

Feldolgozási paraméterek hatása a többrétegű palackok minőségére

A többrétegű palackokat az oxigénre érzékeny élelmiszerek csomagolására egyre szélesebb körben alkalmazzák. A megfelelő gázzárás biztosításához drága alapanyagokat (kis oxigénáteresztésű, ill. tapadásközvetítő) kell a rétegfelépítésben számításba venni. Palackfúvási kísérleteket végeztek, hogy a leggyengébb zóna, a hegedési terület vizsgálatával optimalizálják a feldolgozás paramétereit.

Tárgyszavak: élelmiszeripari csomagolóeszközök; fúvás; EVOH; oxigénzáró képesség; többrétegű palack; optimalizálás.

Oxigénzáró flakonok rétegfelépítése

Fúvott flakonokat kiterjedten alkalmaznak élelmiszerek csomagolására. Különféle szósok, pl. ketchup, majonéz vagy mustár kiszerezéséhez sokkal kedvezőbb ez a megoldás a korábban alkalmazott üvegedényeknél. Az ilyen típusú élelmiszerek viszont igen hamar tönkremennek, ha oxigénnel érintkeznek, mivel a bennük lévő zsírok oxidálódnak, a fehérjék és vitaminok átalakulnak és az illatanyagok kárba vesznek.

Az élelmiszerek eltarthatóságának meghosszabbítása érdekében a flakonokat hatékony szigetelőréteggel kell ellátni, amely az oxigén, a vízgőz és az illatanyagok vándorlását jelentős mértékben korlátozza a flakon falán keresztül. Ugyanakkor ennek a zárórétegnek a többi alkalmazástechnikai tulajdonság (szilárdság, ütésállóság, hőállóság) tekintetében is meg kell felelnie az elvárásoknak.

Élelmiszerek csomagolóeszközeinél a legáltalánosabban alkalmazott oxigénzáró réteg az etilén/vinil-alkohol kopolimer (E/VAL, a gyakorlatban elterjedt rövidítése: EVOH). Az anyag erősen hidrofil jellegű, és így a kiváló oxigénszigetelő képességét elveszti, amint vizet abszorbeált. Másfelől a PP nagyon jó vízgőzzáró képességgel rendelkezik, jó a mechanikai szilárdsága még emelt hőmérsékleten is, közömbösen viselkedik az élelmiszerekkel szemben, viszont rossz az oxigénzáró képessége. A fentieknek megfelelően *a koextrudálással gyártott PP-EVOH edényzetek tökéletesen beváltak a pépes (szósos) állagú élelmiszerek gazdaságosan gyártható csomagolóeszközeiként.*

Az EVOH réteg nedvességtől való védelme érdekében, a koextrudált termékben az EVOH-t mindkét oldalról PP-vel kell ellátni és a PP-EVOH rétegek között egy úgynevezett tapadásközvetítő (ragasztó) réteget is használni kell.

Koextrudált flakonok gyártási problémáinak tanulmányozása

Ha a gyártás során nem megfelelő technológiai paramétereket alkalmaznak, és emiatt az EVOH réteg megszakad vagy jelentős mértékben elvékonyodik, a többrétegű csomagolóeszközök alkalmazhatósága drasztikusan leromlik. Ilyen hibaforrások lehetnek pl. az extrudált ömledékben előforduló hibahelyek, a fűvószerszám zárásakor keletkező összehegedési vonalnál jelentkező rendellenességek. Előfordulhat még az egymással érintkező különböző anyagrétegek közötti összetapadási rendellenesség, amely valószínűleg már az extrúziós szerszámban fellépő jelenség. Ezt kiküszöbölendő, a feldolgozási hőmérsékleten nagyon hasonló reológiai (viszkoelasztikus) tulajdonságokkal rendelkező alapanyagokat kell használni az egyes rétegek kialakításához. Mechanikai szilárdság és az oxigénzárás szempontjából gyenge hely lehet még a flakon összehegedési zónája is, mivel itt megváltozhat a fűvott termék rétegeinek szerkezete. Az összehegedés minőségét leginkább befolyásoló paraméterek: a koextrudálás hőmérséklete, a szerszám becsípéses összehegesztő (pinch-off) zónájának kialakítása és az összehegedés körülményei (szerszámzárás sebessége, szerszámhőmérséklet).

A portugáliai **Polimerek és Kompozitok Intézetében** a feldolgozási paraméterek hatását vizsgálták egy hatrétegű EVOH/PP flakon tulajdonságaira. E célból tanulmányozták a kiválasztott anyagrétegek szerkezetét, az összehegedés paramétereit (szerszámhőmérséklet, zárási sebesség, hegesztési nyomás rajtatartásának ideje).

A flakongyártáshoz használt, élelmiszeriparban engedélyezett alapanyagok tulajdonságai az *1. táblázatban* láthatók

1. táblázat

A felhasznált alapanyagok tulajdonságai

| Tulajdonság | PP | EVOH | Tapadásközvetítő |
|--|-----|-------|------------------|
| MFI (230 °C, 21,6 N) | 1,8 | 3,2 | 2,0 |
| Sűrűség, kg/m ³ | 900 | 1210 | 890 |
| Olvadáspont, °C | 147 | 188 | 150 |
| Szakítószilárdság, MPa | 27 | 62 | 35 |
| Szakadási nyúlás, % | 14 | 75 | – |
| Rugalmassági modulus, MPa | 800 | – | – |
| Oxigénáteresztési állandó, cm ³ mm m ⁻² 24 h ⁻¹ atm ⁻¹ | 90 | 0,006 | 85 |

PP (etilén-propilén kopolimer: Moplen EP2 S30 B, Himont, Olaszország. Színezésére 3% piros mesterkeveréket (MB-4/494, Poliversal, Portugália) adagoltak.

EVOH: Soarnol DT 2903, Elf Atochem, Franciaország), 29 mol% etiléntartalommal.

Tapadásközvetítő: maleinsavanhidrid (Orevac PP-C, Elf Atochem, Franciaország).

A flakon felépítése, a feldolgozás körülményei

A hatrétegű flakon tömege 21 ± 1 g volt. Rétegfelépítése (kívülről befelé): színes PP (130 μm), PP (nincs megadva), tapadásközvetítő (12 μm), EVOH (20 μm), tapadásközvetítő (12 μm), színezett PP (nincs megadva). Az EVOH réteg vastagsága, amely elegendő oxigénzárást biztosít az élelmiszerek 12 hónapos tárolásához 12 μm volt, amelyet gázdifúziós méréssel határoztak meg. Azonban a biztonság kedvéért a flakon falvastagságának egyenetlenségeit és az összehegedési zóna kritikus voltát figyelembe véve végül is 20 μm -re növelték az EVOH rétegvastagságát. A belső, élelmiszerral érintkező réteget 130 μm -re választották, figyelembe véve, hogy adott esetben ez a réteg reciklált alapanyagból is készülhet. A gyakorlat azt mutatta, hogy a tapadásközvetítő réteg ne legyen 12 μm alatt. A további rétegek vastagsága adódik a megcélzott flakontömegeből.

A flakonokat üzemi környezetben folyamatos extrúzióval **Uniloy Milacron, MSB98/D COEX** fűvógépen gyártották. A berendezés négy extrudert működtet párhuzamosan. Egyet a két szélső, színezett PP rétegnek, egyet a PP magrétegnek, egyet az EVOH és egyet a tapadásközvetítő részére. Az ikerextrúziós fej axiális vastagságprogramozó rendszerrel van ellátva. Az extrudercsigák forgási sebessége és hőmérséklete a kísérletek során variálható volt, a beállítások a 2. táblázatban láthatók.

2. táblázat

A flakongyártás extrúziós paraméterei
(a rétegvastagságok a flakon vékonyabb falvastagságú zónájában mérve)

| Az extrudált réteg anyaga | Beállított hőmérséklet, °C | Csigafordulatszám, 1/perc | Rétegvastagság, μm |
|---------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1-Színezett PP | 210 | 4,5 | 140,0 |
| 2-PP | 210 | 4,0 | 320,7 |
| 3-Tapadásközvetítő | 210 | 4,0 | 13,0 |
| 4-EVOH | 215 | 6,0 | 21,3 |
| (3) Tapadásközvetítő | – | – | 14,6 |
| (1) Színezett PP | – | – | 225,9 |
| Szerszámhőmérséklet | 210 | | |
| Teljes ciklusidő, s | 14 | | |

Tapasztalataik szerint az *EVOH* és a *tapadásközvetítő réteg hőmérsékletének egyensúlya volt döntő a megfelelő minőségű határfelület kialakításához*. Fénymikroszkópos felvételekkel igazolták, hogy ehhez a 215–210 °C volt a legmegfelelőbb.

Az összehegedési kondíciók vizsgálatát a 3. táblázatban feltüntetett paraméterek (szerszámhőmérséklet, zárási idő és összenyomási idő) változtatásával végezték. Értelemszerűen a hosszabb összenyomási idő a kiextrudált anyag hosszabb hűtési idejéhez vezet az összehegedés során.

3. táblázat

Feldolgozási kondíciók változtatása az összehegedési zóna vizsgálatához

| Hegedési kísérlet sorszáma | Szerszámhőmérséklet, °C | Szerszámzárási sebesség, m/s | Összenyomási idő, s |
|----------------------------|-------------------------|------------------------------|---------------------|
| 1 | 15 | 6 | 0,50 |
| 2 | 15 | 8 | 1,25 |
| 3 | 15 | 10 | 2,00 |
| 4 | 25 | 6 | 1,25 |
| 5 | 25 | 8 | 2,00 |
| 6 | 25 | 10 | 0,50 |
| 7 | 35 | 6 | 2,00 |
| 8 | 35 | 8 | 0,50 |
| 9 | 35 | 10 | 1,25 |

Vizsgálati eredmények

Mechanikai vizsgálatok

Az összehegedési zóna folyási (szakítási) vizsgálatait egy *Instron 1122* készüléken végezték min. 5 próbatesttel az *1. ábra* szerinti kivágási mintavétellel, 23 °C-on, 50% relatív nedvességtartalomnál, 500 mm/min húzósebességgel. A repesztési szilárdságot szobahőmérsékleten, a palackokat lezárva és nyomás alá helyezve (10⁴ Pa/s-ig) a repesztési nyomás eléréséig végezték.

A szakítási és repesztési próbák eredményei a *4. táblázatban* láthatók.

4. táblázat

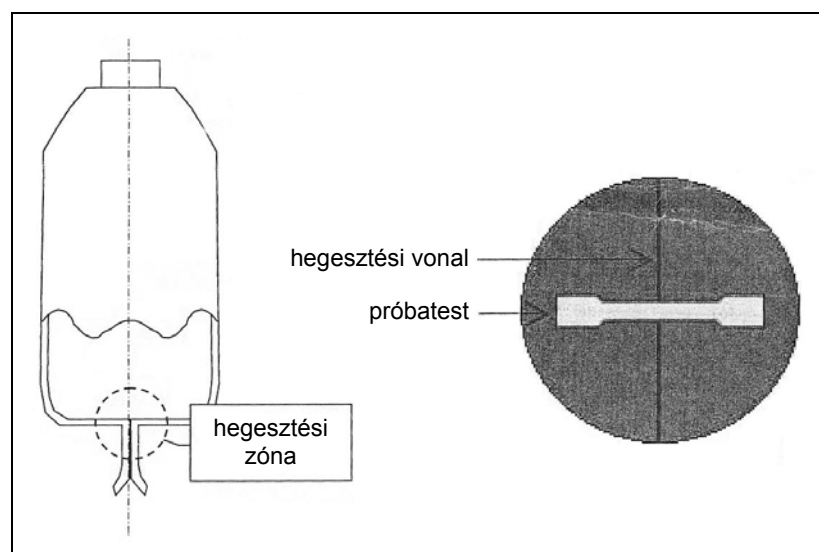
A hegesztési zóna mechanikai tulajdonságai

| Hegedési kísérlet | Húzószilárdság, MPa | Meghibásodás jellege | Palackrepesztési szilárdság, MPa |
|-------------------|---------------------|---|----------------------------------|
| 1 | 20,6 ± 0,1 | Meghibásodás a hegedési zónában rétegszétválással | 0,48 ± 0,01 |
| 2 | 19,9 ± 1,4 | Meghibásodás a hegedési zónában rétegszétválással | 0,46 ± 0,02 |
| 3 | 23,3 ± 0,9 | Meghibásodás a hegedési zónán kívül | 0,57 ± 0,01 |
| 4 | 20,1 ± 0,6 | Meghibásodás a hegedési zónában rétegszétválással | 0,51 ± 0,01 |
| 5 | 19,9 ± 0,9 | Meghibásodás a hegedési zónában rétegszétválással | 0,50 ± 0,01 |
| 6 | 22,9 ± 0,7 | Meghibásodás a hegedési zónán kívül | 0,59 ± 0,01 |
| 7 | 19,6 ± 1,0 | Meghibásodás a hegedési zónában rétegszétválással | 0,47 ± 0,01 |
| 8 | 20,2 ± 2,2 | Egyéb | 0,51 ± 0,01 |
| 9 | 22,8 ± 0,8 | Meghibásodás a hegedési zónán kívül | 0,55 ± 0,01 |

Az eredményekből levonható az a következtetés, hogy a szakadást és a törést leginkább a szerszámzárás sebessége befolyásolta. A szilárdsági értékek a lehetséges legnagyobb szerszámzárási sebességnél mutatnak maximális értéket (a kísérletsorozatban ez 10 m/s volt).

Mikroszkópos analízis

A mikroszerkezet megfigyeléséhez közelítőleg 15 µm vastagságú mintákat szelelttek mikrotommal (*Leitz 1401* típusú készülék). A mintákat az összehegedési zónából vették a hegedési vonalra merőlegesen kivágva (1. ábra) és olyan zónákból, ahol a palack falvastagsága a legkisebb volt. Miután a vékony mintaszeleteket *Canada balsammal* bevonva üveglapok közé helyezték, különböző technikákkal (közönséges fény, polarizált fény és fáziskontraszt) vizsgálták ezeket *Olympus BH2* mikroszkóppal.



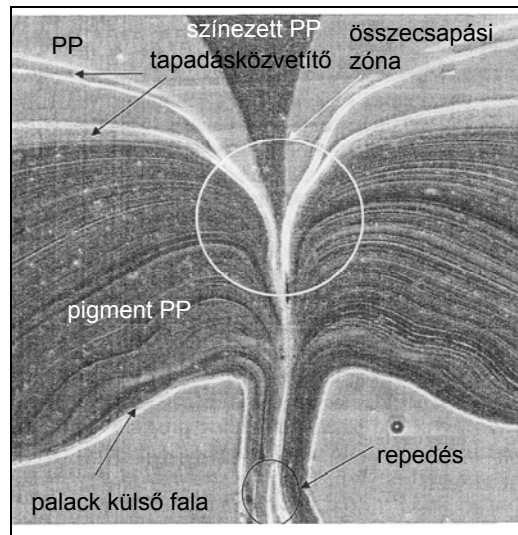
1. ábra A palack hegedési zónája és a próbatetek kivágási helye

Általánosságban elmondható, hogy az összehegedési zóna mikroszkópos vizsgálatai teljesen hasonló eredményt mutatnak, mint az előzőekben tárgyalt szilárdsági vizsgálatok. A fő befolyásoló tényező a szerszámzárás sebessége.

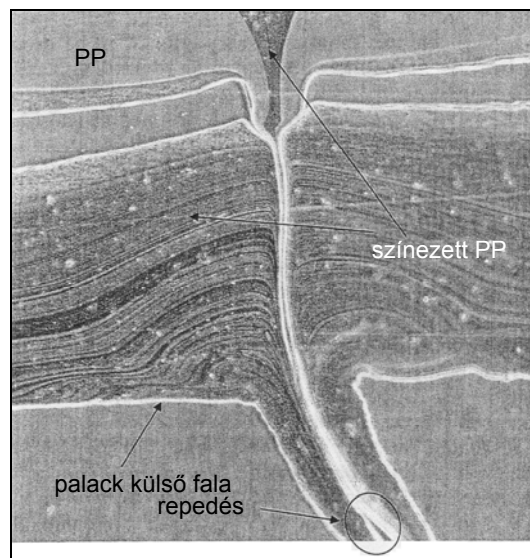
A 2–4. ábra mutatja az összehegedési zóna morfológiáját a feldolgozási paraméterek függvényében.

A 2. ábra egy tipikus összehegedési morfológiát mutat a legkisebb zárási sebességnél (6 m/s). Látható, hogy a PP belső rétegek, az EVOH és a tapadásközvetítő rétegek kanyarodva simulnak a külső palackfelület irányába, miközben jelentősen elvékonyodnak. Ugyanakkor az is látható, hogy a hegedési hely után a lecsípés közelében rétegelválás is tapasztalható. A belső rétegek vastagságának csökkenése olyan anyagorientációt eredményez, amely a minta mikrotomos kezelésénél elősegíti a rétegsztérválást. Így a nagyon vékony EVOH és tapadásközvetítő rétegek nemigen kívánatosak,

mivel a szétválás elősegítése miatt rontják a palack integritását (homogenitását). Továbbá ezeknél a feltételeknél az EVOH réteg direkt érintkezésbe léphet a külső légtérrel, és így könnyen légnedvességet vehet fel. Az ilyen összehegedések a szakítópróba során a hegedési zónában szakadnak, és elválás tapasztalható a külső PP rétegek, az EVOH és a tapadásközvetítő rétegek között.



2. ábra A 7 számú minta (1. 3. táblázat) morfológiája fáziskontraszt-felvétellel (szerszámzárás sebessége: 6 m/s)

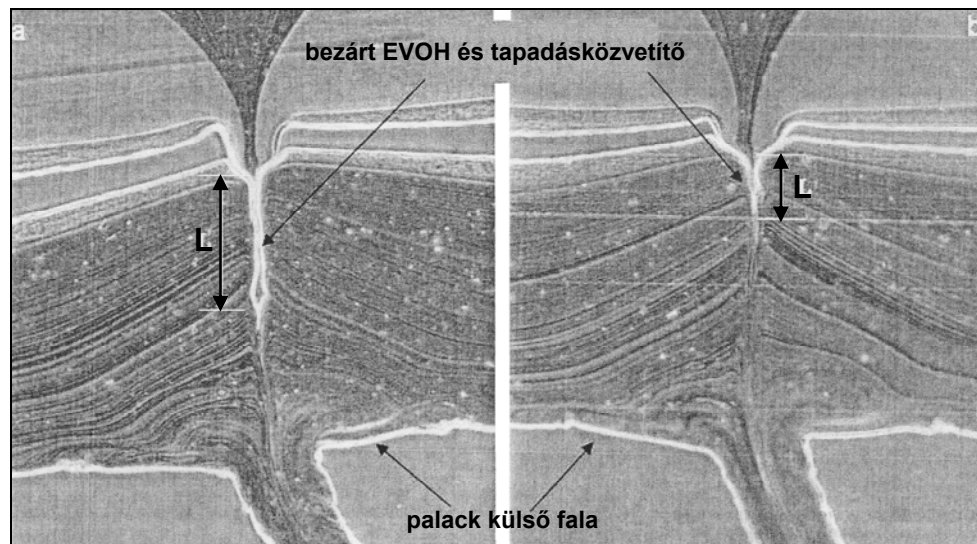


3. ábra A 8 számú minta (1. 3. táblázat) morfológiája fáziskontraszt-felvétellel (szerszámzárás sebessége: 8 m/s)

A 3. ábrán a 8 m/s-os szerszámzárási sebesség hatását vizsgálták. Ezzel elérték, hogy valamennyi EVOH és tapadásközvetítő réteg a flakonbelső felé hatolt, az össze-

csapási zóna keskenyebb lett, mint az előző (kisebb) zárási sebességnél. A folyásképnek ez a változása az olvadékelaszticitás növekedésének eredménye, amely a magasabb zárási sebesség miatt lépett fel. Azonban bizonyára azért, mert az EVOH és a tapadásközvetítő rétegek jelen vannak a hegedési zónában, a szakítási és meghibásodási jellemzők nagyon hasonlóak, mint a 6 m/s-os zárási sebességnél.

Végül a 4. ábrán látható, hogy a legnagyobb zárási sebességnél az EVOH és a tapadásközvetítő rétegek eltűnnek az összehegedési zónából, így ezek teljesen elszigetelődnek a külső környezettől. A 4/b ábrán látható kép a hosszabb összenyomási idő kismértékű hatását mutatja: az EVOH és a tapadásközvetítő réteg lefolyási hossza (L) a palack külső fala felé rövidebb, mint a 4/a ábrán bemutatott rövidebb összenyomási idővel készített minta esetében. Továbbá a hegedési zóna szinte kizárólag PP-ből áll, és ez megmagyarázza a nagyobb szakítási és törési szilárdsági értékeket. A mikroszkópos analízisben ezek közül a palackok közül egyetlenegy sem mutatott tönkremenetelt vagy rétegződést.



4/a ábra A 6 számú minta (1. 3. táblázat) morfológiája fáziskontraszt felvétellel
(szerszámzárás sebessége: 10 m/s, ideje: 0,5 s)

4/b ábra A 6 számú minta (1. 3. táblázat) morfológiája fáziskontraszt felvétellel
(szerszámzárás sebessége: 10 m/s, ideje: 2 s)

L: összecsapási vonal hossza

A vizsgált paraméterek közül a szerszámhőmérséklet és az összenyomási idő nem volt jelentős hatással a termékek minőségére.

Gázáteresztés (permeabilitás)

A legjobb mechanikai tulajdonságokat mutató palackoknak megvizsgálták az oxigénzáró képességét. A bemutatott optimalizált fűvási kondíciók mellett a gázát-

eresztési koefficiens $0,218 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm m}^{-2} \cdot 24 \text{ h}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$. Ez a gyakorlatban annyit jelent, hogy 0,3 kg élelmiszert csomagolva ebbe a flakonba 689 napig eltartható a kérdéses szósos termék, figyelembe véve a megengedhető max. 5 ppm oxigént. Így az eltarthatóság a megcélzott 12 hónapos érték kétszeresére emelkedett.

Optimális összehegedési kondíciók

Végeredményként megállapítható, hogy a legmagasabb mechanikai szilárdsággal és gázzáró képességgel rendelkező palackok előállítására a maximális szerszámzárási sebesség és maximális (nyomás) rajtatartási idő kombinációjával érhető el. Így homogén, szinte kizárólag PP-t tartalmazó hegedési varratot lehet kapni, kizárva az EVOH tönkremenetelével járó gázáteresztési problémákat. A kísérletileg megállapított palackfűvési paraméterek: szerszámhőmérséklet $15 \text{ }^\circ\text{C}$, zárási sebesség 10 m/s , zárónyomás rajtatartási idő 2 s .

Egy korábban elfogadott elmélet szerint (Grald és munkatársai) az EVOH réteg jelenléte kívánatos a hegedési zónában. Ezt a szemléletet a bemutatott kísérletek eredményei messzemenően cáfolják.

A levonható következtetések:

- a palack minősége szempontjából legfontosabb szerepe a szerszámzárási sebességnek van. Ha túl lassú a szerszámzárási sebesség, az eredeti, többrétegű szerkezet megmarad az összehegedési zónában, ezáltal a palacknak kisebb lesz a mechanikai szilárdsága és nő a gázáteresztése,
- az összehegedési zóna mechanikai és morfológiai vizsgálatai ugyanazt az eredményt mutatják: akkor jön létre magasabb összehegedési szilárdság, ha az EVOH és a tapadásközvetítő réteg kiszorul a hegedési varratból, ilyenkor a szilárdsági vizsgálatok mintái nem az összehegedési zónában mennek tönkre,
- az oxigénáteresztés akkor a legalacsonyabb, ha az optimális mechanikai szilárdsági értékek a legnagyobbak, ilyenkor garantáltan kétszer olyan hosszú eltarthatósági idővel lehet számolni, mint amelyeket az ipar rendszerint megkövetel a zsírtartalmú termékek esetében.

Összeállította: Csutorka László

Carneiro, O. S.; Oliveira, M. J.; Martins, R. L.: Effect of pinch-off welding on quality of food packaging bottle. = *Plastics, Rubber and Composites*, 36. k. 4. sz. 2007. p. 173–178.

Röviden...

Csomagolóanyagok fejlesztése tejipari alapanyaggal

Egy spanyol kutatócentrum és az ottani csomagolótechnikai szövetség vezetésével a „Wheylayer” projekt keretében a szakemberek a sajtgyártás melléktermékeként keletkező tejsavóprotein beépíthetőségét vizsgálják többrétegű csomagolóanyagokba.

Céljuk, hogy a tejsavóprotein mikrobák elleni védőhatását kihasználva egy ilyen réteggel helyettesítsék az eddig alkalmazott polimer oxigénzáró réteget. A természetes eredetű alapanyag felhasználása a későbbiekben a többrétegű fóliák hulladékának hasznosítását is megkönnyítené.

KI 212603

O. S.

<http://www.iris.cat/spa/spa.htm>