

1. GİRİŞ

Plastikler; ısı yada basınç etkisiyle yumuşatılıp, kalıba dökme, haddeleme gibi çeşitli yöntemlerle biçimlendirilebilen ve bu biçimlerini soğuyunca da koruyabilen, yapay yada doğal, çoğunlukla organik özdeklendirir.

Polimerlerden oluşan plastikler, polimerlerin farklı kimyasal yapılarından dolayı farklı fiziksel özellikler gösterirler ve sınıflandırılırlar. Genelde işleme şekillerine göre; Termoplastikler (ısıyla yumuşar) ve Termoset (ısıyla sertleşir) plastikler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Termoplastikler; ısı ve basınç altında plastik özelliklerini daima korurlar. Isı ile erimeden yumuşatılıp kolayca biçimlendirilebilirler ve soğuduklarında biçimlerini koruyarak sertleşirler.

Termosetler ise, ısı ve basınç uygulandığında kimyasal bir tepkime gerçekleşir, yan yana olan polimer zincirleri birbirine çapraz biçimde bağlanarak, yeniden biçimlendirilmesi olanaksız, katı bir ağ oluştururlar.

Plastiklerde ısı işlemlere karşı dayanıklılık çok önemlidir. Genellikle termoplastikler kendi ağırlıkları altında 65-120°C ve bazı türlerde 260°C gibi yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Termosetler daha sert ve ısı işlemlere daha dayanıklıdır. Bir çoğu 150-230°C arasındaki sıcaklık etkisine devamlı bırakılabilirler. Bazı özel türler 260°C'ye kadar dayanabilir.

Plastiklerin ortak özellikleri, belirli bir sıcaklık derecesinde şekil verilebilmeleridir. Büyük molekül yapıları sentetik materyaller olan plastikler; hafiflikleri, saydam oluşları, gaz ve nem geçirgenliklerinin düşük olması, haşerelere karşı dayanıklı olmaları, kimyasal ve atmosferik etkilerden zarar görmemeleri ve hermetik olarak kapatılabilirlikleri gibi özellikleri nedeniyle ambalajlamada geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır. Ambalajlamada kullanılan plastikler, film ve kaplar şeklinde gruplandırılabilir. Filmler daha çok poşet, torba, çanta, vs. olarak kullanılırken, kaplar tepsi, kavanoz, şişe, kova, tüp, bidon şeklinde biçimlendirilerek kullanılmaktadır.

2. AMBALAJLAMADA KULLANILAN BAŞLICA PLASTİKLER VE ÖZELLİKLERİ

Bilindiği gibi, ham petrol rafinerilerde çeşitli işlemlere tabi tutularak akaryakıt denilen hidrokarbon karışımları türlerine ayrılır. Ayrılan bu maddelerden birisi de "Nafta" dır. Nafta'nın değişik yöntemlerle Petrokimya Komplekslerinde işlenmesi ile Etilen, Propilen, Propan, Bütan ve Bütadien elde edilir. Bu ürünlerden de gerekli polimerizasyonlar yapılarak "Granül", "Toz" ve "Cips" halinde bulunan çeşitli plastikler elde edilir.

2.1. Polietilen

2.2. Alçak Yoğunluklu Polietilen (LDPE; 0,91-0,925 g / cm³)

Genelde renksiz, yarı saydam, esnek, kokusuz, tatsız bir plastik olan LDPE'nin kolaylıkla ısıl yapışması en üstün özelliklerinden birisi olup yaklaşık 120°C'de yapıştırılabilmektedir. Bu özelliği nedeniyle kaplamalarda, ısıl yolla birbirine yapışmayan iki tabakayı birbirine bağlamak için ara tabaka olarak yaygın ölçüde kullanılır. Ayrıca saydam ve yırtılmaya dirençli olması, su buharı geçirgenliğinin azlığı ve düşük derecelerde esnekliklerini önemli ölçüde korumaları gibi olumlu özelliklere de sahiptir. Ancak, aroma, CO₂ ve O₂ geçirgenlikleri birçok ürün için yüksektir. Oksijen geçirgenliği yüksek olduğu için, özellikle oksidasyona duyarlı gıdaların ambalajlanmasına ve genelde vakum ambalajlamaya uygun değildir. Ayrıca yağa direnci de azdır.

LDPE son derece önemli bir kaplama ve laminasyon malzemesidir. Laminasyonlardaki kalınlığı, vakum ve koruyucu gazla ambalajlamada en az 40 µm, sıvı ve kıvamlı gıdaların ambalajlanmasında ise en az 60 µm olmalıdır. Isıl uygulamalarla üstün büzüşme özelliği gösteren ve bu nedenle mükemmel bir shrink ambalaj malzemesi olarak yararlanılan LDPE, konserve kutuları, şişeler gibi orta ağırlıktaki malların shrink tekniği ile paketlenmesinde 30-60 µm, daha ağır ürünlerle paket ambalajlamalarda ise 80-200 µm kalınlıklarda kullanılırlar.

Gıdaların ambalajlanmasında yaygın bir kullanım yeri olan LDPE; ekmek, tavuk ve benzeri kanatlılar dahil dondurulmuş gıdalar, yağsız süt tozu, sosis ve çeşitli et mamullerinin ambalajlanmasında kullanılır.

Ekmek ambalajı olarak yararlanılacak polietilen filmin, ekmek nemini geçirmesi gerektiği için (aksi halde ekmek kabuğunun yumuşaması ve küflenme riski vardır) 25 µm kalınlıkta olması yeterlidir.

LDPE hem ucuz hem de düşük sıcaklık derecelerine (-60, +90°C) dayanıklı olduğu için, dondurulmuş meyve ve sebzelerin ambalajlanmasında doğrudan, buna karşın kanatlıların ambalajlanmasında "don yanığı" tehlikesini önleyebilmek amacıyla shrink ambalaj şeklinde kullanılabilir.

Süt tozu ambalajlanmasında iç ambalaj olarak LDPE torba ve poşetlerden, dış ambalaj olarak ise üzeri selofan kaplı karton kutudan yararlanır.

Soyulmuş patateslerin SO₂ ile korunmalarının söz konusu olduğu durumlarda LDPE kullanılabilir. Ancak bu durumda film kalınlığının 50 µm olması ve depolama süresinin 3 günü geçmemesi gerekmektedir.

LDPE ülkemizde Petkim Petrokimya A. Ş. Tarafından "Petilen F₂-12 (film polimeri)" ve "Petilen G-03-5 (genel amaç polimeri)" ticari adlarıyla tanımlanmaktadır.

Her türlü paket, torba, çanta yapımında ve gıda ambalajında kullanılan Petilen F₂-12 'den film ve torba yapımı ülkemizde çok yaygındır. Dayanıklı gıdaların çoğunluğu, örneğin makarna, un, baklagiller, şeker, tuz, kuru üzüm uzun süreler için; taze

meyveler, et, peynir, yağ ve süt ise kısa süreler için Petilen F₂-12' den elde edilen plastik film veya torba içinde korunurlar.

Alçak yoğunluklu polietilenin diğer bir türü olan Petilen G-03-5 ise, özellikle gıdaların dış ambalajlanmalarında, yani shrink film olarak şarap, bira, kola, şişe suyu vb. gibi koli ve paket ambalajlarında kullanılmaktadır. Bu tür filmler, 160-170°C civarındaki bir tünelden ambalajlanacak madde ile birlikte gevşek sarılmış durumda geçirildiğinde, enine ve boyuna büzülür ve maddeyi iyice sarar. Tünelden geçirme süresi çok kısa olduğu için, gıdalar sıcaklıktan etkilenmemektedir.

2.3. Yüksek Yoğunluklu Polietilen (HDPE; 0,935-0,965 g/cm³)

Alçak yoğunluklu polietilene göre daha sert ve dayanıklıdır. Su buharı ve gaz geçirgenliği de alçak yoğunluklu polietilene oranla 2-3 kat daha düşüktür. Koku geçirmezlik özelliği de oldukça yüksektir.

Yüksek yoğunluklu polietilenin yumuşama sıcaklığı suyun kaynama noktasından daha yüksek olduğu için (130°C), ambalajı ile birlikte buharda sterilize edilen ürünler için kullanılabilir. Yüksek yumuşama sıcaklığı ve oldukça iyi geçirmezlik özellikleri nedeniyle, ambalajı içinde pişirilecek çeşitli hazır gıdalar için pişirme torbası olarak yararlanılabilir.

Isıl yapışma sıcaklığı 135-150°C, kullanım sıcaklıkları -50, +100°C arasında olan HDPE ayrıca; şişe, güğüm, fıçı, depo tankları, şişe kasaları ve palet yapımında da başarılı sonuçlar vermektedir.

Yüksek yoğunluklu polietilenin gıda ambalajlamada kullanılan türleri 3 grup altında toplanabilir. Bunlar; "şişirme", "örgü çuval" ve "film" türleridir. Şişirme türünden dayanıklı, kolay temizlenebilir, hafif ve darbeye dayanıklı kasalar yapılırken örgü çuval türleri ile de patates, soğan ve benzeri gıdaların taşıma ve depolanmaları amacıyla yönelik çuvallar dokunmaktadır.

2.4. Polipropilen (PP; 0,90-0,915 g/cm³)

Yüksek yoğunluklu polietilene göre daha parlak ve durudur. Su buharı ve gaz geçirgenliği değerleri ise HDPE' ininkine yakındır. Yağ geçirmezlik özelliği ve yırtılmalara karşı direnci iyidir. Üretimi sırasında germe işlemi uygulanarak OPP (Oriented polipropilen) elde edilmekte ve böylelikle malzemenin fiziksel özellikleri değiştirilerek, örneğin nem geçirgenliği azaltılabilmektedir. Ayrıca, yüksek sıcaklıklara (130°C'ye kadar) dayanabilmesi, kimyasal ve elektriksel direncinin fazla olması da OPP'yi benzerleri arasında tercih edilir duruma getirmiştir.

Propilen malzemeler; şekerlemeler, kurutulmuş meyveler, kuru yemişler, unlu mamuller, snack gıdalar, kahve, kakaolu ürünler vb'nin ambalajlanmasında başarı ile kullanılmaktadır. Polipropilenden ayrıca oluklu mukavva benzeri içi boşluklu levhalardan yapılmış değişik boyutlu kutu ve kasalarda üretilmektedir. Polipropilen kopolimerlerden şişe imalatı da önemli aşamalar göstermiştir. Bu tür şişelere sıcak dolun yapılabilen ve çeşitli sıvı gıdalar konulabilmektedir. Ayrıca polipropilen levhalardan enjeksiyon, termoform veya şişirme yöntemleriyle yapılan kaplara; reçel, marmelat, hardal, margarin, salça gibi gıdalar ambalajlanmaktadır.

2.5. Polivinil Klorür (PVC; 1,35-1,45 g/cm³)

Polivinil klorür; duyuşal bakımdan nötr, saydam, sert, dayanıklı ve ısı yolla kolaylıkla Őekillendirilebilen yağ ve koku geğirmeyen bir plastiktir. Oksijen geğirgenliği oldukça dūşüktür fakat su buharı geğirgenliği alęak yoğunluklu polietilenden daha yüksektir. Isıl yapışma sıcaklık dereceleri sert tip folyolarda 150°C, yumuşatıcı iğerenlerde ise 120°C dolaylarındadır.

Ekstrüzyon işlemi ile elde edilen PVC filmlerin kullanımında, plastifiye olup olmadığı mutlaka dikkate alınmalıdır. Kalıplama ve haddeden çekme işlemleri sıcaklığında polimerin akış özelliklerini iyileştirmek için katılan plastifiyenlerin gıdaya geğme olasılığı bulunduğu için, gıdaların ambalajlanmasında genellikle plastifiye edilmemiş filmler kullanılır.

Çoğunlukla 50 µm inceliğe kadar levha halinde plastifiye olmamış PVC, vakumda biçimlendirilip, çikolata, bisküvi, kek, vb. ambalajlanmasında tepsi görevi yapan kaplara dönüştürülebilir. Bunun yanı sıra su, sıvı yağ ve sirke ambalajında PVC şişelerden yararlanılabilir. Tereyağı, margarin, mezeler gibi yağ ve yağlı gıdalar için beher tipi ambalaj kapları bu tip PVC'den üretilebilir. Ayrıca, PVC film germe işlemine tabi tutularak, shrink ambalaj uygulamalarında kullanılabilir.

Gıda ambalajı olarak kullanımı en çok tartışılan hammadde PVC'dir. Çünkü yapısındaki vinil klorür'ün kanserojen olduğu bilinmektedir. Ancak polimerizasyon sırasında, vinil klorür monomerleri PVC'ye dönüşür ve hammadde üzerinde serbest vinil klorür miktarı insan sağlığına zarar vermeyecek düzeye inerse, PVC'nin gıda ambalajında kullanımında bir sakınca yoktur.

2.6. Polistiren (PS; 1,05 g/cm³)

Polistirenin en yaygın türleri standart tip, darbe direnci yüksek tip (SB), "styrol acrylnitril copolymer" (SAN) ve "acrylnitril butadien styrol copolymer" (ABS) gibi copolimerizatlar ile köpük türleridir.

Polistirenin standart tipi yoğurt, ayran, kahve, çay, perakende taze et, reçel vb. kapları gibi kullanımlar için uygundur.

SAN'ın ise oksijen geğirgenliği çok düşük olup, aynı kalınlıktaki sert PVC'nin yaklaşık onda biri kadardır. Aroma geğirgenliği de düşük olan SAN'dan yapılan şişeler pastörize edilebilmektedir. Bu tip şişelerin kırılma direncinin yüksek olması ve ayrıca geçirmezlik özelliklerinin üstünlüğü nedeniyle CO₂'li iğeceklerin ambalajlanmasında kullanımı araştırılmaktadır. Ancak günümüzde acrylnitril polimerizatlarının içecek şişesi olarak kullanımına izin verilmemektedir.

ABS copolimerizatları ise, İngiltere, A.B.D. ve Finlandiya gibi çeşitli ülkelerde geniş ölçüde margarin ambalajı olarak kullanılmaktadır.

Polistirenin'in gıda ambalajında kullanılan diğer türü, köpük türüdür. Polistiren köpük, stiren polimerinin ısı ve/veya vakum uygulayarak hacimce genişletilmiş şeklidir. Isı

iletimi çok düşük, dış darbeleri absorbe edici ve hafif olan köpük, yaş sebze ve balık dış satımında kasa şeklinde kullanılır. Yumurta gibi kolay kırılan duyarlı gıdaların ambalajlanmasına da uygundur.

Polistirenin kullanılmasında bilinmesi gereken nokta; PVC kadar olmasa da, içerdiği stirenin aromatik bir kimyasal madde olarak kanserojen etkisinin görülebilmesidir. Özellikle ambalaj üretimi sırasında polistirenin gereğinden daha yüksek sıcaklıklarda işlenmesi, stirenin açığa çıkmasına yol açabilmektedir.

2.7. Polivinilidenklorür (PVDC; 1,68-1,75 g/cm³)

Poliviniliden klorür, su buharı, gazlar, özellikle oksijen, yağ ve koku geçirgenlikleri son derece düşük olan bir plastiktir. Bu plastikten hem film halinde hem de sudaki emülsiyonlarından kağıtların kaplanmasında yararlanır.

Gaz geçirgenliği düşük olduğu için peynirlerin vakum ambalajlanmasına çok uygundur. Isıl büzülme niteliği iyi olmasına rağmen ısıl kaynaklanabilme özelliği kötüdür.

Bu nedenle jambon ve dondurulmuş tavuk gibi gıdaların shrink ambalajlanmalarında başarıyla kullanılmaktadır. Ancak ısıl kaynaklanabilmesi yetersiz olduğundan torba ağzı için klips kullanılması gerekmektedir.

2.8. Polyester (1,39 g/cm³)

Gaz geçirgenliği düşük, su buharı geçirgenliği alçak yoğunluklu polietilenden biraz yüksektir. Yaklaşık -60°C'den +145 °C'ye kadar özelliklerini koruyabilen polyester film, çok iyi ısıl kaynaklanabilme ve ısı ile büzülebilme özelliğine sahiptir.

Peynir ambalajlanmasında, çeşitli sıvı gıda kaplarının eldesinde kullanılır. Gıdaların büyük miktarlarda kısa süreli depolanmalarında en uygunu paslanmaz çelikler olmasına karşın, pahalı olmaları nedeniyle kimi kuruluşlar polyester ya da polietilen kapları tercih etmektedir. İki komponentli polyester hammaddesinin karıştırılıp cam elyafı ile takviye edilmesi ile imal edilen ve genelde 100 litreden 20 tona kadar hacimlerde kullanım alanı bulan polyester kaplar ülkemizde de yaygındır. Bu tür uygulamalarda imalat aşamasında dikkat edilmesi gereken nokta, kullanılan polyester reçinesinin gıda ile temasında sakınca olmayan "isofталik reçine" olmasıdır. Aksi halde bazı ucuz polyester reçineler, içerik maddeleri açısından gerek koku yapmaları gerekse aromatik bileşikler bulundurmaları nedeniyle sakıncalı olabilirler. Ayrıca, kullanılan cam elyafın polyester ile iyice örtülmesi ve deponun iç çeperinde gözenekler bırakılmaması da gıda maddeleri açısından önem taşımaktadır. Polyester hammadde imalatçıları, içine gıda konulacak polyester kapların, kullanılan hammadde "isofталik" olsa dahi, sıcak su ile yıkandıktan sonra kullanılmasını önermektedir.

2.9. Polietilen Terafitalat (PETP)

Bir polyester çeşidi olan ve kısaca PET olarak bilinen bir plastiktir. Çekme, gerilme ve kopma direnci çok yüksektir. Kolay kolay aşınmaz. Son derece saydam olup, su buharı, oksijen, aroma ve yağ geçirmezlik özellikleri iyidir. En olumsuz yanı, güç

kaynaklanabilmesidir. Bu nedenle gerdirilmiş PETP filmler, genellikle LDPE ile beraber kullanılır. PETP/LDPE kombinasyonunun kullanım alanı PA/LDPE'ninkine benzer.

Gaz geçirgenliğinin düşük olması, saydam ve darbe dayanımının üstünlüğü gazlı içecek ve su ambalajında kullanımını sağlamıştır.

2.10. Poliamid (PA; 1,14 g/cm³)

Kokusuz, tatsız, saydam, yırtılmaya dayanıklı, derin çekme özelliği üstün, yağa direnci yüksek, soğuğa ve yüksek sıcaklıklara dayanıklı oldukça pahalı bir plastiktir. Koku ve gaz geçirmezlik özellikleri yeterli olmasına karşın su buharı geçirgenliği biraz yüksektir.

Poliamidin olumsuz yanı, ısıl yapışma sıcaklığının yüksek (180-190°C) olmasıdır.

2.11. Polikarbonat (PC; 1,2 g/cm³)

Tatsız, kokusuz, sert, esnek ve saydam, yumuşatıcı içermeyen bir plastiktir. Su, alkol ve yağlara karşı dayanıklıdır. Kolay yıpranmaz. Derin çekilebilme ve ısıl yapışabilme özelliği iyidir. Kullanım sıcaklık aralığı -200°C, +180°C arasında değişir. Ancak polikarbonatın oksijen geçirgenliği yüksektir. Su buharı geçirgenliği ise yaklaşık polistiren kadardır. Saydam olmaları, kaynatılabilmeleri ve saydamlıkları nedeniyle şişe ve biberon yapımında kullanılmaktadır. PC-şişeler sterilize edilebilir, hafif, kokusuz ve tatsızdır. Asit, baz ve organik çözümlere karşı dayanımı orta düzeydedir. Pahalı olması nedeniyle gıda ambalajında kullanımı çok azdır.

2.12. Etilen Vinilasetat Copolimer (EVA)

Bu kopolimer, LDPE'den daha az sert, esnek ve saydamdır. Özellikle PA ile kombine edilerek dondurulmuş gıdaların ambalajlanmasında kullanılır.

2.13. Etilen Vinilalkol Copolimer (EVAL)

Gaz geçirgenliği yüksek olup, adhezyon özelliğinin üstünlüğü nedeniyle film ve şişenin çok katlı kombinasyonlarında başarı ile kullanılmaktadır. Yağlara ve organik çözümlere karşı son derece dayanıklıdır. %8'den fazla alkol içermeyen ürünlerin ambalajında kullanılmasına izin verilmiştir. EVAL film ayrıca doğrudan et ambalajı olarak ve değişik koekstrüzyon uygulamaları aracılığıyla da yoğurt, süt, mayonez, ketçap, sosis, jambon gibi gıdaların ambalajlanmasında da kullanılabilir.

2.14. Polivinil Alkol (PVAL)

Saydam, yırtılma ve darbe direnci yüksek ve yağa dayanıklı olan bu plastiğin, özellikle çift yönlü gerdirilmiş türlerinin gaz geçirgenliği son derece düşüktür. Kuru koşullar altında, PVDC'ye göre oksijen için 20 kez, CO₂ için ise 40 kez daha az geçirgenlik değerleri gösterir. Ancak ısıl yapışma derecesi 135°C kadardır. Çoğunlukla dış koruyucu olarak ve PVDC ile veya PE/ PVAL/ PA kombinasyonları halinde kullanımı önerilmektedir.