

CHINA PACKAGING INDUSTRY IN DEVELOPMENT HISTORY AND CURRENT STATUS

Liu WUWEI
China Packaging Institute

China's modern packaging industry has made rapid development since China carried out the policies of reform and opening to the outside. With the development of domestic trade, especially that of import and export business, the government began to realize that the backward of China's packaging industry deeply affected the development of national economy, and, in particular, harmed the export trade. According to the statistics of China's packaging industry, the annual loss at that time exceeded RMB 10 billion yuan due to the bad package and problems in the circulation.

To change this situation and accelerate the development of packaging industry, Chinese government dispatched delegations investigated the foreign packaging industry and proposed the new thoughts of development, that was to set up industrial organization, instead of the traditional administrative department, to enforce the management of packaging industry. With the approval of the State Council, the China Packaging Technology Association was founded in 1980 with the first members came from relative government departments, representatives from packaging enterprises all around the country and professionals on research and teaching of package. Mr. Qiu Chunpu, the Deputy Director of National Economy Committee, took the position of the president. Later on some packaging companies were set up as a department of every ministry. Other measures taken to promote the development of packaging industry included making developing program after deep investigation, putting in more investment, introducing advanced technologies, renewing producing equipment, exercising professional training and so on.

With the sustained efforts of the past 20 years, great changes happened in Chinese packaging industry and the quality of packaging product improved a lot, matching the advanced international level in many aspects. Today you can find all kinds of commodities and their various packages in China's markets and supermarkets. The foreigners are sometimes marveled at them. Every kind of commodities appear in the markets in North America and Europe, which might be bought back occasionally by Chinese travelers as foreign products.

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

“Package” became a word in fashion in China with the realization of socialist market economy and packaging industry was taken as a rising industry, coinciding with the popular international idea of “package as a principal part of economy”. Although there are ferocious competition in Chinese packaging industry, problems like “over-packaging” and other factors restricting the development of packaging industry, the conspicuous development of Chinese packaging industry is an indisputable fact.

The total output value of Chinese packaging industry was RMB 7.2 billion yuan in 1980, RMB 9 billion yuan in 1982, RMB 97.9 billion yuan in 1994, and reached RMB 178.9 billion by the year 1998. The output value increased 24 times within 18 years with an annual increase rate of 19%. (Refer to Table 2.1)

Table 1-Growth of the output value of Chinese packaging industry

Billion yuan							
	1982	1990	1994	1995	1996	1997	1998
Output Value	9.0	45.4	97.9	115.2	139.6	164.2	178.9

Source: China Packaging Yearbook 1983-1999

The staff of packaging industry was 890,000 in 1982, 1,800,000 in 1994, and grew to 2,510,000 in 1997. The people-owned packaging companies over county level numbered 2,555 in 1982. In 1994 the number of packaging companies of all kinds of ownership was 12,000 and increased to 17,600 in 1997.

The total output value of packaging industry accounted 1.09% of the gross market value of industry and agriculture in China. Compared to such a ratio of over 2% in developed countries, it meant the packaging products provided at that time could not fully meet the demand of industrial and agricultural production. This figure grew to 1.57% in 1994 and 2.05% in 1996, representing the fundamental change of packaging industry's status in the national economy. Chinese packaging industry has the capacity to provide enough packaging products for the country's industrial and agricultural production. Table 2 and 2 list the output of China's major packaging products.

2nd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Table 2-Output of major packaging products

	1982	1990	1994	1995	1996	1997	1998
paper product	960	3360	4654	6423	8353	9657	12921
plastic containers	380	870	1712	2026	2437	2665	3099
metal containers	240	690	1250	1432	1617	1674	1503
glass containers	1580	4440	6335	6089	4436	4236	4099

Source: China Packaging Yearbook 1983-1999

Table 3- Output of packaging machinery in China

	1982	1990	1994	1995	1996	1997	1998
packaging machinery	35.2	165.6	258.4	302.8	348.8	361.4	409.1

Source: China Packaging Yearbook 1983-1999

Up to now, some of China's packaging products like plastic wove bag, paper bucket and bag, plastic bag, compound soft package and metal barrel top the world in output and partly are exported. The packaging industry shoulders the task of packaging domestic commodities valued thousands of billions RMB and export-oriented commodities valued hundreds of billions US dollars and can basically meet the demand of development of national economy. The rate of growth of China's packaging industry has always exceeded that of the national economy in the past 20 years starting from 1980. This showed that the development of market economy created strong stimulus to and large demand to the packaging industry. Also it means that, comparing to other industries of the national economy, there remains enormous space for the development of packaging industry in China.

With its healthy growth, the industrial and product structure change consistently. The principal position of public ownership (state and collective ownership) doesn't change although its percentage in packaging industry lowered a bit. More and more collective-owned enterprises (mostly those in towns) involved in packaging and grew rapidly. Share-holding economy and other economic forms made rather obvious progress while collective economy and "three investments"(joint ventures, foreign-invested and multi-invested ventures) grew to some extent. The percentage of state-owned economic asset in packaging industry is obviously higher than that

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

in national economy. (Refer to Table 4) Please refer to Table 5 for the change of percentages of the major sub-industries in packaging industry.

Table 4- Situation and changes of economic structure in packaging industry

	By output value (%)			By work staff(%)			By total asset(%)		
	1997	1996	1995	1997	1996	1995	1997	1996	1995
State-owned	26.63	29.83	39.56	31.07	33.89	44.73	28.21	30.45	38.33
Collective owned	40.50	43.47	41.05	47.21	48.99	45.26	38.91	41.60	38.55
Shareholding	6.42	3.87	1.92	5.93	2.76	1.63	6.32	5.12	2.92
Three investments	19.89	17.61	15.22	7.97	6.82	4.35	20.92	19.61	8.32
Other economies	6.56	5.22	2.25	7.82	7.54	4.05	5.64	3.22	1.87

Source: China Packaging Director 1998-1999

In recent years the popular developing strategy of conglomeration also has its influence in packaging industry. Faced with the more ferocious competition in market, some packaging enterprises changed their views actively and founded groups in various forms to gain the market with joint efforts. Some rather large packaging groups appeared in Guangdong, Zhejiang and Shanghai, etc. For example, Jialong Packaging Machinery Group in Zhaoqing, Guangdong, originally a state-owned machinery builder of over 40 years began to produce single-covered corrugated paper machine in 1980s and changed the operating system in the 1990s. After the establishment of Group Company, it promoted technology advances and achieved more market shares. Now its products covered 38% of Guangdong province and earned foreign exchanges of USD 2,500,000 (2.5 million) each year through exporting.

2nd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Table 5- Structure of Sub-Industries in Packaging Industry

	Percentage of output value(%)			Percentage of total asset(%)		
	1997	1996	1995	1997	1996	1995
paper package	25.97	28.84	26.74	25.27	27.52	24.61
plastic package	27.31	26.49	26.54	25.83	24.40	24.22
metal package	9.79	10.60	9.94	10.09	11.07	11.44
glass package	5.25	6.37	7.49	5.16	5.53	8.16
packaging machinery	7.85	7.45	8.42	8.58	10.09	11.14

Source: China Packaging Director 1998-1999

Paper and plastic packaging are the two pillars of packaging industry, accounting to over 50%. The annual rate of increase of paper packaging product exceeds 30% and plastic ones over 20%. Challenged by the plastic packaging containers, the sales and output value of glass packaging product continuously went down since 1994.

If seen by regional distribution and development, the development of Chinese packaging industry appears unbalanced situation due to the differences of regional economic developments. In the eastern area, the most developed and vigorous part of China, packaging industry is most centralized and fastest grew here. By the economic structure of enterprises, state-owned enterprises account higher percentage in the mid and western areas while enterprises with "three investment" and other economic component take higher percentage in the eastern area. To accelerate the development of packaging industry in mid and western areas is one step necessary to the future development of China's economy.

The equipment of China's packaging enterprises improved greatly. During the third national survey of industry in China in 1995, the packaging industry made investigations of packaging enterprises whose annual sales income surpassed RMB 1 million. According to survey of the production equipment in paper packaging, metal packaging, package printing and so on, imported equipment accounted for 5.37% and domestic made, 94.63%. Table 6 is the ratio of the manufacture time of the equipment.

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

Table 6- Ratio of Manufacture Time Of Packaging Equipment

%	%		
	in 1990s	in 1980s	before 1970s
All the equipment	76.45	18.22	5.33
Of which: imported ones	25.56	37.72	36.72
Domestic made	79.33	17.12	3.55

Source: China Packaging Yearbook 1998

To encourage the introducing of advanced and applicable technology and equipment, the government adopted open and tentative import tax rate to that principal equipment which China could not produce. The average tax rate is 7.7%, 9.1% lower than the regulated tax rate.

The engineers and technicians in China's packaging industry are far less than those in other industries, which greatly restricted the advancement of technological level and development of new product. In 1995, there were 35,600 engineers and technicians in large and middle-sized packaging enterprises, accounted for 5.63% of the total staffs, which was higher than the 4.65% in small enterprises. There were 281 technology developing units and 12,700 research workers which was 0.51% of the total staff. Expenses on technological development input that year was RMB 683 million yuan, 1.5% of the sales income that year. 43.48% of the expenses, that was RMB 297million yuan were spent on the new product development. 1930 technological developing projects were completed within the year. The sales income of new packing products in 1995 was RMB 4.546 billion yuan, 9.97% of the total sales, and the profits and taxes made for them were RMB 554 million yuan, 13.6% of the total profit and tax income of packaging industry.

In 1995, the total net profit of packaging industry was RMB 5.948 billion and the total loss was RMB 3.408 billion. The profit rate of sales income was 1.92% and the profit rate of total asset was 4.86%.

In 1995, there were 2516 packaging enterprises with "three investment" in China which had staff of 248,800 and produced an output value of RMB 32.894 billion. Among them, 64.31% was companies invested by Hong Kong, Macao and Taiwan and 35.69% was foreign invested. There were 69.19% joint ventures, 13.26% cooperated and 17.55% sole-owned companies. By the end of that year, the contracted investment totaled RMB 14.862 billion yuan of which 94.32%, RMB 14.018 yuan were in the eastern area. As for the actual investment, RMB 959.9 million were from Hong Kong, Macao and Taiwan, accounted for 42.70%; RMB 389.6 million yuan were from foreign investors, accounted for 17.33%; and RMB 867.6 million were domestic investment, accounted for 38.60%. The distribution of

“three investment” enterprises in sub-industries are listed as it follows: 31.75% on paper packing, 29.53% on plastic packing, 22.21% on metal packing, 2.47% on glass packing, 0.91% on packaging machinery and 13.13% on others.

I. Laws And Regulations, Standards And Quality Certification Of Packages

There is no state-drafted law on packaging in China. The Administrative Regulation on Packages formulated by the National Economy and Trade Committee and The Administrative Regulation on Prevention of Environmental Pollution by Plastic Product formulated by the National Environmental Protection Bureau are still in drafting.

The standards of packages in China consists of three levels: national level, trade level and enterprise level, of which the former two were worked out by the National Technology Supervising Bureau. As regulated by The Law of Standardization of China, national and trade standards are divided into compulsory and recommended ones. Those to ensure the health of human being, the safety of human and property and to be enforced are compulsory standards and others are recommended ones.

According to statistics at the end of June in 1997, there were 678 national standards on packaging and 28 others related to packaging, of which 68 were compulsory ones. A rather perfect system of packaging standards had been formed basically. Table7 lists the classification of national standards on packaging.

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

Table 7- Classification of National Standards on Packaging

Classification	Numbers
Guide to the standardization of packaging	1
Terms of packaging	6
Sizes of packaging	5
Signs of packaging	6
Testing measures of transportation packages	24
Packing technology	6
Management of packaging	10
Packing materials	109
Testing measures of packing material	161
Packing container	69
Testing measures of packing container	13
Package printing	6
Packing machinery	16
Equipment for packing experiments	9
Product package	48
Product package, sign, transportation and storing	89
Others	8
Related standards	20
Total	606

Source: Collection of China Packaging Standards 1997

China adopted international and foreign advanced standards since 1980s. Of the publicized 58 fundamental standards, 44 were international and foreign standards, accounted for 67%, and the other 14 equaled the level of similar international standards at the end of 1980s or the beginning of 1990s.

The supervision and inspection of packaging quality developed in depth. As regulated by The Law of Product Quality of China, the National Technology Supervising Bureau shoulders the responsibility of supervising and managing product quality over the country. Every department of the State Council is

responsible for the supervision and management of product quality within its defined duties.

With the approval of National Technology Supervising Bureau, 6 national institutes for supervising and inspecting packaging quality were founded. (See Table 8) Similar institutes were also founded in some ministries, provinces and cities, e.g. Institute of Packaging for China's Export Commodity in the Foreign Economy and Trade Ministry, No. 54 Institute of the North Industrial Company, Institute of Standardization of the National Engineering Industry Bureau, Institute of Standardization on the Information Industry Ministry, Institute of Packaging of Hunan Province, Institute of Packaging of Chongqing City and so forth.

Table 8- National Institutes For Supervising And Inspecting Packaging Quality

Title	Place
China Testing Center of Packaging Science	Tianjin
Dalian Product Quality Supervising and Inspecting Institute	Dalian
Shandong Product Quality Supervising and Inspecting Institute	Jinan
Chengdu Product Quality Supervising and Inspecting Institute	Chengdu
Guangzhou Product Quality Supervising and Inspecting Institute	Guangzhou
Gansu Product Quality Supervising and Inspecting Institute	Lanzhou

Source: Report of Packaging Standard Committee of CPTA

China started the certification of ISO9000 and ISO 12000 according to The Regulation on the Management of Product Quality Certification of China in order to improve the quality of Chinese packaging product as well as its credit and to promote international trade. The National Technology Supervising Bureau controls the quality certification all over the country and the Trade Certification Committee, licensed by the bureau, implements the procedures.

With the approval of National Technology Supervising Bureau and National Economy and Trade Committee, China Packaging Production Quality Certification Center was founded in 1998, who undertook quality certification of packaging products made from paper, plastic, glass, metal and wood as well as related packaging machinery. Product passed the quality certification can bear the certified sign on it and can get international mutual certification.

II. Education of Packaging

The strategic task of education of packaging in China is to carry out the quality education of the packaging staffs, including advancement of educational level and technical training, from traditional school education to life education. Now there are 21 colleges opened the subject of packaging engineering (see Table 9) and educated over 1,000 students each year. Two sets of textbooks on packaging were published. Those published in the second sets including Structure Design and Manufacture of Packaging Container, Packaging Management, Packaging Materials, Packaging Printing and Introduction to Packaging Machinery. Those to be published are Automatic Control of Packaging, Testing Technology of Packaging, Packaging Technology, Transportation Packaging, and Auxiliary Design in Packaging, Decorating Design in Packaging and Packaging Machinery.

2nd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Table 9- Chinese Colleges With Packaging Engineering Subject

Title	Subject	Place
Zhuzhou Institute of Technology	Packaging engineering Decorative design Industrial design	Zhuzhou, Hunan Province
Xian Science & Technology Univ.	Packaging engineering Decorative design	Xian, Shaanxi Province
North-western Light Industry College	Packaging engineering	Xianyang, Shaanxi rovince
Yuzhou Univ.	Packaging engineering, Decorative design	Chongqing
Sichuan Industry Univ.	Packaging engineering	Chengdu, Sichuan province
Southwestern Agriculture Univ.	Packaging engineering	Chongqing
Kunming Industry Univ.	Decorative design Industrial design	Kunming, Yunnan province
Guangdong Industry Univ.	Packaging engineering, Decorative design	Guangzhou, Guangdong proves.
Nanchang Univ.	Industrial design	Nanchang, Jiangxi province
Fuzhou Univ.	Packaging engineering	Fuzhou, Fujian province
Shanghai Univ.	Packaging engineering	Shanghai
Wuxi Light Industry Univ.	Packaging engineering, Decorative design, Industrial design	Wuxi, Jiangsu province
Hubei Industrial College	Packaging engineering, Decorative design	Wuhan, Hubei province
Zhengzhou Univ.	Packaging engineering	Zhengzhou, Henan province
Beijing Printing College	Packaging engineering Decorative design	Beijing
Tianjin Light Industrial College	Packaging engineering Decorative design	Tianjin
Tianjin Business School	Packaging engineering Decorative design	Tianjin
Packaging School of Jilin Univ.	Packaging engineering decorative design	Changchun, Jilin province
Heilongjiang Business School	Packaging engineering	Harbin, Heilongjiang proves.
Dalian Light Industrial College	Packaging engineering	Dalian, Liaoning province
Anhui Machinery & Electricity College	Packaging engineering	Wuhu, Anhui province

Source: Report of Packaging Education Committee of CPTA

III. Major Periodicals on Packaging

The main publications on China's packaging industry include:

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

China Packaging News

five issues a week, 4 pages of 2 mo in each issue. 8 pages on Monday.

Address: 4/F, Building 6, Yafang Yuan, West Part of Shangdi Info-Industrial Base, Haidian District, Beijing 100085

Tel: 010-62977169 62977181 Fax: 010- 62977177

China Packaging Magazine

BI-month periodical from 1981. 130 pages in large 16mo, about 200,000 characters

Address: 20A, Dong Huangchenggen Beijie, Beijing 100010

Tel: 010-64057024 64036046 Fax: 010-64036046

Packaging World

Seasonal periodical. 80 pages in large 16mo.

Address: 7/F, Eastern Tower, Joint Building of Provincial Planned Economy Committee, No. 19, Jiulian Village, Shengfu Road, Hangzhou 310007, Zhejiang province

Tel: 0571-5111363 5111211 Fax: 0571-5112192

China Packaging Yearbook

Published in the fourth season of each year since 1981. Hardcover, 600 pages in 16mo, about 1,000,000,000 characters.

Address: 4/F, Building 6, Yafang Yuan, West Part of Shangdi Info-Industrial Base, Haidian District, Beijing 100085

Tel: 010-62977171 Fax: 010-62977177

Abstracts of Foreign Articles on Packaging

Address: 4/F, Building 6, Yafang Yuan, West Part of Shangdi Info-Industrial Base, Haidian District, Beijing 100085

Tel: 010-62977190 Fax: 010-62977177

China Packaging Industry

Address: 4/F, Building 6, Yafang Yuan, West Part of Shangdi Info-Industrial Base, Haidian District, Beijing 100085

Tel: 010-62977180 Fax: 010-62977177

2nd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Plastic Packaging

Address: B-26, zhanlanguan Road, Xicheng District, Beijing 100085

Tel: 010- 68362472 Fax: 010-68362460

Aerosol Communication

Address: 225 Juqian Road, Chang Zhou, 213003

Tel: 0519-6609888 Fax: 0519-6609888

E-mail: aerocomm @ public.cz.js.cn

IV. Prospect and developing program

Under the guidance of national developing program, the government formulated the developing program of national packaging industry in the “ninth five-year plan” and its prospected developing goal by the year 2010. Refer to Table 2.110 and Table 2.111 for the major economic targets and output of major products.

Table 10- Major Economic Targets By The End Of “The Ninth Five-Year Plan” and The Year 2010

	Accomplishment In 1995	Estimation of 2000 Planned amount Growth rate		Estimation of Planned amount Growth rate	
	RMB Billion yuan	RMB Billion yuan	%	RMB Billion yuan	%
Output value	115.2	184.4-193.0	10 – 11	440	9
Profit and tax	8.66	12.9-13.5	9-10	28	8
Industrial increase	29.3	34.5-37.0	9-10	76	8

Source: China Packaging Yearbook 1997

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

Table 11- Output Of Major Packaging Products By The End Of “The Ninth Five-Year Plan” And The Year 2010

'000 tonnes					
	Accomplishment In 1995	Estimation of 2000 Planned amount Growth rate		Estimation of Planned amount Growth rate	
	'000 tonnes	'000 tonnes	%	'000 tonnes	%
Paper product	642	880-920	9-10	1900	8
Plastic product	202	320-335	11-12	760	9
Glass product	608	897-940	6-7	1600	6
Metal product	137	220-230	10-11	475	8
Packaging machiner*	30.28	52-55	11-12	135	10

*10,000 unit(set)

Source: China Packaging Yearbook 1997

Here follows the highlights of development in packaging industry in future.

Paper packing product: to develop the processing technology of paper such like printing, mould cutting, mould forming of corrugated paper board. We encourage the way of “centralized board making and scattered case making” in producing corrugated paper board cases, that is, to set up some small enterprises who buy finished corrugated paper board from the product lines and make them into cases instead of producing paper board themselves. That way can fully utilize the product line of corrugated paperboard, save investment and realize the centralized production of paperboard cases in large scale.

Plastic packing product: to develop strong and easy to recovered products like film of BOPP, BOPET, BOPS, PVDC, EVOH, PA and compounded product; to strengthen the supply of raw materials and improve the quality of granular plastic.

Glass packing product: Try to reduce the cost of resources and advance the strength of the product. We should improve the manufacturing level of mould and the smooth finish of the mouth of the bottle, encourage the lower of the ratio of unit weight and speed up the development of light bottle with thin wall and small amount of special-shaped bottles.

Metal packing product: to increase the supply of tinplate and improve the quality of domestic made aluminum board and material. We should base on the domestic productivity and develop new raw materials.

2nd INTERNATIONAL PACKAGING CONGRESS & EXHIBITION

Packaging machinery: We encourage the technology of powered-machine and automatic control. The quality of universal spares and fittings and the outside design and processing level must be improved. More attention should be paid to the internal manufacture and complement of the compound, multi-color printing equipment and the processing equipment of corrugated paper cases.

Vertical line on the left side of the page.

Vertical line on the right side of the page.

Horizontal line at the bottom right corner.

**AMBALAJ MALZEMESİNDE YENİ YAKLAŞIMLAR:
DOĞADA PARÇALANABİLEN POLİMERLER
A NEW CONCEPT IN PACKAGING MATERIALS:
ENVIRONMENTALLY DEGRADABLE PLASTICS**

Erhan Pişkin Hülya Yavuz

**Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü, 06532 Beytepe,
Ankara**

Abstract

Plastics use is increasing rapidly especially in developing countries. It is estimated that total polymer production in the World will reach to 350-400 million tonnes. Use of plastics in packaging industry is one of the biggest share in the total consumption. High production therefore high consumption brings environmental (solid waste) problems because these plastics are nondegradable. Main solid waste management, which includes also plastics packaging wastes, includes sanitary landfilling, recycling and incineration. A new alternative to these approaches is using environmentally degradable plastics in the production of packaging materials. Several natural and synthetic polymers have been proposed and some of them have been commercially available. This topic is only at scientific research level yet in Turkey. In this presentation, various environmentally degradable polymers are defined with important properties and production methods.

Key Words: Solid Wastes; Packaging materials; Environmentally Degradable Polymers; Degradation.

Özet

Günümüzde polimerler çok değişik alanlarda çok farklı uygulamalarda büyük miktarlarda kullanılmaktadır. Özellikle gelişmekte olan ülkelerde kullanım hızlı bir şekilde artmaktadır. Önümüzdeki yıllarda dünyada toplam yıllık polimer üretiminin 350-400 milyon ton boyutlarına ulaşacağı tahmin edilmektedir. Plastiklerin ambalaj sanayinde kullanılan miktarı toplam tüketimde önemli bir paya sahiptir. Bu yüksek miktarda üretim ve dolayısıyla tüketim, bu polimerler degrede olmadığı için, çevre sorunları (katı atık) beraberinde getirmektedir. Temel katı atık (ambalaj malzemeleri atıkları da dahil olmak üzere) yönetim yöntemleri düzenli depolama,

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

geri kazanım ve yakmadır. Bu yaklaşımlara yeni alternatif de ambalaj malzemelerinin üretiminde doğada parçalanabilen polimerlerin kullanımınıdır. Bu amaçla çeşitli doğal ve sentetik polimer önerilmiş ve bir kısmı ticari kullanım aşamasına gelmiştir. Ancak Türkiye’de bu konu henüz yalnızca bilimsel araştırma aşamasındadır. Bu sunumda çeşitli doğada parçalanabilen çeşitli polimerler temel özellikleri ve üretim yöntemleriyle birlikte tanımlanmaktadır.

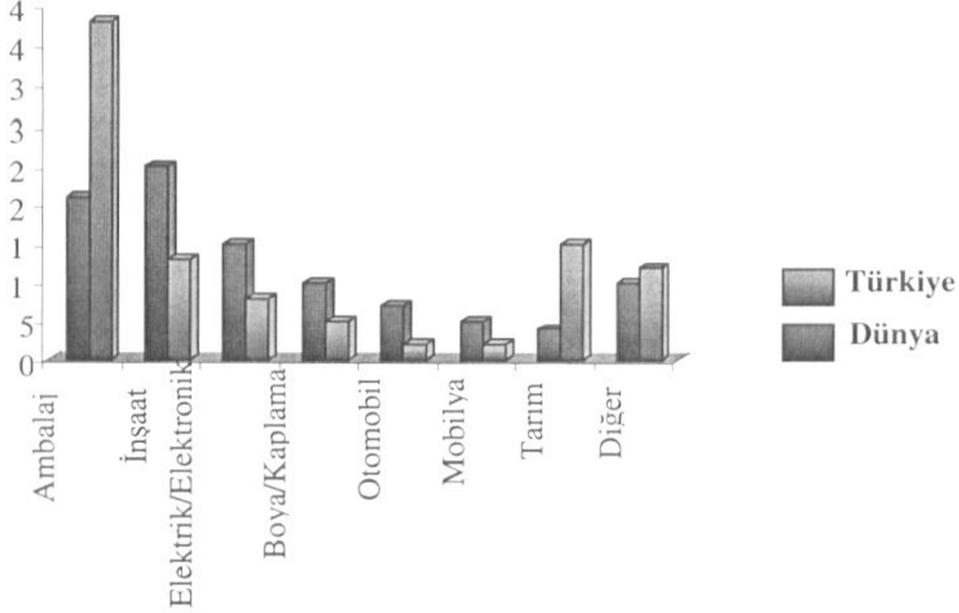
Anahtar Kelimeler: Katı atıklar; Ambalaj malzemeleri; Doğada parçalanabilen polimerler; Degredasyon.

I. Doğada Parçalanabilen Polimerler

Günümüzde plastiklerin en yaygın olarak kullanıldığı alanlardan biri de ambalaj sektörüdür. Bu ve diğer sektörlerdeki yüksek miktarlara ulaşan tüketim, plastiklerin doğada uzun yıllar bozunmadan kalması nedeniyle önemli ölçüde katı atık sorununa neden olmaktadır. Bugün dünyada plastiklerin toplam katı atık miktarları içerisindeki payı ülkelere bağlı olarak %7-12 arasında değişmektedir (Chiellini, 2000). Ülkemizde ise bu oran 1998 yılı rakamlarına göre %6 civarındadır. Yıllık ortalama katı atık miktarı 20 milyon ton civarında olan ülkemizdeki katı atıkların bileşimi Şekil 1’de görülmektedir. Tüm dünyada olduğu gibi ülkemizde de plastik atıkların çoğu ambalaj sektöründen kaynaklanmaktadır (Şekil 2). Bir kere kullanılıp atılmakta olan ambalaj malzemelerinin doğada parçalanmayan plastikten yapılması katı atık miktarını sürekli olarak arttırmakta ve giderim işlemlerini zorlaştırmaktadır.



Şekil 1. Türkiye’deki katı atık bileşimi



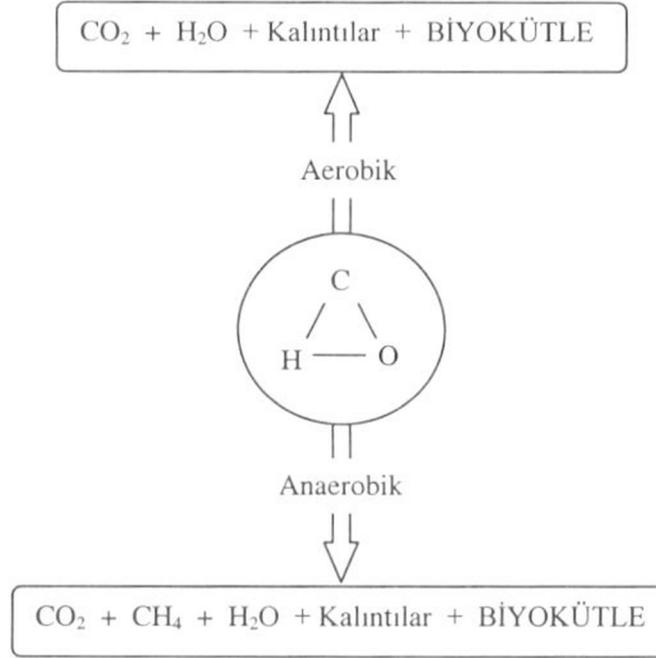
Şekil 2. Dünyada ve Türkiye’de polimer kullanım alanları

Katı atık yönetiminde kullanılan temel giderim yöntemleri geri kazanım, düzenli depolama ve yakmadır. Geri döngüsü mümkün olan cam, metal, kağıt ve plastiklerin öncelikle geri döngü yoluyla değerlendirilmesi tercih edilmektedir. Bu yöntemde mekanik, kimyasal ısıl-kimyasal veya biyolojik (kompost uygulaması ile) işlemler sonucu geri kazanım söz konusudur. Birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de geri kazanım amacıyla üreticilere kota uygulaması zorunluluğu getirilmiş ve Çevre Bakanlığının Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği ile başlattığı bu uygulama 1998 yılında yaklaşık %100 verimle gerçekleştirilmiştir. Yakma işlemi hekzan, dioksin gibi hava kirliliğine neden olan toksik gazların emisyonu nedeniyle her türlü atıkta uygulanamayan bir giderim yöntemidir. Arazide depolama ise ancak diğer işlemlerle giderilmesi mümkün olmayan atıklar için düşünülmesi gereken bir alternatiftir.

Kompost uygulaması katı atıkların geri kazanımında en çok tercih edilen ve son yıllarda hızla önem kazanmaya başlayan, çevre açısından önemli bir yaklaşımdır. Bu uygulama karbonun biyolojik döngüsü sonucu katı atıkların faydalı bileşiklere dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır. Kompostta katı atıkların mikroorganizmalar, oksijen, nem ve diğer bileşenler (N, P, K vb.) varlığında, kimyasal degradasyon ve biyodegradasyon ile parçalanması sonucunda degradasyon ürünleri ve ölü hücrelerden oluşan kompost (humus) denilen kütle oluşur. Şekil 3’de C, H ve O içeren maddelerin biyodegradasyonu görülmektedir. Tarımsal faaliyetlerde kullanılan kompost organik karbon kaynağı sağlayarak kimyasal girdiyi azaltmakta

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

ve verimi arttırmaktadır. Dolayısıyla bu çevreci yaklaşım ile hem arazide depolanacak katı atık miktarı azaltılmakta hem de tarımda verim arttırılmaktadır. Ancak ticari olarak piyasada bulunan plastiklerin degradasyon süreleri çok uzun olduğundan kompost işleminde kullanılamamaktadırlar. Bu nedenle doğada parçalanabilen plastiklerin toplam plastik atıklar içerisindeki payının artması kompost uygulanmasının da yaygınlaşması anlamına gelmektedir. Özellikle kompost uygulaması için çok uygun olan bahçe atıklarının ve evsel organik atıkların doldurulduğu çöp torbalarının kompost işlemine uygun olması çöp yığınları içerisinde kompostlanamayan plastiklerin ayrılması sonurunu da ortadan kaldıracaktır.



Şekil 3. C, H ve O içeren maddelerin biyodegradasyonu

Katı atık sorununun yanısıra petrole dayalı polimer kaynaklarının bir gün tükenecek olması tekrar tekrar üretilebilen tarımsal kaynaklı doğal polimerlerin önem kazanmasına neden olmuştur. Bunlar içerisinde de ucuza, bol miktarda ve kolay üretilebilenler tercih edilmektedir.

Doğada parçalanan polimerler doğal ve sentetik olarak ikiye ayrılabilir. Doğal kökenli polimerler doğrudan ya da kimyasal olarak modifiye edildikten sonra işlenerek son ürün haline getirilmektedir. Yenilenebilir ve tamamen doğal olduğu için atıkları da çevreye zarar vermeyen bu polimerlerin en önemli dezavantajları

işlenme zorlukları ve fiziksel, mekanik ve kimyasal dayanıklılıklarının yetersiz olmasıdır. Tablo 1’de doğal kökenli polimerlerden bazıları görülmektedir.

Tablo 1. Doğada Parçalanabilen Doğal Polimerlere Örnekler

Polisakkaritler	Nişasta, selüloz, kitin/kitosan, pullulan, dekstran, vb.
Proteinler	Kollajen/jelatin, kazein, ipek, elastin, albumin, fibrinojen, vb.
Poliesterler	Polihidroksialkonatlar
Diğerleri	Lignin, şelak, doğal kauçuk, poliglutamik asit, vb.

Son yıllarda piyasadaki kullanım payı hızla artan doğal kökenli doğada parçalanabilen polimerlerin başında nişasta gelmektedir. Nişasta patates ve mısır gibi sebzelerde rezerv enerji olarak 15-100 µm boyutlu kristalin partiküller halinde bulunmaktadır. Doğal nişastanın en önemli dezavantajı yapısal özellikleri ve suya karşı direncinin olmaması nedeniyle modifiye edilmeden kullanılamamasıdır. Modifiye edilmiş (kristalinitesi azalmış veya tamamen kaldırılmış) nişasta termoplastik nişasta olarak adlandırılır. Termoplastik nişastanın, degrede olan veya olmayan polietilen, polipropilen, polistiren ve polikaprolakton gibi polimerlerle karışımları ısı olarak işlenip çeşitli formda ürünlere dönüştürülebilir. Yüksek miktarda jelatinize nişasta (≥%95) ve polivinilalkol karışımı ve nişastanın tamamen degrede olabilen polikaprolakton ile karışımları ticari başarıya ulaşmıştır. Bu ürünlerin Avrupa’daki pazar payı 1998 yılında 1200 ton/yıl olup doğada parçalanabilen polimerlerin kullanımına ilişkin kanun ve yönetmeliklerin yürürlüğe girmesi ile önümüzdeki yıllarda 200000 ton/yıla çıkacağı tahmin edilmektedir.

Doğal kökenli polimerlerin çok yaygın olarak kullanılanlarından selüloz ve türevleri çok uzun yıllardan beri bilinmektedir. Ağaçtan elde edilen selüloz fiberler glikoz birimlerinden oluşan polisakkaritlerdir. Doğrusal bir zincir yapısına sahip olup kuvvetli hidrojen bağı yapma eğilimlerinden dolayı kristalin yapıdadır ve zor çözünür. Selülozun NaOH ve karbon disülfür ile etkileşmesi ile işlenebilir rejenere selüloz elde edilir. Selülozun OH gruplarının nitrolanması veya asetillenmesi ile elde edilen selüloz nitrat ve asetat sentetik polimerlerden önce yaygın olarak kullanılan selüloz türevleridir.

Ticari üretim aşamasına gelmiş olan diğer bir doğal kökenli doğada parçalanabilen polimer ailesi de polihidroksialkonatlardır (PHA). Bu polimerler uygun koşullar sağlandığında çeşitli mikroorganizmalar tarafından hücre içerisinde rezerv karbon kaynağı olarak biriktirilmektedir. Genetik modifikasyon sonucunda hücre içi konsantrasyonlar % 90’ların üzerine çıkartılabilmekte ve molekül ağırlıkları milyar boyutlarına ulaşabilmektedir.

Tablo 2’de sentetik doğada parçalanabilen polimerlere örnekler verilmiştir. Bunların en önemlilerinden biri poli(α-hidroksi asit) ailesidir. Bu ailenin bir ferdi

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

olan polilaktik asitler (PLA) en yaygın olarak kullanılanlarıdır. Polilaktik asitin üretildiği laktik asit ilk kez sütte bulunduğu için süt asidi olarak anılmaktadır. Laktik asit teknolojik ölçekte kimyasal yollarla üretilebileceği gibi, çeşitli doğal kaynaklar kullanılarak (şeker kamışı, şeker pancarı, mısır, vb.) fermentasyonla da elde edilir. Özellikle poli(L-laktik asit) ve bunun az miktarda D-laktik asit ile kopolimeri, ambalaj malzemesi olarak değerlendirilmektedir.

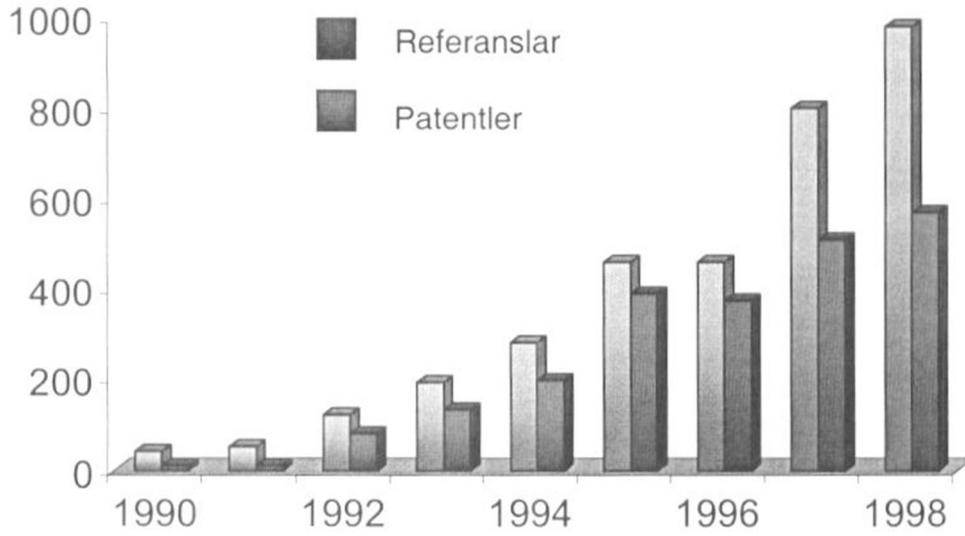
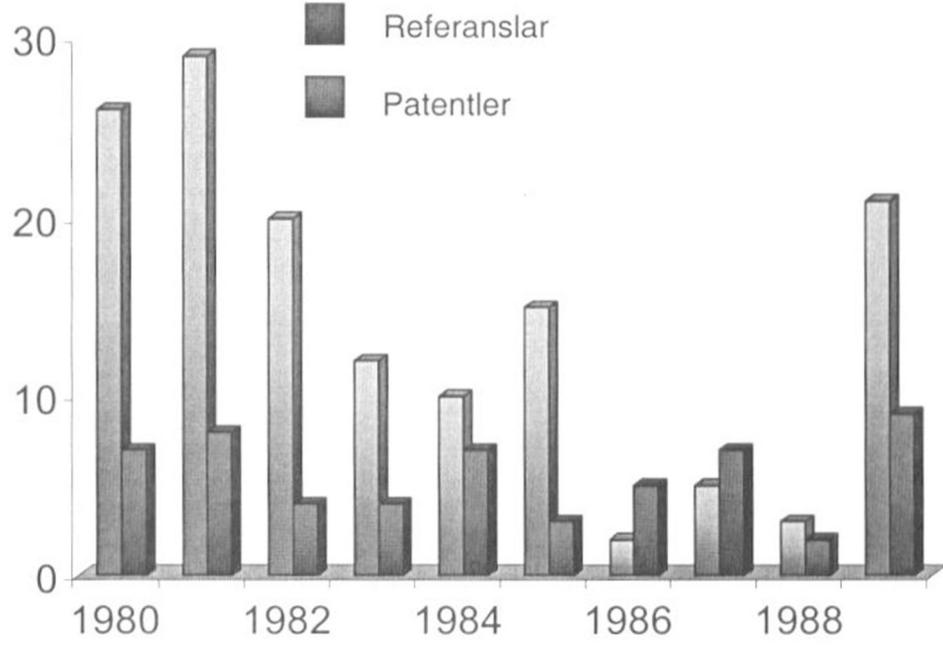
Tablo 2. Doğada Parçalanabilen Sentetik Polimerlere Örnekler

Poli(α -hidroksi asitler)
Poli(kaprolakton)
Poli(vinil alkol)
Polianhidritler
Polifosfazonlar
Polisüksinik/adipik asit

Doğada parçalanabilen sentetik polimerlere en önemli örneklerden birisi de ticari olarak Bionolle ismiyle satılan polietilensüksinat (PESU) ve polibutilsüksinat (PBSU) veya bunların adipik asitle hazırlanan kopolimeridir. Süksinik asitin (ve/veya adipik asitin) etilen glikol veya 1,4-butandiol ile polikondenzasyonuyla sentezlenen bu polimerlerden doğada tamamen parçalanabilen ürünler üretilmektedir.

Doğada parçalanabilen plastiklerle ilgili araştırma/geliştirme faaliyetleri, bunların üretimi ve pazar payı hızla artmaktadır. Doğada parçalanabilen plastiklere ilişkin referans ve patent sayıları 1980'lerde iki haneli rakamlarla ifade edilirken 1990'larda üç haneli rakamlara çıktığı görülmektedir (Şekil 4).

Doğada parçalanabilen polimerlerle ilgili bazı üretici firmalar, ticari isimleri ve ortalama fiyatları Tablo 3'de verilmiştir. Doğada parçalanabilen plastiklerin fiyatlarının henüz komodite plastikleriyle piyasada yarışacak kadar düşük olmamasının en önemli nedeni üretim kapasitelerinin düşük olmasıdır. Üretim kapasitesinin artması ve çevrenin korunmasına yönelik kanunların yürürlüğe girmesiyle bu polimerlerin kullanımının yaygınlaşması beklenmektedir. Örneğin son yıllarda PLA üretim miktarı 120 kton/yıl değerine ulaşmış olup fiyatı da 0.5 ABD/pound değerine kadar düşmüştür. Bu fiyat, komodite plastiklerin günümüzdeki fiyatlarıyla rekabet edebilecek düzeydedir.



Şekil 4- Doğada parçalanabilir polimerlere ilişkin referans ve patent sayısı (a) 1980'ler, (b) 1990'lar.

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

Tablo 3. Doğada Parçalanan Plastik Üreticilerine Örnekler

Polimer	Üretici Firma/Ticari İsim	Ortalama Fiyat
Niştasta	Novamont SpA./Mater Bi Novon Polymers AG/Novon Biopack/Biopack	0.5-7 ECU/kg
Selüloz	Eastman Cheicals/Cellulose Asetat	5-10 ECU/kg
PHA	ICI-Monsanto/PHBV	1-20 ECU/kg
Poli(α -hidroksi asitler)	Boehringer, DuPont/PLA-PLGA Cargill-Dow/Ecoplast	1-500 ECU/kg
Polikaprolakton	Union Carbide Interlox/PCL	6-7 ECU/kg
Polisüksinik/Poliaspartik asit	Showa Highpolymer/Bionolle	10-20 ECU/kg
PVA	Kuraray/PVA Idroplast SpA./Hydrolene	10-30 ECU/kg

II. Kaynaklar:

- [1] Ching, C., Kaplan, D., and Thomas, E., 1993, Biodegradable Polymers and Packaging, Technomic Publishing Co., Inc, Lancaster, PA.
- [2] Doi, Y., and K.Fukuda,1994, Biodegradable Plastics and Polymers, Elsevier, New York.
- [3] Edward, G.J., Swift, G., 1989, Agricultural and Synthetic Polymers: Biodegradability and Utilization, Symp. Series 433, American Chemical Society, Washington, D.C.
- [4] Fisherman, M.L., Friedman, R.B. and Huang, S. J., Eds., 1993, Polymers from Agricultural Coproducts, Symposium Series 575, American Chemical Society, Washington, D.C.
- [5] Morris, D. and Ahmed I., 1992, The Carbohaydrate Economy: Making Chemicals and Industrial Materials from Plant Matter, Inst. of Local Self-Reliance, Washington, D.C.
- [6] Pişkin, E., 1994, Biodegradable Polymers as Biomaterials, J.Biomater.Sci., Polym.Edn., Vol.6, 775-795.

- [7] Scott, G. and Gilead D., 1995, Degradable Polymers: Principles and Applications, Chapman and Hall, London.
- [8] Scott, G., 1998, Polymers and the Environment, Royal Society of Chemistry, London.
- [9] White, P.R., Franke, M. and Hindle, P., 1995, Integrated Solid Waste Management: a lifecycle inventory. Blackie Academic and Professional (Chapman and Hall).
- [10] Yalpani, M., Ed., 1987, Industrial polysaccharides- Genetic Engineering, Structure/Property Relations and Applications, Elsevier Science Publishers, B. V., Amsterdam,
- [11] M.Booma, S.E. Selke and J.R. Giaci, Degradable Plastics, J.Elastomer & Plastics, 26:104, 1994.
- [12] Ellis, R.P., Cochrane, M.P., Dale, M.F.B., Duffus, C.M., Lynn, A., Morrison, I.M., Prentice, R.D.M., Swanston J.S.and Tiller, S.A., Starch Production and Industrial Use, J.Sci.Agric., 77:289, 1998.

Vertical line on the left side of the page.

Vertical line on the right side of the page.

Horizontal line at the bottom right corner.

**BARIYER POLİMERLER İÇİN ENKAPSÜLASYON VE
KOEKSTRÜZYON TEKNOLOJİSİ
ENCAPSULATION AND COEXTRUSION OF BARRIER
POLYMERS**

Dr. George R. Wagner*, Dr. Harinder Tamber**
*Gemini Endüstri Ürünleri Ltd., İstanbul, Türkiye
**Macro Engineering Inc., Mississauga, ON, Canada

Summary

Blown film technology is available for barrier resins such as EVOH or polyamides. However, it is restricted by the die size for PVdC due to its thermal sensitivity. This study presents new feed block and die technology to process PVdC by encapsulation in a wide range of die sizes. Encapsulation is a process in which less thermally sensitive material encircles the thermally sensitive material in the feed block before entering the die. Thermal isolation of the die is provided for coextruding PVdC with high melt temperature processable resins.

The study encompasses research and development of encapsulation technology and a discussion of the barrier properties of various polymer films. Oxygen and water vapour transmission rates for multilayer films manufactured with various barrier layers using encapsulation and thermal isolation technology are presented.

Özet

EVOH ve poliamid gibi bariyer polimerler için üfleli film teknolojisi mevcuttur. Öte yandan, PVdC için ekstrüzyon kafanın boyutu bu polimerin ısı hassasiyeti tarafından sınırlanır. Bu bildiride, geniş kafa ebatlarında enkapsülasyon ile PVdC işleyebilen yeni besleme bloğu ve kafa teknolojisi sunulmaktadır. Enkapsülasyon, kafaya girmeden evvel besleme bloğunda ısıya hassas malzemeyi daha az ısı hassasiyeti olan bir malzeme ile çembersel olarak kaplatan bir prosestir. PVdC ile beraber yüksek erime sıcaklığında işlenen polimerlerin koekstrüzyonu için kafanın ısı izolasyonu sağlanmaktadır.

Bu bildiri enkapsülasyon teknolojisinin araştırma ve geliştirmesi ile çeşitli polimer filmlerin bariyer özelliklerinin sunulmasını kapsamaktadır. Enkapsülasyon ve ısı

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

izolasyon teknolojileri kullanarak üretilen çeşitli bariyer katları olan çok katlı filmlerin oksijen ve nem geçirgenliği değerleri sunulmaktadır.

I. Barrier Polymers in Food and Medical Packaging Applications

With reference to food and medical packaging films, barrier polymers may be defined as polymers which prevent or significantly slow the passage of oxygen, water vapour and odours. Compared to traditional barrier packaging materials such as metal and glass, films based on barrier polymers offer substantial advantages, such as greater convenience and significant reductions in the amount of disposable material.

By preventing oxygen and moisture transmission, barrier polymers allow for long shelf-life without freezing. Food products can be sterilized and packed in a barrier polymer film which hermetically seals it against the environment. The same property can be used for fresh produce, to reduce spoilage after harvesting due to oxidation and moisture loss or gain.

II. Oxygen and Water Vapour Barrier Performance

The following table summarizes the oxygen and water vapour barrier performance of various standard and barrier polymers:

Material	OTR, ml- μ m/m ² -day	WVTR, g- μ m/m ² -day
HDPE	5900	14.0
COC	na	2.8
Nylon 6	102	790
Nylon 6/6,6	94.5	870
EVOH-32	0.60	150
EVOH-38	1.00	82.5
PVdC (VdC/VC)	59.0	20.0
PVdC (VdC/MA)	2.15	2.00

OTR = Oxygen transmission rate, 23°C and 0% RH

WVTR = Water vapour transmission rate, 38°C and 90% RH

III. Polyvinylidene Chloride (PVdC) Resins

PVdC resins are copolymers based on vinylidene chloride monomer, normally containing more than 75% VdC monomer with methyl acrylate (MA) and vinyl chloride (VC) as comonomers. PVdC is extremely difficult to process, as the degradation temperature is below the melting point. For this reason, PVdC is

formulated with small amounts of plasticizers and processing aids in order to produce films. Once formed, PVdC films have a number of valuable properties, including good thermoforming.

IV. Equipment Design

Due to its thermal sensitivity, equipment for processing PVdC must provide extremely precise control of temperature and the extrusion process. Any dead or slow-flow areas in the extruder and die must be eliminated. The die must be made from a corrosion-resistant material, and the design must provide high-velocity streamlined flow to minimize residence time. The melt temperature for PVdC ranges from 155-180°C, depending on comonomer type and amount, and the formulation used.

V. PVdC Processing in Blown Film

Since PVdC is so thermally sensitive, it has not until now been possible to process PVdC on a wide range of dies, say from 200mm to 500mm or larger. Other barrier materials such as EVOH or Nylon can be processed on such dies to achieve the required film widths. Encapsulation technology now allows PVdC to be processed on dies of over 200mm, and removes the previous restrictions on die diameter.

Similarly, it has not previously been possible to coextrude PVdC with a high-temperature processable resin such as Nylon. With a die made in such a way as to provide temperature isolation between the two materials, it now is possible to do by coextrusion what could only previously be done by lamination.

VI. Blown Film Die Size for Processing PVdC

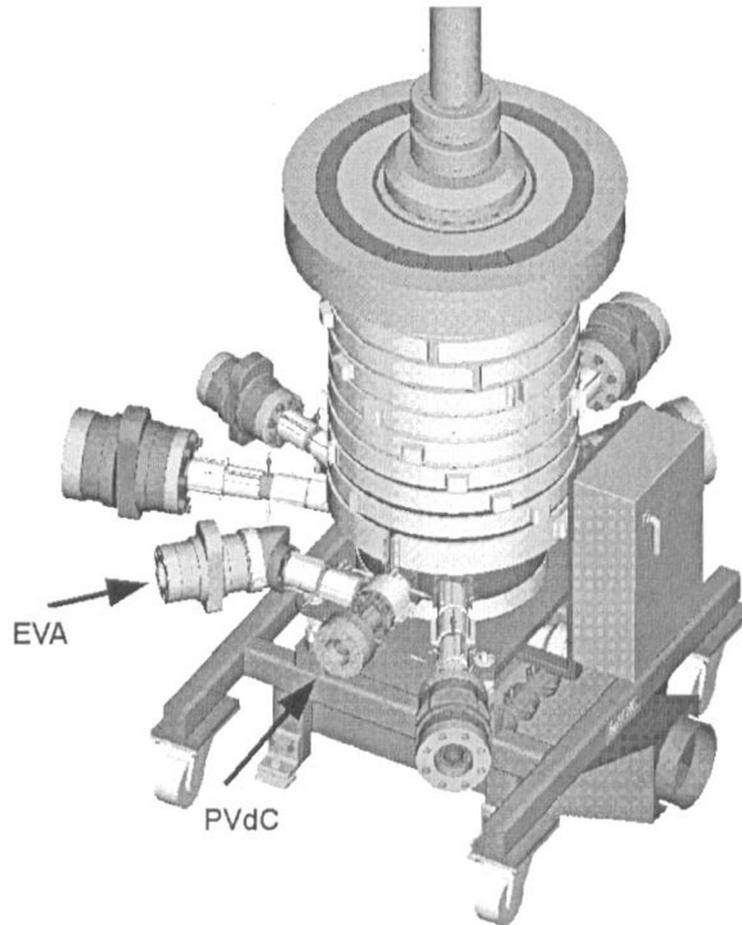
PVdC can be processed in small dies, which we define here as 200mm or smaller in diameter. With this size of die, the residence time is relatively short and the PVdC does not degrade so fast (subject of course to the die having good streamlining and no dead areas). The stability of PVdC also depends on melt temperature and pressure, but as long as the extruder and die are properly designed there is no problem processing it on this size of die.

However, with dies of over 200mm in diameter the extended residence time will accelerate degradation. With larger dies, therefore, the PVdC must be protected from direct contact with the metal of the die and have its residence time shortened if possible. This can be achieved by encapsulation.

VII. Encapsulation

Encapsulation is a process in which a less thermally sensitive material (EVA, in this case) encircles the thermally sensitive material (PVdC) in the feed block, before either enters the die. The main benefit of doing this is that it avoids slow flow near the die wall, and thus decreases the effective residence time of the thermally sensitive polymer. To see this, think about the typical flow-in-channel velocity profile for any fluid, slow near the walls and faster in the middle of the channel.

The encapsulating material (EVA) also prevents the PVdC from contacting the die wall, thereby extending the run time by a factor of ten or more. Die life is also increased as the metal is isolated from the corrosive polymer (PVdC).

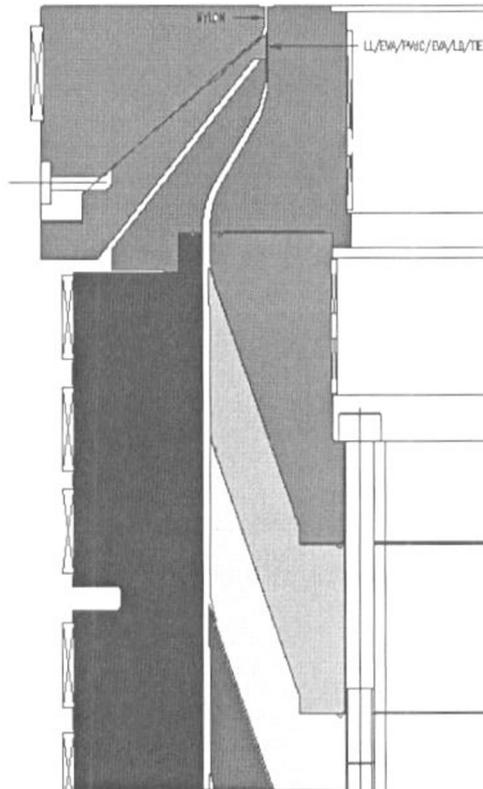


Picture 1. Encapsulation on Seven Layer Die

Coextrusion of PVdC with Nylon

A temperature isolation die is critical to coextrude PVdC with high temperature processable resins such as nylon or polystyrene. In small dies, as noted above, PVdC can be processed without encapsulation.

When considering coextrusion of PVdC with Nylon, on the other hand, temperature isolation is required regardless of the die size. It is simply a matter of the melt temperature (near 300°C in the case of Nylon) being too high for the PVdC to survive, no matter how short the residence time is. Even if it survives passage through the die, it will degrade before it can be cooled, as the film temperature will be about double the PVdC processing temperature.



Picture 2. Six Layer Die Showing Temperature Isolation

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

Equipment

Tests were conducted on two extrusion lines:

- A Seven layer 500mm blown film die with encapsulation
- Two 76mm extruders
 - Two 63mm extruders
 - Three 50mm extruders
 - One 45mm extruder
- B Six layer 127mm blown film die with thermal isolation
- Three 45mm extruders
 - Two 32mm extruders
 - One 50mm extruder

Case Study 1 (Pet food bags, heavy duty)

Five layer film containing PVdC (2.2 BUR)

Layer	Composition	Thickness (micron)
1 (2 layers)	LLDPE (1 MI)	19.0
2	EVA (28% VA)	7.6
3	PVdC (VDC/MA)	3.8
4	EVA (28% VA)	7.6
5 (2 layers)	LLDPE (1 MI)	23.0

Measured transmission rates: OTR = 12 ml/m²-day, WVTR = 6.3 g/m²-day

Case Study 1 (continued – bakery goods film)

Layer	Composition	Thickness (micron)
1	HDPE (1 MI)	33.0
2	EVA (28% VA)	5.1
3	PVdC (VDC/MA)	7.6
4	EVA (28% VA)	5.1
5	mPE plastomer (1 MI)	12.7

Measured transmission rates: OTR = 11 ml/m²-day, WVTR = 4.7 g/m²-day

Case Study 2 (sausage packs)

Blown film of Nylon 6/6,6 with PVdC (1.8 BUR)

Layer	Composition	Thickness (micron)
1 (inner layer)	LLDPE (1 MI)	23.0
2	EVA (28% VA)	7.6
3	PVdC (VDC/MA)	7.6
4	EVA (28% VA)	7.6
5	LLDPE + tie polymer	30.5
6 (outer layer)	LLDPE (1 MI)	25.4

Measured transmission rates: OTR = 11 ml/m²-day, WVTR = 9.4 g/m²-day

Samples were thermoformed

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

Case Study 3

Blown film of polystyrene with PVdC, using thermal isolation die

Layer	Composition	Thickness (micron)
1 (inner layer)	LLDPE (1 MI)	23.0
2	EVA (28% VA)	7.6
3	PVdC (VDC/MA)	3.8
4	EVA (28% VA)	7.6
5	Tie polymer	7.6
6 (outer layer)	Polystyrene	19.0

Measured transmission rates: OTR = 12 ml/m²-day, WVTR = 7.5 g/m²-day

Case Study 4

Blown film of COC with Nylon and EVOH (1.5 BUR)

Layer	Composition	Thickness (micron)
1	COC (4 MI)	17.8
2	Tie polymer	10.2
3	Nylon 6/6,6	17.8
4	EVOH-32	12.7
5	Nylon 6/6,6	17.8
6	Tie	10.2
7	LDPE (1 MI)	17.8

Applications

Nylon/PVdC or PS/PVdC coextruded structures can be used in thermoform-fill-seal applications for processed foods such as meatloaf, sausages and case ready meals.

HDPE/PVdC film can be used for cereal box liners and snack foods.

LLDPE/PVdC films are suitable for heavy-duty bags and pet foods.

COC can be used in blister packaging for pharmaceutical packaging .

VIII. Conclusions

Encapsulation of PVdC using a new feed block and die technology has been developed for use in the blown film process. With this technology, a wide range of die sizes can be used.

Experiments were conducted to show the coextrusion of high temperature processable resins such as Nylon or polystyrene with PVdC.

Cyclic olefin copolymers (COC) were coextruded with EVOH and Nylon.

IX. Acknowledgements

Resins were obtained courtesy of Dow, Dupont, ExxonMobil and BASF Chemical

The help of Mr. Mike Christ from BASF for thermoforming studies of Nylon/PVdC samples was appreciated.

The help of Mr. S. Jenkins and Mr. J. Naumovitz from Dow Chemical for fabrication of some samples and testing of OTR and WVTR is acknowledged.

1

2

3

POLİETİLEN FİLMLERDE KALSİT KATKISININ SAPTANMASI

DETERMINATION OF CALCITE ADDITIVE IN POLYETHYLENE FILMS

Esen ARKIŞ
EMYO Bornova İzmir
TÜRKİYE

Abstract

CaCO₃ content of polyethylene film with calcite additive produced by blow film extrusion process was determined from IR spectra where calcium origin was taken from OMYA masterbatch.

Özet

Kalsit kaynağı olarak alınan OMYA mestırbeçleri üflemlı ekstrüderde çekilerek elde edilen kalsitli polietilen üzerinde kalsit miktarları IR spektrumları vasıtasıyla saptanmıştır.

I. Giriş

Kalsiyum karbonat kaplı polietilenin titan dioksit gibi pahalı pigmentlerin kısmen yerini alması mümkün görülmektedir. Türkiye’de kalsiyum karbonat yataklarının bulunması, plastik sektöründe önemli tasarruf sağlayabilme görüntüsü vermektedir.

Polietilene yüksek kalite doğal kalsit katılması aşağıdaki özellikleriyle ayırt edilmektedir.

- Polimer yaşlanması üzerine hiç negatif etkisi olmayan yüksek kimyasal saflık
- Yüksek beyazlık
- Düşük kırılma indeksi
- Makine parçalarının uzun kullanım ömrüne neden olan aşındırıcılık bulunmaması
- Özellikle yüzeyi kaplı olduğunda iyi dağılma özelliklerinin bulunması
- Sertlik artması

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

- Gıda ambalajı için plastik ambalajlamada izin verilen zehirleyiciliğin, kokunun, tadın bulunmayışı.[1]

3 mikronun altındaki ince, yüzey kaplamalı kalsiyum karbonatlar film yapımında ve pigment topraklarını kırmak için titan dioksit gibi pigment masterbatch'lerde "öğütme ortamı" gibi kullanılmaktadır.[2]

Bu çalışmada polietilen filmlerde kalsit miktarlarının saptanması amaçlanmıştır.

II. Materyal ve Metot

Kalsit kaynağı olarak OMYA masterbeç peletleri kullanılmıştır. OMYA peletler iki cam levha arasında ısıtılıp sıkıştırılarak film haline getirilmiştir. % 2-5 oranında kalsit katılmış polietilen kullanılmış, aynı zamanda % 3 TiO₂ içeren filmler Machi ekstruderde üfleme yöntemi ile çekilmiştir. Hem ekstruderden çekilen filmlerin, hem OMYA filmlerin IR spektrumları, IR 470 cihazında alınmıştır.

III. Bulgular

Polietilenin IR spektrumunda absorpsiyon bandları CH gerilmesi (2940 cm⁻¹), CH₂ gruplarının C-H eğilmesi (1470 cm⁻¹), CH₃ gruplarının C-H eğilmesi (1380 cm⁻¹), parafin gruplarında metilen grup dizilerinin sallanması (720 cm⁻¹) de gözlenmektedir [3].

CO₃⁼ grubu piki ise 890 cm⁻¹ bandında gözlenmektedir.[4]

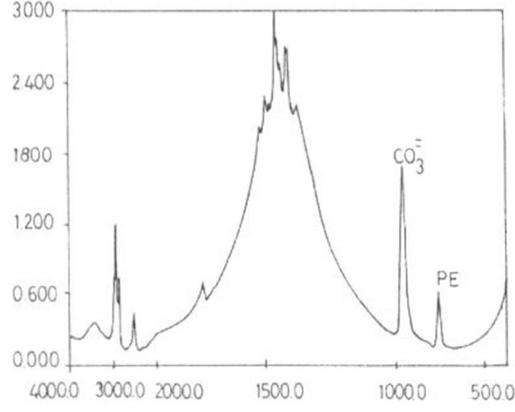
Spektrumda hem CO₃⁼ hem de polietilenin bandları bulunmaktadır. OMYA filmlerin IR spektrumlarında örnek olarak şekil 1.de 890 cm⁻¹ de CO₃⁼ , 720 cm⁻¹ de polietilene ait pikler görülmektedir.

Film kalınlıkları aynı olmadığından CO₃⁼ ve polietilen oranını gösteren bir göstergeye ihtiyaç vardır. CO₃⁼'e ait 890 pik şiddetinin, A₈₉₀, polietilene ait 720 pikinin şiddetine, A₇₂₀, oranı örnek içinde kalsit miktarı ile doğru orantılı olmalıdır.

$$\frac{A_{890}}{A_{720}} = K \times c \quad (1)$$

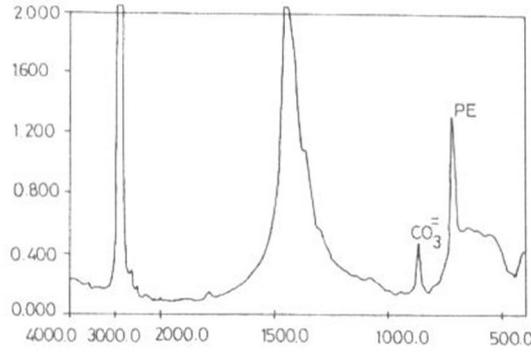
K =sabit

c = kalsit yüzdesi



Şekil 1. Katkısız OMYA IR spektrasi. Ordinat absorbansı, apsis dalga sayısını göstermektedir.

Şekil 2, % 5 OMYA (CaCO₃) katılmış F2-12 düşük yoğunluklu polietilen filminin IR spektrumunu göstermektedir.



Şekil 2. % 5 OMYA katılmış Polietilen (F2-12) Spektrumu.

Şekil 1'de CO₃ grubu (890 cm⁻¹), metilen grup dizilerine (720 cm⁻¹) oranlanarak;

$$A_{890}/A_{720} = 0,4$$

elde edilmiştir.

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

890 cm⁻¹ dalga uzunluğu ve 720 cm⁻¹ dalga uzunluğu gösteren % 2 OMYA kalsiti (CaCO₃) katılmış PE filmde karbonat ve metilen gruplarının oranı 0,11 elde olduğundan;

$A_{890}/A_{720}/(\% \text{ kalsit}) = \Sigma$ oranı bulunabilir. O halde;

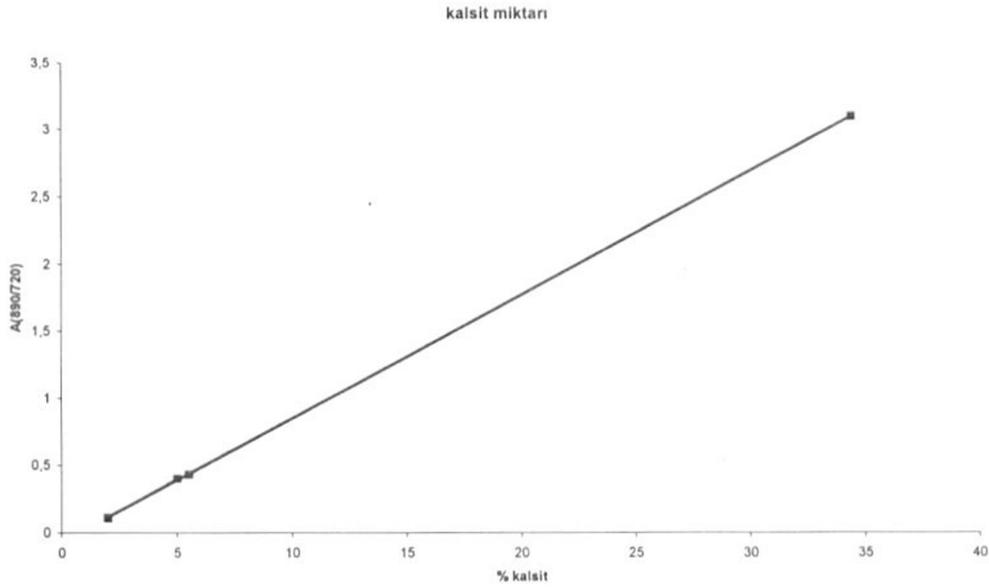
$$\Sigma = \frac{A_{890} / A_{720}}{\% \cdot \text{kalsit}} = \frac{0,4 - 0,11}{5 - 2} = \frac{0,29}{3} = 0,09 \text{ cm}^{-1} / \% \text{ kalsit hesaplanmıştır.}$$

Buradan Şekil 1'de gösterilen OMYA için % kalsit

$$\% \text{ kalsit} = \frac{3,1}{0,09} = 34,4$$

elde edilmiştir. Benzer başka gruplarla da yapılan çalışma sonuçları şekil 3'te belirtilmiştir.

Bilinen oranlarda OMYA katılmış polietilen filmler için A_{890}/A_{720} oranının % OMYA ile değişimi şekil 3.te görüldüğü gibi doğrusal olarak değişmektedir.



Şekil 3. Kalsit / Polietilen absorpsiyon oranının kalsit yüzdesi ile değişimi

İçinde OMYA miktarı bilinmeyen bir polietilen filmde şekil 3.teki kalibrasyon grafiğinden ve filmin IR spektrumunda bulunan A_{890}/A_{720} oranından % OMYA miktarı bulunabilir.

Yurt dışından ithal edilen bir polietilen filmde % 3.5 oranında OMYA'ya eşdeğer $CaCO_3$ saptanmıştır.

IV. Sonuç -Tartışma

Burada doğru sonuç için sınırlar;

- 1) Film kalınlıklarının birbirine yakın olması
- 2) Standart filmlerle bilinmeyen örnek içindeki $CaCO_3$ miktarının birbirine yakın olmasıdır.

Bu metotla bilinmeyen örnekteki kalsit miktarı, IR spektroskopisi ile saptanabilmektedir.

V. Kaynak

- [1] OMYA Technical Papers.
- [2] Stepek J, Daoust H.; 1983. Additives for Plastics, Springer Verlag New York, USA.
- [3] Balköse D, Kızıllırmak Ö; 1997 *Identification of deep freeze bag* Plastic Engineering, Final project, Ege University Engineering Faculty Food Engineering Department
- [4] Sadtler Infrared Spectra Handbook of Minerals and Clays, 1982. Edited by Ferraro J.H; Sadtler Research Laboratories, PA, USA.

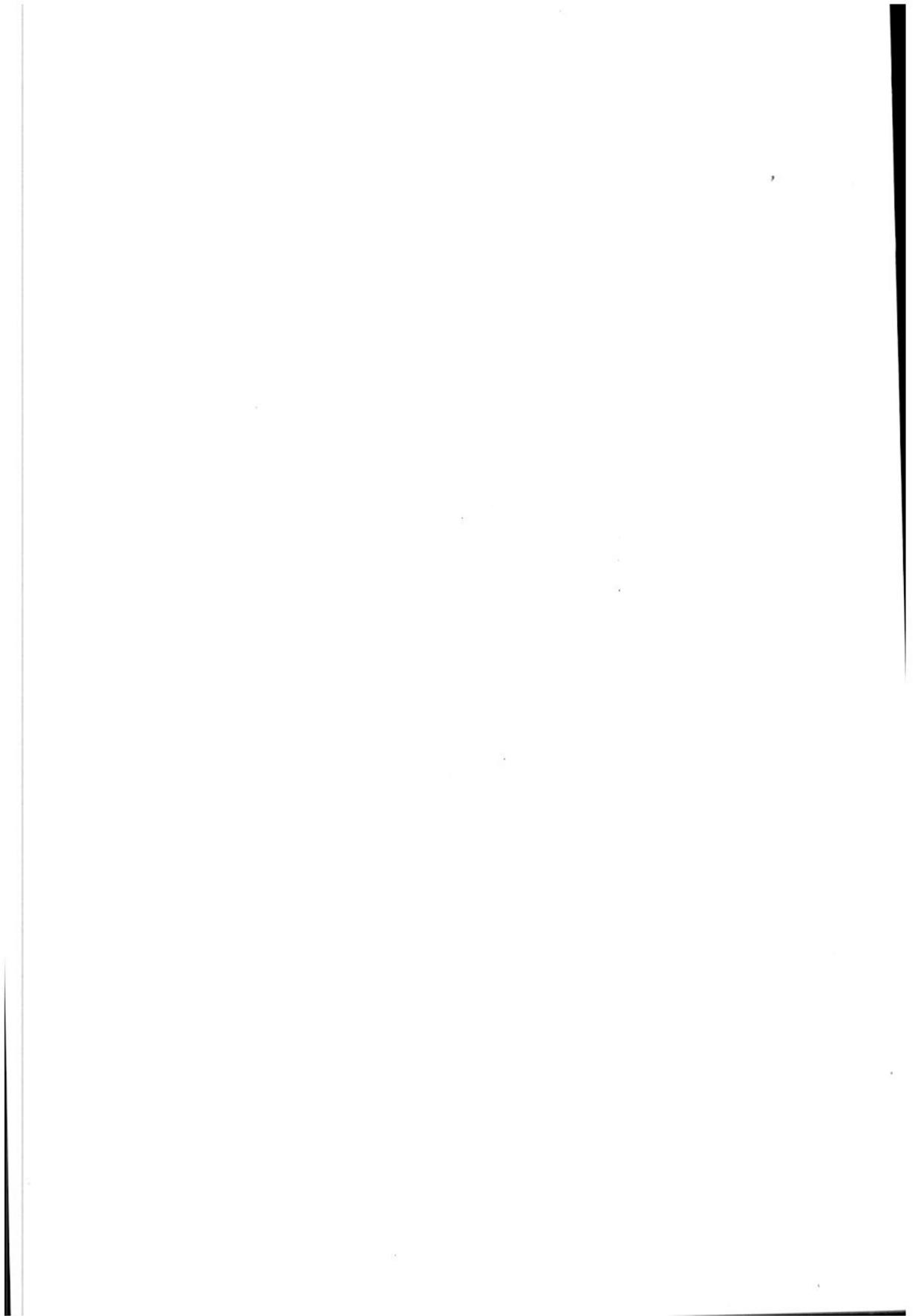
Vertical line on the left side of the page.

Vertical line on the right side of the page.

Horizontal line at the bottom right of the page.

PLASTİK ESASLI AMBALAJ - II

PLASTIC BASED PACKAGING - II



SİLAN BAĞLAYICI İÇEREN PVC – DOP FİMLERİN ÖZELLİKLERİ

PROPERTIES OF PVC – DOP FILMS CONTAINING SILANE COUPLING AGENT

Murat PAKEL, Sevgi ULUTAN;
Ege Üni. Müh. Fak. Kimya Müh. Bl., 35100
Bornova–İzmir/Turkey
mpakel@eng.ege.edu.tr

Abstract

The aim of the present study is to improve the properties of polyvinyl chloride (PVC) materials. Firstly, PVC plastisols with and without silane were prepared with dioctyl phthalate (DOP). These plastisols were used to prepare films in 120-micron thickness by means of a film applicator and heated for gelation at 160°C for 20 minutes. The performance of films in terms of water vapor permeability was studied. The changes in chemical structure were investigated by IR and DSC analysis techniques. It was observed that the films containing silane were more elastic. By using hot – press method thicker films were produced for mechanical tests and mechanical differences between films with and without silane were studied.

Key words: Cross-linking, permeability, silane, plasticizer, polyvinyl chloride

Özet

Poli-vinil klorür (PVC) esaslı malzemelere farklı ve üstün özellikler kazandırmayı amaçlayan bu çalışmada önce dioktilftalat (DOP) ile plastikleştirilmiş, silanlı ve silansız PVC plastisollerini hazırlanmıştır. Bu plastisoller kullanılarak cam yüzey üzerine film aplikatörü ile 120 µm kalınlığında uygulanmış ve 160 °C'de 20 dakika süreyle ısıtılarak jelleşmeleri sağlanmıştır. Hazırlanan filmlerin su buharı geçirgenliği açısından performansı incelenmiştir. Ayrıca filmlerdeki yapısal değişiklikler IR ve DSC analizleriyle araştırılmıştır. Üretilen filmlerden silanlı olanların daha elastik olduğu gözlenmiştir. Sıcak – pres yöntemi kullanılarak daha kalın filmler hazırlanmış ve bunlara mekanik testler yapılarak, silanlı ve silansız filmler arasındaki mekanik özellik farkları araştırılmıştır.

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

I. Giriş ve Amaç

Polivinilklorür (PVC) dünyadaki plastik üretimi içinde %18 – 20'lik oran ile büyük bir öneme sahiptir. Bunun çeşitli nedenleri vardır ama en temeli plastikleştirici veya diğer katkı maddelerinin kolayca eklenebilmesi ve elde edilen ürünün üstün özellikleri gösterilebilir[1].

PVC kimyasal modifikasyonlar için çok uygun bir polimerdir. Klor molekülleri diğer klorlu alifatik bileşiklerde görüldüğü gibi reaksiyon vermez[2]. Yarı kristal bir yapıya sahip olan PVC'nin kristalinite değeri %5 – 10 arasında değişir[3]. PVC endüstride çok fazla kullanılmakla beraber bir mühendislik termoplastiği olarak nitelendirilemez. PVC 100 °C'nin altında akmaya eğilimlidir ve düşük mekanik özellikler gösterir. Bu nedenle PVC'nin işleme sıcaklığını arttırmak hem elde edilecek ürün kalitesi için hem de PVC'nin daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilen bir malzeme elde etmek için önemlidir. Bunu oluşturmanın yolu kimyasal ağ yapısı oluşturmaktır. Kimyasal ağ yapısı ise radyasyonla veya kimyasal yöntemlerle oluşturulabilir [1].

Çeşitli kimyasallarla çözelti içinde, süspansiyonda ya da erimiş halde PVC'yi çapraz bağlama yöntemleri literatürde bulunmaktadır. Duchacek ve Kuta[4] çinko oksitler ve tetrametiltriuramdisülfitle PVC'yi çapraz bağlamayı denemişlerdir ve çapraz bağlanma için gerekli aktivasyon enerjisini 106 KJ mol olarak bulmuşlardır. Beltran ve arkadaşları [5] PVC'yi çapraz bağlamada silanlardan yararlanmışlardır. Ama bu yöntemlerle elde edilen çapraz bağlı polimerin işlenmesinde ya da ürün kalitesinde çeşitli sorunlar gözlenmiştir. Önemli bir sorun da aşılama (grafting) ile çapraz bağlanmanın net olarak ayrılamaması gösterilebilir. Aşılama reaksiyonu çapraz bağlanma reaksiyonundan daha etkilidir.

1970'lerden bugüne kadar silan poliolefinlerin ve özellikle de polietilenin çapraz bağlanması için başarıyla kullanılmaktadır. Hidroliz edilebilen gruplar içeren doymamış silanla aşılama polietilen sulu ortamda hidroliz ve kondensasyon reaksiyonlarıyla çapraz bağlanabilir ve bu yöntemin radyasyon ya da peroksitlerle çapraz bağlanmaya göre üstünlükleri vardır.[2]

Silanın çapraz bağlanmayı arttırıcı özelliklerinin olması ve PVC'nin de çapraz bağlanarak özelliklerinin geliştirilmesi için silan PVC içinde çapraz bağlayıcı olarak denenmiştir. 1969'da Dow Corning, peroksit başlatıcıları kullanarak vinil silan ve vinil klorürün kopolimerleşmesini sağlamıştır. Bununla birlikte silan kullanarak çapraz bağlanmanın oluşmasından sonra PVC'de bozulma problemleri görülmüştür[6]. Merkapt-alkooksisilan kullanarak bozunma sorunlarını önlediği ve aşılama reaksiyonlarının bazik kurşun tuzlarının varlığında gerçekleştiğini belirtmiştir.

Silanın belirtilen özellikleri ve PVC'nin sık kullanımı düşünülerek çapraz bağlı PVC membranlarının eldesi ve bunların geçirgenlik açısından performanslarını incelenmesi ise bu çalışmanın ana kısmını oluşturmaktadır.

II. Araç, Gereç ve Yöntem

Plastisollerin Hazırlanması

PVC (Petkim 38/74) plastisollerini DOP(Sankim) plastikleştirici ile hazırlanmış, ısı kararlılık için EPSO (Akdeniz Kimya, Akstab, Alpex 5.6), kalsiyum stearat (Merck) ve çinko stearat (Merck), çapraz bağ oluşumu için de 3 phr 3-aminopropiltrimetoksisilan (Aldrich) kullanılmıştır. Bu aşamada bileşenlerin kuru olması silanın erken kondensasyonu önlemek için önemli olduğundan hava dolaşımli etüvde (FN 500, NUVE) PVC 80°C de, stearatlar ise 60°C'de iki gün boyunca kurutulmuştur. Sıvılar ve katılar önce kendi aralarında iyice karıştırılmış ve sonra bunlar bir arada mikserde tekrar karıştırılmışlardır. Daha sonra karışımın içinde bulunan havanın uzaklaştırılması için plastisol vakuma alınmıştır.

Film ve Levhaların Hazırlanması

Elde edilen silanlı ve silansız plastisoller bir film bıçağı (Sheen) yardımıyla cam yüzey üzerine 120 µm kalınlıkta sürülmüş ve sonra 160 °C'de 20 dakika süreyle hava dolaşımli etüvde tutularak jelleşmeleri sağlanmıştır. Ayrıca mekanik testlerde kullanılmak üzere silanlı ve silansız plastisollerden 50 bar basınçta, 160 °C sıcaklıkta sıcak - pres yöntemi kullanılarak yeni levhalar hazırlanmıştır.

Yoğunluk Tayini

Piknometrik yöntemle yapılmıştır. Referans sıvısı olarak su kullanılmış, plastik üzerine tutunabilecek havanın uzaklaştırılması vakumla sağlanmıştır.

Spektroskopik Yöntemler

Silanlı ve silansız plastisollerden elde edilen filmler infrared spektroskopisi (IR) ve UV – görünür spektrofotometrik yöntemler kullanılarak incelenmiştir. IR yönteminde filmlerin doğrudan silanın ise KBr disk üzerine damlatılarak %Absorbans olarak spektrumları alınmıştır. UV – görünür spektrofotometresi ise sadece filmlere uygulanmıştır. Çalışmada Shimadzu IR 470 ve Jasco 7800 UV-görünür spektrofotometreler kullanılmıştır.

DSC Çalışması

Diferansiyel taramalı kalorimetre (Setaram DSC92) için hem hava hem de azot ortamında 225 °C'ye kadar çalışılmış, ısıtma hızı olarak 10 °C/dak. uygulanmıştır.

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

Geçirgenlik

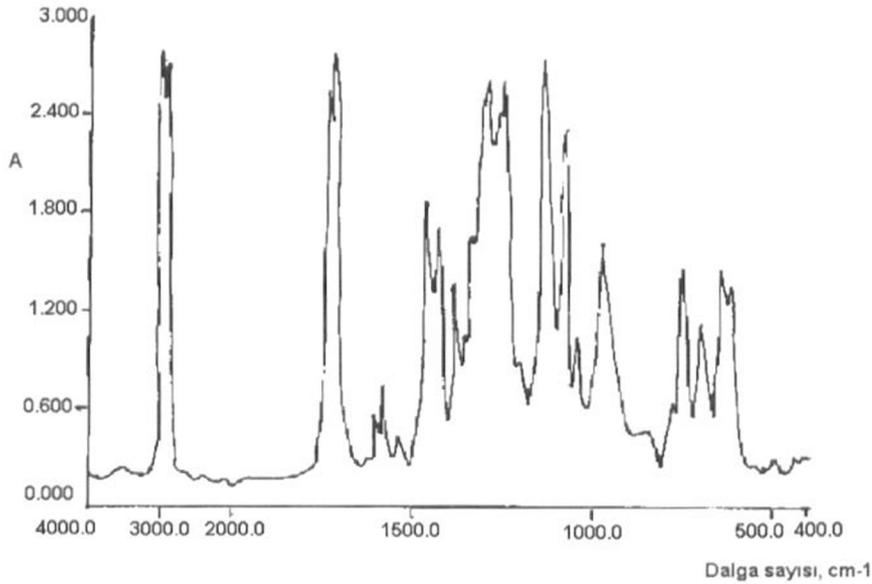
Bu çalışma sırasında kullanılan membran hücresi filmle iki bölüme ayrılmıştır. Altındaki bölümde saf su bulunurken filmle ayrılan bölümün üstünde ise hava bulunmaktadır. Sisteme önce kuru hava verilerek membran hücresi içerisindeki nem süpürülür daha sonrasında sisteme kuru hava giriş ve çıkışı kapatılıp sistem dış ortamdan yalıtılır. Bu sırada membrandan geçen su buharı membranın üstündeki bölümde nem artışına neden olur. Bu nem artışı ise nem ölçer kullanılarak gözlenmekte ve sistem bir arayüz yardımıyla bilgisayara bağlanarak bağıl nemdeki artış zamana karşı kaydedilmektedir.

Mekanik Testler

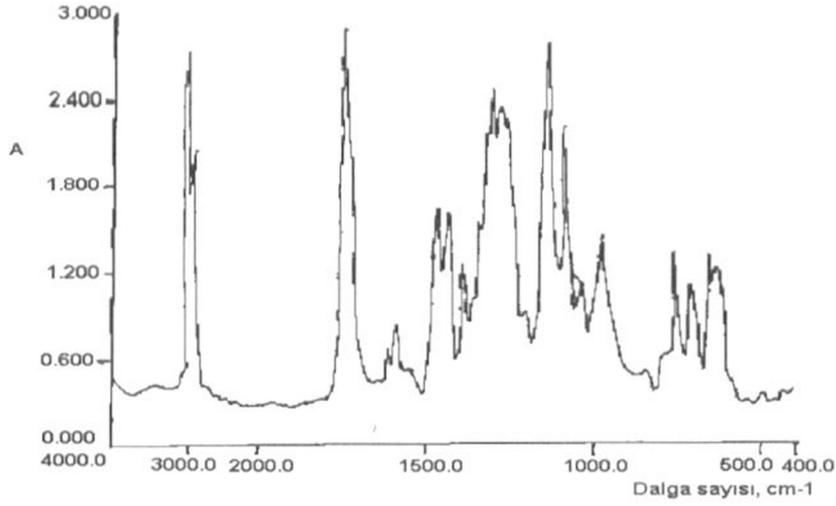
Silanlı ve silansız plastisollerden sıcak – pres yöntemi kullanılarak 1.47 – 2.3 mm kalınlığında yeni levhalar hazırlanmıştır. Üretilen malzemelere Shimadzu AG-50kGN marka mekanik test cihazında, 25 °C sıcaklıkta, 50 mm/s'lik çekme hızıyla testler uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlar uzamaya karşı yük olarak incelenmiştir.

III. Bulgular ve Tartışma

Silanlı ve silansız film örnekleri infrared ve ultraviyole spektroskopisi yöntemleriyle incelenmiştir.

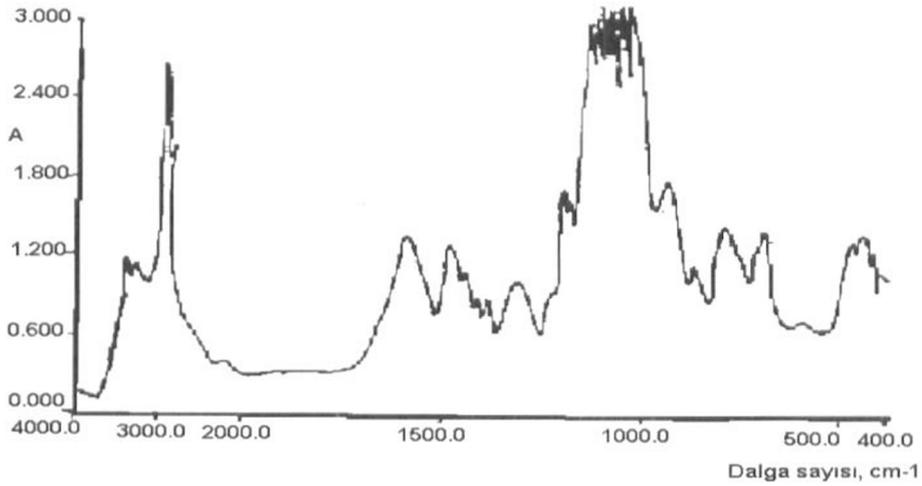


Şekil 1. Silansız filmlerin IR spektrumları



Şekil 2. Silanlı filmlerin IR spektrumları

Şekil 1 ve 2’ de IR spektrumları verilmiştir. Silandan gelebilecek farklı yapıları görebilmek için ise Şekil 3.’de verilen spektrum incelenebilir.

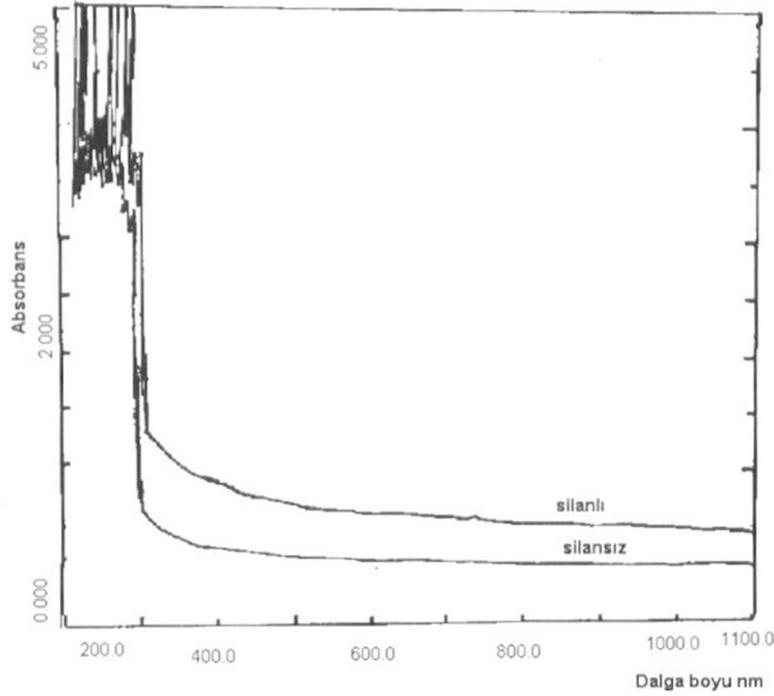


Şekil 3. Silanın IR spektrumu, yöntem, KBr disk üzerine damlatılarak

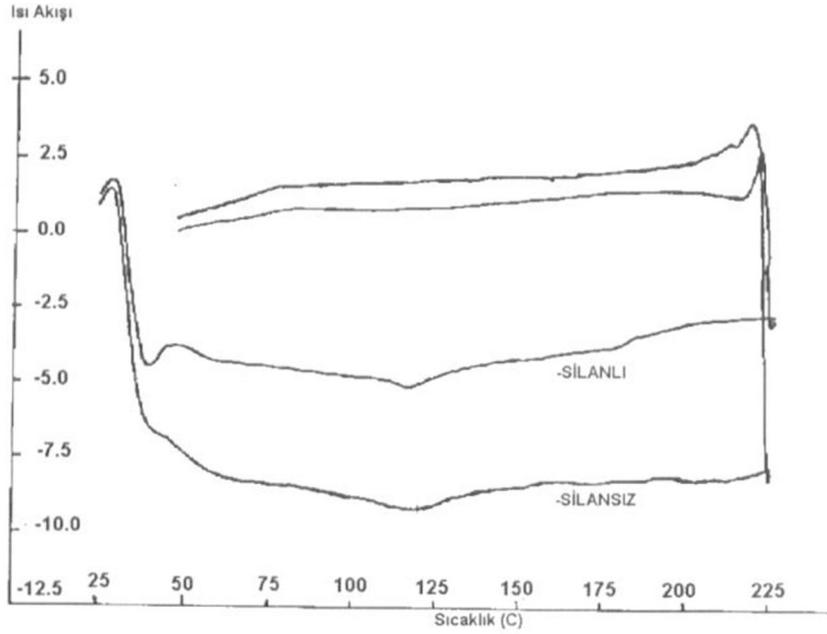
Farklı yapıların varlığına rağmen silanlı ve silansız filmlerde ayırt edici piklerin gözlenememesi silan miktarının azlığına bağlanabilir. Üç phr silanın doğrudan

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

gözlenebilmesi beklenmemekle birlikte, spektrumda ölçülebilir yapısal bir değişiklik de gözlenmemiştir. Silanlı ve silansız filmler arasında ise sadece çapraz bağlanma için kullanılan silana özgü pikler farklılık göstermektedir. Şekil 4.'de verilen UV spektrofotometre sonuçlarında da görüldüğü üzere silanlı filmlerde yüksek absorptans gözlenmektedir. 160⁰ C'de silanlı ve silansız filmler 5, 10, 13, 16, 20 dakikalık sürelerle jelleştirilmiş ve en kısa süreden itibaren silanlı filmlerin yüksek absorptanslı olduğu görülmüştür. Silanlı ve silansız örneklere aynı süreyle ısı işlemler uygulanmıştı ancak silanlı örneklerin daha hızlı jelleştiği düşünülmektedir.

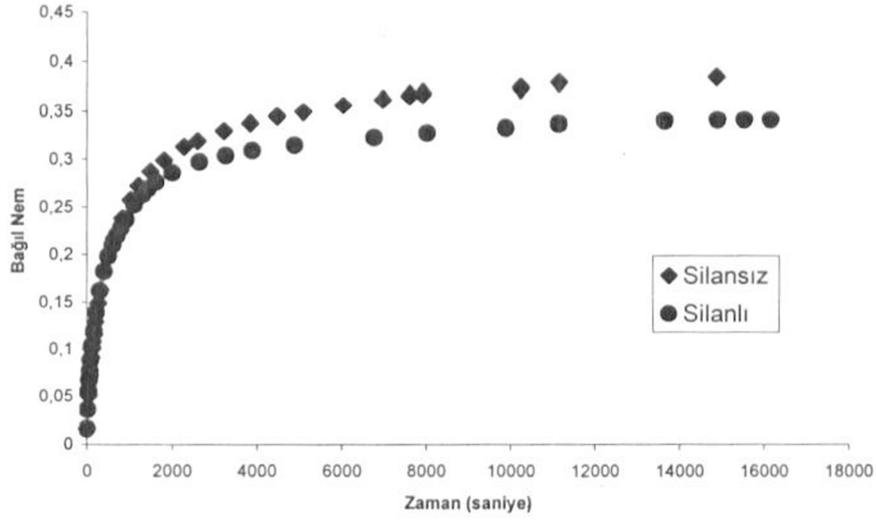


Şekil 4. Silanlı ve silansız filmlerin UV spektrumları



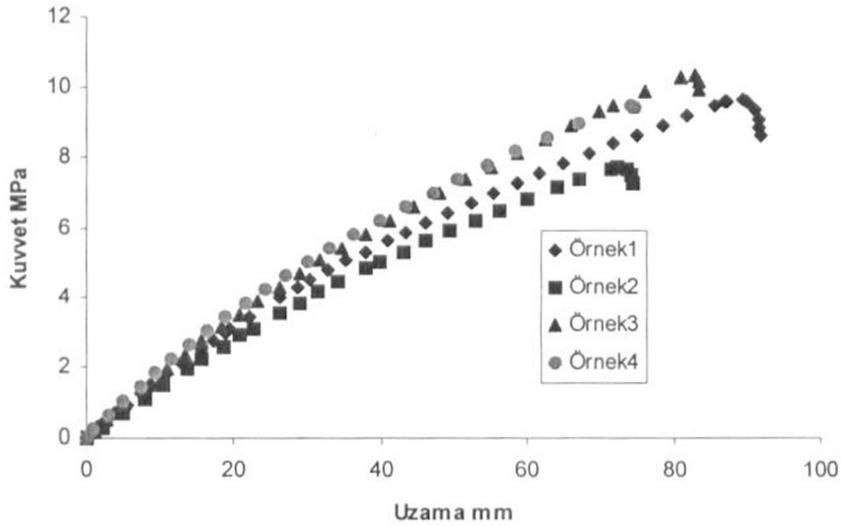
Şekil 5. Silanlı ve silansız filmlerin hava ortamında diferansiyel taramalı kalorimetrlere eğrileri, kalınlıkları 120 µm

Şekil 5.'de ise üretilen filmlerdeki yapısal değişiklikler diferansiyel taramalı kalorimetri kullanılarak hava ortamında incelenmiştir. Silanlı ve silansız örneklerin DSC eğrilerinde 115 °C'de görülen erime piki, filmlerdeki harcanmamış stearatlara aittir. Azot ortamında alınan DSC eğrilerinde de benzer bulgulara rastlanılmıştır. Su buharı geçirgenliği eğrileri ise Şekil.6'da verilmiştir. Silan kullanılan filmlerin geçirgenlik değerlerinin silansız PVC filmlere oranla daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 6. Silanlı ve silansız filmlerin zamana karşı su buharı geçirgenlikleri

Çapraz bağlı (ağ yapılı) malzemelerin doğrusal yapılı malzemelerden daha üstün mekanik özellikleri olduğu bilinmektedir. Yapılan mekanik testlerin sonucunda (Şekil.7) silanlı malzemelerin silansızlara oranla ortalama %14 daha yüksek modüllü oldukları görülmüştür.



Şekil 7. Silanlı ve Silansız Örneklere Ait Mekanik Test Sonuçları

Tablo 1. Silanlı ve Silansız Örneklere Ait Mekanik Test Sonuçları

Örnek No:	Sılan	Yoğunluk (g/cm ³)	E, MPa	% ϵ_{maks} mm	δ_{maks} MPa	$\delta_{maks ort}$ Mpa
Örnek 1	-	1,17	0,18	88,5	9,67	7,5
Örnek 2	-	1,17	0,14	73,3	5,33	
Örnek 3	+	1,43	0,18	82,6	8,01	7,7
Örnek 4	+	1,43	0,13	73,9	7,38	

Sılanlı plastisol silansız oranla daha viskozdur. Piknometrik olarak bulunan yoğunluk değerleri de silanlama sonucu daha sıkı bir yapı oluştuğunu göstermiştir. Literatürle uyumlu bulunan[7] değerler Tablo 1.'de verilmiştir. Yapının daha sıkı (yüksek yoğunluklu) hale gelmesi, hava kabarcıklarının uzaklaştırılmasını güçleştirmiştir. Bu yüzden çalışmada sıcak – pres yönteminde hava kabarcıklarını gidermede sorunlar yaşanılmış ve bu sorunun engellenememiş olunması mekanik özelliklerin beklenenden daha düşük çıkmasına yol açmıştır. Sıcak – pres yöntemiyle bu kabarcıkların önlenememesi sonucunda film aplikatörü ile elde edilen filmleri daha hassas bir mekanik test cihazında yeniden incelenmesini gündeme getirmiştir. Zira film bıçağı kullanılarak elde edilen filmlerde hava kabarcığı sorunu gözlenmemiştir. Malzemedeki bu artan mekanik özellikler silanın PVC'nin çarpaz bağlanmasını sağlayarak yeni bir yapı oluşturduğunu düşündürmektedir. UV çalışmasından anlaşıldığı üzere silanlı örneklerde ısıtma süresini, jelleşme denemeleri ile saptayarak daha kısa süre ısıtma işlemi uygulanmalıdır. Geçirgenliğin azalması ise yoğunluk artışına bağlanabilir.

IV. Sonuç

Sılan kullanılarak üretilen çarpaz bağlı PVC kompozitleri mekanik özellikler bakımından silansızlara göre daha üstün özellikler göstermiştir. Jelleşme süresinin ve sıcaklığın düşürülmesi ise hem işletme şartları ve üretim maliyetleri hem de malzemenin bozunmasını önleme açısından bir üstünlük sayılabilir. Silanlı malzemeler, geçirgenliğinin silansızlara oranla daha düşük olması, daha yoğun bir yapı göstermesi ve en önemlisi daha dayanıklı olması sonucunda, öncelikli olarak dış yüzey ambalaj uygulamalarında ya da düşük nem geçirgenliği gereken durumlarda kullanılabilir.

V. Kaynaklar

- [1] Fernandez R. O. S., Gilbert M., “ Properties of Aminosilane Grafted Moisture Curable Poly(Vinyl Chloride) Formulations”, J. Polym. Eng. and Sci., 39 (1999) 1199
- [2] Fernandez R. O. S., Gilbert M., “ Aminosilane Grafting of Plasticized Poly(Vinyl Chloride) I. Extent and Rate of Crosslinking”, J. Appl. Sci., 66 (1997) 2111
- [3] Xu X., Guo S., Wang Z., “ Effect of Mechanochemical Degradation on gelation and Mechanical Properties of PVC”, J. Appl. Sci., 64 (1997) 2273
- [4] Duchacek V., Kuta A., J. Appl. Sci., 27 (1982) 1549
- [5] Beltran M. I., Garcia J. C., Marcilla A., Hidalgo M., Mijangos C., “ Thermal Decomposition Behavior of Crosslinked Plasticized PVC”, Polym. Degrad. and Stab., 65(1999) 65
- [6] Lewis J. T., Collin D., Malani, UK Patent 1,329.248 (1969)
- [7] Ulutan S., “PVC-Silika Kompozit Malzemelerinin Geliştirilmesi”, Doktora Tezi, 1994, Ege Üni., İzmir.

**NEM ÇEKEN AMBALAJ MALZEMELERİNİN
GELİŞTİRİLMESİ
DEVELOPMENT OF DESSICANTING PACKING
MATERIALS**

**Devrim Balköse, Semra Ülkü, Fehime Özkan
İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Bölümü
Gülbahçe köyü Urla İzmir**

Abstract

Desiccants such as silica gels or zeolites are placed in porous boxes, mini sacks or in a space in the lid of containers such as food, drug and electronic articles, which must be stored in dry atmosphere. The space where desiccants are dead space which can not be used in packing. Since the appearance of some desiccants look like sugar candies, it is compulsory to place labels writing, “ do not eat” on boxes and sacks where desiccants are placed. Thus there is extra expenses for packing and labelling the desiccants used in packing.

The development of packing materials, which also have desiccant properties by adding the desiccant to the packing material during its production, is the aim of this study. Natural zeolite excavated from Bigadiç Turkey and ground to a thin powder was added to plastisols prepared from PVC and dioctyl phtalate. The plastisols was pressed between two stainless steal plates at 140°C for 15 minutes and plastigels were obtained.

The water vapour adsorption isotherm of zeolite added plastigels at 25°C were determined using Cahn 2000 gravimetric adsorption system under continuous flow conditions. Nearly all the moisture adsorption capacity of natural zeolite which is 13-14 % was available in composite films. For example films which contained 10% zeolite adsorbed 1% water at 98% relative humidity. The water vapour permeability of the films were also measured and it was found as 1.4×10^{-5} ((cm³(STP)/s)/(cm²cm Hg))cm for films with 10% zeolite. This value indicated that the films permeates water vapour at a fast rate.

Plastigels with zeolites were flexible and soft materials having mechanical properties suitable for packing and they would have wide application fields due to their moisture adsorbing property. High water vapour permeability would allow

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

drying of the material in the packing, which adsorbed moisture due to improper storage conditions, when it was placed in dry atmosphere. It would require a second impermeable layer over the desiccant film when permeability to water vapour was not wanted. It would be possible to produce packing materials with one surface desiccating and permeable and the other surface impermeable using multilayer film technology.

Özet

Silikajel veya Zeolitler gibi kurutucular, kuru atmosferde depolanmak zorunda olan gıda, ilaç ve elektronik eşyalar gibi malzemelerin ambalajlarında küçük torbalara, gözenekli kutucuklara veya ambalaj kutularının kapağındaki yerlere yerleştirilir. Kurutucuların bulunduğu yerler paketleme için kullanılmayan ölü boşluklardır. Bazı kurutucuların görünümü şekere benzediği için kurutucuların bulunduğu torba ve kutucukların üzerinde “yemeyiniz“ yazan etiketlerin bulunması mecburidir. Bu yüzden paketleme ve paketlemede kullanılan kurutucuların etiketlenmesi için fazladan masraf vardır.

Üretimi sırasında paketlenme malzemelerine kurutucular ilave edilerek aynı zamanda kurutucu özelliği olan ambalajlama malzemelerinin geliştirilmesi bu çalışmanın amacıdır. Bigadiç (Türkiye) yöresi doğal zeoliti ince toz halinde öğütülmüş, PVC ve dioktilfitalattan hazırlanan plastisollere ilave edilmiştir. Plastisollar 15 dakika , 140 C de iki paslanmaz çelik plaka arasında preslenmiş ve plastijeller elde edilmiştir.

Zeolit ilave edilmiş plastijellerin 25 C de su buharı adsorpsiyon izotermeleri, sürekli akım şartları altında Cahn 2000 gravimetrik adsorpsiyon sistemi kullanılarak elde edilmiştir. Kompozit film içinde bulunan zeolit hemen hemen tüm adsorpsiyon kapasitesi kadar nem çekmiştir. Örneğin %10 zeolit içeren kompozit %98 bağıl nemde % 1 su adsorplamıştır.

Filmin su buharı geçirgenliği ölçülmüş ve %10 zeol içeren film için $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ cm Hg}^{-1}$ bulunmuştur. Bu değer suyun film içinden hızla geçtiğini göstermektedir.

Zeolitli plastijeller esnek ve paketleme için uygun mekanik özelliklere sahip olan yumuşak malzemelerdir ve su tutma özellikleri nedeni ile geniş uygulama alanına sahiptirler. Uygun olmayan depolama koşulları nedeni ile ambalaj içinde nem çekmiş malzeme, ambalajın yüksek su buharı geçirgenliği sayesinde kuru ortamda kuruyabilir.

I. Giriş ve Amaç

Depolanma ve taşınmasında rutubetten zarar görebilecek maddelerin içinde kuru ortamın sağlanacağı şekilde ambalajlanmaları gerekir. Ambalaj içinde Tyvek gibi

nemi geçiren ama tozu geçirmeyen diğer bir ambalajda silikajel, moleküler elek, kil, kalsiyum oksit veya kalsiyum sülfat gibi maddeler yerleştirilir. Nem çekici maddelerin başlıca özelliği ambalajlanan parçaların çekeceğinden çok daha hızlı nem çekmeleri ve ambalaj ortamını kurutmalarıdır. Ayrıca ısıtma olmaksızın çektikleri nemi bırakmadıklarından, ambalajlanmış parçalar üzerine oda sıcaklığında uzun bekletme sürelerinde bile nem göçü olmaz.

Ambalaj içine yerleştirilecek kurutucu miktarını belirlemek için geliştirilmiş pratik yöntemler vardır. 25°C da % 20 nemde 3 g ve %40 nemde 6 g nem çeken kurutucu miktarı 1 birim olarak tanımlandığında

Esnek ambalajlar için;

$$\text{kurutucu birimi sayısı} = 0,15.A \quad (1)$$

Sert ambalajlar için;

$$\text{kurutucu birimi sayısı} = 0,034.V \quad (2)$$

Burada A= ambalajın yüzey alanı (m²)

V= ambalajın hacmi (m³).

dir. Ambalaj içine konan destek materyalinin nemlenmemesi için de ek kurutucu kullanmak gerekir. Destek materyalinin türüne göre kullanılacak kurutucu birimi sayısı;

kurutucu birimi sayısı sayısı=destek materyali miktarı (kg) x K

eşitliği ile ifade edilebilir. Burada K, destek materyali tipine bağlı olarak değişen bir katsayıdır. K'nın değeri, yün, keçe, tahta gibi maddeler için 4, birbirine yapıştırılmış elyaf için, 3; cam elyafı için,1; sentetik köpük veya kauçuk için, 0,25 dir.

Son yıllarda yeni ambalaj malzemelerine su buharı adsorpsiyonu konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Tsiaporus ve Linke [1] nişasta esaslı gözenekli ambalaj malzemelerinin su buharı adsorpsiyon izoterminin GAB modeline uyduğunu saptamış ve yalnızca % 50 ve % 93 bağıl nemde tutulan su miktarından GAB denklemi ile izotermin tanımlanabileceğini göstermiştir. Ambalaj maddelerinde nem difüzyonu ve nem geçirgenliği ile nem arasındaki ilişkinin nicel olarak saptandığı araştırmalar vardır [2]. Rejenere selüloz filmlerin bir yüzeyinin selüloz nitrat ile laklanması su buharı adsorpsiyonu ve geçirgenliğine etkisi araştırılmıştır. Su buharı geçirgenliğini ölçme için geliştirilmiş özel yöntemler bulunmaktadır. Özellikle geçirgenliği az olan filmler için filmin bir yüzeyinden diğer yüzeyine geçen su buharının filmin bir yüzeyini süpüren kuru gaz akımını nemlendirmesi ölçülür. Bu amaçla biri hızlı ve diğeri doğru (accurate) ölçen iki higrometre kullanılır. Morris ve ark. [3] geliştirdiği bu düzende doymamış

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

poliester reçinesi filmlerinde suyun yayınma katsayısının filmin nemine ve zamana bağlı olduğu bulunmuştur. Polimer filimlerin gaz geçirgenliklerinin enine ve boyuna çekerek yönlendirme oranlarına ve soğutma işlemlerine bağlılığının geçen gazın molekül çapı ile değiştiği bulunmuştur [4]. Ambalajlarında 0,5-1,0 mm boyutundaki deliklerin toz gıda maddelerin rutubetlenme hızına etkisi gravimetrik yöntemle ve manyetik rezonans yöntemi ile incelenmiştir [5]. Deliğin yakınındaki toz hızla nemlenmekte ve nem geri kalan toza yavaş yavaş yayılmaktadır. Suda çözünebilir polimerlerde moleküller arası hidrojen bağının su buharı adsorpsiyonu ve difüzyonunu etkilediği bulunmuştur [6]. Suyun poliakrilik asitte(PAA) -COOH grupları, polivinil prolidonda (PVPO) C=O grupları etrafında yumak(cluster) oluşturduğu ve adsorpsiyonun % 50 den yüksek nemlerde Flory ve Huggings çözelti teorisine uyduğu gözlenmiştir. 2:1 oranında karıştırılan PAA ve PVPO de ise polimer molekülleri arasında hidrojen bağları nedeni ile su buharı adsorpsiyonu bağlı nem ile doğrusal olarak artar. Bağlı nem % 50 den küçükse her üç malzemeye de adsorpsiyon Henry yasasına uyar. Artan bağlı nem ile immobilize olmuş su moleküllerinin oranı arttığından su buharının polimer içindeki yayınma katsayıları azalır.

Kurutucu maddenin doğrudan ambalaj maddesi içine karıştırılarak nemi çeken ambalaj maddelerinin yapıldığı bildirilmiştir [7]. Entegre edilmiş nem korumasında enjektabl döküm malzemesi olarak kullanılan ham madde hem polimer, hem de kurutucu madde içermektedir.

Bu çalışmada aynı zamanda nem çeken esnek PVC [8] malzemelerin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Ambalaj ortamını çok küçük bağlı nemlere kadar kuruttuğu bilinen [9] Bigadiç zeoliti geliştirilen malzemenin nem çekici bileşeni olarak kullanılmıştır.

II. Materyal, Metod ve Bulgular

Kompozit Filmin Hazırlanması:

Petkim ürünü emülsiyon PVC(Petvinil 38/74) ile Sankim'in Dioktil ftalatı(DOP) 100:60 ağırlık oranında karıştırılmış ve elde edilen karışım %10 oranında 2 mikron boyutunda Bigadiç yöresi zeoliti ile karıştırılmıştır. Karışım 140°C da 50 bar basınç altında 15 dakika ısıtılarak jelleştirilmiş ve 300 mikron kalınlığında bir film elde edilmiştir.

Su buharı adsorpsiyon izotermi:

34 mm x 4 mm boyutunda kesilen 88,05 mg film parçası Cahn 2000 gravimetrik adsorpsiyon cihazının [8] örnek teline düşey olarak asılmıştır. 25° C da 10⁻⁴ torr basınç altında sabit tartıma getirilen film üzerine ince ayarlı Edwards CRV10K iğne vanasının 8 açıklığında su buharı gönderilmiş, sistemin basıncı EMV 251 basınç

ölçer ile örneğin ağırlığı ise Cahn 2000 mikrobalsan ile ölçülerek iki kanallı analog kaydedici ABB SE120 de zamana karşı kaydedilmiştir. Aynı andaki basınç ağırlık değerleri okunarak % katı neminin bağıl nemle değişimini gösteren adsorpsiyon izotermi çizilmiştir. Deney 2 kez tekrarlanmıştır.

Aynı yöntem küresel geometride bir zeolit parçacığına da uygulanmıştır [10].

Su buharı Geçirgenlik Deneyi:

Su buharı geçirgenlik test cihazı 0,5 cm çapında olan ve bir tarafında doymuş su buharı, diğer tarafında kuru hava bulunan filmde geçen su buharının kuru hava tarafında yol açtığı nemin zamana göre kaydedildiği bir düzendir. Kısa zaman süreleri için alınan bağıl nem değerlerinden ve Denklem 3 den örneğin su buharı geçirgenliği hesaplanmıştır.

$$\text{Geçirgenlik} = Q.L / (A.\Delta P.t) \quad (3)$$

A: Yüzey alanı (cm²)

L: Kalınlık (cm)

ΔP : Filmin iki yüzeyi arasındaki su buharı basıncı farkı (mm Hg)

Q: Filmin diğer yüzeyine geçen su buharı hacmi (Standard şartlarda cm³)

t: zaman (saniye)

Su buharının sürekli akış yöntemi ile gönderilerek bağıl nemin değiştirildiği yöntemle doğal zeolit için elde edilen su buharı adsorpsiyon izotermi Şekil 1 de verilmiştir. Doğal zeolit çok düşük bağıl nemlerde bile %10 dan fazla su adsorplamaktadır. Şekil 2 de ise sürekli su buharı akımı altında % 10 zeolit içeren kompozit malzeme tarafından adsorplanan su buharı miktarının ortamdaki su buharı basıncına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Yapılan her iki adsorpsiyon denemesinin BET adsorpsiyon modeli ile karşılaştırması da aynı şekil üzerinde verilmektedir. Adsorpsiyon verileri kullanılarak elde edilen BET katsayıları bulunmuştur. % 10 zeolit içeren kompozitin BET adsorpsiyon eşitliği;

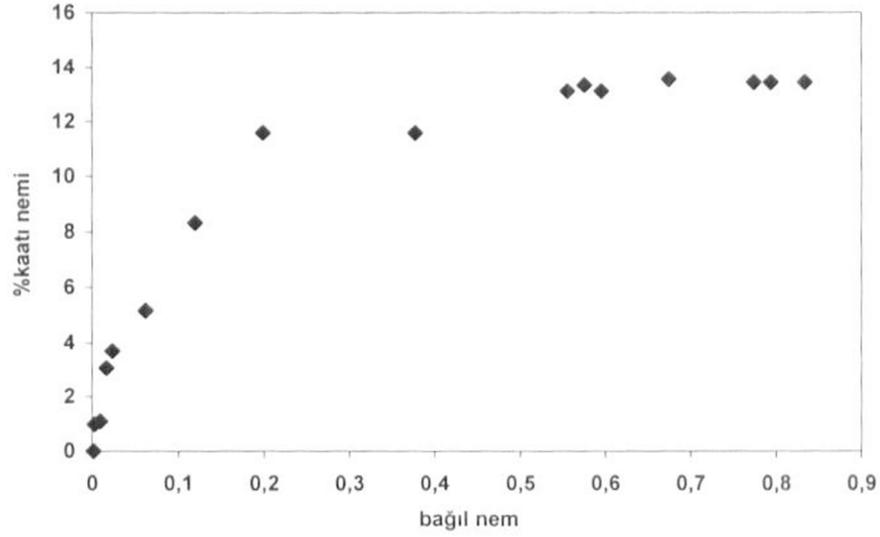
$$N = 5,135 / (P_0/P + 20.123 - 21.123P/P_0)$$

şekindedir. Şekil 1 ve 2 karşılaştırıldığında doğal zeolitin adsorpsiyon izotermi BDDT ye göre 1 tip iken % 10 doğal zeolit içeren kompozitinkinin 2 tip olduğu görülmektedir. Doğal zeolitin adsorpsiyon izotermi göz önüne alınırsa sadece zeolitin adsorpladığı düşünülürse %20 bağıl nemde kompozitin % 1.4 nem alması beklenir. Oysa ki kompozit ile yapılan denemelerde adsorplama kapasitesinin %0.23 de kaldığı görülmektedir. %98 bağıl nemde ise kompozitin %1,4 nem alması gerekirken % 1 nem aldığı gözlenmiştir. Kısacası düşük bağıl nemlerde beklenenden az, yüksek bağıl nemlerde ise beklenene yakın su buharı adsorpsiyonu olmuştur. Zeolitin plastijel içinde bulunması su buharının zeolite ulaşması

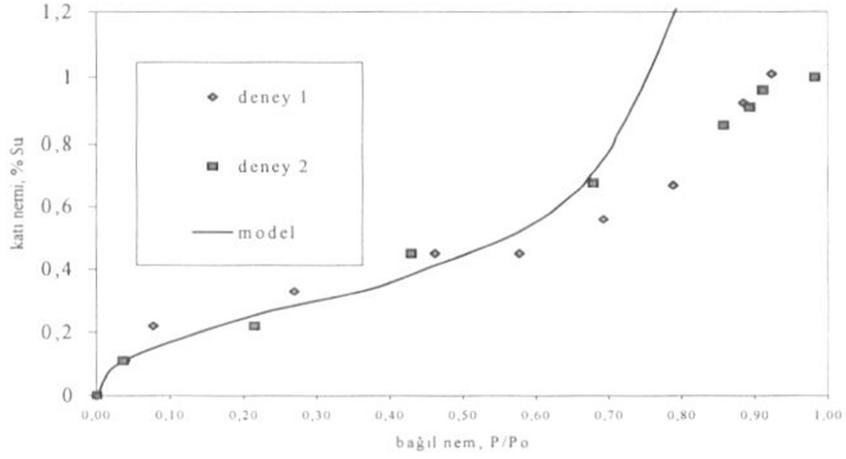
II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

yönünden engel yaratmaktadır. Bu nedenle suyun hızla zeolit taneciklerine ulaşabileceği gözenekli bir malzemenin geliştirilmesi gerekir.

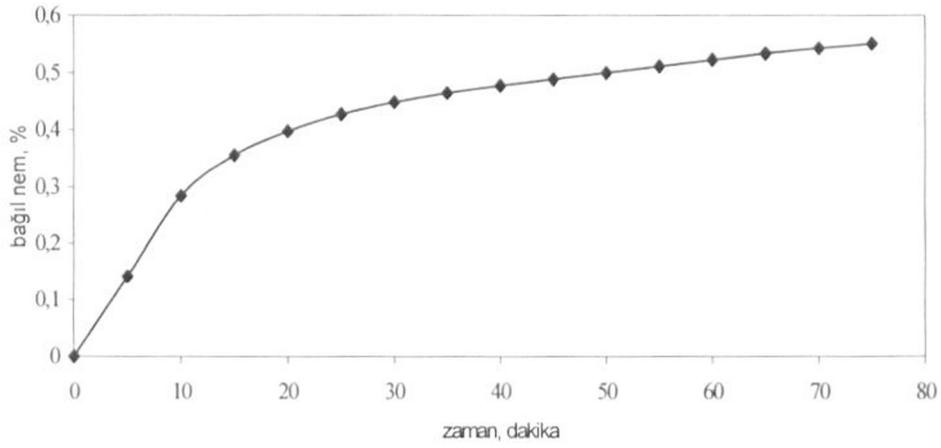
Şekil 3 de filmde kuru ortama geçen su buharının basıncının zamanla değişmesi görülmektedir. %10 zeolit içeren film için geçirgenlik Şekil 3 de ki verilerden ve Denklem 3 ten $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ STP s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ cm Hg}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Bu değer suyun film içinden yüksek bir hızla geçtiğini[9] göstermektedir.



Şekil 1. Doğal zeolitin su buharı adsorpsiyon izotermi



Şekil 2. %10 zeolit içeren plastijelin su buharı adsorpsiyon izotermi



Şekil 3. %10 zeolit içeren plastijelin geçirgenliği

II. ULUSLARARASI AMBALAJ KONGRESİ ve SERGİSİ

III. Tartışma ve Sonuç

Geçirgenliğin yüksek olması filmde su buharının geçmesine izin veren gözeneklerin varlığını gösterir. Filmin hem gözenekli hem de su buharını zeolite ulaşmasını engelleyen bir yapıya sahip olması da ilginç bir çelişkidir. Suyun polimerlerden yayınması polimer içinde çözünmüş olan suyun hareketi ile olur[4,6]. Kompozit malzemede ise yayınma polimer dolgu maddesi ara yüzeyinde veya kompozit içindeki boşluklarda olur. İncelenen sistemde ise suyun polimer içinde çözünürlüğünün çok düşük olduğu [8], dolgu maddesinin ise yüksek oranda nem çektiği bilinmektedir. Suyun adsorpsiyonu ve yayınması hakkında yeni modeller geliştirilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada hem ambalaj malzemesi, hem de kurutucu özelliği olan çift fonksiyonlu bir malzeme geliştirilmeye çalışılmıştır. Elde edilen esnek filmlerin nem çekiciliğinin beklenenden az olduğu ve nem geçirgenliklerinin çok yüksek olduğu görülmüştür. Bu nedenle bu filmlerin ambalaj dışına gelen yüzeylerinin laminasyon teknikleri ile su buharını geçirmeyen ikinci bir tabaka ile örtülmesi gerekmektedir. Ambalaj içine gelen yüzeylerinin ise daha gözenekli hale getirilerek nemi daha hızlı ve çok çekmeleri konusunda araştırmalara devam edilmektedir

IV. Kaynaklar

- [1] Tsiapouris, L. Linke, Water Vapor Sorption determination of starch based porous packing materials, *Starch*, 52, 2-3, 53-57, 2000
- [2] M.L.S. Kunierz, The relation between moisture vapor permeability and moisture vapor adsorption on regenerated cellulose films. *Packing Technology and Science*, 12, 4, 179-183, 1999
- [3] S. Morris, M. Matayer, M. Labbe, Water Diffusion and Permeability in unsaturated polyester resin films characterized by measurements performed with a water specific permeameter: Analysis of the transient permeation, *Applied Polymer Science*, 74, 14, 3380-3395, 1999
- [4] G. Fan, L. Di Maio, L. Incarnato, P. Scarfato, D. Acierno, The relative significance of biaxial Stretch ratio effects on the permeability of oriented PET film, *Packing Technology and Science*, 13, 3, 123- 132, 2000
- [5] J. Lange, B. Busing, J. Hertlein, S. Hediger, Water vapor transport through large defects in flexible packing: Modelling, gravimetric measurement and magnetic resonance imaging, *Packing Technology and Science*, 13, 4, 139-147, 2000
- [6] M.J. Chang, A.S., Myeson, T.K. Kwei, The effect of hydrogen bonding on vapor diffusion in water soluble polymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 66,2,279-291, 1998

- [7] Entegre edilmiş nem koruması, Dünya Ambalaj Dergisi, 11, Ekim 1999
- [8] S.Ulutan, D. Balköse "Diffusivity , Solubility and Permeability of Water Vapor on Flexible PVC Silica Composite Membrane", J. Membrane Science, 1996, 115, 217-224.
- [9] F. Özkan, S.Ülkü "Ambalajlama ve Depolamada Doğal Zeolit Mineralinin Kullanılması", s: 213-221, '99 Uluslararası Ambalaj Kongresi ve Sergisi, 1999
- [10] F. Özkan, "Adsorbent Yatakların dinamik Davranışının İncelenmesi ve Doğal Kaynakların Adsorbent Olarak Değerlendirilmesi", Doktora Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bil. Enst. Kimya Müh. ABD, 1996.

