

Toplinska i termooksidacijska razgradnja polimernog ambalažnog filma s dodatkom ekstrakta ružmarina

Vićan, Romana

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:167:072675>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-03**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET

TOPLINSKA I TERMOOKSIDACIJSKA RAZGRADNJA
POLIMERNOG AMBALAŽNOG FILMA S DODATKOM
EKSTRAKTA RUŽMARINA

DIPLOMSKI RAD

ROMANA VIĆAN

Matični broj: 330

Split, listopad 2022.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO - TEHNOLOŠKI FAKULTET
DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
MATERIJALI

TOPLINSKA I TERMOOKSIDACIJSKA RAZGRADNJA
POLIMERNOG AMBALAŽNOG FILMA S DODATKOM
EKSTRAKTA RUŽMARINA

DIPLOMSKI RAD

ROMANA VIĆAN

Matični broj: 330

Split, listopad 2022.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
MATERIALS

**THERMAL AND THERMOOXIDATIVE DEGRADATION OF
POLYMER PACKAGING FILM CONTAINING ROSEMARY
EXTRACT**
DIPLOMA THESIS

ROMANA VIĆAN

Parent number: 330

Split, October 2022.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijsko - tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije, smjer: Materijali

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada prihvaćena je na 25. izvanrednoj sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko - tehnološkog fakulteta održanoj 18. ožujka 2022.

Mentor: Doc. dr. sc. Miće Jakić

Toplinska i termooksidacijska razgradnja polimernog ambalažnog filma s dodatkom ekstrakta ružmarina

Romana Vićan, 330

Sažetak:

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka ekstrakta ružmarina (ER) na toplinsku i termooksidacijsku stabilnost polimerne matrice polietilena (PE) i polipropilena (PP). Toplinska razgradnja polietilena i polipropilena se odvija kroz jedan stupanj, dok se njihovi kompoziti PE/ER i PP/ER razgrađuju u dva stupnja. Toplinska i termooksidacijska razgradnja ekstrakta ružmarina se odvija kroz tri stupnja. Toplinska postojanost kompozita PE/ER se poboljšava dodatkom ekstrakta, dok u slučaju kompozita PP/ER ekstrakt ne utječe na toplinsku postojanost polimerne matrice polipropilena. U struji kisika čisti polietilen i kompozit PE/ER se razgrađuju u tri područja razgradnje. Termooksidacijska razgradnja čistog polipropilena i kompozita PP/ER se odvija u dva stupnja. Dodatak ekstrakta ružmarina poboljšava termooksidacijsku postojanost obiju istraživanih polimernih matrica, odnosno kompozita, pri čemu je vidljiv značajniji utjecaj na polimernu matricu polietilena.

Ključne riječi: polietilen, polipropilen, ekstrakt ružmarina, termogravimetrijska analiza

Rad sadrži: 73 stranice, 40 slika, 4 tablice i 55 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

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

Datum obrane: 28. listopada 2022.

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

BASIC DOCUMENTACION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology Split
Graduate study Chemical Technology, orientation: Materials

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering

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

Mentor: PhD, Miće Jakić, assistant profesor

Thermal and thermooxidative degradation of polymer packaging film containig rosemary extract

Romana Vićan, 330

Abstract:

In this work the influence of the addition of rosemary extract (RE) on the thermal and thermooxidative stability of the polymer matrix of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) were investigated. Thermal degradation of the polyethylene and polypropylene occurs in a single degradation step while their composites PE/ER and PP/ER decompose in two steps. Thermal and thermooxidative degradation of rosemary extract takes place through three steps. The thermal stability of the PE/ER composite is improved by the addition of the extract, while in the case of the PP/ER composite the extract does not affect the thermal stability of the polypropylene polymer matrix. In the oxygen atmosphere pure polyethylene and PE/ER composite are degraded in three areas of decomposition. Thermooxidative decomposition of pure polypropylene and PP/ER composite takes place in two steps. The addition of rosemary extract improves the thermooxidative stability of both composites, while having a more significant effect on the polyethylene polymer matrix.

Keywords: polyethylene, polypropylene, rosemary extract, thermogravimetric analysis

Thesis contains: 73 pages, 40 figures, 4 tables and 55 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD. Mario Nikola Mužek, Assistant Professor - president
2. PhD. Danijela Skroza, Assistant Professor - member
3. PhD. Miće Jakić, Assistant Professor – supervisor

Defence date: October 28th 2022.

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposed 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 mentoru doc. dr. sc. Mići Jakiću na pomoći i stručnim savjetima prilikom izrade diplomskog rada.

Zahvaljujem i svojoj obitelji koja je uvijek vjerovala u mene i pružala mi podršku tijekom školovanja.

Na kraju se zahvaljujem svojim prijateljima i kolegama koji su mi uljepšali ovo studentsko razdoblje.

ZADATAK DIPLOMSKOG RADA

- 1.** Primjenom termogravimetrijske (TG) analize provesti toplinsku i termooksidacijsku razgradnju polimernih kompozita polietilena (PE) i polipropilena (PP) s dodatkom ekstrakta ružmarina.
- 2.** Istražiti literaturu vezanu za toplinsku i termooksidacijsku razgradnju polietilena, polipropilena i istraživanih polimernih kompozita.
- 3.** Temeljem rezultata termogravimetrijske analize u struji dušika i kisika procijeniti toplinsku i termooksidacijsku stabilnost istraživanih polimernih kompozita.

SAŽETAK

U ovom radu istražen je utjecaj dodatka ekstrakta ružmarina (ER) na toplinsku i termooksidacijsku stabilnost polimerne matrice polietilena (PE) i polipropilena (PP). Toplinska razgradnja polietilena i polipropilena se odvija kroz jedan stupanj, dok se njihovi kompoziti PE/ER i PP/ER razgrađuju u dva stupnja. Toplinska i termooksidacijska razgradnja ekstrakta ružmarina se odvija kroz tri stupnja. Toplinska postojanost kompozita PE/ER se poboljšava dodatkom ekstrakta, dok u slučaju kompozita PP/ER ekstrakt ne utječe na toplinsku postojanost polimerne matrice polipropilena. U struji kisika čisti polietilen i kompozit PE/ER se razgrađuju u tri područja razgradnje. Termooksidacijska razgradnja čistog polipropilena i kompozita PP/ER se odvija u dva stupnja. Dodatak ekstrakta ružmarina poboljšava termooksidacijsku postojanost obje istraživanih polimernih matrica, odnosno kompozita, pri čemu je vidljiv značajniji utjecaj na polimernu matricu polietilena.

Ključne riječi: polietilen, polipropilen, ekstrakt ružmarina, termogravimetrijska analiza

SUMMARY

In this work the influence of the addition of rosemary extract (RE) on the thermal and thermooxidative stability of the polymer matrix of polyethylene (PE) and polypropylene (PP) were investigated. Thermal degradation of the polyethylene and polypropylene occurs in a single degradation step while their composites PE/ER and PP/ER decompose in two steps. Thermal and thermooxidative degradation of rosemary extract takes place through three steps. The thermal stability of the PE/ER composite is improved by the addition of the extract, while in the case of the PP/ER composite the extract does not affect the thermal stability of the polypropylene polymer matrix. In the oxygen atmosphere pure polyethylene and PE/ER composite are degraded in three areas of decomposition. Thermooxidative decomposition of pure polypropylene and PP/ER composite takes place in two steps. The addition of rosemary extract improves the thermooxidative stability of both composites, while having a more significant effect on the polyethylene polymer matrix.

Keywords: polyethylene, polypropylene, rosemary extract, thermogravimetric analysis

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD..... | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 3 |
| 1.1. Ambalaža | 4 |
| 1.2. Polietilen (PE)..... | 7 |
| 1.3. Polipropilen (PP)..... | 10 |
| 1.4. Aktivno pakiranje | 12 |
| 1.4.1. Ekstrakt ružmarina | 15 |
| 1.5. Razgradnja polimera | 16 |
| 1.5.1. Toplinska razgradnja | 18 |
| 1.5.2. Termooksidacijska razgradnja | 19 |
| 1.6. Termogravimetrijska analiza | 21 |
| 1.7. Toplinska i termooksidacijska razgradnja polietilena | 22 |
| 1.8. Toplinska i termooksidacijska razgradnja polipropilena..... | 24 |
| 1.9. Toplinska i termooksidacijska razgradnja kompozita polietilena i polipropilena sa dodatkom ekstrakta ružmarina | 26 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 30 |
| 2.1. Materijali | 31 |
| 2.2. Termogravimetrijska analiza | 31 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA..... | 34 |
| 3.1. Termogravimetrijska razgradnja u struji dušika | 35 |
| 3.2. Termogravimetrijska razgradnja u struji kisika | 47 |
| 4. ZAKLJUČAK | 65 |
| 5. LITERATURA | 67 |

UVOD

U cilju zadovoljavanja potreba tržišta i potrošača za zdravim i kvalitetnim prehrambenim proizvodima i smanjenja negativnog utjecaja na okoliš dolazi do razvoja aktivne ambalaže. Aktivna ambalaža produljuje rok trajanja i poboljšava kvalitetu hrane dodatkom različitih tvari samoj polimernoj matrici.¹ Danas umjesto sintetskih tvari, veliku pažnju privlače ekstrakti biljaka te eterična ulja iz bilja i začina sa izrazitim antioksidacijskim i antimikrobnim djelovanjem.² Ekstrakt ružmarina (ER) se kao izvor bioaktivnih sastojaka često koristi u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji.³

Najvažniju vrstu ambalažnog materijala u prehrambenim i neprehrambenim proizvodima predstavljaju polimeri, najčešće polietilen (PE) i polipropilen (PP). Polietilen je široko primjenjivi polimer niske cijene, visokog modula elastičnosti, žilavosti i otpornosti na veliki broj kemikalija. Primjenjuje se za folije različitih namjena, kod maloprodajnih, transparentnih vrećica, za ambalažna pakiranja i laminate. Polipropilen je toplinski stabilan plastomer velike rastezne čvrstoće, tvrdoće i žilavosti koji se primjenjuje za proizvodnju transportnih vrećica te prozirnih i bezbojnih folija.⁴

Poznavanje toplinske postojanosti polimera od iznimne je važnosti. Razgradnja podrazumijeva promjene u molekulskoj i nadmolekulskoj strukturi izazvanom kemijskim ili fizikalnim utjecajem. Toplinska razgradnja je uzrokovana povišenim temperaturama dok termooksidacijska razgradnja predstavlja toplinski iniciran proces razgradnje koji se nastavlja u prisutnosti kisika brzom oksidacijskom razgradnjom.⁵

Cilj ovog rada je provesti toplinsku i termooksidacijsku razgradnju polimernih kompozita polietilena (PE) i polipropilena (PP) sa dodatkom ekstrakta ružmarina primjenom termogravimetrijske analize u struji dušika i kisika.

1. OPĆI DIO

1.1. Ambalaža

Ambalažu čine svi proizvodi koji se koriste za čuvanje, rukovanje i isporuku robe prilikom transporta od proizvođača do potrošača. Prema namjeni u prometu robe ambalaža se dijeli na primarnu ili prodajnu koja predstavlja jedinično pakiranje proizvoda, sekundarnu ili skupnu koja sadrži više proizvoda u prodajnoj, odnosno primarnoj ambalaži, te tercijarnu ili transportnu koja omogućuje transport, skladištenje i prijevoz proizvoda pakiranih u prodajnoj i skupnoj ambalaži (slika 1).⁴

S obzirom na trajnost postoji povratna i nepovratna ambalaža. Povratna ambalaža se nakon korištenja vraća proizvođaču koji je koristi za pakiranje dok se nepovratna ambalaža upotrebljava za pakiranje samo jedan put te nakon uporabe predstavlja otpad.⁴



Slika 1. Podjela ambalaže s obzirom na namjenu u prometu robe: primarna (a), sekundarna

(b), tercijarna (c) ambalaža⁶

Jedna od najvažnijih funkcija ambalaže je zaštita proizvoda pri čemu ona tvori barijeru između samog proizvoda i okoliša te na taj način štiti proizvod od fizikalnih, kemijskih, mehaničkih te mikrobioloških utjecaja iz okoliša što utječe na sam rok trajanja proizvoda.^{4,7}

Oblik i dimenzija ambalaže definiraju potrebni prostor za skladištenje, transport i izlaganje proizvoda. Samim time, ambalažu je potrebno oblikovati u cilju postizanja optimalnog iskorištenja prostora. Dakle skladišno-transportna svojstva ambalaže su veoma bitna te pridonose jeftinijem transportu i skladištenju proizvoda. S obzirom na prodajnu funkciju, ambalaža mora privući pažnju kupca i potaknuti ga na kupnju kako bi se povećao opseg prodaje. Također, ambalaža mora sadržavati sve potrebne informacije o proizvodu poput naziva proizvoda i proizvođača, roka trajanja, datuma proizvodnje i slično. Uporabna funkcija ambalaže podrazumijeva lakše rukovanje sa proizvodom i ambalažom, poput uzimanja određene količine proizvoda bez rasipanja i zatvaranja ako se proizvod ne potroši odmah.^{4,7}

Na temelju materijala od kojeg je izrađena ambalaža može biti metalna, drvena, tekstilna, staklena, papirna i kartonska, ambalaža od polimernih materijala ili kombinacija navedenih materijala. Materijal od kojeg je izrađena ambalaža definira izgled, oblik, cijenu, izbor tehnologije, način upotrebe i namjenu ambalaže.⁴ Kemijski sastav i fizikalna svojstva materijala od kojeg je izrađena ambalaža definiraju sposobnost ispunjavanja različitih funkcija ambalaže.⁷ Najstariji ambalažni materijal predstavlja drvo koje se danas zamjenjuje novim ambalažnim materijalima. Najčešće se koristi za izradu ambalaže za transport različitih veličina i oblika. Drvo karakterizira higroskopnost, zbog velike unutrašnje površine i afiniteta celuloze prema vodi, te velika prostorna masa. Zbog vlaknaste građe drva postoje razlike u mehaničkim svojstvima u uzdužnom, radijalnom i tangencijalnom smjeru. S obzirom na vrstu drva kao materijala za ambalažu, najčešće se upotrebljava jalovina, hrastovina, bukovina i smrekovina.⁴

Zahvaljujući mnogim prednostima poput niske cijene, široke dostupnosti, ekološke prihvatljivosti, dobrih mehaničkih svojstava i jednostavne grafičke obrade papir predstavlja jedan od najzastupljenijih materijala za ambalažu. Papir i karton se razlikuju po debljini, a nastaju preplitanjem i spajanjem vlakana biljnog podrijetla, dok ljepenka predstavlja višeslojni karton koji nema mogućnost savijanja. Sirovina za dobivanje navedenih ambalažnih materijala je suspenzija celuloznih vlakana u vodi, pulpa. Osim

pulpe, za proizvodnju papira se koristi i reciklirani papir. Nedostaci papirne i kartonske ambalaže su osjetljivost na vlagu, higroskopnost, poroznost i propusnost na kisik, ugljikov dioksid i vodenu paru.⁴

Metalni ambalažni materijal nudi mnoge prednosti poput velike mehaničke čvrstoće, dobre toplinske vodljivosti i otpornosti na visoke temperature. Zbog velike mehaničke čvrstoće metal se koristi za izradu ambalaže za ukapljene i komprimirane plinove, a zbog dobre toplinske vodljivosti koriste se za ambalažu koja se konzervira sterilizacijom. Osim navedenih prednosti metali također ne propuštaju svjetlost te tekuće i plinovite komponente.^{4,8} Međutim, metalna ambalaža je podložna koroziji, posebice u prisustvu lužina i kisika, zbog čega određeni metali ne smiju biti u izravnom dodiru sa hranom kako ne bi došlo do narušavanja zdravlja korisnika.⁸ Najčešći metali koji se koriste za izradu ambalaže su željezo i aluminij dok se kao pomoćni metali za proizvodnju pocinčanog, kromiranog i bijelog lima koriste cink, krom i kositar.⁴

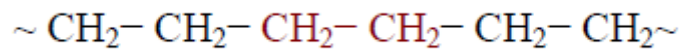
Staklo je anorganski, čvrsti materijal amorfnе strukture koji zbog svojih izvanrednih fizikalno-kemijskih svojstava ima široku upotrebu. Nastaje taljenjem smjese silikata i alkalijskih i zemnoalkalijskih oksida. Za izradu staklene ambalaže koristi se natrijevo staklo za pakiranje različitih namirnica, olovno za izradu boca za pakiranje kozmetičkih proizvoda i aluminijsko koje se koristi za izradu boca vina, piva, mineralne vode i sokova. Staklenu ambalažu karakterizira prozirnost, kemijska inertnost, nepropusnost plinova i pare, krutost i toplinska otpornost. Staklo je dobar električni izolator te se može ponovno iskoristiti odnosno reciklirati. Nedostaci staklene ambalaže su lomljivost, osjetljivost na pucanje pod utjecajem tlaka, temperature i udaraca.⁴

Polimerni materijali su, kvantitativno i kvalitativno, najvažnija vrsta ambalažnog materijala za primjenu u prehrambenim i neprehrambenim proizvodima. Polimerna ambalaža može biti fleksibilna ili kruta, prozirna ili neprozirna, termoreaktivna ili termoplastična. Ova vrsta ambalaže je jeftinija od metalne i staklene, ali za razliku od njih karakterizira je propusnost plinova i pare te migracija tvari niske molekulske mase iz pakiranja u hranu i obrnuto.⁷ Barijerna svojstva polimernih filmova su definirana njihovom molekulskom strukturom. Najvažniji polimerni materijali koji se koriste za izradu ambalaže su polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD), polipropilen (PP), polistiren (PS), poli(vinil-klorid) (PVC) i poli(etilen-tereftalat) (PET).⁴

Polimerni materijali su prikladni za primjenu kod naprednih tehnologija pakiranja kao što su pakiranja sa modificiranom atmosferom (MAP), aktivno i inteligentno pakiranje.⁷

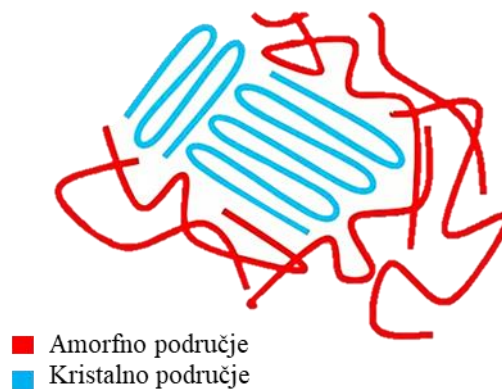
1.2. Polietilen (PE)

Polietilen je plastomer iz skupine poliolefina koji zbog svojih svojstava i relativno niske cijene ima vrlo široku primjenu (slika 2).⁹ Smatra se najviše korištenim polimerom, čija je globalna potražnja 2019. godine procijenjena na 47 milijuna tona.¹⁰ Proizvodi se polimerizacijom etilena, plina iz skupine olefina, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, a može se dobiti i iz diazometana.¹¹



Slika 2. Strukturna formula polietilena⁴

Komercijalni polietilen je građen od kristalnih i amornih područja (slika 3) čija svojstva ovise o stupnju kristalnosti (35-90 %), gustoći ($0,910\text{-}0,980 \text{ g cm}^{-3}$) i raspodjeli molekulskih masa.^{9,11}






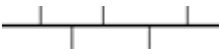

Slika 3. Amorfna i kristalna područja unutar polimera¹²

Polietilen je polimer visokog modula elastičnosti i žilavosti koji je pri sobnoj temperaturi netopljiv u svim otapalima, a iznad $60 \text{ }^\circ\text{C}$ se otapa u toluenu, ksilenu, tetralinu i ugljikovom tetrakloridu. Karakterizira ga otpornost na veliki broj kemikalija izuzev oksidirajućih kiselina, halogenih elemenata i malog broja ketona. Pri visokim

temperaturama je podložan foto-oksidacijskoj i toplinskoj razgradnji koje se usporavaju dodatkom stabilizatora i antioksidansa. Svojstva polietilena uvelike ovise o gustoći. Naime povećanjem gustoće se poboljšavaju mehanička svojstva poput tvrdoće, krutosti, vlačne čvrstoće, kemijske postojanosti i mnogih drugih te se smanjuje propusnost plinova i kapljevina. Prilikom naprežanja dolazi do smanjenja savitljivosti, žilavosti i prozirnosti polietilena te stvaranja pukotina. Polietilen se prerađuje postupcima ekstrudiranja, puhanja i injekcijskog prešanja.^{4, 9, 11}

S obzirom na razlike u strukturi i svojstvima polietilen se dijeli na (tablica 1) polietilen visoke gustoće, polietilen srednje gustoće, polietilen niske gustoće, linearni polietilen niske gustoće i polietilen vrlo niske gustoće.⁴

Tablica 1. Shematski prikaz gustoće i strukture pojedinih tipova polietilena⁴

| Naziv | Kratica | Struktura | Gustoća/ gcm ⁻³ |
|-----------------------------------|---------|--|----------------------------|
| 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 |

Tip polietilena ovisi o tlaku, temperaturi i katalizatoru koji se dodaje za vrijeme procesa polimerizacije. Dakle polietilen visoke gustoće karakterizira uska raspodjela molekulskih masa s većim stupnjem kristalnosti, dok polietilen niske gustoće karakterizira široka raspodjela sa nižim stupnjem kristalnosti.^{4, 11}

Osim dobivanja polietilena iz petrokemikalija razvija se njegova proizvodnja na bioosnovi iz šećerne trske, kukuruznog škroba, pšenice i drugih žitarica. Iako polietilen na bioosnovi nije biorazgradljiv kao onaj proizveden iz petrokemikalija, prikladan je za mehaničko recikliranje. Osim toga, ovim postupkom se smanjuje količina nafte potrebne za proizvodnju polietilena.¹³

Polietilen niske gustoće (PE-LD) spada u prve plastomere čija je komercijalna proizvodnja započela tridesetih godina prošlog stoljeća.¹⁴ Nastaje radikalnom polimerizacijom što rezultira velikom granatošću samih makromolekula polietilena. S obzirom na razgranatu strukturu polietilen niske gustoće je fleksibilniji od polietilena visoke gustoće, jer se makromolekule ne mogu gusto pakirati. Najviše se koristi za proizvodnju ambalaže za pakiranje, laminata te folija različitih namjena (slika 4). Navedene folije su inertne i ne sadrže omekšavala te zadržavaju savitljivost i pri niskim temperaturama što ih čini adekvatnim za pakiranje namirnica za zamrzavanje.^{4, 1}



Slika 4. Proizvodi izrađeni od polietilena niske gustoće¹⁵

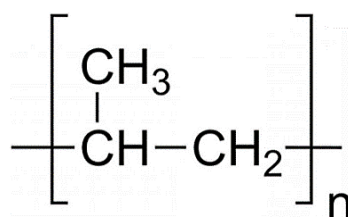
Polietilen visoke gustoće (PE-HD) ima linearnu strukturu makromolekula, čime se omogućuje gusto pakiranje makromolekula. S obzirom na strukturu ovaj tip polietilena ima veći udio kristalne faze, a samim time veću gustoću, talište, propusnost plinova i pare te postojanost na utjecaj otapala. Kao i PE-LD, PE-HD se također upotrebljava za proizvodnju folija (slika 5) koje su za razliku od prethodnih mliječno bijele, čvrste, krute i postoje do temperature od 110 °C.^{4, 11}



Slika 5. Proizvodi izrađeni od polietilena visoke gustoće¹⁶

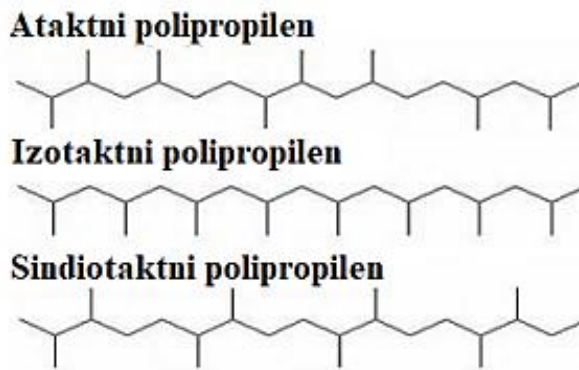
1.3. Polipropilen (PP)

Polipropilen je kristalasti plastomer koji se proizvodi mehanizmom koordinativne polimerizacije iz propilena uz Ziegler-Natta katalizatore. Sastoji se od linearnih makromolekula s ponavljajućim jedinicama $(-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-)_n$ (slika 6). S obzirom na steričku orijentaciju metilnih skupina razlikuje se izotaktni, sindiotaktni i ataktni polipropilen (slika 7).^{9, 11}



Slika 6. Struktura ponavljane jedinice polipropilena¹⁷

Komercijalni polipropilen sadrži 90 % izotaktne strukture sa stupnjem kristalnosti od 60-70 %. Povećanjem udjela ataktne strukture snižava se gustoća, tvrdoća, čvrstoća, krutost, tečljivost itd.⁹



Slika 7. Izotaktna, sindiotaktna i ataktna struktura polipropilena¹¹

Polipropilen karakterizira postojanost na djelovanje vode i organskih otapala, kemikalija, ulja te na ultraljubičasto zračenje uz dodatak UV stabilizatora. Visoko talište polipropilena (160-170 °C) omogućuje uporabu u relativno širokom temperaturnom području. Pri niskim temperaturama postaje krhak, međutim, to se može ukloniti dodatkom malih količina elastoplastomera i kopolimerizacijom sa drugim olefinima (najčešće s etilenom).^{9, 11}

Čisti polipropilen izvrstan je električni izolator zahvaljujući nepolarnom karakteru makromolekula.¹¹ U usporedbi sa polietilenom ima manju gustoću vrijednosti 0,90 kg dm⁻³, tvrdi je, prozirniji sa sličnim barijernim svojstvima.⁹

Polipropilen ima široku upotrebu, a koristi se u građevinarstvu, zrakoplovnoj, tekstilnoj, automobilskoj industriji, za izradu cijevi, spremnika, igračaka, proizvoda u kućanstvu (slika 8) te različitih vrsta ambalaže, itd.¹⁸ Naime polipropilen je netoksičan, kemijski postojan prema masnoćama i ostalim sastojcima namirnica te se zbog toga često koristi kao ambalažni materijal za pakiranje hrane.⁴



Slika 8. Proizvodi izrađeni od polipropilena¹⁹

1.4. Aktivno pakiranje

U cilju povećanja stabilnosti hrane, očuvanja njenih organoleptičnih i nutritivnih svojstava te produženja roka trajanja prehrambena industrija je uvela nove načine kojima će se očuvati kvaliteta hrane od oksidacije i mikrobiološkog kvarenja. Nastalo aktivno pakiranje zadovoljava sve potrebe modernog društva te je dizajnirano na način da potakne interakciju sa sadržajem i okolinom.¹

S obzirom na sve veću potražnju proizvoda visoke nutritivne vrijednosti i odsutnosti kemijskih aditiva konzerviranje hrane se provodi korištenjem netoplinskih tehnologija. Najuspješnija tehnologija netoplinskog konzerviranja hrane je visokotlačna obrada koja ima veliku ulogu u proizvodnji minimalno obrađenih namirnica kojima se nastoji produžiti rok trajanja. Visokotlačnom obradom se smanjuje broj mikroorganizama pri čemu hrana ostaje nepromijenjena. Međutim, ovaj tip obrade izaziva oksidaciju lipida posebice u mesnim proizvodima koji ne sadrže spojeve poput sulfita ili nitrita koji im pružaju antioksidacijsku i antimikrobnu zaštitu.²⁰

Kako bi se usporili prirodni procesi koji vode do kvarenja hrane koriste se antioksidansi koji se uglavnom ugrađuju u pakiranje hrane tijekom obrade i oslobađaju u hranu kontroliranom difuzijom.²¹



Slika 9. Aktivno pakiranje s ventilom koji omogućuje izlaz CO₂ i sprječava ulaz O₂²²

Vrećice i podlošci su najučinkovitiji i najčešće korišteni oblici aktivnog pakiranja (slika 9) bez obzira na činjenice da se ne mogu koristiti za tekuću hranu i na to što se filmovi prijanjaju uz vrećicu pri čemu je izoliraju.²³

Na temelju materijala za aktivno pakiranje razlikuju se:²³

- materijali za apsorpciju kisika,
- materijali za apsorpciju etilena,
- antioksidacijsko pakiranje,
- antimikrobno pakiranje,
- apsorberi arome i mirisa,
- susceptori.

Velike količine kisika u ambalažnim pakiranjima hrane olakšavaju proces rasta mikroorganizama, oksidaciju lipida i pigmenata te gubitak hranjivih tvari. Navedeni procesi čine proizvod neprihvatljivim za ljudsku upotrebu zbog nastajanja otrovnih aldehida. Stoga je uklanjanje kisika ključno za poboljšanje kvalitete i sigurnosti prehrambenih proizvoda.¹ Naime masna hrana je sklonija oksidacijskom propadanju čime gubi na nutritivnoj kvaliteti tako da se korištenjem aktivnog pakiranja sa antioksidacijskim djelovanjem povećava oksidacijska stabilnost hrane. Kao zamjena za sintetske antioksidanse, koji mogu štetno djelovati na zdravlje ljudi, koriste se prirodni antioksidansi posebice polifenoli, ekstrahirani iz biljaka te eterična ulja iz bilja i začina.²

Prirodni antioksidansi koji se najčešće koriste su ekstrakt lista ginka, origano, zeleni čaj, ružmarin, menta, sjemenke grožđa, cimet i mnogi drugi.²⁴ Antioksidansi djeluju tako da prekidaju lančane reakcije, uklanjaju slobodne radikale i inhibiraju druge oksidacijske reakcije.²⁵



Slika 10. Mesni proizvod u antimikrobnoj ambalaži²⁶

S druge strane, antimikrobno pakiranje (slika 10) djeluje tako da smanjuje, inhibira ili usporava rast mikroorganizama prisutnih u hrani ili njenoj ambalaži. Velika prednost antimikrobne ambalaže je činjenica da mala količina konzervansa dolazi u kontakt sa hranom.²³ Mehanizam djelovanja antimikrobnih tvari se temelji na uništavanju stanične stijenke ili membrane, inhibiciji različitih enzima u mikrobnjoj stanici ili uništavanju genetske strukture protoplazme. Mnogi prirodni spojevi pronađeni u biljkama, bilju i začinima posjeduju antimikrobna svojstva te se mogu ukomponirati u ambalažu ili se mogu nanositi kao premaz na ambalažnom materijalu.²⁷ Osim navedenih tvari, antimikrobnu aktivnost pokazuju i organske kiseline, enzimi, bakteriocini, fungacidi, antibiotici i spojevi srebra, pri čemu svaka tvar ima jedinstven mehanizam djelovanja za različite vrste hrane i mikroorganizama.¹ Fenolni spojevi, terpeni, alifatski alkoholi, aldehidi, ketoni i kiseline su glavni sastojci eteričnih ulja odgovorni za antimikrobno djelovanje.²⁸ Antimikrobna moć eteričnog ulja ovisi o pH vrijednosti, temperaturi i količini kontaminacije hrane mikroorganizmima.¹ Biljna eterična ulja u većini slučajeva djeluju inhibirajuće na Gram-pozitivne više nego na Gram-negativne bakterije, međutim određeni agensi poput origana, klinčića i cimeta su učinkoviti protiv obje skupine bakterija.²⁸

Brojne prednosti kao antimikrobno sredstvo ima srebro, zbog svoje duže stabilnosti i djelovanja protiv raznih bakterija, gljivica, algi i virusa. U ambalaži hrane antimikrobno djelovanje imaju i nanočestice, osobito one na bazi srebra koje su u stanju apsorbirati i razgraditi etilen i na taj način produžiti rok trajanja voća i povrća.²⁷

Ružmarin također posjeduje antimikrobna svojstva, pri čemu je učinkovitost eteričnog ulja ružmarina protiv *E. coli* povezana s kombiniranim djelovanjem različitih komponenata prisutnih u njegovoj hlapljivoj frakciji.²⁹

1.4.1. Ekstrakt ružmarina

Prirodni ekstrakt, ružmarin (slika 11), je izvor biokativnih sastojaka uključujući fenolne kiseline, flavonoide, diterpenoide i triterpene. Među njihovim sastojcima, karnozolna kiselina, karnosol i ružmarinska kiselina imaju veliku antioksidacijsku aktivnost. Ekstrakt ružmarina se široko koristi u hrani, kao antioksidacijsko i antimikrobno sredstvo, te u farmaciji jer djeluje hepatoprotektivno, diuretično, hipokolesterolemično, antireumatsko i antitrombotično.³



Slika 11. Ekstrakt ružmarina³

Rezultati nekoliko istraživanja dokazali su da dodatak ekstrakta ružmarina u prehrambene proizvode, kao što su prerađeno meso i riba, usporava ili u potpunosti sprječava reakcije oksidacije odnosno kvarenje i kontaminaciju.³

Također je utvrđeno da ekstrakt ružmarina ima snažan potencijal kao prirodni antioksidans u razvoju aktivnih i biorazgradivih škrobnih filmova tropske biljke, manioke, te poboljšanju svojstava navedenog filma u blokiranju UV zračenja.³

1.5. Razgradnja polimera

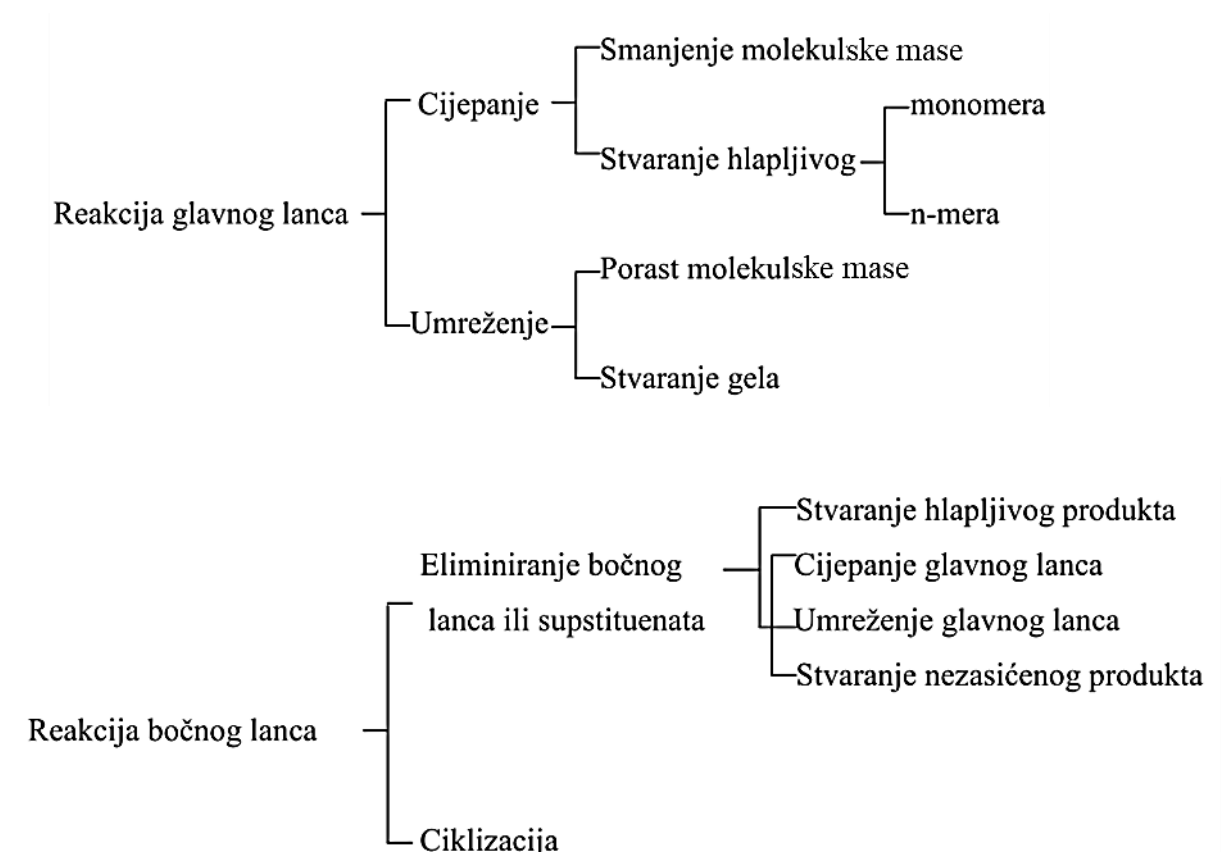
Razgradnja polimera se odvija tijekom prerade, uporabe i ostalih procesa njegova životnog vijeka. Razgradnjom dolazi do otvrdnjavanja, povećanja krhkosti, obojenosti te pogoršanja mehaničkih, električnih, kemijskih i toplinskih svojstava polimera. Razgradnja je proces kojim se mijenja struktura makromolekule čime se smanjuju uporabna svojstva polimera. Ovisno o vrsti utjecaja razlikuju se različiti tipovi razgradnje prikazani u tablici 2.^{5,11}

Tablica 2. Tipovi razgradnje⁵

| Uzrok | Razgradnja |
|--------------------------|--------------------------|
| Toplina | Toplinska razgradnja |
| Kisik | Oksidacijska razgradnja |
| Ozon | Ozonizacijska razgradnja |
| Elekromagnetsko zračenje | Fotokemijska razgradnja |
| Radioaktivno zračenje | Ionizacijska razgradnja |
| Kemijski čimbenici | Kemijska razgradnja |
| Mehanička naprezanja | Mehanička razgradnja |
| Atmosferski čimbenici | Starenje |
| Biološki čimbenici | Biorazgradnja |

Kemijska struktura polimera i agens koji uzrokuje razgradnju definiraju kemijski proces kojim će se polimer razgraditi, dok njegove fizikalne i kemijske značajke definiraju intenzitet same razgradnje. U cilju usporavanja razgradnje i produljenja dugotrajnosti polimera dodaju se antioksidansi, toplinski stabilizatori i antiozonanti ili UV stabilizatori.⁵

Razgradnja se najčešće događa kemijskim procesima, cijepanjem primarnih ili sekundarnih valentnih veza, što rezultira smanjenjem molekulske mase te umreženjem i ciklizacijom razgradnih produkata. Ovaj tip razgradnje je ireverzibilan, a ostvaruje se kroz tri osnovna mehanizma: (i) cijepanje osnovnog lanca, (ii) cijepanje bočnih skupina (lanaca) vezanih na osnovni polimerni lanac i (iii) ionski katalizirane reakcije bočnih skupina (lanaca).⁵



Slika 12. Shematski prikaz procesa toplinske razgradnje polimera⁵

Cijepanje osnovnog lanca može se odvijati kao:

- statističko (engl. *random*) cijepanje lanca na fragmente manjeg stupnja polimerizacije. Nastali produkti po kemijskom se sastavu uglavnom razlikuju od monomera. To mogu biti oligomeri ili produkti razgradnje monomera;
- depolimerizacija, proces suprotan polimerizaciji koji predstavlja uzastopno odvajanje monomera počevši s kraja lanca. Konačan produkt razgradnje je monomer ili produkti razgradnje monomera.⁵

Reakcije cijepanja obuhvaćaju:

- inicijaciju, koja se najčešće javlja nastajanjem radikala i to statistički uzduž lanca ili na krajevima lanca;
- depropagaciju (uzastopno odvajanje fragmenata lanca);
- terminaciju.

Kojim će se kemijskim procesom polimer razgrađivati ovisi prvenstveno o njegovoj kemijskoj strukturi te o agensu koji izaziva razgradnju. Intenzitet razgradnog procesa ovisi o kemijskim i fizikalnim značajkama polimera. Općenito, amorfna područja puno se brže razgrađuju od kristalnih jer su im molekule manje uređene i struktura im je više otvorena, dostupnija kisiku ili agresivnim plinovima. Pri temperaturama višim od staklišta polimerne molekule su pokretljivije i podložnije nekim tipovima razgradnje. Složenost razgradnog procesa kao i najvjerojatnije reakcije tog složenog procesa prikazane su na primjeru toplinske razgradnje, na slici 12. S druge strane, proces oksidacijske razgradnje dodatno je složeniji pri čemu nastaju različite strukture s kisikom (aldehidi, ketoni, hidroksilne i peroksidne skupine).⁵

1.5.1. Toplinska razgradnja

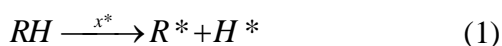
Toplinska razgradnja je posljedica koncentracije energije toplinskog gibanja makromolekule u jednoj od njenih kemijskih veza. Ovisno o produktima razgradnje reakcije toplinske razgradnje se mogu podijeliti u reakcije depolimerizacije gdje dolazi do razgradnje glavnog lanca, reakcija statističkog pucanja primarnih veza te reakcija eliminacije funkcijskih skupina uslijed zagrijavanja.^{5,11} Za većinu polimera cijepanje primarnih veza se odvija u temperaturnom području od 200 °C do 300 °C, dok se na temperaturama iznad 400 °C brzina razgradnje znatno povećava. Proces toplinske razgradnje pri nižim temperaturama (< 200 °C) može se spriječiti dodatkom toplinskih stabilizatora. To je naročito važno za sprječavanje razgradnje tijekom prerade polimera, jer temperatura prijelaza u viskofluidno stanje (polimer se oblikuje u tom stanju) može biti dovoljno visoka da započne razgradnja nestabiliziranog materijala. Nastali razgradni produkti ubrzavaju procese razgradnje polimernih tvorevina tijekom uporabe pod normalnim vanjskim uvjetima. Toplinska postojanost ovisi o strukturi samog polimera i

predstavlja sposobnost materijala da pri definiranoj temperaturi i vremenu zadrži svoja fizikalna svojstva.⁵

Toplinski iniciran proces razgradnje nastavlja se u prisutnosti kisika brzom oksidacijskom razgradnjom, a takav proces se naziva termooksidacijska razgradnja. Termooksidacija se odvija pri temperaturama nižim od onih za toplinsku razgradnju. Primjerice, toplinska razgradnja polipropilena započinje tek pri 280-300 °C, dok termooksidacija započinje već pri 120-130 °C.⁵

1.5.2. Termooksidacijska razgradnja

Razgradnja polimera se uobičajeno istražuje i provodi u inertnoj atmosferi (dušik). Međutim, istraživanje razgradnje polimera u atmosferi kisika ili zraka također je od iznimnog značaja. Termooksidacijska razgradnja polimera omogućuje praktične i vrlo važne informacije o ponašanju polimernih materijala pri realnim atmosferskim uvjetima. Oksidacijska razgradnja polimera odvija se mehanizmom slobodnih radikala, kao autooksidacijski proces. Osnovna značajka procesa jest stvaranje, a u sljedećem koraku raspadanje hidroperoksida. Izravan napad kisika na jake C-H ili C-C veze u relativno blagim uvjetima nije moguć. Inicijacija se odvija kroz nastanak slobodnih radikala a može biti uzrokovana toplinom, UV-svjetlošću, katalitičkim djelovanjem molekulskog kisika, ozona ili hidroperoksida nastalih tijekom sinteze ili prerade polimera:



gdje * označava slobodni radikal, x* inicirajući slobodni radikal, a R* makromolekulski radikal.^{5,34} U fazi propagacije u vrlo brzom reakciji prisutnog kisika s novonastalim R* nastaje peroksidradikal:



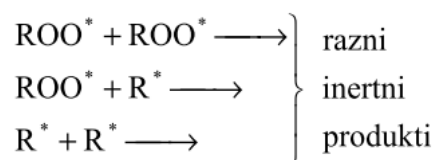
Tako nastali visoko reaktivni ROO* napada neku od C-H veza u novoj makromolekuli pri čemu nastaju hidroperoksidi i ostali polimerni radikali preko kojih se proces propagacije nastavlja:



Reakcija nastanka hidroksiperoksida je spora reakcija koja uključuje cijepanje veze C-H, pri čemu kod većine polimera brzina ovog koraka određuje brzinu oksidacijskog procesa. Preferirani položaj napada kisika je tercijski C-atom. To je razlog što brzina oksidacije ovisi o stupnju grananja i prisutnosti dvostrukih veza u polimeru. Novo nastali makromolekulski radikal brzo reagira s kisikom i nastaje novi peroksiradikal:

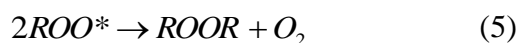


koji se stalno obnavlja i napada novu C-H vezu.^{5,34} Hidroperoksid, nastao prethodnom reakcijom (3) može u seriji reakcija dati više slobodnih radikala. Ove reakcije induciraju i kataliziraju ioni prelaznih metala.⁵ Propagacija, odnosno aktivnost radikala se nastavlja do reakcije terminacije (slika 13), odnosno sudara dvaju radikala u inertne produkte:



Slika 13. Reakcije terminacije⁵

Smatra se da je najvažnija reakcija terminacije nastajanje peroksida:

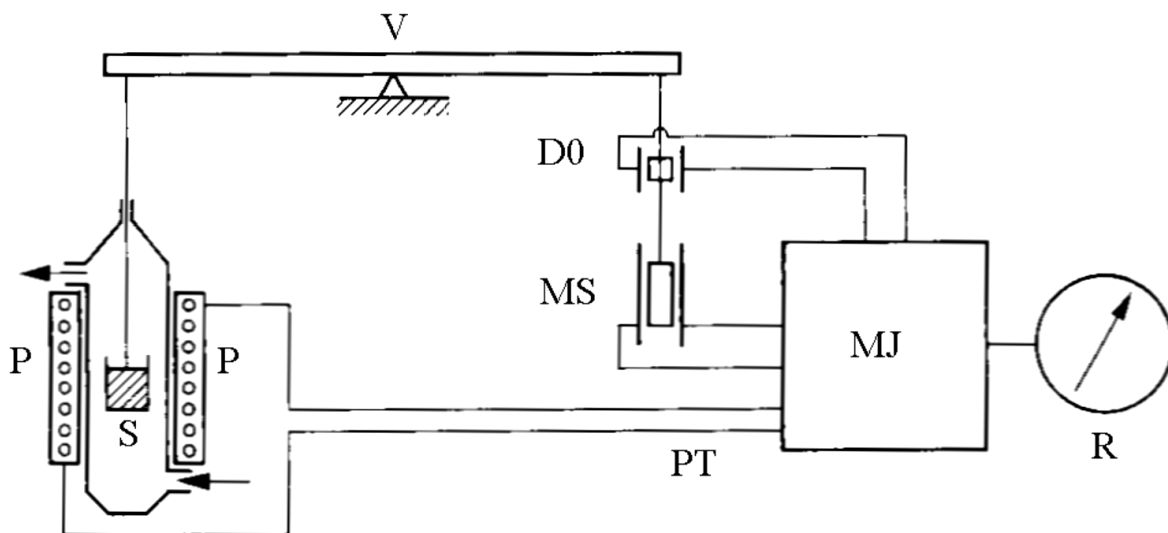


a moguća je i rekombinacija slobodnih radikala.⁵

1.6. Termogravimetrijska analiza

Termogravimetrijska analiza je metoda kojom se mjeri promjena mase uzorka tijekom zagrijavanja određenom brzinom u inertnoj ili oksidacijskoj atmosferi. U slučaju da se promjena mase mijenja u ovisnosti o temperaturi radi se o dinamičkoj termogravimetriji ili o ovisnosti u vremenu kada se radi o izotermnoj termogravimetriji.⁵ Osim procjene toplinske stabilnosti polimera termogravimetrijska analiza se primjenjuje na pojave poput adsorpcije-desorpcije, gubitka monomera ili drugih primjesa te slobodne ili kristalne vode.³⁰

Glavni dio uređaja za termogravimetriju predstavlja termovaga, slika 14. Ispitni uzorak koji se nalazi na jednom kraku vage je umetnut u termopeč koja osigurava zagrijavanje uzorka. Gubitak mase dovodi do pomaka vage iz ravnoteže koji se nadoknađuje automatski pomoću električnog modulatora, pri čemu je promjena jakosti struje direktno proporcionalna promjeni mase uzorka.⁵



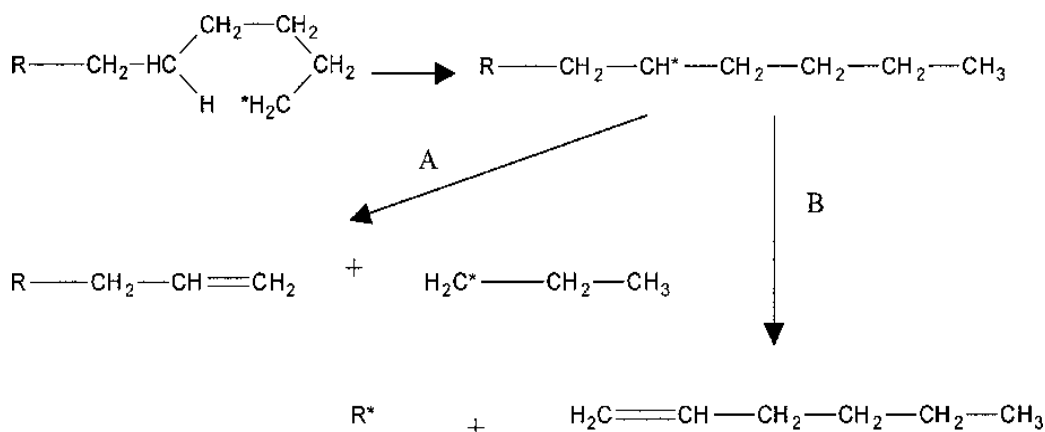
Slika 14. Shema termogravimetrijskog uređaja V-vaga, S-uzorak, P-peć, PT-programiranje temperature, D0-detektor nulte točke, MS-magnetski svitak za kompenzaciju mase, MJ-modularna jedinica, R-registracijski uređaj⁵

Termogravimetrijska (TG) krivulja se dobije kao rezultat same analize te predstavlja niz gubitaka mase uzorka koji su odijeljeni platoima konstantne mase. TG krivulja predstavlja ovisnost gubitka mase o temperaturi ili vremenu. Brzina gubitka mase s temperaturom ili vremenom se prikazuje diferencijalnom termogravimetrijskom krivuljom, koja nastaje deriviranjem termogravimetrijske krivulje.³¹

Oblik krivulje ovisi o uvjetima pri kojima se odvija analiza, masi i obliku uzorka koji se ispituje, brzini zagrijavanja i plinu koji prolazi kroz peć. Uz kvantitativno određivanje gubitka mase tijekom analize, iz krivulje se može odrediti raspon temperatura, udio pojedinih komponenata u uzorku ili udio tvari koja se toplinski razgradila.³²

1.7. Toplinska i termooksidacijska razgradnja polietilena

Toplinska razgradnja polietilena temeljito je istražena.³³⁻³⁵ U inertnoj atmosferi (dušik) polietilen je toplinski postojan do 400 °C (brzina zagrijavanja 10 °C min⁻¹) nakon čega se toplinski razgrađuje u jednom stupnju bez ostatka. Toplinska razgradnja polietilena odvija se statističkim cijepanjem lanca mehanizmom slobodnih radikala uz istovremeni intramolekulski prijenos vodika. Međutim, limitirajući proces je statističko cijepanje lanca što rezultira nastankom velikog broja ugljikovodika (C₁–C₇₀), pri čemu su najzastupljeniji propilen i 1-heksen.³⁴ Nastanak navedenih ugljikovodika rezultat je reakcije radikala s vodikovim atomom vezanim na peti ugljikov atom, što je geometrijski iznimno povoljna i moguća reakcija. Tako novonastali radikali podliježu cijepanju lanca pri čemu su moguća dva ishoda, A i B.



Slika 15. Mogući mehanizmi razgradnje polietilena

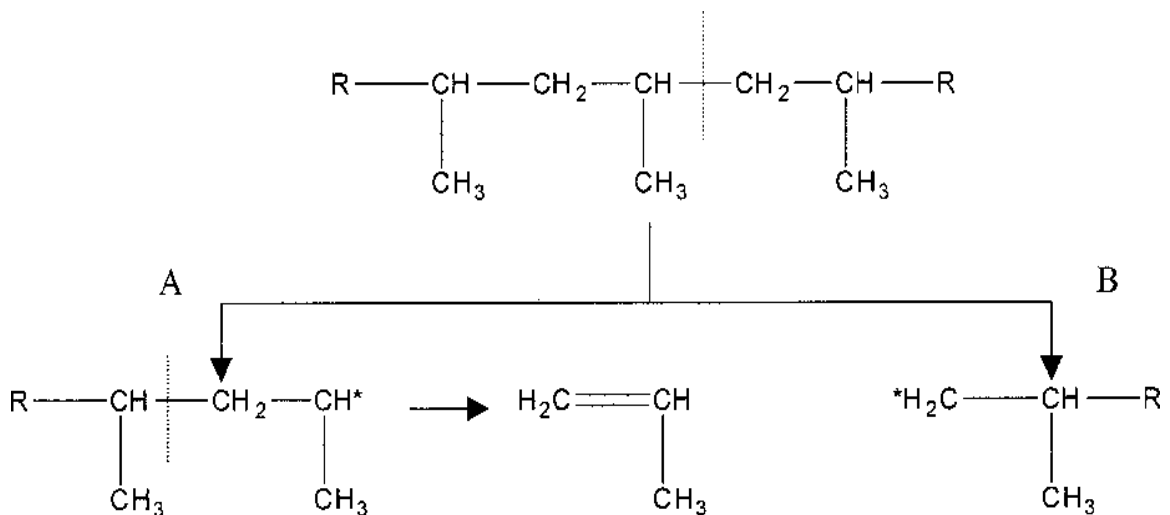
Kao što je prikazano na slici 15, ishod A rezultira nastankom propilena, dok kao rezultat ishoda B nastaje 1-heksan. Obzirom da je dostupno više vrsta polietilena (PE-LD, PE-HD, PE-LLD) koje se razlikuju po molekulskoj masi, kristalnosti i stupnju grananja, to će značajno utjecati i na njihov proces razgradnje. Stupanj grananja iznimno je važan faktor koji utječe na toplinsku postojanost polietilena. Stoga, između tri najčešće vrste polietilena, zahvaljujući linearnoj strukturi s najmanje grananja PE-HD pokazuje najveću toplinsku postojanost. Isto tako, utjecaj imaju i zaostale funkcijske skupine kao što su peroksidi, karbonilne skupine ili pak nezasićene strukture kao i nečistoće nastale tijekom sinteze, pripreme, skladištenja i prerade polietilena. Sve navedeno predstavlja potencijalno osjetljiva mjesta duž lanca gdje može započeti proces razgradnje. Iako se razgradnja polietilena primarno odvija statističkim cijepanjem polimernih lanaca, Peterson i sur.³⁴ navode kako proces razgradnje može rezultirati grananjem polimernog lanca. Autori zaključuju da se statističko cijepanje lanaca i grananje odvija istovremeno što rezultira jednim stupnjem razgradnje (TG krivulja), odnosno jednim endotermnim prijelazom na DSC (diferencijalna pretražna kalorimetrija) krivulji.³⁴

S druge strane, u atmosferi zraka, a uslijed pristunosti kisika razgradnja polietilena se značajno ubrzava i započinje već pri 250 °C. Općenito, termooksidacijska razgradnja polietilena odvija se kroz više stupnjeva razgradnje.^{33,34} Hoff i sur.³⁵ su primjenom plinske kromatografije (GC-MS) proučavali produkte termooksidacijske razgradnje polietilena. Pritom su autori identificirali 44 spoja; uglavnom ugljikovodici, alkoholi, aldehidi, ketoni, kiseline, ciklički eteri, ciklički esteri i hidroksi karboksilne kiseline. Također, identificirano je 16 kisikovih spojeva. Najzastupljeniji produkti

termooksidacijske razgradnje polietilena su masne kiseline, nakon čega slijede aldehidi i ketoni, dok je najzastupljeniji spoj mravlja kiselina.

1.8. Toplinska i termooksidacijska razgradnja polipropilena

Proces razgradnje, kao i temeljni mehanizam razgradnje polipropilena praktički je identičan onome kod polietilena, odnosno odvija se statističkim cijepanjem lanca mehanizmom slobodnih radikala. Međutim, za razliku od polietilena razgradnja polipropilena ne uključuje grananje ili umrežavanja lanaca.^{33,34} Isto tako, izravnom usporedbom termogravimetrijskih krivulja navedenih polimera može se jasno zaključiti kako je polipropilen toplinski nestabilniji u odnosu na polietilen.³³ Uočena razlika u toplinskoj postojanosti dvaju polimera može se pripisati njihovoj različitoj molekularnoj strukturi. Prisutnost metilne skupine vezane na svakom naizmjeničnom C atomu duž glavnog lanca polipropilena omogućava nastanak nestabilnih sekundarnih slobodnih radikala. Tada je omogućeno odvijanje intramolekulskih transfera vodikovih atoma kao i interakcija s kisikom što u konačnici uslijed nastanka hidroperoksida rezultira lošijom toplinskom stabilnošću polipropilena.³³ Na slici 16 prikazan je mehanizam toplinske razgradnje polipropilena.



Slika 16. Mehanizam toplinske razgradnje polipropilena³⁴

Kao i u slučaju polietilena, i ovdje su moguća dva ishoda, A i B. Ishod A provodi se putem sekundarnih radikala pri čemu rezultira nastankom većine produkata razgradnje, kao što su pentan (24,3%), 2-metil-1-penten (15,4%) i 2,4-dimetil-1-hepten (18,9%). Primarni radikal ishoda B odgovoran je za nastanak manjeg dijela produkata, među kojima najviše propana (1,9%). Identično polietilenu, svi navedeni procesi razgradnje polipropilena odvijaju se istovremeno kroz jedan stupanj razgradnje (TG), odnosno prikazani su jednim endotermnim prijelazom na DSC krivulji.³⁴

Termooksidacijska razgradnja polipropilena u prisutnosti zraka (kisika) odvija se egzotermnim procesom, vrlo slično polietilenu. Proučavanjem energije aktivacije procesa termooksidacijske razgradnje polipropilena, Peterson i sur.³⁴ potvrđuju postojanje dvaju izrazitih stupnjeva razgradnje, odnosno dvaju područja konverzije. U prvom području nižih konverzija vrijednost energije aktivacije je relativno konstatna pri čemu navedeni autori zaključuju kako je razgradnja u ovom stupnju ograničena raspadom peroksidnog radikala. Međutim, pri višim konverzijama povećava se vrijednost energije aktivacije, što upućuje na to da termooksidacijska razgradnja u ovom stupnju uključuje statističko cijepanje lanca.³⁴

Frostling i sur.³⁶ istraživali su termooksidacijsku razgradnju polipropilena pri temperaturama približnim industrijskoj preradi polimera primjenom termogravimetrije, infracrvene spektroskopije i plinske kromatografije u sprezi s masenom spektroskopijom (GC-MS). Temeljem rezultata GC-MS analize potonji autori identificirali su ukupno 47 hlapljivih spojeva razgradnje, pri čemu su najzastupljeniji formaldehid, acetaldehid, α -metil-akrolein, octena kiselina i aceton.

1.9. Toplinska i termooksidacijska razgradnja kompozita polietilena i polipropilena sa dodatkom ekstrakta ružmarina

Obzirom da kompoziti polietilena i polipropilena s dodatkom ekstrakta ružmarina nisu detaljno proučavani, literaturni izvori za navedene kompozite, a posebno za kompozite polipropilena s ekstraktom ružmarina vrlo su ograničeni. U nastavku je dan pregled literature o dosadašnjim istraživanjima toplinske i termooksidacijske razgradnje kompozita polietilena i polipropilena s dodatkom ekstrakta ružmarina.

Primjenom TG analize Doudin i sur.³⁷ su proučavali toplinsku i termooksidacijsku razgradnju ružmarinske kiseline (butil, oksil i steril ružmarinate), dobivene iz komercijalnog ekstrakta ružmarina. Istraživanje je pokazalo da steril ružmarinati imaju najveću stabilnost u atmosferi dušika i zraka. Kod butil i steril ružmarinata dolazi do pojave pika na samom početku zbog zaostalog neizreagiranog alkohola. Autori su ujedno ispitivali dodatak navedenih derivata talini polietilena i polipropilena uz zaključak da steril ružmarinat pokazuje značajnu aktivnost hvatanja radikala i snažnu toplinsku stabilnost u polietilenu i polipropilenu pri termooksidacijskim uvjetima i uvjetima obrade taline, čime steril ružmarinat dokazuje svoju ulogu biološkog antioksidansa.³⁷

Dong i sur.³⁸ su istraživali kompozitne filmove polietilena sa ekstraktom ružmarina i cimeta pripremljene ekstrudiranjem pri 175 °C uz pretpostavku da dio ekstrakta ispari tijekom pripreme zbog visokih temperatura. Primjenom termogravimetrijske analize u atmosferi dušika autori su zaključili da dodatak ekstrakta ne utječe na toplinsku stabilnost filma, te da su svi uzorci filma polietilena s različitim koncentracijama ružmarina i cimeta toplinski stabilni ispod 200 °C.³⁸ Zaharescu i sur.³⁹ su ispitivali utjecaj ekstrakta ružmarina na toplinsku stabilnost polietilena visoke molekulske mase (PE-HMW). Spomenuti kompozit je nastao prešanjem na temperaturi od 190 °C. Autori su zaključili da je dodatak ekstrakta poboljšao toplinsku stabilnost i kemijsku otpornost PE-HMW.³⁹

Pretraživanjem literature pronađena su istraživanja kompozita drugih polimera s dodatkom ekstrakta ružmarina. Darie-Nita i sur.⁴⁰ su proučavali kompozitne filmove na bazi polilaktidne kiseline (PLA) sa ekstraktom ružmarina. Navedeni filmovi su pripremljeni u Brabender mikseru pri 175 °C. Temeljem TG analize utvrđena je lošija toplinska postojanost kompozita koji sadrže ružmarin. Međutim dodatak plastifikatora PEG značajno utječe na toplinsku razgradnju. Usporedbom karakterističnih temperatura

TG analize sustava PLA/PEG te PLA/PEG/0,5R u inertnoj atmosferi spomenuti autori su zaključili da je dodatak ekstrakta poboljšao toplinsku stabilnost sustava. Dodatak ružmarina u filmu PLA-a također je doveo do poboljšanja reoloških i toplinskih svojstva te antibakterijskog i antimikrobnog djelovanja filma.⁴⁰ Slično istraživanje su provodili Liu i sur.⁴¹ istraživanjem kompozitnih filmova polilaktidne kiseline (PLA) i poli(trimetil karbonata) (PTMC) uz ekstrakt origana. Toplinska svojstva kompozita su ispitivana TG analizom u inertnoj atmosferi pri čemu se mogu uočiti male razlike u temperaturi početka razgradnje između filma PLA/PTMC i istoga sa dodatkom origana. Primjenom DSC analize potonji autori su zaključili da dodatak ekstrakta ne utječe na toplinska svojstva filma.⁴¹

U dostupnoj literaturi nije pronađen niti jedan znanstveni rad vezan za termooksidacijsku razgradnju kompozita polietilena s ekstraktom ružmarina. Iz tog razloga pretražena je literatura koja uključuje kompozite s dodatkom sličnih ekstrakata. Međutim dostupni podaci vezani su za kompozit polietilena sa dodatkom mješavine ekstrakata sjemenki maline, sjemenki šipka i ružmarina pripremljenih ekstruzijom pri 160 °C. Temeljem TG analize u struji zraka Ordon i sur.⁴² su zaključili da dodatak navedenog ekstrakta značajno ne utječe na toplinsku stabilnost polietilena. Pritom ekstrakt ne utječe na fazne prijelaze polimerne matrice, ali dovodi do pogoršanja pojedinih mehaničkih svojstava.⁴²

U literaturi se može pronaći znatan broj istraživanja na temu djelovanje ekstrakta u ambalažnim filmovima u cilju produljenja roka trajanja proizvoda. Primjerice Coban i sur.⁴³ su istraživali dodatak različitih koncentracija ružmarina u polietilenske vrećice s ciljem produljenja roka trajanja dimljene ribe. Rezultati istraživanja su pokazali da dodatak ekstrakta rezultira dužim rokom trajanja proizvoda uz učinkovitost ekstrakta u kontroli mikrobiološkog rasta.⁴³ Nadalje Yildiz⁴⁴ je proučavao utjecaj ekstrakta na pakiranje dimljene pastrve pri čemu su timijan i klinčić dodani direktno na pastrvu i pakirani u vakuum ili pakiranje sa modificiranom atmosferom izrađenim od smjese polietilen/poliamid-a sa dodanim ekstraktom ružmarina i ekstraktom timijana. Temeljem rezultata primjena svih ekstrakata je pokazala pozitivan učinak na kemijska i mikroba svojstva proizvoda.⁴⁴ Međutim navedeni autori nisu istraživali toplinska svojstva navedenih kompozita.

Inkorporacija ružmarina u polimernu matricu polietilena niske gustoće također utječe na biorazgradivost filma. Kompozitni film je pripremljen ekstrudiranjem pri 190 °C pri čemu

su studije biorazgradivosti provedene inkubacijom kompozita sa *Aspergillus niger*. Rezultati diferencijalne pretražne kalorimetrije i mikrokalorimetrije pokazuju da se ekstrakt može koristiti za povećanje biorazgradivosti polietilena. Musuc i sur.⁴⁵ to pripisuju činjenici da dodatak ekstrakta remeti pravilnu strukturu polietilena pri čemu se povećava udio amornog područja. Pojedini autori⁴⁶ također istražuju utjecaj ekstrakta ružmarina na strukturu i biorazgradivost folija polietilena. Kompozitni film PE-LD sa različitim koncentracijama ekstrakta je pripremljen ekstrudiranjem pri 190 °C. Promjene u svojstvima i morfološkim aspektima prije i poslije napada gljivice su proučeni metodama DSC, FTIR i XRD. Rezultati prikazuju da kompozit ima slične temperature taljenja kao i nemodificirani polietilen. Uzorci koji sadrže ekstrakt imaju šire pikove nižeg intenziteta što je vjerojatno uzrokovano samim dodatkom ekstrakta i utjecajem zračenja pri čemu je došlo do promjene raspodjele veličina kristala.⁴⁶

S druge strane, pretražena je literatura vezana za kompozite polipropilena s ekstraktom ružmarina. Ruiz-Cabello i sur.⁴⁷ su ispitivali kompozit polipropilena i ekstrakta origana i češnjaka, pripremljenog ekstruzijom pri 200-205 °C. Termogravimetrijskom analizom autori su zaključili da film polipropilena sa ekstraktom origana i češnjaka pokazuje slična toplinska i mehanička svojstva kao i čisti polipropilen.⁴⁷ S druge strane Lopez i sur.⁴⁸ su TG analizom filma kompozita polipropilena i ekstrakta zelenog čaja, pripremljenog ekstruzijom pri 180 °C, zaključili da je ugradnja ekstrakta u polimernu matricu polipropilena blago poboljšala njegovu toplinsku stabilnost.⁴⁸

U cilju pronalaska materijala sa sposobnošću produljenja roka trajanja i antimikobnog djelovanja, Antosik i sur.⁴⁹ su proučavali filmove polipropilena i bioaktivnih agensa poput ekstrakta zelenog čaja, metilparabena, origana i ružmarina nastalih ekstruzijom u rasponu od 170-190 °C. Uslijed visokih temperatura provodili su termogravimetrijsku analizu navedenih agensa u struji zraka. Metilparaben i ekstrakt zelenog čaja su pokazali veću toplinsku otpornost u usporedbi sa ružmarinom. TG krivulja origana i ružmarina prikazuje značajan gubitak mase pri temperaturi 230-250 °C. Rezultati TG analize prikazuju tri stupnja razgradnje pri čemu se prvi stupanj pripisuje isparavanju vlage, drugi biokativnih sastojaka poput ružmarinske kiseline i karnozola iz ekstrakta ružmarina, te treći stupanj kod ekstrakta zelenog čaja, ružmarina i origana koji se pripisuje anorganskim spojevima.⁴⁹

Zheng i Fan⁵⁰ su ispitivali antioksidacijsko djelovanje dodatka antioksidansa polimernoj matrici polipropilena i termooksidacijsku stabilnost uzoraka polipropilena diferencijalnom pretražnom kalorimerijom. Autori su zaključili da je ružmarin učinkovitiji toplinski antioksidans za polimere u usporedbi sa sintetskim antioksidansom.⁵⁰ Ardakani i Balegh⁵¹ su ispitivali antimikrobno i antioksidacijsko djelovanje filma PP-a sa dodatkom ružmarina i mirte na pakiranje majoneze. Autori su zaključili da polipropilenske folije sa dodatkom ružmarina imaju veće antimikrobno djelovanje od istog pakiranja sa mirtom. Također dodatak od 0,15 % ružmarina se pokazao učinkovitim za povećanje roka trajanja majoneze.⁵¹

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

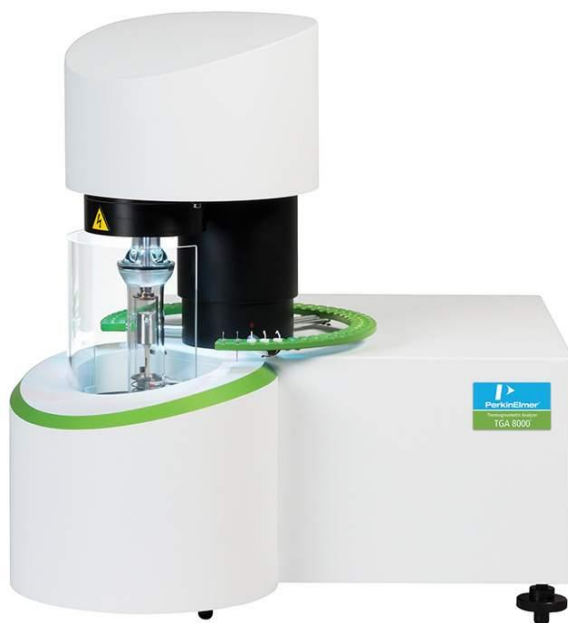
Za pripremu polimernih filmova čistog polietilena (PE) i polipropilena (PP), te kompozita polietilena (PE) i polipropilena (PP) s dodatkom ekstrakta ružmarina (ER) upotrijebljeni su sljedeći materijali:

- polietilen niske gustoće, PE-LD u granulama komercijalnog naziva Okiten 245 S, proizvođača Dioki d.d. Hrvatska
- polipropilen u granulama komercijalnog naziva MOLPEN EP332 L, YHO952102H, proizvođača Lyondell Basell Industries, Rotterdam, Nizozemska
- ekstrakt ružmarina (biljka ružmarina kupljena u Bio&Bio trgovini zdrave hrane, Hrvatska. Vodeni ekstrakt ružmarina (15g/100ml) je pripremljen u ultrazvučnoj kupelji (2 h na 60 °C), dok je postupkom liofilizacije dobiven prah koji je korišten za pripremu filmova).

Navedeni polimerni filmovi čistog polietilena i polipropilena te njihovih kompozita sa ekstraktom ružmarina su pripremljeni u eksperimentalnom dijelu diplomskog rada I. Naletilić.⁵²

2.2. Termogravimetrijska analiza

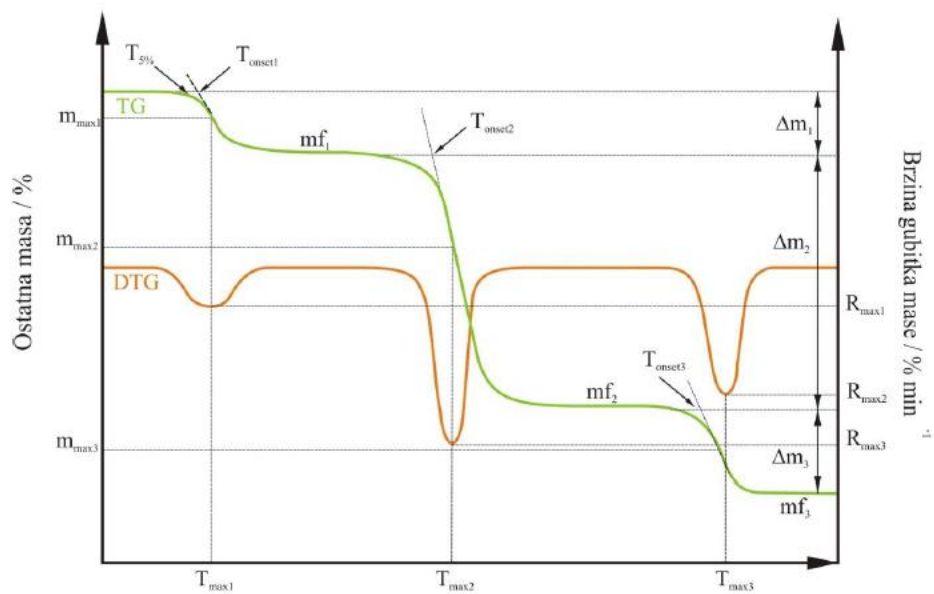
Toplinska i termooksidacijska razgradnja istraživanih polimera i njihovih kompozita s ekstraktom ružmarina provedena je termogravimetrom (slika 17) TGA 8000 (Perkin-Elmer, SAD) u struji dušika i kisika. Analiza je provedena u temperaturnom području od 30 °C do 600 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C min⁻¹. Rezultat navedene analize su termogravimetrijske (TG) i odgovarajuće diferencijalne termogravimetrijske (DTG) krivulje iz kojih se određuju značajke procesa, slika 18.



Slika 17. Termogravimetar TGA 8000, proizvođač PerkinElmer⁵³

Iz TG/DTG krivulja na slici 18 može se odrediti:³¹

- T_{onset} - temperatura početka razgradnje uzorka, °C
- $T_{5\%}$ - temperatura pri kojoj uzorak izgubi 5 % početne mase, °C
- T_{max} - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje, °C
- R_{max} - maksimalna brzina razgradnje, % min⁻¹
- Δm - gubitak mase u određenom stupnju razgradnje, %
- m_f - ostatna masa na kraju razgradnje, %

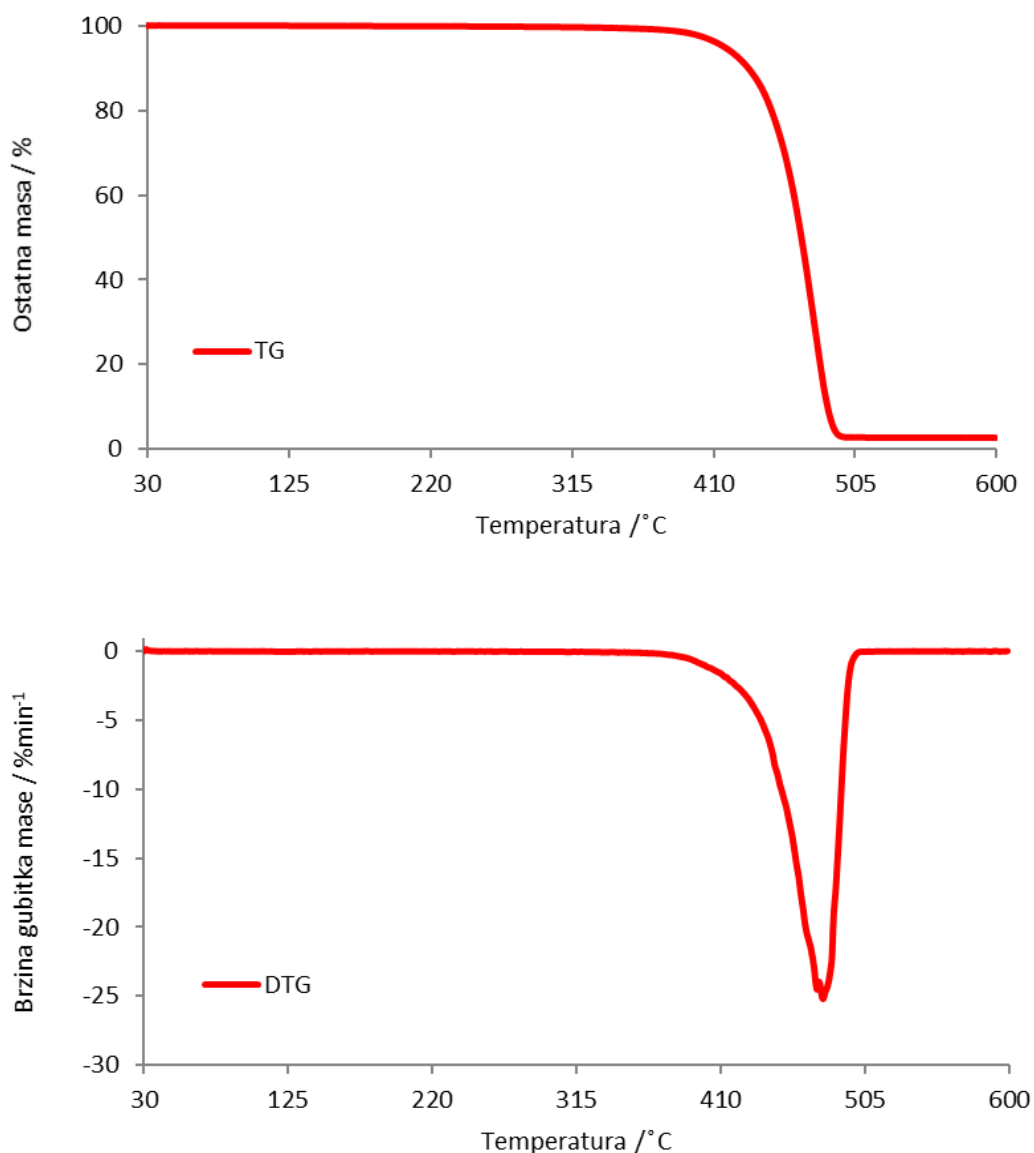


Slika 18. Primjer prikaza rezultata termogravimetrijske analize sa TG i DTG krivuljom³¹

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Termogravimetrijska razgradnja u struji dušika

TG i DTG krivulja toplinske razgradnje polietilena je prikazana na slici 19, a njegove karakteristične značajke u tablici 3.

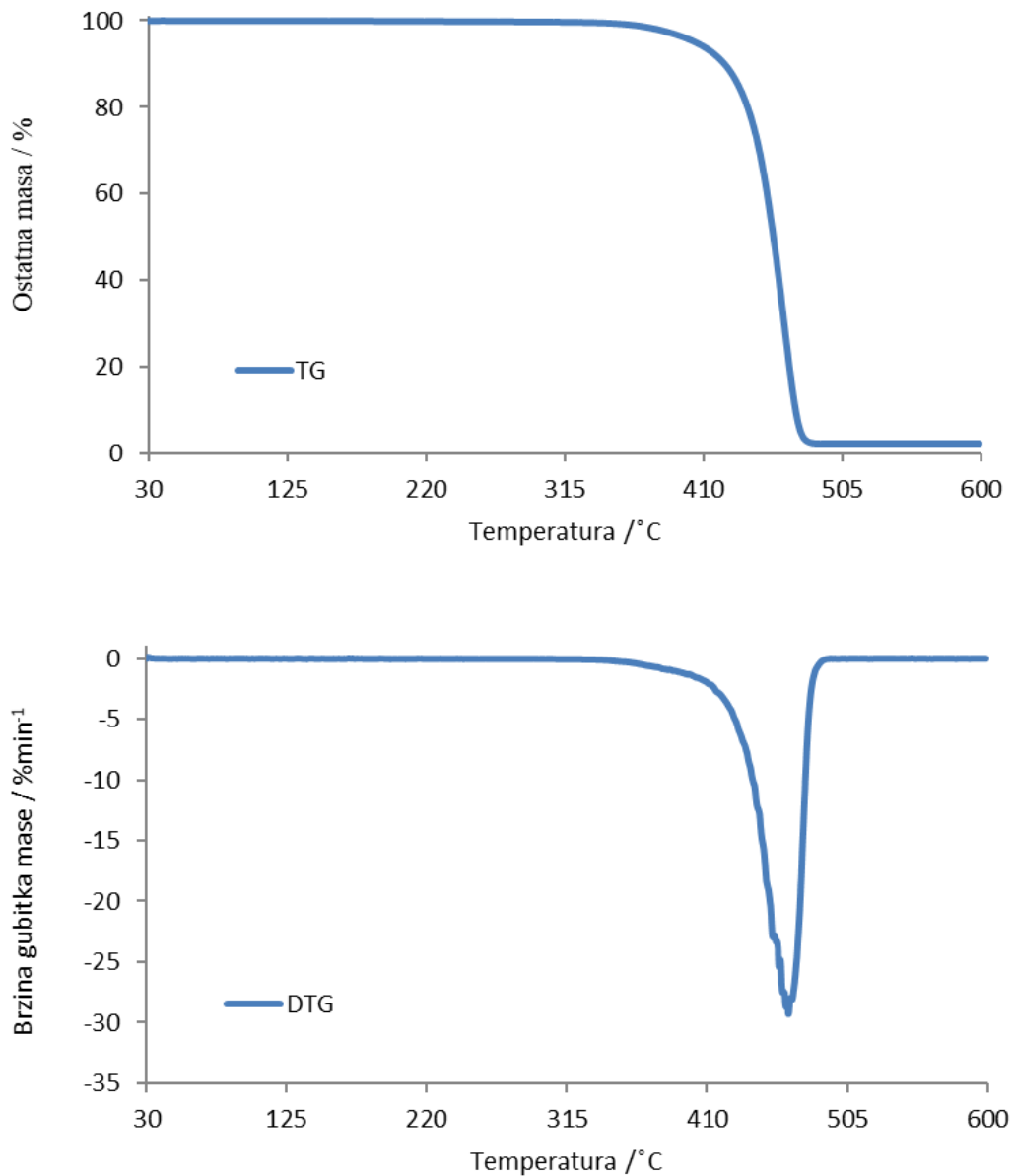


Slika 19. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog polietilena

Toplinska razgradnja polietilena se odvija kroz jedan stupanj u temperaturnom rasponu od 350 °C do 500 °C što se očituje kao jedan pik na DTG krivulji, slika 19. Razgradnja započinje pri 448 °C (T_{onset}) s temperaturom maksimalne brzine razgradnje pri 478 °C (T_{max}). Ukupni gubitak mase iznosi 97,3 % (Δm) pri čemu 2,7 % mase (m_f) zaostaje nakon razgradnje, što se pripisuje činjenici da se radi o komercijalnom polietilenu sa dodacima.

Dobiveni rezultati su u potpunosti u skladu s podacima u literaturi u kojoj je toplinska razgradnja polietilena niske gustoće opisana kroz jedan razgradni stupanj u kojem se polietilen razgrađuje statističkim cijepanjem lanca mehanizmom slobodnih radikala.³³

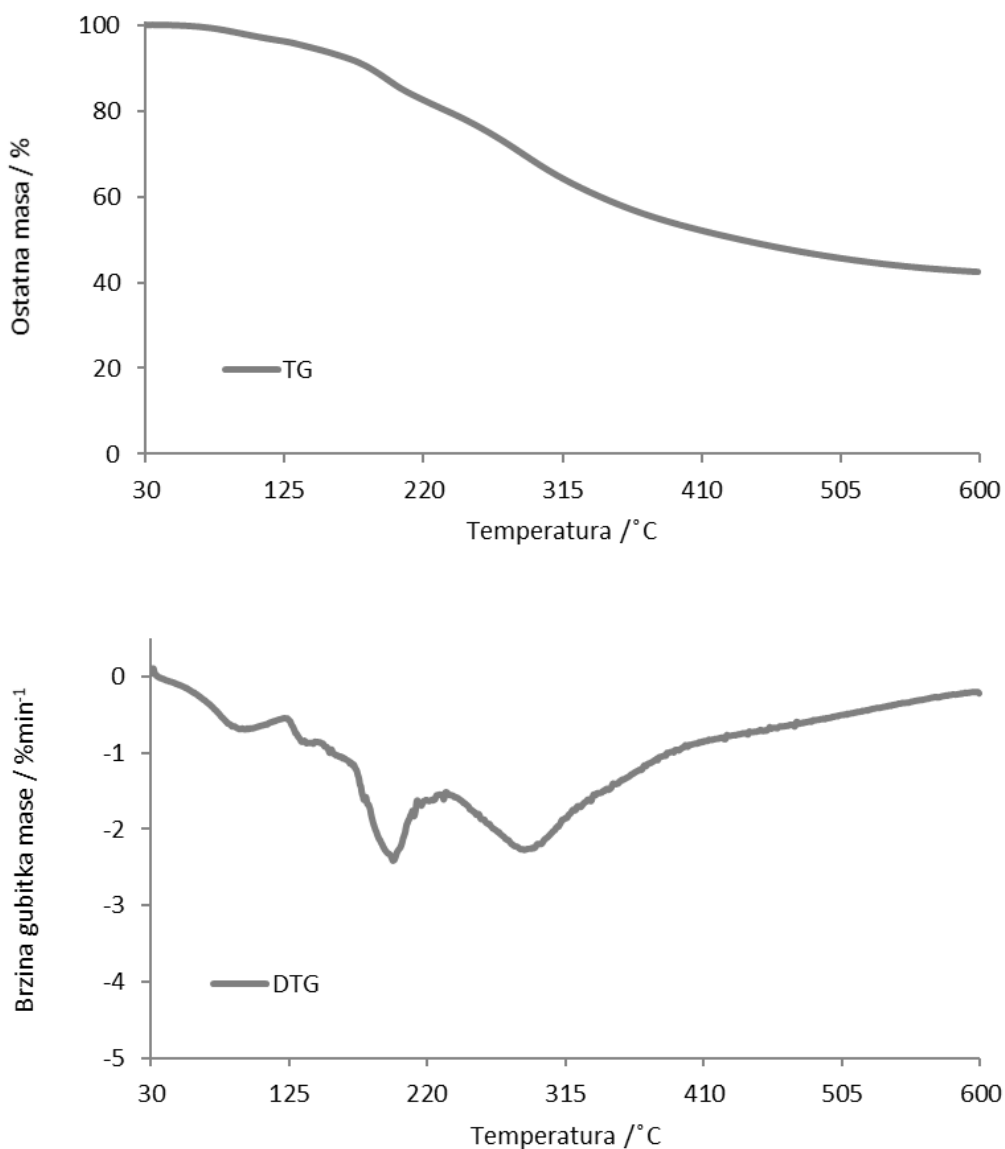
TG i DTG krivulja toplinske razgradnje polipropilena je prikazana na slici 20, a njegove karakteristične značajke u tablici 3.



Slika 20. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog polipropilena

Uvidom u TG/DTG krivulju toplinska razgradnja polipropilena se odvija kroz jedan razgradni stupanj u temperaturnom području od 350 °C do 500 °C što se očituje kao jedan pik na DTG krivulji, slika 20. Razgradnja započinje pri 440 °C (T_{onset}) s temperaturom maksimalne brzine razgradnje pri 465 °C (T_{max}). Ukupan gubitak mase iznosi 97,7 % (Δm) uz ostatnu masu od 2,3 % (m_f). Kao u slučaju polietilena dobiveni rezultati su u skladu s dostupnom literaturom, gdje se toplinska razgradnja polipropilena odvija u jednom stupnju, statističkim cijepanjem lanca mehanizmom slobodnih radikala.³⁴

TG i DTG krivulja toplinske razgradnje ekstrakta ružmarina je prikazana na slici 21, a njegove karakteristične značajke u tablici 3.



Slika 21. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje ekstrakta ružmarina

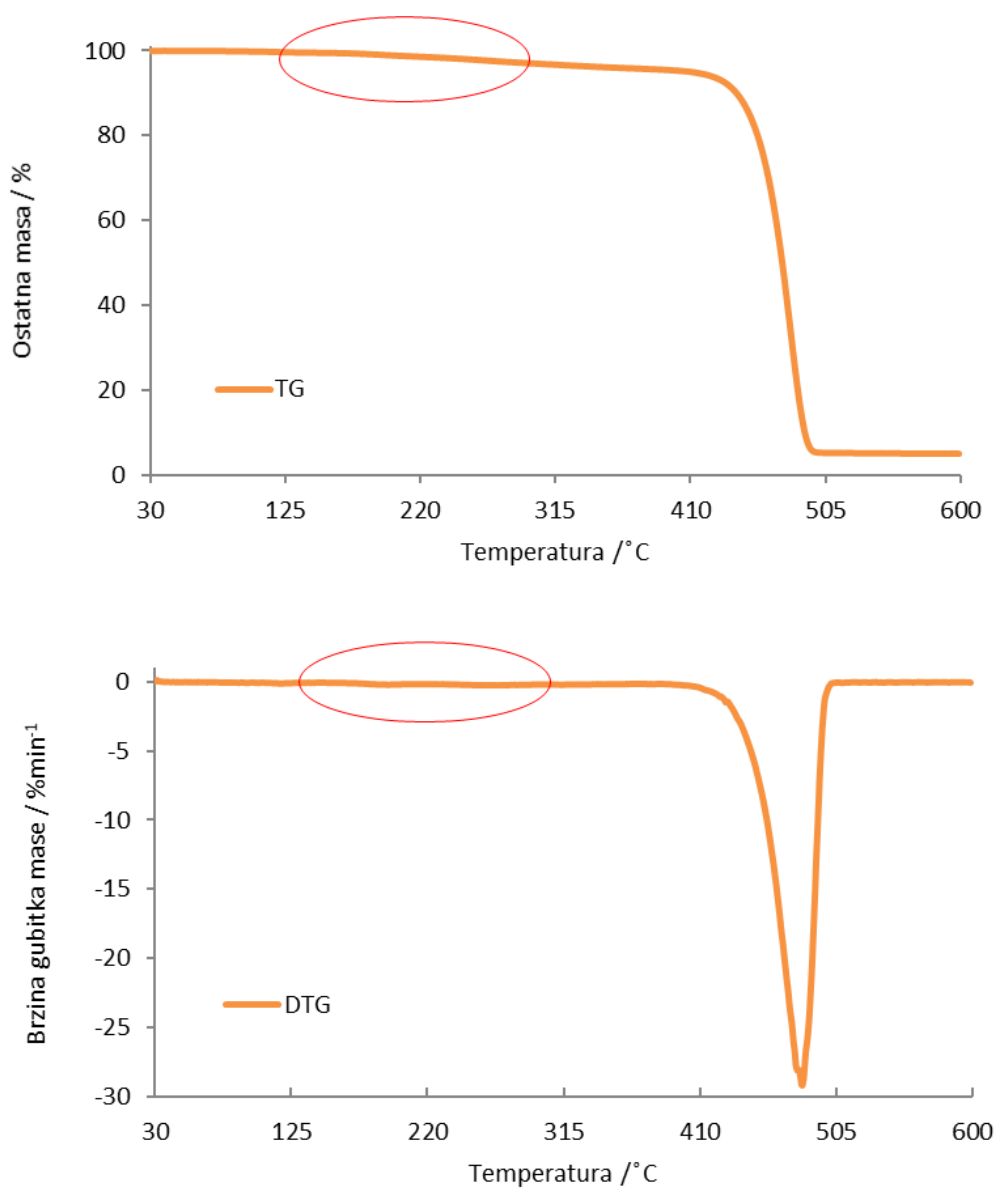
Toplinska razgradnja ekstrakta ružmarina se odvija kroz tri stupnja razgradnje. Prvi stupanj razgradnje započinje pri 60 °C (T_{onset}) s T_{max} pri 90 °C, pri čemu se gubi svega 3,6 % mase (Δm) što se pripisuje gubitku vode iz ekstrakta.⁵⁴ U drugom stupnju razgradnja započinje pri 173 °C (T_{onset}) s T_{max} pri 197 °C što se temeljem literature odnosi na razgradnju laktonskih struktura unutar fenolnih diterpena.⁵⁴ Treći stupanj razgradnje

ekstrakta ružmarina započinje pri 258 °C (T_{onset}) s T_{max} pri 286 °C. Temeljem literature taj korak se pripisuje ispravanju hlapljivih spojeva zbog kidanja kemijskih veza u fenolnim diterpenima.⁵⁴ Ukupan gubitak mase u ovom stupnju iznosi 37,8 % (Δm), dok je konačna ostatna masa 42,6 % (m_f).

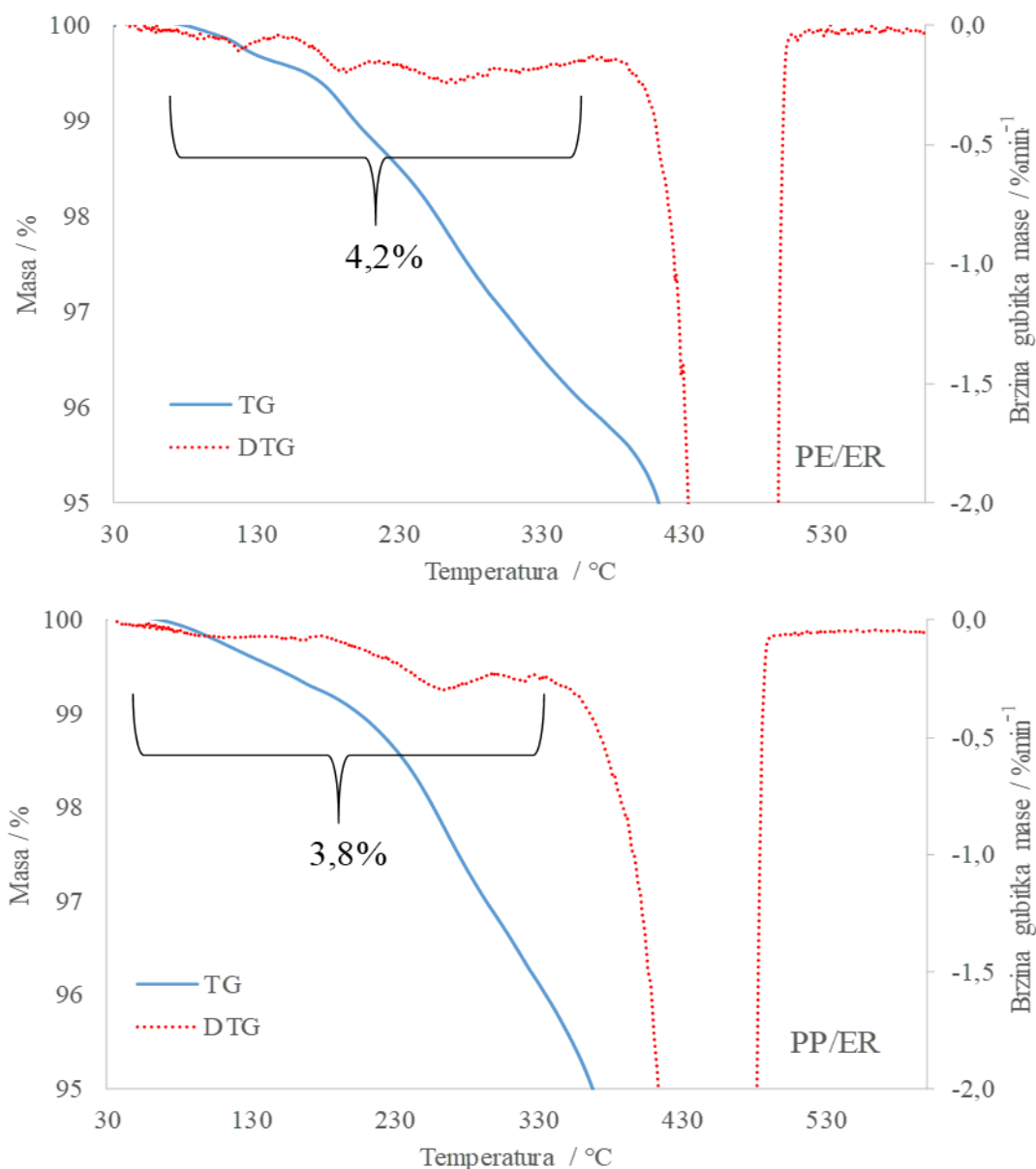
Tablica 3. Karakteristične značajke termogravimetrijske razgradnje polietilena, polipropilena i njihovih kompozita s ekstraktom ružmarina u struji dušika

| | $T_{5\%}$ (°C) | T_{onset} (°C) | T_{max} (°C) | R_{max} (%min ⁻¹) | Δm (%) | m_f (%) |
|---------------------------------|----------------|------------------|----------------|---------------------------------|----------------|-----------|
| Prvi stupanj razgradnje | | | | | | |
| PE | 417 | 448 | 478 | 25,1 | 97,3 | 2,7 |
| PP | 405 | 440 | 465 | 29,3 | 97,7 | 2,3 |
| ER | 140 | 60 | 90 | 0,7 | 3,6 | 96,4 |
| PE/ER 90/10 | 412 | - | 118/192/261 | 0,1/0,2/0,2 | 4,2 | 95,8 |
| PP/ER 90/10 | 368 | - | 165/264/321 | 0,1/0,3/0,3 | 3,8 | 96,2 |
| Drugi stupanj razgradnje | | | | | | |
| PE | - | - | - | - | - | - |
| PP | - | - | - | - | - | - |
| ER | - | 173 | 197 | 2,4 | 15,9 | 80,5 |
| PE/ER 90/10 | - | 457 | 481 | 29 | 90,9 | 4,9 |
| PP/ER 90/10 | - | 438 | 464 | 26 | 91,0 | 5,2 |
| Treći stupanj razgradnje | | | | | | |
| PE | - | - | - | - | - | - |
| PP | - | - | - | - | - | - |
| ER | - | 258 | 286 | 2,3 | 37,8 | 42,6 |
| PE/ER 90/10 | - | - | - | - | - | - |
| PP/ER 90/10 | - | - | - | - | - | - |

TG i DTG krivulja toplinske razgradnje kompozita PE/ER je prikazana na slici 22, a njegove karakteristične značajke u tablici 3.



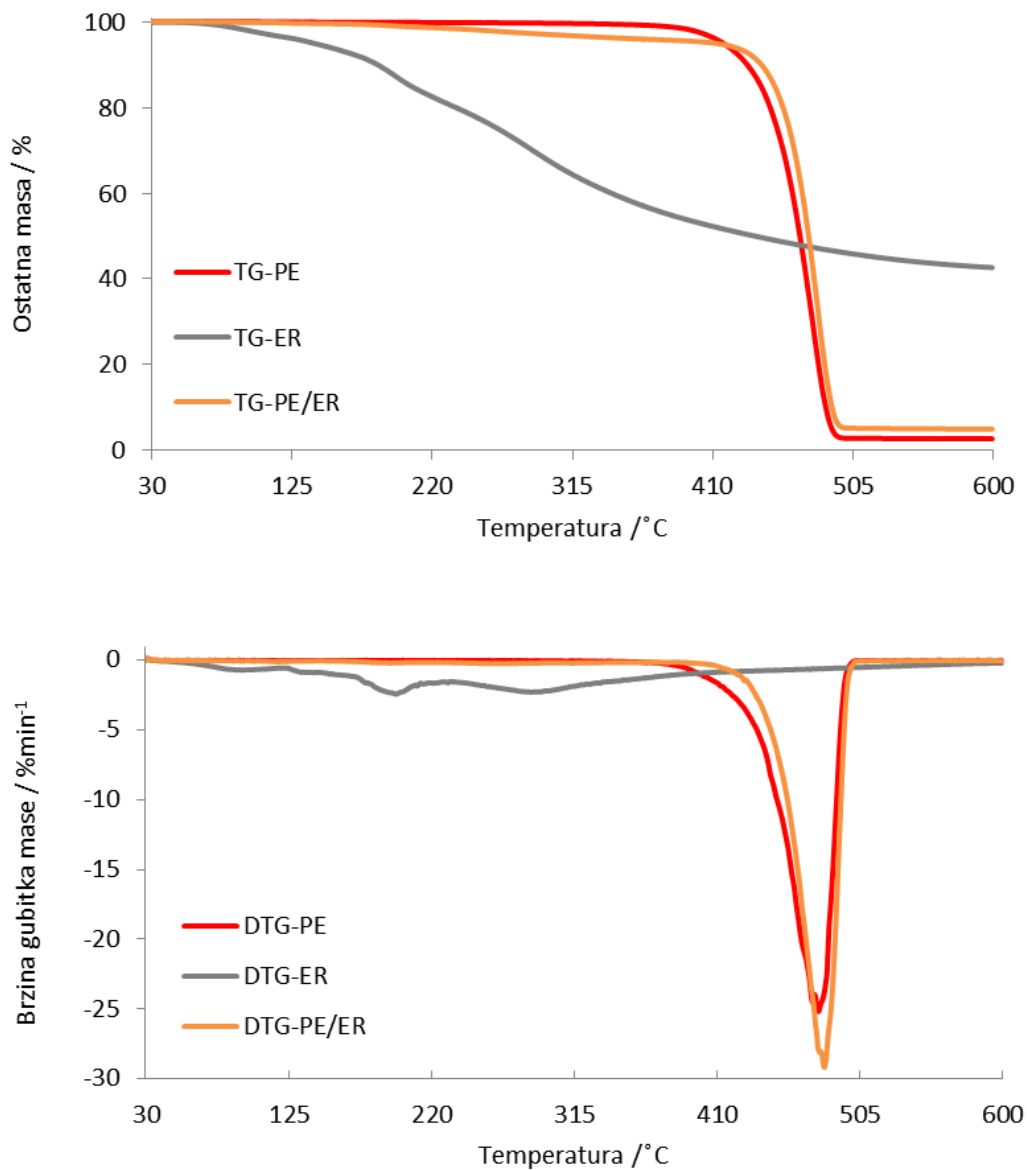
Slika 22. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje kompozita PE/ER



Slika 23. Uvećani prikaz prvog stupnja toplinske razgradnje istraživanih kompozita

Detaljnim uvidom u TG i DTG krivulje može se zaključiti da se toplinska razgradnja kompozita PE/ER odvija u dva stupnja. Uvećani prikaz prvog stupnja toplinske razgradnje kompozita PE/ER prikazan je na slici 23. Jasno su vidljiva tri specifična pika u području 100-300 °C, pri čemu ukupan gubitak mase iznosi 4,2 % (Δm). Obzirom da na TG/DTG krivulji toplinske razgradnje čistog polietilena nije uočen gubitak mase u navedenom području, može se zaključiti da ukupan gubitak mase koji iznosi 4,2 % približno odgovara gubitku vode iz ekstrakta ružmarina (3,6 %).⁵⁵ Drugi stupanj razgradnje započinje pri 457 °C (T_{onset}) sa T_{max} pri 481 °C i ukupnim gubitkom mase od

90,9 % (Δm). Usporedba TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog polietilena, ekstrakta ružmarina i kompozita PE/ER prikazana je na slici 24.



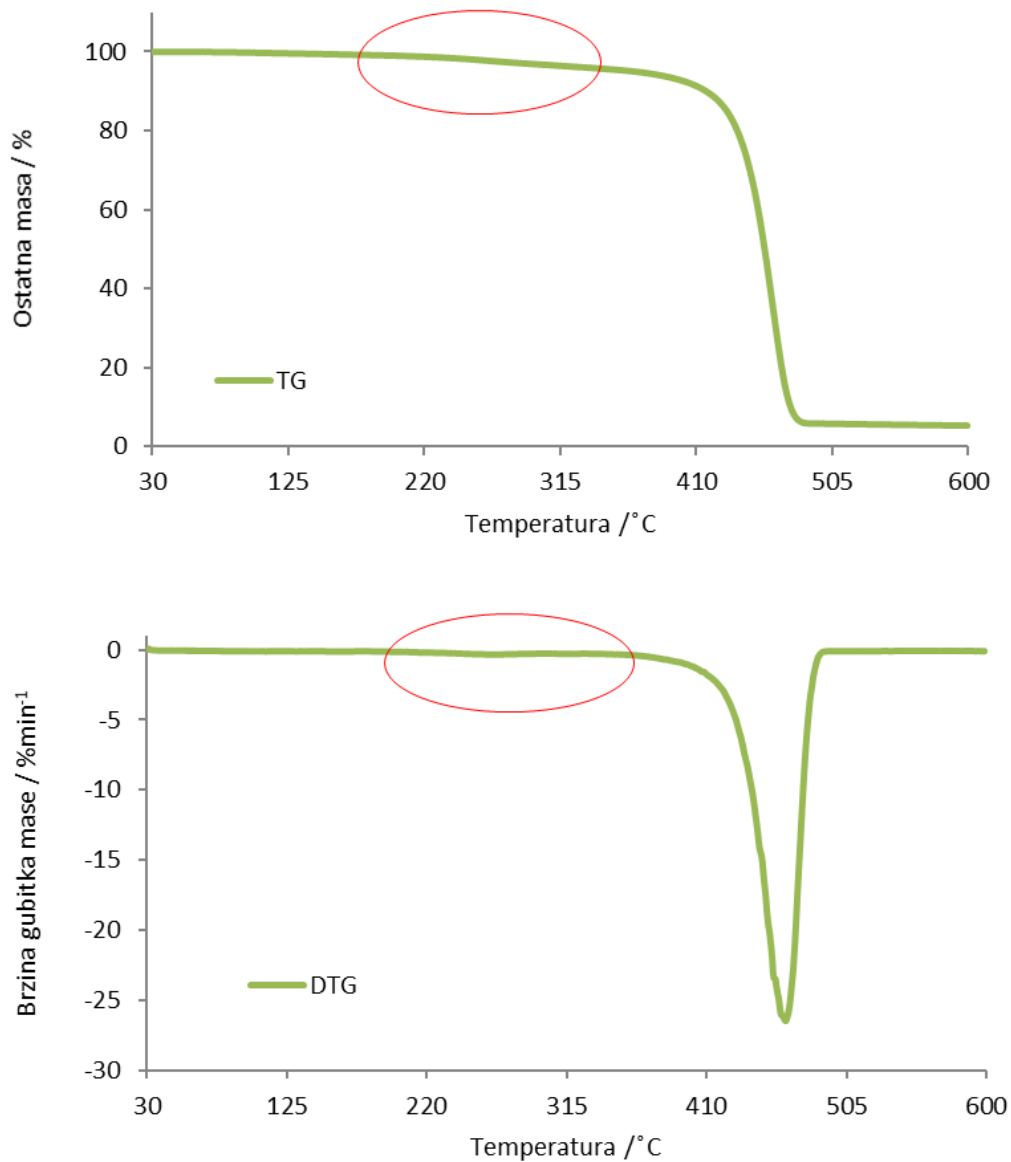
Slika 24. Usporedba TG/DTG krivulja čistog PE-a, ER-a i njihova kompozita PE/ER u struji dušika

Dodatkom ekstrakta ružmarina polimernoj matrici polietilena dolazi do povećanja (T_{max}) i (T_{onset}) čime se može zaključiti da dodatak ekstrakta poboljšava toplinsku postojanost kompozita.

Dobiveni rezultati se podudaraju sa podacima u literaturi u kojoj su Zaharescu i sur.³⁹, ispitivanjem utjecaja dodatka ružmarina polimernoj matrici polietilena visoke

molekulske mase (PE-HMW), zaključili da dodatak ekstrakta poboljšava toplinsku stabilnost kompozita.

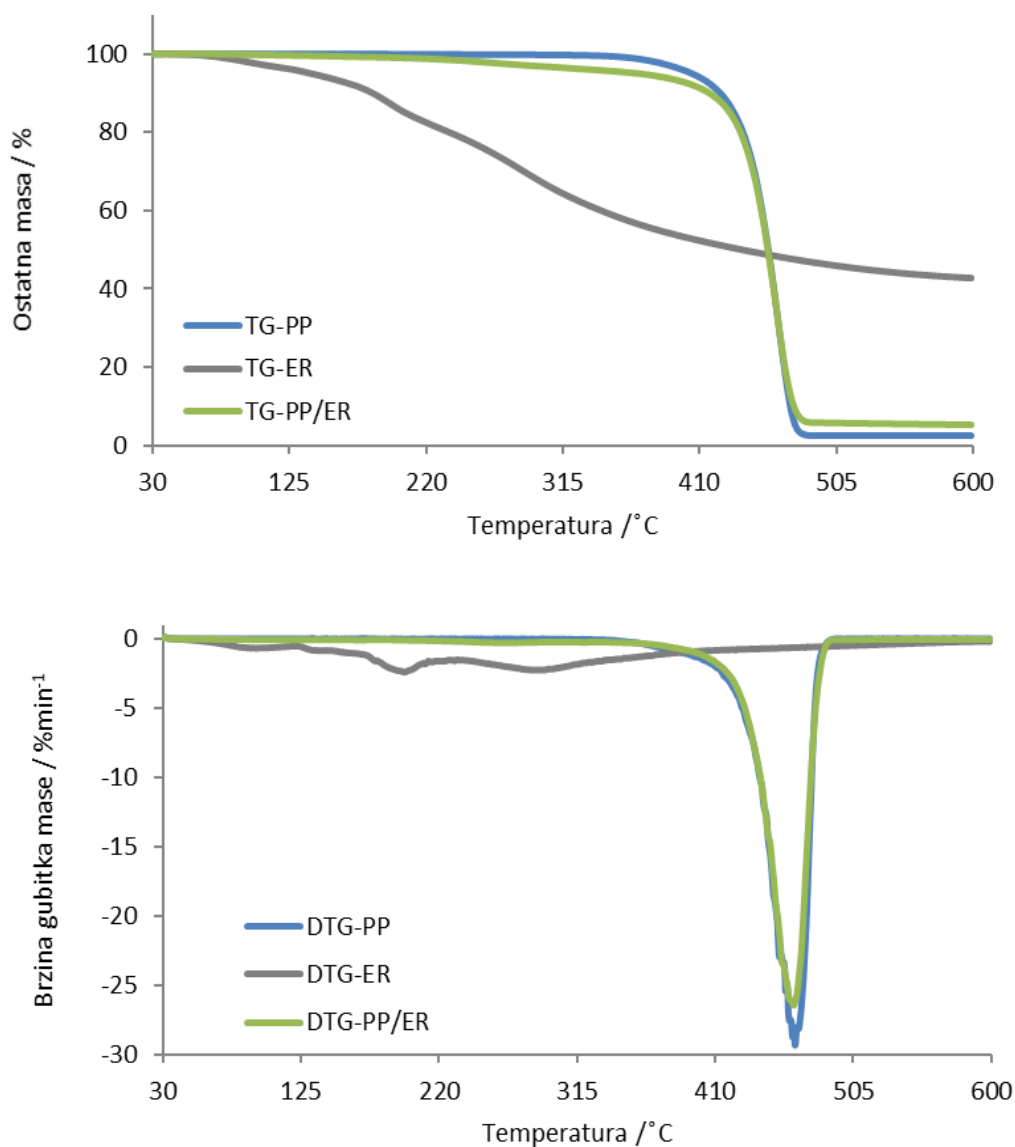
TG i DTG krivulja toplinske razgradnje kompozita PP/ER je prikazana na slici 25, a njegove karakteristične značajke u tablici 3.



Slika 25. TG i DTG krivulja toplinske razgradnje kompozita PP/ER

Uvidom u TG i DTG krivulju može se zaključiti da se toplinska razgradnja kompozita PP/ER odvija u dva stupnja. Uvećani prikaz prvog stupnja toplinske razgradnje kompozita PP/ER prikazan je na slici 23 gdje su vidljivi specifični pikovi u području 100-

300 °C. Ukupan gubitak mase prvog stupnja razgradnje kompozita iznosi 3,8 % (Δm) koji, s obzirom da na TG/DTG krivulji toplinske razgradnje čistog polipropilena nije uočen gubitak mase, odgovara gubitku vode iz ekstrakta ružmarina (3,6 %). Drugi stupanj razgradnje započinje pri 438 °C (T_{onset}) sa T_{max} pri 464 °C i ukupnim gubitkom mase od 91,0 % (Δm).



Slika 26. Usporedba TG/DTG krivulja čistog PP-a, ER-a i njihova kompozita PP/ER u struji dušika

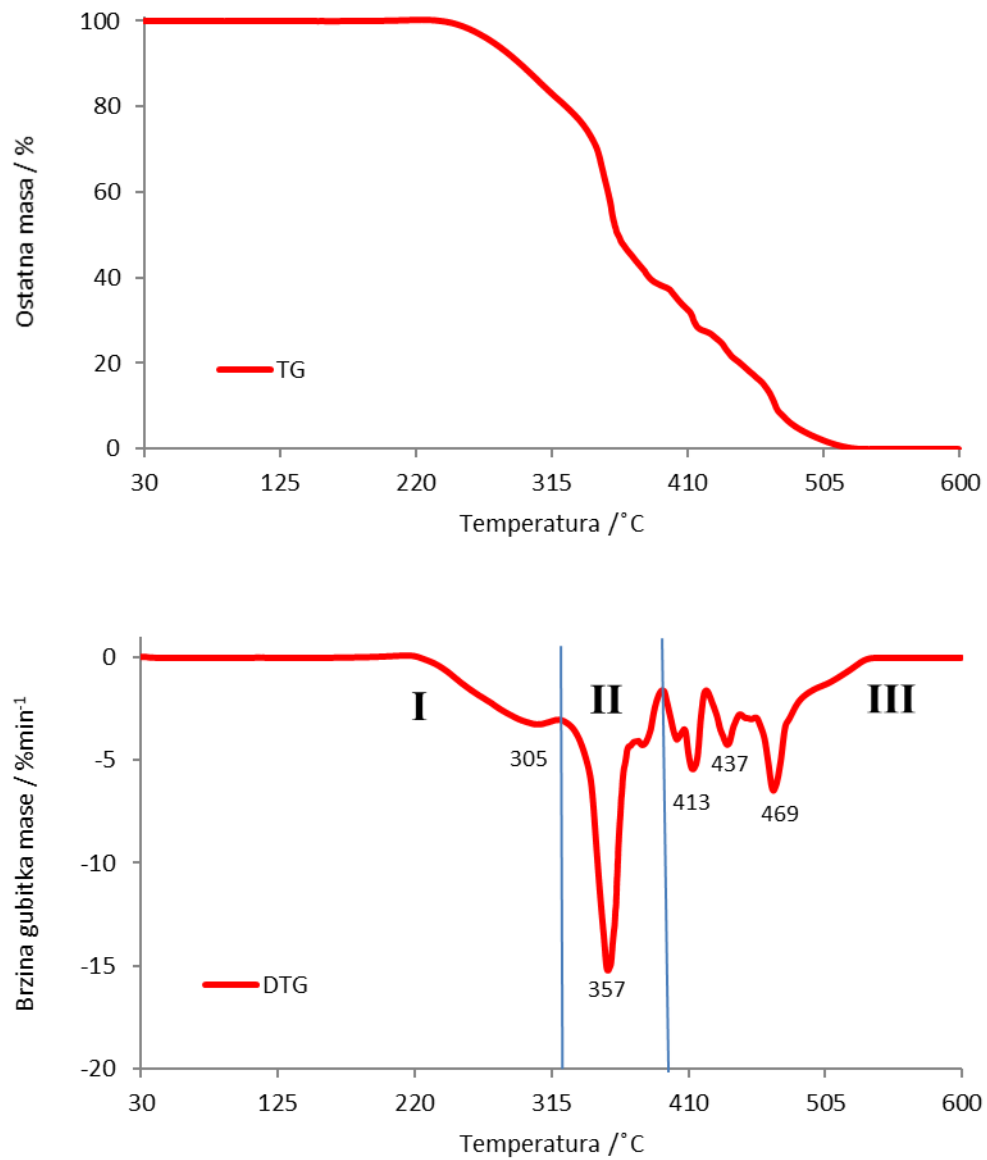
Uvidom u karakteristične značajke termogravimetrijske analize kompozita PP/ER mogu se uočiti približno iste temperature (T_{max}) i (T_{onset}) kao kod čistog polipropilena, čime se

može zaključiti da dodatak ekstrakta ne utječe na toplinsku stabilnost polipropilena. Usporedba TG i DTG krivulja toplinske razgradnje čistog polipropilena, ekstrakta ružmarina i kompozita PP/ER prikazane su na slici 26.

Pregledom dostupne literature nije pronađen niti jedan znanstveni rad koji može pružiti bilo kakve informacije vezane za toplinsku razgradnju kompozita polipropilena s ekstraktom ružmarina. Međutim, provedena je TG analiza kompozitnih filmova polipropilena s drugim ekstraktima, primjerice origana i češnjaka te je zaključeno da se kompoziti razgrađuju kroz dva razgradna stupnja pri čemu prvi odgovara gubitku mase ekstrakta ugrađenog u film polipropilena, odnosno da kompozit pokazuje sličnu toplinsku stabilnost kao i čisti polipropilen.⁴⁷

3.2. Termogravimetrijska razgradnja u struji kisika

TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje čistog polietilena je prikazana slici 27, a njegove karakteristične značajke u tablici 4.

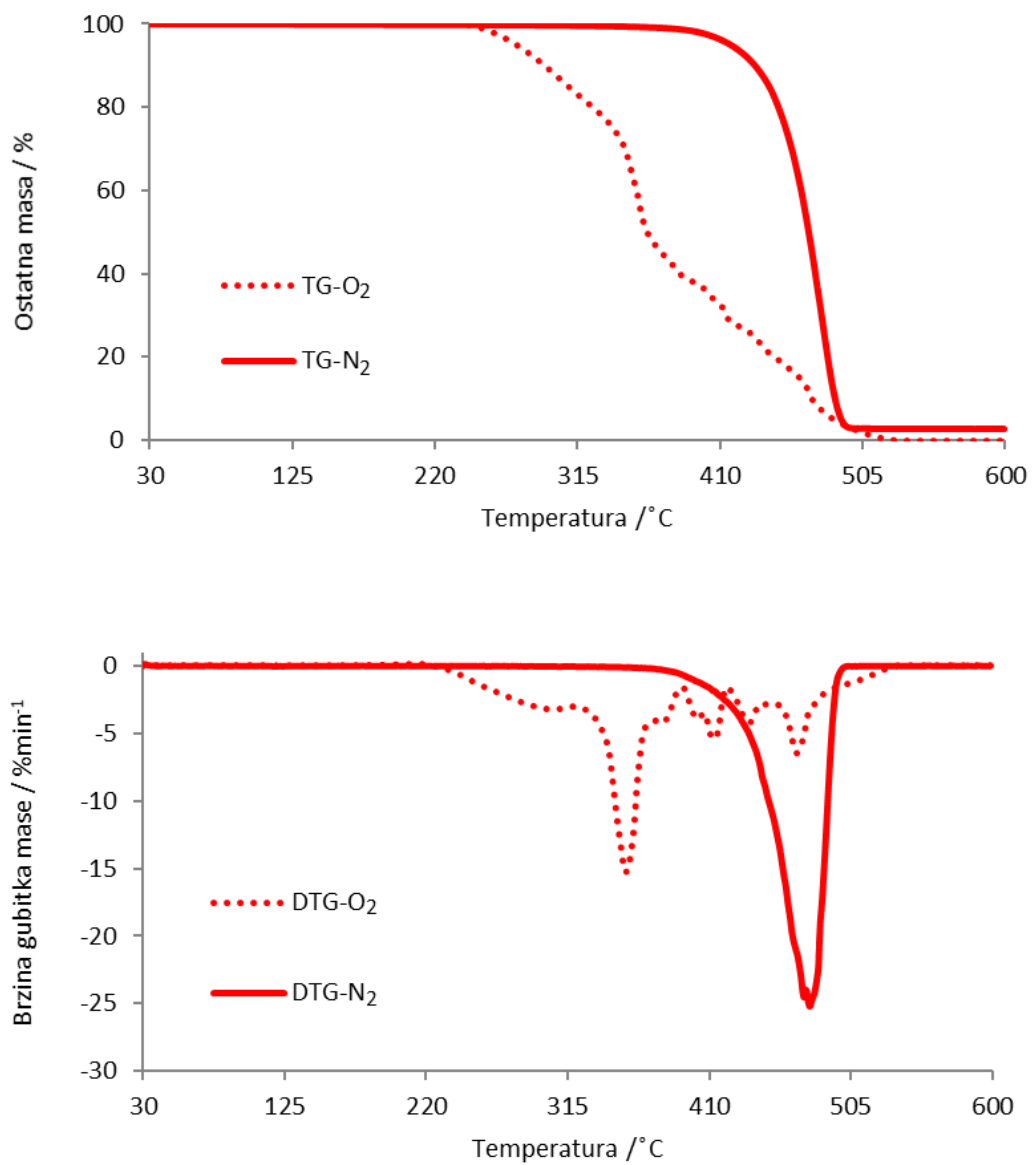


Slika 27. TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje čistog polietilena

Za razliku od toplinske razgradnje, termooksidacijska razgradnja polietilena se odvija kroz tri specifična područja razgradnje. Prvo područje razgradnje se odvija u temperaturnom području od 220 do 320 °C sa početkom razgradnje pri 262°C (T_{onset}) i temperaturom maksimalne brzine razgradnje pri 305 °C (T_{max}). Ukupni gubitak mase nakon prvog područja razgradnje iznosi 18,6 % (Δm) pri čemu nakon razgradnje zaostaje 81,4 % (m_f). Drugo područje razgradnje se odvija u rasponu od 320 do 390 °C uz početak pri 338 °C (T_{onset}) s T_{max} pri 357 °C. Konačna ostatna masa nakon drugog područja razgradnje iznosi 37,9 % (m_f). Treće područje termooksidacijske razgradnje čistog polietilena započinje pri 402 C (T_{onset}) s T_{max} pri 436 °C uz gubitak mase od 37,8 % (Δm). Ostale značajke termooksidacijske razgradnje čistog polietilena su navedene u tablici 4.

Dobiveni rezultati su u skladu s podacima u literaturi u kojoj je termooksidacijska razgradnja polietilena opisana kroz tri razgradna područja pri čemu se prvi stupanj razgradnje pojavljuje na temperaturi oko 220 °C (T_{onset}), drugi oko 320 °C (T_{onset}) i treći u rasponu od 400 °C (T_{onset}) do 475 °C.³⁴

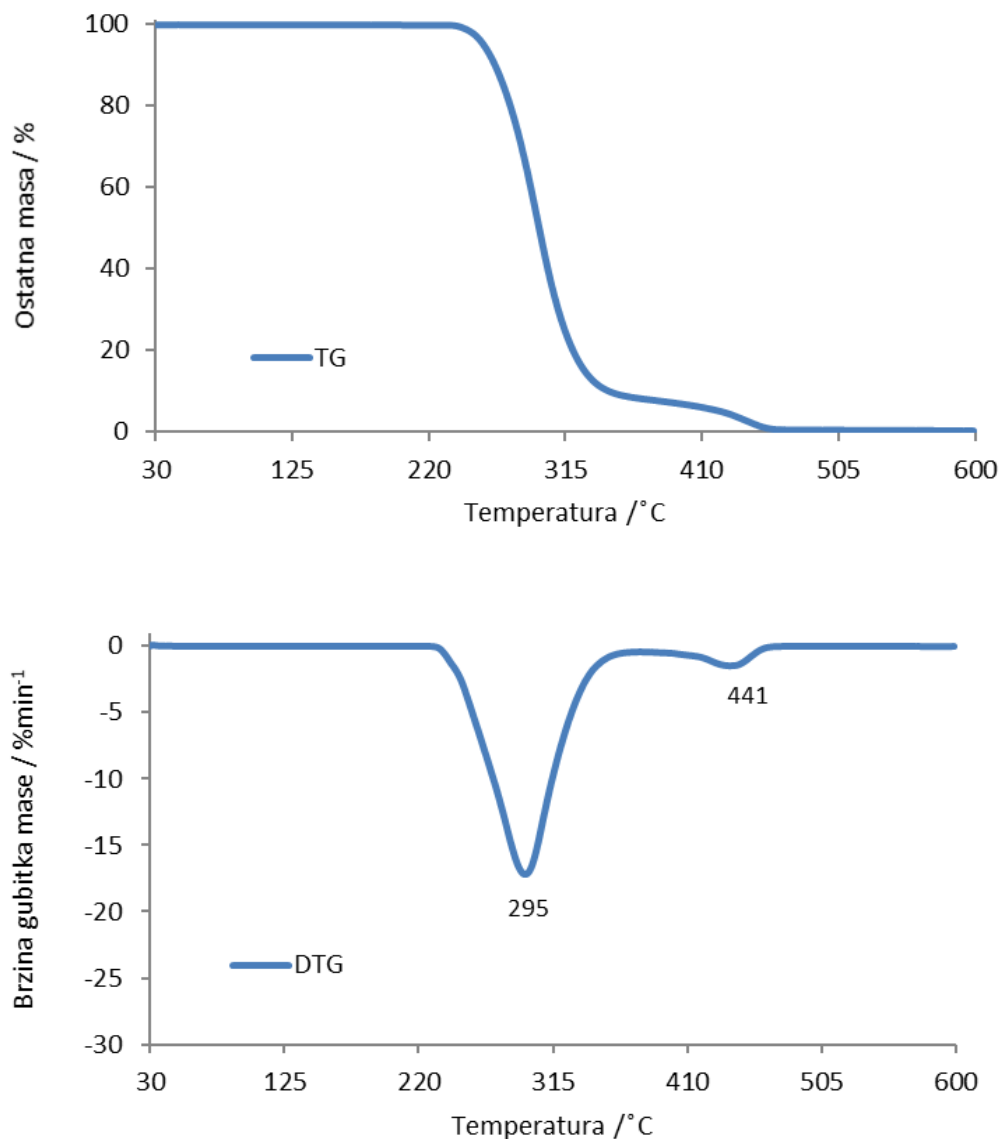
Na slici 28 prikazana je usporedba TG i DTG krivulja čistog polietilena u struji dušika i kisika.



Slika 28. Usporedba čistog polietilena u struji dušika i kisika

U usporedbi sa toplinskom razgradnjom polietilena koja se odvija u jednom stupnju, termooksidacijska razgradnja polietilena se odvija u tri razgradna područja (slika 28) uz potpunu razgradnju polietilena, dok u struji dušika ostatna masa iznosi 2,7 %.

TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje čistog polipropilena je prikazana na slici 29, a njegove karakteristične značajke u tablici 4.

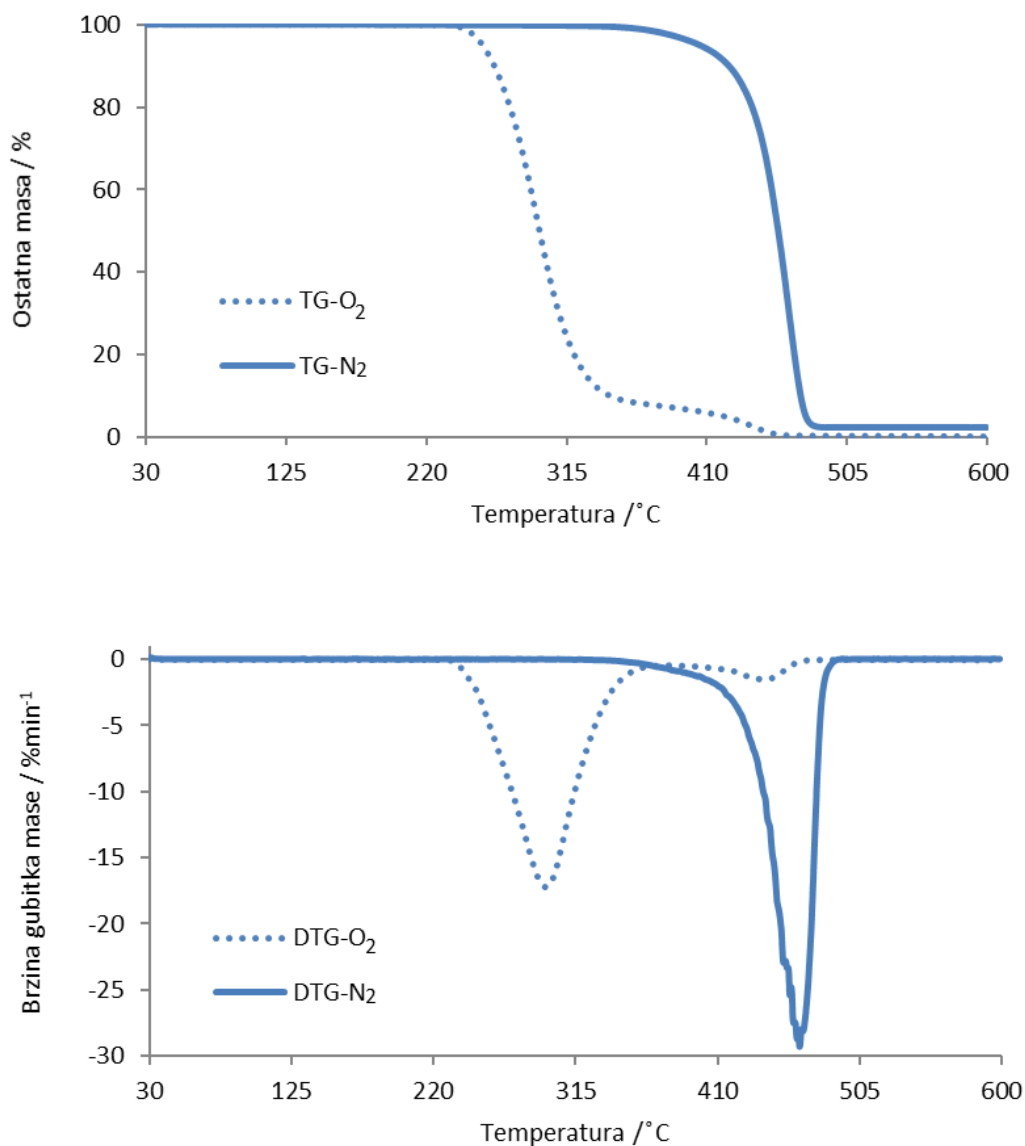


Slika 29. TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje čistog polipropilena

Termooksidacijska razgradnja polipropilena se odvija u dva stupnja u temperaturnom rasponu od 240 °C do 480 °C. Prvi stupanj razgradnje započinje pri 267 °C (T_{onset}) sa maksimalnom brzinom razgradnje pri temperaturi od 295 °C (T_{max}). Ukupan gubitak mase u ovom stupnju iznosi 92,3 % (Δm) uz ostatnu masu od 7,7 % (m_f). Razgradnja u drugom stupnju započinje pri 418 °C (T_{onset}) što odgovara gubitku mase od 7,6 % (Δm) sa vrhuncem brzine razgradnje pri 441 °C (T_{max}) i ostatnom masom od 0,1 % (m_f).

Dobiveni rezultati su u skladu sa podacima u literaturi gdje se termooksidacijska razgradnja polipropilena odvija u dva stupnja pri čemu se prvi stupanj odvija u temperaturnom rasponu od 200 °C (T_{onset}) do 450 °C te drugi stupanj, sa malim gubitkom mase, u rasponu od 450 °C (T_{onset}) do 600 °C.³⁴

Na slici 30 prikazana je usporedba TG i DTG krivulja čistog polipropilena u struji dušika i kisika.

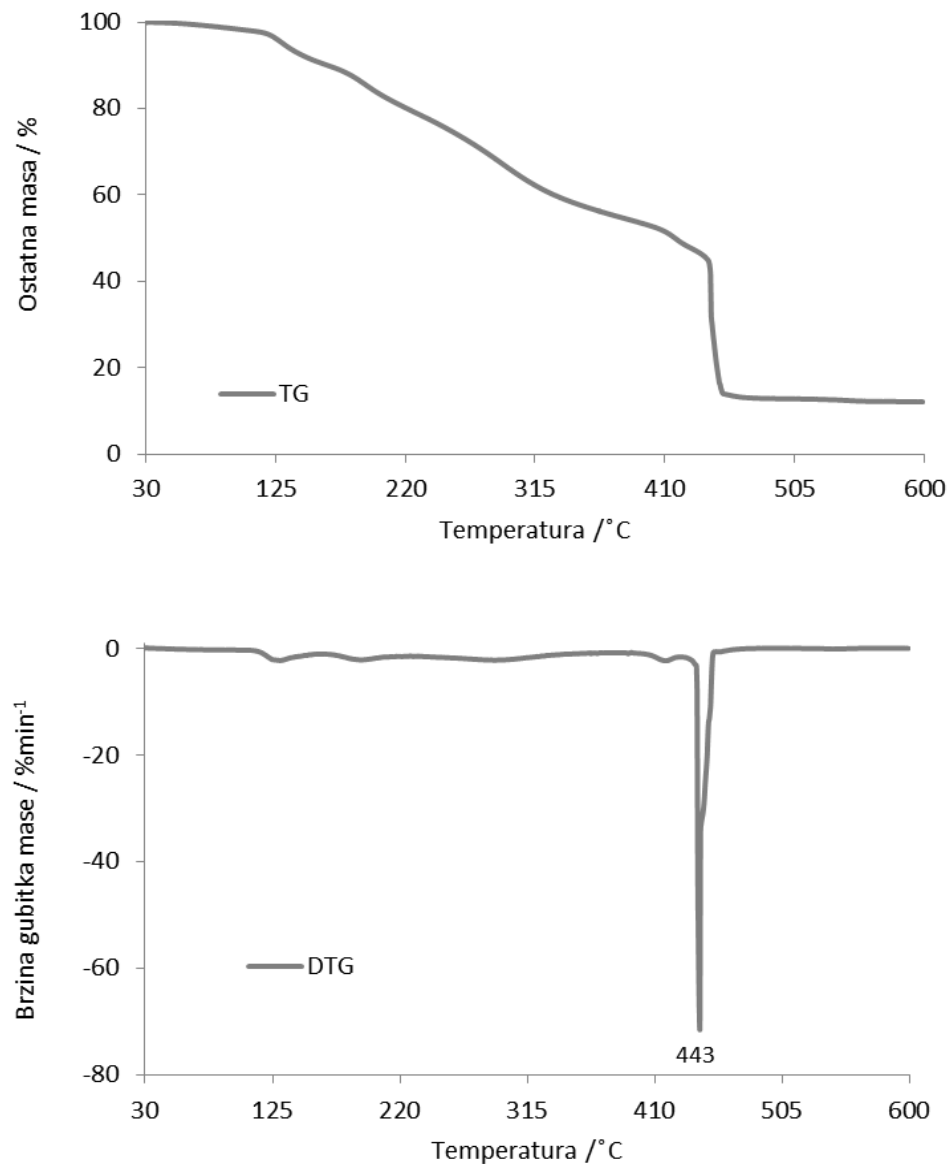


Slika 30. Usporedba čistog polipropilena u struji dušika i kisika

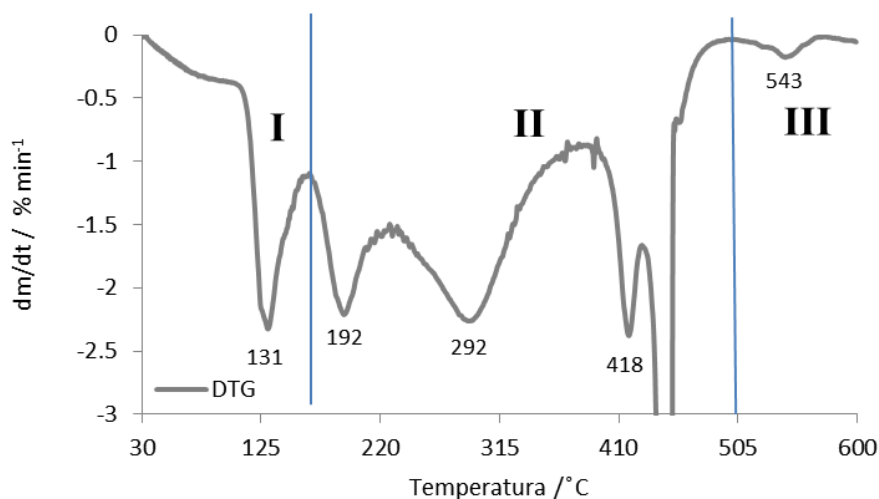
Termooksidacijska razgradnja polipropilena se, u usporedbi sa jednostupanjskom toplinskom razgradnjom, odvija u dva stupnja (slika 30). Uvidom u tablicu 4 može se

uočiti da je konačna ostatna masa nakon termooksidacijske razgradnje polipropilena u iznosu od 0,1 % značajno manja u usporedbi sa ostatnom masom u struji dušika koja iznosi 2,3 %.

TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje ekstrakta ružmarina je prikazana na slici 31 uz detaljan prikaz na slici 32, a njegove karakteristične značajke u tablici 4.



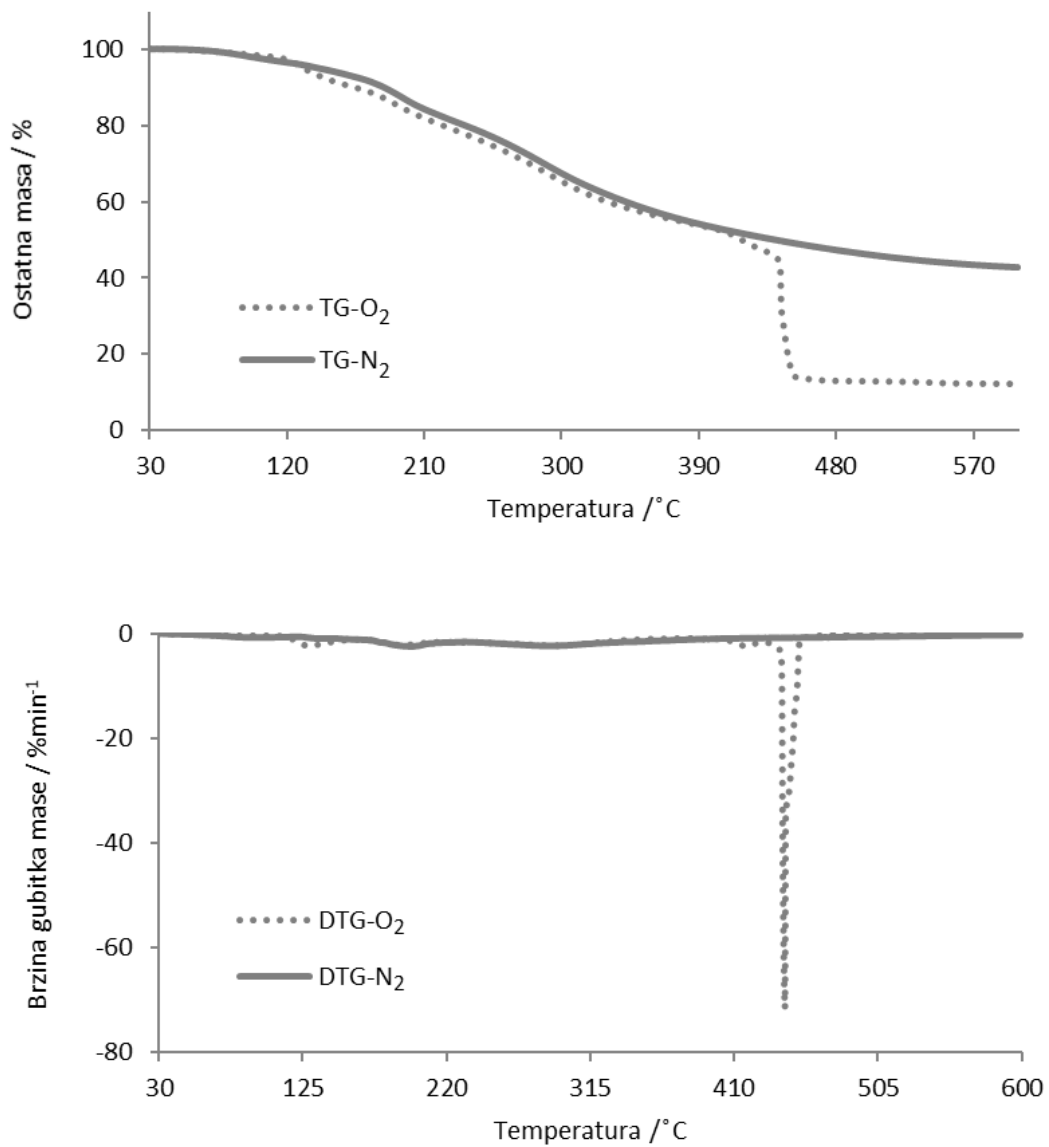
Slika 31. TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje ekstrakta ružmarina



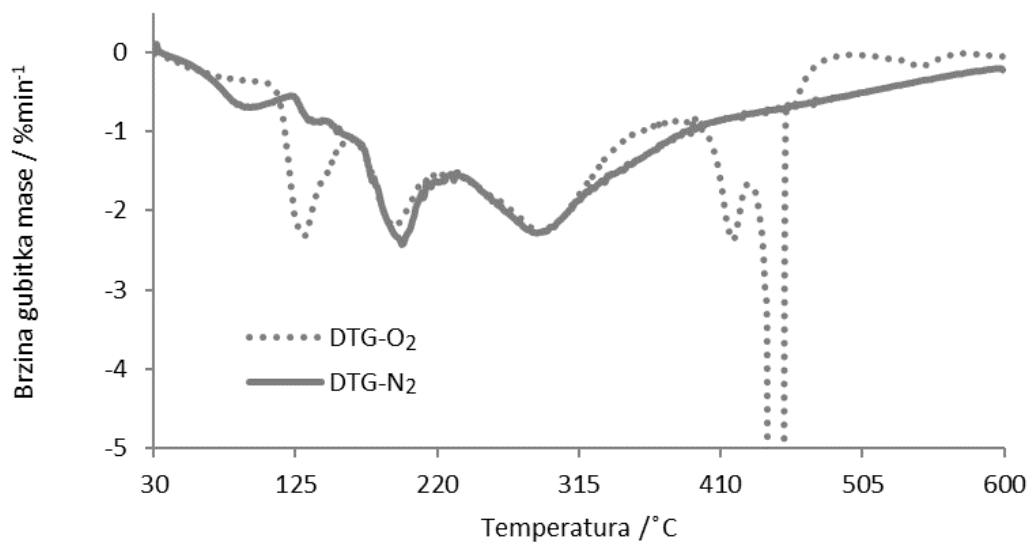
Slika 32. Uvećani prikaz DTG krivulje termooksidacijske razgradnje ekstrakta ružmarina

Na DTG krivulji za ekstrakt ružmarina može se uočiti veliki broj pikova, međutim u skladu sa dostupnom literaturom mogu se grupirati u tri područja razgradnje. Razgradnja započinje pri 113°C (T_{onset}) sa maksimalnom brzinom razgradnje pri temperaturi od 131°C (T_{max}) što se pripisuje isparavanju vlage, tragova etanola i otapala.^{49,55} Gubitak mase u ovom stupnju iznosi 21,1 % (Δm) uz 78,9 % ostatne mase (m_f). Drugo područje razgradnje karakterizira pik pri T_{max} od 443°C i gubitak mase od 66,1 % (Δm) što u literaturi odgovara isparavanju bioaktivnih sastojaka.^{49,55} Treće područje razgradnje započinje pri 532°C (T_{onset}) sa maksimalnom brzinom razgradnje pri temperaturi od 543°C (T_{max}) i gubitak mase od 0,7 % (Δm) što odgovara isparavanju anorganskih spojeva.^{49,55} Ostale značajke termooksidacijske razgradnje ekstrakta su navedene u tablici 4.

Na slikama 33 i 34 je prikazana usporedba TG i DTG krivulja ekstrakta ružmarina u struji dušika i kisika.



Slika 33. Usporedba ekstrakta ružmarina u struji dušika i kisika



Slika 34. Uvećani prikaz ekstrakta ružmarina u struji dušika i kisika

Toplinska i termooksidacijska razgradnja ekstrakta ružmarina se odvija u tri stupnja (slika 33 i 34) pri čemu ostatna masa nakon termooksidacijske razgradnje iznosi 12,1 %, što je značajno manje u odnosu na ostatnu masu nakon toplinske razgradnje koja iznosi 42,6 %.

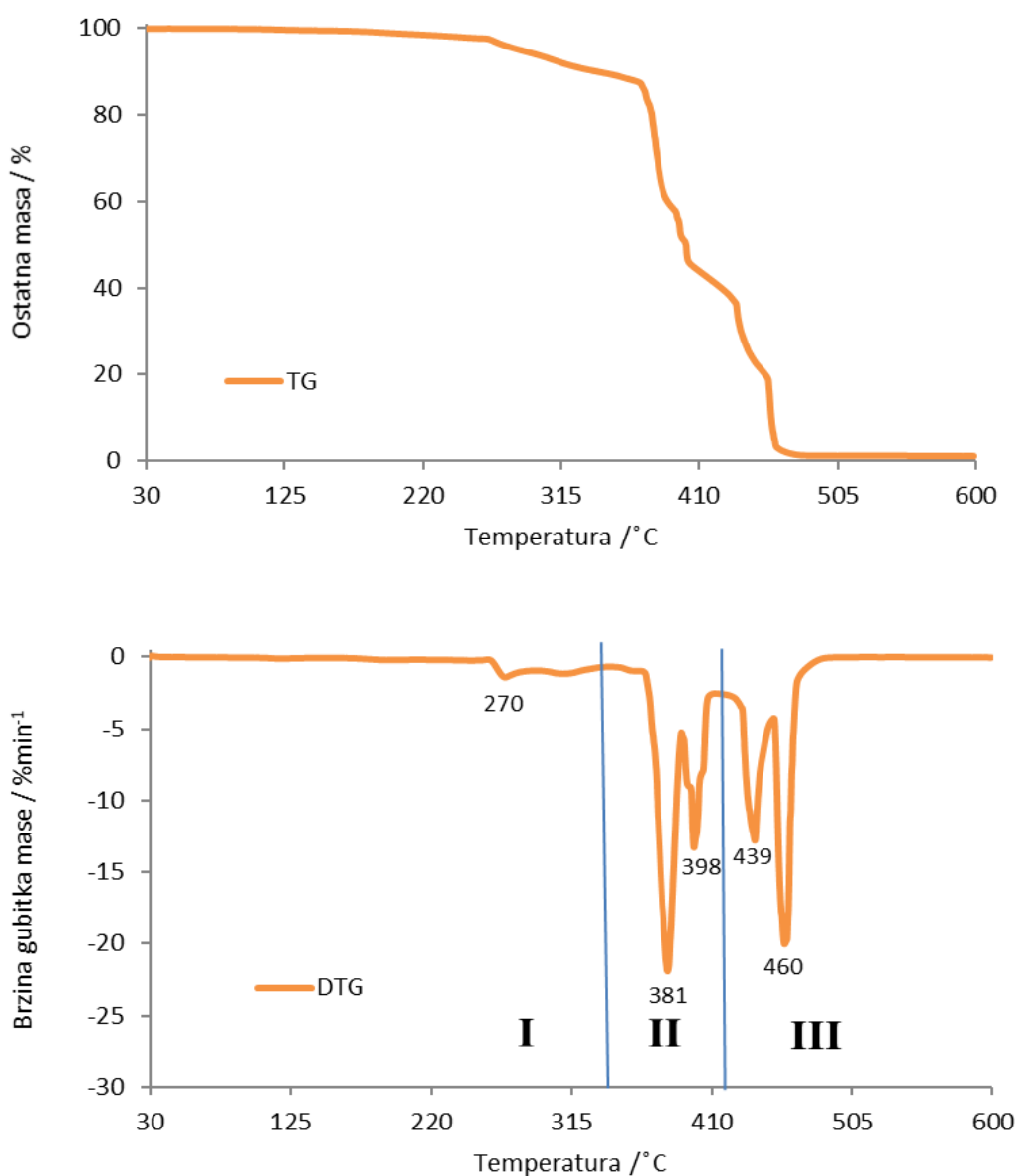
Tablica 4. Karakteristične značajke termogravimetrijske razgradnje polietilena, polipropilena i mješavine navedenih polimera sa ekstraktom ružmarina u struji kisika

| | $T_{5\%}$ (°C) | T_{onset} (°C) | T_{max} (°C) | R_{max} (%min ⁻¹) | Δm (%) | m_f (%) |
|---------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------|--|----------------|-----------|
| Prvi stupanj razgradnje | | | | | | |
| PE | 258 | 262 | 305 | 3,3 | 18,6 | 81,4 |
| PP | 258 | 267 | 295 | 17 | 92,3 | 7,7 |
| ER | 131 | 113 | 131 | 2,0 | 21,1 | 78,9 |
| PE/ER | 288 | 251 | 270 | 1,4 | 9,9 | 90,1 |
| PP/ER* | 266 | 269/324 | 300/328 | 11,9/12,3 | 51,3/43,3 | 48,7/5,8 |
| Drugi stupanj razgradnje | | | | | | |
| PE | - | 338 | 357 | 19,2 | 43,4 | 37,9 |
| PP | - | 418 | 441 | 2 | 7,6 | 0,1 |
| ER** | - | 179/442 | 192/443 | 2,2/69,0 | 11,0/66,1 | 79,0/33,9 |
| PE/ER | - | 371 | 381 | 21,8 | 48,1 | 42,0 |
| PP/ER | - | 416 | 437 | 0,8 | 4,5 | 1,3 |
| Treći stupanj razgradnje | | | | | | |
| PE | - | 402 | 436 | 5,0 | 37,8 | 0 |
| PP | - | - | - | - | - | - |
| ER | - | 532 | 543 | 0,2 | 0,7 | 12,1 |
| PE/ER | - | 453 | 460 | 19,9 | 40,7 | 1,1 |
| PP/ER | - | - | - | - | - | - |

*kompozit PP/ER ima dva karakteristična pika u prvom stupnju termooksidacijske razgradnje

**ekstrakt ima dva karakteristična pika u drugom stupnju termooksidacijske razgradnje

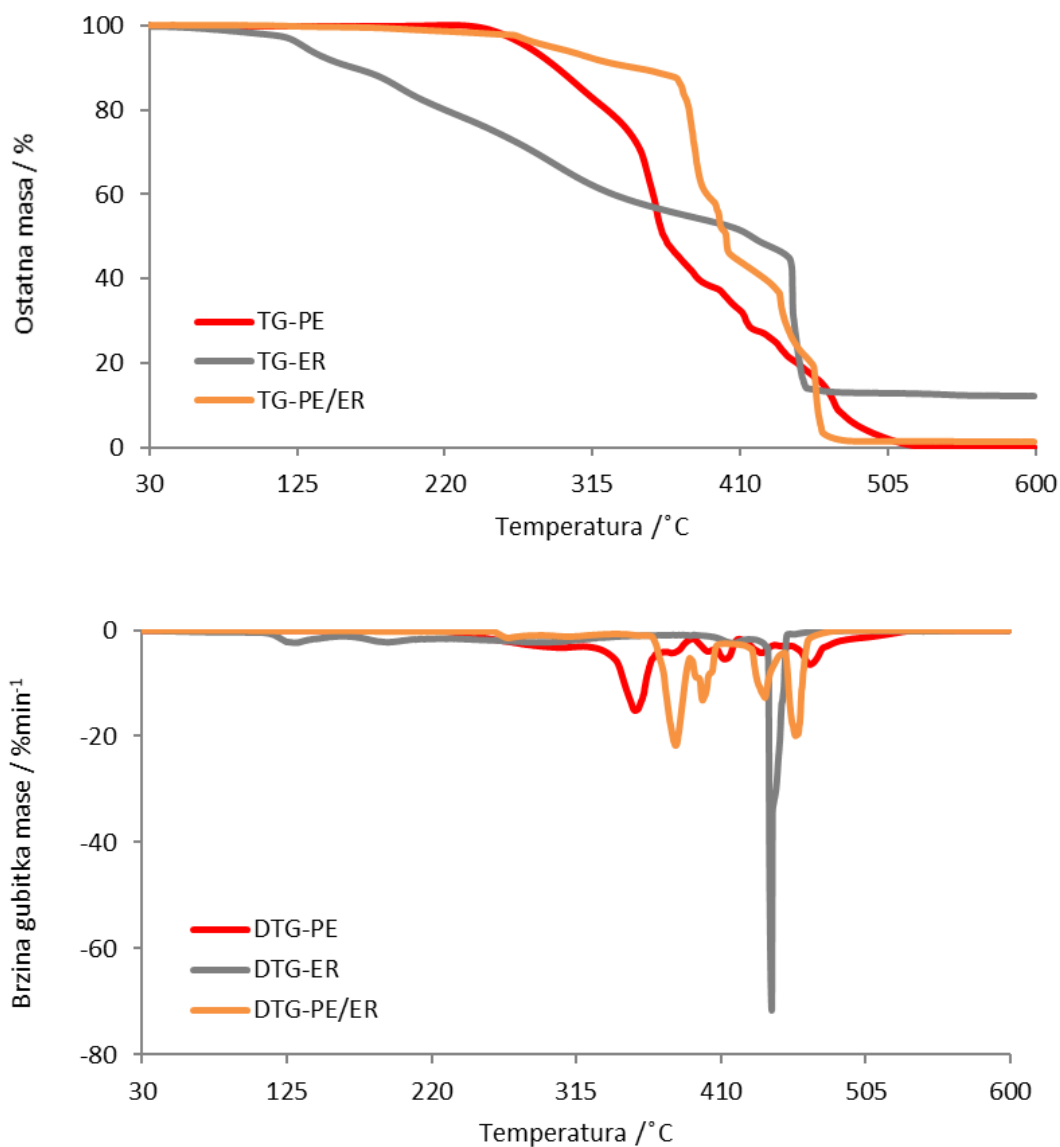
TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje kompozita PE/ER je prikazana na slici 35, a karakteristične značajke u tablici 4.



Slika 35. TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje kompozita PE/ER

Termooksidacijska analiza kompozita polietilena i ekstrakta ružmarina se odvija u tri područja razgradnje. Prvo područje razgradnje se odvija u temperaturnom rasponu od 220 do 330 °C sa početkom razgradnje pri 251°C (T_{onset}) i temperaturom maksimalne brzine razgradnje pri 270°C (T_{max}). Ukupni gubitak mase nakon prvog područja razgradnje iznosi 9,9 % (Δm) pri čemu zaostaje 90,1 % (m_f). Drugo područje razgradnje se odvija u rasponu od 320 do 420°C uz početak pri 371°C (T_{onset}) i T_{max} pri 381°C. Ostatna masa

nakon drugog područja razgradnje iznosi 42,0 % (m_f). Treće područje termooksidacijske razgradnje kompozita započinje pri 453 C (T_{onset}) s T_{max} pri 460 °C uz gubitak mase od 40,7% (Δm) i konačnu ostatnu masu od 1,1 % (m_f). Ostale značajke termooksidacijske razgradnje kompozita PE/ER su navedene u tablici 4.



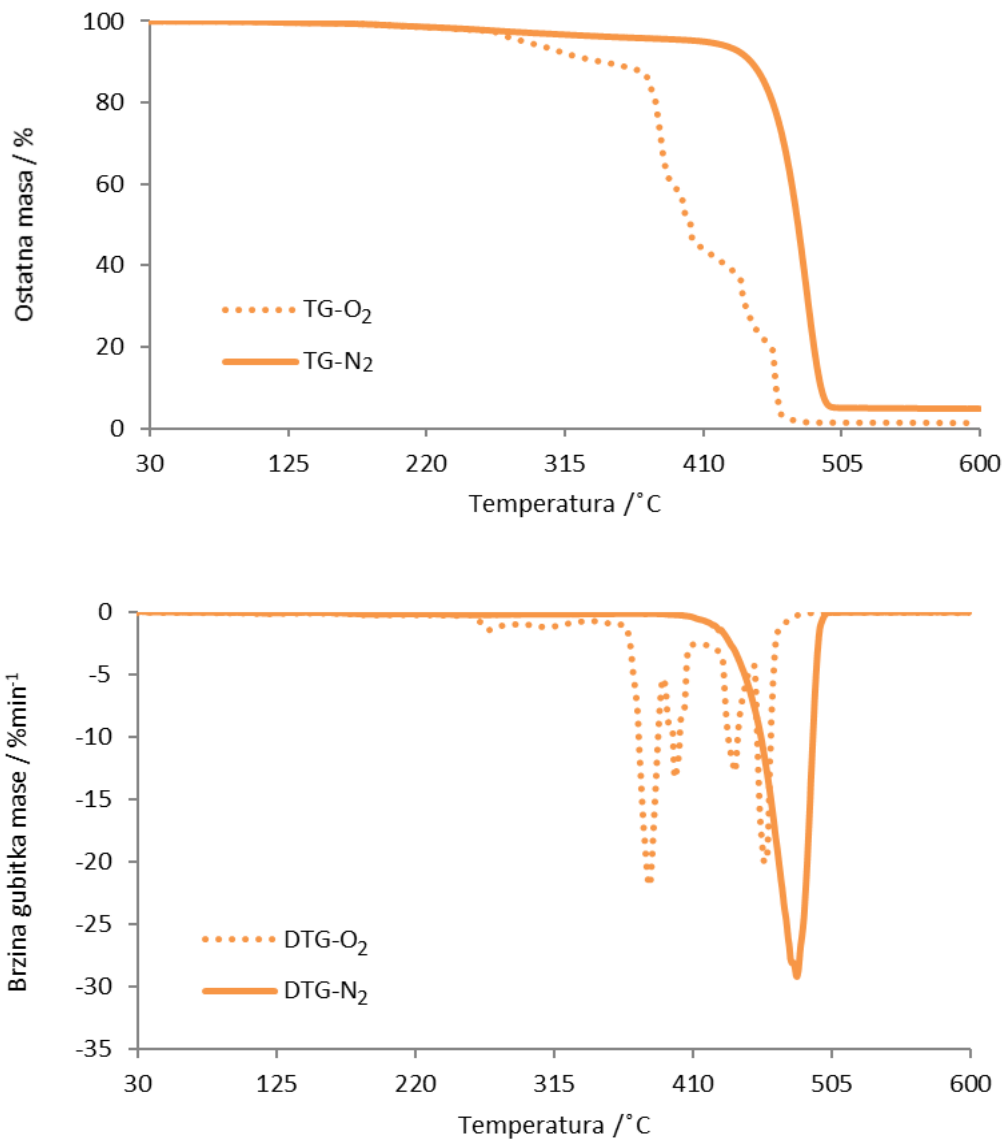
Slika 36. Usporedba TG/DTG krivulja čistog PE-a, ER-a i njihova kompozita PE/ER u struji kisika

Dodatkom ekstrakta ružmarina polimernoj matrici polietilena dolazi do smanjenja karakterističnih temperatura (T_{max}) i (T_{onset}) u prvom području razgradnje, dok u ostala dva područja dolazi do povećanja prethodno navedenih temperatura.

Na slici 36 prikazane su TG i DTG krivulje termooksidacijske razgradnje čistog polietilena, ekstrakta i kompozita PE/ER. Temeljem slike je vidljivo da se čiste komponente i kompozit razgrađuju u tri stupnja. Prvi stupanj razgradnje kompozita temperaturno pripada prvom razgradnom području polietilena i drugom stupnju razgradnje ekstrakta. Također je bitno naglasiti da drugi stupanj razgradnje ekstrakta temperaturno pripada drugom i trećem stupnju razgradnje kompozita.

U postojećoj literaturi nije pronađen niti jedan članak koji može pružiti ikakve informacije vezane za termooksidacijsku razgradnju polietilena i ekstrakta ružmarina. Međutim, istraživani su kompoziti polietilena s dodatkom ostalih prirodnih ekstrakata poput ekstrakata sjemenki maline, sjemenki nara i ružmarina. U navedenoj analizi TG krivulja ne pokazuje značajne razlike u toplinskoj stabilnosti čistog polietilena i polietilena sa dodanim ekstraktima, dok je na temelju DTG krivulje modificirani polietilen toplinski stabilniji od čistog polietilena.⁴²

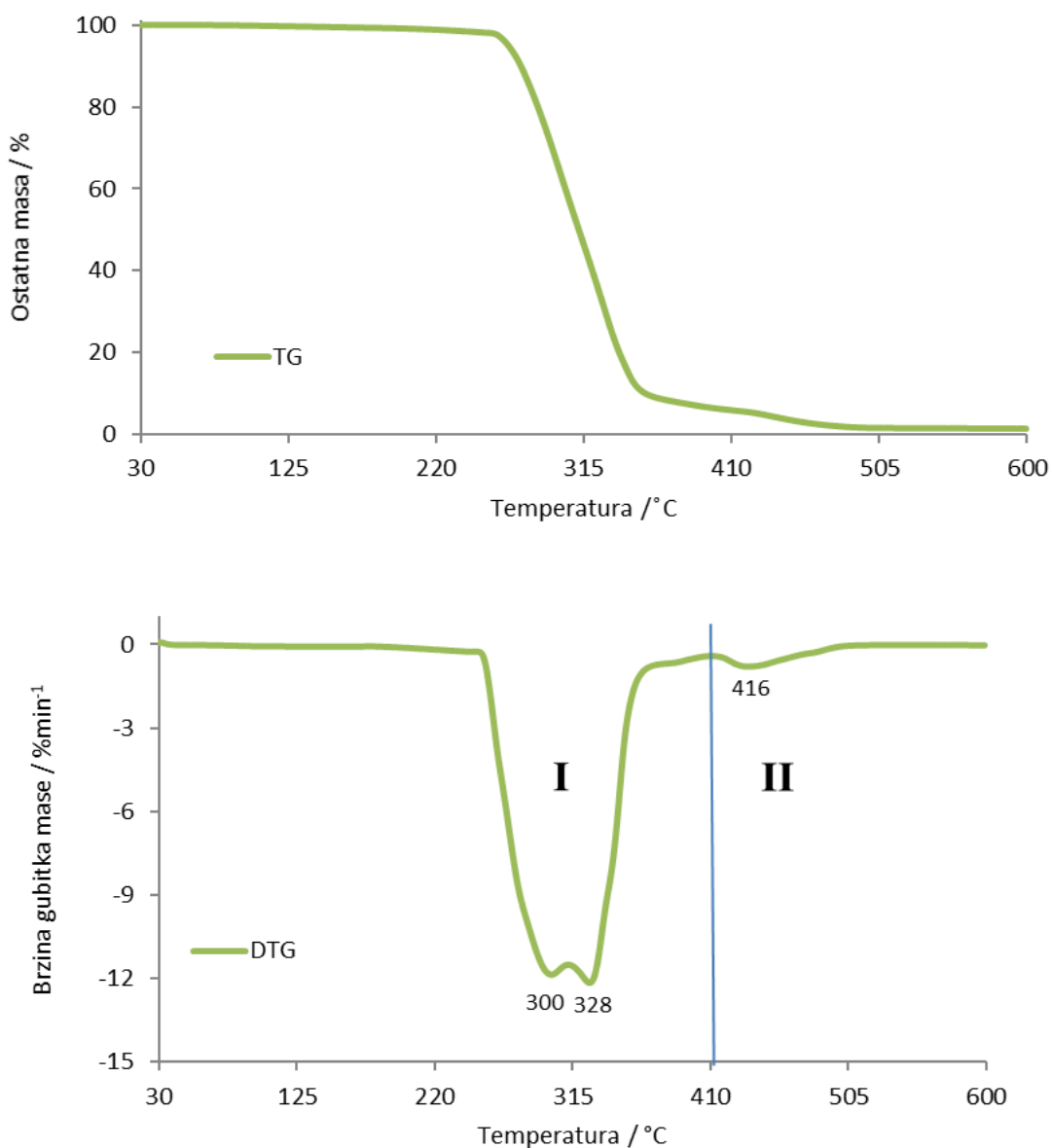
Na slici 37 je prikazana usporedba TG i DTG krivulja kompozita PE/ER u struji dušika i kisika.



Slika 37. Usporedba kompozita PE/ER u struji dušika i kisika

Termooksidacijska razgradnja kompozita PE/ER se odvija u tri razgradna područja dok se toplinska razgradnja kompozita odvija u dva stupnja (slika 37). Konačna ostatna masa nakon termooksidacijske razgradnje kompozita iznosi 1,1 % (m_f) što je značajno manje od ostatne mase nakon toplinske razgradnje u iznosu od 4,9 % (m_f).

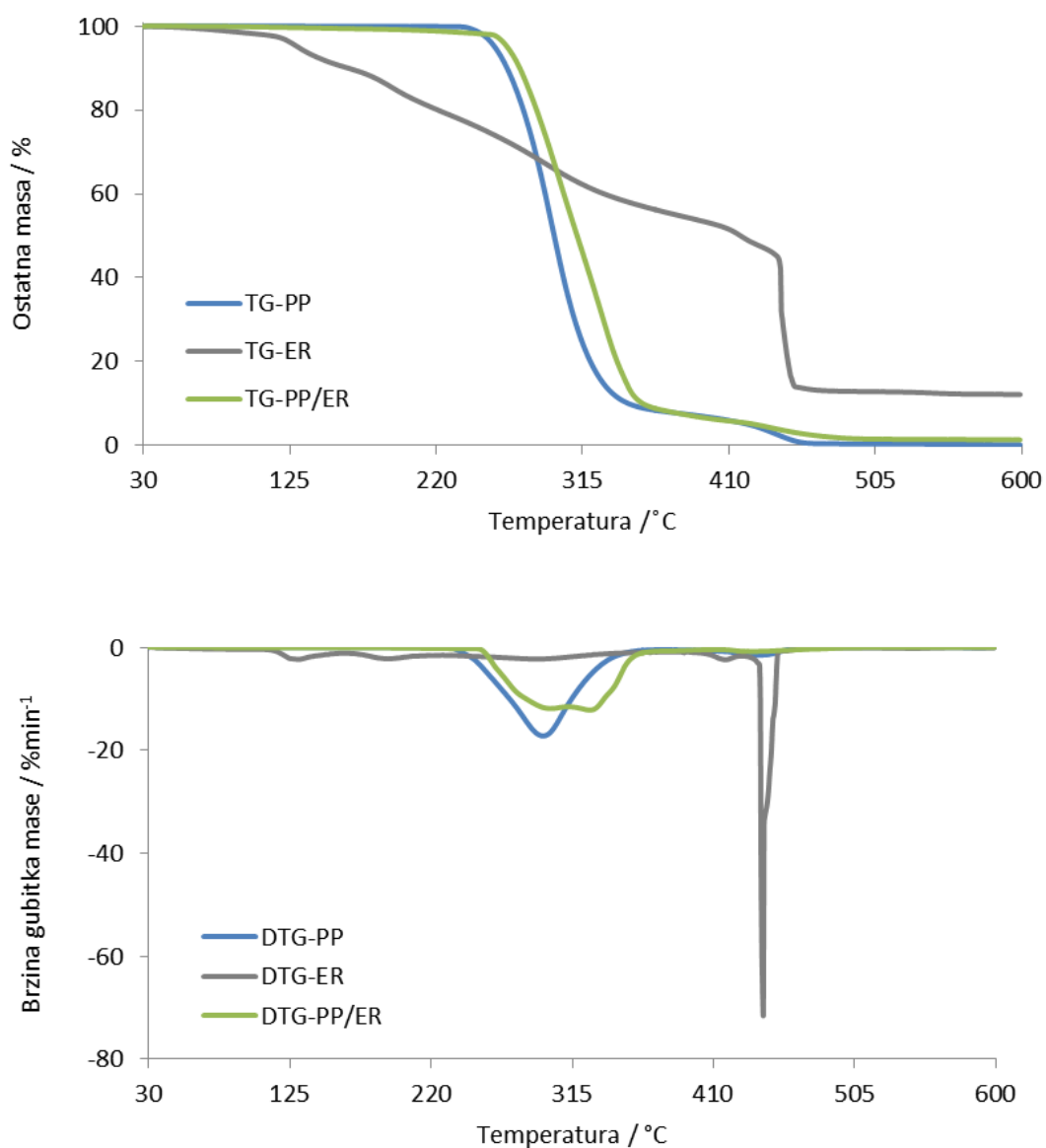
TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje kompozita PP/ER je prikazana na slici 38, a njegove karakteristične značajke u tablici 4.



Slika 38. TG i DTG krivulja termooksidacijske razgradnje kompozita PP/ER

Termooksidacijska razgradnja kompozita polipropilena sa ekstraktom ružmarina se odvija u dva razgradna područja sa tri karakteristična pika. Prvo područje razgradnje se odvija u temperaturnom rasponu od 230 do 410°C sa dva pika temperature maksimalne brzine razgradnje pri 300 i 328 °C (T_{max}) uz početak razgradnje pri 269 °C (T_{onset}). Ukupan gubitak mase nakon prvog područja razgradnje iznosi 51,3 % (Δm) pri čemu nakon

razgradnje zaostaje 48,7 % (m_f). Drugo područje razgradnje započinje pri 416 °C (T_{onset}) sa maksimalnom brzinom razgradnje pri temperaturi od 437 °C (T_{max}). Konačna ostatna masa nakon drugog područja razgradnje iznosi 1,3 % (m_f). Ostale značajke termooksidacijske razgradnje kompozita PP/ER su navedene u tablici 4.



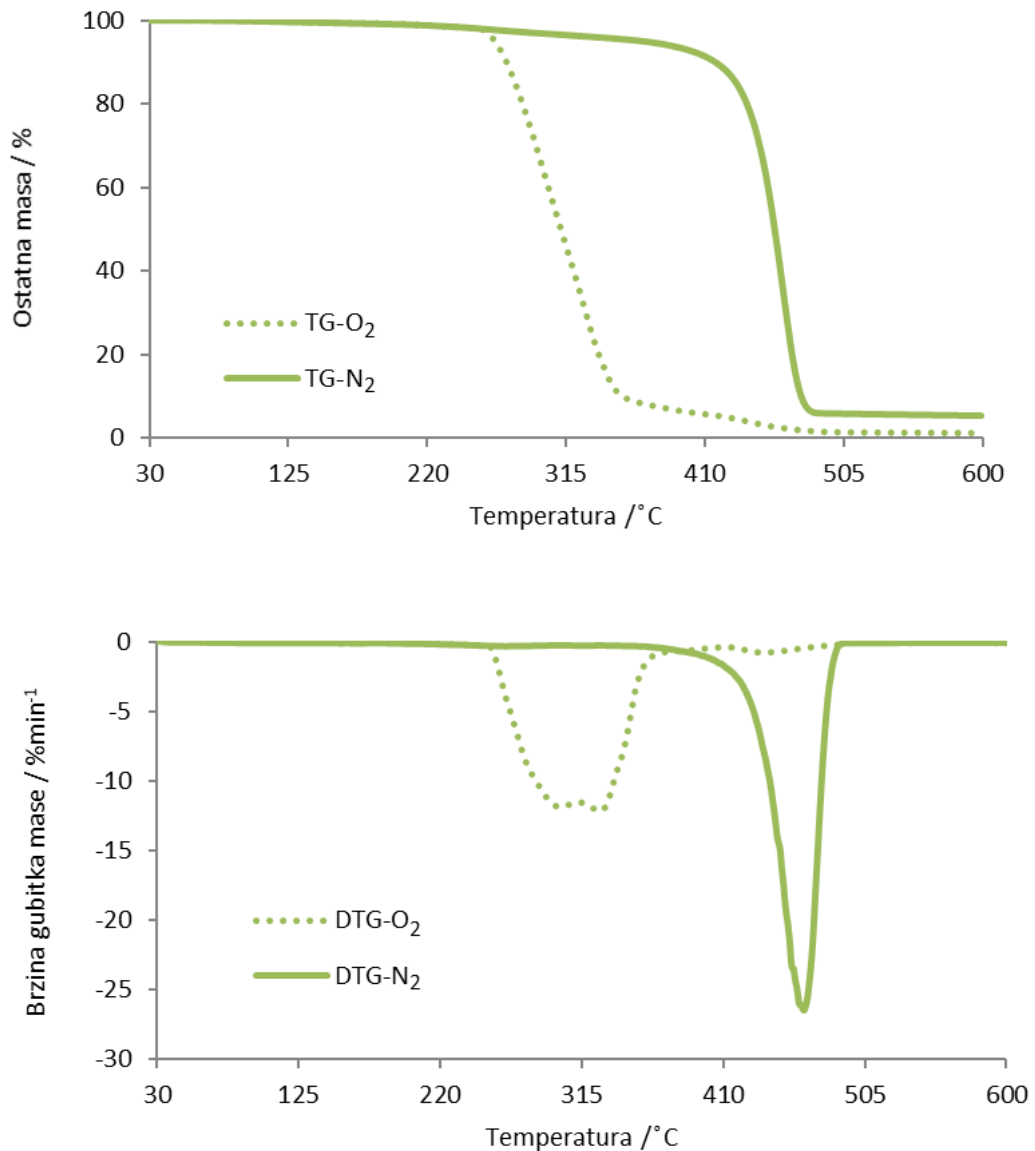
Slika 39. Usporedba TG/DTG krivulja čistog PP-a, ER-a i njihova kompozita PP/ER u struji kisika

Na slici 39 prikazane su TG i DTG krivulje termooksidacijske razgradnje čistog polipropilena, ekstrakta i kompozita PP/ER. Temeljem slike je vidljivo da se polipropilen i kompozit razgrađuju u dva stupnja, dok se ekstrakt razgrađuje u tri stupnja. Prvi stupanj razgradnje kompozita temperaturno pripada prvom razgradnom području polipropilena i drugom stupnju razgradnje ekstrakta. Također je bitno naglasiti da drugi stupanj

razgradnje ekstrakta temperaturno pripada prvom i drugom stupnju razgradnje kompozita. Uvidom u podatke može se uočiti da prvo razgradno područje kompozita ima dva karakteristična pika pri čemu prvi T_{\max} (300 °C) pripada razgradnji ekstrakta u kompozitu, dok drugi (328 °C) pripada razgradnji polipropilena u kompozitu. Dodatkom ekstrakta ružmarina polimernoj matrici polipropilena dolazi do povećanja (T_{\max}) i (T_{onset}) u prvom području razgradnje, dok u drugom području dolazi do smanjenja prethodno navedenih temperatura, odnosno poboljšava se termooksidacijska stabilnost kompozita PP/ER.

U nedostatku postojeće literature kompozita polipropilena i ekstrakta ružmarina, pretražena je literatura vezana za dodatak sličnih ekstrakata polimernoj matrici polipropilena. Na temelju istraživanja dodatka ekstrakta origana i češnjaka polimernoj matrici polipropilena autori su zaključili da dodatak ekstrakata ne utječe na toplinska svojstva polipropilena.⁴⁷ S druge strane, Lopez i sur.⁴⁸ su zaključili da dodatak zelenog čaja poboljšava toplinsku stabilnost polimerne matrice polipropilena..

Na slici 40 je prikazana usporedba TG i DTG krivulja kompozita PP/ER u struji dušika i kisika.



Slika 40. Usporedba kompozita PP/ER u struji dušika i inerta

Termooksidacijska razgradnja kompozita PP/ER se, kao i toplinska razgradnja, odvija u dva stupnja, uz dva karakteristična pika u prvom stupnju razgradnje (slika 40). Konačna ostatna masa nakon termooksidacijske razgradnje kompozita iznosi 1,3 % što je značajno manje od ostatne mase nakon toplinske razgradnje u iznosu od 5,2 %.

4. ZAKLJUČAK

- Provedena je termogravimetrijska analiza čistog polietilena, polipropilena, ekstrakta ružmarina i njihovih kompozita PE/ER i PP/ER u struji dušika i kisika u temperaturnom području od 30 °C do 600 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C min⁻¹.
- Toplinska razgradnja polietilena i polipropilena se odvija u jednom stupnju, dok se ekstrakt ružmarina toplinski razgrađuje u tri stupnja. Kompoziti PE/ER i PP/ER se razgrađuju u dva stupnja pri čemu su u prvom stupnju vidljivi specifični pikovi u području 100-300 °C. Dodatak ekstrakta polimernoj matrici polietilena utječe na poboljšanje toplinske postojanosti kompozita PE/ER, dok dodatak ekstrakta polimernoj matrici polipropilena ne utječe na toplinsku stabilnost kompozita PP/ER, odnosno kompozit pokazuje slična toplinska svojstva kao i čisti polipropilen.
- Termooksidacijska razgradnja polietilena se odvija u tri područja razgradnje, dok se termogravimetrijska razgradnja polipropilena u struji kisika odvija u dva razgradna stupnja. Kao i toplinska, termooksidacijska razgradnja ekstrakta ružmarina se odvija u tri stupnja. Kompozit PE/ER se u struji kisika razgrađuje u tri područja dok se kompozit PP/ER razgrađuje u dva stupnja sa tri karakteristična pika. Dodatak ekstrakta ružmarina poboljšava termooksidacijsku postojanost oba kompozita pri čemu značajnije utječe na polimernu matricu polietilena.

5. LITERATURA

1. J.-W. Han, L. Ruiz-Garcia, J.-P. Qian, X.-T. Yang, Food Packaging: A Comprehensive Review and Future Trends **17** (2018) 860-877, doi: 10.1111/1541-4337.12343.
2. A. Valdés, A. C. Mellinas, M. Ramos, N. Burgos, A. Jiménez, M. C. Garrigós, Use of herbs, spices and their bioactive compounds in active food packaging, RSC Advances **5** (2015) 40324-40335, doi:10.1039/c4ra17286h.
3. D. Piñeros-Hernandez, C. Medina-Jaramillo, A. López-Córdoba, S. Goyanes, Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging, Food Hydrocolloids **63** (2016) 7-18, doi: 10.1016/j.foodhyd.2016.09.034.
4. N. Vrandečić Stipanelov, Ambalaža, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 4-51.
5. T. Kovačić, Struktura i svojstva polimera, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 79-217.
6. URL:https://www.google.com/search?q=coca+cola&rlz=1C1GGRV_enHR753HR753&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiMn9jo1u32AhUVHewKHVB7DvkQ_AUoAXoECAIQAw&biw=1707&bih=781&dpr=0.8 (22.03.2022).
7. Z. Berk, Food process engineering and technology, 3, Academic Press, 2018, San Diego, str. 625-640.
8. K. Tkalec, L. Kozačinski, Ž. Cvrtila, Ambalaža za pakiranje hrane životinjskog podrijetla, Meso **20** (2018) 66-72, doi <https://doi.org/10.31727/m.20.1.1>.
9. B. Andričić, Polimerni materijali, Interna skirpta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2010, str. 35-38.
10. URL:<https://www.statista.com/statistics/1246675/polyethylene-demand-capacity-forecast-worldwide/> (05.09.2022.)
11. Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, 71, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997, str. 440-450.
12. URL:<https://www.spectrumplastics.com/about/technical-resources/let-s-talk-about-peek-and-crystallinity/> (05.09.2022.)
13. L. Shen, J. Haufe, M. K. Patel, Product overview and market projection of emerging biobased plastics, Copernicus Institute for Sustainable Development and Innovation, Utrecht, 2009, str. 113-117.

14. .G. Barić, Proizvodnja, preradba i potrošnja polietilena u Europi, *Polimeri* **29** (2008) 119-123.
15. URL: <https://qapco.com/products/> (14.02.2022.)
16. URL:<https://yesstraws.com/blogs/news/types-of-plastic-plastic-numbers-guide> (14.02.2022.)
17. URL:<https://hr.puntomarineri.com/polypropylene-formula-properties-and-applications/> (16.02.2022.)
18. M. Erceg, L. Kurte, M. Kursan, Utjecaj recikliranja na toplinska svojstva i kinetiku toplinske razgradnje polipropilena, *Polimeri* **32** (2011) 74-80.
19. URL: <https://provprocure.com/polypropylene-pp-products/> (pristup 14.02.2022.)
20. T. Bolumar, D. LaPeña, L. H. Skibsted, V. Orlien, Rosemary and oxygen scavenger in active packaging for prevention of high-pressure induced lipid oxidation in pork patties, *Elsevier Ltd.* **7** (2016) 26-33, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.01.002>.
21. 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 Reports* **2** (2015) 38-50.
22. URL:https://www.google.com/search?q=PAMETNA+AMBALA%C5%BDA+SMART+PACKAGING+Mateja+Jakupi%C4%87,+Matea+Poljan+1,+Krunoslav+Hajdek+2+1Sveu%C4%8Dili%C5%A1te+Sjever,+Sveu%C4%8Dili%C5%A1ni+centar+Koprivnica,+Trg+dr.+%C5%BDarka+Dolinara+1,+Koprivnica,+Hrvatska,+Studentica&rlz=1C1GGRV_enHR753HR753&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwi2o9iYhq5AhW_h_0HHVtSDkcQ_AUoAnoECAEQBA&biw=1707&bih=710&dpr=0.8#imgrc=m659GxAxCi792M (22.06.2022.)
23. G. L. Robertson, *Food packaging: Principles and Practice*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2013, str. 403-412
24. P. R. Salgado, L. Di Giorgio, Y. S. Musso, A. N. Mauri, Recent Developments in Smart Food Packaging Focused on Biobased and Biodegradable Polymers, *Frontiers in Sustainable Food Systems* **5** (2021) 1-30, doi: [10.3389/fsufs.2021.630393](https://doi.org/10.3389/fsufs.2021.630393).
25. M. P. Montero García, M. C. Gómez-Guillén, M. Elvira López-Caballero, G. V. Barbosa-Cánovas, *Edible Films and Coatings Fundamentals and Applications*, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2017, str. 116-118.

26. URL:<https://www.ift.org/news-and-publications/food-technologymagazine/issues/2020/october/columns/packaging-antimicrobial-packaging-on-the-rise-again> (22.06.2022)
27. T. I. Radusin, M. M. Škrinjar, I. S. Čabarkapa, B. M. Pilić, A. R. Novaković, N. M. Hromiš, Actual and future trends in antimicrobial food packaging, *Agro Food industry Hi-Tech* **24** (2013) 44-48.
28. B. K. Tiwari, V. P. Valdramidis, C. P. O' Donnell, K. Muthukumarappan, P. Bourke, P. J. Cullen, Application of Natural Antimicrobials for Food Preservation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **57** (2009) 5987-6000, doi: 10.1021/jf900668n.
29. G. Nieto, G. Ros, J. Castillo, Antioxidant and Antimicrobial Properties of Rosemary (*Rosmarinus officinalis*, L.): A Review. *Medicines* **5** (2018) 98-100, doi: 10.3390/medicines5030098
30. M. Erceg, *Struktura i svojstva polimera, priručnik za laboratorijske vježbe*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2015, str. 83-93.
31. N. Stipanelov. Vrandečić, M. Jakić, *Premazi*, interna skripta, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021, str. 32-34.
32. P. J. Henies, *Thermal Methods of Analysis*, Chapman & Hall, Glasgow, 1995, str. 22-62.
33. M. Kutz, *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, Elsevier Inc, Oxford, 2018, str. 185-190
34. J. D. Peterson, S. Vyazovkin, C. A. Wight, Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene), *Macromolecular Chemistry and Physics* **202** (2001) 775-784, doi: 10.1002/1521-3935(20010301)202:6<775::aid-macp775>3.0.co;2-g.
35. A. Hoff, S. Jacobsson, Thermo-oxidative degradation of low-density polyethylene close to industrial processing conditions, *Journal of Applied Polymer Science* **26** (1981) 3409-3423, doi: 10.1002/app.1981.070261020.
36. H. Frostling, A. Hoff, S. Jacobsson, P. Pfaffli, S. Vainiotalo, A. Zitting, Analytical, occupational and toxicologic aspects of the degradation products of polypropylene plastics, *Scand J Work Environ Health* **10** (1984) 163-169, doi: 10.5271/sjweh.2347.
37. K. Doudin, S. Al-Malaika, H.H. Sheena, V. Tverezovskiy, P. Fowle, New genre of antioxidants from renewable natural resources: Synthesis and

- characterisation of rosemary plant-derived antioxidants and their performance in polyolefins, *Polymer Degradation and Stability* (2016) 1-9. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.030.
38. Z. Dong, F. Xu, I. Ahmed, Z. Li, H. Lin, Characterization and preservation performance of active polyethylene films containing rosemary and cinnamon essential oils for Pacific white shrimp packaging, *Food Control*, (2018) 37-46, doi: 10.1016/j.foodcont.2018.04.052.
 39. T. Zaharescu, S. Jipa, D. A. Maris, M. Maris, W. Kappel, Effect of rosemary extract on the radiation stability of UHMWPE, *e-Polymers* **149** (2009) 1-7, doi: 10.1515/epoly.2009.9.1.1772.
 40. 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 Effect on the Properties of Polylactid Acid-Based Materials, *Materials* **11** (2018) 15-29, doi:10.3390/ma11101825.
 41. D. Liu, H. Li, L. Jiang, Y. Chuan, M. Yuan, H. Chen, Characterization of active packaging films made from poly(lactic acid)/poly(trimethylene carbonate) incorporated with oregano essential oil, *Molecules* **21** (2016) 5-11, doi: 10.3390/molecules21060695.
 42. M. Ordon, M. Zdanowicz, P. Nawrotek, X. Stachurska, M. Mizielińska, Polyethylene Films Containing Plant Extracts in the Polymer Matrix as Antibacterial and Antiviral Materials, *International Journal of Molecular Sciences* **22** (2021) 1-16, doi: 10.3390/ijms222413438.
 43. O. E. Coban, E. Ozpolat, The effects of different concentrations of rosemary (*Rosmarinus Officinalis*) extracts on the shelf life of hot-smoked and vacuum packed *Luciobarbus Esocinus* Fillets, *Journal of Food Processing and Preservation* **37** (2013) 269-274, doi:10.1111/j.1745-4549.2011.00645.x .
 44. P. O. Yildiz, Effect of essential oils and packaging on hot smoked rainbow trout during storage, *Journal of Food Processing and Preservation* **39** (2015) 806-815, doi:10.1111/jfpp.12291.
 45. A. M. Musuc, M. Doni, V. T. Popa, Microcalorimetric Characterization of Polymer Composites Biodegradability, *Engineering Proceedings* **19** (2022) 1-5, doi: 10.3390/ECP2022-12664.
 46. 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 of Thermal Analysis and Calorimetry (2013) 1-9, doi: 10.1007/s10973-012-2909-y.

47. M. Llana-Ruiz-Cabello, S. Pichardo, J.M. Bermudez, A. Baños, J. J. Ariza, E. Guillamón, A. M. Cameán, Characterisation and antimicrobial activity of active polypropylene films containing oregano essential oil and Allium extract to be used in packaging for meat products, Food Aditives & Contaminants: Part A **5** (2018) 782-791, doi: 10.1080/19440049.2017.1422282.
48. C. López de Dicastillo, M. del M. Castro-López, J. M. López-Vilariño, M. V. González-Rodríguez, Immobilization of green tea extract on polypropylene films to control the antioxidant activity in food packaging, Food Research International **53** (2013) 522-528, doi: 10.1016/j.foodres.2013.05.022.
49. A. K. Antosik, U. Kowalska, M. Stobińska, P. Dzieciol, M. Pieczykolan, K. Kozłowska, S. Bartkowiak, Development and Characterization of Bioactive Polypropylene Films for Food Packaging Applications, Polymers **13** (2021) 3-14, doi: 10.3390/polym13203478.
50. Q. Zheng, J. Fan, Antioxidation of Rosemary in Polypropylene, DEStech Transactions on Engineering and Technology Research (2018) 458-462, doi: 10.12783/dtetr/amee2018/25367.
51. S. M. Balegh, S. A. Y. Ardakani, Antimicrobial and antioxidant effects of Polypropylene films containing Myrtle and Rosemary extract on mayonnaise packaging, Journal of food science and technology **16** (2020) 113-126, doi: 10.29252/fsct.16.12
52. I. Naletilić, Priprema i karakterizacija polimernog ambalažnog filma s dodatkom ekstrakta ružmarina, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-Tehnološki fakultet Split, 2020.
53. URL:<https://www.perkinelmer.com/product/tga-8000-analyzer-includingautosampler-n5320011> (25.07.2022.)
54. Q. Liu, Y. Zhang, W. Jiao, L. Zhang, Study of the thermal behavior of rosemary extract and its temperature-related antioxidant effect on chicken fat, Journal of Food Processing and Preservation. **46** (2022) 3-4, doi: 10.1111/jfpp.16793.
55. A. M. T. M. Cordeiro, M. L. Medeiros, N. A. Santos, L. E. B. Soledade, L. F. B. L. Pontes, A. L. Souza, A. G Souza, Rosemary (*Rosmarinus officinalis L.*) extract,

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry **113** (2012) 889-895, doi:
10.1007/s10973-012-2778-4.