

Analiza ambalaže i materijala za pakiranje hrane

Galić, Kata; Kurek, Mia; Ščetar, Mario; Gabrić, Domagoj

Authored book / Autorska knjiga

Publication status / Verzija rada: **Accepted version / Završna verzija rukopisa prihvaćena za objavljivanje (postprint)**

Publication year / Godina izdavanja: **2022**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:159:628227>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Food Technology and Biotechnology](#)





ANALIZA AMBALAŽE I MATERIJALA ZA PAKIRANJE HRANE

Kata Galić

Mia Kurek

Mario Ščetar

Domagoj Gabrić

Priručnici Sveučilišta u Zagrebu
Manualia Universitatis studiorum Zagrabensis



Studeni 2022.

Naslov: Analiza ambalaže i materijala za pakiranje hrane

Autori: prof. dr. sc. Kata Galić; izv. prof. dr. sc. Mia Kurek; izv. prof. dr. sc. Mario Ščetar;
dr. sc. Domagoj Gabrić

Recenzenti: prof. dr. sc. Srećko Valić; izv. prof. dr. sc. Veronika Kovač

Lektorica: Jelena Crnek, prof.

Nakladnik: Prehrambeno-biotehnološki fakultet

Pierottijeva 6, 10000 Zagreb

Nakladnička cjelina: Manualia Universitatis studiorum Zagrabienensis = Udžbenici
Sveučilišta u Zagrebu

ISBN: 978-953-6893-19-5

UDK 615.014.8

Senat Sveučilišta u Zagrebu, na prijedlog Povjerenstva za sveučilišnu nastavnu literaturu, donio je na 1. redovitoj sjednici održanoj 25. listopada 2022. godine odluku (ur. broj: 380-062/250-22-4) da se ovom rukopisu odobri korištenje naziva sveučilišni priručnik (*Manualia Universitatis studiorum Zagrabienensis*).

Pr o s l o v

Priručnik Analiza ambalaže i materijala za pakiranje hrane namijenjen je prvenstveno studentima, a zatim i svima koji se bave problematikom ambalažnih materijala i ambalaže za pakiranje prehrambenih proizvoda.

Priručnik sadržava vježbe povezane s predmetom Pakiranje hrane, kojeg pohađaju studenti Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, na trećoj godini preddiplomskoga studija Prehrambene tehnologije i na prvoj godini diplomskoga studija Prehrambenog inženjerstva.

S obzirom na to da je Priručnikom predstavljen veći broj vježbi u odnosu na realno raspoloživu satnicu, nužno je izvršiti odabir u skladu s raspoloživim vremenom predviđenim za njihovo izvođenje.

Metode analize ambalažnog materijala i ambalaže koje su ovdje opisane također mogu poslužiti i drugim korisnicima, posebice onima u pogonima i laboratorijima prehrambene i drugih industrija. Kao orijentacijske metode mogu ih koristiti i proizvođači ambalaže i ambalažnih materijala te svi drugi koji se bave kontrolom kvalitete. Većina opisanih metoda i analiza jednostavne su i nisu skupe i mogu se izvesti u mnogim laboratorijima bez prevelikih ulaganja u opremu. Izuzetak čine analize koje se ne mogu izvesti bez posebne opreme, ali za takve analize postoje adekvatne institucije koje pružaju specifične usluge zainteresiranim korisnicima.

Priručnik je podijeljen na Uvod, nakon kojeg slijedi osam poglavlja analize ambalažnog materijala i ambalaže: 1. Osnovni parametri ambalažnog materijala; 2. Analiza papira; 3. Analiza metalne ambalaže; 4. Analiza stakla; 5. Analiza jednostavnih i složenih fleksibilnih i čvrstih materijala; 6. Jestiva ambalaža; 7. Hermetičnost ambalaže i 8. Interakcija ambalaže i hrane. Vježbe sadržavaju sve relevantne podatke za provođenje pojedinih analiza.

Određeni pojmovi navedeni su i na engleskom jeziku, pisani su kurzivom u zagradi. Kako se radi samo o prijevodu na engleski jezik, izostavljeno je uobičajeno pisanje kratice *engl.* prije same riječi. Znakovi fizičkih veličina i njihove jedinice također su napisani kurzivom. Nazivi dijelova uređaja i/ili uputa na kontrolnom ekranu napisani su izvorno, na jeziku proizvođača opreme unutar navodnika.

Autori

SADRŽAJ

| | |
|--|------------|
| UVOD | 1 |
| 1. OSNOVNI PARAMETRI AMBALAŽNOG MATERIJALA | 4 |
| 1.1 GRAMATURA AMBALAŽNOG MATERIJALA | 4 |
| 1.2 DEBLJINA AMBALAŽNOG MATERIJALA GRAVIMETRIJSKOM METODOM | 6 |
| 1.3 DEBLJINA MATERIJALA MIKROMETARSKIM VIJKOM I POMIČNIM MJERILOM | 8 |
| 2. ANALIZA PAPIRA | 11 |
| 2.1 PH VRIJEDNOST PAPIRNE AMBALAŽE | 11 |
| 2.2 ČVRSTOĆA PUCANJA PAPIRA (MULLENOVA METODA) | 13 |
| 2.3 MASA APSORBIRANE VODE NA PAPIRNOJ AMBALAŽI (COBBOVA METODA) | 15 |
| 2.4 KAPILARNO UPIJANJE VODE NA PAPIRNOJ AMBALAŽI (KLEMMOVA METODA) | 18 |
| 3. ANALIZA METALNE AMBALAŽE | 20 |
| 3.1 ODREĐIVANJE DEBLJINE PREVLAKE KOSITRA METODOM MLAZA | 20 |
| 3.2 MASA PREVLAKE KOSITRA GRAVIMETRIJSKOM METODOM (CLARKOVA METODA) | 22 |
| 3.3 POROZNOST PREVLAKE KOSITRA NA BIJELOM LIMU | 24 |
| 3.4 PRIONJIVOST LAKA NA BIJELOM LIMU | 25 |
| 3.5 MASA PREVLAKE LAKA NA BIJELOM LIMU GRAVIMETRIJSKOM METODOM | 27 |
| 3.6 POROZNOST PREVLAKE LAKA NA BIJELOM LIMU | 30 |
| 3.7 DEBLJINA LAKA NA ALUMINIJU | 32 |
| 3.8 POROZNOST LAKA NA ALUMINIJU | 33 |
| 3.9 POROZNOST LAKA NA METALNOJ AMBALAŽI (ETTINGEROVA METODA) | 34 |
| 3.10 ANALIZA METALNOG AMBALAŽNOG MATERIJALA METODOM "ŠOK TESTA" | 37 |
| 4. ANALIZA STAKLA | 40 |
| 4.1 OTPORNOST STAKLA PREMA KISELINAMA | 40 |
| 4.2 OTPORNOST STAKLA PREMA LUŽINAMA | 43 |
| 4.3 HIDROLITIČKA SKUPINA STAKLA | 46 |
| 4.4 TOPLJIVOST STAKLA | 48 |
| 5. ANALIZA JEDNOSTAVNIH I SLOŽENIH FLEKSIBILNIH MATERIJALA | 50 |
| 5.1 IDENTIFIKACIJA POLIMERNIH MATERIJALA METODOM PLAMENA | 50 |
| 5.2 KOMPAKTNOST SLOŽENIH FOLIJA | 52 |
| 5.3 DELAMINACIJA, ČVRSTOĆA ŠAVA I SILA TRENJA LAMINATA | 54 |
| 5.4 SAVOJNA OTPORNOST FLEKSIBILNIH AMBALAŽNIH MATERIJALA | 62 |
| 5.5 PROPUSNOSTI FLEKSIBILNIH MATERIJALA NA VODENU PARU ELEKTROLITIČKOM METODOM | 66 |
| 5.6 PROPUSNOST MATERIJALA NA VODENU PARU GRAVIMETRIJSKOM METODOM | 70 |
| 5.7 PROPUSNOST FLEKSIBILNIH MATERIJALA NA PLINOVE MANOMETARSKOM METODOM | 74 |
| 5.8 OTPORNOSTI MATERIJALA NA MASNOĆE | 80 |
| 5.9 STUPANJ BUBRENJA POLIMERNIH MATERIJALA | 81 |
| 5.10. TRANSPARENTNOST AMBALAŽNIH MATERIJALA | 85 |
| 5.11. ORGANOLEPTIČKA OCJENA PRIJENOSA MIRISA IZ AMBALAŽNOG MATERIJALA | 88 |
| 6. JESTIVA AMBALAŽA | 93 |
| 6.1 IZRADA JESTIVIH FILMOVA | 93 |
| 6.2. BOJA JESTIVIH FILMOVA | 96 |
| 7. HERMETIČNOST (INTEGRITET) AMBALAŽE | 100 |
| 7.1 VIZUALNO OPAŽANJE INTEGRITETA VARA | 100 |
| 7.2 DETEKCIJA MJESTA PROPUŠTANJA NA AMBALAŽI | 103 |
| 7.3. OSTATNI ZRAK U VREĆICAMA ZA KUHANJE (DESTRUKTIVNA METODA) | 107 |
| 8. INTERAKCIJA AMBALAŽE I HRANE | 109 |
| 8.1. UKUPNA MIGRACIJA TVARI IZ AMBALAŽNOG MATERIJALA | 109 |
| 8.2 METODA POTPUNOG POTAPANJA UZORKA | 110 |
| 8.3 METODA PUNJENJA UZORKA | 112 |

UVOD

Suvremena ambalaža odlikuje se velikim izborom materijala i oblika za različite vrste proizvoda. Ambalaža čuva proizvod tijekom prometa pri čemu su obuhvaćeni svi stupnjevi, od proizvodnje do potrošnje robe, kao što su pakiranje, transport, skladištenje i prodaja.

Sistematizacija ambalaže nije jednoznačna jer postoji više parametara koji su karakteristični za njenu podjelu pa se tako primjerice može se podijeliti prema:

→ ambalažnom materijalu na:

- papirnu i kartonsku
- metalnu
- staklenu
- plastičnu
- drvenu
- tekstilnu

→ osnovnoj namjeni u prometu na:

- prodajnu
- transportnu
- skupnu

→ trajnosti na:

- povratnu
- nepovratnu

Osnovne funkcije ambalaže mogu se svrstati u četiri skupine:

- zaštitna
- skladišno-transportna
- prodajna
- uporabna

Najveća važnost pridaje se zaštitnoj funkciji ambalaže, jer ona mora štiti proizvod od mehaničkih naprezanja, od atmosferskih utjecaja, od fizičkih i kemijskih utjecaja, od mikroorganizama i drugih čimbenika.

Ambalaža za pakiranje i čuvanje prehrambenih proizvoda mora dodatno udovoljavati strogim i specifičnim zahtjevima, jer mora kroz dulje vrijeme osigurati izvornu kvalitetu svježe ili neto proizvedene hrane, a pritom mora biti visoke zdravstvene ispravnosti da ne bi došlo do kontaminacije hrane a time i do opasnosti po zdravlje potrošača. Zbog toga je odabir adekvatnog ambalažnog materijala za određenu vrstu hrane od velike važnosti u prehrambenoj industriji.

Ambalaža za prehrambene proizvode doživjela je svoj najveći procvat u drugoj polovini dvadesetog stoljeća. Razlog tome nije samo otkriće novih materijala za pakiranje već i povećana proizvodnja hrane uslijed porasta broja stanovništva, povećanje stupnja urbanizacije, promjena načina života koja zbog sve veće zaposlenosti potrošača traži lakši i brži način pripreme hrane, razvijeni higijenske navike stanovništva i drugo. Danas, ambalaža mora zaštititi prehrambeni proizvod od vanjskih utjecaja, od rasipanja, onečišćenja i kvarenja, mora dulje čuvati kvalitetu hrane i osigurati laganu pripremu gotovih i polugotovih jela te mora omogućiti dopremu proizvoda na velike udaljenosti.

Ambalaža nije samo sredstvo koje prihvaća i čuva proizvod od trenutka proizvodnje do njegove potrošnje, nego je i sredstvo koje priprema proizvod za prodaju. Mnogi prehrambeni proizvodi pojavili su se na tržištu, posebice u suvremenim trgovinama, upravo zahvaljujući novim tipovima i vrstama ambalaže. Uz prodaju prehrambenih proizvoda usko je povezan i estetski izgled ambalaže, jer on ima važan psihološki učinak pri odluci potrošača da kupi određeni proizvod.

Za izravno pakiranje i čuvanje prehrambenih proizvoda koristi se uglavnom ambalaža izrađena od papira, metala, stakla i plastike, dok karton i valovita ljepljiva te drvo i tekstil pretežno služe za izradu transportne ambalaže.

Papirna i kartonska ambalaža imaju široku primjenu, jer se iz papira izrađuju vrećice i vreće različitih oblika i dimenzija. Iz kartona se uglavnom izrađuju kutije, a papirna ambalaža također služi i za zamatanje različitih artikala.

Od **metalne ambalaže**, u uporabi se nalaze pretežno bijeli lim i aluminij. Oblici i dimenzije metalne ambalaže, kao i debljina ambalažnog materijala, ovise o namjeni, što je dovelo do široke uporabe ove ambalaže.

Staklo predstavlja jedan od najstarijih materijala koji se postupno zamjenjuje drugim ambalažnim materijalima. Zbog niza dobrih svojstava staklo nalazi svoju primjenu prilikom izrade boca, staklenki, čaša, ampula itd.

Polimerni materijali (plastika) u današnje vrijeme naveliko zamjenjuju druge ambalažne materijale, što je najviše vidljivo kod izrade čaša, vrećica, boca, kanti i većih spremnika. Proizvodnjom složenih plastičnih materijala (laminata) potrošnja plastike naglo je porasla, a s tim u svezi i njena primjena u prehrambenoj industriji.

Odabir ambalažnog materijala zasnovan je na ekonomskoj osnovi, uzimajući u obzir utrošak energije u proizvodnji određenog materijala kao i njegovu dostupnost. Proizvodnja plastičnih materijala, s obzirom na izvornu sirovinu, najpodložnija je ekonomskim promjenama. Za razliku od plastičnih materijala, ambalaža na osnovi celuloze može se nadomjestiti pošumljavanjem iskorištenog izvora, a pogodna je i za recikliranje. Ovakve prednosti dovode do povećane uporabe ambalažnog materijala na osnovi papira (karton i složeni materijali).

S porastom urbanizacije povećava se i problem volumena odbačene ambalaže, kao i ukupno povećanje otpada pri čemu recikliranje zauzima sve značajnije mjesto.

S obzirom na zdravstvenu ispravnost, a u svrhu utvrđivanja obujma i izvora kontaminacije gotovog proizvoda, laboratorijska istraživanja uključuju:

- analizu samog ambalažnog materijala
- analizu prehrambenog proizvoda
- određivanje međureakcija hrane i ambalaže

Posebna pažnja pridaje se maksimalno dozvoljenoj vrijednosti migrirane komponente iz ambalaže u hranu. S tim u svezi zakonodavac objavljuje listu dozvoljenih organskih i anorganskih supstanci (tzv. pozitivna lista) koje se upotrebljavaju pri proizvodnji zaštitnih lakova (na metalnoj ambalaži), ili se dodaju kao stabilizatori i plastifikatori u proizvodnji plastične ambalaže.

Postojanje različitih propisa (metrički sustav označavanja, propisi o očuvanju okoliša i zaštiti potrošača te sanitarno higijenske norme) u svezi s ambalažnim materijalima, kao i upakirani proizvod, doveli su do poznatih problema u razmjeni roba među državama.

U svrhu iznalaženja jedinstvenih propisa Europska Unija (EU) je objavila direktive vezane za navedenu problematiku.

Direktive koje se odnose na materijale i predmete koji dolaze u kontakt s hranom (*Food Contact Materials*, FCMs) sadržavaju popis tvari, materijala i predmeta, a obuhvaćaju sve ambalažne materijale koji moraju udovoljavati i specifičnim direktivama koje obuhvaćaju:

- a) popis dozvoljenih supstanci (tzv. pozitivna lista)
- b) standarde koji određuju čistoću navedenih supstanci
- c) posebne uvjete za uporabu navedenih supstanci odnosno materijala i predmeta koji dolaze u kontakt s hranom
- d) specifična ograničenja vezana za migraciju pojedinih sastojaka ili grupe sastojaka u hranu
- e) granice globalne (ukupne) migracije sastojaka u hranu
- f) dodatne propise u svrhu zaštite ljudskog zdravlja
- g) ostale propise vezane za zdravstvenu zaštitu potrošača kao i očuvanje proizvoda (neželjene promjene koje dovode do organoleptičkih i nutritivnih promjena proizvoda)
- h) osnovna pravila kojima se provjeravaju navodi pod d), e), f) i g)
- i) detaljne upute koje se odnose na uzorkovanje i metode analize kojima se provjeravaju navodi od a) do g).

Za analizu kvalitete ambalažnog materijala i ambalaže postoji velik broj propisa, standarda i njima prilagođenih metoda. Neke od njih mogu se vrlo jednostavno provesti u svakom laboratoriju uz niske troškove opreme i kemikalija, dok druge zahtijevaju vrlo skupu opremu, specifične kemikalije i pomno razrađen postupak.

Ovom publikacijom obuhvaćene su neke od uobičajenih metoda analize ambalažnog materijala koje mogu poslužiti bilo za utvrđivanje kvalitete i svojstava materijala ili za laboratorijske vježbe namijenjene studentima koji pohađaju predmet(e) iz područja ambalažnih materijala (papir, metal, staklo, plastika i kombinirani fleksibilni materijali) namijenjenih za pakiranja prehrambenih, farmaceutskih, kozmetičkih i drugih proizvoda.

1. OSNOVNI PARAMETRI AMBALAŽNOG MATERIJALA

1.1 Gramatura ambalažnog materijala

1.1.1 SAŽETAK

Uzorku poznate površine odredi se masa koja se preračuna na jedinicu površine.

1.1.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Većina papira kupuje se ili prodaje ovisno o masi po jedinici površine, pa stoga gramatura papira/kartona ima veliku važnost, kako za proizvođača tako i za potrošača, kod utvrđivanja njegove cijene. Nadalje, većina fizikalnih svojstava materijala (čvrstoća pucanja, debljina itd.) navode se s obzirom na odgovarajuću gramaturu.

1.1.3 UZORCI

Uzorci dimenzija 100 x 100 mm.

1.1.4 PRIBOR

Škare za rezanje uzorka
Ravnalo s milimetarskom podjelom
Analitička vaga, točnost na $\pm 0,001$ g
Pinceta

1.1.5 POSTUPAK

Izrežite uzorke (tri do pet) i izračunati površinu, A . Uzorke izvažite na analitičkoj vagi radi određivanja mase, m .

NAPOMENA: Uzorke dirati isključivo sa zaštitnim rukavicama i pincetom.

1.1.6 PRORAČUN

Masa po jedinici površine analiziranog uzorka izražava se kao srednja vrijednost pojedinačnih mjerenja. Iz podataka mase i površine uzorka izračunajte gramaturu, G_g :

$$G_g = \frac{m}{A} \cdot 10^4 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \quad (1)$$

gdje je:

m - masa uzorka (g)

A - površina uzorka (cm²)

1.1.7 PRIKAZ REZULTATA

Rezultati se prikazuju kao srednja vrijednost od tri do pet mjerenja. Rezultate mjerenja prikažite u tablici (Tablica 1.).

Tablica 1. Dimenzije i gramatura ambalažnog materijala

| Br. | Ambalažni materijal | Dimenzije uzorka (cm) | Površina uzorka (cm ²) | Masa uzorka (g) | Gramatura (g/m ²) |
|-----------|---------------------|-----------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | | $a \times b$ | A | m | G_g |
| 1 | Aluminij | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| \bar{x} | | | | | |
| 1 | Bijeli lim | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| \bar{x} | | | | | |
| 1 | Papir | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| \bar{x} | | | | | |

LITERATURA

1. Buquet A., Manchon P. (1974) Méthodes pratique d'identification et d'analyse des matériaux utilisés pour la réalisation d'emballages flexibles ou semi-rigides, *Cahiers documentaires de l'IFEC*, Nov. 1974.
2. ASTM D646 Standard Test Method for Grammage of Paper and Paperboard (Mass Per Unit Area).

1.2 Debljina ambalažnog materijala gravimetrijskom metodom**1.2.1 SAŽETAK**

Masa analiziranog uzorka, poznate površine, preračuna se na masu po jedinici površine. Dobivena vrijednost podijeli se sa specifičnom masom analiziranog uzorka.

1.2.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Osnovne karakteristike materijala, kao što je debljina, predstavljaju parametar kvalitete i često neophodnu vrijednost u proračunu drugih parametara (npr. propusnosti na plinove i vodenu paru).

1.2.3 UZORCI

Uzorci bijelog lima i aluminijske dimenzija 50 x 50 mm.
Uzorci aluminijske folije, dimenzija 100 x 100 mm.

1.2.4 PRIBOR

Škare za rezanje uzorka
Ravnalo s milimetarskom podjelom
Analitička vaga, točnost na $\pm 0,001$ g
Pinceta

1.2.5 POSTUPAK

Izrežite uzorke i izračunati površinu, A . Uzorke izvažite na analitičkoj vagi radi određivanja mase, m .

NAPOMENA: Uzorke dirati isključivo sa zaštitnim rukavicama i pincetom.

1.2.6 PRORAČUN

Debljina lima (X) se određuje prema formuli (1):

$$X = \frac{10m}{A \cdot \rho} [\text{mm}] \quad (1)$$

gdje je:

m - masa uzorka (g)

ρ - specifična masa uzorka* (g/cm^3)

A - površina uzorka (cm^2)

*Specifična masa za bijeli lim = $7,85 \text{ g}/\text{cm}^3$

*Specifična masa za aluminij i aluminijsku foliju = $2,70 \text{ g}/\text{cm}^3$

*Specifična masa za polietilensku foliju = $0,92 \text{ g}/\text{cm}^3$

1.2.7 PRIKAZ REZULTATA

Rezultati se prikazuju kao srednja vrijednost od tri do pet mjerenja. Rezultate mjerenja prikažite u tablici (Tablica 1.).

Tablica 1. Izračun debljine ambalažnog materijala gravimetrijskom metodom

| Br. | Ambalažni materijal | Dimenzije uzorka (cm) | Specifična masa uzorka (g/cm ³) | Površina uzorka (cm ²) | Masa uzorka (g) | Debljina (mm) |
|-----------|---------------------|-----------------------|---|------------------------------------|-----------------|---------------|
| | | $a \times b$ | ρ | A | m | X |
| 1 | Aluminij | | 2,70 | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| \bar{x} | | | | | | |
| 1 | Bijeli lim | | 7,85 | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| \bar{x} | | | | | | |
| 1 | Polietilen | | 0,92 | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| \bar{x} | | | | | | |

LITERATURA

1. ISO 1111/1 - 83 (E) Single cold-reduced tinplate and single-cold reduced blackplate. Part 1. Electrolytic and hot-dipped tinplate sheet and blackplate sheet.
2. Britton S. C. (1975) Tin Versus Corrosion, ITRI Publication No. 510.
3. ITRA (2000) Guide to Tinplate, ITRA Ltd., Uxbridge, United Kingdom.
4. Buquet A., Manchon P. (1974) Méthodes pratique d'identification et d'analyse des matériaux utilises pour la réalisation d'emballages flexibles ou semi-rigides, *Cahiers documentaires de l'IFEC*, Nov. 1974.

1.3 Debljina materijala mikrometarskim vijkom i pomičnim mjerilom**1.3.1 SAŽETAK**

Debljina se mjeri postavljanjem uzorka između mjernih krakova mikrometarskog vijka ili pomičnog mjerila, te se očitaju izmjerene debljine na skali.

1.3.2 UZORCI

Uzorci bijelog lima i aluminija dimenzija 50 x 50 mm.

1.3.3 PRIBOR

Mikrometarski vijak, točnosti 0,01 mm
Pomično mjerilo
Škare za rezanje uzoraka

1.3.4 POSTUPAK

Debljina se izmjeri na limovima u zaprimljenom stanju, ili na isječenim uzorcima limova s oblikovane ambalaže.

Mjerenje mikrometarskim vijkom izvodi se tako da se uzorak postavi između krakova mjerila, a izmjerena debljina očita se na skali mjernog bubnja (v. DODATAK). Debljinu uzorka očitajte na tri različita mjesta.

Mjerenje pomičnim mjerilom se izvodi tako što se uzorak postavi tako da krakovi pridržavaju uzorak, pri čemu se na skali očita postignuta vrijednost, (v. DODATAK). Debljinu uzorka očitajte na tri različita mjesta.

1.3.5 PRIKAZ REZULTATA

Rezultat mjerenja (X_1 i X_2) izražava se kao srednja vrijednost pojedinačnih mjerenja (Tablica 1.).

Tablica 1. Rezultati mjerenja debljine ambalažnog materijala

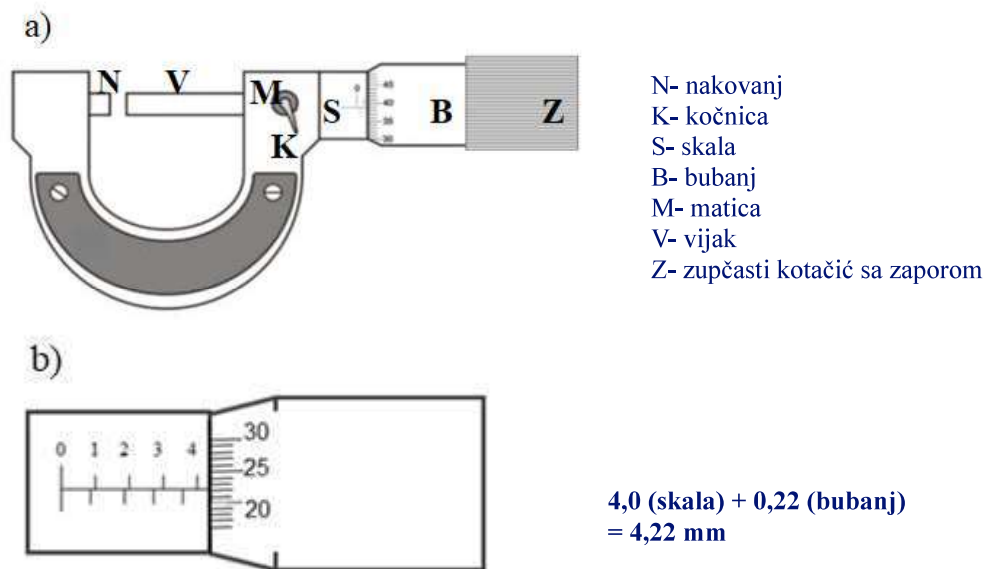
| Br. | Ambalažni materijal | Debljina materijala (mm) | |
|-----------|---------------------|--------------------------|-------------------|
| | | Mikrometarskim vijkom | Pomičnim mjerilom |
| | | X_1 | X_2 |
| 1 | Bijeli lim | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| \bar{x} | | | |
| 1 | Aluminij | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| \bar{x} | | | |

LITERATURA

1. Winterhalter D., Sliepčević A., Kempni K. (1983) Vježbe iz fizike, Školska knjiga, Zagreb.
2. Anonimus 1, 1. VJEŽBA – Osnovna mjerenja u fizici, <https://docplayer.gr/81556031-1-vjezba-osnovna-mjerenja-u-fizici.html> (pristupljeno 12. 10. 2021.).
3. Anonimus 2, <http://www.phy.pmf.unizg.hr/~mpozek/SOM/vjezba1.pdf> (pristupljeno, 12. 10. 2021.).

DODATAK**MIKROMETARSKI VIJAK**

Mikrometarski vijak se sastoji od vijka koji se okreće u matici (Slika 1). Kod nekih se mikrometarskih vijaka pri jednom punom okretaju bubnja vijak pomakne za 1 mm. Ta se milimetarska razdioba može očitati na matici, a dijelovi okretaja mogu se očitati na bubnju. Rub bubnja razdijeljen je na 10, 50, 100 ili na neki drugi broj dijelova. Mikrometarski vijak prikazan na Slici 1, ima bubanj razdijeljen na 50 dijelova, a puni njegov zakretaj pomakne ga udesno za 0,5 mm. Znači da se pomoću crtica na bubnju očitava stotinka milimetra, jer pri zakretaju za 50 crtica bubanj se pomakne za 0,5 mm. Na skali se pročita broj milimetara do točnosti 0,5 mm, a na bubnju stotine milimetra, tj. broj koji se nalazi na bubnju nasuprot pravca skale (Slika 1a).

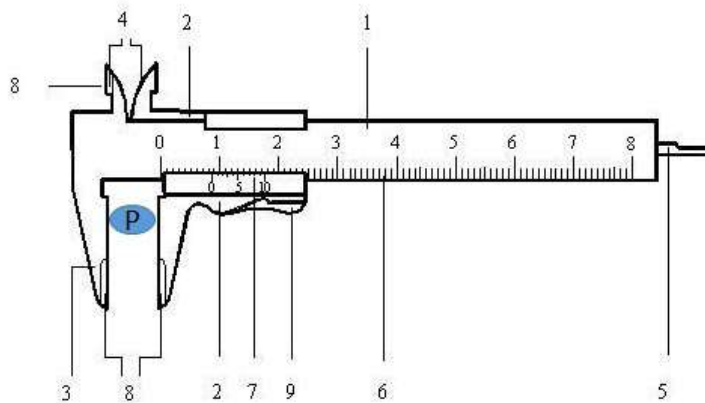


Slika 1. Dijelovi mikrometarskog vijka (a) i primjer očitavanja debljine materijala (b)
(Anonimus 1)

POMIČNO MJERILO

Pomičnim mjerilom može se odrediti debljina uzorka točno na desetinku milimetra.

Sastoji se od dva kraka: pomičnog i čvrstog (Slika 2), između kojih se stavlja uzorak. Razmak krakova očitava se na glavnoj skali, koja je razdijeljena na centimetre i milimetre, a dijelovi milimetra očitavaju se na pomičnoj skali (nonius). Dijelovi pomične skale odabrani su tako da je 10 djelića noniusa iste dužine kao 9 dijelova glavne skale, odnosno jedan dio noniusa odgovara 0,9 dijelova glavne skale.

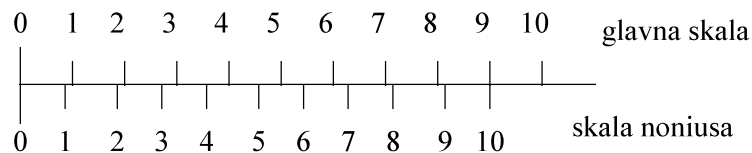


- 1 – štap
- 2 – klizač
- 3 – mjerni kraci za mjerenje vanjskih dimenzija predmeta (P)
- 4 – mjerni kraci za mjerenje unutarnjih dimenzija predmeta
- 5 – mjerna igla za mjerenje dubine predmeta
- 6 – glavna milimetarska skala
- 7 – milimetarska pomična skala (nonius)
- 8 – oštrice krakova za mjerenje vanjskih dimenzija predmeta (uskih proreza, navoja itd.)
- 9 – kočnica

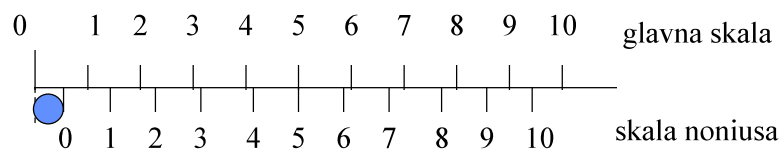
Slika 2. Pomično mjerilo (Anonimus 2)

Ako se neki predmet nalazi između pomičnog i čvrstog kraka, nula glavne skale i nula noniusa bit će odmaknute jedna od druge (Slika 2a). Pokriva li se peta crta noniusa s petom crtom glavne skale (Slika 2b), tada debljina predmeta iznosi 0,5 mm. Ako je razmak između nule već od jednog dijela skale (Slika 2c) tada se očitavaju najprije dijelovi glavne skale do nule noniusa, a zatim se pogleda koja se crta noniusa podudara s jednom od crta glavne skale. Odnosno na primjeru, Slika 2c, debljina predmeta iznosi 2,3 mm.

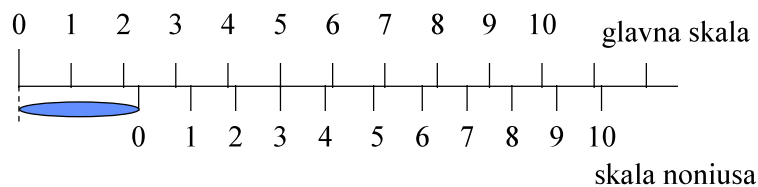
2a)



2b)



2c)



Slika 2a. Primjeri (a, b, c) položaja skale za očitavanja debljine materijala

2. ANALIZA PAPIRA

2.1 pH vrijednost papirne ambalaže

2.1.1 SAŽETAK

Analiziranim uzorcima se, nakon obradbe s destiliranom vodom i otopinom soli, odredi pH vrijednost.

2.1.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Određivanje pH vrijednosti papira predstavlja važan parametar kvalitete tijekom pripreme sirovine i tijekom oblikovanja u papirne ploče. Niz drugih karakteristika papira (zadržavanje vode, rastezna krutost, pogodnost za odgovarajuću namjenu itd.) također ovise o njegovoj pH vrijednosti.

2.1.3 UZORCI

Uzorci papira mase 1,0 g.

2.1.4 PRIBOR

Stakleni štapić

Satno stakalce

Čaša à 200 mL pH-metar

Elektroda(e): Indikator (staklena) elektroda / Referentna (kalomel) elektroda ili Ubodna pH elektroda

2.1.5 KEMIKALIJE

Destilirana voda

Natrijev klorid NaCl

Natrijev hidroksid NaOH

Klorovodična kiselina, koncentrirana HCl

2.1.6 OTOPINE

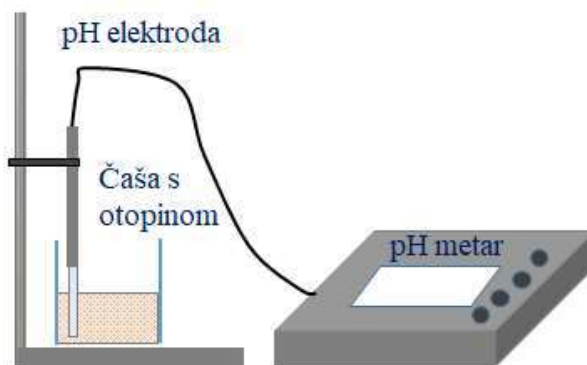
Otopina natrijeva klorida 10 %

Otopina natrijeva hidroksida 0.01 M

Otopina klorovodične kiseline 0.01 M

2.1.7 POSTUPAK

Odvagnuti uzorak prenijeti u čašu od 200 mL i preliterati s 20 mL destilirane vode. Miješati staklenim štapićem dok se uzorak jednolično omekša. Dodati 50 mL otopine NaCl. Otopinu neutralizirati na $\text{pH} = 7 \pm 0,2$ uz dodatak otopine NaOH ili HCl. Promiješati, prekriti satnim stakalcem i ostaviti da odstoji 1 sat na 20 °C. Povremeno promiješati sadržaj u čaši (2-3 puta tijekom stajanja). Dekantirati i odrediti pH vrijednost otopine (Slika 1.), na pH-metru, uranjanjem elektroda (kombinirana elektroda ili ubodna pH elektroda).



Slika 1. Mjerenje pH vrijednosti otopine

2.1.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate mjerenja prikazati u Tablici 1.

Tablica 1. pH vrijednosti analiziranih materijala

| Br. | Ambalažni materijal | pH |
|-----------|---------------------|----|
| 1 | Karton | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| \bar{x} | | |
| 1 | Papir | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| \bar{x} | | |

LITERATURA:

1. Buquet A., Manchon P. (1974) Méthodes pratique d'identification et d'analyse des matériaux utilises pour la réalisation d'emballages flexibles ou semi-rigides, Cahiers documentaires de l' IFEC, Nov. 1974.
2. TAPPI T 529 Surface pH measurement of paper.

2.2 Čvrstoća pucanja papira (Mullenova metoda)

2.2.1 SAŽETAK

Čvrstoća pucanja papira definira se kao maksimalni, jednolično razdijeljeni, pritisak primijenjen pod pravim kutom kod kojeg dolazi do probijanja analiziranog uzorka (papira). Uzorak se postavi između elastične membrane, kružnog oblika, a rubovi se učvrste vijcima. Dovodom fluida (pod konstantnim hidrauličkim tlakom) uzorak poprima konveksni oblik i konačno puca.

2.2.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Čvrstoća pucanja je svojstvo materijala koji pruža otpor na pucanje i stoga predstavlja važno svojstvo niza različitih vrsta papira.

2.2.3 UZORCI

Uzorci papira (62 x 62 mm) debljine do 0,6 mm i bez oštećenja.

2.2.4 PRIBOR

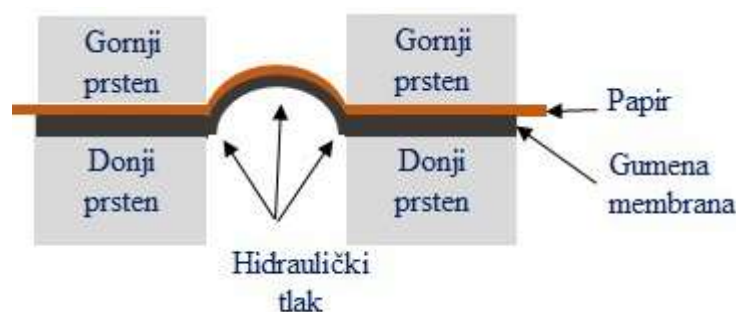
Gumena membrana dijametra 30,5 mm.

2.2.5 APARATURA

Uređaj za određivanje čvrstoće pucanja papira prema Mullenu

2.2.6 POSTUPAK

Rubovi uzorka pričvrste se vijcima između gumene (elastične) membrane (Slika 1.), a potom se podesi konstantni tlak. Nakon probijanja uzorka dovod tlaka se isključi, a uzorak se odvoji od elastične membrane. Uzorci se analiziraju s obje strane, a rezultati se izražavaju kao srednja vrijednost svih provedenih mjerenja.



Slika 1. Položaj uzorka tijekom mjerenja

2.2.7 PRORAČUN

Čvrstoća pucanja papira (*Bursting strength*, BS), izražava se kao maksimalna vrijednost (kPa) tlaka koji uzrokuje probijanje analiziranog uzorka. Također se izračunava i indeks probijanja (B_i) koji predstavlja omjer čvrstoće pucanja i gramature uzorka:

$$B_i = \frac{P}{G_g} \left[\frac{\text{kPa} \cdot \text{m}^2}{\text{g}} \right] \quad (1)$$

gdje je:

B_i – indeks probijanja ($\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)

P – čvrstoća pucanja (kPa)

G_g – gramatura (g/m^2)

2.2.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultati se prikazuju tablično (Tablica 1.) za obje strane (A i B) uzorka.

Tablica 1. Rezultati analize čvrstoće pucanja papira

| Br. | Gramatura (g/m ²) | Maksimalna otpornost prema probijanju (kPa) | Indeks probijanja (kPa·m ² /g) |
|-----------|----------------------------------|---|--|
| | <i>G_g</i> | <i>P</i> | <i>B_i</i> |
| A1 | | | |
| A2 | | | |
| A3 | | | |
| \bar{x} | | | |
| B1 | | | |
| B2 | | | |
| B3 | | | |
| \bar{x} | | | |

A, B = A i B strana uzorka

LITERATURA:

1. TAPPI T 403 Bursting strength of paper.

2.3 Masa apsorbirane vode na papirnoj ambalaži (Cobbova metoda)

2.3.1 SAŽETAK

Cobbovim testom određuje se masa apsorbirane vode na ambalažnom materijalu (papir, valoviti karton-ljepenka), u određenom vremenu, pod pritiskom vodenog stupca od 10 mm, pri temperaturi od 20 °C. Iz razlike mase uzorka prije i poslije apsorpcije odredi se masa apsorbirane vode.

2.3.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Papir je higroskopni materijal koji lako apsorbira ili gubi vodu ovisno o uvjetima u okolini (relativna vlaga i temperatura). Karakteristike apsorpcije vode na papiru (kartonu) korisno je odrediti za one vrste papira koji pri daljnjoj preradi dolaze u dodir s vodom ili vodenim medijima iz kojih mogu apsorbirati vodu i tako utjecati na kvalitetu gotovog proizvoda.

2.3.3 UZORCI

Izrezati uzorke ambalažnog materijala, površine 100 cm² ($\phi = 112,8$ mm). Potrebno je pripremiti najmanje 10 uzoraka na kojima se provodi određivanje apsorpcije vode.

2.3.4 PRIBOR

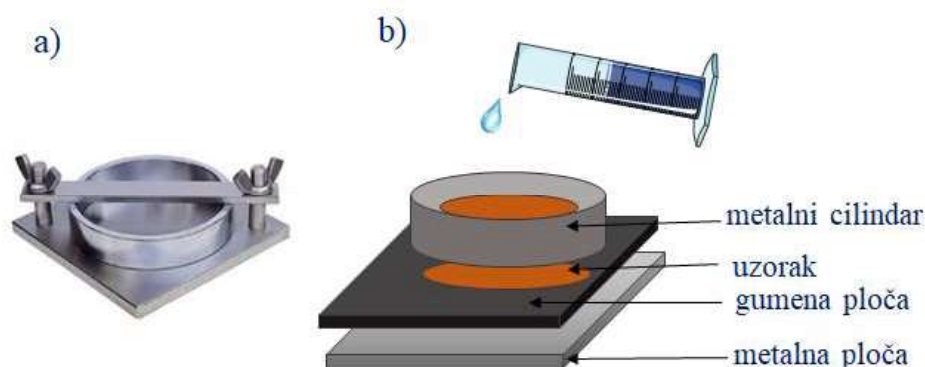
Cobbov cilindar
 Uzorci ambalažnog materijala
 Zaporni sat (štoperica)
 Menzura à 100 mL
 Analitička vaga, točnost na $\pm 0,001$ g

2.3.5 KEMIKALIJE

Destilirana voda

2.3.6 APARATURA

Uređaj se sastoji od metalnog cilindra čiji unutarnji promjer iznosi $112,8 \pm 0,2$ mm. Cilindar je visok približno 50 mm (Slika 1a.). Uređaj mora biti takve konstrukcije da omogućava hermetičko prianjanje metalnog cilindra na uzorak papira postavljenog na podnožje uređaja. Na podnožje uređaja postavlja se najprije tanka gumena ploča, ravnomjerne debljine, preko koje se položi uzorak (Slika 1b.). Gumena ploča služi kao brtva između donje ivice metalnog cilindra i uzorka papira kada je cilindar pritisnut konusnim dijelom (i učvršćen vijcima za podlogu) na uzorak.



Slika 1. Cobbov uređaj (a) (Anonimus 1) i sastavni elementi uređaja

2.3.7 POSTUPAK

Analizirani uzorak, površine 100 cm², kondicionira se na određenu relativnu vlažnost (RH (%)), v. DODATAK), u određenom vremenu. Uzorku se zatim odredi masa (m_1), a potom se postavi na gumenu ploču, s površinom koja se želi analizirati okrenutom prema gore. Na uzorak se postavi metalni cilindar i dobro pričvrsti vijcima. U cilindar se prenese 100 mL destilirane vode.

Istovremeno se uključuje štoperica i mjeri se vrijeme (u sekundama) djelovanja destilirane vode na papir. Vrijeme djelovanja destilirane vode na papir, određeno je intervalom od trenutka dodavanja destilirane vode u cilindar do trenutka uklanjanja vode iz cilindra (Tablica 1.). Suvišak vode na uzorku uklanja se postavljanjem filter-papira na uzorak. Uzorku se ponovno odredi masa (m_2).

2.3.8 PRORAČUN

Količina apsorbirane vode $W_{C(t)}$, prema Cobbovoj vrijednosti, $C_{(t)}$ izračuna se na sljedeći način:

$$W_{C(t)} = \frac{m_2 - m_1}{A} \cdot 10^4 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \quad (1)$$

gdje je:

$C_{(t)}$ - Cobbova vrijednost (Tablica 1.)

t - vrijeme djelovanja destilirane vode na uzorak (Tablica 1.)

m_1 - masa uzorka prije izlaganja djelovanju destilirane vode (g)

m_2 - masa uzorka nakon izlaganja djelovanju destilirane vode (g)

A - površina uzorka izloženog djelovanju destilirane vode (100 cm²)

Tablica 1. Cobbova vrijednost ovisno o uvjetima analize

| Vrijeme djelovanja destilirane vode na papir (t) | Cobbova vrijednost $C_{(t)}$ | Vremenski interval od dodavanja vode do uklanjanja vode iz cilindra (t) | Vremenski interval od dodavanja vode do stavljanja uzorka na filter papir (t) |
|--|------------------------------|---|---|
| s | | s | s |
| 30 | C_{30} | 20 | 30 |
| 60 | C_{60} | 45 | 60 |
| 120 | C_{120} | 105 | 120 |
| 300 | C_{300} | 285 | 300 |

2.3.9 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikazite u tablici (Tablica 2.) i računski (izraz (1)).

Tablica 2. Masa apsorbirane vode na papiru

| Br. | Masa uzorka (g) | | Dijametar uzorka (cm) | Površina uzorka (cm ²) | Vrijeme djelovanja destilirane vode na papir (s) | Masa apsorbirane vode (g/m ²) |
|-----------|-----------------|-------|-----------------------|------------------------------------|--|---|
| | m_1 | m_2 | d | A | t | $W_{C(t)}$ |
| 1 | | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| Itd. | | | | | | |
| 10 | | | | | | |
| \bar{x} | | | | | | |

LITERATURA

- ISO 535. Testing of paper and board, determination of water absorption (Cobb method).
- TAPPI T 441 Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test).
- Anonimus 1, <https://www.worldoftest.com/water-absorption-tester-cobb-tester> (pristupljeno 12. 01. 2022.).

DODATAK

Tablica 3. Odnos između ravnotežnog stanja vlage i koncentracije sumporne kiseline

| Ravnotežna vlaga (%) | Koncentracija (% w/v H ₂ SO ₄) | | | |
|----------------------|---|-------|-------|-------|
| | 0 °C | 20 °C | 40 °C | 60 °C |
| 90 | 17,5 | 17,6 | 17,8 | 18,0 |
| 85 | 22,5 | 22,8 | 23,1 | 23,5 |
| 80 | 26,4 | 26,5 | 27,0 | 27,8 |
| 75 | 29,9 | 30,0 | 30,2 | 31,0 |
| 70 | 32,9 | 33,1 | 33,5 | 34,0 |
| 65 | 35,6 | 35,8 | 36,0 | 37,0 |
| 60 | 38,0 | 38,3 | 38,8 | 39,8 |
| 55 | 40,3 | 40,4 | 41,2 | 42,1 |
| 50 | 42,8 | 43,0 | 43,8 | 44,3 |
| 45 | 45,0 | 45,3 | 46,2 | 47,0 |
| 40 | 47,5 | 48,0 | 48,5 | 49,5 |

Tablica 4. Odnos između ravnotežnog stanja vlage i molekulske koncentracije

| Ravnotežna vlaga (%) | Molekulska koncentracija | Gustoća (g/mL) |
|----------------------|--------------------------|----------------|
| 90 | 4,2 | 1,127 |
| 85 | 5,5 | 1,165 |
| 80 | 6,5 | 1,194 |
| 75 | 7,5 | 1,220 |
| 70 | 8,4 | 1,244 |
| 65 | 9,3 | 1,268 |
| 60 | 10,1 | 1,290 |
| 55 | 11,0 | 1,312 |
| 50 | 11,6 | 1,333 |
| 45 | 12,6 | 1,355 |
| 40 | 13,5 | 1,378 |

2.4 Kapilarno upijanje vode na papirnoj ambalaži (Klemmova metoda)**2.4.1 SAŽETAK**

Uzorak papirne ambalaže, postavljen u vertikalnom položaju, uroni se u vodu donjim krajem pri čemu se mjeri visina porasta navlažene zone na papiru u određenom vremenu.

2.4.2 UZORCI

Pet uzoraka papirne ambalažne dimenzija 15 x 200 mm.

2.4.3 PRIBOR

Eksikator

Nosač uzoraka

Posuda za vodu ($h = 30$ mm)

Zaporni sat (štoperica)

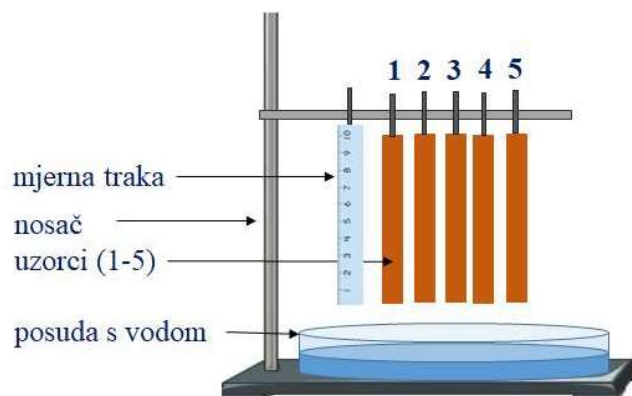
2.4.4 KEMIKALIJE

Destilirana voda

Sumporna kiselina H_2SO_4

2.4.5 OTOPINE

Otopina sumporne kiseline 36 %

2.4.6 APARATURA

Slika 1. Aparatura za određivanje kapilarnog upijanja vode

2.4.7 POSTUPAK

Izrezani uzorci se prije analize kondicioniraju u eksikatoru (24 sata na $20\text{ }^\circ\text{C}$) pri relativnoj vlažnosti od 65 %, što se postiže 36 % otopinom sumporne kiseline koja se prenese na dno eksikatora.

Kondicionirani uzorci pričvrste se na nosač (Slika 1.). U posudu za vodu prenese se toliko destilirane vode da visina vodenoga stupca iznosi 20 mm. Nosač s uzorcima se spusti tako da uzorci budu uronjeni u vodu na visini od 10 mm. Istog trenutka uključi se zaporna ura. Nakon 10 minuta olovkom se označi visina stupca upijene tekućine (h_1).

2.4.8 PRORAČUN

Visina kapilarnog upijanja (H) izražava se kao srednja vrijednost provedenih mjerenja.

$$H = h_1 - h_0 \quad [\text{mm}] \quad (1)$$

gdje je:

h_1 - visina stupca upijene tekućine (mm)

h_0 - visina uzorka u kontaktu s vodom (mm)

2.4.9 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikažite kao srednju vrijednost provedenih mjerenja. Rezultate mjerenja prikažite tablično (Tablica 1.), a ako su provedena mjerenja u određenim vremenskim intervalima, prikažite ih i grafički (visina kapilarnog upijanja vs. vrijeme).

Tablica 1. Vrijednosti kapilarnog upijanja vode uzoraka papirne ambalaže nakon 10 minutnog izlaganja

| Uzorak | Visina stupca upijene tekućine (mm) | Visina uzorka u kontaktu s vodom (mm) | Visina kapilarnog upijanja (mm) |
|-----------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| | h_1 | h_0 | H |
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| \bar{x} | | | |

LITERATURA

1. ISO 8787 Paper and board – Determination of capillary rise-Klemm method.

3. ANALIZA METALNE AMBALAŽE

3.1 Određivanje debljine prevlake kositra metodom mlaza

3.1.1 SAŽETAK

Metoda služi za određivanje debljine prevlake kositra na bijelom limu tako da se mjeri vrijeme potrebno da mlaz odgovarajuće korozivne tekućine (trikloroctene kiseline), u točno određenim uvjetima, otopi prevlaku kositra na mjestu djelovanja korozivne otopine.

3.1.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Kod bijelog lima masa prevlake kositra i Fe/Sn legure može se određivati odvojeno ili zajedno (tj. prevlaka kositra plus kositar u leguri).

Određivanje mase prevlake kositra važno je jer određena svojstva bijelog lima, kao što je otpornost na koroziju, ovise o relativnoj masi ova dva sloja.

3.1.3 UZORCI

Uzorci bijelog lima izrezani u pločice dimenzija 50 x 50 mm kojima se odredi površina A .

3.1.4 PRIBOR

Filter papir
 Petrijeva zdjelica
 Odmjerna tikvica à 1000 mL
 Zaporni sat (štoperica)

3.1.5 KEMIKALIJE

Trikloroctena kiselina CCl_3COOH
 Etanol (96 %) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

3.1.6 OTOPINE

Otopina trikloroctene kiseline, 10 %

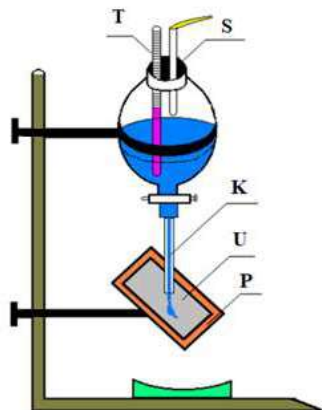
- 100 g trikloroctene kiseline otopi se u destiliranoj vodi, u odmjernoj tikvici od 1000 mL i dopuni destiliranom vodom do oznake

3.1.7 POSTUPAK

Uzorci se odmaste etanolom (benzenom ili eterom), a zatim isperu destiliranom vodom i posuše filter papirom. Uzorak se zatim pričvrsti za postolje pod određenim kutom (45°). Lijevak za odjeljivanje dopuni se do $\frac{3}{4}$ volumena otopinom trikloroctene kiseline.

Mjerenje počinje otvaranjem pipca na lijevku za odjeljivanje pri čemu se istovremeno uključi i štoperica. Otopina treba ravnomjerno teći preko uzorka (Slika 1.), pri čemu treba paziti da se analiza ne provodi na rubu uzorka.

Mjerenje je gotovo kada se ispod mlaza na uzorku ukloni prevlaka, što je vidljivo u promjeni boje površine uzorka. Štoperica se isključi pri prvoj pojavi tamne mrlje.



Slika 1. Shema aparature za određivanje debljine galvanske prevlake metodom mlaza

T – termometar S – staklena cjevčica
 K – kapilara U – uzorak
 P – postolje

3.1.8 PRORAČUN

Debljina prevlake, X_p , računa se prema izrazu:

$$X_p = t \cdot f [\mu\text{m}] \quad (1)$$

gdje je:

X_p - debljina prevlake (μm)

t - vrijeme potrebno za narušavanje galvanske prevlake (s)

f - faktor za preračunavanje ($\mu\text{m/s}$) iz literaturnih podataka (Tablica 1.)

3.1.9 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate mjerenja prikažite u Tablici 1. ovisno o temperaturi mjerenja i faktoru za preračunavanje.

Tablica 1. Vrijednosti faktora za preračunavanje, za prevlaku kositra, u ovisnosti o temperaturi

| Temperatura mjerenja ($^{\circ}\text{C}$) | Faktor za preračunavanje (mm/s) | Izmjereno vrijeme potrebno za narušavanje prevlake (s) | Debljina prevlake (μm) |
|---|---------------------------------|--|-------------------------------------|
| T | f | t | X_p |
| 14 | 0.35 | | |
| 16 | 0.38 | | |
| 18 | 0.41 | | |
| 20 | 0.45 | | |
| 22 | 0.47 | | |
| 24 | 0.53 | | |
| 26 | 0.57 | | |

LITERATURA

1. YUS C.A.G. 032 (1975). Preskušavanje galvanskih prevlak. Določanje debeline prevlakov z učinkovanjem curka.

3.2 Masa prevlake kositra gravimetrijskom metodom (Clarkova metoda)

3.2.1 SAŽETAK

Iz razlike mase uzorka poznate površine s prevlakom i bez prevlake kositra odredi se masa kositra po jedinici površine. Kod ove metode dodatak antimona u klorovodičnu kiselinu ima dvojakog značenje: ubrzavanje otapanja kositra i sprječavanje reakcije na čeliku. Odgovarajuća otopina otapa prevlaku kositra i kositar prisutan u Fe/Sn leguri.

3.2.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Kod bijelog lima masa prevlake kositra i Fe/Sn legure može se određivati odvojeno ili zajedno (tj. prevlaka kositra plus kositar u leguri). Određivanje mase prevlake kositra važno je jer određena svojstva bijelog lima, kao što je otpornost na koroziju, ovise o relativnoj masi ova dva sloja.

3.2.3 UZORCI

Uzorci bijelog lima dimenzija 50 x 50 mm.

3.2.4 PRIBOR

Petrijeva zdjelica
Pinceta s plastičnim vrhom
Pipeta s nastavkom za pipetiranje
Odmjerna tikvica à 1000 mL
Analitička vaga, točnost na ± 0,001 g

3.2.5 KEMIKALIJE

Etanol (96 %) C₂H₅OH
Antimonov triklorid SbCl₃
Klorovodična kiselina, koncentrirana HCl
Destilirana voda

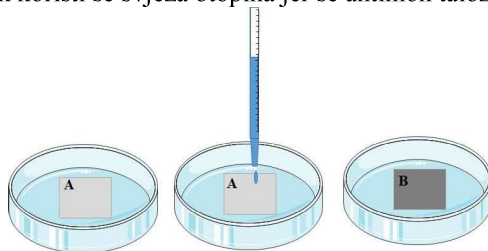
3.2.6 OTOPINE

Otopina antimonova triklorida, (2 %) u klorovodičnoj kiselini
Otopiti 20 g antimonova triklorida u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini u odmjernoj tikvici od 1000 mL

NAPOMENA: Oprez tijekom pripreme otopina jer su klorovodična kiselina i antimonov triklorid korozivne kemikalije i izazivaju nagrizanje i opekotine na koži.

3.2.7 POSTUPAK

Pripremiti uzorak bijelog lima i izračunati mu površinu, A . Površina pločice se odmasti ispiranjem etanolom. Ako je lim lakiran, sloj laka se ukloni (v. Vježbu: [Masa prevlake laka na bijelom limu gravimetrijskom metodom](#)). Uzorak se posuši između filter-papira i na analitičkoj vagi odvagne se masa m_1 . Pločica se zatim pincetom prenese u Petrijevu posudu i prelije s 1 mL otopine za uklanjanje kositra (Slika 1.). Prestankom izlaženja mjehurića, odnosno kada površina izgubi metalni sjaj i poprimi tamno sivu boju, pločica se vadi iz otopine i ispire mlazom vodovodne vode. Isprana pločica se posuši filter-papirom i ponovno joj se odredi masa, m_2 . Za svaki analizirani uzorak koristi se svježa otopina jer se antimon taloži na uzorku bijelog lima.



Slika 1. Izgled površine uzorka prije (A) i nakon uklanjanja prevlake kositra (B)

3.2.8 PRORAČUN

Masa prevlake kositra (Sn_p) određuje se iz razlike masa uzoraka prema sljedećem izrazu:

$$Sn_p = \frac{(m_1 - m_2)}{A} \cdot 10^4 \left[\frac{g}{m^2} \right] \quad (1)$$

gdje je:

Sn_p – masa prevlake kositra (g/m^2)

m_1 – masa pločice s kositrom (g)

m_2 – masa pločice bez kositra (g)

A – površina uzorka (cm^2)

Rezultat koji smo dobili predstavlja sumu mase slobodnog i legiranog kositra. U ovom slučaju potrebno je provesti korekciju u odnosu na količinu željeza prisutnog u Fe/Sn leguri. Kod elektrolitičkog bijelog lima ova korekcija se može zanemariti (iznosi oko $0,4 g/m^2$), dok za bijeli lim, koji se dobio postupkom vrućeg potapanja, korekcija iznosi $1,4 g/m^2$.

3.2.9 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikažite tablično (Tablica 1.) i računski.

Tablica 1. Masa prevlake kositra na bijelom limu

| Br. | Masa uzorka (g) | | Dimenzije uzorka (cm) | Površina uzorka (cm^2) | Masa prevlake kositra (g/m^2) |
|-----------|-----------------|-------|-----------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| | m_1 | m_2 | $a \times b$ | A | Sn_p |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| \bar{x} | | | | | |

LITERATURA

1. Britton S. C. (1975) Tin Versus Corrosion, I.T.R.I. Publication No. 510.
2. ITRA (2000) Guide to Tinplate, 2nd ed.
3. ASTM A630 Standard Test Methods for Determination of Tin Coating Weights for Electrolytic Tin Plate.

3.3 Poroznost prevlake kositra na bijelom limu**3.3.1 SAŽETAK**

Uzorak nelakiranog bijelog lima, poznate površine, izloži se djelovanju otopine heksacijanoferata zakiseljenog s nekoliko kapi klorovodične kiseline.

3.3.2 UZORCI

Uzorci bijelog lima, bez laka, dimenzija 50 x 50 mm.

3.3.3 PRIBOR

Petrijeva zdjelica
Filter-papir
Pinceta s plastičnim vrhom
Odmjerna tikvica à 1000 mL

3.3.4 KEMIKALIJE

Etanol (96 %) C₂H₅OH
Kalijev heksacijanoferat K₃Fe(CN)₆
Klorovodična kiselina, koncentrirana HCl

3.3.5 OTOPINE

Otopina kalijeva heksacijanoferata 1 %
Otopina klorovodične kiseline 1:1

3.3.6 POSTUPAK

Uzorak nelakiranog bijelog lima poznate površine odmasi se etanolom i posuši filter-papirom. Uzorak se pincetom izvadi i ispere destiliranom vodom. Otopina kalijeva heksacijanoferata zakiseli se s nekoliko kapi pripremljene otopine klorovodične kiseline. Filter-papir se natopi zakiseljenom otopinom, nanese na uzorak i pažljivo pritisne staklenim štapićem, da bi se uklonili mjehurići zraka. Uzorak se posuši na zraku, a zatim se vizualno zapaža broj nastalih plavih točkica (pora), koje su pokazatelji poroznosti uzoraka. Ako se analiza provodi na lakiranim uzorcima bijelog lima potrebno je s njih prvo ukloniti lak (v. Vježbu: [Masa prevlake laka na bijelom limu gravimetrijskom metodom](#)).

NAPOMENA: Korišteno posuđe i pribor po završetku vježbe treba dobro isprati.

3.3.7 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate analiza predočite (Tablica 1.) opisno (poroznost u obliku crta i točkica, s dimenzijama, ako su oštećenja veća) i brojčano (broj pora po 1 cm²).

Tablica 1. Poroznost prevlake kositra na bijelom limu

| Br. | Poroznost u vidu | | Komentar i zaključak |
|-----|------------------------------------|--------------|----------------------|
| | Pora (točkica) | Crtica | |
| | br. pora/ 1 cm ² uzorka | Duljina (mm) | |
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |

LITERATURA

1. Sherlock J.C., Hancox J.H., Britton S.C. (1972) Rate of Dissolution of Tin from Tinplate in Oxygen free Citrate Solutions: II. Effect of coating porosity. Br. Corros. J., 7, 227-231.
2. Notter I.M. (2018) The Measurement of Porosity in Tin Coatings on Steel, PhD thesis, <https://hdl.handle.net/2134/32046> (pristupljeno 14. 10. 2020.).

3.4 Prionjivost laka na bijelom limu

3.4.1 SAŽETAK

Ovom metodom se naglim potezom skida samoljepljiva traka s analiziranog uzorka na kojemu je prethodno, mehaničkim putem, ucrtana mreža određenih dimenzija. Ako se na traci ne primijete komadići skinutog laka tada se može reći da je prionjivost (adhezija) laka zadovoljavajuća.

3.4.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Prihvatljivost metalne ambalaže za pakiranje prehrambenih proizvoda ovisi između ostalog i o kvaliteti prevlake na metalnoj podlozi. Oštećenje laka se najčešće odvija na tri različita načina. Pucanje i ljuštenje laka uzrokovano je mehaničkom deformacijom, npr. na spojnim mjestima (šavovi) limenke. Ljuštenje laka može se desiti tijekom termičkog procesiranja hrane (naročito kod vanjskog laka na limenkama). Oštećenja laka (ogrebotine i sl.) uzrokuju nakupljanje tekućeg sadržaja ispod laka i odvijanje korozivskih reakcija. Jedan od kontrolnih parametara je i prionjivost (adhezija) laka na metalu. Najjednostavnija i najčešće upotrebljavana metoda je primjena samoljepljive trake.

3.4.3 UZORCI

Lakirani uzorci bijelog lima dimenzija 100 x 100 mm.

3.4.4 PRIBOR

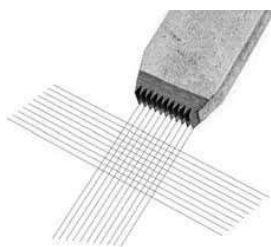
Samoljepljiva traka
 Skalpel ili metalni češalj određenih dimenzija
 Povećalo
 Ravnalo
 Kist

3.4.5 POSTUPAK

Na analizirani uzorak, oštirim predmetom se ucrtaju linije određenih dimenzija:

- Ucrtavanjem 50 paralelnih ravnih linija dužine od 2,5 cm i međusobno udaljenih 0,05 cm, ili
- Primjenom čeličnog češlja od 11 šiljaka međusobno udaljenih 1 mm (Slika 1.).

Potrebno je ucrtati dvije serije linija pod pravim kutom da bi se dobio uzorak od 100 mm². Sitne čestice, koje se oslobađaju zbog mehaničke obradbe, uklone se mekanim kistom. Samoljepljiva traka nježno se nanese preko mehanički urezanih linija na uzorak, a zatim se oštirim potezom pod kutom od 180° ukloni (Slika 2.). Komadići laka koji zaostanu na samoljepljivoj traci pokazatelj su slabe adhezije laka na metalnoj podlozi.



Slika 1. Primjer češlja za ucrtavanje više paralelnih linija na površinu lakiranog uzorka



Slika 2. Povlačenje samoljepljive trake pod kutom od 180° (Morris 2017)

3.4.6 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikazite tablično (Tablica 1.) uz navođenje kategorije i površine oštećenja uzorka prema Tablici 2. (v. DODATAK).

Tablica 1. Rezultati testa prionjivosti laka na uzorku

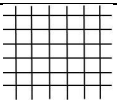
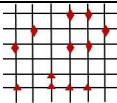
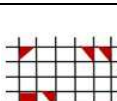
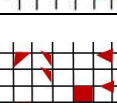
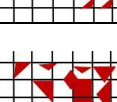
| ASTM D-3359 | ISO 2409 | Uklonjena površina (%) | Opis |
|-------------|----------|------------------------|------|
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |
| | | | |

LITERATURA

1. ASTM D3359 (1997) Standard test method for measuring adhesion by tape test. American Society for Testing and Materials.
2. Anonimus 1, Pressure Sensitive Tape Council-PSTC, How to Evaluate and Test Pressure Sensitive Adhesive Tape Performance <https://www.mbktape.com/pdf/how-to-evaluate-and-test-pressure%20sensitive-adhesive-tape-performance.pdf> (pristupljeno 17. 01. 2022.).
3. ISO 2409 (2013) Paints and varnishes — Cross-cut test.
4. Britton S. C. (1975) Tin Versus Corrosion, I.T.R.I. Publication No. 510.
5. Morris, B. A. (2017). Adhesion. The Science and Technology of Flexible Packaging, 351–400. doi:10.1016/b978-0-323-24273-8.00010-1.

DODATAK

Tablica 2. Razvrstavanje rezultata testa prionjivosti laka na uzorku (ASTM D3359, 1997)

| ASTM D-3359 | ISO 2409 | Uklonjena površina (%) | Opis | Izgled površine uzorka |
|-------------|----------|------------------------|---|---|
| 5B | 0 | 0 | Izrezani rubovi rešetke su potpuno glatki, bez komadića uklonjenog laka s mrežice. |  |
| 4B | 1 | <5 | Komadići laka su uklonjeni na sjecištima mrežice, ali ta površina ne može biti veća od 5 %. |  |
| 3B | 2 | 5-15 | Komadići laka su uklonjeni na sjecištima i rubovima mrežice. Oštećena površina je veća od 5 %, ali nije značajno veća od 15 %. |  |
| 2B | 3 | 15-35 | Komadići laka su djelomično ili potpuno uklonjeni na rubovima i unutar kvadratića mrežice. Oštećena površina je značajno veća od 15 %, ali nije značajno veća od 35 %. |  |
| 1B | 4 | 35-65 | Komadići laka su uklonjeni duž rubova cijelog reza, površine unutar kvadratića su djelomično ili potpuno oljuštene. Oštećena površina je značajno veća od 35 %, ali nije značajno veća od 65 %. |  |
| 0B | 5 | >65 | Oljuštena prevlaka je veća nego kod prethodne razine. | |

Otapanje natrijevim hidroksidom

Pločice se odmaste etanolom, posuše filter-papirom i odredi im se masa, m_1 . Odvagnute pločice se stave u staklenu čašu i preliju otopinom natrijeva hidroksida. Otopina se lagano zagrijava (bez ključanja) sve dok se s pločice potpuno ne skine lak. Pločice treba isprati pod mlazom vodovodne vode, i na kraju destiliranom vodom, potom posušiti između filter-papira, i ponovno odrediti masu, m_2 .

NAPOMENA: Korišteno posuđe i pribor po završetku vježbe treba dobro isprati.

3.5.7 PRORAČUN

Količina laka, L , izračunava se iz razlike mase pločica prije i poslije izlaganja u otopini, prema izrazu:

$$L = \frac{(m_1 - m_2)}{A} \cdot 10^4 \left[\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right] \quad (1)$$

gdje je:

m_1 – masa pločice s lakom (g)

m_2 – masa pločice bez laka (g)

A – površina pločice (cm^2)

3.5.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikazite u tablici (Tablica 1.) i računski.

Tablica 1. Rezultati mjerenja mase prevlake laka na uzorcima bijelog lima

| Br. | Ambalažni materijal | Masa uzorka s lakom (g) | Masa uzorka bez laka (g) | Dimenzije uzorka (cm) | Površina uzorka (cm^2) | Masa prevlake laka (g/m^2) |
|--|---------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------------------------|--|
| | | m_1 | m_2 | $a \times b$ | A | L |
| Otapanje sumpornom kiselinom | | | | | | |
| 1 | Bijeli lim | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| \bar{x} | | | | | | |
| Otapanje natrijevim hidroksidom | | | | | | |
| 1 | Bijeli lim | | | | | |
| 2 | | | | | | |
| 3 | | | | | | |
| \bar{x} | | | | | | |

LITERATURA

1. Britton S. C. (1975) Tin Versus Corrosion, I.T.R.I. Publication No. 510.
2. ASTM A 630 Test Methods for Determination of Tin Coating Weights for Hot-Dip and Electrolytic Tin Plate.

DODATAK

Tablica 2. Otopine za uklanjanje prevlake laka s bijelog lima

| Vrsta laka | Otopina |
|-------------------------|--|
| Alkidne smole | Kloroform Metil-etil-keton 10 dijelova kloroforma i 1 dio etanola. Uz ponavljano potapanje uzorka potrebno je i dodatno mehaničko trljanje da bi se prevlaka laka uklonila. |
| Fenolne smole | Ponavljano uranjanje u ključalu otopinu NaOH (100 g/L). Ako se lak teško uklanja, primijeniti jednu od otopina za epoksi-fenolni lak. |
| Epoksidne fenolne smole | Potapanje u otopinu NaOH (5 g NaOH otopiti u smjesi koja sadržava: 75 mL vode, 25 mL 2-etoksietanola ("Cellosolve"), temperature od 80 °C do 85 °C. Potapanje u otopinu koja sadržava: 50 mL koncentrirane otopine amonijaka (d = 0,88), 10 g anilin hidroklorida i 50 mL vode. Temperatura otopine treba biti između 85 °C i 90 °C. Potapanje u ključalu otopinu NaOH (100 g/L) uglavnom uklanja prevlaku laka. Ako se lak ne ukloni potrebno je uzorak ostaviti izlaganju otopine kroz duže vrijeme. |

NAPOMENA:

Ako je došlo do uklanjanja prevlake laka otopinom, potrebno je provesti katodno čišćenje (1 % otopina Na₂CO₃, pri sobnoj temperaturi) čime će se prevlaka laka potpuno ukloniti bez posljedice oštećenja prevlake kositra.

Primjenom agresivnih otopina (kod fenolnih i epoksi-fenolnih lakova) potrebno je zaštititi suprotnu stranu uzorka debljim nanosom zaštitne smole. Uzorak ne bi trebao biti izložen djelovanju otopini duže od potrebnog vremena zbog mogućnosti uklanjanja i prevlake kositra.

Da bi se odabrala adekvatna otopina potrebno je na neki način i prepoznati o kojoj se vrsti laka radi. Tako npr. vinilni lakovi mogu se razlikovati od drugih lakova jer su izrazito otporni na djelovanje ključale otopine NaOH (100 g/L) kao i ako se na površinu laka djeluje s kap koncentrirane sumporne kiseline. Da bi se razlikovala epoksi-fenolna prevlaka od fenolne, potrebno je na površinu laka nanijeti 1 mL koncentrirane H₂SO₄, što će rezultirati posmeđivanjem površine kod obje vrste lakova, pri čemu će epoksi-lak prije promijeniti boju. Ako se nanese na površinu laka prenese u čašu i doda joj se 1 mL koncentrirane HNO₃, a zatim se dobivena smjesa prenese u otopinu koja sadržava 10 mL otopine NaOH (59 g/L), tada će se, u slučaju epoksi-laka pojaviti jasno crveno ili narančasto obojenje dok će fenolni lak dati žuto obojenje. Kod drugih vrsta lakova obojenje se ne pojavljuje.

Tablica 1. Poroznost prevlake laka na bijelom limu

| Br. | Poroznost u vidu | | Komentar i zaključak |
|-----|--|--------------|----------------------|
| | Pora (točkica) | Crtica | |
| | br. pora / 1 cm ² uzorka | Duljina (mm) | |
| 1 | | | |
| 2 | | | |
| 3 | | | |
| 4 | | | |

LITERATURA

1. Britton S. C. (1975) Tin Versus Corrosion, I.T.R.I. Publication No. 510.

3.9 Poroznost laka na metalnoj ambalaži (Ettingerova metoda)**3.9.1 SAŽETAK**

Poroznost laka na metalnoj ambalaži (manje limenke ili tube) izražava se kao veličina gustoće struje koja, kroz pore laka, teče između metalne podloge i odgovarajuće elektrode u korozivnom elektrolitu. Pri tome metalna osnova lakirane limenke ili tube predstavlja radnu elektrodu, a elektroda od bakra referentnu.

3.9.2 ZNAČENJE I PRIMJENA

Ova elektrokemijska metoda prikladna je za procjenu poroznosti laka jer se može primijeniti izravno na ambalaži, bez razaranja laka.

3.9.3 UZORCI

Lakirane limenke manjih dimenzija od bijelog lima i lakirane limenke ili tube od aluminijska.

3.9.4 PRIBOR

Transformator
Univerzalni mjerni instrument
Referentna elektroda (Cu)
Stalak

3.9.5 KEMIKALIJE

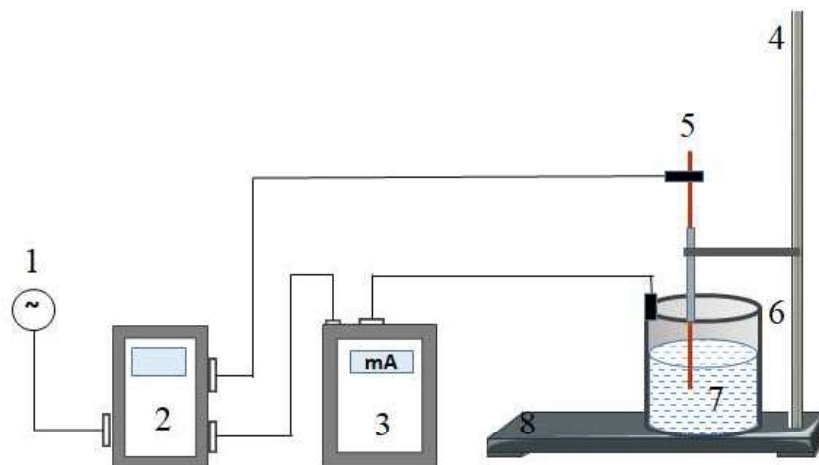
| | |
|---------------------------|------------------------|
| Etanol (96 %) | C_2H_5OH |
| Ledena octena kiselina | CH_3COOH |
| Bakrov sulfat pentahidrat | $CuSO_4 \times 5 H_2O$ |

3.9.6 OTOPINE

Octenokisela otopina bakrova (II) sulfata. U odmjerne tikvici od 100 mL otopi se 1,66 g $CuSO_4 \times 5 H_2O$ sa 10 mL ledene octene kiseline i dopuni destiliranom vodom do oznake.

3.9.7 APARATURA

Aparatura za određivanje poroznosti laka prikazana je na Slici 1.



Slika 1. Aparatura za mjerenje poroznosti laka prema Ettingeru

1– izvor izmjenične struje; 2– transformator; 3– univerzalni instrument; 4– stalak;
5 – Cu-elektroda; 6 – limenka; 7 – elektrolit; 8 – ploča od izolatora

3.9.8 POSTUPAK

Čista i odmašćena limenka napuni se s 100 mL otopine. S ruba limenke mehanički se ukloni sloj laka što omogućava uspostavljanje kontakta između analizirane elektrode (limenka) i mjernog instrumenta (Slika 1.). Transformator (2) je priključen na izvor izmjenične struje (1) od 50 Hz. Izmjenična struja se transformira na napon od 17 – 19 V (koji se očitava na voltmetru). Jedan pol transformatora spoji se metalnim vodičem s omotačem limenke (6), s vanjske strane preko univerzalnog instrumenta (3), a drugi s bakrovom elektrodom (5) koja je uronjena u elektrolit (7). Preklopnik na univerzalnom instrumentu postavljen je na oznaku za izmjeničnu struju (\cong). Očitavanje vrijednosti jačine struje (mA) provodi se u intervalima po pet minuta tijekom pola sata.

NAPOMENA: Ako izmjenična struja iz izvora (1) nema stabilan napon (220 V), u strujni krug se može uključiti stabilizator, između izvora (1) i transformatora (2).

3.9.9 PRORAČUN

Gustoća struje (J) se računa preko izraza:

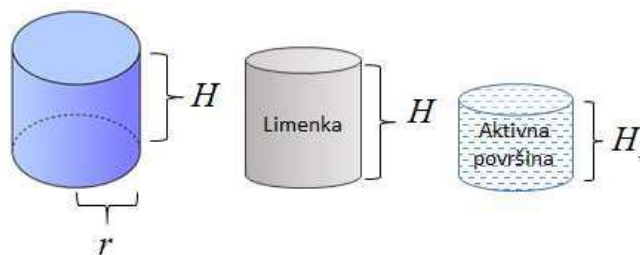
$$J = \frac{I}{A} \left[\frac{mA}{dm^2} \right] \quad (1)$$

gdje je:

J – gustoća struje (mA/dm²)

I – očitana jakost struje (mA)

A – aktivna površina limenke (dm²), tj. površina izložena djelovanju elektrolita (Slika 2.)



Slika 2. Elementi za proračun aktivne površine limenke

3.9.10 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate mjerenja prikažite u Tablici 1., a grafički prikažite promjenu gustoće struje u vremenu.

Tablica 1. Poroznost laka na metalnoj ambalaži određena metodom bez razaranja (Ettingerova metoda)

| Vrijeme (min) | Jakost struje (mA) | Aktivna površina uzorka (dm ²) | Gustoća struje (mA/dm ²) |
|----------------------------------|--------------------|--|--------------------------------------|
| <i>t</i> | <i>I</i> | <i>A</i> | <i>J</i> |
| 0 | | | |
| 5 | | | |
| 10 | | | |
| 15 | | | |
| 20 | | | |
| 25 | | | |
| 30 | | | |
| Vizualni pregled limenke: | | | |
| Prije mjerenja | | | |
| Nakon mjerenja | | | |

LITERATURA:

1. Lange H.J. (1972) Untersuchungsmethoden in der Konservenindustrie, Verlag Paul Parey, Berlin str., 80. ISBN: 3489716140.
2. Notter, I. M. (1990). The Measurement of Porosity in Tin Coatings on Steel. https://repository.lboro.ac.uk/articles/The_measurement_of_porosity_in_tin_coatings_on_steel/9230240 (pristupljeno 5. 8. 2020.).

3.10 Analiza metalnog ambalažnog materijala metodom "šok testa"**3.10.1 SAŽETAK**

Uzorci ravnoga metalnog ambalažnog materijala (bijeli lim, aluminij), oblikovana metalna ambalaža (tube ili limenke) i tvrda plastika (polistiren, poliamid, poliuretan) izlažu se naizmjeničnom djelovanju visoke i niske temperature u određenom broju ciklusa i kroz određeno vrijeme. Nakon toga se provodi vizualni pregled ili kemijska obrada uzoraka da bi se utvrdile promjene nakon primijenjenog postupka.

3.10.2 UZORCI

- Ravni metalni ambalažni lim (aluminij ili bijeli lim) dimenzija 25 x 25 mm.
- Uzorci tvrde plastike (polistiren, poliamid, poliuretan) dimenzija 55 x 55 mm.
- Oblikovana metalna ambalaža (tube ili limenke).

3.10.3 PRIBOR

Nosač uzorka
 Termostat
 Zamrzivač
 Petrijeva zdjelica
 Pinceta
 Odmjerna tikvica à 1000 mL

3.10.4 KEMIKALIJE

Natrijev klorid NaCl
 Ledena octena kiselina CH₃COOH
 Bakrov sulfat pentahidrat CuSO₄ x 5 H₂O
 Sumporna kiselina, konc. H₂SO₄
 Limunska kiselina (COOH)CH₂C-(OH)(COOH)-CH₂COOH
 Oksalna kiselina COOHCOOH x 2H₂O

3.10.5 OTOPINE

Otopina natrijeva klorida 3 %
 Otopina octene kiseline 3 %
 Otopina oksalne kiseline 3 %
 Otopina bakrova sulfata 20 %

Otopina bakrova sulfata dobije se otapanjem 200,00 g bakrova sulfata uz dodatak 10 mL koncentrirane sumporne kiseline i nadopuni se destiliranom vodom u odmjernoj tikvici od 1000 mL.

3.10.6 POSTUPAK

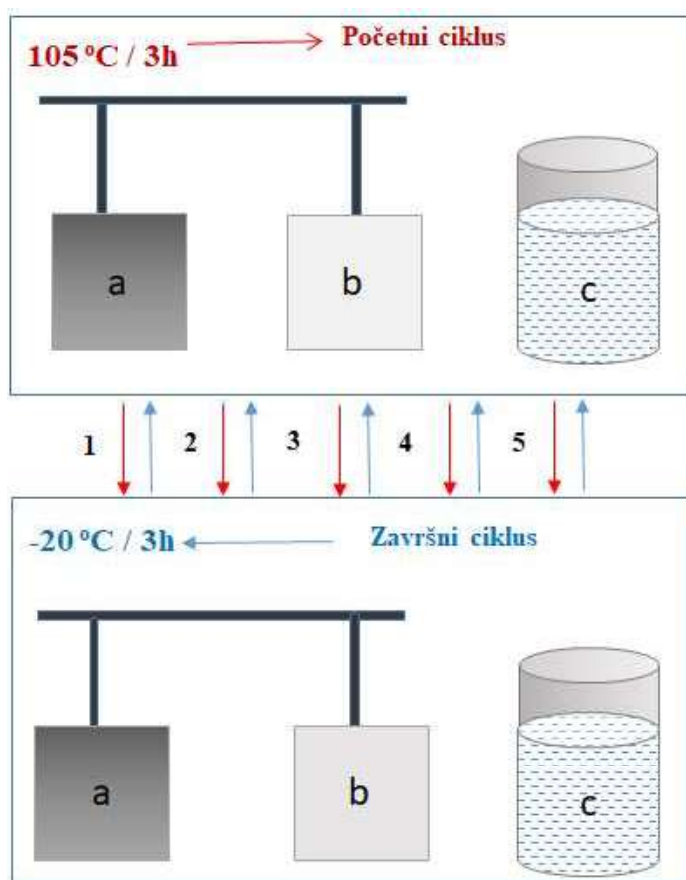
Ravni testni uzorci (a i b) pažljivo se stave na nosač da se ne dodiruju te se naizmjenično izlažu djelovanju visoke temperature (105 °C) u sušioniku i niske temperature (-20 °C) u zamrzivaču, u 5 ciklusa po 3 sata. Prvi ciklus započinje na 105 °C (Slika 1.). Uzorci se zatim ohlade na sobnu temperaturu i pregledaju vizualno.

Rezultati pregleda upisuju se u Tablicu 1. Metalnim uzorcima odredi se poroznost kako je to prethodno opisano (v. Vježbu: [Poroznost prevlake laka na bijelom limu](#) i Vježbu: [Poroznost laka na aluminiju.](#)) Usporedo se odredi i poroznost uzoraka koji nisu bili podvrgnuti šok-testu.

Oblikovani testni uzorci (c) napune se s agresivnom modelnom otopinom, ovisno o materijalu, kako je navedeno u nastavku teksta, i na prethodno opisan način podvrgnu se šok-testu.

| Ambalaža od aluminija | Ambalaža od bijelog lima |
|-------------------------|---------------------------|
| 3 % m/v natrijev klorid | 3 % m/v limunska kiselina |
| 3 % m/v octena kiselina | 3 % m/v oksalna kiselina |
| | 3 % m/v natrijev klorid |

Nakon posljednjeg ciklusa limenke ili tube ostave se i ohlade na filter-papiru, a kontrolira se kvaliteta šavova, odnosno utvrđuju se mjesta propusnosti šavova. Rezultati se upisuju u Tablicu 1.



Slika 1. Shematski prikaz ciklusa kojima su izlažu rezani uzorci metalne (a), polimerne (b) i oblikovane (c) ambalaže

3.10.7 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate analiza prikažite opisno (Tablica 1.). Vizualno je potrebno ustanoviti: (a) promjene na lakiranoj površini i na šavu (kod oblikovane ambalaže); (b) promjene boje i sjaja lakirane površine; (c) nastala oštećenja i dimenzije oštećenja (ako ih je moguće izmjeriti); (d) poroznost izražena brojem pora po 1 cm² površine.

Tablica 1. Analiza ambalažnih materijala podvrgnutih „šok-testu“

| Uzorci | Broj uzorka | Zapažanja uočena vizualnim pregledom ambalaže |
|---------------------------|-------------|---|
| Ravni uzorci bijelog lima | 1 | |
| | 2 | |
| | 3 | |
| Ravni uzorci aluminija | 1 | |
| | 2 | |
| | 3 | |
| Tube/limenke bijelog lima | 1 | |
| | 2 | |
| | 3 | |
| Tube/limenke aluminija | 1 | |
| | 2 | |
| | 3 | |
| Plastična ambalaža | 1 | |
| | 2 | |
| | 3 | |

LITERATURA:

1. Lefaux R. (1967) Emballages et conditionnements d'aujourd'hui, Compagnie Francaise d'editions, Paris, str., 194-195.
2. Britton S. C. (1975) Tin Versus Corrosion, I.T.R.I. Publication No. 510.

4. ANALIZA STAKLA

4.1 Otpornost stakla prema kiselinama

4.1.1 SAŽETAK

Uzorak staklene ambalaže određene površine ekstrahira se destiliranom vodom pri određenim uvjetima (vrijeme i temperatura). Iz gubitka mase stakla određuje se kiselinska grupa uzorka prema literaturnim podacima.

4.1.2 UZORCI

Staklenke ili komadi staklene ambalaže.

4.1.3 PRIBOR

| | |
|--------------------------------------|----------|
| Čaša | à 250 mL |
| Tikvica za destilaciju | |
| Menzura | à 500 mL |
| Liebigovo hladilo | |
| Sušionik, temperatura | > 150 °C |
| Gumeni čep s otvorom | |
| Grijaće tijelo | |
| Analitička vaga, točnost na ± 0,001g | |

NAPOMENA: Tikvicu za destilaciju i Liebigovo hladilo potrebno je prethodno dobro oprati u prokuhanoj 20 % otopini klorovodične kiseline.

4.1.4 KEMIKALIJE

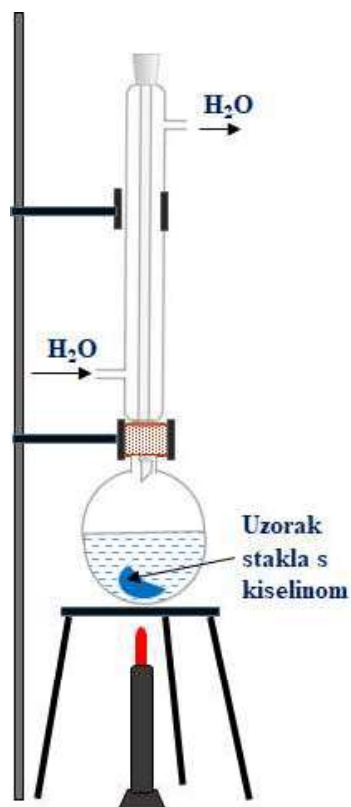
| | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| Destilirana voda | |
| Etanol (96%) | C ₂ H ₅ OH |
| Klorovodična kiselina, koncentrirana | HCl |

4.1.5 OTOPINE

Otopina klorovodične kiseline, 20 %

4.1.6 POSTUPAK

Uzorci za analizu drže se 10 minuta u destiliranoj vodi, a zatim se isperu etanolom i obrišu krpom natopljenom etanolom. Nakon pažljivog sušenja na 150 °C i hlađenja na 20 °C uzorku se odredi masa, m_1 . Uzorak se prenese u tikvicu za destilaciju, prekrije s 500 mL ključale otopine klorovodične kiseline. Tikvica se zatvori gumenim čepom kroz čiji otvor se provuče donji kraj Liebigova hladila. Tikvica se postavi na grijaće tijelo (Slika 1.). Nakon šest sati kuhanja uzorak se izvadi i pažljivo opere destiliranom vodom. Uzorak se suši na 150 °C i ohladi na 20 °C, a zatim mu se ponovno odredi masa, m_2 , i površina, A .



Slika 1. Aparatura za određivanje otpornosti stakla na kiseline

4.1.7 PRORAČUN

Gubitak mase, Δm , računa se prema izrazu:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{10A} \left[\frac{mg}{100cm^2} \right] \quad (1)$$

gdje je:

m_1 – masa uzorka prije kuhanja (g)

m_2 – masa uzorka poslije kuhanja (g)

A – površina uzorka (cm^2)

4.1.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikazite kao gubitak mase uzorka površine 100 cm^2 (Tablica 1.). Prema gubitku mase odredite kiselinsku skupinu staklenog uzorka prema podacima u Tablici 2.

Tablica 1. Parametri određivanja kiselinske skupine stakla

| Br. | Masa uzorka prije kuhanja (mg) | Masa uzorka nakon kuhanja (mg) | Površina uzorka (cm^2) | Gubitak mase (mg / 100 cm^2) | Kiselinska skupina |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|---|--------------------|
| | m_1 | m_2 | A | Δm | |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| \bar{x} | | | | | |

Tablica 2. Kiselinska skupina stakla (SCHOTT, 2010)

| Kiselinska skupina | Oznaka | Gubitak polovice mase nakon 6 sati (mg/100 cm ²) |
|--------------------|--------------------------|--|
| 1 | Jako otporno na kiselinu | do 0,7 |
| 2 | Otporno na kiselinu | od 0,7 do 1,5 |
| 3 | Slabi kiselinski napad | od 1,5 do 15 |
| 4 | Jaki kiselinski napad | > 15 |

LITERATURA

1. Curaković M., Vujković I., Gvozdrenović J., Lazić V. (1992) Praktikum. Kontrola ambalažnih materijala i ambalaže, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
2. DIN 12116: Testing of glass – Resistance to attack by a boiling aqueous solution of hydrochloric acid – Method of test and classification.
3. SCHOTT (2014) Technical Glasses, Physical and Technical Properties, https://www.us.schott.com/d/tubing/ffed51fb-ea4f-47d3-972e-5a2c20f123f5/1.2/schott-brochure-technical-glasses_us.pdf (pristupljeno 6. 11. 2020.).

4.2 Otpornost stakla prema lužinama

4.2.1 SAŽETAK

Uzorak staklene ambalaže kuha se određeno vrijeme u lužnatoj otopini. Iz gubitka mase stakla određuje se grupa kojoj uzorak pripada, u skladu s literaturnim podacima, s obzirom na otpornost prema lužinama.

4.2.2 UZORCI

Komad staklene ambalaže površine od 10 do 20 cm².

4.2.3 PRIBOR

| | |
|--------------------------------|-----------|
| Čaša | à 250 mL |
| Odmjerna tikvica | à 1000 mL |
| Posuda (od srebra ili željeza) | à 1500 mL |
| Menzura | à 1000 mL |
| Liebigovo hladilo | |
| Sušionik, temperatura | > 150 °C |
| Gumeni čep s otvorom | |
| Grijaće tijelo | |
| Analitička vaga, točnost na | ± 0,001 g |

4.2.4 KEMIKALIJE

| | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| Destilirana voda | |
| Etanol (96%) | C ₂ H ₅ OH |
| Klorovodična kiselina, koncentrirana | HCl |
| Natrijev hidroksid | NaOH |
| Natrijev karbonat | Na ₂ CO ₃ |

4.2.5 OTOPINE

Otopina NaOH-Na₂CO₃:

20,5 g NaOH i 27,0 g Na₂CO₃ prenese se u odmjernu tikvicu od 1000 mL i dopuni destiliranom vodom do oznake.

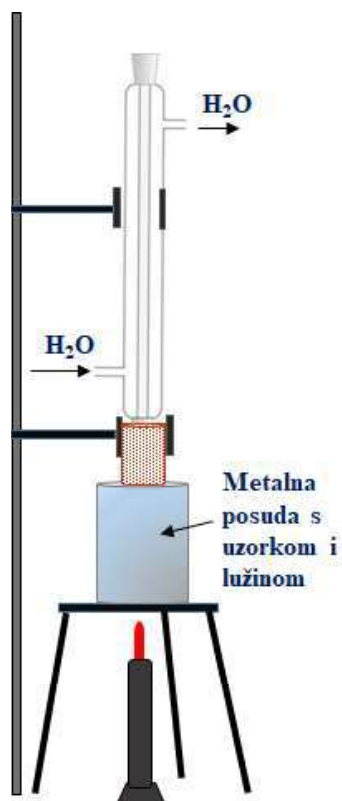
Otopina klorovodične kiseline, 0,01 M.

4.2.6 POSTUPAK

Uzorci za analizu drže se 10 minuta u destiliranoj vodi, a zatim se isperu etanolom i obrišu krpom natopljenom etanolom. Nakon pažljivog sušenja na 150 °C i hlađenja na 20 °C uzorku se odredi masa, *m*₁.

Uzorak se prenese u metalnu posudu širokoga grla i prekrije ključalom lužnatom otopinom. Posuda se zatvori poklopcem kroz čiji otvor se provuče donji dio Liebigova hladila (Slika 1.).

Posuda se postavi na grijaće tijelo. Nakon tri sata kuhanja uzorak se izvadi i neutralizira potapanjem u otopini klorovodične kiseline, a zatim ispere destiliranom vodom. Uzorak se suši na 150 °C i ohladi na 20 °C, a zatim mu se ponovno odredi masa, *m*₂, i površina, *A*.



Slika 1. Aparatura za određivanje otpornosti stakla na lužine

4.2.7 PRORAČUN

Gubitak mase, $\Delta m/g$, računa se prema izrazu:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_2}{10A} \left[\frac{mg}{100cm^2} \right] \quad (1)$$

gdje je:

m_1 – masa uzorka prije kuhanja (g)

m_2 – masa uzorka poslije kuhanja (g)

A – površina uzorka (cm^2)

4.2.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikažite kao gubitak mase uzorka površine 100 cm^2 (Tablica 1.). Prema gubitku mase odredite skupinu staklenog uzorka prema podacima u Tablici 2.

Tablica 1. Parametri određivanja skupine stakla prema otpornosti na lužine

| Br. | Masa uzorka prije kuhanja (mg) | Masa uzorka nakon kuhanja (mg) | Površina uzorka (cm^2) | Gubitak mase (mg / 100 cm^2) | Lužnata skupina |
|-----------|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|--|-----------------|
| | m_1 | m_2 | A | Δm | |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| \bar{x} | | | | | |

Tablica 2. Određivanje otpornosti stakla prema lužinama (SCHOTT 2014)

| Lužnata skupina | Oznaka | Gubitak mase nakon 3 sata (mg/100 cm ²) |
|-----------------|----------------------|---|
| 1 | Slabi lužnati napad | do 75 |
| 2 | Lagani lužnati napad | od 75 do 175 |
| 3 | Jaki lužnati napad | > 175 |

LITERATURA

1. Curaković M., Vujković I., Gvozdinović J., Lazić V. (1992) Praktikum. Kontrola ambalažnih materijala i ambalaže, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
2. SCHOTT (2014) Technical Glasses, Physical and Technical Properties, https://www.us.schott.com/d/tubing/ffed51fb-ea4f-47d3-972e-5a2c20f123f5/1.2/schott-brochure-technical-glasses_us.pdf (pristupljeno 6. 11. 2020.).
3. DIN ISO 695: Glass; resistance to attack by a boiling aqueous solution of mixed alkali; method of test and classification; identical with ISO 695:1991.
4. ISO 719:2020 Glass-Hydrolytic resistance of glass grains at 98 °C – Method of test and classification.

4.3 Hidrolitička skupina stakla

4.3.1 SAŽETAK

Provodi se ekstrakcija otopljenih spojeva stakla i ekstrakt se neutralizira klorovodičnom kiselinom. Ovisno o utrošku kiseline za neutralizaciju ekstrakta, staklo se svrstava u četiri hidrolitičke skupine.

4.3.2 UZORCI

Uzorci usitnjene staklene ambalaže.

4.3.3 PRIBOR

| | |
|-------------------------------|-----------------|
| Odmjerna tikvica | à 50 mL |
| Pipeta | à 25 mL |
| Erlenmajerova tikvica | à 10 mL |
| Bireta za titraciju | à 10 mL |
| Porculanski tarionik s tučkom | |
| Sita promjera otvora | 0,3 mm i 0,5 mm |
| Analitička vaga | |
| Vodena kupelj | |

4.3.4 KEMIKALIJE

Indikator metil-crveno $(\text{CH}_3)_2\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$
 Klorovodična kiselina, koncentrirana HCl
 Deionizirana voda

4.3.5 OTOPINE

Otopina klorovodične kiseline 0,01 M

4.3.6 POSTUPAK

U tarioniku usitnite staklo do veličine zrna od 0,3 do 0,5 mm. Tako usitnjeno staklo prosijati kroz sito promjera otvora 0,5 mm, a potom kroz sito promjera otvora 0,3 mm. Ostatak na situ su zrna stakla dimenzija od 0,3 do 0,5 mm.

Odvažite oko 2 g (m_1) staklenih zrnaca dimenzija 0,3 – 0,5 mm i prebaciti u odmjernu tikvicu od 50 mL. Tikvicu dopuniti, do oznake, deioniziranim vodom i staviti na vodenu kupelj. Nakon 1 sata sadržaj se ohladi i dopuni se deioniziranim vodom do oznake, tj. 50 mL (v_1). Sadržaj se promiješa i 25 mL (v_2) se otpipetira u Erlenmajerovu tikvicu od 100 mL.

U Erlenmajerovu tikvicu se dodaju 2 kapi indikatora metil-crveno i titrira sa 0,01 M HCl. Utrošak kiseline (v_3) se zabilježi. Na isti način se titrira i 25 mL deionizirane vode i zabilježi se utrošak kiseline (v_4).

4.3.7 PRORAČUN

Utrošak 0,01 M HCl za neutralizaciju ekstrakta od 2 g staklenih zrnaca izračunava se prema formuli:

$$v_x = \frac{m_o(v_3 - v_4) \cdot v_1}{m_1 \cdot v_2} \text{ [mL]} \quad (1)$$

gdje je:

v_x – utrošak 0,01 M HCl za neutralizaciju ekstrakta uzorka stakla (mL)

m_o – masa stakla na koju se preračunava utrošak (2 g) uzorka (g)

m_1 – odvagana masa stakla (g)

v_1 – volumen sredstva za ekstrakciju (mL)

v_2 – volumen ekstrakta koji se neutralizira (mL)

v_3 – utrošak 0,01 M HCl za neutralizaciju ekstrakta (mL)

v_4 – utrošak 0,01 M HCl za neutralizaciju deionizirane vode (mL)

4.3.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate analize prikažite u Tablici 1., a hidrolitičku skupinu staklenog uzorka odredite prema podacima iz Tablice 2.

Tablica 1. Parametari mjerenja u određivanju hidrolitičke skupine stakla

| Uzorak: | | | | | |
|---|-------|---|---|---|-----------|
| Mjerenja (3 paralele) | | 1 | 2 | 3 | \bar{x} |
| Masa stakla na koju se preračunava utrošak uzorka (g) | m_0 | | | | |
| Odvagana masa stakla (g) | m_1 | | | | |
| Volumen sredstva za ekstrakciju (mL) | v_1 | | | | |
| Volumen ekstrakta koji se neutralizira (mL) | v_2 | | | | |
| Utrošak 0,01 M HCl za neutralizaciju ekstrakta (mL) | v_3 | | | | |
| Utrošak 0,01 M HCl za neutralizaciju deionizirane vode (mL) | v_4 | | | | |
| Utrošak 0,01 M HCl za neutralizaciju ekstrakta uzorka (mL) | v_x | | | | |
| Hidrolitička skupina stakla: | | | | | |

Tablica 2. Podjela stakla prema hidrolitičkim skupinama (DIN ISO 719, SCHOTT 2014)

| Hidrolitička skupina | Utrošak 0,01 M HCl za 1 g stakla (mL/g) | Ekvivalent lužine Na ₂ O za 1 g stakla (µg/g) | Opis |
|----------------------|---|--|----------------------------|
| 1 | do 0,1 | do 31 | Vrlo visoko otporno staklo |
| 2 | od 0,1 do 0,2 | od 31 do 62 | Visoko otporno staklo |
| 3 | od 0,2 do 0,85 | od 62 do 264 | Srednje otporno staklo |
| 4 | od 0,85 do 2,0 | od 264 do 620 | Nisko otporno staklo |
| 5 | od 2,0 do 3,5 | od 620 do 1085 | Vrlo nisko otporno staklo |

LITERATURA

1. Curaković M., Vujković I., Gvozdenović J., Lazić V. (1992) Praktikum. Kontrola ambalažnih materijala i ambalaže, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.
2. ISO 719:2020 Glass — Hydrolytic resistance of glass grains at 98 °C — Method of test and classification.
3. SCHOTT (2014) Technical Glasses, Physical and Technical Properties, https://www.us.schott.com/d/tubing/ffed51fb-ea4f-47d3-972e-5a2c20f123f5/1.2/schott-brochure-technical-glasses_us.pdf (pristupljeno 6. 11. 2020.).

4.4 Topljivost stakla

4.4.1 SAŽETAK

Usitnjeno staklo ekstrahira se destiliranom vodom na temperaturi vrenja, ekstrakt se upari i odredi se upareni suhi ostatak.

4.4.2 UZORCI

Komadići staklene ambalaže

4.4.3 PRIBOR

| | |
|---|-----------------|
| Erlenmeyerova tikvica s brušenim grlom | à 250 mL |
| Sita promjera otvora | 0,3 mm i 0,4 mm |
| Povratno hladilo od vatrostalnog stakla sa brušenim grlom | |
| Porculanski tarionik s tučkom | |
| Pipeta | à 25 mL |
| Staklena čaša | à 100 mL |
| Stakleni lijevjak | |
| Filter papir | |
| Grijaće tijelo | |
| Vodena kupelj | |
| Analitička vaga, točnost na | ± 0,001 g |

4.4.4 KEMIKALIJE

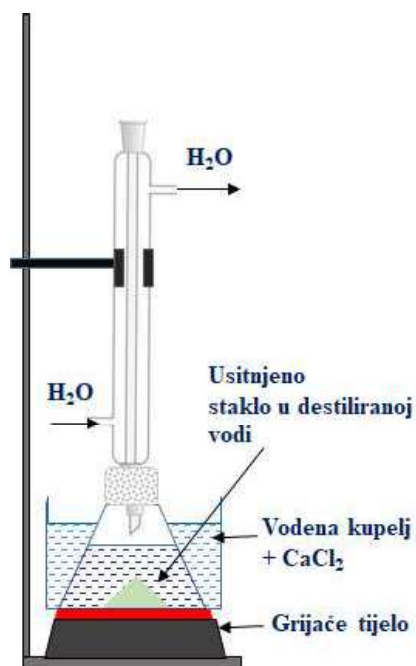
| | |
|------------------|------------|
| Etanol (96%) | C_2H_5OH |
| Kalcijev klorid | $CaCl_2$ |
| Destilirana voda | |

4.4.5 OTOPINE

Otopina kalcijeva klorida (30 %)

4.4.6 APARATURA

Aparatura za određivanje topljivosti stakla prikazana je na Slici 1.



Slika 1. Aparatura za određivanje topljivosti stakla

4.4.7 POSTUPAK

Uzorak staklene ambalaže usitni se u tarioniku. Usitnjeni uzorak prosije se na situ veličine otvora od 0,4 mm, odnosno 0,3 mm. Staklena zrnca zaostala na sitima isperu se etanolom, da bi se uklonila staklena prašina, a potom se suše na 105 °C. Od osušenog dijela odvaže se 10 g (m_1) uzorka. Odvagani uzorak se zatim prenese u Erlenmeyerovu tikvicu, doda se 100 mL destilirane vode (v_1), a Erlenmeyerova tikvica se spoji s povratnim hladilom i postavi u vodenu kupelj. U vodenoj kupelji se nalazi otopina kalcijeva klorida (30 %) zbog postizanja temperature od 108 °C. Ekstrakcija se provodi u trajanju od 5 sati. Po završetku ekstrakcije uzorak se profiltrira, a filtrat se spremi u staklenu čašu. Od filtrata se odpipetira 75 mL (v_2) u prethodno odvagano staklenu čašu (m_2). Filtrat se upari na vodenoj kupelji i osuši do konstantne mase na 105 °C. Dobivenom suhom ostatku u čaši odredi se masa (m_3).

4.4.8 PRORAČUN

Količina suhog ostatka izražava se prema izrazu:

$$SO = \frac{(m_3 - m_2) \cdot v_1}{m_1 \cdot v_1} \cdot 100[\%] \quad (1)$$

gdje je:

SO – suhi ostatak (%)

m_1 – masa uzorka (g)

m_2 – masa staklene čaše (g)

m_3 – masa staklene čaše sa suhim ostatkom (g)

v_1 – volumen ekstrahiranog sredstva (mL)

v_2 – volumen filtrata (mL)

4.4.9 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate analize prikažite u Tablici 1.

Tablica 1. Rezultati analize topljivosti stakla

| Uzorak: | Masa (g) | | | Volumen (mL) | |
|--------------------------|-----------------|------------------------|--|-------------------------------------|-----------------------|
| Br. | Masa uzorka (g) | Masa staklene čaše (g) | Masa staklene čaše sa suhim ostatkom (g) | Volumen ekstrahiranog sredstva (mL) | Volumen filtrata (mL) |
| | m_1 | m_2 | m_3 | v_1 | v_2 |
| 1 | | | | | |
| 2 | | | | | |
| 3 | | | | | |
| \bar{x} | | | | | |
| Suhi ostatak (%): | | | | | |

LITERATURA

- Curaković M., Vujković I., Gvozdenović J., Lazić V. (1992) Praktikum. Kontrola ambalažnih materijala i ambalaže, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad.

5. ANALIZA JEDNOSTAVNIH I SLOŽENIH FLEKSIBILNIH MATERIJALA

5.1 Identifikacija polimernih materijala metodom plamena

5.1.1 SAŽETAK

Analizirani uzorak se izloži djelovanju plamena pri čemu se zapažaju promjene, tj. zapaljivost, miris i izgled ostatka uzorka.

5.1.2 UZORCI

Komadići polimernog materijala.

5.1.3 PRIBOR

Pinceta
Plamenik

5.1.4 POSTUPAK

Pincetom se uzme komadić polimernog uzorka i dovede u kontakt s plamenom. Pri tome se materijal može zažariti, rastaliti ili sagorjeti.

5.1.5 PRIKAZ REZULTATA

Zapažene promjene na analiziranom uzorku unesite u Tablicu 1., te uz pomoć literaturnih podataka (v. DODATAK, Tablica 2) identificirajte uzorak.

**Tablica 1. Identifikacija polimernih uzoraka
prema karakteristikama izgaranja**

| Br. | Zapaljivost | Izgled ostatka | Miris dima | Identificirani uzorak |
|-----|-------------|----------------|------------|-----------------------|
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |
| 5 | | | | |

LITERATURA

1. Vujković I., Stoiljković D., Đilas S. (2000) Brza identifikacija polimernih materijala, POLI, Novi Sad.
2. Buquet A., Manchon P. (1974) Méthodes pratique d'identification et d'analyse des matériaux utilises pour la réalisation d'emballages flexibles ou semi-rigides, Cahiers documentaires de l' IFEC, Nov. 1974
3. Anonymous, Plastics and Elastomers identification chart, <http://www.consultekusa.com/pdf/Tech%20Resources/New%20ID%20chart%20.pdf> (pristupljeno 28. 9. 2020.).

DODATAK

Tablica 2. Identifikacija polimernih materijala nakon izlaganja plamenu

| POLIMER | ZAPALJIVOST | IZGLED OSTATKA | MIRIS |
|---------------------------------|-------------------------------------|------------------------|----------------------|
| Acetat | slaba, topi se prije zapaljivanja | crna tvrda kuglica | opor i miris acetata |
| Celofan (regenerirana celuloza) | izrazito zapaljiv | kao papir | nagorjelog papira |
| Polietilen | slaba | crna kora | parafina |
| Polipropilen | slaba, topi se u obliku kapljice | crna kora | parafina |
| Poliester | polako gori | čvrste perle | aromatičan |
| Poliamid 11 | gori plavim plamenom sa žutim rubom | čvrste perle | parafina |
| Poliamid 6 | sporo gori | kuglice | celera |
| Poli(vinil-klorid) | vrlo teška | pougljene kuglice | slabo nagrizajući |
| Poli(viniliden-klorid) | vrlo slaba, gasi plamen | crni tvrdi ostatak | neocjenjiv |
| Poli(vinil-acetat) | slaba uz žuti plamen | smeđi ostatak | acetata |
| Poli(vinil-alkohol) | polako gori | pougljenjeni ostatak | sladunjav |
| Polikarbonat | polako gori | smeđi pepeo | fenolni |
| Polistiren | gori žuto-crnim plamenom | okrugle i crne kuglice | zapaljenog roga |

DODATAK

**Tablica 2. Otapala koja se upotrebljavaju za
uklanjanje veziva kod laminata**

| Vezivo | | Otapalo |
|---------------------------------------|--|--|
| Vodena ljepila | Škrob | Ključala voda ili voda + alkohol + amonijak + toluen |
| | Kazein-Latex | Voda + alkohol + amonijak + toluen |
| | Vinil | Voda + alkohol ili toluen |
| | Akril | Voda + alkohol ili acetatni anhidrid |
| | Silikat | Voda + dušična kiselina |
| Voskovi | Mikro-kristalinični vosak, EVAC i <i>hot-melt</i> | Toluen ili trikloretilen ili perkloretilen |
| Termo-plastična ljepila | Mrežasta ljepila od jedne ili više komponenti | Metil-etil-keton ili etil acetat, ili alkohol, ili toluen, ili dimetilformamid |
| Poliolefini | Polietilen | Trikloretilen |
| | Neorijentirani polipropilen | |
| Zaštitne emulzije i lakovi | | |
| Poliamidni | Versamid | Izopropil alkohol ili smjesa alkohola izopropil-heptan |
| *PVDC | Emulzije | 1/3 etil-acetat + 1/3 toluen + 1/3 zagrijani metil-etil-keton |
| | Otopine | |
| *PVDC ili Acetokloridni | Otopine | Metil-etil-keton |
| Nitro-celulozni | do 10 % dušika | Metanol ili etanol |
| | do 40 % dušika | Etil-acetat, butil-acetat, butil-alkohol |
| Akrilni | Otopine | Otopine nitroceluloze ili toluena, ili trikloretilena |
| Materijali | | |
| Aluminij | Folije; Metalizirani filmovi | Natrijev ili kalijev hidroksid |
| Papir i karton | Papir | Amonijakalna otopina bakrova oksida |
| | Karton (250 g) | |
| Derivati celuloze i plastični filmovi | Acetat | Aceton; fenol (topli); mravlja kiselina (85 %) |
| | Celofan | Schweitzerova otopina (40 % otopina SnCl ₂ , na 70 °C) |
| | Poliester | Zagrijani metakrezol |
| | Poliamid: a) Rilsan b) Capran | a) Zagrijana mravlja kiselina b) Dimetil-formamid |

*PVDC = Poli(viniliden-klorid)

5.3 Delaminacija, čvrstoća šava i sila trenja laminata

5.3.1 SAŽETAK

Instrument, Brugger Type VNG/C, omogućuje određivanje: a) sile potrebne za odvajanje slojeva laminata (delaminaciju), b) čvrstoću šava i c) silu trenja laminata.

I. Određivanje sile razdvajanja slojeva laminata (*Delamination*)

Kod određivanja sile potrebne za razdvajanje pojedinih slojeva u laminatu rezultirajuća sila ovisi o kutu pod kojim se slojevi razdvajaju. S obzirom na to da u stvarnoj uporabi prevladavaju niži nagibi (kutovi), za očekivati je da će biti potreban i značajan napor za postizanje konstantne vrijednosti sile. Primjenom kutova od oko 180° dobivaju se nerealni (pogrešni) rezultati jer rezultirajuća sila ovisi ne samo o adheziji već i žilavosti slojeva koji se razdvajaju. Kod ove metode uzorak se lijepi, obostrano samoljepljivom trakom, na kuglično ležište smješteno u sredinu prihvatne mjerne osi. Povlačenjem uzorka, kuglični ležaj se okreće i zadržava vrijednost sile razdvajanja, u mjernoj osi, i kut razdvajanja konstantnim (od 90°). Kritična delaminacija općenito se odvija pri vrijednosti sile od 1N i vrlo lako se mjeri.

II. Određivanje čvrstoće šava (*Seam Strength*)

Određuje se zaderna čvrstoća (*tear strength*), pri čemu se uzorak nalazi okomito na analizirani šav, što ujedno predstavlja i najslabiju prekidnu točku uzorka.

III. Određivanje sile trenja (*Friction*)

Utvrđuje se ponašanje filma pri međusobnom trenju slojeva laminata ili trenjem s metalnom površinom. Rezultat predstavlja koeficijent trenja, tj. odnos između sile trenja (*force of friction*) i primjenjene sile (*applied force*). Ovdje je potrebno razlikovati početno trenje (*initial friction*), odnosno odljepljivanje (*stick-slip*), koje se mora prevladati da bi se uzorak pokrenuo, i klizno trenje (*slip friction*) potrebno za postizanje određene brzine klizanja. Najviša dobivena vrijednost predstavlja početno trenje, koje je ujedno i značajnije sa stanovišta praktične uporabe.

5.3.2 UZORCI

Ovisno o metodi analize pripreme se uzorci na sljedeći način:

I. Određivanje sile razdvajanja slojeva laminata

Uzorak za analizu izreže se sa sredine analiziranog materijala, širine 15 mm, i to u smjeru odmotavanja filma. Izrezanom uzorku se na jednom kraju razdvoje slojevi dužine od oko 20 mm. Razdvajanje se mora provesti mehaničkim putem, jer primjena otapala može utjecati na konačni rezultat.

II. Određivanje čvrstoće šava

Uzorak za analizu izreže se sa sredine zavarenog šava, širine 15 mm, u smjeru odmotavanja filma.

III. Određivanje sile trenja

Od analiziranog materijala potrebno je izrezati dvije trake (180 x 75 mm i 150 x 75 mm), na kojima ne smije biti oštećenja niti pregiba ili zgužvanih dijelova površine. Površina uzorka koja se analizira ne smije se dirati rukama.

5.3.3 APARATURA

I. Određivanje sile razdvajanja slojeva laminata

Na instrument se pričvrsti element za određivanje sile delaminacije, odnosno kotač za razdvajanje (Slika 1.) slojeva laminata.

II. Određivanje čvrstoće šava

Na instrumentu se kotač za razdvajanje laminata zamijeni s dodatnom glavom za učvršćivanje uzorka (Slika 2.).

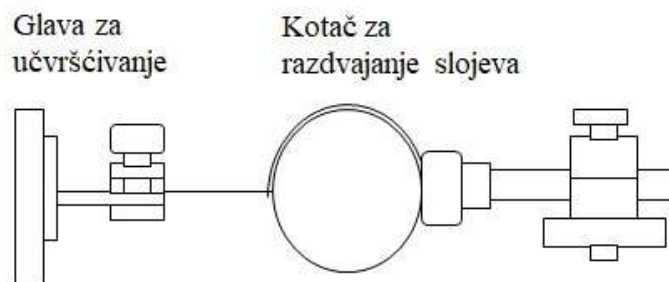
III. Određivanje sile trenja

U ovom slučaju se na instrument pričvrsti klizna ploča (Slika 3.). Ako se određivanje klizavosti provodi primjenom opruge (Slika 4.), brzina mjerenja ne smije biti veća od 100 mm/min.

5.3.4 POSTUPAK

Metoda I. Određivanje sile razdvajanja slojeva laminata

Jedan krak razdvojenog dijela laminata omota se oko kotača za razdvajanje, a drugi se pričvrsti na glavu za učvršćivanje (Slika 1.).



Slika 1. Položaj uzorka za određivanje sile razdvajanja slojeva laminata

Zatim se utvrde parametri puta i brzine, odabirom odgovarajućih tipki koje se nalaze na prednjoj strani instrumenta (Tablica 1.):

Tablica 1. Odabir parametara (put i brzina)

| | |
|--|---------|
| 1. Delaminacija i Čvrstoća šava 2. Klizavost 3. Baždarenje | Tipka 3 |
| Baždarenje | Tipka 2 |
| 1. Sila 2. Put i brzina 3. Izlaz | |
| Opći parametri | |
| E. < Izlaz > Put 50 mm Brzina 100 mm/min | |

Odabrani parametri se pohrane (*Save*) i pojave se na ekranu pokazivača. Odabirom tipke označene strelicama (gore i dolje) moguće je promijeniti pojedini parametar (npr. put). Tipkom **ENT** aktivira se unos podataka, a ponovnim odabirom tipke označene strelicama, unesu se parametri unutar odgovarajućih graničnih vrijednosti (npr. put: 10 – 150 mm). Odabirom tipke **ENT**, pokazivač se vraća na početni položaj, pri čemu se odabire drugi parametar (npr. brzina), a tipkama sa strelicama se odaberu odgovarajuće granične vrijednosti (npr. 50 – 200 mm/min). Ponovnim odabirom tipke **ENT** pokazivač se vraća na početni položaj. Tipkom **E < Izlaz >**, napušta se postavljeni izbornik.

| | |
|---|---------|
| Baždarenje | Tipka E |
| 1. Sila 2. Put i brzina 3. Izlaz | |
| Završeno ukupno baždarenje | |
| Delaminacija i čvrstoća šava Klizavost Baždarenje | Tipka 1 |

Nakon što su odabrani parametri puta i brzine, utvrde se sljedeći radni parametri.

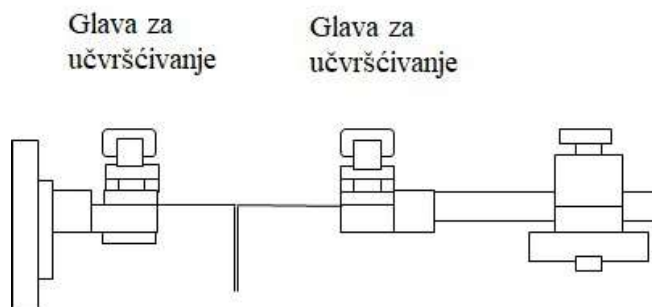
| | |
|--------------------------|---------|
| Delaminacija – Šav | Tipka A |
| A: Početak D: Očitavanje | |
| F – Srednji | |
| A: Početak | |

Ovim postupkom pokrenut je postupak analize materijala.

NAPOMENA: Pokretanjem postupka na pokazivaču se pojavi tekst "A: Stop". Postupak se može prekinuti u bilo kojem trenutku odabirom tipke A.

Metoda II. Određivanje čvrstoće šava

Na instrument se pričvrsti dodatna glava za učvršćivanje uzorka (Slika 2.). Parametri puta i brzine postave se kako je to opisano u Metodi I. (Tablica 1.). Objе strane pripremljenog uzorka pričvrste se između glava za učvršćivanje (Slika 2.).



Slika 2. Položaj uzorka za određivanje čvrstoće šava

Nakon što su odabrani parametri puta i brzine, odabiru se radni parametri:

| | |
|--------------------------|---------|
| Delaminacija – Šav | Tipka A |
| A: Početak D: Očitavanje | |
| F – Srednji | |
| A: Početak | |

Ovim postupkom pokrenut je postupak analize materijala.

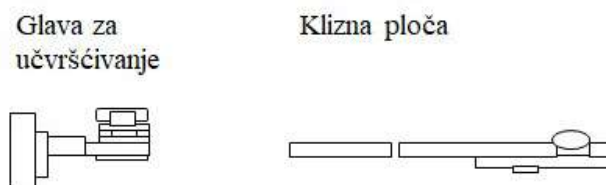
NAPOMENA: Pokretanjem postupka na pokazivaču se pojavi tekst "A: Stop". Postupak se može prekinuti u bilo kojem trenutku odabirom tipke A.

Metoda III. Određivanje sile trenja

A. Klizavost – mjerenje statičkog trenja (*Slidability – static friction test*)

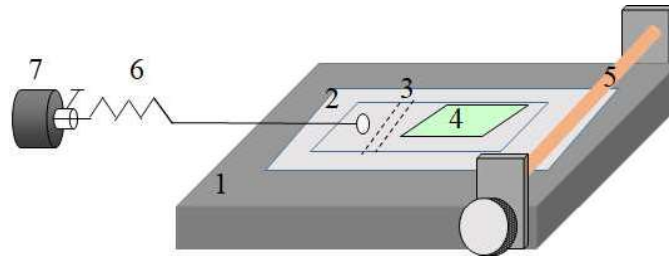
A.1. Trenje odljepljivanja – klizanja (početno trenje) (*Stick-slip friction (Initial friction)*)

Na instrument se pričvrsti klizna ploča (Slika 3.).



Slika 3. Položaj uzorka za određivanje sile trenja

Postavite dio za prihvat uzorka (3), povezan s oprugom 6, s obostrano samoljepljivom trakom (Slika 4.). Dio za prihvat uzorka pričvrstite na mjernu glavu u sustav za učvršćivanje (7).



Slika 4. Položaj uzorka za određivanje sile trenja (primjena opruge)

1 – ploča za uzorak; 2 – uzorak; 3 – prihvat uzorka (obostrano samoljepljiva traka); 4 – obložena podloga za trenje; 5 – držač uzorka; 6 – opruga; 7 – sustav za učvršćivanje

Parametri puta i brzine postave se kako je to opisano u Metodi I. (Tablica 1.). Ovisno o materijalu koji se analizira moguće su sljedeće izvedbe postavljanja uzorka:

Laminat: polimerni film / polimerni film

Uzorak se izreže u dvije trake (180 x 75 mm i 150 x 75 mm). Desna strana duže trake uzorka pričvrsti se na držač uzorka (5) na ploči (1). Lijeva strana druge (kraće) trake uzorka provuče se, s donje strane ploče, kroz žlijeb za prihvat uzorka (3) i zalijepi na obostrano samoljepljivu traku.

Laminat: polimerni film / metal ili drugi materijal

Ako je potrebno odrediti karakteristike trenja uzorka u odnosu na metalnu ili neku drugu površinu, tada se analizirani uzorak učvrsti umjesto donjeg plastičnog filma na ploču (1), i postupak se ponovi kao i kod (a).

Iz Slike 4. se vidi da su dva dijela uzorka postavljena jedan iznad drugoga, a zatim pažljivo poklopljeni s obloženom podlogom za trenje (4) bez dodatnog pritiska. Veza s dinamometrom ne smije biti nategnuta.

Slijedi odabir parametara:

| | |
|---------------------------------|---------|
| 1. Delaminacija i Čvrstoća šava | Tipka 2 |
| 2. Klizavost | |
| 3. Baždarenje | |
| Klizavost | Tipka 1 |
| 1. Statičko trenje | |
| 2. Klizno trenje | |
| 3. Test | Tipka A |
| Statičko trenje | |
| A: Početak | |
| Statičko trenje | |
| 8 sekundi | |

Nakon odabira parametara započinje mjerenje. Nakon nekog vremena pojavi se, na pokazivaču, “A: Stop”. (Zbog održavanja unaprijed utvrđenog vremena povlačenja uzorka, elektronički je regulirano kašnjenje od 10 sekundi). Mjerenje se može zaustaviti pritiskom tipke A. Ako se želi povratak na glavni izbornik, po završetku mjerenja treba odabrati tipku F.

A.2. Klizno trenje (Slip friction)

Na instrument se pričvrsti klizna ploča (Slika 3.). Parametri puta i brzine postave se kako je to opisano u Metodi I. (Tablica 1.).

Postaviti dio za prihvat uzorka (3), povezan uzicom, s obostrano samoljepljivom trakom. Dio za prihvat uzorka pričvrsti se na mjernu glavu u sustav za učvršćivanje (8). Dalje provoditi mjerenje

kako je to navedeno za Metodu III. (Klizavost – mjerenje statičkog trenja; Trenje odvajanja - klizanja (Početno trenje)).

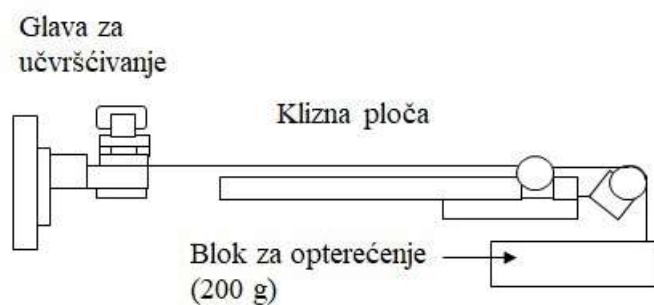
Slijedi odabir parametara:

| | |
|---------------------------------|---------|
| 1. Delaminacija i Čvrstoća šava | Tipka 2 |
| 2. Klizavost | |
| 3. Baždarenje | |
| Klizavost | Tipka 2 |
| 1. Statičko trenje | |
| 2. Klizno trenje | |
| 3. Test | Tipka A |
| Klizno trenje | |
| A: Početak | |
| Klizno trenje | |
| 8 sekundi | |

Nakon provedenog odabira započinje mjerenje. Nakon nekog vremena pojavi se, na pokazivaču, “A: Stop” (Zbog održavanja unaprijed utvrđenog vremena povlačenja uzorka, elektronički je regulirano kašnjenje od 10 sekundi). Mjerenje se može zaustaviti pritiskom tipke A. Ako se želi povratak na glavni izbornik, po završetku mjerenja treba odabrati tipku F.

A.3. Provjera (s obzirom na statičko trenje / klizno trenje)

Naredba < 3:Test >, na pokazivaču izbornika, predstavlja dodatnu provjeru. Ova provjera bi se trebala provesti prije analize ili ako dobiveni rezultati pokazuju neobične (pogrešne) vrijednosti. Analizirani svitak plastičnog materijala postavi se kako je to prikazano na Slici 5.



Slika 5. Provjera s obzirom na statičko trenje / klizno trenje

| | |
|---|---------|
| Klizavost | Tipka 3 |
| 1. Statičko trenje | |
| 2. Klizno trenje | |
| 3. Test | Tipka A |
| Klizavost | |
| Dinamometar ne smije biti opterećen, zatim pritisnite tipku < A > | Tipka A |
| Klizavost | |
| Dinamometar opteretite s 200 g, zatim pritisnite tipku < A > | |
| Klizavost | |
| Izmjerena vrijednost: 1,00 | |
| povratak na glavni meni je automatski | |

Instrument je ispravno baždaren ako se dobiju vrijednosti između 0,97 i 1,03. Ako se dobivene vrijednosti nalaze izvan navedenih vrijednosti instrument je potrebno ponovno baždariti (v. DODATAK, Baždarenje)

5.3.5 PRIKAZ REZULTATA

I. Određivanja sile razdvajanja slojeva laminata

Rezultati analize pojave se na ekranu pokazivača, npr.

| | |
|--------------------|---------------|
| Delaminacija – Šav | |
| A: Početak | D: Očitavanje |
| F – Srednji | 0,0 N |
| F – Max | 0,0 N |

Odabirom tipke D: Očitavanje, izmjereni put i brzina razdvajanja slojeva laminata, mogu se i grafički prikazati, dok se ponovnim odabirom tipke D na izborniku pojave dobivene (numeričke) vrijednosti.

Rezultati se također mogu prikazati i na X – Y pisaču, priključivanjem na utikač “Zugkraft 10 V” (vlačna čvrstoća 10 V), koji se nalazi na stražnjoj strani instrumenta. Ako se želi povratak na početni izbornik, nakon provedene analize odabere se tipka F.

II. Određivanje čvrstoće šava

Rezultati analize prikazu se kako je to opisano u Metodi I. za određivanje sile razdvajanja slojeva laminata.

III. Određivanje sile trenja

Klizavost – mjerenje statičkog trenja

A.1. Trenje odljepljivanja-klizanja (početno trenje)

| | |
|-----------------|---------------|
| Statičko trenje | |
| A: Početak | D: Očitavanje |
| Klizavost: | 0,00 |

Rezultati mjerenja pojave se na pokazivaču. Ako se odabere tipka D: Očitavanje, dobije se grafički prikaz mjernog puta i brzine povlačenja uzorka. Ponovnim odabirom tipke D, pojavi se numerička vrijednost sile statičkog trenja.

Na pokazivaču se također pojavi i maksimalna vrijednost mjerenja. Nakon završenog mjerenja, odabirom tipke F, omogućen je povratak na glavni izbornik.

A.2. Klizno trenje

Rezultati mjerenja dobiju se na identičan način kako je to opisano pod: A. Klizavost – mjerenje statičkog trenja; A.1. Početno trenje.

| | |
|---------------|---------------|
| Klizno trenje | |
| A: Početak | D: Očitavanje |
| Klizavost: | 0,00 |

Ovisno o metodi analize uzoraka rezultate prikažite u Tablicama 1. – 3.

$$\mu S = \frac{A}{B} [g/g] \quad (1)$$

gdje je: A - početno očitavanje kretanja (g), B - masa kliznika (g)

Tablica 1. Parametri razdvajanja (delaminacije) višeslojnog uzorka

| Uzorak | Br. | Dimenzije uzorka (mm) | Parametri | | Sila razdvajanja, F (N) |
|--------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------|---------------------------|
| | | | Put (mm) | Brzina (mm/min) | |
| | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | \bar{x} | | | | |
| | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | \bar{x} | | | | |

Tablica 2. Parametri čvrstoće šava uzoraka

| Uzorak | Br. | Dimenzije uzorka (mm) | Parametri | | Jačina šava, N (15 mm) |
|--------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------|--------------------------|
| | | | Put (mm) | Brzina (mm/min) | |
| | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | \bar{x} | | | | |
| | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | \bar{x} | | | | |

Tablica 3. Parametri sile trenja uzoraka

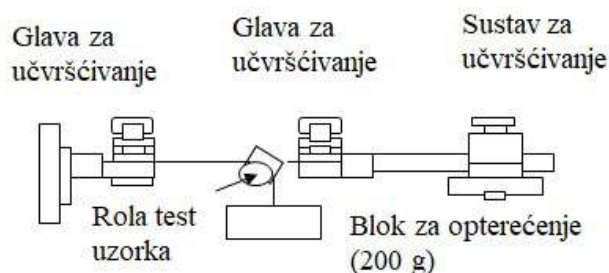
| Uzorak | Br. | Dimenzije uzorka (mm) | Parametri | | Koeficijent trenja, μS (g/g) |
|--------|-----------|-----------------------|-----------|-----------------|-----------------------------------|
| | | | Put (mm) | Brzina (mm/min) | |
| | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | \bar{x} | | | | |
| | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | \bar{x} | | | | |

LITERATURA:

1. Operating Instructions: Delamination, Seam Strength, Friction Tester, Type VNG-C, Geman Standard 53375.

DODATAK**Baždarenje instrumenta:**

Prije prvog mjerenja potrebno je provesti baždarenje instrumenta koje treba ponavljati svaka 3 mjeseca. S instrumentom je također dostavljena i obložena podloga za trenje koja može poslužiti i kao blok za opterećenje (200 g). Instrument se priključi na izvor struje: 220 V AC, 50/60 Hz (110 V 60 Hz). Uključivanje instrumenta omogućeno je pritiskom na tipku "Netz", i nakon 10 minuta zagrijavanja može se početi s mjerenjem. Učvrstite kontrolni svitak uzorka i blok za opterećenje (Slika 6.).



Slika 6. Položaj uzorka tijekom baždarenja instrumenta

Instrument ima 3 nastavka koji se izmjenjuju ovisno o metodi analize:

- I. Delaminacija
- II. Čvrstoća šava
- III. Klizavost

Baždarenje instrumenta provodi se na sljedeći način:

| | |
|---|---------|
| 1. Delaminacija i Čvrstoća šava | Tipka 3 |
| 2. Klizavost | |
| 3. Baždarenje | |
| Baždarenje | Tipka 1 |
| 1. Sila | |
| 2. Put i brzina | |
| 3. Izlaz | |
| Baždarenje | Tipka A |
| Dinamometar ne smije biti opterećen, zatim pritisnite tipku < A > | |
| Baždarenje | Tipka A |
| Dinamometar opteretite s 200 g, zatim pritisnite tipku < A > | |
| Baždarenje | Tipka F |
| Završetak baždarenja, pritisnite tipku < F > | |
| Baždarenje | Tipka E |
| 1. Sila | |
| 2. Put i brzina | |
| E. Izlaz | |
| Postupak baždarenja je gotov Pritisnite tipku < F > | Tipka F |

5.4 Savojna otpornost fleksibilnih ambalažnih materijala

5.4.1 SAŽETAK

Savojna otpornost fleksibilnih ambalažnih materijala određuje se pri standardnim atmosferskim uvjetima (23 °C i 50 % RH), ako nije određeno drugačije. Uvjeti savijanja, te broj i oštrina savijajućih koraka, ovise o strukturi uzorka. Postupak savijanja sastoji se od uvijanja a zatim (u većini slučajeva) i od horizontalnog pomaka, odnosno od ponavljano uvijanja i gužvanja filma s učestalošću od 45 ciklusa po minuti (cpm). Oštećenje uslijed gužvanja određuje se mjerenjem točkastih oštećenja nastalih u strukturi materijala pomoću obojenog terpentina, koji, prolazeći kroz nastale pore, oboji bijelu podlogu. Drugi kriteriji mjerenja oštećenja, koji se mogu upotrijebiti su određivanja propusnosti na plinove i vodenu paru (v. Vježbu: [Propusnosti fleksibilnih materijala na vodenu paru elektrolitičkom metodom](#), Vježbu: [Propusnosti materijala na vodenu paru gravimetrijskom metodom](#) i Vježbu: [Propusnosti fleksibilnih materijala na plinove manometarskom metodom](#)).

5.4.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Metoda je korisna za određivanje otpornosti fleksibilnih ambalažnih materijala prema nastajanju točkastih oštećenja tijekom manipulacije (gužvanja). Ovom metodom ne mogu se odrediti abrazijske komponente koje dovode do oštećenja materijala tijekom gužvanja. Točkasta oštećenja koja se protežu kroz cijelu strukturu materijala predstavljaju jedina oštećenja koje je moguće odrediti ovim postupkom, uporabom obojenog terpentina. Oštećenja nastala u jednom od slojeva kod višeslojnog ambalažnog materijala ne mogu se odrediti ovim postupkom. U ovom slučaju preporučuje se analiza propusnosti materijala na plinove ili vodenu paru, ili čak obje, u kombinaciji s analizom savojne otpornosti, s ciljem određivanja gubitka kompaktnosti i barijernih karakteristika materijala. Međutim, analizom propusnosti, koja se provodi na osnovi razlike tlakova, nije moguće odrediti koeficijent permeabilnosti ako je došlo do oštećenja materijala.

Različiti uvjeti opisani u postupku služe da bi se spriječila analiza materijala u uvjetima u kojima bi nastalo, ili previše točkastih oštećenja (obično više od 50 po materijalu), ili premalo točkastih oštećenja (obično manje od 5 po uzorku), a da bi rezultati bili značajni. Rezultati mjerenja poliamidnog (PA) filma, vjerojatno zbog njegove hidrofilne prirode, nisu pokazali dobru reproducibilnost u mjerenjima između različitih laboratorija, dok su ponovljena mjerenja u istom laboratoriju dala rezultate u zadovoljavajućem opsegu odstupanja.

5.4.3 UZORCI

Uzorke izrezati u plohe dimenzija 200 x 280 mm, pri čemu treba voditi računa da se analiza provodi u smjeru stranice od 200 mm, što je ujedno i smjer osi savijanja materijala. Upotrijebiti po tri uzorka izrezana u strojnom smjeru (smjeru proizvodnje materijala na stroju) i tri uzorka izrezana transverzalno (okomito na strojni smjer). Također je potrebno izrezati i tri kontrolna uzorka, s obzirom na to da se radi o uzorcima koji nisu bili izlagani analizi savojne otpornosti, (ovi se uzorci izrezuju bez obzira na smjer proizvodnje materijala), a koje je potrebno analizirati na točkasta oštećenja. Uzorke treba kondicionirati najmanje 24 sata pri relativnoj vlažnosti od 50 ± 5 % na 23 °C.

NAPOMENA:

Uzorak ne lijepiti niti variti u oblik cilindra, već ga ostaviti otvorenog, a za učvršćivanje na matricu nosača treba upotrijebiti obostrano samoljepljivu traku, ne širu od 13 mm.

5.4.4 PRIBOR

| | |
|--------------------------------------|--------------|
| Šablona | 200 x 280 mm |
| Skalpel | |
| Filter papir | |
| Odmjerna tikvica | à 1000 mL |
| Obostrano samoljepljiva traka širine | < 13 mm |
| Kist | |

5.4.5 KEMIKALIJE

Terpentin (spec. težina, 0,860 – 0,875 na 15 °C)

Kalcijev klorid CaCl_2

Sudan crveno G $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$

5.4.6 OTOPINE**Obojena otopina terpentina**

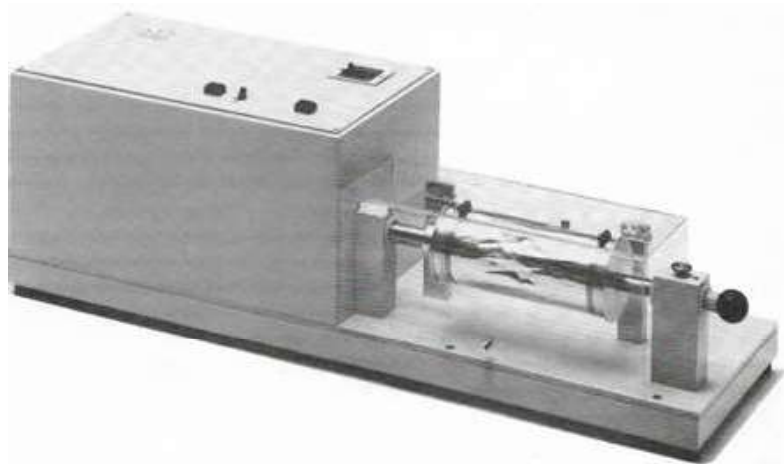
U 100 mL terpentina dodati 5,0 g bezvodnog kalcijeva klorida i 1,0 g u ulju topive crvene boje (npr. sudan narančasto G, sudan crveno B, Sudan I, II, III i IV).

Sadržaj tikvice zatvoriti čepom, dobro promiješati i ostaviti stajati najmanje 10 sati. Otopinu profilirati, na temperaturi od oko 21 °C. Čuvati u dobro zatvorenoj staklenki.

5.4.7 APARATURA

Uređaj za analizu (Type KFT; Brugger, Slika 1.). Uređaj se sastoji od stacionarnog držača (promjera od 90 mm) smještenog nasuprot pomičnog držača na udaljenosti od 180 mm (što je ujedno i maksimalna udaljenost između držača), u početnom položaju. Držači imaju i otvore za ventilaciju da ne bi došlo do izlaganja uzorka promjeni pritiska. Matrice za pridržavanje uzorka moraju biti 13 mm široke. Pomak pomičnog držača kontroliran je užljebljenom osovinom na koju je pričvršćen. Osovina je konstruirana tako da kod potpunog (maksimalnog) pomaka daje zaokret od 440° u prvih 90 mm pomaka pomičnog držača, koji je praćen pravocrtnim horizontalnim pomakom od 65 mm, pa je po završetku pomaka razmak između držača 25 mm. Pomak uređaja recipročan je potpunom ciklusu, kojeg čine pomak prema naprijed i povratni pomak sve do početnog položaja. Uređaj je predviđen za rad pri 45 cpm.

Za djelomično savijanje (Metoda E) odredi se pomak držača od samo 80 mm (od mogućih 180 mm). Zbog toga dolazi do ostvarenja svega cca 90 % zaokretnog pomaka (400°), bez horizontalnog pomaka.



Slika 1. KFT Uređaj za simulaciju savojne otpornosti fleksibilnih ambalažnih materijala (Brugger prospect)

5.4.8 POSTUPAK

Gužvanje:

Primjenjuju se sljedeći uvjeti mjerenja:

Metoda A: potpuno savijanje kroz 1 sat (što čini 2700 ciklusa)

Metoda B: potpuno savijanje kroz 20 minuta (što čini 900 ciklusa)

Metoda C: potpuno savijanje kroz 6 minuta (što čini 270 ciklusa)

Metoda D: potpuno savijanje kroz 20 ciklusa

Metoda E: djelomično savijanje kroz 20 ciklusa

Gužvanje uzoraka provedite pri standardnim atmosferskim uvjetima (23 °C i 50 % RH), osim ako nije određeno drugačije.

Metoda A:

Prilagodba uređaja za analizu savojne otpornosti – Odrediti maksimalni horizontalni i zaokretni pomak na uređaju, čime se dobije zaokret od 440° u prvih 90 mm pomaka, a zatim horizontalni pravocrtni pomak od 65 mm pri 45 cpm. Razmak između držača u početnom položaju treba iznositi 180 mm. U najbližem položaju razmak držača iznosi 25 mm. Odabere se broj ciklusa, na brojaču instrumenta, i podese se željeni kut rotacije na uređaju, pri čemu su moguće sljedeće kombinacije:

| Br. otvora | Kut rotacije | Horizontalni udar |
|------------|--------------|-------------------|
| 1 | 240° | 10 mm |
| 2 | 280° | 12 mm |
| 3 | 320° | 22 mm |
| 4 | 360° | 26 mm |
| 5 | 400° | 39 mm |
| 6 | 440° | 46 mm |

Uzorak pričvrstiti obostrano samoljepljivom trakom na matricu držača. Uređaj uključiti, pustiti uzorak da se savija 1 sat pri 45 cpm (što znači 2700 ciklusa).

Metoda B:

Isto kao i kod metode A, samo što je vrijeme gužvanja 20 minuta pri 45 cpm (900 ciklusa).

Metoda C:

Isto kao i kod metode A, samo što je vrijeme gužvanja 6 minuta pri 45 cpm (270 ciklusa).

Metoda D:

Isto kao i kod metode A, samo što je gužvanja svedeno na 20 ciklusa pri 45 cpm.

Metoda E:

Analiza na djelomično gužvanje. Ovdje je pomični držač pomaknut na samo 80 mm od mogućih 180 mm, što daje oko 90 % zaokreta (400°) bez horizontalnog pomaka. U najbližem položaju držači su udaljeni 95 mm. Pod ovim se režimom (kratko opterećenje) gužvanje provodi u 20 ciklusa pri 45 cpm.

Brojanje točkastih oštećenja

Skinuti uzorak filma s uređaja i položiti ga na bijeli papir tako da se označeno područje papira (150 x 200 mm) poklapa s centralnim područjem uzorka. Kraća stranica papira (od 150 mm) treba biti usmjerena paralelno s osi gužvanja uzorka.

Uzorak filma pričvrstiti samoljepljivom trakom na bijeli papir na ravnoj površini. Uzorak filma premazati pripremljenom otopinom, višestrukim potezima kistom i pričekati 1 minutu da terpentini prodre kroz oštećenja. Nakon 1 minute obrisati terpentini upijajućim papirom, ujedno lagano pritišćući uzorak na bijelu podlogu.

Uzorak ukloniti s papirne podloge i prebrojiti svaku mrlju od proboja terpentina kao točkasto oštećenje, bez obzira na veličinu mrlje. Mjesta gdje se mrlje preklapaju, a vidljivo je da se šire iz različitih centara, izbrojiti centre kao pojedinačna oštećenja. Prebrojavanje oštećenja provodi se samo u označenom području, 150 x 200 mm.

5.4.9 PRIKAZ REZULTATA

Izveštaje mora sadržavati sljedeće podatke:

- Pojedinačne i srednje vrijednosti prebrojavanja točkastih oštećenja na 300 cm² (150 x 200 cm) i to tri uzorka u longitudinalnom (strojnom) smjeru i tri u transverzalnom smjeru proizvodnje materijala (Tablica 1. ili Tablica 2.).
- Opis neobičnih oštećenja (poput kidanja materijala).

Za svaki analizirani materijal provedite dodatnu analizu (tri paralele) na točkasto oštećenje za kontrolni uzorak (koji nije bio podvrgnut gužvanju), prema navedenom postupku. Na ovaj način utvrđuje se postojanje oštećenja na materijalu koja nisu nastala kao posljedica gužvanja materijala. U rezultate navesti pojedinačne i srednje vrijednosti prebrojavanja točkastih oštećenja kod uzorka koji nije bio podvrgnut gužvanju.

Također, treba navesti metodu analize, uključujući i broj ciklusa, te način opterećenja (potpuno ili djelomično), pripremu uzorka i uvjete (temperatura, relativna vlaga) mjerenja. Također, treba navesti debljinu i strukturu uzorka (ako su poznati).

Nakon provedenoga gužvanja uzorka preporučuje se provesti i analizu propusnosti materijala na plinove ili vodenu paru, ili čak na obje, s ciljem određivanja gubitka barijernih svojstava materijala.

Tablica 1. Savojna otpornost polimernog materijala

| | | |
|--------------------|---------------------------------------|--|
| Uzorak: | | |
| Metoda: | | |
| Br. ciklusa: | | |
| Vrsta opterećenja: | | |
| Površina uzorka: | cm ² | |
| Temperatura: | °C | |
| Relativna vlaga: | % | |
| Debljina uzorka: | mm | |
| Rezultati: | Br. Broj pora na uzorku | |
| Longitudinalno | 1 | |
| | 2 | |
| | 3 | |
| | \bar{x} | |
| Transverzalno | 1 | |
| | 2 | |
| | 3 | |
| | \bar{x} | |

Tablica 2. Utjecaj savojnog napreznja (gužvanja) na promjenu propusnosti polimernog materijala

| | | | | | |
|-------------------------------------|------------|---|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| Uzorak: | | | | | |
| Metoda: | | | | | |
| Br. ciklusa: | | | | | |
| Vrsta opterećenja: | | | | | |
| Površina uzorka (cm ²): | | | | | |
| Temperatura (°C): | | | | | |
| Relativna vlaga (%): | | | | | |
| Debljina uzorka (mm): | | | | | |
| Rezultati: | Br. | Propusnost na plinove (cm³/m² d bar) | | | |
| | | Prije gužvanja | | Nakon gužvanja | |
| | | O₂ | CO₂ | O₂ | CO₂ |
| Longitudinalno | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | \bar{x} | | | | |
| Transverzalno | 1 | | | | |
| | 2 | | | | |
| | 3 | | | | |
| | \bar{x} | | | | |

LITERATURA

1. ASTM Designation: F 392 -74 (Reapproved 1979), Standard Test Method for Flex Durability of Flexible Barrier Materials.
2. ASTM D 722 Methods of Turpentine Test for Grease Resistance of Paper, *Annual Book of ASTM Standards, Part 20*, (1978).
3. Brugger prospect, Crease Resistance Tester Type KFT, <https://www.brugger-feinmechanik.com/en/> i <https://www.yumpu.com/en/document/read/2181572/p-ktf-e-brugger-feinmechanik-gmbh> (pristupljeno 27. 01. 2022.).

5.5 Propusnosti fleksibilnih materijala na vodenu paru elektrolitičkom metodom

5.5.1 SAŽETAK

Pripremljeni uzorak postavi se između dvije komore permeacijske ćelije za analizu propusnosti na vodenu paru. Vodena para dolazi s gornje komore pod konstantnim pritiskom, a zatim prolazi kroz uzorak, nošena suhim dušikom, u elektrolitsku komoru u kojoj se nalaze dvije spiralne elektrode pokrivene tankim slojem fosforova pentoksida, smještene na unutarnjoj stjenki staklene kapilare. Elektrode su izložene djelovanju istosmjerne struje od približno 70 V. Vodena para, prisutna u nosivom plinu (dušiku), koji prolazi kroz kapilaru, kvantitativno apsorbira fosforov pentoksid i elektrolitički razlaže na vodik i kisik. Količina razložene pare, penetrirane kroz uzorak, odredi se preko vrijednosti struje u jedinici vremena.

5.5.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Poznavanje vrijednosti propusnosti na vodenu paru različitih ambalažnih materijala značajno je zbog utvrđivanja vijeka trajanja upakiranoga prehrambenog proizvoda pri odgovarajućim uvjetima skladištenja (čuvanja).

Ovim instrumentom određuje se propusnost ambalažnog materijala na vodenu paru.

5.5.3 UZORCI

Mjerenja se mogu provoditi na fleksibilnim polimernim materijalima, bilo da su jednostavni (monofolije) ili složeni (laminati).

Za analizu propusnosti potrebno je izrezati kružni uzorak promjera 108 mm.

5.5.4 PRIBOR

Šablona, $\phi = 108$ mm
Skalpel

5.5.5 APARATURA

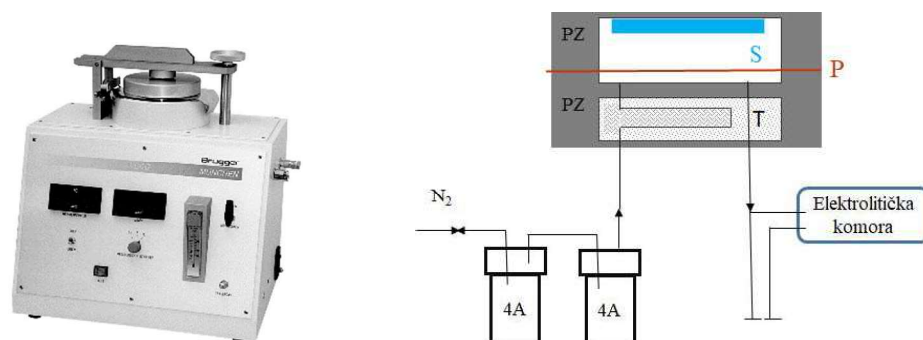
Uređaj za analizu (Type WDDG; Brugger, Slika 1.). Prije postavljanja aparata u rad potrebno je provjeriti rad elektrolitske ćelije i učinkovitost sušivog agensa.

Sušionik 1: s perforacijama (0,4 mm) u obliku perla promjera 2 mm.

Sušionik 2: s perforacijama (0,4 mm) u obliku perla promjera 2 mm.

Kod konstantnog rada aparata, sredstvo za sušenje potrebno je promijeniti svakih 6 mjeseci.

U ćeliju za analizu postavi se aluminijska folija. Nosivi plin dušik, konstantnog pritiska oko 0,5 atmosfera ulazi s desne strane aparata (Slika 1.). Ulaz plina regulira se odgovarajućim prekidačem („Träger-gas“- nosivi plin).



Slika 1. Uređaj (WDDG, Brugger) i shema aparature za određivanje propusnosti ambalažnog materijala na vodenu paru (Brugger, 1987)

PZ = dvodijelna permeacijska ćelija; S = disk od sinteriranog stakla;
P = uzorak; 4A = sušivi nosač; T = cijev za dobavu plina; N₂ = ulazni plin

Prije sušenja potrebno je provesti propuhivanje plinom (150 mL/min). Nakon propuhivanja (predsušenja), koje se provodi od 1 do 2 sata, plin prelazi u elektrolitsku ćeliju što se postiže prebacivanjem dugmeta na položaj "Messen". Nakon 1 – 2 minute regulira se protok plina na 100 mL/min. Precizno postavljanje protoka plina nije neophodno jer ne utječe na preciznost mjerenja. Nakon 24 sata mjerenja, dobivena vrijednost propusnosti ne smije biti veća od 0,01 g/m² d. Ako se ne postigne navedena vrijednost, potrebno je provesti ponovno punjenje sušivog nosača. Pomoću priloženog otvarača ukloni se vanjski cilindar. Unutarnji cilindar (sušivi nosač) ručno se odvoji (uklanjanjem vijaka). Sušivi agens se isprazni (molekulska rešetka). Nakon ponovnog punjenja sušivim agensom, nosač se vrati natrag na svoje mjesto, pričvrsti vijcima i na kraju se postavi vanjski cilindar.

Mijenjanje sredstva za sušenje potrebno je provesti u što kraćem vremenu te dobro pričvrstiti gornji poklopac izrađen iz polietilena, koji također treba često mijenjati.

Prije otvaranja komore za propusnost, nosivi plin (dušik) mora biti zatvoren. Komora se tada otvori (uklanjanjem postavljenih šest vijaka). Pažljivo se ukloni disk od sinteriranog stakla koji se nalazi na gornjem poklopcu.

Prije upotrebe sinterirani disk se izvadi iz otopine kiseline (v. DODATAK) i postavi na filter-papir kojim se ukloni višak tekućine, a zatim se postavi u gornji dio permeacijske ćelije aparata za analizu.

Donji dio permeacijske ćelije moguće je termostatirati protokom odgovarajućeg medija. Oba dijela permeacijske ćelije imaju temperaturne senzore što omogućuje kontinuirano opažanje temperature.

Ponovno prevlačenje permeacijske ćelije

Kod pravilnog rada nije potrebno ponovno prevlačenje permeacijske ćelije. Ako se mjerenje provodi na uzorcima čija propusnost na vodenu paru iznosi više od 10 g/m² d (ili ako se koriste oštećeni uzorci) veća količina vode može prodrijeti u ćeliju, što se očituje kontinuiranom i maksimalnom vrijednošću od približno 15 g/m² d. U ovom slučaju ćelija se mora ponovno prevući zaštitnom prevlakom.

Čišćenje elektrolitičke ćelije

Elektrolitička ćelija nalazi se u aparatu u tamnom grlu. Odvijačem se uklone vijci s lijeve strane aparata i komora se izvuče van. Pomoću injekcijske šprice u ćeliju se uštrca destilirana voda, a nakon toga aceton, preko druge linije za opskrbu s plinom. Medij se provede kroz ćeliju, a zatim se propusti zrak koji posuši ćeliju. Prekidač se postavi na položaj "Messen" i nakon pola sata propuhivanja trebala bi se postići vrijednost od 0,01 g/m² d (mjerenje nepropusnom aluminijskom folijom).

Rad nakon servisiranja elektrolitičke ćelije

Elektrolitička ćelija, bez zaštitnog poklopca, ostavi se u eksikator koji je napunjen fosforovim pentoksidom. Disk od sinteriranog stakla nalazi se u zasićenoj otopini sumporne kiseline, nakon čega se postavi na filter-papir da bi se uklonio suvišak otopine.

Nepropusna aluminijska folija postavi se u ćeliju za analizu propusnosti.

5.5.6 POSTUPAK

Uzorak se izreže priloženim kalupom (šablonom) i postavi u donji dio ćelije za mjerenje propusnosti. Ako se analizirani uzorak (folija) savija potrebno je premazati rub folije odgovarajućom masti koja podnosi uvjete vakuuma. Folija se pričvrsti poklopcem koji se potom učvrsti vijcima u dijagonalnom rasporedu. Dobro zatvaranje i brtvljenje gornjeg dijela ćelije uvjet je za dobro provođenje mjerenja. Instrument se uključi nakon postavljanja uzorka, i zatvaranja ćelije. Pri tome lampica svijetli kad je prekidač na položaju "Vortrocknen". Protok plina se podesi na 150 mL/min. U ovom trenutku plin još uvijek ne prolazi kroz elektrolitičku ćeliju. Ako se postigne vrijednost veća od 10 g/m² d, i ako se održava kroz dulje vrijeme, to znači da je suvišak vode penetrirao u elektrolitičku ćeliju. U ovom slučaju ćelija se mora sušiti prema već opisanom postupku. Predsušenje traje oko 1 sat i tada se prekidač nalazi na položaju "Messen". Protok plina je tada podešen na 100 mL/min. Mjerenje je završeno kada je dobivena vrijednost konstantna kroz određeno vrijeme.

Vrijeme mjerenja ovisi o svojstvima mjernog uzorka. Ako je transport vodene pare spor, vrijeme mjerenja bit će duže. Registriranje rezultata mjerenja, preko pisača, olakšava praćenje permeacije vodene pare.

5.5.7 PRORAČUN I PRIKAZ REZULTATA

Elektronički sustav registrira vrijednost struje i prikazuje vrijednost brzine prijenosa vodene pare (WVTR, *water vapour transmission rate*) korištenjem 7 očitavanja. Tlak vodene pare u suhoj ćeliji (donji dio permeacijske ćelije) izračuna se iz omjera propusnosti vodene pare uzorka i protoka nosivog plina prema izrazu (1):

$$p = 7 \cdot \frac{WVTR}{V} \quad (1)$$

gdje je:

WVTR – brzina prijenosa vodene pare (g/m² d)

V – protok nosivog plina (mL/min)

p – tlak vodene pare (bar)

Kada rezultat iznosi 1 g/m² d i plin protječe brzinom od 100 mL/min, relativna vlaga u suhoj ćeliji pri određenoj temperaturi očita se prema sljedećim podatcima:

| | | | | | |
|-----------------------------------|----|------|-----|-----|-----|
| Temperatura mjerenja (<i>t</i>) | °C | - 15 | 0 | 20 | 40 |
| Relativna vlaga (<i>RH</i>) | % | 3,5 | 1,2 | 0,3 | 0,1 |

Relativna vlaga se dobije ako se dobiveni rezultati pomnože s tabličnim vrijednostima. Rezultate mjerenja upišite u Tablicu 1.

Tablica 1. Podatci mjerenja propusnosti vodene pare

| | | |
|------------------------------------|---|--|
| Uzorak: | | |
| Debljina uzorka: | (mm) | |
| Protok nosivog plina (<i>V</i>): | (mL/min) | |
| Temperatura mjerenja (<i>t</i>): | (°C) | |
| Relativna vlaga (<i>RH</i>): | (%) | |
| Br. mjerenja | Parametri mjerenja | |
| | Brzina prijenosa vodene pare <i>WVTR</i> (g/m² d) | Tlak vodene pare <i>p</i> (bar) |
| 1 | | |
| 2 | | |
| 3 | | |
| \bar{x} | | |

5.5.8 PRECIZNOST I ODSUPANJE

Točnost provedenih mjerenja iznosi 2 % od očitane vrijednosti, odnosno, promjene ne smiju biti veće od 0,01 g/m² d.

LITERATURA

1. DIN 53122-2 Determination of water vapour transmission rate of plastic film, paper, board and other sheet materials by electrolysis.
2. ISO 15106-3 Plastics – Film and sheeting – Determination of water vapor transmission rate – Part 3: Electrolytic detection sensor method.
3. Brugger O. (1987) Operating instructions for Water Permeability Tester WDDG. Munich.

DODATAK

Kada aparat ne radi disk od sinteriranog stakla se drži u zasićenoj otopini sumporne kiseline ili u zasićenoj otopini soli za podešavanje odgovarajuće relativne vlage (Tablica 2.). Ako je otopina sumporne kiseline češće upotrebljavana potrebno ju je regenerirati u skladu s podacima u Tablici 3. Podatci za zasićene otopine soli te odgovarajući podatci relativne vlage nalaze se u Tablici 4.)

Tablica 2. Odnos ravnotežne vlage i koncentracije sumporne kiseline

| Ravnotežna vlaga (%) | Koncentracija (% w/v H ₂ SO ₄) | | | |
|----------------------|---|-------|-------|-------|
| | 0 °C | 20 °C | 40 °C | 60 °C |
| 90 | 17,5 | 17,6 | 17,8 | 18,0 |
| 85 | 22,5 | 22,8 | 23,1 | 23,5 |
| 80 | 26,4 | 26,5 | 27,0 | 27,8 |
| 75 | 29,9 | 30,0 | 30,2 | 31,0 |
| 70 | 32,9 | 33,1 | 33,5 | 34,0 |
| 65 | 35,6 | 35,8 | 36,0 | 37,0 |
| 60 | 38,0 | 38,3 | 38,8 | 39,8 |
| 55 | 40,3 | 40,4 | 41,2 | 42,1 |
| 50 | 42,8 | 43,0 | 43,8 | 44,3 |
| 45 | 45,0 | 45,3 | 46,2 | 47,0 |
| 40 | 47,5 | 48,0 | 48,5 | 49,5 |

Tablica 3. Odnos ravnotežne vlage, molekulske koncentracije i gustoće sumporne kiseline kod 20 °C

| Ravnotežna vlaga (%) | Molekulska koncentracija | Gustoća (g/mL) |
|----------------------|--------------------------|----------------|
| 90 | 4,2 | 1,127 |
| 85 | 5,5 | 1,165 |
| 80 | 6,5 | 1,194 |
| 75 | 7,5 | 1,220 |
| 70 | 8,4 | 1,244 |
| 65 | 9,3 | 1,268 |
| 60 | 10,1 | 1,290 |
| 55 | 11,0 | 1,312 |
| 50 | 11,6 | 1,333 |
| 45 | 12,6 | 1,355 |
| 40 | 13,5 | 1,378 |

Tablica 4. Vrijednosti ravnotežne vlage postignute primjenom zasićenih otopina soli

| Soli | Ravnotežna vlaga % | | | | |
|--|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 20 °C | 25 °C | 30 °C | 35 °C | 40 °C |
| K ₂ SO ₄ | 97,5 | 97,2 | 97,0 | 96,7 | 96,0 |
| ZnSO ₄ x 7 H ₂ O | 90,0 | 88,3 | 86,5 | 85,5 | 84,8 |
| KCl | 86,0 | 85,2 | 84,2 | 83,6 | 82,8 |
| NaCl | 76,0 | 75,8 | 75,6 | 75,1 | 74,8 |
| NaNO ₃ | 75,0 | 74,0 | 72,8 | 71,8 | 70,3 |
| NaNO ₂ | 66,0 | 64,7 | 63,5 | 62,0 | 61,3 |
| Na ₂ Cr ₂ O ₇ x 2H ₂ O | 52,0 | 52,7 | 53,2 | 53,8 | 54,0 |
| NaBr x 2H ₂ O | 58,0 | 56,7 | 55,6 | 54,0 | 52,8 |
| MgCl ₂ x 6H ₂ O | 33,8 | 33,3 | 32,9 | 32,2 | 32,0 |

5.6 Propusnost materijala na vodenu paru gravimetrijskom metodom**5.6.1 SAŽETAK**

Propusnost fleksibilnih ambalažnih materijala na vodenu paru određuje se gravimetrijskom metodom, tzv. „metoda čašice“ (*cup method*). Kod ove metode uspostavlja se razlika tlaka s obje strane uzorka. Mjerenje se provodi unutar točno određenih uvjeta temperature i relativne vlage (RH). Metoda se može provesti na dva načina, po istom principu: 1) Desikant metodom i 2) Vodenoj metodi. Kod Desikant metode vodena para se prenosi u čašicu za testiranje, dok se kod Vodene metode vodena para prenosi iz čašice za testiranje.

Obje metode omogućavaju određivanje brzine prijenosa vodene pare (WVTR, *water vapour transmission rate*) kroz ambalažne materijale kao što su papir, polimerni filmovi itd.

5.6.2 ZADATAK

Uzorku polimerne folije, radijusa 17 mm, odredite propusnost na vodenu paru i brzinu protoka vodene pare pri različiti relativne vlage od 70 %.

5.6.3 UZORCI

Polimerni film

5.6.4 PRIBOR

Škare za rezanje uzorka

Ravnalo

Mikrometarski vijak, očitavanje na 0,0025 mm

Analitička vaga, točnost na $\pm 0,0001$ g

Mjerna čašica

Menzura à 20 mL

Vakuumska mast

5.6.5 KEMIKALIJE

Destilirana voda

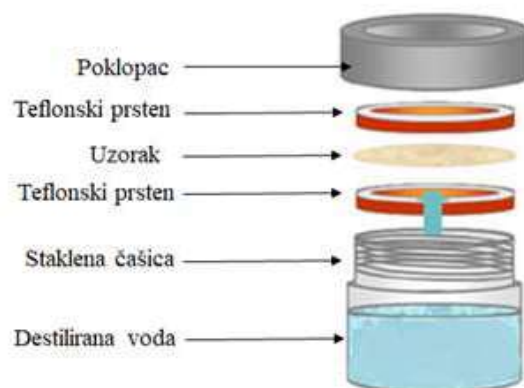
5.6.6 POSTUPAK

Propusnost filmova na vodenu paru određuje se gravimetrijski primjenom modificirane ASTM E96-80 (1980) vodene metode, prilagođene prema Debeaufort i sur. (1993), koristeći relativnu razliku vlage od 70 % (gradijent 30 – 100 % RH) i temperaturu od 25 ± 1 °C. Prije mjerenja, svi uzorci filma čuvaju se na 25 ± 1 °C i RH 70 % tijekom 72 h. Uzorci se izrežu u obliku kruga promjera 41 mm, tako da nakon korekcije širine poklopca stvarni radijus uzorka iznosi 17 mm.

Staklena čašica napuni se s 20 mL destilirane vode. Vakuumska mast se nanese na otvor čašice na koju se postavi prvi teflonski prsten, a potom i uzorak koji se učvrsti drugim teflonskim prstenom i poklopcem da bi se osigurala prolaznost vodene pare isključivo kroz površinu istraživanog uzorka s radijusom od 17 mm (Slika 1.). Tako pripremljenoj čašici s uzorkom određuje se masa, na 4 decimale, svakih 24 sata do ustaljenja vrijednosti mase. Čašice se čuvaju u ventiliranoj klimakomori održavanoj na RH = 30 % na 25 ± 1 °C.

Za svaki film, mjerenje se ponovi tri puta.

NAPOMENA: Tijekom rukovanja s uzorcima i mjernom čašicom potrebno je koristiti zaštitne rukavice.



Slika 1. Čašica i sastavni elementi zatvarača za mjerenje propusnosti vodene pare

5.6.7 PRORAČUN:

Brzina prijenosa vodene pare (*WVTR*):

$$WVTR = \frac{G}{t} = \frac{G}{t \cdot A} \left[\frac{g}{m^2 \cdot s} \right] \quad (1)$$

gdje je:

G – promjena mase (g)*t* – vrijeme (h)*G/t* – nagib pravca na grafu (g/s)*A* – površina uzorka (m²)Propusnost vodene pare (*WVP*):

Propusnost vodene pare naziva se još i koeficijentom propusnosti vodene pare.

$$WVP = \frac{WVTR \cdot X}{\Delta p} \left[\frac{g}{m \cdot s \cdot Pa} \right] \quad (2)$$

gdje je:

X – debljina filma (m)*A* – površina uzorka (m²) Δp – razlika tlaka vodene pare između dvije strane filma (Pa)Permeanca vodene pare (*Pe*)

Permeanca ne predstavlja svojstvo materijala već je pokazatelj procjene rezultata. Iz izraza (2) proizilazi da je permeanca vodene pare:

$$\frac{Pe}{X} = \frac{WVTR}{\Delta p} \left[\frac{g}{m^2 \cdot s \cdot Pa} \right] \quad (3)$$

Razlika tlaka vodene pare između dvije strane filma izračuna se prema sljedećem izrazu:

$$\Delta p = \frac{(RH_2 - RH_1)}{100} \cdot p \quad (4)$$

gdje je:

 Δp – Razlika tlaka vodene pare između dvije strane filma (Pa)*RH*₂ – vrijednost više relativne vlažnosti (%)*RH*₁ – vrijednost niže relativne vlažnosti (%)*p* – tlak vodene pare pri temperaturi mjerenja (Pa)

Tlak vodene pare pri 25 °C izračunava se pomoću podataka u Tablici 1. (v. DODATAK) prema izrazu (5):

$$p(t = 25^{\circ}\text{C}) = \frac{p(t=24^{\circ}\text{C})+p(t=26^{\circ}\text{C})}{2} \quad (5)$$

Razlika tlaka vodene pare između dvije strane filma izračuna se preko jednadžbe (4) pomoću poznatih RH vrijednosti.

Primjer:

Vrijednosti tlaka vodene pare pri temperaturama od 24 °C i 26 °C očitanih iz Tablice 1. (DODATAK) iznose:

$$p(t = 24^{\circ}\text{C}) = 2959,0 \text{ Pa}$$

$$p(t = 26^{\circ}\text{C}) = 3332,2 \text{ Pa}$$

$$RH_2 (\%) = 100 \quad \text{odnosno } a_w = 1$$

$$RH_1 (\%) = 30 \quad \text{odnosno } a_w = 0.3$$

Tlak vodene pare (P) pri temperaturi mjerenja prema jednadžbi (5) iznosi:

$$P(t = 25^{\circ}\text{C}) = \frac{p(t=24^{\circ}\text{C})+p(t=26^{\circ}\text{C})}{2} = \frac{2959,0+3332,2}{2} = 3145,6 \text{ Pa}$$

$$\Delta p = \frac{(RH_2 - RH_1)}{100} \cdot p = \frac{(100 - 30)}{100} \cdot 3145,6 = 2201,9 \text{ Pa}$$

5.6.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikazite tablično (Tablice 1. – 2.) i grafički (gubitak mase uzorka u vremenu, za sve tri paralele, Slika 2.) odredite nagib pravca za proračun $WVTR$ i WVP vrijednosti.

Tablica 1. Promjena mase analiziranih uzoraka

| Br. | $t-t_0$ (h) | Δt (s) | Masa uzorka (g) | | | Razlika u masi (g) | | |
|-----|-------------|----------------|-----------------|---|---|--------------------|---|---|
| | | | m | | | m_0-m | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 1 | | | | | | | | |
| 2 | | | | | | | | |
| 3 | | | | | | | | |
| ... | | | | | | | | |
| 10 | | | | | | | | |

Tablica 2. Propusnost na vodenu paru i brzina protoka vodene pare kroz uzorak polimernog filma

| Parametri | | Uzorak polimernog filma (tri ponavljanja) | | | \bar{x} |
|------------------------------|------------------------------|--|---|---|-----------|
| | | 1 | 2 | 3 | |
| Debljina filma (uzorka) | X (m) | | | | |
| Površina uzorka | A (m ²) | | | | |
| Nagib pravca na grafu | G/t (g/s) | | | | |
| Brzina prijenosa vodene pare | $WVTR$ (g/m ² ·s) | | | | |
| Propusnost vodene pare | WVP (g/m·s·Pa) | | | | |

LITERATURA

1. ASTM E96-80 (1980) ASTM Standard Test Method E96 – 80, Water Vapor Transmission of Materials.
2. Debeaufort, F., Martin-Polo, M., Voilley, A. (1993) Polarity and structure affect water vapor permeability of model edible films. Journal of Food Science, 58, 428–434.

DODATAK**Tablica 3. Tlak vodene pare pri različitim temperaturama**

| T (°C) | p (mm Hg) | p (Pa) | T (°C) | p (mm Hg) | p (Pa) |
|----------|-------------|----------|----------|-------------|----------|
| 2,0 | 5,3 | 706,4 | 64,0 | 173,7 | 23152,4 |
| 4,0 | 6,1 | 813,1 | 66,0 | 195,5 | 26058,1 |
| 6,0 | 7,0 | 933,0 | 68,0 | 213,6 | 28470,6 |
| 8,0 | 8,0 | 1066,3 | 70,0 | 233,1 | 31069,8 |
| 10,0 | 9,2 | 1226,3 | 72,0 | 254,1 | 33868,9 |
| 12,0 | 10,5 | 1399,5 | 74,0 | 276,6 | 36867,9 |
| 14,0 | 11,9 | 1586,1 | 76,0 | 300,8 | 40093,5 |
| 16,0 | 13,5 | 1799,4 | 78,0 | 326,8 | 43559,0 |
| 18,0 | 15,4 | 2052,7 | 80,0 | 354,6 | 47264,4 |
| 20,0 | 17,4 | 2319,2 | 82,0 | 384,4 | 51236,5 |
| 22,0 | 19,7 | 2625,8 | 84,0 | 416,3 | 55488,4 |
| 24,0 | 22,2 | 2959,0 | 86,0 | 450,3 | 60020,3 |
| 26,0 | 25,0 | 3332,2 | 88,0 | 486,7 | 64872,0 |
| 28,0 | 28,1 | 3745,4 | 90,0 | 525,3 | 70017,0 |
| 30,0 | 31,5 | 4198,6 | 92,0 | 566,8 | 75548,5 |
| 32,0 | 35,4 | 4718,4 | 94,0 | 610,7 | 81399,9 |
| 34,0 | 39,6 | 5278,3 | 96,0 | 657,5 | 87637,8 |
| 36,0 | 44,2 | 5891,4 | 98,0 | 707,3 | 94275,6 |
| 38,0 | 49,3 | 6571,2 | 100,0 | 760,0 | 101300,0 |
| 40,0 | 54,9 | 7317,6 | 102,0 | 816,3 | 108804,2 |
| 42,0 | 61,1 | 8144,0 | 104,0 | 876,0 | 116761,6 |
| 44,0 | 67,3 | 8970,4 | 106,0 | 939,2 | 125185,5 |
| 46,0 | 75,2 | 10023,4 | 108,0 | 1006,3 | 134129,2 |
| 48,0 | 83,2 | 11089,7 | 110,0 | 1077,3 | 143592,8 |
| 50,0 | 92,0 | 12262,6 | 115,0 | 1268,3 | 169051,0 |
| 52,0 | 101,3 | 13502,2 | 120,0 | 1489,5 | 198534,7 |
| 54,0 | 111,9 | 14915,1 | 130,0 | 2026,6 | 270124,4 |

5.7 Propusnost fleksibilnih materijala na plinove manometarskom metodom

5.7.1 SAŽETAK

Porast tlaka, kao rezultat razlike tlakova, elektronički i u logaritamskom obliku registrira se na papiru pisača. Grafički prikaz je linearni odnos izlaznog napona instrumenta i vremena, tj. dobivena krivulja je pravac, a iz nagiba pravca računa se propusnost uvećana za korekcijski faktor instrumenta.

5.7.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Ovim instrumentom određuje se propusnost ambalažnog materijala na plinove. Analize se mogu provoditi na fleksibilnim polimernim materijalima, bilo da su jednostavni (monofolije) ili složeni (laminati). Poznavanje vrijednosti propusnosti na plinove za polimerne materijale važno je zbog značajanog utjecaja na trajnost upakiranih prehrambenih proizvoda.

5.7.3 UZORCI

Uzorak promjera $\phi = 110$ mm.

5.7.4 PRIBOR

Šablona $\phi = 110$ mm
Skalpel
Vakuumska mast

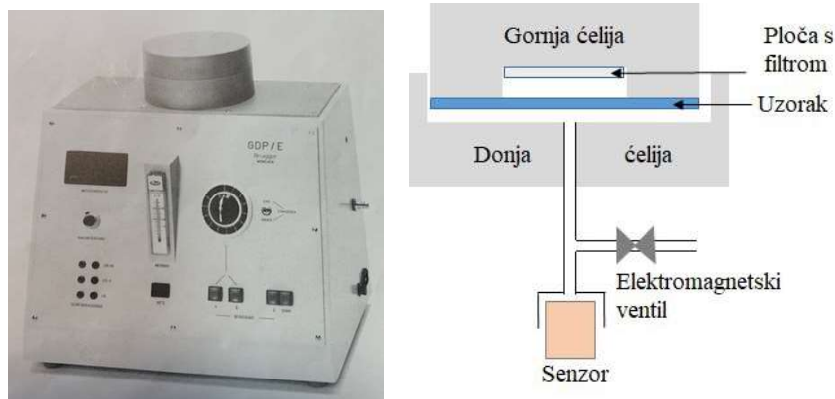
5.7.5 APARATURA

Uređaj za analizu (Type GDP-E; Brugger). Analizirani uzorak polimernog materijala dijeli ćeliju na dva dijela (Slika 1.).

Ćelija 1 sadržava mjerni plin pri atmosferskom tlaku.

Ćelija 2, poznatog volumena ($V = 0,5$ mL), sadržava zrak koji se vakuum pumpom izvlači do uspostavljanja vakuuma.

Nakon isključivanja pumpe, elektroničkim senzorom, mjerenje započinje porastom tlaka u mjernom volumenu kao rezultat difuzije mjernog plina kroz polimernu foliju.



Slika 1. GDP-E aparat i shema aparature za određivanje propusnosti ambalažnog materijala na plinove (Brugger Manual, 1993)

5.7.6 POSTUPAK

Priprema za mjerenje

Otvorite ćeliju skidanjem vijaka. Laboratorijskom vakuumskom masti (koja podnosi visoki vakuum i ne mijenja svojstva promjenom temperature) premaže se hrapavi prsten oko mjerne površine čime se postiže priljublivanje polimernog materijala na mjernu površinu.

Postavite uzorak (promjera 110 mm) na donji dio permeacijske ćelije. Pažljivo postavite gornji dio ćelije i pričvrstite ga vijcima. Neka gumena brtva u gornjem dijelu ćelije čvrsto prianja na uzorak.

Uključite vakuum pumpu (i vakuum od oko 0,1 mbar). Pritisnite radno dugme "B", a prekidač postavite na položaj "Dauer". Uključite pisač (mjerni opseg 1V) na linearni izlaz. Evakuirajte zrak, 1 – 2 minute, i potencijetrom postavite otklon na pisaču na prevladavajući tlak (u milibarima umnoženo za 0,1); npr. ako se na barometru očita tlak od 995 mbar, otklon na papiru pisača se postavi na podjelak skale od 99,5. Za vrijednost tlaka iznad 1000 mbar, otklon na papiru pisača postavi se na podiok skale od 100 (potpuni otklon). Priključite mjerni plin (brzina protoka = 100 mL/min) i odaberite mjernu metodu "B". Pisač zatim treba spojiti na jedan od logaritamskih izlaza (log 1x ili log 10x).

Mjerenje metodom A sa suhim plinom

Ovom metodom moguće je odrediti propusnost plinova i koeficijent permeacije. Ako se mjerenje provodi na monofilmovima moguće je odrediti i koeficijent difuzije i topljivosti plina u polimernom filmu. Nakon provedenog postupka pripreme (v. **Priprema za mjerenje**), odabere se radna metoda "A", a prekidač se prebaci na položaj "Dauer". Na ovaj način evakuira se permeacijska ćelija iznad i ispod uzorka, tako da se prisutni otopljeni zrak u uzorku ukloni. Vrijeme evakuacije ovisi o koeficijentu difuzije mjernog plina i dotičnoga polimernog materijala, te se utvrđuje eksperimentalnim putem. Vrijeme evakuacije, do 60 minuta, moguće je regulirati na instrumentu.

Mjerenje metodom B sa suhim plinom

Ovom metodom se preporučuje izvođenje mjerenja ako je *time-lag* vrijednost, t_L , (tj. vrijeme potrebno da plin difundira kroz polimer) vrlo mala. Nakon provedenog postupka pripreme (v. **Priprema za mjerenje**) i vremena evakuacije od 10 – 15 minuta, prekidač se prebaci na položaj "UHR" i odabere se radna metoda "B". U navedenom vremenu evakuira se volumen ispod uzorka, a prostor iznad uzorka ispuni se mjernim plinom. Postoji mogućnost da se tijekom vremena evakuacije ne ukloni sav otopljeni zrak u uzorku. U ovom slučaju prvi dio krivulje, na papiru pisača, nije pravac, te se za određivanje nagiba uzima samo ravni dio krivulje.

Mjerenje metodom C s vlažnim plinom

Mjerenje metodom C može se provesti s vlažnim plinom, a vlaženje plina provodi se u permeacijskoj ćeliji preko diska od vlaknastog filtra učvršćenog u gornjem dijelu ćelije i prethodno navlaženim u sumpornoj kiselini ili otopini zasićene soli odgovarajuće ravnotežne vlažnosti. Budući da se vlaženje mjernog plina provodi u temperiranoj permeacijskoj ćeliji, mjerenje je moguće provesti pri svim temperaturama. Podatci ravnotežne vlažnosti za sumpornu kiselinu i otopine zasićenih soli predočeni su tablično (v. **DODATAK**). Otopine zasićenih soli mogu se upotrijebiti samo onda ako se mjerenje provodi pri temperaturi pri kojoj je otopina soli zasićena. Nakon provedenog postupka pripreme (v. **Priprema za mjerenje**), potrebno je ponovno otvoriti permeacijsku ćeliju da bi se smjestio navlaženi filter.

Koristi se samo filter kojeg je proizvođač opreme isporučio zajedno s instrumentom. Filter, navlažen samo s 1 mL otopine, postavlja se u plastični bazen u gornjem dijelu permeacijske ćelije, prekriven s perforiranim i učvršćenim diskom.

Nakon toga postavi se gornji dio permeacijske ćelije i pričvrsti na uobičajeni način. Odabere se metoda "C", pritiskom na dugme, i kratko se pritisne dugme "Start". Mjerni volumen se evakuira 10 sekundi ispod uzorka, a u prostor iznad uzorka pušta se mjerni plin u trajanju od 2 minute, a nakon toga se plin zatvori. Kratko vrijeme evakuacije potrebno je da bi se spriječilo isušivanje već kondicioniranog uzorka, dok kratko vrijeme izlaganja plinu uklanja zrak iz prostora iznad uzorka pri čemu ne dolazi do značajnijeg isušivanja navlaženog filtera (brzina protoka plina treba biti 200 mL/min).

5.7.7 PRORAČUN

Određivanje nagiba pravca

Nagib pravca, $\Delta t / \Delta n = N$, izražava se u sekundama po podjelku skale.

NAPOMENA: Ako je izlaz na pisaču postavljen na "log x 10" tada je izraz Δn (očitan na grafu) potrebno podijeliti sa 10.

Izračunavanje propusnosti kod metode A:

$$q = \frac{V}{A \cdot T} \frac{7,76 \cdot 10^{10}}{\left[\frac{14,5 \cdot N}{De}\right] - (t_L)} \quad (1)$$

gdje je:

q – propusnost plina, pri STP 1013 mbar i 273 K (mL/cm² d bar)

V – mjerni volumen gornjeg dijela mjerne ćelije = 0,5 (mL)

A – mjerna površina = 78,5 (cm²)

T – sobna temperatura (K); **NAPOMENA: Ne temperatura mjerenja!**

$\Delta t / \Delta n = N$ – nagib pravca (s/podjelku skale)

t_L – *time-lag* (s), odnosno vrijeme potrebno da plin difundira kroz polimer na početku mjerenja (Slika 2.)

De – dekade ispisane pisačem od 0 do punog otklona

Uvrštenjem poznatih veličina za A i De u (1) slijedi izraz:

$$q = \frac{9,98 \cdot 10^8 \cdot V}{T(29N - t_L)} \quad (2)$$

Ukoliko su mjerenja provedena na monofilmu, moguće je izračunati koeficijent permeacije (P), difuzije (D) i topljivosti (S) plina kroz polimerni materijal

$$P = 1,16 \cdot 10^{-9} \cdot q \cdot X \left[\frac{\text{mL}}{\text{cm s bar}} \right] \quad (3)$$

$$D = \frac{X^2}{6t_L} \left[\frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \right] \quad (4)$$

$$S = \frac{6,94 \cdot 10^{-9} \cdot q \cdot t_L}{X} \left[\frac{\text{mL}}{\text{cm}^3 \text{ bar}} \right] \quad (5)$$

gdje je:

X – debljina polimera (m)

Izračunavanje propusnosti kod metode B:

Propusnost se računa prema izrazu (1) i (2) zanemarujući *time-lag* (t_L) vrijednost.

$$Q = \frac{3,41 \cdot 10^7 \cdot V}{N \cdot T} \quad (6)$$

Izračunavanje propusnosti kod metode C:

Izračunavanje propusnosti plina provodi se kao i kod metode B i preko izraza (6).

Vrijeme mjerenja

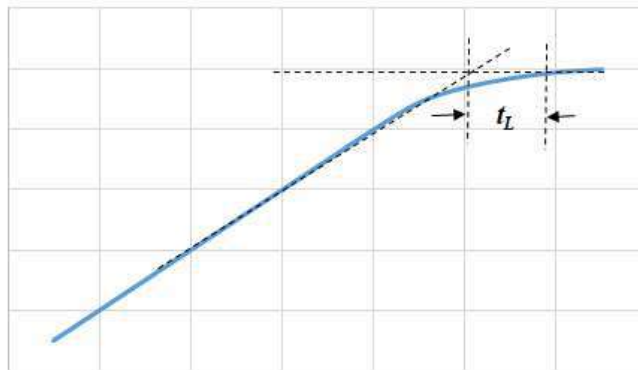
Vrijeme mjerenja ovisi o propusnosti uzorka. Preko izraza (6) moguće je izračunati odnos između vremena mjerenja Δt , promjenu otklona na pisaču Δn i propusnosti plina.

$$\Delta t = \frac{3,41 \cdot 10^7 \cdot V \cdot \Delta n}{T \cdot q} [\text{s}] \quad (7)$$

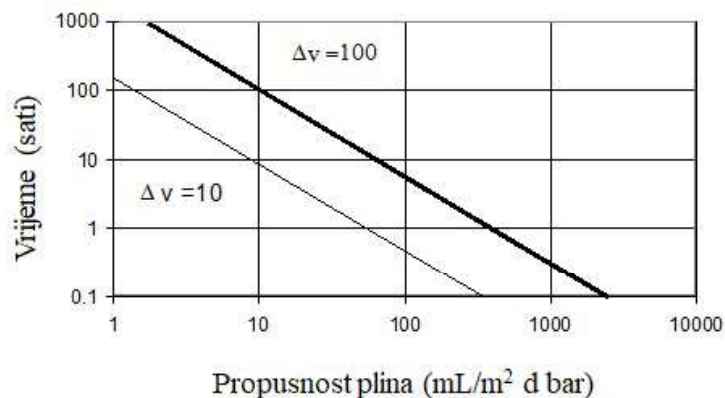
Ako se umjesto sekunde (kao u izrazu (7)) uvrste sati, za uvjete mjerenja: temperatura = 293 K (20 °C); mjerni volumen = 0,5 mL; izraz (7) poprima sljedeći oblik:

$$\Delta t = \frac{0,16 \cdot \Delta n}{T \cdot q} [h] \quad (8)$$

Na Slici 3. prikazan je odnos između vremena mjerenja i propusnosti plina za $\Delta n = 10, 50$ i 100 podjelaka skale za logaritamski izlaz na pisaču, "log x 1". Iz navedenog grafičkog prikaza može se uočiti da kod mjernog ambalažnog materijala vrlo niske propusnosti, dovoljne će biti vrlo male vrijednosti za n pri čemu se ipak postiže dovoljno kratko vrijeme mjerenja. Mjerenje se također može i ubrzati ako se izlaz na pisaču postavi na "log x 10" čime se povećava nagib pravca za 10 puta.



Slika 2. Ekstrapolacija vremena prilagođavanja (t_L)



Slika 3. Odnos između vremena mjerenja i propusnosti plina za različite vrijednosti Δn

5.7.8. PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikažite tablično (Tablica 1.) i grafički prikažite promjene P , D i S parametara u ovisnosti o temperaturi i plinu.

Tablica 1. Podatci mjerenja propusnosti plinova kroz polimerni materijal korištenjem A metode

| Plin | t (°C) | t_L (s) | N (s/skala) | q (mL/cm ² d bar) | S (mL/cm ³ bar) | P (mL/cm s bar) | D (cm ³ /s) |
|-----------------|-------------|--------------|------------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------|
| O ₂ | 10 | | | | | | |
| | 20 | | | | | | |
| | 30 | | | | | | |
| | 40 | | | | | | |
| | 50 | | | | | | |
| | 60 | | | | | | |
| CO ₂ | 10 | | | | | | |
| | 20 | | | | | | |
| | 30 | | | | | | |
| | 40 | | | | | | |
| | 50 | | | | | | |
| | 60 | | | | | | |

LITERATURA

1. Brugger Manual (1993) Gas Permeability Testing Manual, Brugger Feinmechanik GmbH, Registergericht München Germany HRB 77020.
2. Brugger Manual (2008) Gas Permeability Testing Manual, Brugger Feinmechanik GmbH, München, Germany, <https://www.brugger-feinmechanik.com/en/products/permeation-testers/gdp-c-gas-permeability-tester/> (pristupljeno 27. 01. 2022.).
3. Becker K (1982) Methode zur automatischen Bestimmung der Gasdurchlässigkeit von Kunststoffolien und beschichteten Papieren. Verpackungs-Rundschau, Techn.-Wissensch.Beilage, 4, str. 21/25.

DODATAK

Tablica 2. Odnos ravnotežne vlage i koncentracije sumporne kiseline

| Ravnotežna vlaga (%) | Koncentracija (% w/v H ₂ SO ₄) | | | |
|----------------------|---|-------|-------|-------|
| | 0 °C | 20 °C | 40 °C | 60 °C |
| 90 | 17,5 | 17,6 | 17,8 | 18,0 |
| 85 | 22,5 | 22,8 | 23,1 | 23,5 |
| 80 | 26,4 | 26,5 | 27,0 | 27,8 |
| 75 | 29,9 | 30,0 | 30,2 | 31,0 |
| 70 | 32,9 | 33,1 | 33,5 | 34,0 |
| 65 | 35,6 | 35,8 | 36,0 | 37,0 |
| 60 | 38,0 | 38,3 | 38,8 | 39,8 |
| 55 | 40,3 | 40,4 | 41,2 | 42,1 |
| 50 | 42,8 | 43,0 | 43,8 | 44,3 |
| 45 | 45,0 | 45,3 | 46,2 | 47,0 |
| 40 | 47,5 | 48,0 | 48,5 | 49,5 |

Tablica 3. Odnos ravnotežne vlage, molekulske koncentracije i gustoće sumporne kiseline kod 20 °C

| Ravnotežna vlaga (%) | Molekulska koncentracija | Gustoća (g/mL) |
|----------------------|--------------------------|----------------|
| 90 | 4,2 | 1,127 |
| 85 | 5,5 | 1,165 |
| 80 | 6,5 | 1,194 |
| 75 | 7,5 | 1,220 |
| 70 | 8,4 | 1,244 |
| 65 | 9,3 | 1,268 |
| 60 | 10,1 | 1,290 |
| 55 | 11,0 | 1,312 |
| 50 | 11,6 | 1,333 |
| 45 | 12,6 | 1,355 |
| 40 | 13,5 | 1,378 |

Tablica 4. Vrijednosti ravnotežne vlage postignute primjenom zasićenih otopina soli

| Soli | Ravnotežna vlaga % | | | | |
|--|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 20 °C | 25 °C | 30 °C | 35 °C | 40 °C |
| K ₂ SO ₄ | 97,5 | 97,2 | 97,0 | 96,7 | 96,0 |
| ZnSO ₄ x 7 H ₂ O | 90,0 | 88,3 | 86,5 | 85,5 | 84,8 |
| KCl | 86,0 | 85,2 | 84,2 | 83,6 | 82,8 |
| NaCl | 76,0 | 75,8 | 75,6 | 75,1 | 74,8 |
| NaNO ₃ | 75,0 | 74,0 | 72,8 | 71,8 | 70,3 |
| NaNO ₂ | 66,0 | 64,7 | 63,5 | 62,0 | 61,3 |
| Na ₂ Cr ₂ O ₇ x 2H ₂ O | 52,0 | 52,7 | 53,2 | 53,8 | 54,0 |
| NaBr x 2H ₂ O | 58,0 | 56,7 | 55,6 | 54,0 | 52,8 |
| MgCl ₂ x 6H ₂ O | 33,8 | 33,3 | 32,9 | 32,2 | 32,0 |

NAPOMENA: Novi model GDP aparata (Slika 4.) omogućuje očitavanje parametara permeacije plina putem računalnog programa.



Slika 4. GDP-C aparat za određivanje propusnosti ambalažnog materijala na plinove (Brugger Manual, 2008)

5.8 Otpornosti materijala na masnoće**5.8.1 SAŽETAK**

Metodom se određuje proboj odabrane obojene masne komponente kroz analizirani materijal položen na bijelu podlogu.

5.8.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Papir i fleksibilni polimerni materijali, otporni na propusnost na masnoće, najčešće se upotrebljavaju za pakiranje proizvoda s povećanim udjelom masti i ulja, da bi se spriječila migracija masnoća iz upakiranog sadržaja kroz ambalažni materijal. Na ovaj način se sprječava promjena kvalitete upakiranog proizvoda i ujedno izbjegavaju neželjene vizualne pojave masnih mrlja na ambalažnom materijalu.

5.8.3 UZORCI

Uzorci ambalažnog materijala (papir, karton ili polimerni materijal) dimenzija 150 x 200 mm.

5.8.4 PRIBOR

Šablona 150 x 200 mm
Skalpel
Filter papir
Kist

5.8.5 KEMIKALIJE

2-etoksietanol ("Cellosolve") $C_2H_5OCH_2CH_2OH$
Rodamin B $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Mast palminih koštica

5.8.6 OTOPINE

Otopina rodamina (0,5 %) u etan-diol-monoetil eteru

5.8.7 POSTUPAK

Izrezati uzorke dimenzija 150 x 200 mm. Uzorak pričvrstiti samoljepljivom trakom na bijeli papir (npr. filter-papir) na ravnoj podlozi. Uzorak premazati obojenom masti palminih koštica višestrukim nanosom i ostaviti stajati pet minuta. Uzorak ukloniti s papirne podloge i analizirati promjene na papirnoj podlozi.

5.8.8 PRIKAZ REZULTATA

Izvešće mora sadržavati sljedeće podatke:

Pojedinačne i srednje vrijednosti prebrojavanja točkastih oštećenja na 300 cm² (150 x 200 mm). Opis neobičnih oštećenja (poput kidanja materijala). Navedite debljinu, gramaturu i strukturu uzorka (ako su poznati, Tablica 1.).

Tablica 1. Rezultati mjerenja uzorka ambalažnog materijala

| Br. | Debljina (mm) | Gramatura (g/m ²) | Struktura uzorka | Oštećenja na 300 cm ² uzorka |
|-----|---------------|-------------------------------|------------------|---|
| | <i>X</i> | <i>G_g</i> | | |
| 1 | | | | |
| 2 | | | | |
| 3 | | | | |
| 4 | | | | |
| 5 | | | | |

LITERATURA

- DIN 53116:2003, Testing of paper-Determination of grease permeability.

5.9 Stupanj bubrenja polimernih materijala

5.9.1 SAŽETAK

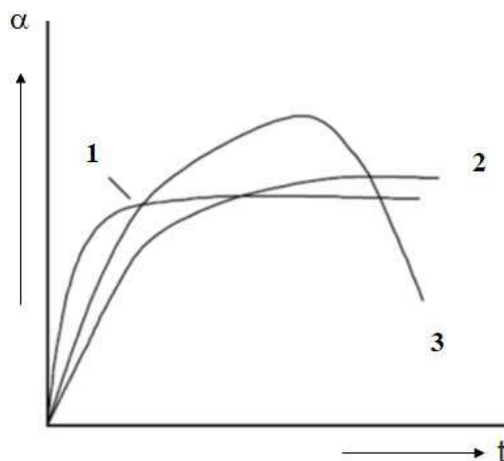
Proces koji prethodi otapanju makromolekula je bubrenje koje može biti ograničeno, pri čemu nastaje gel, tj. čvrsta makromolekulska struktura unutar koje su jednoliko raspodijeljene molekule otapala. Stupanj bubrenja može se odrediti gravimetrijski i volumetrijski. Volumetrijsko određivanje sastoji se u mjerenju vremenske promjene volumena otapala koje je u kontaktu sa čvrstim polimerom.

5.9.2 ZNAČAJ I PRIMJENA

Kako osnovu strukture polimernih materijala čine makromolekule od velikog je značaja analiza ponašanja makromolekula u odgovarajućem otapalu. Procesom neograničenog bubrenja čvrsti polimer postupno prelazi u polimernu otopinu. Budući da molekule otapala postupno prodiru u strukturu čvrstog polimera, bubrenje treba promatrati kao vremenski proces (Slika 1.), tj. treba pratiti kinetiku bubrenja pri stalnoj temperaturi (temperatura znatno utječe na proces bubrenja).

Iz toga krivulja na Slici 1. može se zaključiti je li riječ o neograničenom bubrenju (otapanju) ili ograničenom, pri čemu polimer može bubriti brzo ili sporo.

Određivanjem stupnja bubrenja polimernih materijala namijenjenih pakiranju prehrambenih proizvoda mogu se predvidjeti posljedice koje su rezultat interakcije polimera u kontaktu s prehrambenim proizvodom, čime ne samo da dolazi do promjene kvalitete ambalaže već i do promjene kvalitete i organoleptičkih svojstava upakiranog sadržaja. Nadalje, proces migracije u slučaju nabubrenog polimera je znatno olakšan.



Slika 1. Bubrenje polimera: 1 – brzo bubrenje; 2 – sporo bubrenje; 3 – neograničeno bubrenje (otapanje) (Pintarić, 1985)

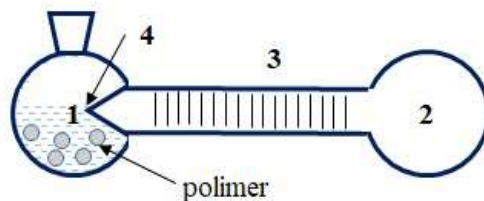
5.9.3 UZORCI

Poli(vinil-klorid), u obliku granula ili pločica

5.9.4 KEMIKALIJE

| | |
|---------------|--------------|
| Tetrahidrofur | C_4H_8O |
| Aceton | CH_3COCH_3 |
| Etanol (96%) | C_2H_5OH |

5.9.5 APARATURA



Slika 2. Uređaj za volumetrijsko određivanje stupnja bubrenja

1 – spremnik za suhu tvar; 2 – spremnik za otapalo; 3 – graduirana mjerna cijev; 4 – stakleni šiljci (ili ugrađena sinter-pločica) koji sprječavaju upadanje polimera u cijev (3)

5.9.6 POSTUPAK

Pokus se izvodi u uređaju prikazanom na Slici 2. Uređaj se napuni otapalom, okomito se učvrsti na stalak i očita se razina otapala u graduiranoj cijevi (3).

Uređaj se postavi u vodoravni položaj, a u spremnik za suhu tvar (1) stavi se odvađnuta količina suhog polimera.

Zatim se uređaj ukosi tako da otapalo potpuno prekrije suhi uzorak. Nakon određenih vremenskih intervala očitava se smanjenje volumena otapala ponovljenim stavljanjem uređaja u okomiti položaj.

NAPOMENA:

- Stupanj bubrenja može se određivati samo za polimer koji ograničeno bubri, jer u protivnom dolazi do otapanja i smanjuje se prvobitna masa polimernog uzorka.
- Uzorak za analizu treba biti komadni (granula), da ne bi došlo do upadanja komadića uzoraka u graduiranu cijev za mjerenje volumena.
- Treba pričekati izvjesno vrijeme pri očitavanju svakog volumena kako bi se otapalo iz spremnika moglo potpuno iscijediti.

5.9.7 PRORAČUN

Iz dobivenih podataka mjerenja računa se stupanj bubrenja (α_t) kao količina otapala upijenog na 1 g suhe tvari za svako vrijeme t prema izrazu:

$$\alpha_t = \frac{V_o - V_t}{m} \quad (1)$$

gdje je:

α_t – stupanj bubrenja (cm^3/g)

V_o – početni volumen otapala (cm^3)

V_t – volumen otapala u vremenu t (cm^3)

m – masa suhog polimernog uzorka (g)

Stupanj bubrenja mijenja se vremenom prema izrazu:

$$\frac{da}{dt} = A \cdot (\alpha_\infty - \alpha_t) \quad (2)$$

gdje je:

a – stupanj bubrenja, količina otapala koju upije čvrsti polimer jedinične mase (cm^3/g)

A – konstanta ovisna o prirodi polimera ($1/\text{s}$)

t – vrijeme (s)

α_t – stupanj bubrenja u vremenu t (cm^3/g)

α_∞ – maksimalni (ravnotežni) stupanj bubrenja (cm^3/g)

Podatci (α i t) prikazu se grafički (Slike 3. i 4.). Grafičkim prikazom podataka mjerenja, u skladu s izrazom (2), moguće je odrediti parametre A i α_{∞} promatranog sustava (Slika 4.). Parametar A predstavlja konstantu brzine bubrenja i odredi se iz nagiba pravca, dok odsječak na ordinati predstavlja vrijednost $A \cdot \alpha_{\infty}$, odakle se računa α_{∞} .

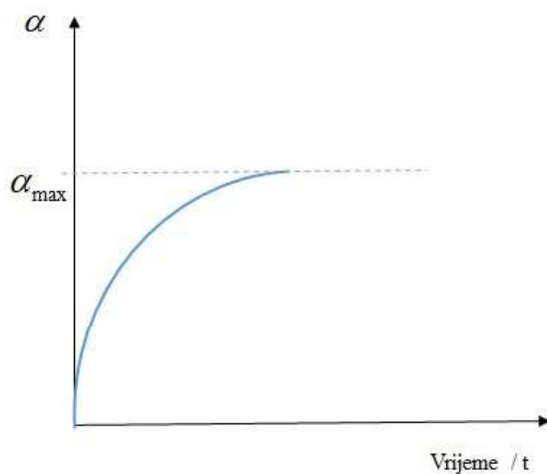
5.9.8 PRIKAZ REZULTATA

Podatke mjerenja obradite računski (izraz (1. i 2.)) i prikažite u Tablici 1.

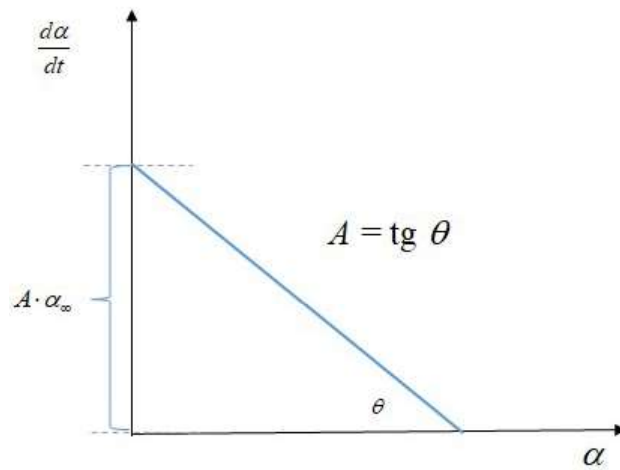
Tablica 1. Podatci mjerenja svojstva bubrenja polimernog materijala

| Uzorak: | | | | |
|-----------------------------------|--------------------------|---|------------------|---------------------------|
| Masa suhog polimernog uzorka (g): | | Početni volumen otapala (cm ³): | | |
| Rezultati mjerenja | | | | |
| t (min) | V_t (cm ³) | α_t (cm ³ /g) | $\Delta\alpha_t$ | $\Delta\alpha_t/\Delta t$ |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| A (1/min) = | | | | |
| $A \cdot \alpha_{\infty}$ = | | | | |
| α_{∞} (%) = | | | | |

Kinetika bubrenja, promjena stupnja bubrenja s vremenom ($d\alpha/dt$), pri konstantnoj temperaturi, prikazu se grafički (Slika 3.). Iz grafičkog prikaza na Slici 4. odrede se parametri A i α_{∞} .



Slika 3. Promjena bubrenja polimera u vremenu



Slika 4. Grafičko određivanje konstanti A i α_{∞}

LITERATURA:

1. Pintarić B. (1985) Bubenje polimernih materijala, Polimeri, 6 (7/8) 208.
2. Andreis M. (1981) Bubenje umreženih polimera, Polimeri, 2 (4) 221.

5.10. Transparentnost ambalažnih materijala**5.10.1 SAŽETAK**

Ultraljubičasto vidljiva (UV/VIS) spektrofotometrija je metoda koja se zasniva na svojstvu molekula da apsorbiraju elektromagnetsko zračenje u ultraljubičastom i vidljivom dijelu spektra. Omogućuje određivanje transparentnosti ambalažnih materijala. Za mjerenje se koristi spektrofotometar koji mjeri promjene u refleksiji, transmisiji ili zračenju, u intervalima, duž valnih duljina vidljivog dijela spektra. Kao rezultat mjerenja dobiva se spektrofotometrijska krivulja. Za karakterizaciju ambalažnih materijala promatraju se spektri pri valnim duljinama od 200 do 800 nm, te uspoređuje cijeli spektar, dok se za izračun stupnja transparentnosti koristi vrijednost pri 600 nm. Rad spektrofotometra bazira se na rastavljanju bijelog svjetla na pojedinačne valne duljine (ili intervale valnih duljina) pomoću monokromatora (prizma ili optička rešetka). Analizirani uzorak se osvijetljava, a reflektirano svjetlo dolazi do fotočelije koje ga pretvara u električne impulse. Impulsi se dalje preračunavaju tako da se očita faktor refleksije ili transmisije, pri određenoj valnoj duljini.

5.10.2 ZADATAK

Odrediti apsorpcijske spektre uzorcima različitih ambalažnih materijala te izračunati stupanj transparentnosti pri 600 nm.

5.10.3 UZORCI

| | |
|--|------------|
| Papir | 40 x 40 mm |
| Papir s tiskom u boji | 40 x 40 mm |
| Polietilen niske gustoće (PE-LD) | 40 x 40 mm |
| Polietilen visoke gustoće (PE-HD) | 40 x 40 mm |
| Polipropilen (PP) | 40 x 40 mm |
| Metalizirani polipropilen (PP _{met}) | 40 x 40 mm |
| Kitozanski film | 40 x 40 mm |
| Kitozanski film sa dodatkom polifenola | 40 x 40 mm |

5.10.4 PRIBOR

UV-VIS spektrofotometar
Škare za rezanje uzorka
Ravnalo
Mikrometar

5.10.5 POSTUPAK

Izrežite uzorke filma dimenzija 40 x 40 mm. Mikrometrom izmjerite debljinu uzorka te vrijednosti upišite u Tablicu 1. Transparentnost materijala odredite spektrofotometrijski. Apsorpcijske spektre snimite pri temperaturi od 25 ± 1 °C na UV/VIS spektrofotometru (Slika 1.).

Rad sa spektrofotometrom (Perkin Elmer Lambda 25):

1. Uključite spektrofotometar i na računalu pokrenite program (PerkinElmer Applications Lambda 25). Podesite uvjete mjerenja: početnu (200 nm), konačnu valnu duljinu (800 nm) i brzinu skeniranja od 480 n/ms.
2. Uzorak ambalažnog materijala stavite u prostor za kivetu i zatvorite mjerni prostor.
3. Započnite mjerenje. Mjerenje se ponavlja do ustaljenja vrijednosti valne duljine, odnosno sve dok opažene spektralne promjene nisu zanemarivo male. (Za primjer izgleda spektra v. DODATAK, Slika 2.).
4. Očitajte vrijednost pri 600 nm i zapišite je u Tablicu 1. Izračunajte transparentnost uzorka prema izrazu (1), a dobivene vrijednosti upišite u Tablicu 1.
5. Za svaki pojedini uzorak mjerenje treba ponoviti 4 puta.

NAPOMENA: Tijekom rukovanja uzorcima treba koristiti zaštitne rukavice.



Slika 1. UV/VIS spektrofotometar, model: Perkin Elmer Lambda 25
(Anonimous 2000)

5.10.6 PRORAČUN

Transparentnost uzorka izračuna se prema sljedećem izrazu:

$$T = \frac{Abs\ 600}{X} \quad (1)$$

gdje je:

T – transparentnost

$Abs\ 600$ – apsorbancia pri 600 nm

X – prosječna debljina uzorka (mm)

5.10.7 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikažite tablično (Tablica 1.).

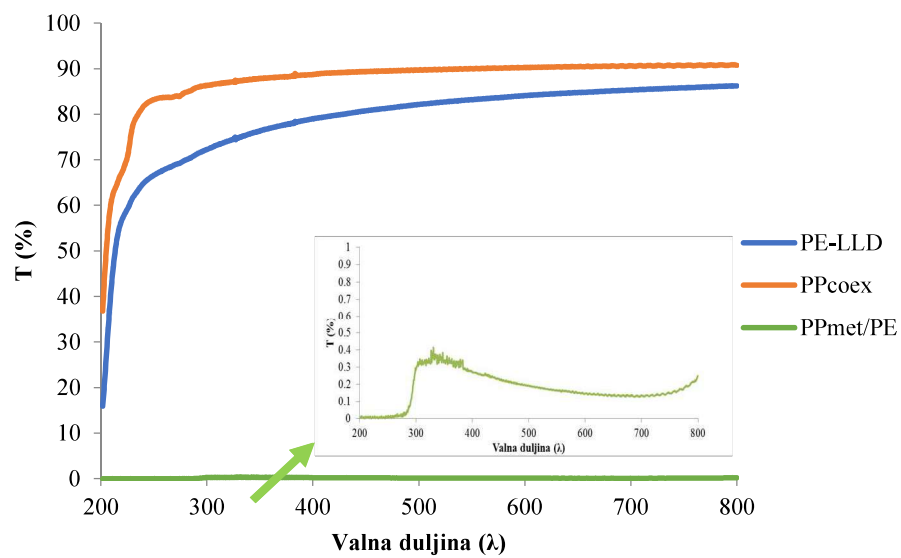
Tablica 1. Rezultati mjerenja transparentnosti uzoraka

| Ambalažni uzorak | Broj mjerenja | Apsorbancia pri 600 nm | Debljina uzorka (mm) | Transparentnost |
|---------------------------------------|---------------|------------------------|----------------------|-----------------|
| | | $Abs\ 600$ | X | T |
| Kitozanski film | 1 | | | |
| | 2 | | | |
| | 3 | | | |
| | 4 | | | |
| | \bar{x} | | | |
| Kitozanski film s dodatkom polifenola | 1 | | | |
| | 2 | | | |
| | 3 | | | |
| | 4 | | | |
| | \bar{x} | | | |

LITERATURA

- Mihoci, M. (2015) Spektrofotometrijsko određivanje boje, Osvrti, Kemija u Industriji, 64 (11 – 12) 681 – 694.
- Bao, S., Xu, S., Wang, Z. (2009). Antioxidant activity and properties of gelatin films incorporated with tea polyphenol-loaded chitosan nanoparticles. Journal of the Science of Food and Agriculture, 89(15), 2692–2700. doi:10.1002/jsfa.3775.
- Anonimus (2000) Priručnik za rad spektrofotometrom, Lambda 25, 35, 45 User's Guide, PerkinElmer, UK.

DODATAK



Slika 2. Primjer snimljenog spektra (% transmisije, T) kod različitih uzoraka polimernih filmova (vlastito mjerenje)

5.11. Organoleptička ocjena prijenosa mirisa iz ambalažnog materijala**5.11.1 SAŽETAK**

Razina svojstvenog mirisa jednoslojnih (monofilmovi) i višeslojnih (laminati) fleksibilnih ambalažnih materijala procjenjuje se iz intenziteta mirisa koji se razvija nakon hermetičkog zatvaranja ambalaže. Moguća kontaminacija upakiranih proizvoda rezultat je prijenosa mirisa iz navedenih ambalažnih materijala i njihova utjecaja na okus, miris (ili oboje) analiziranog medija (npr. voćni sok ili drugi mediji pogodni za prijenos mirisa). Test se provodi samo jednom i stoga određivanje roka valjanosti nije uključeno.

Metodom su opisani postupci pripreme uzoraka i dvije metode evaluacije: a) Metoda bodovanja koja omogućuje usporedbu dvaju ili više uzoraka ambalažnih materijala; b) Metoda rangiranja koja omogućuje usporedbu uzoraka istog sastava. Priprema uzoraka je dosljedna bez obzira na korištenu metodu evaluacije. Ovom metodom testiranja nije obuhvaćena zdravstvena ispravnost materijala koji dolaze u direktan kontakt s hranom i odgovornost je svakog korisnika da se prije uporabe materijala utvrdi njegova primjenjivost u skladu sa zakonskim ograničenjima.

U ovoj vježbi koristi se modificirana Metoda bodovanja za određivanje prisutnosti stranih mirisa u jednoslojnim i višeslojnim materijalima (koekstrudiranim ili laminiranim) za pakiranje hrane indirektnim (zračnim) kontaktom.

5.11.2 ZADATAK

Određiti miris kod jednoslojnih i višeslojnih ambalažnih materijala.

5.11.3 UZORCI

Uzorci jednoslojne ili višeslojne ambalaže dimenzija 210 x 295 mm.

5.11.4 PRIBOR

Uređaj za zataljivanje laminata (varilica)
 Termostatska komora s regulacijom temperature
 Ravnalo
 Rezač (skalpel)
 Škare

5.11.5 POSTUPAK

Sva testiranja provode se na mjestu bez prisutnosti bilo kakvih mirisa, u uvjetima kontrolirane temperature. Ne smiju se koristiti prostori u kojima se provode kemijski eksperimenti. Laboratorijsko osoblje i ocjenjivači trebaju poduzeti prethodne mjere opreza da bi se eliminirali strani mirisi kao što su proizvodi za osobnu njegu, prehrambeni proizvodi, dim i sl.

Uzorak jednoslojnog ili višeslojnog materijala odmotati direktno iz role pri čemu je potrebno ukloniti najmanje desetak vanjskih slojeva filma. Od ambalažnog materijala, kojem se određuju prisutnost mirisa potrebno je izrezati uzorke veličine 210 x 295 mm. Ako se uzorak ne priprema odmah za analizu, treba ga dodatno zaštititi u nekorištenu aluminijsku foliju. Nakon uzorkovanja izbjegavajte kontakt uzoraka sa svime što bi moglo rezultirati prijenosom mirisa (flomaster, ljepljive trake i naljepnice).

Krajeve uzorka ambalažnog materijala treba zataliti u oblik tetraedra (Slika 1.).

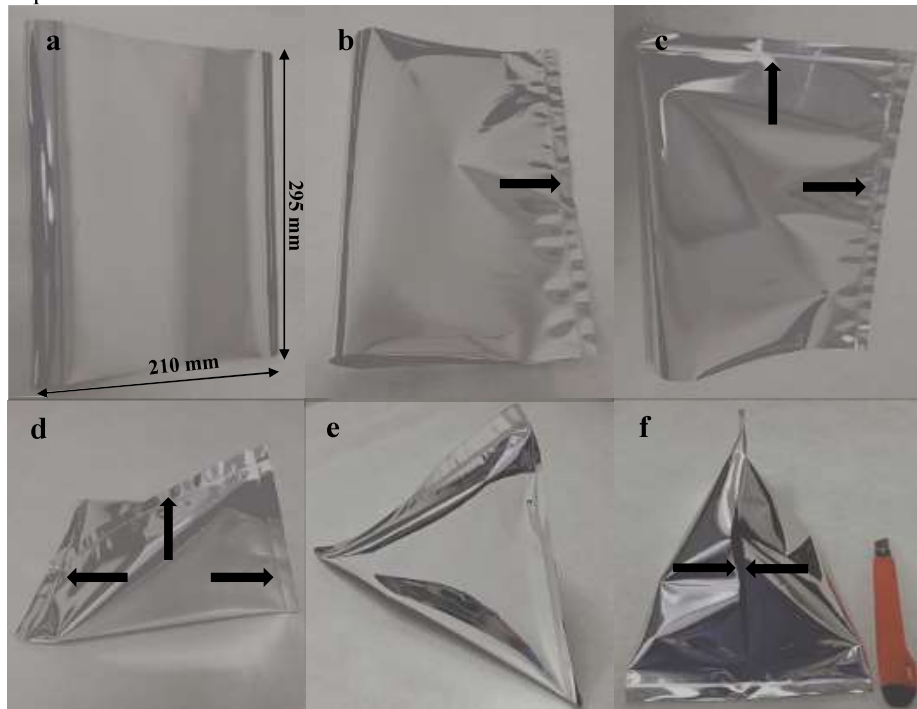
Za svaki tip materijala napravite po 4 paralele.

U termostatsku komoru, zagrijanu na 60 °C, stavite oblikovani uzorak tetraedra. Nakon najmanje 45 minuta, a najviše 60 minuta uzorak je potrebno izvaditi iz komore i ostaviti da odstoji 20 minuta na sobnoj temperaturi prije ocjenjivanja. Jedan uzorak materijala služi kao kontrolni uzorak. Tako pripremljene uzorke ocjenjuje panel od najmanje 5 osoba, prema kvantitativnom opisu predočenom u Tablici 1.

Ocjenjivanje uzoraka provodi se uzdužnim otvaranjem uzorka skalpelom i analizom mirisa uzorka njuhom. Između svakog uzorka potreban je odmor u trajanju od 10 do 15 s. Prvo se ocjenjuje kontrolni (K) uzorak. Ocjena intenziteta ili rangiranja uzoraka donosi se pri prvom testiranju njuhanjem. Rezultati se unose u Tablice 1. – 2.

Uzorci se ocjenjuju opisno, navodeći odsutnost mirisa do opisa neugodnog mirisa (v. DODATAK, Tablica 3.).

Prihvatanje ili odbacivanje uzorka određuje se usporedbom ocjene bodovanja s reprezentativnim uzorcima za koje se zna da su prihvatljivi za određene krajnje namjene. Dopušteno odstupanje od takvog standarda procjenjuje se iz varijance ocjena reprezentativnih filmova, a prema prethodno provedenim mjerenjima o prihvatljivosti tog tipa uzoraka materijala namijenjenog za određenu skupinu namirnica.



Slika 1. Postupci oblikovanja vrećice za analizu

Izrezani uzorak filma (a) preklapljeni bočno zataljeni film (b) zataljena dva vara: gornji i bočni (c); zataljena tri vara: gornji, bočni i donji var (d); oblikovani tetraedar (e); uzdužno otvaranje uzorka rezačem (f)

5.11.6 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikazite tablično (Tablica 1. i Tablica 2.).

Organoleptičko ocjenjivanje intenziteta mirisa izrazite brojačano (Tablica 1.):

Svaki član panela unosi brojeve u Tablicu 1.

Tablica 1. Ocjenjivanje intenziteta mirisa na uzorcima ambalaže

| Bodovi | Intenzitet mirisa | | | | |
|--------------------|--|---|---|---|---|
| | K | A | B | C | D |
| 0 | NEMA MIRISA | | | | |
| 1 | NEZNATAN MIRIS | | | | |
| 2 | UMJEREN MIRIS | | | | |
| 3 | JAK MIRIS | | | | |
| | Ocjene intenziteta mirisa na kontrolnom (K) i testnim uzorcima (A – D) | | | | |
| Dodijeljeni bodovi | | | | | |
| Opis mirisa* | | | | | |

* Odrediti po mogućnosti: a) vrstu mirisa (otapalo, ljepilo, spaljeno); b) miris (ugodan ili neugodan); c) postojanost mirisa (postojan ili nestaje). Primjeri opisa mirisa predloženi su u Tablici 3. (v. DODATAK)

Organizator ocjenjivanja računa ukupnu i srednju vrijednost za pojedini uzorak. Bodovi svih ocjenjivača za svaki uzorak iz **Tablice 1.** unose se u **Tablicu 2.** Na temelju svih podataka donosi se ukupna ocjena o prihvatljivosti ambalaže za pakiranje hrane.

Tablica 2. Rezultati ocjenjivanja mirisa ambalažnog materijala

| Bodovi | Intenzitet mirisa | | | | | | | |
|------------------------|-----------------------|----|----|----|----|-----------------------|--------------------|-------------|
| | 0 | | | | | | | |
| 1 | NEZNATAN MIRIS | | | | | | | |
| 2 | UMJEREN MIRIS | | | | | | | |
| 3 | JAK MIRIS | | | | | | | |
| | Ocjenjivači (P1 – P5) | | | | | Ukupna FPS vrijednost | Srednja vrijednost | Opis mirisa |
| Uzorci (oznaka i opis) | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | | | |
| K = kontrolni | | | | | | | | |
| A = | | | | | | | | |
| B = | | | | | | | | |
| C = | | | | | | | | |
| D = | | | | | | | | |

Ocjena izvedbe filma (*Film Performance Score - FPS*), n —FPS je jednostavan izračun koji omogućuje usporedbu jednog uzorka filma s drugim, sve dok se ista serija testova provodi na svakom uzorku filma. FPS se izračunava zbrajanjem prosječne ocjene za svaki od testova u seriji. FPS se može koristiti za ocjenjivanje prihvatljivosti uzorka uspoređujući ga s onim mirisom prisutnim kod poznatog materijala ocijenjenog kao prihvatljivog. Tijekom ocjenjivanja, uzorku se daje ocjena intenziteta mirisa za svako ispitivanje. Osim ukupne ocjene izvedbe uzorka filma (FPS), izračuna se i srednja vrijednost intenziteta mirisa za svaki uzorak kojeg je ocijenio pojedinačni ocjenjivač.

NAPOMENA: Izračun FPS-a može se koristiti samo za usporedbu uzoraka za koje je provedena ista serija testova.

Prihvatanje ili odbacivanje uzorka utvrđuje se uspoređivanjem njegove FPS vrijednosti ili rangiranja s onim vrijednostima reprezentativnih filmova za koje se zna da su prihvatljivi za određene krajnje namjene.

Dopušteno odstupanje od takvog standarda procjenjuje se iz varijance ocjena za reprezentativne filmove.

Napomena: U jednom panel-ocjenjivanju moguće je istovremeno testirati do pet uzoraka ambalažnog filma (uključujući kontrolni). Testiranje više od pet uzoraka u jednom panel-ocjenjivanju može uzrokovati umor kod ocjenjivača i u konačnici negativno utjecati na rezultate.

LITERATURA

1. ASTM E1870 – 11, Standard Test Method for Odor and Taste Transfer from Polymeric Packaging Film.

DODATAK

Tablica 3. Opis mogućih izvora neugodnih mirisa (i/ili okusa) u ambalažnim materijalima

| Izvor | Opis |
|---|--|
| Alumijske limenke: | |
| Ulje za podmazivanje | masnjikav, miris mazivog ulja, miris garaže |
| Produkti razgradnje ulja | drvenasti, miris na zeleno (travkast), aldehidni, nonenal-miris (krastavci, korijander), uljni (masnjikav) |
| Otapala | miris mezitil oksida (miris mačjeg urina), miris otapala |
| Procesna toplina | miris dima, miris paljevine |
| Fenolni premazi | miris oksidiranog ulja, miris voštane svijeće, formaldehidni, fenolni |
| Akrilni | slatkasti, uljni (masnjikav) |
| Emajl, uljne smole | miris oksidiranog ulja, miris boje |
| Karton/prešana pulpa: | |
| Uskladišteni karton | sulfidni, miris kupusnjača, fenolni, formaldehidni |
| Prirodni procesni zagađivači | beta-jonon (ljubičice, mrkve) |
| Premazi | formaldehidni, miris voštane svijeće |
| Ljepila | uljni (masnjikav), kiseli, miris na zeleno (travkast) |
| Tinte | fenolni, miris otapala |
| Tiskarska otapala | miris otapala, voćni, miris metiletilketona, miris etilacetata, miris acetona |
| Mikrobni kontaminanti | pljesniv, zemljani, miris 2-metil-soborneola, riblji i mišji (amini), miris masnih kiselina |
| Biljna vlakna | miris butilpropiltiazola |
| Plastika – rezidualni monomeri, oligomeri, itd.: | |
| Polietileni niske i visoke gustoće | miris voštane svijeće, miris voska za svijeće, miris dima, slatkasti |
| Polipropilen | kiselkasti, pljesniv, uljni (masnjikav), miris znoja |
| PVC | miris obloga za bazen |
| Polistiren | miris plastike, slatkasti, miris otapala, miris stirena, miris etilbenzena |
| Akrilati | slatkasti, <i>butterscotch</i> miris, miris plastike, miris otapala, miris butil akrilata |
| PET | miris acetaldehida, kiseli, miris zelene jabuke |
| Plastika – aditivi: | |
| Plastifikatori | kiseli, miris plastike, oksidirani, uljni (masnjikav) |
| Antioksidansi | fenolni, miris kamfora, kiseli |
| Sredstva protiv magljenja | miris na zeleno (travkast), kiseli, uljni (masnjikav) |
| Boje | miris krede, miris otapala, miris papira |
| Toplinski stabilizatori | kiseli, uljni (masnjikav), slatkasti, miris gume |
| Maziva | sapunasti, uljni (masnjikav), miris aldehida |
| Praškasta boja (Toner) | uljni (masnjikav), kiseli, pljesnivi |

Primjer bodovanja (bodovanje koje je provelo 5 ocjenjivača)

Kontrolni uzorak mora postići ukupnu ocjenu manju od 2,0. U slučaju viših vrijednosti potrebno je pripremiti novi kontrolni uzorak.

Testni uzorak mora postići ukupnu ocjenu manju od 8,0 (v. DODATAK, Tablica 4.)

Tablica 4. Primjer ocjenjivanja mirisa u ambalažnim materijalima

| Bodovi | Intenzitet mirisa | | | | | | | |
|------------------------|-----------------------|----|----|----|----|-----------------------|--------------------|---------------------------------------|
| | NEMA MIRISA | | | | | | | |
| 1 | NEZNATAN MIRIS | | | | | | | |
| 2 | UMJEREN MIRIS | | | | | | | |
| 3 | JAK MIRIS | | | | | | | |
| | Ocjenjivači (P1 – P5) | | | | | Ukupna FPS vrijednost | Srednja vrijednost | Opis mirisa |
| Uzorci (oznaka i opis) | P1 | P2 | P3 | P4 | P5 | | | |
| K = kontrolni | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 1 | 1 | miris krede |
| A = PA/PE | 1 | 2 | 1 | 3 | 1 | 8 | 1,6 | kiselkasti, pljesniv, miris otapala |
| B = PP | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 15 | 3 | uljni, zemljani slatkasti, miris gume |
| C = PET/Al/PE | 0 | 1 | 2 | 1 | 0 | 4 | 0,8 | voćni, pljesnivi |
| D = PP/PE | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 6 | 1,2 | uljni, zemljani |

ZAKLJUČCI:

Kontrolni uzorak (K), ima ukupan FPS od 1,0 što ukazuje na prihvatljivost uzorka. Uzorci A i B dobili su ukupan FPS od 8 i 15 i stoga nisu prihvatljivi. Ostali uzorci C, D dobili su ukupne FPS bodove ispod 8,0 te su prihvatljivi.

6. JESTIVA AMBALAŽA

6.1 Izrada jestivih filmova

6.1.1 SAŽETAK

Jestivi filmovi, kao ambalažni materijal, koriste se u prehrambenoj industriji da bi se očuvala nutritivna i organeloptička svojstva proizvoda. Budući da su jestivi, za njihovu pripremu koriste se isključivo oni sastojci koji se smiju konzumirati. U laboratorijskim uvjetima jestivi filmovi se izlijevaju na ploče od odgovarajućeg materijala (staklo, nehrđajući čelik, poliakrilat, itd.) ili u Petrijeve zdjelice (staklene ili od polistirena). Ovisno o svojstvima polimera, pripremaju se otopine točno određene koncentracije (viskoznosti) da bi se postigla homogenizirana otopina koja se lako i jednolično izlijeva. Zbog loših mehaničkih svojstava (krhkost), filmogenim formulacijama se dodaju plastifikatori (omekšavala) kao npr. glicerol, sorbitol ili neki drugi. Cilj ove vježbe je upoznavanje studenata s načinom pripreme otopina za dobivanje jestivih filmova, kao i postupkom izlijevanja i sušenja.

6.1.2 ZADATAK

Napraviti uzorke jestivog filma od pektina, karboksimetil celuloze i kitozana.

6.1.3 UZORCI

Jestivi filmovi

6.1.4 PRIBOR

| | |
|---|------------|
| Laboratorijska vaga, točnost na | ± 0,0001 g |
| Menzura | à 100 mL |
| Zaštitne rukavice | |
| Odmjerna tikvica, sa staklenim NB čepom | 1000 mL |
| Graduirana pipeta | à 10 mL |
| Stakleni štapić | |
| Propipeta | |
| Petrijeva zdjelica | Ø 13,5 cm |
| Staklena čaša | à 250 mL |
| Magnetska mješalica | |
| Magnet | |
| Posudice za vaganje uzorka | |
| Metalna žličica | |
| Pasteur pipeta s kapaljkom | à 3,5 mL |

6.1.5 KEMIKALIJE

Destilirana voda
 Ledena octena kiselina
 Glicerol
 Kitozan u prahu
 Karboksimetil-celuloza u prahu
 Pektin u prahu
 Polifenoli u prahu

6.1.6 OTOPINE

Otopina octene kiseline 1 %

Prvo staviti nekoliko mL destilirane vode u odmjernu tikvicu od 1000 mL, pažljivo dodati 10 mL ledene octene kiseline te nadopuniti destiliranom vodom do oznake.

Otopina kitozana 2 %

Otopinu kitozana pripremite otapanjem 2 g praha kitozana u staklenoj čaši od 250 mL, dodavanjem 100 mL 1 % vodene otopine octene kiseline, da bi se dobila 2 % otopina za formiranje filmova.

Otopina karboksimetil-celuloze 2 %

Otopite 2 g praha karboksimetil-celuloze u staklenoj čaši od 250 mL, dodavanjem 100 mL destilirane vode, da bi se pripremila 2 % otopina za formiranje filmova.

Otopina pektina 3%

Otopite 3 g praha pektina u staklenoj čaši od 250 mL, dodavanjem 100 mL destilirane vode, da bi se pripremila 3 % otopina za formiranje filmova.

6.1.7 POSTUPAK

Postupak izrade svakog pojedinog filma opisan je dalje u tekstu i shematski prikazan na Slici 1.

NAPOMENA: Otopine filmova pripremaju se u staklenim čašama.

Priprema otopina filma:

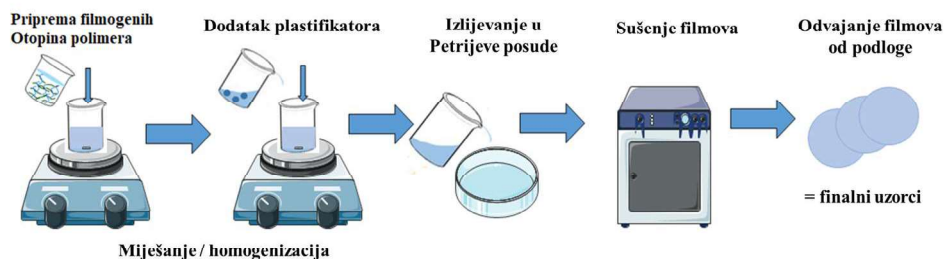
U staklenu čašu s otopinom kitozana ili karboksimetil-celuloze ili pektina stavi se magnet i čaša se postavi na magnetsku miješalicu. Otopina se miješa 2 h pri sobnoj temperaturi (20 ± 1 °C) te se u nju dodaje 0,6 g glicerola kod pripreme filma od kitozana ili filma od karboksimetil-celuloze, odnosno 1 g glicerola kod pripreme filma od pektina (udio glicerola iznosi 30 % u odnosu na udio polimera). Nastavite miješati na magnetskoj miješalici 10 minuta. Glicerol se dodaje s Pasteur pipetom s kapaljkom.

Za pripremu filma od kitozana s dodatkom polifenola, u filmogenu otopinu, pripremljenu prema gore navedenom opisu, dodaje se 1 g praha polifenola te se otopina miješa na magnetskoj miješalici 20 minuta.

Izlijevanje i sušenje filmova:

Točno određenu količinu homogenizirane otopine (23 g) izliti u staklenu Petrijevu posudu. Da bi se dobili suhi filmovi, otapala se uklanjaju sušenjem u ventiliranoj klima-komori (Memmert HPP110, Memmert Germany) pri kontroliranim uvjetima temperature (30 °C) i relativne vlažnosti (50 % RH) tijekom 24 h. Nakon sušenja, filmovi se pažljivo odlijepe s površine Petrijevih zdjelica te vizualno opisuju (boja, pojava mjehurića, pukotina i sl.). Potrebno je pripremiti po 2 uzorka od svakog filma.

NAPOMENA: Tijekom rukovanja uzorcima treba koristiti zaštitne rukavice.



Slika 1. Shema pripreme jestivih filmova

6.1.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate vizualnog opažanja filmova nakon sušenja prikazite u Tablici 1.

Tablica 1. Karakteristike jestivih filmova

| Vrsta filma | Izgled i sveukupni dojam | Boja | Lomljivost/rastezljivost | Prisutnost pora/rupica |
|-------------|--------------------------|------|--------------------------|------------------------|
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

LITERATURA

1. Han, H.J. (2014) Edible Films and Coatings, u: Innovations in Food Packaging (2nd ed.), Academic Press, ISBN 978-0-12-394601-0.

6.2. Boja jestivih filmova

6.2.1 SAŽETAK

Poznavanje parametara boje kod jestivih filmova od iznimne je važnosti za konačno potrošačevo prihvaćanje upakiranog proizvoda. Boja jestivih filmova određuje se kolorimetrijski. Primjena obojenog filma ovisi o proizvodu na kojem će biti primijenjen. Za karakterizaciju boje ambalažnog materijala primjenjuje se CIE LAB trodimenzionalni prostor boja temeljen na objektivnom vrednovanju boja, a koji je najbliži vizualnoj percepciji, i definiran je trima koordinatama: L^* [za svjetlost od crne (0) do bijele (100)], a^* [od zelene (–) do crvene (+)], b^* [od plave (–) do žute (+)] boje koje međusobno zatvaraju sferičnu površinu (v. DODATAK). Odstupanja između uzoraka opisuju se pomoću izračuna dvaju dodatnih parametara: ukupna razlika boje (ΔE) i indeks bjeline (WI).

Ukupna razlika boja (kolorimetrijska razlika) (ΔE) definira se kao euklidska razlika između koordinata za dva položaja boja (referentnog i uspoređivanog) i izračunava se kao srednja vrijednost razlika između L_0 , a_0 i b_0 vrijednosti standarda (referentna vrijednost) i vrijednosti izmjerene na uzorku (uspoređivana vrijednost).

Jednostavno ocjenjivanje odstupanja boja, može se provesti na osnovi vrijednosti kolorimetrijske razlike, prema sljedećim kriterijima:

| | |
|------------------------|----------------------------|
| $\Delta E < 0,2$ | razlika boja se ne vidi |
| $\Delta E = (0,2 - 1)$ | razlika boja se primjećuje |
| $\Delta E = (1 - 3)$ | razlika boja se vidi |
| $\Delta E = (3 - 6)$ | razlika boja se dobro vidi |
| $\Delta E > 6$ | očigledna odstupanja boja |

Indeks bjeline (*whiteness index*, WI) se izračunava kao udaljenost koordinata od savršeno bijele boje ($Y = 100$, $a = 0$, $b = 0$).

6.2.2 ZADATAK

Izmjeriti parametre boje L^* , a^* i b^* i izračunati ukupnu razliku obojenosti uzorcima jestivih filmova.

6.2.3 UZORCI

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Papir (kontrolni uzorak) | |
| Kitozanski film | 80 x 80 mm |
| Kitozanski film s dodatkom polifenola | 80 x 80 mm |

6.2.4 PRIBOR

Prijenosni kolorimetar
Zaštitne rukavice
Škare za rezanje uzorka
Ravnalo

6.2.5 POSTUPAK

Boja se može odrediti prijenosnim ili stolnim kolorimetrom (Slika 1.). Pripremljenim uzorcima filma (v. Vježbu: [Izrada jestivih filmova](#)) dimenzija 8 cm x 8 cm određuju se parametri boje (L^* , a^* i b^*) prema sljedećem postupku korištenjem kolorimetra CHROMA METER CM-700d (Konica Minolta, Japan, vidi Slika 2.).

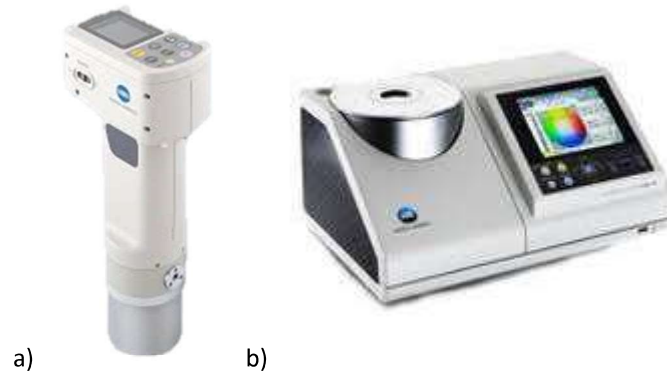
Priprema instrumenta (Konica Minolta Manual)

- Uključivanje:** Uključiti instrument pomakom prekidača na poziciju uključeno (*ON*) (Slika 2., oznaka 12).
- Kalibracija s bijelom pločom:** Pažljivo držati instrument i staviti nastavak s bijelom pločom na otvor za mjerenje uzorka (oznaka 15). Na zaslonu (oznaka 1) odabrati *<White Cal>*. Provjeriti da je oznaka za spremnost (strelica ili zelena lampica) upaljena i pritisnuti tipku za mjerenje (oznaka 6). Tijekom kalibracije na zaslonu se pojavljuju brojevi od 1/5 do 5/5. Po završetku kalibracije pojavljuje se oznaka *<Target>*. Ukloniti nastavak za kalibraciju.
- Mjerenje:** Uzorak materijala kojem se mjeri boja staviti na ravnu podlogu (radni stol). Pažljivo prisloniti instrument za mjerenje na površinu uzorka i pritisnuti tipku za mjerenje (oznaka 6).

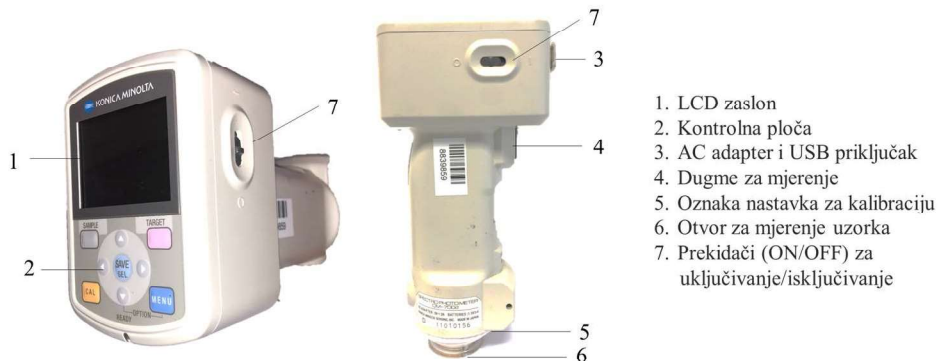
Očitati vrijednosti L^* , a^* i b^* na zaslonu (oznaka 1), te očitane vrijednosti zapisati u Tablicu 1. Napraviti 8 mjerenja na različitim mjestima na svakom uzorku.

4. **Izračun:** Izračunati srednje vrijednosti mjerenih parametara i vrijednosti ukupne razlike u boji i indeksu bjeline. Rezultate upisati u Tablicu 2.

NAPOMENA: Tijekom rukovanja s uzorcima treba koristiti zaštitne rukavice. Instrumentom rukujte oprezno i pazite prilikom odlaganja na podlogu da se ne bi oštetila ćelija za mjerenje. Nakon upotrebe nastavak za kalibraciju treba spremi u priručnu kutiju.



Slika 1. Prijenosni (a) i stolni (b) kolorimetar (preuzeto od Anonimus 1)



Slika 2. Shema kolorimetra Konica Minolta (vlastita fotografija)

6.2.6 PRORAČUN

Ukupna razlika obojenosti (ΔE) i indeks bjeline (WI) računaju se prema sljedećim izrazima:

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0)^2 + (a^* - a_0)^2 + (b^* - b_0)^2} \quad (1)$$

$$WI = 100 - \sqrt{(100 - L^*)^2 + a^{*2} + b^{*2}} \quad (2)$$

gdje su L^* , a^* , b^* izmjerene vrijednosti uzoraka, a L_0 , a_0 , b_0 vrijednosti referentnog (kontrolnog) uzorka (npr. papir).

6.2.7 PRIKAZ REZULTATA

Tablično prikažite vrijednosti L^* , a^* i b^* (Tablica 1.), te vrijednosti ΔE i WI (Tablica 2.). Kao kontrolni uzorak za izračun ΔE koristite uzorak papira.

Tablica 1. Parametri boje analiziranih uzoraka

| Ambalažni uzorak | Br. mjerenja | L^* | a^* | b^* |
|---------------------------------------|--------------|-------|-------|-------|
| Kitozanski film | 1 | | | |
| | 2 | | | |
| | 3 | | | |
| | 4 | | | |
| | 5 | | | |
| | 6 | | | |
| | 7 | | | |
| | 8 | | | |
| | \bar{x} | | | |
| Kitozanski film s dodatkom polifenola | 1 | | | |
| | 2 | | | |
| | 3 | | | |
| | 4 | | | |
| | 5 | | | |
| | 6 | | | |
| | 7 | | | |
| | 8 | | | |
| | \bar{x} | | | |
| Kontrolni uzorak (papir) | 1 | | | |
| | 2 | | | |
| | 3 | | | |
| | 4 | | | |
| | 5 | | | |
| | 6 | | | |
| | 7 | | | |
| | 8 | | | |
| | \bar{x} | | | |

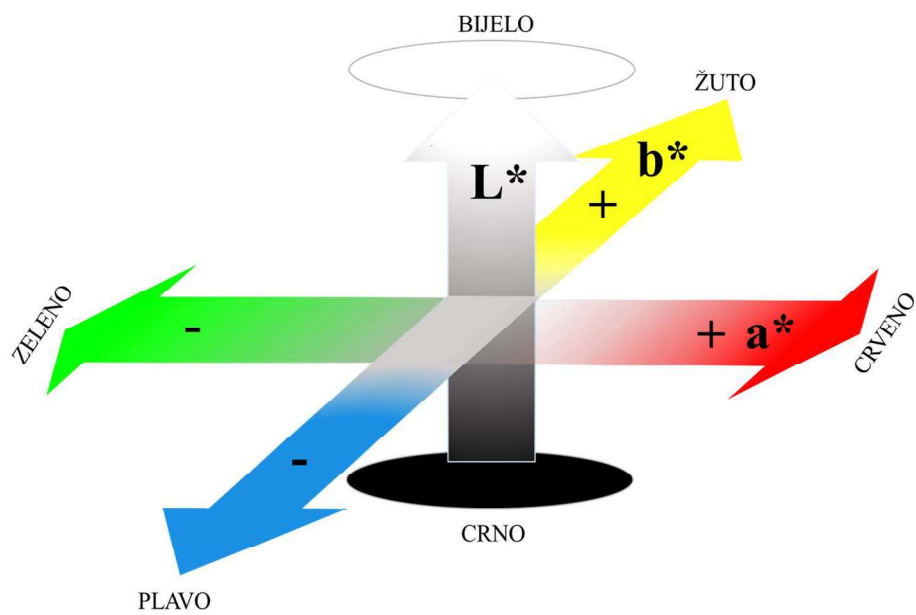
Tablica 2. Ukupna razlika u obojenosti analiziranih uzoraka i indeks bjeline

| Ambalažni uzorak | ΔE | WI |
|---------------------------------------|------------|------|
| Kitozanski film | | |
| Kitozanski film s dodatkom polifenola | | |
| Kontrolni uzorak (papir) | | |

LITERATURA

1. EN ISO/CIE 11664-4:2019 Colorimetry - Part 4: CIE 1976 $L^*a^*b^*$ colour space.
2. Kurek, M., Hlupić, L., Ščetar, M., Bosiljkov, T., Galić, K. (2019) Comparison of two pH responsive color changing bio-based films containing wasted fruit pomace as a source of colorants. Journal of Food Science. 84, 9; 2490-2498.
3. Anonimus 1. <https://sensing.konicaminolta.us/us/products/cr-410-chroma-meter-colorimeter/> (pristupljeno 27. 01. 2022.).
4. Konica Minolta Manual. Spectrophotometer CM-700d/600d Instruction Manual.

DODATAK



Slika 3. CIE LAB koordinatni sustav boja

7. HERMETIČNOST (INTEGRITET) AMBALAŽE

7.1 Vizualno opažanje integriteta vara

7.1.1 SAŽETAK

Karakteristike vara izravno se povezuju s procesnim parametrima, korištenoj opremi, materijalu te okolnim uvjetima (temperatura i relativna vlažnost zraka). Nedostaci mogu ukazivati na narušeni integritet (hermetičnost) pakovine i tehnološke probleme tijekom proizvodnje ili zatvaranja ambalaže. Vizualna oštećenja često su prva naznaka neadekvatne temperature zataljivanja (termičko oblikovanja vara), a mogu ukazivati i na neke druge nedostatke (rukovanje, skladištenje ili transport). Vizualno opažanje integriteta vara uvelike ovisi o veličini vara (dužina i širina), vrsti materijala i stupnju kontrasta svjetline na području vara, odnosno između zataljenih i nezataljenih područja, količini i vrsti ljepila između dva sloja ambalažnog materijala, odražavajućem kutu svjetlosti i faktoru ljudske pogreške. Kvalitativnom metodom, vizualnog opažanja, moguće je s vjerojatnošću od 60 % do 100 % odrediti nedostatke (u vidu kanalića) na varu širine veće od 75 μm . Kanalići se uočavaju kao nezataljena mjesta preko cijele širine vara. Procjenjuju se karakteristike neotvaranih varova da bi se utvrdila prisutnost kanalića koji mogu utjecati na integritet pakovine. Uzorci se ocjenjuju po principu prolaznosti, tj. prihvaćanja ili odbacivanja uzoraka. Metoda je primjenjiva na pakovine s najmanje jednom prozirnou stranom da bi se područje vara moglo jasno vizualno promatrati.

7.1.2 ZADATAK

Vizualnim opažanjem odrediti integritet vara kod ambalaže od polimernih filmova.

7.1.3 UZORCI

| | |
|-------------------------------------|--------------|
| Polietilen (PE) | 100 x 100 mm |
| Polipropilen (PP) | 100 x 100 mm |
| Laminat poliamid/polietilen (PA/PE) | 100 x 100 mm |

7.1.4 PRIBOR

Zaštitne rukavice
 Varilica (s mogućnosti podešavanja temperature zagrijavanja)
 Škare za rezanje uzorka
 Ravnalo
 Lampa (žarulja min. 540 lm/m^2 , bijela svjetlost)
 Lupa
 Marker za označavanje

7.1.5 POSTUPAK

Priprema uzoraka

Pomoću varilice pripremiti vrećice od različitih polimernih materijala. Primijeniti dvije različite temperature zataljivanja (ako varilica nema temperaturne oznake, već samo skalu, tada treba odrediti dvije vrijednosti na skali da bi se postigla različita temperatura, npr. 3 i 6). U Tablici 1., navesti vrijednosti korištenih temperatura (t_1 i t_2) zataljivanja. Pri svakoj temperaturi pripremiti po 3 uzorka za svaki tip materijala.

Mjerenje:

Osvijetlite područje vara. Izvor svjetlosti treba biti udaljen oko 30 do 45 cm od uzorka. Promatrajte područje vara u cijelosti (ako je potrebno koristiti i povećalo za bolju karakterizaciju oštećenog vara), a markerom označite uočene nedostatke i navedite ih u Tablici 1. Iz srednje vrijednosti broja nedostataka navedite ocjenu o prihvatljivosti uzoraka. Ako postoje nedostaci, konačna ocjena prihvatljivosti je odbacivanje, a ako nema nedostataka tada treba upisati ocjenu prihvatljivo.

NAPOMENA: Tijekom rukovanja s uzorcima treba koristiti zaštitne rukavice.

7.1.6 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate mjerenja prikažite u Tablici 1.

Tablica 1. Prihvatljivost vara na uzorcima nakon vizualnog opažanja

| Uzorak | Temperatura zatajivanja (°C) | Broj mjerenja | Broj nedostataka | Ocjena prihvatljivosti |
|---------------|------------------------------|---------------|------------------|------------------------|
| vrećica PE | $t_1 =$ | 1 | | |
| | | 2 | | |
| | | 3 | | |
| | | \bar{x} | | |
| | $t_2 =$ | 1 | | |
| | | 2 | | |
| | | 3 | | |
| | | \bar{x} | | |
| vrećica PP | $t_1 =$ | 1 | | |
| | | 2 | | |
| | | 3 | | |
| | | \bar{x} | | |
| | $t_2 =$ | 1 | | |
| | | 2 | | |
| | | 3 | | |
| | | \bar{x} | | |
| vrećica PA/PE | $t_1 =$ | 1 | | |
| | | 2 | | |
| | | 3 | | |
| | | \bar{x} | | |
| | $t_2 =$ | 1 | | |
| | | 2 | | |
| | | 3 | | |
| | | \bar{x} | | |

LITERATURA

1. ASTM F1886/F1886M – 09 (obnovljeno 2013) Standard Test Method for Determining Integrity of Seals for Flexible Packaging by Visual Inspection. ASTM International, USA.

DODATAK

Primjeri iskazivanja vizualnog opažanja, provedenih u 10 laboratorija na 4 uzorka s dva namjerna oštećena materijala u obliku kanalića veličine od 75 μm i 125 μm , navedeni su u Tablicama 2. – 5. Kontrolni uzorak je od istog materijala ali bez oštećenja.

Uzorci se ocjenjuju po principu prolaznosti, tj. prihvatanje ili odbacivanje uzoraka. Prema tome podatci su binominalni s očekivanim prosjekom „np“ i očekivane varijance od „npq“ gdje je „n“ broj uzoraka, „p“ je vjerojatnost netočnih analiza i „q“ je vjerojatnost točnih analiza. Statistička analiza podataka, pomoću tablice kontingencije, služi za utvrđivanje značajne razlike između svih parametara u tablici sa sigurnošću većom od 99 % (Tablice 2. – 5.).

Tablica 2. Postotak netočnih analiza po laboratorijima (ASTM F1886/F1886M)

| Laboratorij | Broj testiranih uzoraka | Netočne analize | Postotak (%) netočnih analiza |
|-------------|-------------------------|-----------------|-------------------------------|
| 1 | 117 | 0 | 0,00 |
| 2 | 117 | 24 | 20,51 |
| 3 | 117 | 5 | 4,27 |
| 4 | 117 | 17 | 14,53 |
| 5 | 117 | 5 | 4,27 |
| 6 | 117 | 12 | 10,26 |
| 7 | 117 | 9 | 7,69 |
| 8 | 117 | 18 | 15,38 |
| 9 | 117 | 26 | 22,22 |
| 10 | 117 | 10 | 8,55 |

Tablica 3. Postotak netočnih analiza po materijalu (ASTM F1886/F1886M)

| Materijal* | Broj testiranih uzoraka | Netočne analize | Postotak (%) netočnih analiza |
|-------------|-------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Papir | 300 | 14 | 4,67 |
| TYVEK® film | 300 | 38 | 12,67 |
| PETG/TYVEK® | 290 | 59 | 20,34 |
| Film/film | 280 | 15 | 5,36 |

Tablica 4. Postotak netočnih analiza po vrsti nedostatka (ASTM F1886/F1886M)

| Vrsta nedostatka | Broj testiranih uzoraka | Netočne analize | Postotak (%) netočnih analiza |
|--------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Bez kanalića | 370 | 20 | 5,41 |
| Kanalići od 75 µm | 400 | 83 | 20,75 |
| Kanalići od 125 µm | 400 | 23 | 5,75 |

Tablica 5. Postotak točnih analiza po materijalu i vrsti nedostatka (ASTM F1886/F1886M)

| Materijal* | Vrsta nedostatka | Broj testiranih uzoraka | Točne analize | Postotak (%) točnih analiza |
|-------------|------------------|-------------------------|---------------|-----------------------------|
| Papir | nema | 100 | 97 | 97 |
| | 75 µm | 100 | 89 | 89 |
| | 125 µm | 100 | 100 | 100 |
| TYVEK® film | nema | 100 | 97 | 97 |
| | 75 µm | 100 | 69 | 69 |
| | 125 µm | 100 | 96 | 96 |
| PETG/TYVEK® | nema | 90 | 88 | 98 |
| | 75 µm | 100 | 60 | 60 |
| | 125 µm | 100 | 83 | 83 |
| Film/film | nema | 80 | 68 | 85 |
| | 75 µm | 100 | 99 | 99 |
| | 125 µm | 100 | 98 | 98 |

* DuPont™ TYVEK® je čvrsti, izdržljivi film iz skupine olefina koji je čvršći od papira i znatno isplativiji i raznovrsniji od tekstila. Načinjen je od vlakana polietilena visoke gustoće (PE-HD) svestrane namjene, koji osigurava ravnotežu između fizikalnih karakteristika kombinirajući tako najbolja svojstva papira, filma i tekstila.

PETG – poli(etilen-tereftalat) modificiran glikolom

Kombinacija materijala PETG/TYVEK®, pri čemu je podložak od PETG materijala, a pokrovni film od TYVEK® materijala, najčešće se koristi u medicinske svrhe jer su ovi materijali izrazito pogodni za sterilizaciju.

7.2 Detekcija mjesta propuštanja na ambalaži

7.2.1 SAŽETAK

Detekcija i lociranje mjesta propuštanja kod hermetički zatvorene ambalaže ima vitalnu ulogu, ne samo u proizvodnom procesu, već i u osiguravanju integriteta ambalaže, a posljedično i u zdravstvenoj ispravnosti upakiranog proizvoda. Hermetički zatvorena ambalaža u prehrambenoj industriji ujedno je i ključ održavanja kvalitete upakiranog proizvoda.

Osnovni princip metode sastoji se u stvaranju razlike tlakova na oblikovanoj i zatvorenoj ambalaži te opažanje pojave mjehurića u tekućem mediju na strani nižeg tlaka. Osjetljivost metode ovisi o razlici tlakova, plinu koji se koristi za stvaranje razlike tlakova i tekućini koja se koristi kao testni fluid. Metoda je prihvatljiva sve dok je moguće održati razliku tlakova na analiziranom uzorku. Ova metoda potapanja obuhvaća lociranje mjesta curenja na ambalaži postupkom oslobađanja mjehurića. Metoda je primjenjiva samo u slučaju kada je moguće održavanje diferencijalnog tlaka preko cijele površine testiranog uzorka.

7.2.2 ZADATAK

Utvrditi mjesta propuštanja na zatvorenoj ambalaži i opisati ponašanje mjehurića.

7.2.3 UZORCI

Termozataljive ambalažne komponente
Hermetički zatvoreni spremnici

7.2.4 PRIBOR

Skalpel
Uređaj za termozataljivanje materijala
Vakuumska komora
Tlačna komora

7.2.5 KEMIKALIJE

| | |
|---|----------------------------------|
| Metanol | CH_3OH |
| Etilen glikol | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ |
| Voda | |
| Metanol (tehnički), nerazrijeđeni | |
| Etilen-glikol (tehnički), nerazrijeđeni | |
| Mineralno ulje | |

7.2.6 POSTUPAK

Tehnika potapanja se primjenjuje na uzorke čije fizičke veličine dozvoljavaju potapanje u posudi s tekućim medijem i kada se testni uzorak može hermetički zatvoriti (termozataljivanje) prije testiranja. Razlika tlakova može se postići na sljedeće načine:

- **Tlačenje testnog uzorka** – Testne komponente se zatale (oblikovanje ambalaže) i na njih se primjenjuje povećani tlak, ili, ako je primjenjivo, povećava se unutarnji tlak u oblikovanoj ambalaži.
- **Tekući medij povišene temperature** – Tekući medij se zagrije na temperaturu koja ne prelazi maksimalnu temperaturu koju podnosi uzorak, što dovodi do širenja plina unutar testnog uzorka i stvaranje razlike tlakova. Ova tehnika najčešće se koristi kod vrlo malih uzoraka.
- **Vakuumska tehnika** – Testni uzorak se potopi u testni tekući medij i prenese u vakuumsku komoru. Tlak u komori se smanji do vrijednosti koja ne dovodi do ključanja tekućeg medija i nastajanja mjehurića. Na taj način dolazi do stvaranja razlike tlakova. Ova tehnika najčešće se koristi kod vrlo malih uzoraka.

Kao testni tekući medij koriste se sljedeće tekućine, uz uvjet da ne oštećuju testni uzorak:

- **Voda** – mora se tretirati odgovarajućim sredstvom za vlaženje, i to do 1/3 volumena da bi se smanjila površinska napetost i omogućio rast mjehurića. Dodavanjem površinski aktivnih tvari u vodu, one, zbog svog nepolarnog dijela, migriraju na vodenu površinu i smanjuju slobodnu

površinsku energiju i površinsku napetost te otopine. Sredstvo koje smanjuje napetost površine vode najčešće je propan-2-ol.

- **Metilnol (tehnički), nerazrijeđeni** – Nije pogodan za kupelji koje se griju ili kod vakuumske metode.
- **Etilen glikol (tehnički), nerazrijeđeni**
- **Mineralno ulje** – U ovom slučaju će biti potrebno provesti odmašćivanje testnog uzorka. Ovo je najpogodniji tekući medij za primjenu kod vakuumske metode.

7.2.6.1 TLAČENJE TESTNOG UZORKA

- **Uzorak zataljen pri povišenim tlakovima** – Postavite testni uzorak ili površinu koja se testira u odabrani testni tekući medij. Tijekom minimalno 2 minute treba opažati pojave na uzorku. Kao rezultat navesti: a) kontinuirani protok mjehurića koji dolaze s jednog ili s više mjesta na testnom uzorku ili b) više mjehurića koji rastu i oslobađaju se s jednog mjesta na uzorku.
- **Vrlo mali uzorak zataljen pri sobnoj temperaturi ili smanjenim tlakovima** – Postaviti testni uzorak u tlačnu komoru i izložiti ga povećanom tlaku. Primijenjeni tlak ovisit će o vrsti uzoraka. Uzorak nakon toga prenijeti (unutar 2 minute) u odabrani testni tekući medij i opažati promjene tijekom 2 minute. Kao rezultat navesti kontinuirani protok mjehurića koji dolaze iz jednog izvora.

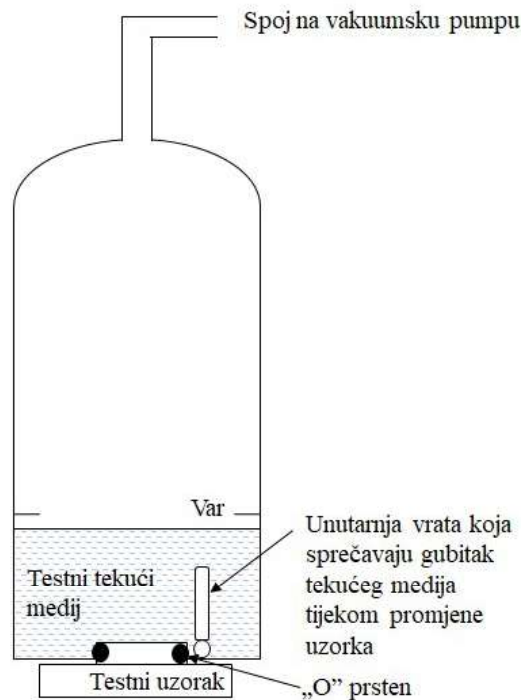
7.2.6.2 TESTNI TEKUĆI MEDIJ POVIŠENE TEMPERATURE

Postaviti testni uzorak u testni tekući medij podešen na povišenu temperaturu prilagođenu vrsti uzorka. Kao rezultat navesti: a) kontinuirani protok mjehurića koji dolaze s jednog ili s više mjesta na testnom uzorku ili b) više mjehurića koji se povećavaju s jednog mjesta na testnom uzorku. Vrijeme opažanja ovisi o volumenu uzorka i vrsti okolnog materijala. Vrijeme zadržavanja mora biti dovoljno dugo da omogući porast tlaka do vrijednosti pogodne za uzorak.

7.2.6.3 VAKUUMSKA TEHNIKA

Postaviti testni uzorak u spremnik s odabranim testnim tekućim medijem i prenijeti spremnik u vakuumsku komoru s providnim otvorom da bi se moglo provesti opažanje. Smanjiti tlak u vakuumskoj komori i kao rezultat navesti: a) kontinuirani protok mjehurića s jednog ili više mjesta ili b) više mjehurića koji se povećavaju s jednog mjesta na testnom uzorku. Jačina vakuuma koja se koristi ovisi o primijenjenom testnom tekućem mediju. Pri tome treba podesiti maksimalni vakuum bez da uzrokuje mjehuričasto ključanje tekućeg medija.

Ova tehnika je također primjenjiva kod nezataljenih dijelova uzoraka uz korištenje aparature prikazane na [Slici 1](#).



Slika 1. Tehnika vakuumske komore

NAPOMENA:

- Testni uzorak se mora dobro očistiti. Površinsko onečišćenje testnog uzorka (npr. prisutne čestice u obliku masnoća, hrđe, zavarenih naslaga itd.) može biti uzrok nastajanja mjehurića te dati lažnu naznaku curenja.
- Kontaminirani tekući medij ili sredstvo koje se pjenuje tijekom testa može uzrokovati nastajanje lažnih mjehurića na površini testnog uzorka.
- Preveliki vakuum na strani nižeg tlaka (ako se koristi tehnika razlike tlakova) može dovesti do mjehuričastog ključanja testnog tekućeg medija.
- Ako testna komponenta sadrži dijelove od nehrđajućeg čelika, nikla ili legura kroma, testni tekući medij mora sadržavati manje od 10 ppm, bilo sumpora ili halogenih elemenata.
- Ako testna komponenta (uzorak) sadrži dijelove polietilena ili strukturalne plastike, tada testni tekući medij ne smije uzrokovati napukline zbog zaostalih naprezanja i utjecaja okolnog medija (*environmental stress cracking, ESC*).

7.2.7 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikažite tablično (Tablica 1.).

Tablica 1. Rezultati opažanja mjesta propuštanja na ambalaži

| | | | |
|--------------------|--|----------------------|--|
| Uzorak (opis): | | Uzorak (dimenzije): | |
| Postupak: | | Testni tekući medij: | |
| Rezultati opažanja | | | |
| | | | |

LITERATURA

1. ASTM E515-2000 Standard test methods for leaks using bubble emission techniques.

7.3. Ostatni zrak u vrećicama za kuhanje (destruktivna metoda)**7.3.1 SAŽETAK**

Višeslojne fleksibilne vrećice za kuhanje (retortne vrećice) podnose uvjete termičke obrade i osiguravaju veću trajnost upakiranog proizvoda. Previše ostatnog zraka u vrećici za kuhanje može imati prevelik pritisak na var tijekom kuhanja što dovodi do gubitka integriteta vara ili rezultira hladnim područjima na proizvodu (nedovoljna termička obrada proizvoda). Premalo preostalog zraka može dovesti do stvaranja pukotina oko rubova čvrstog proizvoda jer na vrećici dolazi do stvaranja nabora tijekom hlađenja. Napunjene vrećice za kuhanje, nakon termičke obrade, također se moraju redovito testirati i bilježiti nastala moguća oštećenja. Destruktivna metoda za određivanje ostatnog zraka u vrećicama za kuhanje jedna je od uobičajenih metoda koje se primjenjuje.

7.3.2 ZADATAK

Određiti volumen ostatnog zraka u vrećicama za kuhanje.

7.3.3 UZORCI

Vrećica za kuhanje napunjena proizvodom, hermetički zatvorena i termički obrađena.

7.3.4 PRIBOR

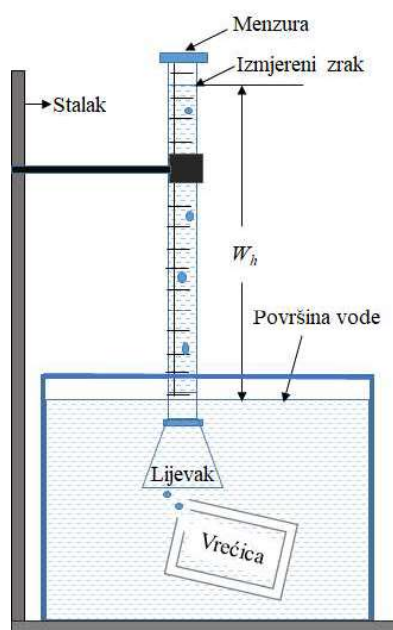
Menzura
Stakleni lijevak
Stakleni spremnik za vodu
Metalni stalak
Držač za menzuru
Škare za rezanje uzorka

7.3.5 KEMIKALIJE

Voda

7.3.6 POSTUPAK

Vrećica se postavi točno ispod okrenutog lijevka pod vodom, pričvršćenog na okrenutu menzuru napunjenu vodom (Slika 1.). Ispod lijevka se odreže jedan kut vrećice i lagano se istiskuje zrak iz vrećice.



Slika 1. Aparatura za mjerenje ostatnog zraka

7.3.7 PRORAČUN

Količina ostatnog zraka u vrećici mjeri se volumenom istisnute vode u menzuri. Volumetrijsko mjerenje zraka može se korigirati na atmosferski tlak primjenom Boyleovog zakona:

$$V_1 = \frac{(P_a - W_h) \cdot V_m}{P_a} \quad (1)$$

gdje je:

V_1 – volumen zraka pri atmosferskom tlaku (mL)

P_a – atmosferski tlak (Pa)

W_h – Tlak razine vode u menzuri (Pa)

V_m – Volumen izmjerenog zraka (mL)

7.3.8 PRIKAZ REZULTATA

Rezultate prikažite tablično (Tablica 1.).

Tablica 1. Podatci mjerenja ostatnog zraka u vrećicama za kuhanje

| Uzorak: | | | | |
|---|-------|----------|----------|-----------|
| Parametri mjerenja | | Uzorak 1 | Uzorak 2 | \bar{x} |
| Volumen zraka pri atmosferskom tlaku (mL) | V_1 | | | |
| Atmosferski tlak (Pa) | P_a | | | |
| Tlak nivoa vode u menzuri (Pa) | W_h | | | |
| Volumen izmjerenog zraka (mL) | V_m | | | |

LITERATURA

1. Canadian Food Inspection Agency (2002) Flexible Retort Pouch Defects, Identification and Classification Manual, str. 12 – 13.

8. INTERAKCIJA AMBALAŽE I HRANE

8.1. Ukupna migracija tvari iz ambalažnog materijala

8.1.2 SAŽETAK

Testom ukupne migracije određuje se količina tvari koja može migrirati iz ambalažnog uzorka u hranu. S obzirom na to da nije uvijek moguće provoditi test sa stvarnim prehrambenim proizvodom, koriste se modelne (testne) otopine (simulanti hrane). Tekuća hrana simulira se destiliranom vodom, otopinom octene kiseline i otopinom etanola. Metoda potpunog potapanja (*Total Immersion Method*) primjenjuje se na materijale koji dolaze u dodir s hranom, a koje su u obliku vrećice/posude volumena većeg od 10 L. Za posude volumena manjeg od 10 L koristi se Metoda punjenja uzorka (*Article Filling Test*). Za materijale koji su u obliku posuda (spremnika) najčešće se koristi metoda punjenja simulantom.

8.1.3 UZORCI

Ambalažni materijali

8.1.4 PRIBOR

| | |
|---|---------------------------------|
| Ploča za rezanje | 250 x 250 mm |
| Četka (meka) | |
| Pinceta (s tupim vrhom) | |
| Skalpel | |
| Metalni kalup | (100 ± 0,2 mm) × (100 ± 0,2 mm) |
| Ravnalo | |
| Analitička vaga | |
| Čaše | à 2 L, 250 mL |
| Menzura | à 100 mL |
| Termostatirana komora | 40 °C ± 1 °C i 70 °C ± 2 °C |
| Parna kupelj ili grijaće tijelo, ili drugi sustav za isparavanje otopine modelne otopine | |
| Eksikator | |
| Posudice (od platine ili njene legure, ili odgovarajuće staklene ili keramičke posude) za isparavanje modelne otopine | |
| Peć za sušenje posudica | |

8.1.5 KEMIKALIJE

| | |
|------------------------|----------------------------------|
| Ledena octena kiselina | CH ₃ COOH |
| Etanol (96%) | C ₂ H ₅ OH |
| Destilirana voda | |

8.1.6 OTOPINE

Otopina octene kiseline, 3 % (m/v)
Otopina etanola, 20 % (v/v)

8.2 Metoda potpunog potapanja uzorka

8.2.1 APARATURA

Mjerenja se provode u ćeliji (MigraCell®; FABES Forschungs-GmbH, Munich, Germany) za određivanje ukupne migracije (Slika 1.).



Slika 1. Ćelija (MigraCell®) za određivanje ukupne migracije
(MigraCell prospect)
FEP = fluorinirani etilen propilen

8.2.2 POSTUPAK

Uzorak koji se analizira treba biti čist i bez površinske kontaminacije. Prašinu s uzorka uklonite mekom četkom. Uzorak se ne smije prati niti s vodom niti drugim otapalima. Odnos površine uzorka i volumena otopine, kod testa s potpunim uranjanjem, uobičajeno iznosi 1 dm² i 100 mL modelne otopine. Izmjerite dimenzije uzorka. Ovisno o modifikacijama ćelije testni uzorak se može nalaziti u dodiru s modelnom otopinom, bilo s obje ili samo s jedne strane. Iako ukupna površina u prvom slučaju iznosi 2 dm², za proračun se uzima samo jedna površina (ona u kontaktu s hranom, tj. 1 dm²).

Mjerenje ukupne migracije gdje je testni uzorak u dodiru s modelnom otopinom samo s jedne strane.

Uzorak ambalažnog materijala, točno određenih dimenzija (promjera 81 mm), stavlja se na metalnu ploču koja je postavljena na donji dio ćelije (Slika 1.), a brtvom osigurava dobro prijanjanje s gornjom ćelijom, koja sadržava modelnu otopinu. Potom se obje strane ćelije pričvršćuju opružnom stezaljkom. U gornju ćeliju se prenese 120 mL modelne otopine pa se kompletna ćelija stavlja u termostatiranu komoru. Test se provodi pri točno definiranim uvjetima temperature (npr. 40 °C) i vremena trajanja (npr. 10 dana) (v. DODATAK). Nakon 10 dana, modelna otopina se isparava pri visokoj temperaturi (> 300 °C) u prethodno osušenoj i odvuđutoj posudici za sušenje (m_1). Nakon što otopina u potpunosti ispari, uzorak se dosušava u termostatiranom sušioniku pri 105 °C do konstante mase (m_2), odnosno dok se uzorci ne razlikuju u masi do približno 0,5 mg.

8.2.3 PRORAČUN

Ukupna migracija za svaki od uzoraka računa se prema izrazu:

$$OM = \frac{(m_a - m_b)}{s} \cdot 1000 \left[\frac{mg}{dm^2} \right] \quad (1)$$

gdje je:

OM – ukupna migracija (mg/dm^2)

m_a – masa ostatka nakon isparavanja simulanta (g)

m_b – masa ostatka nakon isparavanja slijepe probe (g)

S – površina testnog uzorka koji dolazi u dodir s hranom (dm^2)

8.2.4 PRIKAZ REZULTATA

Podatke provedenih analiza prikažite u Tablici 1.

Tablica 1. Rezultati testa ukupne migracije dobiveni metodom potpunog potapanja

| | | | | |
|--|-----------------------------------|-------------------------------|----------|----------|
| Uzorak: | | | | |
| Modelna otopina (simulant): | | | | |
| Temperatura testiranja ($^{\circ}\text{C}$): | T | | | |
| Vrijeme testiranja (dani): | t | | | |
| Parametri mjerenja | | Broj analiza na uzorku | | |
| | | 1 | 2 | 3 |
| Početna masa posude za isparavanje (g) | m_1 | | | |
| Prosječna masa isparenog ostatka kod slijepe probe (g) | m_b | | | |
| Konačna masa posude za isparavanje + ispareni ostatak (g) | m_2 | | | |
| Masa isparenog ostatka (g) | m_a | | | |
| Površina testnog uzorka koji dolazi u dodir s hranom (dm^2) | S | | | |
| Ukupna migracija (mg/dm^2) | OM | | | |
| Ukupna migracija (mg/dm^2) | \overline{OM} | | | |

8.3 Metoda punjenja uzorka

8.3.1 POSTUPAK

Označite svaki uzorak.

Čašu s odgovarajućim volumenom modelne otopine, dostatnom da se napune 3 testna uzorka i 2 slijepe (kontrolne) probe, prenijeti u termostatirani sušionik. Ostaviti modelnu otopinu u sušioniku do postizanja testne temperature. Nakon postizanja željene temperature izmjeriti menzutom volumen modelne otopine koju treba prenijeti u 3 testna uzorka. Volumen otopine mora biti 0,5 cm ispod ruba analiziranog uzorka (testni uzorak, spremnik, ambalažna jedinica).

U slučaju da je uzorak u obliku spremnika (limenka, podložak, posudica i slično), prekriti spremnik inertnim materijalom (npr. satnim stakalcem) da bi se spriječilo isparavanje simulanta. Prenesite uzorke s modelnom otopinom i modelne otopine (slijepe probe) u termostatiranu komoru podešenu na odabranu temperaturu tijekom odabranog vremena (v. DODATAK).

Priprema posudica za sušenje

Označiti 5 posudica i prenijeti ih u peć za sušenje na 105 °C do 110 °C kroz 30 min ± 5 min da bi se posušile.

Ukloniti posude iz peći i prenijeti ih u eksikator da se ohlade na sobnu temperaturu. Izvagati svaku posudicu i zapisati masu. Ponoviti postupak dok se ne postigne vrijednost uzastopnog mjerenja, ne viša od 0,5 mg.

Primijeniti metodu isparavanja (evaporacije) ili destilacije da bi se dobila masa isparenog ostatka.

Metoda isparavanja

Iz testnih uzoraka prenijeti 200 mL dobro promiješanog simulanta u čašu od 250 mL.

Izmjeriti alikvot od 200 mL simulanta u druge dvije čaše (slijepa proba) i ponoviti postupak kao i sa simulantom koji je bio u dodiru s uzorkom. Pomoću parne kupelji, vruće ploče ili drugog grijačega tijela ispariti modelnu otopinu na manji volumen. Isparavanje otopina octene kiseline i etanola potrebno je provesti u digestoru.

Kada je isparila većina otopine, prelići ostatak otopine u drugu posudicu. Isprati svaku čašu sa po 10 mL ± 1 mL nekorištenog simulanta i prebaciti u odgovarajuće posudice. Nastaviti s postupkom isparavanja.

Kada simulant većim dijelom ispari, prebaciti posudicu u peć na 105 °C do 110 °C, kroz 30 min ± 5 min, da bi se završio postupak isparavanja. Ponovite postupak grijanja, hlađenja i vaganja za svaki uzorak do ustaljenja vrijednosti (tj. dok se ne postigne vrijednost uzastopnog mjerenja, ne viša od 0,5 mg).

Iz razlike u masi prije i nakon isparavanja i sušenja, izračunati masu isparenog ostatka.

Metoda destilacije

- Prenijeti 200 mL simulanta u tikvicu s okruglim dnom od 250 mL.
- Ponoviti postupak s dodatne dvije tikvice koje sadržavaju nekorišteni simulant, a koje služe kao slijepa proba.
- Postaviti tikvice na grijaću podlogu i spojiti je na hladilo. Destilirati simulant dok ne ostane oko 30 – 50 mL u tikvici.
- Prenijeti ostatak simulanta u posudicu za isparavanje. Isprati tikvicu s 10 mL ± 1 mL svježom otopinom simulanta i dodati ga u odgovarajuću posudicu za sušenje. Nastaviti s isparavanjem simulanta u parnoj kupelji, na vrućoj ploči ili drugom grijaćem tijelu na način opisan u Metode isparavanja.

8.3.2 PRORAČUN

Ukupna migracija izračuna se za svaki uzorak po sljedećoj formuli:

$$OM = \frac{(m_a - m_b)}{s} \cdot 1000 \left[\frac{mg}{dm^2} \right] \quad (1)$$

Za uzorke volumena većeg od 200 mL, ali manjeg od 500 mL primijeniti sljedeću formulu:

$$OM = \frac{(m_a - m_b)}{S \cdot 200} \cdot 1000 \cdot v \left[\frac{mg}{dm^2} \right] \quad (1.1)$$

Za uzorke volumena manjeg od 200 mL primijeniti sljedeću formulu:

$$OM = \frac{(m_a - m_b)}{A \cdot N} \cdot 1000 \left[\frac{mg}{dm^2} \right] \quad (1.2)$$

gdje je:

OM – ukupna migracija u simulantu (mg/dm^2) po jedinici površine uzorka koji dolazi u dodir s hranom

m_a – masa isparenog ostatka kod uzorka nakon isparavanja simulanta (g)

m_b – masa isparenog ostatka simulanta kod slijepe probe (g)

v – volumen simulanta kojim je napunjen uzorak (ambalaža) (mL)

S – površina testnog uzorka koji dolazi u dodir s hranom (dm^2)

A – površina pojedinačnog uzorka (dm^2)

N – broj uzoraka koji je izložen djelovanju simulanta

Za uzorke čija se površina u dodiru s hranom ne može procijeniti, ili za uzorke volumena ne manjeg od 500 mL i ne više od 10 L, ukupna migracija se izražava u mg/kg hrane i računa se po sljedećoj formuli:

$$ML = \frac{(m_a - m_b)}{v} \cdot 1000 \left[\frac{mg}{dm^2} \right] \quad (2)$$

Za uzorke volumena ne manjeg od 500 mL i ne više od 10 L, uz korištenje 0,2 L simulanta ukupna migracija se računa po sljedećoj formuli:

$$ML = \frac{(m_a - m_b)}{0,2} \cdot 1000 \left[\frac{mg}{dm^2} \right]$$

Odnosno:

$$ML = 5000 \cdot (m_a - m_b) \quad (2.1)$$

gdje je:

ML – ukupna migracija u simulantu (mg/kg simulanta)

m_a – masa isparenog ostatka kod uzorka nakon isparavanja simulanta (g)

m_b – masa isparenog ostatka simulanta kod slijepe probe (g)

v – volumen simulanta u uzorku (200 mL odnosno 0,2 L), dogovoreno je da gustoća simulanta iznosi 1 (mL)

8.3.3 PRIKAZ REZULTATA

Podatke provedenih analiza prikazite u Tablici 2.

Tablica 2. Rezultati određivanja ukupne migracije dobiveni metodom punjenja uzorka

| | | | | |
|---|-----------------------------------|------------------------|---|---|
| Uzorak (ambalažna jedinica): | | | | |
| Modelna otopina (simulant): | | | | |
| Temperatura testiranja (°C): | T | | | |
| Vrijeme testiranja (dani): | t | | | |
| Parametri mjerenja | | Broj analiza na uzorku | | |
| | | 1 | 2 | 3 |
| Početna masa posude za isparavanje (g) | m_1 | | | |
| Prosječna masa ostatka kod slijepe probe (g) | m_b | | | |
| Volumen simulanta hrane u uzorku (mL) | v | | | |
| Površina pojedinačnog uzorka (dm ²) | A | | | |
| Broj uzoraka koji je izložen djelovanju simulanta | N | | | |
| Konačna masa posude za isparavanje + ispareni ostatak (g) | m_2 | | | |
| Masa isparenog ostatka iz modelne otopine (g) | m_a | | | |
| Ukupna migracija (mg/dm ²) | ML | | | |
| Ukupna migracija (mg/dm²) | \overline{ML} | | | |

Izračunajte ukupnu migraciju u simulantu izraženu u miligramima isparenog ostatka po kvadratnom decimetru površine uzorka.

$$OM = \frac{(m_a - m_b)}{A \cdot N \cdot 200} \cdot 1000 \cdot v \left[\frac{mg}{dm^2} \right] \quad (1)$$

Ili izrazite ukupnu migraciju u miligramima po kilogramu hrane

$$ML = 5000 \cdot (m_a - m_b) \text{ [mg/kg]} \quad (2)$$

gdje je:

OM – ukupna migracija u simulantu (mg/dm²)

ML – ukupna migracija u simulantu (mg/kg simulanta hrane)

m_a – masa isparenog ostatka kod uzorka nakon isparavanja simulanta (g)

m_b – masa isparenog ostatka simulanta kod slijepe probe (g)

v – volumen simulanta u uzorku (200 mL odnosno 0,2 L), dogovoreno je da gustoća simulanta iznosi 1 (mL)

A – površina pojedinačnog uzorka (dm²)

N – broj uzoraka koji je izložen djelovanju simulanta

LITERATURA:

1. EN 1186-1 (2002) Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics – Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration, CEN, European Committee for Standardization, Brussels.
2. EN 1186-5 (2002) Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics - Part 5: Test methods for overall migration into aqueous food simulants by cell.
3. COMMISSION REGULATION (EU) 2017/752 of 28 April 2017 amending and correcting Regulation (EU) No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.
4. UREDBA KOMISIJE (EU) 10/2011 od 14. siječnja 2011. o plastičnim materijalima i predmetima koji dolaze u dodir s hranom.
5. MigraCell prospect, https://www.fabes-online.de/media/Migracell_FABES_2020-1.pdf (pristupljeno, 11. 01. 2022.).

DODATAK

Tablica 3. Modelne otopine (COMMISSION REGULATION (EU) 2017/752)

| Primjena | Modelna otopina |
|---|---|
| Sve vrste hrane | 1. Destilirana voda ili voda jednake kakvoće ili modelna otopina A (Etanol 10 % (v/v)) 2. Modelna otopina B (Octena kiselina 3 % (m/v)) 3. Modelna otopina D2 (Biljno ulje) |
| Sve vrste hrane osim kisele hrane | 1. Destilirana voda ili voda jednake kakvoće ili modelna otopina A (Etanol 10 % (v/v)) 2. Modelna otopina D2 (Biljno ulje) |
| Sve vodene i alkoholne hrane i mliječni proizvodi | Modelna otopina D1 (Etanol 50 % (v/v)) |
| Sve vodene, kisele i alkoholne hrane i mliječni proizvodi | 1. Modelna otopina D1 (Etanol 50 % (v/v)) 2. Modelna otopina B (Octena kiselina 3 % (m/v)) |
| Sve vodene i alkoholne hrane sa sadržajem alkohola do 20 % | Modelna otopina C (Etanol 20 % (v/v)) |
| Sve vodene i kisele hrane i alkoholne hrane sa sadržajem alkohola do 20 % | 1. Modelna otopina C (Etanol 20 % (v/v)) 2. Modelna otopina B (Octena kiselina 3 % (m/v)) |

Tablica 4. Trajanje dodira (UREDBA KOMISIJE (EU) 10/2011)

| Trajanje dodira pri najgoroj predvidivoj upotrebi | Trajanje ispitivanja |
|---|------------------------|
| $t \leq 5 \text{ min}$ | 5 min |
| $5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$ | 0,5 h |
| $0,5 \text{ h} < t \leq 1 \text{ h}$ | 1 h |
| $1 \text{ h} < t \leq 2 \text{ h}$ | 2 h |
| $2 \text{ h} < t \leq 6 \text{ h}$ | 6 h |
| $6 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$ | 24 h |
| $1 \text{ dan} < t \leq 3 \text{ dana}$ | 3 dana |
| $3 \text{ dan} < t \leq 30 \text{ dana}$ | 10 dana |
| Više od 30 dana | Vidjeti posebne uvjete |

Tablica 5. Temperatura dodira (UREDBA KOMISIJE (EU) 10/2011)

| Uvjeti dodira pri najgoroj predvidivoj upotrebi | Uvjeti ispitivanja |
|---|--|
| Temperatura dodira | Temperatura kod ispitivanja |
| $T \leq 5 \text{ °C}$ | 5 °C |
| $5 \text{ °C} < T \leq 20 \text{ °C}$ | 20 °C |
| $20 \text{ °C} < T \leq 40 \text{ °C}$ | 40 °C |
| $40 \text{ °C} < T \leq 70 \text{ °C}$ | 70 °C |
| $70 \text{ °C} < T \leq 100 \text{ °C}$ | 100 °C ili temperatura refluksa |
| $100 \text{ °C} < T \leq 121 \text{ °C}$ | 121 °C (*) |
| $121 \text{ °C} < T \leq 130 \text{ °C}$ | 130 °C (*) |
| $130 \text{ °C} < T \leq 150 \text{ °C}$ | 150 °C (*) |
| $150 \text{ °C} < T < 175 \text{ °C}$ | 175 °C (*) |
| $T > 175 \text{ °C}$ | Prilagoditi temperaturu stvarnoj temperaturi na dodirnoj površini s hranom (*) |

*Ta se temperatura primjenjuje samo kod modelnih otopina D2 i E. Za primjenu zagrijavanja pod tlakom može se provesti test migracije pod tlakom kod određene temperature. Za modelne otopine A, B, C ili D1 pokus se može zamijeniti pokusom kod 100 °C ili pri temperaturi refluksa u trajanju četiri puta duljem od vremena trajanja odabranog prema uvjetima u Tablici 4.