

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

DIPLOMSKI STUDIJ

AMBALAŽNI POLIMERNI MATERIJALI

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

Karakterizacija ambalažnih polimernih materiala

Svojstva APM:

- mehanička - čvrstoća, savijanje, žilavost
- optička - prozirnost / neprozirnost
- toplinska - postojanost na visoke i niske T
- zdravstvena ispravnost
- antimikrobna
- barijerna (propusnost)
 - na plinove (O_2 , CO_2 , NO_2)
 - na vodenu paru
 - na arome

Karakterizacija ambalažnih polimernih materijala

- Zahtjevi prema polimernim ambalažnim materijalima za pakiranje hrane

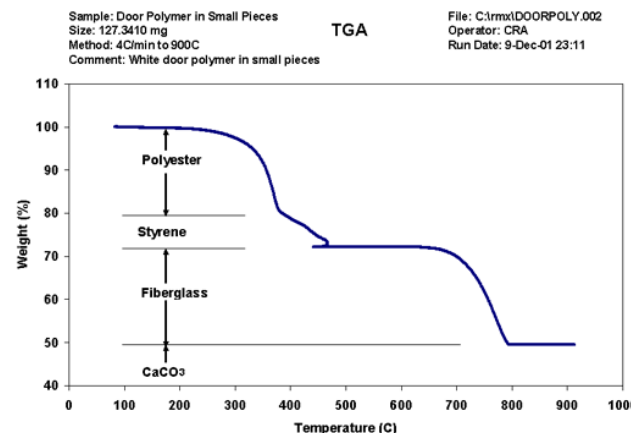


Karakterizacija ambalažnih polimernih materijala

- Karakterizacijom materijala određuju se svojstva, a posljedica su :
 - strukture molekule - linearne, razgranate, visoke ili niske molekulske mase
 - morfologije - amorfne i kristalne faze, višefazni materijali,...
- Svaka promjena strukture ima za posljedicu **promjenu svojstva**
- Zato se istražuje i određuje **odnos strukture i svojstava**
- Svrha karakterizacije je
 - **Razvoj novih materijala**
 - **Kontrola kvalitete proizvoda**

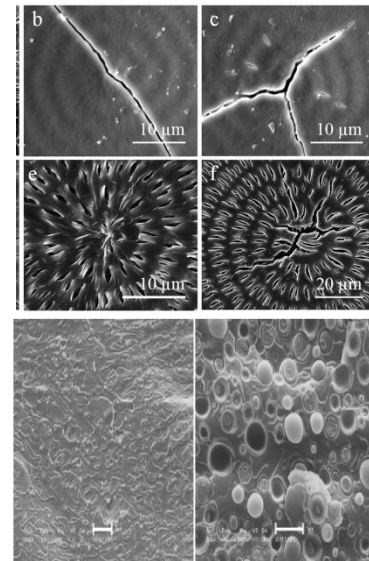
Karakterizacija ambalažnih polimernih materijala

- Tehnike karakterizacije-određivanje primjenskih svojstva
- Kemijska identifikacija materijala:
 - FTIR spektroskopija, **organske tvari i metalni oksidi**
 - Plinska kromatografija - Maseni spektrometar (GC-MS), **organske tvari**
 - Induktivno spregnuta plazma - Maseni spektrometar (ICP-MS), **metali**
 - Pirolitičko-plinska kromatografija - Maseni spektrometar (Py-GC-MS), **organske tvari**
- Toplinska svojstva:
 - termogravimetrija (TGA) (**T_{max} toplinska stabilnost, udio anorganske tvari, udio polimera**)
 - dinamičko mehanička svojstva (DMA) (**modul elastičnosti i krutosti**)
 - diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) (**T_g , T_m , kristalnost, amorfnost**)
- Mehanička svojstva:
 - test naprezanje - istezanje
 - žilavost, fleksibilnost
 - debljina filma / folije
- Fizikalna svojstva:
 - viskoznost taljevine (MFR)
 - viskoznost otopine



Karakterizacija ambalažnih polimernih materijala

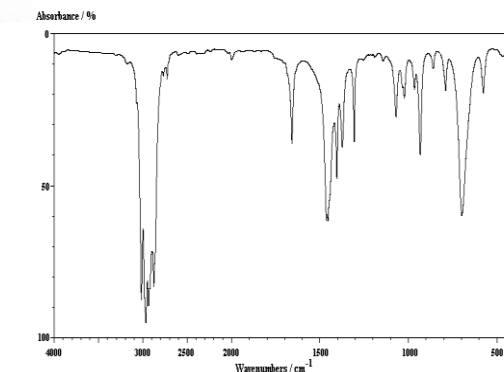
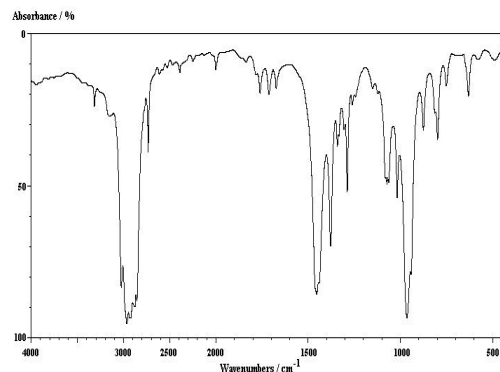
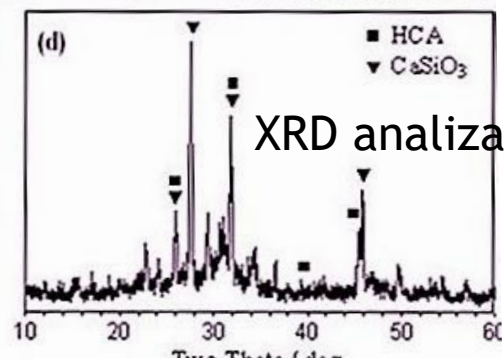
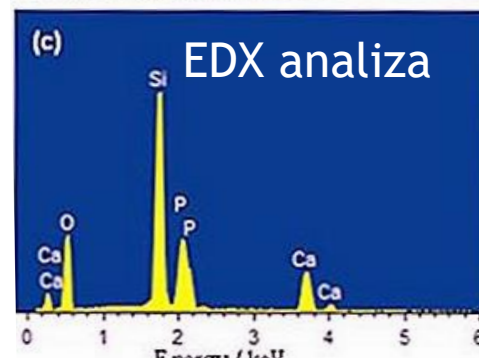
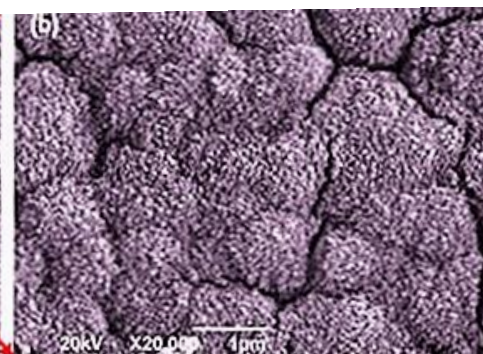
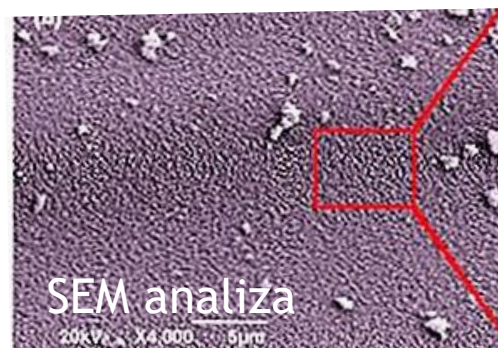
- Tehnike karakterizacije-određivanje primjenskih svojstva
- Morfologija- struktura:
 - elektronska mikroskopija; SEM, TEM
 - XRD spektroskopija (određivanjem kristalne forme, određuje se i kemijski sastav)
- Kemijska svojstva materijala:
 - postojanost (*razgradnja/ oksidacija/ starenje*)
 - topljivost - otpornost na kiseline, lužine, organska otapala (benzin,
 - barijerna svojstva
 - propusnost na plinove (gas transmission rate, GTR)
 - propusnost na vodenu paru (water vapor, trans. Rate, WVTR)
- Zdravstvena ispravnost
 - globalne migracije (global migration limit, GML)
 - specifične migracije (specific migration limit, SML)
- Antimikrobiološka svojstva
 - Test postojanosti mikroorganizama na djelovanje antimikrobnih tvari



Karakterizacija ambalažnih polimernih materijala

Primjer, karakterizacija uzorka s više različitih tehnika:

- SEM analiza - strukture kod velikih povećanja
- EDX analiza elemenata ili kemijskog sastava uzorka, vezan je uz SEM mikroskop
- XRD analiza - identifikacija kristalnih formi i kemijskog sastav
- FTIR analiza - identifikacija kemijskog sastava i strukture molekule



➤ **Barijerna svojstva**

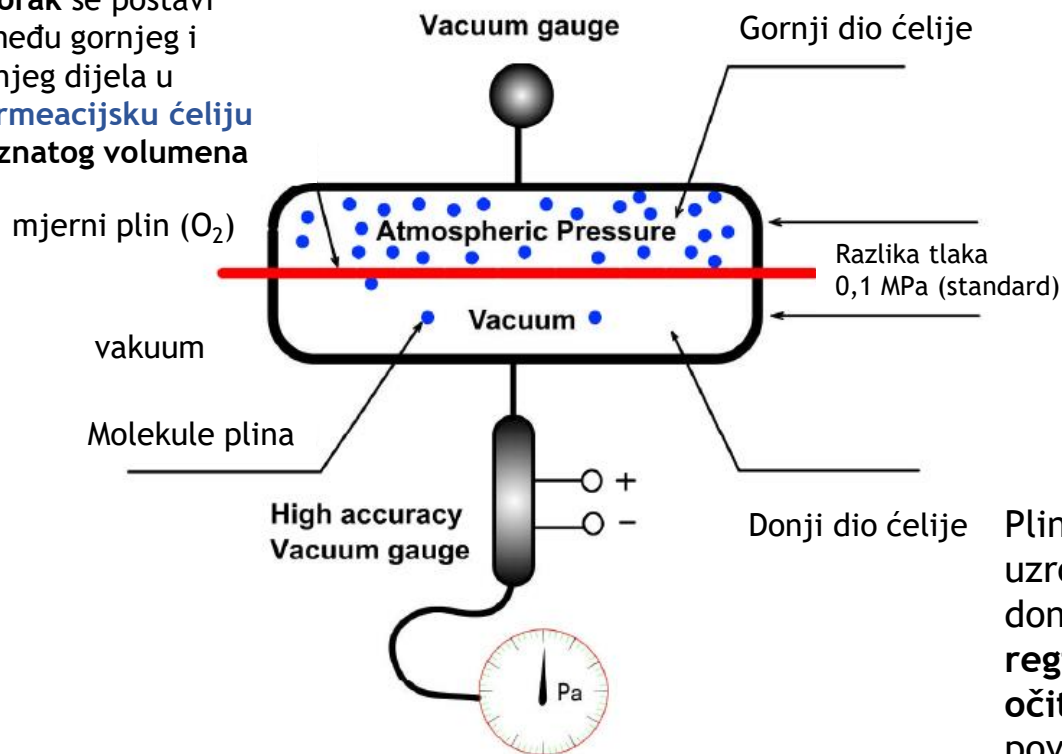
- **Određivanje propusnost (permeabilnosti) na kisik (OTR, Oxygen Transmission Rate)**
 - **Manometarska metoda (ISO/DIS15 105 1)**
 - Polimerni ambalažni film promjera, $d = 108 \text{ mm}$
 - $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (područje rada od $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ do $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$)
 - Vлага = cca 80%
 - Brzina protjecanja kisika = $60 \text{ to } 100 \text{ cm}^3/\text{min}$
 - Mjerno područje = $0,5 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{d bar})$ do $30.000 \text{ cm}^3/(\text{m}^2\text{d bar})$



Gas Permeability Tester

- **Barijerna svojstva**
- **Određivanje propusnost na kisik** - manometarska metoda (ISO/DIS15 105 1) princip rada

Uzorak se postavi između gornjeg i donjeg dijela u **permeacijsku ćeliju** poznatog volumena



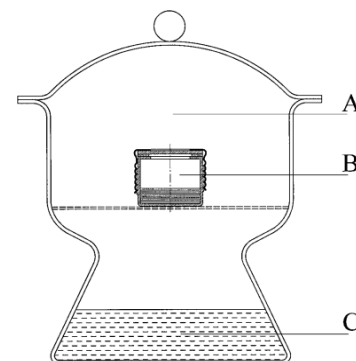
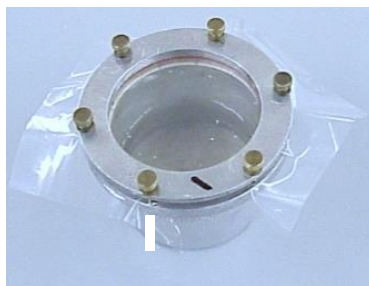
Plin (O₂) prolazi kroz film uzrokuje **porast tlaka** u donjem dijelu ćelije - **registrira** se porast tlaka i **očitava** na računalo povezanom s instrumentom.

➤ Barijerna svojstva

➤ Propusnost na vodenu paru (WVTR, water vapor transmission rate) - metoda (ISO 15106-3)

- u posudu ulije se **50 cm³ vode**
- u **poklopac** posude postavlja se **uzorak** kružnog oblika promjera **55 mm** zatvori se prstenom i posuda se stavlja u **eksikator s 97% H₂SO₄ kiselinom**
- Propusnost filma na vodenu paru (WVTR) određuje se gravimetrijski:
 - m_0 - masa posude s vodom i filmom na početku [g]
 - m_2 - masa posude s vodom i filmom nakon 24 sata [g]
 - m_3 - masa posude s vodom i filmom nakon 48 sati [g]

$$WVTR = m_0 - [(m_2 + m_3)/2]$$



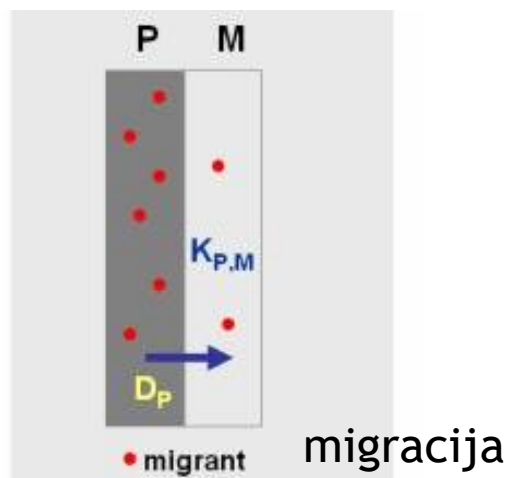
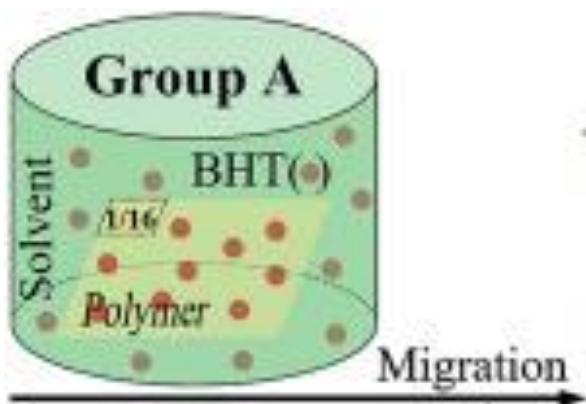
A - eksikator
B - Herfeldov aparat
C - 97% H₂SO₄



Zdravstvena ispravnost polimernih ambalažnih materijala

➤ Globalne i specifične migracije

- Uzorak ambalaže (ako se radi o filmu, veličine (10 x 10) cm) stavlja se u dodir s modelnom otopinom **10 dana** na temperaturi od **40 °C**. (Važno je vrijeme i temp. dodira uzorka i otopine jer dolazi do ekstrakcije tvari iz ambalaže u modelnu otopinu)
- **isparavanjem** modelne otopine zaostaju ekstrahiranih tvari koje čine **globalne migracije**, a njihova masa odredi se **gravimetrijski**



Zdravstvena ispravnost polimernih ambalažnih materijala

- **Globalne i specifične migracije**
- „Granica migracije” (mg/dm^2) - maksimalno dopuštena količina (**MDK**) nehlapivih tvari koje se otpuštaju iz materijala ili predmeta u modelnu otopinu
- Ograničenja su:
 - **Globalne migracije (GML)**; **MDK = 10 mg/dm^2 ili 60 mg/kg**
 - **Specifične migracije (SML)** - **MDK definirane ovisno o pojedinoj tvari o kojoj se radi (Cu, Fe, Hg, Li..., benzen,...)** i definira se maksimalno dopuštena količina/ koncentracija za svaku pojedinu tvar
- **Globalne migracije**, nisu identificirane, kemijski sastav migriranih tvari nije poznat
- **Specifične migracije**, identificiraju se, a onda im je poznat i kemijski sastav

Zdravstvena ispravnost polimernih ambalažnih materijala

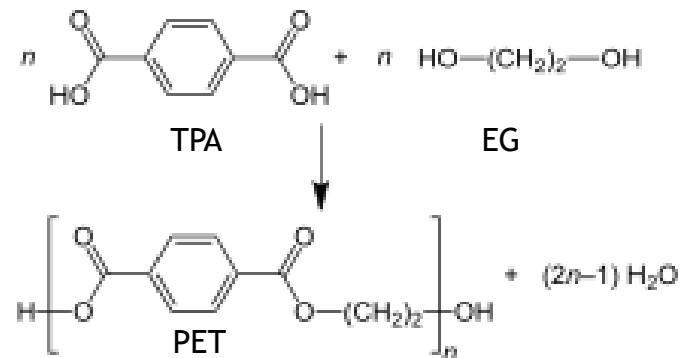
- Ambalaža za hranu i ona u dodiru s hranom prema zahtjevima **Pravilnika o ambalaži i otpadnoj ambalaži (NN 88/2015)**, u odnosu na ukupan sadržaj **teških metala** u materijalu **NE smije** sadržavati:
 - olovo, kadmij, krom (VI) i živu u **ukupnoj** količini većoj od **100 mg/kg**
 - metoda određivanja sadržaja teških metala: induktivno spregnuta plazma
- maseni spektrometar (ICP-MS)
- **Suma svih specifičnih migracija (SML)** ne smije premašiti **granicu globalne migracije (GML)**, EU uredba 10/2011
- Za **tvari** za koje nisu predviđene granice specifičnih migracija ili ne postoje druga ograničenja **vrijedi opća granica za globalne migracije (60 mg/kg)**

Zdravstvena ispravnost polimernih ambalažnih materijala

- Modelne otopine - simuliraju određenu vrstu hrane
- U njima se provode mjerenja i određivanje globalnih i specifičnih migracija

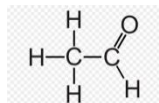
Model	Modelna otopina	Primjena
A	Etanol 10 % (v/v)	hrana s hidrofilnim svojstvima koja može ekstrahirati hidrofilne tvari
B	Octena kiselina 3 % (m/v)	hrana koja ima pH niži od 4,5
C	Etanol 20 % (v/v)	alkoholna hrana sa sadržajem alkohola do 20 % i hrana koja sadrži značajnu količinu organskih tvari koji čine hranu više lipofilnom
D1	Etanol 50 % (v/v)	alkoholna hrana sa sadržajem alkohola iznad 20 % i za emulzije ulja u vodi
D2	Biljno ulje	hrana koja na površini sadrže slobodne masti
E	Poli(2,6-difenil-p-fenilen oksid) (TENAX)	specifične migracije u suhoj hrani

Zdravstvena ispravnost



➤ Primjer razina specifičnih migracija iz PET ambalaže

Tvar	Funkcija	SML
ethylene glycol (EG)	monomer	30 mg/kg
diethylene glycol	nusproizvod	30 mg/kg
isophthalic acid	komonomer	5 mg/kg
terephthalic acid (TPA)	monomer	7,5 mg/kg
2,6-naphthalene dicarboxylic acid, dimethyl ester	monomer	0,05 mg/kg
2,6-naphthalene dicarboxylic acid	monomer	5 mg/kg
acetaldehyde	degradant	6 mg/kg
Bis (2-ethylhexyl) ester of adipic acid	substrat za boje	18 mg/kg
1,4-cyclohexane dimethanol	monomer	-
erucamide	lubrikant	-
antimony trioxide (Sb ₂ O ₃)	katalizator	0,04 mg/kg izraženo kao Sb



Acetaldehyd mijenja okus pića

Zdravstvena ispravnost polimernih ambalažnih materiala

SUKANO® T dc S479 /Slip/Antiblock MB for PET

For our SUKANO® T dc S479 the compliance of the following mentioned regulations can be confirmed under the specifically mentioned restrictions.

European Regulation 10/2011/EU

The polymers, respective their monomers incl. the additives used in the formulation of our SUKANO® T dc S479 comply with the European Regulation 10/2011/EU (inclusive its amendments according to 321/2011/EU, 1282/2011/EU, 1183/2012/EU, 202/2014/EU, 174/2015/EU, 1416/2016/EU and 2017/752/EU on plastic materials and articles intended to come into contact with food with the following restrictions:

Terephthalic acid	SML:	7.5 mg/kg
Isophthalic acid	SML(T):	5.0 mg/kg
Ethylene glycol	SML(T):	30.0 mg/kg in combination with diethylene glycol
Antimony trioxide	SML:	0.04 mg/kg
Inorganic antiblock additive	SML:	Listed without any restrictions
Slip agent	SML:	Listed without any restrictions
Total Migration Limit	GML:	10 mg/dm² respective 60 mg/kg food

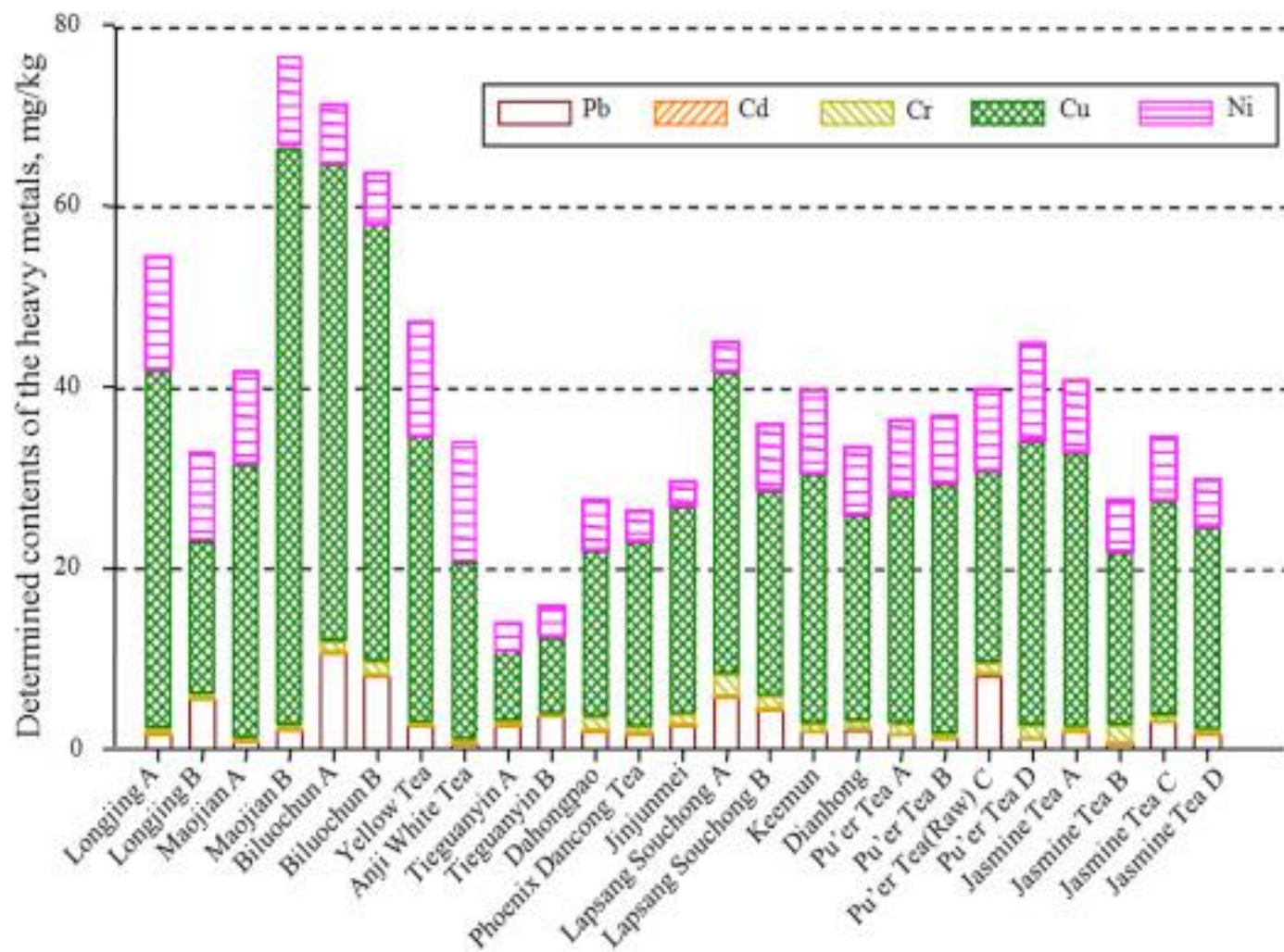
Zdravstvena ispravnost polimernih ambalažnih materijala

➤ Primjer analize specifičnih migracija u čaju

Reference material	Elements	Certified value (mg/kg)	Determined (mg/kg)
GBW 10052 green tea	Pb	1.6 ± 0.2	1.61 ± 0.13
	Cd	0.076 ± 0.004	0.077 ± 0.004
	Cr	0.92 ± 0.20	0.91 ± 0.01
	Cu	24 ± 1	23.83 ± 0.56
	Ni	5.4 ± 0.4	5.36 ± 0.10
Total		31,996	31,787

Zdravstvena ispravnost polimernih ambalažnih materiala

➤ analiza specifičnih migracija



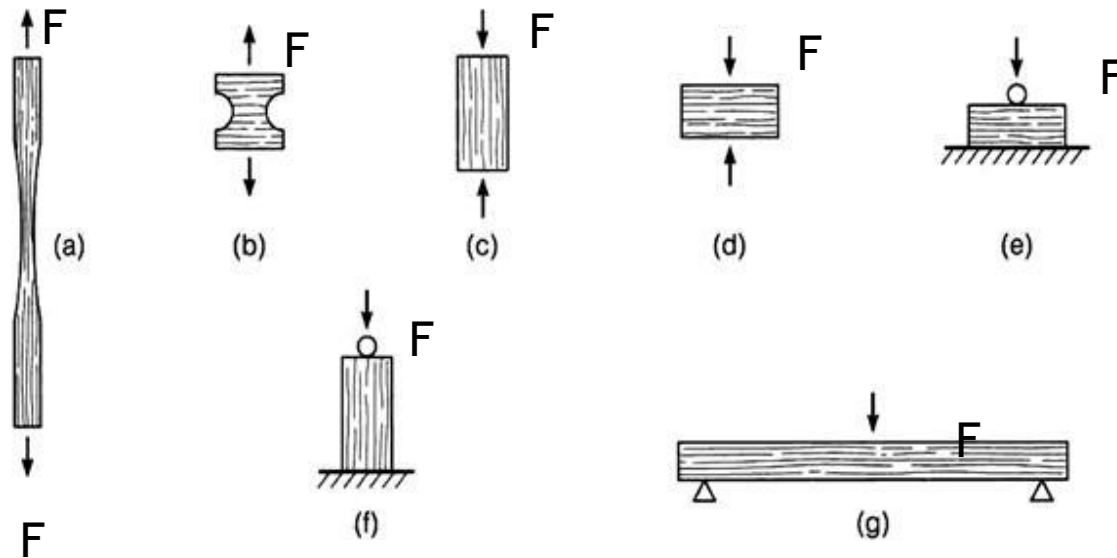
Antimikrobiološka svojstva

- **Test-postojanosti mikroorganizama na djelovanje antimikrobnih tvari**
 - Sterilna tehnika rada
 - 1 mL suspenzije mješovite kulture prenesen je u sterilnu Petrijevu zdjelicu na prethodno pripremljen hranjivi agar
 - **Disk uzoraka** promjera 1 cm nanese se **na podlogu**
 - Petrijeva zdjelica stavlja se u **termost**at, postavlja se obrnuto pri temperaturi inkubacije od **37 °C, 48 h**
 - **Efikasnost antimikrobnog djelovanja** uzorka materijala određuje se **mjenjem promjera prstena nastalog oko diska uzorka**



Određivanje mehaničkih svojstva

- Mehanička svojstva određuju (opisuju) promjenu oblika materijala (deformaciju) po utjecajem djelovanja vanjske mehaničke sile
- Važna je orijentiranost molekula polimera u filmu



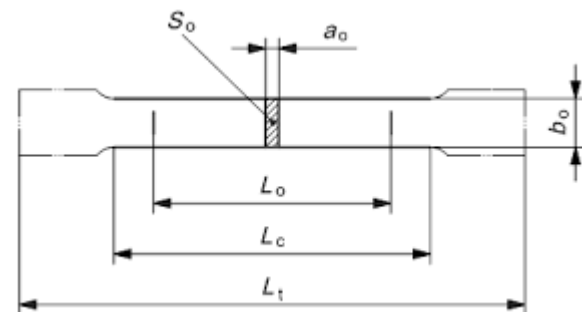
- a) vlačna čvrstoća - paralelno s orijentacijom
- b) vlačna čvrstoća - okomito na orijentaciju
- c) tlačna čvrstoća - paralelno s orijentacijom
- d) tlačna čvrstoća - okomito na orijentaciju

- e) tvrdoća - paralelno s orijentacijom
- f) tvrdoća - okomito na orijentaciju
- g) čvrstoća na savijanje

Određivanje mehaničkih svojstva

➤ Vlačna čvrstoća

- Čvrstoća materijala jednaka je naprezanju (σ) koje uzrokuje slom tog istog materijala



$$\sigma = \frac{F}{S_0}, \frac{N}{mm^2} \quad \text{naprezanje}$$

S_0 = površina poprečnog presjeka uzorka

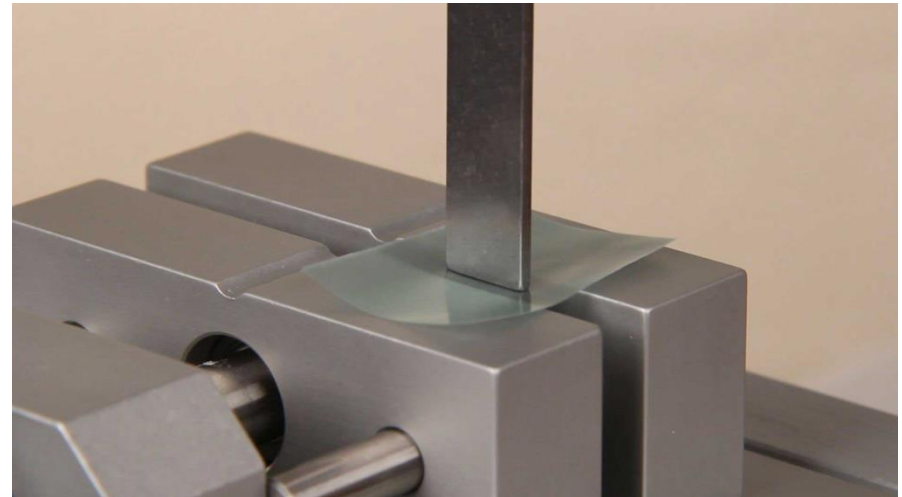
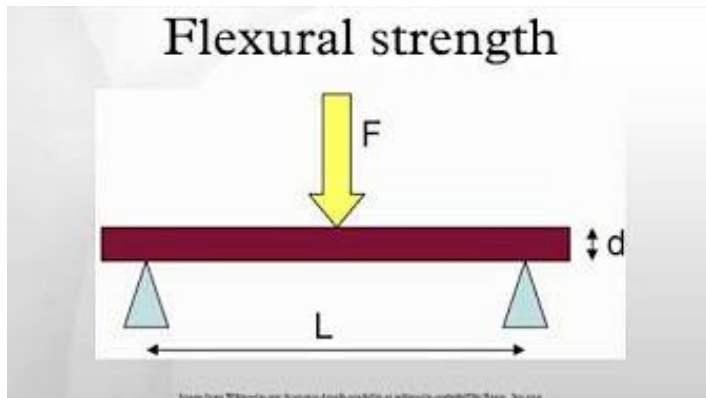
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0}, \frac{mm}{mm} \quad \text{Produljenje / istežanje}$$

$$\sigma = E \cdot \varepsilon, N/mm \quad \text{modul elastičnosti}$$

Uzorak	Paralelno s orijentacijom			Okomito na orijentaciju		
	E (MPa)	TS (MPa)	EB (%)	E (MPa)	TS (MPa)	EB (%)
HDPE/mPE	393 ± 8	24.3 ± 0.7	480 ± 17	293 ± 6	19.1 ± 0.6	583 ± 20
Ecovio	212 ± 7	27.1 ± 1	385 ± 20	119 ± 6	17.3 ± 0.8	495 ± 23
MaterBi	327 ± 8	33 ± 2	319 ± 19	269 ± 6	27.7 ± 1.8	469 ± 21

Određivanje mehaničkih svojstva

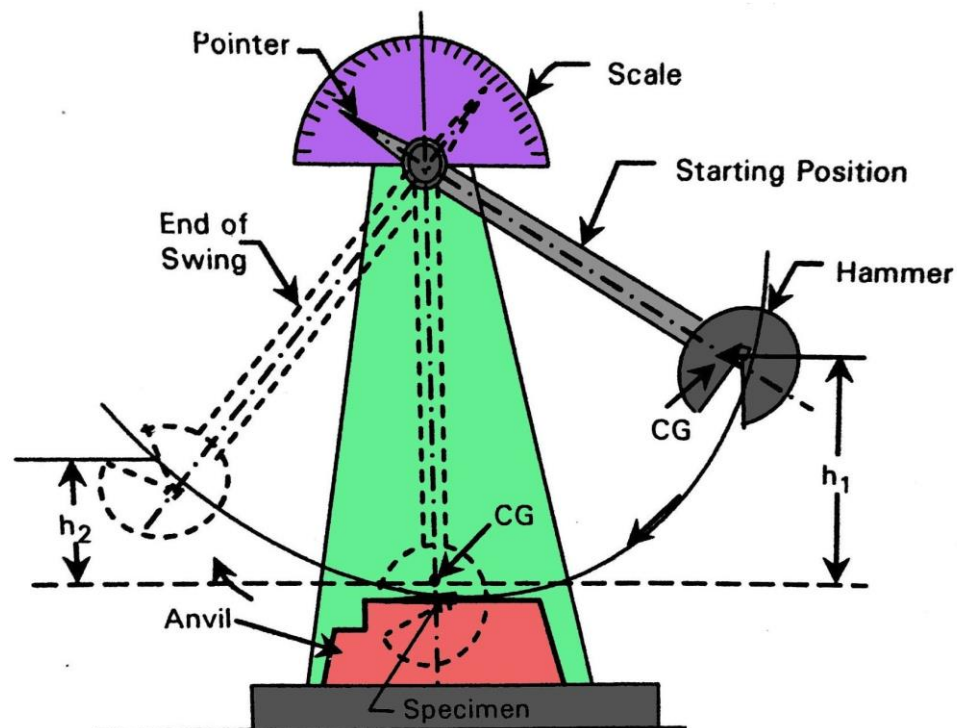
- **Fleksibilnost filma (svojna čvrstoća)**
- **Fleksibilnost** materijala definira se kao mjera **otpora deformaciji tijekom opterećenja**
- Mjeri se sila koja uzrokuje savijanje filma pod opterećenjem



Određivanje mehaničkih svojstva

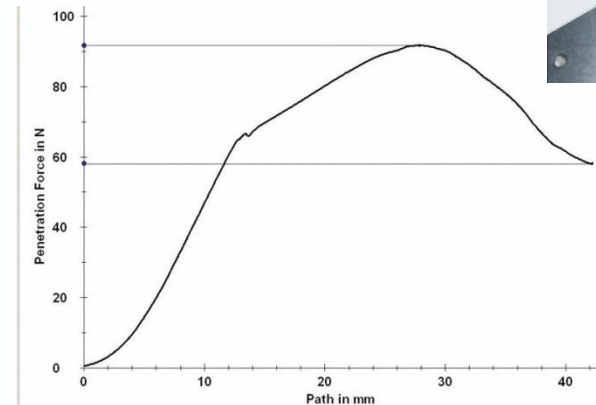
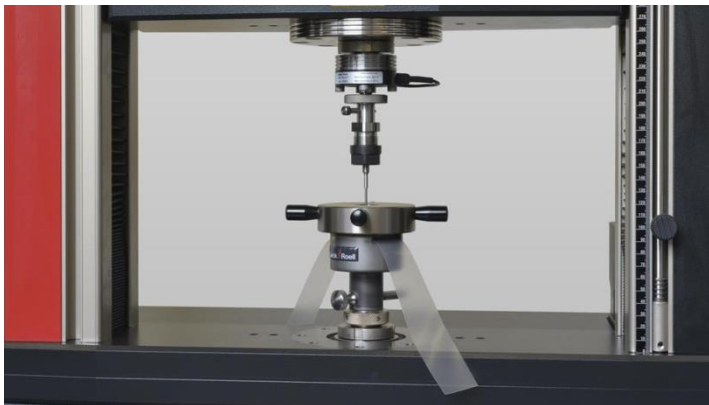
➤ Žilavost materijala

- Definira se kao otpornost materijala na lom tijekom udara
- Mjeri se otklon čekića (utega) nakon udara u uzorak



Određivanje mehaničkih svojstva

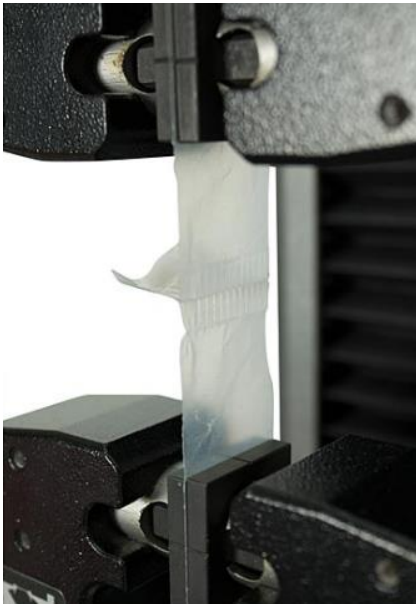
- Test perforacije filma
- definira otpornost materijala (u obliku filma) na probijanje
- označava sposobnost materijala da uspori progres kidanja nakon što je film probušen rezom



Određivanje mehaničkih svojstva

➤ Test guljenja

- Koristi se za procjenu snage veza (ljepila) koje drže zajedno rubove ili brtve plastičnog ili papirnato pakiranja
- U *T-testu*, dva slobodna kraja uzorka su stegnuta i povučena u napetosti
- Pomaže proizvođačima da osiguraju da spojevi neće puknuti tijekom prenošenja (vrećice, skupna ambalaža)



Određivanje mehaničkih svojstva

➤ *Drop test*

- Primarna i transportna ambalaža može pasti ili biti udarena drugim predmetima, te je potrebno održati cjelovitost pakiranja i zaštitu proizvoda
- Ispitivanja se provode kako bi se izmjerila otpornost ambalaže i proizvoda na kontrolirane laboratorijske udarce
- Testiranjem se također utvrđuje učinkovitost prigušenja udarca ambalaže za izolaciju lomljivih proizvoda od udara



Drop test slobodnim padom



Drop test koncentriranim udarcem

Određivanje mehaničkih svojstva

➤ Kompresijski test

- Odnosi se na slaganje ili drobljenje ambalaže, posebno transportne
- Obično mjeri silu potrebnu da se zgnječi ambalaža (jedna ili više poslaganih)
- Može biti prazni ili napunjena kao za pošiljku
- Može se mjeriti sila do loma ili je sila konstantna, a mjeri se vrijeme do loma



Određivanje optičkih svojstva

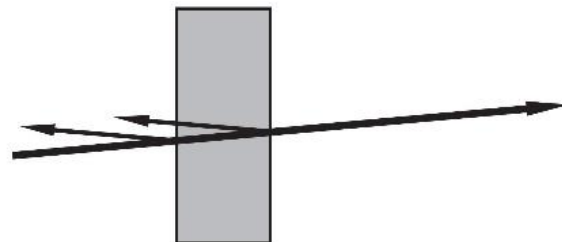
- Optička svojstva polimera imaju dekorativnu i primjensku uloga

poželjna propusnost ili transparentnost
staklenici, folije, naočale, čaše

poželjna nepropusnost svjetla
Neki ambalažni materijali

- Kada svjetlost pada na površinu prozirnog materijala

- Dio se reflektira na površini
- Dio se lomi unutar materijala i reflektira s druge površine
- Dio prolazi kroz materijal pod kutom određenim refrakcijskim indeksom i kutom osvjetljenja



- Svjetlost koja prolazi kroz materijal može biti difuzno raspršena u odnosu na upadni kut zbog prisutnih čestica u materijalu kao što su pigmenti ili onečišćenja, površinskih nečistoća, stupnja kristalnosti materijala, površinske hrapavosti

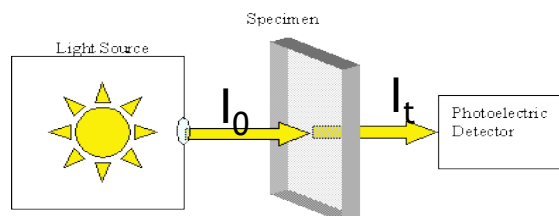
Određivanje optičkih svojstva

- Male nepravilnosti uzrokuju difuzno raspršenje svjetlosti u svim smjerovima dok velike uzrokuju raspršenje u uskom snopu
- Ova raspršenja su poznata kao **raspršenje u širokom kutu** (Wide Angle Scattering, $>2,5^\circ$) koje uzrokuje **mutnoću (Haze)** i **raspršenje u uskom kutu** (Narrow Angle Scattering, $< 2,5^\circ$) koje je mjera **jasnoće (Clarity)** tj. prozirnosti uzorka temeljene na smanjenju oštine

➤ Test prozirnosti (clarity) ili Test propusnosti svjetla

- definira se kao **omjer** intenziteta upadnog svjetla na materijal (I_0) i intenziteta svjetla nakon prolaska kroz materijal (I_t)
- Izražava se kao postotak propuštene svjetlosti ($I/\%$) kroz materijal

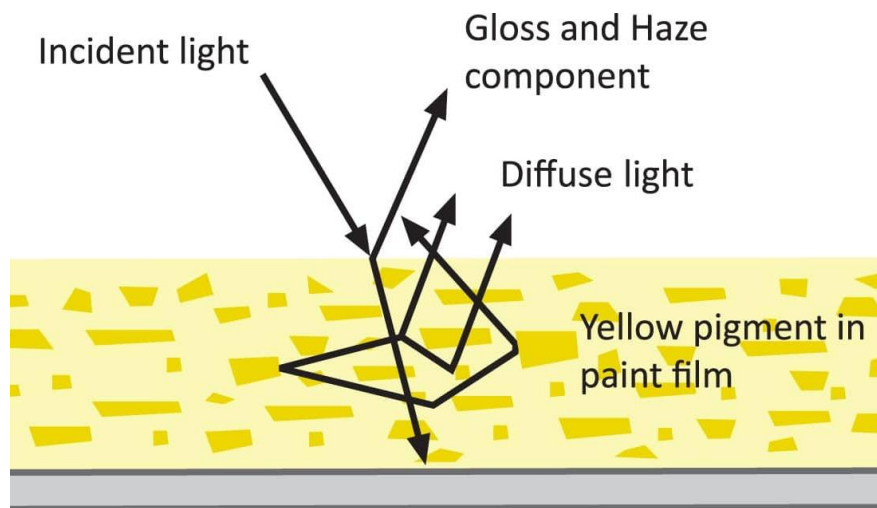
$$I/\% = I_0/I_t$$



Određivanje optičkih svojstva

➤ Mutnoća (Haze) filma

- Određivanje mutnoće, ASTM D1003
- Zamagljenost materijala posljedica je rasipanja svjetlosti, dolazi do gubitka kontrasta
- Svjetlost može biti raspršena zbog prisutnih čestica u materijalu, kao što su pigmenti ili onečišćenja, površinskih nečistoća ili zbog amorfne strukture polimera



Određivanje toplinskih svojstva

➤ Dimenzijska stabilnost filma

- mjera je promjene dimenzije filma (d x š) uslijed povećanja temperature, važno za preradu filma, kao i za proizvode od filma

➤ Određivanje:

- Uzorak filma određenih dimenzija (površine) (d x š) stavi se u sušionik na povišenu temperaturu zadano vrijeme
- Nakon uklanjanja iz sušionika, uzorak se ostavi stajati na **sobnoj** temperaturi najmanje **jedan sat**
- Mjeri se promjena dimenzija filma u odnosu na početnu dimenziju uzorka

$$\% \text{ promjena} = [(konačna \text{ duljina} - početna \text{ duljina}) / početna \text{ duljina}] \times 100$$

Zakonska regulativa i ambalaža

- Definira i regulira vrste materijala koji su u dodiru s hranom
- To su:
 - ambalažni materijali i
 - različite posude
- Važno je definirati zbog upotrebe i uvoza / izvoza
 - Za Europu - European Food Safety Authority (**EFSA**)
 - Za USA - Food and Drug Administration (**FDA**)
- EFSA I FDA su agencije koje izdaju dozvole za ambalažni materijale i njegovu upotrebu
 - proizvođač podnese zahtjev agenciji da mu se odobri upotreba
 - nakon analize ambalažnog materijala u laboratoriju agencija odobrava ambalažu za upotrebu, ukoliko je zdravstveno ispravna
 - proces odobrenja traje 6 i više mjeseci

Zakonska regulativa i ambalaža

- EU regulativa za materijale u dodiru s hranom
- SML i GML migracije definirane su nacionalnim i EU direktivama, zakonima, norama i pravilnicima
- Aktivna i inteligentna ambalaža
 - **Potencijalni problem** - aktivne tvari se namjerno dodaju u ambalažu i otpuštaju se u hranu kako bi usporile proces kvarenja i produljile vijek trajanja te zadržali kvalitetu hrane
 - USA i Japan su dozvolile znatno ranije dodavanje aktivnih tvari - uvozom dolazi nekontrolirano u EU. Zato se:
 - regulativa 1935/**2004**/EC prvi puta dozvoljava upotrebu aktivnih tvari
 - regulativa 450/**2009**/EC prvi put regulira specifična pravila za aktivne tvari
 - regulativa 10/**2011**/EC dodatno reguliraju aktivne tvari
 - Nakon toga se neprekidno izdaju regulative koje nadopunjavaju zadnju temeljnu iz 2011



Zakonska regulativa i ambalaža

- U Hrvatskoj
- Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti materijala i predmeta koji dolaze u neposredan dodir s hranom (NN 125/**09** i NN 31/**11**,...)
- EU Uredba 10/2011 o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u neposredan dodir s hranom

Prema zahtjevima Pravilnika (NN 125/**09**) i važećih EU propisa

Globalne migracije (GML) u vodenim modelnim otopinama

- HRN EN 1186 -1:2004

Globalne migracije (GML) u zamjenskim masnim modelnim otopinama

- HRN EN 1186 -14 :2004

Specifične migracije (SML) etilen-glikola i dietilen glikola

- HRN EN 13130-7:2004

EU uredbe (direktive)

FCM - food contact materials

