvija se kroz tri faze:

1. uranjanje u otopinu,
2. taloženje,
3. isparavanje otapala.

Postupak taloženja koristi se za razvijanje tankih slojeva emulzija na površini polimera. Višak otopine se odvodi i uklanja taloženjem. Tijekom isparavanja, višak otapala isparava sa površine polimera postupkom zagrijavanja i sušenja. Sušenje se vrši na sobnoj temperaturi ili uz pomoć sušionika. Pokazalo se da debljina filmova presvučenih tekućinom ovisi o karakteristikama otopine za premazivanje kao što su gustoća, viskoznost i površinska napetost.³² Uranjanje je postupak pogodan za visoko viskozne otopine filma. Debljina i pokrivenost filmom mogu biti manje jednolični nego kod ostalih postupaka.³⁵



Slika 12. Metoda uranjanja u otopinu s dodatkom ekstrakta bilja³⁶

1.5.1.3. Prskanje

Prskanje ili raspršivanje je postupak sličan uranjanju, a sastoji se od nanošenja otopine filma s biljnim ekstraktom ili aktivnih komponenti iz bilja na polimer sustavom raspršivanja koji osigurava jednoliku prevlaku s minimalnom količinom vode.

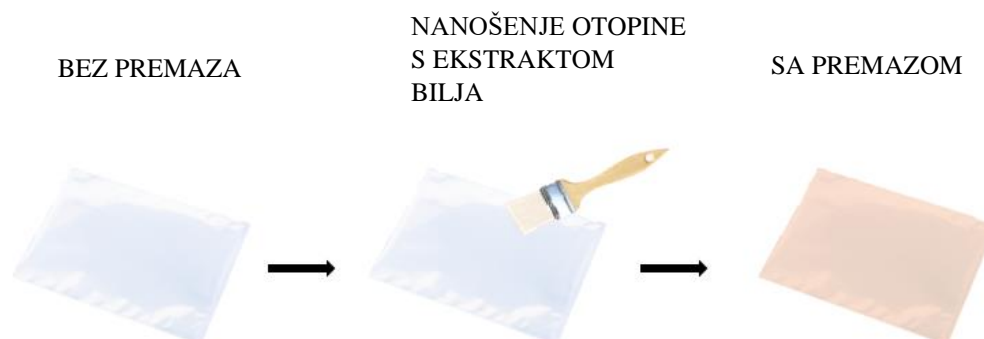
Međutim, ovaj postupak zahtijeva okretanje polimera kako bi se i donja strana izložila otopini filma. Ova metoda je pogodna za proizvode koji imaju veliku površinu i za otopine filmova male viskoznosti kojom će nastati tanki sloj filma.



Slika 13. Metoda prskanja s ekstraktom bilja

1.5.1.4. Premazivanje

Postupak premazivanja uključuje nanošenje otopine za formiranje filma s biljnim ekstraktom, pomoću kista ili valjka na polimer. Otopina s kojom se premazuje skrućuje se na sobnoj temperaturi ili pomoću zagrijavanja. Premazivanje se pokazalo boljim od postupka uranjanja u smislu smanjenja gubitka vlage u proizvodu koji se želi zaštititi.³⁵



Slika14. Metoda premazivanja otopinom s ekstraktom bilja

1.6. Dosadašnja istraživanja polimernih ambalažnih filmova s ekstraktima ružmarina

Pregledom dostupne literature³⁷⁻⁴² utvrđeno je da se dodatak ekstrakta ružmarina u ambalažne filmove već istraživao i koristio zbog svojih poznatih antimikrobnih i antioksidacijskih svojstva, te je utvrđeno na koji način se biljni ekstrakt koristio u ambalaži i koji su se postupci primjenjivali. U ovom radu korištena je metoda ekstruzije zatim naknadno prešanje kako bi se dobili istraživani filmovi. Metodu ekstruzije su koristili i Musuc i sur.³⁷ koji su kompozitne filmove od polietilena niske gustoće s različitim koncentracijama ekstrakta ružmarina (0 %; 0,25 %; 0,5 %; i 1 %) dobili miješanjem polietilena niske gustoće i ekstrakta ružmarina u Brabenderovom plastografu, nakon čega je slijedila ekstruzija i kalandriranje u obliku filmova debljine 0,5-0,6 mm. Analizirali su učinak sadržaja ekstrakta ružmarina i zračenja na modificiranu strukturu polietilena, prije i poslije napada *C. lipolytica*. FT-IR analizom je zaključeno da su i zračenje i napad gljivica doveli do povećanja intenziteta karbonilne skupine u uzorcima modificiranim ružmarinom što ukazuje na djelomični raspad polimernog lanca.

Također, Darie-Nita i sur.³⁸ su pripremali mješavine na bazi PLA korištenjem različitih količina etanolnog ekstrakta ružmarina u prahu ugradnjom u rastaljenu PLA matricu. Miješanje je izvedeno u Brabenderovoj miješalici pri 60 o min^{-1} na 175 °C. Filmovi debljine 0,15 mm su dobiveni prešanjem. Zaključili su da je korištenje ekstrakta ružmarina u prahu u PLA poboljšao reološka i toplinska svojstva materijala te antibakterijsko i antioksidativno djelovanje, te da materijali na bazi PLA/R pokazuju obećavajuća svojstva za primjenu u biorazgradivim pakiranjima hrane.

S druge strane, provedene studije osim o svojstvima materijala ukazuju i na produljenje vijeka trajanja nekih mesnih proizvoda što su detaljnije istraživali Bolumar i sur.³⁹ koji su proveli istraživanje za tri različita sustava pakiranja: vakuumsko pakiranje, aktivno pakiranje s ružmarinom i pakiranje sa apsorbensima kisika. Za pripremu aktivnog filma s ekstraktom ružmarina koristio se polietilen niske gustoće, 10 %-tna otopina ekstrakta ružmarina u etanolu. Aktivni film je pripremljen metodom premazivanja etanolne otopine s ekstraktom ružmarina na PE. Otopina se razmazala po površini filma pomoću kista nakon čega je film ostavljen preko noći kako bi ispario etanol. Aktivno pakiranje s ekstraktom ružmarina pokazalo se prilično učinkovito za osiguravanje dužeg vijeka trajanja svinjskih pljeskavica jer je tijekom cijelog vijeka

trajanja vrijednost sekundarnih produkata oksidacije lipida bila znatno niža u odnosu na ostala testirana pakiranja.

Can i sur.⁴⁰ proveli su istraživanje učinka aktivnog ambalažnog filma s ekstraktom ružmarina na kvalitetu dimljene kalifornijske pastrve (*Oncorhynchus mykiss*). Za pripremu filmova korištena je metoda lijevanja filma. Aktivni filmovi su pripremljeni na način da je otopina ekstrakta ružmarina (0,5 % i 1 %) izlivena na folije od polipropilena niske gustoće debljine 12 µm. Dva uzorka su pakirana u PE/ER (uzorak A= 0,5 % i uzorak B= 1 %), dok je treći uzorak kontrolni i pakiran je u ambalažni film od polietilena niske gustoće. Uzorci su skladišteni 63 dana na 4 °C i analizirani kako bi im se odredila kemijska i organoleptička svojstva. Vrijednosti peroksida, slobodnih masnih kiselina bile su značajno veće u kontrolnom uzorku nego u uzorcima A i B tijekom skladištenja. Također, rezultati su pokazali da aktivni film s ekstraktom ružmarina utječe na oksidaciju lipida, a osim toga pokazalo se da ima pozitivan učinak i na organoleptičke karakteristike dimljene kalifornijske pastrmke. Odnosno, može se zaključiti kako prirodni antioksidansi mogu odgoditi kvarenje i time produljiti rok trajanja proizvoda.

Andersen i sur.⁴¹ su istraživali oksidaciju lipida na površinskom i unutarnjem dijelu pilećih pljeskavica pakiranih u standardnu vakuumsku ambalažu i ambalažu s ekstraktom ružmarina. Pakiranja su podvrgnuta visokotlačnoj obradi nakon čega su pohranjeni 25 dana na 5 °C. Nakon provedenog istraživanja došli su do zaključka da je oksidacija lipida bila veća na površinskom dijelu i da je u pakiranje s ružmarinom uspješno odgoditi oksidaciju i time produljiti vijek trajanja prerađenog pilećeg mesa. Za pripremu filmova korištena je 10 %-tna otopina ružmarina u etanolu. Upotrijebljen je komercijalni ekstrakt ružmarina topiv u lipidima koji sadrži 4,5 % karnozolne kiseline. Na filmove od polietilena niske gustoće izlivena je otopina ekstrakta ružmarina te je kistom dobro raspoređena po površini filmova i takvi filmovi su ostavljeni preko noći zbog isparavanja etanola.

Nešto drugačije istraživanje su proveli Barbosa-Pereira i sur.⁴² koji su karakterizirali aktivne folije za pakiranje koje sadrže druge prirodne antioksidanse te su procijenili njihovu sposobnost da povećaju oksidacijsku stabilnost govedine tijekom hlađenja. Uspoređivali su filmove s ružmarinom i filmove s polivinil-polipirolidonom (PVPP), prirodnim ekstraktom dobivenog iz zaostalog otpada pivovare. Uzorci govedine

umotani su u filmove obložene prirodnim ekstraktima (PVPP i ekstraktom ružmarina). Kao bazni polimer koristio se polietilen niske gustoće, a za premazivanje filmova su korištene otopine s tri koncentracije ekstrakata (3, 10 i 20 %). Uzorci mesa su čuvani 16 dana na 4 °C, dok je oksidacija lipida periodično ispitivana. Rezultati su pokazali da ekstrakt PVPP-a pokazuje veći stupanj uklanjanja radikala nego ekstrakt ružmarina.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

Za pripremu i testiranje istraživanih filmova čistih polimera i njihovih kompozita s ekstraktom ružmarina (RE) upotrijebljeni su sljedeći materijali:

- polietilen niske gustoće, PE u granulama komercijalnog naziva Okiten 245 S, proizvođača Dioki d.d. Hrvatska, u ovom radu označen kao PE. Namijenjen je ekstrudiranju tankog, prozirnog i sjajnog filma visoke klizavosti. Odlikuje se odličnom preradljivošću, toplinskom stabilnošću (145 °C - 170 °C) i vrlo dobrim mehaničkim svojstvima ekstrudiranog filma.
- polipropilen (PP) u granulama komercijalnog naziva MOLPEN EP332 L, YHO952102H, proizvođača LyondellBasell Industries, Rotterdam, Nizozemska. Molpen je heteroplastični kopolimer srednje krutosti, odlične toplinske stabilnosti i odličnih mehaničkih svojstava.
- ekstrakt ružmarina (ER), biljka ružmarina kupljena u Bio&Bio trgovini zdrave hrane, Hrvatska. Vodeni ekstrakt ružmarin (15 g/100 mL) pripremljen u ultrazvučnoj kupelji (2 h na 60 °C), postupkom liofilizacije dobiven je prah koji je korišten za pripremu filmova.

2.2. Priprema kompozitnih polimernih filmova

Istraživani uzorci pripremljeni su na laboratorijskom jednopužnom ekstruderu DYNISCO LME 230 (QUALTEST, North America) prikazanom na slici 15. Najprije su se ekstruzijom obradile granule čistih polimera, koje su izvučene u obliku štapića, zatim se dodao ER.

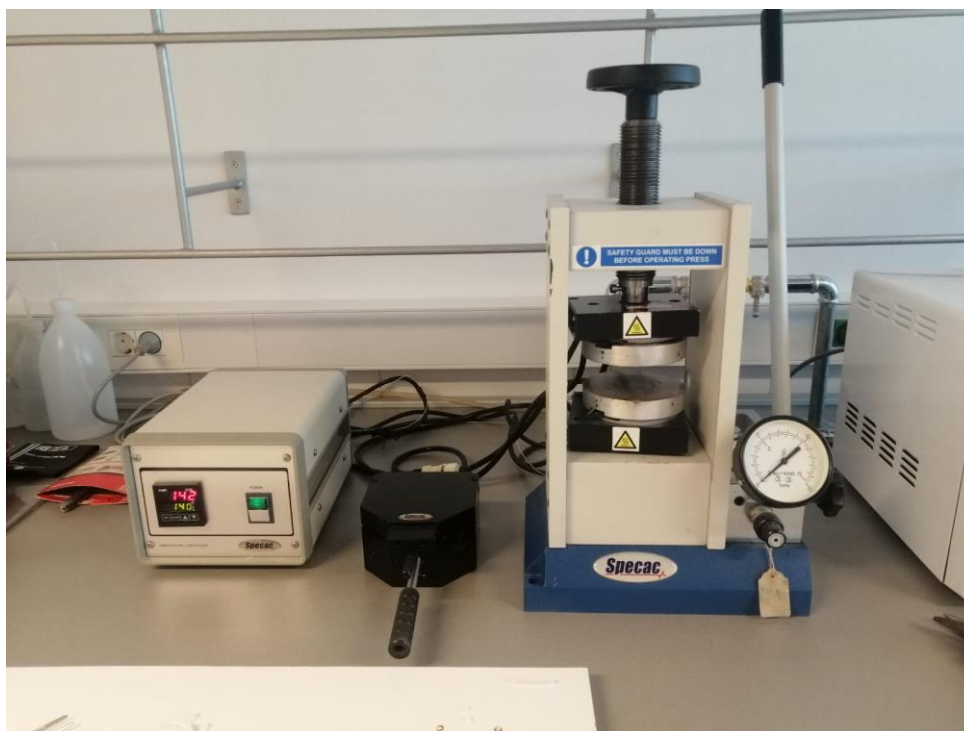


Slika 15. Jednpužni laboratorijski ekstruder DYNISCO LME 230 (QUALITEST, North America)

Prethodnim istraživanjima na laboratorijskom ekstruderu DYNISCO LME 230 problem je predstavljala ekstruzija granula polimera sa prahom. Zbog velikih razlika u veličini čestica PE, PP i praha ekstrakta ružmarina, dolazi do razdvajanja u dobavnom dijelu ekstrudera i tako dobiveni uzorci nisu homogeni. Problem je riješen tako da se granule PE i PP najprije rastale u ekstruderu te se izvuku u obliku tankih niti. Niti, dobivene izvlačenjem, je potrebno usitniti škarama na što sitnije dijelove kako bi se dobile što manje čestice koje će se moći ekstrudirati sa prahom. Nakon usitnjavanja, i PE i PP su sadržavali čestice različitih oblika, a za pripravu uzoraka upotrijebljene su najfinije čestice koje su odvojene prosijavanjem.⁴³ Homogenizacija samljevenih niti PE i PP s prahom ER je provedena u ahatnom tarioniku, nakon čega je provedena ekstruzija uzoraka na laboratorijskom ekstruderu. Pripravljeni homogeni uzorci se kontinuirano dodaju u lijevak ekstrudera i dalje potiskuju u cilindar sa štapićem da ne dođe do zagušenja ekstrudera. Pužni vijak stlaču je, tali i potiskuje uzorak prema glavi ekstrudera. Do taljenja dolazi zbog topline stvorene mehaničkim okretanjem vijka (trenje) i zagrijavanjem grijačima pri istim uvjetima kao i za čiste polimere. Temperatura rotora i temperatura glave ekstrudera iznosile su 140 °C za PE i 180 °C za PP, a frekvencija okretaja 120 o min⁻¹.

Dakle, ekstruzijom su pripravljeni uzorci PE i ekstrakta ružmarina (PE/ER), te PP i ekstrakta ružmarina (PP/ER), s 10 mas. % ekstrakta ružmarina. Pripravljeni uzorci u obliku štapića su naknadno toplo prešani na hidrauličkoj preši (Atlas hidraulička preša,

Specac Ltd Science and Innovation Centre Halo Business Park, Cray Ave, Orpington BR5 3FQ, Ujedinjeno Kraljevstvo) kako bi se dobili filmovi, slika 16.



Slika 16. Atlas hidraulička preša

Temperature naknadnog prešanja identične su onima pri kojima je provedeno i ekstrudiranje polimera i njihovih kompozita. Detaljni uvjeti prešanja prikazani su u tablici 2.

Tablica 2. Uvjeti korišteni za prešanje uzoraka

Uzorak	Temperatura (°C)	Tlak (bar)	Vrijeme prešanja (s)
PE	140	3	140
PE + ER	140	3	150
PP	180	3	210
PP + ER	180	3	210

2.3. Karakterizacija polimernih kompozitnih filmova

Karakterizacija dobivenih filmova čistih polimera i njihovih kompozita s ekstraktom ružmarina provedena je primjenom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) i infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom (FT-IR).

2.3.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija, DSC (*eng. Differential scanning calorimetry*) je instrumentalna metoda koja omogućava mjerenje i karakterizaciju toplinskih svojstava materijala. Jedan je od najkorisnijih analitičkih alata za ispitivanje toplinskih svojstava i promjena faza, odnosno stanja materijala. Metoda je brza i jednostavna, a za rad su potrebne minimalne količine uzorka (nekoliko miligrama).⁴⁴

Određivanje utjecaja dodatka ER, kao i metode pripreme na toplinska svojstva istraživanih polimera, polietilena i polipropilena, provedeno je u diferencijalnom pretražnom kalorimetru DSC 823^e (Mettler Toledo, Švicarska) u struji dušika ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), prikazanom na slici 17. Uzorci od približno 10 mg zagrijavani su brzinom od $10 \text{ }^\circ\text{Cmin}^{-1}$, od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ do $160 \text{ }^\circ\text{C}$ za PE/ER uzorke, odnosno na $220 \text{ }^\circ\text{C}$ za PP/ER uzorke.



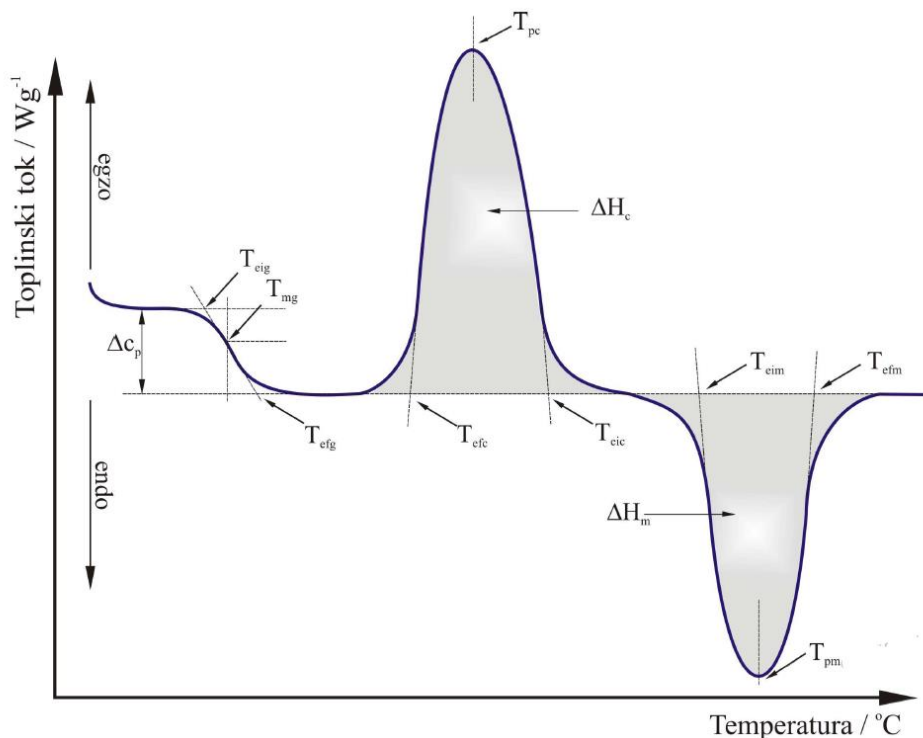
a)



b)

Slika 17. a) Diferencijalni pretražni kalorimetar DSC 823e (Mettler Toledo, Švicarska) i b) mjerno osjetilo⁴⁵

Rezultat analize je DSC krivulja, slika 18, koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Dobivene krivulje su u svrhu usporedbe svedene na jediničnu masu (normalizirane). Snimanje i obrada podataka provodi se pomoću STARe software-a.



Slika 18. Opći prikaz DSC termograma i podataka koji se iz njega mogu odrediti⁴⁶

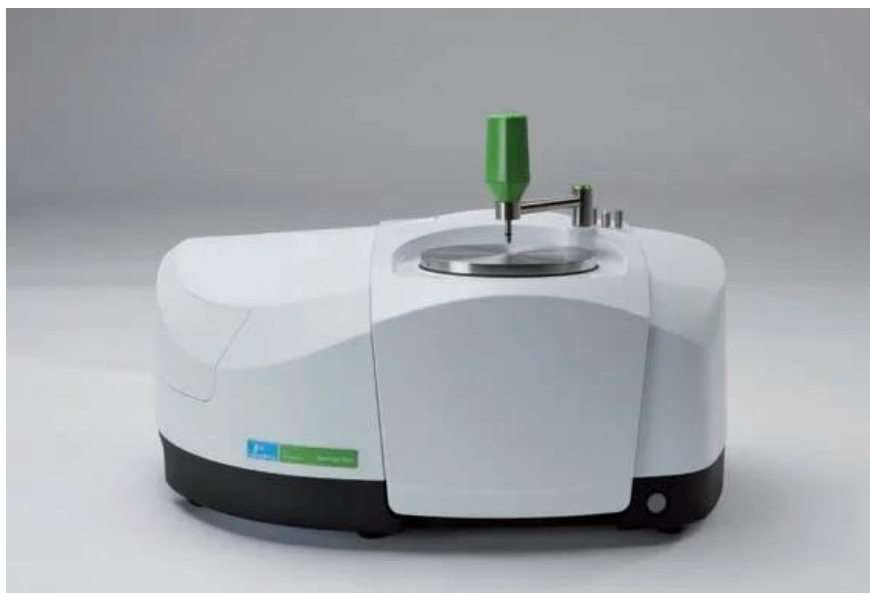
Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom mogu se odrediti specifični toplinski kapacitet, c_p , promjena specifičnog toplinskog kapaciteta, Δc_p , temperature faznih prijelaza (talište, T_m ; staklište, T_g ; kristalište, T_c), topline faznih prijelaza (toplina kristalizacije, ΔH_c ; toplina taljenja, ΔH_m), kao i podatci o kemijskim reakcijama (polimerizaciji, oksidaciji, razgradnji).⁴⁷ Navedene DSC značajke određene su sukladno ISO normama: ISO 11357-2⁴⁸ i ISO 11357-3.⁴⁹

Prije početka rada sustav je stabiliziran 1 sat. Uzorci mase do 15 mg prešanjem su zatvoreni u aluminijske posudice probušenih poklopaca. Dobivene DSC krivulje svedene su na jediničnu masu (normalizirane). Rezultat analize je normalizirana DSC krivulja koja prikazuje promjenu toplinskog toka u ovisnosti o temperaturi. Prema normi sve toplinske značajke DSC krivulja određene su iz krivulja drugog zagrijavanja.

Analizirani uzorci polipropilena najprije su zagrijavani do 25 °C na toj temperaturi zadržani 5 minuta. Zatim su zagrijani od 25 °C do 200 °C (DSC krivulja prvog zagrijavanja) i na toj temperaturi zadržani 5 minuta. Nakon toga su uzorci ohlađeni s 200 °C na 25 °C (DSC krivulje hlađenja). Konačno su uzorci još jednom zagrijani na 200 °C brzinom od 20 °Cmin⁻¹ (DSC krivulje drugog zagrijavanja). Uzorci polietilena su analizirani na isti način samo u rasponu temperatura od 25 °C do 160 °C.

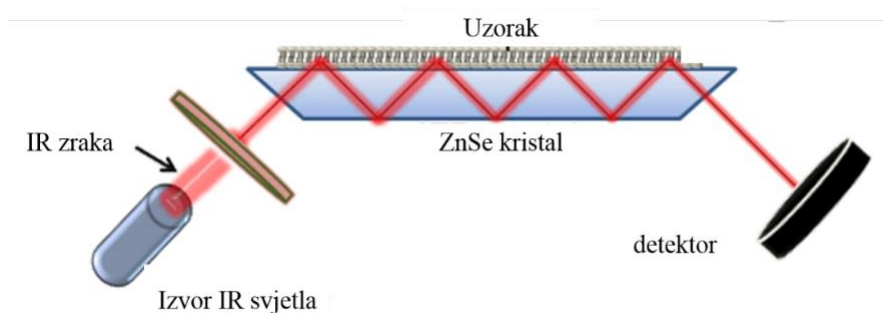
2.3.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom (FT-IR) primijenjena je za procjenu možebitnih interakcija u istraživanim filmovima, odnosno utjecaja dodatka ekstrakta ružmarina na istraživane polimere. U tu svrhu upotrijebljen je FT-IR spektrofotometar Spectrum Two (PerkinElmer, SAD), slika 19, u području valnih brojeva 4000 - 450 cm⁻¹ uz rezoluciju od 4 cm⁻¹. FT-IR spektrogrami snimljeni su tehnikom horizontalne prigušene totalne refleksije (*engl. Horizontal Attenuated Total Reflectance, HATR*) na kristalu dijamanta.



Slika 19. FT-IR spektrometar Spectrum Two (Perkin–Elmer) s dodatkom za snimanje HATR tehnikom⁴⁶

HATR tehnika nudi brojne prednosti u odnosu na konvencionalne metode uzorkovanja za tekućine i krute tvari. Temelji se na mjerenju promjena koje se događaju u potpuno reflektiranom IR zračenju koje prolazi kroz kristal koji je u bliskom kontaktu s uzorkom. Pri svakoj refleksiji snop prolazi 0,5 do 3,0 μ iza površine kristala u uzorak i zbog višestrukih refleksija nastali val nosi sa sobom apsorpcijske karakteristike uzorka u dodiru s kristalom. U HATR tehnici, kristal je paralelna ploča, slika 20, tipično oko 5 cm do 10 cm, s izloženom gornjom površinom. Prilikom mjerenja čvrste tvari neophodno je osigurati dobar kontakt između uzorka i kristala.⁵⁰

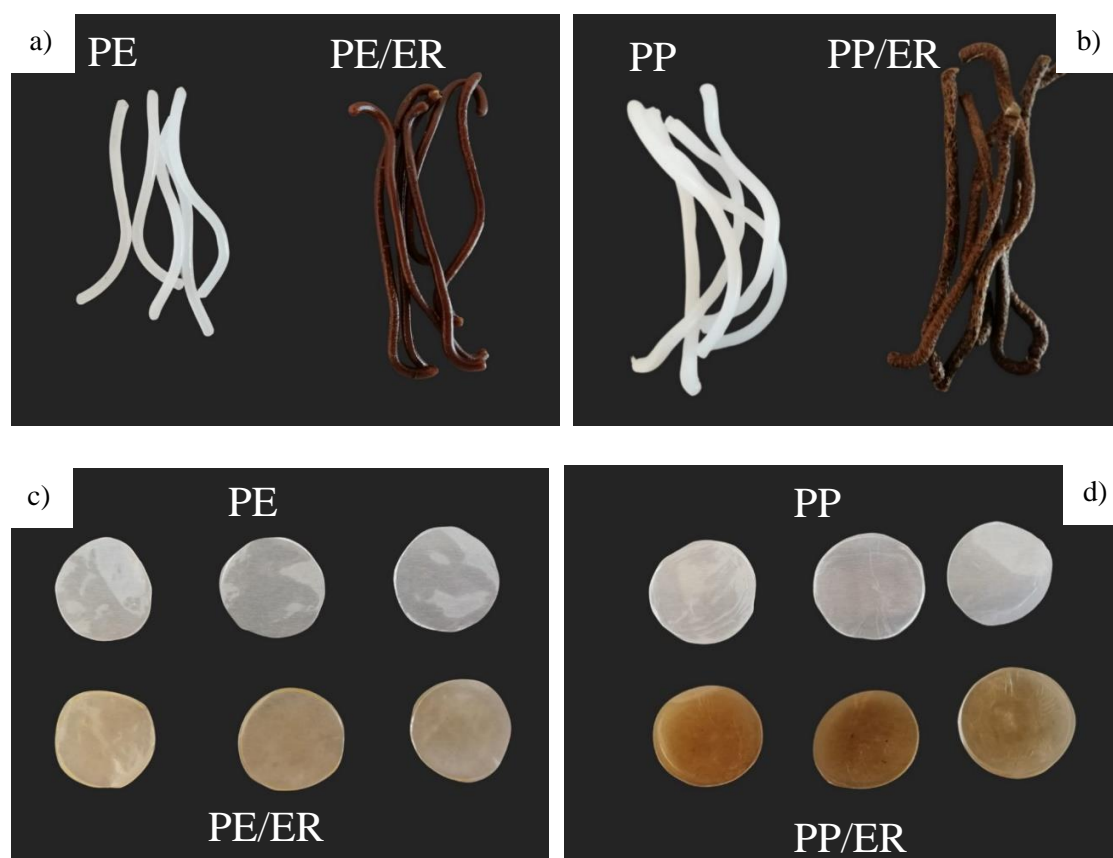


Slika 20. HATR tehnika⁵¹

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Priprema polimernih kompozitnih filmova

Na slici 21 prikazani su dobiveni ekstrudati i filmovi čistih polimera i njihovih kompozita. Mogu se uočiti razlike u boji i površinskoj hrapavosti ekstrudata. Naime, ekstrudati PE/ER imaju znatno tamniju boju i glatku sjajnu površinu za razliku od PP/ER ekstrudata koji su svjetliji i imaju hrapavu površinu, slika 21 (a) i (b). Također razlika u boji se može vidjeti i kod dobivenih filmova gdje su PP/ER filmovi znatno tamniji od PE/ER filmova, slika 21 (c) i (d).



Slika 21. Ekstrudirani (a), (b) i toplo prešani (c), (d) dobiveni uzorci

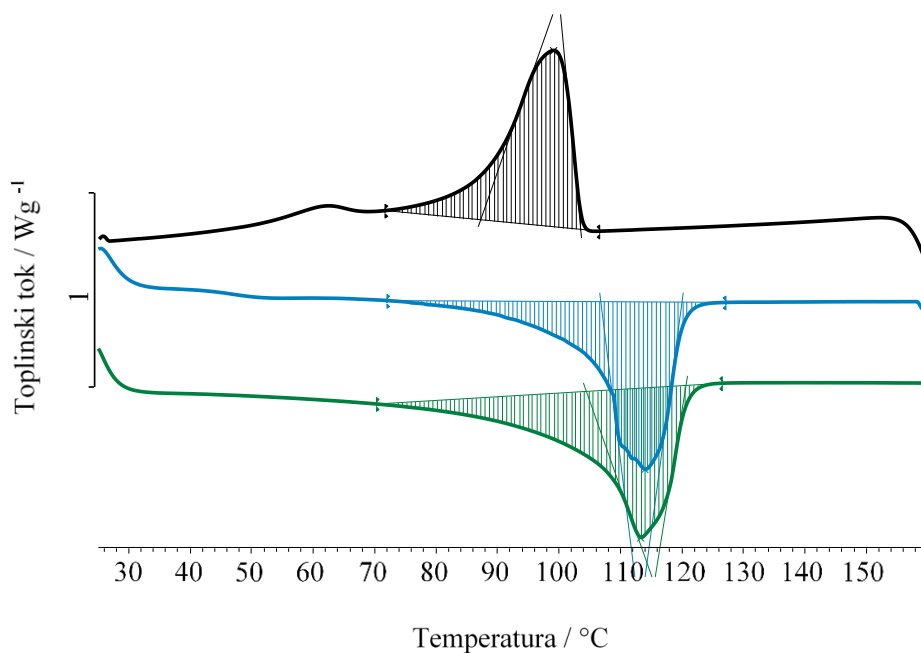
3.2. Karakterizacija polimernih filmova s ekstraktom ružmarina

Karakterizacija čistih polimera i njihovih kompozita sa ekstraktom ružmarina provedena je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom i infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom.

3.2.1. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

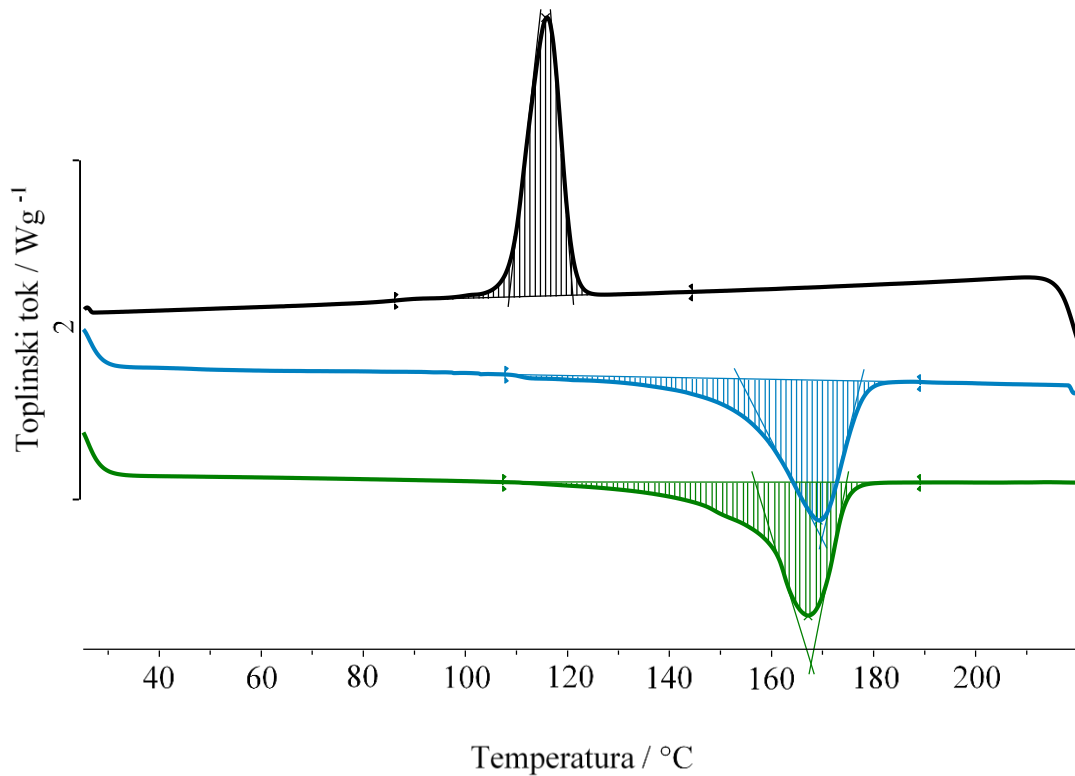
Normalizirane DSC krivulje čistih polimernih filmova i njihovih kompozita sa ekstraktom ružmarina snimljenih u struji dušika prikazane su na slikama 22-26.

Kod čistih polimernih filmova crnom bojom su prikazane DSC krivulje hlađenja, dok plava i zelena krivulja prikazuju DSC krivulje prvog odnosno drugog ciklusa zagrijavanja. S druge strane kod filmova sa ekstraktom ružmarina crvenom bojom su prikazane DSC krivulje hlađenja, dok ljubičasta i narančasta krivulja prikazuju DSC krivulje prvog odnosno drugog zagrijavanja. Toplinske značajke određene su iz drugog zagrijavanja, sukladno ISO normama HRN EN ISO 11357-2: 2013 i HRN EN ISO 11357-3: 2011.



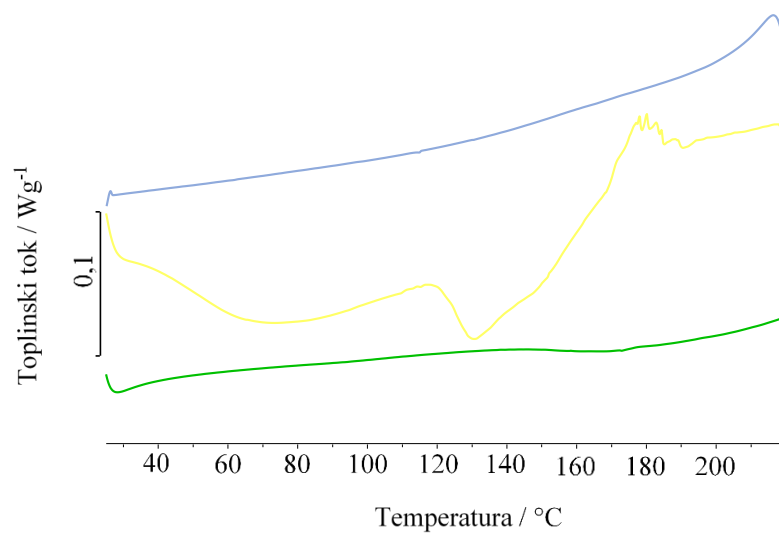
Slika 22. Normalizirana DSC krivulja čistog PE filma

DSC krivulja čistog PE, slika 22, pokazuje njegovo talište koje iznosi 104 °C (T_{eim}), 115 °C (T_{pm}) i 120 °C (T_{efm}), dok je vrijednost topline taljenja 76,4 J g⁻¹. Nadalje, čisti PE pokazuje kristalište pri 104 °C (T_{eic}), 100 °C (T_{pc}) i 87 °C (T_{efc}) s topline kristalizacije (ΔH_c) od 65,1 J g⁻¹.



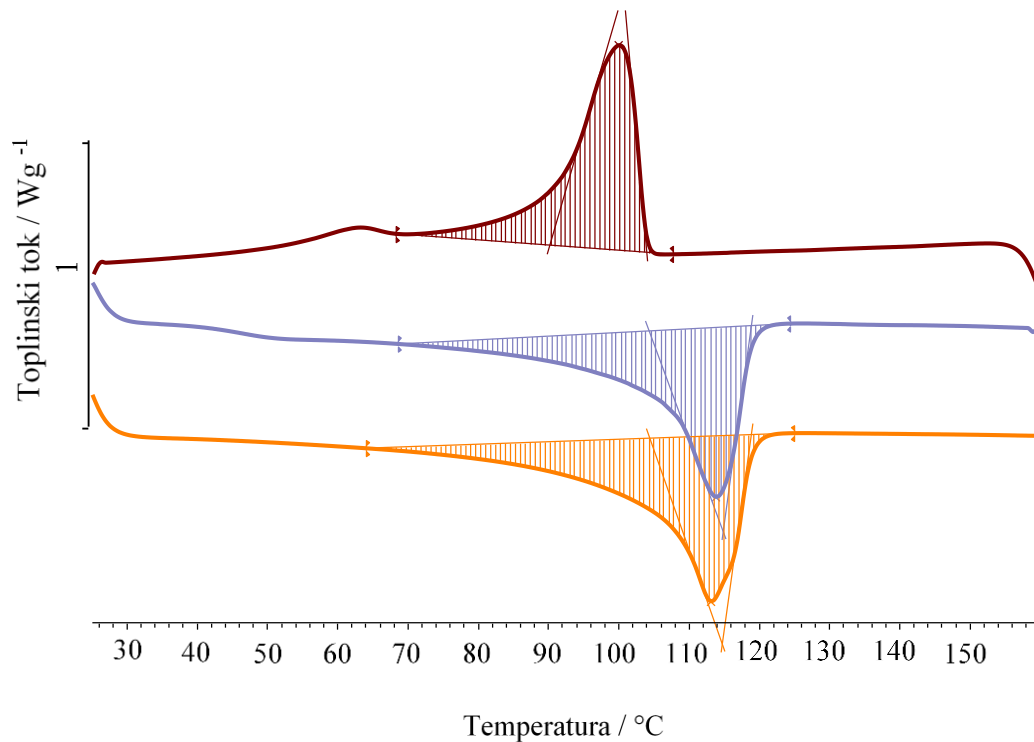
Slika 23. Normalizirana DSC krivulja čistog PP filma

DSC krivulja čistog PP, slika 23, pokazuje njegovo talište koje iznosi 157 °C (T_{eim}), 167 °C (T_{pm}) i 174 °C (T_{efm}), dok je vrijednost topline taljenja 81,0 J g⁻¹. Kristalište čistog PP je pri 121 °C (T_{eic}), 117 °C (T_{pc}) i 109 °C (T_{efc}) s topline kristalizacije (ΔH_c) od 77,4 J g⁻¹.



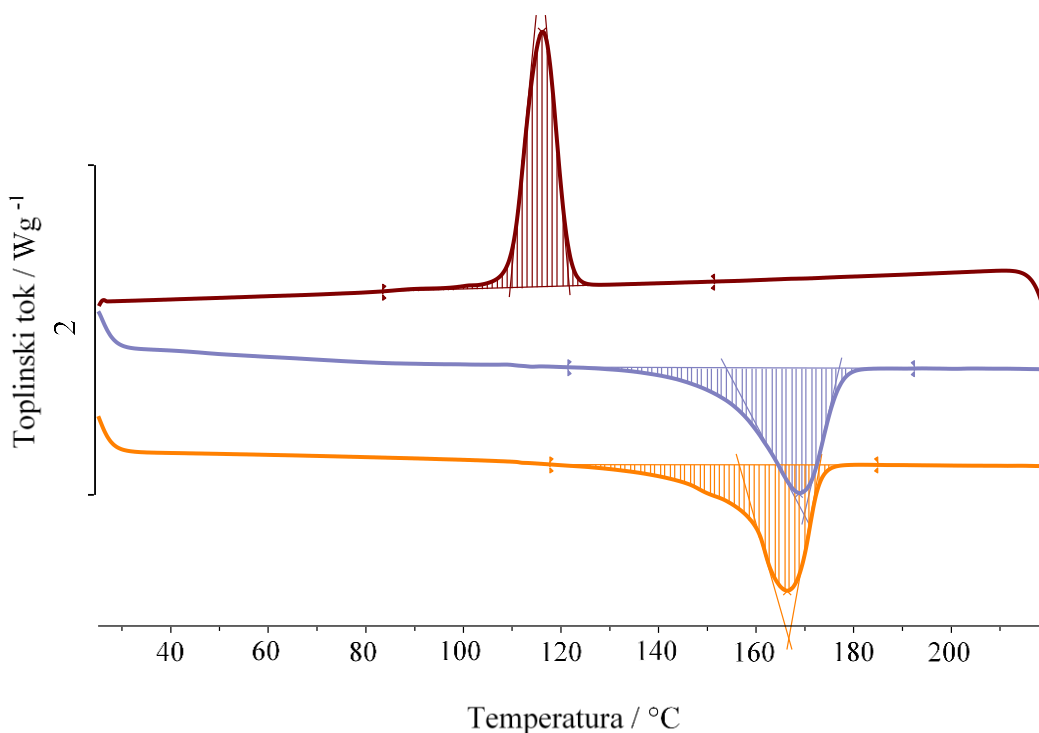
Slika 24. Normalizirana DSC krivulja ER

Normalizirana DSC krivulja ER prikazana je na slici 24. Međutim, u istraživanom temperaturnom području ER ne pokazuje nikakve toplinske prijelaze (krivulja drugog zagrijavanja i krivulja hlađenja).



Slika 25. Normalizirana DSC krivulja PE/ER filma

DSC krivulja zagrijavanja PE/ER filma, slika 25, prikazuje da talište PE/ER filma iznosi 104 °C (T_{eim}), 114 °C (T_{pm}) i 119 °C (T_{efm}), dok je vrijednost topline taljenja 76,1 J g⁻¹. PE/ER film pokazuje kristalište pri 104 °C (T_{eic}), 101 °C (T_{pc}) i 90 °C (T_{efc}) s topline kristalizacije (ΔH_c) od 61,0 J g⁻¹.



Slika 26. Normalizirana DSC krivulja PP/ER filma

S druge strane, DSC krivulja zagrijavanja PP/ER filma na slici 26, prikazuje da talište PP/ER filma iznosi 156 °C (T_{eim}), 166 °C (T_{pm}) i 173 °C (T_{efm}), dok je vrijednost topline taljenja 71,0 J g⁻¹. PP/ER film pokazuje kristalište pri 122 °C (T_{eic}), 117 °C (T_{pc}) i 110 °C (T_{efc}) s topline kristalizacije (ΔH_c) od 73,0 J g⁻¹.

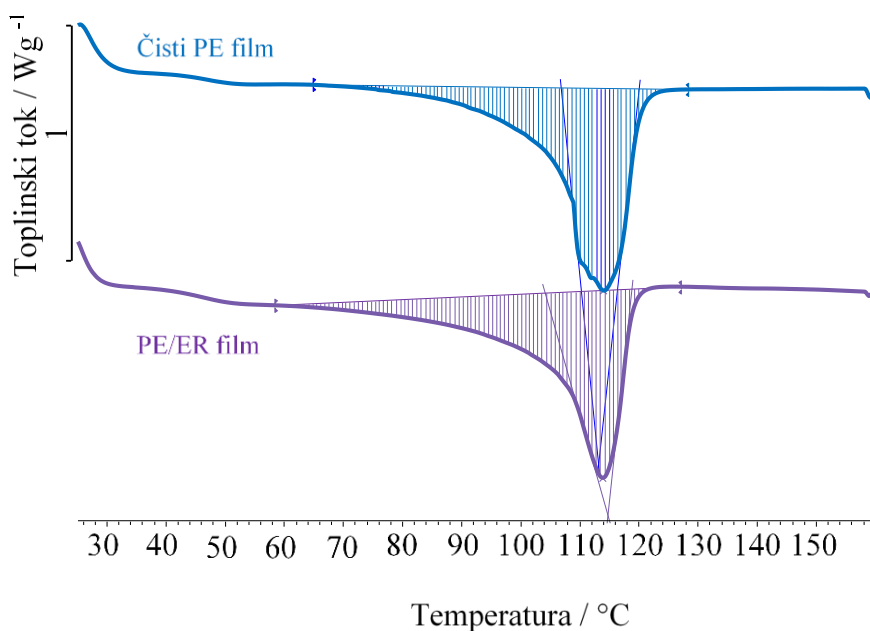
Sve navedene karakteristične DSC značajke za čiste polimere prikazane u tablici 3, su u skladu sa literaturom.⁵² Usporedbom podataka u tablici 3, može se uočiti da se temperature taljenja i temperature kristališta značajno ne razlikuju kod čistih polimera i polimernih filmova sa dodatkom ekstrakta ružmarina. DSC krivulje PE/ER i PP/ER kompozita pokazale su jedan endotermni i jedan egzotermni prijelaz koji odgovara isključivo čistim polimerima. Temperatura taljenja polimera u kompozitu prikazanom kao T_{eim} (smatra se najrelevantnijim) ostala je nepromijenjena nakon dodavanja ER. Isto tako, temperature kristalizacije (T_{eic}) polimera ostale su gotovo iste kao i one čistih.

U tablici 3 prikazane su sve karakteristične temperature i topline prijelaza drugog zagrijavanja toplinske analize za pripremljene uzorke filmova.

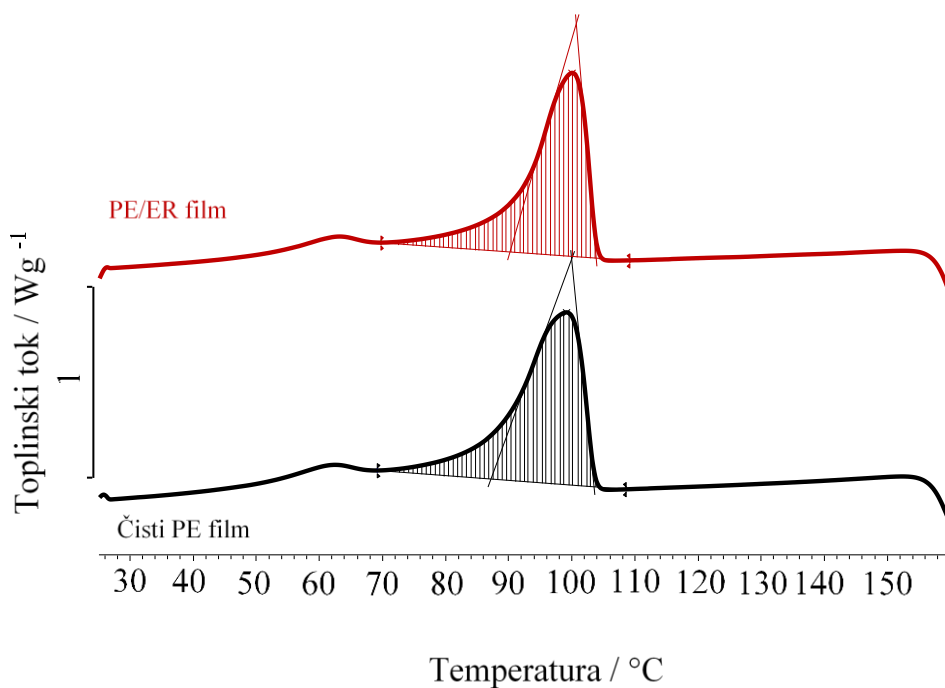
Tablica 3. Značajke normaliziranih DSC krivulja drugog zagrijavanja dobivenih filmova

Značajke		Uzorci			
		PE film	PE/ER film	PP film	PP/ER film
T_m (°C)	T_{eim}	104	104	157	156
	T_{pm}	115	114	167	166
	T_{efm}	120	119	174	173
ΔH_m (J g ⁻¹)		76,4	74,1	81,0	71,0
T_c (°C)	T_{eic}	104	104	121	122
	T_{pc}	100	101	117	117
	T_{efc}	87,4	90	109	110
$-\Delta H_c$ (J g ⁻¹)		65,1	61,0	77,4	73,0

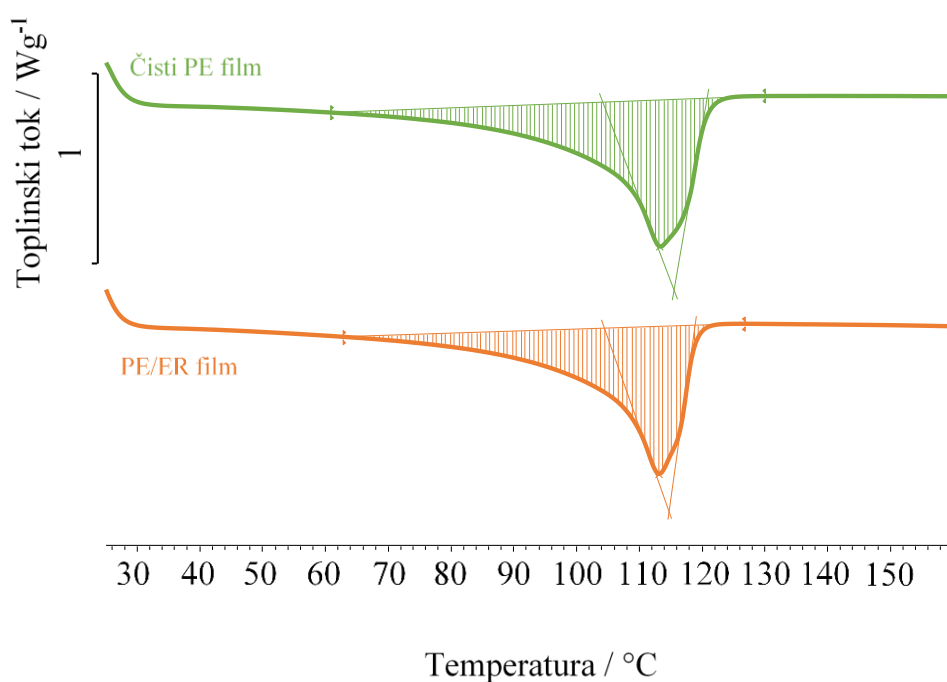
Usporedba normaliziranih DSC krivulja čistih polimernih filmova i njihovih mješavina sa ekstraktom ružmarina snimljenih u struji dušika prikazane su na slikama 27-32.



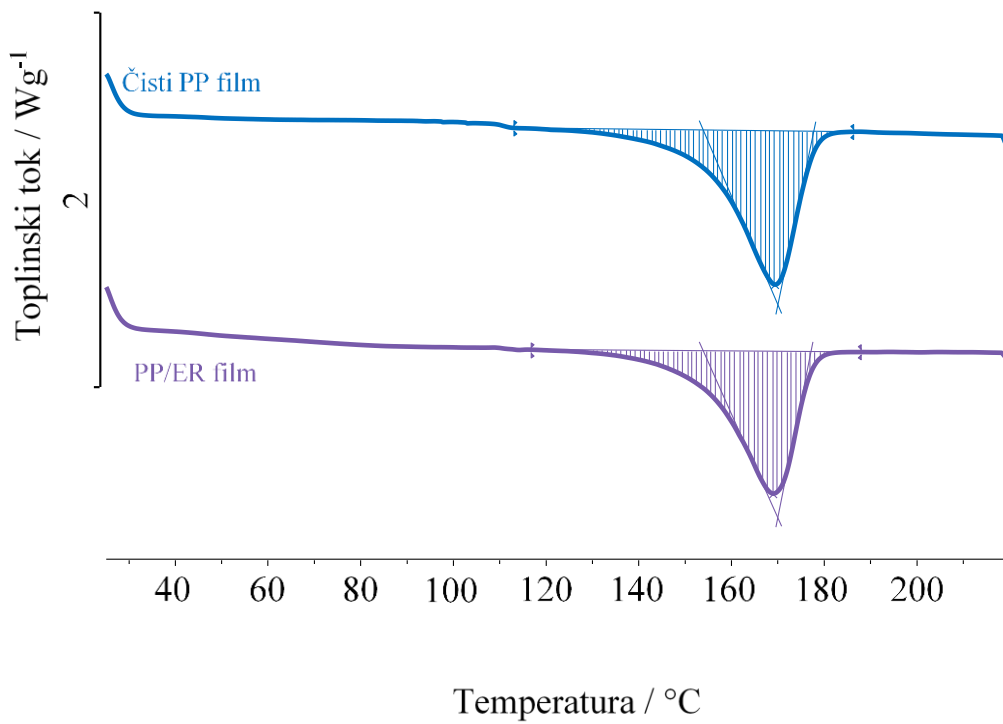
Slika 27. Usporedba DSC krivulja prvog zagrijavanja čistog PE filma i PE/ER filma



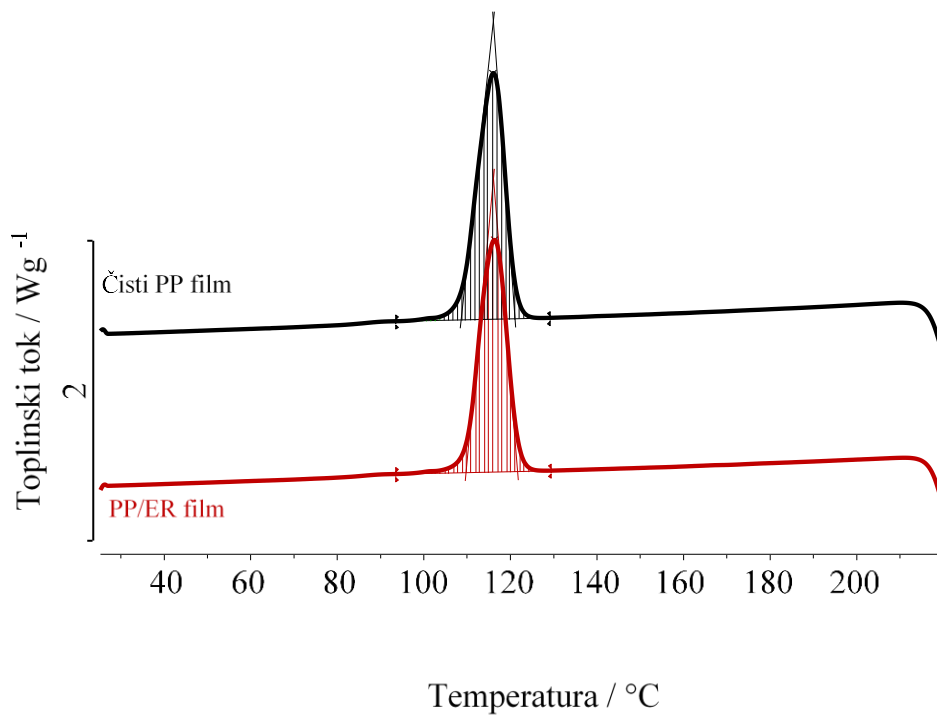
Slika 28. Usporedba DSC krivulja hlađenja čistog PE filma i PE/ER filma



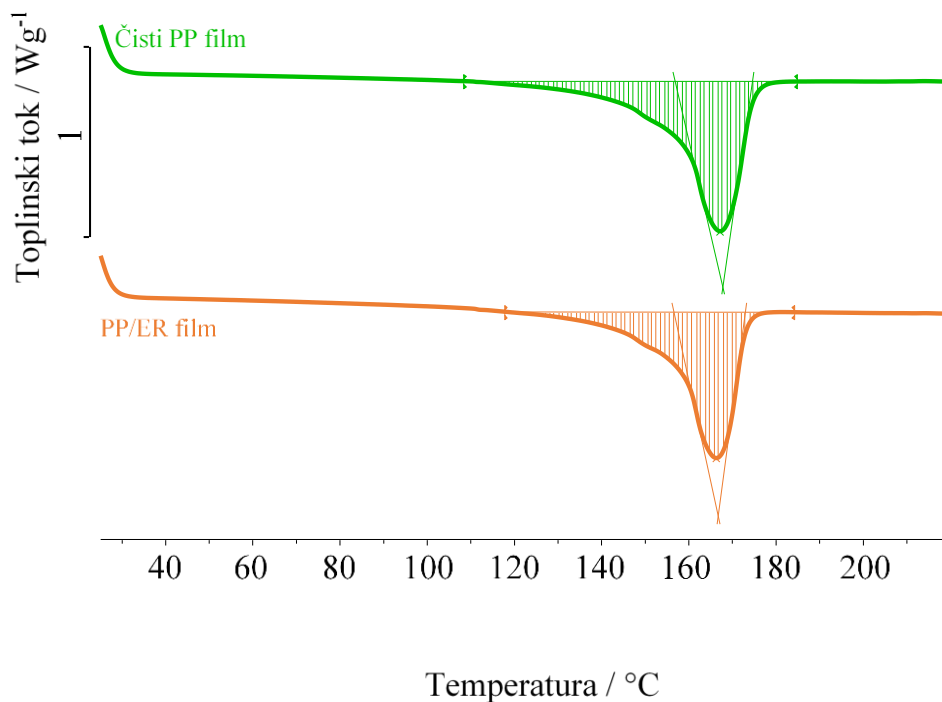
Slika 29. Usporedba DSC krivulja drugog zagrijavanja čistog PE filma i PE/ER filma



Slika 30. Usporedba DSC krivulja prvog zagrijavanja čistog PP filma i PP/ER filma



Slika 31. Usporedba DSC krivulja hlađenja čistog PP filma i PP/ER filma



Slika 32. Usporedba DSC krivulja drugog zagrijavanja čistog PP filma i PP/ER filma

Prethodno navedeni podaci ilustriraju da dodatak ER nije imao nikakav učinak na specifične toplinske prijelaze PE i PP u kompozitu. Ovaj zaključak je u skladu s dostupnom literaturom, poput npr. Musuc i sur.⁴¹ koji su analizirali učinak sadržaja ekstrakta ružmarina na strukturu polietilena DSC analizom, zaključili su da iako je prisutnost ekstrakta ružmarina utjecala na oblik DSC krivulja, posljedično su vršne temperature taljenja ostale praktički iste kao za čiste PE filmove. S druge strane, nema dostupne literature o DSC analizi PP/ER kompozita, te stoga nije moguće uspoređivati rezultate ovog rada s literaturom.

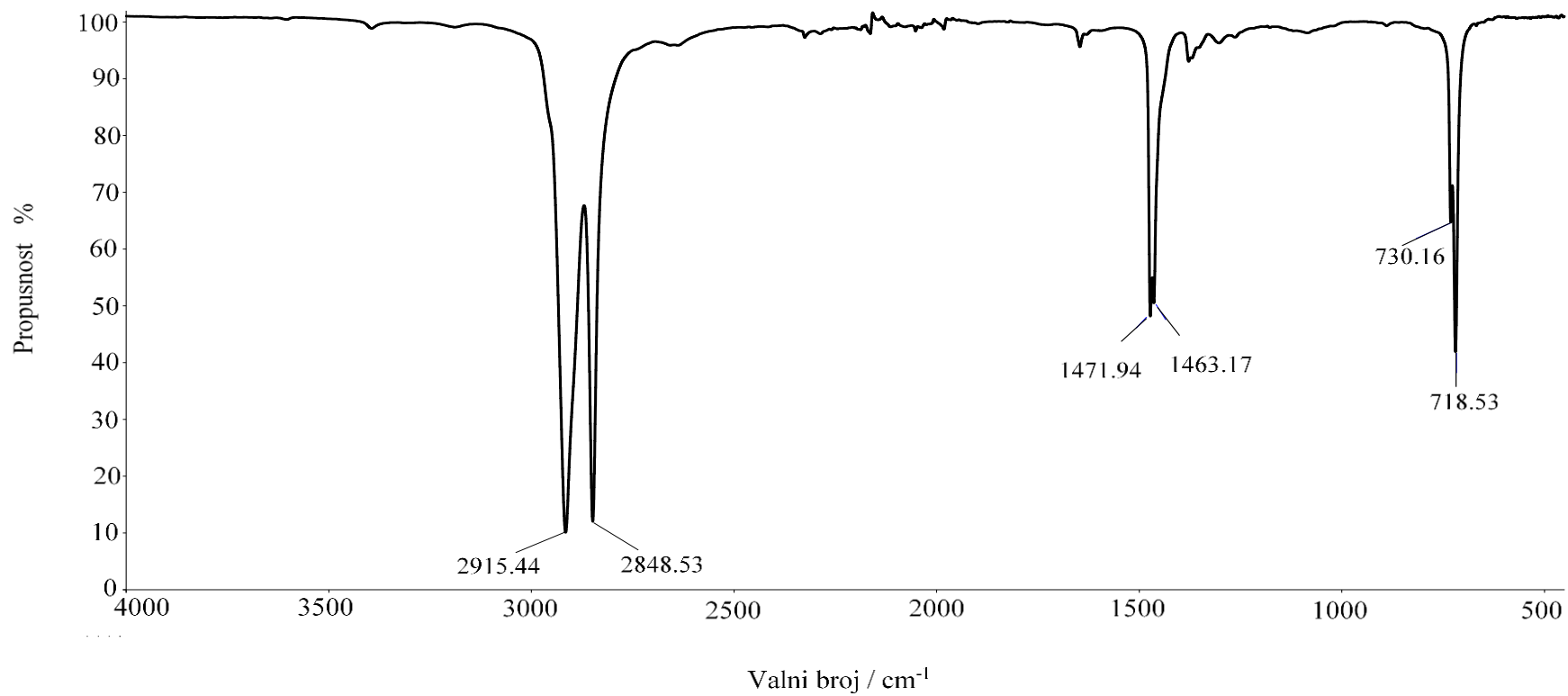
3.2.2. Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom primijenjena je za procjenu možebitnih interakcija u istraživanim filmovima, odnosno utjecaja dodatka ekstrakta ružmarina na istraživane polimere. FTIR spektri čistih filmova te filmova s dodatkom ekstrakta ružmarina prikazani su na slikama 33-35.

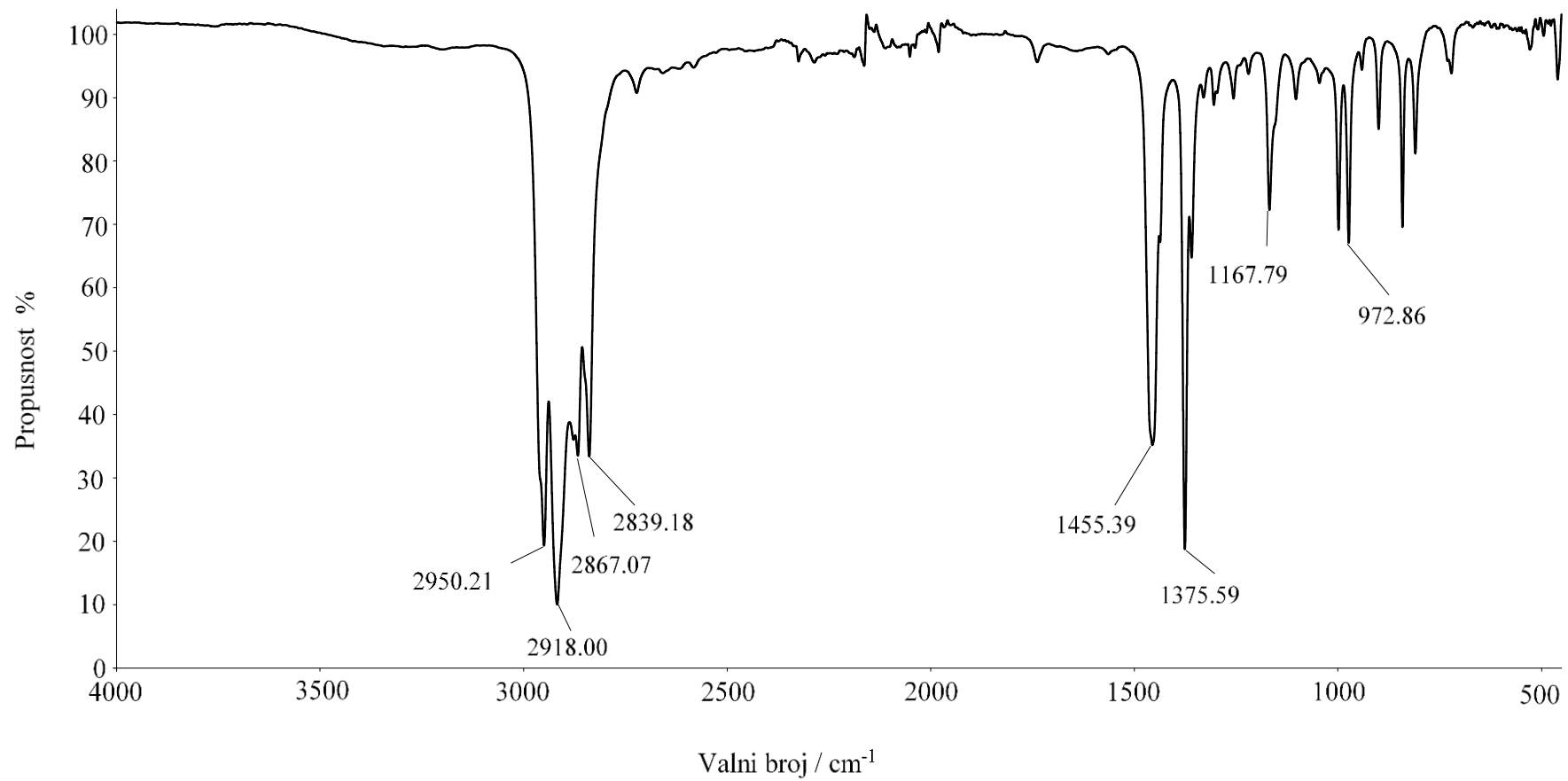
Kod polietilena niske gustoće prikazanog na slici 33, uočava se vrpca pri 1377 cm^{-1} koja je posljedica simetričnog savijanja u ravnini C-H veze iz terminirajućih CH_3 skupina dugolančane i kratkolančane granatosti koja je prisutna u PE-LD. Stoga je vrpca pri 1377 cm^{-1} karakteristična za PE-LD i osnova razlikovanja PE-LD i PE-HD. Vrpce pri 2915 i 2848 cm^{-1} ilustriraju na simetrično i asimetrično C-H istezanje iz $-\text{CH}_2$ skupine. Nadalje, CH_2 savijanje se uočava na vrpcama pri 1463 i 1471 cm^{-1} , dok CH_2 asimetrična deformacija u ravnini pri vrpcama od 730 i 718 cm^{-1} .⁵³

Na FT-IR spektru polipropilena prikazanom na slici 34., vrpca pri 2950 cm^{-1} odgovara asimetričnom, a pri 2868 cm^{-1} simetričnom rastezanju C-H veze u CH_3 skupini, dok vrpce pri 2919 i 2840 cm^{-1} odgovaraju asimetričnom i simetričnom rastezanja C-H veze u $-\text{CH}_2$ skupini u PVC-u. Za PP je karakteristična vrpca pri 1456 cm^{-1} kao posljedica simetrične deformacije (savijanja) u ravnini C-H veze iz CH_2 skupina, pri 1376 cm^{-1} zbog simetričnog savijanja u ravnini C-H veze iz CH_3 , pri 1167 cm^{-1} zbog rastezanja C-C veze i pri 973 cm^{-1} zbog CH_3 njihajne deformacije.⁵³

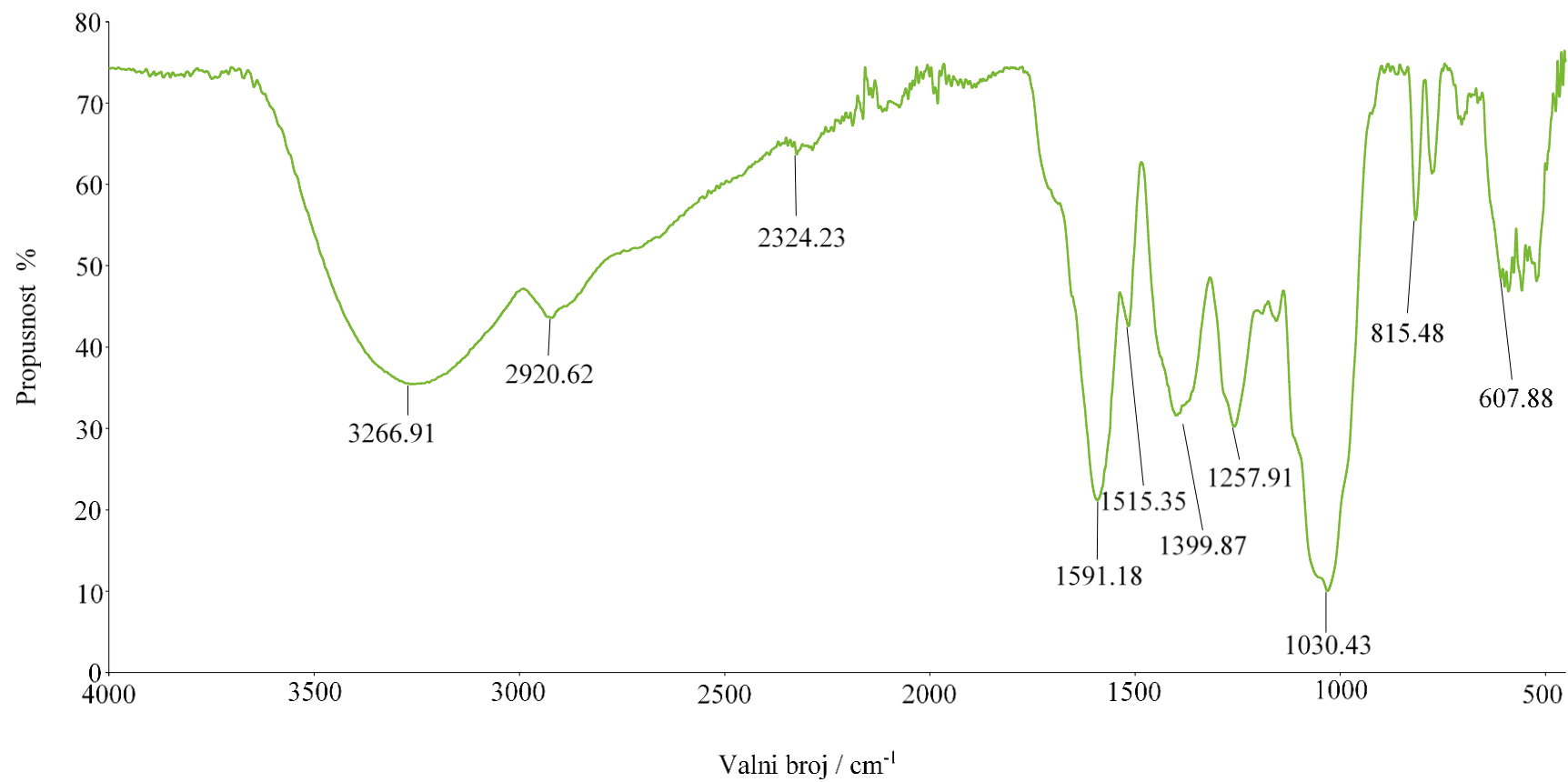
ER u prahu, slika 35, ima različite skupine u svojoj strukturi (kao što su COOH , C-O, fenoli) s odgovarajućim apsorpcijskim vrpcama u području od 1400 do 1260 cm^{-1} . Vrpca pri 3267 cm^{-1} odgovara karakterističnom rastezanju O-H veze, dok asimetrično i simetrično rastezanje C-H veze u CH_3 i CH_2 skupini odgovara vrpci pri 2921 cm^{-1} . Vrpce pri 1591 i 1515 cm^{-1} odgovaraju apsorpcijama iz aromatskog prstena i N-H rastezanju. Sastojci ružmarina su uglavnom aromatični spojevi, a vrpca koja se pojavljuje pri 1030 cm^{-1} pripisuje se deformacijskim vibracijama C-H veze iz aromatskih prstenova.^{42,54,55}



Slika 33. FTIR spektrogram PE



Slika 34. FTIR spektrogram PP

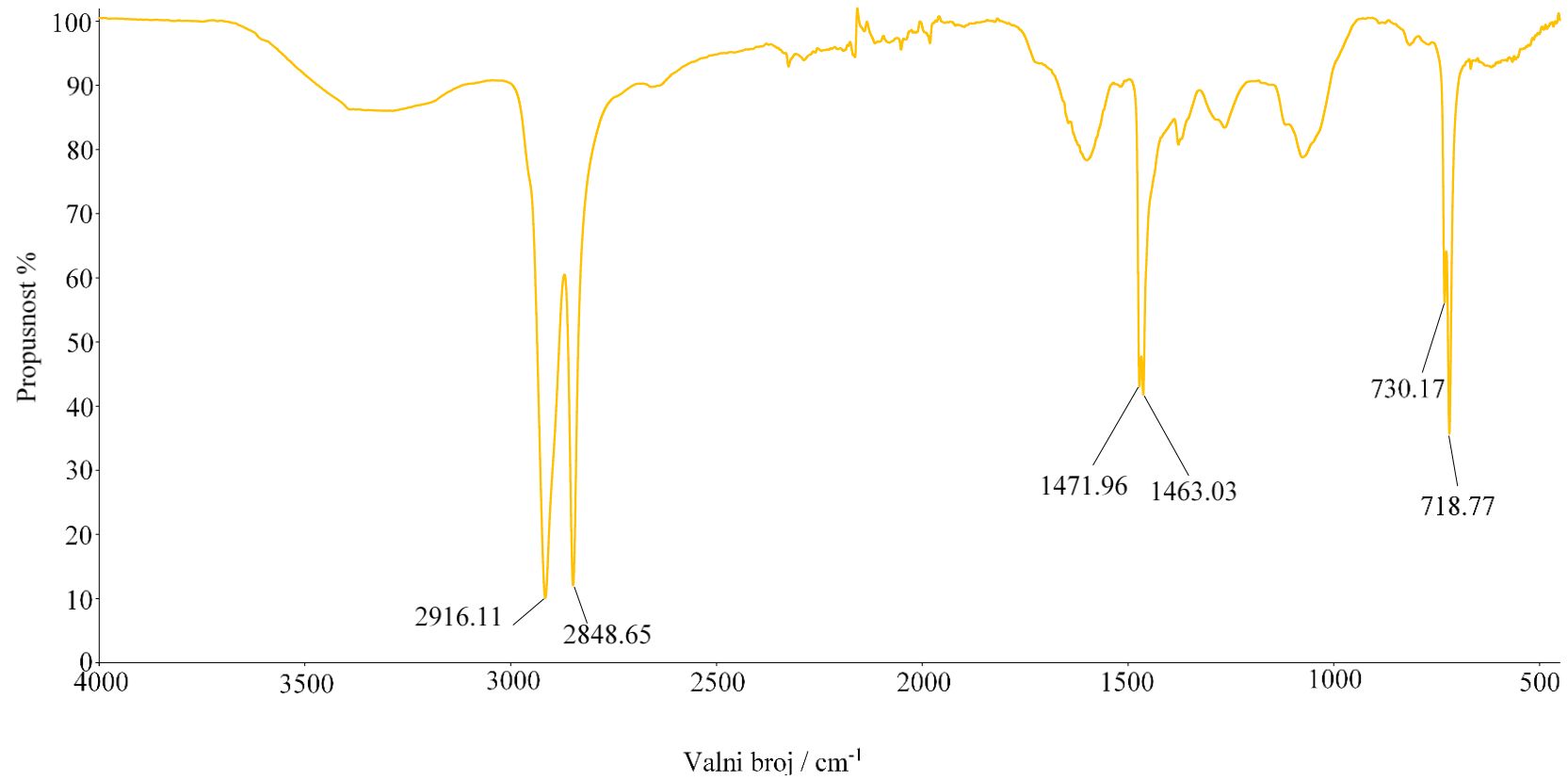


Slika 35. FTIR spektrogram ER

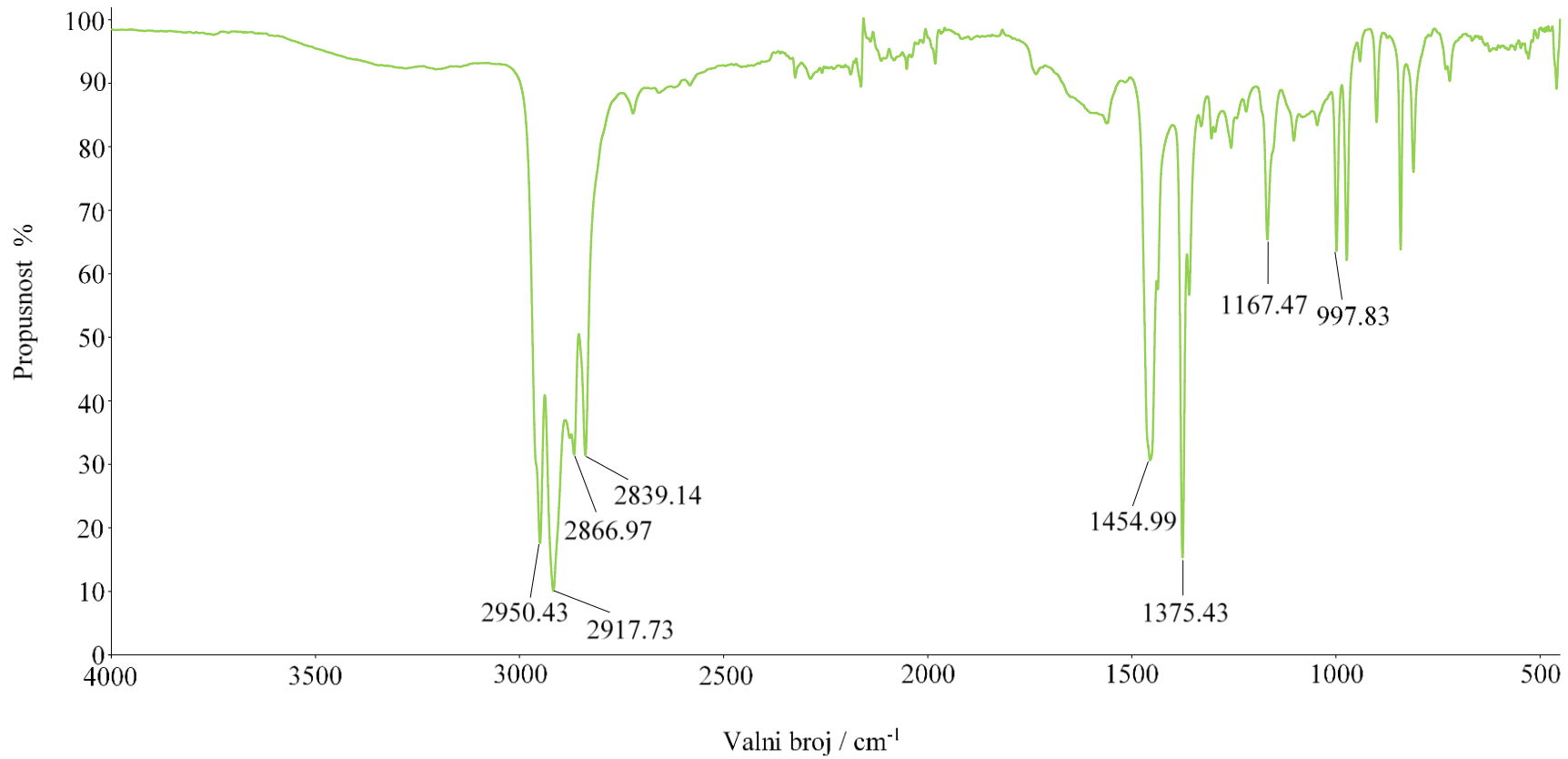
Navedeni valni brojevi vrpce karakterističnih za čiste polimere koriste se u svrhu utvrđivanja interakcija komponenti u dobivenim kompozitnim filmovima. Spektri istraživanih polimera ostat će nepromijenjeni ukoliko nema interakcija između komponenata u kompozitu, dok značajniji pomaci ili proširenja karakterističnih vrpce na spektrima filmova ukazuju na postojanje interakcija. Na slikama 36 i 37 prikazani su FTIR spektri dobivenih kompozitnih filmova PE/ER i PP/ER, a valni brojevi karakterističnih vibracijskih vrpce dani su u tablici 4.

Tablica 4. Valni brojevi najznačajnijih vibracijskih vrpce u čistim polimerima i polimerima sa ekstraktom ružmarina

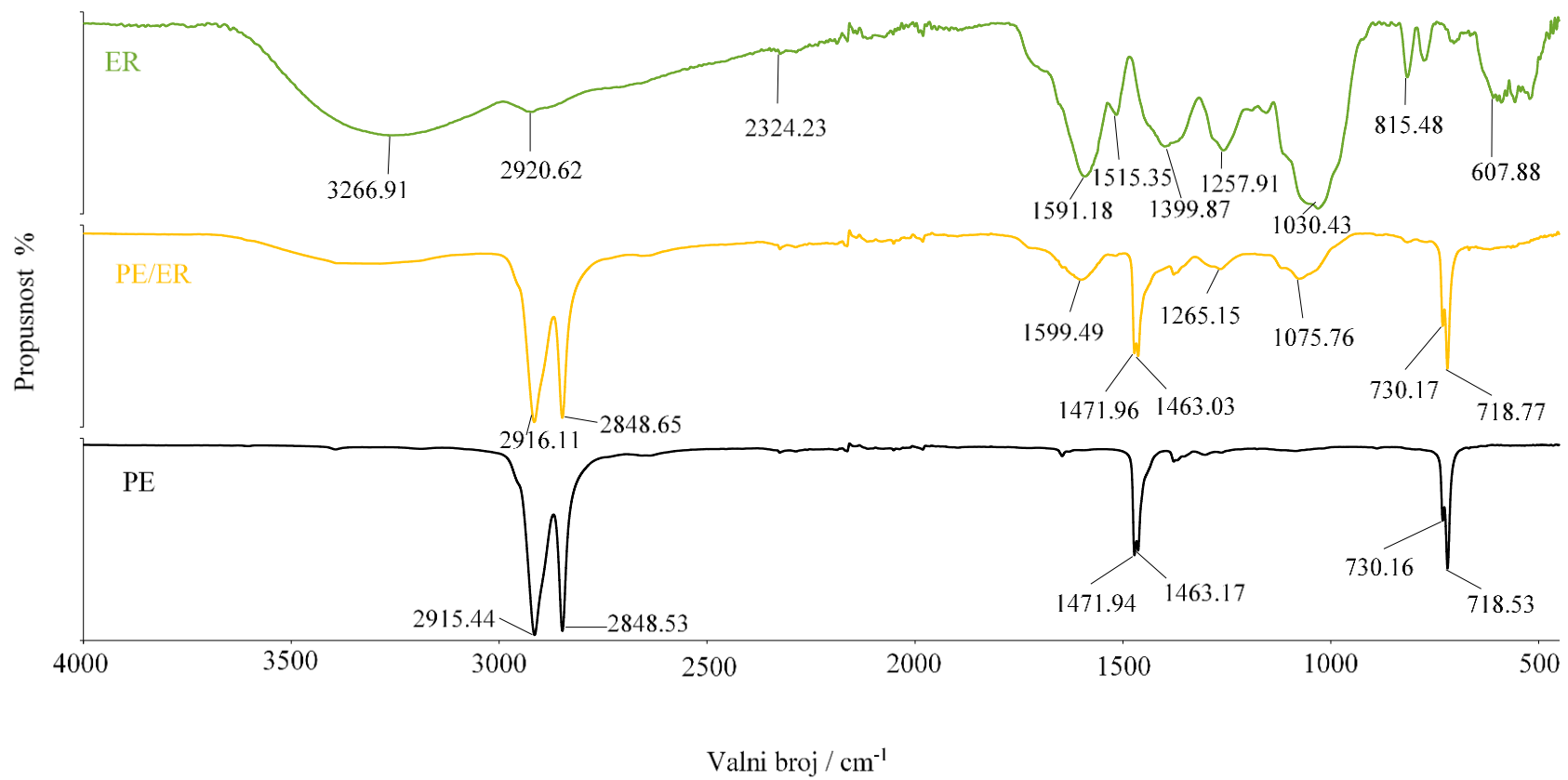
Vibracije	PP	PP/ER	Vibracije	PE	PE/ER
asimetrično rastezanje C-H veze u CH ₃ skupini	2950	2950	simetrično i asimetrično C-H istežanje iz -CH ₂ skupine	2915 / 2848	2916 / 2848
simetrično rastezanje C-H veze u CH ₃ skupini	2867	2866	CH ₂ savijanje	1463 / 1471	1463 / 1471
asimetrično i simetrično rastezanje C-H veze u -CH ₂ skupini	2918 / 2839	2917 / 2839	CH ₂ asimetrična deformacija u ravnini	730 / 718	730 / 718
posljedica simetrične deformacije (savijanja) u ravnini C-H veze iz CH ₂ skupina	1455	1455			
simetrično savijanje u ravnini C-H veze iz CH ₃	1375	1375			
rastezanje C-C veze	1167	1167			
CH ₃ njihajna deformacija	997	997			



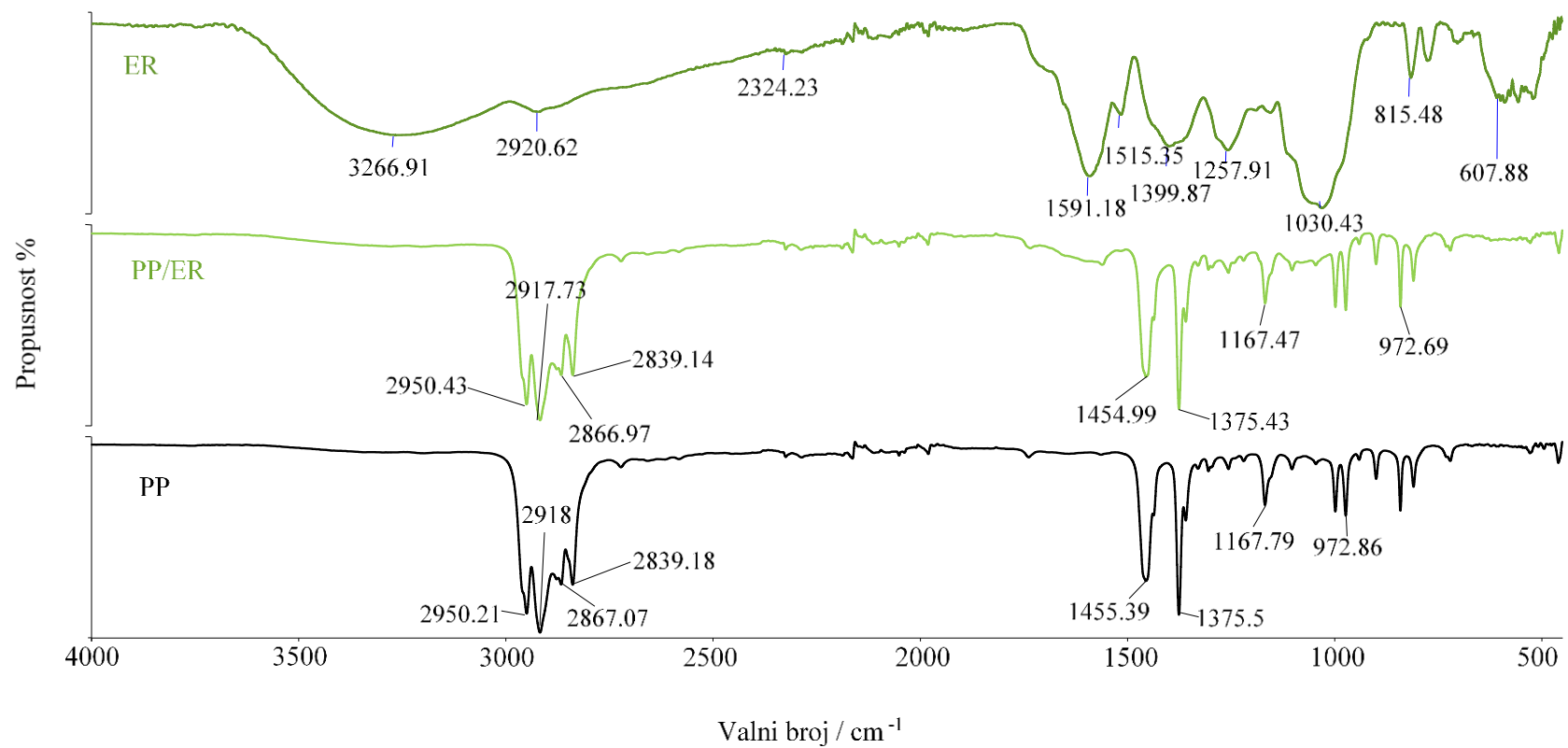
Slika 36. FTIR spektrogram PE/ER filma



Slika 37. FTIR spektrogram PP/ER filma



Slika 38. FTIR spektrogrami ER, PE-a i PE/ER filma



Slika 39. FTIR spektrogrami ER, PP-a i PP/ER

Ako komponente u dobivenim filmovima nisu stupile u kemijsku ili fizikalnu vezu onda će spektar PE/ER i PP/ER ostati gotovo isti uz razliku koju unosi ER svojim karakterističnim vrpčama. Značajna promjena (npr. pomak vrpce ili proširenje vrpce) FTIR spektra PE/ER i PP/ER dodatkom ekstrakta ružmarina ukazuje na postojanje interakcije komponenata u dobivenim filmovima.

Međutim, detaljnim uvidom u slike 38 i 39, te tablicu 7 može se zaključiti da su FT-IR spektri PE i PP praktički identični spektrima PE/ER odnosno PP/ER kompozita. To nedvojbeno znači da dodatak praha ER nije utjecao na strukturu polimerne (PE/PP) matrice, čime se potvrđuje glavna hipoteza ovog rada. Konačno, ovi rezultati su u skladu sa DSC analizom i time je postignut glavni cilj ovog rada, priprema kompozitnih filmova s ekstraktom ružmarina ekstrudiranjem.

4. ZAKLJUČAK

Temeljem dobivenih rezultata može se zaključiti:

- ✓ Filmovi čistih polimera (PE i PP) i njihovih kompozita s ekstraktom ružmarina (PE/ER i PP/ER) uspješno su pripremljeni na laboratorijskom ekstruderu pri čemu tijekom ekstrudiranja nije došlo do toplinske razgradnje polimerne matrice.
- ✓ Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije ukazuju na činjenic da se temperature taljenja i kristališta čistih polimera i polimernih kompozita značajno ne razlikuju.
- ✓ Usporedbom FT-IR spektrograma čistih polimera i polimernih kompozita s ER može se zaključiti kako dodatak ER-a nije utjecao na strukturu polimerne matrice.
- ✓ Konačno, ER je uspješno ugrađen u polimernu matricu ekstrudiranjem, odnosno potvrđena je glavna hipoteza ovog istraživanja.

5. LITERATURA

1. *G. L. Robertson*, Food Packaging, Principles and Practice, Taylor & Francis Group, New York, 2013, str. 1-86.
2. *A. Valdes, A. Beltran, M. C. Garrigos*, Food Science, **78** (2013), str. 138-144.
3. *A. Silva-Weiss, M. Ihl, P. J. A. Sobral, M. C. Gomez-Guillen and V. Bifani*, Food Engineering, **5** (2013), str. 200-216.
4. *D. Piñeros-Hernandez, C. Medina-Jaramillo, A. LópezCórdoba, S. Goyanes*, Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging, Food Hydrocolloids (2016), str.2-19, doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.09.034.
5. *A. Valdes, A. C. Mellinas, M. Ramos, N. Burgos, A. Jimenez, M. C. Garrigos*, Use of herbs, spices and their bioactive compounds in active food packaging, The Royal Society of Chemistry, **5** (2015), str. 40324-40335, doi: 10.1039/C4RA17286H.
6. *NN 88/2015 Narodne novine*, broj 94/13; Pravilnik o ambalaži i otpadnoj ambalaži, Ministarstvo zaštite okoliša i prirode
7. *N. Stipanelov Vrandečić*, Ambalaža, Kemijsko-tehnološki fakultet Split (2010), str. 3-33.
8. *I. Vukojević, K. Galić, M. Vereš*, Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus, Zagreb (2007)
9. *A. Lopez*, A Complete Course in Canning, eleventh ed. The Canning Trade, Food packaging, Vol. **1**, Baltimore, 1981, str. 625-636
10. URL: <http://www.sarten.rs/www/jestivoulje.php?nav=3> (pristupljeno 27.8.2021.)
11. URL: <https://uvozitorske.com/ambalaza-i-vrste-ambalaze/> (pristupljeno 27.3.2021.)
12. URL: http://www.festacropak.hr/hr/00/prva/cropak/2007/2007_1/ (pristupljeno 27.3.2021.)
13. URL: <https://uvozitorske.com/ambalaza-za-keks/> (pristupljeno 27.3.2021.)
14. *N. Stričević*, Suvremena ambalaža 1, Školska knjiga, Zagreb (1982)

15. *B. Muhamedbegović, N. V. Juul, M. Jašić*, Ambalaža i pakiranje hrane, Tuzla Off-set, 2015, str. 233-242.
16. *T. Holjevac Grgurić*, Struktura i svojstva materijala, Interna skripta, Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, Zagreb, str. 6-46.
17. *R. Biškupić*, Sintetički organski polimeri, Prirodoslovno – matematički fakultet, Kemijski odsjek, Završni rad (2020), Sveučilište u Zagrebu
18. *Z. Janović*, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb **71** (1997), str. 442-445.
19. *E. Govorčin Bajsić*, Prerada polimera, Interna skripta, FKIT, 2017, str 2-22.
20. URL:
<https://repozitorij.fkit.unizg.hr/islandora/object/fkit%3A658/datastream/PDF/view> (pristupljeno 25.5.2021.)
21. *A. Guneri*, Plastics, Rubber and Health, Vol. 3, Smithers Rapra Technology, London, 2007.
22. URL: <https://hr.qichangpack.com/plastic-zipper-pe-pve-opp-bags.html> (pristupljeno 23.5.2021.)
23. URL: <https://www.bacelic.hr/Proizvod/pe-folija-4-m-x-0-15-natur-1-kg/80155> (pristupljeno 23.5.2021.)
24. URL: <https://www.ambalazain.com/pp-plasticna-ambalaza-za-toplu-hranu/> (pristupljeno 23.5.2021)
25. URL: <https://www.kanpak.hr/product-details/pp-vrecice/> (pristupljeno 23.5.2021)
26. *S. Mahmoudi Eskandarabadia, M. Mahmoudiana, K. Rahmani Farahb, A. Abdalia, E. Nozada, M. Enayatic*, Active intelligent packaging film based on ethylene vinyl acetate nanocomposite containing extracted anthocyanin, rosemary extract and ZnO/Fe-MMT nanoparticles, Food Packaging and Shelf Life, **22** (2019), str. 2-8.
27. *M. A. Andrade, R. Ribeiro-Santos, M. Costa Bonito Conceiçã, M. Saraiva, A. Sanches-Silva*, Characterization of rosemary and thyme extracts for incorporation into a whey protein based film, LWT - Food Science and Technology (2018), str.1-20, doi: 10.1016/j.lwt.2018.02.041.
28. *M. E. Gonzales-Trujano, E. I. Pena, A. L. Martinez, P. Guevara-Fefer, M. Deciga-Campos, F. J. Lopez-Munoz*, Evaluation of the antinociceptive effect of *Rosmarinus officinalis* L. using three different experimental model sin rodents, Journal of Ethnopharmacology, **111** (2007), str. 476-482.

29. K. Riznar, S. Celan, Z. Knez, M. Skerget, D. Bauman, R. Glaser, Antioxidant and antimicrobial activity of rosemary extract in chicken frankfurtes, *Food Chemistry and Toxicology*, **71** (2006), str. 425-429.
30. A. A. Nwakaudu, M. S. Nwakaudu, C. I. Owuamanam, N. C. Iheaturu, The Use of Natural Antioxidant Active Polymer Packaging Films for Food Preservation, *Applied Signals Reaserch & Publications*, **4** (2015), str. 38-50.
31. E. Drago, R. Campardelli, M. Pettinato, P. Perego, Innovations in Smart Packaging Concept for Food: An Extensive Review *Foods*, **9** (2020), 1628, str. 2-42., doi: 10.3390/foods9111628
32. R. Suhaga, N. Kumara, A. T. Petkoskab, A. Upadhyaya, Film formation and deposition methods of edible coating on food products, *Food Research Internationa* **136** (2020), str 1-8.
33. M. Pilar Montero, M. C. Gomez-Guillen, M. E. Lopez-Caballero, G. V. Barbosa-Canovas, *Edible Films and Coatings: Fundamentals and Applications*, CRC Press, **1** (2016), str. 3-19, doi: 10.1201/9781315373713
34. U. Sieman, *Solvent Cast Technology- A Versatile Tool for Thin Film Production*, *Progress in Colloid and Polymere Science*, (2005), str. 1-14. doi: 10.1007/b107336
35. G. I. Donhowe, O. R. Fennema, *Edible films and coatings: Characteristics, formation, definitions, and testing methods*. Technomic Publishing, Lancaster (1994), str. 1-2.
36. S. Jafarzadeh, A. Mohammadi Nafchi, A. Salehabadi, N. Oladzad-abbasabadi, S. MahdiJafari, Application of bio-nanocomposite films and edible coatings for extending the shelf life of fresh fruits and vegetables, *Advances in Colloid and Interface Science*, **291** (2021), str. 9.
37. A. M. Musuc, M. Badea-Doni, L. Jecu, A. Rusu, V. T. Popa., FTIR, XRD, and DSC analysis of the rosemary extract effect on polyethylene structure and biodegradability, *Journal od Thermal Analysis and Calorimetry*, **114** (2013), str. 169-177., doi: 10.1007/s10973-012-2909-y
38. R. N. Darie-Nita, C. Vasile. E. Stoleru, D. Pamfil, T. Zaharescu, L. Tartau, N. Tudorachi, M. A. Brebu, G. M. Pricope, R. P. Dumitriu, K. Leluk, Evaluation of the Rosemary Extract on the Properties of Polylactic Acid-Based Materials, *Materials*, **11** (2018), str. 5., doi:10.3390/ma11101825

39. T. Bolumar, D. LaPena, L. H. Skibsted, V. Orlien, Rosemary and oxygen scavenger in active packaging for prevention of high-pressure induced lipid oxidation in pork patties, *Food Packaging and Shelf Life*, **7** (2016), str. 26-33., doi:10.1016/j.fpls.2016.01.002
40. Ö. P. Can, Ö. E. Coban, The Effect of Active Packaging Film Containing Rosemary Extract on the Quality of Smoked Rainbow Trout (*Oncorhynchus mykiss*), *Journal of Aquatic Food Product Technology*, (2013), str. 361-369., doi:10.1080/10498850.2011.652766
41. T. Bolumar, M. L. Andersen, V. Orlien, Antioxidant active packaging for chicken meat processed by high pressure treatment, *Food Chemistry*, **129** (2011), str.1406-1412., doi:10.1016/j.foodchem.2011.05.082
42. L. Barbosa-Periera, G. P. Aurrekoetxea, I. Angulo, P. Paserio-Losada, J. M. Cruz, Development of new active packaging films coated with natural phenolic compounds to improve the oxidative stability of beef, *Meat Science*, **97** (2014), str. 249-254., doi:10.1014/j.meatsci.2014.02.006
43. A. Stoilova, Priprava i analiza toplinskih svojstava kompozita polilaktidna kiselina/magnezijev hidroksid, Split, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2016.
44. G. Voronin , F. Harte, Differential Scanning Calorimetry, Reference Module in Food Science, 2021
45. M. Erceg, Struktura i svojstva polimera-priručnik za laboratorijske vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu, 2015.
46. M. Jakić, Studij međudjelovanja komponenata u polimernim mješavinama poli(vinilklorid)/poli(etilen-oksidi), doktorski rad (2014), KTF-Split, str. 42.
47. T. Kovačić, B. Andričić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2010), str. 3., 12., 55-70., 177-194., 202-207.
48. HRN EN ISO 11357-2: 2013 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 2: Determination of glass transition temperature and glass transition step height
49. HRN EN ISO 11357-3: 2011 (E) Plastics-Differential scanning calorimetry-Part 3: Determination of temperature and enthalpy of melting and crystallization
50. T. Slatina, Priprema i karakterizacija mješavina polilaktidna kiselina/ poli(etilen-oksidi), Diplomski rad, Kemijsko-tehnološki fakultet Split, 2019.
51. URL:https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-an-ATR-FTIR-system-The-infrared-beam-passes-through-the-ATR_fig1_275021699 (pristupljeno 30.5.2021.)

52. *G. Kaiser, S. Schmolzer, C. Strasser, S. Pohland, S. Turan*, Handbuch DSC Dynamiche Differenz-Kalorimetrie, (2015), NETZSCH- Geratebau GmbH, Njemačka, str. 68-79.
53. *M. Erceg*, Oporaba plastike, Skripta za vježbe, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split (2017), str. 47-48.
54. *P. Ionita, V. Dinoiu, C. Munteanu, I. M. Turcu, V. Tecuceanu, T. Zaharescu, E. Oprea, C. Ilie, D. Anghel, G. Ionita*, Antioxidant activity of rosemary extracts in solution embedded in polymeric system, Chemical papers, **69** (2015), str: 876., doi: 10.1515/chempap-2015-0024
55. *C. M. Topala, L. D. Tataru*, ATR-FTIR Study of Thyme and Rosemary Oils Extracted by Supercritical Carbon Dioxide, University of Pitesti, Faculty of Science, Department of Natural Sciences, **5** (2016), str. 842-845.