

UTJECAJ BIOADITIVA NA SVOJSTVA AMBALAŽNOG MATERIJALA

BIOADDITIVE INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF PACKAGING MATERIALS

Anita Ptiček Siročić¹, Marko Omazić, Zlata Hrnjak-Murgić²

¹ Geotehnički fakultet, Hallerova aleja 7, 42000 Varaždin, Hrvatska, anitaps@gfv.hr

² Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Marulićev trg 19, 10000 Zagreb, Hrvatska, zhrnjak@fkit.hr
omazic.89@gmail.com

Sažetak: U ovom su radu ispitivani uzorci ambalažnih polietilenskih (PE-LD) filmova kojima su dodani različiti prirodni konzer-vansi (cimet, zeleni čaj, ružmarin i đumbir). PE-LD filmovi dobiveni su prešanjem na hidrauličnoj preši Dake pri 120 °C. Toplinska stabilnost uzoraka praćena je termogravimetrijskom analizom (TGA) u struji dušika (protok 100 ml/min) kod brzine zagrijavanja od 10 °C/min u temperaturnom intervalu od 25 do 600 °C. Uzorcima su određena mehanička svojstva (prekidna čvrstoća i prekidno istezanje) te je ispitana njihova postojanost na djelovanje mikroorganizama. Rezultati mehaničkih svojstava pokazuju smanjenje prekidnog istezanja u odnosu na čisti polietilen, ali i povećanje vrijednosti prekidne čvrstoće kod nekih uzoraka. Iz rezultata je vidljivo da dodatak bioaditiva polietilenskim filmovima povećava njihovu toplinsku postojanost, a da najveću antimikrobnu aktivnost pokazuje uzorak polietilenskog filma pripremljenog s cimetom.

Ključne riječi: ambalažni materijali, polietilen, bioaditivi, toplinska svojstva, antimikrobna aktivnost

Abstract: In this work polyethylene (PE-LD) films containing various natural preservatives (cinnamon, green tea, rosemary and ginger) were studied. Polyethylene films, which is used as packaging material, were prepared by hydraulic Dake press at 120 °C. Thermal stability of the samples was monitored by thermogravimetric analysis (TGA) in nitrogen flow rate of 100 ml/min at heating rate of 10 °C/min in temperature range from 25 to 600 °C. Mechanical properties of samples were also determined (tensile strength and elongation at break) and their resistance to the action of microorganisms was tested. Results of mechanical properties show the decrease of the values of elongation at break and slight increase of tensile strength in comparison to pure polyethylene. The results show that the addition of bioadditives in polyethylene films increases their thermal stability and the highest antimicrobial activity shows sample prepared with cinnamon.

Keywords: packaging materials, polyethylene, bioadditives, thermal properties, antimicrobial activity

Received: 10.01.2014 / Accepted: 03.04.2014

Znanstveni rad

1. UVOD

Polimerni materijali tehnički su upotrebljive tvari građene od visokomolekulskih organskih spojeva kojima je specifična velika molekulska masa. Njihova složena struktura i morfologija daje im specifična svojstva i područja primjene radi čega se ubrajaju među najvažnije tehničke materijale današnjice i imaju široko područje primjene u gotovo svim područjima ljudske djelatnosti. Polimerni ambalažni materijali, kao i ostale vrste ambalažnog materijala imaju funkciju zaštite proizvoda.

Era polimernih ambalažnih materijala započinje početkom 20-og stoljeća otkrićem različitih plastičnih masa. Polistiren (PS), poli (vinil-klorid) (PVC), poli(tetrafluor-eten) (PTFE), polietilen visoke gustoće (PE-HD), polietilen niske gustoće (PE-LD), silikoni, polipropilen (PP), polikarbonat (PC) i mnogi drugi materijali koji su obilježili prošlo stoljeće, zbog svojih svojstava kao što su fleksibilnost, čvrstoća i mala masa, postali su nezamjenjivi kao ambalažni materijali.

Polietilen niske gustoće najčešće je korišten polimerni materijal za pakiranje hrane zbog svojih prednosti odnosno čvrst je, lagan, elastičan, otporan na vodu i većinu kemikalija (Goodman 1986). Plastična ambalaža je izdržljiva, neslomljiva, lagana i higijenska te se za njenu proi-

zvodnju i transport troši puno manje energije u usporedbi s drugim ambalažnim materijalima.

Glavni cilj ambalaže je spriječiti kontaminaciju robe, odnosno spriječiti prijevremeni razvoj mikroorganizama i na taj način produžiti trajnost robe (Stipanelov Vrandečić 2012; Hrnjak-Murgić 2010). Nadalje, ambalaža štiti robu od raznih mehaničkih naprezanja, fizičkih, kemijskih i atmosferskih utjecaja kao i od djelovanja mikroorganizama i insekata. Svojstva ambalaže, odnosno polimernog materijala od kojeg je ona izrađena, mogu se modificirati dodatkom različitih aditiva. Stalnim istraživanjima polimernih materijala svojstva im se uvelike poboljšavaju čime se povećava spektar njihove primjene.

Prednost polimernih materijala je da se mogu koristiti kao sekundarna sirovina odnosno moguće ih je reciklirati, a takav način višekratnog korištenja polimera jedan je od načina smanjenja negativnog utjecaja na okoliš (Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu 2013). Mehanička i toplinska svojstva polimera od iznimnog su značaja u mnogobojnim primjenama kao i svojstvo permeabilnosti koje podrazumijeva propusnost na zrak, vodenu paru i CO₂.

Nadalje, sve se više nastoji izbjegavati upotreba umjetnih konzervansa, a umjesto njih se koriste prirodne antimikrobne tvari koje će, prevedene u prikladan oblik i

primjenom odgovarajućih tehnoloških rješenja, pokazivati jednaku učinkovitost. Tako određene tvari, poput začina i biljaka, pokazuju antimikrobno djelovanje, a istovremeno imaju svrhu aromatiziranja hrane prilikom pakiranja (Tajkarima *et al.* 2010; Rhim *et al.* 2013). Posebno su učinkovite u zaštiti površine hrane u pakiranju tj. sprečavaju prodor mikroorganizama i njeno kvarenje osobito pri pakiranju voća i povrća. Cilj ovog rada bio je ispitati kako poboljšati zaštitnu funkciju ambalaže odnosno istražiti utjecaj različitih prirodnih konzervansa na toplinska i mehanička svojstva polietilenskih folija kao i njihovu antimikrobnu otpornost.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Materijali

U radu je korišten polietilen niske gustoće (PE-LD), Okiten 245A, Dioki, Hrvatska (gustoća $\rho = 0,924 \text{ g/cm}^3$, maseni protok taljevine, MFR=2,3 g/10 min). Bioaditivi koji su dodani u polietilenski film su cimet, zeleni čaj, đumbir i ružmarin.

2.2. Priprava uzoraka

Uzorci polietilenskih filmova dobiveni su iz granula prešanjem na hidrauličnoj preši Dake Model 44-226 između dviju teflonskih folija pri čemu je temperatura čeljusti preše bila 120 °C. Uzorak je izložen predgrijavanju od 1 minute, a zatim je provedeno prešanje u trajanju od 2 minute. Na pojedini isprešani uzorak čistog polietilenskog filma jednakomjerno je po cijeloj površini raspršen aditiv (cimet, ružmarin, zeleni čaj, đumbir) te je uzorak ponovo stavljen na prešu na ~10 sekundi da bi dodatno zadržao na filmu.

2.3. Metode karakterizacije

Termogravimetrijska analiza

Toplinska razgradnja ispitivanih polietilenskih filmova provedena ispitana je na termogravimetru TG Q500, TA Instruments, u temperaturnom intervalu od 25 do 600 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °C/min u inertnoj struji dušika.

Mehanička svojstva

Pripremljenim ispitnim epruvetama polietilenskih filmova (90 mm x 10 mm x 0,15 mm) određena su mehanička svojstva (prekidna čvrstoća i istezanje) na kidalici Zwick Testing Machine (model 1445), brzinom kidanja od 50 mm/min pri konstantnoj temperaturi od 23 °C i 65 %-tnoj vlažnosti zraka.

Ispitivanje postojanosti na djelovanje mikroorganizama

Mješovita kultura mikroorganizama potječe iz aktivnog mulja anaerobnog postrojenja ANAMET za obradu otpadnih voda - Pliva, Savski Marof i iz prethodno gnojenog poljoprivrednog tla otoka Lastovo. Iz smjese otopi-

ne aktivnog mulja (100 mL) i 50 g tla, nakon miješanja i filtriranja, priređena je suspenzija mješovite kulture mikroorganizama. Suspenzija mješovite kulture je spremljena u hladnjak na +4 °C do upotrebe.

Sterilnom tehnikom rada 1 mL suspenzije mješovite kulture prenesen je u označene sterilne Petrijeve zdjelice. Prethodno je otopljen hranjivi agar, zagrijavanjem do vrenja sve dok se podloga potpuno ne otopi te je čuvan u vodenoj kupelji pri 45 °C. Otopljena podloga izlivena je u Petrijeve zdjelice na 1 mL suspenzije mješovite kulture te je sadržaj homogeniziran kružnim pokretanjem u obliku broja 8. Nakon što je podloga očvrstnula, na podlogu su nanoseni diskovi različitih uzoraka promjera 1 cm i Petrijeve zdjelice su postavljene u obrnutom položaju u termostatu na inkubaciju pri 37 °C tijekom 48 h.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Termogravimetrijska analiza

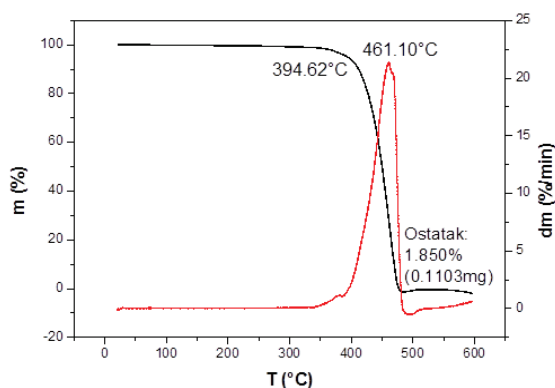
Termogravimetrijska analiza (TGA) najčešće je korištena metoda za procjenu toplinske postojanosti polimernih materijala u inertnoj (N₂) i/ili u oksidativnoj (O₂) atmosferi, a omogućuje dobivanje važnih informacija o mehanizmu razgradnje polimernih materijala koji su izloženi stvarnim atmosferskim uvjetima. Utjecaj topline može znatno promijeniti svojstva polimera.

Usljed njegovog izlaganja visokim temperaturama dolazi do razlaganja i nastajanja različitih niskomolekulskih produkata, ovisno o njegovom sastavu i mehanizmu razgradnje. Razgradnja/dekompozicija je endoterman proces u kojem je potrebno dovesti više energije nego što je energija veze između pojedinih atoma te tako osigurati dovoljnu aktivacijsku energiju. Da bi započeo proces razgradnje, polimer prvo mora apsorbirati toplinu dovoljnu za kidanje primarnih veza, a kada je taj uvjet zadovoljen dolazi do razlaganja.

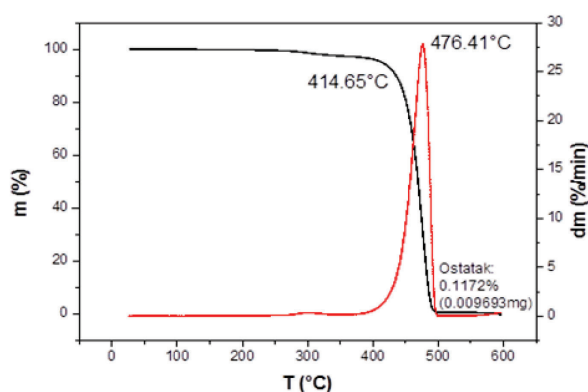
Termogravimetrijska analiza pripremljenih uzoraka provedena je u temperaturnom području od 25-600 °C pri brzini zagrijavanja od 10 °Cmin⁻¹ u struji dušika. Rezultati mjerenja za ispitivane uzorke prikazani su na slikama 1-5 kao TG krivulje (gubitak mase uzorka s promjenom temperature) i DTG krivulje (brzina gubitka mase u ovisnosti o temperaturi). Toplinska razgradnja čistog polietilena (slika 1) odvijala se u jednom stupnju u temperaturnom području od 350-490 °C kao što je i poznato iz literature (Peterson *et al.* 2001; Grassie & Scoott 1985).

Iz TG i DTG krivulja vidljivo je da se ispitivani uzorci pripremljeni s različitim aditivima također razgrađuju u jednom stupnju kao i čisti polietilen. Nadalje, povećanje toplinske stabilnosti određenih uzoraka potvrđuje i temperatura T₉₅ odnosno temperatura kod koje se razgradilo 5 % uzorka. Tako za uzorke pripremljene s cimetom i đumbirom T₉₅ iznosi 425 °C odnosno 414 °C što je znatno viša temperatura u odnosu na čisti polimer. Kod preostalih uzoraka T₉₅ temperatura razgradnje niža je u odnosu na polietilen što znači da su toplinski nepostojaniji.

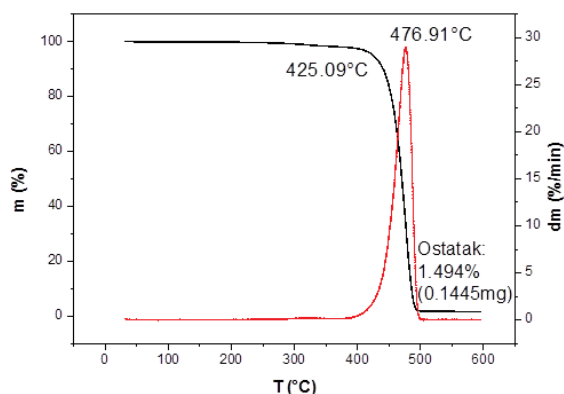
Temperatura kod maksimalne brzine razgradnje (T_{max}) uzorka pripremljenog s cimetom (slika 2) pomaknuta je k višoj temperaturi (T_{max}=477 °C) u odnosu na čisti polietilen (T_{max}=461 °C) što ukazuje da je ispitivani uzorak toplinski stabilniji u odnosu na čisti polietilen.



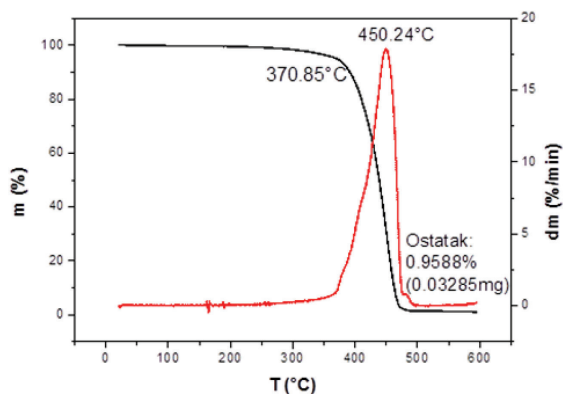
Slika 1. TG i DTG krivulje čistog polietilena



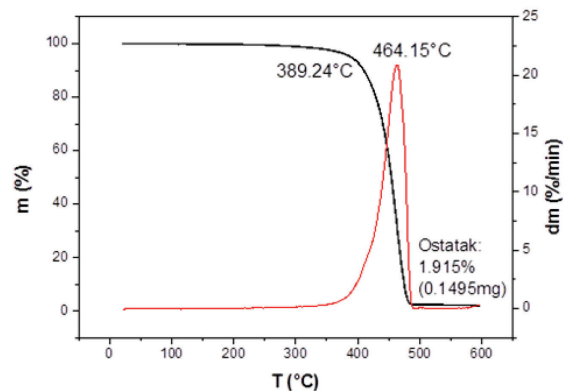
Slika 5. TG i DTG krivulje uzorka PE-LD/dumbir



Slika 2. TG i DTG krivulje uzorka PE-LD/cimet



Slika 3. TG i DTG krivulje uzorka PE-LD/zeleni čaj



Slika 4. TG i DTG krivulje uzorka PE-LD/ružmarin

Isto tako, uzorci pripremljeni s ružmarinom (slika 4) i đumbirom (slika 5) pokazuju višu temperaturu kod maksimalne brzine razgradnje što ukazuje na bolju toplinsku stabilnost u odnosu na čisti polietilen. S druge strane, uzorak polietilena pripremljen s zelenim čajem (slika 3) pokazuje $T_{max} = 450\text{ °C}$ što je za 11 °C niža temperatura u usporedbi s čistim polietilenom odnosno ispitivani uzorak toplinski je nestabilniji u odnosu na čisti polietilen. Kod pripreme polietilenskih filmova veliki problem predstavlja neodgovarajuća i nehomogena raspodjela bioaditiva u matrici polietilena što ima za posljedicu lošija svojstva krajnjeg materijala.

3.2. Mehanička svojstva

Iz literature (Utracki 1990; Fox & Allen 1985) je poznato da je velik broj polimera međusobno nemješljivi, a o mješljivosti odnosno o homogenosti višefaznih sustava ovise mehanička svojstva, a time i primjenjiva svojstva materijala. Da bi uzorak bio homogen, komponente u višefaznom sustavu moraju biti kompatibilne, što znači da međusobno moraju uspostavljati interakcije i tada su dodatak i/ili polimer niže koncentracije dobro dispergirani u polimernoj matrici.

Mehanička svojstva polimernih materijala karakteristični su parametri koji opisuju ponašanje materijala pod djelovanjem mehaničke sile i slabljenje materijala u uvjetima upotrebe. Tijekom skladištenja i korištenja, mehanička svojstva polimernih materijala se mijenjaju, a dinamika ovisi o vrsti i tipu materijala.

Ispitne epruvete pripremljenih uzoraka dimenzija (90 x 10 x 0.15) mm podvrgnute su mehaničkim ispitivanjima pri brzini kidanja od 50 mm/min te konstantnoj temperaturi od 23 °C s ciljem određivanja prekidnog naprezanja (σ) te prekidnog istezanja (ϵ). Dobivene vrijednosti su prikazane u tablici 1.

Iz tablice je vidljivo da se vrijednosti prekidnog naprezanja polietilenskih filmova pripremljenih uz dodatak bioaditiva razlikuju u usporedbi s vrijednostima čistog polietilena. Vrijednosti prekidne čvrstoće za uzorke polietilena pripremljenih s đumbirom i ružmarinom su neznatno niže u odnosu na čisti polietilen ($\sigma=3,45\text{ Nmm}^{-2}$) dok su za uzorke pripremljene sa zelenim čajem i cimetom vrijednosti prekidne čvrstoće više što ukazuje na povećanu čvrstoću ispitivanih uzoraka.

Tablica 1. Vrijednosti prekidnog naprežanja i prekidnog istežanja ispitivanih uzoraka

UZORAK	σ / Nmm ⁻²	ε / %
PE-LD čisti	3,45	139,42
PE-LD/cimet	4,53	71,42
PE-LD/zeleni čaj	4,44	54,46
PE-LD/ružmarin	3,02	51,82
PE-LD/đumbir	2,98	41,59

Prekidno istežanje i lomljivost (krtoš) su obrnuto proporcionalni što je vidljivo na uzorcima PE-LD/cimet i PE-LD/zeleni čaj gdje su vrijednosti prekidnog istežanja smanjene u odnosu na čisti polietilen, ali su zato vrijednosti prekidne čvrstoće porasle. Vrijednosti prekidnog istežanja ispitivanih uzoraka znatno su smanjene u odnosu na čisti polietilen. Smanjenje istežljivosti ne znači nužno pogoršanje svojstava jer je došlo do povećanja prekidne čvrstoće. Iz dobivenih vrijednosti za pretpostaviti je da se dodatkom bioaditiva sprečava gibljivost polimernih lanaca polietilena što u konačnici znatno utječe na istežljivost, ali i na čvrstoću.

Navedeno slabljenje mehaničkih svojstava može se objasniti nastankom mikronapuklina zbog dodatka antimikrobnih tvari na površinu polimernog filma.

3.3. Ispitivanje antimikrobnog djelovanja

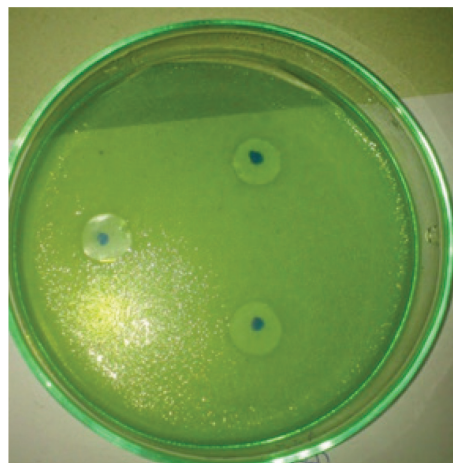
Da bi se ispitala antimikrobna djelotvornost začina u materijalima koji se koriste za pakiranje provedena su ispitivanja s rastom mješovite kulture mikroorganizama na hranjivoj podlozi. Iz literature je poznato da upotreba prirodnih antimikrobnih tvari, zajedno s nekim uobičajenim upotrebljivanim metodama za konzerviranje hrane (toplinsko tretiranje hrane, pakiranje u vakuumu, zamrzavanje) povećava djelotvornost ovih metoda (Boschetto *et al.* 2008; Cha & Chinnan 2004; Munoz-Bonilla & Fernandez-Garcia 2012; Han 2000; Qental *et al.* 2005).

Njihovo se antimikrobno djelovanje temelji na prisutnosti aktivnih komponenata u strukturi kao što su: fenoli, alkoholi, aldehidi, ketoni, esteri, eteri i ugljikovodici. Začini s izrazitim antimikrobnim djelovanjem, koji se već stoljećima upotrebljavaju kao prirodni konzervansi u pripremi hrane su: češnjak, cimet, klinčić, gorušica, đumbir, menta, ružmarin, origano, kadulja, majčina dušica, limun, naranča, čili i dr.

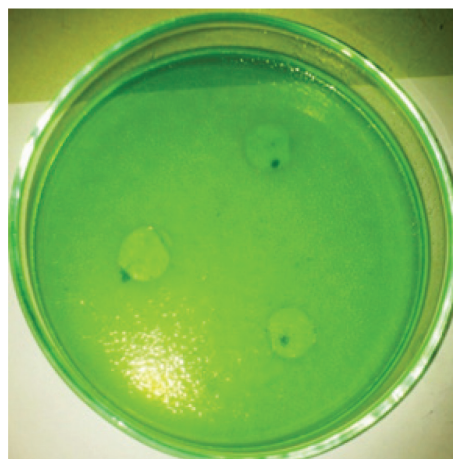
Na temelju takvih iskustava navedeni se začini u današnje vrijeme nastoje ukomponirati u ambalažu da bi njihovo antimikrobno djelovanje bilo što učinkovitije na produženje trajnosti hrane. Pokazana je njihova učinkovitost na smanjenje rasta brojnih tipova gram-pozitivnih i gram-negativnih bakterija. Međutim, potrebno je osigurati uvjete za optimalno djelovanje antimikrobnih tvari kao što je odgovarajući pH, temperatura, količina kisika i sama koncentracija aktivne tvari. Antimikrobna aktivnost navedenih tvari temelji se na djelovanju na stanice bakterija na kojima ona uzrokuje strukturne i funkcionalne defekte. Rezultati prikazani na slici 4 pokazuju da najveću antimikrobnu aktivnost pokazuje polietilenski film pripremljen s cimetom kao antimikrobnom tvari jer su na

njemu primijećena mjesta gdje nije došlo do rasta bakterija. Kod ostalih ispitivanih uzoraka nije utvrđeno antimikrobno djelovanje.

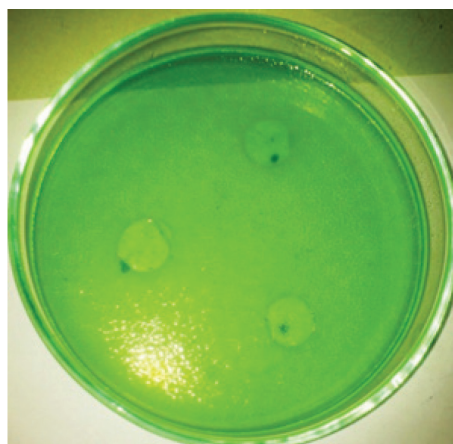
Može se zaključiti da je količina dodanog začina na polimernom filmu nedovoljna da bi imala povećano antimikrobno djelovanje te da bi trebalo koristiti ove vrste prirodnih konzervansa u većoj koncentraciji ili upotrijebiti njihova eterična ulja koja sadrže puno veću koncentraciju aktivnih tvari.



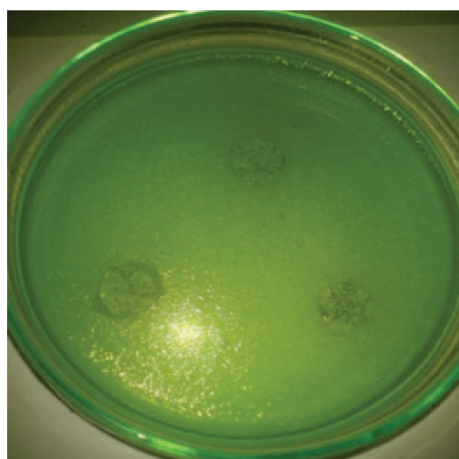
a) čisti polietilen



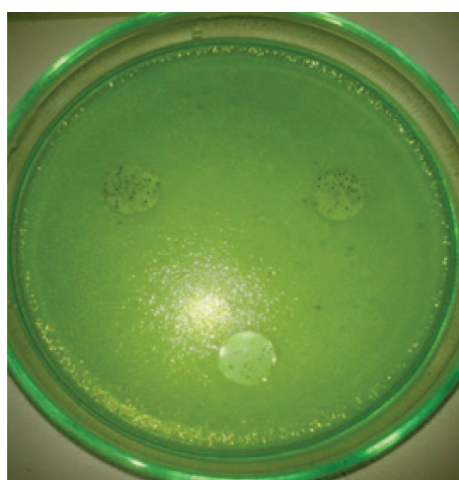
b) PE-LD/ružmarin



c) PE-LD/đumbir



d) PE-LD/zeleni čaj



e) PE-LD/cimet

Slika 4. Ispitivani uzorci

4. ZAKLJUČAK

Termogravimetrijskom analizom utvrđeno je da dodatak bioaditiva polietilenu utječe na toplinsku stabilnost ispitivanih uzoraka te da se toplinska razgradnja polietilenskih filmova odvija u jednom razgradnom stupnju. Mehanička ispitivanja pokazala su porast vrijednosti prekidnih čvrstoća polietilenskih filmova u odnosu na čisti polietilen dok je prekidno istezanje znatno smanjeno. Filmovi pripremljeni s dodatkom bioaditiva pokazuju smanjen ukupan broj živih stanica bakterija u usporedbi s čistim polietilenskim filmom što pokazuje da se ovi aditivi mogu učinkovito primjenjivati kao prirodni konzervansi, ali u većim koncentracijama.

5. LITERATURA

Boschetto DL, Lerin L, Cansian R, Castella Pergher SB, Di Luccio M (2008) Preparation and antimicrobial activity of polyethylene composite films with silver exchanged zeolite-Y. *Chem Eng J* 204-206:210-216

Cha DS, Chinnan MS (2004) Biopolymer-based antimicrobial packaging. *Rev Food Sci Nutr* 44:223-237.

Fox DW, Allen RB (1985) *Compatibility*. U: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G (ur.) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 3, John Wiley & Sons, New York

Goodman KW (1986) *Ethylene Polymers*. U: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G (ur.) *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol 6, John Wiley & Sons, New York

Grassie N, Scott G (1985) *Polymer Degradation and Stabilisation*. Cambridge University Press, Cambridge

Han JH (2000) Antimicrobial food packaging. *Food Technol* 54:56-65

Hrnjak-Murčić Z (2010) *Ambalažni polimerni materijali*, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb

Munoz-Bonilla M, Fernandez-Garcia M (2012) Polymeric materials with antimicrobial activity. *Prog Polym Sci* 37:281-339

Peterson JD, Vyazovkin S, Wight CA (2001) Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). *Macromol Chem Phys* 202:775-784

Pravilnik o ambalaži i ambalažnom otpadu, <http://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/289416.html>. Citirano 16.01. 2014

Quental AC, Hanamoto LS, Felisberti MI (2005) Linear low-density polyethylene characterization II: fractionation by multiple-step isothermal crystallization from the melting state. *Polim Cienc Tecnol* 15:281-288

Rhim JW, Park HM, Ha CS (2013) Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications. *Prog Polym Sci* 38: 1629-1652

Stipanelov Vrandečić N (2012) *Ambalaža*, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split

Tajkarima MM, Ibrahim SA, Cliver DO (2010) Antimicrobial herb and spice compounds in food. *Food Control* 21:1199-1218

Utracki LA (1990) *Polymer Alloys and Blends*. Carl Hanser, New York