

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

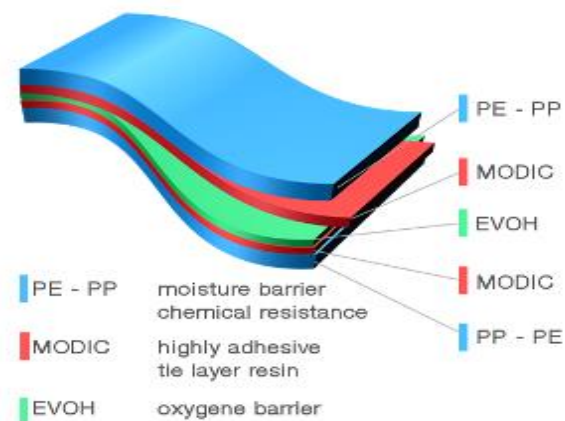
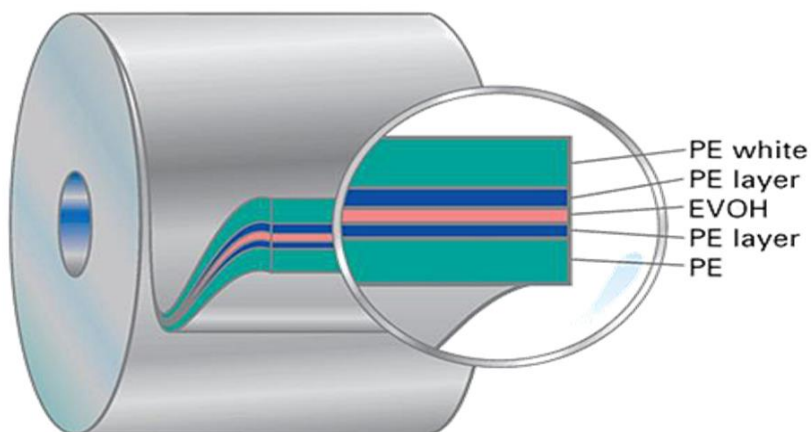
DIPLOMSKI STUDIJ

AMBALAŽNI POLIMERNI MATERIJALI

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

Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

- Slojeviti ili višeslojni ambalažni materijali ➡ **Laminati**
 - slojevite su strukture - poboljšanih svojstava u odnosu na homogene ambalažne materijale
 - kombinacijom **različitih monomaterijala** nastaju **laminati** željenih svojstava za pakiranje prehrambenih proizvoda
 - na presjeku su točno definirani slojevi različitih materijala



Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

- **Slojeviti ili višeslojni ambalažni materijali**
- **1. višeslojni polimerni ambalažni materijali** - sastoje se od više vrsta različitih polimera
- **2. kombinirani ambalažni materijali** - sastoje se od polimernih i drugih ambalažnih materijala (papira, kartona, ili aluminijska)
- Slojeviti ambalažni materijali dijele se na:
 - filmove
 - folije
 - ploče
- Podjela je izvedena na osnovu debljine:
 - film - do 0,2 mm (200 μm)
 - folija - više od 0,2 mm
 - ploče - nema jasne granice, uobičajeno se uzima deblje od 1 mm
 - njemački nema razliku između folije i filma (folien), engleski koristi "film"

Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

- **Slojeviti ili višeslojni ambalažni materijali**
- Najpovoljniji ambalažni materijali moraju ispuniti slijedeće uvjete:
 - omogućiti **oblikovanje** i **zatvaranje** ambalaže brtvljenjem
 - poboljšati **barijerna** svojstva na **plinove**
 - poboljšati **barijerna** svojstva na **vodenu paru**
 - poboljšati **zaštitu** od **svjetlosti** i **UV zračenja** (elektromagnetsko zračenje)
 - poboljšati **barijerna** svojstva na **aromatične** komponente
 - smanjiti **masu** po jedinici površine i **debljinu** a time i masu ambalaže po jedinici zapakiranog proizvoda

Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

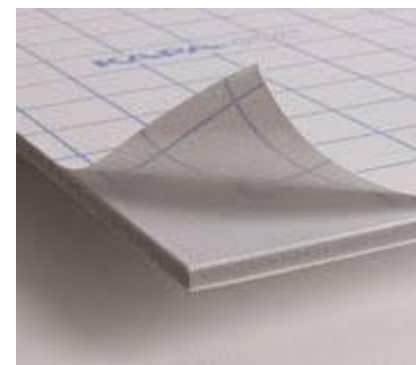
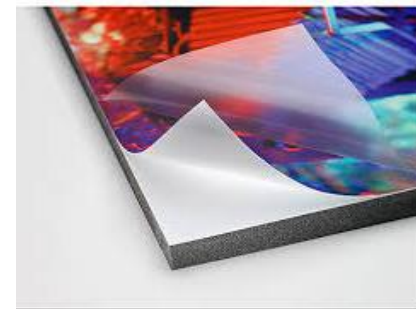
- **Slojeviti ili višeslojni ambalažni materijali**
- Ispunjavanjem navedenih uvjeta osigurava se:
 - bolja zaštita robe
 - postižu se značajni ekonomski učinci
 - učinci u pogledu ekologije i zaštite životne sredine
- **Princip izbora folije** - pozitivna svojstva jedne folije nadopunjavaju negativna druge folije - uzimajući u obzir cijenu
- **Prvo** se odabire folija koja daje zadovoljavajuća **mehanička** svojstva za zadanu ambalažu:
 - za neprozirne laminate - papir ili tanji karton
 - za prozirne laminate - PE ili PP folije

Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

- **Slojeviti ili višeslojni ambalažni materijali**
- **Redoslijed slojeva** u laminatu određuje se prema svojstvima robe i zahtjevima tržišta
- **Vanjski sloj** - odabire se folija koja ima dobra *grafička* svojstva i dobar *estetski* izgled (sjaj, glatka površina)
- **Unutarnji sloj** - odabire se folija koja ima najmanju propusnost za plinove i vodenu paru
 - za namirnice - netoksična folija, bez mirisa
 - za kemikalije - materijal otporan na kemikalije
 - folija koja se može **zavarivati**
- **Unutarnji ostali slojevi** - najčešće nadopunjavaju barijerna svojstva

Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

- **Slojeviti ili višeslojni ambalažni materijali**
- **Proizvode se kaširanjem (laminacijom)**
- **Ovisno o vrsti i svojstvima ljepila (adheziva), postupci kaširanja dijele se na:**
 - **suho kaširanje** - upotrebljava se ljepilo otopljeno u organskom otapalu
 - **suho kaširanje bez otapala** - upotrebljava se tekuće ljepilo bez otapala
 - **mokro kaširanje** - upotrebljava se ljepilo otopljeno u vodi
 - **kaširanje voskovima** - kao adheziv upotrebljava se vosak
 - **ekstruzijsko kaširanje** - kao adheziv upotrebljava se plastomer (koekstrudirane folije)



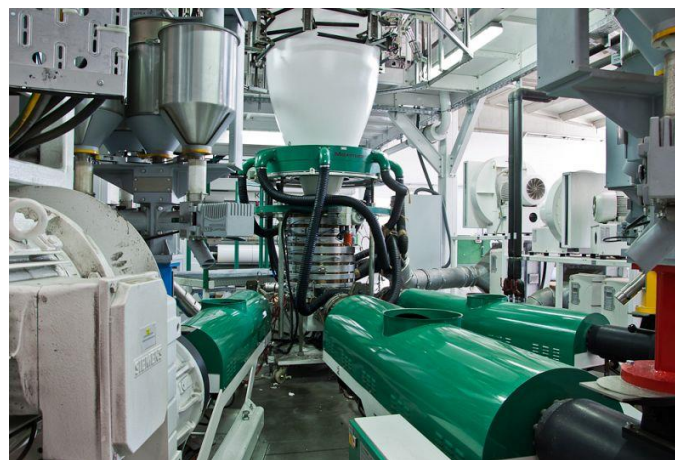
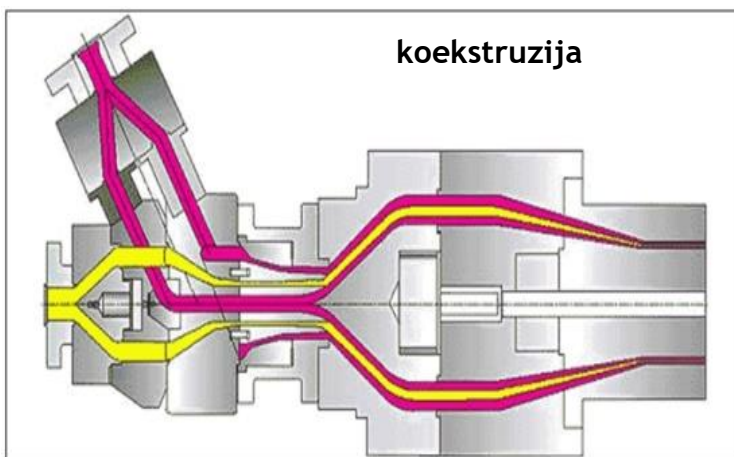
Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

- **Suho kaširanje s ljepilima bez otapala** - primjenjuje se za proizvodnju najkvalitetnijih laminata
 - pripremaju se **dvokomponentnim ljepilima** miješanjem dviju komponenti neposredno prije upotrebe
 - **radna viskoznost ljepila se postiže temperiranjem** koje se nanosi na ambalažnu foliju, koja se u kratkom roku spaja s drugom ambalažnom folijom pomoću kaširnog valjka
 - tako spojena ambalažna folija namata se pomoću uređaja za namatanje i **umrežava** potrebno vrijeme
 - prije suhog kaširanja **obično se jedna folija otisne s unutarnje strane** pa se tako otisak nađe između dviju folija
 - pogodno za spajanje različitih polimernih folija i aluminijskih folija, ovisno radi li se o dvoslojnoj, troslojnoj ili višeslojnoj foliji, izrada zahtijeva jednu ili više faza kaširanja

Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

➤ Slojeviti ili višeslojni ambalažni materijali

- koekstruzija - dva ili više sloja taljevine (polimera) izlazi iz više glava koekstrudera, dobije se **koekstrudirani film** (slojevi nisu vidljivi)
- ponekad je potreban dodatni adhezivni polimerni sloj (ekstruzijski adheziv), npr. EVA se koristi za spajanje PE i PA
- pojedinačni slojevi se mogu spajati i van uređaja kaširanjem



Barijerni i viskobarijerni ambalažni materijali

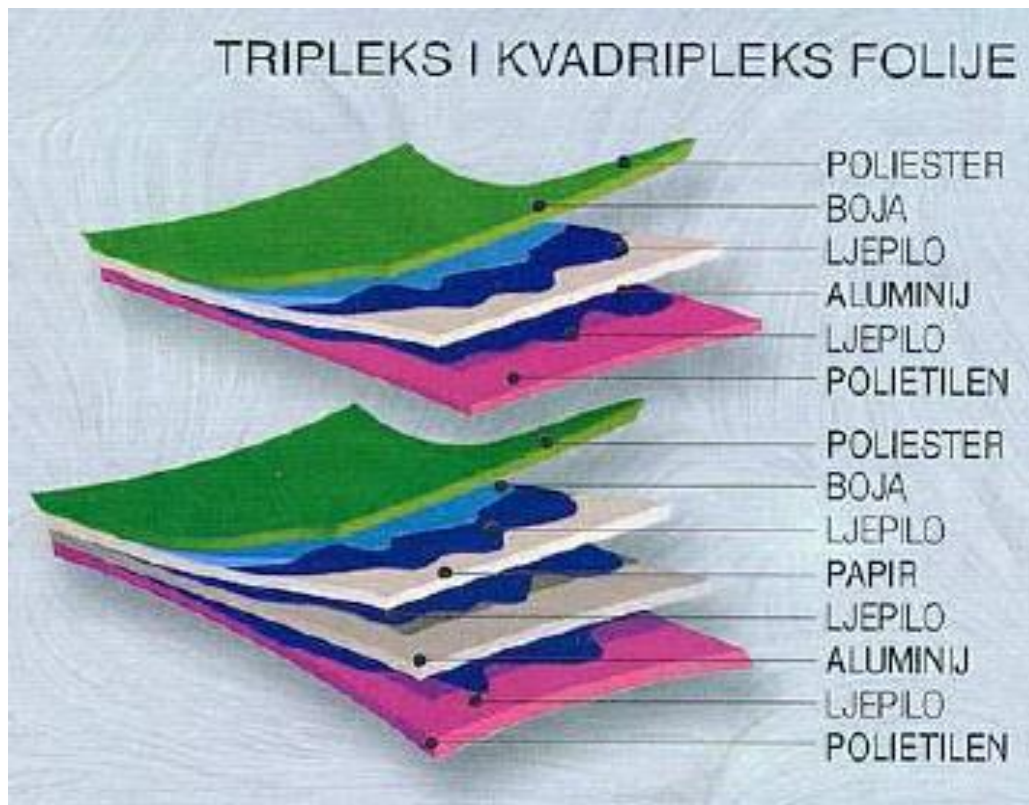
➤ Laserska perforacija na višeslojnoj foliji

- **laserska perforacija** na višeslojnoj foliji služi za lakše otvaranje upakiranog pojedinačnog proizvoda, npr. pojedinačnog pakiranja kave
- perforacija je izvedena **točkasto**, kao ravna crta ili neki drugi oblik, ovisno o zahtjevu



- djelovanjem laserske zrake, **probija se samo polimer**, dok aluminijska folija čini barijeru za daljnje probijanje
- **jačina lasera se regulira i o njoj ovisi sila trgavanja**. Ako je preslaba sila trgavanja, otvaranje je otežano. Ako je prejaka, dolazi do pucanja laserski obrađene folije prilikom pakiranja proizvoda

Primjeri višeslojnih folija i vrste materijala



Poliester/ aluminij/ polietilen
Polipropilen/ aluminij/ polietilen
Papir/ aluminij/ polietilen
Aluminij/ papir/ polipropilen

Poliester/ aluminij/ polietilen
Polipropilen/ papir/ aluminij/
polipropilen

Osnovni podaci o materijalima:
Polipropilen debljine 20 - 50 μm
Poliester debljine 12 -20 μm
Polietilen debljine 18 -200 μm
Aluminij debljine 7 - 12 μm
Papir mase 40 - 150 g/m^2



Primjeri višeslojnih folija i vrste materijala

➤ „Tetrapak” ambalaža - švedska tvrtka Tetra Pak

- pakiranje sokova i mlijeka
- **barijera za plinove**, sprječava ulazak kisika i gubitak arome
- **barijera za svjetlo**, sprječava oksidaciju induciranu svjetlom
- potrebna je **krutost ambalaže**, za samostalno stajanje na polici i lako rukovanje
- **lagano otvaranje** i ponovno zatvaranje
- vanjski PE štiti od vlage
- karton daje čvrstoću
- srednji PE veže karton i Al foliju
- adhezivni sloj je EVA kopolimer koji veže Al i unutarnji PE
- unutarnji PE služi kao brtveni sloj
- cijelu strukturu je moguće proizvesti u jednom procesu kombiniranjem laminacije i koekstruzije



Struktura (izvana prema unutra)	
15 g/m ²	PE
2-3 g/m ²	Tinta
230-400 g/m ²	Karton
10-30 g/m ²	PE
6-9 g/m ²	Al folija
2-8 g/m ²	Adheziv
30-60 g/m ²	PE

Primjeri višeslojnih folija i vrste materijala

➤ Višeslojne boce

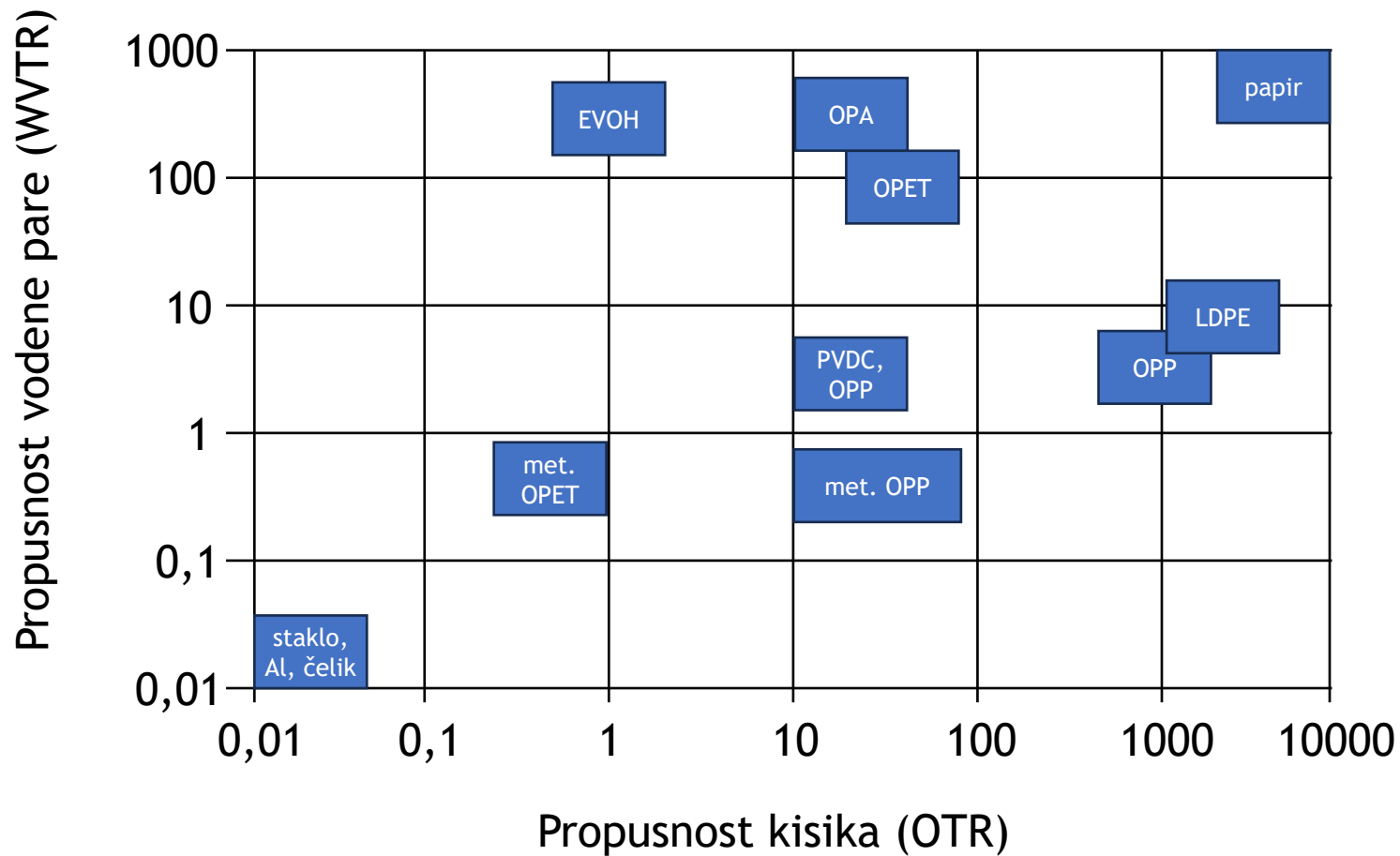
- pakiranje umaka, majoneze, kečapa,...
- **krutost** takva da se boca može stisnuti
- **otpornost na pucanje** uslijed **višestrukog naprezanja** uz prisutnost kiselina i masti iz hrane (okolišni stres)
- **barijera za vlagu** da spriječi sušenje, **barijera za kisik** da spriječi kvarenje
- sistem zatvaranja da se višestruko može otvoriti i zatvoriti
- **prozirnost** da se vidi količina
- **PET daje balans između krutosti i fleksibilnosti** uz kemijsku otpornosti i prikladnu barijeru za vlagu
- propusnost PET-a za kisik je prevelika
- srednji sloj od **EVOH** - visoka barijera za kisik



Najčešće korišteni materijali za višeslojnu ambalažu

MATERIJALI	SVOJSTVA
Papir	čvrstoća, krutost, neprozirnost, prikladnost za tisak, mogućnost metalizacije
Aluminijska folija	zanemariva propusnost na vodenu paru, plinove i mirise; otpornost na masnoće, neprozirnost, ima moć refleksije, zadržavanje savijenog oblika
PE i etilen kopolimeri	izdržljivost, termozavarivanje, niska propusnost na vodenu paru, dobra kemijska otpornost, dobro podnošenje niskih temperatura, može se metalizirati. Etilen kopolimeri povećava čvrstoću i otpornost na niskim temperaturama, smanjuje temperaturu taljenja
LLDPE	poboljšava žilavost i vruće zavarivanje
PP i PP kopolimeri	vrlo niska propusnost na vodenu paru, otpornost termovara na temperaturu sterilizacije, mehanička čvrstoća pri niskim temperaturama zavisi od udjela i vrste kopolimera
OPP (orijentirani PP)	dobra transparentnost i sjaj, vrlo dobra barijera na vodenu paru, dobra mehanička čvrstoća, koekstrudirani filmovi pogodni za termozavarivanje. Filmovi prevučeni PVDC filmom posjeduju dobra barijerna svojstva na plinove i mirise
Metalizirani OPP	poboljšana barijerna svojstva na plinove, vlagu, UV i svjetlo
Poliester	transparentnost i sjaj, izdržljivost, termozavarivanje, dobra barijera na vodenu paru. Prevučeni filmovi imaju vrlo dobra barijerna svojstva na vlagu, plinove i mirise

OTR i WVTR za razne ambalažne materijale



Važniji ambalažni polimeri

➤ Biopolimeri - biorazgradljivi polimeri

- dolazi do razgradnje uslijed djelovanja mikroorganizama (bakterije, gljivice, alge) uslijed čega **ne zaostaje** suvišni otpad koji se nagomilava u okolišu.
- vrijeme razgradnje varira ovisno o uvjetima, **temperaturi i vlazi**, dugotrajan proces od 6 mjeseci do nekoliko godina
- zahtjevi u standardima definiranju uvjete za mjerenje/određivanje biorazgradljivosti i definiraju rezultat kompostiranja
- prema standardu 60 % do 90 % materijala mora se razgraditi u vremenu od 60 do 180 dana
- Određuje se prema EN ISO 13432 i ASTM D6400 normama

Važniji ambalažni polimeri

➤ Biopolimeri - biorazgradljivi polimeri

- Biorazgradnja organskih tvari može biti **djelomična** i **potpuna** (mineralizacija) produkti razgradnje su CO_2 , H_2O i biomasa (kompost)
- Uvjeti razgradnje mogu biti:
 - Aerobni - mineralizacija do CO_2 , vode i komposta
 - Anaerobni - mineralizacija do CO_2 i CH_4
- Djelomična razgradnja - zaostaju razgradni produkti polaznog materijala, a djelom nastaju CO_2 , H_2O i kompost

Važniji ambalažni polimeri

➤ Biopolimeri - biorazgradljivi polimeri

➤ Prednosti

- sirovine za njihovo dobivanje su **obnovljivi izvori sirovine**
- biorazgradljivi nakon upotrebe

➤ Nedostatak

- niska svojstva potrebna za ambalažne materijale (mehanička, fiziološka, kemijska)
- ekonomski neopravdani - skupi su za ambalažu
- mogućnost bio razgradnje tijekom primjene

Važniji ambalažni polimeri

- **Podjela**
- **1. Biopolimeri** - polimer je prirodnog porijekla
- **2. Biobazni** - monomer je prirodnog porijekla

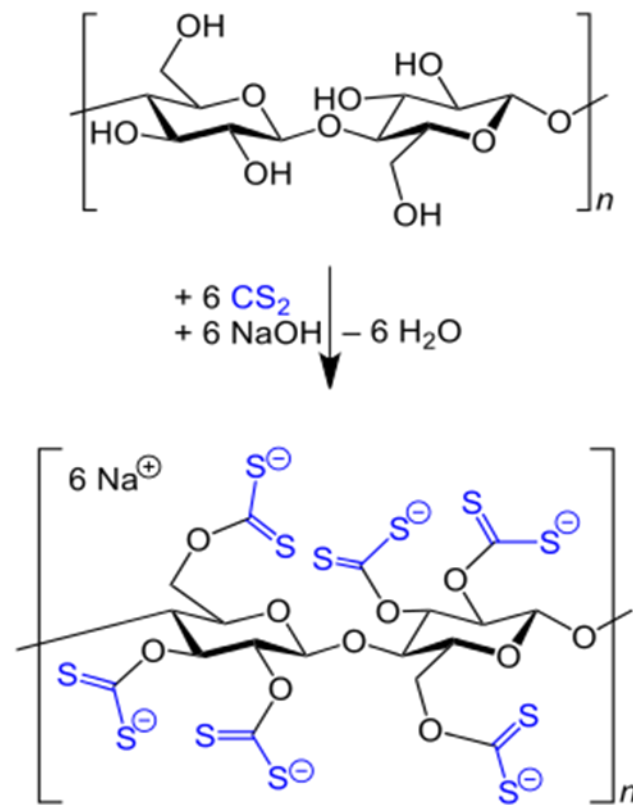
- **1. Polimeri ekstrahirani/izolirani direktno iz biomase**
 - dobivaju se od biljaka, morskih i domaćih životinja
 - polisaharidi, celuloza, škrob i hitin, kazein, kolagen, svila, vuna, proteini sirutke, proteini soje, miofibrilarni proteini životinjske muskulature
 - Ovi materijali imaju **dobra barijerna** svojstva prema **plinovima**, ali su vrlo hidrofilni, osjetljivi na vlagu

Važniji ambalažni polimeri

➤ Celuloza

- kao ambalažni materijali koriste se u obliku **celofana** - dobiva se preradom celuloze, tj. regeneracijom viskoze (tekstilno vlakno)
 - sličnih svojstava kao i poliplasti
 - nema vlaknastu strukturu, viskoza se ispreda u vlakna, **celofan u folije**
 - koristi se najčešće za ukrasno pakiranje robe široke potrošnje

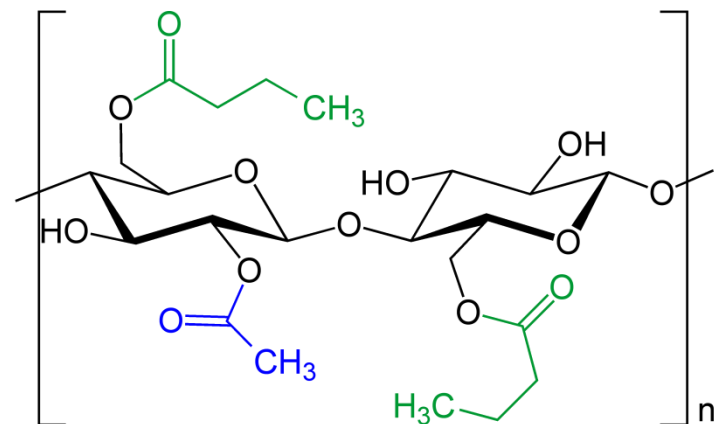
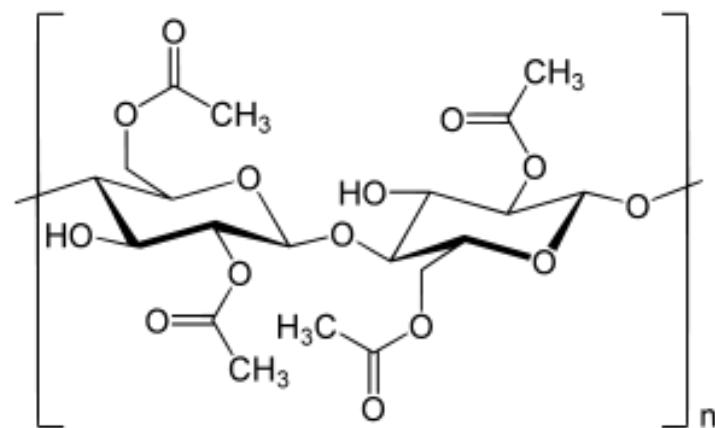
Modifikacija celuloze



Celuloza otopljena u NaOH, tretirana se s CS_2 prelazi u viskozu iz koje se dobiva **celofan**

Važniji ambalažni polimeri

- **Celulozni acetat** - koristi se kao folija ili kao premaz (tanki film) jer ne skuplja prašinu
 - celuloza se modificirana **octenom kiselinom** (CH_3COOH)
- **Celulozni acetobutirat** - koristi se kao folija za kaširanje papira, ne propušta mirise (arome)
 - celuloza se modificirana **butanskom ili maslačnom kiselinom** ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$)



Važniji ambalažni polimeri

➤ Biobazni polimeri

- Polimeri dobiveni sintezom **biomonomera**

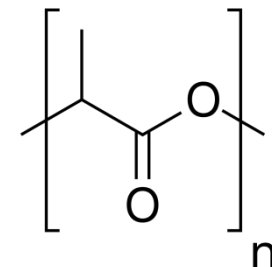
➤ Biopoliesteri

- Polimljična kiselina (PLA)
- Poliesteri dobiveni mikrobiološkom fermentacijom glukoze, kukuruznog škroba pomoću određene bakterija (**poli-3-hidroksibutirat (PHB)**)

➤ Biorazgradljivi poliesteri

- **Polikaprolakton (PCL)** - dobiva se polimerizacijom otvaranjem prstena (Ring Opening Polymerization, ROP) ϵ -kaprolaktona
- **PCL nije biobazni polimer!**
- **monomer je na osnovi petrokemikalija** ali je biorazgradljiv pa se često svrstava u grupu biopolimera
- IUPAC kao biopolimere definira isključivo polimere nastale sintezom u živim organizmima (celuloza, škrob, hitin,...)

Važniji ambalažni polimeri



➤ Polimliječna (polilaktidna) kiselina (PLA), polilaktid

- sirovina za dobivanje polimera je škrob, iz kojeg se dobiva glukoza, koja fermentacijom prelazi u mliječnu kiselinu, koja se polimerizira u PLA (izvor škroba: kukuruz, pšenica ili alternativno sirutka i šećerni sirup)
- Najkorišteniji biorazgradljivi i biobazni polimer, svojstva između PS i PET
- amorfno staklasti, do semi-kristalni i visoko kristalni polimer, ovisno o vrsti PLA
- PLA postoji u dva stereokemijska oblika, mliječna kiselina ima dva izomera D- i L-
- PLA može biti „čista” (npr. samo PDLA) kada je kristalna ili mješavina oblika kada postaje amorfna
- za korisna svojstva potrebna je određena doza kristalnosti, ali ne previše jer postaje prekrta, komercijalna PLA je većinom PLLA s 1 do 15 % D-izomera

Važniji ambalažni polimeri

➤ Polimliječna (polilaktidna) kiselina (PLA), polilaktid

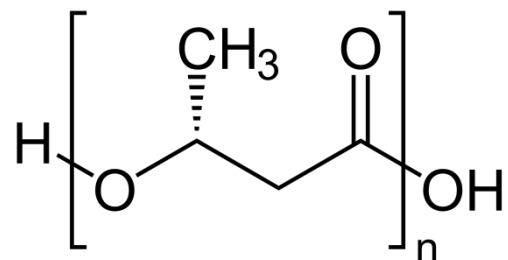
- PLA koja se koristi u ambalaži ima između 88 i 99% L-laktida
- kruti polimer, visoko proziran, osrednja barijera za kisik, niska barijera na vodu
- upotreba za podloške, spremnike, filmovi, boce i blistere
- biorazgradljiv termoplastični linearni poliester
 - razgradnja u povoljnim uvjetima traje **3-4 tjedna** (industrijska kompostana), inače je vrlo spora
 - u prvom koraku dolazi do hidrolize esterskih grupa koja snižava molekulsku masu nakon čega slijedi mikrobiološka razgradnja

Svojstvo	98 % L-laktida	94 % L-laktida
Gustoća (g/cm ³)	1,24	1,24
Rastezna čvrstoća (MPa)	65-72	74-84
Talište (°C)	163	141
Prekidno istezanje (%)	5-11	78-97

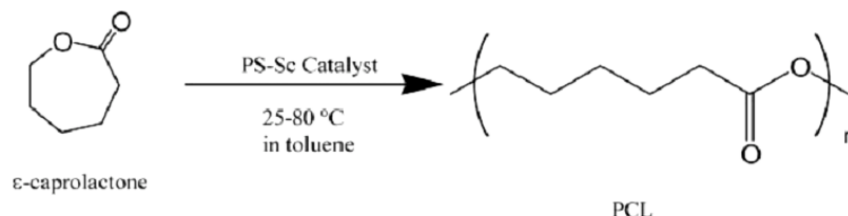
Važniji ambalažni polimeri

➤ Poli-3-hidroksibutirat (PHB)

- „uzgaja” se u nekim vrstama bakterija koje ga onda koriste kao izvor energije
- svojstva slična onima polipropilena (PP)
- bolja mehanička i barijerna svojstva od PLA
- u potpunosti je **biorazgradljiv**
- dobra barijerna svojstva za kisik, dobra otpornost na UV zračenje, slaba otpornost na kiseline i baze
- biokompatibilan i stoga je pogodan za primjenu u specijalnoj ambalaži u medicini, inače je skup pa se manje koristi za ambalažu
- **netopljiv u vodi** - glavna razlika između PHB i drugih biorazgradljivih polimera, koji su ili vodotopljivi ili osjetljivi na vlagu



Važniji ambalažni polimeri



➤ Polikaprolakton (PCL)

- dobiva se polimerizacijom otvaranjem prstena monomera ϵ -kaprolaktona, katalizator kositar-oktoat
- biorazgradljiv poliester
- nisko talište oko 60 °C, staklište oko -60 °C
- **kompatibilan** s nizom drugih polimernih materijala
- koristi se i kao **aditiv** za polimere (**plastifikator**), postaju lakše preradljivi povećava se otpornost na udarce, npr. plastifikator za PVC
- koristi se najčešće u proizvodnji specijalnih poliuretana
- polikaprolakton povećava otpornost poliuretana na vodu, ulje, klorirana otapala

Važniji ambalažni polimeri - jestiva ambalaža

➤ Jestiva ambalaža za pakiranje hrane

- prirodni ovitci za kobasice i ostale mesne proizvode (životinjska crijeva)
- kazein
- termoplastični škrob

➤ Prednosti:

- niži troškovi pakiranja
- smanjuje se količina otpada
- zaštita proizvoda i dekoracija proizvoda

➤ Nedostaci:

- kratki vijek trajanja u usporedbi s klasičnim polimerima
- znatno lošija svojstva - niska zaštita hrane

Važniji ambalažni polimeri - jestiva ambalaža

➤ Kazein

- protein iz mlijeka, 80% proteina u mlijeku
- otporan na vodu, blago kiselog okusa
- odlična barijerna svojstva za kisik, antimikrobna svojstva
- filmovi od kazeina za pakiranje hrane
- dodatak prehrani - poboljšanje → nutritivne vrijednosti (vitamini) → okus (aroma)



Važniji ambalažni polimeri - jestiva ambalaža

➤ Termoplastični škrob (TPS)

- glavni polisaharid za **skladištenje energije** brojnih vrsta biljnih organa (sjemenke, gomolji, korijeni)
- sastoji se od dva polisaharida, **amiloze** (linearan) i **amilopektina** (razgranat)
- **termoplastični škrob** se dobiva zagrijavanjem i pod tlakom **uz dodatak plastifikatora** kako bi se potpuno razorila kristalna struktura
- između 120 i 220 °C, kristalni škrob se homogenizira i tali tijekom ekstruzije s plastifikatorom (**poliglikoli - glicerol, sorbitol, amidi i amini**)
- **jaki hidrofilni karakter i slaba mehanička svojstva** u usporedbi sa sintetskim polimerima - nedostatak za primjenu u pakiranju hrane
- **modifikacija škroba umrežavanjem** - smanjuje se osjetljivost na vodu i postiže veća čvrstoća materijala i veća toplinska stabilnost
- upotreba za **biorazgradljivu i kompostabilnu ambalažu**, spremnici, omoti, vreće za smeće i agrikulturne proizvode

Važniji ambalažni polimeri

- Da bi se proizvela 100 % biorazgradljiva polimerna ambalaža potrebno je razviti i **biorazgradljive aditive** koji se dodaju u te materijale
- Za sada se koriste postojeći plastifikatori, stabilizatori, adhezivi, boje...
- proizvodnja različitih vrsta i oblika ambalaže - proces prerade im je jednak onom za proizvodnju konvencionalnih polimernih materijala, koriste istu procesnu opremu
- Prerađuju se u koekstrudirane filmove, lijevane filmove, folije za termooblikovanje posudica i čaša, brizgani i puhani proizvodi, kao što su čaše, podlošci, boce, ekstrudirane folije za oplemenjivanje papira, kartona ili drugih folija