

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Nenad J. Đorđević

Primena modifikovane nanoceluloze za
poboljšanje svojstava višeslojnih filmova na
bazi polietilena male gustine

Doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Nenad J. Đorđević

Improving the packaging performance of
low-density polyethylene with modified
nanocellulose barrier layers

Doctoral dissertation

Belgrade, 2017

Mentor:

Dr Petar Uskoković, redovni profesor,
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Aleksandar Marinković, docent
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Predrag Živković, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Milica Rančić, docent
Univerzitet u Beogradu, Šumarski Fakultet

Datum odbrane: _____

Primena modifikovane nanoceluloze za poboljšanje svojstava višeslojnih filmova na bazi polietilena male gustine

REZIME

U okviru ove doktorske disertacije izvršeno je formiranje polietilenskih/polikaprolaktonskih (PE/PCL) hibridnih materijala na bazi nanoceluloze i metalnih oksida. Rad je podeljen na četiri celine. U prvoj je sintetisana i okarakterisana nanoceluloza NC i modifikovana nanoceluloza NCMA i formirani su kompoziti na bazi gvožđe oksida NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄. U drugom delu su formirani i ispitani dvoslojni hibridni filmovi PE/PCL sa kompozitima NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ u polikaprolaktonskom sloju. U trećem delu je sintetisana i okarakterisana nanoceluloza NC i modifikovana nanoceluloza NCMA i formirani su kompoziti na bazi bakar (II) oksida NC-CuO i NCMA-CuO i u četvrtom su formirani i ispitani dvoslojni hibridni filmovi PE/PCL sa kompozitima NC-CuO i NCMA-CuO u polikaprolaktonskom sloju.

U prvom delu disertacije su sintetisani kompoziti nanoceluloza-magnetit (NC-Fe₃O₄) i maleinskom kiselinom funkcionalizovana nanoceluloza/magnetit (NCMA-Fe₃O₄), a zatim upotrebljeni kao punioci u polikaprolaktonskom sloju (PLC) pri različitim koncentracijama (5, 10 i 15 mas%). Kompozitnim materijalima nanoceluloza-magnetit su najpre proučavane strukturne, morfološke i termalne karakteristike, a nakon toga su inkorporirani u PCL sloj. Strukturna analiza izvršena je na osnovu rezultata dobijenih primenom rendgenske difrakcione analize (XRD) i infracrvene spektroskopije sa Furijeovom transformacijom (FTIR). Morfološka svojstva su proučavana skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Termička svojstva su ispitana primenom termogravimetrijske analize.

U drugom delu disertacije, polikaprolaktonski sloj sa puniocima je nanet na površinu polietilenske folije i ispitana su barijerna svojstva dobijenih hibridnih dvoslojnih filmova. Dodatak filera (punilaca) ne narušava prvobitna svojstva polimernog sloja, naročito u pogledu njegovih barijernih svojstava.

U trećem delu disertacije su sintetisani dvoslojni, hibridni, ambalažni materijali koji se sastoje od sloja polietilena male gustine (LDPE) i sloja polikaprolaktona (PCL) u kome

se nalazi 0,5 i 2 mas.% kompozita na bazi nanoceluloze (NC) i bakar oksida. Nanoceluloza je najpre kovalentno modifikovana anhidridom maleinske kiseline (NCMA), a zatim je na površinu nanoceluloze i modifikovane nanoceluloze (NC i NCMA), izvršeno taloženje čestica bakar(II)oksida (CuO) i dobijeni nanokompozitni materijali NC-CuO i NCMA-CuO. Pripremljeni materijali su strukturno okarakterisani FT-IR, XRD i Raman spektroskopijom. Termička svojstva su ispitana primenom termogravimetrijske analize, a morfološka skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Primenjene su dve različite metode sušenja nanokompozitnih uzoraka i to konvencionalno sušenje i liofilizacija kako bi se ispitaio uticaj ovih procesa na svojstva hibridnih materijala.

U četvrtom delu disertacije određena je propustljivost na kiseonik, proučena su mehanička svojstva i antimikrobna aktivnost svih PE/PCL hibridnih filmova na bazi nanoceluloze i CuO. Uzorak sa 2% NCMA-CuO, PE-PCL-NCMA-CuO₂ se pokazao kao potencijalno najbolji ambalažni materijal jer je pored dobrih antibakterijskih i antigljivičnih svojstava, uočeno i poboljšanje barijernih svojstava. Propustljivost na kiseonik je kod ovog uzorka opala za 16% u poređenju sa čistim filmom LDPE.

Ključne reči: nanokompozitni materijali na bazi PE-a, nanoceluloza, modifikovana nanoceluloza, višeslojni filmovi, barijerna i antibakterijska svojstva, PCL

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 620.3:547.458.8:678.742.2

Improving the packaging performance of low-density polyethylene with modified nanocellulose barrier layers

SUMMARY

Synthesis and characterization of polyethylene/polycaprolactone-modified nanocellulose hybrid materials containing different metal oxides was performed. The work is divided into four parts, and the first is a synthesized and characterized NC nanocellulose and modified NCMA nanocellulose, and composites based on iron oxide NC-Fe₃O₄ and NCMA-Fe₃O₄ are formed. In the second part, two-layer hybrid PE/PCL films were formed and tested with NC-Fe₃O₄ and NCMA-Fe₃O₄ composites in a polycaprolactone layer. In the third part, NC nanocellulose NC and modified NCMA nanocellulose were synthesized and characterized by copper (II) oxide NC-CuO and NCMA-CuO composites, and in the fourth, two-layer hybrid PE/PCL films were formed with NC-CuO and NCMA-CuO in a polycrystalline layer.

Nanocellulose/magnetite (NC-Fe₃O₄) nanocomposite and maleic acid functionalized NC/magnetite (NCMA-Fe₃O₄) nanocomposite were prepared and used as filler at various concentrations (5, 10 and 15 wt. %) in polycaprolactone (PCL) layer. The structural, morphological and thermal properties were investigated, upon composite materials were incorporated in PCL layer. Structural properties of composites were investigated by using FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy) and XRD analysis. The morphological properties were investigated by SEM (scanning electron microscopy).

The second part of the thesis was focused on characterization of hybrid multicomponent films containing Fe₃O₄ nanoparticles. Polycaprolactone filled with nanocellulose/magnetite composites were coated on LDPE layer and barrier properties of low-density polyethylene/polycaprolactone-modified nanocellulose hybrid materials were investigated.

In the third part of the thesis, NC was covalently modified with maleic anhydride (MA) to obtain NCMA, and upon co-precipitation of copper (II) oxide (CuO) on NC and NCMA surface, NC-CuO and NCMA-CuO nanocomposite materials were produced.

Two drying methods, conventional and lyophilization, were applied to investigate process influences on the properties of obtained hybrid material. Structural properties of composite materials were investigated by using FT-IR, XRD and Raman analysis. The morphological properties were investigated by SEM (scanning electron microscopy).

The fourth part of the thesis was focused on characterization of hybrid multicomponent films containing CuO nanoparticles. A double layered hybrid materials, consisting of low density polyethylene (LDPE) base layer and polycaprolactone (PCL) top layer containing surface modified nanocellulose (NC) based nanocomposites in 0.5 and 2% loadings, were studied in order to design multipurpose packaging material. Oxygen transmission rate (OTR), mechanical properties and antimicrobial activity were determined for all produced hybrid materials. The PE-PCL-NCMA-CuO₂ is bilayer multicomponent film with the best packaging performance, considering its good antimicrobial activity against fungi and bacteria, while improved barrier performance, regarding lower OTR value with respect to LDPE, was also obtained.

Key words: Nanocomposite materials based on PE, nanocellulose, modified nanocellulose, multilayer films, barrier and antibacterial properties, PCL

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Material engineering

UDC number: 620.3:547.458.8:678.742.2

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA

DI – Dejonizovana voda

PP – poli(propilen)

HDPE – polietilen visoke gustine

LDPE – polietilen niske gustine

PET – poli(etilen tereftalat)

OH – hidroksilna grupa

PS – poli(stiren)

PVC – poli(vinil hlorid)

OTR – stepen propustljivosti kiseonika

PLA – poli(mlečna kiselina)

PAA – poli(akrilna kiselina)

PCL – polikaprolakton

EVOH – etilen vinil alkohol

NC – kristalne nanočestice celuloze

NCMA – modifikovane kristalne nanočestice celuloze

ASTM – Američko udruženje za testiranje materijala

ANSI – Američki nacionalni institut za standardizaciju

DIN – Nemački industrijski standard

ISO – Internacionalna institucija za standardizaciju

PBAT – poli(butilen adipat-ko-tereftalat)

PTT – poli(trimetilen tereftalat)

LLDPE – linearni polietilen niske gustine

VLDPE – polietilen veoma niske gustine

EVA – etilen–vinil acetat

UHMWPE – polietilen ultra velike molarne mase

LBL – sloj na sloj

ALD – taloženje sloja atoma

GRAS – opšte prepoznavanje sigurnosti

DBD – dielektrično barijerno pražnjenje

MCC – mikrokristalna celuloza

MFC – mikrofibrilovana celuloza

NFC – nanofibrilovana celuloza

DNC – drvni celulozni nanokristali

NCC – nanokristalna nanoceluloza

BNC – bakterijska nanoceluloza

TS – terminalni kompleksi

CNC – celulozni nanokristali

PGA – poliglikolid

PDLA – poli d,l-laktid

THF – tetrahidrofur

PVP – poli-*N*-vinil pirolidon

FTIR – infracrvena spektroskopija sa furijeovom transformacijom

KBr – kalijum-bromid

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

TEM – transmisiona elektronska mikroskopija

TGA – termogravimetrijska analiza

DSC – diferencijalna skenirajuća kalorimetrija

GSK – glacijalna sirćetna kiselina

M – Molarna masa, g/mol

ρ – Gustina, g/cm³

ζ – elektrokinetički zeta potencijal

M_n – srednja brojna vrednost molarne mase

ν_s – simetrične vibracije istezanja

ν_{as} – asimetrične vibracije istezanja

δ – deformacione vibracije u ravni

γ – deformacione vibracije van ravni

SP – specifična površina

V_p – Zapremina pora

d – dijametar pora

σ_b – zatezna čvrstoća

ε_b – jedinično izduženje

E_b – modul elastičnosti

GSK – glacijalna sirćetna kiselina

UV-Vis – Spektroskopija u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti

XRD – Metoda difrakcije X-zraka

SPISAK SLIKA

Slika 1.1 Zastupljenost pojedinih vrsta ambalažnih materijala[2]	2
Slika 1.2 Rast proizvodnje plastike u Evropi [5].....	4
Slika 2.1 Klasifikacija reakcije sinteze polimera.....	13
Slika 2.2 Molekulska građa polietilena	17
Slika 2.3 Molekulski lanci polietilena	18
Slika 2.4 Šematski prikaz izgleda mašine za ekstrudiranje polietilena	26
Slika 2.5 Šematski prikaz funkcija aktivne ambalaže	30
Slika 2.6 Aktivna supstanca u kesici	31
Slika 2.7 Etiketa.....	31
Slika 2.8 Film	31
Slika 2.9 Premaz	31
Slika 2.10 Prikaz oblika aktivne ambalaže.....	32
Slika 2.11 Antioksidansi.....	33
Slika 2.12 Hvatači kiseonika	34
Slika 2.13 Hvatač etilena	35
Slika 2.14 Vrećica silika gela	35
Slika 2.15 Zahtevi za propustljivost kiseonika i vodene pare u nekim oblastima primene	39
Slika 2.16 Heterogena radikalna graft kopolimerizacija funkcionalnih monomera na polimernu membranu može se inicirati: a) degradacijom membrane fizičkim pobuđivanjem (radijacija ili plazma); b) dekompozicijom inicijatora u rastvoru i transferom radikala; c) adsorpcijom fotoinicijatora tipa II (benzofenon i njegovi derivati) na površini membrane i selektivnom UV ekscitacijom [20]	40
Slika 2.17 Poboljšanje barijernih svojstava primenom polimerizacije u masi (A) ili modifikovanja površine spoljašnjeg polimera (B-C) [16].	41

Slika 2.18 Hijerarhijska struktura drveta: od stabla do celuloze [28]	44
Slika 2.19 Mikrofotografije: a) TEM mikrofibrilne celuloze (MFC) [29]; b) TEM nanokristalne celuloze (NCC);[30] c) SEM bakterijske nanoceluloze (BNC) [28]	45
Slika 2.20 : (a) Bakterijska nanoceluloza dobijena iz reaktora sa cirkularnim profilom, prečnika 3 cm, debljine 2 cm. (b) Tanak film BCN (c) BCN sfere [32].....	48
Slika 2.21 Kisela hidroliza i esterifikacija hidroksilnih grupa	49
Slika 2.22 Suspenzije MFC (A) 2 mas% MFC iz eukaliptusa, enzimski tretirana, (B) 3 mas% MFC TEMPO oksidisana [45].	50
Slika 2.23 TEM mikrografije razblaženih suspenzija (a) tunicin, i (b) ramie nanokristali [48], [49]	51
Slika 2.24 Površine i konture grafika (a) koncentracija sumporne kiseline i reakciona temperatura sulfuric acid concentration and reaction temperature; (b) reakciona temperatura i reakciono vreme; (c) koncentracija sumporne kiseline i reakciono vreme.[50]	52
Slika 2.25 Jedan deo celuloznog dekstranskog lanca, koji se ponavlja.....	53
Slika 2.26 Hemijska modifikacija nanoceluloze [3].....	55
Slika 2.27 Hemijska modifikacija nanoceluloze [54].....	56
Slika 2.28 TEMPO oksidacija celuloze[63]	57
Slika 2.29 Mikrobni rast kod uzoraka: a) PE/PCL/Zn-5 i b) PE/PCL/Zn-10 [27].	62
Slika 2.30 Izduženje pri kidanju PE i PE/PCL dvoslojnih modifikovanih filmova (PCL-polilaprolakton; C-kazein; Fe-magnetit) [72]	63
Slika 2.31 Zatezna čvrstoća dvoslojnih PE/PCL filmova modifikovanih zeolitom i magnetitom [72]	64
Slika 2.32 Izduženje pri kidanju dvoslojnih PE/PCL filmova modifikovanih zeolitom i magnetitom [72]	64
Slika 2.33 Publikacije koje koriste PCL u oblasti biomaterijala ili tkivnog inženjerstva u proteklih dvadeset godina na svetskom nivou [103].....	66

Slika 2.34 Strukture načinjene od PCL: Nanosfere (a,b); Nanovlakna (c,d); Pena (e,f); Štrikani tekstil (g,h,i); Selektivni laserski sinterovani nosač (j-o). Nosač modeliran nanošenjem rastopa (p-u) [98]–[102]	67
Slika 2.35 Model degradacije degradabilnih polimera: a) površinska erozija; b) degradacija u masi; c) Autokatalizovana degradacija u masi [103].....	69
Slika 3.1 Hemijska struktura anhidrida maleinske kiseline.....	72
Slika 3.2 Hemijska modifikacija NC i priprema kompozita sa Fe ₃ O ₄ (NC-Fe ₃ O ₄ and NCMA-Fe ₃ O ₄)	73
Slika 3.3 Priprema nanoceluloza-CuO kompozita (NC-CuO, NCMA-CuO, NC-CuO-L and NCMA-CuO-L).....	75
Slika 3.4 Šematski prikaz pripreme PE/PCL filmova sa nanocelulozom modifikovanom oksidom gvožđa	76
Slika 3.5 Šematski prikaz pripreme PE/PCL filmova sa nanocelulozom modifikovanom oksidom bakra	78
Slika 4.1 FT-IR spektri NC i NCMA	85
Slika 4.2 FT-IR spektar NC-Fe ₃ O ₄ i NCMA-Fe ₃ O ₄	86
Slika 4.3 XRD difraktogrami NC i NCMA.....	87
Slika 4.4 XRD difraktogrami NC-Fe ₃ O ₄ i NCMA-Fe ₃ O ₄	88
Slika 4.5 Termogram NC, NCMA, NC-Fe ₃ O ₄ i NCMA-Fe ₃ O ₄	89
Slika 4.6 SEM mikrografije a) NC, b) NC-Fe ₃ O ₄ i c) NCMA-Fe ₃ O ₄	90
Slika 4.7 FT-IR spektri NC i NCMA	94
Slika 4.8: a) FT-IR spektri uzoraka NC-CuO, NC-CuO-L, NCMA-CuO, NCMA-CuO-L i b) uveličan region sa karakterističnim CuO signalima CuO	95
Slika 4.9 XRD difraktogrami uzoraka NC-CuO, NC-MA-CuO, NC-CuO-L i NC-MA-CuO-L	96
Slika 4.10 Raman spektri uzoraka NC i NCMA	97
Slika 4.11 Raman spektri NC/bakar oksid kompozitnih uzoraka.....	98

Slika 4.12 TG krive NC i NCMA.....	99
Slika 4.13 TG kriva NCCuO	100
Slika 4.14 TG kriva NCCuO-L	100
Slika 4.15 TG kriva NCMA-CuO	101
Slika 4.16 TG kriva NCMA-CuO-L.....	101
Slika 4.17 SEM mikrofotografije a) NC, b) NCMA c) NC-CuO nanoflower, d) NC-MA-CuO, e) NC-CuO-L nanoleaf, f) NC-MA-CuO-L nanoleaf.....	103
Slika 4.18 Krive napon-deformacija uzoraka sa različitim koncentracijama funkcionalizovane i nefunkcionalizovane NC	105
Slika 4.19 Krive napon-deformacija uzoraka sa različitim količinama nanoceluloza/bakar oksid kompozita u PCL sloju (uzorci sušeni konvencionalno)	106
Slika 4.20 Krive napon-deformacija uzoraka sa različitim količinama nanoceluloza/bakar oksid kompozita u PCL sloju (uzorci sušeni liofilizacijom).....	107
Slika 4.21 Procenat redukcije ćelija (R, %) E. coli	109
Slika 4.22 Procenat redukcije ćelija (R, %) C. albicans	110
Slika 4.23 Procenat redukcije ćelija (R, %) S. aureus	111

SPISAK TABELA

Tabela 2.1 Skraćenice i oznake polimera	11
Tabela 2.2 Poređenje nekih osobina polimera i nekih materijala.....	12
Tabela 2.3 Monomer, polimerizacija i glavna upotreba.....	24
Tabela 2.4 Najčešće vrste materijala i njihova debljina	28
Tabela 2.5 Klasifikacija antimikrobnih pakovanja i ciljani mikroorganizmi	37
Tabela 2.6 Temperatura dekompozicije (T95), temperatura maksimalnog stepena degradacije (Tmax), ostatak (mr550°C) i maksimalni stepen degradacije dvoslojnog PE/PLC filma modifikovanog zeolitom i magnetitom.....	42
Tabela 2.7 Propustljivost izučavanih uzoraka na vodenu paru	61
Tabela 3.1 Sastav pripremljenih barijernih materijala (BM).....	76
Tabela 3.2 Pripremljeni hibridni PE uzorci oslojeni PCL/nanoceluloza/bakar-oksidi filmom sa različitim koncentracijama modifikovane NC u PCL kompozitnom sloju.....	77
Tabela 4.1 Teksturalna svojstva, pHPZC od NC, NCMA, NC-Fe ₃ O ₄ i NCMA-Fe ₃ O ₄ .	83
Tabela 4.2 Rezultati određivanja barijernih svojstava (propustljivosti na gasove, cm ³ m ⁻² d ⁻¹ bar ⁻¹) za nanokompozitni film zasnovan na nanocelulozi, uzorci BM0-BM5	92
Tabela 4.3 Rezultati određivanja barijernih svojstava (propustljivosti na gasove, cm ³ m ⁻² d ⁻¹ bar ⁻¹) za čisti polietilen i nanokompozitni film zasnovan na nanocelulozi, uzorci BM6-BM10.....	92
Tabela 4.4 Vrednosti modula elastičnosti (E), prekidnog izduženja (εB) i granice kidanja (σB)	108
Tabela 4.5 Vrednosti stepena propustljivosti kiseonika	113

SADRŽAJ

SPISAK SKRAĆENICA I SIMBOLA	viii
SPISAK SLIKA.....	xi
SPISAK TABELA.....	xv
SADRŽAJ.....	xvi
1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO	9
2.1. Savremeni polimerni ambalažni materijali	9
2.1.1. Poređenje svojstava polimera i drugih materijala.....	12
2.1.2. Načini proizvodnje, reakcije i postupci proizvodnje polimera za izradu ambalaže	12
2.1.3. Klasifikacija polimernih materijala	15
2.1.4. Klasifikacija prema poreklu	15
2.1.5. Klasifikacija prema sastavu	15
2.1.6. Klasifikacija polimera prema karakterističnim svojstvima i oblasti primene	16
2.2. Polimerni ambalažni materijali zasnovani na polietilenu	17
2.2.1. Polietilen.....	17
2.2.2. Svojstva polietilena	20
2.2.3. Polietilenske folije	23
2.2.4. Postupak izrade folije od polietilena (ekstrudiranje).....	25
2.2.5. Štampanje polietilena	27
2.3. Višeslojni hibridni multifunkcionalni filmovi.....	27
2.3.1. Aktivna ambalaža	29
2.3.2. Barijerna svojstva hibridnih multifunkcionalnih filmova	37
2.3.3. Antimikrobna svojstva hibridnih multifunkcionalnih filmova.....	42
2.4. Nanoceluloza i njena primena u polimernim ambalažnim materijalima.....	44
2.4.1. Supstrati nanoceluloze	46
2.4.2. Dobijanje nanokristalne celuloze (NCC) – kisela hidroliza	49
2.4.3. Hemijska modifikacija nanoceluloze.....	52
2.5. Oksidi metala u polimernim ambalažnim materijalima	59
2.5.1. Primena ZnO	61
2.5.2. Primena magnetita	62
2.6. Polikaprolakton (PCL)	65
2.6.1. Nastanak i primena	65
2.6.2. Sinteza i svojstva PCL-a.....	67
3. EKSPERIMENTALNI DEO	71
3.1. Materijali	71
3.2. Dobijanje nanoceluloze	71
3.3. Hemijska površinska funkcionalizacija nanoceluloze anhidridom maleinske kiseline	72

3.4. Sinteza kompozitnih materijala funkcionalizovana nanoceluloza-Fe ₃ O ₄ (NC-Fe ₃ O ₄ i NCMA-Fe ₃ O ₄)	73
3.5. Sinteza kompozitnih materijala funkcionalizovana nanoceluloza-CuO (NC-CuO, NCMA-CuO, NC-CuO-L and NCMA-CuO-L)	74
3.6. Priprema dvoslojnih hibridnih filmova polietilen/polikaprolakton sa funkcionalizovanom i nefunkcionalizovanom nanocelulozom modifikovanom oksidima gvožđa u polikaprolaktonskom sloju	75
3.7. Priprema dvoslojnih hibridnih filmova polietilen/polikaprolakton sa funkcionalizovanom i nefunkcionalizovanom nanocelulozom modifikovanom oksidima bakra u polikaprolaktonskom sloju.....	77
3.8. Metode strukturne, morfološke i termičke karakterizacije nanoceluloze (NC), nanoceluloze funkcionalizovane anhidridom maleinske kiseline (NCMA) i kompozitnih materijala dobijenih modifikacijom NC i NCMA sa oksidima gvožđa i bakra	78
3.9. Metode karakterizacije barijernih, mehaničkih i antimikrobnih svojstava dvoslojnih hibridnih filmova na PE/PCL sa nanocelulozom i oksidima metala u polikaprolaktonskom sloju	79
4. REZULTATI I DISKUSIJA	82
4.1. Karakterizacija nanoceluloze (NC), funkcionalizovane nanoceluloze (NCMA) i kompozita NC-Fe ₃ O ₄ i NCMA-Fe ₃ O ₄	82
4.1.1. Strukturne karakteristike i pH _{PZC}	83
4.1.2. FT-IR analiza.....	84
4.1.3. Rezultati XRD analize	86
4.1.4. Rezultati TG analize	88
4.1.1. Rezultati dobijeni analizom SEM mikrofotografija	89
4.2. Karakterizacija dvoslojnih filmova PE/PCL sa NC-Fe ₃ O ₄ i NCMA-Fe ₃ O ₄ kompozitima u polikaprolaktonskom sloju – barijerna svojstva.....	90
4.3. Karakterizacija nanoceluloze (NC), funkcionalizovane nanoceluloze (NCMA) i kompozita NC-CuO i NCMA-CuO.....	93
4.3.1. Rezultati FT-IR analize	94
4.3.2. Rezultati XRD analize	95
4.3.3. Rezultati Raman analize	96
4.3.4. Rezultati TG analize	98
4.3.5. Rezultati dobijeni analizom SEM mikrofotografija	102
4.4. Karakterizacija dvoslojnih filmova PE/PCL sa NC-CuO i NCMA-CuO kompozitima u polikaprolaktonskom sloju.....	104
4.4.1. Mehanička svojstva	104
4.4.2. Antimikrobna svojstva.....	108
4.4.3. Barijerna svojstva	112
5. Zaključak	114
6. Literatura.....	116

1. UVOD

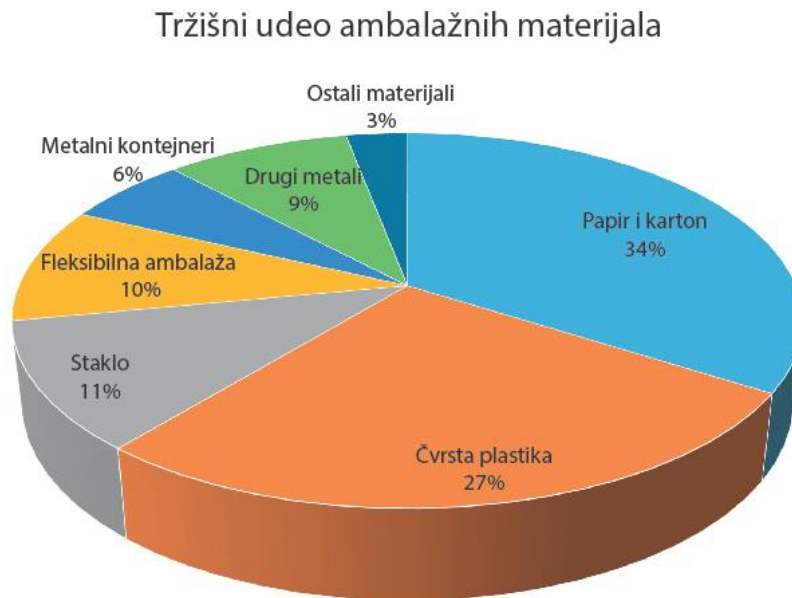
Ambalaža povezuje nekoliko kategorija ljudske delatnosti: znanje, umetnost, trgovinu i tehnologiju. Ambalaža uključuje proces dizajniranja, marketing i proizvodnju. Potpuno je integrisana u svakodnevni život potrošača, kojima olakšava izbor, kupovinu, transport i primenu proizvoda. Ona štiti proizvod od spoljašnjih uticaja sredine, komunicira sa potrošačima o upakovanom sadržaju i služi i kao dobar marketinški alat. U slučaju prehrambenih proizvoda, jedna od najvažnijih funkcija pakovanja jeste očuvanje ispravnosti upakovanog proizvoda. Sveže proizvedena hrana mora da se transportuje od proizvođača do prodavnica u nekoj ambalaži, koja, zajedno sa spakovanim proizvodom, čini pakovanje. Ambalaža mora da zaštiti proizvod od kvarenja koje prouzrokuje voda, gasovi, mikroorganizmi, prašina, svetlost i ubodi insekata. Ambalaža takođe daje podatke o načinu pripreme hrane, sadržaju proizvoda, nutritivnoj vrednosti, čime omogućava potrošaču da uživa u hrani na način na koji on želi na najpraktičniji način. Pakovanje takođe prati čovekov stil života i svojom funkcijom i svojim dizajnom. Društvo postaje sve složenije i potrošači traže sve naprednija i kreativnija pakovanja. Danas se velika pažnja posvećuje migraciji supstanci iz ambalaže u hranu i iz hrane u ambalažu i uticaj ambalaže, kako na hranu, tako i na dugotrajnost i bezbednost pakovanja. [1]

Svaku ambalažu ili neki njen deo moguće je proizvesti od različitih materijala. Bilo koji materijal koji služi za izradu cele ili samo dela ambalaže naziva se ambalažni materijal. Pod ambalažnim materijalom podrazumevaju se osnovne sirovine ili poluproizvodi za proizvodnju ambalaže. a to su:

- Polimerni materijali;
- Drvo;
- Papir;
- Karton;
- Metalni materijali;
- Staklo;
- Tekstil;

- Nanomaterijali.

Polimerni materijali su najzastupljeniji materijali na tržištu ambalažnih materijala (slika 1.1).



Slika 1.1 Zastupljenost pojedinih vrsta ambalažnih materijala [2]

Iako se u ambalažu od polimernih materijala spakuje više od polovine svetske proizvodnje, zbog izuzetno povoljnog odnosa mehaničkih svojstava i mase, maseni udeo polimerne ambalaže na svetskom tržištu ambalažnih materijala je manji od udela papira i kartona (posmatranih zajedno) i stakla.

Od drveta se proizvode palete, sanduci i kontejneri, a od stabala drveta i biljaka proizvode se papir i karton, koji imaju najveći maseni udeo od svih ambalažnih materijala. Kao osnovni metali za proizvodnju ambalaže koriste se železo i aluminijum. Drugi metali imaju značaj u industriji ambalaže pre svega kao legirajući metali. Od železa i drugih metala i ugljenika se prave čelični limovi, trake, ploče i elektrolitički čelični limovi (beli limovi), hromirani čelični limovi. Od aluminijuma i njegovih legura prave se folije, limovi i trake.

Staklena ambalaža se proizvodi odmah nakon formiranja staklene mase.

Tekstilne sirovine, pre svega pamuk, lan, vlakna konoplja i juta koriste se kao prediva za izradu tkanina kao ambalažnog materijala.[3]

Nanomaterijali zasnovani na nanokompozitnim strukturama čije komponente su veličine od 1 – 100 nm. Ovi materijali su sve više predmet istraživanja u oblasti primene aktivne i inteligentne ambalaže.[4]

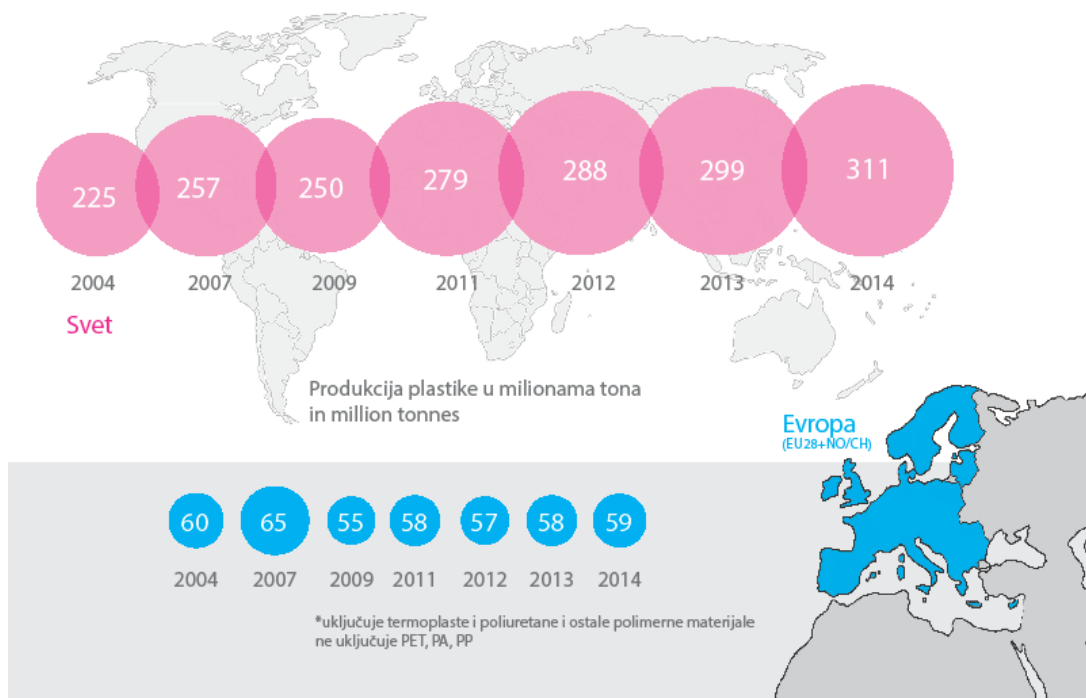
Ambalaža se proizvodi od ambalažnih materijala u užem smislu. Za izradu jedne ambalažne jedinice često se koriste dva ili više istih, sličnih ili različitih ambalažnih materijala.[3]

Najveći procenat ambalaže predstavlja polimerna ambalaža. Na industriju proizvodnje polimera otpada više od polovine ukupne proizvodnje organske hemijske industrije.

U prvoj fazi razvoja hemijske industrije, polimerni materijali su dobijeni modifikovanjem prirodnih polimera, kao što su celuloza, škrob i kaučuk. Sredinom dvadesetog veka, uporedo sa razvojem petrohemije, razvijaju se rentabilni postupci sinteze monomera na bazi nafte i zemnog gasa, kao i efikasni postupci njihove polimerizacije. U toku 1952. godine proizvedeno je prvih million tona sintetskih polimera, a 2009. godine u Evropi je proizvedeno oko 250 miliona tona polimernih materijala na bazi monomera dobijenih uglavnom preradom nafte. Predviđa se da će u sledećih pet godina proizvodnja polimernih materijala godišnje rasti po prosečnoj stopi od oko 5%. [5]

Rast proizvodnje polimernih materijala u Evropi od 2004. do 2014. godine prikazan je na slici 1.2.

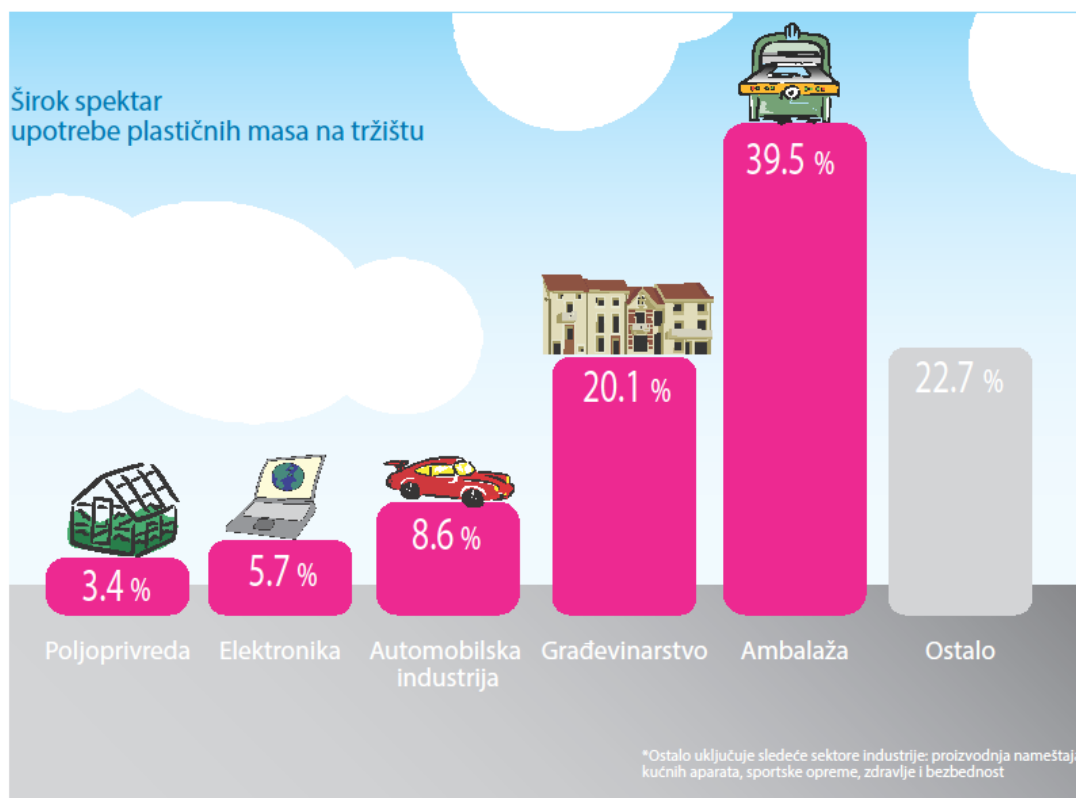
Produkcija plastike i godišnji globalni rast u Evropi



Slika 1.2 Rast proizvodnje plastike u Evropi [5]

Većinu proizvodnje polimera čine samo nekoliko polimera. Na primer, proizvodnja polipropilena, polietilena visoke gustine i linearnog polietilena niske gustine, koji se proizvodi polimerizacijom pomoću katalizatora prelaznog metala, čini 42% od 41 milion tona termoplastičnih smola proizvedenih u Sjedinjenim Državama u 2000. godini, dok je još 40% predstavljalo nekolicina polimera koji su proizvedeni pomoću mehanizma slobodnog radikala, odnosno polietilena niske gustine, poli(vinil hlorida), polistirena, poli(vinil alkohola), poli(metil metakrilata) i poli(vinilacetata). Većina od preostalih 18% pripada poliuretanima i nekoliko kondenzacionih polimera, kao što su poli(etilen tereftalat), poli (butilen tereftahalat), poliamidi i polikarbonati. Čak i u periodu velikog stresa od 2000. do 2005. godine, i promena u Američkoj hemijskoj industriji, nije izazvano značajno pomeranje u proizvodnji polimera.[6]

Najveća količina proizvedenog polimera, skoro 40 % od ukupne proizvodnje, koristi se za ambalažu (slika 1.3).



Slika 1.3 Udeo polimernih materijala u različitim proizvodnim segmentima [5]

Do 2020. godine predviđa se rast tržišta ambalaže od 4-5%. Vrednost industrije ambalaže do 2020. godine iznosiće 1 trilion dolara. Preko 50% svih proizvoda u Evropskoj uniji je u plastičnoj ambalaži. Pakovanje hrane i pića čini čak 50% ambalaže.

Tradicionalne materijale za pakovanje hrane, kao što su metal, keramika (staklo), papir, karton, zamenjuju polimeri na bazi fosilnih sirovina (u daljem tekstu: polimeri), a u skorije vreme i na bazi obnovljivih sirovina. Polimeri su, zbog brojnih prednosti, kao što su mala specifična težina, niska cena, lako oblikovanje, dobre fizičke i mehaničke osobine, najbolja zamena za tradicionalne materijale. Polimeri koji se najviše koriste za pakovanje hrane su poliolefini: polipropilen (PP) i različite gradacije polietilena (HDPE, LDPE), polietilen tereftalat (PET), polistiren (PS) i polivinil hlorid (PVC). Iako su polimerni materijali doživeli revoluciju u pakovanju hrane i poseduju brojne prednosti u odnosu na tradicionalna pakovanja, njihov osnovni nedostatak je propustljivost na gasove i druge susptance sa malim molekulima. Takođe, i među polimerima postoji razlika u propustljivosti, na primer, PET obezbeđuje dobra barijerna svojstva za kiseonik (O_2 permeability = 6–8 $\text{nmolm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{GPa}^{-1}$), dok polietilen visoke gustine (HDPE) ima mnogo veću propustljivost (O_2 permeability = 200–400 $\text{nmolm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{GPa}^{-1}$). Sa druge strane

HDPE ima bolja barijerna svojstva prema vodenoj pari u odnosu na PET. Generalno, propustljivost polimera na kiseonik i vodenu paru zavisi od velikog broja međusobno povezanih faktora. Tu su uključeni polarnost i struktura bočnih lanaca, vodonične veze u lancima, molekulska težina, stepen grananja i međusobnog vezivanja, način proizvodnje, način sintetizovanja i stepen kristaličnosti. Propustljivost polimera na jedan element može iskomplikovati propustljivost drugog elementa. Na primer, etilen vinil alkohol poseduje odličnu propustljivost na kiseonik u suvim uslovima, ali kada je velika vlažnost u okolini (relativna vlažnost >75%) njegova propustljivost može biti daleko veća zbog bubrenja polimera u prisustvu vode i povezivanja samih molekula. Takođe važno je napomenuti da, na primer polisaharid skrob, koji zauzima posebnu pažnju zbog svoje obnovljivosti i biorazgradivosti ima veliku zavisnost propustljivosti za kiseonik (*Oxygen Transmission Rate* – OTR) od okolnih uslova (temperatura, vlažnost ...), dok su termoplastični biopolimeri, kao na primer mlečna kiselina (PLA) ili polikaprolakton (PCL) mnogo otporniji na uticaj vlage iz okoline. Ne postoji polimer, koji u isto vreme i svojim mehaničkim i barijernim svojstvima, može zadovoljiti sve kriterijume za pakovanje hrane. Iz tog razloga se koriste višeslojni filmovi ili se polimeri mešaju pri samom procesu dobijanja. Na primer, kada je potrebno da pakovanje ima visoko barijerna svojstva za kiseonik, a nalazi se u uslovima velike vlažnosti, materijal koji je osetljiv na vodu – etilen vinil alkohol (EVOH) može biti napravljen u sendviču između materijala koji ne reaguju sa vodom kao što je PE. Direktno mešanje polimera u procesu koekstruzije takođe daje materijal koji može imati bolje osobine u odnosu na materijal koji nastaje spajanjem pojedinačnih monomaterijala. Na žalost, ovakvi materijali imaju u sebi dosta aditiva i lepkova i kao rezultat daju materijal koji je znatno skuplji u odnosu na druge materijale, a ima problema i pri recikliranju. Polimerna industrija i dalje istražuje materijale koji će zadovoljiti sve kriterijume koje nameće savremeno tržište ambalažnih proizvoda, u smislu mehaničkih, barijernih i antibakterijskih osobina, kao i ekonomsku isplativost i degradabilnost. Najnovija istraživanja su vezana za nanotehnologiju i nanomaterijale. [4]

Uprkos multifunkcionalnosti i mnogim dobrim svojstvima, nedostatak polimerne ambalaže je u propustljivosti na kiseonik, ugljen dioksid, organske pare i vodenu paru. Glavni činilac koji utiče na kvarenje hrane je prisustvo kiseonika, koji dovodi do tamnjenja hrane usled direktne oksidacije, te do pojave užeglih ukusa ili indirektno

oksidacije koja uzrokuje kvarenje hrane usled pojave mikroorganizama. Povećana potražnja za novim materijalima za pakovanje hrane, unapređenih svojstava i povećane zdravstvene sigurnosti, usloвила je značajan napredak nauke o materijalima i nanomaterijalima. Sa ekonomskog gledišta vrlo je zanimljivo unaprediti svojstva jednostavnih polimernih materijala koji su na tržištu prisutni u velikim količinama kao što je to polietilen (PE).

Predmet ove doktorske disertacije odnosio se na proučavanje dvoslojnih, hibridnih, ambalažnih materijala, koji se sastoje od sloja polietilena male gustine (LDPE) i sloja polikaprolaktona (PCL) u kome se nalazi 0,5 i 2 mas.% kompozita na bazi nanoceluloze (NC), modifikovane NC i bakar oksida.

Eksperimentalna istraživanja prikazana u disertaciji, usmerena su ka ostvarivanju četiri glavna cilja.

Prvi cilj bila je optimizacija postupka izolovanja nanoceluloze kiselom hidrolizom iz pamuka i njenoj kovalentnoj modifikaciji anhidridom maleinske kiseline (NCMA).

Drugi cilj bilo je dobijanje nanokompozitnih materijala taloženjem čestica oksida metala (Fe_3O_4 i CuO) na površinu nanoceluloze i modifikovane nanoceluloze (NC i NCMA). Na taj način dobijeni su nanokompozitni materijali NC- Fe_3O_4 , NCMA- Fe_3O_4 NC-CuO i NCMA-CuO.

Treći cilj se odnosio na dobijanje tankog filma nanoceluloze sa oksidima metala preko PE. Od nekoliko ispitivanih tehnika (sito štampa, metoda nanosa pomoću aniloksa valjka, nalivanje rastvora na podlogu koja se okreće velikom brzinom – *spin coating*), poslednja spomenuta metoda (*spin coating*) je pokazala najbolje rezultate u smislu ravnomernosti i ujednačenosti filma. Primenjene su dve različite metode sušenja nanokompozitnih uzoraka i to: konvencionalno sušenje i liofilizacija kako bi se ispitalo uticaj ovih procesa na svojstva hibridnih materijala.

Četvrti cilj se odnosio na određivanje propustljivosti svih hibridnih filmova na kiseonik, CO_2 i vodenu paru, mehanička ispitivanja kao i njihova antimikrobna aktivnost, budući da su od izuzetnog značaja za polimernu ambalažu. Dobijeni rezultati ukazali su da dodatak različitih modela nanodisperzije od nanoceluloze, modifikovane NC i polikaprolaktona PCL-a kao i NC- Fe_3O_4 , NCMA- Fe_3O_4 , NC-CuO i NCMA-CuO i PCL-

a rastvorenih znatno unapređuju funkcijska svojstva polimerne ambalaže, a da pri tom zadržavaju dobra ostala svojstva ambalaže.

Ekperimentalni rezultati proširili su fundamentalna znanja iz oblasti izolovanja NC i funkcionalizacije nanočestica NC i njihove primene u ambalažnim materijalima, kao i znanja o međusobnom uticaju i povezanosti strukture funkcionalnih grupa na površini nanočestica, postupka funkcionalizacije i svojstava koje funkcionalizovane nanočestice poseduju. Takođe, dat je doprinos boljem razumevanju interakcija modifikovanih nanočestica sa polietilenom čime se postižu bolja barijerna mehanička i antibakterijska svojstva dvoslojnog materijala i proširuju mogućnosti primene NC i samog materijala.

Takođe mora se imati odgovornost prema održivom društvu, tako da je cilj da se plastične mase na bazi fosilnih sirovina i neorganske prevlake zamene obnovljivim i biorazgradivim barijernim premazima kao što je NC izolovana iz obnovljivih izvora. [7]

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Savremeni polimerni ambalažni materijali

Polimeri su makromolekuli, odnosno molekuli velike molarne mase, koji se sastoje od velikog broja atoma međusobno povezanih kovalentnim vezama. Naziv potiče od grčkih reči *poli* – mnogo i *meros* – deo, a odnosi se na makromolekul koji se sastoji od velikog broja konstitutivnih jedinica – osnovnih motiva. Polimeri nastaju u reakcijama polimerizacije hemijskim povezivanjem malih molekula, specifične molekulske strukture koji se nazivaju monomerima.

Monomeri se mogu podeliti u tri grupe: monomeri koji nose dve ili više funkcionalnih grupa (hidroksikiseline, aminokiseline, diamini, itd.), monomeri sa nezasićenim vezama (eten, propen, 1,3 – butadien, formaldehid itd) i ciklični monomeri sa heteroatomom u prstenu (etilen oksid, tetrahidrofuran, ..)

Polimeri se predstavljaju pomoću hemijske formule ostatka monomera ili osnovnog motiva, označenog zagradom i brojem “mera”, n , u lancu makromolekula, koji se naziva stepenom polimerizacije.

Brojčana vrednost stepena polimerizacije, X , određuje se na osnovu eksperimentalno određene srednje vrednosti molarne mase makromolekula, M , i molarne mase ostatka monomera, M_0 : $X = M / M_0$.

Molarna masa i raspodela molarnih masa se ubrajaju u najvažnije karakteristike polimera jer sva svojstva polimera zavise od njih.

Sintetski polimeri (polieten, polistiren, polipropen itd.) poseduju molarnu masu između nekoliko stotina i nekoliko miliona, dok neki biopolimeri (skrob, celuloza) mogu da budu i reda veličine nekoliko desetina miliona. Većina polimera od tehničkog značaja ima molarnu masu između 10^4 i 10^6 g/mol.

Nomenklatura polimera nije jednostavna. Prirodni polimeri imaju trivijalne nazive: celuloza, skrob, kaučuk itd., dok nazivi modifikovanih prirodnih polimera ukazuju na hemijsku reakciju kojom su modifikovani: nitroceluloza, acetat celuloze, karboksimetilskrob itd. Polimeri dobijeni reakcijom polimerizacije vinilnih monomera

obeležavaju se kombinacijom prefiksa *poli* i imena monomera: polieten, poli(stiren), poli(vinil-hlorid), poli(metilmetakrilat) itd..

Polimeri dobijeni reakcijom polikondenzacije mogu da imaju zbirna i pojedinačna imena. Zbirno ime se daje prema karakterističnoj grupi u polimernom lancu: poliamidi, poliestri, poliuretani, polikarbonati. Pojedinačna imena se daju tako što se prefiksu poli doda naziv monomera: polimer sintetizovan od etilenglikola i tereftalne kiseline naziva se poli(etilentereftalat). Vrlo često se za označavanje polimera koriste skraćenice kao na primer PS za polistiren, PE za polieten, PVC za poli(vinil-hlorid), PET za polietilentereftalat. Nekoliko svetskih organizacija i institucija izdalo je preporuke za skraćenice i akronime za polimerne materijale: ASTM (*American Society for the Testing of Materials*); ANSI (*American National Standards Institute*); DIN (*German Industrial Standards*); ISO (*International Organization of Standardization*).

U tabeli 2.1 su date najčešće korišćene skraćenice i oznake polimera.

Tabela 2.1 Skraćenice i oznake polimera

Skraćenica	Polimer	Skraćenica	Polimer
ABS	Akrilonitril, butadien i stiren	PE-HD	Polieten velike gustine
ACR	Akrilatni kaučuk	PEI	Poliestarimid, polietarimid
ASA	Guma na bazi akrilonitrila, stirena i ACR	PEK	Polietarketon
CA	Acetat celuloze	PE-LD	Polieten male gustine
CF	Krezol - formaldehidna smola	PE-LLD	Linearni polieten male gustine
CMC	Karboksimetil celuloza	PEO	Poli(etilenoksid)
CPE	Hlorovani polietilen	PES	Polisulfon
CR	Hloroprenski kaučuci	PET	Poli(etilentereftalat)
CSM	Hlorsulfonovani polietilen	PF	Fenol - formaldehidne smole
EC	Etil-celuloza	PHB	Poly(3-hidroksibutirat)
EEA	Kopolimer etil-akrilata i etena	PI	Poliimid
EMA	Kopolimer etena i metakrilne kiseline	PIB	Poli(izobutilen)
CF	Krezol - formaldehidna smola	PMMA	Poli(metilmetakrilat)
EP	Epoksidne smole	POM	Poli(oksimetilen)
EPDM	Kaučuci na bazi etena, propena i diena	PP	Izotaktični poli(propilen)
EPS	Ekspanzirani (penasti)poli(stiren)	PPE	Poli(oksi-(2,6-dimetil)-1,4-fenilen)
ETFE	Kopolimer etena i tetrafluoroetena	PPG	Poli(propilen glikol)
EVA	Kopolimer etena i vinil acetata	PPOX	Poli(propilen oksid)
E/VAC	Kopolimer etena i vinil acetata	PPS	Poli(p-phenilenesulfid)
HDPE	Polieten velike gustine	PS	Poli(stiren)
HEMA	Poli(hidroksietil-metakrilat)	PTFE	Poli(tetrafluoretilen)
HIPS	Poli(stiren)-otporan na udar	PUR	Poliuretan
HR	Kaučuci na bazi izobutilena i izoprena	PVAC	Poli(vinil-acetat)
LDPE	Polieten male gustine	PVAL	Poli(vinil-alkohol)
LLDPE	Linearni oiletilen male gustine	PVB	Poli(vinil-butiral)
MBS	Termopolimer metil-metakrilata, butadiena i stirena	PVC	Poli(vinil-hlorid)
MF	Melamin-formaldehidna smola	PVDC	Poli(vinilidenhlorid)
NBR	Nitrilni kaučuci	PVDF	Poli(vinilidenfluorid)
NR	Prirodna guma ili kaučuci	PVK	Poli(N-vinilkarbazol)
PA	Poliamid	PVP	Poli(N-vinilpirolidin)
PAI	Poliamidimid	SAN	Kopolimer stirena i akrilonitrila
PAN	Poli(akrilonitril)	S/B	Kopolimeri na bazi stirena i butadiena
PB	Poli(i-buten)	SI	Silikonski polimerni materijal
PBT	Poli(butilentereftalat)	SMA	Kopolimer stirena i anhidrida maleinske kiseline
PC	Polikarbonat	SR	Sintetski kaučuci
PCTFE	Poli(hlortrifluoreten)	T	Tiokoli - kaučuci
PDMS	Poli(dimetilsiloksan)	TEO	Termoplastični elastomer na bazi olefina
PE	Polieten	TES	Termoplastični elastomer na bazi stirena
PEBA	Polietar-A-poliamid	TPE	Termoplastični elastomer
PE-C	Hlorovani polieten	UF	Urea formaldehidna smola
PEEK	Polietaretarketon	UP	Nezasićena poliestarska smola
PEEKX	Polietaretarketonketon	V	Poli(vinil hlorid) reciklovani

2.1.1. Poređenje svojstava polimera i drugih materijala

Brz porast proizvodnje i potrošnje polimernih materijala je uslovljen time što polimerni materijali imaju čitav niz prednosti u odnosu na klasične materijale kao što su metali i keramika. Radi poređenja u tabeli 2.2. su prikazana izabrana svojstva za neke grupe polimera i klasičnih materijala.[5]

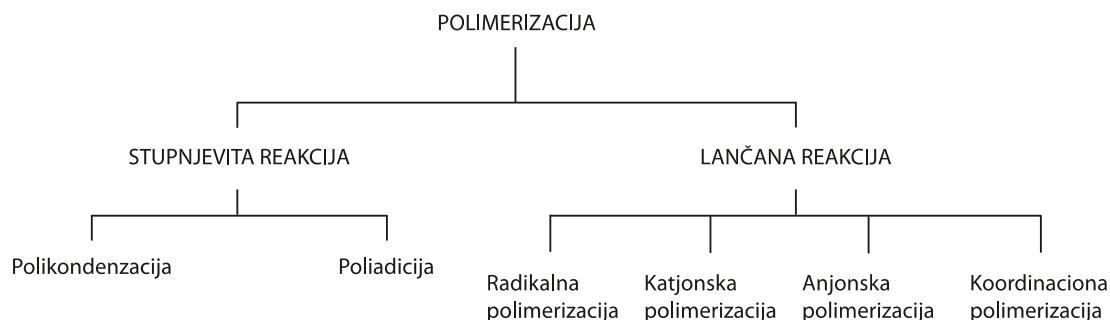
Tabela 2.2 Poređenje nekih osobina polimera i nekih materijala

Materijal	Gustina ρ , gcm-3	Modul elastičnosti E, N mm-2	Zatezna čvrstoća σ , N mm-2	Izduženje pri kidanju δ , %	Toplotna provodljivost λ , KJ/mhC	Električna provodljivost S/cm
Čelik	7,6-7,9	2000-2500	400-1000	0,05	210	1000
Bakar	8,9	1100	–	–	1340	6000
Aluminijum	2,7	70000	200	–	1050	3800
Staklo	2,1-2,8	45000-80000	50-100	0,5	2,9	0,001
Termoplastični polimeri	0,8-1,4	1400	2-70	10-300	0,37-1,47	10^{-13} - 10^{-18}
Termo reaktivni polimeri	1,2-1,4	3000-9000	40-80	1,2-3,0	0,37-1,48	–
Elastomeri	1,5	0,1-10	1-30	10-1000	0,37-1,49	–
Penasti polimeri	0,01	–	0,06-2,5	–	0,03-0,21	–
Ugljična vlakna	1,7-1,8	1000-2500	do 3000	–	–	10000
Termoreaktivni polimeri/ugljična vlakna	1,2-1,7	20000-150000	50-1100	–	–	–

Polimerni materijali imaju manju gustinu od keramičkih i metalnih materijala. Zahvaljujući tome, kao i dovoljno dobrim mehaničkim svojstvima, oni se sve više koriste u proizvodnji ambalaže, transportnih sredstava, sportskih artikala i uopšte svih proizvoda koji treba da imaju malu masu.

2.1.2. Načini proizvodnje, reakcije i postupci proizvodnje polimera za izradu ambalaže

Reakcije sinteze polimera, polimerizacije, prema mehanizmu odigravanja dele se na sledeći način (slika 2.1): [5]



Slika 2.1 Klasifikacija reakcije sinteze polimera

2.1.2.1. Lančana polimerizacija

Ove reakcije polimerizacije su složene lančane reakcije i čine ih elementarne reakcije koje se odigravaju uzastopno i istovremeno.

Prva elementarna reakcija polimerizacije kojom bilo koji aktivni centar, R^* reaguje sa molekulom monomera naziva se reakcijom iniciranja: $R^* + M \Rightarrow R-M^*$.

U reakciji rasta ili propagacije, na novonastali aktivni centar, $R-M^*$, adiraju se molekuli monomera, M , (od 10^2 do 10^4) pri čemu se aktivni centar uvek nalazi na kraju rastućeg molekulskog lanca: $R-M^* + nM \Rightarrow R-M_n-M^*$.

U reakciji terminacije dolazi do prekida reakcije rasta aktivnog centra u reakciji sa nekom komponentom reakcione smeše, B : $RM^* + B \Rightarrow$ neaktivne supstance.

Pored navedenih reakcija moguća je i reakcija prenosa ili transfera lančane aktivnosti sa rastućeg aktivnog centra na neki drugi molekul, X , koji je prisutan u reakcionoj smeši: $R - M_{n-1}-M^* + X \Rightarrow R-M^* + X^*$.

Preko 50% svetske proizvodnje polimera se sintetizuje radikalnom polimerizacijom. Najvažniji polimeri sintetizovani radikalnom polimerizacijom su: polieten, poli(vinil-hlorid), poli(vinil-acetat), poli(metilmetakrilat), kao i čitav niz različitih kopolimera.

2.1.2.2. Stupnjevite polimerizacije

U stupnjevite polimerizacije se ubrajaju polikondenzacije i poliadiacije. Reakcije se odvijaju kroz međumolekulsku kondenzaciju dve različite funkcionalne grupe, na primer hidroksilne i karboksilne ili amino i karboksilne, pri čemu nastaju nove grupe (estarska ili amidna), uz izdvajanje sporednih proizvoda, malih molekula, kao što su voda ili

alkohol (polikondenzacije). Na primer poliestri se dobijaju polikondenzacijom glikola i dikarbonskih kiselina uz izdvajanje vode:



Za reakcije polikondenzacije je karakteristično da molarna masa molekula polagano raste u toku reakcije. Velike molarne mase se postižu samo pri visokim stepenima konverzije.

2.1.2.3. Postupci proizvodnje polimera

Na svojstva polimera i njihovu upotrebnu vrednost se može delimično uticati i načinom izvođenja reakcije polimerizacije. Reakcije polimerizacije se najčešće izvode u homogenoj (polimerizacija u masi, rastvoru ili gasovitoj fazi) ili heterogenoj sredini (taložna, suspenziona i emulziona polimerizacija).

a) Polimerizacija u masi – U ovom postupku polimerizacije reakciona sredina je sam monomer, u koji se dodaje inicijator, a po potrebi i drugi dodaci (plastifikatori, regulatori, molarne mase, stabilizatori itd.). Sam postupak može da se izvodi šaržno tj. diskontinualno ili kontinualno. Prednosti kontinualnog postupka su visok stepen čistoće polimera i mogućnost kontinualnog izvođenja reakcije. Nedostaci su otežano odvođenje oslobođene toplote polimerizacije iz reakcione smeše i nehomogenost nastalog polimera u pogledu molarnih masa. Postupak se primenjuje u proizvodnji: poli(stirena) i njegovih kopolimera, polietena pri visokim pritiscima i temperaturama. Brojne reakcije polikondenzacije se izvode u masi.

b) Polimerizacija u rastvoru – Za izvođenje polimerizacije u rastvoru neophodno je izabrati rastvarač u kojem je rastvoran i monomer i nastali polimer. Polimerizacija u rastvoru se može izvoditi diskontinualno u šaržnim reaktorima ili kontinualno u protočnim reaktorima. Koristi se pri proizvodnji lakova, lepkova, sredstva za impregnaciju. Ovim postupkom se sintetizuju i kopolimeri vinil-hlorida, vinil-acetata.

c) Taložna polimerizacija započinje u homogenoj sredini i tek pri dostizanju određenog stepena konverzije dolazi do izdvajanja nove faze (nerastvornog polimera). Primeri taložne polimerizacije su: radikalna polimerizacija akrilonitrila u vodi, radikalna kopolimerizacija stirena i akrilonitrila u etilalkoholu...

d) Suspenziona polimerizacija se izvodi u dvofaznom sistemu monomer/voda, tako što se monomer, koji je praktično nerastvoran u vodi, a u kojem je rastvoren inicijator disperguje u vodi u kapi prečnika od 0,01 do 3 mm. Pri zagrevanju u svakoj kapi monomera odigrava se reakcija polimerizacije. Kao stabilizatori emulzije monomera u vodi se koriste polimeri rastvorni u vodi ili neorganski prahovi. Dobijeni polimer je najčešće u obliku prozračnih perli. Prednost suspenziona polimerizacije je što omogućava brzo odvođenje toplote polimerizacije i kontrolisano vođenje polimerizacije. Ovaj postupak se koristi za proizvodnju poli(stirena) i poli(metilmetakrilata) i njihovih kopolimera. Oko 30 miliona tona poli(vinil-hlorida), koji se proizvede godišnje u svetu, se sintetizuje suspenzionom polimerizacijom. [5]

2.1.3. Klasifikacija polimernih materijala

Polimeri mogu da se dele prema različitim kriterijumima kao što su: poreklo, hemijski sastav monomera i način njihovog povezivanja u makromolekule, mehanizam reakcije nastajanja, svojstva i način prerade, prema oblastima primene.[5]

2.1.4. Klasifikacija prema poreklu

Prema poreklu polimeri se dele u tri velike grupe: prirodne, sintetske i biopolimere. Ove grupe polimera mogu da budu organskog i neorganskog porekla. Prirodni polimeri dele se na prirodne organske (celuloza, skrob, proteini, prirodni kaučuk itd.) i modifikovane prirodne organske (etri i estri celuloze i skroba).

Sintetski polimeri dele se na sintetske organske (polieten, polistiren, poliuretani, polikarbonati itd.) i modifikovane sintetske organske (polivinilalkohol, jonoizmenjivačke smole itd).

2.1.5. Klasifikacija prema sastavu

Biopolimeri mogu biti na bazi obnovljivih izvora, na bazi nafte i na bazi mešovutih izvora.

Biopolimeri na bazi obnovljivih izvora. Mogu biti sintetizovani prirodno od biljaka i životinja, ili u potpunosti sintetizovani iz obnovljivih izvora. Ova klasa uključuje skrob, celulozu, proteine, lignin, hitosan, polilaktid (PLA) i polihidroksialkanoate/

polihidroksibutirate. U poslednje vreme velika pažnja se posvećuje ovoj klasi biopolimera i razvoju tehnologije za sintezu polietilena, polipropilena i najlona iz bioloških izvora.

Biopolimeri na bazi nafte. Ovi polimeri su sintetizovani iz naftnih resursa, ali su biorazgradivi na završetku svoje funkcionalnosti. Polikaprolakton (PCL) i poli (butilen adipat-ko-tereftalat) (PBAT) su uključeni u ovu kategoriju.

Biopolimeri iz mešovutih izvora. Ovi polimeri nastaju iz biobaze i naftnih monomera. Oni uključuju polimere kao što su poli (trimetilen tereftalat) (PTT), biotermoseti i biobazne blende. PTT je proizveden korišćenjem tereftalne kiseline proizvedene iz nafte i biološki izvedenog 1,3-propandiola. [8]

2.1.6. Klasifikacija polimera prema karakterističnim svojstvima i oblasti primene

Prema ovi kriterijumima polimeri se mogu podeliti u tri osnovne grupe: termoplastični polimeri, termoočvršćavajući polimeri i elastomeri. Svaka grupa može da ima i nekoliko podgrupa.

Za izradu ambalaže najznačajniji su termoplastični polimeri. Tu se podrazumevaju amorfni i delimično kristalni polimerni materijali koji se sastoje od linearnih ili razgranatih makromolekula i pri povišenoj temperaturi omekšavaju i prelaze u tečno stanje – rastop.

U stanje rastopa mogu se lako pomoću odgovarajućih mašina i alata (kalupa) oblikovati u predmete vrlo složenog oblika, i pri hlađenju zadržavaju dobijeni oblik. Operacija topljenja i oblikovanja se može ponavljati više puta. Termoplastični se dele na standardne (masovne), inženjerske i polimere specijalnih svojstava.

a) Standardni termoplastični polimeri se proizvode u ogromnim količinama i imaju veliki broj oblasti primene. Tu spadaju polieteni, polipropen, polivinilhlorid, polistiren. I pored toga što je reč o malom broju polimera, oni čine oko 80 mas% godišnje proizvodnje termoplastičnih polimera u svetu.

b) Inženjerski termoplastični polimeri se često nazivaju tehnički polimerni materijali, u koje spadaju poliamidi, polimetimetakrilati, polikarbonati, polioksimetilen,

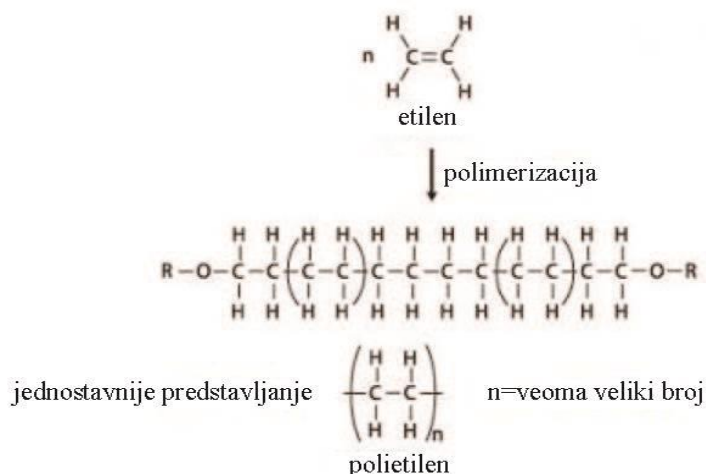
kopolimeri stirena, akrilonitril itd. Ova grupa polimera ima bolja svojstva od standardnih polimera.

c) Termoplastični polimeri specijalnih svojstava se odlikuju izuzetnim termičkim svojstvima. Otporni su na dejstvo hemikalija i imaju neka mehanička svojstva čak bolja od svojstava metala. U ovu grupu polimera spadaju polifenilensulfid, politetrafluoretilen, poliamidi, polieteresterketoni, ...[5]

2.2. Polimerni ambalažni materijali zasnovani na polietilenu

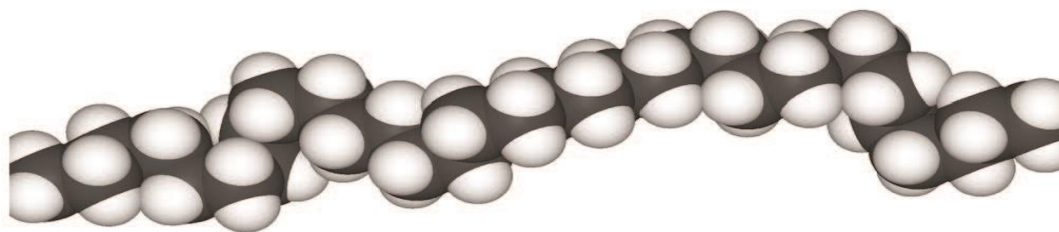
2.2.1. Polietilen

Polieten ili polietilen ima najjednostavniju hemijsku građu od svih sintetskih polimera. Proizvodi se polimerizacijom etena $n \text{ CH}_2\text{-CH}_2 \Rightarrow (-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-})_n$. Na slici 2.2, prikazana je molekulska građa polietilena.



Slika 2.2 Molekulska građa polietilena

Polimerizacija etena i kopolimerizacija sa nekim drugim olefinima može da se inicira slobodnim radikalima pri visokim pritiscima i temperaturama ili pomoću različitih katalizatora kao što su Cigler-Nata, Filipsovi, ili metalocenski katalizatori pri niskim ili srednjim temperaturama i pritiscima. Na slici 2.3. prikazani su molekulski lanci polietilena.



Slika 2.3 Molekulski lanci polietilena

Iniciranjem polimerizacije etena slobodnim radikalima, pri visokim pritiscima (103-345 MPa) i temperaturama (200-350^oC) u prisustvu kiseonika (0.03-0.1%) kao slobodnog radikala dobija se polieten sa jako razgranatim makromolekulima (10 do 35 mesta grananja po jednom makromolekulu), malom gustinom (914 do 940 kg/m³) i malim stepenom kristalichnosti (40 do 55%). Ovakvi polietileni se obeležavaju sa oznakom LDPE i zbog dobrih reoloških svojstava se koriste za duvanje folija koje se koriste za izradu ambalaže. [6]

Pedesetih godina prošlog veka razvio se Filipsov proces koji je koristio katalizatore hrom – trioksida u kontinuiranom procesu u reaktoru. Firma *Standard Oil* razvila je postupak molibdenskog oksida kao katalizatora. PE napravljen u ova dva postupka imao je gustinu od 0.950-0.965 g/cm³. Iniciranjem polimerizacije etena pomoću specijalnih katalizatora i pod normalnim pritiskom dobija se polieten sa srednje razgranatim (5 do 15 mesta grananja) i malo razgranatim makromolekulima (1 do 5 mesta grananja), velikom gustinom od 940 do 970 kg/m³ i stepenom kristalichnosti od 60 do 80%. Ovakvi polieteni se označavaju oznakom HDPE i imaju vrlo veliku primenu za izradu ambalaže.[9] Prema hemijskoj strukturi HDPE je najbliži čistom PE. Ima visok stepen kristalizacije gde njegova linearna struktura ima vrlo malo defekata što i uslovljava ovakve vrednosti gustine.[10]

Firma *Dow Chemical Co.* 1970 godine započela je proizvodnju polietilena koristeći novo definisani proces sa Cigler-Nata katalizatorom. Rastop PE je pravljen na niskim pritiscima i sa manjim gustinama u odnosu na sistem izvedenim od tehnologije rastopa visoke gustine (Cigler-Nata). Komonomeri (1-heksen i 1-okten) koriste se za proizvodnju linearnog polietilena niske gustine LLDPE koja ima superiorne mehaničke osobine i mogućnost formiranja strukture filma. Razlika između proizvoda kompanije *Dow*

Chemical Co. u odnosu na proizvode nastale iz gasne faze je što granulat sadrži, u sebi, sve potrebne additive. Polietilen je delimično amorfan i delimično kristalan. Linearnost polimernih lanaca daje veću mogućnost pakovanja molekula i samim tim i viši stepen kristalnosti. Sa druge strane, bočno grananje smanjuje stepen kristalnosti. Povećanje kristalnosti povećava gustinu, krutost, tvrdoću, otpornost na izvlačenje, otpornost na toplotu i hemijske supstance, otpornost na istezanje, barijerna svojstva, i prozirnost, ali smanjuje otpornost na stres i udar.[6]

Polietilen veoma niske gustine VLDPE ili polietilen ultraniske gustine ULDPE sastoji se od linearnog polietilena sa velikom koncentracijom kratkih grana u svojoj strukturi. Veliko grananje inhibira veoma brzu kristalizaciju koja kao rezultat daje materijal koji nije u potpunosti kristalizovao. Ovakav poremećaj se reflektuje u veoma niskoj gustini PE koja iznosi od 0.86 – 0.90 g/cm³. [10] Ova klasa polimera komercijalno se pojavila na tržištu 1984. godine od strane firme *Union Carbide*. Polimerna masa se proizvodi kopolimerizacijom etilena i alfa-olefina u prisustvu katalizatora. VLDPE obezbeđuje fleksibilnost koja je ranije bila dostupna samo u materijalima sa manjom čvrstoćom, kao što su etilen-vinil acetat (EVA) i plastificiran polivinil-hlorid PVC.

Njegova jedinstvena kombinacija svojstava čini VLDPE pogodnim za širok spektar aplikacija. Generalno, očekuje se da će VLDPE biti široko upotrebljen kao modifikator različitih uticaja.

Testovi sugerišu da pri mešanju ovog polimera sa polipropilenom i HDPE, nastali filmovi imaju poboljšanu otpornost na istezanje. Samim tim, VLDPE bi trebalo da pronade upotrebu u aplikacijama koje zahtevaju otpornost na udar, na probijanje, i otpornost na cepanje u kombinaciji sa fleksibilnošću. VLDPE može da se lije u vrlo tanke folije bez pucanja. Meki fleksibilni filmovi za rukavice za jednokratnu upotrebu, filmovi za nameštaj i filmovi za istezanje i skupljanje visokih performansi su potencijalna tržišta. [6]

Najčešće korišćeni etilen vinil estar kopolimer je etilen vinil acetat EVA. Ovaj kopolimer se pravi u istim procesnim uslovima kao LDPE samo što u isto vreme ima i kratke i duge bočne grane na kojima su vezane acetatne grupe. Acetatne grupe reaguju između sebe privlačnim silama pokušavajući da formiraju klastere. Uključivanje polarnih grupa kopolimera povećava hemijsku reaktivnost i kod HDPE i LDPE-a. Acetati na kraju

grana ometaju da se kristalizacija završi na pravilan način i nastaje kopolimer sa sličnim osobinama kao LDPE ali u velikoj meri prelazi u elastomer. U prisustvu kiseonika EVA inhibira sa velikom gustinom i kristalizacija je veća u odnosu na PE jer dolazi do kompresije između atoma ugljenika i vodonika.[10]

Pod posebnim uslovima polimerizacije može se sintetizovati i polieten ultra velike molarne mase koji se označava sa UHMWPE. Molarna masa ovakvog polietena se kreće iznad miliona g/mol. Ovi polimeri se proizvode koristeći pretežno dva osnovna sistema katalizatora: katalizatori Ciglerovog tipa i katalizatori na bazi hrom-oksida. Ovi katalizatori proizvode linearne polimere koji mogu biti ili homopolimeri kada su potrebni proizvodi veće gustine ili kopolimeri sa nižim gustinom. Tipični komonomeri koji se koriste su buten, heksan i okten. UHMWPE polimeri imaju visoku viskoznost zbog njihove visoke molekulske težine. Ovo pravi probleme u proizvodnji i preradi pa se zato oni proizvode sa širokim MVD. Kombinacija visoke molekulske težine i visoke gustine daje ovom polimeru dobru krutost, veliku otpornost na abraziju i hemijsku otpornost. Zbog relativno visoke temperature topljenja, neophodno je da polimer bude posebno stabilizovan antioksidantima i stabilizatorima. UHMWPE se proizvodi ekstruzijom. Brizganje se retko koristi. Glavne primene UHMWPE a su za izradu jakih filmova i cevi koje trpe veliki pritisak na velikim dubinama. UHMWPE film sada pronalazi primenu u vrećama za prehrambenu industriju (sa vrećicama od 0,6-0,9 mikrona koje mogu nositi 30 l) i za smeće, za industrijske obloge i specijalne pregrade. Postoje i ploče debljine 20-100 mm i širine 4-6 m, koji se mogu zavarivati i koriste se za za ribnjake i rezervoare. UHMWPE cevovodi se široko koriste u distribuciji gasa, sakupljanju i snabdevanju vodom, navodnjavanju. [6]

2.2.2. Svojstva polietilena

Sa porastom gustine polietilena raste njegova sposobnost istezanja, čvrstoća na pritisak, elastičnost, termička postojanost prema visokim i niskim temperaturama, a smanjuje se čvrstoća na udar, permeabilnost (propustljivost gasova), providnost i sposobnost bubrenja.

Sa porastom gustine raste temperatura omekšavanja polietilena. Polietilen nastao na visokom pritisku omekšava već na 65°C, a na niskom tek na 110°C. Sve vrste

polietilena ne menjaju svoja svojstva značajnije ni na -50°C , pa je on upotrebljiv u vrlo širokom temperaturnom intervalu.

Polietilen se odlikuje nerastvorljivošću i vrlo velikom hemijskom postojanošću. Ispod 60°C praktično je nerastvorljiv u svim rastvaračima jedino bubri u vrlo polarnim rastvaračima, kao što su alkoholi, organske kiseline, eteri i esteri. Bubri takođe u alifatskim i aromatskim ugljovodonicima i u biljnim a posebno u životinjskim mastima i uljima. Bubrenje uzrokuje promenu mehaničkih osobina a posebno čvrstoće. Brzina bubrenja zavisi od gustine polietilena i temperature. Ona je obično mala, a za polietilen velike gustine je 3-4 puta manja od brzine bubrenja polietilena male gustine, tako da se gubitak mehaničke čvrstoće zbog bubrenja polietilena nastalog na niskom pritisku, ni nakon dužeg vremena skoro i ne primećuje. Bubrenje se može znatno smanjiti dodatkom poliizobutena. U vodi polietilen takođe neznatno bubri tokom 24 sata absorbuje 0,1% vode.

U tami i na sobnoj temperaturi polietilen se vrlo sporo degradira, ali sa povećanjem temperature brzina degradacije raste. Pod tim uslovima oksidacijom polietilena kiseonikom iz vazduha nastaje voda, masni alkoholi, ketoni i masne kiseline. Ta se termička oksidacija može usporiti ili skroz zaustaviti upotrebom stabilizatora. Kao stabilizatori protiv ovakvog načina starenja koriste se fenoli, kao što su tercijalni butil p-krezol i amini kao što je p-difenilendiamin. Ovi su stabilizatori vrlo efikasni i deluju već u koncentraciji od 0,1%.

Degradacija polietilena izloženog delovanju svetla, a posebno ultraljubičastom delu spektra je intenzivnija. Fotooksidacijom nastaju u parafinskom lancu nestabilne vodonik –peroksidne grupe (-O-OH), koje lako dovode do cepanja parafinskog lanca i stvaranja aldehida i masnih kiselina. U ovom slučaju antioskidansi kao stabilizatori ne pomažu mnogo. Mnogo su efikasniji pigmenti koji apsorbuju ultraljubičaste zrake. Za zaštitu polietilena od fotooksidacije posebno je efikasna čađ, ali se mora osloboditi kancerogenih sastojaka (smole) ako se polietilen želi upotrebljavati za pakovanje namirnica. Čađ koja se dodaje oko 2% oboji polietilen crno, što za prodajnu ambalažu nije poželjna boja ali zato za veću transportnu ambalažu, posebno za ambalažu namenjenu pakovanju hemikalija može biti opravdana.

Na sobnoj temperaturi polietilen je hemijski vrlo postojan u prisustvu vode, baza, kiselina i rasvora soli. Nepostojanost pokazuje samo prema onim kiselinama koje deluju i kao jaki oksidansi kao što je to koncentrovana azotna kiselina.

Pod uticajem neke robe i istovremenog mehaničkog opterećenja nakon određenog vremena skladištenja moguće je da se pojave površinske naprsline. Do ovoga dolazi ako se u polietilensku foliju pakuje površinski aktivne supstance kao što su sredstva za pranje i emulgatori, ali je uzrokuju i druge supstance kao što su alkoholi, organske kiseline, rasvori baza itd. Naprsline se mogu pojaviti i zbog velikog unutrašnjeg naprezanja koje nastaje nepovoljnim oblikovanjem i nepažnjom prilikom oblikovanja ambalaže.

Polietilen je delimično kristalizovan, a delimično u amorfnom stanju. Zagrevanje do 65°C nema uticaja na kristalno stanje, a iznad 65°C udeo kristalnog stanja se potpuno smanjuje. Od udela kristalnog dela zavisi boja polietilena koja može biti opalno bela a jedino vrlo tanke folije su prozirne. Stepem neprozirnosti raste sa gustinom polietilena ali na njega utiče i način prerade. Polietilen se dobro može obojiti ali se pri izboru boja mora voditi računa o njihovoj toplotnoj postojanosti. Polietilen slabije propušta svetlost od stakla, ali ultraljubičastu svetlost propušta bolje. Posebnim pigmentnim bojama može se smanjiti i propustljivost za ultraljubičastu svetlost.

Polietilen kao i većina plastičnih masa slabo provodi električnu struju pa se zbog toga brzo naelektriše statičkim elektricitetom, a to uzrokuje skupljanje prašine na površini folije. Dodatkom sredstava sa antistatičkim delovanjem skupljanje prašine se može znatno smanjiti, ali smanjuje se i sposobnost da veže štamparske boje i lakove. Zato je bolje naknadno nanošenje sredstava sa antistatičkim delovanjem na površinu polietilena.

Opšta propustljivost za gasove sa porastom gustine opada a za vodenu paru raste. Propustljivost za razne gasove je vrlo različita. Propustljivost za ugljen dioksid i kiseonik je relativno visoka, a za vodenu paru je niska. Polietilen relativno dobro propušta i pare organskih jedinjenja pa se ne može koristiti za pakovanje robe osetljive na miris.

Polietilen je plastična masa čija boja, izgled i opip podsećaju na parafin. Gori žutim plamenom, a izgaranje se nastavlja i nakon udaljavanja plamena. Tokom izgaranja oseća se jasan miris parafina.

U novije vreme dosta se radi na proizvodnji novih tipova polietilena i tu su postignuti zavidni rezultati. Tako je usvojena proizvodnja kopolimera sa vinilacetatom

čije su folije polutransparentne, izvanredno žilave i fleksibilne i na čijoj se površini ne pojavljuju pukotine. Ove folije više propuštaju gasove od polietilenskih folija. Osim ovoga kopolimera proizvode se u novije vreme i modifikovani polietileni u čije su molekule ugrađeni metalni joni pa se zovu jonomeri. Jonomeri se odlikuju velikom prozirnošću, čvrstoćom i žilavošću. Opterećenjem na pritisak vrlo se malo istežu. Postojanost prema bazama, alkoholima, mastima i uljima vrlo im je dobra, a prema kiselinama slabija. U pogledu starenja slični su polietilenu a mogu se kao i on stabilizovati protiv uticaja ultraljubičaste svetlosti čađom. Kiseonik i vodonik propuštaju isto kao polietilen, ugljen dioksid znatno manje a vodenu paru više.

Polietilen dobijen pod visokim pritiskom obično se isporučuje u obliku granula, a pod niskim pritiskom u obliku praha.

Polietilen dobijen pod visokim pritiskom upotrebljava se za proizvodnju tuba i druge fleksibilne ambalaže za pakovanje vrlo viskozne ili pasterizovane robe koje se zbog svoje konzistencije, prilikom vađenja moraju istisnuti iz ambalaže. Upotrebljava se takođe za proizvodnju boca, ali se zbog male postojanosti oblika ambalaže, zbog lošije grafičke obrade, zbog veće propustljivosti za gasove i mirise zamenjuje polietilenom nastalim pod niskim pritiskom.

Polietilen dobijen pod niskim pritiskom je krući pa se ambalaža nastala od njega odlikuje većom stabilnošću oblika. Mnogo se upotrebljava za proizvodnju boca. Zbog veće stabilnosti boce se mogu mnogo bolje grafički obraditi. Ovaj polietilen je nešto skuplji od polietilena nastalog pod visokim pritiskom.

Boce i druga sitna ambalaža od polietilena nastalog pod niskim pritiskom upotrebljava se danas za pakovanje mnogih tečnosti, a posebno za pakovanje sredstava za pranje i za pakovanje ulja za podmazivanje.

2.2.3. Polietilenske folije

Godišnja proizvodnja folije polietilena je oko 80 miliona tona. Pored drugih termoplastičnih materijala koji se koriste u nanokompozitima poput PMMA, PS, LDPE je veoma popularan termoplastični polimer. Najviše se koristi za ambalažu, plastične vreće, plastične folije, geomembrane, kontejnere uključujući i bočice, itd.[9]

Folije LDPE su izvanredno meke, gipke i rastegljive. Njihova gipkost je uslovljena svojstvima polietilena i za njihovu proizvodnju nisu potrebni plastifikatori. Folije zadržavaju gipkost i na -50°C , pa su pogodne za pakovanje namirnica koje se smrzavaju. Budući da ne sadrže plastifikatore nisu toksične. Transparentne su ili neprozirne. Proizvode se najčešće tehnikom duvanja a debljina im se kreće od 0,02 do 0,025 mm. Isporučuju se u obliku creva ili dugih traka savijenih u svitak. Na tržištu se pojavljuju pod raznim imenima kao što su Supraten, Sinten, Valoplast itd. Posebno se mnogo upotrebljava za proizvodnju raznih vrećica i vreća i za proizvodnju laminata. Posebnu pažnju zaslužuju takozvane termo skupljajuće folije LDPE. One se upotrebljavaju za pojedinačno ili za zbirno pakovanje različite robe. Ove folije se zagrevanjem skupljaju pa se ta njihova svojstva upotrebljavaju za poseban način pakovanja. Polietilen (LDPE) je jedan od najrasprostranjenih i najekonomičnijih polimera za pakovanje. LDPE je podložan dejstvu jakih rastvarača, i površinski aktivnim agensima koji podstiču stvaranje pukotina u stresnim područjima tokom dužeg perioda izlaganja. Verovalo se da do ove pojave, poznate kao eksplozija pukotina, dolazi zbog snižavanja energije propagacije.[11]

Folije HDPE su mlečno bele boje čvrste i krute, postojane do 110°C . Uz odgovarajuću debljinu ne propuštaju masti i ulja. Propustljivost za gasove je niža nego kod LDPE. Isporučuje se u obliku ploča debljine 0,02 do 1 mm. Takve ploče do debljine 0,5 mm upotrebljavaju se za proizvodnju čašica i drugih oblika ambalaže postupkom dubokog izvlačenja. HDPE relativno proziran uglavnom se koristi u slučajevima kada je neophodno termozavarivanje. Vrećice za hleb i smrznute namirnice, savitljivi poklopci i boce su primeri upotrebe niske gustine polietilena. Polietilenske vrećice imaju i višestruku upotrebu. [2]

Monomer koji se koristi za polimerizaciju, način polimerizacije i upotreba za ove dve vrste PE dati u tabeli 2.3.

Tabela 2.3 Monomer, polimerizacija i glavna upotreba

Monomer	Polimerizacija	Glavna upotreba
Etilen	HDPE – inicijacija slobodnim radikalima	LDPE – film (55%), stvari za kuću i igračke (16%), žičane i kablovske prevlake (5%)

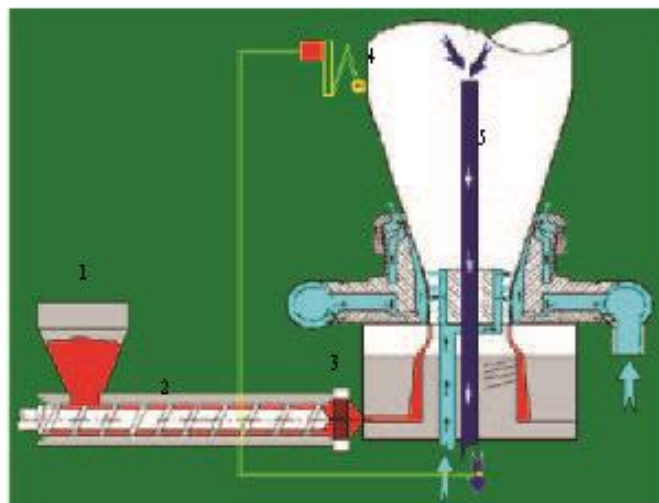
	LDPE – Cigler-Nata ili metal- oksid katalizacija	HDPE: boce (40%), stvari za kuću, pakovanja, igračke (35%), cevi i spojnice (10%), film (5%)
--	---	--

Polietilen ima mnogo vrednih karakteristika, ali ima nisku površinsku energiju što uzrokuje njegovu slabu vezivnost. Modifikacija ili aktivacija je neophodna za poboljšanje površinskih svojstava polietilena kako bi se dalje tehnološki obradili (štampali ili oslojavali). Postoje različiti načini modifikacije, od kojih je jedan od najčešće primenjivanih modifikacija plazmom. [12] Takođe moguće je vršiti i fotohemijske modifikacije sa aril azidima. Fotoliza polikristalnih slojeva serije aril azida na PE dovodi do stvaranja gustog, ne monomolekularnog premaza kovalentno povezanog sa površinom polimera i omogućava lakše nanošenje boje ili premaza na PE film.[13]

Vrlo često se i površina PE modifikuje u smislu antimikrobne efikasnosti. Na PE se nanose slojevi N-halaminske antimikrobne prevlake. Ovakva prevlaka je regenerativna i ima mogućnost dugotrajne upotrebe.[14]

2.2.4. Postupak izrade folije od polietilena (ekstrudiranje)

Ekstrudiranje predstavlja postupak izrade poluproizvoda – folije ili filmovi, od materijala kao što su: PP (polipropilen), PE (polietilen), LDPE, LLDPE, HDPE koji mogu biti transparentni, sedefasti, metalizirani, sa različitim debljinama u zavisnosti od namene. Od dobijenih poluproizvoda moguće je daljom obradom proizvoditi kese, kesice, vreće, vrećice a u njih je moguće pakovati široku paletu proizvoda kao što je hrana, tehnička roba, lekovi, hemikalije itd., jer su rezistentni na hemikalije, UV zračenje, imaju potrebnu čvrstoću i elastičnost (slika 2.4.)



Slika 2.4 Šematski prikaz izgleda mašine za ekstrudiranje polietilena

Ekstrudiranje započinje usisavanjem sitnih granula polietilena koji se nalazi u košu 1, koje se kroz creva 2 usisavaju u tri ekstrudera gde dolazi do topljenja granula koje se istiskuju prema glavi 3 ekstrudera gde počinje formiranje balona 4. Balon se podiže i vodi kroz koš koji fizički održava obim balona. Kroz oformljeni balon neprekidno cirkuliše topao vazduh 5 koji ga suši i očvršćava ali ujedno sagoreva štetne čestice i na taj način ga čini higijenski pogodnim za čuvanje namirnica. Koš kroz koji balon polietilena prolazi moguće je podešavati i na taj način obezbeđeno je i regulisanje obima balona koji se dalje vodi sistemom valjaka do bombardera gde se vrši fizičko tretiranje površine (bombardovanje molekulima O₃). Na taj način polietilen dobija potrebnu hrapavost tj. koronu (najčešće 35-40 DIN-a). Takođe, tokom ekstrudiranja omogućeno je podešavanje debljine filma i kontrola te debljine. Pri ekstrudiranju u granulat se mogu dodavati i različiti dodaci kako bi se dobile bolje karakteristike filmova. Dodaju se i nanočestice i nanokompoziti. Karakteristike filma zavise od korišćenog nanokompozita, kao i od parametara procesa duvanja. Film dobijen sa višim odnosom duvanja karakterišu nešto lošija mehanička svojstva, ali imaju poboljšane karakteristike barijera u poređenju sa filmovima iz čistog polietilena i filmovima koji su udvani pri niskom odnosu duvanja.[15]

2.2.5. Štampanje polietilena

U štampi fleksibilne ambalaže se koriste beli i transparentni filmovi u zavisnosti od finalnog proizvoda. Štampa mono polietilenskih filmova se koristi za ambalažu papirne galanterije (papirne maramice, toalet papir, ubrusi,...), reklamnih kesa, trgovačkih kesa, džakova, vreća, termo-skupljajućih pakovanja, „zbirnih“ pakovanja i slično.

Transparentni PE filmovi za štampu imaju zajedničko svojstvo a to je „nestabilnost“ u procesu proizvodnje usled mehaničko fizičkih karakteristika (čvrstoća, termozavarljivost i sastav). U zavisnosti od finalnog proizvoda, transparentni PE filmovi se mogu štampati i „spolja“ i „unutra“. Prilikom obe štampe potrebno je voditi računa o temperaturama i silama zatezanja u procesu proizvodnje. PE filmovi su najčešće „mutni“ zbog svog sastava tako da se ne može očekivati vrhunski kvalitet štampe. Najčešće se štampaju samo „linijski motivi (‘štrihovi‘) odnosno puni tonovi, jer je jako teško dobiti kvalitetnu višetonsku višebojnu sliku u punom koloru (‘CMYK color‘). Problemi koji se javljaju u štampi su i problemi međusobnog poklapanja boja na otisku („registar“ boja), odnosno postoji mogućnost da je motiv nejasan zbog pomenutog problema.

Beli PE filmovi se koriste uglavnom za štampu „dupleks“ materijala (najzastupljeniji su za pakovanja deterdženata za pranje rublja). Naravno, štampa na belim PE filmovima je „spoljašna“ i u kontaktu je sa drugim transparentnim materijalima za „lepljenje“. Prilikom štampanja potrebno je obratiti pažnju na već navedene „probleme“ kod štampanja PE filmova.

2.3. Višeslojni hibridni multifunkcionalni filmovi

Dalji razvoj u ambalažnoj industriji svakako vodi ka proizvodnji barijernih slojeva kao funkcionalnih filmova, koji mogu u jednom ili više slojeva biti naneti na osnovni polimerni substrat sa ciljem poboljšanja njegovih performansi. U prehrambenoj industriji se postavljaju striktni zahtevi koje ambalažni materijali moraju ispuniti: postojanost ambalažnog materijala i zaštita proizvoda od različitih nepovoljnih okolnih uticaja, naročito vlage, povećanog sadržaja kiseonika, UV zračenja...

Fleksibilni ambalažni materijali mogu se podeliti na dve osnovne grupe:

- Mono materijali (jednoslojne) i

- Lamine, koji se dalje mogu podeliti na;
 - a) dupleks materijale (dvoslojne)
 - b) tripleks materijale (troslojne) i
 - c) višeslojne materijale (četiri i više slojeva)

Materijali, koji se najčešće koriste za štampu u ambalažnoj industriji, gore pomenutih grupa, su:

- Polietilenski filmovi;
- Polipropilenski filmovi;
- Poliesterski filmovi;
- Papir;
- Aluminijska folija.

Neke vrste materijala i njihova debljina koja se najčešće koristi u ambalažnoj industriji date su u tabeli 2.4.

Tabela 2.4 Najčešće vrste materijala i njihova debljina

Materijal	Debljina materijala
PET (poliester)	10 i 12 μ
PP (polipropilen) sedefasti, metalizirani i sedefastometalizirani	20 - 40 μ
PE (polietilen) LDPE, HDPE, LLDPE	28 - 150 μ
CAST (materijal predstavlja spoj karakteristika polipropilena i polietilena)	25 i 30 μ
PLP (papir + polietilen)	50/20 i 70/20 μ

2.3.1. Aktivna ambalaža

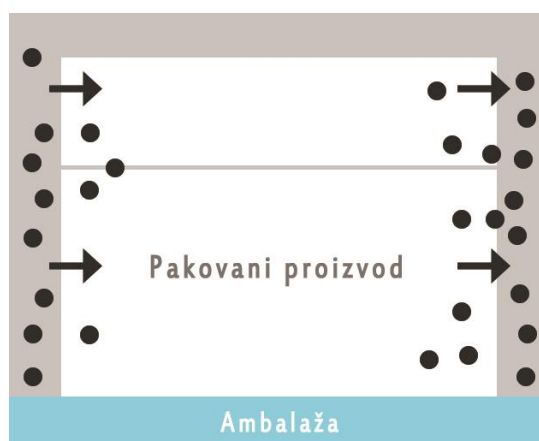
Globalizacija i dinamika u razmeni proizvoda, zajedno sa smanjenim vremenom za izbor i kuvanje svežih namirnica i sve veći interes za zdravstvenu sigurnost i čuvanje hrane su glavni izazovi za razvoj i poboljšanje koncepta ambalaže [16]. U skladu sa strategijom za smanjenje bacanja hrane aktivna ambalaža pomaže potrošačima da kupe pravu količinu,[17] i da se spreči gubitak mirisa i zadrži odgovarajući sadržaj vlage u hrani [18]. Bezbednost prehrambenih proizvoda jedan je od glavnih ciljeva zakona o hrani. Kontrola kvaliteta u proizvodnji hrane je blisko povezana sa tehnologijom, fizičkim i senzorskim atributima proizvoda, mikrobiološkoj sigurnosti, hemijskim sastavom, i hranljivim vrednostima proizvoda [19].

Funkcije pakovanja uključuju zaštitu, zadržavanje upakovanog proizvoda, komunikaciju sa korisnikom, ergonomiju i marketing. Zadržavanje upakovanog proizvoda znači osiguranje prave količine proizvoda kako bi se izbeglo razlivanje i prosipanje. Komunikacija je regulisana zakonom i pravilan prikaz sadržaja proizvoda i dobar dizajn utiču na prihvatanje proizvoda od strane potrošača. Informacije koje moraju biti na pakovanju vezane su za težinu, poreklo, sastojke, nutritivnu vrednost, mere predostrožnosti za upotrebu, način transporta i recikliranje ili odlaganje proizvoda. Proizvođači koriste pakovanje i etikete za promociju, marketing i prodaju proizvoda [20]. Ergonomija u potrošnji prehrambenog proizvoda povezana je sa minimalizovanjem fizičkog napora i neugodnosti za transport, skladištenje, korišćenje i odlaganje ambalaže [21]. Pokazano je da je fizičke karakteristike pakovanja i poboljšani aspekt zadržavanja svežine proizvoda, utiču na prodaju proizvoda i stavove potrošača [22].

Globalno tržište aktivne i inteligentne ambalaže će se udvostručiti do 2021 godine [23]. Godišnja stopa rasta od 8% do 2016. godine, dostigla je 17.230 miliona dolara, a sa godišnjom stopom rasta od 7,7%, do 2021 godine dostići će 24.650 miliona dolara. Globalna potražnja za elektronskim pametnim pakovanjima će se povećati na preko 1,45 milijardi dolara u narednoj deceniji [24]. Predviđeno je nekoliko relevantnih tržišta za ovaj tip ambalaže u narednoj deceniji. Najvažnije je Američko sa godišnjim rastom od 7,4%, dostižući 3.600 miliona dolara, a zatim Japan, dostigavši 2.360 miliona dolara, Australija 1,690 miliona dolara, Velika Britanija 1.270 miliona dolara, i na kraju Nemačka 1.400 miliona dolara [25].

Izraz aktivna ambalaža prvi put je primenjen 1987 godine [26]. Aktivna ambalaža predstavlja inovativnu tehnologiju pakovanja koja osim funkcije barijere prema spoljašnjim uticajima uključuje i dodatne funkcije. Aktivna ambalaža ima određene dodatke u samom pakovanju, bez obzira da li je to polimerni film ili neka druga vrsta ambalaže. Pakovanje, proizvod i sredina u kojoj se nalazi upakovani proizvod interaguju međusobno sa ciljem da se produži rok trajanja, poveća sigurnost i poboljšaju senzorska svojstva upakovanog proizvoda, kao i da se održi njegov kvalitet [27].

Inkorporirane aktivne supstance, mogu da se prenesu na pakovani proizvod ili u atmosferu oko upakovanog proizvoda (otpuštanje) ili da vežu odedene supstance iz vazdušnog prostora pakovanja i na taj način doprinesu produžavanju veka upotrebe, odnosno sporijem opadanju kvaliteta pakovanog proizvoda. Ilustracije radi na slici 2.5. šematski su prikazane funkcije aktivne ambalaže.



Slika 2.5 Šematski prikaz funkcija aktivne ambalaže

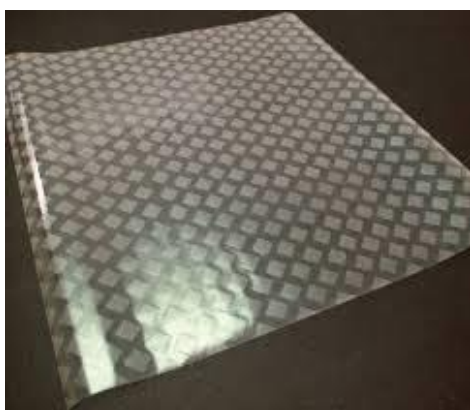
Aktivne komponente mogu biti inkorporirane u različite formate kao što su kesice, slika 2.6, etikete, slika 2.7, filmovi, slika 2.8, i premazi slika 2.9.



Slika 2.6 Aktivna supstanca u kesici



Slika 2.7 Etiketa



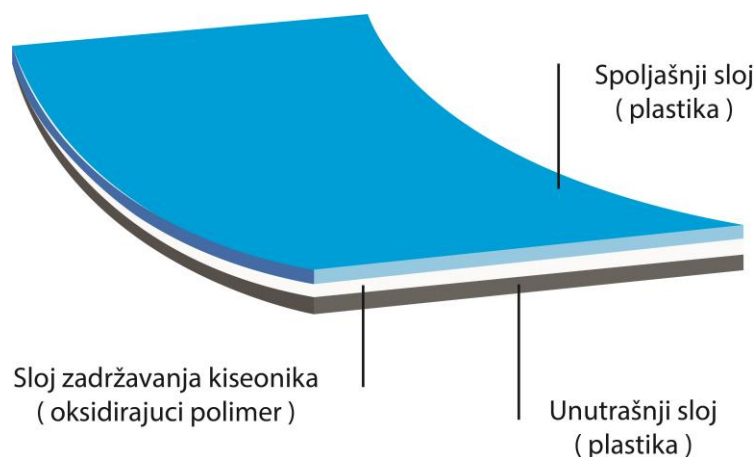
Slika 2.8 Film



Slika 2.9 Premaz

Navedene interakcije imaju za cilj da produže dozvoljeno vreme lagerovanja nekog prehrambenog proizvoda, odnosno što duže zadrže njegov postojeći kvalitet. Drugim rečima, korišćenjem aktivne ambalaže ciljano se menjaju uslovi u okolini pakovanog proizvoda i u samom proizvodu, koji omogućavaju povećanje vremena postojanosti kvaliteta proizvoda.

Ove funkcije aktivne ambalaže ostvaruju se tako što se aktivne supstance integrišu u ambalažni polimerni materijal tako što se u makromolekule polimera u površinskom sloju ambalaže ugrade odgovarajuće funkcionalne grupe ili se u jedan sloj, na primer, višeslojne polimerne folije umešaju niskomolekulske supstance sa željenim svojstvima, koje polimer može da otpušta kontrolisanom brzinom, ili da na njih veže neke supstance koje otpušta pakovani proizvod (Slika 2.10).



Slika 2.10 Prikaz oblika aktivne ambalaže

Pored toga, aktivne supstance, koje su posebno upakovane, mogu da se direktno unose u ambalažu sa pakovanim proizvodom pre zatvaranja ambalaže. Najznačajnije funkcije aktivne ambalaže su bliže razmatrane na primerima koji slede.

Aktivna ambalaža može da kontrolisano otpušta (dozira) CO₂ u neispunjen prostor pakovanja, otpušta konzervanse kao što su etanol, sorbati ili benzoati, otpušta antioksidante, otpušta antimikrobne supstance ili da apsorbuje ili reemituje svetlost specifične talasne dužine, koja štetno deluje na pakovani proizvod, veže ostatke kiseonika u prostoru neispunjenom pakovanim proizvodom, veže vodu kondenzovanu na poklopcu i zidovima ambalaže i tako reguliše vlažnost, prema potrebi veže CO₂ iz neispunjenog prostora pakovanja, veže etilen (hormon zrenja), koji nastaje pri zrenju upakovanog voća i tako uspori ovaj proces i veže neželjene supstance neprijatnog mirisa.

2.3.1.1. Emiteri CO₂

Visok nivo koncentracije CO₂ pri pakovanju određenih prehrambenih proizvoda kao što su (riba i školjke) pomaže u smanjenju mikrobiološkog rasta i produžuje rok trajanja [28]. Takvi sistemi se zasnivaju na gvožđe karbonatu ili mešavini askorbinske kiseline i natrijum bikarbonata [29]. Komercijalno dostupni CO₂ emiteri su *Ageless* i *FreshPak® Mitsubishi Gas Chemical Co., Japan*.

2.3.1.2. Emiteri etanola

Etanol u visokoj koncentraciji denaturira proteine buđi i kvasca i pokazuje antimikrobne efekte čak i na niskim nivoima pojave. Para etanola takođe sprečava pojavu

budi. Pakovanje pod nazivom *Ethicap*® stvara paru etanola i može se koristiti za pakovanje kolača, peciva i hleba [30].

2.3.1.3. Antioksidansi

Antioksidativna jedinjenja rastvaraju skrivene bakterije, viruse inhibiranjem inicijacijom i propagacijom lančanih reakcija ili suzbijanjem formiranja slobodnih radikala vezivanjem za jone metala, redukcijom vodonik peroksida i vezivanjem superoksida i kiseonika. U ovu svrhu koriste se jedinjenja iz biljaka i aromatičnih biljaka, kao što su vitamini (vitamina C i vitamina E) i polifenoli [30] slika 2.11. Mleko upakovano sa višeslojnom aktivnom filmom za pakovanje koji sadrži α -tokoferol pokazalo je odloženu lipidnu oksidaciju [30]. Enzimaska razgradnja jabuka može se smanjiti uvođenjem antioksidativnih sredstava (cistein i sulfid) u ambalažni film [30].



Slika 2.11 Antioksidansi

2.3.1.4. Hvatači kiseonika

Hvatači kiseonika uklanjaju kiseonik iz unutrašnjosti pakovanja slika (2.12). Gvožđe ugrađeno u strukturu materijala pakovanja hemijskom reakcijom efikasno uklanja kiseonik iz unutrašnjeg prostora. Sistem se zasniva na oksidaciji gvožđa i soli gvožđa da bi se formirao stabilan oksid. Jedan gram gvožđa reaguje sa 300 cc O₂ [31]. Razni drugi materijali se takođe mogu koristiti za čišćenje kiseonika kao što su sulfiti, bor, fotoosetljive boje i enzimi. Klasifikacija apsorbera kiseonika zavisi od aktivacionog mehanizma (auto aktiviran, aktiviran i aktiviran u vodi), forme za čišćenje (vrećice, etikete i ekstrudivna komponenta) i brzine reakcije (brzi, srednji i spori efekat).

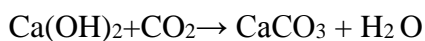
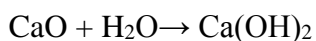
Komercijalno dostupni čistači kiseonika sa trgovačkim imenom su *Ageless, Fresilizer, Oxyguard, Zero2, Vitalon, PureSeal, Bioka and Sanso-cut*. Dostupni su u različitim oblicima za uklanjanje kiseonika i sa različitim aktivnim supstancam [32]. Studija o UHT mleku u pakovanju sa filmom za hvatanje kiseonika pokazala je smanjenje sadržaja rastvorenog kiseonika (23% -28%) i štetnih aroma nastalih tokom skladištenja.



Slika 2.12 Hvatači kiseonika

2.3.1.5. Hvatači CO₂

Pakovanje sa hvatačem za CO₂ apsorbuje zaprljani CO₂ koji inače izaziva pukotine u pakovanju ako se ne ukloni tokom skladištenja [30]. Apsorberi ugljen dioksida sadrže materijale kao što su kalcijum hidroksid, natrijum hidroksid, kalijum hidroksid, kalcijum oksid i silika gel. Mehanizam reakcije je prikazan niže:



Koristi se u aplikacijama za pakovanje kafe, ulja, sira [28].

2.3.1.6. Hvatači etilena

Etilen je hormon stimulacije rasta koji ubrzava sazrevanje i smanjuje životni vek voća i povrća, čime kontrola etilena igra važnu ulogu u produženju životnog veka mnogih vrsta svežih proizvoda tokom skladištenja slika 2.13. Hvatači etilena su korisni za očuvanje svežine voća i povrća koji su osetljivi na etilen kao što su jabuke, banane, mango, paradajz, luk i šargarepa. Kalijum permanganat se može koristiti kao apsorber etilena koji oksidira etilen u ugljen-dioksid i vodu. Takođe se može izvršiti upotreba aktivnog uglja za apsorpciju etilena i naknadnog razbijanja metalnim katalizatorom

(paladijum). Uključivanje fino dispergovanih materijala kao što je zeolit takođe može apsorbovati etilen u svojim finim porama i na taj način koristiti kao apsorber etilena. Aktivno pakovanje pomoću KMnO_4 kao apsorbera za etilen za produžava rok trajanja banana za 36 dana na temperature čuvanja od $13 \pm 1^\circ\text{C}$ [30].



Slika 2.13 Hvatač etilena

2.3.1.7. Hvatači vlage

U pakovanjima proizvoda osetljivih na vlagu, višak vlage može imati štetne efekte kao što su stvrdnjavanje praškastih proizvoda, omekšavanje hrskavih proizvoda (čips, krekeri) i vlaženje higroskopskih proizvoda (slatkiši) [33]. Molekularna sita silikagela (slika 2.14), prirodna glina, kalcijum oksid, kalcijum hlorid i modifikovani skrob mogu delovati kao apsorber vlage [34]. Pomoću soli kao što je CaCl_2 i MgCl_2 u ambalažnim materijalima može se regulisati vlaga [35].



Slika 2.14 Vrećica silika gela

2.3.1.8. Hvatači mirisa

Pri razgradnji hranjivih materija proizvode se neželjeni mirisi i ukusi. Uključivanje celuloznog triacetata, acetilovanog papira, limunske kiseline, soli gvožđa, aktivnog uglja, glina i zeolita u ambalažni materijal apsorbuje ukuse i mirise. Takođe se ugrađuju da poboljšaju organoleptički kvalitet proizvoda. Aktivirana karbonska kesica, stavljena u paket koji sadrži paradajz, dala je kao rezultat usporene promene sazrevanja paradajza i poboljšane senzorske atribute pakovanja [30].

2.3.1.9. Uklanjanje laktoze i holesterola

Beta-galaktosidaza (laktaza) kovalentnim vezama pričvršćena za polietilensku foliju niske gustine deluje kao aktivni materijal za pakovanje. Koristi se za pakovanje mleka i drugih mlečnih proizvoda za ljude koji boluju od intolerancije na laktozu [36]. Imobilizovana reduktaza holesterola može se uključiti u ambalažni materijal za smanjenje holesterola [37].

2.3.1.10. Antimikrobna pakovanja

Antimikrobna ambalaža se koristi za kontrolu i sprečavanje rasta neželjenih mikroorganizama što dovodi do kvarenja hrane oslobađanjem antimikrobnih supstanci. Ovi sistemi obuhvataju dodavanje vrećice koja sadrži antimikrobnu supstancu u pakovanje, dispergovanje bioaktivnih sredstava u film, nanošenje prevlaka bioaktivnih sredstava na površinu ambalažnog materijala sve u cilju smanjenja faze rasta mikroorganizama. Klasa antimikrobnih jedinjenja uključuje kiselinski anhidrid, antibiotik, bakteriocin, organsku kiselinu, polisaharid [38]. U tabeli 2.5 prikazani su sistemi pakovanja i ciljani mikroorganizmi.

Tabela 2.5 Klasifikacija antimikrobnih pakovanja i ciljani mikroorganizmi

Klasifikacija	Polimerni materijal	Ciljani mikroorganizmi
Organske kiseline: benzoeva, sirćetna, jabučna, mlečna i sorbinska kiselina	Etilen-co-vinilacetat (EVA) linearni polietilen male gustine (LLDPE)	Gljivice
Fungicidi: benomil i imazalil	Linearni polietilen male gustine (LLDPE)	Gljivice
Prirodni proizvodi: ekstrakt cvekla, semena grejpfruta, ruzmarina, bibera, hitozan	Polietilen male gustine (LDPE)	Gljivice, kvasci, bakterije
Baktericidi/antibiotici: nisin, natamicin i pediocin	Polietilen male gustine (LDPE), folije koje se jedu	Gram-pozitivne bakterije
Enzimi: lizozim, glukozaoksidaza	Polistiren (PS), folije koje se jedu	Gram-pozitivne bakterije
Metali: srebro u obliku soli, nanočestica i kompleksa sa zeolitima, bakar	Svi polimeri	Veliki broj mikroorganizama

2.3.2. Barijerna svojstva hibridnih multifunkcionalnih filmova

Podešavanje propustljivosti materijala podrazumeva formiranje barijernog sloja prema određenom permeatu. Ovi barijerni slojevi mogu biti:

- Polupropustljivi (semipermeabilni) – čine ih materijali sa porama ili slojevi koji su nepropustljivi za većinu jona i čestica, ali propuštaju samo određene (željene) supstance.
- Nepropustljivi – slojevi se sastoje od materijala koji ne propuštaju određene jasno definisane supstance i mogu biti potpuno nepropustljivi (nepermeabilni) ili veoma malo propustljivi (*low-permeable*) [39].

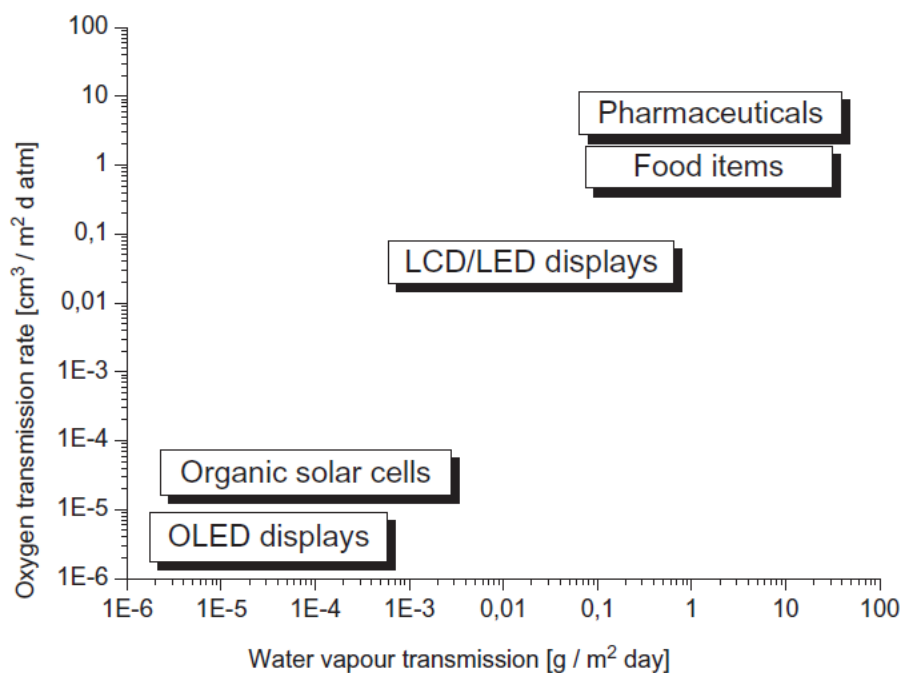
Ipak, određeni stepen difuzije kroz materijal će uvek postojati. Podešavanje permeabilnosti materijala se javlja kao potreba u različitim industrijskim granama, u

ambalažnoj industriji, zaštiti od korozije, proizvodnji elektronskih displeja, membrana, filtera, za zaštitu drvenih i mineralnih površina u različitim konstrukcijama.

Podešavanje stepena migracije kroz barijerni sloj u materijalima prvenstveno zavisi od svojstava proizvoda. Na slici 2.15 prikazan je grafik koji objedinjuje opšte zahteve kada je u pitanju konkretna upotreba barijernih slojeva. Kada su u pitanju elektronski displeji, postavljaju se izuzetno visoki zahtevi za barijerna svojstva [40]. Kod hrane i farmaceutskih proizvoda, kao što je prikazano na grafiku, neophodna je zaštita od gasova i vlage [41]. Različite metode nanošenja barijernih filmova omogućavaju proizvođačima višeslojnih ambalažnih pakovanja postizanje dobrih barijernih performansi za proizvode prehrambene i farmaceutske industrije.

Ambalažni materijali u prehrambenoj industriji najpre teže da produže životni vek proizvoda. Različiti materijali sa veoma malim stepenom propustljivosti (*low-permeable*) su već razvijeni i njihov zajednički cilj je merenje difuzije molekula u, i kroz ambalažni materijal [41]. Na taj način barijerne performanse se određuju transferom mase.

Nanošenje barijernog sloja i kontrola migracije se može ostvariti koekstruzijom, disperzionim nanošenjem sloja ili ekstruzionom laminacijom [42]. Pomoću ovih tehnika se različiti vlaknasti materijali mogu kombinovati, odnosno naneti na osnovne polimerne materijale i na taj način dobiti višeslojni ambalažni materijali sa jasno definisanim svojstvima.

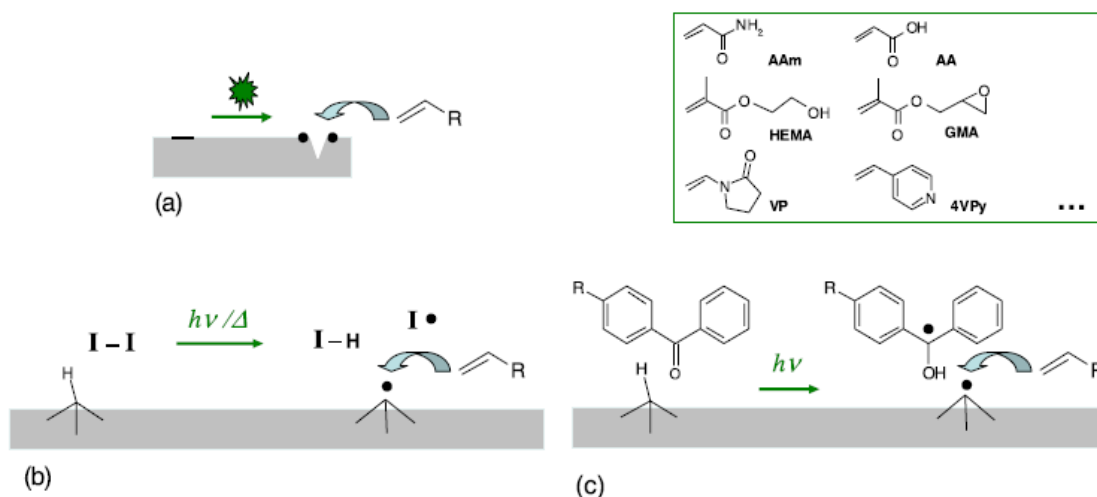


Slika 2.15 Zahtevi za propustljivost kiseonika i vodene pare u nekim oblastima primene

U pojedinim slučajevima je potrebno aktiviranje površine osnovnog polimernog substrata primenom korone, tretiranjem plazmom ili sličnim tehnikama da bi se obezbedio bolji stepen adhezije između različitih materijala i slojeva. Površinska modifikacija polimernog materijala može biti hemijska ili fizička. Fizička uključuje prethodno navedene metode, dok hemijska modifikacija površine podrazumeva odvijanje hemijske reakcije na površini supstrata [43]. Hemijska reakcija se može odvijati preko dve različite metode vezivanja za površinu polimera:

- Kalemljenje za (*grafting-to*) – direktno povezivanje sa postojećim grupama na površini polimera [44].
- Kalemljenje od (*grafting-from*) – hemijskom reakcijom se odvija na površini koja je prethodno fizičkom metodom aktivirana [44].

Generalno, fizičke metode aktivacije površine dovode u nekoj meri do njene degradacije upravo zbog upotrebe agresivnih tehnika, jake energije radijacije kao elektroski snop, plazma ili UV zračenje kao što je prikazano na slici 2.16.

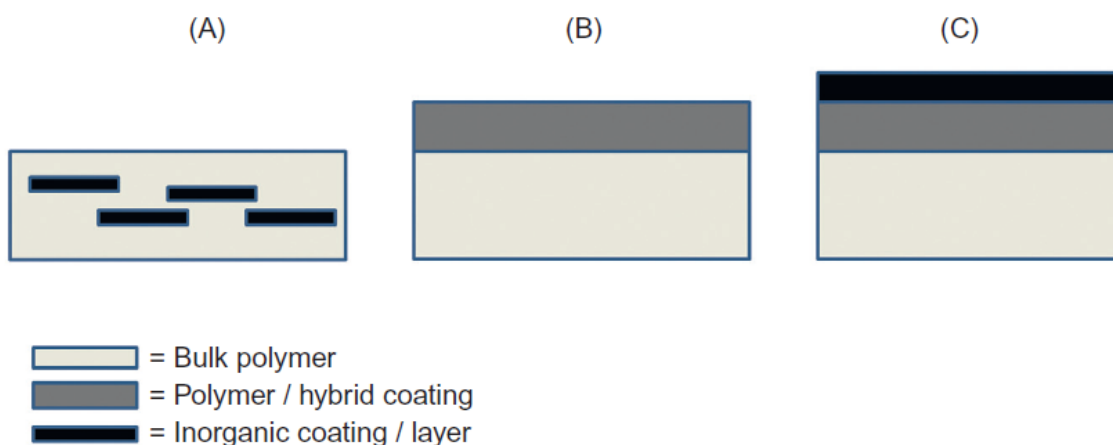


Slika 2.16 Heterogena radikalna graft kopolimerizacija funkcionalnih monomera na polimernu membranu može se inicirati: a) degradacijom membrane fizičkim pobuđivanjem (radijacija ili plazma); b) dekompozicijom inicijatora u rastvoru i transferom radikala; c) adsorpcijom fotoinicijatora tipa II (benzofenon i njegovi derivati) na površini membrane i selektivnom UV ekscitacijom [20]

Naravno, nije neophodno u svim slučajevima koristiti hemijsko vezivanje između slojeva. Efikasno povezivanje slojeva se može postići i čistom fizičkom adsorpcijom pomoću elektrostatičkih sila [43]. Depozicija slojeva tehnikom *layer-by-layer (LBL)* je često korišćena metoda kojom se dobija elektrostatički pričvršćen sloj/slojevi na površini polimernog substrata.

Sem hemijskog i fizičkog vezivanja barijernih slojeva za površinu polimera, moguće je i čisto mehaničko vezivanje ukoliko je u pitanju hrapava, nehomogena, porozna površina supstrata [43].

Nekoliko načina dobijanja hibridnih struktura na polimernom supstratu sa ciljem popravljivanja barijernih performansi je predstavljeno na slici 2.17. Na slici 2.17 a) je prikazana modifikacija polimera umešavanjem filera, odnosno punioca unutar samog polimera i dobijanje kompozitnog materijala. Slike 2.17 b)-c) prikazuju površinsku modifikaciju polimera na koju se uglavnom fokusiraju novija istraživanja u polju ambalažnih materijala. Međutim i ovaj pristup ima pojedina ograničenja koja je potrebno prevazići. Najveći problem predstavlja adhezija između slojeva, zatim postavlja se i pitanje uniformnosti i gustine svakog pojedinačnog sloja. Primena višeslojnih materijala (slika 2.17 c) je sve više zastupljena jer obezbeđuje najpovoljnija barijerna svojstva.



Slika 2.17 Poboljšanje barijernih svojstava primenom polimerizacije u masi (A) ili modifikovanja površine spoljašnjeg polimera (B-C) [16].

U literaturi se mogu naći istraživanja koja su se bavila novim načinima nanošenja barijernih slojeva na površinu osnovnog polimera da bi se dobili tanki filmovi ili hibridne strukture. Sol-gel hibridno nanošenje sloja i atomska depozicija sloja (*ALD - atomic-layer-deposition*) su svakako tehnologije koje značajno poboljšavaju barijerne performanse osnovnog polimernog filma (PLA ili LDPE). Što se tiče LDPE substrata ALD tehnika nije pokazala zadovoljavajuće rezultate barijernih svojstava, nasuprot veoma dobrim rezultatima kada je kao supstrat upotrebljen PLA. Ovakvi rezultati se mogu objasniti razlikom u reaktivnosti površine ova dva polimera. Predtretman plazmom LDPE površine bi u velikoj meri popravio barijerne performanse [39].

Da bi se poboljšala permeabilnost LDPE, proizvedeni su dvoslojni filmovi polietilen/polikaprolakton u kojima je u polikaprolaktonski sloj dat kao punioci zeolit i/ili magnetit. Nanočestice zeolita i magnetita su dodate kao modifikatori u PCL jer usporavaju propustljivost kiseonika. Za ovakve, multikomponentne sisteme je od velikog značaja interakcija polimer-filer jer veći stepen interakcije rezultuje boljom disperzijom čestica i boljom adhezijom na međupovršini. Upotrebom nanočestica razvijaju se nove strategije za narednu generaciju kompozitnih materijala sa ciljem primene u ambalažnoj industriji (suva hrana, zamrznuti proizvodi...). U dvoslojnim filmovima je od presudnog značaja dobra adhezija između slojeva jer se u suprotnom oni mogu lako razdvojiti pod uticajem mehaničkog naprezanja. Permeabilnost O₂ kod ovog hibridnog materijala je velikoj meri poboljšana zahvaljujući činjenici da veća rastvorljivost dovodi do manjeg

difuzionog koeficijenta PE/PCL modifikovanih uzoraka, kao što se može videti iz tabele 2.6 [36].

Tabela 2.6 Temperatura dekompozicije (T_{95}), temperatura maksimalnog stepena degradacije (T_{max}), ostatak ($m_{r550^{\circ}C}$) i maksimalni stepen degradacije dvoslojnog PE/PLC filma modifikovanog zeolitom i magnetitom

Sample	T_{95} (°C)	T_{max} (°C)	$m_{r550^{\circ}C}$ (%)	v_{max} (% min ⁻¹)
PE	397.1	465.9	0.06	19.0
PE/PCL	427.9	475.1	0.01	29.3
PE/PCL-Z	400.8	469.7	3.67	19.9
PE/PCL-Fe	412.0	475.6	0.26	27.6
PE/PCL-Z-Fe 05	427.8	476.0	0.70	29.1
PE/PCL-Z-Fe 1	410.7	475.9	0.71	27.6

2.3.3. Antimikrobna svojstva hibridnih multifunkcionalnih filmova

Antimikrobni ambalažni materijali su proučavani u dostupnoj literaturi (relevantne publikacije, časopisi, patent) [45] Ipak antimikrobni ambalažni materijali se ne koriste u komercijalno očekivanim razmerama upravo zbog neregulisanih zakonskih mera kojima se ograničava upotreba aktivnih ambalažnih materijala koji su dizajnirani da otpuštaju antimikrobne supstance koje mogu doći u kontakt sa prehrambenim proizvodima. Takođe, trenutno dostupna antimikrobna pakovanja se nisu dobro pokazala u prevenciji kvarenja prehrambenih proizvoda odnosno produženja njihovog životnog veka. Uglavnom pokazuju antimikrobnu aktivnost prema pojedinim mikroorganizmima u laboratorijskim uslovima, ali u velikom broju slučajeva gube aktivnost kada se koriste kao ambalažni materijal u industrijskim razmerama, jer se često ispostavi da su antimikrobne supstance osetljive na uslove u kojima se zapravo sam proces pakovanja proizvoda odigrava (temperatura i sl). Ponekad je i cena antimikrobnih supstanci razlog njihove slabe komercijalne upotrebe. Najbrži način da se dobije zakonsko odobrenje za upotrebu nekog antimikrobnog agensa u prehrambenoj ambalaži je upotreba aditiva klasifikovanih kao GRAS (*generally recognized as safe*), ili drugih prirodnih komponenti. Drugi način je naučno dokazati da su novi aditivi (antimikrobne supstance) bezbedne i da neće doći do nekontrolisane migracije u prehrambeni proizvod [39].

Postoji nekoliko metoda za postizanje antimikrobne aktivnosti u polimernom materijalu:

- Inkorporacija antimikrobnih supstanci direktno u polimer
- Nanošenje antimikrobnih supstanci na površinu polimera [46]
- Imobilizacija antimikrobnih agenasa hemijskim kalemljenjem [47]
- Upotrebom polimera koji već poseduju antimikrobna svojstva (npr. hitozan) [48]

Grupa autora je na polietilenske filmove nanela sloj hitozana da bi dobili antibakterijsku aktivnost filmova. Da bi se postigla dobra interakcija između dva polimera, površina PE je prethodno modifikovana plazmom dobijenom dielektričnim barijernim pražnjenjem (DBD), nakon čega je nanešen sloj hitozana. PE/hitozan filmovi su pokazali značajnu antibakterijsku aktivnost prema dvema bakterijskim vrstama, *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus* [46]. PE film obložen tankim polikaprolaktonskim slojem u kome se nalaze aktivne komponente (cink oksid ili kompleks cink oksid/kazein) je pokazao takođe dobra antibakterijska svojstva i autori rada su potvrdili da veći sadržaj ZnO uzrokuje porast antibakterijske aktivnosti proizvedenih materijala [49].

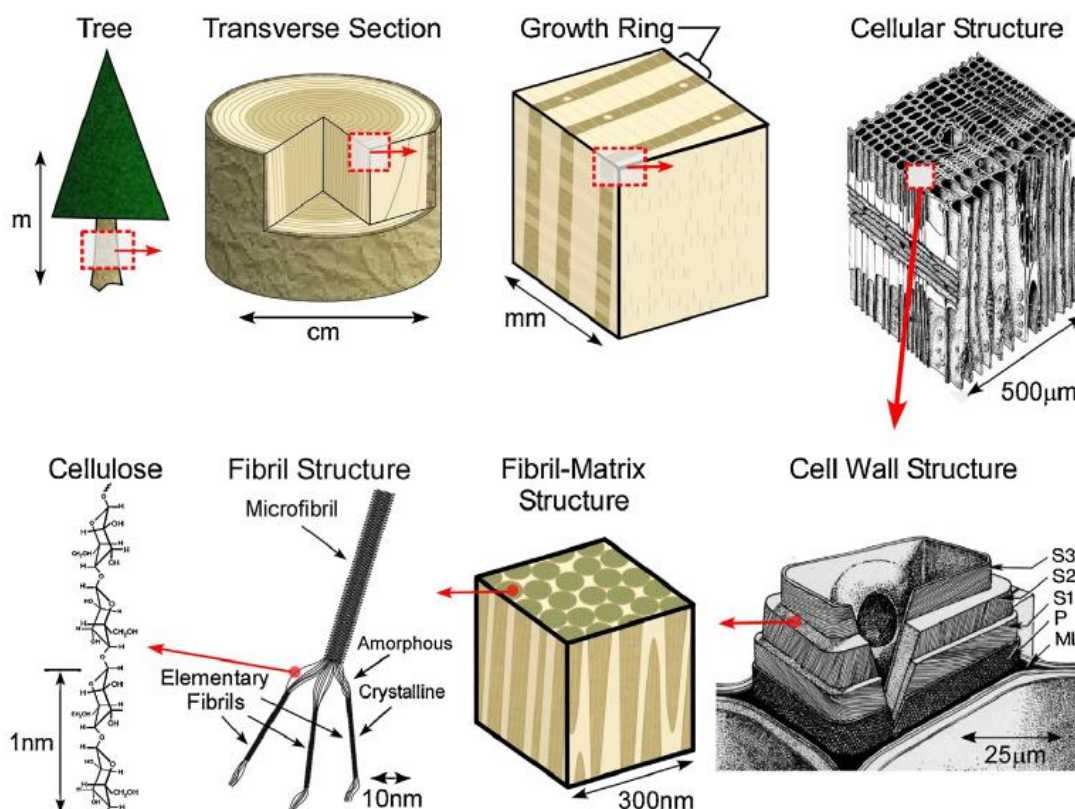
Multifunkcionalni ambalažni materijali dobijeni nanošenjem kompozitnih / hibridnih slojeva na osnovni polimer su od velikog značaja kako za proizvođače tako i za trgovce jer produžavaju životni vek proizvoda i svode na minimum gubitke usled kvarenja prehrambenih proizvoda. Razvoj ambalažnih materijala sa dobrim barijernim i antimikrobnim svojstvima povećava bezbednost proizvoda i sprečava razvoj mikroba i patogena. Obećavajući rezultati u primeni hibridnih obloga i slojeva na nanonivou svako postoje ali tehnička ograničenja za sada sprečavaju široku primenu ovih metoda. Procesne tehnologije za proizvodnju hibridnih slojeva i struktura postoje i njihova primena zahteva dosta znanja i stručnog usavršavanja [39].

Što se tiče samog razvoja novih ambalažnih materijala dovoljno je pratiti određene evropske zakone, propise i standarde (npr. 10/2011/EU). Sirovi materijali koji ulaze u sastav ambalažnih pakovanja u prehrambenoj industriji se procenjuju na osnovu njihovih svojstava kada dodju u kontakt sa hranom. Migracioni test se koristi da bi se izmerila količina supstance koja migrira u hranu iz ambalaže i u direktnom je kontaktu sa hranom. Uslovi pri kojima se izvodi ovaj test moraju odgovarati realnim uslovima. Količina

supstance koja migrira se poredi sa zakonski dozvoljenim količinama. Test bezbednosti je ključan za razvoj novih materijala sa potencijalnom primenom u prehrambenoj industriji. Ovaj test uključuje analize citotoksičnosti i genotoksičnosti. Testiranje se vrši i na pojedinačnim antimikrobnim supstancama koje ulaze u sastav novih materijala, kao i na finalnom ambalažnom materijalu [39].

2.4. Nanoceluloza i njena primena u polimernim ambalažnim materijalima

Celuloza je svakako jedan od najvažnijih prirodnih polimera, može se reći neiscrpan sirov materijal (slika 2.18) i ključni izvor održivih materijala na industrijskom nivou. Kao sirov materijal, celuloza se koristi poslednjih 150 godina. Postepen uvid u strukturne karakteristike i reaktivnost celuloze, dovelo je do stvaranja novih vrsta materijala [50].



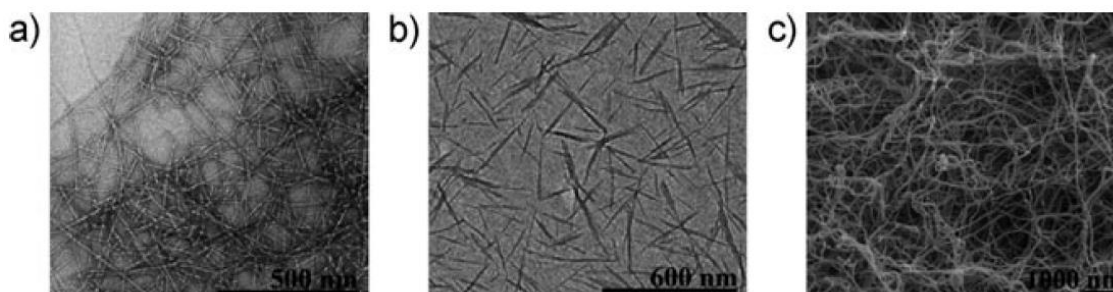
Slika 2.18 Hijerarhijska struktura drveta: od stabla do celuloze [28]

Celulozna vlakna nanometarske veličine su prirodni materijal sa jedinstvenim svojstvima i širokom potencijalnom upotrebom. Najvažnije, ovi novi nanocelulozni

materijali doprinose razvoju u polju održivih materijala i nanokompozita, kao i primene u raznim drugim oblastima uključujući i medicinu. Nanodimenzije strukturnih elemenata rezultuju velikom specifičnom površinom i jakim interakcijama celuloze sa okolnim vrstama, kao što su voda, organska i polimerna jedinjenja, nanočestice i žive ćelije [50].

Trenutno se velika pažnja naučne zajednicije posvećuje izolaciji, karakterizaciji i potencijalnoj aplikaciji novih formi celuloze, različitih kristalita, nanokristala, *whiskers*-a, nanofibrila i nanovlakana. Nove metode proizvodnje ovih formi celuloze uključuju primenu *top-down* metode koja podrazumeva enzimski/hemijski/fizički pristup izolaciji iz drveta i šumsko/agrikulturnih ostataka, dok je *bottom-up* proizvodnja celuloznih nanofibrila iz glukoze pomoću bakterija. Izolacija celuloznih materijala nanometarskih dimenzija se generički zovu nanoceluloze. Na jedinstven način, ove nanoceluloze kombinuju važna svojstva celuloze, kao što je hidrofilnost, mogućnost hemijske modifikacije različitim agensima, formiranje vlakana različite semikristalne morfologije – sa specifičnim svojstvima materijala nanodimenzija: svojstva uglavnom karakteristična za veliku specifičnu površinu ovih materijala [50].

Na osnovu njihovih dimenzija, funkcije i metode proizvodnje, što u najvećoj meri zavisi od izvora celuloze i uslova procesuiranja, nanoceluloza se može klasifikovati u tri glavne subkategorije: mikrofibrilnu (MFC), nanokristalnu (NCC) i bakterijsku nanocelulozu (BNC). Tipična struktura ovih vrsta celuloze na nanonivou se može videti na elektronskim mikrofotografijama prikazanim na slici 2.19. [50]



Slika 2.19 Mikrofotografije: a) TEM mikrofibrilne celuloze (MFC) [29]; b) TEM nanokristalne celuloze (NCC); [30] c) SEM bakterijske nanoceluloze (BNC) [28]

Oko nomenklature nanoceluloze u prošlosti nije postojao koncenzus i nazivi nisu uniformni. Ipak poslednjih godina su se ustalili nazivi MFC – mikrofibrilna celuloza (*microfibrillated cellulose*) NCC – nanokristalna celuloza (*nanocrystalline cellulose*) i

BNC – bakterijska nanoceluloza (*bacterial nanocellulose*) pri čemu je ovaj poslednji naziv ujedno i deskriptivnog karaktera. Postoji i mogućnost da će naziv nanofibrilna celuloza (*nanofibrillated cellulose*) vremenom prevladati i da će terminologija biti usklađenija [50].

Nanoceluloza, uključujući nanokristalnu celulozu, nanofibrilnu celulozu i bakterijska nanovlakna celuloze, postala je fascinantan gradivni element za kreiranje novih biopolimera [51]–[55]. Dobijena iz najizdašnijeg i najobnovljivijeg biopolimera, ona privlači veliku pažnju koja će svakako nastaviti da raste u budućnosti zbog održivosti ovog materijala. Ovaj rastući interes je povezan sa njenim nenadmašnim suštinskim fizičkim i hemijskim osobinama. Ipak zbog njene hidrofilne prirode, primena je svedena na korišćenje koje uključuje hidrofilne ili polarne sredine, što ograničava njeno istraživanje. Sa prisustvom velikog broja hemijskih funkcionalnosti u njenoj strukturi, ovaj gradivni materijal daje jedinstvenu polaznu osnovu za značajna površinska poboljšanja na razne hemijske načine. Ova hemijska poboljšanja su preduslov, ponekad neizbežna, da bi se međuprostorne osobine nanocelulozinih supstrata prilagodile ili podesio njihov hidrofilni-hidrofobni balans. S toga, razvijeni su razni načini hemijske modifikacije sa ciljem da površinski poboljšaju ove nanosubstrate, kako bi se postigle odgovarajuća svojstva, šireći tako njihovu primenu i na prefinjenije upotrebe.

2.4.1. Supstrati nanoceluloze

Celuloza se smatra najvažnijim strukturnim elementom biljaka i služi da održi ćelijsku strukturu. Celuloza je, takođe, važna i drugim živim vrstama kao što su bakterije, gljive, alge, amebe, pa čak i morske životinje. To je sveprisutan strukturni polimer koji je odgovoran za mehaničke osobine ćelija.

Jedna od najspecifičnijih karakteristika celuloze je ta da njeni monomeri nose tri hidroksilne grupe. Sposobnost ovih hidroksilnih grupa da formiraju vodonične veze igra najvažniju ulogu u formiranju vlaknastog i polukristalnog paketa, koji određuje važne fizičke osobine ovih visoko kohezivnih materijala [56].

U prirodi celuloza se ne javlja kao izolovan samostalan molekul, već se nalazi u celuloznim vlaknima koje formiraju lanac. Procesi biopolimerizacije, upredanja i kristalizacije se odvijaju u kompleksu plazma membrane oblika ruže prečnika oko 30 nm

uz pomoć specifičnih enzimskih terminalnih kompleksa (TSs) koji se ponašaju kao biološke predilice. U proseku 36 glukanskih lanaca su spojeni van der Waals-ovim silama, a intra- i inter- molekulske vodonične veze spajaju lance u veće jedinice poznate kao osnovna vlakna-fibrili (protofibrili), koja se pakuju u veće jedinice – mikrofibrile, a one grade celulozna vlakna. Ipak, struktura celuloze iz različitih izvora može da se razlikuje u zavisnosti od uslova biosinteze i da ima različitu morfologiju [57]–[59]. Osim toga, terminalni kompleksi (TS) mogu dati nanovlakna-nanofibrile koji imaju ograničen broj defekata ili amorfnih regija [60], [61].

Sudeći po ovim morfološkim odlikama, celulozna vlakna mogu biti razdvojena poprečno, duž njihove ose, amorfnim regijama dajući nanometričke i visoko kristalizovane štapičaste delove bez defekata, poznate kao celulozni nanokristali (CNCs). Kroz mehaničko trenje (smicanje ili struganje), celulozna vlakna se mogu bočno razdvojiti na njihove substrukturne delove koji se mere nanoveličinama (nanofibrili i nanovlakna) rezultirajući nanofibrilovanom celulozom (NFC). Ovaj drugi biomaterijal u nanoveličinama takođe može biti biosintetizovan pomoću mikroorganizama i takođe je poznat kao bakterijska nanoceluloza (BNC).

Naziv "nanoceluloza" se tipično odnosi na sve ove tipove nanometričkih celuloznih supstrata uključujući CNCs, NFCs i BNC. Ali, treba pomenuti da postoji značajan raskorak u terminologiji i definiciji ovih produkata koje diktiraju velike razlike u početnim sirovinama i procesnim metodama, vodeći ka nerazumevanju i dvosmislenosti. TAPPI, vodeće udruženje za papir, pakovanja, industrijsko konvertovanje, se trudi da reguliše ovu situaciju kroz uvođenje standardnih termina i njihovih definicija za celulozne nanomaterijale koji još nisu usvojeni.

2.4.1.1. Nanofibrilovana celuloza

Kako navode *Turbak* i njegovi saradnici 1980. god, [62] procesi za izdvajanje mikro/nanofibrilovane celuloze (MFC/NFC) sastoje se od razdvajanja celuloznih vlakana duž njihove dugačke ose. One uključuju jednostavne mehaničke metode, nekada u kombinaciji sa enzimskim ili hemijskim predtretmanima.

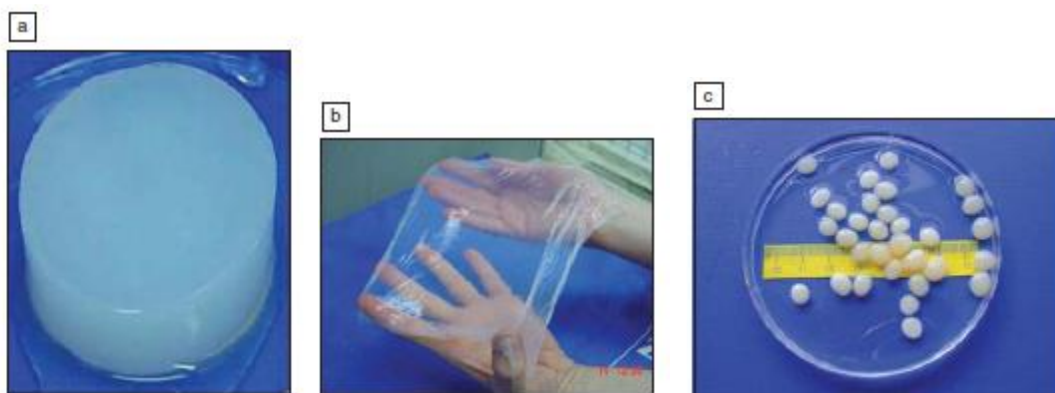
Celulozna vlakna su raspadnuta na njihova podstrukturna vlakna koja imaju dužine u mikronskim skalama, a širine u rasponu od 10 do nekoliko stotina nanometara, zavisno od prirode ćelijskih zidova biljke. Rezultat su vodeni rastvori koji pokazuju želatinaste

karakteristike u vodi sa pseudoplastičnim i tiksotropnim osobinama čak i u rastvoru niske čvrstoće. Tri glavne tehnologije su: homogenizacija (putem Manton-Gaulin homogenizatora), mikrofluidizacija i mikromlevenje. Razvijene su i druge metode, ali su u vrlo ranoj fazi i daleko su od toga da budu značajnije zastupljene. Primer može se navesti seckanje na velikim brzinama, krio lomljenje, visoko intenzivna ultrasonični tretman, i eksplozija pare.

Koristeći gore spomenute tehnologije NFC se priprema od različitih izvora celuloze među kojima su meko i tvrdo drvo, kaša šećerne repe, banana, kaktus, krompir, pšenična slama, bambus, iz neke morske trave. Morfološke karakteristike dobijene NFC zavise uglavnom od karakteristika originalnih vlakana. Generalno, čestice NFC dobijenog iz vlakana primarnog ćelijskog zida su duže i tanje nego one dobijena iz vlakana sekundarnog ćelijskog zida.

2.4.1.2. Bakterijska nanoceluloza

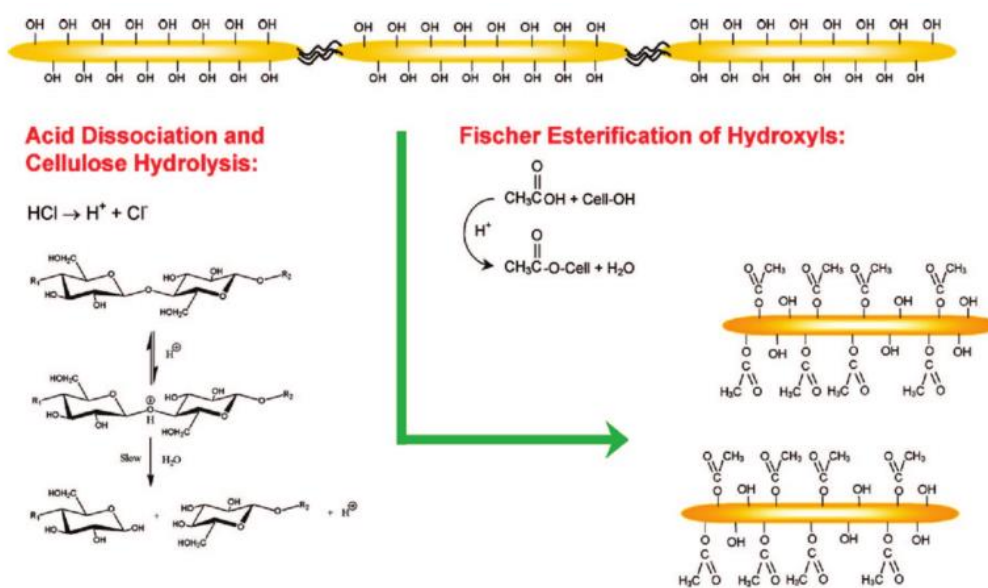
Bakterijska celuloza se proizvodi pomoću bakterija kao što su *Acetobacter G. Xylinus* uzgajanih u vodenim podlogama koje sadrže izvore ugljenika i azota tokom nekoliko dana. Rezultat je celulozna mrežna struktura u obliku ćelijskog zida, načinjena od nasumično sastavljenih trakastih vlakana širine manje od 100 nm, ali su sačinjene od veza mnogo finijih nano-vlakana (2-4 nm u prečniku). Ove veze su relativno prave, dugačke i kompaktne strukture tako da se mogu formirati različiti oblici (slika 2.20).



Slika 2.20 : (a)) Bakterijska nanoceluloza dobijena iz reaktora sa cirkularnim profilom, prečnika 3 cm, debljine 2 cm. (b) Tanak film BCN (c) BCN sfere [32]

2.4.1.3. Nanokristali celuloze

Iako ima nekih primera proizvodnje celuloznih nano-kristala kroz proces koji uključuje enzimsku hidrolizu [63], glavni proces za izolovanje celuloznih nano-kristala iz celuloznih vlakana bazira se na kiseljoj hidrolizi, koja rascepljuje celulozna vlakna poprečno. Amorfne regije celuloze koje se ponašaju kao strukturalni defekti se uklanjaju, izazivajući poprečno cepanje celuloznih vlakana u štapiće nano čestice. Ova transformacija se sastoji u tome što se prekidaju amorfne regije koje okružuju mikro vlakna, takođe i one koje su ugrađene između, ostavljajući kristalne segmente netaknute, kao što je prikazano na slici 2.21. Ovo rascepljivanje se pripisuje bržoj kinetici pri hidrolizi amornih delova u odnosu na kristalne.



Slika 2.21 Kisela hidroliza i esterifikacija hidroksilnih grupa

2.4.2. Dobijanje nanokristalne celuloze (NCC) – kiselja hidroliza

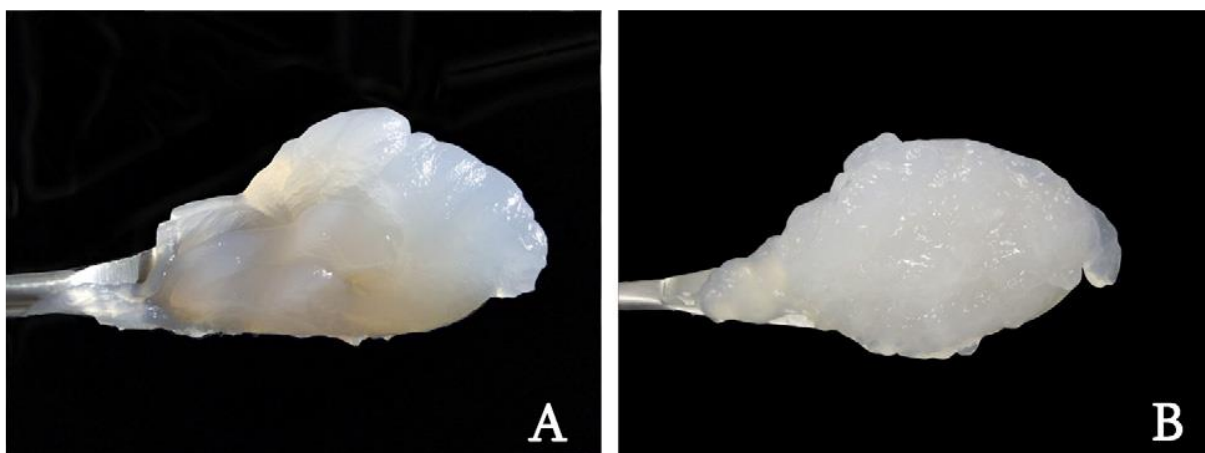
Termin nanokristalna celuloza (NCC) se najčešće koristi kada su nanokristali celuloze dobijeni kiselinskom hidrolizom. Nanokristali formirani iz drvene pulpe su kraći i tanji nego kristali mikrofibrilne celuloze. Redukcija celuloznih vlakana do čestica nanometarskih dimenzija je opisana od strane Ranby-a [64] i veliko interesovanje je proizašlo iz neočekivane opservacije da su suspenzije nanokristala formirale stabilnu hiralnu nematsku tečno-kristalnu fazu. Tipična procedura koja se trenutno koristi za ekstrakciju celuloznih nanokristala sastoji se od podvrgavanja čistog celuloznog materijala veoma kiseljoj hidrolizi, pod veoma strogo kontrolisanim uslovima -

temperatura, uzburkanost i vreme. Priroda kiseline je veoma važna za pripremu celuloznih nanokristala.

Sumporna kiselina je najviše korišćena kiselina za pripremu celuloznih nanokristala i nalazi se u najtipičnijem receptu, njena koncentracija je 64 % sa razmerom kiseline prema celulozi od 8,75 – 17,5 ml/g, a hidroliza se odvija na temperaturi od 45°C, u vremenskom periodu od 25 – 45min. Takođe, hidrolize sa hlorovodoničnom, fosfornom, i bromovodoničnom kiselinom su zastupljene za ovu svrhu. Ipak, ako su celulozni nanokristali pripremani hidrolizom hlorovodonične i bromovodonične kiseline, onda je njihova disperzija veoma ograničena i njihovi vodeni rastvori imaju tendenciju da flokuliraju.

Sa druge strane, kada se sumporna i fosforna kiselina koriste kao hidrolitički agensi, oni reaguju sa površinskim hidroksilnim grupama celuloze, dajući površine zasićene fosfatnim ili sulfatnim estrima, koji pospešuju spontanu disperziju celuloznih nanokristala u vodi.

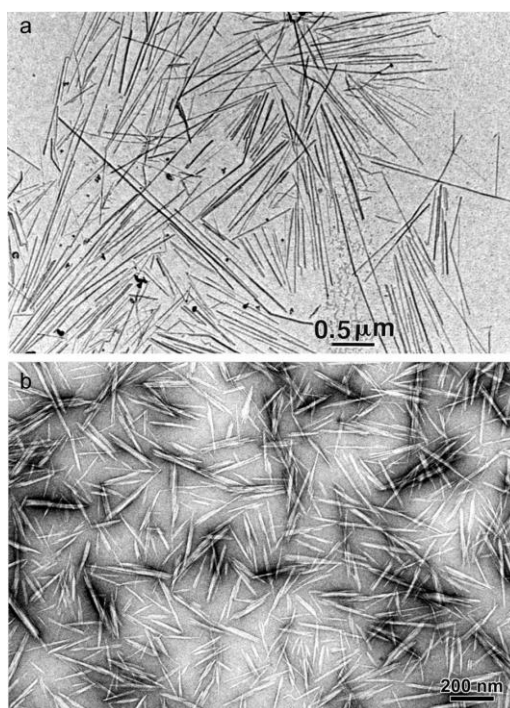
Najtipičniji izvori celuloze koji se navode u literaturi za pripremu celuloznih nanokristala uključujući celulozna vlakna iz pamuka, rami (biljka), lan, konoplja, agava sisal (biljka), pšenična slama, palma, izbeljeno meko drvo, pulpa od tvrdog drveta, pulpa od pamuka, mikrokristalna celuloza, kaša od šećerne repe, bakterijska celuloza, i plaštari (morski organizmi). Geometrijske dimenzije (širina l i dužina L) variraju od izvora celuloze i uslova pripreme. Ali obično je širina nekoliko nanometara, a opseg dužina je od nekoliko desetina nanometara, do nekoliko mikrometara (slika 2.22).



Slika 2.22 Suspenzije MFC (A) 2 mas% MFC iz eukaliptusa, enzimski tretirana, (B) 3 mas% MFC TEMPO oksidisana [45].

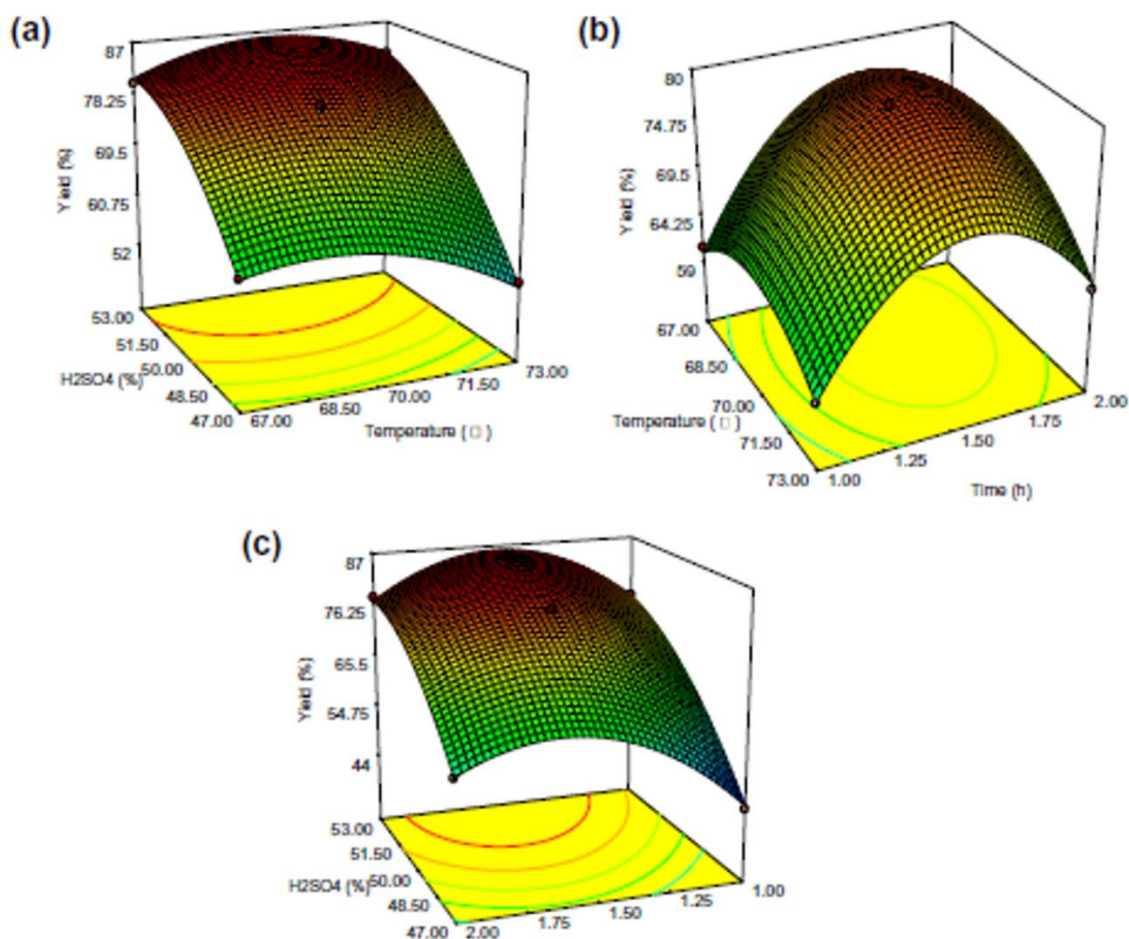
Generalno, kisela hidroliza osnovne celuloze izaziva povećanje stepena polimerizacije (DP), do takozvanog stepena polimerizacije (LODP) koji ostaje konstantan prilično dugo vremena, čak i tokom produžene hidrolize [65], [66]. LODP vrednost se smatra da je u vezi sa veličinom kristala koji se nalaze duž vlakana pre hidrolize, a takođe zavisi od porekla celuloze.

Prema tome, LODP vrednost od 250 je izmerena za hidrolizu pamuka, 300 za ramija vlakna, slika 2.23, od 140-200 za izbeljenu drvenu kašu i do 6000 za visoko kristalnu *Valonia* celulozu. Dobijene nanočestice imaju kristalne strukture slične originalnim celuloznim vlaknima.



Slika 2.23 TEM mikrografije razblaženih suspenzija (a) tunicin, i (b) ramie nanokristali [48], [49]

Zexiang *et al.* su ispitivali simultano dejstvo ultrazvučnih talasa i mikrotalasno asistirane tehnike (*simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted technique – SUMAT*) kao metode za pripremu nanoceluloznih *whiskers-a* (NCWs) iz filter papira primenom kisele hidrolize sumpornom kiselinom. Detaljno je ispitan uticaj temperature, koncentracije sumporne kiseline, mase sirovog materijala i vreme na prinos NCWs. Uslovi proizvodnje NCWs su optimizovani odgovarajućom površinskom metodologijom (slika 2.24) [67].



Slika 2.24 Površine i konture grafika (a) koncentracija sumporne kiseline i reakciona temperatura sulfuric acid concentration and reaction temperature; (b) reakciona temperatura i reakciono vreme; (c) koncentracija sumporne kiseline i reakciono vreme.[50]

2.4.3. Hemijska modifikacija nanoceluloze

2.4.3.1. Aktivne hidroksilne grupe za funkcionalizaciju

Polisaharidni nanokristali imaju reaktivnu površinu prekrivenu brojnim hidroksilnim grupama, koja omogućuje modifikaciju putem hemijske reakcije (Slika 2.25).

Cilj hemijske modifikacije je obično taj da se polisaharidni kristali učine dostupnima kako bi bili korišćeni kao učvršćujućim agensima u kompozitnim materijalima ili kako bi se poboljšale specifične funkcije u novim nanomaterijalima, sa ciljem proširivanja upotrebe polisaharidnih nanokristala. Pokazano je da u slučaju polisaharidnih nanokristala uzimamo štapićaste celulozne nanokristale za primer.

Sa veoma uniformim geometrijskim dimenzijama, sadržaj aktivnih hidroksilnih grupa na površini nanokristala ($n_{\text{PovršineOH}}$) može biti izračunat preko molekularne strukture, što se može izraziti kao :

$$n_{\text{PovršineOH}} = \left(\frac{N_1 N_2}{N_A} \right) = 3 \left(\frac{w}{\rho_{CN} V_{CN}} \right) \left(\frac{S_{CN}}{S'} \right) \frac{1}{N_A}$$

$$N_1 = \left(\frac{w}{\rho_{CN}} \right) / V_{CN}$$

$$N_2 = 3 \left(\frac{S_{CN}}{S'} \right)$$

$$V_{CN} = \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 L$$

$$S_{CN} = \pi dL + \pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \approx \pi dL$$

$$S' = d'L'$$

gde su:

N_1 - broj polisaharidnih nanokristala,

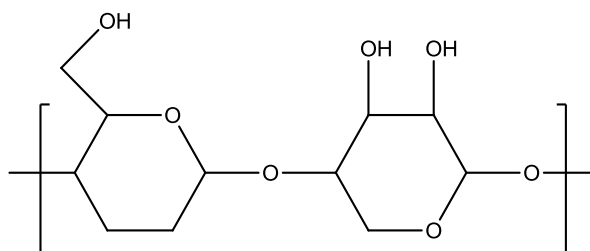
N_2 - broj aktivnih hidroksilnih grupa u individualnom nanokristalu,

N_A - Avogadrov broj, koji iznosi $6,022 \times 10^{23}$ 1/mol,

V_{CN} - zapremina individualnog nanokristala,

S_{CN} – površina individualnog nanokristala,

S' – površina dve glukoze jedinice



Slika 2.25 Jedan deo celuloznog dekstranskog lanca, koji se ponavlja

Još jedna važna karakteristika je razlika u aktivnosti različitih hidroksilnih grupa. Takođe, uzimanjem celuloznih nanokristala kao primer, univerzalno je pretpostavljeno

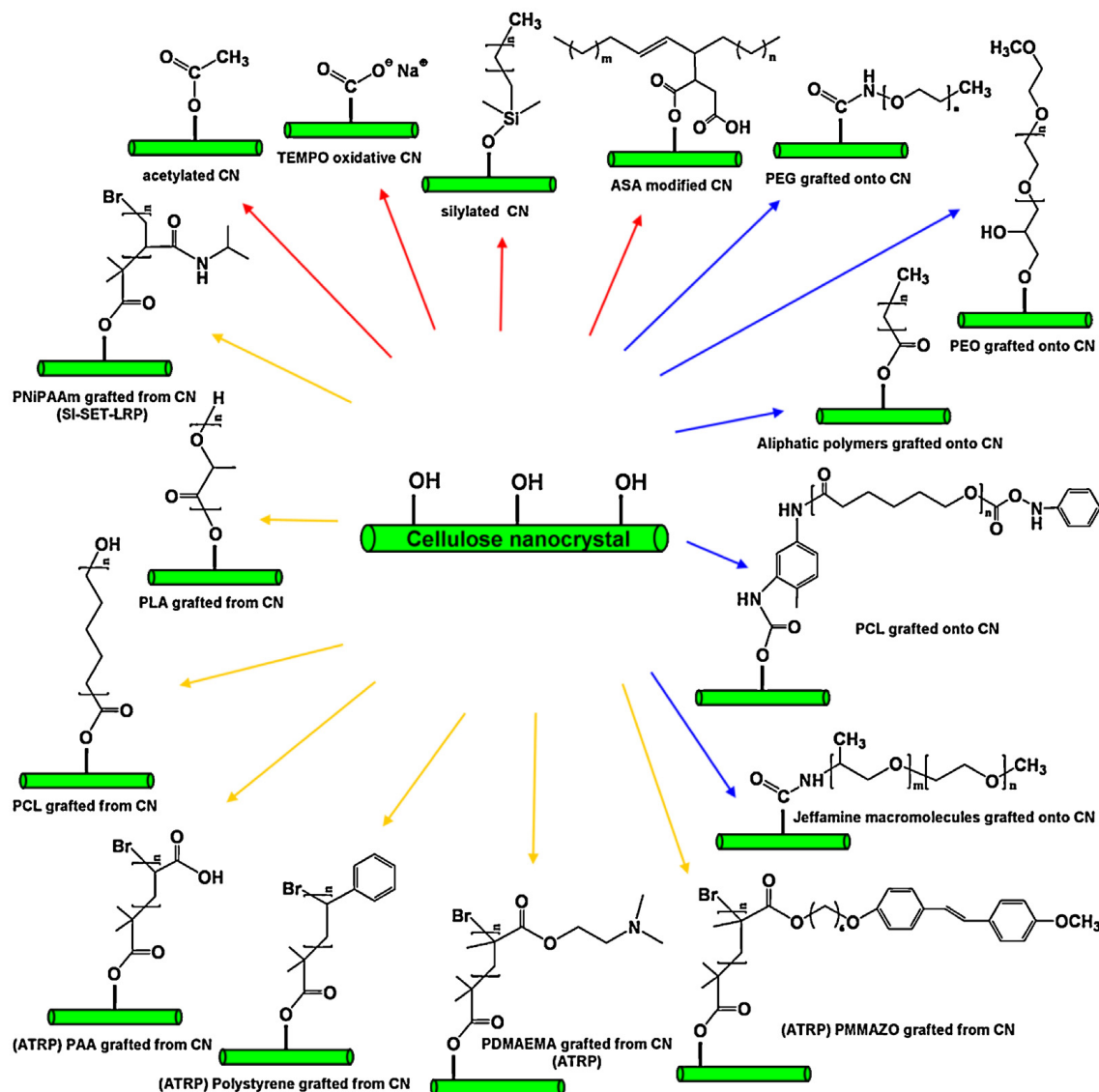
da je OH grupa u kovalentnoj konjukciji sa metilen grupom (6-OH) i aktivnija od druge, dve hidroksilne grupe. Ipak, različito od celuloze u makroskalama ili skroba, hemijske modifikacije će krenuti sa površine nanokristala, izazivajući površinsku hemijsku reakciju. Istraživanje nizova hemijskih modifikacija i precizne aktivnosti hidrogen grupa na različitim pozicijama, na celuloznoj strukturi (2-OH, 3-OH, 6-OH) će biti značajna i interesantna tema. Ako reaktivne aktivnosti hidroksilnih grupa na površini polisaharidnih nanokristala mogu biti eksperimentalno pobrojane, onda različiti redosledi ili gradijentne hemijske modifikacije hidroksilnih grupa na različitim mestima mogu se kontrolisati i razumeti.

Kao što je objašnjeno u literaturi [68] tokom procesa –OH hemijske modifikacije na površini polisaharidnih nanokristala, sa produženim reakcionim vremenom, nakon površinske modifikacije u početnoj fazi, unutrašnji kristaliti polisaharidnih nanokristala mogu biti intenzivnije okupirani hemijskim reagensom, izazivajući eroziju originalne nanokristalne strukture i gubitka kristalichnosti. S toga, dok je povećan stepen supstitucije i stepen efikasnosti kalemljenja, struktura, morfologija i kristalne osobine nanokristala trebalo bi zadržati. Na primer, tokom hemijske modifikacije celuloznih nanokristala putem atomske transfer radikalne polimerizacije (ATRP), prva reakcija je reakcija sa bromom, dovođenjem aktivnog broma na celulozne nanokristale, a onda dobijeni bromovani nanokristali kao makromolekularni inicijatori indukuju radikalnu polimerizaciju bez monomera. Faktor na koji treba posebno obratiti pažnju je reakcija između hidroksilne grupe (celulozni nanokristali) i bromidne (na primer 2-bromoizobutirilbromid) koji je agresivna i oslobađa velike količine toplote. Čak iako se ovaj eksperiment obično izvodi pod niskim temperaturnim uslovima u hladnom vodenom kupatilu, integritet originalne nanokristalne strukture treba savesno očuvati.

Metode površinskih hemijskih modifikacija polisaharidnih nanokristala (Slike 2.26 i 2.27) mogu biti generalno kategorizovane u tri različite grupe [53], [69]–[71]:

- Supstitucija površinskih hidroksilnih grupa malim molekulima (kao što je prikazano na slici 2.26) – obeleženo crvenim strelicama) [72], [73];
- Polimerna površinska modifikacija bazirana na strategiji „nakalemljivanja“ sa različitim vezivnim agensima (prikazano je plavim strelicama, na slici 2.26) [74];
- Polimerna površinska modifikacija bazirana na strategiji „odkalemljivanja“ sa radikalnom polimerizacijom otvaranja prstenova (ROP), [75] atomska transfer

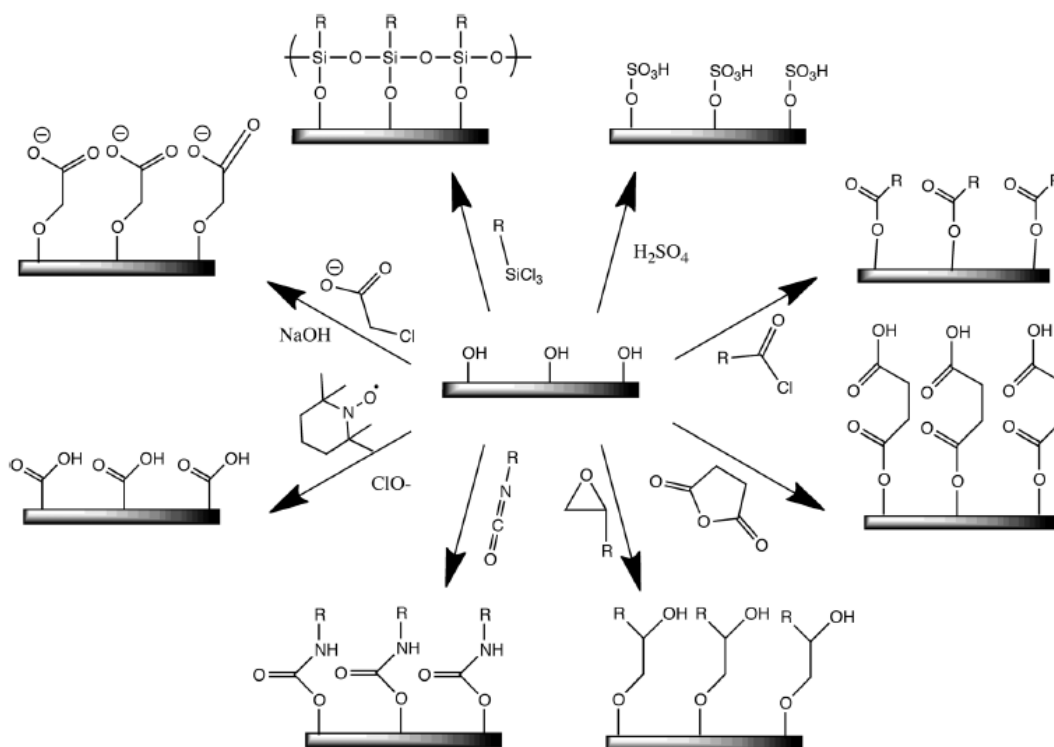
radikalna polimerizacija (ATRP) [76] i direktna radikalna polimerizacija transferom pojedinačnih elektrona (SET-LP) [77] (prikazano žutim strelicama na slici 2.26).



Slika 2.26 Hemijska modifikacija nanoceluloze [3].

Za razliku od celuloznih i skrobnih nanokristala, istraživanje modifikacije hitinskih nanodlačica je manje zastupljeno. Ona je ograničena na PI (fenilizocijanatnu) i ASA (alkenil-sukcinski anhidridnu) modifikaciju [78] i kalemljenje PCL [poli(karpolakton)] lanaca [79]. Takođe, zbog toga što su prirodni bio-nanofileri uglavnom korišćeni kao pojačivači u kompozitnim materijalima, svrha i značaj hemijskih modifikacija polisaharidnih nanokristala je u najvećem broju slučajeva poboljšanje nanokristalnih

disperzionih uslova u rastvorima ili pojačanje međuprostorne kompatibilnosti između nanokristala i matrica [71].



Slika 2.27 Hemijska modifikacija nanoceluloze [54]

2.4.3.2. Nekovalentne površinske modifikacije

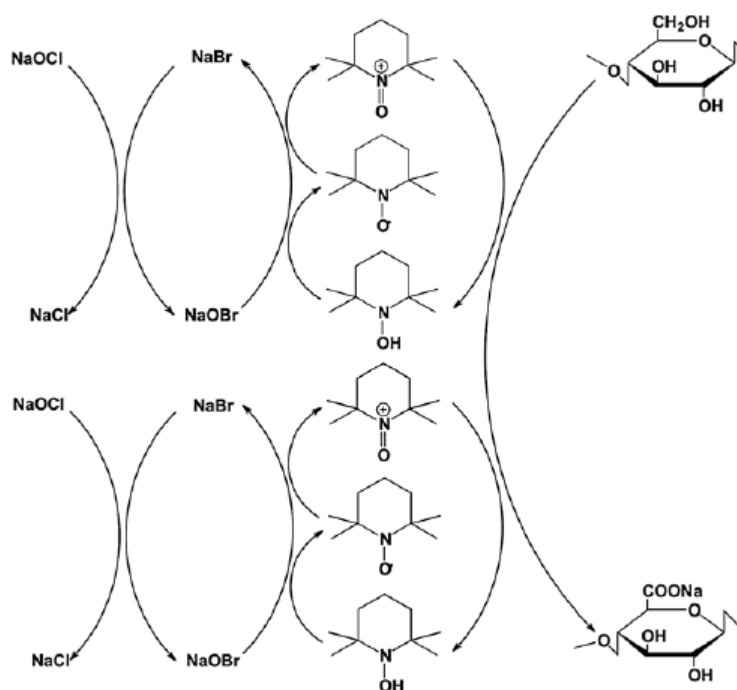
Nekovalentne površinske modifikacije nanoceluloze se obično postižu adsorpcijom surfaktanata (površinski aktivnih materija), suprotno naelektrisanih jedinica ili polielektrolitita. S' toga, ove interakcije sa nanoceluloznim substratom se postižu preko hidrofilnog afiniteta, elektrostatičnih interakcija, vodoničnim vezama ili van der Waals-ovim silama [80].

2.4.3.3. Sulfonovanje

Sulfonovanje CNC-a (*Cellulose Nano Crystals* - nanokristala celuloze) se postiže hidrolizom katalizovanom sumpornom kiselinom preko esterifikacije hidroksilnih grupa. Stepni esterifikacije u velikoj meri zavise od nekoliko faktora, kao što su: vreme hidrolize, temperatura, koncentracije kiseline, što kontrolu količine sulfatnih grupa čini težom [80].

2.4.3.4. TEMPO - posredovana oksidacija

Reakcija (2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil) - posredovane oksidacije, ili TEMPO - posredovana oksidacija celuloze se koristi za konvertovanje (prevođenje) hidroksimetil (-OCH₂OH)-grupa u karboksilne (-COOH)- grupe. Ova oksidaciona reakcija, koja je krajnje selektivna za primarne hidroksilne grupe, veoma je jednostavna. Obično, predstavlja nanošenje stabilnih nitroksi radikala, TEMPO-a, na (u prisustvu) NaBr i NaOCl-a.(slika 2.28) [80]



Slika 2.28 TEMPO oksidacija celuloze[63]

2.4.3.5. Esterifikacija

Esterifikacija se koristi zbog svoje jednostavnosti u modifikovanju hidroksilnih grupa koje se nalaze na površini nanoceluloze. Od esterifikacionih reakcija acetilacija je najviše proučavana. Slično celuloznim vlaknima, acetilacija nanoceluloze se povećava postepeno produživanjem vremena reakcije suve smeše sirćeta, kontrolisanjem stepena difuzionih mehanizama, i dobijamo nanokristale sa visokim stepenom acetilacije, manjih dimenzija i niže kristaličnosti [80].

2.4.3.6. Eterifikacija

Eterifikacija preko karboksimetilacije celuloznih vlakana se već uveliko koristi, kao isplativa (jeftina) i veoma efikasna hemijski predpostupak da olakša defribilaciju vlakana u cilju dobijanja NFC-a (*Nano Fibrillated Cellulose*). Konverzija je jednostavna i generalno se sastoji od aktivacije vlakana sa vodenim rastvorom alkalnog hidroksida, najčešće NaOH, i konverzije nasumično uzetog anhidrida i sirćetne kiseline, u prisustvu male količine katalizatora, kao npr. sumporne ili perhlorne kiseline. Acetilacija se postiže preko dva mehanizma, u zavisnosti da li je rastvarač prisutan ili ne: fibrozna i homogena proces (mehanizam) [80].

2.4.3.7. Sililacija (metilacija)

Reakcija se izvodi u toluenu na sobnoj temperaturi sa ekvimolarnom količinom imidazola koji se dodaje da bi neutralisao otpuštenu hlorovodoničnu kiselinu [80].

2.4.3.8. Uretanizacija

Uretanizacija, takođe poznata kao karbanilacija, postiže se reakcijom izocijanata sa slobodnim hidroksilnim (-OH)-grupama na površini nanoceluloze, u cilju stvaranja uretanskih veza [80].

2.4.3.9. Amidacija

Većina amidaciono-posredovanih kuplovanja su zasnovana na karboksilnim grupama pre- oksidovanih nanoceluloznih substrata. U većini slučajeva, kovalentno vezivanje aaminskih derivata na površinu nanoceluloze je postignuto preko karbodiimid-posredovanih amidacionih reakcija bez promena njihovih prirodnih morfoloških i kristaliničnih svojstava [80].

2.4.3.10. Klik hemija

Primenu ove hemije kod celuloznih nanokristala prvo je probala Argiropulos grupa, koja je na elegantan način pokušala da poveže celulozne nanokristale. Celulozni nanokristali od kojih jedan nosi azidni derivat a drugi alkinski derivat. Pripremljeni su amidacijom TEMPO posredovanim oksidovanim celuloznim nanokristalima. Cu(I)-katalizovani Huisgen 1,3 dipolarna cikloadicija posreduje klik reakciji između azida i

površinski aktiviranih celuloznih nanokristala (aktivirani alkinom). Ova reakcija se koristi da spoji nanoštapiće i uredno ih spakuje [80].

2.4.3.11. Polimerno kalemljenje

Kalemljenje polimernih četki (lanaca) na površinu nanoceluloze može biti postignuto metodama „nakalemljivanja” ili „odkalemljivanja”.

Metoda „nakalemljivanja” podrazumeva pripajanje unapred sintetizovanih polimernih lanaca, koji nose grupe sa reaktivnim krajem (reaktivne grupe), na (modifikovane) hidroksil grupe na površini celuloze. Polimeru se mogu pre kalemljenja u potpunosti odrediti svojstva, što omogućava kontrolisanje svojstava dobijenog materijala.

Alternativan metod ”odkalemljivanja” se koristi da bi se povećala gustina kalemljenja polimernih četkica na površini i da bi se osigurala stabilnost u drugačijim uslovima spajanja [80].

2.5. Oksidi metala u polimernim ambalažnim materijalima

Razvoj ambalažne industrije zahteva i razvoj naprednijih materijala koji se u ovoj industriji koriste i sve je više zastupljena upotreba aktivnih ambalažnih materijala. Ovi materijali se definišu kao pametni sistemi koji uključuju interakciju između spakovane hrane i aktivnih komponenti koje se nalaze u ambalažnom materijalu. Funkcije aktivnih ambalažnih materijala su indikacija migracije kontaminenata, inhibicija rasta mikroorganizama i generalno prevencija kvarenja hrane. Aditivi inkorporirani u takvo pakovanje čine materijal aktivnim i njihova uloga može biti raznolika: absorberi vlage, etilena, barijera za prolaz gasova ili sistemi koji oslobađaju/apsorbuju mirise [49].

Da bi se produžio životni vek proizvoda potrebno je prilagoditi barijerna svojstva polimernih ambalažnih materijala što se postiže inkorporacijom supstanci sa specifičnim svojstvima u ambalažni materijal jer neadekvatna barijerna svojstva mogu biti krucijalan problem. Svakom materijalu se prilagođavaju barijerna svojstva u zavisnosti od potreba i svojstava hrane koja će u njega biti upakovana da bi se dobile najbolje performanse i kao krajnji zahtev naravno produžio životni vek proizvoda. Na primer, kontrola sadržaja vlage

u pakovanju je važna da bi se sprečio rast mikroorganizama. Višak vode se reguliše absorberima [81].

Upravo iz svih ovih navedenih razloga se razvijaju novi načini proizvodnje višeslojnih kompozitnih struktura i polimernih blendi sa specifičnim, jasno definisanim svojstvima [82]. Novi ambalažni materijali bazirani na nanotehnologiji mogu pružiti rešenja za poboljšanje performansi postojećih polimernih pakovanja [83]–[85]. Njihova upotreba može omogućiti poboljšanje u proizvodnom procesu sa ekonomskog i ekološkog aspekta, kao i dodatnu bezbednost kada je u pitanju kritična interakcija sa upakovanom hranom i samim tim unaprediti zdravlje ljudi, popravljanjem barijernih svojstava, koja su barijerna zaštita od tečnosti i gasova, antimikrobna svojstva, zaštita od UV zračenja. Generalno, prisutnost nanočestica ima veliku ulogu u očuvanju hrane i omogućava interakciju ambalažnih materijala sa hranom i okolinom [86], [87].

Zbog svoje male veličine, nanočestice imaju veliku specifičnu površinu naročito u poređenju sa česticama na mikro nivou. Upravo stoga, u nanomaterijalima se mogu javiti potpuno drugačija mehanička, optička, barijerna, katalitička i druga svojstva u odnosu na isti materijal koji se nalazi u mikro ili makrodimenzijama. Priprema ambalažnih materijala sa inkorporiranim nanočesticama se može izvršiti prema nekoliko procedura – ekstruzijom, mešanjem, topljenjem.

Drugi način proizvodnje ambalažnih materijala sa nanočesticama ne uključuje direktnu inkorporaciju u polimer, ili bar ne u sve polimerne slojeve, već nanošenje nanočestica u formi slojeva.

Pojedini metalni oksidi se u poslednje vreme u formi nanočestica koriste u sastavu polimernih ambalažnih materijala. Neki od metalnih oksida su se pokazali kao dobri antimikrobni agensi (titanijum dioksid, cink oksid..). Nanočestice ovih oksida imaju sposobnost da prodru kroz bakterijski zid unutar ćelije i izazovu strukturne promene u ćelijskoj membrani i njenoj permeabilnosti, tako da na kraju dovedu i do smrti bakterijske ćelije [88].

Takođe u naučnim publikacijama se sve više ispituje uticaj metalnih oksida na mehanička i barijerna svojstva polimernih ambalažnih materijala.

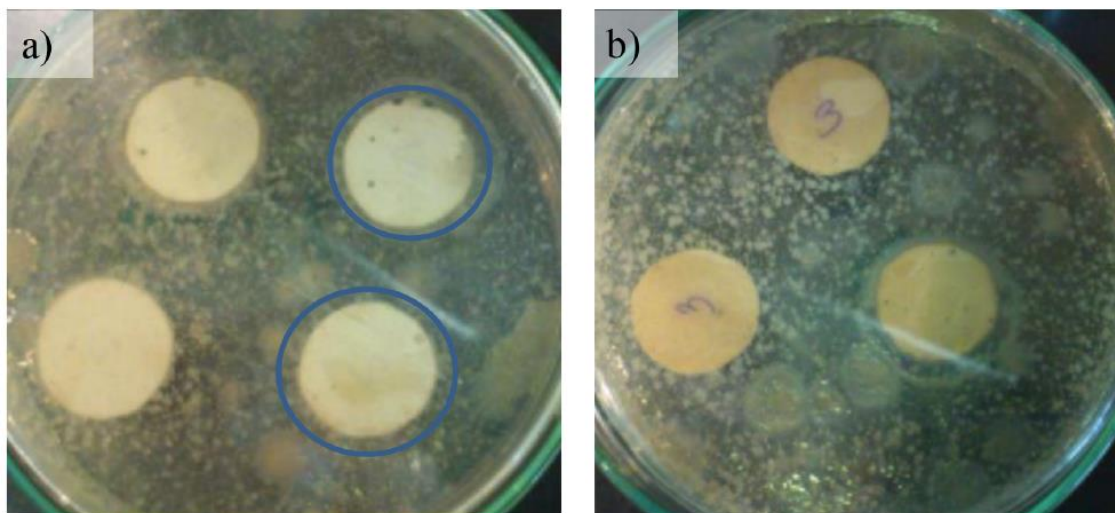
2.5.1. Primena ZnO

Ispitivan je uticaj dvoslojnog PE/PCL filma pri čemu se u polikaprolaktonskom sloju nalaze nanočestice ZnO ili kompleks kazein/ZnO da bi se dobili materijali sa poboljšanim barijernim i antimikrobnim svojstvama, ali i da bi se zadržale zadovoljavajuće mehaničke i termičke osobine. Rezultati propustljivosti na vodenu paru su dati u tabeli 2.7. Očigledno je da čist PE ima najveću vrednost propustljivosti na vodenu paru. Ovo istraživanje je pokazalo da pojedini uzorci sa modifikovanim oksidima metala imaju manju vrednost propustljivosti na vodenu paru. Povećana količina ZnO u PCL sloju doprinosi smanjenju ovog barijernog parametra [49].

Tabela 2.7 Propustljivost izučavanih uzoraka na vodenu paru

Sample	$g/m^2 \text{ day}$
PE	28.0
PE/PCL	19.6
PE/PCL-Zn 1	31.1
PE/PCL-Zn 5	24.7
PE/PCL-Zn 10	14.1
PE/PCL-C-Zn 1	28.5
PE/PCL-C-Zn 5	26.1
PE/PCL-C-Zn 10	14.6

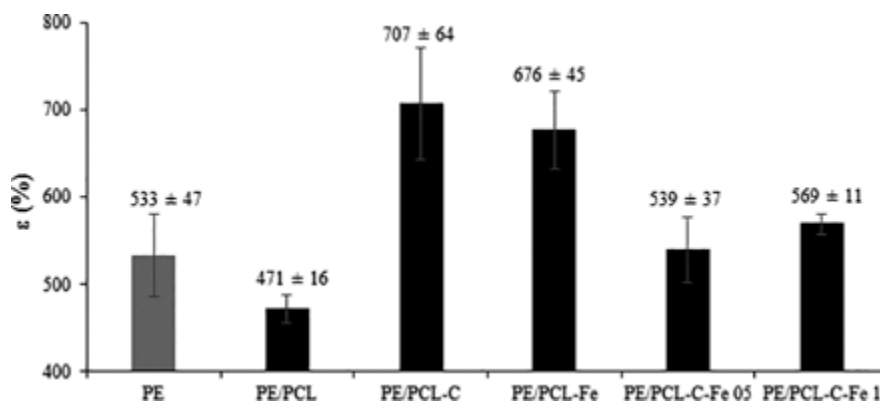
PE/PCL dvoslojni film sa kompleksom kazein/ZnO pokazao je i jako dobra mehanička svojstva, što je znak kompatibilnosti i dobre adhezije između slojeva, kao i odsustva delaminacije. Uzorak sa najvećim sadržajem ZnO je pokazao značajna antimikrobna svojstva, što je i prikazano na slici 2.29 [49].



Slika 2.29 Mikrobni rast kod uzoraka: a) PE/PCL/Zn-5 i b) PE/PCL/Zn-10 [27].

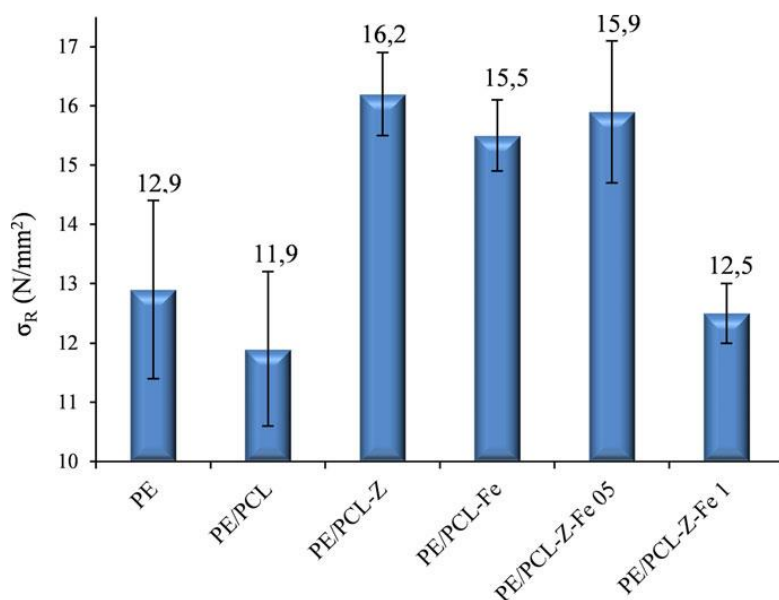
2.5.2. *Primena magnetita*

PE/PCL dvoslojni ambalažni materijal autor je pripremio tako što je u polikaprolaktonski sloj dodao magnetit i kazein ne bi li doprineli poboljšanju barijernih svojstava i sprečili destrukciju osnovnog polimernog sloja – polietilenske folije. Uočena su znatno poboljšana mehanička (*tensile strength, elongation at break*) i termička svojstva dok su barijerna svojstva (permeabilnost kiseonika) samo neznatno popravljena. Ukupna vrednost migracije u sirćetnu kiselinu je bila niža (od 1 do 4.6 mg/dm²) od zakonski dozvoljene. Vrednost specifične migracije gvožđa u PE/PCL-Fe uzorcima je takođe bila niža (µg/L) od zakonski dozvoljene. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava, prikazani na slici 2.30, ukazuju na značajno poboljšanje PE/PCL dvoslojnih materijala sa nanočesticama u PCL sloju u odnosu na čistu PE foliju kao i u odnosu na PE/PCL dvoslojni materijal bez prisustva nanočestica [89].

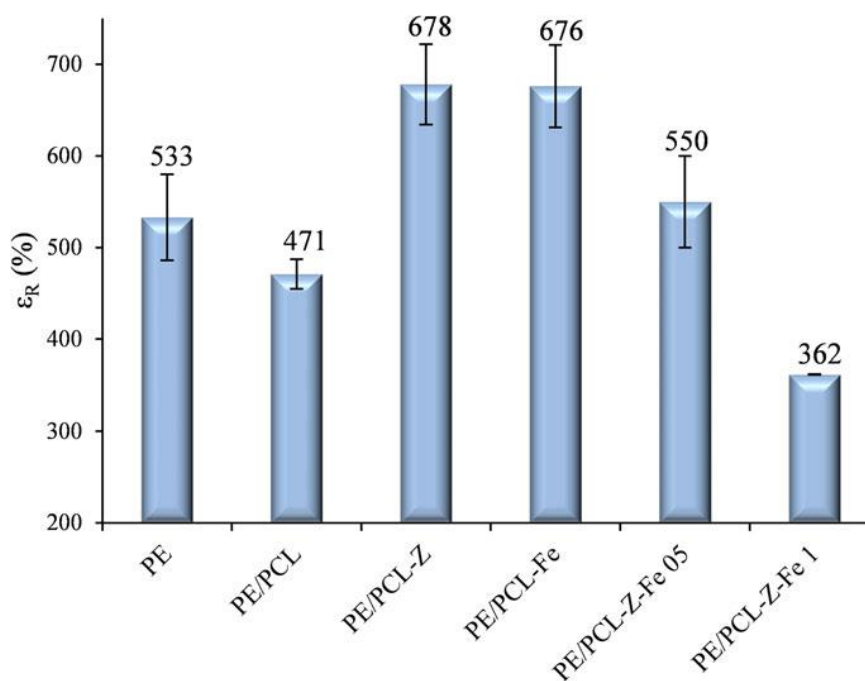


Slika 2.30 Izduženje pri kidanju PE i PE/PCL dvoslojnih modificiranih filmova (PCL-polilaprolakton; C-kazein; Fe-magnetit) [72]

Dvoslojni PE/PCL ambalažni materijali su pripremani i sa dodatkom zeolita i/ili magnetita u polikaprolaktonski sloj. Termička stabilnost i mehanička svojstva ovako pripremljenih materijala su značajno unapređena u odnosu na polaznu PE foliju, što se naročito zapaža kod uzoraka gde je zeolit dodatno modificovan magnetitom. Mehanička svojstva, slično kao i u prethodnoj studiji u kojoj je upotrebljen kompleks kazein/magnetit, pokazuju pogoršanje u slučaju dvosloja PE/PCL bez nanočestica punioca. Sa druge strane, dodatka zeolita i zeolita modificovanog magnetitom u PCL sloj je u velikoj meri poboljšalo mehanička svojstva dvoslojnog polimernog materijala kako u poredjenu sa samom PE folijom, tako i u odnosu na PE/PCL dvosloj (slike 2.31 i 2.32). Barijerna svojstva (propustljivost kiseonika) su naročito poboljšana u PE/PCL filmovima sa najvišim sadržajem magnetita u polikaprolaktonskom sloju [36].



Slika 2.31 Zatezna čvrstoća dvoslojnih PE/PCL filmova modifikovanih zeolitom i magnetitom [72]



Slika 2.32 Izduženje pri kidanju dvoslojnih PE/PCL filmova modifikovanih zeolitom i magnetitom [72]

2.6. Polikaprolakton (PCL)

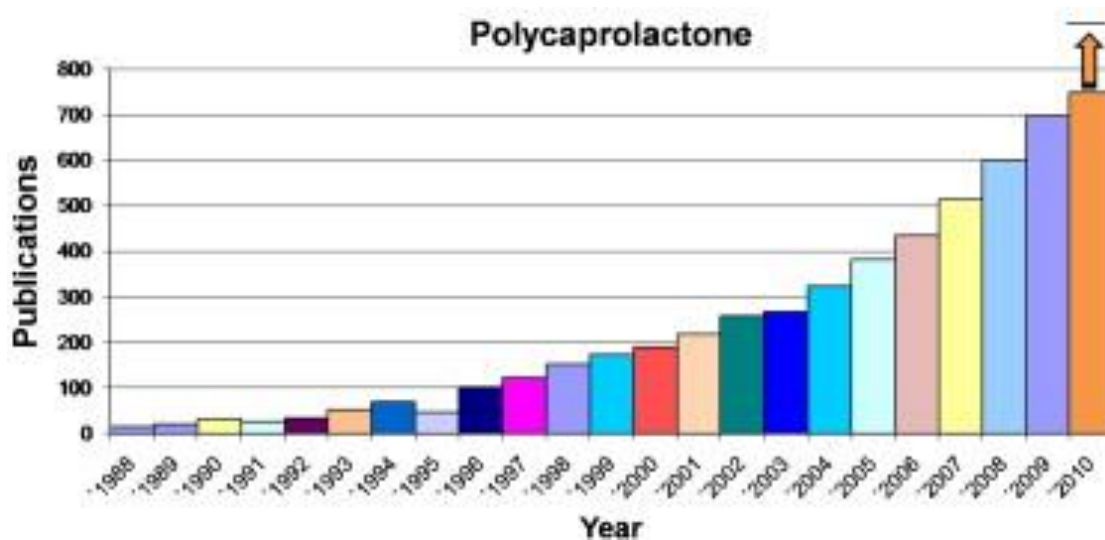
2.6.1. Nastanak i primena

Polikaprolakton (PCL) je sintetizovala grupa *Carothers* početkom 1930 godine. Postao je komercijalno dostupan prateći pokušaje da se dobije sintetski polimer koji može da se degradira mikroorganizmima. PCL se može pripremiti bilo kojom polimerizacijom otvaranja prstena ϵ -kaprolaktona koristeći anjonske, katjonske katalizatore ili polimerizacijom otvaranja prstena 2-metilen-1-3-dioksepana pomoću slobodnih radikala [90]. PCL je hidrofoban, polukristalan polimer. Njegova kristaličnost ima tendenciju smanjenja sa povećanjem molekulske težine. Dobra rastvorljivost PCL-a, njegova niska tačka topljenja (59-64°C) i izuzetna kompatibilnost pri mešanju sa drugim supstancama podstakla je opsežna istraživanja o njegovoj potencijalnoj primeni u biomedicini [91]–[93]. Sedamdesetih i osamdesetih godina kopolimeri PCL-a su se koristili kao nosioci lekova. Ti biopolimeri su izazvali veliku pažnju s obzirom na njihove brojne prednosti u odnosu na druge biopolimere koji su se koristili u to vreme. Prilagođena degradacija, kinetička i mehanička svojstva, jednostavnost oblikovanja i proizvodnja koja omogućava kontrolisanu isporuku lekova u različite veličine pora tkiva koje raste bile su samo neke od prednosti. Mogu mu se dodati funkcionalne grupe da bi polimer postao hidrofilniji, prihvatljiviji i biokompatibilniji što je omogućilo povoljne ćelijske odgovore na lek. Zbog činjenice da se PCL degradira sa sporijom stopom od poliglikolida (PGA), poli d,l-laktida (PDLA) i njegovih kopolimera, koji su se prvobitno koristili kao nosači lekova, koristi se za modele koji ostanu aktivni više od 1 godine i polako degradirajuće materijale kao što su materijali za šivenje (*MaxonTM*). Zbog svojih biorazgradivih karakteristika, PCL se široko primenjuje za zaštitu životne sredine (npr. kompostabilna ambalaža) i za biomedicinske aplikacije (npr. vreće za krv i kateteri) [94].

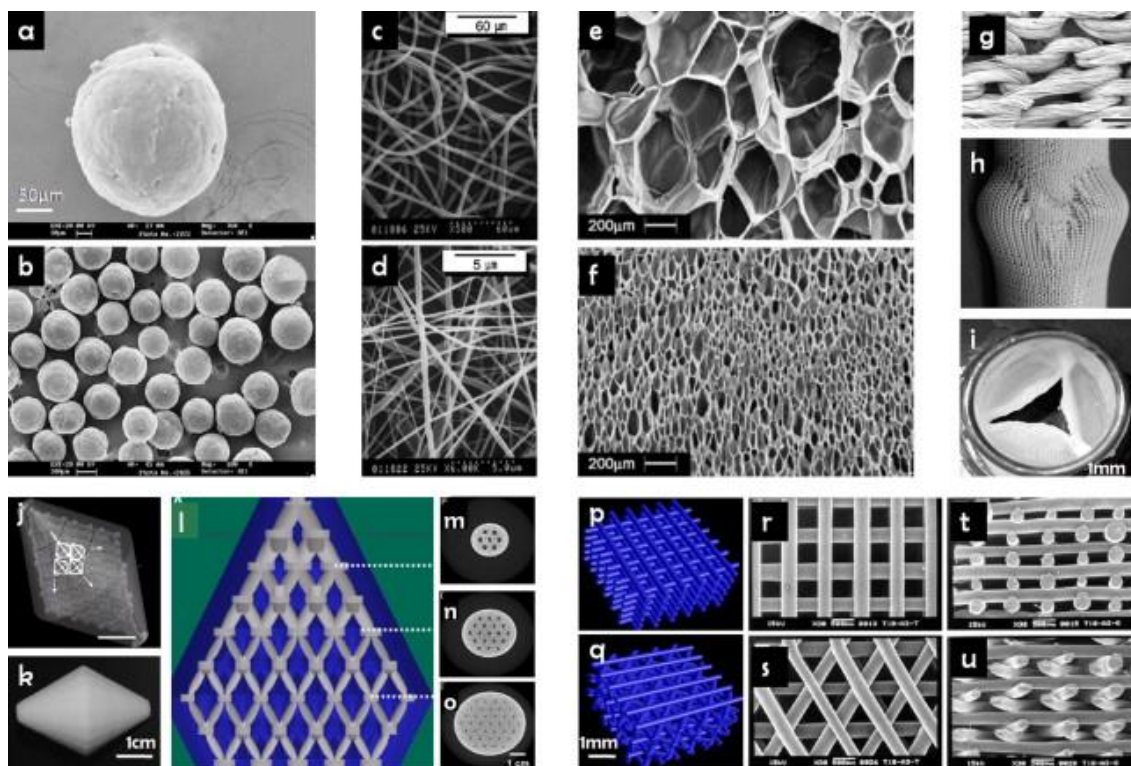
Iako su ova istraživanja PCL-a privukla veliku pažnju, ubrzo su drugi polimeri, koji se mogu resorbovati, postali popularni kao što su polilaktidi i poliglikolidi. Pored implantacije, industrija medicinskih uređaja bila je zainteresovana za zamenu metalnih elemenata (ploča, vijaka, eksera i sl.) korišćenjem biodegradabilnih implantata. Međutim PCL nije imao mehanička svojstva koja koja su mogla da nose velika opterećenja. Osim toga, i medicina i farmacija smatrali su da brže resorbicioni polimeri imaju i manje opaženih mana u odnosu na one sa dugotrajnom degradacijom (do 3-4 godine za PCL) i

intracelularnim resorpcijskim putevima; Zbog toga, je PCL već duže od dve decenije, zaboravljen za naučnike.

Rođenjem tkivnog inženjeringa vratilo se interesovanje za PCL-om kao vrlo bitnim biomaterijalom. Ogromno oživljavanje interesovanja za PCL-om tokom devedesetih i dve hiljaditih godina proizašlo je iz saznanja da PCL poseduje superiorne reološke i viskoelastične osobine u odnosu na druge polimere što olakšava izradu i manipulaciju [95]–[99] (slika 2.33). Neke aplikacije nosača su prikazane na slici 2.34. Danas se PCL koristi u širokom spektru tehnologija nosača tj. skela a relativno su jeftine proizvodne linije u poređenju sa drugim alifatskim poliestrima.



Slika 2.33 Publikacije koje koriste PCL u oblasti biomaterijala ili tkivnog inženjerstva u proteklih dvadeset godina na svetskom nivou [100]



Slika 2.34 Strukture načinjene od PCL: Nanosfere (a,b); Nanovlakna (c,d); Pena (e,f); Štrikani tekstil (g,h,i); Selektivni laserski sinterovani nosač (j-o). Nosač modeliran nanošenjem rastopa (p-u) [95]–[99]

2.6.2. Sinteza i svojstva PCL-a

PCL se dobija polimerizacijom otvaranjem prstena cikličnog monomera ϵ -kaprolaktona koji se proučava još od 1930 godine [101]. Kalcijum oktoat je katalizator koji se koristi za polimerizaciju a alkoholi sa niskom molekulskom težinom mogu se koristiti za kontrolu molekulske težine polimera [102].

Postoje različite metode polimerizacije koje utiču na mehanizam polimerizacije PCL-a i to su anjonske, katjonske, koordinacione i radikalne. Svaka metoda utiče na dobijenu molekulsku težinu, distribuciju molekulske mase, sastav zavšne grupe i hemijsku strukturu kopolimera [92]. PCL je polukristalni polimer koji ima temperaturu prelaza u staklasto stanje (T_g) od -60°C i tačku topljenja između 59 i 64°C , uslovljenu kristalnom prirodom PCL-a, što omogućava lako oblikovanje PCL-a na relativno niskim temperaturama. Prosečna molekularna težina uzoraka PCL –a može uopšteno da varira od 3000 do $80,000$ g/mol [103].

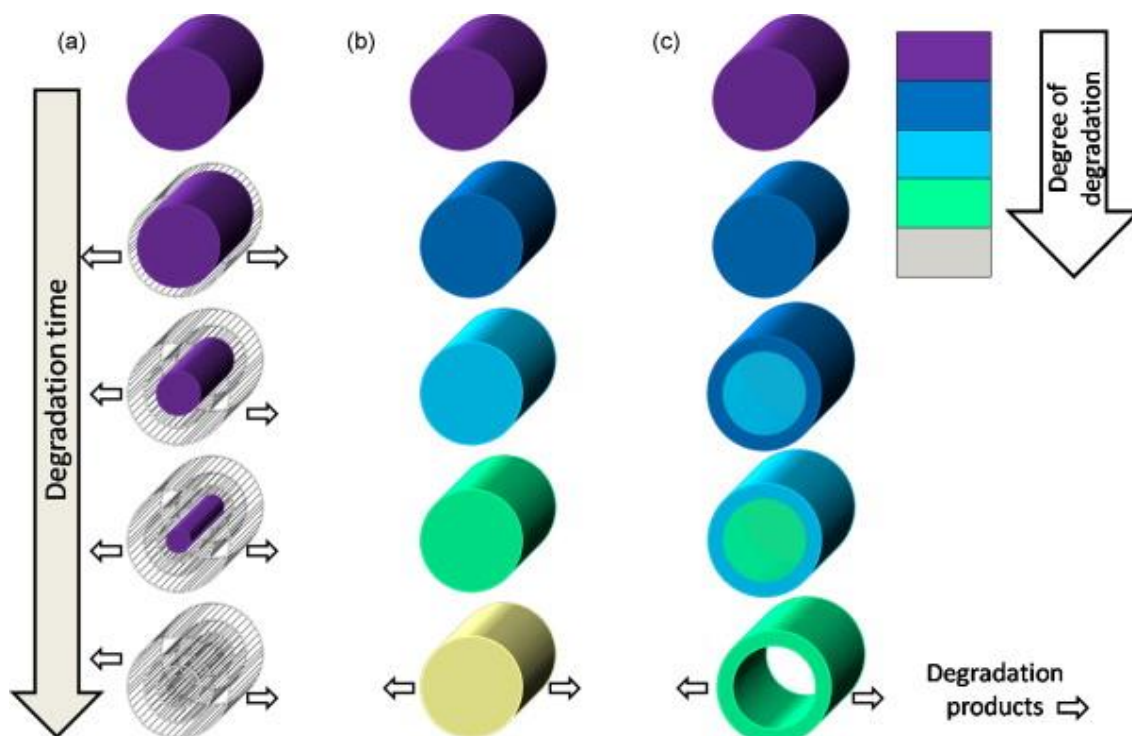
PCL je rastvorljiv u hloroformu, dihlorometanu, ugljeniku tetrahloridu, benzenu, toluenu, cikloheksanonu i 2-nitropropanu na sobnoj temperaturi. Ima nisku rastvorljivost

u acetonu, 2-butanonu, etil acetatu, dimetilformamidu i acetonitrilu i nerastvorljiv je u alkoholu, petrolejskom etru i dietil etru [104]. PCL se može mešati sa drugim polimerima kako bi se povećala otpornost na javljanje pukotina, mogućnost nanosa boje i bolja adhezija i koristi se u kombinaciji sa polimerima kao što su celulozni propionat, celulozni acetat butirat, polilaktička kiselina i polilaktička kiselina-ko-glikolna. [91]. Takođe termoplastični skrobovi (TPS) se mešaju sa polikaprolaktonom (PCL) da bi se poboljšale njihove mehaničke osobine.[82].

Takođe rađena su i ispitivanja mešanja polikaprolaktona (PCL) i kukuruznog skroba. PCL ima izuzetno dobru stabilnost obrade, ali njegov problem je visoka cena i niska tačka topljenja. Kukuruzni skrob (M100) je jeftin biopolimer, ali je vrlo krh. Njihovom kombinacijom dobija se novi kopolimer sa mnogo naprednijim osobinama.[105].

PCL je posebno pogodan za mešanje i postoje tri parametra kompatibilnosti. Prvi pokazuje Tg kompozita. Drugi daje mehaničku kompatibilnost, pokazujući Tg vrednosti svakog polimera ponaosob i njegove mehaničke osobine, i treći kao nekompatibilan, pokazuje poboljšane osobine fazno odvojenih materijala [106]. Kompatibilnost PCL-a sa drugim polimerima zavisi od korišćenih odnosa ovih parametara. PCL se može formirati pomoću mnogih monomera, npr. etilenoksida, polivinilhlorida, hloroprena, polietilen glikola, polistirena, diizocijanata (uretana), tetrahidrofurana (THF), diglikolida, dilaktida, δ -valerlaktona, 4-vinil anizol, stiren, metil metakrilat i vinilacetat [92].

PCL može biti biodegradiran spoljašnjim živim organizmima (bakterijama i gljivicama), ali nije biorazgradiv u životinjskom i ljudskom telu zbog nedostatka odgovarajućih enzima [107]. To ne znači da nije bioresorbilan, već da je za proces potrebno mnogo više vremena, propagira se hidrolitička degradacija. Široko je prihvaćeno da hidrolitička degradacija poli (α -hidroksi) estara može da se odvija putem površinske ili razgradne površine, što je shematski prikazano na slici 2.35.



Slika 2.35 Model degradacije degradabilnih polimera: a) površinska erozija; b) degradacija u masi; c) Autokatalizovana degradacija u masi [100]

Fenomen difuzione reakcije određuje kojim putem i na koji način će se odvijati degradacija. Degradacija površine ili erozija podrazumeva hidrolitsko cepanje polimernog lanca samo na površini [108]. Ova situacija se javlja kada je brzina raskidanja hidrolitičkog lanca i proizvodnja oligomera i monomera, koji difuzuju u okolinu, brža od brzine prodora vode u masu polimera. Ovo dovodi do proređivanja polimera tokom vremena bez uticaja na molekulsku težinu unutrašnjeg dela polimera, što ne menja degradacioni period (slika 2.35 a). Prednost ove vrste erozije je predvidljivost procesa, dajući mogućnost za oslobađanje leka, jer se brzine oslobađanja mogu unapred utvrditi [109].

Zapreminska degradacija se dešava kada voda proдре u celokupnu količinu polimera, uzrokujući hidrolizu kroz celu polimernu matricu (Slika 2.35 b). Dolazi do nasumičnog kidanje hidrolitičkog lanca što proizvodi ukupno smanjenje molekulske težine. Ako molekuli vode mogu da difuzuju kroz masu polimera, vezujući se za lance i pri tome omogućavaju da monomeri ili oligomeri difuzuju spolja, erozija će se postepeno pojaviti i postići ravnotežu. Ako je ova ravnoteža poremećena, mehanizam degradacije može izazvati unutrašnju autokatalizu, preko karboksilnih i hidroksilnih grupa i nastaju

nus-proizvodi. Dok površinski oligomeri i karboksilne grupe mogu slobodno difuzovati u okolinu (situacija erozije površine), u slučaju razgradnje u velikim količinama, unutrašnja koncentracija proizvoda autokatalize može proizvesti kiseli gradijent jer se novoformirana karboksilna završna grupa formira tokom cepanja estarskih veza. Ovo zauzvrat ubrzava unutrašnju degradaciju u poređenju sa površinskom, ostavljajući spoljni sloj viših molekulskih težina sa nižim molekulskom masom, degradiranog unutrašnjeg sloja.(slika 2.35 c) [110].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali

Sve hemikalije koje su korišćene u ovoj studiji su reagensi p.a. čistoće i upotrebljene su bez prethodnog prečišćavanja. Dejonizovana voda, otpornosti 18 M Ω cm je upotrebljena kao rastvarač, kao i za ispiranje sudova tokom procesa sinteze. Tokom procesa sinteze upotrebljene su hemikalije kupljene kod različitih dobavljača, sumporna kiselina, perhlorna kiselina, glacijalna sirćetna kiselina (*Sigma*), amonijak (*Zorka Pharma*), anhidrid maleinske kiseline, natrijum-hidroksid (*Merck*), poli-*N*-vinil pirolidon (PVP) (*Kollidon 90*, BASF), tetrahidrofuran (*Sigma Aldrich*), FeCl₃•6H₂O i FeSO₄•7H₂O (*Merck*), bakar(II) acetat (*Sigma-Aldrich*). Organski rastvarači, hloroform, toluen, dihlormetan, etanol, metanol su kupljeni od komercijalnih dobavljača *Sigma Aldrich* i *Fluka*, p.a. čistoće. Polikaprolakton, prosečne molekulske mase ~45000 je kupljen od *Sigma-Aldrich*. Polietilenska folija LG SP 311 (LLDPE) je nabavljena od kompanije *Macchi* (troslojna folija 28/44/28%).

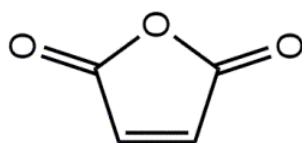
3.2. Dobijanje nanoceluloze

U ovom radu, nanoceluloza je dobijena iz pamuka kiselom hidrolizom, korišćenjem rastvora sumporne kiseline koncentracije 64% (30 ml H₂O, 60 ml glacijalne H₂SO₄; odnos 1:2). Izmereno je 20 g pamuka i preneto u šlifovani erlenmajer od 500 ml. U erlenmajer je zatim dodato 200 ml sumporne kiseline odgovarajuće koncentracije. Nakon dodavanja kiseline, rastvor je ostavljen da stoji 1 h uz povremeno mešanje, i hlađenje. Cilj svakog postupka je da se pamuk potpuno razloži tako da se dobije homogena vodena koloidna suspenzija mlečno-bele boje. Nakon završene reakcije, dobijena je koloidna suspenzija nanoceluloze mlečno-bele boje, koja je centrifugirana 20 minuta, pri broju obrtaja $n = 5000$ obrt./min i ispirana dejonizovanom vodom (između uzastopnih centrifugiranja i dodavanja dejonizovane vode nanoceluloza je dispergovana na ultrazvučnom kupatilu). Pomoću lakmus hartije je proveravan pH, a centrifugiranje je ponavljano sve dok se ne

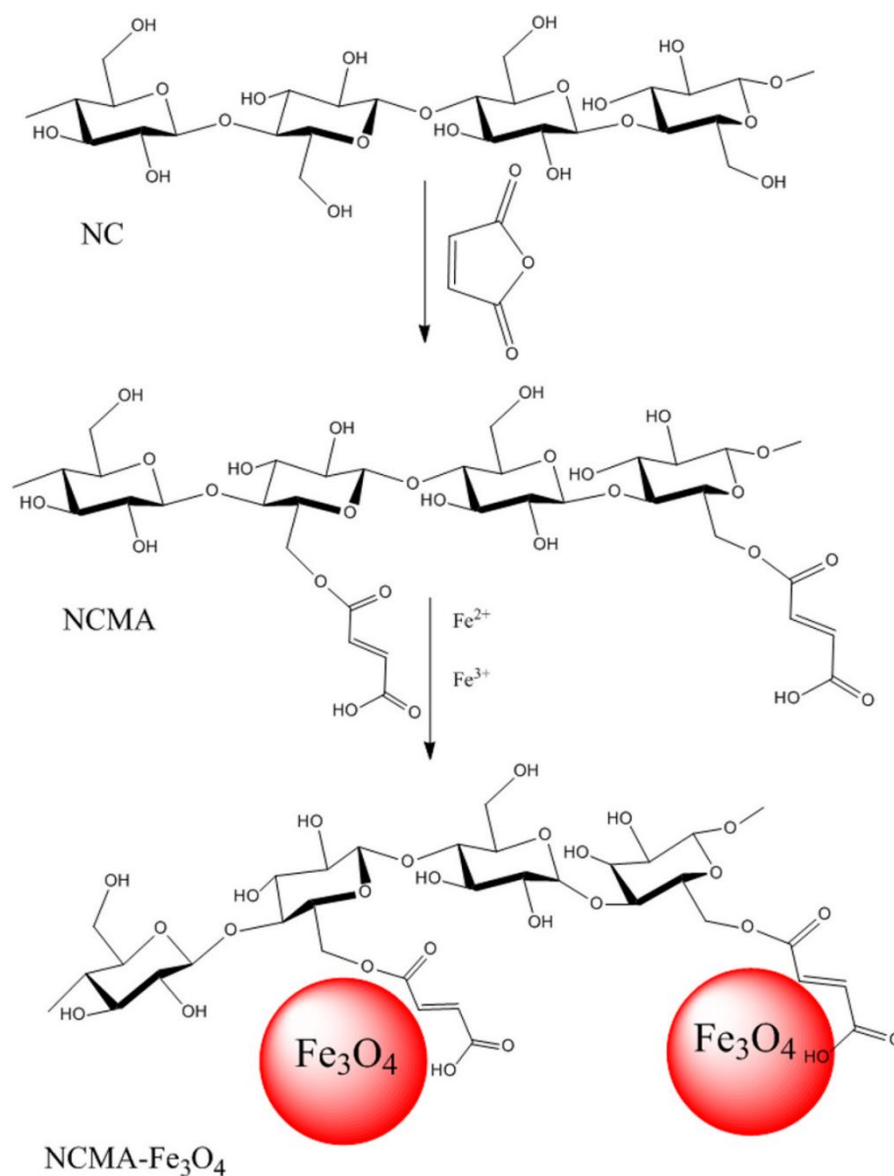
postigne pH vrednost 4. Posle centrifugiranja je vršena dijaliza, kako bi se postigla neutralna sredina (pH 7) [111].

3.3. Hemijska površinska funkcionalizacija nanoceluloze anhidridom maleinske kiseline

U narednom koraku je izvršena površinska funkcionalizacija nanoceluloze anhidridom maleinske kiseline. Strukturna formula anhidrida maleinske kiseline je prikazna na slici 3.1, a sam postupak sinteze na slici 3.2. Izmereno je 20 g uzorka nanoceluloze dobijene kiselom hidrolizom koji je ispran 3 puta glacijalnom sirćetnom kiselinom naizmeničnim centrifugiranjem i dispergovanjem u ultrazvučnom kupatilu. Zatim, nakon centrifugiranja, uzorak je prebačen u šlifovan erlenmajer od 1000 ml, i u njega dodato 160 ml glacijalne sirćetne kiseline i 200 ml toluena. Tako napravljeni rastvor je ostavljen na ultrazvučnom kupatilu (*Bandelin electronic, Berlin, Germany*, snage 120 W i frekvencije 35 kHz) u toku jednog minuta. Nakon toga, dodato je 0,8 ml 60%-tne perhlorne kiseline i erlenmajer je ponovo sa nastalim rastvorom ostavljen na ultrazvučnom kupatilu oko 1 minut. Zatim je dodato 4 g anhidrida maleinske kiseline. Nakon dodatog anhidrida, reakcija je ostavljena 1h na sobnoj temperturi. Nakon završene reakcije, reakcioni proizvod (modifikovana nanoceluloza) je centrifugiran i ispran 3 puta toluenom, metanolom i dihlormetanom [112].



Slika 3.1 Hemijska struktura anhidrida maleinske kiseline



Slika 3.2 Hemijska modifikacija NC i priprema kompozita sa Fe_3O_4 (NC- Fe_3O_4 and NCMA- Fe_3O_4)

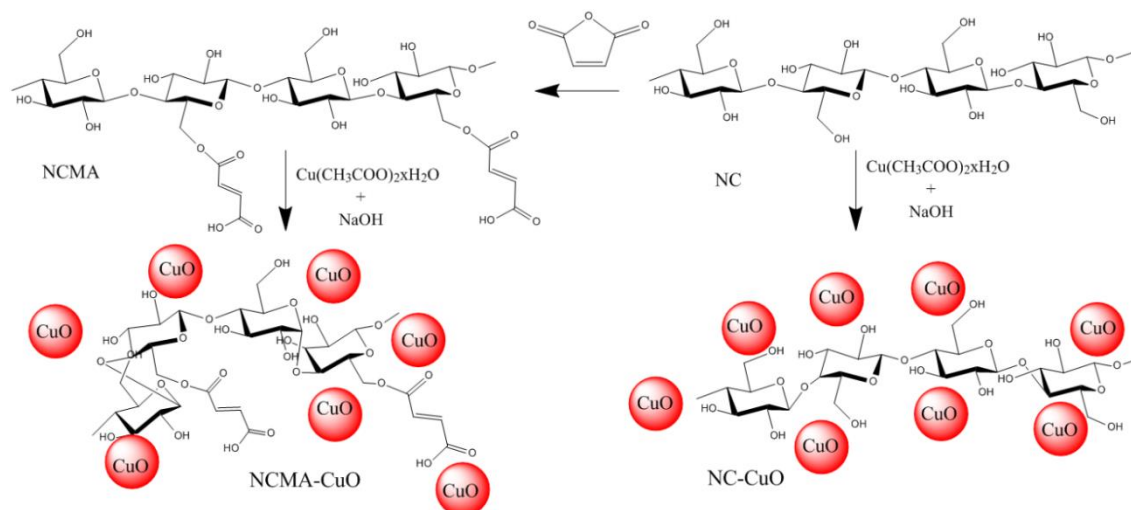
3.4. Sinteza kompozitnih materijala funkcionalizovana nanoceluloza- Fe_3O_4 (NC- Fe_3O_4 i NCMA- Fe_3O_4)

Nanoceluloza- Fe_3O_4 (slika 3.2) kompoziti su sintetisani koprecipitacijom Fe(II) i Fe(III) jona u vodenom rastvoru u kome se nalaze NC ili NCMA nanočestice u skladu sa publikovanim procedurom¹⁷. Ukratko, 1,5g uzorka nanoceluloze (NC ili NCMA) je dispergovano u 200 ml destilovane vode i mešano 10 minuta. 1.09 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ i 0.765 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ je dodato rastvoru celuloze usled čega je on postao narandžast. Smeša je zatim zagrejana do 60 °C postepeno dodavan 0,8 M rastvor NH_4OH . Smeša je energično

mešana pri konstantnom pH 10 čime je obezbeđeno taloženje Fe_3O_4 na površinu nanoceluloze. Dodatak rastvora NH_4OH uzrokuje promenu boje smeše iz narandžaste u crnu i stvaranje crnog taloga. Temperatura suspenzije je održavana konstantnom na $60\text{ }^\circ\text{C}$ naredna 4h uz energično mešanje. Nakon hlađenja do sobne temperature, dobijene su kompozitne čestice NC- Fe_3O_4 i NCMA- Fe_3O_4 koje su zatim izolovane magnetom, isprane više puta dejonizovanom vodom, zatim etanolom i na kraju osušene u vakuum sušnici [113].

3.5. Sinteza kompozitnih materijala funkcionalizovana nanoceluloza-CuO (NC-CuO, NCMA-CuO, NC-CuO-L and NCMA-CuO-L)

Nanoceluloza-CuO kompoziti su pripremljeni hidrolizom bakar(II)acetata u prisustvu natrijum-hidroksida prema neznetno modifikovanoj proceduri [114] (slika 3.3). 2,0 g odgovarajuće nanoceluloze (NC ili NCMA) je dispergovano u 300 ml vode. 0,02 M $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ je rastvoreno u pripremljenoj smeši i dodat 1 ml glacijalne sirćetne kiseline da bi se sprečila hidroliza Cu^{2+} jona. 0,05 M rastvor NaOH je upotrebljen kao redukciono sredstvo. Rastvor je zagrejan na $60\text{ }^\circ\text{C}$ uz mešanje tokom naredna 4 h. Boja suspenzije prelazi u tamno plavu boju i pH početnog rastvora raste sa 12.27 na 12.89. Talog je centrifugiran i ispran više puta sa dejonizovanom vodom i etanolom. Izolovane nanočestice su sušene na dva različita načina. Polovina uzorka je sušena u vakuum sušnici na $80\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 6 h i dobijen je crni prah (uzorci NC-CuO i NCMA-CuO). Druga polovina izolovanog uzorka kompozita je sušena zamrzavanjem (liofilizacijom) da bi se dobili uzorci NC-CuO-L i NCMA-CuO-L [114].



Slika 3.3 Priprema nanoceluloza-CuO kompozita (NC-CuO, NCMA-CuO, NC-CuO-L and NCMA-CuO-L)

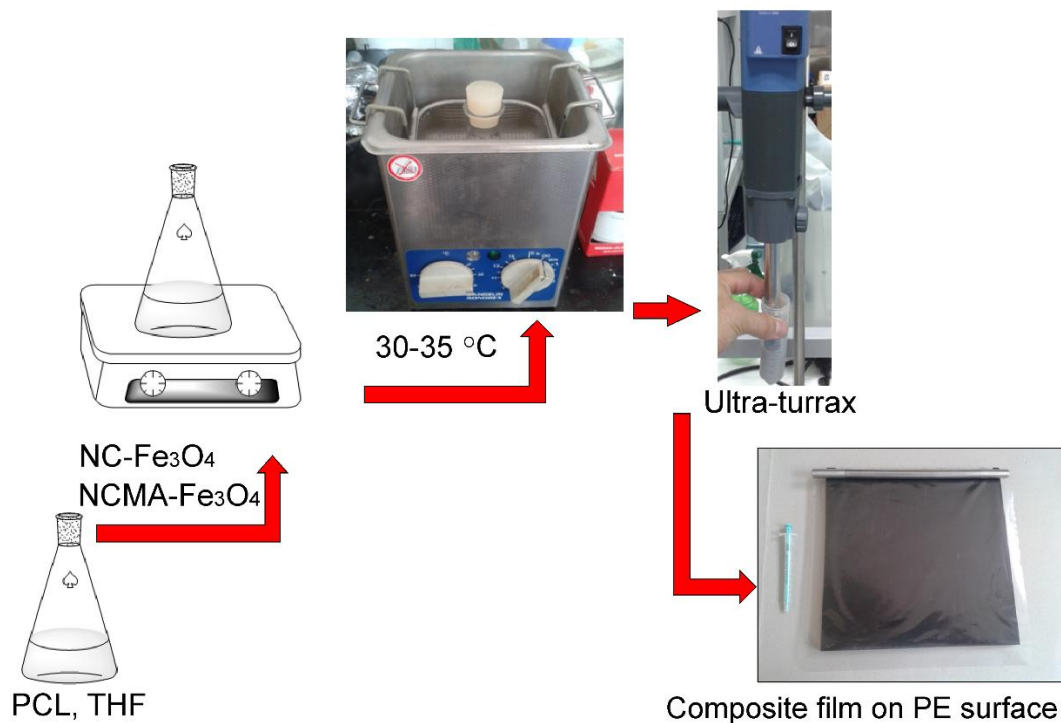
3.6. Priprema dvoslojnih hibridnih filmova polietilen/polikaprolakton sa funkcionalizovanom i nefunkcionalizovanom nanocelulozom modifikovanom oksidima gvožđa u polikaprolaktonskom sloju

Rastvor polikaprolaktona koncentracije 8 mas% pripremljen je rastvaranjem 16 g PCL-a u 120 ml THF-a (tetrahidrofuran) Nakon što je PCL rastvoren kombinacijom mešanja i ultrazvučnog tretmana, rastvor je upotrebljen za pripremu PCL kompozitnog sloja. Nanoceluloza modifikovana oksidima gvožđa NC-Fe₃O₄, NCMA-Fe₃O₄ je dodata kao filer rastvoru PCL-a u sledećim masenim procentima: 5 mas%, 10 mas% i 15 mas%, čemu je prethodilo dispergovanje u odgovarajućoj količini THF-a, tako da krajnja koncentracija PCL bude 8 mas%. Homogenizacija PCL-a i nanoceluloze modifikovane oksidom gvožđa je izvršena u tri koraka: mešanjem 30 minuta pri 800 obrtaja/min mehaničkom mešalicom, tretiranjem ultrazvukom 15 minuta na 30-35 °C i na kraju upotrebom Ultratureksa (*Ultra-turrax batch disperser*) tokom 5 minuta pri 12000 obrtaja/min. Smeša je odmah upotrebljena za pripremu tankog filma na nemodifikovanoj površini LDPE-a pomoću anilox valjka sa indentacijom 10 μm. Sastav pripremljenih materijala je prikazan u tabeli 3.1, a šematski je prikazana procedura pripreme na slici 3.4. Na PE folijama (15 × 15 cm) nanešena je smeša pomoću aplikatora *Zehntner ZFR 2040* u širini od 10 mm, tako da su dobijeni dvostepeni PE / PCL filmovi. Nakon sušenja (5-7 min) ukupna debljina dvostrukih slojeva PE / PCL je bila 69 μm. Konačna debljina PCL premaza je bila u proseku 9 μm.

Tabela 3.1 Sastav pripremljenih barijernih materijala (BM)

Barijerni materijali*	Kompozit	
BM2		5 wt.%
BM3	PE+PCL+NC, x wt. %	10 wt.%
BM4		15 wt.%
BM5		5 wt.%
BM6	PE+PCL+NC-Fe ₃ O ₄ , x wt. %	10 wt.%
BM7		15 wt.%
BM8		5 wt.%
BM9	PE+PCL+NCMA-Fe ₃ O ₄ , x wt. %	10 wt.%
BM10		15 wt.%

*BM0 i BM1 su čisti PE i PE sa slojem PCL-a



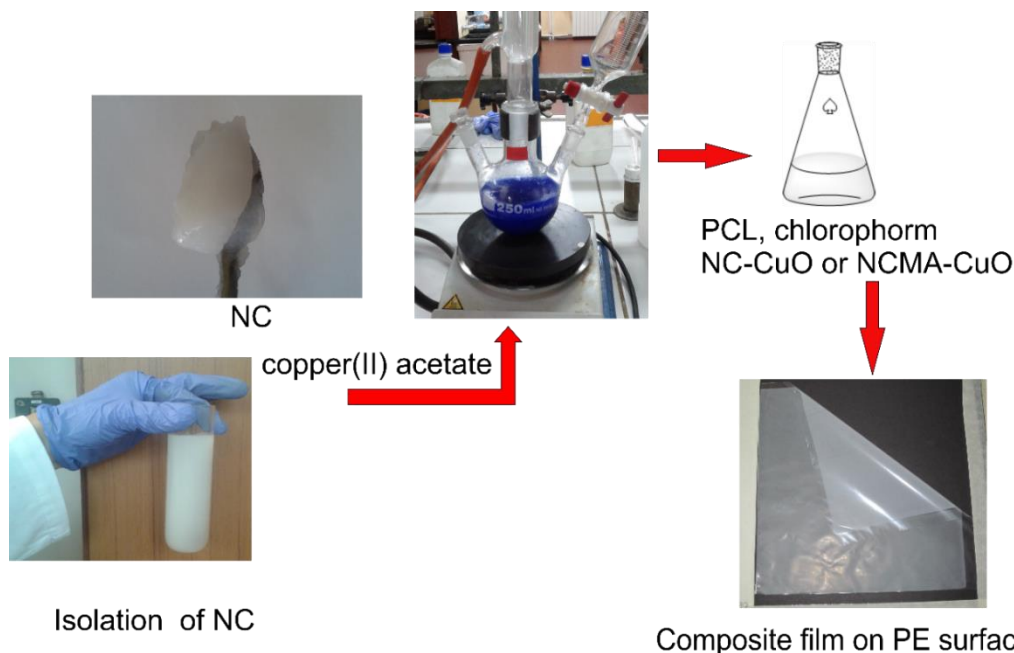
Slika 3.4 Šematski prikaz pripreme PE/PCL filmova sa nanocelulozom modifikovanom oksidom gvožđa

3.7. Priprema dvoslojnih hibridnih filmova polietilen/polikaprolakton sa funkcionalizovanom i nefunkcionalizovanom nanocelulozom modifikovanom oksidima bakra u polikaprolaktonskom sloju

10 mas% rastvor polikaprolaktona (PCL) je pripremljen rastvaranjem PCL granula u hloroformu. Nakon što je PCL rastvoren kombinacijom mešanja i ultrazvučnog tretmana, rastvor je upotrebljen za pripremu PCL kompozitnog sloja. Dvoslojni PE/PCL filmovi su dobijeni rastvaranjem odgovarajućeg uzorka nanoceluloze modifikovane oksidima bakra u PCL rastvoru i nanošenjem ovog kompozita na osnovni PE sloj. PCL je upotrebljen kao vezivo za formiranje uniformnog filma na PE foliji. Sastav dvoslojnih hibridnih filmova je prikazan u tabeli 3.2, a procedura pripreme na slici 3.5.

Tabela 3.2 Pripremljeni hibridni PE uzorci oslojeni PCL/nanoceluloza/bakar-oksid filmom sa različitim koncentracijama modifikovane NC u PCL kompozitnom sloju

Uzorci	Filer u PCL-u kompozitni sloj	% filera u PCL-u kompozitni sloj
1 PE	/	0
2 PE-PCL	/	0
3 PE-PCL-NC0.5	NC	0.5
4 PE-PCL-NC2	NC	2
5 PE-PCL-NCMA0.5	NCMA	0.5
6 PE-PCL-NCMA2	NCMA	2
7 PE-PCL-NC-CuO0.5	NC-CuO	0.5
8 PE-PCL-NC-CuO2	NC-CuO	2
9 PE-PCL-NCMA-CuO0.5	NCMA-CuO	0.5
10 PE-PCL-NCMA-CuO2	NCMA-CuO	2
11 PE-PCL-NC-CuO-L0.5	NC-CuO-L	0.5
12 PE-PCL-NC-CuO-L2	NC-CuO-L	2
13 PE-PCL-NCMA-CuO-L0.5	NCMA-CuO-L	0.5
14 PE-PCL-NCMA-CuO-L2	NCMA-CuO-L	2



Slika 3.5 Šematski prikaz pripreme PE/PCL filmova sa nanocelulozom modifikovanom oksidom bakra

3.8. Metode strukturne, morfološke i termičke karakterizacije nanoceluloze (NC), nanoceluloze funkcionalizovane anhidridom maleinske kiseline (NCMA) i kompozitnih materijala dobijenih modifikacijom NC i NCMA sa oksidima gvožđa i bakra

Infracrveni spektri sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) NC, NCMA i kompozita NC i NCMA sa oksidima gvožđa i bakra su snimani u transmisionom modu, između 400 i 4000 cm^{-1} , pri rezoluciji od 4 cm^{-1} , pomoću FT-IR BOMEM spektrometra (*Broun & Hartmann*). Uzorci su potpuno usitnjeni sa kalijum-bromidom (KBr), na oko 1–2 mas% uzorka u odnosu na KBr, i dobijeni prah je upresovan u providnu pločicu pomoću hidraulične prese.

XRD difraktogrami uzoraka su snimljeni na instrumentu *BRUKER D8 ADVANCE* sa primarnim monohromatorom Vario 1 (Cu $k_{\alpha 1}$ zračenje, $\lambda = 1.54059\text{ \AA}$). Dobijeni su XRD difraktogrami u intervalu $10\text{--}90^\circ$ Bragovog (*Bragg*) ugla (2θ).

Ramanovo rasejanje je detektovano spektrometrom *XploRA Horiba Jobin Yvo*, na talasnoj dužini lasera od 532 nm (maksimalana izlazna snaga $20\text{--}25\text{ mW}$).

Morfološke karakteristike ispitane su pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM): visoko–rezolucioni skenirajući elektronski mikroskop sa emisijom polja FEG–SEM (*FEG–field emission gun*) *TESCAN MIRA3 XMU*.

Termogravimetrijska analiza obavljena je na uređaju SDT Q600 TGA/DSC (*TA Instruments*). Nekoliko miligrama uzorka je zagrevano do 700°C u atmosferi azota (protok 25 cm³ min⁻¹) sa brzinom zagrevanja od 20°C min⁻¹.

Teksturalna svojstva su određena BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) i BJH (*Barrett-Joyner-Halenda*) metodama. BET metodom [115] se određuje specifična površina, a BJH metodom [116] parametri mezoporoznosti.

pH vrednost pri nultom naelektrisanju (pH_{PZC}) je merena prema standardnoj proceduri [117].

3.9. Metode karakterizacije barijernih, mehaničkih i antimikrobnih svojstava dvoslojnih hibridnih filmova na PE/PCL sa nanocelulozom i oksidima metala u polikaprolaktonskom sloju

Ispitivane su zatezne karakteristike pripremljenih hibridnih filmova pomoću kicalice marke *Shimadzu Universal Testing Machine AG-Xplus* (*Shimadzu, Kyoto, Japan*) sa podešavanjem opterećenja ćelije od 1 kN. Filmovi su isečeni na dimenzije 15 mm × 150 mm i kondicionirani na 23 °C pri relativnoj vlažnosti od 50% (50% RH) i to 48 h pre testiranja i svi testovi su sprovedeni pod navedenim uslovima. Zatezna čvrstoća, izduženje pri lomu i Jungov modul su određeni prema ISO Standardu 527-3 na *Lorentzen & Wettre strength tester* (Sweden) uređaju. Test brzine od 50 mm/min je korišćen. Početno rastojanje između ručica postavljeno je na 100 mm. Zatezna čvrstoća (σ) i moduli (E) su izračunati iz gustine (ρ) iz σ/ρ i E/ρ . Predstavljani su prosečni rezultati na osnovu izvršenih pet merenja. Debljina filmova je izmerena na uređaju *Lorentzen & Wettre thickness meter* (Sweden) i takođe data kao prosečna na osnovu merenja na pet različitih tačaka svakog uzorka. Određivanje permeabilnosti gasova: CO₂, N₂, O₂ i vazduha i izveden je prema standardu DIN 53380¹⁹. Ovaj standard upotrebljava izostatičnu metodu gasne hromatografije, na uređaju *Lyssy GPM-200*, gasnom hromatografu (*Gasukuro Kogyo GC-320*) i HP 3396 integratoru. Test je izveden na 23 °C i pri diferencijalnom pritisku od 1 bar. Uzorci filma su pričvršćeni za nosač i postavljeni u komoru za

ispitivanje. Permeabilnost gasova je određena pri izostatičkim uslovima u komori podeljenoj na dva dela uzorcima filma. Sa jedne strane filma je čist helijum a sa druge smeša gasova CO₂, N₂, i O₂ u odnosu 1: 1: 1. Pritisak je isti sa obe strane (0.2 bar). Tokom analize dolazi do postepenog zasićenja helijumom u zavisnosti od propustljivosti filma. Koncentracija gasova u komori sa helijumom se detektuje u hromatogramu sa integratorom. Površinom ispod pika je dato retenciono vreme, funkcija je vremena i predstavlja količinu permeata iz smeše. Permeabilnost vazduha je izračunata na osnovu individualnih gasova u vazduhu. Rezultati dobijene permeabilnosti gasova su izraženi u jedinicama cm³ m⁻² d⁻¹ na razlici pritiska od 1 bara – permeabilnost gasa cm³ m⁻² d⁻¹ bar⁻¹.

24 sata pre merenja brzine prenosa kiseonika (*Oxygen Transmission Rate - OTR*), uzorci su kondicionirani na temperaturi of 20±2°C i 60±5% RH. OTR kroz film je određen pri ovim definisanim uslovima (npr. 23±2°C i 50±5% RH) pomoću testa brzine prenosa kiseonika na uređaju Perme OX2/230 (*Labthink Instruments Co., Ltd.*). Izmerena je debljina filma i ubačena u kompjuterski program *WinPerme OX2-230 W3-330(En)*. OTR je izmeren nakon što su filmovi ubačeni u ćeliju sa protokom kiseonika sa jedne strane filma. OTR (ml m⁻² day⁻¹) je izračunat iz proizvoda srednje vrednosti OTR-a i debljine filma (mm) i podeljena sa gradijentom kiseonika unutar ćelije u test uređaju (1 kgf cm⁻²). Izvršena su tri nezavisna merenja na svakom uzorku filma i rezultati dati kao srednja vrednost.

Antibakterijska svojstva LDPE/PCL hibridnih filmova su ispitana prema standardu ISO 22196:2007 sa neznatnim modifikacijama. Ukratko, uzorci filmova (25x25 mm) su smešteni u Petri posudu sa ispitivanom površinom okrenutom na gore. Količina od 50 µL test inokuluma je nanosena na površinu iz odgovarajućeg rastvora i prekriveni sa UV sterilisanim parafilmom koji je nežno gurnut na dole da bi se test inokulum rasporedio do ivica. Petri šolja je pokrivena i stavljena u inkubator naredna 24 h na 37°C. Za oporavljanje bakterija 10 ml neutrališućeg rastvora je dodato uz blago mešanje i 1 ml alikvota je korišćen za određivanje živih ćelija. Procenat redukcije mikrobnih ćelija (R,%) je izračunat prema sledećoj jednačini:

$$R(\%) = \frac{CFU_{init} - CFU_{samp}}{CFU_{init}} * 100$$

gde su CFU_{init} i CFU_{samp} su brojevi kolonija formirani po 1 mililitru od početnog broja i uzorka. Svi rezultati su prikazani kao srednje vrednosti tri ponovljena nezavisna merenja uzorka.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

Polimerni materijali kao što je PE široko su rasprostranjeni u svojoj primeni zbog lakoće obrade, dobrih osobina, i niske cene. Međutim kompozitni materijali imaju mnogo više prednosti u poređenju sa čistim polimernim materijalima. Poboljšana mehanička svojstva, smanjena gustina, poboljšana termička svojstva, bolja barijerna i antibakterijska svojstva. Svojstva kompozitnih materijala zavise od osobina pojedinačnih komponenti i mogu se prilagoditi odabirom vrste komponenti i količinom punila. Istraživanje i razvoj polimernih materijala u kombinaciji sa odgovarajućim punjenjem, interakcijom matrice-punjača i novim strategijama formulacije za razvoj nanokompozitnih materijala, doveli su do potencijalnih primena za izradu ambalaže za različite proizvode (poljoprivredni proizvodi, sušena hrana, zamrznuta hrana itd.).

U cilju dobijanja novih LDPE nanokompozitnih folija sa poboljšanim zaštitnim karakteristikama za pakovanje proizvoda, pripremljeni su različiti polietilenski/polikaprolaktonski – modifikovani nanocelulozni hibridni materijali.

U prvom delu disertacije je nanoceluloza modifikovana oksidom gvođa – Fe_3O_4 i ispitivane su strukturne, morfološke i termičke karakteristike nanoceluloza/ Fe_3O_4 kompozitnog materijala. U nastavku istraživanja ovaj kompozitni materijal je inkorporiran u PCL sloj i nanesen na LDPE foliju. Drugi deo istraživanja obuhvata ispitivanje barijernih osobina dobijenih hibridnih materijala.

U trećem delu disertacije je nanoceluloza modifikovana oksidom bakra – CuO i ispitivane su strukturne, morfološke i termičke karakteristike nanoceluloza/ CuO kompozitnog materijala. U nastavku istraživanja ovaj kompozitni materijal je inkorporiran u PCL sloj i nanesen na LDPE foliju. Naredni korak istraživanja (četvrti deo disertacije) obuhvata ispitivanje mehaničkih, antimikrobnih i barijernih osobina dobijenih hibridnih materijala.

4.1. Karakterizacija nanoceluloze (NC), funkcionalizovane nanoceluloze (NCMA) i kompozita NC- Fe_3O_4 i NCMA- Fe_3O_4

Najpre su pripremljeni kompozitni materijali nanoceluloza/magnetit (NC- Fe_3O_4) i modifikovana NC anhidridom maleinske kiseline NCMA/magnetit (NCMA- Fe_3O_4).

Ovi kompoziti su korišćeni kao punioci u različitim procentima (5, 10 i 15 tež.%) u sloju polikaprolaktona (PCL) koji je nanešen na površinu polietilena. Dobra distribucija nanoceluloznih nanokompozita postignuta je rastvaranjem u polikaprolaktonu. Sveobuhvatni eksperimentalni rad, pomoću višefazne sinteze NC, NCMA, NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ je primenjen kako bi se dizajnirao napredniji materijal sa boljom geometrijom, strukturom i komponentama radi poboljšanja barijernih karakteristika.

4.1.1. *Strukturne karakteristike i pHPZC*

U tabeli 4.1 prikazane su vrednosti adsorbenata strukturnih karakteristika i izoelektrične tačke.

Tabela 4.1 Teksturalna svojstva, pHPZC od NC, NCMA, NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄

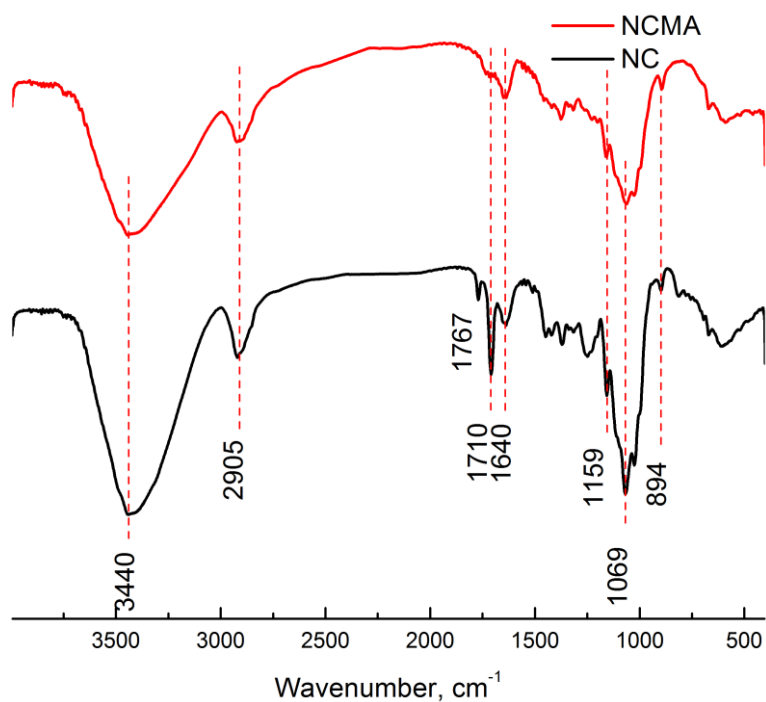
Adsorbent	Specifična površina oblast, m ² g ⁻¹	Zapremina pora cm ³ g ⁻¹	Veličina pora nm	pHPZC
NC	55.4	0.25	9.2	3.2
NCMA	52.3	0.29	10.4	4.1
NC-Fe ₃ O ₄	72.1	0.44	14.2	6.5
NCMA-Fe ₃ O ₄	89.2	0.51	15.2	6.2

Dobijeni strukturni parametri ukazuju na veći volumen i prečnik pora NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ koji se mogu pripisati hibridnoj strukturi celulozno/magnetitnog kompozita. Upoređivanjem neizmenjene i modifikovane nanoceluloze sa magnetitnim depozitom pokazale su se razlike u površini i prečniku pore, uzrokovane primenjenim modifikacionim metodama. Pored toga, pomeranje vrednosti pHPZC na nižu vrednost ukazuje na akumulaciju negativnog naboja u NC i NCMA što može biti korisno za sprečavanje uključivanja mikro/nanofilera. Sa druge strane, veća površina i zapremina pore u NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ doprinose većoj raspoloživoj površini koja omogućava bolju interakciju sa difuziono transportovanim gasovima.

4.1.2. FT-IR analiza

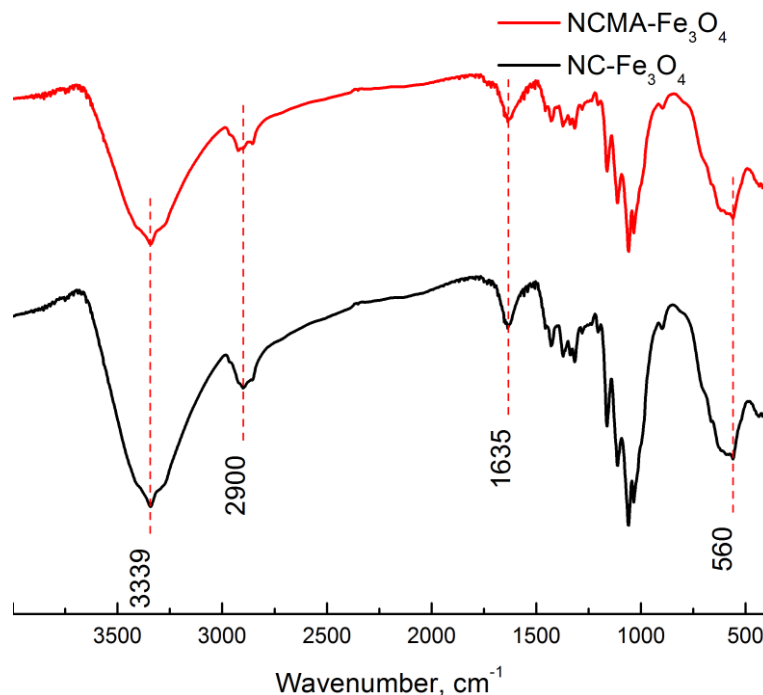
Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) korišćena je za ispitivanje strukturnih promena NC i NC kompozita. Na slici 4.1 prikazani su FT-IR spektri nemodifikovane i modifikovane nanoceluloze. Široka apsorpciona traka $\nu(OH)$, u 3440 cm^{-1} je usled valencionih vibracija istezanja, hidroksilnih grupa, a različiti intenzitet pika pokazuje manju količinu hidroksilnih grupa u NCMA uzorku što je dokaz uspešne funkcionalizacije. Trake u regionu od $3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ pripadaju simetričnim i asimetričnim istezanjima C-H veze u metil (CH_3) i metilen (CH_2) funkcionalnim grupama. Opseg koji se posmatra na 2905 cm^{-1} odgovara vibraciji C-H u zasićenoj alifatskoj vezi koja se proteže u celulozi [113]. Preklopljene trake u predelu od $1200\text{-}950$ i formiranje intenzivnog signala sa centrom na 1069 cm^{-1} i više pojaseva sa obe strane uglavnom pripadaju istezanjima veza ugljenih hidrata i bočnih grupa (C-OC, C-OH, CH).

Hidroliza i redukcija molekulske mase celuloze rezultiraju izgledom trake na 1159 cm^{-1} i pojasom na 1105 cm^{-1} usled vibracionih pomeraja C-C i C-O-C u glikozidnom etru. Ove apsorpcione trake su posledica postepene razgradnje polisaharida i smanjenja molekulske težine zbog NC formacije [118]. Apsorpcioni opseg na 894 cm^{-1} pripisuje se vibracijama C-H, karakterističnim za β -glikozidne veze između jedinica glukoze u celulozi [113].



Slika 4.1 FT-IR spektri NC i NCMA

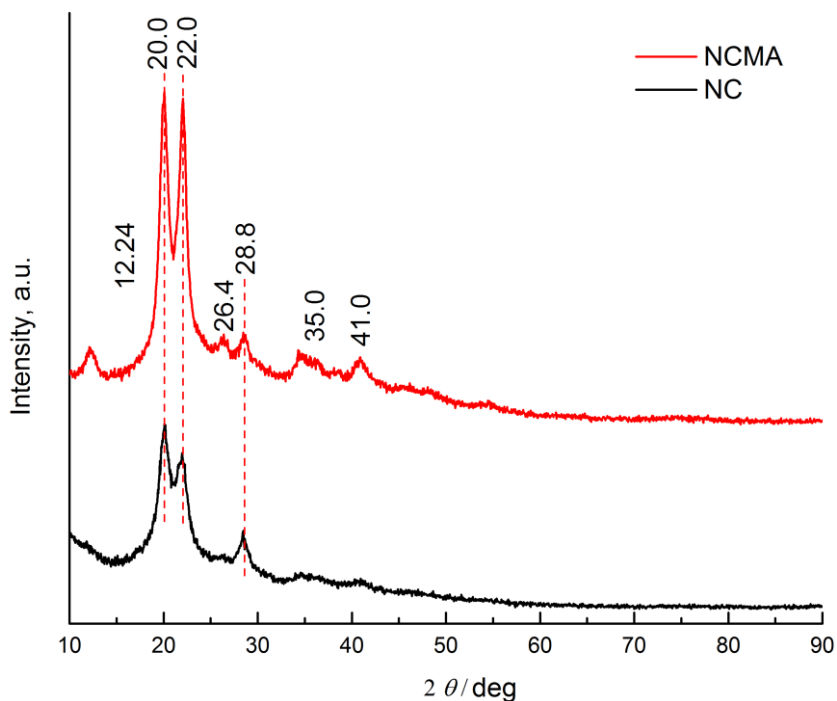
FT-IR spektri NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄, predstavljeni na slici 4.2, veoma su slični FT-IR spektrima NC i NCMA. Oba spektra pokazuju apsorpcione opsege na oko 3339, 2900 i 1635 cm⁻¹ zbog istežanja vodoničnih O-H veza i vibracija, C-H koje potiču od metil funkcionalnih grupa (CH₃) i metilena (CH₂) i vibracija -OH savijanja. Promene raspona apsorpcija potiču od vibracija O-H (od 3440 za NCMA do 3339 cm⁻¹ za NCMA-Fe₃O₄) kao rezultat interakcije između -OH grupa nanoceluloznih i Fe₃O₄ čestica. Najočiglednija razlika u poređenju sa FTIR spektrom NC i NCMA definitivno je prisustvo jakog apsorpcionog signala na 560 cm⁻¹ pripisanom Fe-O na pozicijama tetraedra [113].



Slika 4.2 FT-IR spektar NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄

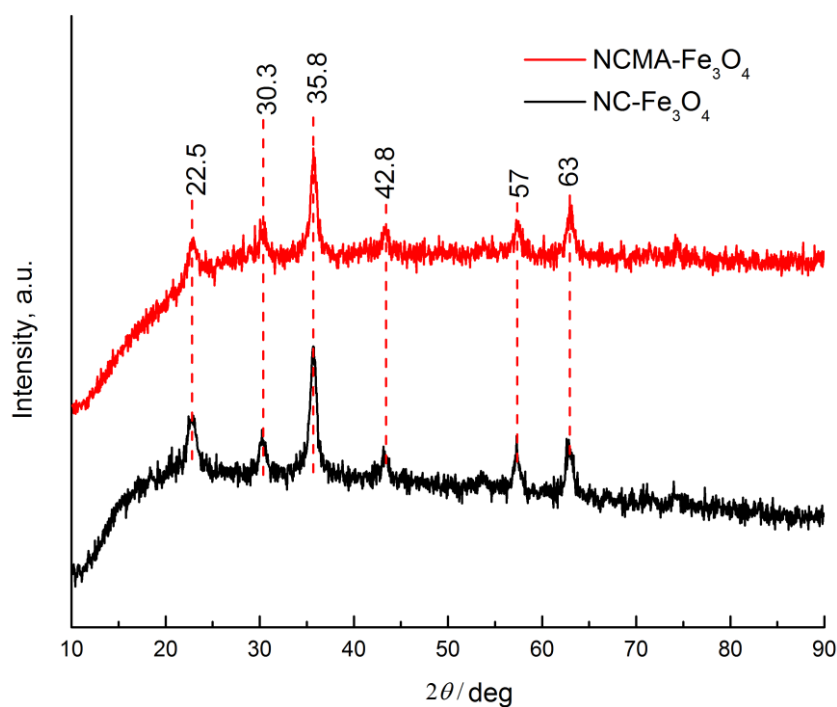
4.1.3. Rezultati XRD analize

XRD difraktogrami prikazani na sledećim slikama pružaju sliku strukturnih promena unutar NC kompozita. Na difraktogramima NC i NCMA prikazanim na slici 4.3. uočeno je povećanje kristalčnosti nakon modifikacije NC sa anhidridom maleinske kiseline. Oba difraktograma prikazuju dva dobro definisana dvostruka signala na oko $2\theta = 20^\circ$ i 22.0° za (200) ravan celuloze. Ovi dubleti ukazuju na postojanje celuloze I i alomorfa [119] celuloze II. Modifikacija anhidridom maleinske kiseline uzrokuje oštrije signale, povećava doprinos kristalčnosti celuloze II, kao i ukupni stepen kristalčnosti. Takođe, u uzorku NCMA prisutan [120] je signal na $12,5^\circ$. Za signal na $2\theta = 35.0$ stepena, koji ima veći intenzitet u difraktogramu uzorka NCMA, odgovorna je (004) atomska ravan celuloze I [119].



Slika 4.3 XRD difraktogrami NC i NCMA

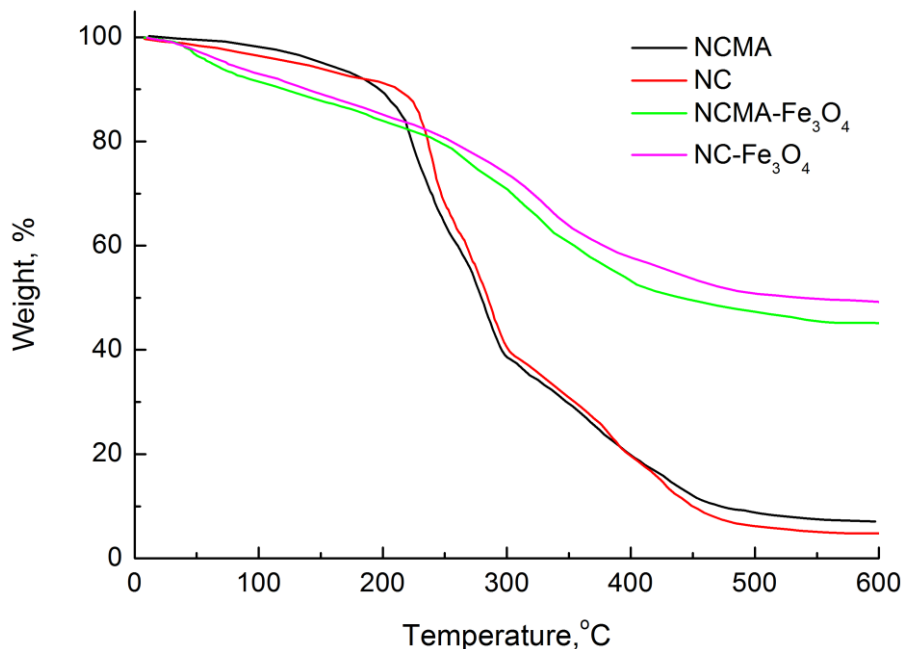
Difraktogrami XRD uzoraka NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ prikazani su na slici 4.4. Različiti signali se javljaju na 30.3°, 35.8°, 42.8°, 57° i 63° i ukazuju na prisustvo čistog gvožđa sa spinalnom strukturom [113]. Pik koji odgovara alomorfima celuloze jasno je vidljiv i blago pomeren na veću vrednost Bragovog ugla (22,5 stepena). Signal alomorfa celuloze II odsutan je iz oba difraktograma, što ukazuje na to da taloženje Fe₃O₄ čestica favorizuje konfiguraciju alomorfa celuloze I, kako kod nemodifikovane, tako i kod modifikovane nanoceluloze.



Slika 4.4 XRD difraktogrami NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄

4.1.4. Rezultati TG analize

Ovom metodom ispitana je termička stabilnost nemodifikovane i modifikovane nanoceluloze i pripremljenih kompozitnih materijala NC/magnetit. Termičkom gravimetrijskom analizom (TGA) je izvršeno kvantitativno određivanje sadržaja magnetita kao i ostataka magnetita. TG krive NC, NCMA, NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ prikazane su na slici 4.5. Krive za uzorke NC i NCMA imaju sličan oblik. U oba slučaja, detektovan je mali gubitak mase (~ 10 mas.%) u temperaturnom opsegu <240°C koji odgovara desorpciji adsorbovane/kristalizovane vode i defragmentaciji ostatka maleinske kiseline sa površine NCMA. Gubitak težine u opsegu 260 - 350°C, može se dodeliti termičkoj degradaciji nanoceluloze. U drugoj fazi, gotovo 64 mas% gubitka nastalo je zbog razdvajanja tj. termičke degradacije celulozne strukture usled lančane reakcije koja razvija gasne proizvode koji nastaju usled kondenzacije ugljeničnih ostataka. Nakon 440 °C, gubitak oko 16 mas% se javlja usled degradacije kondenzovanog ugljeničnog rezidualnog organskog materijala.



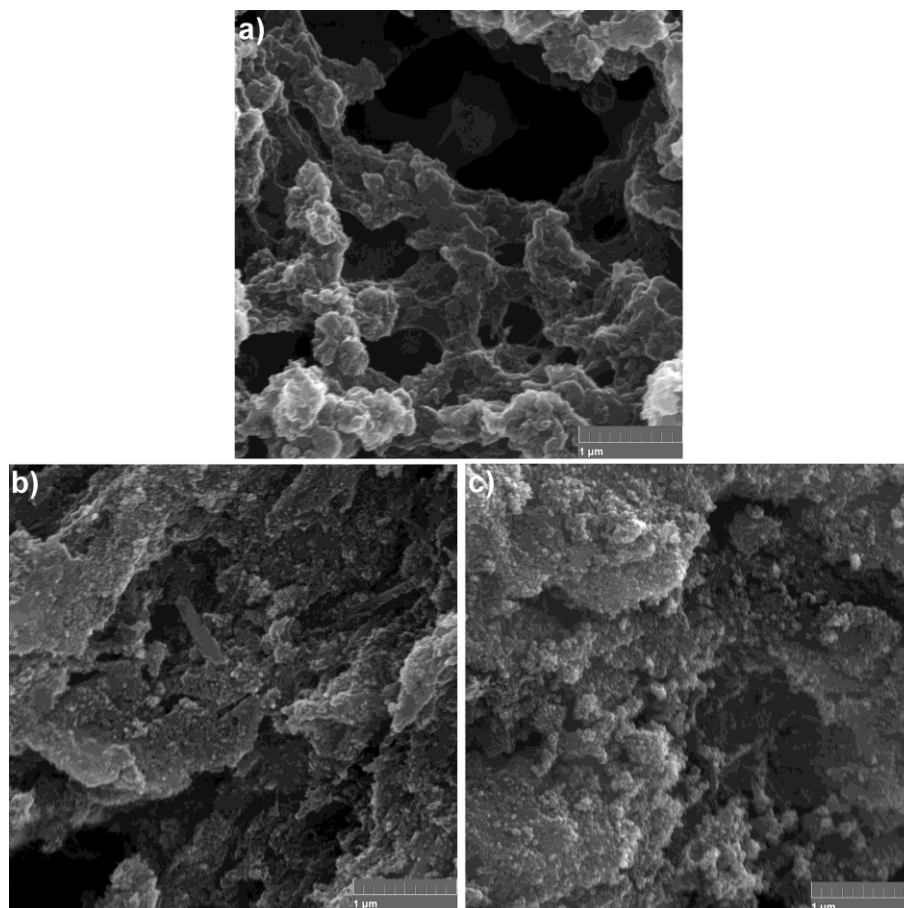
Slika 4.5 Termogram NC, NCMA, NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄

Rezultati pokazuju veću termičku stabilnost uzoraka NC i NCMA modifikovanih magnetitom u poređenju sa čistim uzorcima NC i NCMA. Pronađene su tri faze razgradnje NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄: (I) 50-300°C, (II) 300-400°C i (III) > 400 ° C. Prva faza (~ 22% gubitak mase) odgovara postepenom raspadanju fizički adsorbovane i kristalizovane vode, rezidualnih reaktanata na površini NC (adsorbovane uglavnom vezivanjem vodonika) i blagom raspadanju celuloznog lanca. Druga faza razgradnje (300 - 400°C) NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ se pripisuje razgradnji slabe glava-glava acetalne veze između celobioznih jedinica u domenu amorfne/donje kristalnosti NC-a. Treća faza, na temperaturama iznad 400°C, pokazala je gubitak težine od 18% usled nasumičnog raspadanja tj. postepenog razlaganja glavnog celuloznog polimernog lanca. Sličan je sadržaj magnetit (ostatka materijala) u uzorcima NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ (49 mas% i 47 mas%).

4.1.5. Rezultati dobijeni analizom SEM mikrofotografija

FE-SEM je korišćen za proučavanje morfoloških promena NC kompozita. SEM mikrofotografije na slici 4.6 prikazani su za nemodifikovanu NC, kompozite NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ (slika 4.6 a-c). Može se zaključiti da je površina NC, kao i NCMA, potpuno i uniformno presvučena Fe₃O₄ česticama. Ovi nalazi su u skladu sa prethodno objavljenim studijama koje se odnose na celulozne supstrate koje su prekrivene provodnim česticama

[121], [122]. Fe_3O_4 čestice su se u obliku pločica istaložile i time inkapsulirale nanocelulozu, što rezultuje ujednačenom i uniformnom pokrivenošću površine ovog biopolimera.



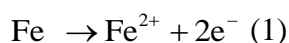
Slika 4.6 SEM mikrografije a) NC, b) NC- Fe_3O_4 i c) NCMA- Fe_3O_4

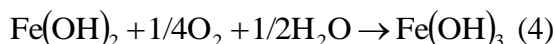
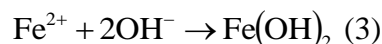
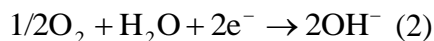
4.2. Karakterizacija dvoslojnih filmova PE/PCL sa NC- Fe_3O_4 i NCMA- Fe_3O_4 kompozitima u polikaprolaktonskom sloju – barijerna svojstva

Cilj ovog rada je između ostalog i da se poboljšaju barijerne osobine PE folije ali bazirano na primeni biološkog materijala kako bi se razvili ekološki prihvatljivi i efikasni materijali za pakovanje. U tom smislu, nanokompoziti na bazi nanoceluloze nude jednu od najzanimljivijih perspektiva u obliku nanokompozitnih filmova. Poznato je da su barijerna svojstva na gasove za ambalažne materijale najveće ograničenje u njihovoj primeni. Što je stepen kristalčnosti veći bolje su barijerne osobine materijala.

Iako nanoceluloza pokazuje dobra barijerna svojstva zbog višeg stepena kristaličnosti, čak pokazuje bolje barijerne osobine na kiseonik od celofana [115], vrlo malo istraživanja se može naći u literaturi o barijernim osobinama nanoceluloze i nanokompozita baziranih na NC. Aulin *et al.* takođe su proučavali mikrofibrole celuloze i njihove barijerne karakteristike na kiseonik. Objasnjavali su poboljšane barijerne osobine MFC filmova na gasove i pare pomoću visokog nivoa kristaličnosti i gustog pakovanja [123]. Prema podacima iz literature [124], permeabilnost kiseonika za čiste MFC folije sa prosečnom debljinom od 44 μm je 17 / 18,5 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Drugi istraživači su dobijali propustljivost na kiseonik četiri puta nižu (4.1 / 4.2 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$) za dvostruku debljinu filma [125]. Preporučene vrednosti za ambalažu u modifikovanoj atmosferi su 10-20 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$ [126]. Može se zaključiti da je gustina filma takođe važna varijabila u smislu barijernih osobina filmova. Složeni materijal polietilena visoke gustine i celuloze pokazao je vrlo dobre barijerne osobine prema kiseoniku. Ovo je objašnjeno prisustvom nepropusnih kristala celuloze [127].

U ovom istraživanju, početna debljina polietilenskog filma bila je 0,02 mm. Prosečna masa i debljina kompozitne folije zasnovane na PCL-u, deponovanom na površini PE, određivali su se sa visokom preciznošću (gravimetrijska metoda) i automatskim merenjem mikrometrom. Rezultati su navedeni u tabelama 4.2 i 4.3, gde su prikazane vrednosti propustljivosti zajedno sa debljinom nanokompozitnih filmova. Masa i debljina sloja PCL povećavaju se sa povećanjem koncentracije punioca. Najbolja barijerna svojstva pokazuje uzorak BM10, sa najvišim sadržajem NCMA- Fe_3O_4 (15 mas%). Poboľšana barijerna svojstva nanokompozitnih filmova mogu se objasniti povećanjem kristalnih regiona koji su nepropusni za prenos vode i gasa, obrnuto amorfnim područjima kroz koja molekuli vode i gasa lako difunduju. Pored toga, hemijska modifikacija nanoceluloze povećava njenu hidrofobnost. Vrednosti propustljivosti na kiseonik smanjuju se sa povećanjem debljine filma, podržavajući teoriju blokiranja pora tj. manje povezanih pora tokom čitavog filma. Ako nema pora koje omogućavaju protok gasa kroz materijal, propustljivost gasa će zavisiti od rastvaranja kiseonika i njegove brzine difuzije u određenom materijalu [124]. Mogući mehanizam hemijske reakcije, prikazan u jednačinama (1) - (4), koji se odvija u barijernom filmu, doprinosi smanjenoj propustljivosti kiseonika:





Prikazane redukcijske reakcije ukazuju na to da bi odgovarajući sistem mogao znatno poboljšati barijerna svojstva, mehaničku barijeru i hemijsku potrošnju propusnog kiseonika koji istovremeno proizvodi materijal poboljšanih fizičkih barijera.

Tabela 4.2 Rezultati određivanja barijernih svojstava (propustljivosti na gasove, $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}\text{bar}^{-1}$) za nanokompozitni film zasnovan na nanocelulozi, uzorci BM0-BM5

	Propustljivost gasova, $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}\text{bar}^{-1}$					
	M0	BM1	BM2	BM3	BM4	BM5
CO ₂	98.41	84.95	81.54	78.32	75.91	79.23
O ₂	35.33	34.01	31.56	28.88	27.21	29.88
N ₂	13.94	13.87	12.97	11.86	10.92	12.22
Air	18.48	18.29	18.02	17.52	16.96	17.66
Debljina filma μm^*	60	9	9	10	11	9

Tabela 4.3 Rezultati određivanja barijernih svojstava (propustljivosti na gasove, $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}\text{bar}^{-1}$) za čisti polietilen i nanokompozitni film zasnovan na nanocelulozi, uzorci BM6-BM10

	Propustljivost gasova, $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}\text{bar}^{-1}$				
	BM6	BM7	BM8	BM9	BM10
CO ₂	75.26	69.45	72.66	66.45	59.23
O ₂	27.01	24.46	27.89	24.94	22.56
N ₂	11.88	11.06	12.01	10.88	9.97
Air	16.44	15.38	18.38	15.58	12.38
Debljina filma μm^*	9	10	11	9	9

Dobijeni rezultati ukazuju da ugrađivanje mikro/nanofilera različitih svojstava u odgovarajućem procentu poboljšavaju barijerne osobine kompozitnog filma. Najveći

stepen barijere je zabeležen za kompozit baziran na PCL-u sa mikro/nanofilerom NCMA-Fe₃O₄. Sam PCL ima mali uticaj u poboljšanju barijernih osobina. Optička mikroskopija pokazala je da se nejednakim nanosom PCL-a na površini folije javljaju pukotine u rasponu mikrometra, što ima negativan uticaj na barijerne osobine materijala. Ubacivanjem čiste NC u PCL ovakva prevlaka je omogućila veću kontrolu transporta gasova kroz formirani film. Osim mehaničkog integriteta NC čestica (visoka kristaličnost), prisustvo hidrofilnih OH grupa takođe pomaže u stvaranju kontinualnog jednobraznog PCL filma, tj. bolje umrežavanje sistema zbog interakcije vodoničnih veza. Ove interakcije nisu imale veliki uticaj na barijerna svojstva, a nisu ni mogle biti izbegnute jer korišćenjem THF-a kao rastvarača čestice NC nisu mogle da se izoluju u potpunosti. Budući rad na optimizaciji rastvorljivosti/disperzibilnosti PCL i NC i prilagođavanje brzine isparavanja rastvarača bi bio presudan proces koji bi imao za cilj poboljšanje barijernih osobina formiranog filma.

Izuzetno velika tendencija interakcija/aglomeracije nanoceluloznih čestica sprečena je modifikacijom magnetitom. Značajno poboljšanje barijernih osobina dobijeno je korišćenjem mikro/nanofilera NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ u kompozitnim filmovima sa novim barijernim svojstvima. NCMA-Fe₃O₄ je pokazala bolja svojstva. Takođe je važno primetiti značaj razvijene površine u mikro/nanofilteru NC-Fe₃O₄ i NCMA-Fe₃O₄ koji je sposoban za redukcione reakcije koje sprečavaju transport kiseonika hemijskom reaktivnošću.

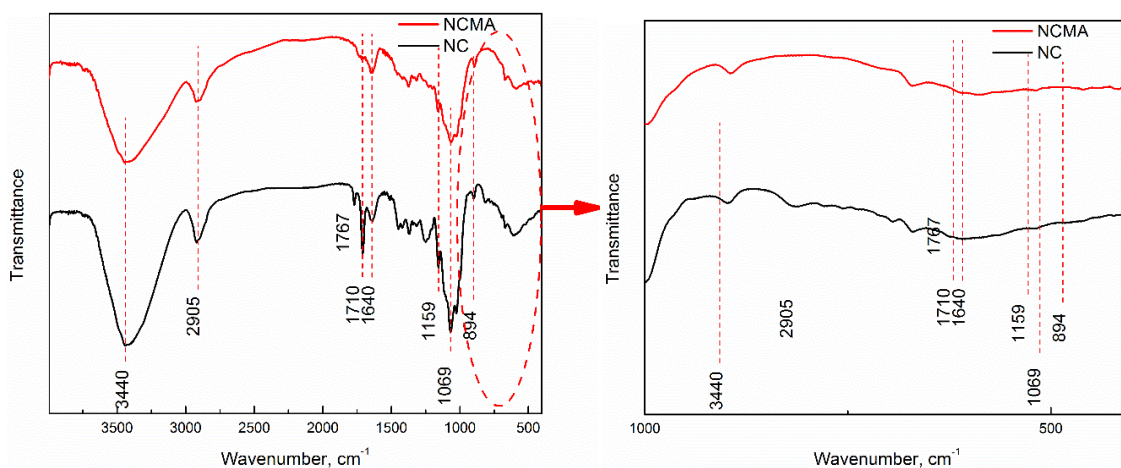
4.3. Karakterizacija nanoceluloze (NC), funkcionalizovane nanoceluloze (NCMA) i kompozita NC-CuO i NCMA-CuO

Pripremljeni su kompozitni materijali nanoceluloza/CuO (NC-CuO) i modifikovana NC anhidridom maleinske kiseline NCMA/bakar(II) oksid (NCMA-CuO). Deo od oba uzorka je osušen procesom liofilizacije i ti uzorci su pokazali potpuno drugačija morfološka svojstva (NC-CuO-L i NCMA-CuO-L). Svi pripremljeni kompoziti su korišćeni kao punioci u različitim procentima (0,5 i 2 %) u sloju polikaprolaktona (PCL) koji je nanešen na površinu polietilena. Dobra distribucija nanoceluloznih nanokompozita postignuta je rastvaranjem u polikaprolaktonu. Sveobuhvatni eksperimentalni rad, pomoću višefazne sinteze NC, NCMA, NC-CuO, NCMA-CuO NC-

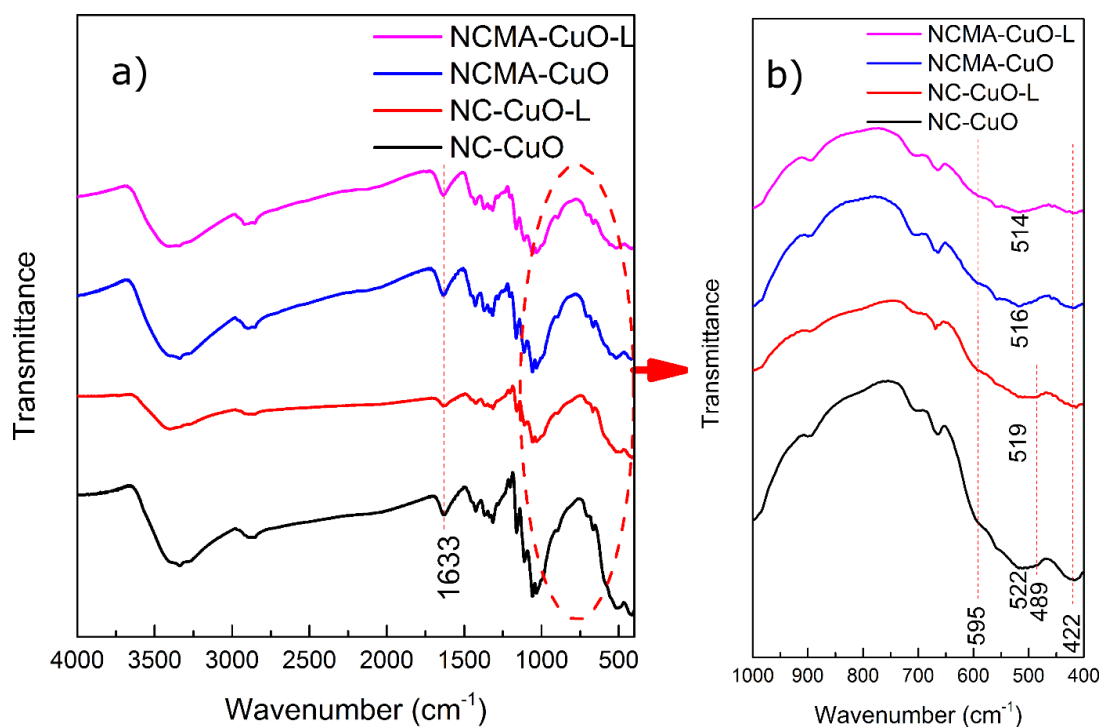
CuO-L i NCMA-CuO-L je primenjen kako bi se dizajnirao napredniji materijal sa boljom geometrijom, strukturom i komponentama radi poboljšanja barijernih karakteristika.

4.3.1. Rezultati FT-IR analize

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FT-IR) je korišćena za ispitivanje varijacija u infracrvenim optičkim svojstvima NC, NCMA i kompozitnih uzoraka dobijenih taloženjem CuO na površinu NA i NCMA. FT-IR absorbacioni spektri NC i NCMA prikazani na slici 4.7 detaljno su objašnjeni u delu disertacije gde je izvršena analiza NC i NCMA sa gvožđe oksidom [128]. Slika 4.8 predstavlja FT-IR spektre uzoraka NC i NCMA na kojima je izvršena kopercipitacija nanočestica CuO. Strukturalna analiza površine metalnih oksida [129] je potvrdila vezu između IR optičkih i morfoloških svojstava usled promena u polarizaciji uzrokovane promenom spoljašnjeg elektromagnetnog polja na površini kristala. Iako su pojedini autori ukazali na znatne razlike u intenzitetu i položaju absorbacionih traka usled promena oblika CuO nanostrukture [130], u ovoj studiji te razlike nisu evidentne, prevashodno zbog prevladajućih, dominantnih i intezivnih NC i NCMA spektralnih traka i njihovog preklapanja sa manje izraženim signalima karakterističnim za CuO. Slabe i široke absorbacione trake locirane na 1633 i 3440 cm^{-1} su prisutne usled postojanja molekula vode.



Slika 4.7 FT-IR spektri NC i NCMA



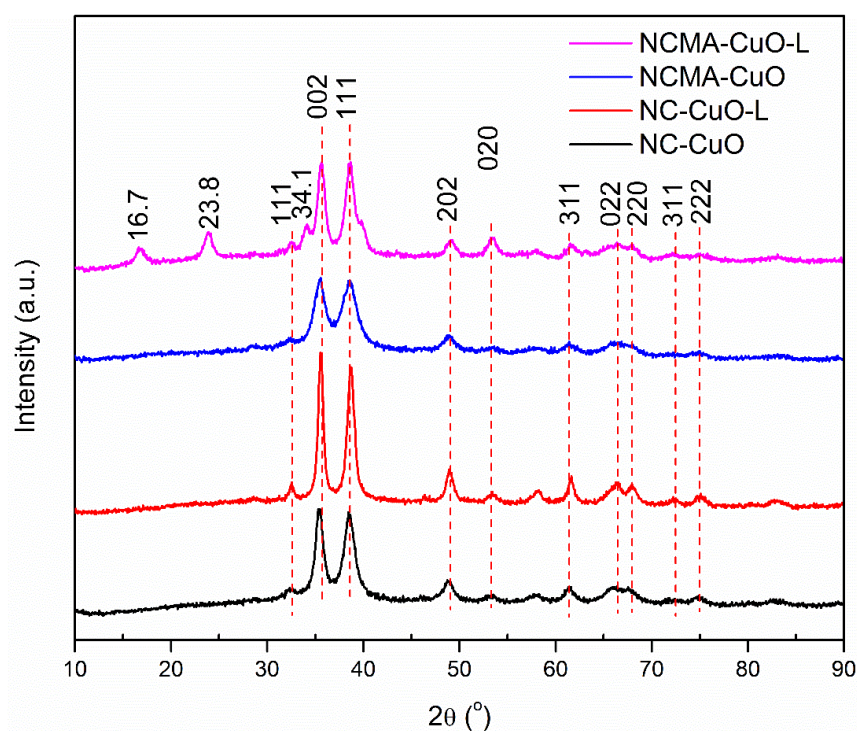
Slika 4.8: a) FT-IR spektri uzoraka NC-CuO, NC-CuO-L, NCMA-CuO, NCMA-CuO-L i b) uvećan region sa karakterističnim CuO signalima CuO

Ipak, apsorpcione trake dodeljene vibracijama istezanja Cu-O se nalaze u regionu $600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ što odgovara čistoj monokličnoj fazi CuO i FT-IR rezultati potvrđuju postojanje ove faze [131]. Signal na 422 cm^{-1} je dodeljen istezanju duž $(2\ 0\ 2)$ pravca i *shoulder* na 595 cm^{-1} postoji u IR spektrima svih pripremljenih uzoraka sa CuO nanošesticama. Apсорpciona traka na 489 cm^{-1} je nešto više izražena u spektrima uzorka NC-CuO i NC-CuO-L. U literaturi je pronađeno da apсорpciona traka na 525 cm^{-1} odgovara istezanju duž $(-2\ 0\ 2)$ pravca, ali je ona u ovoj studiji neznatno pomerena u region opsega $522\text{ to }514\text{ cm}^{-1}$, u zavisnosti od modifikacije NC uzorka i načina sušenja. Generalno, monoklična simetrija istaloženih CuO nanočestica na površinu NC i NCMA je potvrđena FT-IR spektroskopijom i dalja strukturna analiza redgenschom difrakcijom potvrđuje iznesenu pretpostavku.

4.3.2. Rezultati XRD analize

Kristalna struktura NC/CuO kompozitnih materijala je ispitana upotrebom difrakcije rendgenskih zraka (XRD) i difraktogrami su prikazani na slici 4.9. XRD difraktometri kompozitnih materijala sa CuO nanošesticama pokazuju dva jasno određena signala

sličnog intenziteta na vrednostima difrakcionih uglova 35.6° i 38.5° . Atomske ravni bez sumnje pripadaju monokličkoj fazi CuO i samo je prisustvo ove faze, kao i kod FT-IR rezultata evidentno. Signali koji bi pripadali nekim nečistoćama Cu₂O ili Cu(OH)₂ nisu primećeni. Takođe ni signali nanoceluloze nisu uočeni na difraktogramima uzoraka NC-CuO, NCMA-CuO i NC-CuO-L, dok je kod uzorka NCMA-CuO-L uočeno prisustvo signala koji potiču od NC. Pik koji odgovara [200] ravni celuloze je malo pomeren ka većim vrednostima Bragovog ugla (od 22° do 23.7°), dok se signal atomske ravni [004] celuloze I nalazi na vrednosti Bragovog ugla od 34.1° . Razliku između CuO nanostruktura (*flower or sheets*) nije moguće ustanoviti iz prikazanih XRD difraktograma [130].



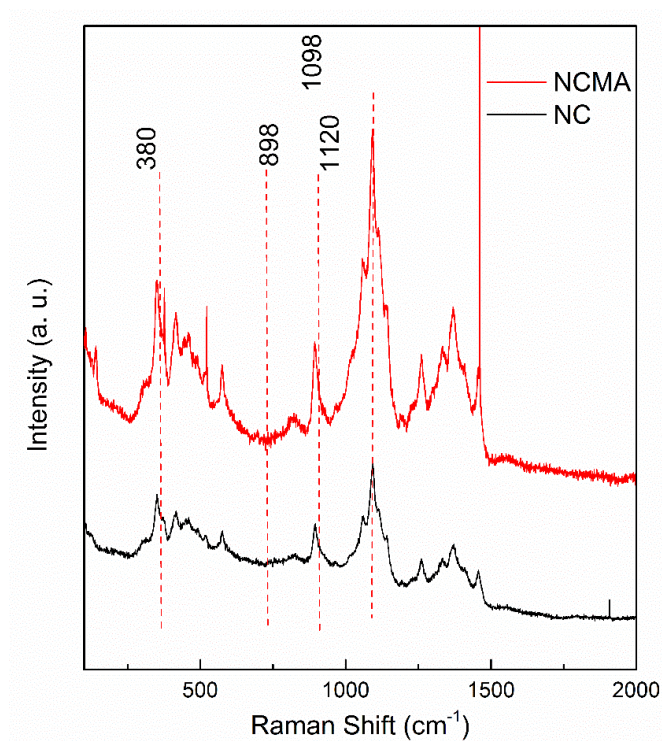
Slika 4.9 XRD difraktogrami uzoraka NC-CuO, NC-MA-CuO, NC-CuO-L i NC-MA-CuO-L

4.3.3. Rezultati Raman analize

Raman spektroskopija je upotrebljena da bi se uradila svobuhvatna strukturna analiza NC, NCMA i kompozitnih uzoraka NC/CuO.

Raman spektri NC i NCMA su prikazani na slici 4.10. Raman signali koji odgovaraju funkcionalnim grupama nanoceluloze su uočeni. Signal na 380 cm^{-1} je dodeljen hidroksilnoj grupi, dok se je pik 898 cm^{-1} prisutan usled savijanja C–OH na C–

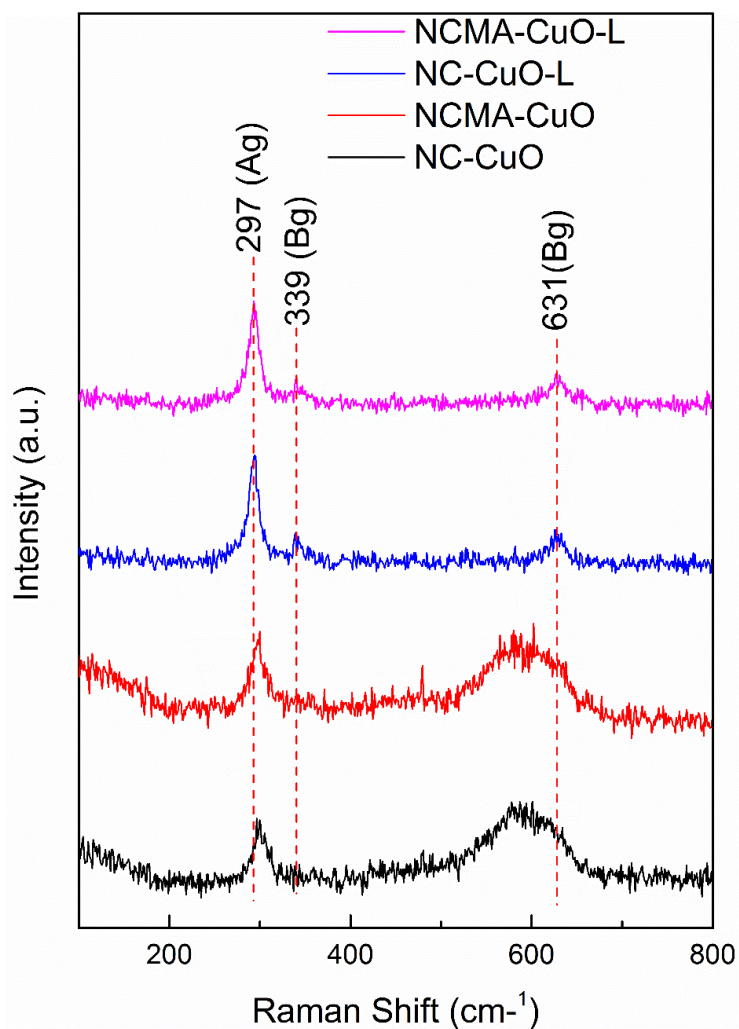
6 [132]. Trake locirane u opsegu $250\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ se pojavljuju usled skeletalnog moda savijanja CCC, COC, OCC i skeletalnog moda istezanja CC i CO [133], [134]. Signal na 1098 cm^{-1} je prisutan usled moda istezanja prstena C–O–C i moda istezanja u celuloznim lancima zbog β -1,4 glikozidnog povezivanja (C–O–C) [134]–[136]. Traka centrirana na 1120 cm^{-1} je dodeljena C–O–C savijanju u nanoceluloznoj strukturi [132]. Razlike između NC i NCMA se reflektuju samo u intenzitetu Raman signala.



Slika 4.10 Raman spektri uzoraka NC i NCMA

Poluprovodna svojstva bakar oksida determinišu njegovu kristalizaciju u monokličku strukturu i 12 normalnih vibracionih modova: $\Gamma = 4A_u + 5B_u + A_g + 2B_g$ je identifikovano za CuO [137]. Tri od identifikovanih modova su akustični ($A_u + 2B_u$), šest su infracrveni aktivni modovi ($3A_u + 3B_g$) i tri Raman aktivna moda ($A_g + 2B_g$) [137], [138]. Atomi bakra nemaju uticaj na Raman aktivne optičke fotone. Tri aktivna pika u Raman spektrima svih kompozita koji sadrže CuO su prisutna i to $297 (A_g)$, $339 (B_g)$ i $631 (B_g)\text{ cm}^{-1}$ (slika 4.11). Rezultati Raman analize nesumljivo potvrđuju postojanje jedne faze CuO i to monokličke strukture. Pozicija Raman signala kod NC-CuO i NCMA-CuO je blago pomerena ka nižim vrednostima i signali su širi u poređenju sa signalima uzoraka koji su sušeni zamrzavanjem (liofilizacijom). Razlika u Raman

spektrima uzoraka sušenih u vakuum sušnici i uzoraka sušenih liofilizacijom je očekivana jer različitim načinima sušenja dobijaju različite morfologije nanočestica CuO, naročito imajući u vidu da Raman signali zavise od metode pripreme, geometrije i kristalne strukture.



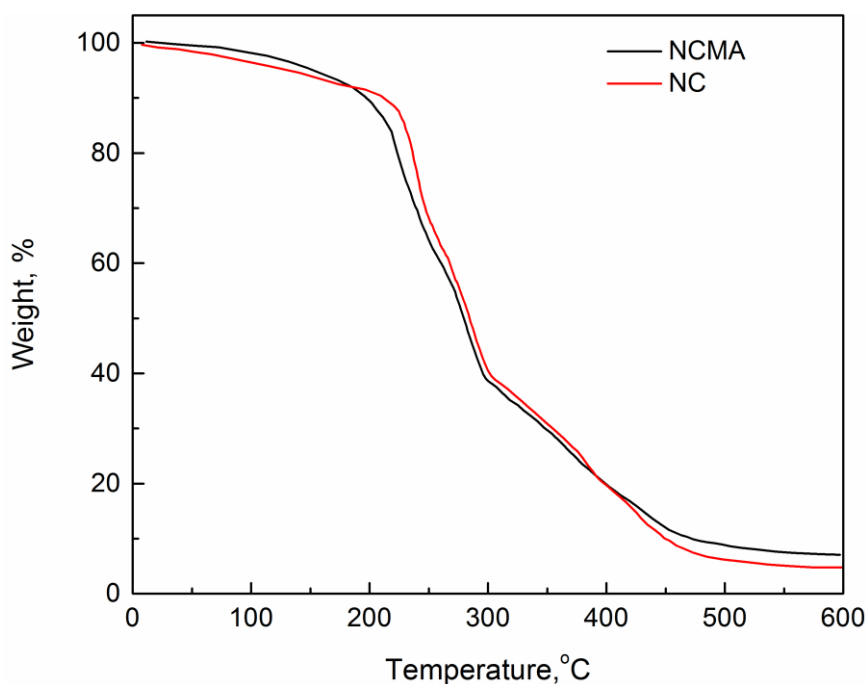
Slika 4.11 Raman spektri NC/bakar oksid kompozitnih uzoraka

4.3.4. Rezultati TG analize

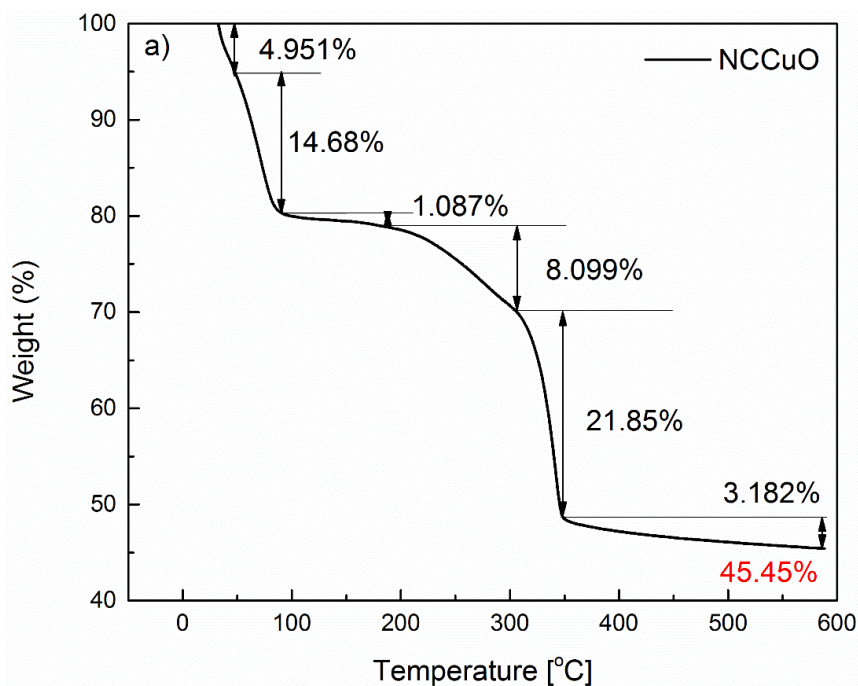
Termogravimetrijska analiza je upotrebljena da bi se ispitala termalna svojstva pripremljenih nanoceluloza/bakar(II) oksid kompozitnih filmova i odredio ostatak bakar oksida nakon izvršene analize, tj. kvantitativno određivanje količine istaloženog CuO.

TG krive su prikazane na slikama 4.12-4.16. Sa njih se uočava značajan porast termalne stabilnosti svih uzoraka nanoceluloze sa bakar oksidom u poređenju sa krivama čistih nanoceluloznih uzoraka NC i NCMA. Kvantitativno određivanje sadržaja CuO

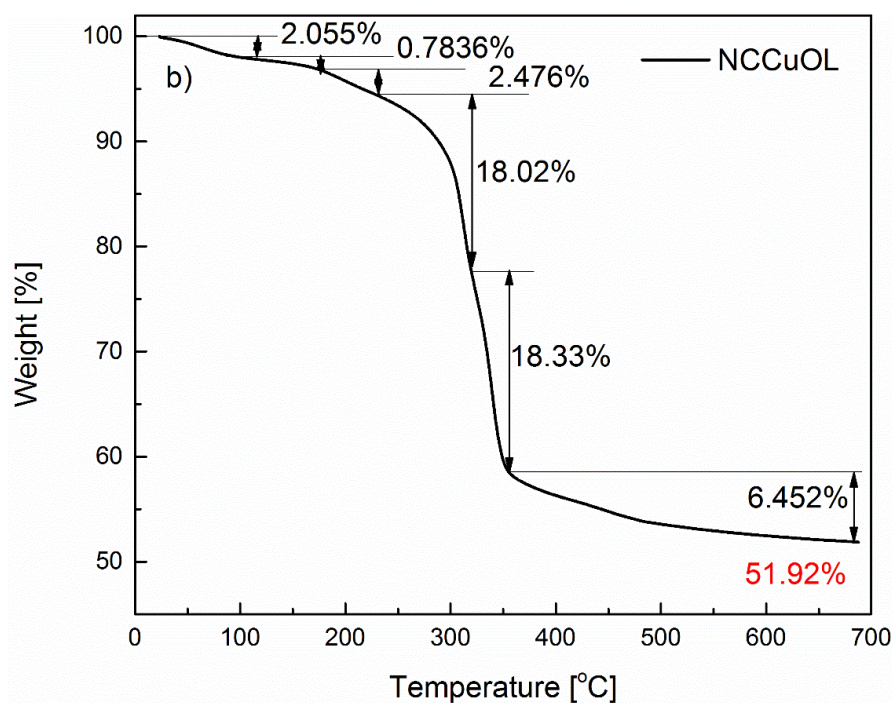
ukazuje na visoke koncentracije metalnog oksida na površini modifikovanog i nemodifikovanog NC supstrata. Hidrofobni MA ostaci nisu podstakli percipitaciju CuO na površini NC supstrata. Sa druge strane procedura sušenja je u velikoj meri uticala na količinu adsorbovanih grupa. Konvencionalni proces sušenja (vakuum sušilica na 80 °C tokom 6 h) nije dovela do potpunog uklanjanja adsorbovanih grupa (vode vlage, kiseoničnih grupa) sa CuO površine, dok se proces liofilizacije pokazao kao efikasniji i ove grupe su njime uklonjene. Manje količine adsorbovanih grupa u slučaju sušenja uzoraka liofilizacijom je rezultovalo u manjim gubitkom mase u slučaju oba uzorka sušena na ovaj način.



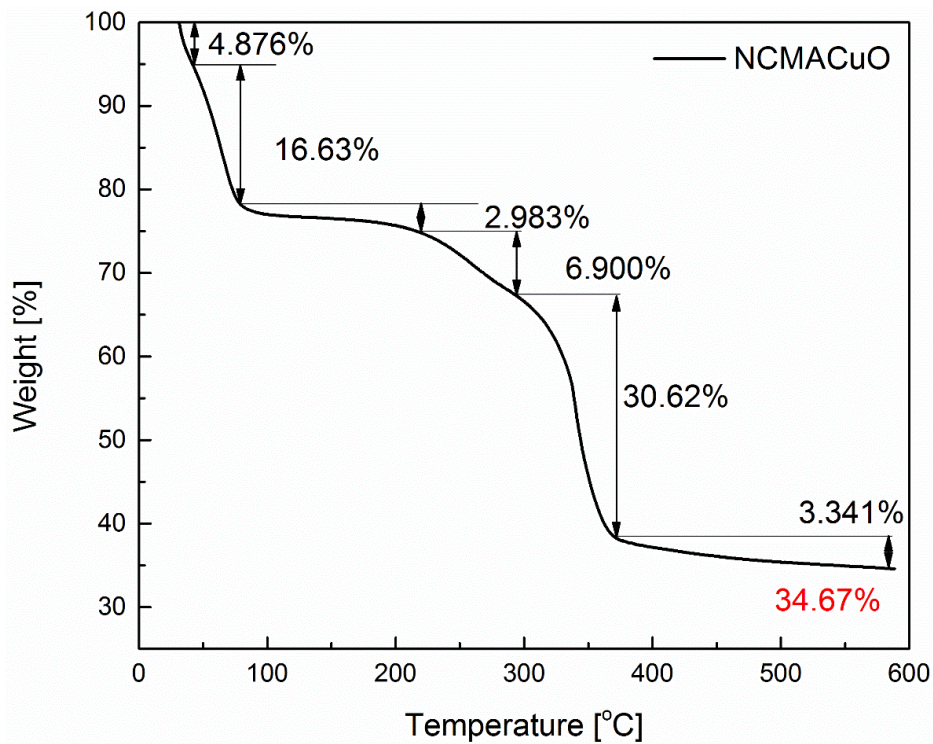
Slika 4.12 TG krive NC i NCMA



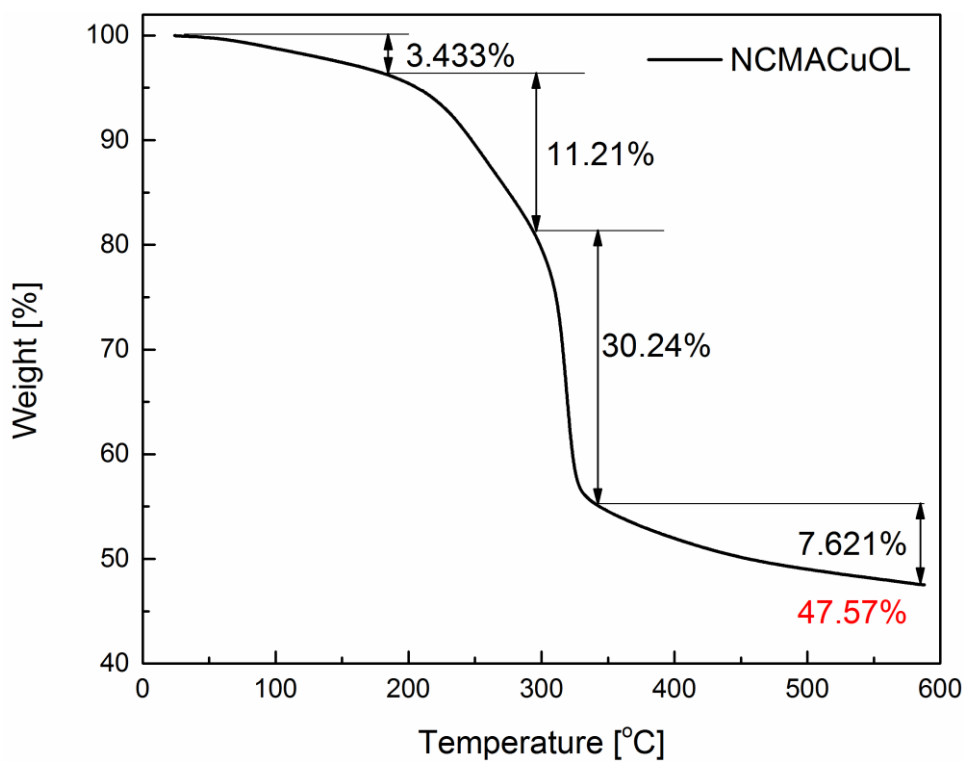
Slika 4.13 TG kriva NCCuO



Slika 4.14 TG kriva NCCuO-L



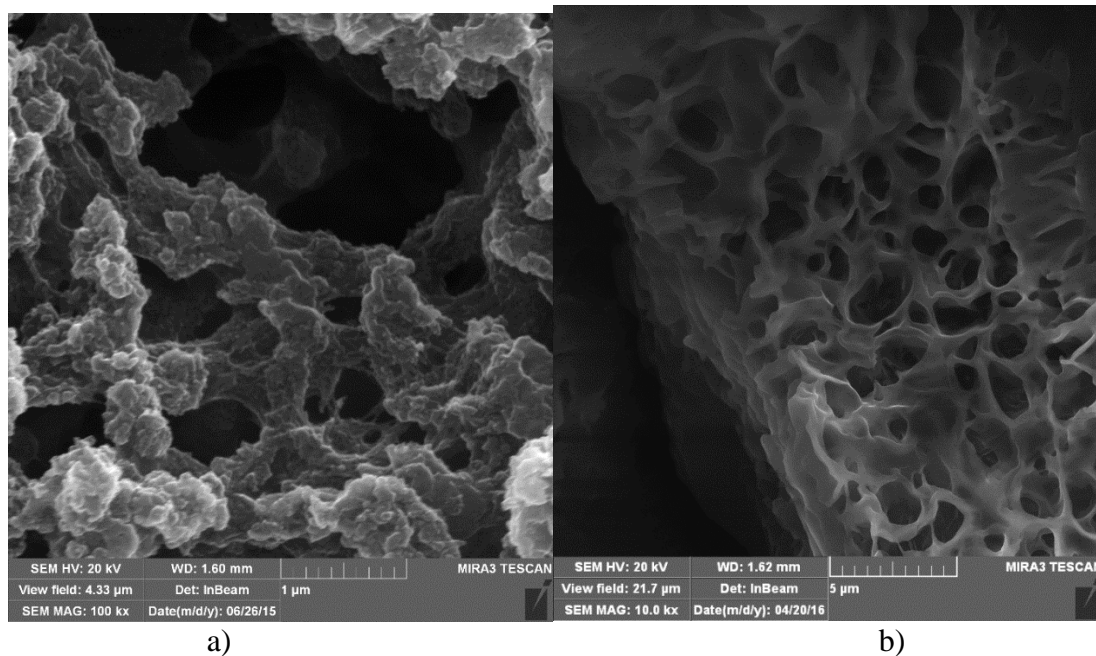
Slika 4.15 TG kriva NCMA-CuO

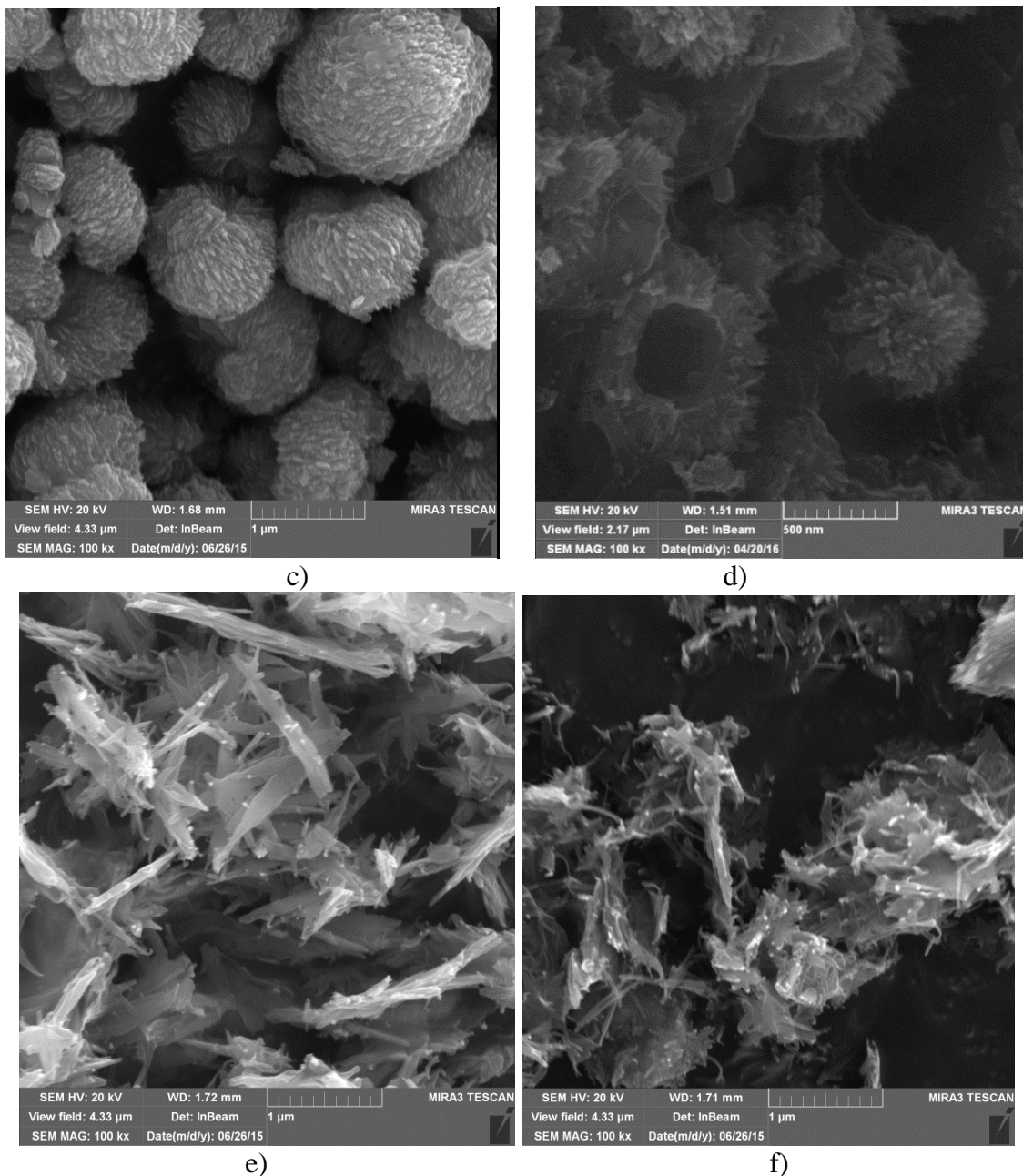


Slika 4.16 TG kriva NCMA-CuO-L

4.3.5. Rezultati dobijeni analizom SEM mikrofotografija

SEM mikrofotografije uzoraka NC i NCMA su prikazane na slici 4.17 a)-b) i otkrivaju značajne promene u samoj morfologiji izmađu ova dva uzorka. NCMA pokazuje uniformnu i međusobno povezanu poroznu strukturu, dok uzorak NC pokazuje postojanje povezanih agregata različite veličine, oblika i dimenzija. SEM mikrofotografije NC/ bakar oksid nanokompozita su prikazane na slici 4.17 c)-f) i omogućavaju uvid u morfološke promene napravljenih kompozitnih materijala. Uočava se da modifikacija NC površine i procedura sušenja krucijalno utiču i definišu nanostrukturu CuO u kompozitnom materijalu. Taloženje bakar oksida na nemodifikovanoj NC (slika 4.17) rezultuje u formiranju jasno definisanih karakterističnih kvazi-sferičnih mikrostrukture [114]. Ove mikrosfere su prosečnog prečnika oko $\sim 1\mu\text{m}$. Iako rezultati FT-IR i XRD analize ukazuju na pretpostavku da modifikacija NC anhidridom maleinske kiseline ne menja značajno strukturu NC, iz priloženog morfološkog ispitivanja možemo zaključiti da krucijalno određuje formu CuO čestica i rezultuje stvaranjem lošije definisanih šupljih kvazi-sferičnih mikrostrukture nešto manjeg prečnika.





Slika 4.17 SEM mikrofotografije a) NC, b) NCMA c) NC-CuO nanoflower, d) NC-MA-CuO, e) NC-CuO-L nanoleaf, f) NC-MA-CuO-L nanoleaf

Može se zaključiti da nanoceluloza ima važan uticaj kao stabilizirajući supstrat i omogućavajući koordinaciju i rast metalnih jona na drugačije načine što vodi stvaranju nanostrukture određene morfologije. Stoga se nemonifikovane NC čestice ponašaju kao nukleusi za formiranje kvazi-sferičnih mikrostrukture, dok MA funkcionalna grupa doprinosi rastu lošije definisanih šupljih kvazi-sferičnih mikrostrukture na površini NCMA.

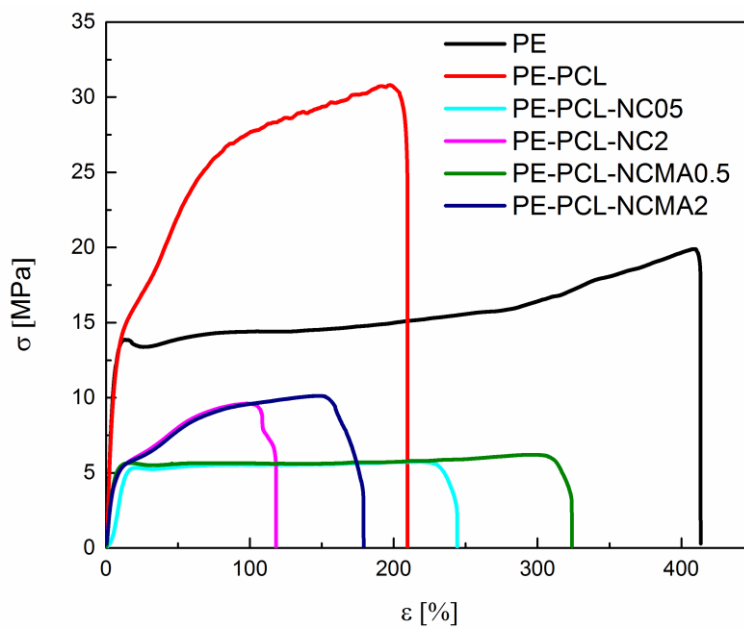
Proces liofilizacije takođe uzrokuje značajne promene u finalnoj morfologiji oba uzorka. Slika 4.17 e) ilustruje formiranje karakterističnih struktura, takozvanih *nanoleaves* i potpunu degradaciju kvazi-sferičnih mikrostruktura uzorka NC-CuO i NCMA-CuO nakon uzvršene liofilizacije. Struktura NCMA-CuO-L je slična strukturi opisanoj kod uzorka NC-CuO-L, razlika se ogleda u veličini karakterističnih struktura – *nanoleaves*. Evidentno je da tokom procesa liofilizacije MA funkcionalna grupa na NC površini favorizuje formiranje tanjih *nanoleaves*, manjih dimenzija i više aglomerisanih. Raman analiza NC/bakar oksid kompozita je ukazala na malu razliku u poziciji i obliku signala u zavisnosti od primenjene procedure sušenja, potvrđujući time postojanje razlika u morfologiji sintetisanih kompozita što se poklapa sa rezultatima morfoloških ispitivanja. Veličina i oblik istaloženih CuO nanočestica u velikoj meri zavise od prirode supstrata (NC ili NCMA) kao i od primenjene procedure sušenja

4.4. Karakterizacija dvoslojnih filmova PE/PCL sa NC-CuO i NCMA-CuO kompozitima u polikaprolaktonskom sloju.

4.4.1. Mehanička svojstva

Ispitivana su mehanička svojstva proizvedenih višeslojnih filmova. Krive napon-deformacija su prikazane na slikama 4.18-4.20. Odgovarajuće vrednosti modula elastičnosti (E), napona pri lomu (σ_B) i deformacije pri lomu (ε_B) su izmerene i prikazane u tabeli 4.4. Određeno pogoršanje mehaničkih svojstava LDPE filma obloženog PCL-om je očekivano, imajući u vidu činjenicu da parametri kojima se izražavaju mehanička svojstva za čitav red veličine manji od parametara mehaničkih svojstava LDPE-a [36]. Upravo iz tog razloga ova studija pokušava da istraži uticaj tipa i količine punioca (NC, NCMA ili nanoceluloza/bakar oksid kompozit) unutar PCL sloja na mehanička svojstva finalnih dvoslojnih filmova. Modul elastičnosti je najveći u slučaju PE folije ukazujući da je čist PE čvršći od ostalih ispitivanih uzorka. Maksimalno izduženje čistog LDPE je oko 414 %. PCL sloj nije u velikoj meri uticao na smanjenje modula elastičnosti (185 MPa). σ_B ovog uzorka je dramatično porastao u poređenju sa čistom PE folijom i dostiže vrednost od 27.2 MPa, dok je vrednost ε_B opala na polovinu vrednosti dobijene za čist PE, ukazujući na činjenicu da se PE-PCL ponaša kao krt materijal dostižući veće vrednosti zatezne čvrstoće a manje vrednosti maksimalne deformacije. Dodatak NC i

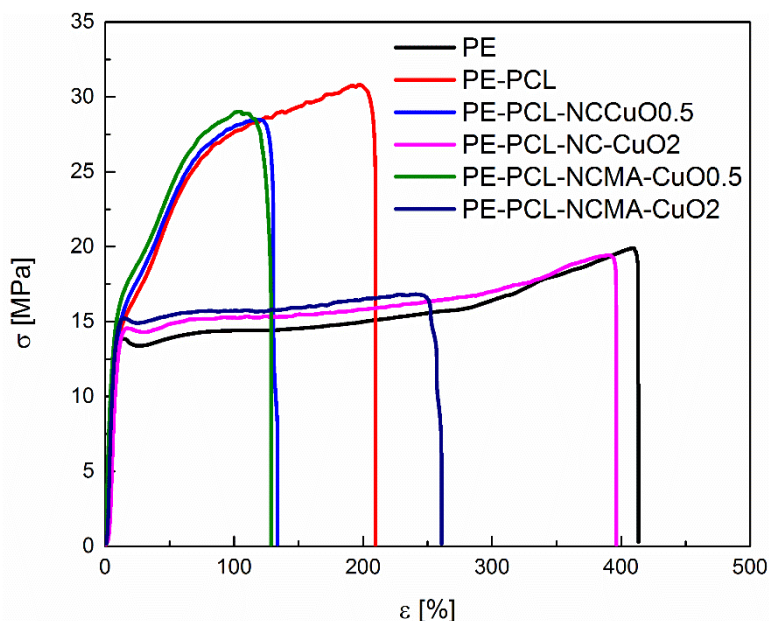
NCMA u količini od 0,5 mas% (slika 4.18) unutar PCL sloja rezultovalo je filmovima sa najnižom vrednošću σ_B , dok sa povećanjem organske frakcije u hibridnom sloju (2 mas%) ova vrednost neznatno raste. Istovremeno, povećanje količine NC i NCMA smanjuje vrednost ε_B u slučaju oba uzorka (PE-PCL-NC2 i PE-PCL-NCMA2).



Slika 4.18 Krive napon-deformacija uzoraka sa različitim koncentracijama funkcionalizovane i nefunkcionalizovane NC

U literaturi je već objašnjeno krto ponašanje lignoceluloznih vlakana koje redukuje vrednost izduženja materijala pri lomu. Krto ponašanje celuloznih materijala uzrokuje smanjenje deformacionog kapaciteta kompozita u čijem se sastavu taj materijal nalazi [139]. Zajedničko za sva četiri uzorka, kako sa funkcionalizovanom tako i sa nefunkcionalizovanom NC je postepena fraktura filma (suprotno od ponašanja PE i PCL).

Slika 4.19 prikazuje krive napon-deformacija uzoraka sa različitim količinama nanoceluloza/bakar oksid kompozita u PCL sloju. Filmovi sa nižom koncentracijom NC-CuO i NCMA-CuO u PCL sloju pokazuju veoma sličan trend kada je u pitanju oblik kriva napon-deformacija i one se za ova dva uzorka skoro preklapaju. Manja koncentracija filera nanoceluloza/bakar oksid kompozita uzrokuje pad obe vrednosti, kako σ_B , tako i ε_B u poređenju sa PE-PCL uzorkom. Dodatak veće količine NC-CuO i NCMA-CuO dovodi do pada vrednosti σ_B , ali i do značajnog rasta vrednosti ε_B naročito u slučaju uzorka PE-PCL-NC-CuO₂ kod koga dostiže 395% vrlo blizu vrednosti za čist PE (414%).



Slika 4.19 Krive napon-deformacija uzoraka sa različitim količinama nanoceluloza/bakar oksid kompozita u PCL sloju (uzorci sušeni konvencionalno)

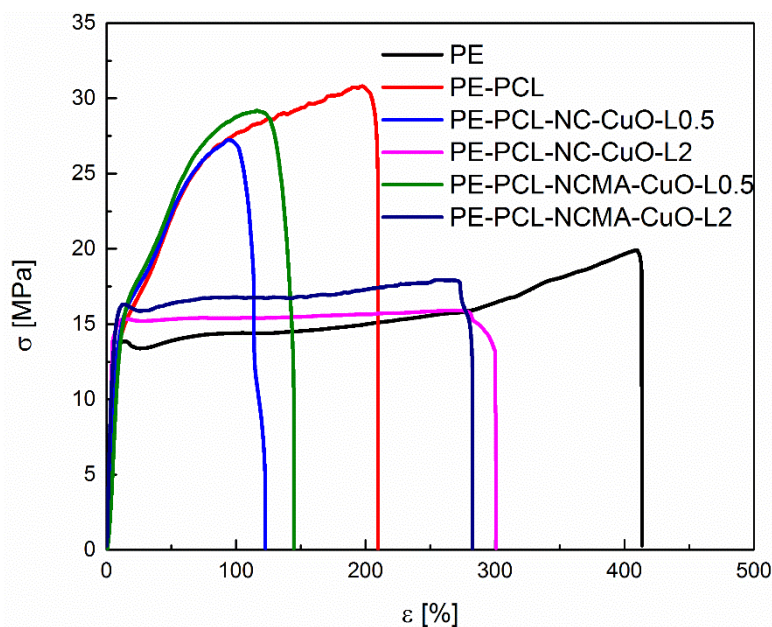
Uticaj različitih načina sušenja kompozita nanoceluloza/bakar oksid na mehaničke karakteristike pripremljenih filmova su takođe obrađene u okviru ove studije. Slika 4.20 prikazuje krive napon-deformacija filmova u kojima se u PCL sloju nalaze kompozitni uzorci nanoceluloza/bakar oksid sušeni liofilizacijom. Uzorci sa manjom koncentracijom filera unutar PCL sloja pokazuju sličan trend kada je u pitanju oblik kriva napon-deformacija kao i uzorci sušeni na konvencionalan način (u vakuum sušnici). PE-PCL-NC-CuO-L0.5 uzorak je pokazao nešto veće vrednosti zatezne čvrstoće (18.4 MPa) i ϵ_B (141%), u poređenju sa uzorkom PE-PCL-NCMA-CuO-L0.5. Povećan sadržaj filera sa 0,5 mas% na 2 mas% unutar PCL-a vodi ka smanjenu zatezne čvrstoće dok je maksimalna deformacija redukovana za 38% u slučaju uzorka PE-PCL-NCMA-CuO-L2 i za 27% kod PE-PCL-NC-CuO-L0.5.

Generalno, svi uzorci sa većom koncentracijom kompozita nanoceluloza/bakar oksid pokazuju veće vrednosti izduženja pri lomu, u poređenju sa PE-PCL uzorkom, bez obzira na način sušenja, naročito veliku vrednost izduženja pri lomu je pokazao uzorak PE-PCL-NC-CuO₂, veoma blizu vrednosti čistog LDPE. Veći sadržaj filera u PCL-u poboljšava međupovršinsku adheziju između filera i polimerne matrice, što doprinosi PE/PCL kompatibilnosti i omogućava bolji prenos napona kroz matricu do filera. Ukoliko se uporede mehaničke karakteristike filmova u kojima je unutar PCL-a prisutan samo

organski filer (slika 4.18) i uzorci filmova gde se pored nanoceluloze nalazi i neorganski punilac u PCL sloju (slike 4.19, 4.20), zaključuje se da je transfer napona u materijalu od polimerne matrice ka puniocu mnogo efikasniji kada je prisutan i neorganski filer.

Inkorporacija kompozita nanoceluloza/bakar oksid u nešto većem procentu (2 mas%) u PCL sloj popravlja adhezivnost između dva sloja u filmu (PE i polikaprolaktonskog) i takođe dovodi do ograničene pokretljivosti polimernih lanaca matrice.

Niža koncentracija kompozita nanoceluloza/bakar oksid (0,5 mas%) uzrokuje veću zateznu jačinu, u poređenju sa čistim PE, ali bez većih varijacija zatezne jačine u poređenju sa PE-PCL filmom. Prikazana studija ukazuje na činjenicu da uslovi sušenja kompozitnih uzoraka (liofilizacija ili vakuum sušenje) odnosno morfologija CuO nanočestica presudno utiču na mehanička svojstva promenom interakcija filer-matrica i samim tim interakcija i između polietilenskog i polikaprolaktonskog sloja u finalnim dvoslojnim materijalima.



Slika 4.20 Krive napon-deformacija uzoraka sa različitim količinama nanoceluloza/bakar oksid kompozita u PCL sloju (uzorci sušeni liofilizacijom)

Tabela 4.4 Vrednosti modula elastičnosti (E), prekidnog izduženja (ϵ_B) i granice kidanja (σ_B)

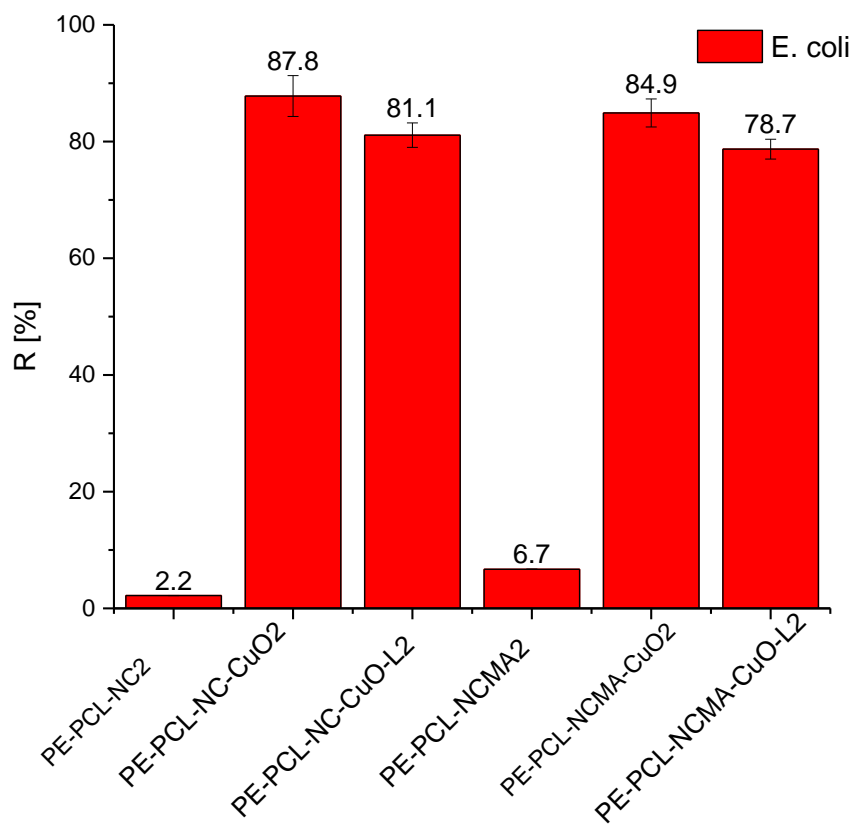
Sample	E [MPa]	ϵ_B [%]	σ_B [MPa]
PE	210.25	414	19.8
PE-PCL	185.12	208	27.2
PE-PCL-NC0.5	53.13	244	2.51
PE-PCL-NC2	58.01	118	6.02
PE-PCL-NCMA0.5	76.98	323	3.47
PE-PCL-NCMA2	76.62	180	3.86
PE-PCL-NC-CuO0.5	208.13	130	24
PE-PCL-NC-CuO2	149.15	395	18.8
PE-PCL-NCMA-CuO0.5	222.66	124	25
PE-PCL-NCMA-CuO2	172.89	256	13.5
PE-PCL-NC-CuO-L0.5	195.15	113	10
PE-PCL-NC-CuO-L2	205	300	13.2
PE-PCL-NCMA-CuO-L0.5	162.84	141	18.3
PE-PCL-NCMA-CuO-L2	199.65	282	14.7

4.4.2. Antimikrobna svojstva

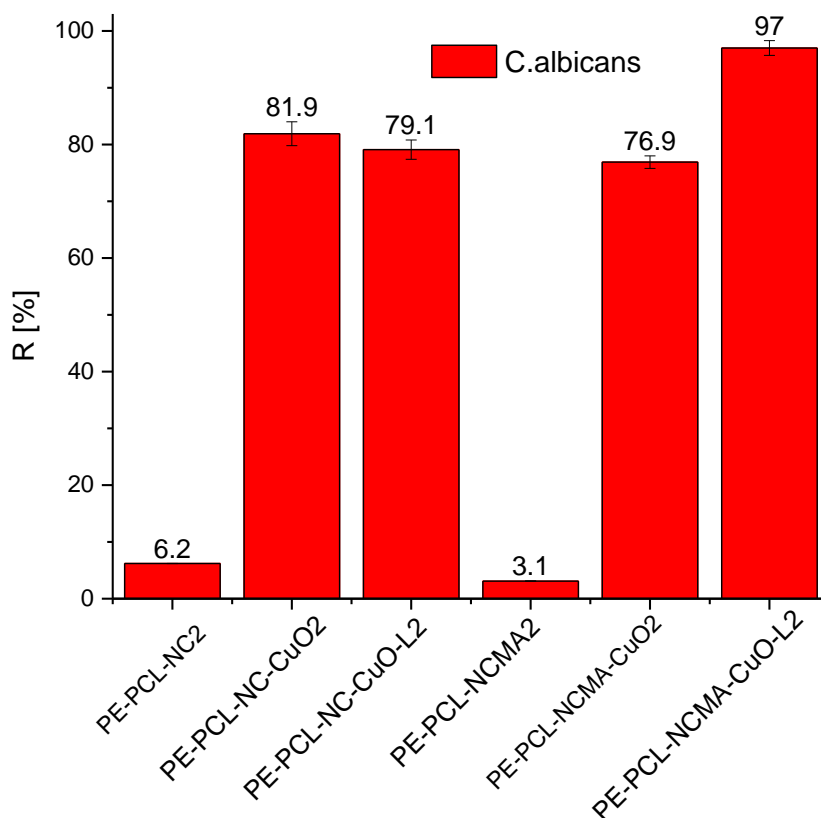
Antimikrobna svojstva dvoslojnih hibridnih materijala su ispitana upotrebom *Escherichia Coli* (ATCC 25922) kao modela za Gram-negativne bakterije, *Staphylococcus Aureus* (ATCC 25923) kao modela za Gram-pozitivne bakterije i gljivice *Candida Albicans* (ATCC 10259).

Kvantitativna antibakteriska i antigljivična svojstva LDPE filmova sa kompozitnim slojem PCL/nanoceluloza/bakar oksid su ispitana inkubacijom hibridnih filmova sa *Escherichia Coli*, *Staphylococcus Aureus* i *Candida Albicans* u suspenzijama sa početnim koncentracijama $4,5 \times 10^5$, $3,2 \times 10^5$ and $3,7 \times 10^5$. Procenat redukcije ćelija (R , %) *E. coli*, *S. aureus* i *C. albicans* nakon 24 sata je prikazan na slikama 4.21-4.23. Svi filmovi sa CuO nanočesticama unutar polikaprolaktonskog sloja su ispoljili značajnu antibakterijsku

aktivnost u prisustvu *E. coli*, iako su nešto bolji rezultati uzoraka u kojima je upotrebljen nanoceluloza/bakar oksid kompozit sušen na konvencionalan način.



Slika 4.21 Procenat redukcije ćelija (R, %) *E. coli*

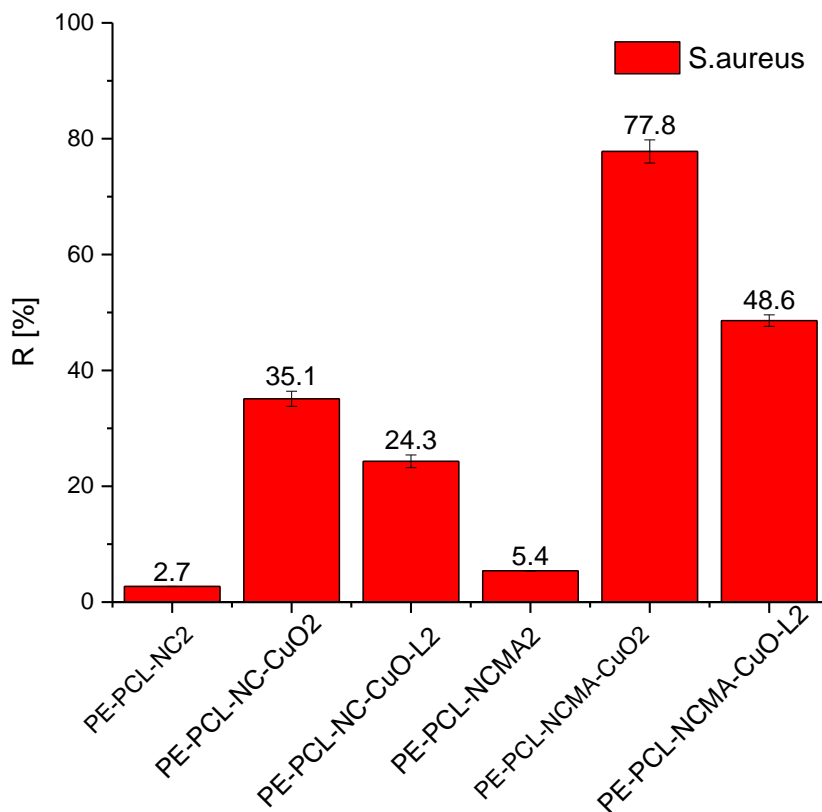


Slika 4.22 Procenat redukcije ćelija (R, %) *C. albicans*

U slučaju *C. albicans* je uočen sličan trend. Uzorci u kojima se u polikaprolaktonskom sloju nalazi samo organski filer (NC ili NCMA) su pokazali praktično zanemarljivu antigljivičnu aktivnost, dok je taloženje CuO na NC i NCMA površinu izuzetno povećalo redukciju gljivičnih ćelija *C. albicans* i najbolja antigljivična aktivnost koja je dostigla vrednost od 97% je postignuta sa uzorkom hibridnog filma PE-PCL-NCMA-CuO-L2. Zaključuje se da procedura sušenja (liofilizacija) i MA funkcionalna grupa, odnosno morfologija CuO nanočestica, kao i njihova distribucija na NCMA supstratu u nanoceluloza/bakar oksid kompozitu obezbeđuje uspešnu eliminaciju i inhibira rast mikrobnih ćelija u hibridnim dvoslojnim filmovima.

Pripremljeni filmovi su pokazali nešto lošije antibakterijske karakteristike kada je umesto *E. coli* upotrebljena *S. aureus* i početni broj mikrobnih kolonija opada u velikoj meri jedino kod uzorka PE-PCL-NCMA-CuO2 (77.8%). Sprovedeno istraživanje ukazuje da je presudan uticaj morfologije CuO nanočestica na ispoljenu antimikrobnu aktivnost. Specifična veličina i oblik CuO nanočestica kao i njihovo međusobno povezivanje u materijalu u kojoj su nanočestice inkorporirane, može izazvati tačno

određenu antimikrobnu aktivnost i to usmereno prema jednoj mikrobnj vrsti ili prema širem spektru patogenih mikrobnih vrsta. Imajući u vidu da su antimikrobni efekti široko korišćenih esencijalnih ulja mnogo jači protiv bakterija, dok su gljivice pokazale 10 puta veću rezistenciju na njihovo dejstvo, redukcija ćelija *C. albicans* kod filmova u ovoj studiji je značajan napredak u pogledu kontrole kontaminacije i proizvodnje aktivnih ambalažnih materijala.



Slika 4.23 Procenat redukcije ćelija (R, %) *S. aureus*

Inkorporacija 2 mas% of NC-CuO u PCL sloj (uzorak PE-PCL-NC-CuO2) favorizuje interakcije koje kao posledice imaju materijal sa nešto lošijim mehaničkim karakteristikama u poređenju sa čistim LDPE, ali ovakav hibridni materijal ispoljava značajnu antibakterijsku aktivnost (procenat redukcije ćelija *E. coli* dostiže 87.8%) i antigljivičnu aktivnost (procenat redukcije ćelija *C. albicans* dostiže 81.9%). Iako uzorak PE-PCL-NCMA-CuO-L2 demonstrira određeni pad u mehaničkim svojstvima, kod njega su uočene izuzetna antifugalna aktivnost (inhibicija 97%) i umerena antigljivična aktivnost.

Ipak, formiranje složenog multikomponentnog sistema koji će ispuniti sve postavljene zahteve svakako predstavlja izazov, naročitu u pogledu kompatibilnosti, kako između slojeva, tako i između filera i matrice u svakom sloju. Optimalan sastav kompozitnog sloja i međusobna kompatibilnost slojeva ključno određuju krajnje performanse materijala.

4.4.3. Barijerna svojstva

Vrednosti brzine prenosa kiseonika (*oxygen transmission rate* - OTR) LDPE folije kao i LDPE folije prekrivene slojem kompozita nanoceluloza/bakar oksid su prikazane u tabeli 4.5. Rezultati ukazuju na činjenicu da OTR zavisi od sastava PCL sloja i metode sušenja NC-CuO i NCMA-CuO uzoraka. Svi pripremljeni filmovi su demonstrirali nižu vrednost OTR-a kako od LDPE-a tako i od PE-PCL filma, ukazujući na doprinos NC, NCMA i kompozita nanoceluloza/bakar oksid unutar polikaprolaktonskog sloja poboljšanu antioksidativnih svojstava.

Grupa autora je već istraživala uticaj prisutnih organsko/neorganskih filera u PCL sloju na kiseonična barijerna svojstva. Pokazali su da prisustvo magnetita inkorporiranog najpre u kazein, a zatim ceo kompleks u PCL sloj ima skoro zanemarljiv uticaj na kiseonična barijerna svojstva finalnih PE-PCL filmova [89], dok PCL sloj sa većim sadržajem magnetita u zeolitu dovodi do značajnog napretka u pogledu kiseoničnih barijernih performansi finalnih PE-PCL filmova [49]. Uzorak sa NCMA je dostigao najveći pad OTR-a. Što se tiče uzoraka sa bakar-oksikom istaloženim na NC i NCMA površinu može se izvući zaključak da procedura sušenja u izvesnoj meri utiče na OTR. Oba uzorka sa puniocem sušenim liofilizacijom pokazuju veće vrednosti OTR-a u poređenju sa odgovarajućim filmovima gde su uzorci NC-CuO i NCMA-CuO sušeni u vakuum sušnici.

Iako uzorak PE-PCL-NCMA2 demonstrira najveći pad OTR-a (skoro 30 % u poređenju sa početnim materijalom – LDPE folijom), njegova loša mehanička i antimikrobna svojstva ograničavaju potencijalnu aplikaciju ovog uzorka kao ambalažnog materijala. Uzorak PE-PCL-NCMA-CuO2 je dvoslojni multikomponentni film sa najboljim performansama ambalažnog materijala u pogledu poboljšanja mehaničkih svojstava, što se ogleda u značajnom povećanju deformacije pri lomu u poređenju sa PE-PCL uzorkom, ispoljava dobru antimikrobnu aktivnost prema Gram-negativnih i Gram

pozitivnih bakterija, kao i poboljšanje barijernih performansi u pogledu smanjenja OTR-a.

Tabela 4.5 Vrednosti stepena propustljivosti kiseonika

SAMPLE	OTR (cm ³ /m ² d)
PE	5026.5
PE-PCL	4702.5
PE-PCL-NC2	4138.7
PE-PCL-NCMA2	3569.0
PE-PCL-NC-CuO2	4302.6
PE-PCL-NCMA-CuO2	4231.2
PE-PCL-NC-CuO-L2	4478.3
PE-PCL-NCMA-CuO-L2	4377.8

5. ZAKLJUČAK

Osnovni cilj istraživanja opisanih u okviru ove disertacije je proučavanje i unapređenje svojstava konvencionalnog polimernog ambalažnog materijala – polietilena male gustine (LDPE), prevashodno radi njegove potencijalne primene u prehrambenoj industriji. Uprkos multifunkcionalnosti i mnogim dobrim svojstvima, nedostaci polimerne ambalaže su propustljivost na kiseonik, ugljen-dioksid, organske pare i vodenu paru. Povećana potražnja za novim materijalima za pakovanje hrane, unapređenih svojstava i povećane zdravstvene sigurnosti, usloвила je značajan napredak nauke o materijalima u ovoj oblasti.

U cilju poboljšanja ambalažnih materijala za pakovanje hrane razvijen je postupak nanošenje nanoceluloznih nanokompozita na PE foliju. Ispitivan je uticaj nanoceluloze, hemijski funkcionalizovane nanoceluloze anhidridom maleinske kiseline i nanoceluloze dodatno modifikovane oksidima metala (Fe_3O_4 i CuO). Sve ovo je urađeno sa ciljem da se unaprede mehanička, barijerna i antimikrobna svojstva ambalaže uz zadržavanje zdravstvene ispravnosti. Ispitivane su barijere, mehaničke i antimikrobne karakteristike hibridnog materijala polietilena niske gustine/polikaprolaktona, sa nanocelulozom i oksidima metala u PCL sloju.

Pripremljeni nanokompoziti nanoceluloza/magnetit ($\text{NC-Fe}_3\text{O}_4$) i NC modifikovana maleinskom kiselinom/magnetit ($\text{NCMA-Fe}_3\text{O}_4$) su se koristili kao fileri u različitim koncentracijama (5, 10 i 15 mas%) u polikaprolaktonskom (PCL) sloju. Dodavanje filera nije nepovoljno uticalo na inherentne osobine polimera, naročito na njegove barijerne osobine. Merenje propustljivosti kiseonika PE folije, sa slojem PCL-a u kome se nalazi magnetit na površini NC, pokazalo je poboljšanje barijernih svojstava na kiseonik. Većina ispitanih filmova debljine 9-17 μm pokazuje poboljšane barijerne osobine, a neki od njih ispunjavaju zahteve za primenom u ambalaži sa vrednostima propustljivosti na kiseonik od 10-20 $\text{cm}^3\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Izmerena propustljivost molekula kiseonika ukazuje na činjenicu da dodatak magnetita utiče na poboljšanje barijernih svojstava polikaprolaktona. Poboljšanje ovog parametra se javlja kao rezultat formiranja mikrokanala na površini između polikaprolaktona i neorganskog punioca pri nešto većem dodatku NC/magnetit kompozita PCL-u. Površinska funkcionalizacija nanoceluloze sa anhidridom maleinske kiseline je reakcija koja je obezbedila povećanje hidrofobnosti,

dobijanje optimalne interkonekcije (intenziteta međupovršinske interakcije) između polimernih lanaca i funkcionalnih grupa na površini nanoceluloze, što je rezultovalo poboljšanjem barijernih svojstva finalnog hibridnog materijala.

Dvoslojni višekomponentni hibridni film LDPE-a obloženog kompozitnim slojem baziranog na PCL-NC sa CuO je takođe detaljno ispitan u okviru ove disertacije. U cilju poboljšanja barijernih, mehaničkih i antimikrobnih svojstava LDPE, NC-CuO i NCMA-CuO kompoziti su upotrebljeni kao fileri u PCL sloju. Sprovedena je detaljna strukturna, morfološka i termička karakterizacija nanokompozitnih materijala, NC-CuO, NCMA-CuO, sušenih konvencionalno kao i procesom liofilizacije. Hibridni materijali za pakovanje PE-PCL- (NC ili NCMA) -CuO, sa koncentracijom od 0,5 mas% ili 2 mas% NC-CuO ili NCMA-CuO, su pokazali poboljšanu brzinu prenosa kiseonika (OTR) kao i značajno unapređene antimikrobne performanse. Dodatak od 2 mas% NC-CuO uzorka u PCL sloj, odnosno krajnji film PE-PCL-NC-CuO₂, uzrokuje redukciju ćelija *E. coli* od 87,8% i redukciju ćelija *C. albicans* od 81,9%. Uzorak PE-PCL-NCMA-CuO-L2 je pokazao najbolju aktivnost protiv gljivica, čak 97% redukcije *C. albicans* ukazujući time na doprinos kako anhidrida maleinske kiseline, tako i načina sušenja kompozita NCMA-CuO (liofilizacijom) pre inkorporacije u polikaprolaktonski sloj. Uzorak sa 2 mas% NCMA-CuO, PE-PCL-NCMA-CuO₂ se pokazao kao potencijalno najbolji ambalažni materijal jer je, pored dobrih antibakterijskih i antigljivičnih svojstava, uočeno i poboljšanje barijernih svojstava. Propustljivost na kiseonik je kod ovog uzorka opala za 16% u poređenju sa čistim filmom LDPE.

Istraživanja sprovedena u ovoj disertaciji doprinose boljem razumevanju hibridnih multifunkcionalnih višeslojnih materijala na bazi LDPE-a kako bi se dobili materijali sa poboljšanim barijernim, antimikrobnim i mehaničkim svojstvima. Rezultati prikazani u okviru disertacije su značajni za dobijanje novih ambalažnih materijala sa jasno definisanim performansama i omogućavaju bolji pristup u potpunom sagledavanju procesa sinteze novih materijala.

6. LITERATURA

- [1] S. Otles and B. Yalcin, "Intelligent food packaging," *LogForum* 4, 4, vol. 4, pp. 1–9, 2008.
- [2] J. Muncke, "Food Packaging Materials," 2012. [Online]. Available: <http://www.foodpackagingforum.org/food-packaging-health/food-packaging-materials>.
- [3] M. V. Ivan Vujković, Kata Galić, *Ambalaža za pakiranje namirnica*. 2007.
- [4] T. V. Duncan, "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 363, no. 1, pp. 1–24, 2011.
- [5] B. Nikolić, *Hemijsko – Tehnološko – Metalurški priručnik*. 2007.
- [6] D. R. Tobergte and S. Curtis, *Industrial Polymers*, vol. 53, no. 9. 2013.
- [7] C. Aulin, E. Karabulut, A. Tran, L. Waišgberg, and T. Lindström, "Transparent nanocellulosic multilayer thin films on polylactic acid with tunable gas barrier properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 7352–7359, 2013.
- [8] M. M. Reddy, S. Vivekanandhan, M. Misra, S. K. Bhatia, and A. K. Mohanty, "Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1653–1689, 2013.
- [9] N. Patra, J. Hladik, M. Pavlatová, J. Militký, and L. Martinová, "Investigation of plasma-induced thermal, structural and wettability changes on low density polyethylene powder," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 98, no. 8, pp. 1489–1494, 2013.
- [10] Andrew Peacock, *Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications*. .
- [11] M. L. Hallensleben and H. Chemie, "Polystyrene and Styrene Copolymers," *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, vol. 29, p. 6.5-621, 2012.
- [12] R. Sengupta *et al.*, "A Short Review on Rubber / Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties," *Engineering*, vol. 47, pp. 21–25, 2007.
- [13] A. V. B. and D. Y. Sinjagina, "Photochemical modification of polyethylene surface with aryl azides," *High Energy Chem.*, vol. 47, no. 5, pp. 237–241, 2013.
- [14] L. J. Bastarrachea, L. A. McIandsborough, M. Peleg, and J. M. Goddard, "Antimicrobial N-halamine Modified Polyethylene: Characterization, Biocidal Efficacy, Regeneration, and Stability," *J. Food Sci.*, vol. 79, no. 5, pp. 887–897, 2014.
- [15] J. Golebiewski, A. Rozanski, J. Dzwonkowski, and A. Galeski, "Low density

- polyethylene-montmorillonite nanocomposites for film blowing,” *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 2, pp. 270–286, 2008.
- [16] R. Dobrucka, “LogForum,” vol. 9, no. 2, pp. 103–110, 2013.
- [17] F. Wikström, H. Williams, K. Verghese, and S. Clune, “The influence of packaging attributes on consumer behaviour in food-packaging life cycle assessment studies - A neglected topic,” *J. Clean. Prod.*, vol. 73, pp. 100–108, 2014.
- [18] G. H. Zhou, X. L. Xu, and Y. Liu, “Preservation technologies for fresh meat - A review,” *Meat Sci.*, vol. 86, no. 1, pp. 119–128, 2010.
- [19] I. S. Arvanitoyannis and A. C. Stratakos, “Application of Modified Atmosphere Packaging and Active/Smart Technologies to Red Meat and Poultry: A Review,” *Food Bioprocess Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 1423–1446, 2012.
- [20] P. Ragaert, “Sensors in food packaging : technology and possibilities What is Pack4Food,” 2012.
- [21] G. Fuertes, I. Soto, R. Carrasco, M. Vargas, J. Sabattin, and C. Lagos, “Intelligent Packaging Systems: Sensors and Nanosensors to Monitor Food Quality and Safety,” *J. Sensors*, vol. 2016, 2016.
- [22] Y. Tu, Z. Yang, and C. Ma, “Touching tastes: The haptic perception transfer of liquid food packaging materials,” *Food Qual. Prefer.*, vol. 39, pp. 124–130, 2015.
- [23] K. B. Bijji, C. N. Ravishankar, C. O. Mohan, and T. K. Srinivasa Gopal, “Smart packaging systems for food applications: a review,” *J. Food Sci. Technol.*, vol. 52, no. 10, pp. 6125–6135, 2015.
- [24] A. Bagchi, “Intelligent Sensing and Packaging of Foods for Enhancement of Shelf life: Concepts and Applications,” *IOSR J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.*, vol. 1, no. 3, pp. 1–16, 2012.
- [25] B. Materials science and V. Award, “New Concepts for Intelligent Packaging and Transportation,” no. October 2008, pp. 1–3, 2009.
- [26] E. Hurme, S.-M. Thea, R. Ahvenainen, and T. Nielsen, “Active and intelligent packaging,” *Minimal Process. Technol. Food Ind.*, pp. 87–123, 2002.
- [27] E. Mohebi and L. Marquez, “Intelligent packaging in meat industry: An overview of existing solutions,” *J. Food Sci. Technol.*, vol. 52, no. 7, pp. 3947–3964, 2015.
- [28] J. P. Kerry, M. N. O’Grady, and S. A. Hogan, “Past, current and potential utilization of

- active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review,” *Meat Sci.*, vol. 74, pp. 113–130, 2006.
- [29] M. Galotto and P. Ulloa, “Effect of high-pressure food processing on the mass transfer properties of selected packaging materials,” *Packag. Technol. Sci.*, vol. 23, no. May, pp. 253–266, 2010.
- [30] R. Patel, J. P. Prajapati, and S. Balakrishnan, “Recent Trends in Packaging of Dairy and Food Products,” no. 2003, pp. 118–124, 2014.
- [31] A. R. Ul, “Concise Reviews / Hypotheses in Food Science Intelligent Packaging : T Package Devices.,” vol. 70, no. 1, pp. 1–10, 2005.
- [32] and A. J. P. A. Martínez-Olmos, J. Fernández-Salmerón, N. Lopez-Ruiz, A. Rivadeneyra Torres, L. F. Capitan-Vallvey, “Screen printed flexible radiofrequency identification tag for oxygen monitoring,” *Anal. Chem.*, vol. 85, no. 22, pp. 11098–11105, 2013.
- [33] D. Dainelli, N. Gontard, D. Spyropoulos, E. Zondervan-van den Beuken, and P. Tobback, “Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns,” *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 19, no. SUPPL. 1, 2008.
- [34] X. Meng, S. Kim, P. Puligundla, and S. Ko, “Carbon dioxide and oxygen gas sensors-possible application for monitoring quality, freshness, and safety of agricultural and food products with emphasis on importance of analytical signals and their transformation,” *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.*, vol. 57, no. 6, pp. 723–733, 2014.
- [35] E. Bash, *Cellulose Based Nanocomposites*. .
- [36] A. Rešček, Z. Katančić, L. Kratofil Krehula, M. Ščetar, Z. Hrnjak-Murđić, and K. Galić, “Development of Double-Layered PE/PCL Films for Food Packaging Modified with Zeolite and Magnetite Nanoparticles,” *Adv. Polym. Technol.*, vol. 0, no. 0, pp. 1–6, 2016.
- [37] P. Puligundla, J. Jung, and S. Ko, “Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications,” *Food Control*, vol. 25, no. 1, pp. 328–333, 2012.
- [38] A. Saxena, “Nanocomposites based on nanocellulose whiskers,” p. 182, 2013.
- [39] J. Nikkola, “Smart multifunctional hybrid coatings with adjustable permeability for migration barriers,” in *Smart Composite Coatings and Membranes: Transport, Structural, Environmental and Energy Applications*, Elsevier Ltd, 2015, pp. 351–370.
- [40] J.-S. Park, H. Chae, H. K. Chung, and S. I. Lee, “Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 3, p. 34001, 2011.

- [41] L. H. Ledenbach and R. T. Marshall, "Microbiological Spoilage of Dairy Products," in *Compendium of the Microbiological Spoilage of Foods and Beverages*, W. H. Sperber and M. P. Doyle, Eds. LLC: Springer Science & Business Media, 2010, pp. 41–67.
- [42] N. S. Sangaj and V. C. Malshe, "Permeability of polymers in protective organic coatings," *Prog. Org. Coatings*, vol. 50, no. 1, pp. 28–39, 2004.
- [43] M. Ulbricht, "Advanced functional polymer membranes," *Polymer (Guildf)*, vol. 47, no. 7, pp. 2217–2262, 2006.
- [44] M. Stamm, *Polymer surfaces and interfaces - characterization, modification and applications. Chapter 11 Grafting on solid surfaces: "grafting to" and "grafting from" methods*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2008.
- [45] C. J. Weber, V. Haugaard, R. Festersen, and G. Bertelsen, "Production and applications of biobased packaging materials for the food industry Production and applications of biobased packaging materials for the food industry," *Food Addit. Contam.*, vol. 19, no. January 2013, pp. 172–177, 2002.
- [46] S. Theapsak, A. Watthanaphanit, and R. Rujiravanit, "Preparation of chitosan-coated polyethylene packaging films by DBD plasma treatment," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 5, pp. 2474–2482, 2012.
- [47] V. P. Dhende, S. Samanta, D. M. Jones, I. R. Hardin, and J. Locklin, "One-step photochemical synthesis of permanent, nonleaching, ultrathin antimicrobial coatings for textiles and plastics," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 8, pp. 2830–2837, 2011.
- [48] A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, "Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 18, no. 2, pp. 84–95, 2007.
- [49] A. Rešček, L. Kratožil Krehula, Z. Katančić, and Z. Hrnjak-Murgić, "Active Bilayer PE/PCL Films for Food Packaging Modified with Zinc Oxide and Casein," *Croat. Chem. Acta*, vol. 88, no. 4, pp. 461–473, 2015.
- [50] A. Dufresne, "Nanocellulose: A new ageless bionanomaterial," *Mater. Today*, vol. 16, no. 6, pp. 220–227, 2013.
- [51] S. J. Eichhorn *et al.*, *Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites*, vol. 45, no. 1. 2010.
- [52] P. Gatenholm and D. Klemm, "Bacterial Nanocellulose as a Renewable Material for Biomedical Applications," *MRS Bull.*, vol. 35, no. 3, pp. 208–213, Mar. 2010.

- [53] Y. Habibi, L. A. Lucia, and O. J. Rojas, "Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 6, pp. 3479–3500, Jun. 2010.
- [54] I. Sir?? and D. Plackett, "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review," *Cellulose*, vol. 17, no. 3. pp. 459–494, 2010.
- [55] S. J. Eichhorn, "Cellulose nanowhiskers: promising materials for advanced applications," *Soft Matter*, vol. 7, no. 2, p. 303, 2011.
- [56] D. Fengel and G. Wegener, *Wood, Chemistry, Ultrastucture, Reactions*. New York: Walter de Gruyter, 1983.
- [57] K. H. and W. G. A. D. French, N. R. Bertoniere, R. M. Brown, H. Chanzy, D. Gray, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology," A. Seidel, Ed. John Wiley & Sons, Inc, 2004, pp. 360 – 394.
- [58] C. H. Haigler, "Biosynthesis and biodegradation of hemicelluloses," *Prog. Ind. Microbiol.*, vol. 33, no. C, pp. 33–70, 1995.
- [59] R. E. Williamson, J. E. Burn, and C. H. Hocart, "Towards the mechanism of cellulose synthesis," *Trends in Plant Science*, vol. 7, no. 10. pp. 461–467, 2002.
- [60] J. F. V. Vincent, "Survival of the cheapest," *Mater. Today*, vol. 5, no. 12, pp. 28–41, 2002.
- [61] R. M. J. Brown, "The Biosynthesis of Cellulose," *J. Macromol. Sci. Part A - Chem. Pure Appl. Chem.*, vol. A33, no. 10, pp. 1345–1373, 1996.
- [62] A. Najam, "The Four-C's of Third Sector– Government Relations," *Nonprofit Manag. Leadersh.*, vol. 10, no. 4, pp. 375–396, 2000.
- [63] P. B. Filson, B. E. Dawson-Andoh, and D. Schwegler-Berry, "Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp," *Green Chem.*, vol. 11, no. 11, p. 1808, 2009.
- [64] B. G. Rånby, "Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles," *Acta Chem. Scand.*, vol. 3. pp. 649–650, 1949.
- [65] S. Pirani and R. Hashaikeh, "Nanocrystalline cellulose extraction process and utilization of the byproduct for biofuels production," in *Carbohydrate Polymers*, 2013, vol. 93, no. 1, pp. 357–363.
- [66] H. Håkansson and P. Ahlgren, "Acid hydrolysis of some industrial pulps: Effect of hydrolysis conditions and raw material," *Cellulose*, vol. 12, no. 2. pp. 177–183, 2005.
- [67] Z. Lu, L. Fan, H. Zheng, Q. Lu, Y. Liao, and B. Huang, "Preparation, characterization and

- optimization of nanocellulose whiskers by simultaneously ultrasonic wave and microwave assisted,” *Bioresour. Technol.*, vol. 146, pp. 82–88, 2013.
- [68] N. S. Çetin *et al.*, “Acetylation of cellulose nanowhiskers with vinyl acetate under moderate conditions,” *Macromol. Biosci.*, vol. 9, no. 10, pp. 997–1003, Oct. 2009.
- [69] D. Le Corre, J. Bras, and A. Dufresne, “Starch nanoparticles: A review,” *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 5, pp. 1139–1153, 2010.
- [70] A. Dufresne, “Processing of polymer nanocomposites reinforced with polysaccharide nanocrystals,” *Molecules*, vol. 15, no. 6, pp. 4111–4128, Jun. 2010.
- [71] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites*, vol. 40, no. 7, 2011.
- [72] Y. Habibi, H. Chanzy, and M. R. Vignon, “TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers,” *Cellulose*, vol. 13, no. 6, pp. 679–687, 2006.
- [73] A. Pei, Q. Zhou, and L. A. Berglund, “Functionalized cellulose nanocrystals as biobased nucleation agents in poly(l-lactide) (PLLA) - Crystallization and mechanical property effects,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 5, pp. 815–821, 2010.
- [74] Y. Habibi and A. Dufresne, “Highly filled bionanocomposites from functionalized polysaccharide nanocrystals,” *Biomacromolecules*, vol. 9, no. 7, pp. 1974–1980, Jul. 2008.
- [75] A. L. Goffin *et al.*, “Poly(ϵ -caprolactone) based nanocomposites reinforced by surface-grafted cellulose nanowhiskers via extrusion processing: Morphology, rheology, and thermo-mechanical properties,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 52, no. 7, pp. 1532–1538, 2011.
- [76] J. Yi, Q. Xu, X. Zhang, and H. Zhang, “Temperature-induced chiral nematic phase changes of suspensions of poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted cellulose nanocrystals,” *Cellulose*, vol. 16, no. 6, pp. 989–997, Dec. 2009.
- [77] J. O. Zoppe *et al.*, “Poly(N -isopropylacrylamide) brushes grafted from cellulose nanocrystals via surface-initiated single-electron transfer living radical polymerization,” *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 10, pp. 2683–2691, Oct. 2010.
- [78] K. G. Nair, A. Dufresne, A. Gandini, and M. N. Belgacem, “Crab Shell Chitin Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites . 3 . Effect of Chemical Modification of Chitin Whiskers Crab Shell Chitin Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites,” *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 6, pp. 1835–1842, 2003.
- [79] L. Feng, Z. Zhou, A. Dufresne, J. Huang, M. Wei, and L. An, “Structure and properties of

- new thermoforming bionanocomposites based on chitin whisker-graft-polycaprolactone,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 112, no. 5, pp. 2830–2837, 2009.
- [80] Y. Habibi, “Key advances in the chemical modification of nanocelluloses,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 5, pp. 1519–1542, 2014.
- [81] M. Ozdemir and J. D. Floros, “Active Food Packaging Technologies,” *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 44, no. 3, pp. 185–193, 2004.
- [82] S. Alix *et al.*, “Active pseudo-multilayered films from polycaprolactone and starch based matrix for food-packaging applications,” vol. 49, pp. 1234–1242, 2013.
- [83] A. Arora and G. W. Padua, “Review: Nanocomposites in food packaging,” *Journal of Food Science*, vol. 75, no. 1, pp. 43–49, 2010.
- [84] C. Silvestre, D. Duraccio, and S. Cimmino, “Progress in Polymer Science Food packaging based on polymer nanomaterials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 36, no. 12, pp. 1766–1782, 2011.
- [85] H. M. C. De Azeredo, “Nanocomposites for food packaging applications,” *Food Research International*, vol. 42, no. 9, Elsevier Ltd, pp. 1240–1253, 2009.
- [86] A. Llorens, E. Lloret, P. A. Picouet, R. Trbojevich, and A. Fernandez, “Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging,” *Trends in Food Science and Technology*, vol. 24, no. 1, Elsevier Ltd, pp. 19–29, 2012.
- [87] J.-W. W. Rhim, H.-M. M. Park, and C.-S. S. Ha, “Bio-nanocomposites for food packaging applications,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 10–11, pp. 1629–1652, 2013.
- [88] M. Palomba, G. Carotenuto, L. Cristino, M. A. Di Grazia, F. Nicolais, and S. De Nicola, “Activity of antimicrobial silver polystyrene nanocomposites,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012.
- [89] A. Rešček, M. Ščetar, Z. Hrnjak-Murgić, N. Dimitrov, and K. Galić, “Polyethylene/polycaprolactone nanocomposite films for food packaging modified with magnetite and casein: oxygen barrier, mechanical and thermal properties,” *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 2559, no. July, p. 03602559.2016.1163606, 2016.
- [90] M. Dekker, “Polycaprolactone and its copolymers,” in *Biodegradable Polymers as Drug Delivery Systems*, M. Chasin and R. Langer, Eds. New York: Marcel Dekker, 1990, pp. 71–120.
- [91] R. Chandra and R. Rustgi, “Biodegradable Polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 23, no. 97, pp. 1273–1335, 1998.

- [92] M. Okada, "Chemical syntheses of biodegradable polymers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 1, pp. 87–133, 2002.
- [93] L. S. Nair and C. T. Laurencin, "Biodegradable polymers as biomaterials," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 762–798, 2007.
- [94] S. Abdolmohammadi, S. Siyamak, N. A. Ibrahim, W. Zin, and W. Yunus, "Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polycaprolactone / Chitosan Blend by Calcium Carbonate Nanoparticles," pp. 4508–4522, 2012.
- [95] A. Luciani, V. Coccoli, S. Orsi, L. Ambrosio, and P. A. Netti, "PCL microspheres based functional scaffolds by bottom-up approach with predefined microstructural properties and release profiles," *Biomaterials*, vol. 29, no. 36, pp. 4800–4807, 2008.
- [96] K. H. Lee, H. Y. Kim, M. S. Khil, Y. M. Ra, and D. R. Lee, "Characterization of nanostructured poly([var epsilon]-caprolactone) nonwoven mats via electrospinning," *Polymer (Guildf.)*, vol. 44, no. 4, pp. 1287–1294, 2003.
- [97] C. Marrazzo, E. Di Maio, and S. Iannace, "Conventional and Nanometric Nucleating Agents in Poly(ϵ -caprolactone) Foaming: Crystals vs. Bubbles Nucleation," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 48, pp. 336–344, 2008.
- [98] H. Huang, S. Oizumi, N. Kojima, T. Niino, and Y. Sakai, "Avidin-biotin binding-based cell seeding and perfusion culture of liver-derived cells in a porous scaffold with a three-dimensional interconnected flow-channel network," *Biomaterials*, vol. 28, no. 26, pp. 3815–3823, 2007.
- [99] I. Zein, D. Hutmacher, K. Tan, and S. Teoh, "Fused deposition modeling of novel scaffold architectures for tissue engineering applications," *Biomaterials*, vol. 23, no. 4, pp. 1169–1185, 2002.
- [100] M. A. Woodruff and D. W. Hutmacher, "The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 35, no. 10, pp. 1217–1256, 2010.
- [101] F. Van Natta, J. H. Hill, and W. H. Carothers, "Studies of Polymerization and Ring Formation. XXII.1 ϵ -Caprolactone and its Polymers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 56, no. 2, pp. 455–457, 2002.
- [102] J. Sierra, J. Palacios, and E. Vivaldo-Lima, "Journal of Macromolecular Science , Part A Pure and Applied Chemistry Effect of Microwave Activation on Polymerization Rate and Molecular Weight Development in Emulsion Polymerization of Methyl Methacrylate," *J.*

- Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.*, vol. 43, no. 3, pp. 589–600, 2006.
- [103] S. J. Huang, “Biodegradable Polymers for Biomedical Applications,” *Handb. Polym. Chem.*, vol. 19, p. 663 702, 2005.
- [104] O. Coulembier, P. Dege, J. L. Hedrick, and P. Dubois, “From controlled ring-opening polymerization to biodegradable aliphatic polyester: Especially poly(malic acid) derivatives,” *Progress in Polymer Science (Oxford)*, vol. 31, no. 8. pp. 723–747, 2006.
- [105] P. Alexy, P. Bugaj, A. Nahálková, and J. Feranc, “Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone , starch and polyhydroxybutyrate,” vol. 1, no. 1, pp. 301–308, 2008.
- [106] J. V. Koleske, “Blends Containing Poly(ϵ -caprolactone) and Related Polymers,” in *Polymer Blends*, vol. 2, New York: Academic Press Inc., 1978, pp. 369–389.
- [107] M. Vert, “Degradable and bioresorbable polymers in surgery and in pharmacology: Beliefs and facts,” in *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009, vol. 20, no. 2, pp. 437–446.
- [108] R. M. Ginde and R. K. Gupta, “In vitro chemical degradation of poly(glycolic acid) pellets and fibers,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 33, no. 7, pp. 2411–2429, 1987.
- [109] A. Gopferich, D. Karydas, and R. Langer, “Predicting drug-release from cylindrical polyanhydride matrix discs,” *Eur J Pharm Biopharm*, vol. 41, pp. 81–87, 1995.
- [110] J. Bergsma, “Late degradation tissue response to poly(L-lactide) bone plates and screws,” *Biomaterials*, vol. 16, no. 1, pp. 25–31, 1995.
- [111] D. Bondeson, A. Mathew, and K. Oksman, “Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis,” *Cellulose*, vol. 13, no. 2, pp. 171–180, 2006.
- [112] D. Y. Kim, Y. Nishiyama, and S. Kuga, “Surface acetylation of bacterial cellulose,” *Cellulose*, vol. 9, no. 3–4, pp. 361–367, 2002.
- [113] T. S. Anirudhan and S. R. Rejeena, “Poly(methacrylic acid-co-vinyl sulfonic acid)-grafted-magnetite/ nanocellulose superabsorbent composite for the selective recovery and separation of immunoglobulin from aqueous solutions,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 119, pp. 82–93, 2013.
- [114] S. Anandan, G. J. Lee, and J. J. Wu, “Sonochemical synthesis of CuO nanostructures with different morphology,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 19, no. 3, pp. 682–686, 2012.

- [115] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, and J. Bras, "Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review," *Carbohydr. Polym.*, vol. 90, no. 2, pp. 735–764, 2012.
- [116] L.-J. Zhou *et al.*, "Facile synthesis of highly stable and porous Cu₂O/CuO cubes with enhanced gas sensing properties," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 188, pp. 533–539, 2013.
- [117] G. D. Vuković *et al.*, "Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes," *Chem. Eng. J.*, vol. 173, no. 3, pp. 855–865, 2011.
- [118] W. Wang, Z. Cai, J. Yu, and Z. Xia, "Changes in Composition, Structure, and Properties of Jute Fibers after Chemical Treatments," *fibers Polym.*, vol. 10, no. 6, pp. 776–780, 2009.
- [119] Y. Peng, D. J. Gardner, Y. Han, A. Kiziltas, Z. Cai, and M. a. Tshabalala, "Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: Thermostability and crystallinity," *Cellulose*, vol. 20, no. 5, pp. 2379–2392, Oct. 2013.
- [120] D. Klemm *et al.*, "Nanocelluloses: A new family of nature-based materials," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 50, no. 24, pp. 5438–5466, 2011.
- [121] A. C. Small and J. H. Johnston, "Novel hybrid materials of magnetic nanoparticles and cellulose fibers," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, no. 1, pp. 122–126, 2009.
- [122] M. J. Richardson, J. H. Johnston, and T. Borrmann, "Electronic properties of intrinsically conducting polymer-cellulose based composites," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 6, no. 3, pp. 462–465, 2006.
- [123] C. Aulin *et al.*, "Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures - Their surface properties and interaction with water," *Langmuir*, vol. 25, no. 13, pp. 7675–7685, 2009.
- [124] K. Syverud and P. Stenius, "Strength and barrier properties of MFC films," *Cellulose*, vol. 16, no. 1, pp. 75–85, 2009.
- [125] G. Rodionova and G. Ø. Lenes, Marianne Eriksen Øyvind, "Surface chemical modification of microfibrillated cellulose: Improvement of barrier properties for packaging applications," *Cellulose*, vol. 18, no. 1, pp. 127–134, 2011.
- [126] R. T. Parry, *Principles and applications of modified atmosphere packaging of foods*. Suffolk: Chapman & Hall, 1993.

- [127] A. Fendler, M. P. Villanueva, E. Gimenez, and J. M. Lagarón, "Characterization of the barrier properties of composites of HDPE and purified cellulose fibers," *Cellulose*, vol. 14, no. 5, pp. 427–438, 2007.
- [128] N. Dordević *et al.*, "A study of the barrier properties of polyethylene coated with a nanocellulose/magnetite composite film," *J. Serbian Chem. Soc.*, vol. 81, no. 5, pp. 589–605, 2016.
- [129] L. Chen *et al.*, "Continuous shape- and spectroscopy-tuning of hematite nanocrystals," *Inorg. Chem.*, vol. 49, no. 18, pp. 8411–8420, 2010.
- [130] C. Yang, F. Xiao, J. Wang, and X. Su, "3D flower- and 2D sheet-like CuO nanostructures: Microwave-assisted synthesis and application in gas sensors," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 207, no. Part A, pp. 177–185, 2015.
- [131] H. Siddiqui, M. S. Qureshi, and F. Z. Haque, "Surfactant assisted wet chemical synthesis of copper oxide (CuO) nanostructures and their spectroscopic analysis," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 5, pp. 2740–2747, 2016.
- [132] P. Dhar, A. Kumar, and V. Katiyar, "Magnetic Cellulose Nanocrystal Based Anisotropic Polylactic Acid Nanocomposite Films: Influence on Electrical, Magnetic, Thermal, and Mechanical Properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 28, pp. 18393–18409, 2016.
- [133] A. E. Lewandowska and S. J. Eichhorn, "Quantification of the degree of mixing of cellulose nanocrystals in thermoplastics using Raman spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, no. February, 2016.
- [134] J. H. Wiley and R. H. Atalla, "Band Assignments in the Raman Spectra of Celluloses," *Carbohydr. Res.*, vol. 160, no. 226, pp. 113–129, 1987.
- [135] A. E. Lewandowska, C. Soutis, L. Savage, and S. J. Eichhorn, "Carbon fibres with ordered graphitic-like aggregate structures from a regenerated cellulose fibre precursor," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 116, pp. 50–57, 2015.
- [136] N. Gierlinger, M. Schwanninger, A. Reinecke, and I. Burgert, "Molecular changes during tensile deformation of single wood fibers followed by Raman microscopy," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 7, pp. 2077–2081, 2006.
- [137] J. C. Irwin, J. Chrzanowski, T. Wei, D. J. Lockwood, and A. Wold, "Raman scattering from single crystals of cupric oxide," *Phys. C Supercond.*, vol. 166, no. 5, pp. 456–464, 1990.

- [138] M. A. Dar, Q. Ahsanulhaq, Y. S. Kim, J. M. Sohn, W. B. Kim, and H. S. Shin, "Versatile synthesis of rectangular shaped nanobat-like CuO nanostructures by hydrothermal method; structural properties and growth mechanism," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 12, pp. 6279–6284, 2009.
- [139] Y. Habibi, W. K. El-Zawawy, M. M. Ibrahim, and A. Dufresne, "Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 68, no. 7–8, pp. 1877–1885, 2008.

BIOGRAFIJA

Nenad Đorđević je rođen 05.05.1974. godine u Pirotu, Srbija, gde je završio osnovno obrazovanje i Gimnaziju. Osnovne studije na Tehnološko metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, upisao je 1993/1994 i uspešno završio sa prosečnom ocenom 8,46. Diplomski rad pod nazivom "Kvalitet otiska kao element zaštite dokumenata i novčanica od falsifikata " odbranio je 2002. godine na Katedri za Grafičko inženjerstvo sa ocenom 10.

Doktorske studije je upisao školske 2009/10. na Tehnološko–metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo materijala. U okviru doktorskih studija, položio je sve ispite, sa prosečnom ocenom 9,7. Završni ispit (pristupni rad za izradu doktorske disertacije) odbranio je u oktobru 2014. godine sa ocenom 10,0.

Nenad Đorđević je kao koautor i autor do sada učestvovao u izradi i publikaciji ukupno 2 rada i 9 naučnih saopštenja, od toga 1 rad je objavljen u istaknutom međunarodnom časopisu (M22 – 1 rad) , 1 rad u časopisu međunarodnog značaja (M23 – 1 rad) i 9 naučnih saopštenja u zbornicima radova sa međunarodnih (5) i nacionalnih skupova (4). Iz oblasti istraživanja kojoj pripada predložena tema doktorske disertacije, kandidat je koautor 2 naučna rada objavljenih u časopisima međunarodnog značaja (oznaka grupe **M20**: vrsta rezultata **M22** – 1rad, vrsta rezultata **M23** – 1rad) i 2 saopštenja na skupovima međunarodnog značaja (oznaka grupe **M30**: vrsta rezultata **M34** – 2rada).

Nenad Đorđević je zaposlen u Visokoj školi strukovnih studija Beogradska Politehnika na katedri za Grafičku tehnologiju u Beogradu kao stručni saradnik od 2006 godine i već jedanaest godina radi na predmetima Grafička tehnologija, Osnove grafičke proizvodnje, Priprema za štampu, Materijali i Slog.

Spisak objavljenih radova i saopštenja

Kategorija M22:

1. **Đorđević N.**, Marinković A. D., Živković P., Kovačević V.D., Dimitrijević S., Kokol V., Uskoković P. S.: *Improving the packaging performance of low-density*

polyethylene with PCL/nanocellulose/copper(II)oxide barrier layer; Journal Science of Sintering, 2017, is accepted for publication

Kategorija M₂₃:

1. **Dorđević N.**, Marinković A. D., Nikolić J. B., Drmanić S. Ž, Rančić M., Brković D. V., Uskoković P. S.: *A study of the barrier properties of polyethylene coated with nanocellulose/magnetite composite film*; Journal of the Serbian Chemical Society, 2016, 81(5), 589-605, doi: 10.2298/JSC151217019D

Zbornici međunarodnih naučnih skupova

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini - M₃₃

1. Stamenović M., Brkić D., **Dorđević N.**, Drmanić S., Putić S.: *Development of method for obtaining recycled glass fibers from grp composite material*, XXIII International Conference "Ecological truth", Eco-Ist 15, June 2015, University of Belgrade-Technical Faculty in Bor, Kopaonik, Serbia, pp. 121-127. Proceedings, ISBN 978-86-6305-032-7.
2. Brkić D., **Dorđević N.**, Stamenović M., Putić S.: *Obtaining and characterization of modified nanocellulose by FTIR spectroscopy and TGA*, XXIII International Conference "Ecological truth", June 2015, Eco-Ist 15, University of Belgrade-Technical Faculty in Bor, Kopaonik, Serbia, pp. 164-170. Proceedings, ISBN 978-86-6305-032-7.
3. Nenad Dorđević, Ivana Stojiljković, **Milica Rančić**, Petar Uskoković, Aleksandar D. Marinković, „*Barrier properties of films based on nanocellulose*“, 5th International Conference „Economics and Management-Based on New Technologies“ EMoNT 2015, 18-21 June 2015, Vrnjačka Banja, Serbia.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu- M₃₄

1. **Dorđević N.**, Marinković A., Stamenović M., Putić S.: *Characterization of modified nanocellulose*, International Conference "Biopolymer materials and engineering" BiMatE, April 2015, Polymer Technology College, Slovenj Gradec, Slovenia, p. 73. Proceedings of the Conference Biopolymer Materials and Engineering (e-book) ISBN 978-961-6792-09-7.
2. **Dorđević N.**, Marinković A., Stamenović M., Putić S.: *Determination of acid value and micromechanical analysis of modified nanocellulose*, International

Conference "Biopolymer materials and engineering" BiMatE, April 2015, Polymer Technology College, Slovenj Gradec, Slovenia, p. 95. Proceedings of the Conference Biopolymer Materials and Engineering (e-book) ISBN 978-961-6792-09-7.

3. Stamenović M., Brkić D., **Dorđević N.**, Putić S.: *Life cycle of biodegradable polymers and their impact on the environment*, International "Biopolymer materials and engineering" BiMatE, April 2015, Polymer Technology College, Slovenj Gradec, Slovenia, p. 103. Proceedings of the Conference Biopolymer Materials and Engineering (e-book) ISBN 978-961-6792-09-7.

Zbornici nacionalnih naučnih skupova

Saopštenja sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini – M₆₃

1. Rusmirović J., Božić A., **Dorđević N.**, Brkić D., Stamenović M., Milošević M., Striković Z.: *Fizičko-mehanička svojstva nanokompozitnih materijala baziranih na otpadnom PET-u i nanočesticama SiO₂*, Decembar 2015, Naučno-stručni skup POLITEHNIKA 2015, Zbornik radova, Beogradska politehnika, Beograd, pp. 249-255. CD ROM ISBN 978-86-7498-064-4
2. Božić A., Rusmirović J., Brkić D., **Dorđević N.**, Stamenović M., Milošević M.: *Sinteza dispergatora (di-alkil tereftalata) za primenu u proizvodnji pigmentnih pasta*, Decembar 2015, Naučno-stručni skup POLITEHNIKA 2015, Zbornik radova, Beogradska politehnika, Beograd, pp. 256-261. CD ROM ISBN 978-86-7498-064-4
3. **Dorđević N.**, Božić A., Brkić D., Stamenović M., Rusmirović J., Striković Z.: *Sinteza alkiltereftalata iz otpadnog PET-a za zamenu fenolnog fragmenta pri proizvodnji fenol-formaldehidnih smola*, Decembar 2015, Naučno-stručni skup POLITEHNIKA 2015, Zbornik radova, Beogradska politehnika, Beograd, pp. 262-267. CD ROM ISBN 978-86-7498-064-4
4. Striković Z., Božić A., Rusmirović J., **Dorđević N.**, Daničić I., Nikolić J.: *Tehnologije proizvodnje vezivnih materijala na bazi otpadnog PET-a za kompaktiranje ugljane prašine i biomase*, Decembar 2015, Naučno-stručni skup POLITEHNIKA 2015, Zbornik radova, Beogradska politehnika, Beograd, pp. 320-324. CD ROM ISBN 978-86-7498-064-4

Изјава о ауторству

Потписани: Ненад Ђорђевић

Број индекса: 4041/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

„Примена модификоване наноцелулозе за побољшање својстава вишеслојних филмова на бази полиетилена мале густине“

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанта

У Београду, 30.06.2017. године

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Ненад Ђорђевић

Број индекса: 4041/2009

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада „Примена модификоване наноцелулозе за побољшање својстава вишеслојних филмова на бази полиетилена мале густине“

Ментор др Петар Ускоковић, редовни професор

Потписани Ненад Ђорђевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанта

У Београду, 30.06.2017. године

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Примена модификоване наноцелулозе за побољшање својстава вишеслојних филмова на бази полиетилена мале густине“

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанта

У Београду, 30.06.2017. године

1. Ауторство - Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавања, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.