

Gázzáró fóliák: válasz az igényekre

A műanyag fóliák gázzáró képességét a felületükre különféle módszerekkel felvitt fémréteggel, gázzáró műanyag rétegekkel, nanokompozitokkal lehet növelni. Egy új megközelítés a vöröshagyma szerkezeti felépítésének alkalmazása, amikor azonos, nem gázzáró műanyag rétegekből építik fel a fóliát. PET fóliákkal elvégzett kísérletek szerint a több vékony fóliaréteg együttesen jobb gázzáró hatást eredményez, mint az összréteggel meg egyező vastagságú egyrétegű fólia.

Tárgyszavak: csomagolás, többrétegű fólia; gázzárás, záróbevonat; EVOH; PVDC; szilícium-oxid; plazmatechnológia, nanokompozit, PET; fémbevonat; hőszigetelés.

Piaci felmérések szerint a csomagolóipar várakozást felülmúló mennyiségben használ műanyag csomagolóanyagokat, leginkább fóliákat. Elterjedésükben nagy szerepet játszott, hogy sikerült vízgőz-, oxigén-, és aromazáró fóliákat kifejleszteni, még ha ezek nem is olyan egyértelmű tulajdonságok, mint az üveg és a fém csomagolóeszközöké. Számos csomagolási területen ugyan nincs szükség, hogy a fólia teljes mértékben gáz- és aromazáró legyen, bizonyos élelmiszerek, gyógyszerek, illetve az értékes kozmetikumok csomagolóanyagainál azonban különösen fontos követelmény a kifogástalan zárási tulajdonság. A műanyag fóliák gázzáró tulajdonságának javítására többféle módszert alkalmaztak.

Műanyag fólia társítása alumínium és gázzáró műanyag fóliákkal

A csomagolás megbízhatóságának növelése céljából teljesen kézenfekvő volt a műanyag és az alumíniumfólia kombinálása. Komoly műszaki sikert jelentett a műanyag fólia vékony alumíniumréteggel való bevonása, amely egyúttal költségmegtakarítást is eredményezett az igen drága alumínium csomagolóanyag helyettesítésével. A műanyag/alumínium kombinációval a csak műanyag fóliához képest valóban hatékonyabb záróképességet sikerült elérni, amelyhez még párosult az alumíniumfólia – hegeszthetőséget javító – jó hővezető képessége. Újabban a műanyag/fém társított fólia csillogó fényes fémfelületére – az esztétikai hatás fokozása céljából – mutatós képeket is nyomtatnak, és így optikailag rendkívül attraktív csomagolásokat tudnak létrehozni. A külső megjelenés vonzóbbá tételével maga a csomagolt termék is elegánsabbá, értékesebbé válik.

A műanyag/alumínium kombináció kezdeti sikerei után igény merült fel a teljesen átlátszó gázzáró fólia előállítására. Ezt EVOH (etilén/vinil-alkohol kopolimer) és PVDC [poli(vinilidén-klorid)] záróréteggel sikerült megoldani. Kimutatták, hogy az EVOH kopolimer magasabb OH-csoport tartalma javítja a fólia gázzáró képességét, ugyanakkor a nagyobb mértékű kristályosodás nehezíti a feldolgozhatóságot. Az EVOH gázzáró képességét jelentősen rontja a nedvességgel szembeni érzékenysége, amelyet a többrétegű fólia szerkezetének megfelelő kialakításával küszöbölnek ki. Az EVOH-t hosszú időn keresztül csak Japánban állították elő, és nem is jósoltak fényes jövőt ennek az anyagnak. Most azonban már több cég gyárt különböző minőségű EVOH-t.

A PVDC-nél ugyan nem áll fenn a nedvességgel szembeni veszély, a feldolgozásnál gondot okozó hődegradációt azonban – a PVC-hez hasonló módon – megfelelő adalékanyagok alkalmazásával kellett kiküszöbölni. A PVDC-ből fiziológiailag kifogástalan fólia állítható elő. További előnye, hogy nem csak hőre lágyuló műanyag, hanem lakk vagy vizes diszperziós termék formájában is gyártható, amelynek különösen nagy jelentősége van a cellofán lakkozásánál, valamint a biaxiálisan orientált polipropilénfóliával való kombinációnál.

Mindkét anyagot többrétegű fóliákban ma már csak társfóliaként használják magas árfekvésük és eltérő feldolgozási tulajdonságaik miatt.

Műanyag fólia kerámiaréteggel való bevonása

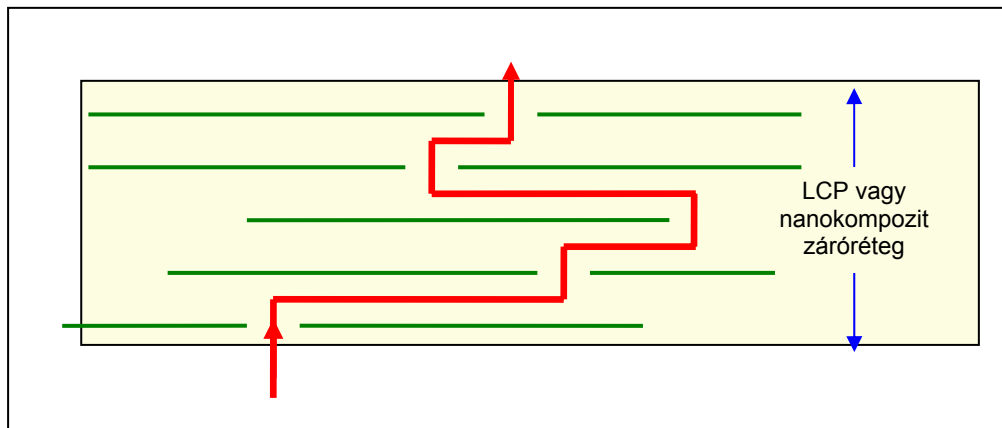
Az első keramizálási kísérletek során – mintegy 10 évvel ezelőtt – felgőzölt szilícium-dioxid réteggel – drága, sárgás színű, törékeny felületű fóliát állítottak elő, amely egyáltalán nem volt csomagolásra használható. A kutató-fejlesztő munka azonban rövid időn belül eredményes volt, és sikerült ezeket a hibákat kiküszöbölni. A műanyag fólia kerámiával való bevonását eleinte speciálisan kialakított termikus energiaforrás alkalmazásával végezték, ma már szinte kizárólag elektronsugárral gőzölik fel a csomagolófóliára az egyenletes, stabil záróréteget képező kerámiabevonatot. Plazmatechnológiával viszont a műanyag fólia mindkét oldala egyetlen technológiai műveletben kiválóan tapadó szilícium-dioxid réteggel vonható be.

Jelenleg a sokféle keramizált műanyag fólia között is kitüntetett helyet foglal el a biaxiálisan nyújtott PET fólia, amelyre a mechanikai szilárdság és a záróképesség javítására záróréteget kasíroznak, ezzel tovább bővítve az igényes csomagolásokhoz használható műanyagok választékát.

Nanokompozitok

Figyelemre méltó zárótulajdonsággal rendelkező fóliát állítottak elő nanokompozitok bekeverésével. A nanokompozitok az *1. ábrán* sematikusán bemutatott *labirintushatás révén* növelik a fólia záróképességét. A nanorészecskék javítják a fólia mechanikai tulajdonságát, és nem rontják a fólia átlátszóságát sem, mivel fényelnyel-

sük a látható fény tartományában van. Az USA-ban már évi 1000 tonna ilyen típusú nanokompozitot gyártanak.



1. ábra Nanokompozit záróképesége a labirintus hatás révén

Ultranagy záróképeség

Részből az érzékeny élelmiszerek csomagolása, részben ipari igények váltották ki azt a több éve folytatott kutatást, amelyet Németországban hét **Fraunhofer Intézet** együttműködésével végeznek. *Kifejlesztették az ún. Ormocer anyagokat, amelyek finom eloszlású üveg- és kerámiaszemcsékből állnak.* Az Ormocer anyagokból a műanyag fóliákra felvitt bevonat a fóliának (Polo fóliák) kiváló – az eddigi módszerekkel nem elérhető – oxigén- és vízgőzzárást biztosít:

- oxigénáteresztés: $<0,1 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \times \text{d} \times \text{bar}$ normál körülmények között (23 °C-on, 75% rel. nedvességtartalomnál).
- vízgőzáteresztő képesség $<0,1 \text{ g}/\text{m}^2 \times \text{d}$ trópusi viszonyok között (38 °C-on, 90% rel. nedvességtartalomnál).
- a fólia ultranagy záróképeségű, ha mind az oxigén-, mind a vízgőzáteresztő képességre $<10^{-4}$ értéket mérnek normál körülmények között. A „Polo-fóliáknál” az oxigénáteresztő képesség $<5 \times 10^{-4}$ és a vízgőzáteresztő képesség $<4 \times 10^{-3}$. Ezeket a rendkívül jó záróértékeket az Ormocer rétegek anorganikus felgőzölésével érték el.

VIP (vákuumozott hőszigetelő) – panelek

Az Ormocer anyagokkal előállított különlegesen jó záróképeségű fóliák egyik alkalmazási területe az építőipar hőszigetelő anyagainak bővítése lehet. Segítségükkel ún. VIP-panelet (Vakuum-Isolations-Panele) állítottak elő. Szálas, porszerű anyagokat vagy nyílt pórusú habokat töltőanyagként „becsomagolnak” ezekbe a nagy záróképeségű fóliákba, és utána a levegőt kiszívják a csomagból. Így olyan építőelemeket

kapnak, amelyek *hőszigetelő képessége* többszörösen felülmúlja a ma elterjedt hőszigetelő anyagokét (polisztirol keményhab lemezek, üveggyapot, kemény poliuretánhab, vagy újabban a nanoszerkezetű aerogélek). A méretre készített panel tovább már nem munkálható és nem formázható. A kiváló gázzáró képességű elemeket elektronikus és optoelektronikus alkatrészek, mint pl. a vékonyrétegű napelemtáblák csomagolására fejlesztették ki, azonban ezek nagyüzemi gyártása még várat magára, mivel a technológia fejlesztése még további munkát igényel.

Intelligens vagy aktív csomagolások

Az ötlet, hogy a csomagolt áruval együtt oxigént abszorbeáló anyagot helyezzenek el a csomagolásban, nem rossz, de mivel fennáll annak veszélye, hogy az élelmiszerral együtt elfogyasztják, ezért inkább a csomagolófóliába kevernek abszorbenst, pl. Fe (II)-sókat, amelyek *hatásos redukálószer*ek, és a behatoló oxigénnel reakcióba lépnek. A semlegesítéssel járó csekély mértékű elszíneződés jelentéktelen és csak minimálisan befolyásolja a fólia átlátszóságát.

Kísérletek folynak továbbá a fóliák záróképességének növelésére antioxidánsok által.

Bizonyos fényérzékeny termékek, pl. kozmetikumok, gyógyszerek a természetes fény hatására is károsodhatnak, különösen oxigén egyidejű jelenlétekor. Ezekben az esetekben a csomagolást tehát fényvédelemmel is el kell látni. Most azzal kísérleteznek, hogy a fóliába természetes eredetű színezéket építsenek be, amely a megfelelő hullámhossztartományban abszorbeálja a fényt. Ilyen hatású anyagnak tartják a klorofillt.

Egyféle fóliából felépített többrétegű gázzáró fóliák

Egy kutatócsoport a műanyag fóliák gázzáró képességének fokozására a vöröshagyma szerkezeti felépítésének elvét alkalmazta, azaz növelte a fóliarétegek számát. Abból a megfigyelésből indultak ki, hogy a vöröshagyma belsejét mind a kiszáradástól, mind az időjárás viszontagságaitól óvják az egymáson elhelyezkedő külső héjak. Ennek a szerkezetnek a példájára állítottak elő – számos vékony, azonos anyag egymásra rétegezésével – fóliákat, amelyeket *vékony fóliakompozitoknak (Thin Foil Composites)* neveztek el. Ez a kutatás tehát más elvből indult ki, mint a már ismert többrétegű fóliáké, amelyekben a gázzárást eleve nagyobb gázzáró képességgel rendelkező fóliarétegek (pl. PA, EVOH) beépítésével oldották meg.

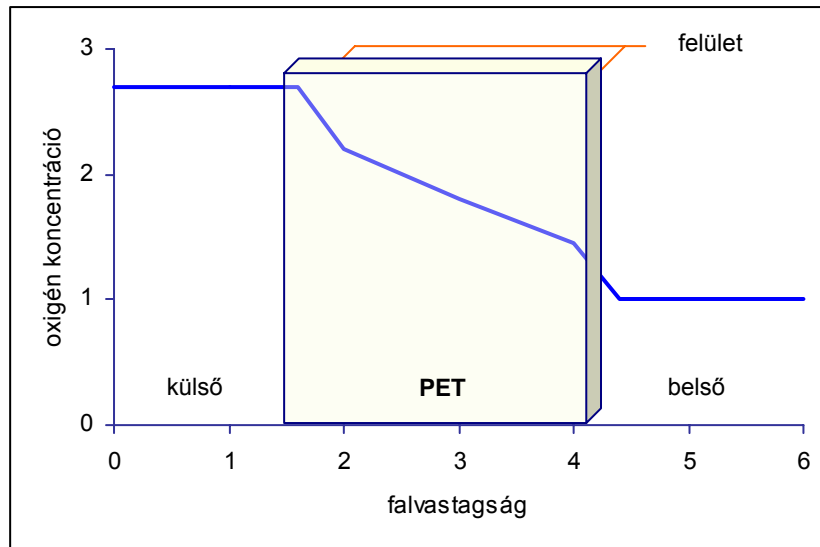
Az elvégzett kísérletek eredményei azt igazolták, hogy több vékony fóliaréteg együttesen jobb gázzárást nyújt, mint az összes vékony réteggel megegyező vastagságú egyrétegű fólia.

Gázmolekulák transzportja

A gázmolekulák polimereken való áthatolásának hajtóereje a külső és belső oldal közötti koncentrációgradiens. Az oxigénkoncentráció változását egy PET palack falá-

ban és annak külső és belső oldalán a 2. ábra szemlélteti. A gáztranszport egy homogén, pórusmentes anyagon (membrán) keresztül négy lépésben megy végbe:

- gázmolekula adszorpciója a membrán (pl. műanyagréteg) nagynyomású (külső) felületén,
- gázmolekula abszorpciója/oldódása az anyagban,
- gázmolekula diffúziója az anyagban,
- gázmolekula deszorpciója a membrán kisnyomású (belső) felületéről.



2. ábra Az oxigénkoncentráció változása PET palack falán történő áthatolásakor (a tengelyeken relatív értékekkel)

A diffúziós modell szerint a permeációs együttható (P , $\text{cm}^2/\text{s bar}$) a diffúziós együttható (D , cm^3/s) és az oldhatósági tényező (S , $\text{cm}^3/\text{cm}^3 \text{ bar}$) ismeretében egyszerűen meghatározható: $P = S \times D$.

Leegyszerűsítve: a gázmolekula anyagtranszportja a polimer monorétegében egyedül a diffúziótól függ, a többi lépés elhanyagolható. *A többrétegű fóliában viszont a határrétegek ellenállása az egyes rétegek száma szerint összeadódik, azaz az adszorpció/deszorpció folyamatokat több réteg alkalmazásakor figyelembe kell venni, következésképpen: több rétegből álló fólia gázzárása nagyobb lesz, mint a vele azonos vastagságú egyrétegű fóliáé.*

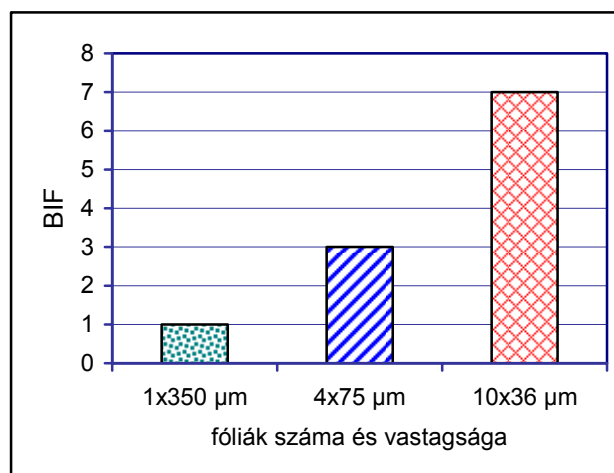
A vékony fóliakompozitokban a permeáció lassítását döntő mértékben befolyásolja a koncentrációgradiens lefutása. (A PET fóliára – vastag membrán esetében – a permeáció törvényét sikerült matematikailag leírni, amely azonban csak T_g feletti tartományban alkalmazható.) A monorétegben végbemenő permeáció folyamán a kezdetben maximális gradiens idővel csökken, majd a fólia mindkét oldalán azonos koncentrációérték alakul ki (ebben az esetben a koncentrációgradiens = 0). Több műanyag réteg alkalmazásakor, mivel a rétegek között nincs oxigén, a koncentrációgradiens le-

futása lényegesen komplexebb: az egyes fóliarétegek közötti gradiens a rétegektől függően változik, mivel a rétegek közötti koncentrációt ellenkező irányban befolyásolják. A gradiens komplex lefutásának eredője eredményezi az oxigénáteresztő képesség legyengülését.

A záróképesség javítását döntő mértékben befolyásolják a különböző vékony fóliák között lévő védőgázok (nitrogén, argon). A fenti eszmefuttatás szerint teljesen kézenfekvő, hogy az oxigén adszorpcióját és deszorpcióját ezek megnehezítik, tehát a diffúziót is enyhén lassítják.

Az oxigénáteresztő képesség mérése

A műanyag fóliák oxigénáteresztő képességének mérésére fluoresszenciás módszerrel dolgoztak ki. A **PreSens Precision Sensing GmbH** (Regensburg) által kifejlesztett mérőcellák a műanyag fóliák és műanyag formadarabok gázáteresztő képességének meghatározására érvényben lévő *DIN 53380-3 szabvány* figyelembe vételével készültek. A kísérletek során különböző gyártóktól származó, eltérő vastagságú (12 µm–350 µm) és max. 30 réteget tartalmazó PET fóliákat vizsgáltak. A folyadék-halmazállapotú termékek csomagolásánál lejátszódó diffúziós folyamat reprodukálása céljából a méréseket elvégezték védőgázzal és oxigénnel dúsított vizes közegű mérőcellákban egyaránt. A kísérletek során lazán egymásra helyezett fóliákon a záróképességet növelő mérőszámokat (Barrier Improvement Factor – BIF) hasonlították össze az ugyanolyan vastagságú, egyetlen rétegből álló fóliáéval. Az egymásra rétegezett fóliákat addig kombinálták, amíg elérték a BIF = 7 értéket. A 3. ábrán látható, hogy a fóliarétegek számának emelésével lényegesen javult a fólia záróképessége. Ennek a jó hatásfoknak az elérésében döntő szerepe volt a fóliarétegek között jelen lévő inert gáznak (pl. nitrogén), amely lelassította az oxigén permeációját. A kívánt záróhatás a kombinált fóliák vastagságának és számának függvényében több hétre is tartóan megmarad.



3. ábra A BIF-érték változása az egymásra rétegezett fóliák számának függvényében

A vékony fóliakompozitok alkalmazási lehetőségei

Az alkalmazást megkönnyíti, hogy a hagyma felépítésének elvén felépülő szerkezetek a már jól ismert eljárásokkal előállíthatók, tehát koextrudálással, kasírozással, laminálással. Érdekes alkalmazás lehet, amikor a zárófóliát a PET palack felületét teljesen beborító zsugorcímkeként (Fulbody-Shrink-Sleeve) használják. Ezzel az eddigi eljárásoknál lényegesen egyszerűbben és olcsóbban lehetne a PET palack oxigénát-eresztő képességét csökkenteni.

Összeállította: Dr. Pásztor Mária

Nentwig, J.: Erfolge mit Barrieren. = Kunststoffe, 97. k. 7. sz. 2007. p. 41–44.

Garcia, P. F., Bauer, L.: Das Zwiebelprinzip = Kunststoffe, 97. k. 5. sz. 2007. p. 62–64.