

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

DIPLOMSKI STUDIJ

AMBALAŽNI POLIMERNI MATERIJALI

Izv. prof. dr. sc. Zvonimir Katančić
katancic@fkit.unizg.hr

Ambalažni materijali - svojstva

- Ambalažni materijal (AM) - osnovni element za izradu ambalaže
- Svojstva AM neophodna za funkciju zaštite
 - Mehanička
 - Fizikalna
 - Kemijska
 - Tehnološka svojstva
 - Niski troškovi proizvodnje ambalaže

Mehanička svojstva

- Mjera otpora materijala prema deformaciji i oštećenjima pod utjecajem djelovanja mehaničkih sila.
- Najvažnija mehanička svojstva materijal su:
 - **Čvrstoća** (na razvlačenje, na tlačenje, savijanje, **probijanje**) - mjera otpora materijala na kidanje/lom pod utjecajem sile
 - **Tvrdoća** - mjera otpora materijal prema prodiranju nekog drugog tijela
 - **Otpornost na habanje** - mjera otpornosti na oštećenja površine materijala habanjem (uzastopno mehaničko trenje površine)
 - **Žilavost** - mjera otpornosti materijala na lom uslijed udara
 - **Elastičnost** - mjera povratne deformacije materijala, da ne dođe do loma već samo do deformacije (istezanja) materijala, a nakon prestanka djelovanja sile materijal se vraća u prvobitni oblik

Mehanička svojstva



- **Kruti** polimerni materijali
 - **velika tvrdoća** - tvrdi na utisak
 - **veliki otpor na habanje** - čvrste, glatke površine
 - **velika čvrstoća** - kruti (lomljivi), nisu žilavi
 - **niska žilavost** - lako se lome pri udaru
- **Fleksibilni** polimerni materijali
 - **visoka fleksibilnost** - materijal lako poprima različit oblik i ponovo se vraća u prethodno stanje
 - **niska čvrstoća** - lako se kidaju već pri malim naprezanjima
 - **vrlo mala savojna čvrstoća** - lako poprimaju različit oblik
- Mehanička nepropusnost - ambalaža ne smije se kidati/ pucati → gubitak robe ili njezinih sastojaka

Fizikalna svojstva



- **Gustoća** - niska gustoća materijala je dobro svojstvo jer ambalaža je lagana, ne povećava značajno masu zapakirane robe tijekom transporta
- **Optička svojstva**
 - **dobra** propusnost svjetla - prozirna ambalaža, izgled stakla
 - **loša** propusnost svjetla - neprozirna ambalaža, dobro za robe osjetljive na svjetlo
- **Toplinska svojstva**
 - **Toplinska vodljivost materijala**
 - **dobra** - pogodni za robe koje treba toplinski obraditi, za robe koje se steriliziraju
 - **loša** - pogodno za robe kod kojih izmjena topline s okolinom oštećuje robu

Fizikalna svojstva

➤ Toplinska svojstva

- **Toplinska postojanost**
- Generalno polimerni materijali imaju lošu postojanost na visokim temperaturama (razgradnja većine počinje $>200-250\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- Važna je toplinska postojanost AM da kod povišenja temperature ne reagira s robom i ostaje nepromijenjenih svojstva
- Polimerni materijali se ne smiju koristiti kao ambalaža niti **iznad temperatura bliskih talištu**
- Npr. Polietilen niske gustoće (LDPE) $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, polietilen visoke gustoće (HDPE) $120\text{ }^{\circ}\text{C}$

Kemijska postojanost

- Postojanost materijala pod utjecajem topline, svjetla, vlage, zraka - važno je da ne dolazi do promjene kvalitete
- **Vanjska površina ambalaže** - kontakt s okolinom mora ostati postojana na vanjske utjecaje (hrđa, plijesan)
- **Unutrašnja površina ambalaže** - kontakt s robom mora ostati postojana na utjecaj robe (kiseline, lužine, hrana,...)
- AM za pakiranje hrane
 - Netoksičan
 - Neutralnog okusa i mirisa



Kemijska svojstva

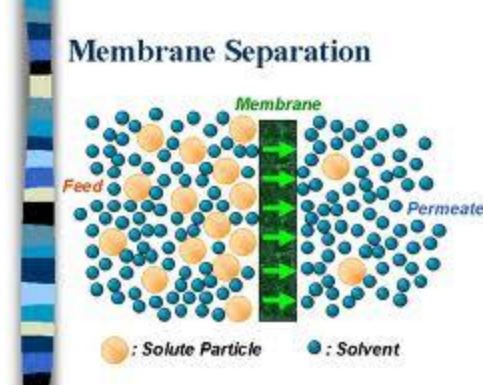
- **Postojanost/starenje** - otpornost na toplinu, svjetlo, kemikalije
- **Barijerna svojstva** - relativno **niska** propusnost na plinove i pare - svojstvo permeabilnosti je kad dolazi do **difuzije tvari**: atoma, molekula, plinovi, tekućine, arome kroz polimerni film
- **Fiziološka svojstva** - otpuštanje ili adsorpcija tvari
- **Funkcionalna svojstva** - antimikrobna, ...



Kemijska svojstva

➤ Starenje

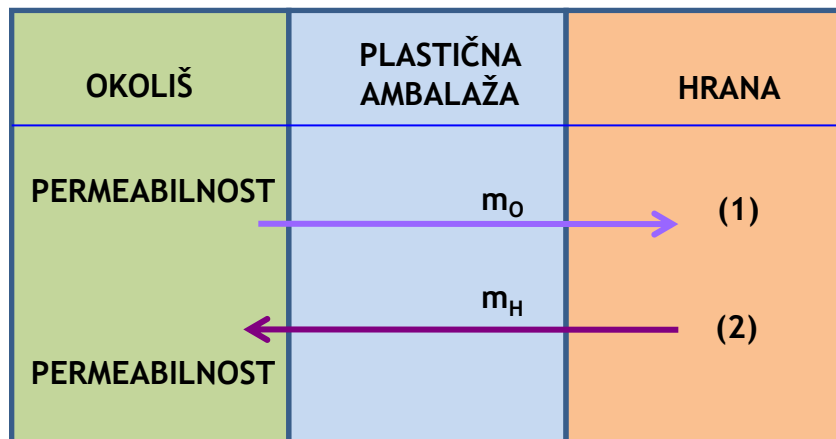
- **povećano** uslijed utjecaja atmosferskih uvjeta (svjetla i topline) uz prisutnost O_2 , materijal je podložen oksidaciji i degradaciji, a posljedica je promjena fizikalnih i mehaničkih svojstva
- **povećana razgradnja** pri povišenim temperaturama iznad 200-250 °C
- **jako dobra postojanost** prema kiselinama i lužina



➤ Barijerna svojstva

- Definiraju koncentraciju tvari koja prelazi kroz membranu (polimerni film)
- Kod ambalažnih polimernih materijala razmatra se proces:
 - permeacija - difuzija jednostavnih plinova (H_2 , O_2 , CO_2 , zrak,...) kroz tanki polimerni sloj (kod filmova za pakiranje)
 - permeacija - difuzija organskih para te kapljevina (važno u primjeni plastičnih boca i kontejnera)
- Navedeni procesi iznimno važni su kod pakiranja hrane
- Permeabilnost (propusnost) filmova značajno utječe na vijek trajanja proizvoda - jer proizvod može dobiti ili izgubiti sastojke ili ostvariti neželjene kemijske reakcije s propusnim tvarima
- Određuje se propusnost na O_2 , CO_2 , H_2O , arome, masti, organske kiseline

- Gubitak vode i ugljičnog dioksida, upijanje vlage kod suhih proizvoda ili oksidacija proizvoda osjetljivih na kisik imaju utjecaj na trajnost i kvalitetu proizvoda



m_o = prijenos tvari iz okoliša kroz ambalažu u hranu

m_H = prijenos tvari iz hrane kroz ambalažu u okoliš

- Nepovoljni utjecaji na hranu
- Kvarenje hrane i/ili smanjenje kvalitete hrane

(1) Oksidacija - propusnost na O_2

- Mikrobni rast
- Rast plijesni
- Promjena okusa i mirisa

(2) Dehidratacija i dekarbonacija - propusnost na H_2O i CO_2

- Promjena okusa i mirisa
- Gubitak intenziteta arome
- Razvoj neuravnoteženih oblika mirisa i okusa hrane
- Oštećenja na ambalaži

- Druge posljedice propusnosti su prijelaz tvari koji se **prenose zrakom (kontaminacija)** ili sastojaka koji utječu na proizvod, što može uzrokovati gubitak okusa ili mirisa

- **Prijenos** plinovitih tvari kroz polimerni film odvija se **molekulskom difuzijom** (molekule se gibaju uslijed gradijenta koncentracije) i u izotropnim sustavima pri konstantnom tlaku i temperaturi to gibanje opisuje se Fickovim zakonima
- Prema **I. Fickovom zakonu** količina tvari (**m**) koja **difundira** u jedinici vremena (**t**) kroz jediničnu površinu (**A**) direktno je proporcionalna gradijentu koncentracije (**c**), a obrnuto proporcionalna debljini polimernog filma (**x**)

$$F = \frac{dm}{dt} = DA \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

F = **brzina difuzije tvari** (dm/dt) **po jedinici površine**

c = koncentracija tvari

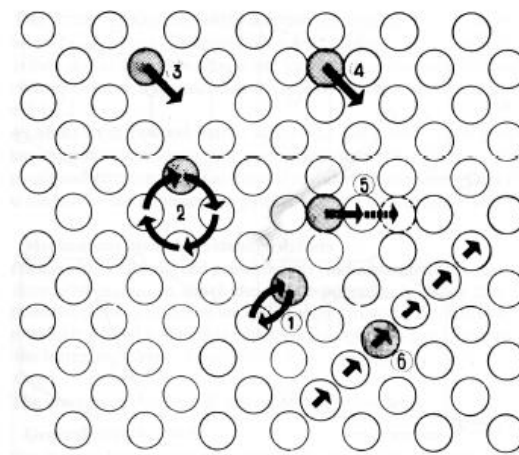
A = površina filma

X = debljina filma

D = difuzijski koeficijent

- Na temelju ove jednadžbe izračunava se **koncentracija permeacijske tvari**

- **Barijerna svojstva**
- Difuzija u čvrstim tijelima je **spori** proces, znatno se povećava s **porastom temperature** (raste eksponencijalno)
- Difuzija je **proces prolaza tvari kroz masu materijala**, koji je posljedica **nasumičnog gibanja čestica** (atoma, molekula) što je karakteristično za plinovite i kondenzirane faze



- 1 - direktna zamjena (direct exchange)
- 2 - kružna zamjena (cyclic exchange)
- 3 - pomoću praznina (vacancy mechanism)
- 4 - intersticijski mehanizam (interstitial mechanism); 1. način
- 5 - intersticijski mehanizam; 2. način
- 6 - mehanizam gomile (crowdian)

Difuzija molekula plina kroz polimer

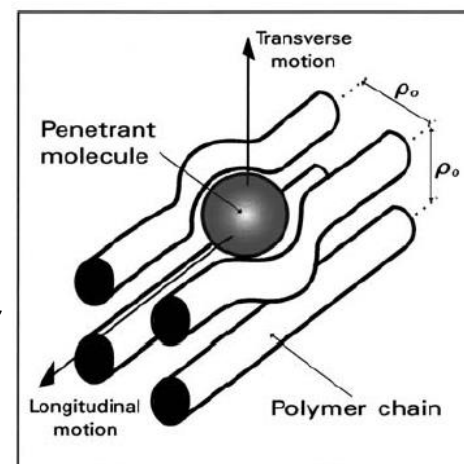


Figure 5.2 Proposed polymer microstructure with locally parallel chains and possible motions of spherical penetrant.

➤ Barijerna svojstva

➤ Osnovni koraci tijekom permeacije plinovitih tvari (O_2 , N_2 , CO_2 ili vodene pare) kroz polimerni film su:

- **Apsorpcija tvari** - vezanje tvari za površinu polimera, do koje dolazi kad je koncentracija te tvari u okolišu visoka
- **Otapanje tvari** - u masi polimera prvo na površinskom sloju, a kasnije nakon procesa difuzije dolazi do otapanja u masi (dubini) polimera
- **Difuzija** unutar mase polimera - odvija se pod utjecajem gradijenta koncentracije
- **Desorpcija tvari** s polimera, odvija se kad je koncentracija te tvari u okolišu niska

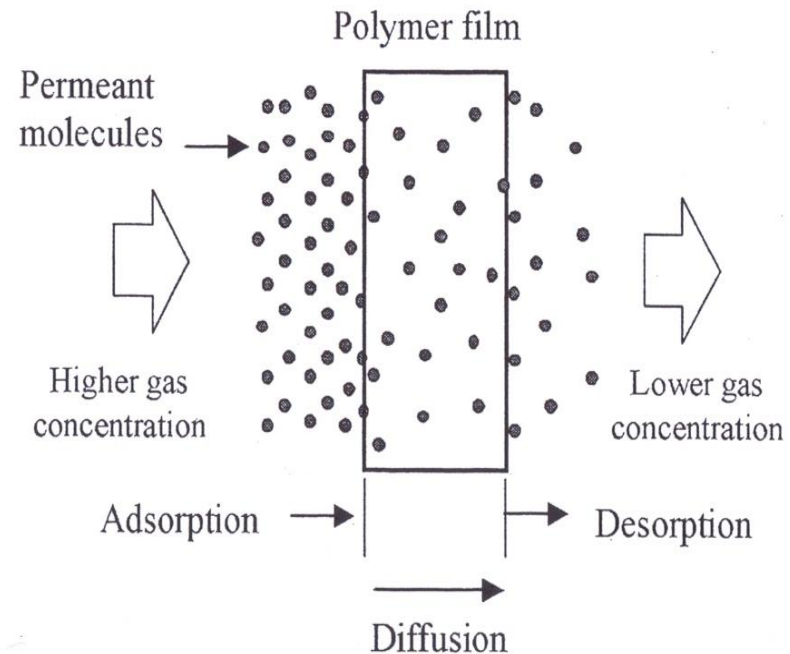


Figure 4.1 Permeation through a polymer film

➤ **Barijerna svojstva**

- **Sorpcija ili koeficijent topljivosti (S)** - određuje konc. permeacijske tvari (c) u polimeru kod ravnotežnih uvjeta i kod **parcijalnog tlaka (p)**
- Ukoliko je **topljivost** permeacijske tvari u polimeru konstantna tada se S (mL /cm³ bar) definira **Henrijevim zakonom**

$$c = S * p \quad \text{ili} \quad S = c/p$$

- **Difuzija ili koeficijent difuzije (D)** (cm² /s) - definira se na početku permeacijskog procesa, kao količina tvari (m) koja prođe u jednoj sekundi (t) kroz jediničnu površinu A, pod utjecajem gradijenta koncentracije (dc/dx) i opisuje se Fickovim zakonom:

$$F = \frac{dm}{dt} = DA \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

- I.Fickov zakon vrijedi samo za stacionarnu difuziju i za neutralne molekule, tj. one koje nisu ioni

➤ **Barijerna svojstva**

- **Permeacijski koeficijent (P)** ($\text{cm}^3/\text{cm s bar}$) definiran je kao produkt difuzijskog koeficijenta (**D**) i koeficijenta topljivosti (**S**), što proizlazi iz jedn. difuzije kod ravnotežnog stanja:

$$P = D * S$$

- Permeacijski koeficijent ovisi o **interakcijama** polimer - permeacijska tvar, o **strukturi** samog polimera te o **veličini molekula** permeacijske tvari
- **Propusnost ili Permeabilnost (Q)** ($\text{cm}^3 / \text{cm}^2 \text{d bar}$) je funkcija permeacijskog koeficijenta i debljine filma (**d**) i definirana prema jednadžbi:

$$Q = P / d$$

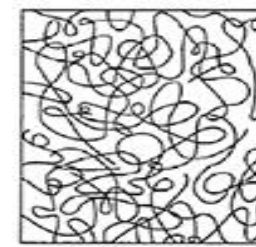
➤ Barijerna svojstva

➤ Općenito vrijedi da permeabilnost **permeacijske tvari** kroz polimer ovisi o mnogim faktorima:

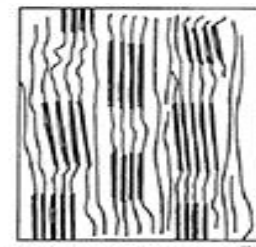
- debljini filma
- veličini i obliku molekule permeanta
- tlaku i temperaturi

➤ **Svojstva polimera** koja znatno utječu na permeabilnost su:

- polarnost
- nezasićenost -potiče reaktivnost
- vodikove veze
- intermolekularne interakcije
- bočne skupine i lanci (razgranatost)
- sterička spriječenost
- stupanj umreženja
- kristalnost/ amorfности
- temperatura staklastog prijelaza
- orijentacija



AMORFNI POLIMER



ORIENTIRANI KRISTALINIČN POLIMER

Polimer	Permeant	$10^{13} P^*$
Polietilen	O ₂	2,2
	N ₂	0,73
	CO ₂	9,5
	H ₂ O	68
cis-1,4-polibutadien niska barijerna	N ₂	14,4
	He	24,5
Poli(etil-metakrilat)	O ₂	0,889
	CO ₂	3,79
Poli(etilen-tereftalat) ^a (amorfni)	O ₂	0,0444
	CO ₂	0,227
	CH ₄	0,0070
Poli(viniliden-klorid) ^b visoka barijerna	N ₂	0,00070
	O ₂	0,00383
	CO ₂	0,0218
	H ₂ O	7,0
Celuloza	H ₂ O	18900

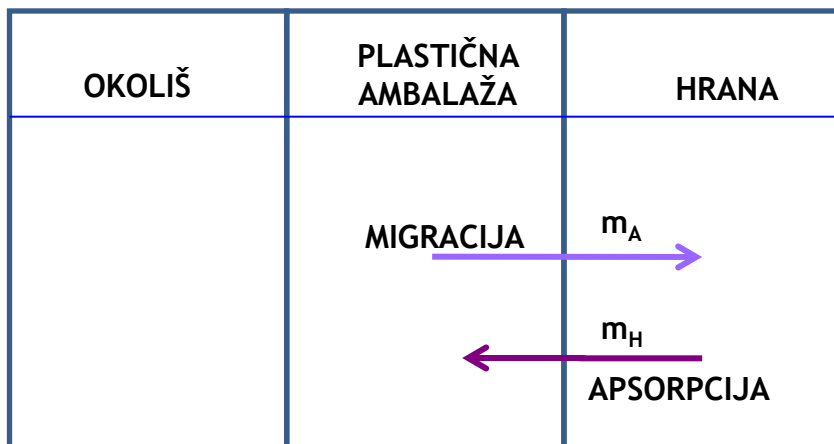
permeabilnost se smanjuje od amornih prema kristalnim polimerima

➤ Barijerna svojstva

- Svojstva permeanata koja znatno utječu na permeabilnost su:
 - veličina molekule; što je veća molekula brzina je manja
 - atmosferski plinovi (relativno slabo topljivi), ali difundiraju kroz amorfna područja polimera
 - pare organskih tvari (relativno dobra topljivi), ali puno sporije difundiraju zbog većih molekula i često jačih međudjelovanja s polimernim lancima
- Npr. važnost parametara permeacije je uporaba amorfnog poli(etilen-tereftalata) za izradu PET boca
 - Zahtjev je zadržati CO₂ i H₂O u boci i spriječiti ulaz O₂
 - Gubitak CO₂ i unos O₂ mijenja kvalitetu proizvoda
- Naime, prijenos tvari kroz polimer ovisi o gibanju polimernih segmenata i slobodnom volumenu molekula
- Gibanja kristalnih polimera su ograničena u odnosu na gibanja amorfni polimera budući da im je i slobodni volumen manji



- **Fiziološka svojstva** - definiraju zdravstvenu ispravnost ambalaže
- **Inertnost / aktivnost** polimerne ambalaže - polimeri su **fiziološki neškodljivi** - nema interakcije ambalaže i robe te nema utjecaja na ljudsko zdravlje, **problem mogu biti polimerni aditivi**
- Postoje migracije tvari između ambalaže i robe, ali moraju biti u dozvoljenim granicama
- Migracijske tvari određuju se kao koncentracijama globalnih i specifičnih migracija



m_H = prijenos tvari iz hrane kroz/u ambalažu u okoliš
 m_A = prijenos tvari iz ambalaže u hranu i obrnuto

- Migracijske tvari
 - Monomeri, oligomeri
 - Aditivi
 - Pigmenti
 - Arome
 - Masti
 - Organske kiseline



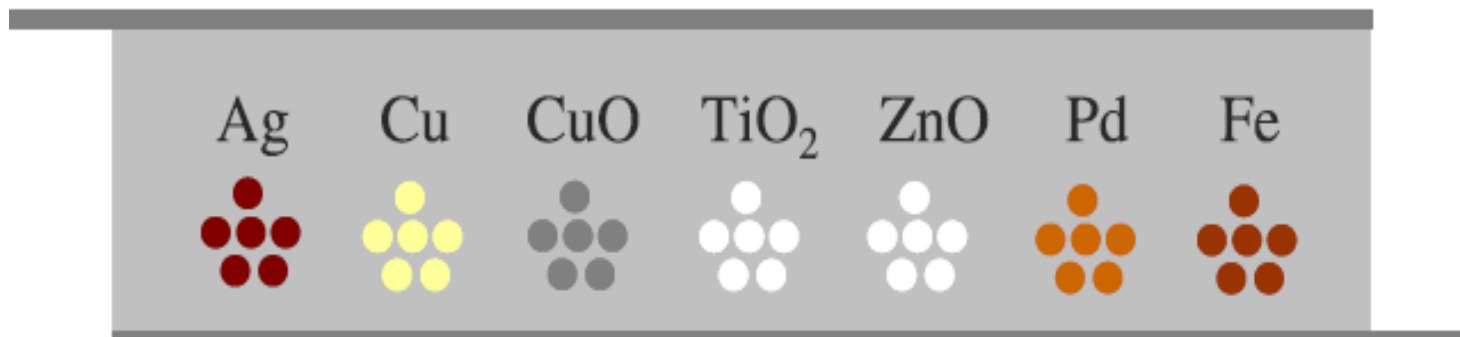
- **Fiziološka svojstva**
- **Toksičnost** polimerne ambalaže potječe uglavnom od aditiva
 - **omekšavala** - mogu migrirati na površinu (ftalati)
 - **bojila** - mogu sadržavati teške metale (Cd, Pb, Hg)
 - **zaostali monomer** - niske koncentracije mogu zaostati
 - **katalizatora polimerizacije** - sadrže metale i teške metale

Netoksičnost i inertnost polimerne ambalaže je važno svojstvo jer se koriste za pakiranje namirnica, lijekova, higijenskih i kozmetičkih proizvoda

Mjere nadzora i kontrole

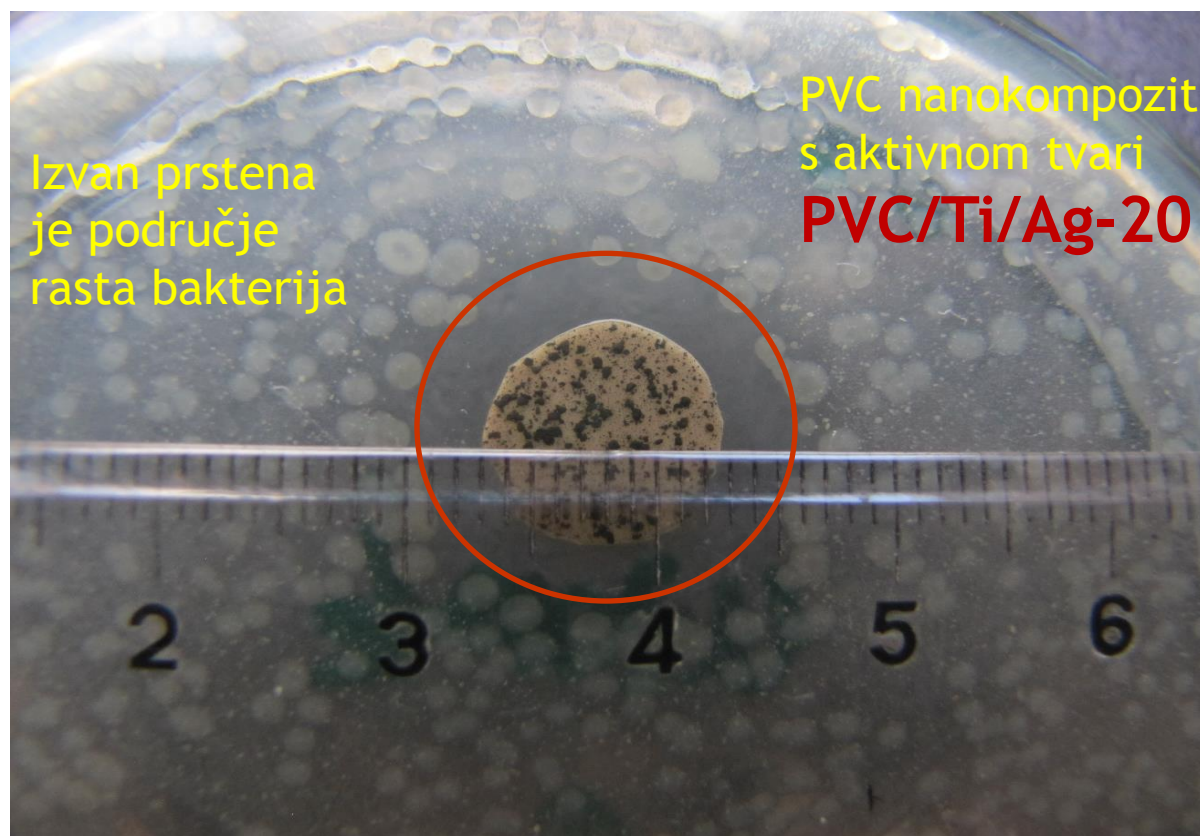
- Food and Drug Administration (FDA) U.S.
- European Food Safety Authority (EFSA) EU
- EC (European Commission), **2011**. Regulation (EC) No 10/2011 of the Commission of 14 January **2011** on plastic materials and articles intended to come into contact with food
- EC (European Commission), **2006**. Regulation No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), Annex XVII

- Funkcionalna svojstva
- **Modifikacija polimera aktivnim tvarima → polimerni nanokompoziti**
 - dodatkom aktivnih tvari - nanočestica / nanopunila
 - unapređuje se jedno svojstvo - **funkcijsko** svojstvo
 - ostala svojstva moraju ostati ista ili zadovoljavajuća za primjenu
- Nanopunila na bazi metala / nanočestice u ambalaži za pakiranje hrane



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

- PVC nanokompoziti - antimikrobno djelovanje
 - Unutar prstena vidljiva antimikrobna aktivnost
 - nema rasta bakterija
 - Veći promjer prstena, jače antimikrobno djelovanje

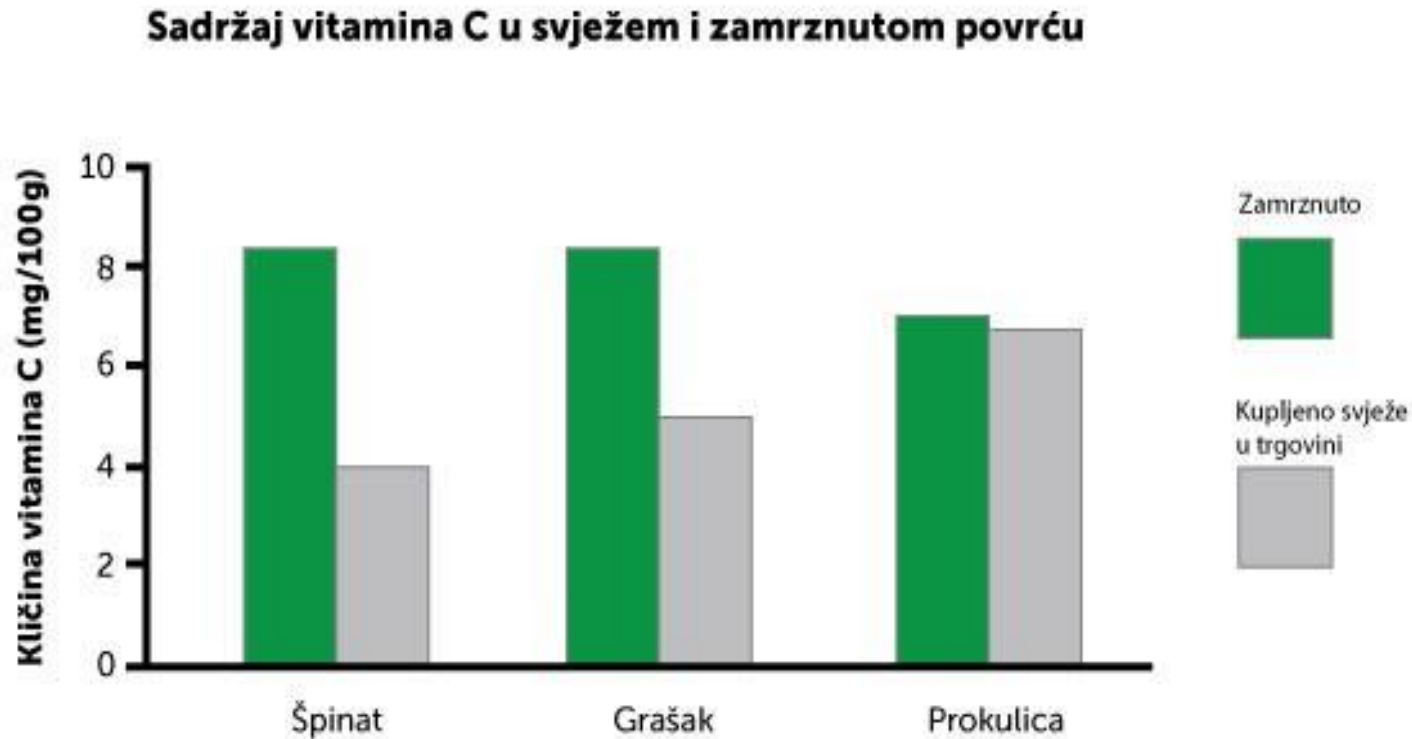


- PE/PCL nanokompoziti - propusnost na vodenu paru

Dvoslojni PE/PCL ambalažni filmovi sa ZnO

Uzorak	Propusnost na vodenu paru (WVT) g/m ² dan
PE-LD	34,2
PE/PCL	31,0
PE/PCL-K-Zn1	31,5
PE/PCL-K-Zn5	15,4
PE/PCL-K-Zn10	16,6

- Primjer kvalitete hrane u pakirane u polimerni ambalažni materijal



- Dobra svojstva plastičnih materijala omogućuju zamrzavanje hrane i zadržavanje njezine kvalitete, nutritivnih svojstava hrane.
- Gubitak C vitamina tijekom dugog stajanja (dugi put od polja do stola) zbog utjecaja topline i svjetla na namjernice

Tehnološka svojstva APM - proizvodna

- Određuju:

- Izbor postupka proizvodnje ambalaže
- Dimenzije ambalaže
- Brzina proizvodnje ambalaže
- Izbor oblika ambalaže
- Izbor postupka grafičkog oblikovanja i kvalitete obrade
- Troškovi prostornog i grafičkog oblikovanja



Tehnološka svojstva APM

- vrlo se lako **oblikuju** uz mali utrošak materijala, rada, energije i vremena
 - nepotrebna dodatna **površinska obrada**
 - **jednostavno bojenje** - dodatkom pigmenta u masu polimera
 - nepotrebna **površinska zaštita** (ne hrđaju, ne habaju se)
 - moguće je **proizvesti različite oblike** posuda zbog mogućnosti velikog broja postupaka prerade (injektiranje, ekstrudiranje....)
 - moguće je proizvesti vrlo **tanke filmove i folije**

Prema standardima definirano:

Filmovi su debljine do 0,2 mm ili do 200 μm (najčešće su debljine 60 - 80 μm)

Folije su deblje od filmova, 0,2 - 2 mm

Troškovi proizvodnje APM

- Trošak = masa (materijala) x cijena materijala
- Masa materijala za ambalažu poželjno je da je minimalna, a ovisi o:
 - gustoći
 - debljini stjenke (filmovi, folije, u mikronima)
 - mehaničkim svojstvima
- Cijene nekih polimera
 - HDPE 1,34 Eur/kg
 - LDPE 1,37 Eur/kg
 - PP 1,41 Eur/kg
 - PET (za boce) 1,13 Eur/kg
 - PS 1,85 Eur/kg
 - PA 2,63 Eur/kg
 - PC 3,36 Eur/kg

