

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

DIPLOMSKI STUDIJ

AMBALAŽNI POLIMERNI MATERIJALI

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

Ambalažni polimerni materijali

- Podjela, funkcija ambalaže
- Označavanje
- Svojstva ambalažnih materijala, karakterizacija
- Sintetski i biopolimeri, višeslojni filmovi

Kako se proizvodi polimerna ambalaža?



Postupci prerade polimernih materijala

1) Postupci za neposrednu proizvodnju ambalaže

- sirovina → granulat ili prah
- proizvod → gotova ambalaža, nije potrebna dorada
- postupci → injekcijsko prešanje, puhanje

2) Postupci za proizvodnju poluproizvoda (postupci problikovanja)

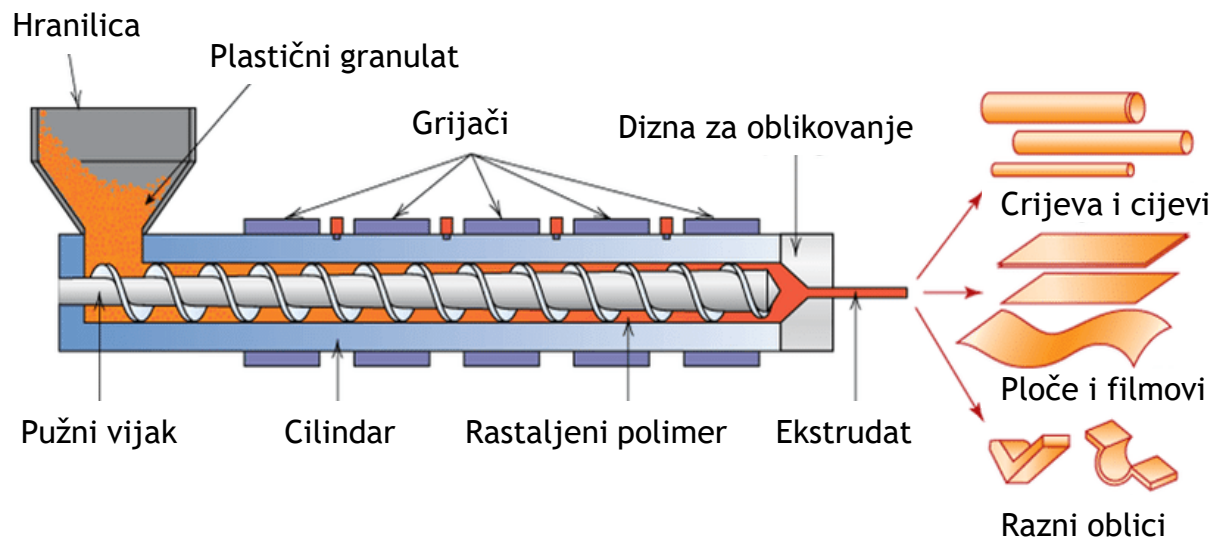
- sirovina → granulat ili prah
- proizvod → poluproizvod: cijevi, filmovi, folije, ploče
- postupci → ekstruzija, kalandriranje

3) Postupci za proizvodnju ambalaže od poluproizvoda (postupci preoblikovanja)

- sirovina → poluproizvod
- proizvod → gotova ambalaža
- postupci → puhanje, toplo oblikovanje

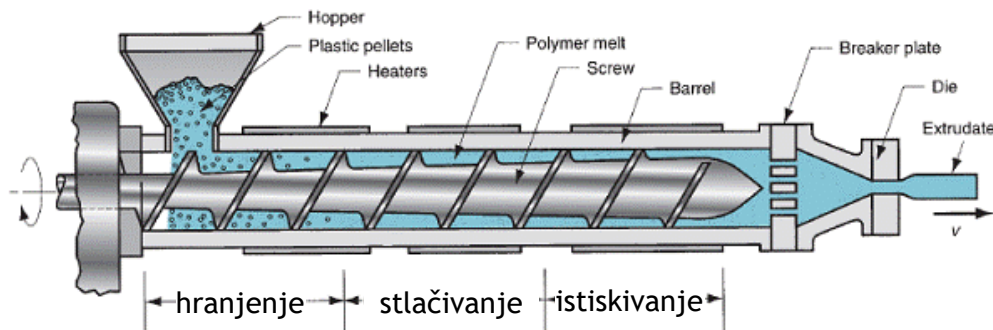
Ekstrudiranje

- **ekstrudiranje** je najrašireniji postupak prerade polimera
- polimer u granulama ili prahu se dodaje u hranilicu
- u cilindru ekstrudera s pužnim vijkom polimer se rastali
- pužni vijak prenosi taljevinu do dizne
- na dizni se formira u (polu)proizvod: cijevi, filmovi, folije, ploče



Ekstrudiranje

- transportiranje, taljenje i homogeniziranje materijala



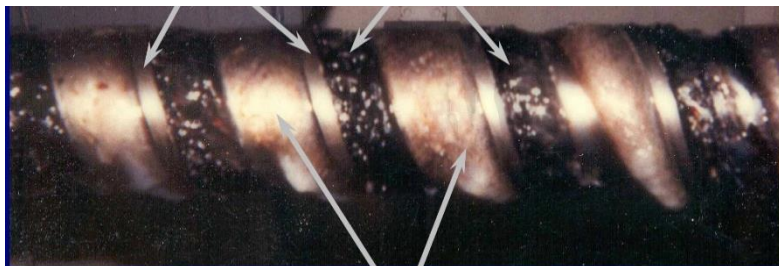
1-pužni

- 1 polimer

2-pužni

- mješavine
- kompoziti

- za visoko kvalitetni ambalažni materijal taljevina ne smije imati nedovoljno rastaljene dijelove → crte na filmu zbog različitog loma svjetlosti
- povratni tlak u zoni istiskivanja - duže zadržavanje ekstrudata u zoni istiskivanja radi boljeg homogeniziranja
- ne smije doći do pregrijavanja ekstrudera → degradacija polimera, nastajanje čađavih čestica koje povremeno izlaze iz ekstrudera



Hyun et al, SPE-ANTEC Tech. Papers, 41, 293 (1995)

Koekstrudiranje

- kada nije moguće postići zadovoljavajuća svojstva (barijerna, mehanička,...) ambalaže jednim slojem
- ekstrudiranje višeslojnih polimernih filmova
- za svaki materijal potreban je zasebni ekstruder

Vanjski sloj → Unutarnji sloj

LDPE/adh/PVDC/adh/LDPE

30/5/10/5/50 μm

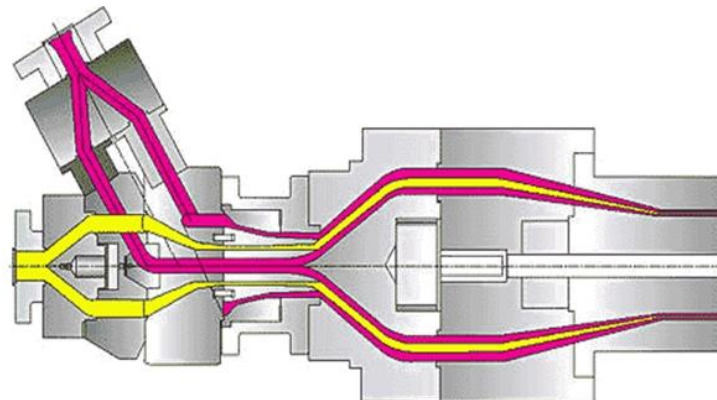
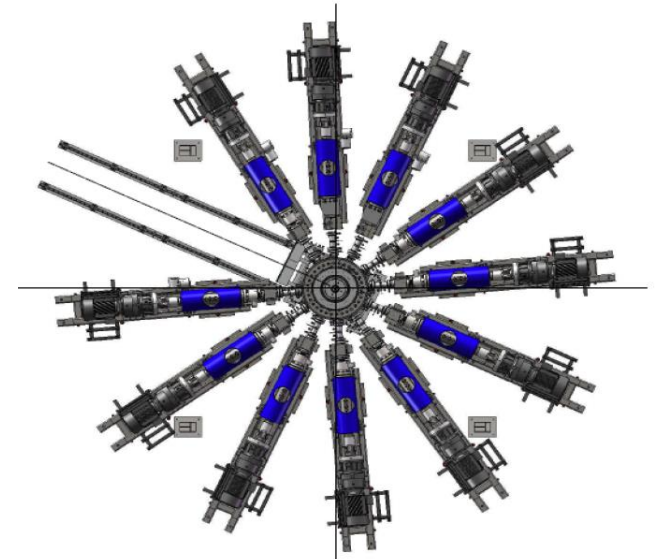
3 ekstrudera

PS/PSrec/adh1/EVOH/adh2/LDPE

50/500/20/25/15/100 μm

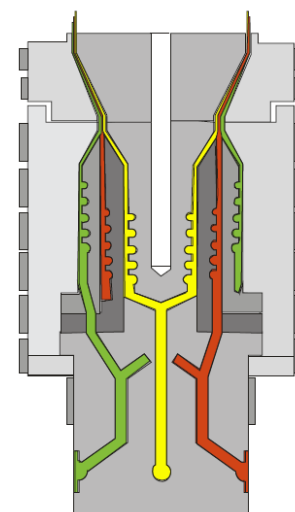
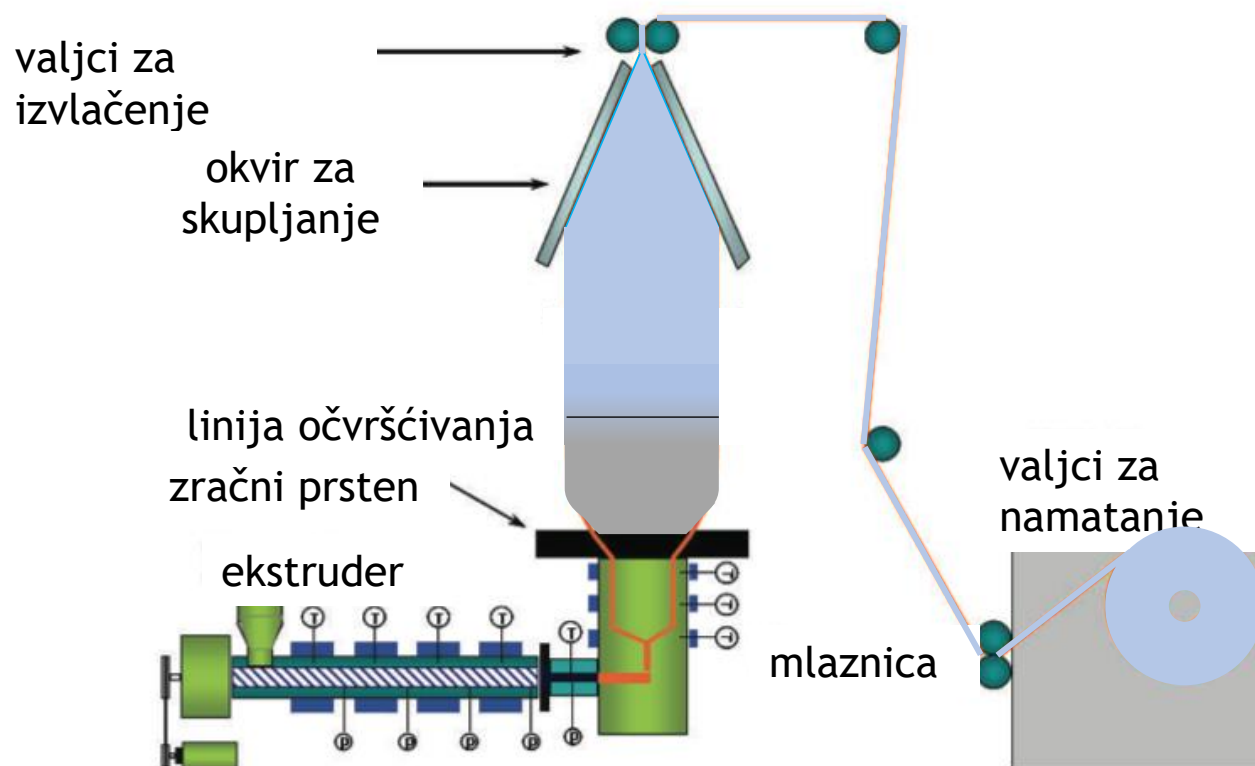
6 ekstrudera

Adhezivni polimer - EVA, PE-g-MAH



Izrada crijevnog filma

- konstantni tlak zraka održava konstantni promjer mjehura
- omjer napuhavanja (promjer mjehura/promjer prstenaste dizne) uobičajeno između 2 i 5



Mlaznica za koekstruziju

brzina dotoka taljevine, tlak zraka,
temperatura, brzina izvlačenja filma



promjer tubusa, debljina filma, linija
očvršćivanja, brzina izrade crijevnog filma

Kontroliranje debljine filma

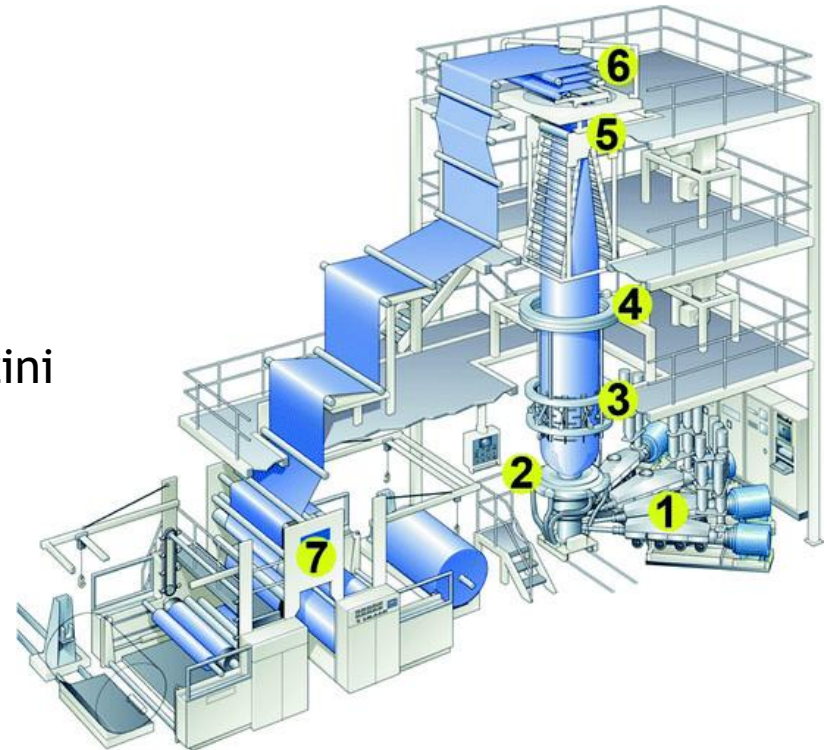
- omjer napuhavanje ($\uparrow$, $d \downarrow$)
- brzina izvlačenja ($\uparrow$, $d \downarrow$)
- broj okretaja ekstrudera ($\uparrow$, $d \uparrow$)
- intenzitet hlađenja ($\uparrow$, $d \uparrow$)

Namatanje filma

- bez rezanja, kao vreća bez dna
- rezanje na filmove željene širine
- brzina namatanja mora biti jednaka brzini izvlačenja

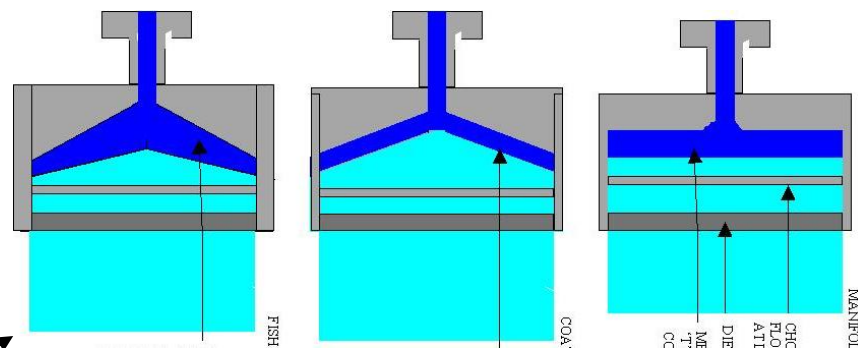
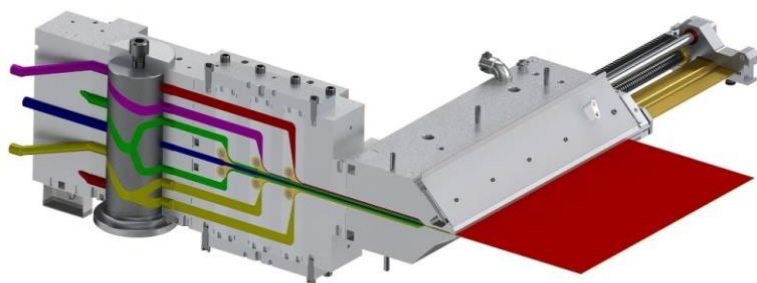
Obrada filmova

- modifikacija površine, korona postupak

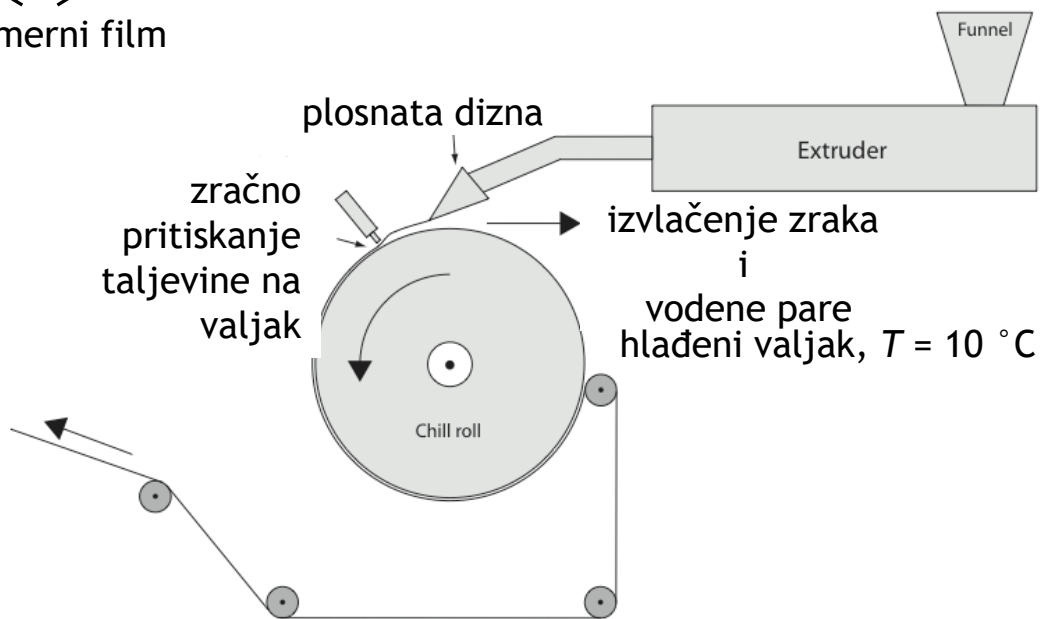


Izrada ravnog filma

- Plosnata dizna (riblji rep, vješalica, T)



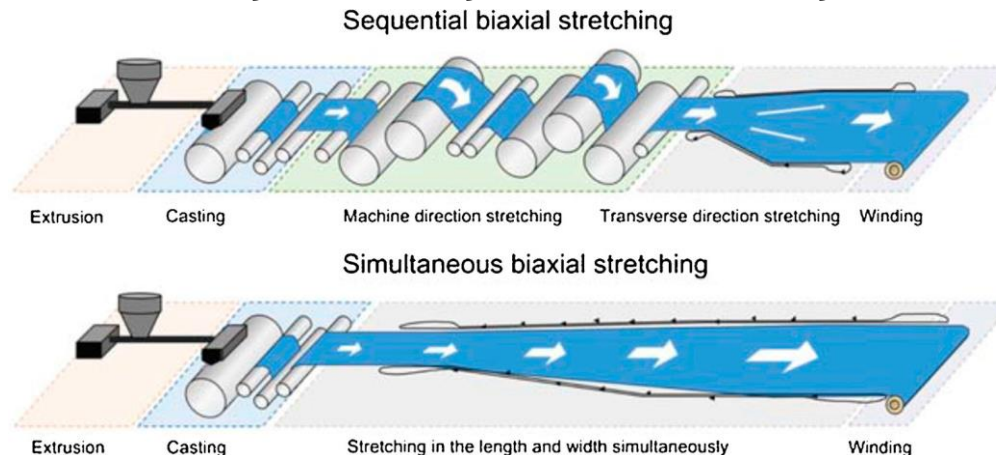
Polimerni film



Izrada ravnog filma

➤ Orijentirani filmovi

- Orijentacija molekula polimera za modificiranje svojstava - **poboljšana barijerna svojstva i čvrstoća u smjeru istezanja**
- Ako je brzina namatanja filma veća od brzine ekstruzije dolazi do orijentacije u smjeru izvlačenja → **jednosmjerna (monoaksijalna) orijentacija**
- Rastezanje se uobičajeno odvija nakon hlađenog valjka gdje se film ponovno zagrijava
- **Dvosmjerna (biaksijalna) orijentacija** uključuje istezanje u smjeru izvlačenja i okomito na smjer, **uobičajeno u dva odvojena koraka**
- Film je „balansiran” kada je orijentacija jednaka u oba smjera, a „nebalansiran” kada je više orijentiran samo u jednom smjeru



Izrada ravnog filma

➤ Orijentirani filmovi

- Kristalni polimer se **razvlači ispod tališta**, ali mora postojati određena mobilnost molekula
- Kod **previsoke temperature** materijal **previše teče** i orijentacija ostaje niska, kod **preniske temperature** **dolazi do neravnomjernog razvlačenja**, pojave tanjih mjesta i pucanja filma
- Orijentacija se zato uobičajeno provodi na 60-75 % razlike između staklišta i tališta
- Npr. PP ima T_g oko $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_m oko $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, orijentacija na $80-110\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow$ **BoPP**
- PET ima T_g oko $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_m oko $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, orijentacija na $180-205\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow$ **BoPET**
- Nakon razvlačenja film se hladi sporo kako bi se oslobodio unutarnje napetosti ili brzo hladi ako se napetost želi zadržati, ovisno o daljnjoj primjeni

Usporedba crijevnog i ravnog filma

CRIJEVNI	RAVNI
20-30% tržišta	70-80% tržišta
Vrlo otporan na pucanje	Manje otporan na pucanje
Može se više rastegnuti (pokriva više proizvoda s manje filma)	Manja istezljivost
Veća mogućnost povratka na početne dimenzije nakon rastezanja	Minimalna mogućnost povratka na početne dimenzije
Lagano zamućen zbog sporijeg hlađenja (teže očitavanje etiketa)	Savršeno proziran
Varijacije u debljini filma +/- 20%	Varijacije u debljini filma +/- 10%

Termoskupljajući filmovi

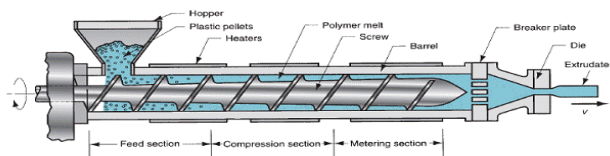


- filmovi koji se skupljaju na povišenoj temperaturi
- zagrijani crijevni film se u stroju razvuče (orijentacija) - dolazi do unutarnje napetosti
- brzim hlađenjem zamrzava se napetost
- ponovnim zagrijavanjem oslobađa se napetost i film se vraća na veličinu prije rastezanja
- „memorijski efekt” - ovisi o materijalu, debljini filma, brzini hlađenja nakon rastezanja

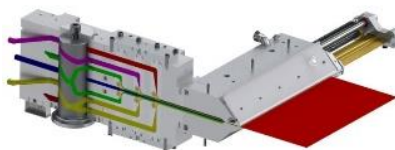


Izrada folija i ploča - kalandriranje

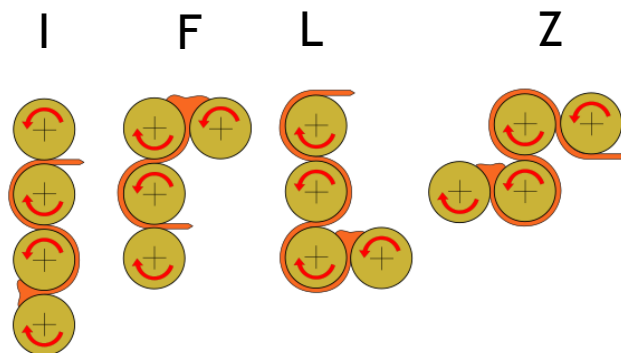
- **Filmovi** do 0,2 mm
- **Folije** 0,2+mm
- **Ploče** ~ 1+ mm
- kontinuirano provlačenje omekšane polimerne smjese kroz parove valjaka



+



+

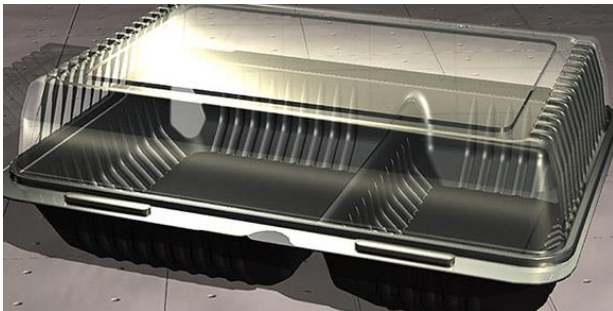


U usporedbi s izradom ravnog filma

- potrebna veća količina polimera
- debljinu određuje razmak prvih valjaka
- temperatura valjaka ~30 °C

Termooblikovanje

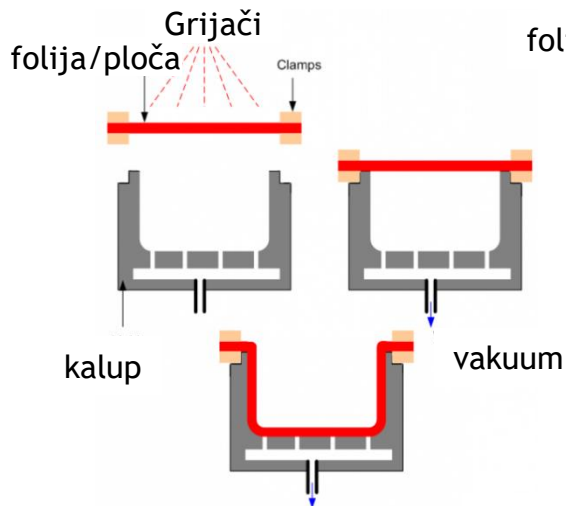
- preoblikovanje plastomera u omekšanom stanju ($> T_g$ amorfni pol., $< T_m$ kristalni pol.)
- pretvaranje dvodimenzionalne folije/ploče u trodimenzionalni proizvod
- posudice, podloške, blisteri



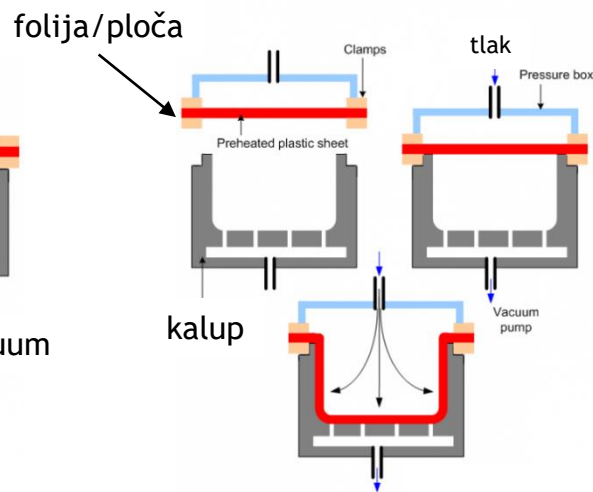
- polimeri pogodni za termoformiranje: PVC (neplastificirani za medicinsku upotrebu), PVDC (samo kao dodatna barijerna za vodu i kisik), PET, COC (ciklički olefinski polimeri)
- 3 metode termoformiranja:
 - **vakuumsko** - moguće za mekše polimere (PE, PA), uz tanje folije ili kada je oblik plitak
 - **tlačno** - za deblje folije
 - **mehaničko** - zagrijani klip potiskuje foliju/ploču u šupljinu

Termooblikovanje

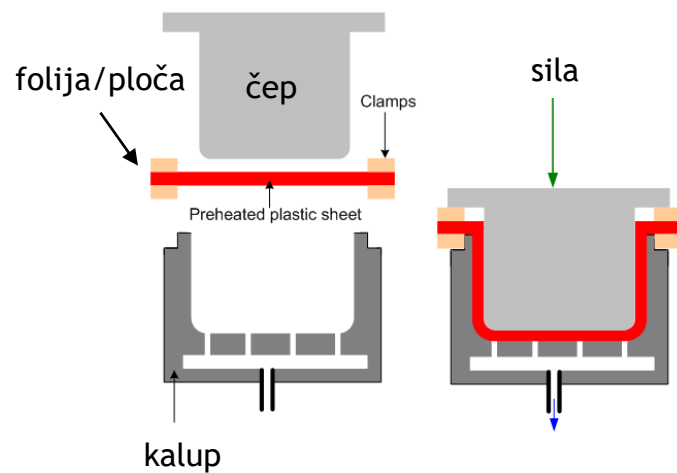
vakuumsko



tlačno



mehaničko



Debljina folije

Dubina posude

Termooblikovanje

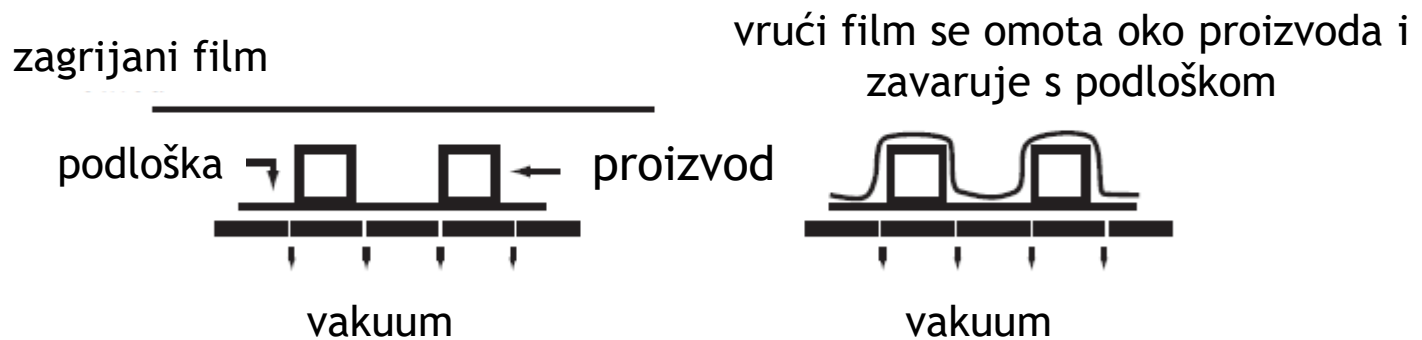


<https://www.youtube.com/watch?v=S-N3MrO3Htl>

Termooblikovanje

➤ “Skin” pakiranje

- moguće je samo s filmovima (do 0,2 mm)
- sami proizvod je kalup, postavljen je na kartonsku podlošku
- zagrijani film se spušta preko proizvoda i podloške, vakuum se izvlači kroz podlošku, a film se zavaruje za podlošku
- jeftinija metoda, nema potrebe za kalupom
- proizvod mora biti u stanju izdržati kratki kontakt s vrućom plastikom



Zavarivanje filmova

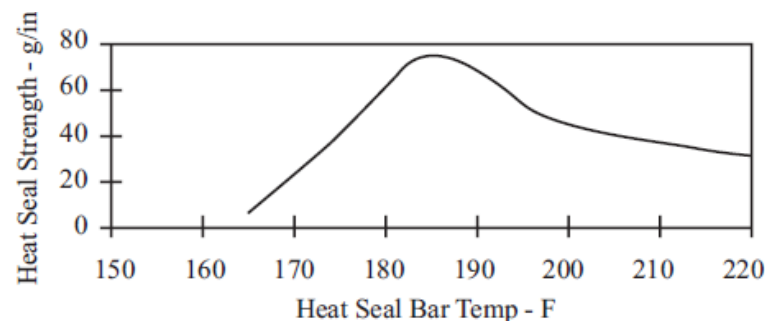
- spajanje 2 polimerna sloja taljenjem u 1 sloj
- 2 ista polimera - difuzija makromolekula, fizikalno spajanje
- 2 različita polimera - samo se jedan tali, mora postojati dobar kemijski afinitet između polimera

- kvalitetu zavarivanja određuju **čvrstoća** (sila potrebna za otvaranje) i **integritet** vara (sterilnost barijere)
- ovisi o
 - **temperaturi zavarivanja**
 - **tlaku**
 - **vremenu**
 - **profilu čeljusti za zavarivanje**
 - **vrsti polimera koji se zavaruju**

Zavarivanje filmova

➤ Temperatura

- utječe na viskoznost taljevine, preniska - nema difuzije molekula, previsoka - previše taljevine se istisne iz spoja te nastaje preslabi var



➤ Tlak

- ako je previsok istisne taljevinu iz spoja - negativno utječe na čvrstoću i integritet

➤ Vrijeme

- poželjno što kraće za veću brzinu stroja, prekratko uzrokuje prenisku temperaturu (nedovoljna rastaljenost)

➤ Profil čeljusti

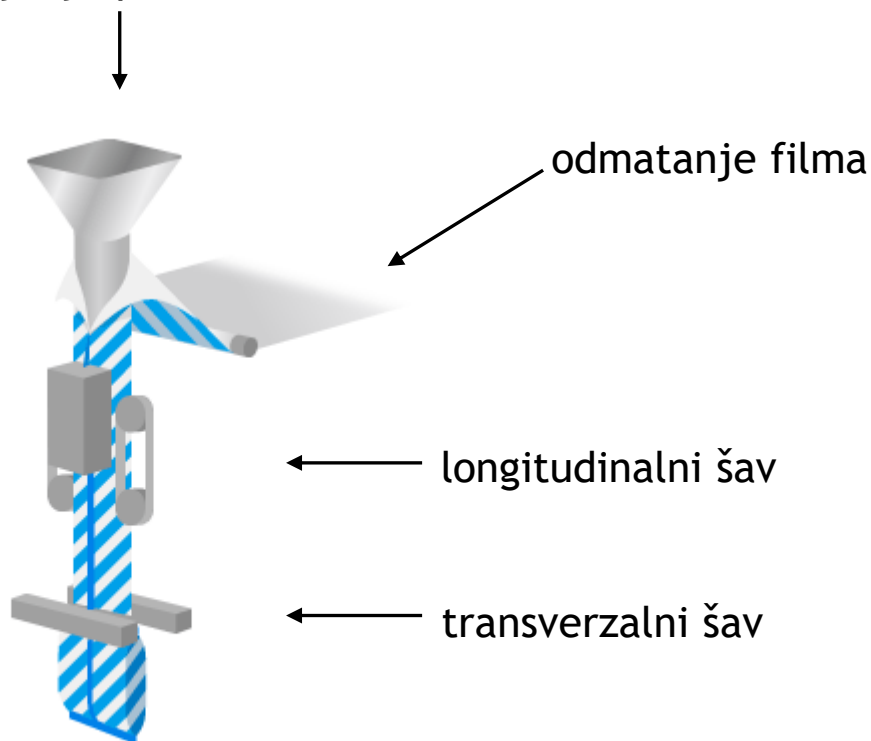
- omogućuje intenzivno miješanje slojeva, uklanjanje tekućeg proizvoda između slojeva, varenje preko čestica prašine

➤ Vrsta polimera

- najveća čvrstoća se postiže uz PE

Zavarivanje filmova

punjenje proizvoda



Mogući problem

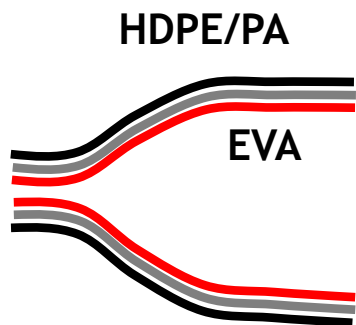
- var ne može izdržati težinu proizvoda
↓
- Podešavanje uvjeta (tlak, temperatura), hlađenje zrakom

Hladno zavarivanje

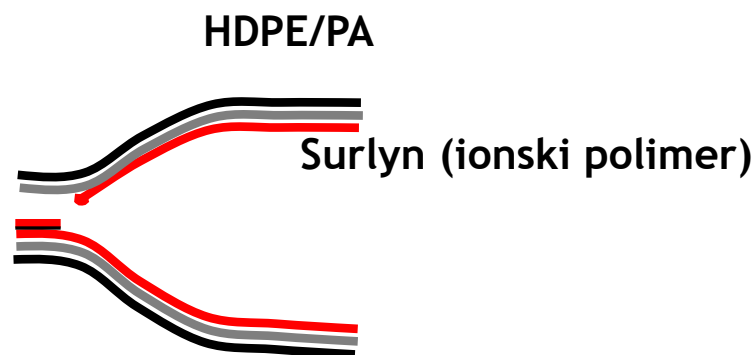
- toplinski osjetljivi proizvodi (čokolada, lijekovi)
- zavarivanje samo tlakom (vodotopljivi adhezivi bazirani na prirodnom lateksu)

Zavarivanje filmova

- korisnici trebaju moći lako otvoriti zavareni spoj
- neki zavari su namjerno napravljeni da to nije moguće već je potrebno uništiti ili prerezati zavar
- veliki broj proizvoda ima **zavare za lako otvaranje** (*easy-open*)
- dva su načina za postizanje sistema lakog otvaranja
 - **dodaje se fino dispergirani drugi polimer** u malim domenama u polimer koji služi za zavarivanje. Taj polimer ima višu temperaturu taljenja i **narušava kontinuitet zavarenog spoja** i slabi ga kako bi se kasnije lakše otvorio
 - polimer za zavarivanje se **odvaja od drugog sloja** pod silom



kohezivni slom EVA-e

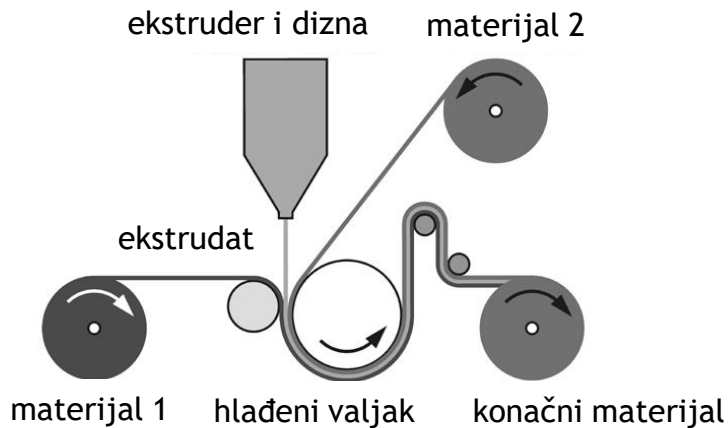


odvajanje Surlyna od PA

Laminiranje

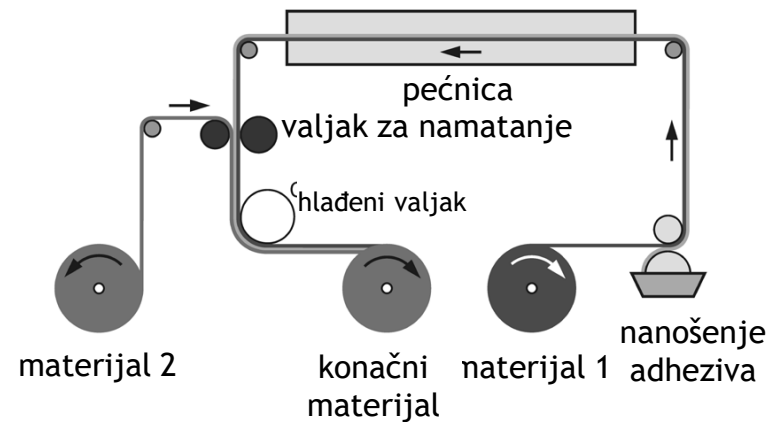
- Koekstruzija može proizvesti više film od više polimera
- Različiti materijali?

Ekstruzijsko laminiranje (kaširanje)



- **debljinu određuje rpm ekstrudera**
- za bolju adheziju potrebne su više temperature
- prikladno za PE/papir

Adhezivno laminiranje



- većinom PU reaktivno vezivo
- lakše je podesiti parametre nego za ekstruzivno
- često se koristi za laminiranje s Al

Modifikacija polimernih ambalažnih filmova

- unaprijeđuju se pojedina svojstva ambalažnih materijala - **unošenje aktivne tvari** (UV-stabilnost, antimikrobna svojstva, poboljšana barijerna svojstva...)
- aktivne tvari mogu se dodati u taljevinu polimera
- mogu se dodati naknadno u tankom sloju na površinu

➤ **Prevlačenje**

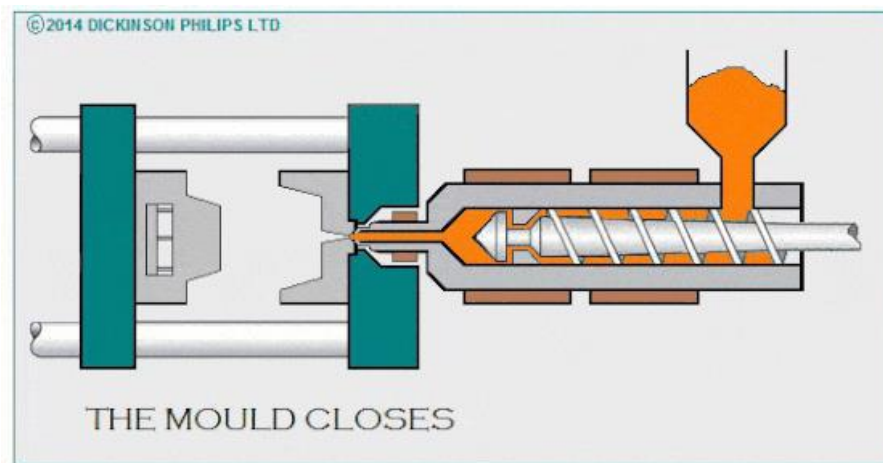
- tanki sloj prevlake na supstratu (jednoslojni, višeslojni polimer, laminat, papir,...)
- **ekstruzijsko prevlačenje** - dodatni sloj polimera
- **lakiranje** - otopina polimera u otapalu (zaštita tiska, UV zaštita)

➤ **Vakuumska depozicija**

- tanki sloj Al (barijerna svojstva, antistatičke vrećice za elektroniku)
- sloj Al folije u laminatima, debljina 30-100 nm
- umjesto Al može i AlO_x ($\text{AlO} + \text{Al}_2\text{O}_3$) i SiO_x (SiO , SiO_2)
- fizikalno taloženje para - Al, AlO_x , SiO_x isparava u vakuumu pod djelovanjem visoke temperature, elektronskog topa ili plazme i taloži se na supstrat

Injekcijsko prešanje (brizganje)

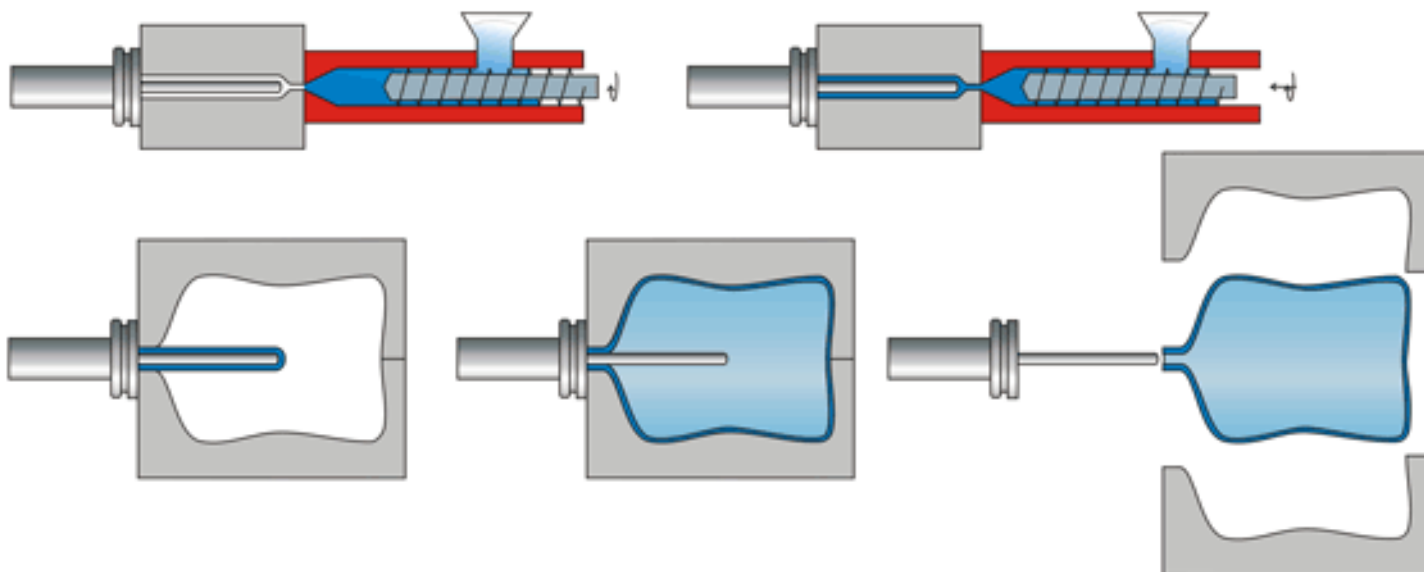
- ciklički postupak preoblikovanja
- polimer u granulama ili prahu se dodaje u hranilicu
- rastali se u cilindru s pužnim vijkom ($T > T_{\text{taljenja polimera}}$)
- pužni vijak prenosi taljevinu do dizne
- taljevina se pod tlakom ubacuje (injektira) u hladni kalup
- kalup se popunjava, otvara i izlazi gotov proizvod



Injekcijsko puhanje

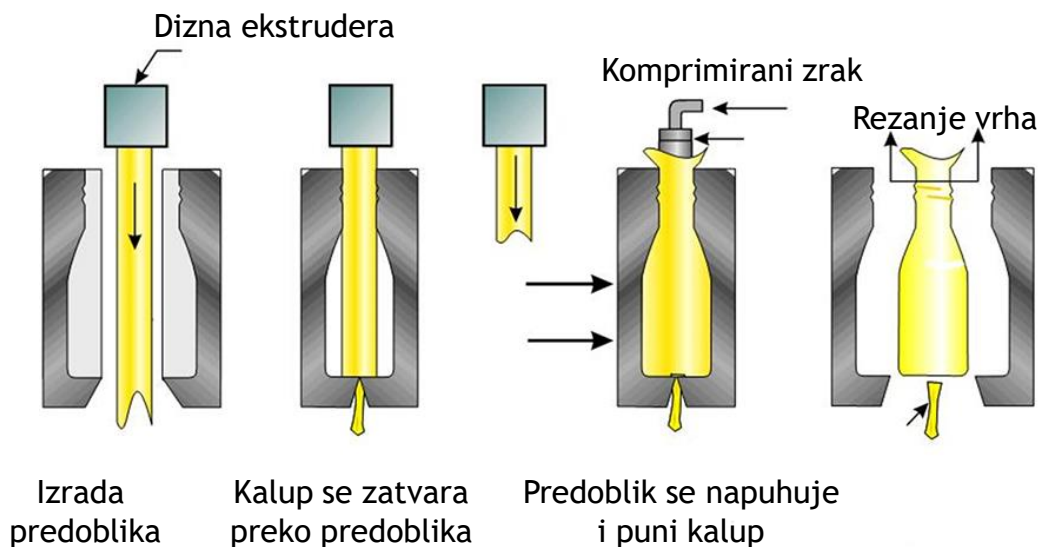
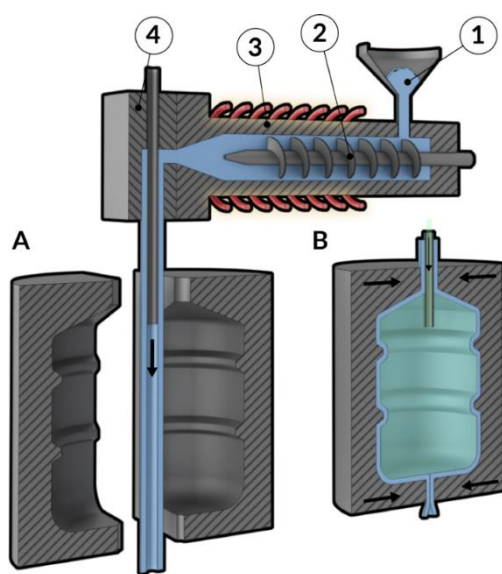
➤ Proizvodnja boca

- injekcijskim prešanjem se izrađuje predoblik
- taljevina se ubrizgava u kalupnu šupljinu → **predoblik**
- predoblik se prenosi u **kalup za puhanje** → pod tlakom zraka se proširuje do stijenki kalupne šupljine i hladi
- kalup se otvara i izbacuje proizvod



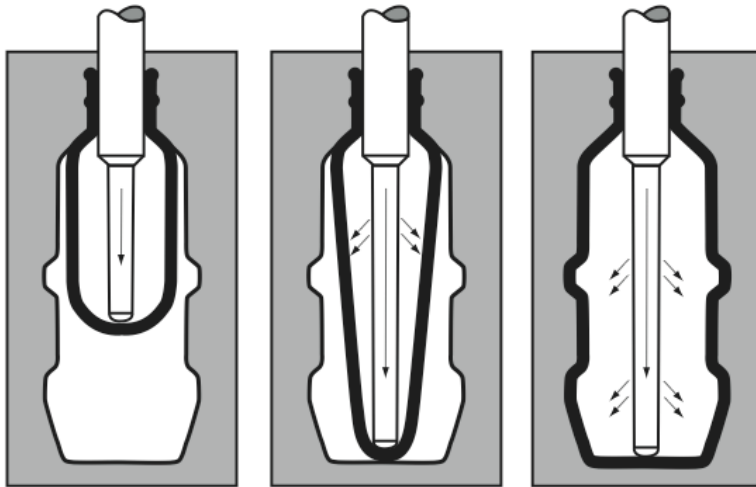
Ekstruzijsko puhanje

- kroz mlaznicu ekstrudera oblikuje se predoblik u obliku gipke cijevi
- kalup se zatvara, donji dio predoblika se prignječi kalupom i zavari (dno proizvoda)
- u gornji dio predoblika se upuhuje zrak pod tlakom koji širi predoblik i potiskuje ga do stijenki kalupa,
- hlađenje → otvaranje kalupa i izbacivanje proizvoda



Razvlačno puhanje

- predoblik se formira injekcijskim prešanjem
- predoblik se zagrijava dok ne postane mekan
- mehanički se razvlači šipkom i napuhuje do konačnog oblika



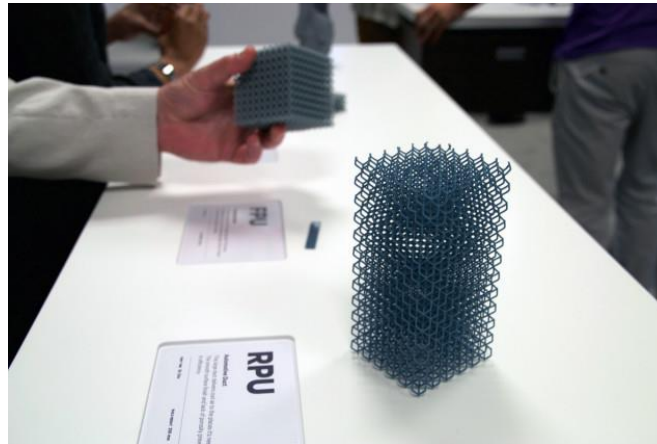
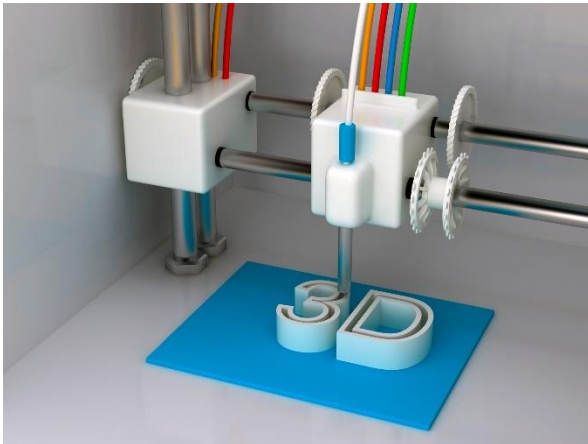
- visoka orijentiranost molekula mehaničkim razvlačenjem u aksijalnom smjeru
- veliki broj malih kristalita → visoka barijerna i mehanička svojstva

	INJEKCIJSKO PUHANJE	RAZVLAČNO PUHANJE	EKSTRUZIJSKO PUHANJE
Volumen	10 - 250 mL	0,5 - 2 L	0,1 - 2000 L
Polimeri	PET, PS, PVC, PC, PP	PET, PC, PP	PE, PP, PVC, ABS, PA
Upotreba	Gazirana i negazirana pića, medicina, kozmetika	Gazirana i negazirana pića, kozmetika	Kozmetika, kemikalije



Alternativne tehnologije?

- **Aditivna proizvodnja** - 3D tisak/printanje
 - izrada predmeta nanošenjem čestica u tankim slojevima (sloj po sloj)
 - tehnologija je relativno jeftin, automatiziran i prilagodljiv način proizvodnje
 - izrada trodimenzionalnih fizičkih objekata iz digitalnih modela
 - 3D-pisač koristi se dizajnom izrađenim računalnim CAD-programom i reproducira sloj-po-sloj do konačnog objekta



Injekcijsko prešanje/puhanje ili 3D tisak?

Injekcijsko prešanje/puhanje

- visoki početni troškovi (uređaj, kalup)
- svaki novi oblik zahtjeva novi kalup (>5000 \$)
- + veliki kapacitet
- + niski daljnji troškovi
- + preciznost izratka

3D tisak

- + novi oblik zahtjeva samo novi dokument
- + početni troškovi niski
- + veća mogućnost izratka kompleksnih oblika
- niski kapacitet (sporo vrijeme izrade)
- viši naknadni troškovi
- preciznost izratka

Injection Molding vs. 3D Printing Unit Costs



Aditivi u polimernoj ambalaži

➤ Dije se na aditive

- za proizvodnju polimera
- za izmjenu svojstava polimera
- za jednostavnije manipuliranje ambalažnim materijalom
- za modifikaciju svojstava ambalažnog materijala
 - aktivne tvari
 - senzori

Aditivi u polimernoj ambalaži

➤ Aditivi za proizvodnju polimera

- **Inicijatori/katalizatori** - za sintezu polimera i/ili umrežavanje
- **Emulgatori** - za homogenizaciju polimerizacijske smjese
- **Plastifikatori / omekšavala** - za omekšavanje/ bolje tečenje taljevine tijekom prerade polimera ekstrudiranje/injektiranjem

➤ Aditivi za izmjenu svojstava polimera

- **Antioksidansi** - povećavaju toplinsku stabilnost polimera
- **UV stabilizatori** - povećavaju stabilnost na UV zračenje, npr. sterički spriječeni amini (Hindering Amine Light Stabilizer, HALS)
- **Punila** (mikro-, nano-) - utječu značajno na mehanička svojstva, povećavaju čvrstoću, tvrdoću, fleksibilnost,...
- **Ojačavala** - znatno povećavaju mehanička svojstva, npr., vlakna (tekstilna, staklena) povećavaju vlačnu čvrstoću
- **Pigmenti i bojila** - vizualni izgled
- U polimernoj ambalaži imaju bitnu ulogu za skupnu i transportnu ambalažu

Aditivi u polimernoj ambalaži

➤ **Aditivi za jednostavnije manipuliranje**

- **Klizna sredstva** - olakšavaju klizanje glatkog filma po drugoj površini, smanjuju trenje ili lijepljenje sloja kod namatanja na rolu, npr. silika, talk, kaolin, dijatomejska zemlja
- **Antistatici** - sprječavaju nastajanje statičkog naboja na površini čineći površinu provodljivijom
- pogodan za ambalažu za elektroničke proizvode
- smanjuju adhezivost dva sloja filma
- Npr. Organske soli, glikoli, polihidroksipoliamini, poliakrilati
- **Protiv magljenja** - sprječavaju kondenzaciju vode na površini prilikom skladištenja hrane u hladnjaku

Aditivi u polimernoj ambalaži

- **Aditivi za poboljšanje svojstava ambalaže**
- **Aktivne tvari**
 - Apsorberi (*scavengeri*) **kisika, vlage, etilena**
 - usporavaju prodor kisika, vlage kroz film i tako usporavaju proces kvarenja i rast mikroorganizama
 - Sredstva/ tvari s **antimikrobnim** djelovanjem
- **Senzori**
 - **Pokazatelji za odnos vrijeme-temperatura** - za hranu u hladnjačama (mehanički, kemijski, enzimski)
 - **Pokazatelji kisika**- promjena pH uzrokuje promjenu boje
 - **Pokazatelji rasta mikroorganizama** - boje koje reagiraju s nekim metabolitima