

NANOTECHNOLOGY in PACKAGING INDUSTRY and its APPLICATIONS

**Glсен Çeliker, R&D Coordinator
Yaşar Paint and Chemicals Group**

ÖZET

Esnek ve sert ambalaj sektöründe, molekül ve atomların işlendiği nanoteknoloji bilimi biyoteknoloji ile paydasını büyüterek hızla ilerlemektedir. Yakın geçmişte gerçekleştirilen pazar araştırmasına göre nanoteknoloji etkisini gıda ve içecek ambalaj sektöründe artırmaktadır. 2004 yılı nanoteknolojik ambalaj kullanımının 100 milyar dolarlık Kuzey Amerika pazarında yalnız 860 milyon dolar olmasına rağmen önümüzdeki on yıllarda pazarın yüzde 25'ini oluşturması beklenmektedir. Toplam global sektörün 400 milyar dolar olduğu varsayılmaktadır.

Nanoteknoloji araştırmaları malzemenin yapısını molekül düzeyinde değiştirme şansını verir. Araştırmacılar molekülleri yeniden tasarlayarak pekçok fonksiyonu üründe biraraya getirebilirler. Değişik gaz ve sıvı geçirgenlikleri elde edilebilir. Nano parçacıkların ilavesi ile ürünlerde ışığa ve aleve direnç , güçlü mekanik ve ısıl performans ve gazlara karşı yüksek bariyer özellikleri sağlanır. Gıdanın tazeliğini, donmuş ürünün daha önce çözünüp çözünmediğini görmek ve sağlamak mümkündür.

Nano-yapılandırılmış malzemeler ile oksijen absorblayıcı antimikrobiyel ve gaz geçirgenliği olan filmler elde edilir. Ambalajın içindeki kirli havayı dışarı atmak için nano-kompozit film tabakası kullanılabilir.

Nano-malzeme ile yapılandırılmış polimerler radyasyon kürlenme ile birleştiiği zaman çok güçlü ve dayanıklı filmler elde edilebilir. Hızlı kürlenme ve çizilme direnci, düşük solvent emisyonu ve mükemmel proses kontrol imkanı UV/EB teknolojisinin diğer avantajlarıdır. Çeşitli metal ve mineral oksitler kullanılarak nano-yapılı UV kürlendirmeli filmler elde edilebilir. Yaşar Boya ve Kimya Grubu yüksek çizilme dirençli bariyer filmler üzerinde çalışmaktadır. Nano-boyutlu parçacıklardan oluşan kompozitlerin uygulanabilirlikleri, çizilme dirençleri ve esneklik özellikleri irdelenmiştir.

ABSTRACT

Nanotechnology, the manipulation of molecules and atoms is rapidly converging with biotechnology in rigid and flexible packaging industry. According to a market study recently done, it has been observed that nanotechnology has been significantly increasing its impact on the food and

beverage packaging industry. Although over \$ 100 billion US market, the global sales of nanotechnology based materials in 2004 was 860 million dollar, it is expected that in the coming decades it will cover 25% of the market. Total global market is expected to be \$ 400 billion.

Nanotechnology gives the researchers the chance to change the structure of the materials on the molecular scale. Researchers can build up new design of molecules to achieve several functionalities. Different gas and water permeabilities can be obtained. By adding nanoparticles, packages can be more light and fire resistant, can have stronger mechanical and thermal performance, high gas barrier functionalities.

People can monitor or display the freshness of food or indicate whether the frozen food has been thawed during storage or transport. The freshness of food or indicate frozen food has been thawed or not during storage or transportation. Nano-structured materials serve as oxygen scavengers, antimicrobial films or gas permeable composites. Nanocomposite films can be used to pump out dirty air such as carbon dioxide from the package.

Nanoclay is most commonly used to obtain barrier coatings. Functionalised or nonfunctionalised montmorillonite clay plates have been exfoliated to obtain good resistance for oxygen and water migration through the package film. Honeywells and Mitubishi Gas Chemical Companies have started to use this technology in plastic beer bottles.

When radiation curing technologies are combined with nanostructured polymers, strong and highly durable films can be obtained .Rapid curing ability, solvent and abrasion resistance, low VOC and excellent process control are the other advantages of UV/EB technologies.

Several metal oxides and mineral oxides can be used to obtain nanostructured UV curing films. Yaşar Paint and Chemicals group (DYO brand name) has worked on high scratch resistant barrier films. Nanoscale particles containing composites have been examined in terms of applicability, scratch resistance and elasticity. Epoxy, urethane and polyester acrylates have being examined with the sol-gel mechanism.

GİRİŞ

Nanobilim ve nanoteknoloji terimlerindeki nano ön eki uzunluk biriminden gelmektedir.Nanometre metrenin milyarda biridir. Nanobilim ve nanoteknoloji 1 ile 100 nm boyutundaki maddelerden yeni yapılar oluşturma, analiz etme, kontrol etmeyi esas alır. Nanobilim önemli mesafeler almıştır ancak nanoteknoloji gelişiminin henüz başındadır. Nanobilim fizik, kimya, biyoloji ve malzeme bilimlerinin doğruları ve yöntemlerini kullanarak atomların dizilişi, maddenin nanoboyutlarda yeniden yapılandırılmasını ve karakterizasyonunu inceler. Nanoteknoloji ise nanobilimin bulgularını ve geliştirdiği yöntemleri mühendislik disiplini ile ürüne dönüştürür.

Nanoteknolojinin bir çok uygulaması nanoboyutlarda maddenin farklı davranmasına dayanır. Nanoboyutlarına inildiğinde artan yüzey alanı/hacim oranı maddeyi çok daha aktif yaparak çevredeki diğer atom ve moleküllerle farklı etkileşimlerine neden olur. Makroskopik dünyayı Newtonian mekanizması yönetirken, nanometrik boyutlarda quantum mekaniği etkindir. Elektronların hareketi, pozisyonları ve enerji seviyeleri maddelere yeni fonksiyonlar kazandırır. Ayrıca mikron boyutunun altındaki parçacıklar ve yapılar su içinde dağıtıldığı zaman etraftaki diğer molekül ve atomların bombardımanına uğrar. Bu durum nanoparçacıklarının kontrolü zor rastlantısal hareketine neden olur. Yüzey ve arayüzey gerilimleri etkileşimin önemli bir parçasıdır. Nanoparçacıkların aglomere olmaya eğilimleri oldukça yüksektir. Birçok özelliğin yüzeylerde olması ve bu yüzeylerin fiziksel ya da kimyasal olarak başka moleküllerle işlenerek yeni maddeler elde edilebilmesi nanoyüzeylerin ne kadar önemli olduğunu gösterir.

Toplam nanoteknoloji pazarının 2015 yılında 1 trilyon doları aşacağı beklenmektedir. Global polimer nanokompozit pazarı (nanoparçacık, nanokil, nanotüp) 2003 yılında ulaştığı 90,8 milyon dolardan 210 milyon dolara çıkması beklenmektedir. Daha sonraki yıllarda % 30,6 yıllık artış hızı olacaktır. [1]. Nanoteknoloji ile hazırlanmış ince film sektörü, ki çoğunluğu ambalaj sektörüdür, 2004 yılında 7,1 milyar dolarlık satış cirosunun 2009 yılında 13,5 milyara ulaşması beklenmektedir. Nanofilmler 2008 yılında toplam ince film pazarında % 39 luk bir paya sahip olacaktır. [2]

Gıdanın tazeliği, gıdanın en temel kalite göstergesidir. Ve bu özellik gıdanın tüketilmesinde verilecek kararı belirler. Örneğin balık en zor taze tutulan gıdalardan bir tanesidir. Balığı aldığınız zaman gözlerinden, diriliğinden, renginden tazeliğini belki anlayabilirsiniz ancak kesilmiş ve paketlenmiş balıkta işiniz oldukça güçtür. Ambalaj üreticileri gıdayı daha uzun süre taze tutmak üzerinde çalışırken , tüketiciler ise gıdanın tazeliğini paketi açmadan görmeyi istemektedir. Günümüzde yapılan çalışmalar her ikisinin de nanoteknoloji ile mümkün olabileceğini göstermektedir. Gıdadaki bozulma enzimlerin ortaya çıkması ile olmaktadır. Enzimler gıdada mevcut olabilir ya da olan mikroorganizmalar tarafından bakteri, küf şeklinde üretilir. Her gıda ve bakteri farklı kimyasallar üretir . Bunlar uçucu bazlar, asitler, aldehitler, merkaptanlar ve kükürt bileşikleri olabilir. Patojenik bakterilerin üreme hızı çok daha fazladır. Gıdada oluşan mikroorganizmaların sayısı, gıdanın ne kadar bozulduğunun göstergesidir. Bunu anlamak için ya paketi açmak gerekir ve kokuyu analiz etmek gerekir, ya da tüketici distribütörün, üreticinin pakette yer alan bilgilerine göre alışverişini yapmak zorundadır. Paketlerdeki son kullanıma ait bilgi girişinde universal ve uniform bir sistem bulunmamaktadır. Bu konuda pekçok kargaşa vardır. Dwight Miller ve ekibi uçucu aminlerin tespit edildiği sistemi ambalajlara uyarlamak için çalışma yapmışlardır. Gıda Kalite indikatörleri olarak

adlandırılan ince diskler paketteki amin miktarını tespit etmektedir. Ambalaja yerleştirilmiş çok ince diskler su itici madde içine noktasal olarak kilitlenmiş renkli moleküller ile gıdadaki özellikle balıktaki amin seviyesini ölçmektedir. [3]Ancak değişik gıdalarda oluşan kimyasalların çeşitliliği ve değişik indikatörlere olan ihtiyaç çalışmaların farklı boyutlara taşınmasını gerektirmektedir.

Ambalajlarda kullanılan konvansiyonel bariyer malzemelerinden EVOH ve PA çok iyi oksijen bariyer olmasına rağmen nemi geçirir, alüminyum oksijen ve neme karşı iyi bir bariyerdir ancak katlandığı zaman çatlamalar oluşur. Gıdanın raf ömrünü artırabilmek için yapılan çalışmalarda ancak nanoteknoloji ile somut sonuçlara ulaşabilmektedir. Nanoboyutlu malzemelerle üretilmiş ambalajlar “akıllı ambalajlar” olarak da tanımlanmaktadır. Plastik veya film içinde disperse edilen nanoparçacıklar oksijen, karbondioksit ve nemin gıdaya geçmesini önleyecek önemli bir bariyer oluştururlar. Bu amaçla kullanılan nanokil aynı zamanda malzemenin hafif, yırtılmaz ve yüksek ısı dirençli olmasını sağlar. Örneğin nanoboyuttaki çok az miktardaki kil parçacıklarının yüzeyi polimer ile sarıldığı zaman oksijen ve neme karşı kuvvetli bariyer özellik, yüksek ısı direnç özelliğine sahip olur. Bu yeni teknoloji hafif, koku ve hava geçirmeyen uzun süre tazeliğin korunduğu gıda ambalajlarının gelişimini sağlamıştır.

Nanocor firması nanokompozit teknolojisi ile 6 aylık raf ömrü olan plastik şişeler geliştirdi. Yapılmakta olan çalışmalar ile hedef süreyi 18 aya çıkarmaktır. Nanokompozit ile oluşturulan network ile oksijenin film içindeki transferini minimuma indirir. Honeywell ve Mitsubishi Gas Chemical Şirketi bu Nylon 6 ile oluşturulan nanokompozit kaplamalı PET şişeleri kullanmaya başlamıştır. Daha hafif, güçlü, tekrar kullanılabilen ambalajların önümüzdeki 20 yıllık dönemde şişe ve metal ambalaj sektörünün yerini alması beklenmektedir.

Inmat Innovative Materials Şirketi de bu kapsamda nanoteknolojik bariyer kaplamalar geliştirmiştir.[4]. Avrupa Birliğinin desteklediği SUSTAINPACK projesinde bariyer olarak nanokillerin kullanımını yanında, nano selulozik fibrillerde kullanılmıştır.

5.Çerçeve programındaki BIOPACK projesinde nanokillerin bariyer özelliklerinin polilaktik filmlerle modifiye edilmesi incelenmiştir. Antimikrobiyellerin polilaktik filmler içerisine nanoboyutta enkapsulasyonunu gerçekleştirmiştir.[5]

Diğer yandan ambalaj sektöründe hızla büyümekte olan UV/EB kurutmalı sistemler laminasyonun yerini alabileceklerdir. Bu kapsamda DYO laboratuvarlarında UV kürlendirmeli metal-mineral nanokompozitler geliştirilmektedir. Çizilme direnci çok yüksek UV kaplamamalar organik uçucu içermemesi, bir kaç saniyede kürlenmenin sağlanması, kesilme ve nakliyyeye hazır olması ve prosesin basit olması nedeni ile pek çok avantaj getirmektedir. Sıvı ve film laminasyonlarında ısı ile kürlendirme ve kesilmeye hazır olma zamanı maliyet getirmektedir. UV kaplama ve

laminyasyon (sıvı ve film) dijital ve konvansiyonel mürekkep baskı sisteminin alternatif kaplamalarıdır. Ancak finisyon operasyonlarında UV veya EB (Elektron ışını) kürlendirmeli sistemler gelecekte çoğunluklu kullanılacaktır. Farklı laminyasyon sistemlerinin karşılaştırması Şekil 1 'de verilmektedir. FDA polimerlerin kürlendirme sistemleri ile kısıtlama getirmez, dolayısı ile UV/EB kurutma ile ilgili kısıtlama yoktur. Ancak kullanılan organiklerin kürlenme sonrası gıdaya geçişinin olmaması gerekir. Kaplama öncesi bariyer film uygulaması emniyetlidir. Ayrıca koku istenmeyen özelliktir. Reçine üreticileri gıda ambalajları için özel reçineler geliştirmektedir. Global boyutta 30 dan fazla firma "UV and EB Food Pack Alliance " adı altında toplanarak FDA ile periyodik toplantılar yapmaktadır. Gıda ile direkt temas durumunda yapılacak testleri ve kuralları oluşturulmak için çalışmalar yapmaktadırlar. [6]

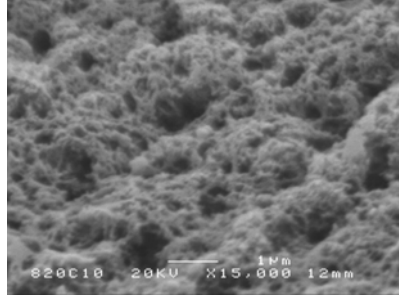
Kaplama karakteristiklerinin karşılaştırılması							
Kaplama Tipi	Parlaklık	Çizilme Direnci	Sararma	Metalik Mürekkep	Baskı Kesme	Foil Stamping	
Vernik	Düşük	Kötü	Evet	Evet	Evet Sonra	Önce	
Su esaslı	İyi	İyi	Hayır	Evet	Hayır Sonra	Önce	
UV	Çok yüksek	Çok iyi	Biraz	Evet astarlı	Hayır Sonra	Önce	
Film Laminyasyonu							
Polipropilen	Çok yüksek	Orta	Hayır	Evet	Hayır Sonra	Hayır	
Naylon	Çok yüksek	Orta	Hayır	Evet	Hayır Sonra	Hayır	
PET	Çok yüksek	Kötü	Hayır	Evet	Evet Sonra	Evet	

Şekil 1 . Farklı kaplamaların karakteristik özellikleri

METOD

Kil bazlı nanokompozitler : Killer doğal minerallerden oluşmaktadır. Yapısı ve saflığı kompozitin performansını belirler. Nanokompozitler için kullanılan killer genellikle alüminyum silikat içermektedir. Levhalar halinde üst üste konumlanmış yapısında silica SiO₂ tetrahedra alumina AlO₆ oktahedraya bağlıdır.Oran 2.:1 dir. Smektit kil aynı zamanda montmorillonit olarak da isimlendirilir. Kil plakalarının kalınlıkları yaklaşık 1 nm dir. Plakaların büyüklükleri ise 100 ile 1500 nm arasında değişir. Plakalar arasındaki mesafe kilin fonksiyonunu belirler. Bu mesafeyi oluşturacak organik bağları polimerler ile oluşturabilmek için kilin hidrofilik yapıdan organofilik yapıya geçmesi gerekir. Bu da

gel mekanizması ile nanoboyutta kullanılan mineral ve metal oksitlerin karışımı ya da yalnız kullanılması ile hazırlanmıştır. Bariyer özellikleri ve yüksek çizilme dirençleri sağlanarak plastik filmlerdeki prosesi basitleştirerek hızlandırmak aynı zamanda yüksek solvent ve çizilme direnci ile mevcut olmayan üstün özellikler kazanmak hedeflenmektedir. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen filmin 3 boyutlu organo-metalik matriks oluşturulmuştur.



Şekil 3 ; DYU UV nanokompozit SEM fotoğrafı

Çizilme direncinin steel-wool testi ile mevcut kaplamalara göre üstün olduğu ve aşınma (scotchbrite 'lı çekiç testi 25 kez) ve alkol direncinin de üstün olduğu gözlenmiştir. Ancak konvansiyonel mürekkepler üzerinde hafif sarı renkte olması nedeni ile çalışmalar sürmektedir. Epoksi, uretan ve polyster akrilatların, değişik monomerler kullanılarak performans üzerine etkileri incelenmektedir. Nano UV vernik ile OPP laminasyon çizilme dirençleri karşılaştırılmıştır. Çekiç üzerine yapıştırılan scotchbrite ile 50 kez çizme (25 kez ileri/geri) sonrası OPP filmde %60 oranında parlaklık kaybı görülürken UV nanokompozitte %9 oranında parlaklık kaybı görülmüştür.

SONUÇ

Nanoteknolojik bariyer film ve kaplamalar sert ve elastik ambalaj sektöründe önemli avantajlar sağlamaktadır. Organik filmlerin nem ve oksijen geçirgenliklerini minimum değerlere düşürmektedir. Hafif filmler sevkiyat ve proseste önemli avantajlar getirmektedir. Nanokompozit filmlerin tekrar üretilebilirliği bir diğer önemli avantajdır. Bariyer amaçlı kullanılan nano selülozik fibriller, nanokil ve silikalar en yaygın araştırma ve geliştirme malzemeleridir.

KAYNAKÇA

- 1] P234R Polymer Nanocomposites Report, Business Communications Company, March 2004
- 2] GB 291 Nanofilms; Markets and Technologies Report, Business Communications Company, August 2004
- 3] Carol Lewis , U.S. Food and Drug Administration, FDA Consumer Magazine, September-October 2002
- 4] Nanolok Technology for High Barrier Applications, PIRA The future of Nanomaterials Conference 2005
- 5] David Plackett, Danish Polymer Center,The Future of Nanomaterials, London,2005
- 6] Food Contact Alliance Meeting Minutes Summary, September 26,2005