35062.22

ÖZET

GÜNEŞ IŞIĞINDAN ETKİLENEBİLECEK TÜM GIDA MADDELERİNİN IŞIĞA KARŞI KORUNMASINDA HİDROKSİAPATİT KATKILI POLİETİLEN TERAFİTALAT İÇEREN BİR KOMPOZİT AMBALAJ MALZEMESİ

Buluş, süt ve süt ürünlerinin ile meyve suları gibi güneş ışığından etkilenebilecek tüm gıda maddelerinin ambalajlanmasında hidroksiapatit katkılı polietilen terafitalat kullanılan bir kompozit ambalaj ürünü ile ilgilidir. Buluşun amacı, süt ve süt ürünlerinin ambalajlanmasında, alüminyum iç kaplamalı karton ambalaj yapısından ileri gelebilen, içerisindeki gıda ürününe alüminyum migrasyonu şeklinde insan sağlığı için zararlı olan geleneksel uygulamalardan farklı olarak toksik olmayan ve aynı zamanda gıda güvenliği konusunda çok rahatlıkla kullanılabilecek bir ambalaj malzemesinin elde edilmesidir.

İSTEMLER

1. Süt ve süt ürünleri, meyve suları gibi güneş ışığından etkilenebilecek tüm gıda maddelerinin ambalajlanması için kullanılan ve hidrosiapatit (HAp) ve polietilen tereftalat (PET) içeren bir kompozit ambalaj malzemesi.

2. Viskozite değeri 0,84±0,02 dl/g ve AA içeriği en fazla 1 ppm olan PET içeren İstem 1'deki gibi bir kompozit ambalaj malzemesi.

3. PET içerisine %1'den daha fazla miktarda toz olarak ilave edilen HAp içeren İstem 1'deki gibi bir kompozit ambalaj malzemesi.

4. Yukarıdaki istemlerden herhangi birindeki gibi bir kompozit ambalaj malzemesinden şişe veya film formunda ambalaj malzemesinin üretim yöntemi olup,
   - PET granüllerin bir çift burgulu ekstrüdere beslenmesi önce bünyesindeki nemi uzaklaştırmak amacıyla PET granüller 110°C'de 12 saat etüvde kurutulması,
   - Kurutulan PET granüller ve HAp, 150 devir/dakika vida hızına sahip ekstrüdere beslenmesi,
   - %1'den fazla olmak şartıyla HAp katkılanarak harmanlanan PET/HAp kompozitlerin granül halinde ekstrüderden alınması,
   - PET/HAp granüller, enjeksiyon kalıplamadan önce tekrar 12 saat boyunca 80°C'de kurutulması,
   - Homojen bir karışım elde edebilmek için granüllerin iyice karıştırılması,
   - Preform üretimi için kompozit karışımların dikey enjeksiyon cihazı kullanılarak preform kalıp içine enjekte edilmesi,
   - Bir Gerdirme-Şişirme-Kalıplama Yöntemi (SBM) makinesi ile preforma, içinde değişik pozisyonlara monte edilmiş 8 adet IR lambalar vasıtasıyla bir ısıtma fırınında ısıtma uygulanması,

- Basıncın 0.5 saniye boyunca 0.9 bar'da tutulması ve daha sonra 2 saniye aralıklarla 25 bar'a kadar kademeli olarak arttırılması ve son olarak 2 saniye boyunca aynı basınçta tutulması,
- Preformlar yeniden ısıtma fırınından alındıktan hemen sonra bir gerdirme ve şişirme işlemine tabi tutulması,
- Nihai ürün olan şişe veya film formunda bir kompozit ambalaj malzemesinin elde edilmesi adımlarını içermektedir.

35062.22

TARİFNAME

GÜNEŞ IŞIĞINDAN ETKİLENEBİLECEK TÜM GIDA MADDELERİNİN IŞIĞA KARŞI KORUNMASINDA HİDROKSİAPATİT KATKILI POLİETİLEN TEREFİTALAT İÇEREN BİR KOMPOZİT AMBALAJ MALZEMESİ

Teknik Alan

Buluş, süt ve süt ürünleri ile meyve suları gibi güneş ışığından etkilenebilecek tüm gıda maddelerinin ambalajlanmasında hidroksiapatit katkılı polietilen terafitalat kullanılan bir kompozit ambalaj ürünü ile ilgilidir.

Önceki Teknik

Dünya üzerinde her yıl litrelerce süt, süt ürünü ve meyve suyu gibi sıvı gıda ürünleri tüketilmekte olup, bunların önemli bir kısmının güneş ışınlarından olumsuz etkilenmesini önlemek ve ambalaj malzemesi maliyetini azaltmak adına bünyesinde alüminyum katmanının da yer aldığı çeşitli karton kutular ile ambalajlanmaktadır. 1960'lı yılların sonlarına doğru içecek kutuları alüminyumdan yapılmaya başlanmış olup, özellikle alüminyumun geri dönüşümü olarak kullanımını arttırmıştır. Ancak içerecek kutularında yer alan alüminyum insanlar için toksik metal olarak kabul edilen bir elementtir. Bu anlamda, tekniğin bilinen durumunda çeşitli araştırmalar gerçekleştirilmiş ve süt ve süt ürünlerindeki alüminyum konsantrasyonlarını belirlemek, süt ve süt ürünleri tüketimi yoluyla alüminyum alımını tahmin etmek ve işleme ve saklama sırasında alüminyumun kaplardan süt ürünlerine sızabilirliğini (migrasyonunu) konu alan araştırmalar yürütülmüştür **[1]**.

Tekniğin bilinen durumunda güneş ışığından olumsuz etkilenen süt ve süt ürünlerinin ambalajlanmasında alüminyum iç kaplamaya sahip karton ve PS (PoliStiren) malzemeler kullanılmaktadır. Halihazırda kullanılan bu alüminyum kaplamalı karton ambalajlar sakladığı ürünü güneş ışığından korumaktadır, ancak bu ambalajlarda insan sağlığına zararlı olabilecek alüminyum elementinin

migrasyonu, içerisindeki ürüne alüminyum elementinin geçişi söz konusu olabilmektedir. Ayrıca, üretim yöntemi açısından PET şişe üretimine kıyasla hem daha maliyetli hem de geri dönüşüm maliyeti daha yüksektir.

Diğer taraftan; PET malzemenin mekanik dayanımının yüksek ve nem, oksijen ve karbondioksit geçirgenliğinin düşük olması nedeniyle PET gıda ambalaj uygulamalarında yaygın olarak tercih edilmektedir. Çeşitli içeceklerin ambalajlanmasında kullanılan PET malzemesi enjeksiyon yöntemiyle önce preform sonra şişirme kalıplama yöntemi olmak üzere iki aşamada şişe haline getirilir. Enjeksiyon aşamasında PET 260-280°C sıcaklık aralığında eritilir ve bir vida yardımıyla preform kalıp içerisine sıkıştırılır. Şişirme kalıplama prosesinde ise hem gerdirme çubuğu hem de hava yardımıyla şişe kalıbı içerisine şişirilir **[2].** Her iki proseste PET malzemesi hem mekanik etkilerden hem de termal etkilerden dolayı kimyasal bozunmaya uğrar ve insan sağlığı için zararlı kimyasallar açığa çıkarır.

Hidroksi apatit, asitler hariç organik ve inorganik çözücülere karşı dayanıklıdır. Doğal ve sentetik olarak elde edilebilen hidroksi apatit'in biyomalzeme özelliğinden dolayı ambalaj malzeme içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmasının insan sağlığına zararı olmayacaktır **[3].**

Buluşun Kısa Açıklaması

Buluşun amacı, süt ve süt ürünlerinin ambalajlanmasında insan sağlığı için zararlı olmayan ve aynı zamanda gıda güvenliği konusunda çok rahatlıkla kullanılabilecek bir ambalaj malzemesi elde edilmesidir.

Buluşun diğer amacı, geleneksel alüminyum iç kaplamalı karton ambalaj yapısından ileri gelebilen, içerisindeki gıda ürününe alüminyum migrasyonu olasılığının ortadan kaldırılmasıdır.

Buluşun amaçlarından bir diğeri de %100 ışık geçirgenliğine sahip PET malzemenin hidroksiapatit katkısı ile üzerine gelen ışığın önemli bir kısmını soğurarak ışık geçirgenliğinin azaltılmasıdır. Bu sayede PET malzemenin kimyasal bozunması sonucu insan sağlığını tehdit eden migrasyon azaltılabilecektir.

Buluşun Ayrıntılı Açıklaması

Bu buluşun amacına ulaşmak için gerçekleştirilen "**Güneş Işığından Etkilenebilecek Tüm Gıda Maddelerinin Işığa Karşı Korunmasında Hidroksiapatit Katkılı Polietilen Terafitalat İçeren Bir Kompozit Ambalaj Malzemesi**" ekli şekillerde gösterilmiş olup; bu şekillerden:

Şekil 1 – Buluş kapsamında geliştirilen hidroksiapatit katkılı polietilen terafitalat kullanılan bir ambalaj ürünü ile elde edilen bir şişenin (175 cc) preform yapısının yandan ve perspektif görünümüdür.

Şekil 2 – Şekil 1 üzerinde gösterilen preform üzerinden elde edilen bir şişenin (175 cc) yandan gösterimidir.

Şekil 3 – Gerdirme-şişirme-kalıplama yöntemi (SBM) proses parametrelerinin grafiksel gösterimidir.

Şekil 4 – Preform sıcaklık profilinin fotoğrafik gösterimidir.

Şekil 5 – Saf PET ve buluş kapsamında deneysel geliştirilen PET/HAP kompozitlerinin UV geçirgenlik spektrumlarının grafiksel gösterimidir.

Buluş, süt ve süt ürünleri, meyve suları gibi güneş ışığından etkilenebilecek tüm gıda maddelerinin ambalajlanması için kullanılan ve hidrosiapatit (trikalsiyum fosfat ($Ca_5(PO_4)_3OH$); kemik tozu; HAp) ve polietilen tereftalat (PET) içeren bir kompozit ambalaj malzemesidir. Buluş kapsamında PET/Hidroksiapatit şişe üretiminde, viskozite değeri 0,84±0,02 dl/g ve AA içeriği en fazla 1 ppm olan PET ile birlikte PET içerisine %1'den daha fazla miktarda HAp toz olarak ilave edilerek kullanılmaktadır. İlk olarak herhangi bir çift burgulu ekstrüder yardımıyla

PET/Hidroksiapatit kompozit hazırlanmakta, ardından enjeksiyon kalıplama ya da ekstrüzyon film çekme yöntemiyle kullanılacağı teknik alana göre şişe veya film şeklinde ambalaj malzemesi üretilebilmektedir.

Buluş kapsamında geliştirilen ambalaj malzemesi, geleneksel uygulamalardan farklı olarak içerisinde barındırdığı gıda ürününe migrasyona sebep olabilecek ve insan sağlığı için tehdit oluşturabilecek herhangi bir kimyasal içermemektedir. Tamamen biyouyumlu olan buluş konusu ambalaj malzemesi, mevcuttakilere kıyasla daha basit bir üretim yöntemi ve ilave ekipman gerekmeksizin nihai ürün elde edilebilmektedir.

Buluş konusu ambalaj malzemesi, hidroksi apatit (HAp) katkılı PET matrisli kompozit bir malzemedir. Bilindiği üzere PET hem mekanik hem de bariyer özellik açısından iyi bir malzemedir. Ancak ışık geçirgenliği %100 olduğundan süt ve süt ürünleri gibi güneş ışığından olumsuz etkilenen gıda ürünlerinin ambalajlanmasında tercih edilmez. Bu dezavantajı bertaraf etmek amacıyla ışık geçirgenliği çok az olan inorganik katkı olarak buluş kapsamında biyouyumlu hidroksi apatit (HAp) kullanılmaktadır. HAp üzerine gelen ışığın büyük bir kısmını absorbe eder ve molekül için ısı enerjisine dönüştürür ve bu şekilde ışık geçirgenliği büyük ölçüde azaltılmış olur. Hidroksi apatitin (HAp), buluşun geliştirilmesi sürecinde yapılan araştırmalarda, hem ışık absrobans, hem de ışık yayma özellikleri görünür bölgede nerdeyse sıfıra yakın olduğu saptanmıştır (Şekil 5). Bu doğrultuda, ışık geçirgenliği teknik faydasının da kullanılmasıyla, HAp'ın katkı miktarına bağlı olarak nihai ürünün ışık geçirgenliği sıfıra indirilebilmektedir. Buluş konusu HAp katkılı PET ambalaj malzemesi gıda sektöründe özellikle karton ambalaj yerine ikame edilebilecek ve tercih edilebilecek bir malzemedir.

Buluş kapsamında yukarıda açıklanan özelliklerdeki bir kompozit ambalaj malzemesinden şişe veya film formunda ambalaj malzemesinin üretim yöntemi,

- PET granüllerin bir çift burgulu ekstrüdere beslenmesi önce bünyesindeki nemi uzaklaştırmak amacıyla PET granüller 110°C'de 12 saat etüvde kurutulması,
- Kurutulan PET granüller ve HAp, 150 devir/dakika vida hızına sahip ekstrüdere beslenmesi,
- %1'den fazla olmak şartıyla HAp katkılanarak harmanlanan PET/HAp kompozitlerin granül halinde ekstrüderden alınması,
- PET/HAp granüller, enjeksiyon kalıplamadan önce tekrar 12 saat boyunca 80°C'de kurutulması,
- Homojen bir karışım elde edebilmek için granüllerin iyice karıştırılması,
- Preform üretimi için kompozit karışımların dikey enjeksiyon cihazı kullanılarak preform kalıp içine enjekte edilmesi,
- Bir Gerdirme-Şişirme-Kalıplama Yöntemi (SBM) makinesi ile preforma, içinde değişik pozisyonlara monte edilmiş 8 adet IR lambalar vasıtasıyla bir ısıtma fırınında ısıtma uygulanması,
- Basıncın 0.5 saniye boyunca 0.9 bar'da tutulması ve daha sonra 2 saniye aralıklarla 25 bar'a kadar kademeli olarak arttırılması ve son olarak 2 saniye boyunca aynı basınçta tutulması,
- Preformlar yeniden ısıtma fırınından alındıktan hemen sonra bir gerdirme ve şişirme işlemine tabi tutulması,
- Nihai ürün olan şişe veya film formunda bir kompozit ambalaj malzemesinin elde edilmesi adımlarını içermektedir.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Ekstrüder prosesi ile PET/HAp kompozitlerin üretimi;

1. Ekstrüder prosesi ile PET/HAp kompozitlerinin üretimi
2. Enjeksiyon prosesi ile preform üretimi

3. Gerdirme-şişirme-kalıplama yöntemi (SBM) ile şişe üretimi

Olmak üzere üç aşamada gerçekleştirilmiştir.

1. Ekstrüder Prosesi ile PET/HAp kompozitlerinin Üretimi

PET/Hidroksiapatit (HAp) kompozit malzemeleri aynı yönde dönen çift vidalı ekstrüder (vida çapı D=16 mm, vida boy/çap oranı (L/D)=40) (Gülnar/Türkiye) kullanılarak ergiyik harmanlama metodu ile üretilmiştir. Tablo 1'de ekstrüder ve diğer proses parametreleri verilmiştir. PET granüller ekstrüdere beslenmeden önce bünyesindeki nemi uzaklaştırmak amacıyla PET granüller 110 °C'de 12 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan PET granüller ve HAp, 150 devir/dakika vida hızına sahip ekstrüdere beslenmiştir. Ekstrüder cihazındaki altı bölgenin (beslemeden kalıp çıkışına doğru) sıcaklıkları sırası ile 75 °C, 230 °C, 235 °C, 240 °C, 235 °C ve 230 °C şeklinde ayarlanmıştır. %1'den fazla olmak şartıyla HAp katkılanarak harmanlanan PET/HAp kompozitler granül halinde ekstrüderden alınmıştır.

Tablo 1. Enjeksiyon kalıplama makinesi proses parametreleri

VİDA	
Çapı (mm)	20
Vida Hızı (rpm)	50-100
Meme Çapı (mm)	2
KOVAN SICAKLIĞI (°C)	
Orta	280
Arka	275
Meme	260
ENJEKSİYON BASINCI	
Birincil (MPa)	6
Enjeksiyon Hızı (g/s)	6
Çekim Hacmi (m^3)	$1.5\ 10^{-6}$
ÜFLEME GENİŞLEME KALIPLAMA	

Soğuk Preform Sıcaklığı (°C)	15
Ön Darbe (MPa)	0.09
Son Darbe (MPa)	1.5
Germe Çubuğu Hızı (m/s)	0.75
Germe Çubuğu Dış Çapı (mm)	12

2. Enjeksiyon Prosesi İle Preform Üretimi:

PET/HAp granüller, enjeksiyon kalıplamadan önce tekrar 12 saat boyunca 80 °C'de kurutulmuş ve homojen bir karışım elde edebilmek için granüller iyice karıştırılmıştır. Preform üretimi için kompozit karışımlar dikey enjeksiyon cihazı (YH-15V, Yuhdak Makine, Taiwan) kullanılarak preform kalıp içine enjekte edilmiştir. Üretilen preform ve şişenin boyutları sırasıyla şekil 1 ve 2'de verilmiştir. Dikey enjeksiyon cihazında kalıp sıcaklığı 15°C, nozul sıcaklıkları sırasıyla 265°C, 270°C, 280°C olarak seçilmiştir. Diğer proses parametreleri Tablo 1'de verilmiştir. Saf PET kullanılarak üretilen preform ağırlığı 9 gr olarak belirlenmiştir.

3. Gerdirme-Şişirme-Kalıplama Yöntemi (SBM) İle Şişe Üretimi:

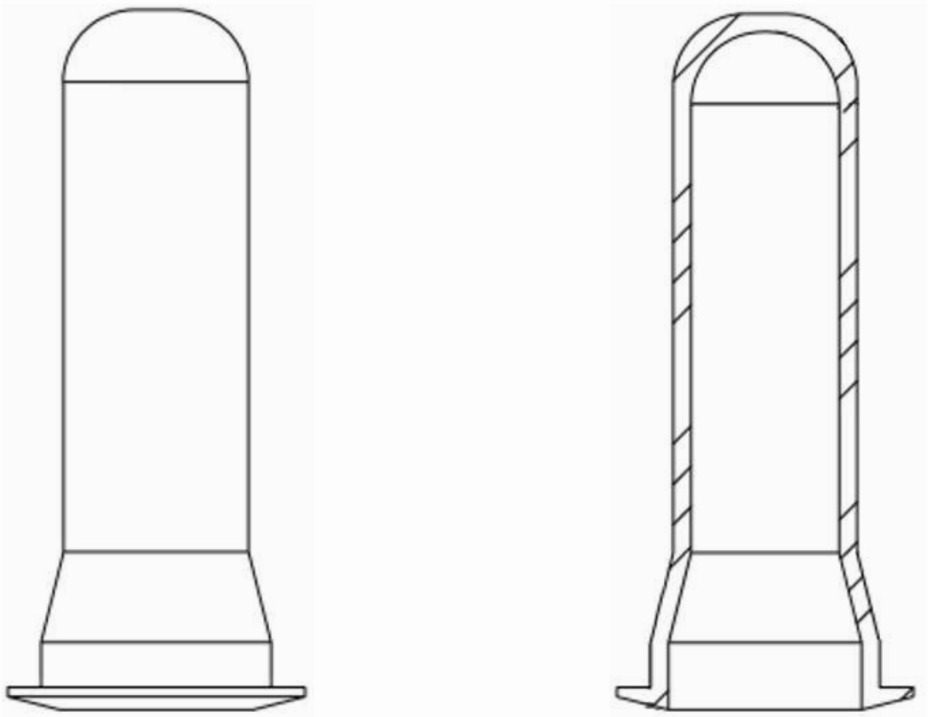
SBM makinesi yarı otomatik ve özel üretimdir. SBM proses parametreleri ve preformun ısıtma fırınından çıktığı andaki preform yüzey sıcaklık profili sırasıyla şekil 3 ve 4'de verilmiştir. Isıtma işlemi fırın içinde değişik pozisyonlara monte edilmiş 8 adet IR lambalar vasıtasıyla sağlanmıştır. Preform boyunca sıcaklık 30-35 °C aralığındadır. Diğer bütün proses parametreleri sabit tutulmuştur. Basınç 0.5 saniye boyunca 0.9 bar'da tutuldu, daha sonra 2 saniye aralıklarla 25 bar'a kadar kademeli olarak arttırıldı ve son olarak 2 saniye boyunca aynı basınçta tutuldu. Gerdirme çubuğu hızı 0.75 m/s olarak alındı ve 0.375 saniyede şişe tabanına ulaştı. Preformlar yeniden ısıtma fırınından alındıktan hemen sonra bir gerdirme ve şişirme işlemine tabi tutuldu. Şişirme işlemi sırasında kalıp sıcaklığı 20 °C, kalıpta kalma süresi ise 2 saniye olarak belirlendi.

KAYNAKLAR

[1]. Meshref, A., ve ark.: "Aluminium Content in Milk and Milk Products and its Leachability from Dairy Utensils"; Eylül 2015; International Journal of Dairy Science 10(5):236-242; DOI: 10.3923/ijds.2015.236.242.

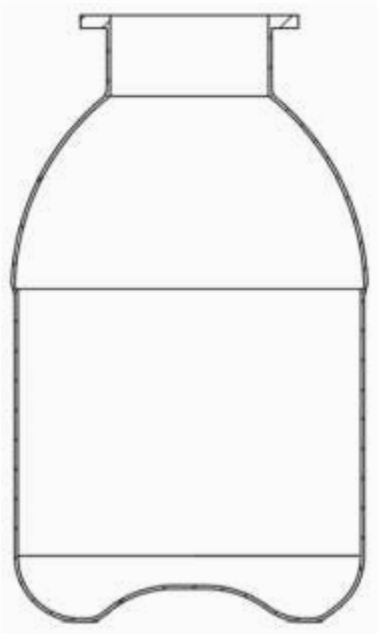
[2]. Demirel, Bilal. "Optimisation of mould surface temperature and bottle residence time in mould for the carbonated soft drink PET containers." Polymer Testing 60 (2017): 220-228.

[3]. Wang, M., Bonfield, W., 2001. Chemically coupled hydroxyapatite–polyethylene composites: structure and properties. Biomaterials 22, 1311–1320.

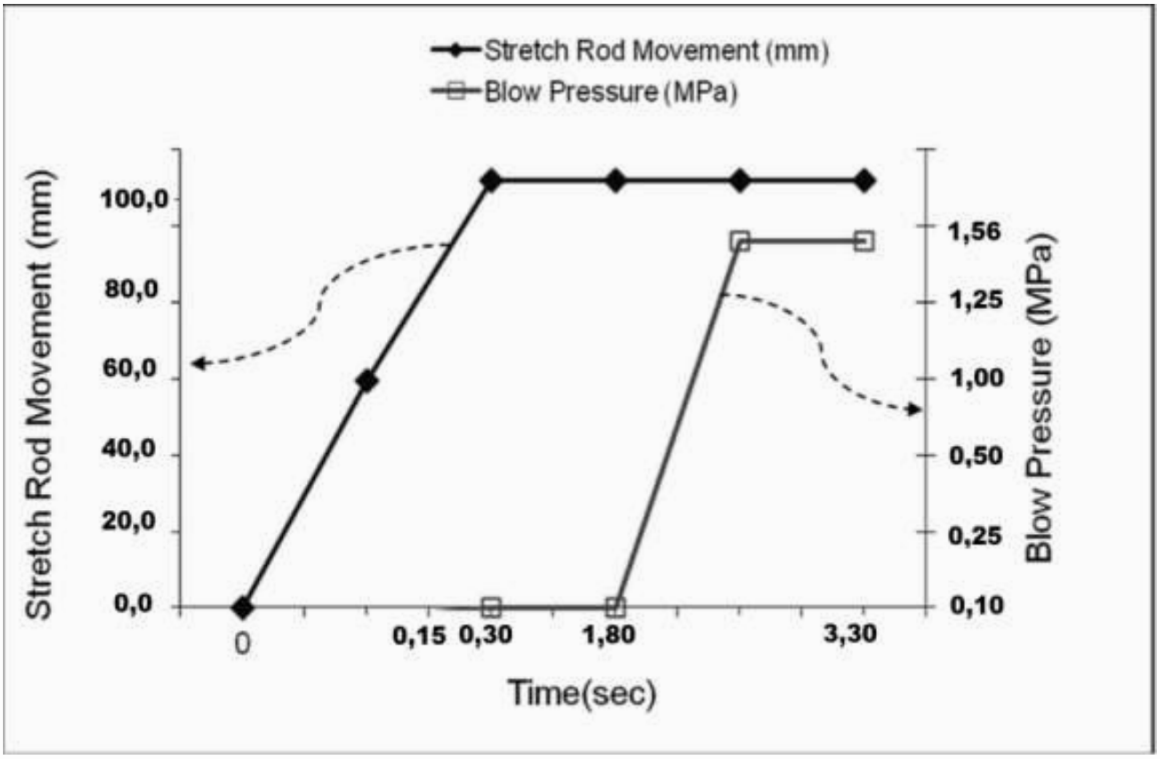


(a) (b)

Şekil 1



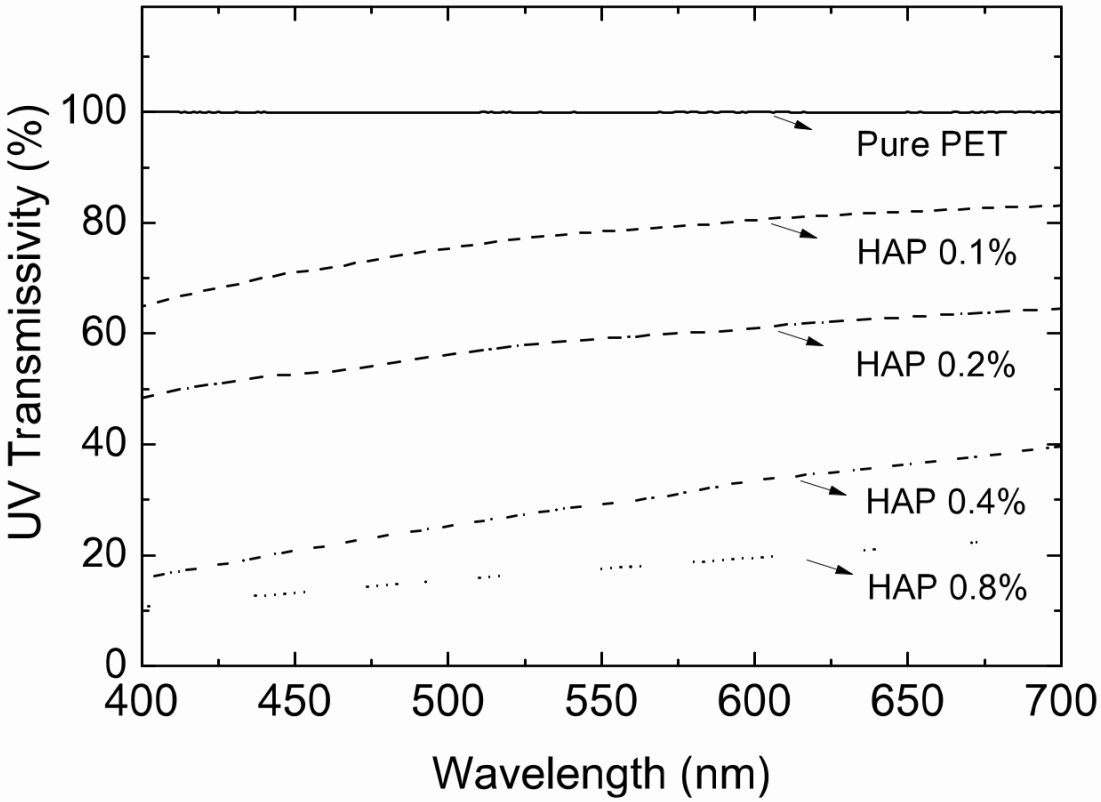
Şekil 2



Şekil 3



Şekil 4


UV Transmissivity (%)
100
80
60
40
20
0
400
450
500
550
600
650
700
Wavelength (nm)
Pure PET
HAP 0.1%
HAP 0.2%
HAP 0.4%
HAP 0.8%

Şekil 5