

Funkcionális csomagolóanyagok – a deszikkáns tartalmú kompozitok vízfelvételi sebességét és kapacitását befolyásoló tényezők

*Kenyő Csaba** PhD-hallgató, *Kajtár Dóra Andrea** vegyész mérnök hallgató, *Dr. Renner Károly***,** tudományos munkatárs, *Dr. Pukánszky Béla**** tanszékvezető egyetemi tanár

1. Bevezetés

A műanyag csomagolások mindennapi életünk fontos részét képezik. Számos feladatot látnak el: lehetővé teszik a termékek biztonságos szállítását, megóvják azokat a környezeti behatásoktól, tájékoztatják a vásárlókat stb. A fogyasztók által támasztott különleges igények kielégítésére azonban az egyszerű csomagolások már nem mindig alkalmasak, ezért szükség van speciális fejlesztésekre, pl. különböző funkcionálisú, illetve intelligens csomagolóanyagokra [1, 2]. Utóbbi a környezet változásaira reagál, míg előbbi olyan funkciókat nyújt, amelyek javítják a csomagolások hatékonyságát. A különböző termékek eltérő feladatok ellátására alkalmas csomagolóanyagokat igényelnek, azonban a funkcionális csomagolások általában öt nagyobb csoportba sorolhatók: páratartalom szabályozó [3], oxigén megkötő [4], antimikrobiális hatású [5], szag és illat eltávolító/megkötő [6], illetve etiléntartalom szabályozó anyagok [7]. A speciális tulajdonságokkal rendelkező csomagolóanyagokat széleskörűen használják a legkülönbözőbb ipari alkalmazásoknál, azonban működésük tudományos háttere sok esetben még feltáratlan.

A csomagolásokon belüli páratartalom rendkívül fontos tényező lehet a termék eltarthatóságát illetően. Az elektronikai, illetve gyógyszeripari termékeknek általában a teljesen száraz környezet biztosítása a feladat, míg az élelmiszeriparban sokszor állandó páratartalmú teret kell létrehozni a termék minőségének megőrzéséhez. Amennyiben előbbi a célunk, akkor a levegő nedvességtartalmát megköthetjük abszorbensek (CaSO_4 , CaCl_2 , CaO stb.), illetve adszorbensek (aktív szén, szilikagél, agyag, zeolit stb.) alkalmazásával [8]. Az ipari gyakorlatban legnagyobb mennyiségben szilikagélt, illetve zeolitot használnak szárításra. Ezeket a deszikkánsokat elhelyezhetjük a csomagoláson belül található féligáteresztő tasakokban, de bekeverhetjük közvetlenül a csomagolóanyagába is.

Mindazok ellenére, hogy a víztartalom szabályozása igen fontos alterülete az aktív csomagolásoknak, nagyon kevés publikáció jelent meg ebben a témában. *Pehlivan* és társai [9] munkájuk során polipropilén (PP)/zeolit

kompozitok vízfelvételét tanulmányozták. Az ipari gyakorlat számára kissé szokatlanul, por alapú anyagokból préseléssel készítették a vizsgálataikhoz használt kompozit lapjaikat. Eredményeik értelmezését megnehezíti, hogy a töltőanyagot a mintakészítés előtt felületkezelték, eredményeiket viszont nem hasonlították össze a kezeletlen minta jellemzőivel. *Mathiowitz* és társai [10] zeolit tartalmú PP kompozitok tulajdonságait vetették össze szilikagélt tartalmazó polipropilén mintáikkal. Munkájuk során poli(etilén-glikol)t (PEG) is adtak a rendszerhez, és feltételezték, hogy a PEG és a töltőanyag szinergikus hatással lesz a kompozitok vízfelvételére. Több különböző módszert használtak a kompozitok előállítására, a minták készítésére, azonban kevesebb energiát fektettek az eredményeik értékelésére. Néhány ezek közül azt mutatta, hogy a zeolit polimer/deszikkáns rendszerekben sokkal hatékonyabb vízmegkötőként működik, mint a szilikagél. A felsorolt irodalmi hivatkozásokból nagyon nehezen nyerhetők ki a kompozitok vízfelvételi jellemzői (sebesség, kapacitás) és az eredmények megbízhatósága is megkérdőjelezhető.

Mindezeknek megfelelően célunk az, hogy szisztematikus munkával megállapítsuk a polimer és a deszikkáns hatását a kompozitok vízfelvételi sebességére és kapacitására. Tíz különböző típusú polimer és egy kiválasztott zeolitról készített kompozitok tulajdonságait tanulmányoztuk széles töltőanyag-tartalom tartományban (0–50 v/v%).

2. Kísérleti rész

2.1. Mintakészítés

Különböző kémiai összetételű, mechanikai és reológiai tulajdonságú polimereket választottunk ki a vizsgálatokhoz. Egy kis- (LDPE, *Tipelin FA-244-51*, TVK) és egy nagy sűrűségű (HDPE, *Tipelin BA-550-13*, TVK) polietilént, egy polipropilént (PP, *Tipolen H 649 F*, TVK), egy polisztirolt (PS, *Sytron 686 E*, Dow), két ütésálló polisztirolt (HIPS1, *Styron 485*, HIPS2, *Styron 1175*, Dow), egy sztírol-akrilnitrilt (SAN, *Tyiril 880*, Dow), egy polikarbonátot (PC, *Macrolon 2658*, BAYER), egy poli(metil-metakrilát)-ot (PMMA, *Ortoglas HFI 7*, ARKEMA),

*Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem, Fizikai Kémia és Anyagtudományi Tanszék, Műanyag és Gumiipari Laboratórium

valamint egy *Ongrovil S 5258* (szuszpenziós, BORSODCHEM) alapú PVC kompaundot használtunk mátrix polimerként. A polimerek tulajdonságait az *1. táblázat*ban mutatjuk be. Töltőanyagként a LUOYANG JIANLONG CHEM. IND. CO. által gyártott 5A típusú zeolitot alkalmaztuk. A deszikkáns átlagos szemcsemérete 4.5 µm, sűrűsége 1.66 g/cm³, fajlagos felülete 533 g/m² (nitrogén adszorpció, BET). A zeolitot a felhasználás előtt aktiválni kell, ezért a mintákat vákuumban, 300°C-on, 16 órán keresztül szárítottuk.

A komponenseket HAAKE *Rheocord EU 10V* meghajtó egységhez kapcsolt BRABENDER *W 50 EH* típusú gyűrőkamrában homogenizáltuk (190°C, kivéve a PC-t, ahol 240°C, 50 fordulat/perc, 10 perc keverési idő volt). A kompozitok töltőanyag-tartalmát 0–50 térfogatszázalék között változtattuk 10%-os lépésként. A keverékekből FONTJNE *SRA 100* laboratóriumi présen 1 mm vastag lapokat, valamint 100 µm vastag fóliákat préseltünk (190, illetve 240°C, 170 kN).

2.2. Vizsgálati módszerek

A polimerek molekulatömegét gélpermeációs kromatográfias módszerrel THF vagy TCB oldószerekben PS standardok segítségével, míg sűrűségüket piknométerrel, szobahőmérsékleten határoztuk meg. Vizsgálótereszű képességüket (WVTR) 100 µm-es filmekben mértük MOCON *Permatran W1A* típusú berendezéssel. A kompozitok vízfelvételét 100%-os páratérben vizsgáltuk. 20 × 20 × 1 mm méretű lapok tömegváltozását mértük analitikai mérleggel a tömegállandóság eléréséig. A kompozitok töltőanyag-tartalmát termogravimetriás (TGA) módszerrel ellenőriztük. 15 mg mintát 650°C-ra fűtöttünk 80°C/min sebességgel oxigén áramban, majd 5 percig ott tartottuk, hogy az összes polimert leégessük.

3. Eredmények

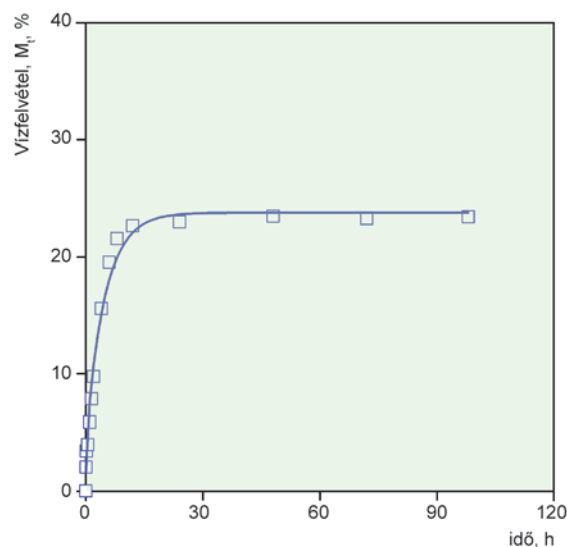
3.1 Vízfelvétel

A deszikkáns tartalmú kompozitok vízfelvételi sebességét és a megkötött nedvesség mennyiségét a komponensek tulajdonságai határozzák meg. A korábbi kutatások kimutatták, hogy a kompozitok vízfelvételi kapacitása a deszikkánstartalom növelésével együtt nő [9, 10]. Sokkal kevesebb kézzelfogható információ áll rendelkezésre a nedvességfelvétel sebességéről, és ezek megbízhatósága is kétséges. Az *1. ábrán* az 5A zeolit vízfelvéte-

1. táblázat.

A felhasznált polimerek tulajdonságai

Polimer	MFR, g/10 min		M _n g/mol	M _w /M _n	Sűrűség g/cm ³	WVTR g 20 µm ² /24 h	Szabad térfogat, v _{sf} cm ³
	érték	körülmények					
LDPE	0,28	190°C/2,16 kg	17 160	6,89	0,92	15,2	0,110
HDPE	0 35	190°C/2,16 kg	18 620	6,57	0,96	3,6	0,088
PP	2,50	230°C/2,16 kg	92 620	4,84	0,90	6,4	0,092
PS	2,50	200°C/5 kg	127 970	2,44	1,04	138,3	0,167
HIPS1	12,00	200°C/5 kg	77 525	2,68	1,02	111,7	0,164
HIPS2	2,80	200°C/5 kg	95 840	2,54	1,04	100,8	0,161
SAN	3,50	230°C/3,8 kg	75 510	2,39	1,07	169,3	0,161
PC	13,00	300°C/1,2 kg	24 730	2,07	1,20	105,7	0,149
PMMA	11,00	230°C/3,8 kg	43 470	1,88	1,16	140,7	0,135
PVC	–	–	55 270	2,41	1,44	25,7	0,128



1. ábra. A munka során használt 5A zeolit adszorpciós izotermaja

li görbét mutatjuk be. A tiszta zeolit súlya közel 24%-ának megfelelő vizet képes megkötni viszonylag rövid idő alatt (~24 óra).

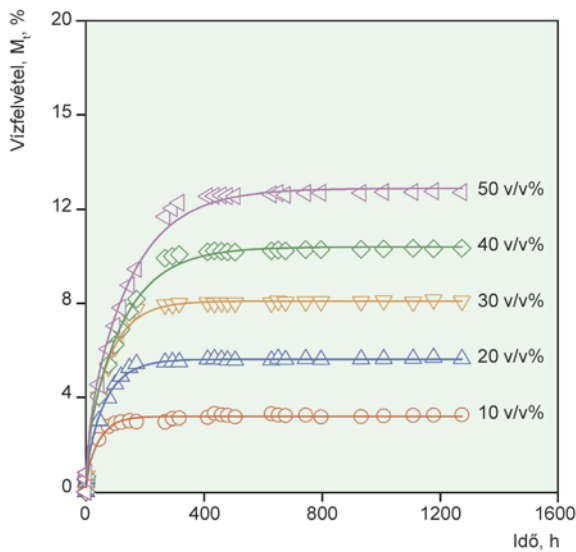
A *2. ábra* PC/5A zeolit kompozitok vízfelvételét szemlélteti. Összehasonlítva a zeolit vízmegkötési sebességével látható, hogy a kompozitok az egyensúlyi vízfelvétele sokkal később érik el, valamint többé-kevésbé az is egyértelmű, hogy a megkötött víz mennyisége arányos a zeolittartalommal. A többi kompozit esetén is hasonló eredményeket láthattunk. A kvantitatív analízis során Fick típusú adszorpciót feltételeztünk, és a görbék leírására a *Crank és Park* [11] által Fick II. törvényéből levezett összefüggést használtuk:

$$M_t = M_\infty \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)^2} \exp\left(-\frac{D(2m+1)^2 \pi^2 t}{L^2}\right) \right] \quad (1)$$

amelyet $m = 2$ esetre megoldva a következő egyenlethez jutottunk:

$$M_t = M_\infty \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \left(\exp(-at) + \frac{1}{9} \exp(-9at) + \frac{1}{25} \exp(-25at) \right) \right] \quad (2)$$

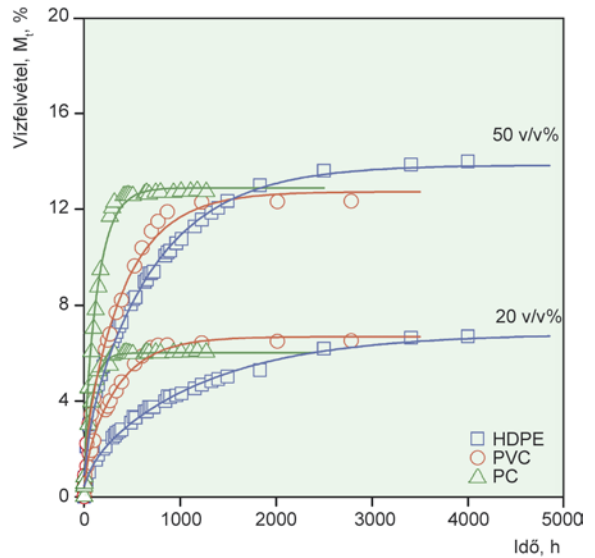
Ezt az összefüggést illesztettük a mért vízfelvételi pontokra. Az összefüggésben szereplő M_t a t időpontban mért vízfelvételi érték %-ban, M_∞ a végtelen idő után elérhető maximális vízfelvétel értéke %-ban, D a diffúziós állandó, L a minta vastagsága, a pedig a teljes vízfelvételi folyamat sebességére jellemző érték 1/s-ban. Az 1. és 2. ábrán látható vonalak az összefüggés segítségével illesztett görbék. A mért és illesztett értékek nagyon jó egyezése azt mutatja, hogy az adszorpció valóban Fick-féle diffúzióval közelíthető.



2. ábra. Különböző zeolit tartalmú polikarbonát kompozitok vízfelvétele

A különböző típusú mátrixok összehasonlítása látható a 3. ábrán 20 és 50 v/v% zeolit tartalmú kompozitok esetén. A maximális vízfelvételre (M_∞) a polimer típusa csak nagyon kis hatást gyakorol, az leginkább csak a töltőanyag-tartalomtól függ, míg a mátrix változtatásával az egyensúlyi vízfelvétel beállásáig eltelt idő jelentősen különbözik, azaz a mátrix típusa befolyásolja a nedvességfelvétel sebességét.

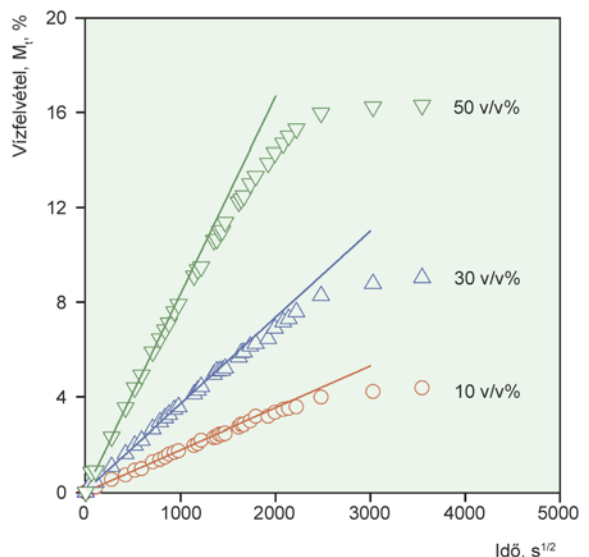
Mind a két paraméter (kapacitás, sebesség) fontos az ipari felhasználás során is, így kvantitatív meghatározásuk elengedhetetlen. Erre egy módszer a (2) egyenlet alkalmazása, amelynek M_∞ paramétere az adszorpciós kapacitást, míg a értéke a teljes vízfelvételi folyamat sebességét jellemzi. Ugyanakkor az irodalomban nem található olyan összefüggés, amely az adszorpciós folyamat kezdeti és teljes sebességét képes együttesen leírni. A kezdeti adszorpció leírására a gyakorlatban a (3) egyenletet használják [11]:



3. ábra. A polimer típus és a zeolittartalom hatása a kompozitok vízgőz adszorpciójára

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left(\frac{Dt}{L^2} \right)^{1/2} \left[\pi^{-1/2} + 2 \sum_{m=0}^{\infty} (-1)^m \operatorname{erfc} \frac{mL}{2(Dt)^{1/2}} \right] \quad (3)$$

amelyben D a diffúziós állandó. Amennyiben a vízfelvételt az idő gyökének függvényében ábrázoljuk, akkor a kapott görbe kezdeti szakasza egyenes, meredeksége (b) pedig arányos a vízfelvétel kezdeti sebességével. A 4. ábrán három, eltérő töltőanyag tartalmú PP mintán mutatjuk be a (3) egyenletnek megfelelő illesztést. Az

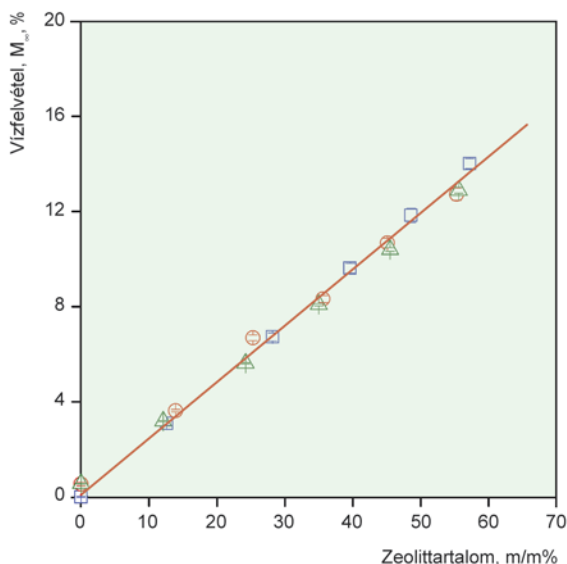


4. ábra. A kezdeti vízfelvételi sebesség meghatározása különböző zeolit tartalmú polipropilén kompozitok esetén

összefüggés kellő pontossággal írja le a görbe emelkedő részét, azaz ezzel a módszerrel a vízfelvétel kezdeti sebessége meghatározható. Ez a paraméter egyértelműen függ a zeolittartalomtól is.

3.2. A vízfelvételt befolyásoló tényezők

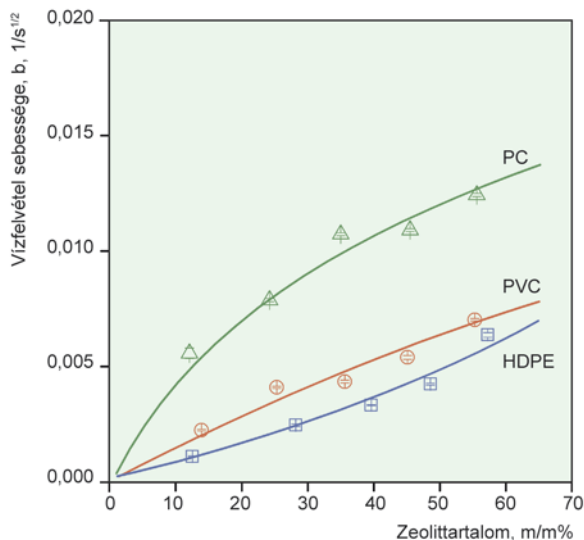
Az előző szakasz eredményei alapján megállapíthatjuk, hogy a kompozitok maximális vízfelvétele túlnyomóan a zeolittartalomtól függ, míg a polimer típusa elsősorban a nedvességmeggkötés sebességét befolyásolja. Amennyiben a kompozitok kapacitását a deszikkánstartalom függvényében ábrázoljuk, akkor az 5. ábrához jutunk.



5. ábra. A polimer típus és a zeolittartalom hatása a kompozitok kapacitására

Az 5. ábra alapján elmondhatjuk, hogy a maximális vízfelvétel értéke lineárisan változik a töltőanyag-tartalommal, ugyanakkor teljesen független a felhasznált polimer típusától. Az összes többi polimer esetén is nagyon hasonló összefüggést kaptunk.

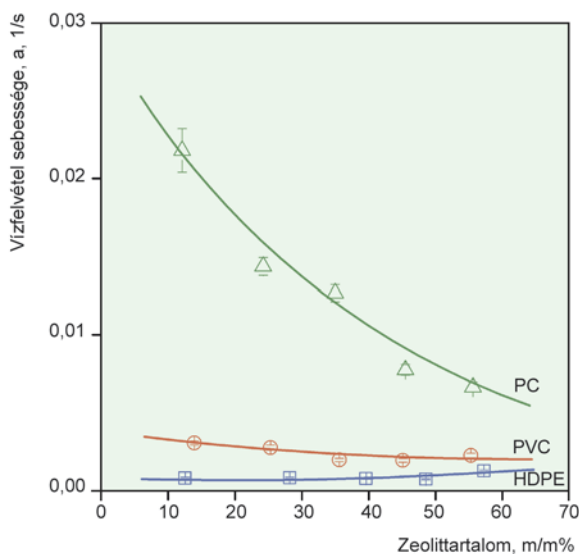
Ennél jóval összetettebb a mátrix hatása a kompozitok vízfelvételi sebességére. A nedvességfelvétel kezdeti sebességét ábrázoltuk a zeolittartalom függvényében a 6. ábrán (ugyanazon 3 polimerre, mint a 3. és 5. ábra esetén). A leggyorsabb a vízfelvétel a PC-nél, míg annál jóval lassabb a PVC-nél és még lassabb a HDPE esetén. Fontos megjegyeznünk, hogy a deszikkáns mennyiségének növelésével a PC esetén a kezdeti sebesség növekedése csökken, míg HDPE esetén emelkedik. Mind a polimer, mind a zeolit befolyásolja a kompozitok vízfelvételi sebességét, ugyanakkor az eddig bemutatott eredmények alapján nehezen eldönthető, hogy melyik hatása dominál inkább. Arra is fel kell hívni a figyelmet, hogy a kompozitok nedvességmeggkötési sebessége egy vagy két



6. ábra. A polimer típus és a zeolit tartalom hatása kompozitok kezdeti vízfelvételi sebességére (b)

nagyágrenddel is kisebb, mint a tiszta zeolité ($b = 0.16 \text{ s}^{-1/2}$).

Érdekes összefüggést állapíthatunk meg a 7. ábra alapján, ahol a kompozitok a paraméterét ábrázoltuk a töltőanyag-tartalom függvényében. A kompozitok teljes vízfelvételi folyamatának sebességére jellemző paraméter értéke csökken a zeolittartalommal. Az a és b értéke egyúgyanazon nagyságrendbe esik, és esetükben a polimerek befolyásoló hatása is megegyezik, a PC a és b paramétere a legnagyobb, a HDPE-é a legkisebb. A 6. és a 7. ábra összehasonlítása felhívja a figyelmet arra, hogy a vízfelvételre alkalmas csomagolások fejlesztése során nem elegendő csak az egyik vagy másik értékét meghatározni, mindkét paraméter ismerete szükséges a feladatok



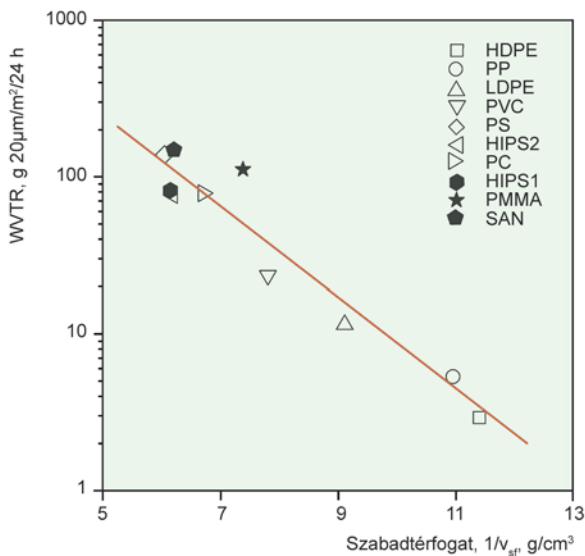
7. ábra. A zeolit tartalom hatása a teljes vízfelvételi folyamat sebességére (a) eltérő mátrixok alkalmazása esetén

ellátására alkalmas csomagolás tervezéséhez. A következőkben a PC a és b paraméter eltérő viselkedésének magyarázatára is kitérünk.

3.3 Diffúziós folyamat, összefüggések

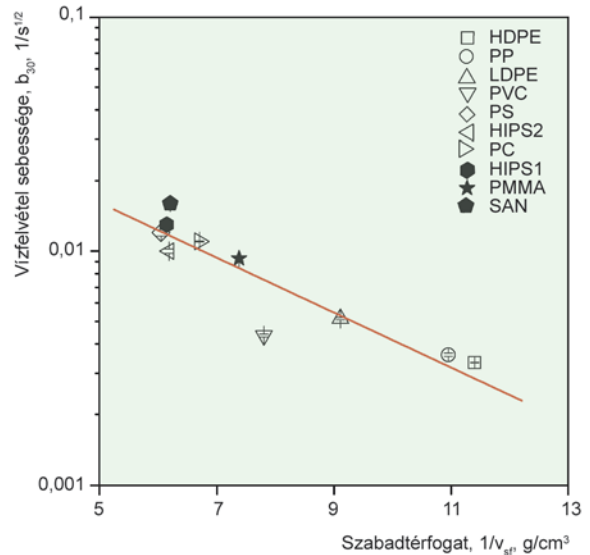
A különböző anyagok polimereken keresztül történő diffúziója fontos jelenség sok felhasználási terület esetén, ideértve a csomagolásokat is. A különböző gázok átteresztését vizsgáló kutatások felderítették, hogy a polimerek jellemzői közül a diffúzió folyamatát leginkább azok szabadtérfogata határozza meg. Lee [12] munkája során bemutatta, hogy a polimer specifikus szabadtérfogatának (v_{sf}) [ami nem más, mint a polimer szabadtérfogatának és ismétlődő egysége molekulatömegének hányadosa ($v_{sf} = v_{ff}/M$)] reciproka közel egyenesen arányos gázáteresztő képességével.

Lee munkájának megfelelően, mi is meghatároztuk a felhasznált polimerjeink specifikus szabadtérfogatát (1. táblázat), amit összevetettünk azok vízgőzáteresztő képességével (8. ábra). Meglepően jó összefüggést állapíthatunk meg a kettő között, ezért biztossággal kijelenthetjük, hogy a polimerek vízgőzáteresztését (WVTR) szabadtérfogatuk nagysága határozza meg.



8. ábra. Összefüggés a mátrixként használt polimerek vízgőzáteresztő képessége és specifikus szabadtérfogata között

A kompozitok vízfelvételi sebességét leíró paraméterek (a és b), valamint a v_{sf} közötti kapcsolatot is vizsgáltuk. 30 v/v% tartalmú kompozitok b paraméterét ábráztuk a specifikus szabadtérfogat reciprokának függvényében a 9. ábrán. Szintén jó összefüggést állapíthatunk meg, valamelyest nagyobb szórással, mint a WVTR esetén. A többi összetétel, valamint az a paraméter esetén is hasonlóan jó kapcsolatot láthattunk, azaz a mátrix típusa meghatározza a kompozitok vízfelvételének mind a kez-



9. ábra. A polimerek szabadtérfogatának hatása 30 v/v% deszikkánst tartalmazó kompozitok vízfelvételének kezdeti sebességére

deti, mind a teljes folyamatra jellemző sebességi paraméterének értékét.

Egyetlen kérdés vár már csak megválaszolásra, mégpedig, hogy miért különbözik az a és b paraméter értékének töltőanyag-tartalom függése. Az elvárásoknak megfelelően, a kezdeti sebesség növekszik a zeolittartalommal, ugyanakkor a teljes folyamatra jellemző sebesség értéke csökken. Bár a zeolit vízfelvétele hasonlóan idővel lassuló jellegű, sebessége még összességében is legalább egy nagyságrenddel nagyobb, mint a kompozitoké, így ez nem szolgálhat magyarázatként. A különbség okára Nielsen [8] munkája világít rá, aki megállapította, hogy polimer kompozitokban a töltőanyag hozzáadásával együtt növekszik a diffundáló anyag által megtett út hossza. A töltőanyag lassítja a diffúziós folyamatot, megváltoztatja annak irányát, a diffundáló anyag nem képes egyenesen végighaladni a polimeren. Esetünkben a vízmolekulák csak azt követően képesek továbbhaladni a polimerben, miután a deszikkáns pórusait teljes mértékben kitöltötték. Ez a lassító hatás még erősebben érvényesül azoknál a polimereknél, amelyek nagy átteresztőképességgel rendelkeznek (PC), mint azoknál, amelyekben a diffúzió sebessége eleve nagyon kicsi (poliolefinnek).

4. Következtetések

Tíz különböző polimer és egy adott típusú zeolit felhasználásával készült kompozitok jellemzésével bemutattuk, hogy a kompozitok kapacitása arányos az alkalmazott zeolit mennyiségével és független a mátrix minőségétől. A kompozitok vízfelvétele kezdetben gyors, majd az idővel és a deszikkánstartalom növelésével egy-

re lassabbá válik. Ez a hatás a diffúziós út növekvő hosszával magyarázható. A nedvességmegkötés kezdeti és teljes folyamatra jellemző sebességét a polimer szabadterfogata határozza meg. Adott felhasználási célhoz megfelelően kell kiválasztanunk a mátrix típusát, valamint a zeolit mennyiségét is. Gyors vízfelvételekre képes csomagolás csak nagy szabadterfogattal rendelkező polimerek alkalmazásával állítható elő.

A szerzők köszönetet mondanak Kovács Leventének és Bedő Dánielnek a vizsgálótervezés mérésekért, az Országos Tudományos Kutatási Alapprogramnak a pénzügyi támogatásért (OTKA K 101124). A szerzők egyike (R.K.) hálóját fejezi ki a Magyar Tudományos Akadémia Bolyai János ösztöndíjért.

Irodalomjegyzék

- [1] Brody, A. L.; Strupinsky, E. R.; Kline, L. R.: Active Packaging for Food Applications, CRC Press, London, New York, 2001.
- [2] Summers, L.: Intelligent Packaging, Centre for Exploitation of Science and Technology, London, 1992.
- [3] Waterman, K. C.; Macdonald, B. C.: J. Pharma. Sci., 99, 4437 (2010).
- [4] Busolo, M. A.; Lagaron, J. M.: Innov. Food Sci. Emerg., 16, 211 (2012).
- [5] Boschetto, D. L.; Lerin, L.; Cansian, R.; Pergher, S. B. C.; Di Luccio, M.: Chem. Eng. J., 204–206, 210 (2012).
- [6] Jacobsen, C.; Let, M. B.; Nielsen, N. S.; Meyer, A. S.: Trends Food Sci. Tech., 19, 76 (2008).
- [7] García-García, I.; Taboada-Rodríguez, A.; López-Gomez, A.; Marín-Iniesta, F.: Food Bioprocess. Technol., 6, 754 (2013).
- [8] Ruthven, D. M.: Principles of Adsorption and Adsorption Processes, John Wiley and Sons, New York, 1984.
- [9] Pehlivan, H.; Özmihci, F.; Tigminlioglu, F.; Balköse, D.; Ülkü, S.: J. Appl. Polym. Sci., 90, 3069–3075 (2003).
- [10] Mathiowitz, E.; Jacob, J. S.; Jong, Y. S.; Hekal, T. M.; Spano, W.; Guemonprez, R.; Klibanov, A. M.; Langer, R. J.: Appl. Polym. Sci., 80, 317–327 (2001).
- [11] Crank, J.; Park, G. S.: Diffusion in Polymers, Academic Press, London and New York, 1968.
- [12] Lee, W. M.: Polym. Eng. Sci., 20, 653 (1980).