

## Újfajta vízgőzzáró és -szabályozó csomagolófóliák

Az áruk – főképpen az élelmiszerek – csomagolásával szemben egyre nagyobbak az igények, egyúttal elvárják, hogy ehhez egyre kevesebb anyagot használjanak fel. Emiatt a csomagolófóliák gáz- és gőzáteresztő képességét kézben kell tartani. Az erre irányuló kutatásokat az EU 7. kutatási keretprogramja is támogatja. Korszerű fóliákkal talán a csomagok belsejében a nedvességtartalmat is lehet majd szabályozni.

*Tárgyszavak: csomagolástechnika, fólia; vízgőzáteresztés; záróréteg; savóprotein; biopolimer; páratartalom szabályozása.*

Az élelmiszeripar termékei ma már nem csupán az elfogyasztandó terméket jelentik, hanem a pultokon megjelentő árut, amelynek fontos része a csomagolás. A vásárlók egyre inkább elvárják, hogy ez a termék etikus és ökológiai szempontból is kifogástalan legyen. Az élelmiszeripar ezért a csomagolóanyagok tömegének csökkentésére vagy helyettesítésére, ezáltal a *fenntartható csomagolások alkalmazására törekszik*. Ez azonban csak akkor vezet eredményre, ha az új csomagolás betölti legfontosabb feladatát, az élelmiszer megfelelő védelmét. Magának az élelmiszernek az értéke ugyanis jóval magasabb, mint a csomagolásé. Jó példa erre a pörkölt kávé, amely a termékre fordított (előállításához felhasznált és az általa tartalmazott) energia 90%-át, csomagolása pedig mindössze 10%-át tartalmazza. Ez az arány természetesen élelmiszerenként változik. Ebből az következik, hogy az alkalmatlan csomagolóanyagból származó veszteség nem ellensúlyozható a csomagolóanyag megtakarításával.

Az újfajta csomagolási elvek érvényesítésekor ezért *a legfontosabb szempont az élelmiszer megfelelő védelme. A csomagolóanyagok csökkentése csak akkor szolgálhatja a fenntarthatóságot, ha ilyenkor is szavatolják az áru minőségét.* Ha pl. egy csomagolófólia áteresztőképessége csak a minimális követelményeket elégíti ki, vastagsága csak úgy csökkenthető, ha lehetséges a becsomagolt élelmiszer tulajdonságainak optimálása. Másik megoldás a fólia tulajdonságainak javítása, esetleg a korábbi fólia helyett egy jobb tulajdonságú változat alkalmazása.

Németországban az Eljárás- és Csomagolástechnikai Fraunhofer Intézet (**Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackungen, IVV**, Freising) foglalkozik a takarékos és fenntartható csomagolások fejlesztésével. A következőkben a gőzzáró és a vízgőzáteresztést szabályozó fóliákkal kapcsolatos fejlesztéseiket mutatjuk be.

## Jobb záróképeségű csomagolófóliák

A csomagolófóliák oxigénáteresztésének csökkentésére általában poli(vinil-alkohol) (PVOH) réteget építenek be a fóliába. A vízgőzáteresztéssel szemben ez a réteg nem nyújt megfelelő védelmet, sőt, magasabb relatív nedvesség hatására oxigénzáró képessége is gyengül.

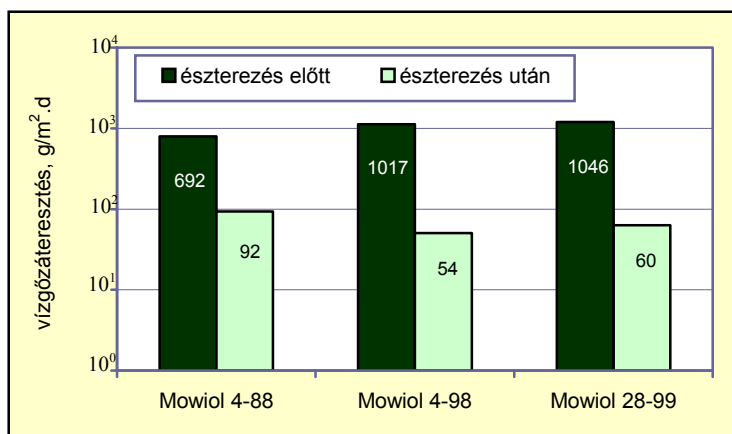
Az IVV a felületi PVOH réteg észteresítésével egyrészt hidrofóbbá tette az addig hidrofil felületet, és vízgőzáteresztését is sokszorosán csökkentette. Az intézetben egy savóból előállított új fehérjealapú biopolimer záróréteget is kipróbáltak, amelynek révén a megújuló forrásból származó alapanyagok iránti igényt is igyekeznek kielégíteni.

### *A PVOH réteg vízgőzzáró képességének javítása észterezéssel*

Az IVV-ben egy finnországi papírgyár (**Ahlstrom Oyj**, Helsinki) *HDS SCC* típusú papírjára és egy nagy-britanniai gyártó (**Innovia Films Ltd.**, Wigton) *NatureFlex NP* típusú cellofánfóliájára a németországi **Kuraray Europe GmbH** (Frankfurt am Main) háromféle (részben vagy egészen elszappanosított) *Mowiol* márkanévű poli(vinil-alkohol)-ját vitték fel kb. 6 g/m<sup>2</sup> mennyiségben az intézet lakkozó- és kasírozóberendezésével. Az így előállított papírlapok és cellofánfóliák 23 °C-on 50% relatív nedvesség mellett mért oxigénzáró képessége magas volt, de a felületi réteg hidroxilcsoportjai által kialakult hidrofil jelleg miatt vízgőzáteresztésük nem elégítette ki a friss hús és a húskészítmények csomagolóeszközeitől megkövetelt vízgőzzáró képességet. A kutatók úgy gondolták, hogy ha a PVOH láncon található OH-csoportokat hosszú alifás láncot tartalmazó zsírsavakkal észteresítik, a karboxilsavak kémiai kötést létesítenek a hidroxilcsoportokkal, az alkilcsoportok pedig a szabad felület felé fordulva hidrofóbbá teszik azt, ezáltal megakadályozzák a vízgőz áthatolását a felületen.

Az észteresítéshez palmitin- és sztearinsav-kloridot oldottak petróleumban, az oldattal ún. transmitterpapírt (gyártja **Whatman Int. Ltd.**) itattak át. Az oldószer elpárologtatása után az átitatott papírt a PVOH-val bevont mintákra fektették, majd 150 °C-os szárítószekrényben tárolták őket. Mivel a reaktív komponensek csak az érintkező felületeken jutottak egymás közelébe, joggal feltételezték, hogy az észteresedés (kovalens kötés) csak monomolekuláris rétegben következik be. A biztonság okáért a kezelés után Soxhlet-készülékben acetonnal mosták át a mintákat, hogy az esetleges adhezív kötással megtapadt zsírsavakat eltávolítsák. A kiszáritott mintákon a *DIN 53122* szabvány szerint mérték a kontaktszöveget és a gőzáteresztő képességet.

Az észterezés előtt a kontaktszög ~55°, észterezés után 105° volt; 90° alatt a felület hidrofil, e felett hidrofóbnak tekintendő. Az *1. ábrán* látható, hogy a nanoméretű funkcionálás után a minimális vegyszerfelhasználás révén a cellofánfólia vízgőzáteresztése 19-szer kisebb lett. A további vizsgálatok azt is bebizonyították, hogy az észterezett PVOH oxigénáteresztő képessége nedves környezetben a megszokottnál kevésbé növekedett.



1. ábra

Különböző PVOH rétegekkel ellátott cellofán vízgőzáteresztése észterezés előtt és észterezés után (A záróképesség észterezés után Mowiol 4-88-cal 8-szorosára, Mowiol 4-98-cal 19-szeresére, Mowiol 28-99-cel 17-szeresére nőtt)

### Záróréteg savóproteinből

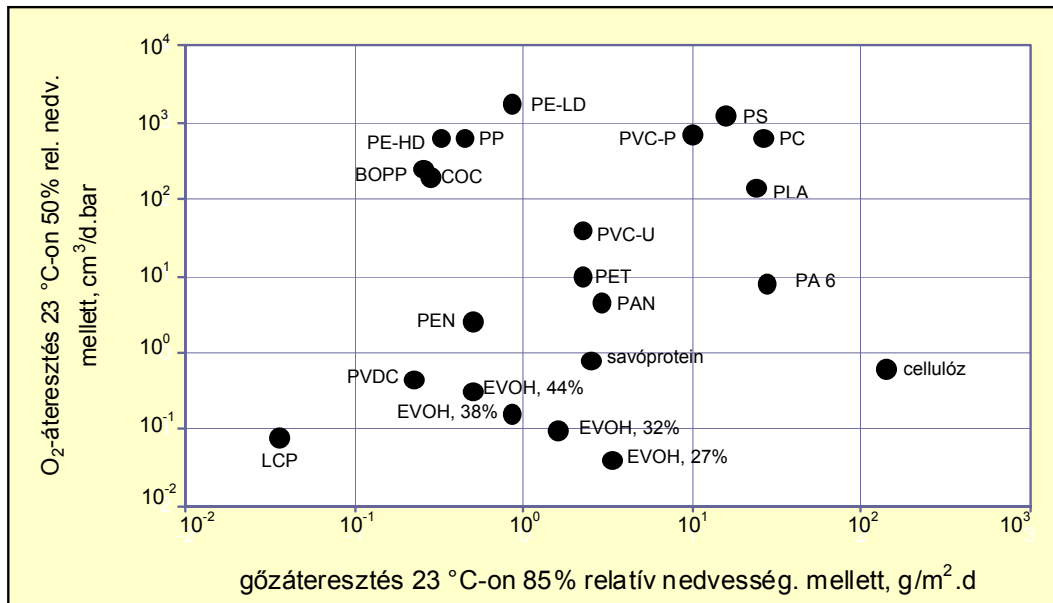
2008-ban kezdődött meg az *Európai Unió 7. kutatási keretprogramjának részeként* a savóproteinek vizsgálata a célkitűzéssel, hogy azokat a csomagolóanyagok zárórétegeként hasznosíthassák. A tej és a savó alkotórészeit eddig is felhasználták az élelmiszer- és gyógyszeriparban, a savóban található fehérjék pedig a sportitalok fontos összetevői. Savót a takarmányhoz is kevernek és a talajjavításban is szerepet kap.

A savó hasznosításáról rendezett 2008-as nemzetközi konferencián elhangzott, hogy *a sajt készítés melléktermékeként évente a világon kb. 50 millió tonna savó képződik, és ennek kb. 40%-át egyszerűen a csatornába engedik.* Hasznosítását a szennyvízre vonatkozó egyre szigorúbb rendelkezések is elengedhetlenné teszik. A savóprotein alkalmazása a csomagolófóliákban egyrészt egy megújuló forrásból származó új biopolimer bevezetését, másrészt a hulladékhasznosítás egy új lehetőségét is jelentené.

A „savóprotein réteg” projekt keretében az IVV is vizsgálta, hogy milyen beavatkozással lehetne a fehérjefilmek záróképességét növelni. Ehhez nagyon tiszta fehérjeizolátumokat vontak ki a savóból, kémiai módosítással és részleges enzim hidrolízissel növelték ezek filmképző tulajdonságait. Sikerült nekik olyan proteinkészítményeket előállítani, amelyeknek nemcsak az oxigén- és vízgőzzáró képessége volt ígéretes, hanem erősen tapadtak sokféle műanyag fóliához. Laboratóriumi és kísérleti üzemi méretben PET, PE és PLA fóliákra vittek fel az IVV lakkozóberendezésével ilyen savóprotein rétegeket. A lakkozás mellett kasírozással is készítettek társított fóliákat. Ennek sikere esetén széles tartományban lehet majd kielégíteni az élelmiszeripar záróképességre vonatkozó „testre szabott” igényeit, és ezek feleslegessé tehetik a drága, szintetikus PVOH felhasználását.

A projekt első célkitűzése a 100 µm vastag fóliák oxigénzáró képességének <math><2 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{bar}</math>, vízgőzzáró képességének <math><20 \text{ g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}</math> értékre csökkentése volt. Ezt csak akkor lehet elérni, ha a filmréteg tökéletesen tapad az alapfóliához, mechanikai hatásra sem válik el attól és repedésre, ridegtörésre sem képes. A jó tapadást az alapfólia

lakkozás előtti koronakisüléses felületkezelésével érték el. A 2. ábrán látható, hogy a záróképesre vonatkozó célkitűzést sikerült teljesíteni.



2. ábra A savóprotein film oxigén- és vízgőzáteresztése összehasonlítva más polimerfóliákéval 100 µm-es vastagságra számítva

A projekt részét képezte a társított fóliák újrafeldolgozhatóságának és biológiai lebonthatóságának vizsgálata. A munkában a **Pisai Egyetem** is részt vett, amely elkészítette a bevonatok energetikai ökoegyenlegét. A kutatás során kiderült, hogy a záróréteg maradék nélkül leválasztható az alapfóliáról, ezért a protein záróréteget tartalmazó fóliák anyagának visszaforgatása nem okozhat gondot. Az új leoldási eljárással egyúttal új utat nyitottak a társított műanyagok reciklálása előtt.

### Sótartalmú fóliák a légnedvesség szabályozására

A csomagoláson belüli légtér relatív páratartalmának ingadozása kellemetlen következményekkel jár (porok csomósodása, cukorszemcsék összetapadása, penészedés vagy más mikroorganizmusok elszaporodása, kiszáradás vagy kondenzvíz kicsapódása a fóliára). Az IVV sótartalmú fóliákat vizsgált abból a célból, hogy alkalmazásukkal megelőzhetőek az ilyen jelenségek.

Számos só képes a vizet reverzibilisen megkötni, és ezáltal környezetének relatív páratartalmát stabilizálni. Ilyen a kalcium-klorid (CaCl<sub>2</sub>), a nátrium-klorid (NaCl). Szorpciós tulajdonságaikat az ún. vízgőzszorpciós izotermák mutatják (3/A ábra). Némely só szorpciós kapacitása sokkal nagyobb, mint a poláris polimereké, pl. a poli-amidé, a cellulózsálaké vagy a szárítóanyagként alkalmazott szilikagélé.

A  $\text{CaCl}_2$  már egészen kis páratartalmú levegőből is vesz fel nedvességet, de magasabb nedvességtartalmú térben növekszik a vízfelvétele. A  $\text{NaCl}$  ezzel szemben csak 75% relatív nedvességnél kezd vizet adszorbeálni. A vízgőzfelvétel eredményeképpen sóoldat képződik, amelynek térfogata nagyobb, mint a száraz sóé. Ha a polimerfóliába sót kevernek, a fóliát pórusossá kell tenni, hogy a sóoldatnak megfelelő helye legyen..

Pórusos fóliát hajtóanyag (habosítóanyag) hozzáadásával és/vagy a sószemcséket tartalmazó fólia nyújtásával lehet előállítani. A hajtóanyag (citrát vagy hidrogén-karbonát) hő hatására gázokat ( $\text{CO}_2$ , vízgőz) fejleszt, és amikor az ömledék kilép az extruderből, ezek kiterjedve gázbuborékokat képeznek a polimerben. Ha a só tartalmú polimerfóliát kristályos olvadáspontja alatt nyújtásnak vetik alá, a polimermátrix és a sószemcsék határfelületén mikrorepedések – kapillárisok – képződnek. Az utóbbi eljárást alkalmazzák gyöngyházhatású vagy mikropórusos gáz- és gőzáteresztésű, ún. „lélegző” fóliák gyártásakor. Sótartalmú fóliák nyújtásának előnye, hogy a sószemcsék a képződő kapilláris központjában helyezkednek el, ezért jó határfokkal töltik be szabályozó szerepüket. Különösen jól nyújtható a polipropilén (PP), a politejsav (PLA), a poli(etilén-tereftalát) (PET) és a polisztirol (PS). A habosított fóliák nyújtásakor a gázbuborékok felszakadnak és az előbbieknél nagyobb pórusokat képeznek. Citráttal vagy hidrogén-karbonáttal 30% pórustérfogatú fóliák állíthatók elő, a habosítást követő nyújtással (4–20%-os felületnöveléssel) a porozitás 70 % (V/V)-re növelhető.

Az IVV-nél a nyújtási tényező és a porozitás közötti összefüggést matematikai modellben fejezték ki. Ebben feltételezték, hogy a só tartalmú fóliák nyújtásakor ellipszoid alakú repedések keletkeznek, amelyek központjában található a sószemcse. Az összefüggést a következő egyenlet írja le:

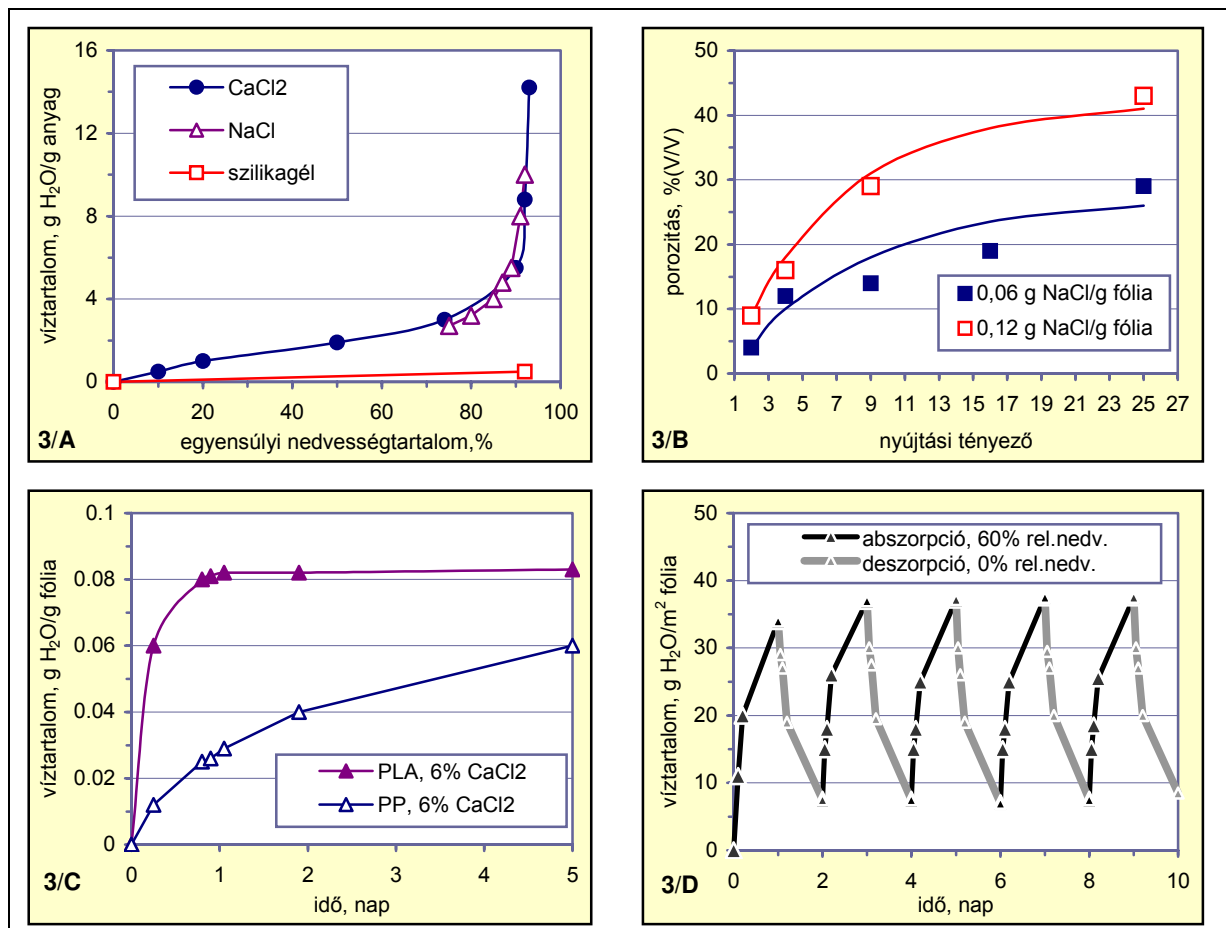
$$P = \frac{(RF - 1) \cdot (2,118 - 0,49 \ln(RF))}{\frac{\rho_s}{y_s \cdot \rho_{KS}} - \frac{\rho_s}{\rho_{KS}} + 1 + (RF - 1) \cdot (2,118 - 0,49 \ln(RF))} \times 100 \quad \% (V / V)$$

ahol P = porozitás, RF = nyújtási tényező,  $\rho_s$ ,  $\rho_{KS}$  = a só, ill. a polimer sűrűsége,  $y_s$  a só tartalom tömegaránya (0–1 között).

A kísérleti eredmények közül a két irányban nyújtott  $\text{NaCl}$ -tartalmú PP fóliák porozitásának mért és számított értékeit a 3/B ábra mutatja.

A vízgőzáteresztés erősen befolyásolja a nyújtott só tartalmú fóliák szorpciós sebességét. A 3/C ábrán látható, hogy a  $\text{CaCl}_2$  sót tartalmazó PLA nagyobb vízgőzáteresztő képessége miatt sokkal gyorsabban veszi fel a nedvességet, mint az ugyanennyi sót tartalmazó PP. Ha a fóliák két oldalán 85%, ill. 0% a levegő páratartalma, 100  $\mu\text{m}$ -es fóliavastagságra normálva, 23 °C-on a PP gőzáteresztése kb. 0,2  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ , a PLA fóliáé kb. 40  $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ .

A fóliák szorpciós tulajdonságainak tartósságát  $\text{CaCl}_2$ -t tartalmazó PLA fólián vizsgálták. A fóliát több ciklusban 23 °C-on 24 óra hosszat 60%, majd 0% relatív nedvességű térben tartották. Reverzibilis vízfelvétele, ill. vízvesztése a 3/D ábrán látható. Ezzel a kísérlettel bizonyították, hogy az ilyen fóliákkal megvalósítható a szabályozott nedvességtartalmú tér a csomagoláson belül.



3. ábra A sótartalmú fóliákkal végzett kísérletek néhány eredménye

3/A kép: A CaCl<sub>2</sub>, a NaCl és a szilikagél vízgőzszorpciós izotermája 23 °C-on

3/B kép: Különböző mennyiségű NaCl-t tartalmazó PP fóliák porozitása a nyújtási tényező függvényében (a pontok a mért, a folyamatos vonalak a számított értékeket jelzik)

3/C kép: 6% CaCl<sub>2</sub>-t tartalmazó 200 µm vastag PLA fólia és 150 µm vastag PP fólia vízfelvétele az idő függvényében 23 °C-os 60% relatív nedvességű térben

3/D kép: 6% CaCl<sub>2</sub>-t tartalmazó 350 µm vastag PLA fólia ciklikus nedvességfelvétele és deszorpciója 24 óránként váltakozó 60%-os és 0%-os páratartalmú térben 23 °C-on. [nyújtási tényező 2,5x2,5, porozitás 10 %(V/V)]

Összeállította: Pál Károlyné

Schmid, M.; Agulla, K.: Ökologisch und ökonomisch zugleich = Kunststoffe, 102. k. 11. sz. 2012. p. 89–92.

Sängerlaub, S.; Stramm, C.: Luftfeuchte regulieren = Kunststoffe, 102. k. 9. sz. 2012. p. 118–121.