

DEGRADACIJA I MODIFIKACIJA POLIMERA

Ljerka Kratofil Krehula
krehula@fkit.hr

POLIMERNE MJEŠAVINE
POLIMERNI KOMPOZITI

POLIMERNE MJEŠAVINE

POLIMERNI KOMPOZITI

1. miješanjem dvaju ili više polimera nastaju

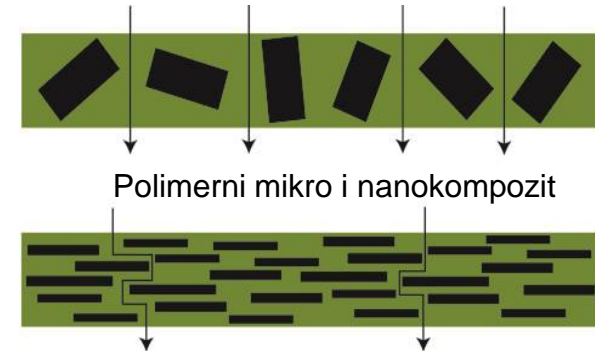
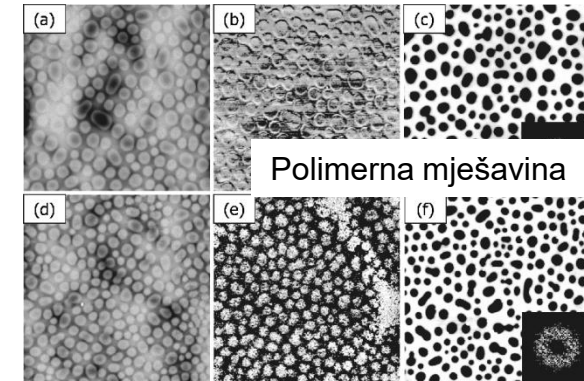
- **polimerne mješavine**

2. miješanjem polimera i punila

- **polimerni kompoziti**

(ako je punilo nanodimenzija, nastaje polimerni nanokompozit)

- dolazi do uspostavljanja interakcija polimer-polimer ili polimer-punilo
- interakcije čine sekundarne veze (polarne, disperzne, vodikove)
- **Homogenizacija polimer/polimer ili polimer/punilo**
 - u talini
 - u otopini



POLIMERNE MJEŠAVINE

Polimerne smjese i mješavine

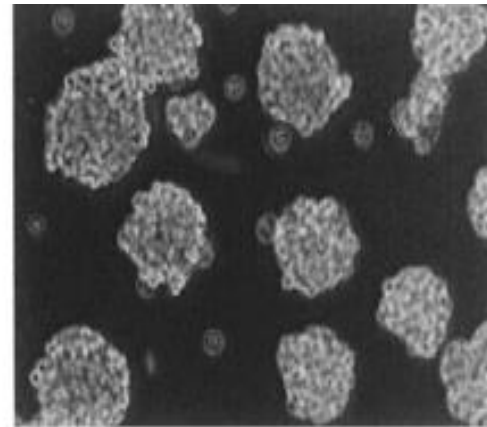
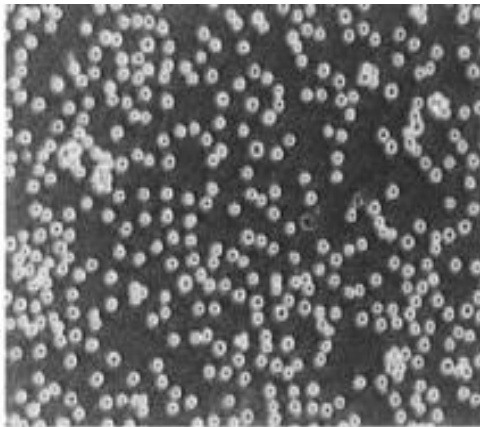
Miješanjem dvaju ili više polimera – dobivanje polimernih smjesa koja imaju nova, često poboljšana svojstva u odnosu na sastavne dijelove, tj. pojedinačne polimere.

Navedena svojstva ovise o:

- sastavu smjese,
- stupnju mješljivosti,
- kompatibilnosti sastojaka

Mogu imati nove i posebne primjene na područjima na kojima nije moguće upotrebljavati pojedinačne polimere od kojih su mješavine nastale.

- *Polimerne smjese* u stanju ravnoteže mogu stvarati potpuno jednofazni sustav ili se razdvajaju u dvije zasebne faze koje se sastoje od samo jedne polimerne vrste.
- Većina polimernih parova stvara takve smjese koje su u ravnoteži dvofazni sustavi ili su mješljive u užim granicama sastava i temperature – *polimerne mješavine*.



- Mogu nastati:
 - **potpuno mješljive** polimerne smjese (jednofazne)
 - polimeri su međusobno **mješljivi**
 - optički prozirne, dobra mehanička i ostala svojstva
 - **nemješljivi** polimerni sustavi (dvofazni), **nemješljive** polimerne smjese (dvofazne)
 - polimeri su međusobno **nemješljivi**
 - neprozirne i lošijih svojstava od svojstava pojedinih polimera
 - **polimerne mješavine**
 - polimeri su djelomično mješljivi
- Važno kod karakterizacije polimernih mješavina - **staklište** (temperatura staklastog prijelaza, T_g) i **morfologija**
 - kod **dvofaznih sustava** svaki polimer ima vlastitu T_g
 - kod **jednofaznih smjesa** polimeri su pomiješani na molekulskom nivou i imaju jednu T_g
 - kod **polimernih mješavina** svaki polimer ima vlastitu T_g – pomak vrijednosti pojedinih T_g (približavanje vrijednosti)

▪ Temperatura staklastog prijelaza (T_g)

Određuje se:

- dinamičko-mehaničkom analizom (DMA)
- diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC)

- **Morfologija** – opisuje strukturu višefaznih materijala (mješavina i kompozita) u prostoru, kao i kristalnost-amorfnost kod polimera.

Karakterizira se

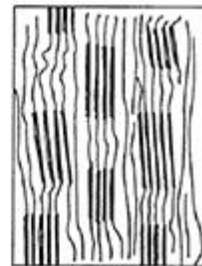
- skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM)
- transmisijskom elektronskom mikroskopijom (TEM)
- rendgenskom difrakcijskom analizom (XRD)



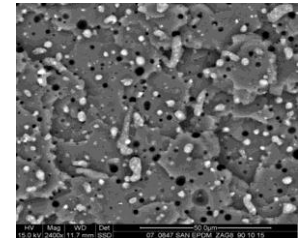
amorfni
polimer



semikristalni
polimer



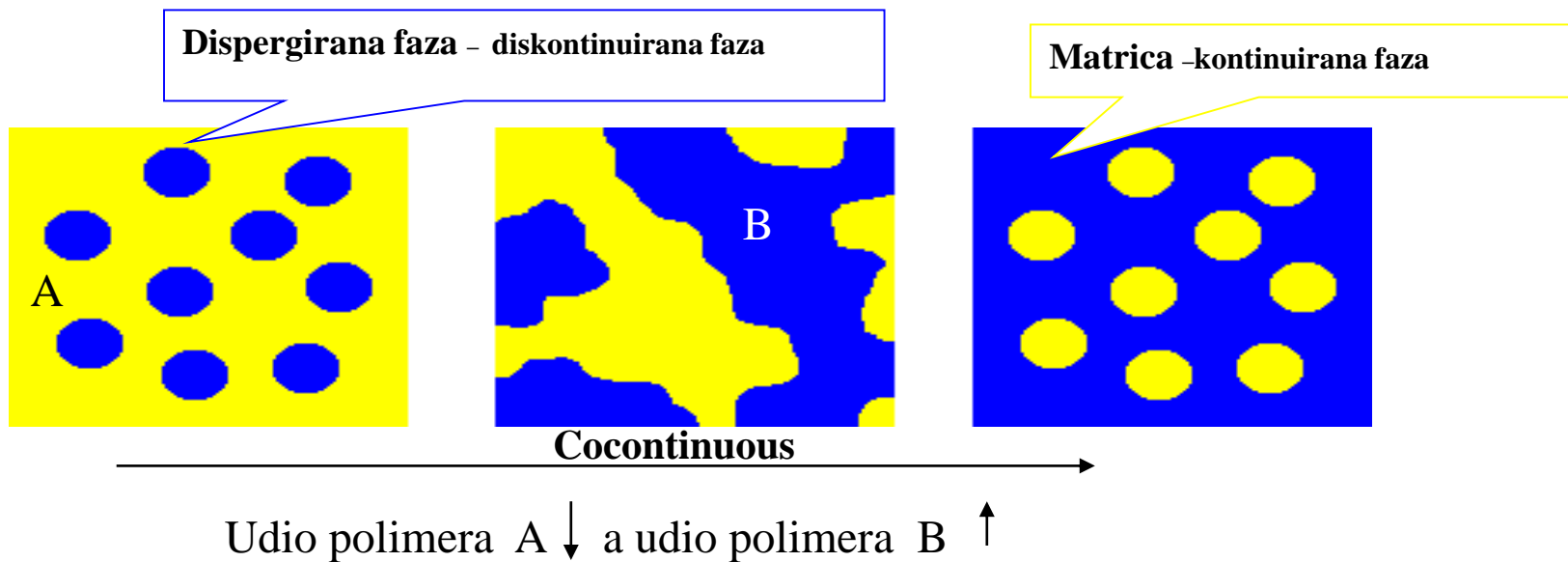
kristalni
polimer



- **Morfologija dvofaznih sustava**

- jedna faza je matrica

- druga faza je dispergirana faza

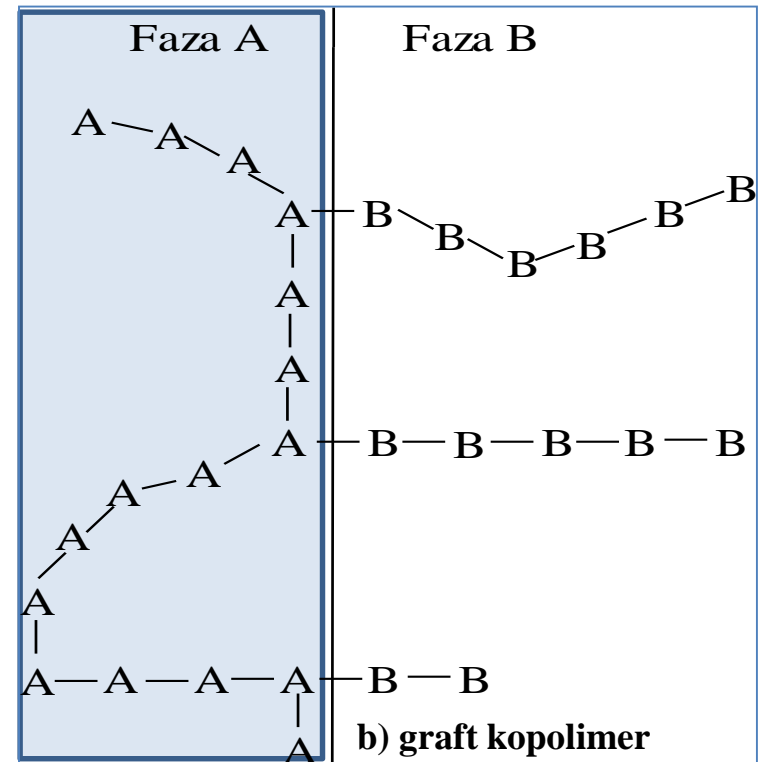
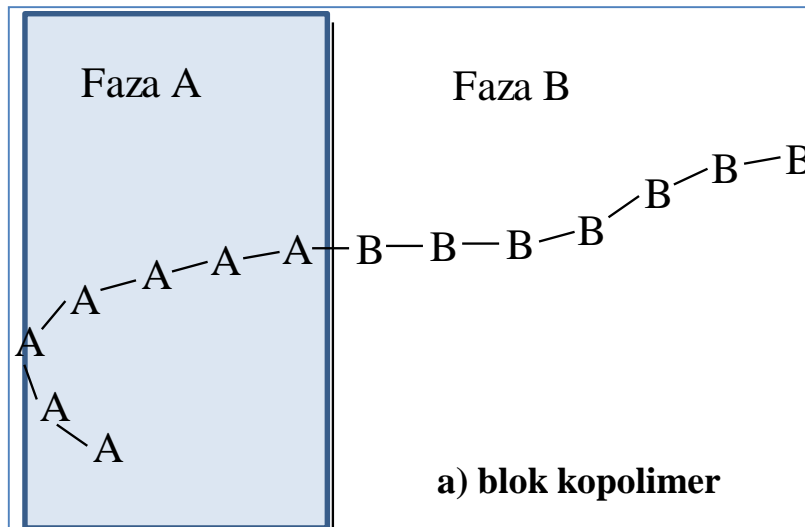


Problem kod polimernih mješavina - **nedovoljna mješljivost** polimernih komponenti, tj. često je teško postići zadovoljavajuću kompatibilnost zbog velikih razlika u kemijskoj strukturi njihovih sastavnih komponenata.

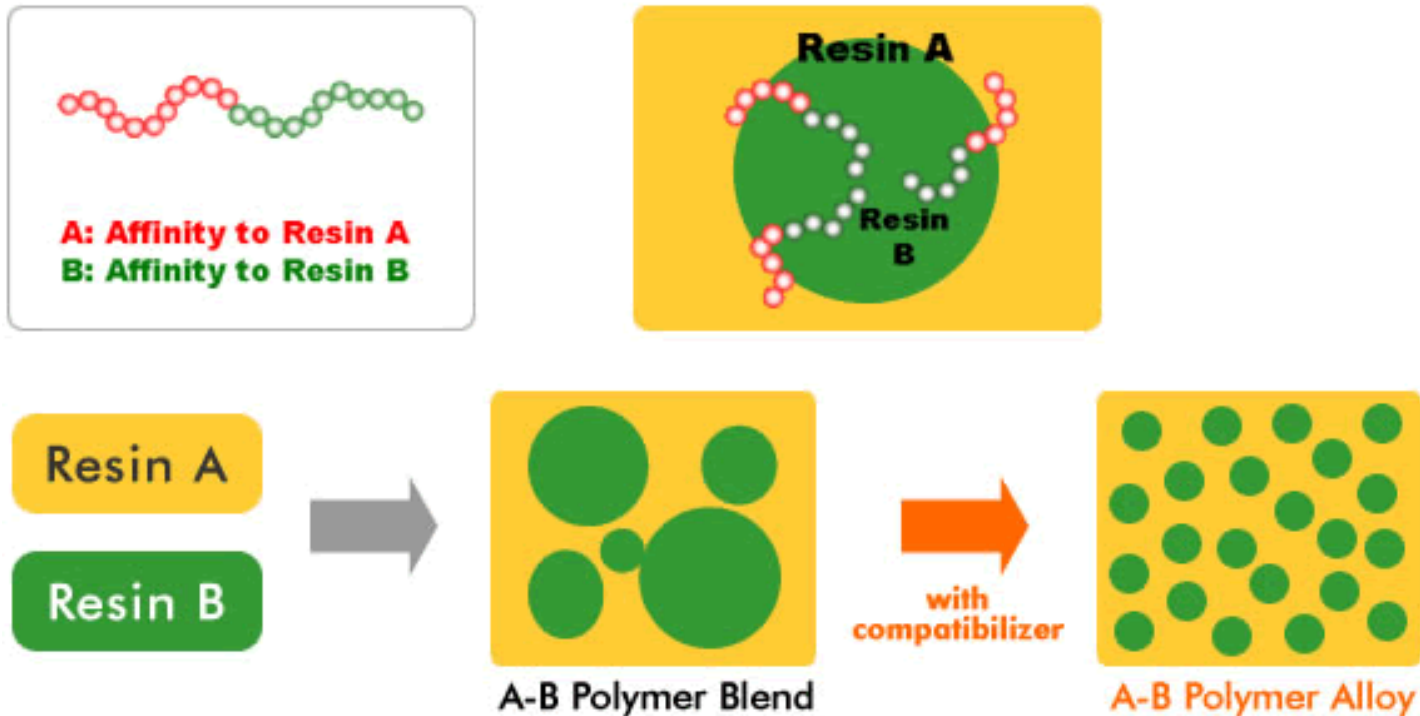
Zbog nedovoljne mješljivosti dolazi do razdvajanja faza što rezultira lošim fizičko-mehaničkim svojstvima polimernih mješavina.

Jedan od najlakših načina poboljšanja mješljivosti dva nemješljiva polimera - dodatak trećeg polimera koji ima ulogu **kompatibilizatora**, a to može biti homopolimer, blok ili graft kopolimer.

Kompatibilizator prodire na granicu faza dvaju polimera i tako **ih povezuje**. Segment A blok ili graft kopolimera **identičan** je polimernoj **komponenti A**, a **segment B** identičan je **komponenti B** po kemijskom sastavu i zato uspostavlja s njima interakcije i tako ih međusobno povezuje.



Djelotvornost kompatibilizatora **ovisi o molekulskoj masi**,
- ako je **niska**, **manji je i stupanj prodiranja** u pojedinu polimernu fazu pa je time **i slabija adhezija** dviju faza.



Posljedica povećane kompatibilnosti - **finija morfologija**
(homogena raspodjela jednog polimera u drugom)
i **dobra primjenska svojstva** materijala.

Polimerne mješavine

Priprema polimernih mješavina

- ❑ Miješanjem polimera u otopini – obično laboratorijski
- ❑ Miješanjem polimera u talini – najznačajniji industrijski postupak

Polimerne mješavine - prema postupku pripreme:

- ❑ Mehaničke polimerne mješavine
- ❑ Kemijske polimerne mješavine
- ❑ Mehaničko-kemijske polimerne mješavine
- ❑ Polimerne mješavine iz otopine
- ❑ Lateks (emulzijske) polimerne mješavine

Mehaničke polimerne mješavine

- dobivaju se miješanjem dvaju ili više polimera u talini

Kemijske i mehaničko–kemijske polim. mješavine

- dobivaju se upotrebom kompatibilizatora (blok kopolimera, graft kopolimera) ili nastajanjem slučajnih umreženja tijekom mehaničkog miješanja

Polimerne mješavine iz otopine

- dobivaju se miješanjem dvaju ili više polimera u otopini
- polimeri moraju biti topljivi u otapalu
- na ovaj način dobivaju se boje (premazi) i vlakna

Lateks (emulzijske) polimerne mješavine

- dobivaju se miješanjem, odnosno dispergiranjem dvaju ili više polimera u tekućoj fazi
- polimeri nisu topljivi u mediju

POLIMERNI KOMPOZITI

Kompozitni materijali sastoje se od dva ili više materijala i čine višefazne materijale.

Višekomponentni materijali sadrže više faza, odnosno domena od kojih je bar jedna faza polimerna faza, obično matrica.

Polimerni kompozit sastoji se od **polimera** u kojem je **dispergirano punilo**.

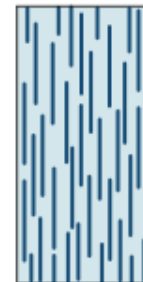
Polimer predstavlja **matricu**, a punilo predstavlja **ojačalo**.

Nanokompoziti - kompoziti kod kojih bar jedna faza ima jednu dimenziju na nanometerskoj skali.

Primjenska svojstva ovise o načinu dispergiranja punila

Typologies of fibre-reinforced composite materials:

- a) continuous fibre-reinforced
- b) discontinuous aligned fibre-reinforced
- c) discontinuous random-oriented fibre-reinforced.



(a)



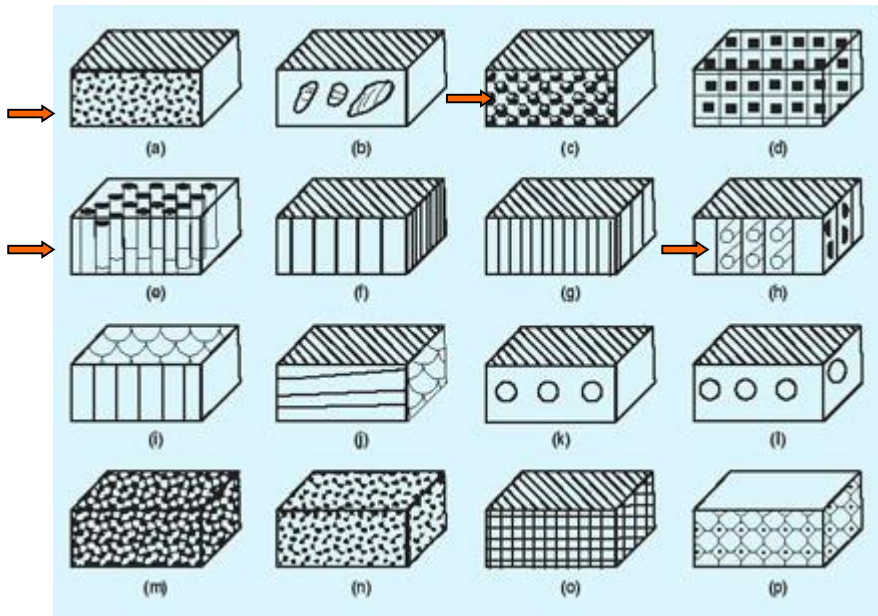
(b)



(c)

Razvoj kompozita usmjeren je na razvoj materijala unaprijeđenih mehaničkih, toplinskih i kemijskih svojstava u odnosu na polazne polimerne materijale.

Different size and shape of filler



Different types of composites:

- (a) **particles** in a polymer,
- (b) disk-loaded composite,
- (c) **spheres** in a polymer,
- (d) diced composite,
- (e) **rods** in a polymer,
- (f) sandwich composite,
- (g) glass-ceramic composite,
- (h) transverse reinforced composite,
- (i) vertical honeycomb composite,
- (j) horizontal honeycomb composite,
- (k) single-side-perforated composite,
- (l) two-side-perforated composite,
- (m) replamine composite,
- (n) burps composite,
- (o) crisscross sandwich composite, and
- (p) ladder-structured composite.

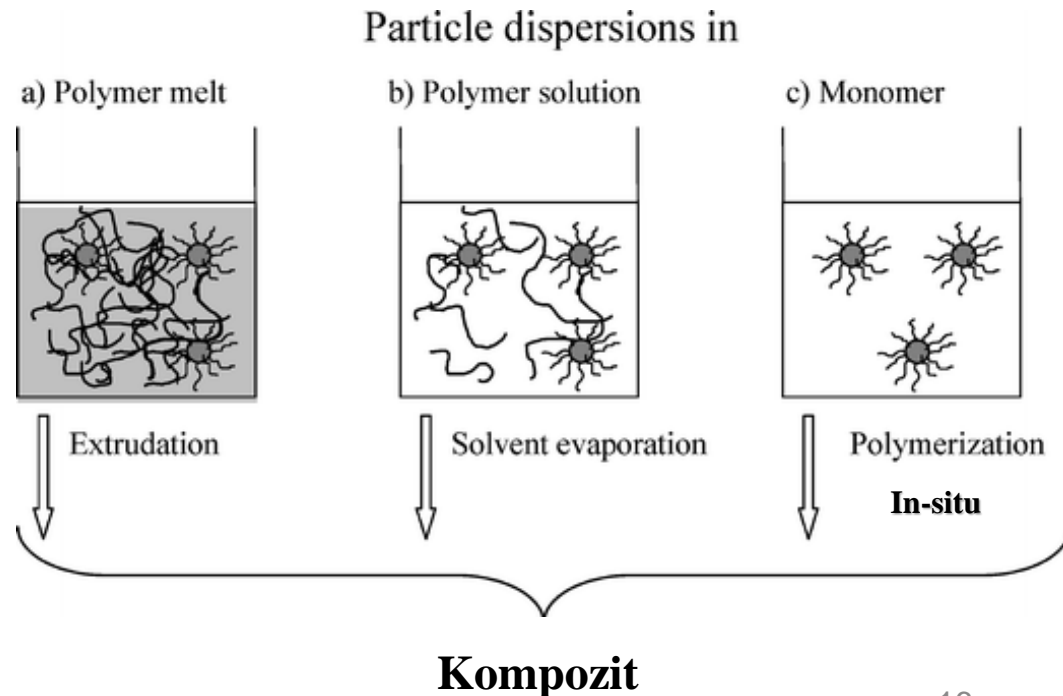
Osnovni razlog zašto su se polimerni materijali počeli koristiti kao matrice kompozita njihova je niska gustoća (lagani su) i relativno dobra čvrstoća i tvrdoća.

Na primjer; kompozit ojačan ugljičnim vlaknima 5 puta je jači od nekih vrsta čelika, a da ima samo 1/5 njegove mase.

Priprema polimernih kompozita

Homogeniziranje polimera i punila

- a) u talini
- b) u otopini
- c) in-situ
(tijekom polimerizacije)



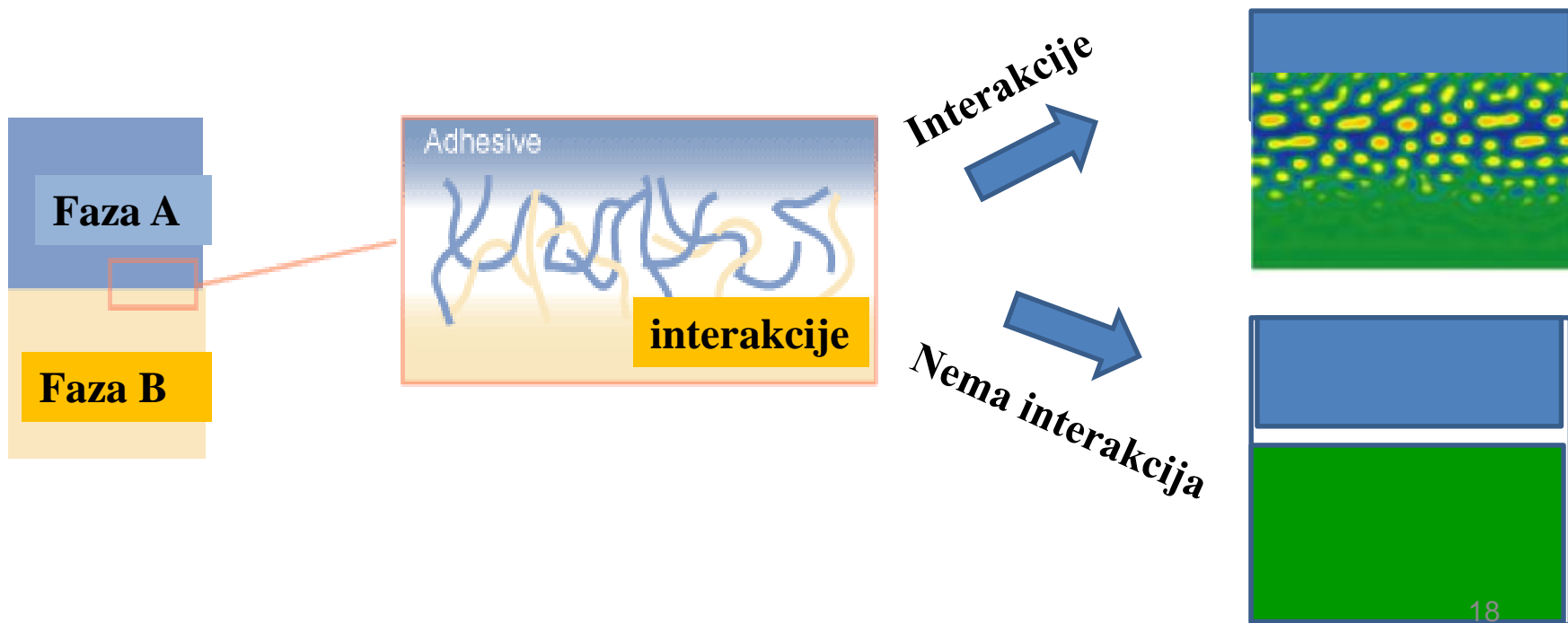
Nanopunila – nanomaterijali

- Nanopunila: nanočestice, nanocjevčice...
 - ❖- nanostrukturirani materijali – s novim svojstvima:
 - povećane čvrstoće
 - povećane elastičnosti
 - povećane toplinske otpornosti
 - povećanih barijernih svojstava
 - ❖Primjena, brojna područja:
 - vlakna
 - ambalaža, medicina
 - konstrukcijski materijali

Međupovršina u višefaznim sustavima

→ Homogenizacija višekomponentnih sustava

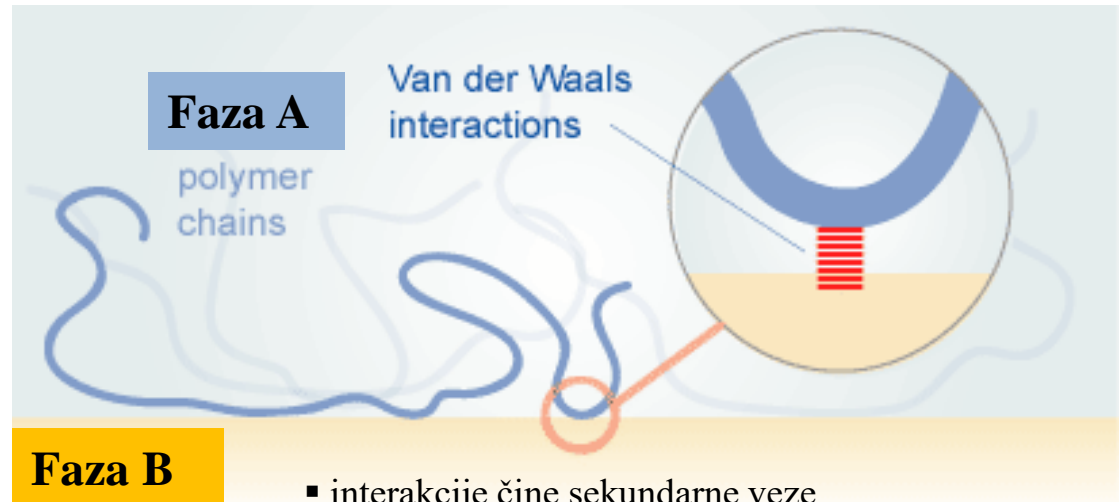
- za kvalitetnu homogenizaciju komponenti u **višekomponentnim** sustavima odgovorna je međupovršina.
- **međupovršina** - dodirna površina dvaju faza u sustavu.



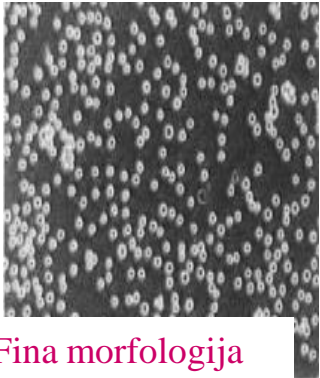
Međupovršina u višefaznim sustavima

▪ Uspostavljanje **interakcija na međufazi** - adhezija

- polimer – polimer ili
- polimer – punilo



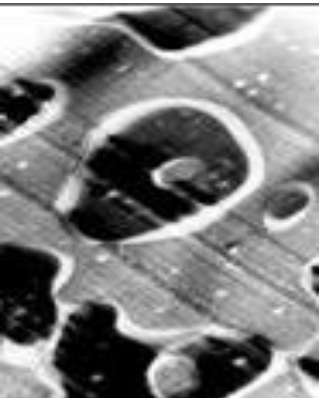
- interakcije čine sekundarne veze (polarne, disperzne, vodikove, van der Waalsove.)



Fina morfologija

Nastaje **fina morfologija**

⇒ **energija površine** zasebnih komponenti - približno **jednaka**



Nema interakcija na međufazi

Nastaje **gruba morfologija**

⇒ **energija površine** zasebnih komponenti - **različita**

Gruba morfologija

Kompatibilnost u višefaznim sustavima

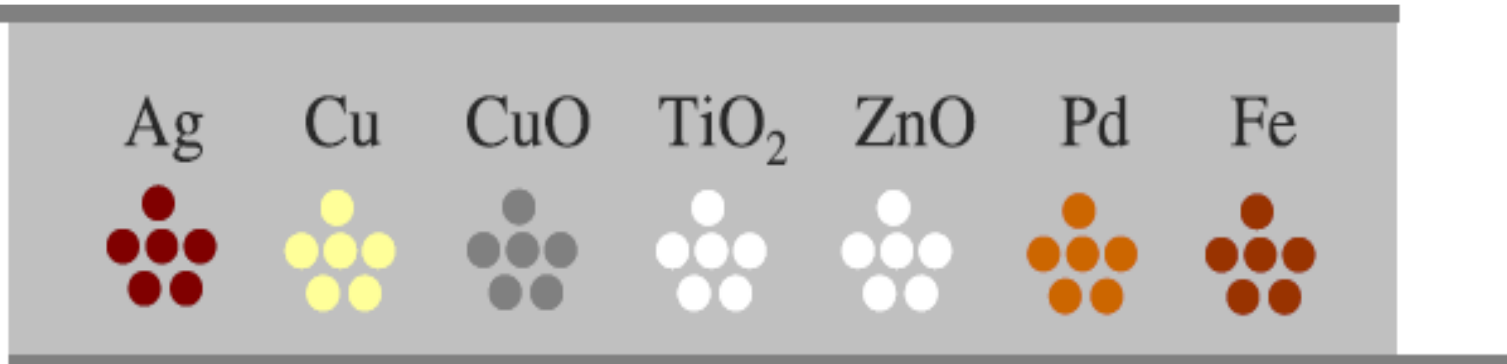
- **Kompatibilnost**
adhezija na međupovršini dvaju faza u polimernim kompozitima.
- **Uvjet**
 - *energija površine polimera \cong energiji površine punila*
- **Kompatibilizacija**
 - modifikacija nemješljivih polimera (komponenti),
 - nastajanje međufaze koja stabilizira morfologiju
 - nastajanje mješljivih polimernih kompozita
- **Kompatibilizatori (modifikatori):**
 - **kopolimeri** ili
 - **punila** (obrađene površine)

Funkcionalni polimerni kompoziti

Modifikacija polimera aktivnim tvarima

- umješavanjem aktivnih tvari - nanočestica/nanopunila
- unapređuje se jedno svojstvo – funkcijsko
- **ostala svojstva moraju ostati ista ili zadovoljavajuća**

Primjer: različita nanopunila/nanočestice u ambalaži za pakiranje hrane



Funkcija: Antimikrobna / UV blokatori / Hvatači etilena / Hvatači kisika

Funkcionalni polimerni (nano)kompoziti

- Aktivne tvari – funkcijsko djelovanje:
- Fe_3O_4 , Ag ili AgNO_3 , ZnO , TiO_2 , CuNO_3 , Al_2O_3 , CaCO_3 ...

➤ Funkcijsko svojstvo:

- antimikrobno djelovanje
- smanjena propusnost na: vodenu paru, O_2 , CO_2 ...
- UV blokiranje
- povećana toplinska stabilnost
- smanjena gorivost (dodatak usporivača gorenja)
- Senzori (kod pakiranja hrane, u medicini, u elektronici) - indikatori stanja: uslijed kemijske promjene mijenjaju boju i tako indiciraju promjenu stanja – inteligentni polimerni materijali

Aktivna i inteligentna polimerna ambalaža

Modificirani polimerni materijali za pakiranje hrane i ostalih proizvoda

Polimerni (nano)kompoziti

- Nastaju dodatkom (nano)punila u polimer
- poboljšana toplinska svojstva
- poboljšana mehanička svojstva
- Aktivni (nano)kompoziti:
 - povećana barijerna svojstva (na O₂, CO₂, H₂O_(v), arome...)
 - poboljšana otpornost prema UV zračenju
 - antimikrobna aktivnost...

Nedostaci nanokompozita

- nekontrolirano aglomeriranje čestica punila
- nejednolika raspodjela punila u polimernoj matrici
- slabe interakcije s polimernom matricom

✓ **Aktivna i inteligentna ambalaža prvi je puta uvedena na japansko tržište sredinom 70-ih, a sredinom 90-ih u Europu i SAD**

Aktivna polimerna ambalaža

Aktivni materijali i predmeti:

materijali i predmeti čija je namjena povećanje trajnosti zapakiranog sadržaja ili njegovog održavanja ili poboljšanja uvjeta čuvanja

Sadrže komponente koje bi trebale oslobađati tvari u upakirani proizvod ili apsorbirati tvari iz proizvoda.

Zahtjevi za povećanjem trajnosti proizvoda - razvoj aktivne ambalaže.

Aktivni materijali i predmeti mogu u određenoj mjeri dovesti do promjene u sastavu ili organoleptičkim svojstvima hrane (boja, miris, okus, izgled) uz uvjet da ne utječu na zdravstvenu ispravnost upakiranog proizvoda i da udovoljavaju odredbama koje se primjenjuju na tu vrstu hrane.

Aktivni materijali i predmeti ne smiju mijenjati sastav ili organoleptička svojstva hrane ukoliko na taj način prikrivaju kvarenje hrane.

Aktivne tvari u ambalaži

- a) **aktivna tvar umiješana u polimerni materijal**
 - b) **aktivna tvar kao premaz na polimernom materijalu**
 - c) **aktivna tvar u posebnom spremniku (npr. vrećici) unutar pakiranja**
- sredstva za uklanjanje kisika – hvatači kisika (*oxygen scavengers*)
 - sredstva za apsorpciju CO₂ (*carbon dioxide absorbers*)
 - sredstva za izračivanje etanola (*ethanol emitters*)
 - sredstva za apsorpciju etilena (*ethylene absorbers*)
 - sredstva za apsorpciju vlage (*moisture absorbers*)
 - sredstva za apsorpciju UV zračenja (*UV absorbers*)
 - sredstva s antimikrobnim djelovanjem (*antimicrobial agents*)

• CILJ SVAKOG PROIZVOĐAČA HRANE

- PRODULJITI VIJEK TRAJANJA
- ZADRŽATI KVALITETU
- OSIGURATI ZDRAVSTVENU ISPRAVNOST HRANE

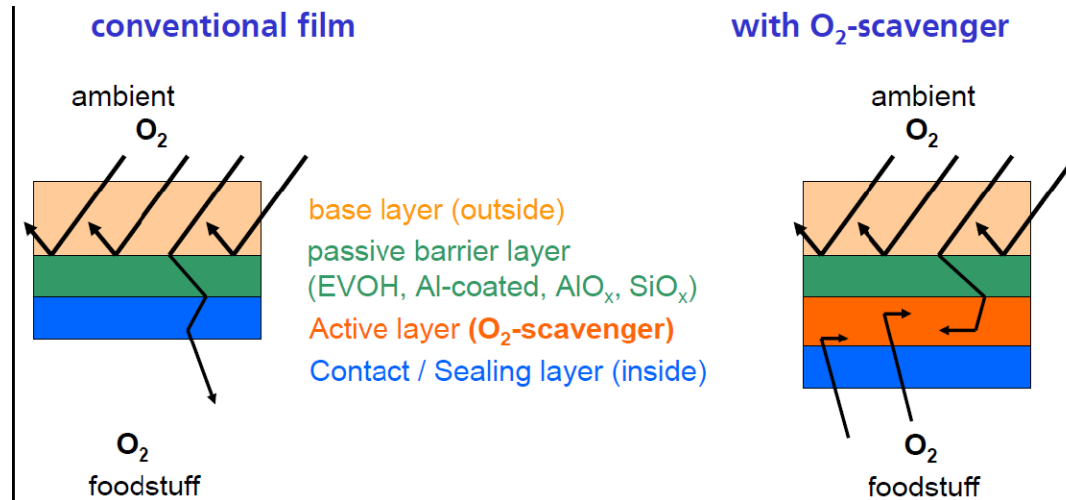
Priprema ambalaže:

- smanjene propusnosti na kisik
- smanjene propusnosti na vodenu paru
- smanjene sklonosti rastu mikroorganizama

1. sredstva za uklanjanje kisika – hvatači kisika

(engl. *oxygen scavengers*)

- dodaju se u različite vrećice, folije, boce, čepove...
- aktivna barijera smanjuje permeaciju kisika u ambalažu iz okoline, štiti proizvod od kvarenja i promjene kvalitete
- apsorberi kisika uklanjaju O_2 (zaostali i/ili ulazni) i time usporavaju oksidacijske reakcije
- moguće je smanjenje sadržaja kisika i do razine $< 0,1 \%$.



Višeslojna ambalaža: a) bez aktivnih tvari i b) s apsorberima kisika

Prisutnost O₂ u pakiranju može izazvati ili ubrzati oksidacijske reakcije koje dovode do propadanja hrane, razvoja plijesni i rasta aerobnih mikroorganizama:

- izravna reakcija oksidacije uzrokuje: npr. tamnjenje voća i užeglost biljnih ulja
- propadanje hrane neizravnim djelovanjem O₂ uključuje kvarenje hrane zbog rasta aerobnih mikroorganizama
- izravne i neizravne oksidacijske reakcije mogu izazvati štetne posljedice: neugodan miris, neugodan okus, promjenu boje hrane te smanjenu prehrambenu vrijednost

Dugotrajno stajanje zapakirane hrane na policama: primjer su meso i mesni proizvodi.

Ovakvi su proizvodi izloženi:

- kisiku iz zraka
- svjetlu
- razlikama temperature

Posljedice: promjena boje proizvoda, moguća je i pojava plijesni te razvoj ostalih mikroorganizama.

Oksidacija - degradacija

Mikrobni rast - KVARENJE

Rast plijesni

Promjena okusa i mirisa

Dehidracija

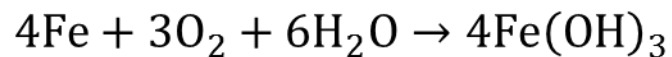
Gubitak intenziteta arome

Izgled proizvoda znatno utječe na odluku kupca o kupnji.

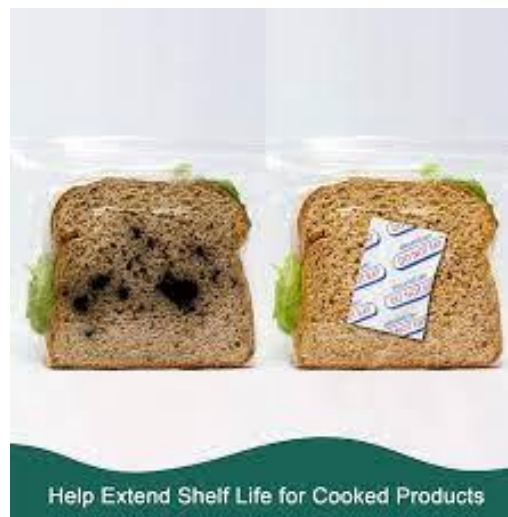
Moguće rješenje problema oksidacije hrane

Nanočestice željeza – **apsorberi kisika**

- kemijski na sebe vežu O₂

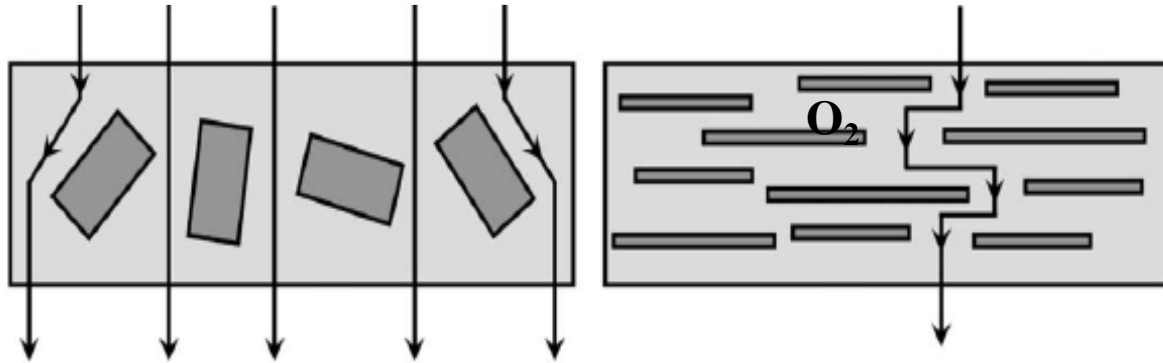


- usporavaju permeaciju kisika kroz ambalažu
- usporavaju reakcije oksidacije hrane



Moguće rješenje problema oksidacije hrane

Slojevita MMT glina – delaminira se i **produljuje put permeacije male molekule O_2 kroz film - usporava njezin prolaz**



2. sredstva za apsorpciju CO₂

- tvari koje kontroliraju koncentraciju ugljikovog dioksida
- djelovanje: apsorpcija CO₂

Primjer aktivne tvari:

- vrećica s kalcijevim hidroksidom (Ca(OH)₂) koji reagira s ugljikovim dioksidom – nastaje kalcijev karbonat

Primjer posebne vrste pakiranja:

- jednosmjerni ventili koji sprečavaju ulazak O₂, a omogućuju izlazak CO₂ (pakiranje sira ili kave) jer CO₂ može imati negativan učinak na hranu kada je prisutan u prevelikoj količini

Example with coffee Active packaging

- ▶ Ground coffee absorbs moisture and oxygen
 - ▶ Reduces flavor
- ▶ Seal the bag
 - ▶ CO₂ build up
 - ▶ Burst bag!!!
 - ▶ One way release valve
 - ▶ O₂ and CO₂ scavenger



3. apsorberi etilena

- tvari koje kontroliraju udio etilena (C_2H_4)
- etilen predstavlja prirodni biljni hormon koji ima središnju ulogu u odvijanju procesa zrenja, a zatim i propadanja (truljenja) čak i pri vrlo malenim koncentracijama
- apsorbeni etilena pomažu odgoditi fazu starenja nekih vrsta voća, sredstva za apsorpciju: kalijev permanganat, aktivni ugljen, glina

ETHYLENE ABSORBER: SCA PACKAGING

- The fruit crate "fruit fresh", made of corrugated cardboard, uses the hollow spaces between the corrugations to apply active materials (**Kaolin & Zeolithe**), in this case an ethylene absorber.
- The ethylene absorbing corrugated cardboard crate can help to slow down the ripening process and reduce losses due to more rapid ripening.



ETHYLENE ABSORBER: IT'S FRESH!

- Small plaster-style strip containing a patented mixture of clay and other minerals that **absorb ethylene**, the ripening hormone which causes fruit to ripen and then turn mouldy
- The strip does not affect the recyclability and do not add extra cost to the consumer

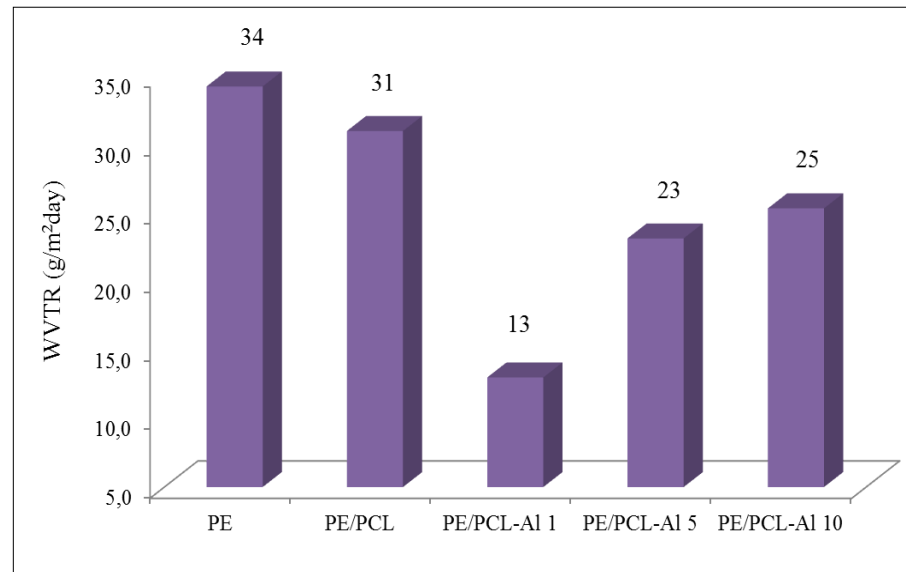


If all UK supermarkets used It's Fresh!, they could avoid wasting over 13 500 000 packs of tomatoes and almost 19 500 000 punnets of strawberries!



4. apsorberi vlage

- tvari koje kontroliraju udio vlage
- promjena kvalitete proizvoda zbog vezanja vlage najočitija je kod higroskopnih proizvoda
- nasuprot tome, kod nekih proizvoda gubitak vlage dovodi do neželjenih promjena - isušivanje
- sredstva: silika gel (netoksičan i nekorozičan), glina, glicerol, Al_2O_3



Povećana apsorpcija vode kod višeslojnog materijala (premazni film polikaprolaktona (PCL) na polietilenu (PE)) kada se u PCL umiješa Al_2O_3
Manji je udio Al_2O_3 učinkovitiji, kod većeg udjela Al_2O_3 se aglomerira.

5. tvari koje oslobađaju pare etanola

(*ethanol vapour release substances*)

-etanol inhibira rast mikroorganizama

-potrebno je osigurati ravnomjerno raspršivanje na površinu pakiranja

-vrećice etanola ugrađene u ambalažni materijal

-Freund Industrial Co., Ltd., Japan – materijal *Ethicap*® - etanol enkapsuliran u silika-gelu (55 % etanola) – etanol se kontinuirano oslobađa tijekom određenog vremena – *pakiranje kruha i kolača*



6. tvari s antimikrobnim djelovanjem (*antimicrobial agents*)

-inhibiranje rasta mikroorganizama

-smanjenje mogućnosti kvarenja i održanje mikrobiološke kvalitete upakiranoga sadržaja

-polagano otpuštanje aktivne tvari iz ambalažnog materijala, kontakt s površinom prehrambenog proizvoda – sprečavanje rasta mikroorganizama

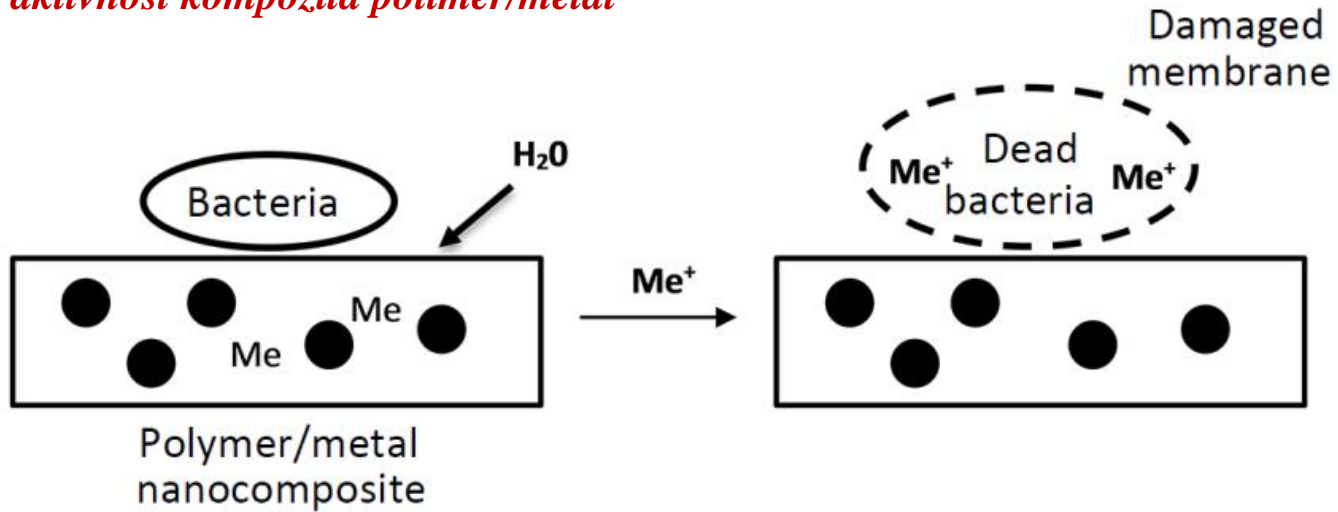
-antimikrobne tvari mogu se inkorporirati u polimerni ambalažni materijal ili se nalaze kao premaz na ambalažnom materijalu

- srebro, titanijev dioksid, cinkov oksid, *mangan, bakar, nikal, magnezijev oksid*

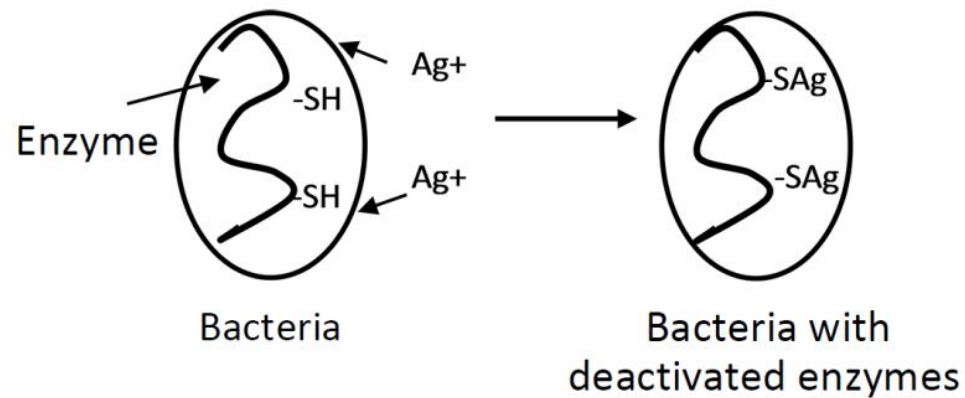
- *ekstrakti biljaka: npr. češnjak, hren, wasabi (meso, riba) đumbir, cimet (kolači, keksi)*

-antibakterijske tvari preko stanične stijenke ulaze u bakteriju, inhibiraju njezino djelovanje i razaraju je

Antimikrobna aktivnost kompozita polimer/metal



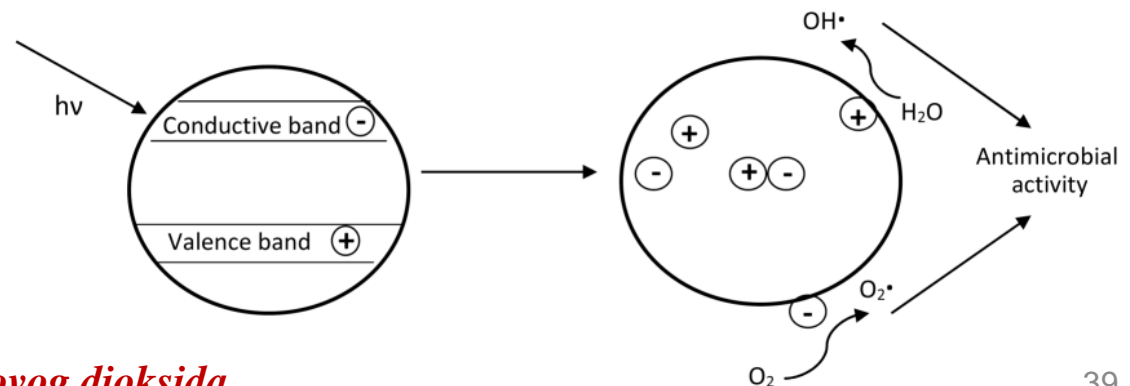
Antimikrobno djelovanje iona srebra – deaktivacija enzima u bakteriji



- antimikrobne tvari na bazi **srebra** inhibiraju rast bakterija *Salmonella*, *Escherichia coli* i *Campylobacter* – pakiranje svježeg mesa i ribe: AgIon[®], Sciessent LCC
- **titanov dioksid** – netoksična tvar odobrena za primjenu u kontaktu s namirnicama. Inhibira rast: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Salmonella choleraesuis*, *Listeria monocytogenes*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Diaporthe actinidiae* and *Penicillium expansum*

Koristi se također za dezinfekciju pitkih i industrijskih voda. Mehanizam antimikrobne aktivnosti titanovog dioksida temelji se na dekompoziciji mikroorganizama hidroksilnim radikalima i reaktivnim oblicima kisika (*engl. reactive oxygen species, ROS*) u vodi uz UV svjetlo.

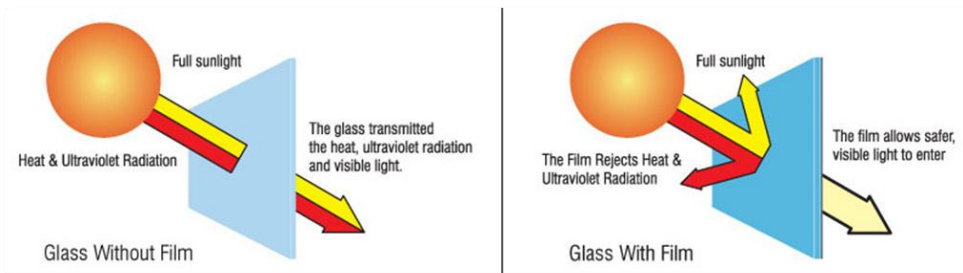
Dolazi do oksidacije fosfolipidnih komponenti na bakterijskoj membrani (uništavanje bakterija).



7. stvari za blokiranje UV zračenja (*UV blocking agents*)

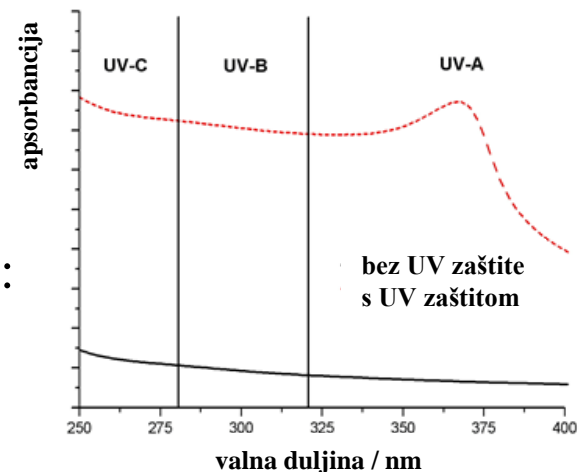
- titanov dioksid, cinkov oksid, silicijev dioksid, aluminijev oksid
- nanočestice učinkovitije od mikročestica (veća površina)
 - komercijani materijali : polipropilen (PP) s TiO_2 , PET, PA
 - dopiranje TiO_2 srebrom: povećanje UV blokiranja
- udio TiO_2 u PET-u i poliamidima od 0,6 do 2,5 % - učinkovito UV blokiranje
- PET/ ZnO nanokompoziti - *in situ* polimerizacija
 - sadrže 0,5–3,0 % ZnO

oznaka na materijalu - UV zaštitni faktor (Ultraviolet Protection Factor, UPF)



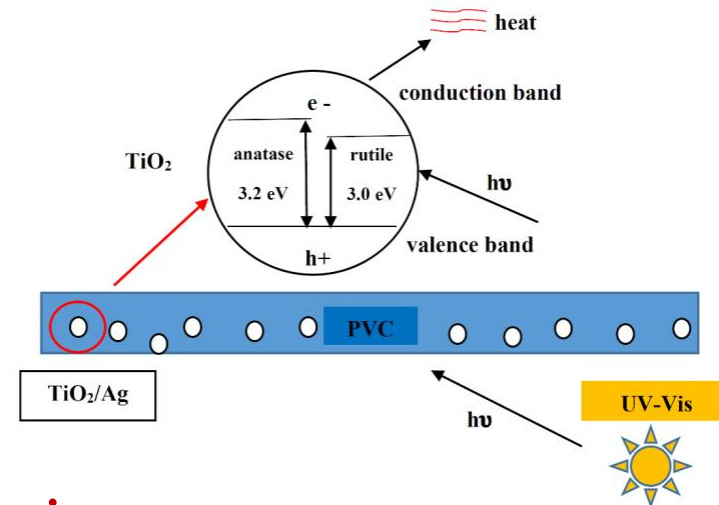
Tvari za blokiranje UV zračenja

- tvari s jakom apsorbancijom u UV području, dodatak za zaštitu od UV zračenja može biti nanesen:
 - tijekom polimerizacije,
 - tijekom pripreme materijala (u talini, u otopini)
 - kao premazni sloj na osnovni materijal)



Titanov dioksid (TiO_2)

- netoksičan
- kemijski stabilan



Polimerni kompoziti s TiO_2 za UV blokiranje

- apsorbancija u UV području sprečava degradaciju polimernog materijala izazvanu UV zračenjem
- nužna je dobra dispergiranoost u polimernoj matrici
- sposobnost UV blokiranja TiO_2 povećava se u prisutnosti metalnih iona (Ag, Cu)

Selected examples of active packaging systems

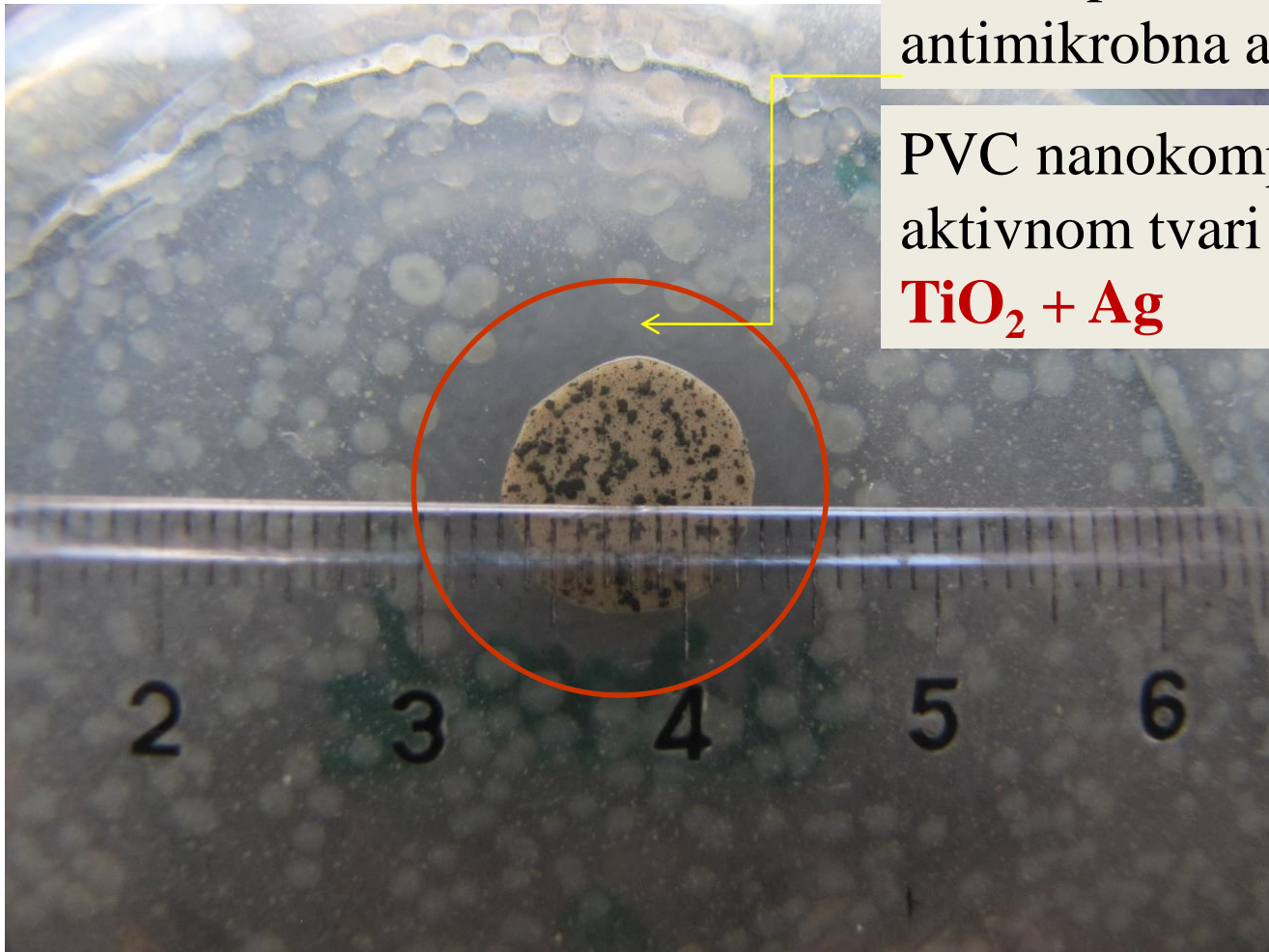
Active packaging	System mechanisms food	Applications
Oxygen scavengers	Iron based, Metal/acid Nylon MXD6, Metal (e.g. platinum) catalyst Ascorbate/metallic salts Enzyme based	Bread, cakes, cooked rice, biscuits, pizza, pasta, cheese, cured meats and fish, coffee, snack foods, dried foods and beverages
Carbon dioxide scavengers/emitters	Iron oxide/calcium hydroxide Ferrous carbonate/metal halide Calcium oxide/activated charcoal Ascorbate/sodium bicarbonate	Coffee, fresh meats and fish, nuts and other snack food products and sponge cakes
Ethylene scavengers	Potassium permanganate Activated carbon Activated clays/zeolites	Fruit, vegetables and other horticultural products
Preservative releasers	Organic acids Silver zeolite Spice and herb extracts BHA/BHT antioxidants Vitamin E antioxidant Chlorine dioxide/sulphur dioxide	Cereals, meats, fish, bread, cheese, snack foods, fruit and vegetables

Tehnike pakiranja	Aktivne komponente	Primjena
Apsorberi kisika <i>Oxygen absorbers</i>	Spojevi željeza (II)	Nema ograničenja
	Soli metala	
	Organometalni spojevi	
	Etanol oksidaza	
	Katehol	
Adsorberi vlage <i>Moisture adsorbers</i>	Glicerol	Meso
	Glina	
	Silika gel	
Regulatori vlage <i>Moisture regulators</i>	Kalijev klorid	Povrće
	Natrijev klorid	
Apsorberi etilena <i>Ethylene absorbers</i>	Aluminijev oksid + kalijev permanganat	Povrće
	Kristobalit	
	Aktivni ugljen	
	Zeolit	
Izračivači ugljikova dioksida <i>Carbon dioxide emitters</i>	Askorbinska kiselina	Povrće
	Fe(II)karbonat + metalni halidi	
Izračivači etanola <i>Ethanol emitters</i>	Etanol	Pekarski proizvodi

I. Vujković, K. Galić, M. Vereš: Ambalaža za pakiranje namirnica, Tectus, Zagreb, 2007.

Aktivna tvar	Materijal	Aplikacija	Komercijalni naziv
Ag-zeolit	LLDPE, PE, PVE, guma	Film, flow-pack folija, ambalaža za mlijeko	Aglon, Zeomic, Cleanaid
		Kartoske kutije	Novaron
Klorov dioksid	Poliolefin	Film, paketić	MicroGardw, Microsphere
Etanol	Silicijev dioksid	Paketić	Ethicap
Sumpor dioksid	Laminat sa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Plahta folije za skladištenje obranog grožđa	Uvasy
Triklosan	Polimer, guma	Spremnik za hranu	Microban
Wasabi ekstrakt	Inkapsulacija ciklodekstrina	Premazni PET, ploča	Wasapower

PVC nanokompoziti – antimikrobno djelovanje

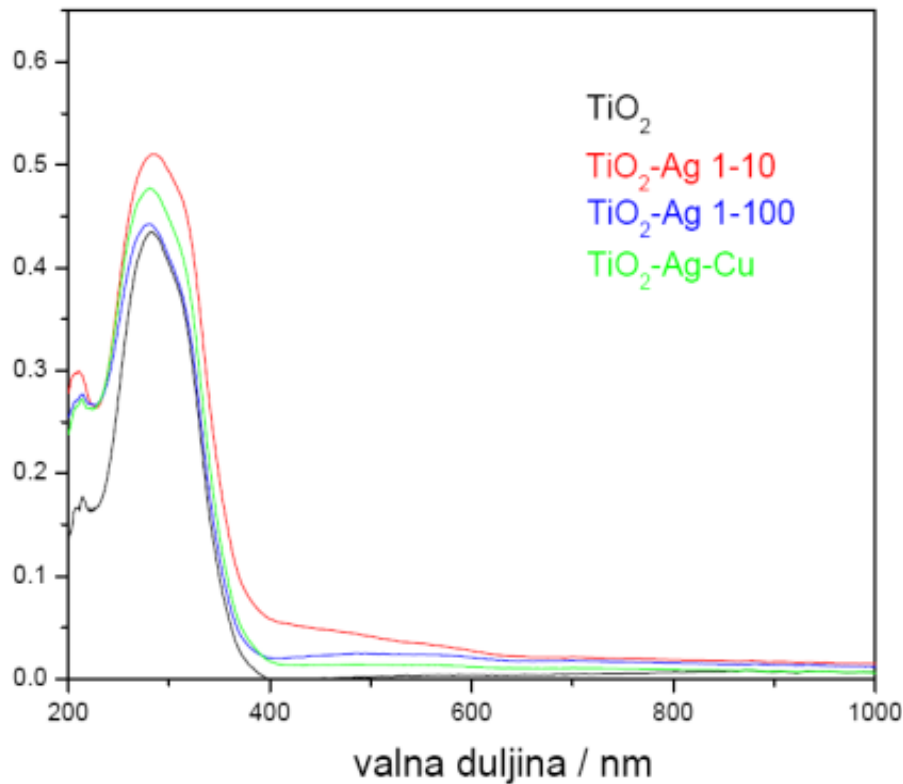


Unutar prstena
antimikrobna aktivnost

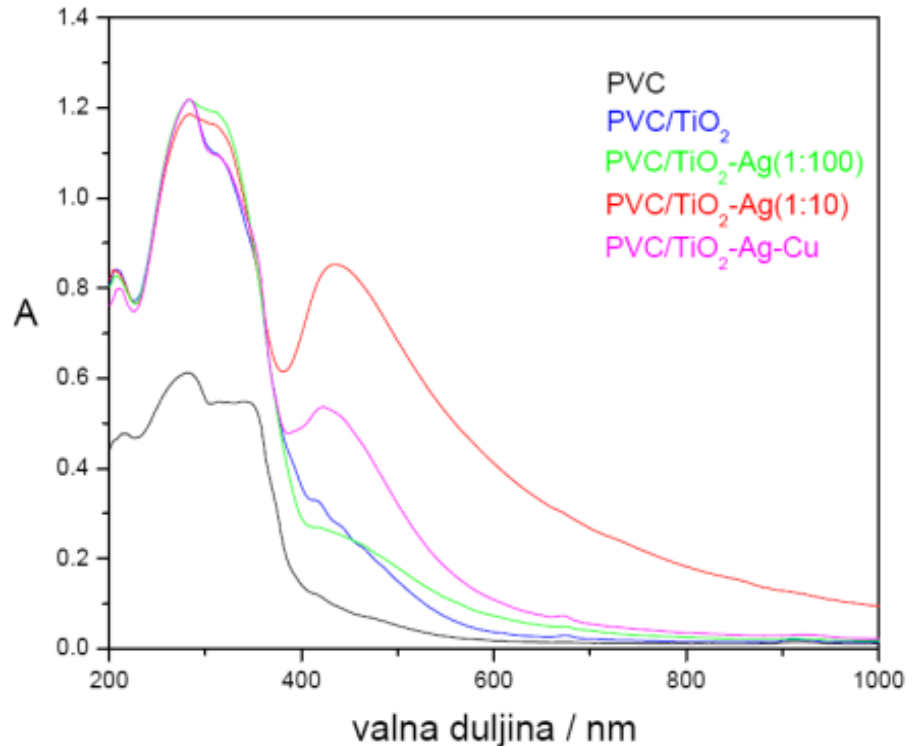
PVC nanokompozit s
aktivnom tvari
TiO₂ + Ag

PVC nanokompoziti – UV blokiranje

UV-Vis spektri aktivnih tvari na bazi TiO_2



UV-Vis spektri PVC nanokompozita s aktivnim tvarima na bazi TiO_2



Inteligentna polimerna ambalaža

- materijali i predmeti koji registriraju uvjete u pakiranju ili okolini koja okružuje hranu
- indikator da je hrana još uvijek svježa ili da je ambalaža oštećena, čuvana na odgovarajućim temperaturama u cijelom lancu opskrbe ili da je hrana pokvarena
- prisutan je vanjski ili unutarnji pokazatelj koji određuje kvalitetu proizvoda

2004. - EU odredba *Regulation 1935/2004*

- dopušta uvođenje aktivne i inteligentne ambalaže

- prisutan je **pokazatelj** koji određuje kvalitetu proizvoda: promjena boje pakiranja, migracija boje, mehanička deformacija
- **pokazatelj** - ukazuje na rast bakterija, promjenu temperature, istek roka trajanja, oksidaciju zapakiranog sadržaja, kemijske i enzimske reakcije u pakiranju

Tehnika	Princip / aktivna komponenta	Primjena
Pokazatelj vrijeme-temperatura (vanjski) <i>Time-temperature indicators (external)</i>	Mehanički	Hrana čuvana u hladnjačama
	Kemijski	
	Enzimski	
Pokazatelj kisika (unutarnji) <i>Oxygen indicators (internal)</i>	Redoks boje	Hrana čuvana u ambalaži s niskom konc. kisika
	pH boje	
Pokazatelj rasta mikroorganizama (unutarnji) <i>Microbial growth indicators (internal)</i>	pH boje	Aseptički proizvodi
	Boje koje reagiraju s određenim metabolitima	

Tablica XII-15. Najvažniji proizvođači i trgovački nazivi vrećica koje sadržavaju apsorber kisika i pokazatelje “inteligentne” ambalaže (Ahvenainen i Hurme, 1997.)

Proizvođač	Zemlja	Trgovački nazivi
Apsorberi kisika na osnovi željeza (Iron-based oxygen absorbers)		
Mitsubishi Gas Chemical Co.,Ltd.,	Japan	Ageless ^a
Toppan Printing Co., Ltd	Japan	Freshlizer
Toagosei Chemical Industry Co., Ltd	Japan	Vitalon
Nippon Soda Co., Ltd	Japan	Seaqul
Finetec Co., Ltd	Japan	Sanso-Cut
Multiform Desiccants Co., Ltd	USA	FreshMax ^a
		FreshPax
Standa Industrie	Francuska	ATCO ^a
Bioka Ltd. (apsorber na osnovi enzima)	Finska	Bioka
“Inteligentni” pokazatelji (Smart indicators)		
Pokazatelji vrijeme-temperatura:		
Lifelines Technology Inc.	USA	Fresh-Check
Trigon Smartpak Ltd	UK	Smartpak
3M Packaging Systems Division	USA	MonitorMark
I-Point Ab	Švedska	I-Point
Visual Indicator Tag Systems Ab	Švedska	Vitsab
Pokazatelji kisika:		
Mitsubishi Gas Chemical Co., Ltd	Japan	Ageless-Eye
Toppan Printing Co., Ltd	Japan	-
Toagosei Chemical Industry Co., Ltd	Japan	-
Finetec Co., Ltd	Japan	-
Pokazatelji ugljikova dioksida:		
Sealed Air Ltd	Velika Britanija	Tufflex GS
Pokazatelji kvalitete ribljih specijaliteta:		
Cox Technologies, Inc.	SAD	FreshTag

^a Tipovi etiketa koje se mogu zalijepiti na poklopac ambalaže

Nanokompozitni materijali i zakonodavstvo

“

Regulativa 1935/2004/EC

Zakonski okvir koji dopušta korištenje aktivne i inteligentne ambalaže, pod uvjetom da poboljšava sigurnost, kvalitetu i rok trajanja zapakirane hrane

Članak 1 – osigurati visoki stupanj zaštite ljudskog zdravlja i zaštititi interese potrošača

Članak 16 - zahtijeva izjave o sukladnosti s propisima i donošenje svih podataka dostupnih nadležnim tijelima

Članak 17 - propisuje da svi materijali trebaju biti obilježeni ili na drugi način identificirani

Nanokompozitni materijali i zakonodavstvo

“

Direktiva 10/2011/EC

„Bilo koji materijal koji dolazi u dodir s hranom mora biti prikladan i neaktivan kako bi se izbjegla migracija tvari u proizvode u količinama štetnim za ljudsko zdravlje te s ciljem smanjenja neprihvatljivih promjena u sastavu i svojstvima hrane.“

Nanokompozitni materijali i zakonodavstvo

Direktiva 90/128/EEC - pozitivna lista kemijskih tvari za plastiku namijenjenu za proizvodnju ambalaže za hranu

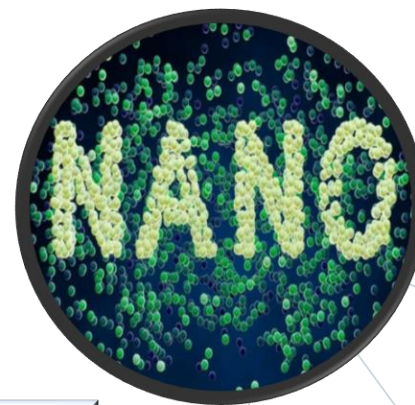
Direktiva 90/128/EEC tzv., "Monomer Direktiva" nadopunjavala se pet puta Direktivama 92/39/EEC, 93/9/EEC, 95/3/EC, 96/11/EC i 99/91/EC

EU 450/2009

Uredba o aktivnim i inteligentnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom

Članak 3 – definicije

- a) Aktivni materijali i čestice
- b) Inteligentni materijali i čestice
- c) Aktivni dodaci
- d) Funkcionalna barijera



✓ Svi novi sustavi aktivne i inteligentne pakiranja u početku moraju biti ocijenjeni i ispitani - EFSA

Odobrenje A&I komponenata mora biti odobreno u skladu s člancima 7-9 Uredbe 1935/2004 / EZ, nakon podnošenja zahtjeva

1. Z.Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
2. F. P. Gerstle, Composites, u H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges (ur.), Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 6, J. Wiley & Sons, New York, 1985, str. 776-820.
3. Z. Hrnjak-Murgić, A. Rešček, A. Ptiček Siročić, Lj. Kratofil Krehula, Z. Katančić, Nanoparticles in Active Polymer Food Packaging, Smithers Pira, Surrey, 2015.