



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΚΑΦΕ:
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ

ΑΡΓΥΡΗ ΙΩΑΝΝΑ Κ. ΠΕΤΑΛΩΤΗ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΑΧΙΛΙΑΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2022
ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΚΑΦΕ:
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ

ΑΡΓΥΡΗ ΙΩΑΝΝΑ Κ. ΠΕΤΑΛΩΤΗ, ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ: ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΑΧΙΛΙΑΣ

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2022

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΡΟΗΓΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΠΟΛΥΣΤΡΩΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΑΣΙΑ ΚΑΦΕ:
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΑΝΑΚΥΚΛΩΣΙΜΟΤΗΤΑ

ΑΡΓΥΡΗ ΙΩΑΝΝΑ Κ. ΠΕΤΑΛΩΤΗ, ΧΗΜΙΚΟΣ

Εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημικής τεχνολογίας και Βιομηχανικής
χημείας του Τμήματος Χημείας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου
Θεσσαλονίκης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Καθηγητής ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ Σ. ΑΧΙΛΙΑΣ – Επιβλέπων Καθηγητής

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια ΑΔΑΜΑΝΤΙΝΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΟΠΟΥΛΟΥ-
Μέλος εξεταστικής επιτροπής

Αναπληρωτής Καθηγητής ΓΕΩΡΓΙΟΣ Ζ. ΠΑΠΑΓΕΩΡΓΙΟΥ- Μέλος
εξεταστικής επιτροπής

Ημερομηνία προφορικής εξέτασης: 10/05/2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη και ο χαρακτηρισμός των πολυστρωματικών συσκευασιών καφέ, καθώς και η δυνατότητα ανακύκλωσής τους. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της επιλεκτικής διαλυτοποίησης με εύρεση του καταλληλότερου διαλύτη για την αποστρωματοποίηση των διαφόρων υλικών του φιλμ της συσκευασίας και, στη συνέχεια ο χαρακτηρισμός και η ταυτοποίηση των στρωμάτων αυτών. Τέλος διεξήχθη χημική ανακύκλωση της ταυτοποιημένης στιβάδας του πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET), μέσω της διαδικασίας της γλυκόλυσης και της αλκαλικής υδρόλυσης, στοχεύοντας στην ανάκτηση των μονομερών του.

Τα απορρίμματα πολυστρωματικών συσκευασιών, είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα στον κόσμο, καθώς αποτελούν περίπου το 17% όλων των παραγόμενων συσκευασιών. Περίπου 6 δισεκατομμύρια τόνοι αυτών παράγονται ετησίως στον κόσμο (στην Ε.Ε. είναι περίπου 82 εκατομμύρια τόνοι ετησίως). Τα περισσότερα παραγόμενα πολυστρωματικά φιλμ βασίζονται σε διαφορετικά πολυμερή, όπως: πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET), πολυπροπυλένιο (PP) και πολυαιθυλένιο (PE) ως κύρια συστατικά και ένα στρώμα αλουμινίου, καθώς επίσης και διάφορα πρόσθετα, όπως κόλλες και μελάνια εκτύπωσης. Σχεδιάστηκαν με στόχο να προσφέρουν προστασία στο περιεχόμενο τρόφιμο από την υγρασία, τον ατμοσφαιρικό αέρα, τις υπεριώδεις ακτινοβολίες, αλλά και να διατηρούν όλα τα χαρακτηριστικά του προϊόντος. Ωστόσο, λόγω της ανεπαρκούς ανακυκλωσιμότητάς τους, τα περισσότερα πολυστρωματικά υλικά συνήθως αποτεφρώνονται ή τοποθετούνται σε χώρους υγειονομικής ταφής, εξουδετερώνοντας τις προσπάθειες για μια κυκλική οικονομία. Στο πλαίσιο λοιπόν αυτό, στην παρούσα εργασία, αρχικά έγινε φυσικο-χημικός χαρακτηρισμός των πολυστρωματικών φιλμ με τη βοήθεια οπτικού μικροσκοπίου, ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM, φασματοσκοπίας FT-IR ενώ μετρήθηκαν και οι μηχανικές ιδιότητες τους με τη βοήθεια του Instron, καθώς και το πάχος τους με παχύμετρο. Στη συνέχεια, για την αποστρωματοποίηση των φιλμ, χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι οργανικοί διαλύτες όπως: ακετόνη, οξικό οξύ, διμεθυλοφορμαμίδιο, αιθανόλη, μεθανόλη, τολουόλιο, καθώς και μίγματα αυτών με νερό και αιθανόλη. Οι παραπάνω διαλύτες επιλέχθηκαν, καθώς βρίσκονται στη λίστα των πράσινων χημικών ουσιών, λόγω των λιγότερων δυσμενών επιπτώσεων στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Το αποτέλεσμα ήταν διαφορετικό για κάθε φιλμ και κάθε διαλύτη, λόγω των διαφορετικών επιμέρους χαρακτηριστικών τους. Τα στρώματα που απομονώθηκαν ταυτοποιήθηκαν με τη χρήση φασματοσκοπίας FT-IR και διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC. Στη συνέχεια,

πραγματοποιήθηκε αποπολυμερισμός των ταυτοποιημένων στρωμάτων PET με την βοήθεια μικροκυματικής ακτινοβολίας και κατάλληλων συνθηκών. Επιλέχθηκε η μέθοδος της γλυκόλυσης, με βάση την οποία η ανακύκλωση μιγμάτων γίνεται παρουσία γλυκολών, καθώς επίσης και η αλκαλική υδρόλυση.

ABSTRACT

The aim of the present work is twofold: to study the physico-chemical characteristics of multilayer coffee packaging and to explore their recyclability. For this purpose the method of selective dissolution was used finding the most suitable solvent for the delamination of different layers. Following, the different layers were characterized and their material was identified. Finally, the recycling of the identified polymer layer of poly(ethylene terephthalate) (PET), was carried out through the process of glycolysis and alkaline hydrolysis.

Multilayer Packaging wastes are one of the major problems in the world. About 6 billion tons of packages are generated per year in the world (in EU is about 82 million tons per year). Multilayer packaging foils are approximately 17% of all produced packaging films. Most produced multilayer film is based on different polymers, such as: poly(ethylene terephthalate) (PET), polypropylene (PP), and polyethylene (PE) as main components, and an aluminum layer, as well as various additives such as adhesives and printing inks. They were designed in such a way in order to protect the food content from moisture, atmospheric oxygen, UV radiation but also to preserve the product properties. However, because of their poor recyclability, most multilayer films are usually incinerated or land filled, this is counteracting the efforts towards a circular economy. In this framework, here, initially characterization of the multilayer films was done using an optical microscope, SEM, scanning electron microscope, FT-IR spectroscopy, while their mechanical properties were measured with Instron, as well as their thickness with the caliper. Following, for the delamination of the film layers, various organic solvents were used such as: acetone, acetic acid, dimethylformamide, ethanol, methanol, toluene, as well as mixtures thereof with water and ethanol. These solvents are on the list of green chemicals and they were selected, due to their less impact on environment and human health. The recycling process and result was different for each sample and solvents, because of their individual characteristics. Isolated layers were identified using FT-IR spectroscopy and DSC (differential scanning calorimetry). Then, the depolymerization of the identified PET layers was performed with the help of microwave radiation and suitable conditions. The method of glycolysis was chosen, where the recycling is done in the presence of glycols, as well as the method of alkaline hydrolysis.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας και Τεχνολογίας Πολυμερών και Χρωμάτων του Τμήματος Χημείας Α.Π.Θ. στα πλαίσια του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών Διεργασίες και Τεχνολογία Προηγμένων Υλικών, με επιβλέποντα καθηγητή τον κ. Δημήτριο Αχιλιά.

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Αχιλιά Δημήτριο για την καθοδήγηση, την υποστήριξη και την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε.

Παράλληλα δεν θα μπορούσα να παραλείψω την όμορφη ομάδα που δημιουργήθηκε στο εργαστήριο, πιο συγκεκριμένα τους, Μυρική Στεφανίδου και Δημήτριο Γναρδέλλη, που υπήρξαν παρόντες καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας κάνοντας την διαδρομή αυτή πιο ευχάριστη. Επίσης, και όλα τα παιδιά του ΔΠΜΣ για το ωραίο κλίμα καθ' όλη την διάρκεια του προγράμματος σπουδών.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους αγαπημένους μου φίλους και στην οικογένεια μου, που ήταν δίπλα μου όλο αυτό το διάστημα και πίστεψαν σε εμένα.

Πίνακας περιεχομένων	
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	6
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	7
A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	10
1. Συσσκευασία Τροφίμων και Ποτών	10
1.1 Ιστορικά Στοιχεία Συσσκευασίας Τροφίμων και Ποτών	10
1.2 Ορισμοί και Βασικές Λειτουργίες Συσσκευασίας	12
1.3 Σχεδιασμός συσκευασίας και Πλαίσιο Ανάπτυξης	13
1.4 Μετανάστευση από τη συσκευασία στα τρόφιμα.....	20
2. Πολυστρωματικές συσκευασίες	22
2.1 Εισαγωγή.....	22
2.2. Αγορά Πλαστικών και Εφαρμογές.....	24
2.3 Γενικά χαρακτηριστικά	25
2.4 Κόλλες (Adhesives)	29
2.5 Επιστρώσεις.....	33
2.6 Εκτυπώσεις.....	36
2.7 Κατηγορίες Πολυστρωματικών Συσκευασιών	37
2.8 Ιδιότητες Υλικών Πολυστρωματικών φιλμ	38
2.9 Μετανάστευση ουσιών από πολυστρωματικές συσκευασίες	44
2.10 Πολυστρωματικές συσκευασίες Καφέ.....	47
2.11 Γενικές Προϋποθέσεις-Κανονισμοί.....	48
3. Μέθοδοι Ανακύκλωσης.....	52
3.1. Διαχωρισμός στρωμάτων πολυστρωματικών συσκευασιών	52
3.1.1. Ανακύκλωση Πολυμερούς με Επιλεκτική Διάλυση-Επανακαταβύθιση	52
3.1.2. Αποκόλληση Πολυστρωματικών Συσκευασιών	53
4. Νέες τάσεις	57
4.1 Βιοδιασπώμενα πολυστρωματικά φιλμ.....	57
4.2 Τάση προς την αποφυγή της συμβατικής πολυστρωματικής συσκευασίας	63
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	64
5. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.....	64
5.1 Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αποστρωματοποίηση των πολυστρωματικών φιλμ	65
5.2 Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον αποπολυμερισμό.	67

5.3 Αναλυτικές Μετρήσεις.....	68
6. Αποτελέσματα	70
6.1 Στερεοσκοπικό Μικροσκόπιο	70
6.2 Σύγκριση μετρήσεων διαστάσεων στρωμάτων φιλμ στερεοσκοπικού μικροσκοπίου και παχύμετρου	73
6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)	74
6.4 Μηχανικές ιδιότητες πολυστρωματικών φιλμ	81
6.5 Φάσματα FT-IR αρχικών πολυστρωματικών φιλμ	85
6.6 Αποτελέσματα Διαχωρισμού των διαφόρων στρωμάτων των φιλμ 87	
6.7 Φάσματα IR των πολυμερικών στρωμάτων μετά την αποκόλληση τους.....	96
6.8 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)	104
6.9 Αποτελέσματα αποπολυμερισμού ταυτοποιημένων στρωμάτων PET.....	113
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	114
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ.....	119
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	120

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. Συσκευασία Τροφίμων και Ποτών

1.1 Ιστορικά Στοιχεία Συσκευασίας Τροφίμων και Ποτών

Η σύγχρονη συσκευασία τροφίμων πιστεύεται ότι ξεκίνησε τον 19^ο αιώνα με την εφεύρεση της κονσέρβας από τον Nicolas Appert. Μετά την επίσημη εισαγωγή της μικροβιολογίας τροφίμων από τον Louis Pasteur και τους συνεργάτες του τον 19^ο αιώνα, ο Samuel C. Prescott και ο William L. Underwood εργάστηκαν για τον καθορισμό των θεμελιωδών αρχών της βακτηριολογίας, όπως εφαρμόζεται στη διαδικασία κονσερβοποίησης [1]. Αυτές οι προσπάθειες για τη διατήρηση και συσκευασία των τροφίμων έγιναν παράλληλα με μερικές άλλες εφευρέσεις που σχετίζονται με την συσκευασία, όπως οι μήτρες κοπής για χάρτινα κουτιά από τον Robert Gair και η μηχανική παραγωγή γυάλινων φιαλών από τον Michael Owens. Ο Jacques E. Brandenberger μετά από αποτυχημένες προσπάθειες για διαφανή τραπεζομάντηλα, οδήγησε στην εφεύρεση του σελοφάν. Επιπλέον, το κερί μέλισσας, καθώς και άλλα υλικά με βάση το πετρέλαιο, χρησιμοποιήθηκαν για την προστασία των πολεμοφοδίων κατά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο και αργότερα κατέληξαν ως υλικά συσκευασίας για ξηρά δημητριακά και μπισκότα [1]. Για παράδειγμα, το 1906, τα δοχεία γάλατος επιστρωμένα με κερί παραφίνης πωλούνταν στο Σαν Φρανσίσκο και το Λος Άντζελες από την εταιρία G.W.Maxwell. Κατά την διάρκεια του 1910 τα κερωμένα χάρτινα κιβώτια χρησιμοποιήθηκαν ως δοχεία για κρέμα. Το 1912, αναπτύχθηκε η μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης (RCF) και 3 χρόνια αργότερα, ο John Van Wormer, εμπορευματοποίησε το χάρτινο μπουκάλι, ένα αναδιπλούμενο κενό κουτί με ονομασία «Pure-Pack», το οποίο το παρέδιδαν επίπεδο για την επόμενη αναδίπλωση, συγκόλληση, επίστρωση με κερί παραφίνης, γέμισμα με γάλα και σφράγισμα στο γαλακτοκομείο. Το 1923, ο Clarence Birdseye ίδρυσε στην Νέα Υόρκη την «Birdseye Seafoods» και εμπορευματοποίησε την χρήση των κατεψυγμένων τροφίμων σε συσκευασίες λιανικής πώλησης, χρησιμοποιώντας χαρτοκιβώτια με κερωμένο χαρτί περιτυλίγματος. Ενώ, η Du Pont 4 χρόνια αργότερα, τελειοποίησε τη διαδικασία χύτευσης κυτταρίνης και εισήγαγε το προϊόν σελοφάν.

Συνεχίζοντας το 1935, ξεκίνησε η πώληση της κονσερβοποιημένης μπίρας και λίγο αργότερα το 1939, για πρώτη φορά παρασκευάζεται εμπορικά το πολυαιθυλένιο από την Imperial Chemical Industries Ltd (ICI). Αργότερα, η ICI παρήγαγε το πολυαιθυλένιο (PE) σε συνεργασία με την Du Pont, όπου χρησιμοποιήθηκε εκτενώς στον τομέα της συσκευασίας. Το 1946 το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), χρησιμοποιήθηκε ως ρητίνη φραγής υγρασίας. Επιπλέον, εμφανίστηκαν οι δίσκοι

αλουμινίου για κατεψυγμένα τρόφιμα, δοχεία αλουμινίου και συμπίεσιμες πλαστικές φιάλες. Ενώ, το 1956 η Tetra Pak εισήγαγε το τετραεδρικό δοχείο γάλατος, το οποίο κατασκευάστηκε από χαρτόνι και πολυαιθυλένιο χαμηλής πυκνότητας. Σχεδόν μια δεκαετία αργότερα, λάνσαρε το ορθογώνιο σύστημα χάρτινου κουτιού Tetra Brik Aseptic (TBA) για μακράς διάρκειας υπερ-θερμική επεξεργασία (UHT) γάλατος.

Πολλές καινοτομίες στον τομέα της συσκευασίας συνέβησαν κατά την περίοδο του Α΄ και Β΄ Παγκοσμίου Πολέμου. Αυτές οι καινοτομίες περιλαμβάνουν φύλλα αλουμινίου, ηλεκτρικά μηχανήματα συσκευασίας, πλαστικά όπως το πολυαιθυλένιο, ασηπτικές συσκευασίες, μεταλλικά δοχεία μπίρας και φλεξογραφική εκτύπωση. Επιπλέον, εφευρέθηκαν δοχεία αναψυκτικών από αλουμίνιο δύο κομματιών με καπάκια εύκολου ανοίγματος χωρίς πίεση (easy open top), που οδήγησαν στην ραγδαία αύξηση των κονσερβοποιημένων ανθρακούχων αναψυκτικών και μπίρας κατά την περίοδο της δεκαετίας 1960-1970. Η ανάπτυξη του πολυπροπυλενίου, των πολυεστέρων και άλλων πολυμερών οδήγησε στην μετάβαση από τη συσκευασία μετάλλου, γυαλιού και χαρτονιού στην πλαστική [1]. Κατά την διάρκεια του 1970, παρουσιάστηκε στις Η.Π.Α. το σύστημα barcode (κώδικα ηλεκτρονικής ανάγνωσης) για συσκευασίες λιανικής πώλησης. Μέσα σε αυτήν τη δεκαετία εμφανίζονται οι συσκευασίες λιανικής πώλησης τροποποιημένης ατμόσφαιρας, καθώς και η χρήση του PVC σε φιάλες ποτών. Πλέον, βρίσκουμε τα κατεψυγμένα τρόφιμα σε πλαστικούς περιέκτες για φούρνο μικροκυμάτων και την ανάπτυξη συστημάτων bag-in-box και μιας σειράς ευέλικτων συστημάτων συσκευασιών ασηπτικών μορφών, γεμίσματος και σφράγισης (FFS: Form, Fill, Seal). Η Du Pont, το 1973, ανέπτυξε την φιάλη PET με μορφοποίηση εμφύσησης με έγχυση, η οποία χρησιμοποιήθηκε για αναψυκτικά και άλλα ανθρακούχα ποτά.

Μια ακόμα σημαντική εξέλιξη, συνέβη το 1988, που η μακροβιότερη μάρκα μπίρας στην Ιαπωνία, Sapporo, λάνσαρε το καμπυλωτό δοχείο για την μπίρα τύπου lager με το σύστημα ring-pull (δαχτυλίδι τραβήγματος) με το οποίο αφαιρείτο ολόκληρο το καπάκι για να μετατρέψει τη συσκευασία σε ένα εύχρηστο δοχείο πόσης. Λίγο αργότερα, στο Ηνωμένο Βασίλειο, παρουσιάστηκε η ψηφιακή εκτύπωση γραφικών στο χάρτινο περίβλημα καθώς και στις ετικέτες των συσκευασιών των τροφίμων.

Με την πάροδο των χρόνων, η προστασία, η υγιεινή, η ποιότητα του προϊόντος και η ευκολία στη χρήση, υπήρξαν κινητήριες δυνάμεις για την τεχνολογία των τροφίμων και την καινοτομία των συσκευασιών. Οι μετεγενέστερες καινοτομίες του 20^{ου} αιώνα περιλαμβάνουν την ενεργή συσκευασία (ελεγκτές οξυγόνου, αντιμικροβιακά, μεσολαβητές

αναπνοής και ελεγκτές οσμών/αρωμάτων) και την ευφυή ή έξυπνη συσκευασία.

Πολυστρωματικές συσκευασίες, δείκτες μικροκυμάτων, πώματα δοσομετρητών, σακούλες με φραγή αερίων για εκλεκτά τεμάχια κρέατος, συσκευασίες τροποποιημένης ατμόσφαιρας, ετικέτες εκτύπωσης βαθυτυπίας ταινιών συρρίκνωσης πλήρους επένδυσης και δίσκους διπλού φουρνίσματος, είναι κάποια από τα παραδείγματα καινοτομιών στον τομέα της συσκευασίας τροφίμων και ποτών μέσα στον 21^ο αιώνα.

1.2 Ορισμοί και Βασικές Λειτουργίες Συσκευασίας

Η συσκευασία είναι ένας από τους πιο συναρπαστικούς και προκλητικούς τομείς, με ραγδαίους ρυθμούς ανάπτυξης στη γραφική σχεδίαση και την τεχνολογία των υλικών. Τα βασικά στοιχεία του σχεδιασμού συσκευασίας είναι τα γραφικά, η τεχνολογία και τα υλικά συσκευασίας.

Οι ορισμοί που μπορούν να δοθούν για τον όρο συσκευασία, είναι αρκετοί και ο καθένας έχει διαφορετικά σημεία έμφασης. Μερικοί από αυτούς είναι:

- Ένα συντονισμένο σύστημα προετοιμασίας των τροφίμων για μεταφορά, διανομή, αποθήκευση, λιανικό εμπόριο και τελική χρήση.
- Ένα μέσο ασφαλούς παράδοσης του προϊόντος σε καλή κατάσταση και με βέλτιστο κόστος στον τελικό καταναλωτή.
- Μια τεχνο-εμπορική λειτουργία με στόχο τη βελτιστοποίηση του κόστους παράδοσης σε συνδυασμό με τη μεγιστοποίηση των πωλήσεων και συνεπώς των κερδών.

Παρακάτω, παρουσιάζονται οι βασικές λειτουργίες της συσκευασίας [2]:

- Συγκράτηση: εξαρτάται από τη φυσική μορφή και το είδος του προϊόντος, όπως είναι για παράδειγμα, μια υγροσκοπική, ρέουσα σκόνη και ένα παχύρευστο και όξινο συμπύκνωμα ντομάτας.
- Προστασία: πρόληψη μηχανικών βλαβών λόγω των κινδύνων της διανομής.
- Συντήρηση: πρόληψη ή παρεμπόδιση χημικών αλλαγών, βιοχημικών αλλαγών και μικροβιολογικής αλλοίωσης.
- Πληροφορίες σχετικά με το προϊόν: νομικές απαιτήσεις συστατικά προϊόντος, χρήση κλπ.
- Ευκολία: για τους μεταφορείς των συσκευασιών, καθώς και τους χρήστες σε όλη την αλυσίδα συσκευασίας

- Παρουσίαση: είδος υλικού, σχήμα, μέγεθος, χρώμα, διακίνηση μονάδων παρουσίασης κλπ
- Έκφραση μάρκας: η συσκευασία με τη χρήση τυπογραφίας, συμβόλων εικόνων, διαφήμισης και χρώματος να δημιουργεί ένα οπτικό αντίκτυπο.
- Προώθηση/Πώληση: δωρεάν επιπλέον προϊόν, νέο προϊόν, έκπτωση τιμής κλπ.
- Οικονομία: για παράδειγμα, αποδοτικότητα στη διανομή, την παραγωγή και την αποθήκευση.
- Περιβαλλοντική ευθύνη: στην παραγωγή, τη χρήση, την επαναχρησιμοποίηση ή την ανακύκλωση και την τελική διάθεση.

Κύριοι στόχοι της ραγδαίας εξέλιξης στην τεχνολογία και στα υλικά της συσκευασίας τροφίμων είναι [2]:

- η παραγωγή προϊόντων με σταθερό 'προφίλ', 'φυσική εμφάνιση' και 'εύκολη συσκευασία',
- η κάλυψη των αναγκών του πληθυσμού σε τρόφιμα με καλύτερη αξιοποίηση όλων των διαθέσιμων πόρων,
- η διάθεση προϊόντων υψηλής ποιότητας και θρεπτικής αξίας,
- η βελτίωση παραγωγής,
- η ελαχιστοποίηση του κόστους παραγωγής καθώς και
- η ελαχιστοποίηση του κόστους διακίνησης και αποθήκευσης.

1.3 Σχεδιασμός συσκευασίας και Πλαίσιο Ανάπτυξης

Το σχέδιο που παρουσιάζεται στον πίνακα 1 παραθέτει ιδανικά τις προδιαγραφές των πληροφοριών για το σχεδιασμό και την ανάπτυξη της συσκευασίας. Εκτιμά όλα τα μέρη εργασιών και ενοτήτων που θα πρέπει να υποστεί μια συσκευασία κατά την διάρκεια της παραγωγής και κατά τη διανομή από τον παραγωγό στον καταναλωτή, υπολογίζοντας και τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Πίνακας 1 Σχεδιασμός και Πλαίσιο Ανάπτυξης Συσκευασίας [2]

<p>Ανάγκες Προϊόντος Ανάγκες και Επιθυμίες Διανομής Υλικά Συσκευασίας, Μηχανήματα και Διαδικασίες Παραγωγής Ανάγκες και Επιθυμίες Καταναλωτή Ανάγκες και Επιθυμίες Αγοράς Περιβαλλοντικές Επιδόσεις</p>
--

Κάθε ένα από τα στοιχεία που παρουσιάστηκαν στον πίνακα 1, αναλύονται παρακάτω:

Ανάγκες Προϊόντος

Το προϊόν και η συσκευασία του θα πρέπει να εξετάζονται από κοινού, δηλαδή ως συνολική ιδέα του προϊόντος. Μια λεπτομερής κατανόηση των χαρακτηριστικών του προϊόντος, όπως ο εσωτερικός μηχανισμός με τον οποίο μπορεί να χάσει την αρχική του ποιότητα, την ευθραυστότητα του κατά τη διανομή και τις πιθανές αλληλεπιδράσεις με τα υλικά συσκευασίας δηλαδή τη συμβατότητα είναι απαραίτητη στο σχεδιασμό και την ανάπτυξη της κατάλληλης συσκευασίας. Αυτά τα χαρακτηριστικά αφορούν την υλική, χημική, βιοχημική και μικροβιολογική φύση του προϊόντος (πίνακας 2). Όσο μεγαλύτερη είναι η αξία του προϊόντος, τόσο υψηλότερη είναι η πιθανή επένδυση στη συσκευασία ώστε να περιοριστεί η ζημιά ή η αλλοίωση, δηλαδή, υπάρχει ένα βέλτιστο επίπεδο συσκευασίας.

Πίνακας 2 Ανάγκες Προϊόντος

Φύση του Προϊόντος	
Φύση Υλικού	Αέριο παχύρευστο υγρό, στερεά τεμάχια, κοκκία, σκόνες ελεύθερης ροής, γαλακτώματα, πάστες κλπ.
Χημική Σύσταση	Χημική σύνθεση, θρεπτική αξία, διαβρωτικά, πτητικά, αναλώσιμα, ευπαθή κ.ά.
Όγκος, Βάρος και Πυκνότητα	Μέθοδος γεμίσματος, διανομή, ακρίβεια, νομική υποχρέωση κλπ.
Διαστάσεις	Μέγεθος και Σχήμα
Αντοχή και Ευαισθησία	Μηχανικές ιδιότητες αντοχής ή ευθραυστότητα/ αδυναμίες
Υποβάθμιση του Προϊόντος -Εσωτερικοί μηχανισμοί συμπεριλαμβανομένων των μεταβολών σε:	
Οργανοληπτικές Ιδιότητες	Γεύση, άρωμα, χρώμα, ήχος και υφή
Χημική Ανάλυση	π.χ. ανάλυση βιταμίνης C σε συσκευασίες κομπόστας
Χημικές Μεταβολές	π.χ. μπαγιάτεμα ψωμιού
Βιοχημικές Μεταβολές	π.χ. ενζυματική, αναπνοή
Μικροβιολογική Κατάσταση	π.χ. αριθμός βακτηρίων
Προϋποθέσεις Διάρκειας Ζωής Προϊόντος	
Απαιτούμενη κατά μέσο όρο Διάρκεια Ζωής	
Απαιτούμενη Διάρκεια Χρήσης	
Τεχνική διάρκεια ζωής	

Ανάγκες και Επιθυμίες Διανομής Συσκευασίας

Μια πλήρης κατανόηση του συστήματος διανομής είναι απαραίτητη για το σχεδιασμό οικονομικά αποδοτικών συσκευασιών που παρέχουν τον κατάλληλο βαθμό προστασίας στο προϊόν και είναι αποδεκτές από τους χρήστες. Η διανομή μπορεί να οριστεί ως η διαδρομή της συσκευασίας από το σημείο γεμίσματος ως το σημείο τελικής χρήσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο ορισμός θα μπορούσε να επεκταθεί για να συμπεριλάβει την επαναχρησιμοποίηση της συσκευασίας, την ανάκτηση και καταστροφή των απορριμμάτων. Τα τρία περιβάλλοντα διανομής είναι κλιματικά, φυσικά και βιολογικά [2]. Η αποτυχία της σωστής εξέτασης αυτών των περιβαλλόντων διανομής θα οδηγήσει σε κακοσχεδιασμένες συσκευασίες, αυξημένο κόστος, παράπονα των καταναλωτών, ακόμη και στην αποφυγή αγοράς του προϊόντος από τον πελάτη.

Το κλιματικό περιβάλλον είναι το περιβάλλον το οποίο μπορεί να προκαλέσει ζημιά στο προϊόν ως συνέπεια των αερίων, του νερό και των υδρατμών, του φωτός (ιδίως των UV), της σκόνης, της πίεσης και της επίδρασης της θερμότητας και του κρύου. Η κατάλληλη τεχνολογική εφαρμογή μπορεί να βοηθήσει στην αποτροπή ή στην καθυστέρηση των εν λόγω επιβλαβών επιπτώσεων κατά την διάρκεια της επεξεργασίας, της διανομής και της αποθήκευσης (πίνακας 3).

Πίνακας 3 Κλιματικό περιβάλλον

Η προστασία που απαιτείται έναντι του κλιματικού περιβάλλοντος περιλαμβάνει:	
Υψηλή/Χαμηλή Θερμοκρασία	Μικρές ή ακραίες διακυμάνσεις
Υγρασία	Εισχώρηση ή έξοδος
Σχετική Υγρασία	Συμπύκνωση, απώλεια ή αύξηση υγρασίας
Φως	Ορατό, υπέρυθρο και UV
Αέρια και ατμοί	Εισχώρηση/ Έξοδος: οξυγόνου, υγρασίας κλπ.
Πτητικές Ουσίες και Οσμές	Εισχώρηση ή έξοδος: αρωμάτων, κηλίδων
Ρευστή Υγρασία	π.χ. διάβρωση λόγω ψεκασμού φορτίου θαλασσινού άλατος
Χαμηλή Πίεση	Διακύμανση εξωτερικής πίεσης/εσωτερικής πίεσης συσκευασίας λόγω αλλαγής υψομέτρου ή βλάβης στη συμπίεση του
Σκόνη	Έκθεση σε σωματίδια άμμου, χαλικιών κ.ά. οδηγούμενα από τον αέρα

Το *φυσικό περιβάλλον* είναι το περιβάλλον στο οποίο μπορεί να προκληθεί φυσική φθορά στο προϊόν κατά την αποθήκευση και διανομή του εμπορεύματος, η οποία μπορεί να περιλαμβάνει έναν ή περισσότερους τρόπους μεταφοράς (οδική, σιδηροδρομική, θαλάσσια ή αέρας) και μια ποικιλία διαδικασιών χειρισμού (μετακίνηση παλετών, άνοιγμα συσκευασίας, επιλογή διάταξης κ.ά.). Αυτές οι κινήσεις εκθέτουν τις συσκευασίες σε ένα εύρος μηχανικών κινδύνων, όπως είναι η καταπόνηση, οι δονήσεις, η συμπίεση, η διατήρηση, οι οπές κ.α. (παρακάτω πίνακας).

Πίνακας 4 Φυσικό Περιβάλλον

Προστασία ενάντια στους μηχανικούς κινδύνους αποθήκευσης και μεταφοράς από:	
Κρούσεις	Κάθετες και οριζόντιες καταπονήσεις, π.χ. από πτώσεις, ρίψεις
Δόνηση	Δονήσεις χαμηλής συχνότητας από αλληλεπιδράσεις, οδικών επιφανειών με αναρτήσεις ή κινητήρες οχημάτων, εξοπλισμός φόρτωσης/εκφόρτωσης μηχανές δόνησης σε πλοία
Συμπίεση/Σύνθλιψη	Δυναμική ή στατική φόρτιση, διάρκεια στοιβάγματος, συγκράτηση κλπ
Τριβή	Επαφή με τραχείς επιφάνειες
Διάτρηση	Επαφή με αιχμηρά αντικείμενα
Καταπόνηση	Ακανόνιστη στήριξη λόγω κακών επιπέδων, σχεδιασμού παλέτας, υποστήριξης παλέτας
Σκίσιμο	Λάθος τρόπος φόρτωσης/εκφόρτωσης

Το *βιολογικό περιβάλλον* είναι το περιβάλλον στο οποίο η συσκευασία αλληλοεπιδρά με τα παράσιτα, όπως είναι τα τρωκτικά, τα πουλιά, τα ζώδια και τα έντομα, καθώς και με τα μικρόβια. Για τα μικρόβια, είναι απαραίτητη η κατανόηση της μικροβιολογίας και των μεθόδων συντήρησης (πίνακας 5).

Πίνακας 5 Βιολογικό περιβάλλον

Μικρόβια	Βακτήρια, μύκητες, μούχλα, ζυμομύκητες και ιοί
Παράσιτα	Τρωκτικά, έντομα, ζώδια και πουλιά

Άλλοι παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν, όταν σχεδιάζεται μια συσκευασία για λόγους διανομής, περιλαμβάνουν την ευκολία στην αποθήκευση και την έκθεση, την ευκολία κατά τη φόρτωση/εκφόρτωση, τον προσδιορισμό με σαφήνεια και ασφάλεια. Υπάρχει αντιστάθμισμα αυτών των παραγόντων. Αυτή η τήρηση ισορροπιών αφορά το προϊόν και χρειάζονται χαρακτηριστικά που βοηθούν στην διαδικασία διανομής. Οποιαδήποτε αλλαγή στις προδιαγραφές της διανομής για συγκεκριμένα προϊόντα επηρεάζει τη συνολική επίδοση της συσκευασίας.

Ο προσδιορισμός του βέλτιστου σχεδιασμού ενός συστήματος συσκευασίας απαιτεί ανάλυση εξισορρόπησης κόστους-οφέλους της επίδοσης των τριών επίπεδων της συσκευασίας.

- Πρωτογενής Συσκευασία: σε άμεση επαφή με το τρόφιμο ή το ποτό, π.χ. μπουκάλι και καπάκι, χάρτινο κουτί.
- Δευτερογενής συσκευασία ή Συσκευασία Διακίνησης: περιέχει ή συγκεντρώνει τις αρχικές συσκευασίες π.χ. ένας δίσκος από κυματοειδές χαρτόνι με συστελλόμενο περιτύλιγμα.
- Τριτογενής συσκευασία: π.χ. παλέτα, κλουβί μεταφοράς με ροδάκια, υλικό περιτύλιξης

Υλικά Συσκευασίας, Διαδικασίες Μηχανημάτων και Παραγωγής

Η συσκευασία αλλάζει συνεχώς με την εισαγωγή νέων υλικών, τεχνολογιών και διαδικασιών. Αυτά οφείλονται πιθανόν στην ανάγκη για βελτίωση της ποιότητας του προϊόντος, της παραγωγικότητας των υπηρεσιών εφοδιασμού, των περιβαλλοντικών επιδόσεων και της αποδοτικότητας.

Σε αυτό το σημείο θα αναφέρουμε ορισμένες βασικές ιδιότητες των κύριων μέσων της συσκευασίας, αν και θα πρέπει να θυμόμαστε ότι στην πλειονότητα των πρωτογενών εφαρμογών συσκευασίας, τα διάφορα μέσα χρησιμοποιούνται συνδυαστικά μεταξύ τους προκειμένου να αξιοποιηθούν καλύτερα οι λειτουργίες και/ή αισθητικές τους ιδιότητες.

Οι περισσότερες εργασίες στον τομέα της συσκευασίας, στις επιχειρήσεις παρασκευής τροφίμων, είναι αυτόματες ή ημιαυτόματες. Τέτοιες εργασίες απαιτούν υλικά συσκευασίας τα οποία να μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά και αποδοτικά για τα μηχανήματα. Η συσκευασία θα πρέπει να έχει καθορισμένες διαστάσεις, είδος και μορφή σε καθορισμένα όρια ανοχής.

Πίνακας 6 Βασικές Ιδιότητες κύριων μέσων της συσκευασίας

Γυαλί	
Αδρανές σε σχέση με τα τρόφιμα	Μπορεί να επιστραφεί και να επαναχρησιμοποιηθεί εύκολα
Διαφανές στο φως και μπορεί να χρωματιστεί	Εύθρυπτο και εύθραυστο
Αδιαπέραστο από αέρια και ατμούς	Χρειάζεται ξεχωριστό καπάκι
Άκαμπτο	Ευρεία χρήση για μία ή και για πολλαπλές διαδρομές
Λευκοσίδηρος και Αλουμίνιο	
Άκαμπτο υλικό με υψηλή πυκνότητα χάλυβα και χαμηλή πυκνότητα αλουμινίου	Χρειάζεται καπάκι, ραφές και αναδιπλώσεις για να σχηματιστεί η συσκευασία
Καλή αντοχή σε εφελκυσμό	Χρήση σε πολλές εφαρμογές συσκευασίας, όπως δοχεία τροφίμων και ποτών, αερολύματα, σωλήνες δίσκοι και βαρελάκια
Εξαιρετική φραγή σε φώς, υγρά, τροφές	Μπορεί να αντιδρά με προϊόντα που προκαλούν διάλυση μετάλλου
Χαρτί και Χαρτόνι	
Χαμηλής πυκνότητας υλικά	Απορροφητικά σε ατμούς υγρών και υγρασίας
Κακή φραγή στο φως, χωρίς τη χρήση επικαλύψεων ή πλαστικοποιήσεων	Τσαλακώνονται, διπλώνονται και συγκολλούνται
Κακή φραγή σε υγρά, αέρια και ατμούς, εκτός κι αν είναι επικαλυμμένα, πλαστικοποιημένα ή περιτυλιγμένα	Σχίζονται εύκολα
Καλή ακαμψία	Δεν είναι εύθραυστα, αλλά δεν έχουν τόσο καλή αντοχή σε εφελκυσμό όπως τα μέταλλα
Μπορούν να είναι ανθεκτικά στα λίπη	Εξαιρετικές επιφάνειες για φθηνή εκτύπωση
Πλαστικά	
Ευρύ φάσμα ιδιοτήτων	Μεταβλητή αντοχή σε εφελκυσμό και σκίσιμο
Διαπερατά σε αέρια και ατμούς σε διάφορους βαθμούς	Μπορεί να είναι διαφανές
Υλικά χαμηλής πυκνότητας με ευρύ φάσμα φυσικών και οπτικών ιδιοτήτων	Λειτουργικά σε ένα εύρος θερμοκρασιών, εξαρτώμενα από τον τύπο του πλαστικού
Συνήθως μικρής ακαμψίας	Ευέλικτα και, υπό προϋποθέσεις τσαλακώνονται

Οι ιδιότητες των υλικών θα πρέπει να συμπεριλάβουν τις προδιαγραφές του πακέτου και των εργασιών της επεξεργασίας των τροφίμων. Επομένως, θα πρέπει να υπάρχουν οι κατάλληλες απαιτούμενες ιδιότητες, όπως είναι η αντοχή στον εφελκυσμό και η δυσκαμψία, για κάθε είδος υλικού.

Τα μηχανήματα συσκευασίας έχουν ρυθμιστεί για συγκεκριμένα είδη υλικών συσκευασίας και ακόμη και οι μικρές αλλαγές στα υλικά μπορούν να οδηγήσουν σε προβλήματα απόδοσης της μηχανής. Η εισαγωγή νέων υλικών συσκευασίας και νέων σχεδίων θα πρέπει να διαχειρίζεται με προσοχή. Τα υλικά θα πρέπει να επιλέγονται μετά από δοκιμές των μηχανημάτων, οι οποίες θα έχουν δείξει ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί η απαιτούμενη απόδοση και παραγωγικότητα της μηχανής. Τα νέα σχέδια μπορεί να απαιτούν μικρή ή μεγάλη τροποποίηση του μηχανήματος η οποία πιθανόν να προσθέσει άμεσο κόστος στα αναβαθμισμένα μέρη. Οι αλλαγές στο σχεδιασμό στις πρωτογενείς συσκευασίες μπορεί να έχουν άμεσο αντίκτυπο στις δευτερεύουσες συσκευασίες και επάρκεια όγκου κατά τη διάρκεια της διανομής και αποθήκευσης.

Ανάγκες και Επιθυμίες Καταναλωτών για τις Συσκευασίες

Οι συνολικές επιπτώσεις των κοινωνικών και οικονομικών τάσεων που σχετίζονται με τη διατροφή και την υγεία, συνοπτικά είναι η ποιότητα, πληροφορία, ευκολία, ποικιλία, διαθεσιμότητα προϊόντος, υγιεινή, ασφάλεια και περιβάλλον. Κατά συνέπεια, η επεξεργασία τροφίμων και τα συστήματα συσκευασίας που χρησιμοποιούνται θα πρέπει συνεχώς να είναι καλά συντονισμένα ώστε να καλύπτουν τις ανάγκες των καταναλωτών.

Ένα επώνυμο προϊόν, πωλείται κουβαλώντας την ετικέτα του και χρησιμοποιείται από τους αγοραστές σαν οδηγός για την αξιολόγηση της ποιότητας του. Μερικές φορές, η ποιότητα των ανταγωνιστικών προϊόντων είναι σχεδόν ταυτόσημες, οπότε και η πώληση εξαρτάται από την συσκευασία. Ένα ενδιαφέρον ή οπτικά ελκυστικό πακέτο μπορεί να δώσει σημαντικό πλεονέκτημα στο μάρκετινγκ και να πείσει τον παρορμητικό καταναλωτή.

Περιβαλλοντικές Επιδόσεις Συσκευασίας

Ένα σημαντικό στρατηγικό ζήτημα που αντιμετωπίζει η βιομηχανία τροφίμων είναι η πολιτική και δημόσια πίεση όσον αφορά το περιβάλλον, ιδιαίτερα σε σχέση με τις ανησυχίες για την ποσότητα των συσκευασιών και των απορριμμάτων τους.

Για πολλά χρόνια, οι τομείς συσκευασίας της βιομηχανίας τροφίμων έχουν κάνει σημαντικές προσπάθειες, τόσο για εμπορικούς όσο και για περιβαλλοντικούς λόγους, ώστε να μειωθεί η ποσότητα των συσκευασιών και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις τους μέσω της μείωσης του βάρους και του επανασχεδιασμού της συσκευασίας. Παρακάτω δίνονται παραδείγματα μειωμένου βάρους συσκευασίας:

- Κονσέρβες τροφίμων: 50% ελαφρύτερες απ' ό,τι 50 χρόνια πριν,
- Δοχεία γιαουρτιού: 60% ελαφρύτερες απ' ό,τι 30 χρόνια πριν,
- Φιάλες PET: 33% ελαφρύτερες απ' ό,τι 30 χρόνια πριν,
- Χάρτινα κουτιά ποτών: 16% ελαφρύτερες απ' ό,τι 10 χρόνια πριν.

Η περιβαλλοντική πολιτική στον τομέα της συσκευασίας θα πρέπει να εστιάζει στην επάρκεια των πόρων και όχι μόνο στα απορρίμματα και την ανακύκλωση. Μια πλήρης στρατηγική αντιμετώπιση στο περιβαλλοντικό ζήτημα μπορεί να περιλαμβάνει: την ελαχιστοποίηση της χρήσης ενέργειας και πρώτων υλών, την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων στη ροή απορριμμάτων και τη μη πρόκληση περιβαλλοντικής καταστροφής. Υπάρχουν πολλοί εναλλακτικοί δρόμοι για την επίτευξη αυτών των στόχων, αλλά η βασική δυνατότητα για την απόκτηση ανταγωνιστικού πλεονεκτήματος για έναν έμπορο ή παρασκευαστή είναι η επανατοποθέτηση όλων των προϊόντων ώστε να ικανοποιηθεί ένας συνολικός περιβαλλοντικός έλεγχος. Υπάρχουν εργαλεία διαχείρισης της μείωσης ή σύγκρισης των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των βιομηχανικών συστημάτων και σε αυτά περιλαμβάνονται η ανάλυση του κύκλου ζωής των αποθεμάτων (LCI) και η αξιολόγηση του κύκλου ζωής (LCA).

1.4 Μετανάστευση από τη συσκευασία στα τρόφιμα

Η νομοθεσία όσον αφορά τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα έχει ως στόχο να διασφαλίσει ότι κανένα συστατικό, από τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα, που ενδέχεται να θέσει σε κίνδυνο την υγεία ή την ποιότητα των τροφίμων, δεν θα μεταφερθεί στα τρόφιμα. Στο Ηνωμένο Βασίλειο, έχουν τεθεί ειδικές απαιτήσεις σε δύο κανονισμούς τροφίμων, υπό την Food Safety Act, για τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα. Το «The Materials and Articles in Contact with Food Regulations 1987 Statutory Instrument No.1523, όπως τροποποιήθηκε από το νομοθετημένο όργανο 1994 No.979» προέρχεται από την EC Directive 76/893/EEC και περιλαμβάνει τις παρακάτω απαιτήσεις:

Τα υλικά και τα αντικείμενα πρέπει να κατασκευάζονται σύμφωνα με τις ορθές πρακτικές παρασκευής ώστε, υπό κανονικές ή προβλεπόμενες συνθήκες χρήσης, να μην μεταφερθούν συστατικά στα τρόφιμα σε ποσότητες που θα μπορούσαν:

- Να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία του ανθρώπου
- Να επιφέρουν μια απaráδεκτη αλλαγή στη σύνθεση των τροφίμων ή μια αλλοίωση των οργανοληπτικών τους χαρακτηριστικών

Για παράδειγμα, τα όρια που προβλέπονται για την ποσότητα του μονομερούς βινυλοχλωριδίου, που μπορεί να μεταφερθεί στο τρόφιμο, σε υλικά και αντικείμενα κατασκευαζόμενα από πολυβινυλοχλωρίδιο. Το «The Plastic Materials and Articles in Contact with Food Regulations 1988 Statutory Instrument No.1376, όπως και τροποποιήθηκε από το Νομοθετημένο Όργανο 2000 No.3162» καθορίζει τα όρια σύμφωνα με το περιεχόμενο των υλικών και των αντικειμένων που προορίζονται για επαφή με τα τρόφιμα και τη μετανάστευση των συστατικών στα τρόφιμα. Καθορίζουν επιπλέον μεθόδους που απαιτούνται για δοκιμές μετανάστευσης στα τρόφιμα. Οι κανονισμοί εφαρμόζουν τρεις οδηγίες του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου και Επιτροπής:

- Οδηγία 82/711/EEC, η οποία καθορίζει τους βασικούς κανόνες που είναι απαραίτητοι για τη μέτρηση της μετανάστευσης των συστατικών των πλαστικών υλικών και αντικειμένων που πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα
- Οδηγία 85/7572/EEC, η οποία προσδιορίζει τη λίστα των τροφίμων-προσομοιωτών που θα χρησιμοποιηθούν για δοκιμές μετανάστευσης από τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα και,
- Οδηγία 90/128/EEC, με βασική οδηγία για τα πλαστικά υλικά που πρόκειται να έρθουν σε επαφή με τα τρόφιμα.

Η οδηγία αφορά σύνθεση των πλαστικών υλικών, που ορίζεται ευρέως ως οργανικά πολυμερή, αλλά δεν καλύπτει πολλά βοηθητικά συστατικά, όπως είναι η μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης, τα ελαστομερή και το καουτσούκ, το χαρτί και το χαρτόνι, οι επιφανειακές επιστρώσεις οι οποίες περιέχουν παραφίνη ή μικροκρυσταλλικούς κήρους και οι ρητίνες ανταλλαγής ιόντων οι οποίες έχουν τις δικές τους οδηγίες. Ένα γενικό όριο συνολικού ορίου μετανάστευσης των 10 mgdm⁻² επιφάνειες επαφής θέτει ένα όριο για τη μέγιστη ποσότητα των συστατικών που επιτρέπεται να μεταφερθούν από τα πλαστικά υλικά και αντικείμενα στο τρόφιμο. Η οδηγία και οι πέντε τροποποιήσεις της, θεσπίζει ένα θετικό κατάλογο εγκεκριμένων μονομερών και αρχικών ουσιών, τα οποία είναι οι μόνες επιτρεπόμενες ουσίες για τη χρήση στα πλαστικά που έρχονται σε επαφή με τα τρόφιμα. Τα όρια ειδικής μετανάστευσης περιλαμβάνονται για μερικά μονομερή και αρχικές ουσίες, τα οποία περιορίζουν τα επίπεδα καταλοίπων στο τελικό προϊόν.

2. Πολυστρωματικές συσκευασίες

2.1 Εισαγωγή

Τα πολυστρωματικά υλικά συσκευασίας με βάση το πολυμερές χρησιμοποιούνται συνήθως για να συνδυάσουν την αντίστοιχη απόδοση διαφορετικών πολυμερών. Με αυτήν την προσέγγιση, η προσαρμοσμένη λειτουργικότητα, δημιουργείται για να προστατεύει επαρκώς τα ευαίσθητα προϊόντα διατροφής και έτσι να έχει παρατεταμένη διάρκεια ζωής. Ωστόσο, λόγω της ανεπαρκούς ανακυκλωσιμότητάς τους, τα περισσότερα πολυστρωματικά υλικά συνήθως αποτεφρώνονται ή τοποθετούνται σε χώρους υγειονομικής ταφής, εξουδετερώνοντας τις προσπάθειες για μια κυκλική οικονομία [3].

Λόγω των πολύ υψηλών ποσοτήτων απορριμμάτων συσκευασίας που παράγονται στην καθημερινή ζωή, οι περισσότεροι καταναλωτές αντιλαμβάνονται τις πλαστικές συσκευασίες με αρνητικό τρόπο. Αυτή η αρνητική κρίση, ωστόσο, αγνοεί τη θετική επίδραση της συσκευασίας στη βιωσιμότητα μέσω της προστασίας των συσκευασμένων αγαθών. Η προστασία μπορεί να παρέχεται άμεσα με την πρόληψη της μόλυνσης του αγαθού και έμμεσα με την παράταση της διάρκειας ζωής του. Εκτός από την προστασία, η δυνατότητα μεταφοράς και αποθήκευσης είναι επίσης πρωταρχικές λειτουργίες της συσκευασίας. Οι δευτερεύουσες λειτουργίες, όπως η επικοινωνία πληροφοριών και η προώθηση του, είναι επίσης σημαντικές πτυχές. Δεδομένου ότι η ζήτηση τόσο για τις κύριες όσο και για τις δευτερεύουσες λειτουργίες αυξάνεται, οδηγεί στην πολυπλοκότητα της συσκευασίας [4] [5].

Αρχικά, η συσκευασία αποτελούνταν από ένα μόνο υλικό. Σε πολλές περιπτώσεις, αυτή η ιδέα λειτουργεί καλά, όπως για γυάλινα βάζα, μπουκάλια αναψυκτικού από πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET) ή μεταλλικά δοχεία. Ωστόσο, καθένα από αυτά τα υλικά έχει έναν περιορισμό που εμποδίζει την ευρύτερη χρήση του: το γυαλί είναι βαρύ και εύθραυστο, το PET δεν παρέχει επαρκή φραγμό οξυγόνου για πολλά προϊόντα και το μέταλλο δεν είναι διαφανές. Με το συνδυασμό διαφορετικών υλικών, μπορούν να προσαρμοστούν ιδανικές ιδέες συσκευασίας για τις περισσότερες απαιτήσεις συσκευασίας [5]. Ενώ για ορισμένα είδη πολυστρωματικών συσκευασιών, όπως τα LPB, έχει ήδη καθιερωθεί στην αγορά μια επιλογή ανακύκλωσης στο τέλος του κύκλου ζωής τους [4], για τα πολυστρωματικά υλικά πολυμερούς-πολυμερούς δεν υπάρχει μέχρι τώρα διαθέσιμη βιομηχανική λύση [6] [7] [3].

Η εμφάνιση και μετέπειτα ραγδαία εξέλιξη των πολυστρωματικών συσκευασιών ξεκίνησε την δεκαετία του '70, με την ανάγκη του καταναλωτή για μια πιο εύκαμπτη συσκευασία, με μεγαλύτερο χρόνο ζωής, με όσο το δυνατόν λιγότερα συντηρητικά, ενώ πολλές φορές και με μεγαλύτερη διαφάνεια ώστε να είναι ορατό το συσκευασμένο προϊόν [8].

Οι σύνθετες/πολυστρωματικές συσκευασίες χρησιμοποιούνται στην παραγωγή εύκαμπτων υλικών, όπως οι συσκευασίες τυριών, ξηρών καρπών, τσιγάρων και ημιεύκαμπτων υλικών όπως η πολυστρωματική πλαστική φιάλη, το σύνθετο χαρτόκουτο [9]. Σχεδιάστηκαν με στόχο να προσφέρουν προστασία από την υγρασία, από τον ατμοσφαιρικό αέρα, από τις υπεριώδεις ακτινοβολίες, αλλά και από την αλληλεπίδραση της συσκευασίας με το προϊόν που περιέχει. Επιπλέον πλεονέκτημα αποτελεί η δυνατότητα να κλείνει ξανά η συσκευασία μετά το άνοιγμά της, σε περίπτωση που δεν καταναλωθεί όλο το προϊόν την πρώτη φορά, ώστε να μπορεί να διατηρηθεί όσο το δυνατό περισσότερο στην αρχική του κατάσταση. Σημαντικό ρόλο παίζουν το βάρος αλλά και η ελκυστική παρουσία της συσκευασίας, η οποία επιπλέον παρέχει σημαντικές πληροφορίες για το συσκευασμένο προϊόν. Από την άλλη μεριά, η συσκευασία και κατ' επέκταση τα υλικά που αποτελούν την πολυστρωματική συσκευασία, είναι κρίσιμα για τον κατασκευαστή, καθώς τόσο το βάρος όσο και το είδος των υλικών που την αποτελούν έχουν άμεσο οικονομικό αντίκτυπο [10] [8].

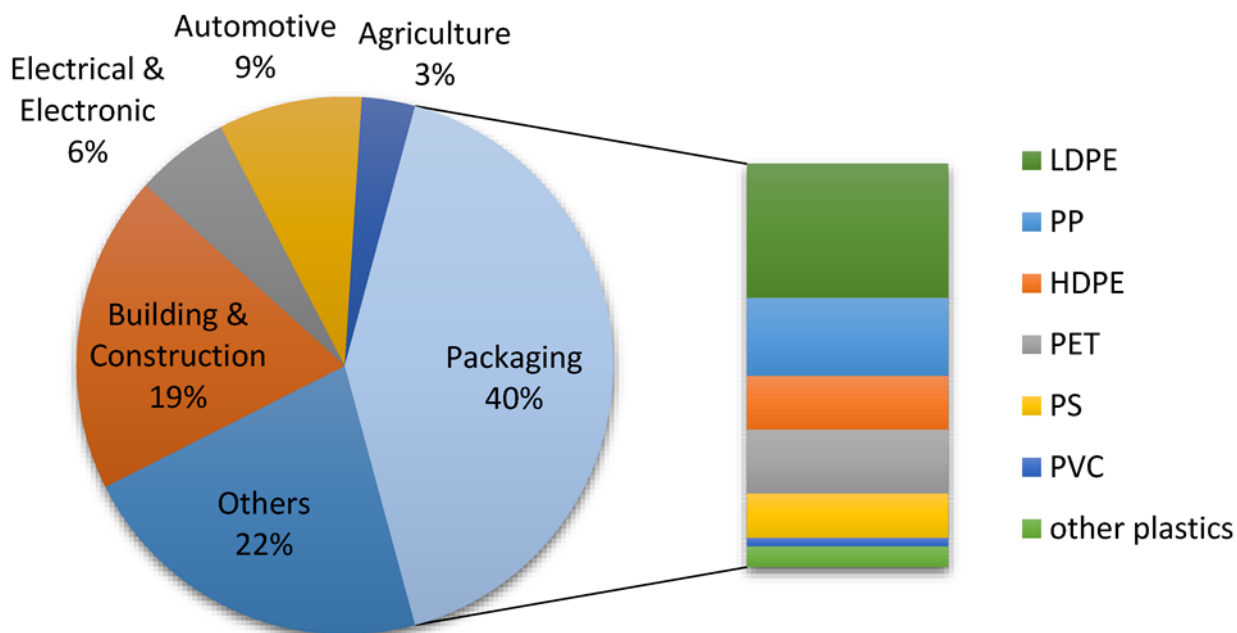
Ανάλογα με τη χρήση για την οποία προορίζεται η συσκευασία, έχουν αναπτυχθεί σχεδιαστικά μοντέλα τα οποία στοχεύουν στην καλύτερη δυνατή λύση, τόσο για την καλύτερη συντήρηση του προϊόντος που περιέχουν όσο και για την επίτευξη χαμηλού κόστους. Οι παράμετροι που λαμβάνονται υπόψη σε αυτά τα μοντέλα είναι οι περιβαλλοντικές συνθήκες συντήρησης του προϊόντος (π.χ. ντουλάπι, ψυγείο), η επιλογή πολυμερών, ο αριθμός των στρωμάτων καθώς και το πάχος της συσκευασίας [11].

Παράλληλα με την παραγωγή των νέων πολυστρωματικών υλικών έχουν αναπτυχθεί και μέθοδοι για τον ποιοτικό τους έλεγχο. Μία μέθοδος προσδιορισμού της αντοχής των σύνθετων συσκευασιών είναι η λεγόμενη τεχνητή γήρανση. Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, συνήθως, είναι αυτές που προκαλούν την έναρξη για την αλλοίωση ενός προϊόντος από την έκθεση της συσκευασίας στις υπεριώδεις ακτινοβολίες, στη ζέστη, στις εναλλαγές θερμοκρασίας κ.λπ. Οι συνθήκες αυτές μπορούν να προκαλέσουν δομικές αλλαγές στη συσκευασία, οι οποίες συνοδεύονται από ραγίσματα, σπασίματα, αλλαγές στο χρώμα της συσκευασίας κ.ά. Έτσι το προϊόν εκτίθεται σε οξυγόνο και υγρασία και λαμβάνουν χώρα χημικές ενώσεις και αντιδράσεις οι οποίες οδηγούν στην αλλοίωση του προϊόντος. Η τεχνητή γήρανση είναι μια μέθοδος που κερδίζει συνεχώς έδαφος σε εργαστηριακό επίπεδο. Οι προς εξέταση συσκευασίες εκτίθενται σε υπεριώδη ακτινοβολία, σε θερμότητα και άλλες δύσκολες περιβαλλοντικές συνθήκες, σε επαναλαμβανόμενους κύκλους προαποφασισμένης διάρκειας, ώστε να μελετηθεί η συμπεριφορά των υλικών. Οι έλεγχοι που γίνονται στα υλικά που υποβάλλονται σε τεχνητή γήρανση ποικίλουν από εφελκυσμό, έλεγχο υγρασίας, έλεγχο χρωματικών αλλαγών, έλεγχο ραγισμάτων κ.ά. Οι μετρήσεις που

γίνονται συγκρίνονται με τις αρχικές μετρήσεις που έγιναν στα υλικά πριν υποβληθούν σε τεχνητή γήρανση ώστε να οδηγήσουν σε ασφαλή συμπεράσματα [12].

2.2. Αγορά Πλαστικών και Εφαρμογές

Στην Ευρώπη, 49 εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου και φυσικού αερίου χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή πλαστικού το 2015, αποτελώντας το 4 έως 6% της συνολικής ποσότητας. Περίπου το 40% του χρησιμοποιήθηκε για συσκευασία [11]. Οι πολυολεφίνες (PO) αποτελούν το μεγαλύτερο μερίδιό τους, με το χαμηλής πυκνότητας πολυαιθυλένιο (LDPE) να είναι το πιο σημαντικό, ακολουθούμενο από το πολυπροπένιο (PP), το πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE) και το πολυ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET). Τα μικρότερα μερίδια συνεισφέρουν το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το πολυστυρένιο (PS), το πολυαμίδιο (PA) και άλλα πλαστικά (βλ. Εικόνα 1) [13] [14].



Εικόνα 1 Πεδία εφαρμογής πλαστικών υλικών και τύπων πολυμερών που χρησιμοποιούνται κυρίως στις συσκευασίες.

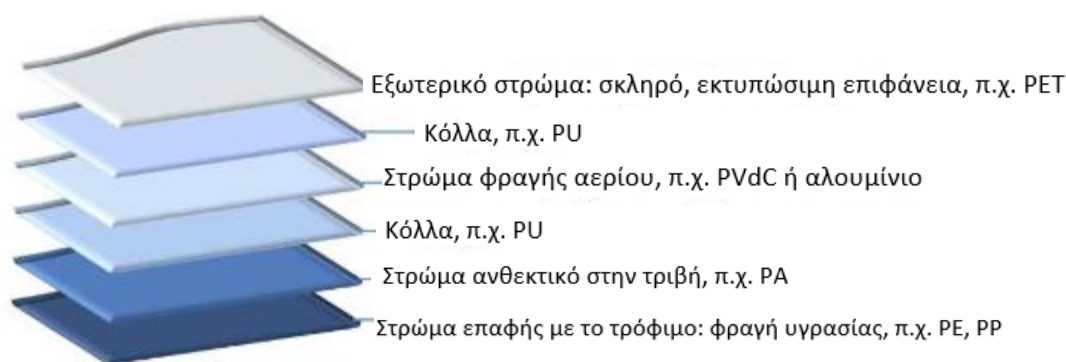
Για πολυστρωματικές συσκευασίες, χρησιμοποιούνται γενικά τα τυπικά πολυμερή που αναφέρονται στην εικόνα 1 καθώς και άλλα πολυμερή με χρήσιμες λειτουργίες. Ένας λόγος για τον αυξανόμενο αριθμό συσκευασιών πολλαπλών στρωμάτων είναι ότι το κόστος μπορεί να μειωθεί προσθέτοντας έναν επιπλέον αριθμό στρωμάτων και έτσι μειώνοντας την ποσότητα του υλικού, σε σύγκριση με αυτό που θα χρειαζόταν για να κάνει ένα μόνο στρώμα να εκτελέσει την ίδια λειτουργία. Συχνότερα, ωστόσο, η πολυστρωματική δομή επιτρέπει στη συσκευασία να εκτελεί έναν συνδυασμό λειτουργιών που δεν είναι δυνατός με ένα μόνο στρώμα [3][15].

Τα περισσότερα εύκαμπτα υλικά συσκευασίας πολλαπλών στρώσεων συλλέγονται με τα οικιακά απορρίμματα και τοποθετούνται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Το 2013, από τους εκτιμώμενους 30 εκατομμύρια τόνους ευέλικτης συσκευασίας, το 40% χωματερή και άλλο 32% «διέρρευσε» στο περιβάλλον [16]. Περίπου το 14% του πλαστικού συλλέχτηκε για ανακύκλωση και το υπόλοιπο αποτεφρώθηκε για ενέργεια. Διατηρήθηκε μόνο το 5% της αρχικής αξίας της συσκευασίας, με αποτέλεσμα ζημίες έως και 120 δισεκατομμύρια δολάρια ετησίως [17].

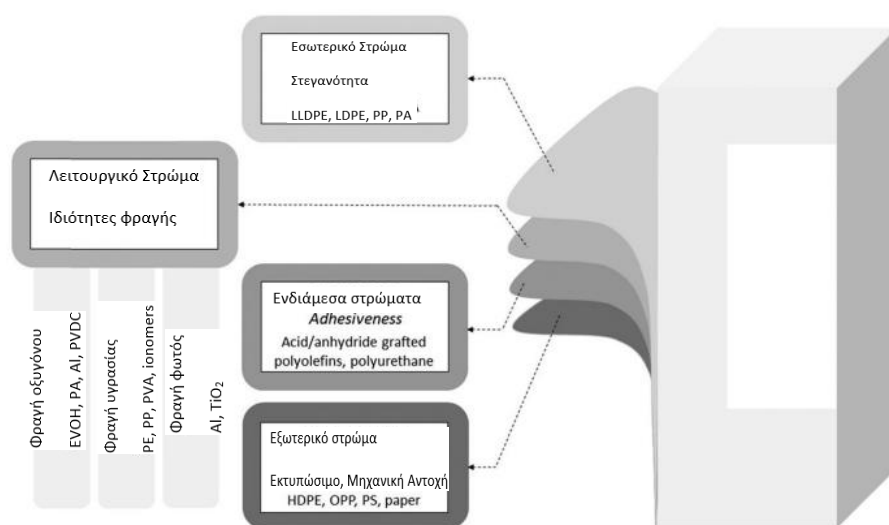
2.3 Γενικά χαρακτηριστικά

Οι πολυστρωματικές συσκευασίες πολλαπλών υλικών αποτελούνται από περισσότερα από ένα στρώματα διακριτών υλικών τοποθετημένες έτσι ώστε να σχηματίσουν εύκαμπτες συσκευασίες (σακουλάκια, σακούλες, μεμβράνες, άλλα εύκαμπτα προϊόντα) ή άκαμπτες (δίσκοι, κύπελλα, δοχεία, άλλα άκαμπτα πλαστικά φύλλα) [1]. Αυτός ο τύπος συσκευασίας εφαρμόζεται ευρέως στη βιομηχανία FMCG (Fast Moving Consumer Goods), σε είδη με σχετικά χαμηλή τιμή και με σχετικά μικρή διάρκεια ζωής, όπως ποτά, τρόφιμα και είδη υγιεινής [19]. Υπολογίζεται ότι τα MMPP αντιπροσωπεύουν το 26% της αγοράς ευέλικτης συσκευασίας κατά βάρος [20].

Γενικά, οι περισσότερες υπάρχουσες πολυστρωματικές συσκευασίες αποτελούνται από 3 έως 12 στρώσεις, αλλά στην περίπτωση συσκευασίας τροφίμων, οι συσκευασίες πολλαπλών στρώσεων αποτελούνται από τρία έως επτά στρώματα [21]. Ένα ευρύ φάσμα ουσιών με διαφορετικά φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά σχηματίζουν πολυστρωματικά υλικά [22]. Χρησιμοποιούνται διάφορα πολυμερή, όπως πολυολεφίνες PE και PP και χημικές παραλλαγές (HDPE, LDPE, LLDPE, OPP), ή πολυεστέρες όπως πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) PET και πολύ(γαλακτικό οξύ) PLA [23]. Αυτές οι πολυστρωματικές μεμβράνες και φύλλα πολλαπλών υλικών αναπτύσσονται με τεχνικές συνεχώθησης ή Λαμιναρίσματος (Lamination). Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζεται μια επισκόπηση των κύριων υλικών, οι λειτουργίες και οι εφαρμογές τους [25] [26] [23] [22].



Εικόνα 2 Απεικόνιση στρωμάτων μιας τυπικής πολυστρωματικής συσκευασίας [24].



Εικόνα 3 Στρώματα πολυστρωματικών συσκευασιών

Πίνακας 7 Επισκόπηση των κύριων υλικών στις πολυστρωματικές συσκευασίες, οι λειτουργίες και οι εφαρμογές τους [24] [25] [23] [22].

Κατηγορία	Υλικό	Λειτουργικά χαρακτηριστικά στρώματος	Παραδείγματα εφαρμογών
Συνθετικά πολυμερή	Πολυαιθυλένιο (PE)	-θερμοσφραγιζόμενο -φραγή υγρασίας -συνδυασμός με φραγή αερίων/αρώματος (π.χ. PA, EVOH)	Κουτιά ποτών (συνήθως περιέχει στρώμα LDPE) και στη συσκευασία του καφέ
	Πολυπροπυλένιο (PP)	-φραγή υγρασίας -επικαλυμμένο με επιστρώσεις θερμικής σφράγισης (PVDC, ακρυλικό) για μηχανική αντοχή -σε συνδυασμό με φραγή	Προϊόντα περιποίησης, καλλυντικά, συσκευασίες τροφίμων για φούρνο μικροκυμάτων και στη συσκευασία του καφέ

		αερίων/αρώματος	
Πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας) (PET)	-φραγή αερίων/οσμωρών πτητικών συστατικών -φραγή υγρασίας -μηχανική αντοχή -θερμοσφραγιζόμενο		Συσκευασίες τροφίμων, όπως κρέας ή τυρί και στη συσκευασία του καφέ
Πολυστυρένιο (PS)	-διαπερατότητα αερίου -δυνατότητα εκτύπωσης -σε συνδυασμό με φραγή αερίων/οσμωρών πτητικών συστατικών		Εκτυπώσιμο εξωτερικό στρώμα για συσκευασία φρέσκων τροφίμων
Πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC)	-φραγή αερίων/οσμωρών πτητικών συστατικών -μηχανική αντοχή		Stretch wrap
Πολυαμίδιο (PA)	-φραγή αερίων/οσμωρών πτητικών συστατικών -μηχανική αντοχή -θερμοσφραγιζόμενο		Θερμοδιαμορφωμένη συσκευασία τροφίμων
Συμπολυμερές Αιθυλενίου βινυλικής αλκοόλης (EVOH)	-φραγή οξυγόνου		Συσκευασία τροφίμων ευαίσθητη στο οξυγόνο
Συμπολυμερές Αιθυλενίου-οξικού βινυλεστέρα (EVA)	-κόλλα -θερμοσφραγιζόμενο		Ενδιάμεσο στρώμα για τη συγκόλληση PE με PVC
Πολυουρεθάνη (PUR)	-κόλλα (στεγνή πλαστικοποίηση) -θερμοσφραγιζόμενο		Καλλυντικά, φαρμακευτικές συσκευασίες
Πολυβινυλιδενοχλωρίδιο (PVDC)	-φραγή αερίων/αρώματος -φράγμα υγρασίας -προστασία από την τριβή		Μεμβράνες περιτυλίγματος

Συνθετικά βιο-προερχόμενα πολυμερή	Πολυ(γαλακτικό οξύ) (PLA)	-φραγή αερίων/ οσμηρών πτητικών συστατικών -φραγή υγρασίας -μηχανική αντοχή	Κύπελλα, δοχεία, take-away συσκευασίες
	Βιο-πολυαιθυλένιο (Bio-PE)	-θερμοσφραγιζόμενο -ανθεκτικό στην υδρόλυση/οξείδωση -ευκαμψία	Παρόμοιες χρήσεις ως PE (χρησιμοποιεί το ίδιο ρεύμα ανακύκλωσης)
	Πολυ(υδροξυαλκανοϊκοί εστέρες) (PHA)	-φραγή αερίων/ οσμηρών πτητικών συστατικών -φραγή υγρασίας -μηχανική αντοχή	Εφαρμογές υπό ανάπτυξη - μπορεί να αντικαταστήσει το PET
	Πολυ(φουρανοϊκός 2,5-αιθυλενεστέρας) (PEF)	-φραγή αερίων/ οσμηρών πτητικών συστατικών -φραγή υγρασίας -μηχανική αντοχή	Εφαρμογές υπό ανάπτυξη - μπορεί να αντικαταστήσει το PET
Άλλα υλικά	Φύλλα Αλουμινίου	-φραγή φωτός -φραγή αερίων/ οσμηρών πτητικών συστατικών -φραγή υγρασίας	Συσκευασίες τροφίμων ευαίσθητες στο οξυγόνο (και καφέ)
	Χαρτί ή χαρτόνι	-μηχανική αντοχή -αντοχή στην τριβή	Κουτιά ποτών

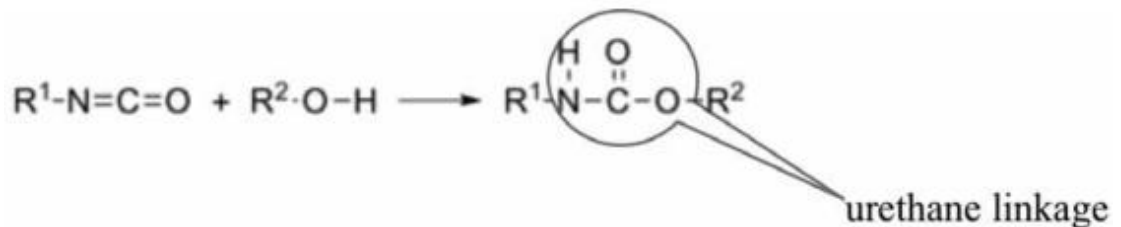
Η χρήση διαφορετικών υλικών στις πολυστρωματικές συσκευασίες σε διαφορετικά στρώματα συνδέεται με τις λειτουργίες και τις ανάγκες απόδοσης της συσκευασίας. Οι απαιτήσεις σχεδιασμού συσκευασίας περιλαμβάνουν επαρκή αντοχή για περιορισμό και αντίσταση στις κρούσεις[20]. Η προστασία των προϊόντων από τριβή, υγρασία, οξυγόνο, φως, οσμή, γεύση και χημικά, μπορεί να είναι απαραίτητη για την απόδοση της συσκευασίας [25].

Πολλά υλικά συσκευασίας, ειδικά για τρόφιμα υψηλής αξίας (π.χ. αποξηραμένα προϊόντα, βότανα, μπαχαρικά), περιέχουν ένα στρώμα αλουμινίου, καθώς είναι αποτελεσματικό φράγμα κατά της υγρασίας, αέρα, οσμών και υπεριώδους ακτινοβολίας [22] [26].

Προκειμένου να επιτευχθεί συγκόλληση δύο στρώσεων τηγμένου πολυμερούς κατά τη συνεξώθηση, μπορεί να είναι απαραίτητη για την εφαρμογή ενός τρίτου πολυμερούς ("εξωθήσιμη κόλλα") ενδιάμεσα. Για παράδειγμα, το τροποποιημένο με ανυδρίτη πολυαιθυλένιο ή το τροποποιημένο με ανυδρίτη EVA μπορεί να λειτουργήσει ως κόλλα στη συνεξώθηση PE και PA [27].

2.4 Κόλλες (Adhesives)

Οι τύποι των κολλών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στις πολυστρωματικές συσκευασίες είναι πολλοί, αλλά όσον αφορά για την συσκευασία τροφίμων είναι συστήματα 2 συστατικών, που βασίζονται στη χημεία των πολυουρεθάνων. Αυτή βασίζεται στην αντίδραση ενός ισοκυανικού με μια ομάδα υδροξυλίου για να σχηματιστεί ένας δεσμός ουρεθάνης.



Εικόνα 4 Αντίδραση σχηματισμού δεσμού ουρεθάνης

Ένα συστατικό της κόλλας θα είναι ένα προ-πολυμερές, το οποίο έχει κατασκευαστεί με αντίδραση ενός διισοκυανικού με πολυεστερικές ή πολυαιθερικές πολυόλες. Το προ-πολυμερές θα έχει δύο ή περισσότερες ελεύθερες ισοκυανικές ομάδες.

Οι συνήθεις διισοκυανικές ενώσεις περιλαμβάνουν:

- Αρωματικά διισοκυανικά

TDI Διισοκυανικό τολουόλιο

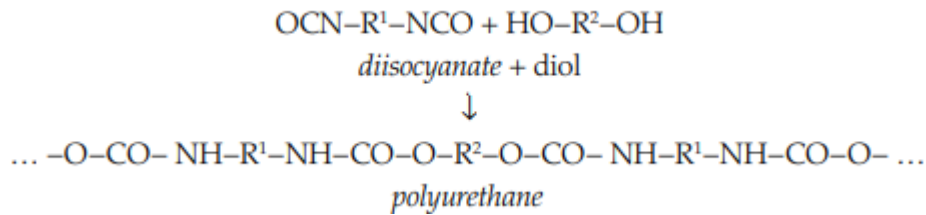
MDI Διισοκυανικός μεθυλενοδιφαιθυλεστέρας

- Αλειφατικά διισοκυανικά

IPDI Διισοκυανική ισοφορόνη

HDI Διισοκυανικό εξαμεθυλένιο

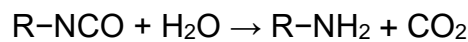
Το άλλο συστατικό θα είναι μια διόλη ή πολυόλη, που θα έχει δύο ή περισσότερες ομάδες $-OH$. Όταν τα συστατικά της κόλλας αναμειγνύονται, η επιμήκυνση της αλυσίδας και η διασταυρούμενη σύνδεση προκύπτουν μέσω της αντίδρασης αυτών των ομάδων $-OH$ με τις ισοκυανικές ομάδες στο προ-πολυμερές:



Εικόνα 5 Αντίδραση σχηματισμού πολυουρεθάνης

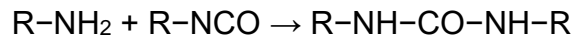
Μπορεί να λάβει χώρα μια σειρά από άλλες αντιδράσεις, οι πιο σημαντικές από τις οποίες είναι:

1. Επειδή το νερό έχει μια ομάδα $-\text{OH}$, μπορεί επίσης να αντιδράσει με ένα ισοκυανικό:



ισοκυανικό + νερό \rightarrow πρωτοταγής αμίνη + διοξείδιο του άνθρακα

2. Η αμίνη που σχηματίζεται μπορεί στη συνέχεια να αντιδράσει περαιτέρω με μια ισοκυανική ομάδα για να σχηματίσει μια σύνδεση ουρίας:



αμίνη + ισοκυανικό \rightarrow υποκατεστημένη ουρία

3. Μπορεί να υπάρξουν περαιτέρω αντιδράσεις μεταξύ ενός ισοκυανικού και των ήδη σχηματισμένων δεσμών ουρεθάνης και ουρίας. Αυτά παράγουν επίσης πλευρικές αλυσίδες και διασταυρώσεις.

Η μεγαλύτερη ανησυχία για την ασφάλεια των τροφίμων είναι το γεγονός ότι το ισοκυανικό προπολυμερές θα περιέχει πάντα μια αναλογία ελεύθερου διισοκυανικού μονομερούς. Κανονικά, αυτό θα καταναλωθεί εξ ολοκλήρου μέσα στο συγκολλητικό στρώμα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης της σκλήρυνσης, είτε με αντίδραση με την πολυόλη είτε μέσω των αντιδράσεων (1) έως (3) παραπάνω. Ωστόσο, εάν χρησιμοποιηθεί για τη συσκευασία ενός τροφίμου πριν ολοκληρωθεί η σκλήρυνση, το διισοκυανικό μπορεί να μεταναστεύσει μέσω των υπόλοιπων στρώσεων, στο τρόφιμο. Εκεί, θα αντιδράσει με το νερό για να σχηματίσει μια αμίνη. Στα τρόφιμα, το νερό είναι σε περίσσεια και η αντίδραση (2) δεν θα πραγματοποιηθεί. Έτσι, αμίνες θα μπορούσαν να σχηματιστούν μόνιμα στο τρόφιμο. Εάν έχουν χρησιμοποιηθεί αρωματικά ισοκυανικά ως πρώτη ύλη, αυτές θα είναι πρωτοταγείς αρωματικές αμίνες (PAA), μερικές από τις οποίες είναι πιθανές

καρκινογόνες ουσίες. Ως εκ τούτου, είναι σημαντικό να πραγματοποιείται πλήρης σκλήρυνση της κόλλας πριν από τη συσκευασία των τροφίμων.

Πίνακας 8 Κόλλες και κεριά/θερμά τήγματα που χρησιμοποιούνται για λαμινάρισμα [22] [28] [29] [30].

Τύπος Λαμινάριματος	Κόλλες	Παραδείγματα εφαρμογών
Εξώθηση	LDPE	πολυστρωματική συσκευασία πολλαπλών υλικών (συνδυασμός πλαστικού ή φύλλου αλουμινίου με χαρτί ή χαρτόνι → π.χ. κουτιά από χυμούς φρούτων)
	EVA	συγκόλληση PE με PVC
	Κόλλες που περιέχουν οξύ: EAA ή EMA ιονομερή Τριπολυμερή αιθυλενίου, οξέος και ακρυλικά (π.χ. ακρυλικός μεθυλεστέρας ή ακρυλικός ισοβουτυλεστέρας)	χρησιμοποιείται για τη συγκόλληση με φύλλο αλουμινίου
	πολυολεφίνες τροποποιημένες με ανυδρίτη: τριπολυμερή αιθυλενίου, μηλεϊνικού ανυδρίτης και ακρυλικά (π.χ. ακρυλικός αιθυλεστέρας, ακρυλικός βουτυλεστέρας)	
Dry bond lamination	κόλλες PUR με βάση διαλύτη	εύκαμπτη συσκευασία τσάντες, σακουλάκια, περιτυλίγματα για σνακ, συσκευασίες κρέατος και τυριών
Wet-bond adhesion	γαλάκτωμα πολυ(οξικού βινυλεστέρα) (ή συμπολυμερών οξικού βινυλίου και αιθυλενίου)	

	ή ακρυλικών εστέρων)	
	γαλακτώματα συμπολυμερούς ακρυλικού-οξικού βινυλίου με σταυροδεσμούς	συσκευασίες σνακ (π.χ. σακούλες από πατάκια)
	κόλλες ακρυλικού γαλακτώματος ευαίσθητες στην πίεση	ετικέτες ευαίσθητες στην πίεση
	διασπορές πολυουρεθάνης	εύκαμπτες συσκευασίες μεσαίας απόδοσης όπου απαιτείται κάποια χημική αντοχή
UV-curing	ακρυλικά και ακρυλικά, εποξικά, πολυουρεθάνες, πολυεστέρες, σιλικόνες και εστέρες βινυλίου	εύκαμπτη πλαστική συσκευασία (τουλάχιστον ένα από τα δύο φιλμ πρέπει να είναι διαφανές για να επιτρέπεται η διείσδυση της υπεριώδους ακτινοβολίας)
EB-curing	σκληρυνόμενες με υπεριώδη ακτινοβολία κόλλες	
Λαμινάρισμα χωρίς διαλύτη	πολυουρεθάνες	
Λαμινάρισμα θερμής τήξης	EVA	
	LDPE	για κατασκευές συγκόλλησης χαρτιού, και σφράγιση σακουλών
	συμπολυμερή στυρενίου, βουταδιενίου ή ισοπρενίου	κόλλες θερμής τήξης ευαίσθητες στην πίεση για ταινίες και ετικέτες, στερέωση κυπέλλων με βάση PE σε φιάλες αναψυκτικών από πολυεστέρα

2.5 Επιστρώσεις

Μια μεγάλη ποικιλία επιστρώσεων χρησιμοποιείται σε πολλαπλές στρώσεις για να δώσει συγκεκριμένες λειτουργικές ιδιότητες. Πολλά εφαρμόζονται από υδατικές διασπορές, οι οποίες ξηραίνονται και συνενώνονται για να σχηματίσουν ένα λεπτό φιλμ. Άλλα μπορούν να διαλυθούν σε οργανικό διαλύτη. Στο παρελθόν, χρησιμοποιήθηκε ευρέως το τολουόλιο, αλλά τώρα πια έχει αντικατασταθεί από ασφαλέστερες, λιγότερο οσμηρές ενώσεις όπως η μεθυλαιθυλοκετόνη (ΜΕΚ), ο οξικός αιθυλεστέρας και η αιθανόλη. Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες επικαλύψεις παρατίθενται παρακάτω. Υπάρχει εκτεταμένη χρήση μιγμάτων διαφορετικών χημικών συστατικών προκειμένου να επιτευχθούν οι απαιτούμενες λειτουργικές ιδιότητες [8].

Οι επικαλύψεις μπορούν να εφαρμοστούν στο εσωτερικό (στρώμα επαφής με τρόφιμα), στο εξωτερικό ή μεταξύ των στρωμάτων για να βελτιώσουν την εμφάνιση ή να αλλάξουν τις φυσικές ιδιότητες της συσκευασίας [28]. Μια επισκόπηση των πιο κοινών τύπων επιστρώσεων δίνεται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9 Επιστρώσεις που χρησιμοποιούνται σε πολυστρωματικές πλαστικές συσκευασίες τροφίμων [22][32] [33].

Είδος επίστρωσης	Σκοπός	Ουσίες που χρησιμοποιούνται
προστατευτικές επικαλύψεις (protective coatings)	για την προστασία της επιφάνειας από μηχανικές βλάβες	επιστρώσεις νιτροκυτταρίνης, εποξειδικές ρητίνες, ενεργά συστήματα πολυουρεθάνης, ιονομερή
Θερμοστεγανωτικές επικαλύψεις (heat-seal coatings)	για να επιτραπεί η θερμική σφράγιση για μη στεγανοποιήσιμα υλικά (π.χ. εύκαμπτα καπάκια αλουμινίου για δοχεία γιαουρτιού, πολυπροπυλένιο)	ΕΑΑ, ΕΒΑ, ΡVDC, ΡΜΜΑ, ιονομερή
Primers	για τη βελτίωση της σύνδεσης μεταξύ ενός υποστρώματος και μιας ασύμβατης επίστρωσης	πολυαιθυλενοϊμίμες, διασπορές ΕΑΑ, ενεργό πολυαιθυλένιο, αμίμες
cold seal coatings	επιστρώσεις που μπορούν να σφραγιστούν μόνες τους χρησιμοποιώντας μόνο πίεση (π.χ. για προϊόντα ευαίσθητα στη θερμότητα, όπως σοκολάτα ή παγωτό)	μείγματα ακρυλικών ρητινών και λατέξ: συνθετικό καουτσούκ
release lacquers	Εφαρμόζεται στην αντίθετη	Επιστρώσεις με

	επιφάνεια μιας πλαστικής μεμβράνης που είναι επικαλυμμένη με ψυχρή σφράγιση	βάση το PA
Antimists	για την αποφυγή σχηματισμού σταγονιδίων συμπυκνώματος/θολώματος στην πλευρά που έρχεται σε επαφή με τα τρόφιμα (π.χ. σε συσκευασία φρέσκιας σαλάτας)	Επιστρώσεις PVDV
γυαλιστερές/ματ επιστρώσεις	Για αλλαγή της οπτικής επιφάνειας	PVDC, PMMA, επιστρώσεις νιτροκυτταρίνης
φράγμα αερίων και υγρασίας	Φράγμα για αέρια/οσμές/γεύσεις και υγρασία	PVDC, PMMA, SiO _x , AlO _x , επίστρωση αλουμινίου
Φράγμα υπεριώδους φωτός	εμπόδιο στο υπεριώδες φως	επίστρωση αλουμινίου

Προστατευτικές επικαλύψεις

Χρησιμοποιούνται κυρίως για την προστασία των επιφανειών από μηχανικές βλάβες, μπορούν επίσης να δώσουν γυαλάδα και αντοχή στη θερμότητα και να προστατεύσουν από τη χημική διάβρωση.

Υπάρχουν τρία κύρια συστήματα [8]:

- Τα συστήματα μη ωρίμανσης περιλαμβάνουν αυτά που βασίζονται σε ρητίνη νιτροκυτταρίνης (NC).
- Τα συστήματα θερμικής ρύθμισης, που χρησιμοποιούν υψηλές θερμοκρασίες στη σήραγγα ξήρανσης της μηχανής επίστρωσης για να οδηγήσουν σε θερμοσκληρυνόμενες αντιδράσεις. Για παράδειγμα, οι εποξειδικές ρητίνες που παρασκευάζονται από επιχλωροϋδρίνη και διλειτουργικές φαινόλες μπορούν να σκληρυνθούν με φαινολικές, αμινο ή ανυδρικές ρητίνες – ή με συνδυασμούς αυτών.
- Τα συστήματα που σκληραίνουν σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος συμπεριλαμβανομένων αυτών που βασίζονται σε παρόμοια συστήματα αντιδραστικής πολυουρεθάνης.

Θερμοστεγανωτικές επικαλύψεις

Αυτά συνήθως χρησιμοποιούν πολυμερή και συμπολυμερή οξικού βινυλίου, χλωριούχου βινυλίου, στυρολίου και τροποποιημένες πολυολεφίνες, όπως το αιθυλενοακρυλικό οξύ (ΕΑΑ) και το οξικό αιθυλένιο βινυλεστέρα (ΕVΑ). Τα μείγματα χρησιμοποιούνται συχνά για να εξασφαλίσουν καλή συγκόλληση, τόσο πάνω στο υπόστρωμα, π.χ. φύλλα αλουμινίου, και διαφορετικό υλικό στο οποίο θα είναι σφραγισμένο. Πολυεστερικά συστήματα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο σε ορισμένες εφαρμογές για να προσφέρουν μια επιλογή χωρίς χλώριο [8].

Primers

Αυτά χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση της σύνδεσης μεταξύ ενός υποστρώματος και μιας κατά τα άλλα μη συμβατής επίστρωσης. Οι πολυαιθυλενοϊμίμες χρησιμοποιούνται ευρέως, αλλά υπάρχουν και άλλα συστήματα, για παράδειγμα, διασπορές ΕΑΑ ή ενεργές πολυαιθυλενοαμίμες που χρησιμοποιούνται για να προετοιμάσουν το φύλλο αλουμινίου για επίστρωση εξώθησης πολυαιθυλενίου [8].

Πολυλειτουργικές επιστρώσεις

Επιστρώσεις PVdC, οι οποίες βασίζονται σε συμπολυμερή χλωριούχου βινυλιδενίου είτε με χλωριούχο βινύλιο είτε με αλκυλο-ακρυλικά, μπορούν να προσαρμοστούν στις απαιτούμενες ιδιότητες γυαλάδας, θερμικής στεγανότητας και φραγμού στην υγρασία, τα αέρια και οσμών ή γεύσεων. Υδατικές διασπορές πολυμερών και συμπολυμερών με βάση ακρυλικό και μεθακρυλικό οξύ χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ακρυλικών επιστρώσεων, οι οποίες παρέχουν παρόμοια λειτουργικότητα αλλά με πολύ λιγότερο καλό φράγμα [8].

Επιστρώσεις Coldseal

Υδατικές διασπορές που περιέχουν μείγματα ακρυλικών ρητινών με φυσικό λατέξ από καουτσούκ χρησιμοποιούνται για την κατασκευή επικαλύψεων που μπορούν να σφραγιστούν μόνα τους χρησιμοποιώντας μόνο πίεση, χωρίς θερμότητα. Το συνθετικό καουτσούκ χρησιμοποιείται για μια μικρή αναλογία των σκευασμάτων [8].

Λεπτομερέστερες περιγραφές των τυπικών επιστρώσεων βρίσκονται στο Παράρτημα IV του «Κώδικα Πρακτικής για επικαλυμμένες είδη όπου το στρώμα επαφής με τα τρόφιμα είναι μια επικάλυψη» σελ. 38–52 (CEPE, 2009)

2.6 Εκτυπώσεις

Μια εκτύπωση μπορεί να εφαρμοστεί ως επιφανειακή εκτύπωση στην εξωτερική πλευρά (δηλαδή στην πλευρά που δεν έρχεται σε επαφή με το τρόφιμο) της πολυστρωματικής συσκευασίας ή ως αντίστροφη εκτύπωση όπου παγιδεύεται ανάμεσα σε δύο στρώσεις της συσκευασίας πολλαπλών στρώσεων [29] [30]. Στην αντίστροφη εκτύπωση, η εκτύπωση εφαρμόζεται συνήθως στην εσωτερική επιφάνεια του εξώτατου πλαστικού στρώματος της συσκευασίας [29]. Με αυτόν τον τρόπο, η εκτύπωση προστατεύεται καλύτερα από μηχανικές βλάβες (γρατσουνιές, τρίψιμο) και υγρασία, καθώς και από την απομάκρυνση (π.χ. μεταφορά των συστατικών του μελανιού εκτύπωσης στο στρώμα επαφής με τα τρόφιμα) [22].

Για την προστασία των επιφανειακών εκτυπώσεων (π.χ. βελτίωση της αντοχής στην τριβή) και για την παροχή γυαλιστερών ή ματ εφέ, μπορούν να εφαρμοστούν επικαλύψεις επιφανειών. Έχουν την ίδια σύνθεση με τα αντίστοιχα μελάνια αλλά δεν περιέχουν χρωστικές [22].

Πίνακας 10 Μια επισκόπηση των κύριων συνθέσεων των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων συστημάτων μελάνης [22][33].

Σύστημα μελανιού εκτύπωσης (Printing ink system)	Βασική σύνθεση
Επιφανειακά μελάνια εκτύπωσης	
μελάνια με βάση διαλύτες (solvent based inks)	Χρωστικές (pigments) συνδετικά: νιτροκυτταρίνη, μηλεϊνική ρητίνη, πολυβινυλοβουτυράλη, πολυαμίδιο, πολυουρεθάνη διαλύτες: αλκοόλες (αιθανόλη, ισοπροπανόλη), εστέρες (οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοπροπυλεστέρας), αιθοξυπροπανόλη πρόσθετα: πλαστικοποιητές, πρόσθετα ολίσθησης (λιπαντικά), ενισχυτικά πρόσφυσης
Μελάνες ωρίμανσης με υπεριώδη ακτινοβολία (πολυμερισμός με ελεύθερες ρίζες) (UV-curing inks)	Χρωστικές ολιγομερή: εποξειδικοί ακρυλικοί εστέρες, ακρυλικοί πολυεστέρες, ακρυλικοί πολυαιθέρες, ουρεθάνη ακρυλικά μονομερή/δραστικά αραιωτικά: δι-, τρι-, τετραδραστικά ακρυλικά φωτοεκκινητές πρόσθετα: κεριά (κεριά PE/PTFE), λάδια σιλικόνης, σταθεροποιητές
κατιονικά μελάνια υπεριώδους ωρίμανσης (cationic UV-curing inks)	χρωστικές κατιονικοί φωτοεκκινητές: άλατα τριαρυλσουλφονίου, άλατα διαρυλιωδονίου φορείς: ενώσεις διποξειδίου και βινυλαιθέρες πρόσθετα

Μελάνες σκλήρυνσης με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam curing inks)	χρωστικές ολιγομερή: εποξειδικοί ακρυλικοί εστέρες, ακρυλικοί πολυεστέρες, ακρυλικοί πολυαιθέρες, ουρεθάνη ακρυλικά μονομερή/δραστικά αραιωτικά: δι-, τρι-, τετραδραστικά ακρυλικά πρόσθετα
μελάνια με βάση το νερό (water-based inks)	χρωστικές συνδετικά: συμπολυμερή στυρενίου-ακρυλικού, ακρυλικά συμπολυμερή, μηλεϊνικές ρητίνες διαλύτες: νερό, ισοπροπανόλη, αιθέρας γλυκόλης, προπυλενογλυκόλη πρόσθετα: αμίνες, βιοκτόνα, αντιαφριστικά, διαβρεκτικοί παράγοντες, κεριά (PE, PTFE)
Μελάνια αντίστροφης εκτύπωσης	
μελάνια με βάση διαλύτες (solventbased inks)	χρωστικές συνδετικά: ρητίνες βινυλίου, πολυουρεθάνη, νιτροκυτταρίνη, πολυαμίδιο διαλύτες: αλκοόλες (αιθανόλη, ισοπροπανόλη), εστέρες (οξικός αιθυλεστέρας, οξικός ισοπροπυλεστέρας), αιθοξυπροπανόλη πρόσθετα
μελάνια με βάση το νερό (water-based inks)	χρωστικές συνδετικό υλικό: ακρυλική ρητίνη διαλύτες: νερό πρόσθετα

2.7 Κατηγορίες Πολυστρωματικών Συσκευασιών

Η GVM (Association of Packaging Market Research) [4] χωρίζει τις πολυστρωματικές μεμβράνες συσκευασίας σε πέντε κατηγορίες, όπου θεωρούνται μόνο οι πολυστρωματικές συσκευασίες με περιεκτικότητα σε πολυμερή μεγαλύτερη από 50% και οι συσκευασίες χωρίς χαρτί:

- εύκαμπτα πλαστικά και πλαστικά σύνθετα υλικά χωρίς στρώμα φραγμού («απλές πολυστρωματικές»)
- εύκαμπτα πλαστικά και πλαστικά σύνθετα υλικά με οργανικό στρώμα φραγμού
- εύκαμπτα επιμεταλλωμένα πλαστικά και πλαστικά σύνθετα φιλμ με επιστρώσεις βασισμένες σε AlOx ή SiOx, αντίστοιχα
- θερμοδιαμορφωμένα πλαστικά και πλαστικά σύνθετα υλικά
- πλαστικά και πλαστικά σύνθετα υλικά με φύλλο Al.

Αυτές οι πέντε κατηγορίες αποτελούσαν 17,7 δισεκατομμύρια m² (περίπου 1,89 Mt, ο αριθμός των ~1,89 Mt προέκυψε από τον υπολογισμό της αναλογίας της ποσότητας πολυστρωματικών συσκευασιών στη Γερμανία το 2009 προς την περιοχή της

πολυστρωματικής συσκευασίας στη Γερμανία το 2009) [31]. Με τη χρήση αυτής της αναλογίας, η μάζα της πολυστρωματικής συσκευασίας προέκυψε από την περιοχή της πολυστρωματικής συσκευασίας το 2016 στην Ευρώπη [32]. Έτσι, ο αριθμός των 1,89 Mt είναι μια προσέγγιση που βασίζεται στην υπόθεση ότι η σύνθεση της πολυστρωματικής συσκευασίας ήταν η ίδια για την Γερμανία το 2009 όπως και στην Ευρώπη το 2016. Τα αντίστοιχα μερίδια των διαφόρων κατηγοριών δίνονται στον Πίνακα 2, μαζί με τη χρήση ενός παραδείγματος της αντίστοιχης κατηγορίας [32].

Το άθροισμα των πέντε πιο σημαντικών συνδυασμών υλικών σε καθεμία από τις πέντε κατηγορίες που δίνονται στον Πίνακα 2 αποτελεί το 56,3 % m² εύκαμπτης συσκευασίας με βάση το πλαστικό. Το υπόλοιπο 43,7 % m² αποτελείται από μεγάλο αριθμό συνδυασμών υλικών, εκ των οποίων τα απλά πολυστρωματικά PET-PO και τα θερμοδιαμορφωμένα πολυστρωματικά PET-PO εξακολουθούν να αντιπροσωπεύουν σημαντικό μεγαλύτερο ποσοστό [32].

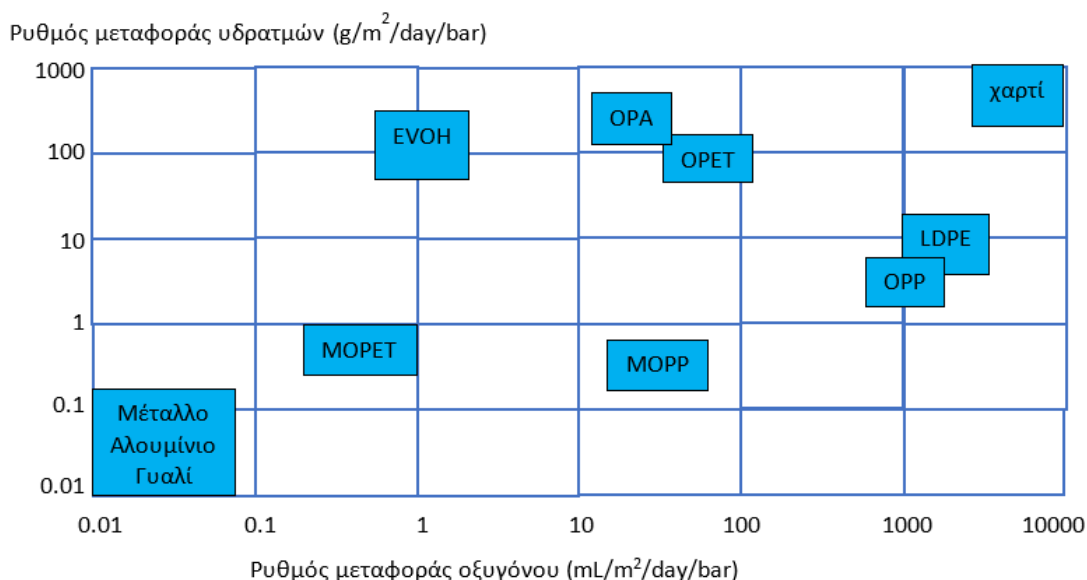
Πίνακας 11 Οι ποσότητες των πέντε εύκαμπτων κατηγοριών πολυστρωματικών συσκευασιών με βάση το πλαστικό και, σε κάθε περίπτωση, το πιο σημαντικό παράδειγμα δίνονται σε εκατομμύρια (εκατ.) m² και σε ποσοστά m². Το ποσοστό αναφέρεται στο άθροισμα των συσκευασιών που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτές τις κατηγορίες στην Ευρώπη το 2016 [37]. Το PET-BO είναι η συντομογραφία του προσανατολισμένου PET.

Κατηγορία συσκευασίας	Υλικά	Εκατ. m ² φιλμ	Ποσοστό σε m ² -%
Απλή πολυστρωματική	Συνολικά PA/πολυολεφίνη	6565.6 2710.2	37.1 15.3
Με οργανικό στρώμα φραγής	Συνολικά EVOH	4500.0 4304.7	25.4 24.3
Θερμοδιαμορφωμένη	Συνολικά PA/πολυολεφίνη	2482.1 756.3	14.0 4.3
Με ανόργανα υλικά φραγής	Συνολικά PET-BO/στρώμα/πολυολεφίνη	2996.1 1362.9	16.9 7.7
Με φύλλα αλουμινίου	Συνολικά PET/Al/πολυολεφίνη	1153.1 829.1	6.5 4.7
Συνολικά		17697.0	

2.8 Ιδιότητες Υλικών Πολυστρωματικών φιλμ

Όλο το σκεπτικό για τη χρήση πολυστρωματικών είναι η δημιουργία μιας ενιαίας δομής συσκευασίας που θα συνδυάζει τις διαφορετικές ιδιότητες των διαφορετικών υλικών βάσης προκειμένου να ανταποκριθούν σε αυτές τις απαιτήσεις σχεδιασμού. Αυτό το κεφάλαιο δίνει μερικά παραδείγματα από αυτές τις ιδιότητες. Όπως αναφέρθηκε,

ένα φράγμα στην υγρασία και στα αέρια όπως το οξυγόνο είναι απαραίτητο σε πολλές συσκευασίες. Τα διαφορετικά εμπόδια που παρέχονται από ορισμένα συνήθως χρησιμοποιούμενα βασικά υλικά απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα, το οποίο δείχνει τη διαπερατότητά τους σε υδρατμούς και οξυγόνο [14].



Εικόνα 6 Διαπερατότητα σε υδρατμούς και οξυγόνο ορισμένων βασικών υλικών.

Στο παραπάνω διάγραμμα, έχει χρησιμοποιηθεί λογαριθμική κλίμακα. Οι τιμές WVTR (Water Vapour Transmission rate- Ρυθμός μεταφοράς υδρατμών) δίνονται σε τροπικές συνθήκες 38°C και 90% RH, ένα βιομηχανικό πρότυπο. Σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος (23°C και 50% RH) το πραγματικό WVTR θα ήταν περίπου 75% χαμηλότερα.

Σημειώνεται ότι οι παραπάνω τιμές είναι μόνο ενδεικτικές και η πραγματική διαπερατότητα θα εξαρτηθεί από την ακρίβεια του πάχους και της τελικής δομής στην οποία βρίσκεται το υλικό. Το πάχος των υλικών που χρησιμοποιούνται για τα παραδείγματα φαίνονται στον Πίνακα 12 [8].

Πίνακας 12 Τυπικό πάχος ορισμένων βασικών υλικών.

Abbreviation	Material	Thickness (microns)
Met. OPP	Metallised oriented polypropylene	20
Met. OPET	Metallised oriented polyethylene terephthalate (polyester)	12
LDPE	Low density polyethylene	25-100
OPP	Oriented polypropylene	15-50
OPA	Oriented polyamide	12-30
OPET	Oriented polyethylene terephthalate (polyester)	12-50
PVdC OPP	Polyvinylidene chloride-coated oriented Polypropylene	32
EVOH	Ethylene vinyl alcohol	2-10

Για τα πολυμερή, οι ρυθμοί μετάδοσης είναι αντιστρόφως ανάλογες με το πάχος του στρώματος. Για πολυστρωματικά, ο συνολικός ρυθμός μετάδοσης μπορεί να υπολογιστεί σε καλή προσέγγιση με αμοιβαία προσθήκη της μετάδοσης ρυθμοί μεμονωμένων στρωμάτων π.χ $1/TR_{(multilayer)} = 1/TR_{(layer1)} + 1/TR_{(layer2)} + \dots$ Αυτή η προσέγγιση δεν εφαρμόζεται σε λεπτές επικαλύψεις πολυμερών ή σε μη πολυμερή. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η συνέχεια της επίστρωσης ή η παρουσία/απουσία οπών μπορεί να είναι πιο σημαντική για τον προσδιορισμό των ρυθμών μετάδοσης [8].

Πίνακας 13 Σύγκριση Ιδιοτήτων Βασικών Υλικών

Υλικό	Πάχος	Αντοχή σε εφελκυσμό	Φραγή φωτός	Θερμο-σφράγιση	Θερμο-ανθεκτικότητα	Σχετικό κόστος
Χαρτί	40-70 g/m ²	+++	+	0	++++	++
Φύλο Αλουμινίου	6.3-12 μm	+	++++	0	++++	+++
Φιλμ OPP ¹	15-30 μm	+++	0	0	++	+
Φιλμ MOPP ²	15-20 μm	+++	+++	0	++	++
Φιλμ OPET ³	12-19 μm	+++	0	0	+++	++
Φιλμ MOPET ⁴	12 μm	+++	+++	0	+++	++++
Φιλμ OPA ⁵	12-20 μm	++++	0	0	+++	++++
Φιλμ LDPE	30-70 μm	+	0	++++	+	+++
Φιλμ PP	40-70 μm	++	0	++++	+	++++
ΕΝΟΗ ⁶	3-10 μm		0	0	+	+++

¹OPP: προσανατολισμένο πολυπροπυλένιο

²MOPP: επιμεταλλωμένο προσανατολισμένο πολυπροπυλένιο

³OPET: προσανατολισμένο PET

⁴MOPET: επιμεταλλωμένο προσανατολισμένο PET

⁵OPA: προσανατολισμένο πολυαμίδιο

⁶ΕΝΟΗ: συμπολυμερές αιθυλενίου βινυλικής αλκοόλης

Ο Πίνακας 13 συγκρίνει ορισμένες άλλες ιδιότητες επιλογής υλικών. Στο παρακάτω παράδειγμα, τόσο περισσότερα θετικά, τόσο καλύτερα το υλικό εμφανίζει αυτήν την ιδιότητα. Ή στην περίπτωση του "Κόστους", τόσο πιο ακριβό είναι. Το "0" υποδηλώνει παντελή έλλειψη ιδιότητας.

Οι χαμηλές τιμές φραγμού του φωτός των φιλμ, βασίζονται σε διαφανείς, χωρίς χρωστικές μεμβράνες. Με την ενσωμάτωση χρωστικών όπως το διοξείδιο του τιτανίου αυξάνουν την αδιαφάνεια

ώστε να είναι συγκρίσιμη με αυτή του χαρτιού. Με τη χρήση μαύρων χρωστικών καταλήγουν σε μεμβράνες με φράγμα φωτός παρόμοιο με αυτό των επιμεταλλωμένων μεμβρανών.

Όταν οι απαιτήσεις σχεδιασμού για ένα πακέτο απαιτούν δύο ή περισσότερες ιδιότητες που δεν μπορούν να βρεθούν σε ένα μόνο υλικό, υπάρχουν δύο τρόποι διαδικασίας. Πρώτον, το πακέτο μπορεί να αποτελείται από δύο υλικά, καθένα από τα οποία συνεισφέρει τουλάχιστον μία από τις επιθυμητές ιδιότητες. Για παράδειγμα, μια σακούλα με βάση 40μm HDPE παρέχει το φράγμα υγρασίας που απαιτείται για τη διατήρηση ενός δημητριακού πρωινού τραγανό σε όλη τη διάρκεια ζωής του. Ωστόσο, δεν έχει την ακαμψία για να αποτρέψει τη σύνθλιψη των δημητριακών όταν στοιβάζονται για μεταφορά, για να μπορεί η συσκευασία να στέκεται όρθια σε ένα ράφι σούπερ μάρκετ και να είναι εύκολη στον χειρισμό. Η προσθήκη ενός εξωτερικού κουτιού από χαρτόνι παρέχει αυτές τις ιδιότητες. Από μόνο του, το χαρτοκιβώτιο δεν θα είχε την απαραίτητη φραγή σε υγρασία. Τέτοιες συσκευασίες δύο συστατικών είναι συχνά ο πιο οικονομικός τρόπος συνδυασμού ιδιοτήτων. Τέτοιες συσκευασίες δεν ονομάζονται πολυστρωματικές [8].

Προσανατολισμένο πολυστρωματικό φιλμ πολυεστέρα/πολυαιθυλενίου με αλουμίνιο

Η πρόληψη της ανάπτυξης μούχλας και άλλων ανεπιθύμητων αλλαγών σε κομμάτια σκληρού τυριού επιτυγχάνεται συχνά με συσκευασία σε κενό ή σε τροποποιημένη ατμόσφαιρα CO₂ ή μείγμα CO₂/N₂. Στην περίπτωση MAP, η οξίνιση που προκαλείται από τον εμποτισμό των τροφίμων με CO₂ έχει συντηρητική δράση. Συχνά χρησιμοποιούνται μηχανές οριζόντιας φόρμας-πλήρωσης-σφράγισης. Οι βασικές απαιτήσεις σχεδιασμού για το υλικό συσκευασίας είναι [8]:

- Μέτριο φράγμα υγρασίας για να αποφευχθεί η ξήρανση του τυριού. Περίπου 10 g/m²/day είναι επαρκής. Παρ' όλα αυτά, κάποια ξήρανση του τυριού είναι συχνά επιθυμητή, καθώς η μειωμένη δραστηριότητα του νερού βοηθά στην πρόληψη φθοράς. Έτσι, ένα πολύ καλό φράγμα υγρασίας μπορεί να είναι αντιπαραγωγικό ή πρέπει να εξισορροπηθεί.
- Φράγμα αερίων για τον περιορισμό της εισόδου οξυγόνου στη συσκευασία. Η ακριβής απαίτηση θα εξαρτηθεί από τον τύπο του τυριού, το αέριο μείγμα που χρησιμοποιείται και την απαιτούμενη διάρκεια ζωής. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ένα OTR περίπου 100 cc/m²/day/bar είναι αρκετά χαμηλό. Σε άλλες, απαιτείται μια τιμή πιο κοντά στα 10 cc/m²/day/bar. Η υδάτινη δραστηριότητα του

τυριού είναι καθοριστική εδώ. Το τυρί σε φέτες ή τριμμένο θα ήταν επίσης πιο ευαίσθητο.

- Ερμητικά σφραγίσματα για την αποτροπή ανταλλαγής αερίων και την αποτροπή της εισόδου μικροοργανισμών στη συσκευασία.
- Κατάλληλα επίπεδα ολίσθησης στο εσωτερικό και εξωτερικό του υλικού, επαρκής αντοχή σε εφελκυσμό και ο συντομότερος δυνατός χρόνος παραμονής της σφράγισης είναι άλλοι παράγοντες που συμβάλλουν στην αποτελεσματική λειτουργία της μηχανικής συσκευασίας.
- Ανάλογα με τη στρατηγική μάρκετινγκ, οι απαιτήσεις εμφάνισης ποικίλλουν ευρέως, από το απλό διάφανο πακέτο με ετικέτα για βασικές πληροφορίες, έως πλήρως τυπωμένες δημιουργίες με ίσως ματ/γυαλιστερό εφέ ή προσομοίωση χαρτιού.

Η ακόλουθη δομή χρησιμοποιείται συχνά για να ικανοποιήσει τις παραπάνω απαιτήσεις:

- 12 μm OPET
- Μελάνι
- Συγκολλητικό στρώμα
- 40–70 μm "PE"

Το εσωτερικό στρώμα, ένα φιλμ 40–70 μm "PE" (π.χ. LDPE, LLDPE ή συμπολυμερές με βάση PE) δίνει τη φραγή υγρασίας που απαιτείται και η χρήση πρόσθετων ολίσθησης μπορεί να του δώσει τον απαραίτητο συντελεστή τριβής (CoF) για καλές μηχανικές ικανότητες.

Ο προσανατολισμένος πολυεστέρας είναι σταθερός σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες από 200°C και έτσι προστατεύει το στεγανωτικό κατά θερμαινόμενη στεγανοποίηση. Διατίθεται σχετικά λεπτός στα 12 μm η συμβολή του θα ελαχιστοποιηθεί κατά τη διοχέτευση, όταν το υλικό είναι διπλωμένο αλλά εξακολουθεί να έχει επαρκή αντοχή σε εφελκυσμό, τόσο για τη μηχανή συσκευασίας και να λειτουργεί ως βάση για τη διαδικασία εκτύπωσης (εάν απαιτείται). Ένα φιλμ 12 μm θα έχει επίσης ιδιότητες φραγμού αερίων. Το OTR του 110 cc/m²/day/bar θα μπορούσε να είναι αρκετά χαμηλό ώστε να δώσει στη συσκευασία την απαιτούμενη διάρκεια ζωής. Εάν αυτό το επίπεδο φραγμού δεν επαρκεί, το OPET είναι μια εξαιρετική βάση για την επίστρωση ενός λεπτού στρώματος υλικού φραγμού όπως [8]:

- Οξειδίο του πυριτίου ή οξειδίο αλουμινίου εφαρμόζεται στην εσωτερική πλευρά του OPET με επίστρωση κενού. Αυτό μπορεί να μειώσει το OTR σε περίπου 1 cc/m²/day/bar. Αυτές οι επικαλύψεις έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι διαφανείς.

- Αλουμίνιο που εφαρμόζεται με επιμετάλλωση υπό κενό. Αυτό θα δώσει ένα παρόμοιο OTR, αλλά η συσκευασία θα είναι αδιαφανής μεταλλικός) και θα ανάγκαζε οποιαδήποτε εκτύπωση να βρίσκεται στην επιφάνεια της συσκευασίας, πιθανότατα να απαιτεί επικάλυψη για την προστασία του μελανιού – ένα επιπλέον κόστος.
- Συμπολυμερές PVdC που εφαρμόζεται με επικάλυψη και ξήρανση υδατικής διασποράς. Αυτό είναι διαφανές και το OTR θα θα μειωθεί σε περίπου 5–10 cc/m²/day/bar.

Άλλοι τρόποι αύξησης του φράγματος αερίου αυτής της δομής περιλαμβάνουν:

- Η χρήση ενός φιλμ OPA, τυπικά πάχους 15 μm, στη θέση του OPET. Θα βελτιώνει το OTR σε περίπου 30 cc/m²/day/bar αλλά έχει μικρότερη θερμική σταθερότητα.
- Ένταξη ενός στρώματος φραγμού, όπως το EVOH, στο στρώμα σφράγισης «PE» μέσω συνεχώθησης

Είναι απαραίτητο να κολλήσει σταθερά το φιλμ OPET στο στεγανωτικό με βάση το PE, έτσι ώστε η δομή που προκύπτει να λειτουργεί σωστά.

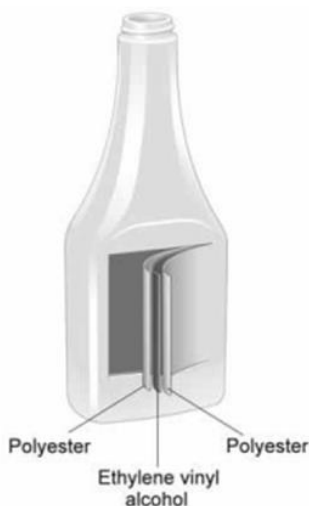
Τα επιμεταλλωμένα φιλμ έχουν ένα πολύ λεπτό στρώμα (40–100 nm) μαλακού αλουμινίου που εναποτίθεται στην επιφάνειά τους, το οποίο τους δίνει τις ιδιότητες φραγμού τους. Ωστόσο, αυτό το λεπτό στρώμα μπορεί εύκολα να γρατσουνιστεί και να καταστραφεί, με μια επακόλουθη αύξηση της διαπερατότητας. «Θάβοντας» το επιμεταλλωμένο στρώμα μέσα σε άλλα προστατεύεται από μηχανική βλάβη και διατηρεί το φράγμα του[8].

Πολυστρωματικό μπουκάλι

Πολλοί καταναλωτές δυσκολεύονται να ρίξουν τη σωστή ποσότητα παχύρρευστων σαλτσών, όπως κέτσαπ ντομάτας ή μαγιονέζα, όταν αυτά είναι συσκευασμένα σε γυάλινα δοχεία. Έτσι μια εύκολα παραμορφώσιμη συσκευασία “squeezy” προσφέρει αυξημένη ευκολία. Ωστόσο, πολλά τέτοια προϊόντα σάλτσας είναι ευαίσθητα στην οξείδωση, προκαλώντας αποχρωματισμό και δυσάρεστες γεύσεις. Έτσι, οι απαιτήσεις σχεδιασμού μπορούν να συνοψιστούν ως εξής [8]:

- Ένα επίπεδο ακαμψίας που επιτρέπει τη συμπίεση του μπουκαλιού.
- Αντίσταση στο «εύκαμπτο ράγισμα», που πιθανώς προκαλείται από επαναλαμβανόμενο συμπίεση της φιάλης
- Εμπόδιση υγρασίας για αποτροπή στεγνώματος του προϊόντος

- Εμπόδιδη οξυγόνου για τη διατήρηση της ποιότητας του προϊόντος
- Σύστημα επανακλεισίματος για πολλαπλή χρήση στο σπίτι.
- Διαφάνεια για να φαίνεται το περιεχόμενο, όπως με το γυαλί.



Εικόνα 7 Παράδειγμα πολυστρωματικής πλαστικής φιάλης [8]

Συχνά χρησιμοποιείται ένα ξεχωριστό κλείσιμο με «ανοιχτό κουμπάκι» για να παρέχει στον καταναλωτή εύκολη πρόσβαση. Αυτό όμως θα μπορούσε να είναι ένα σημείο για να εισέλθει οξυγόνο στη συσκευασία. Για να αποφευχθεί αυτό, τουλάχιστον εντός της διανομής του, σφραγίζεται με μια αδιαπέραστη μεμβράνη σε όλο το στόμιο της φιάλης, για να αφαιρεθεί από τον καταναλωτή πριν από τη χρήση. Η μεμβράνη αυτή, μπορεί να είναι κατασκευασμένη από [8]:

- Πολυεστέρας – για αντοχή και αντοχή στη θερμότητα.
- Αλουμινόχαρτο – για φράγμα.
- Μίγμα πολυμερών που αφαιρείται – για την επίτευξη ερμητικής σφράγισης στο PET, αποτρέποντας την απώλεια προϊόντος και την είσοδο οξυγόνου, αλλά με αρκετά ασθενή αντοχή στο ξεφλούδισμα που επιτρέπει την εύκολη αφαίρεση από τον καταναλωτή.

2.9 Μετανάστευση ουσιών από πολυστρωματικές συσκευασίες

Τα συστατικά των πολλαπλών στρωμάτων μπορεί να περιέχουν χημικές ουσίες που έχουν τη δυνατότητα να μεταναστεύσουν στα συσκευασμένα τρόφιμα. Τέτοιες ουσίες θα μπορούσαν να περιλαμβάνουν [8]:

- Υπολείμματα αρχικών ουσιών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ενός υλικού, π.χ. μονομερή.

- Πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την επίτευξη συγκεκριμένων τεχνικών αποτελεσμάτων, π.χ. αντιοξειδωτικά, παράγοντες ολίσθησης.
- Μη σκόπιμα προστιθέμενες ουσίες (NIAS- Non-intentionally added substances), π.χ. ακαθαρσίες σε πρώτες ύλες, υποπροϊόντα αντίδρασης.

Για να διασφαλιστεί η ασφάλεια των καταναλωτών των συσκευασμένων τροφίμων, είναι σημαντικό να ελέγχεται η ποσότητα αυτών μεταναστεύσεων. Παρακάτω, συνοψίζονται οι παράγοντες που επηρεάζουν τα επίπεδα μετανάστευσης.

Ξεκινώντας με το απλό μοντέλο ενός μονοστρωματικού πλαστικού που περιέχει έναν πιθανό μετανάστη που τοποθετείται μέσα σε επαφή με ένα τρόφιμο, πρέπει να ληφθούν υπόψη οι ακόλουθοι παράγοντες [8]:

- Η αρχική συγκέντρωση του μετανάστη στο πολυμερές.
- Η αναλογία της επιφάνειας του πλαστικού προς τη μάζα του τροφίμου. Όσο μεγαλύτερο είναι αυτό, τόσο πιο γρήγορα ουσία θα μεταφερθεί.
- Ο συντελεστής διάχυσης, ο οποίος περιγράφει τον ρυθμό με τον οποίο η ουσία μπορεί να κινηθεί μέσω του πλαστικού για να είναι διαθέσιμο για μεταφορά στο τρόφιμο.
- Αυτός ο συντελεστής διάχυσης εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο πιο γρήγορα η ουσία θα κινηθεί.
- Ο χρόνος που το πλαστικό έρχεται σε επαφή με το φαγητό.
- Ο συντελεστής κατανομής ορίζεται ως ο λόγος της συγκέντρωσης μεταναστών στη συσκευασία προς την συγκέντρωση στο τρόφιμο σε ισορροπία.
- Το πάχος του πλαστικού, σε συνδυασμό με την αναλογία της επιφάνειας προς το βάρος του φαγητού, δίνει την αναλογία μάζας πλαστικού προς του τροφίμου. Όσο μεγαλύτερη είναι η μάζα, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση της ουσίας στο τρόφιμο σε ισορροπία.

Οι πρώτοι τέσσερις παράγοντες επηρεάζουν τον ρυθμό μετανάστευσης, με τη συγκέντρωση του μετανάστη στο φαγητό να αυξάνεται με το χρόνο μέχρι να περιοριστεί από τους δύο τελευταίους παράγοντες σε ισορροπία.

Οι βασικές αρχές που διέπουν τη μετανάστευση από μεμονωμένες μεμβράνες σε τρόφιμα ισχύουν επίσης για όλα τα πλαστικά πολυστρωματικά υλικά, μόνο που η πολυπλοκότητα αυξάνεται. Ο

ρυθμός και η ποσότητα μετανάστευσης από το ένα στρώμα στο άλλο, πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη. Κατά συνέπεια [8]:

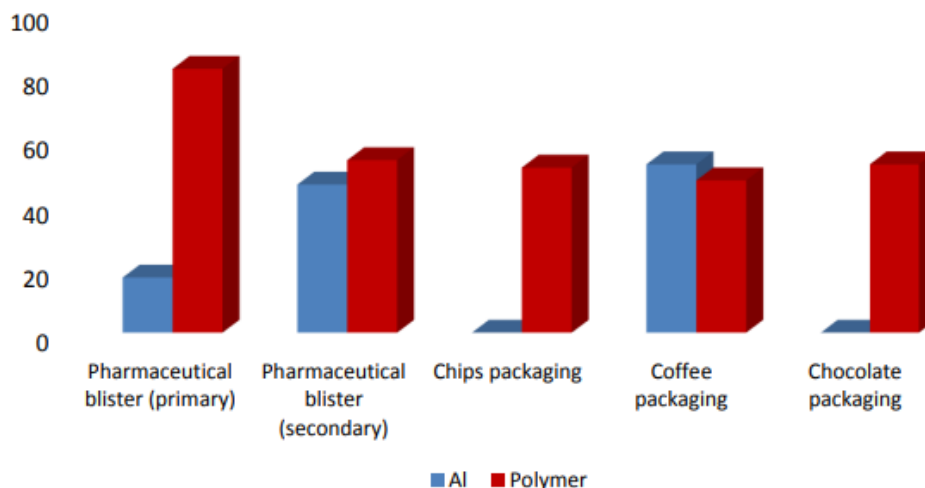
- Ένας μετανάστης στο στρώμα επαφής με τα τρόφιμα μπορεί να μετακινηθεί όχι μόνο στο φαγητό αλλά και σε άλλα εξωτερικά στρώματα, μειώνοντας έτσι τη συγκέντρωση στο στρώμα και, ως εκ τούτου, την τελική συγκέντρωση ισορροπίας στο τρόφιμο.
- Αντίθετα, ένας μετανάστης σε ένα εξωτερικό στρώμα μπορεί να μετακινηθεί στο στρώμα επαφής με το τρόφιμο και, από εκεί, μέσα στο τρόφιμο. Θα υπάρξει μια χρονική καθυστέρηση σε μια τέτοια συμπεριφορά, η οποία μπορεί να είναι σημαντική ανάλογα με την καθυστέρηση μεταξύ της κατασκευής του πολυστρωματικού και της χρήσης του για τη συσκευασία των τροφίμων.

Σε μια πολυστρωματική δομή του τύπου στρώματος Α/στρώματος Β/στρώματος Γ και όπου το στρώμα Γ είναι σε επαφή με το τρόφιμο, είναι πιθανό το στρώμα Β να αποτελεί εμπόδιο για τους μετανάστες από το στρώμα Α που εισέρχεται στο στρώμα Γ. Ο κανονισμός για τα πλαστικά (ΕΕ) αριθ. 10/2011 ορίζει το στρώμα Β ως «λειτουργικό εμπόδιο» εάν μειώνει το επίπεδο μετανάστευσης μιας ουσίας από το στρώμα Α στο στρώμα Γ σε ένα επίπεδο όπου μπορεί να τηρεί τα ρυθμιστικά όρια. Δεν απαιτείται απαραίτητα μηδενική μετανάστευση. Επίσης, ένα υλικό που παρέχει ένα λειτουργικό εμπόδιο σε έναν συγκεκριμένο μετανάστη σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση σε ένα συγκεκριμένο στρώμα Α για μια δεδομένη θερμοκρασία και χρόνος δεν θα λειτουργήσει απαραίτητα ως λειτουργικό εμπόδιο εάν αλλάξει κάποιος από αυτούς τους παράγοντες [8].

Η πιθανή μεταφορά ουσιών από πολυστρωματικά υλικά σε τρόφιμα είναι επομένως πιο πολύπλοκο ζήτημα από αυτό για τις πλαστικές μονοστρώσεις. Δεν αρκεί μόνο να λαμβάνεται υπόψη το στρώμα επαφής με τα τρόφιμα. Υπάρχει δυνατότητα μεταφοράς από την υπόλοιπη δομή.

2.10 Πολυστρωματικές συσκευασίες Καφέ

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας πίνακας που μας πληροφορεί για την περιεκτικότητα σε αλουμίνιο και πολυμερή σε πολλά πολυστρωματικά φιλμ, όπως και αυτό των συσκευασιών του καφέ.



Εικόνα 8 Περιεκτικότητα σε αλουμίνιο και πολυμερή πολυστρωματικών φιλμ [17].

Οι σταθερές συσκευασίες τροφίμων, ποτών και υγειονομικής περίθαλψης απαιτούν ορισμένες ιδιότητες μεταφοράς οξυγόνου και υγρασίας, ανάλογα με το συσκευασμένο υλικό και την προβλεπόμενη διάρκεια ζωής. Για παράδειγμα, τα πολύ ξηρά προϊόντα (π.χ. στιγμιαίος καφές) απαιτούν ρυθμό μεταφοράς οξυγόνου (OTR) τόσο χαμηλό όσο $0,2 \text{ cm}^3 \text{ d}^{-1} \text{ m}^{-2}$ και ρυθμός μεταφοράς ατμών (WVTR) $0,7 \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (κανονικοποιημένο σε πάχος 100 μm)[17].

Για παρατεταμένη διάρκεια ζωής, ο καφές είτε ξεπλένεται με αέριο είτε συσκευάζεται σε κενό για να προσφέρει ένα περιβάλλον χωρίς οξυγόνο. Οι βασικές απαιτήσεις για τη συσκευασία είναι καλά φράγματα οξυγόνου και φωτός και εξαιρετική, χωρίς διαρροές σφράγιση. Σε ορισμένες συσκευασίες, τα σημεία σφράγισης, μπορούν να αποκολληθούν για εύκολο άνοιγμα. Για συσκευασία σε κενό αέρος φρυγμένων κυάμων καφέ, απαιτείται καλή αντίσταση στη διάτρηση.

Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη δομή είναι:

Πίνακας 14 Υλικά στα διάφορα στρώματα χρησιμοποιούμενης πολυστρωματικής συσκευασίας καφέ [17].

Υλικό	Πάχος	Χαρακτηριστικά
PET	12 μm	Θερμική αντίσταση για τις σιαγόνες θερμοσυγκόλλησης και μηχανική αντοχή για τη διαδικασία εκτύπωσης και στη μηχανή συσκευασίας
Μελάνι		Εκτύπωση
Συγκολλητικό	2.5-4 g/m ²	Συγκόλληση
Φύλλο αλουμινίου	7-9 μm	Φραγή οξυγόνου και φωτός
Συγκολλητικό	2.5-4 g/m ²	Συγκόλληση
PE	40-70 μm	Ερμητική σφράγιση

2.11 Γενικές Προϋποθέσεις-Κανονισμοί

Τα πολυστρωματικά υλικά, όπως όλα τα υλικά και αντικείμενα που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα, υπόκεινται στον κανονισμό (EC) No 1935/2004 για υλικά και αντικείμενα που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα. Οι βασικές διατάξεις του παρόντος νόμου είναι:

- Η γενική απαίτηση ασφάλειας ότι τα υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα «πρέπει να κατασκευάζονται σε συμμόρφωση με ορθή πρακτική κατασκευής, έτσι ώστε, υπό κανονικές ή προβλέψιμες συνθήκες χρήσης, να μην μεταφέρουν τα συστατικά τους σε τρόφιμα σε ποσότητες που θα μπορούσαν να θέσουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή να φέρουν अपαράδεκτη αλλαγή στη σύσταση του τροφίμου ή να επιφέρουν αλλοίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών αυτού» (άρθρο 3).
- Η ιχνηλασιμότητα των υλικών «...θα διασφαλίζεται σε όλα τα στάδια...».
- Πρόβλεψη ειδικών μέτρων για ομάδες υλικών ή ουσιών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους.
- Βασικοί κανόνες για ενεργά και ευφυή υλικά.
- Διαδικασίες για την έγκριση ουσιών, συμπεριλαμβανομένης της αξιολόγησης ασφάλειας από την Ευρωπαϊκή Ένωση Τροφίμων Αρχή Ασφάλειας (EFSA).
- Η αρχή μιας γραπτής Δήλωσης Συμμόρφωσης (DoC) που επιβεβαιώνει ότι τα υλικά, πράγματι, πληρούν όλους τους κανόνες

Ένα περαιτέρω μέτρο, ο κανονισμός (EC) No. 2023/2006 καθορίζει τους κανόνες για την ορθή παρασκευαστική πρακτική (GMP), για υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα. Αυτό στοχεύει να διευκρινίσει ποιες είναι οι «καλές πρακτικές παραγωγής» όπως αναφέρονται στο άρθρο 3 του κανονισμού-πλασίου, και ασχολείται μόνο με εκείνες τις πτυχές της GMP που σχετίζονται αυστηρά με συμμόρφωση με τα τρόφιμα. Καθορίζει γενικές απαιτήσεις για συστήματα διασφάλισης ποιότητας, ποιοτικό έλεγχο, συστήματα και δίνει ιδιαίτερη έμφαση στην τεκμηρίωση. Αυτή τη στιγμή έχει δύο παραρτήματα που δίνουν περισσότερες ειδικές απαιτήσεις GMP για μελάνια εκτύπωσης και για διαδικασίες ανακύκλωσης πλαστικών.

Νομοθεσία για τα πλαστικά

Από τα «συγκεκριμένα μέτρα» που έχουν υιοθετηθεί μέχρι στιγμής, αυτά για τα πλαστικά είναι τα πιο σημαντικά για τα πολυστρωματικά υλικά. Η Οδηγία για τα Πλαστικά, 2002/72/EK, και οι επακόλουθες τροποποιήσεις της, μαζί με

τις οδηγίες για το μονομερές χλωριούχου βινυλίου, τις δοκιμές μετανάστευσης και τους προσομοιωτές τροφίμων, αντικαταστάθηκαν από την 1η Μαΐου 2011 με νέο κανονισμό, τον κανονισμό (ΕΕ) No. 10/2011 της Επιτροπής για τα πλαστικά υλικά και είδη που προορίζονται να έρθουν σε επαφή με τρόφιμα. Κάποιες από τις κύριες διατάξεις περιγράφονται παρακάτω:

- Ορισμένες ουσίες υπόκεινται σε συγκεκριμένα όρια μετανάστευσης (SML) και δεν πρέπει να μεταφέρονται στο τρόφιμο ποσά που υπερβαίνουν αυτό το όριο.
- Η συνολική μεταφορά των συστατικών των πλαστικών στα τρόφιμα δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 10 mg/dm² – αυτή είναι το συνολικό όριο μετανάστευσης (OML).
- Κατά την εξέταση τέτοιων υλικών, ο κανονισμός επιτρέπει τη μοντελοποίηση μετανάστευσης και άλλες στρατηγικές για να αντικαταστήσει τις πραγματικές δοκιμές για ειδική μετανάστευση.
- Τα πλαστικά στρώματα που διαχωρίζονται από τα τρόφιμα με ένα λειτουργικό φράγμα μπορούν να κατασκευαστούν από μη καταχωρισμένα μονομερή και πρόσθετα υπό τον όρο ότι:
 - Δεν ταξινομούνται ως CMR (καρκινογόνα, μεταλλαξιογόνα ή τοξικά για την αναπαραγωγή).
 - Τηρείται το όριο του βινυλοχλωριδίου.
 - Δεν είναι σε νανομορφή.
 - Επιπλέον, μόνο για όλα τα πολυστρωματικά πλαστικά, η μετανάστευση μη καταχωρισμένων ουσιών να μην είναι ανιχνεύσιμη με όριο ανίχνευσης 0,01 mg/kg.

- Τα μελάνια, οι επικαλύψεις και οι κόλλες σε πλαστικά πολυστρωματικά στρώματα μπορεί να είναι κατασκευασμένα από μη καταχωρημένες ουσίες. Ωστόσο, εάν περιέχουν οποιεσδήποτε από τις καταχωρημένες ουσίες που υπόκεινται σε SML, οι προμηθευτές πρέπει να παρέχουν επαρκείς πληροφορίες σχετικά με αυτές για να μπορέσει ο κατασκευαστής του τελικού υλικού να διασφαλίσει τη συμμόρφωση.
- Τα πλαστικά σε πολυστρωματικά υλικά πολλαπλών υλικών πρέπει να συμμορφώνονται με τις απαιτήσεις σύνθεσης αλλά τα όρια μετανάστευσης δεν ισχύουν για αυτές τις δομές (εκτός από το όριο για το μονομερές χλωριούχου βινυλίου).
- Θα τίθεται στη διάθεση του πελάτη γραπτή δήλωση ότι το υλικό συμμορφώνεται με τους κανόνες. Τα δικαιολογητικά πρέπει να φυλάσσονται και να διατίθενται στις αρχές κατόπιν αιτήματος. Το περιεχόμενο αυτής της Δήλωσης Συμμόρφωσης (DoC) προσδιορίζεται με ορισμένες λεπτομέρειες στο Παράρτημα IV του Κανονισμού λειτουργίας.

Προβλέπεται ότι θα υπάρξει ένα επίσημο έγγραφο καθοδήγησης της ΕΕ για τον κανονισμό για τα πλαστικά, το οποίο θα βοηθήσει τη βιομηχανία και τις αρμόδιες αρχές να κατανοήσουν και να εφαρμόσουν αυτές τις διατάξεις. Θα έπρεπε περιλαμβάνει ορισμούς, επεξηγήσεις για τα άρθρα του κανονισμού, περισσότερες πληροφορίες για τη μετανάστευση καθεώς δοκιμών και, στο πλαίσιο του DoC, λεπτομέρειες σχετικά με τη ροή πληροφοριών στην αλυσίδα εφοδιασμού.

Άλλα μέτρα

Εκτός από ορισμένα μέτρα που αφορούν μεμονωμένα υλικά ή ουσίες, π.χ. Οδηγία 2007/42/EC σχετικά με το φιλμ αναγεννημένης κυτταρίνης και τον κανονισμό (EC) αριθ. 1895/2005 για τα εποξειδικά παράγωγα, υπάρχουν δύο περαιτέρω κανονισμοί που έχουν ιδιαίτερη σημασία για τις πολυστρωματικές συσκευασίες τροφίμων.

Ο κανονισμός (EC) αριθ. 282/2008 αφορά τα ανακυκλωμένα πλαστικά που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή υλικών και αντικειμένων που προορίζονται για επαφή με τρόφιμα. Όταν παράγονται με μηχανικές διαδικασίες ανακύκλωσης, θα πρέπει να λαμβάνονται από πλαστικά ποιότητας που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα που ανακυκλώνονται με διαδικασίες που έχουν εγκριθεί από την ΕΕ μετά από αξιολόγηση ασφάλειας που διενεργήθηκε από την EFSA. Αναφέρει επίσης ότι η διαχείριση της διαδικασίας ανακύκλωσης θα γίνεται από ένα κατάλληλο σύστημα διασφάλισης ποιότητας. Ο κανονισμός καθορίζει τους όρους υπό τους οποίους μια διαδικασία μπορεί να εξουσιοδοτηθεί και παρέχει Κοινοτικό Μητρώο εξουσιοδοτημένων διαδικασιών και για Μέλη

Κρατικού ελέγχου. Το DoC για ένα υλικό που περιέχει ανακυκλωμένα πλαστικά πρέπει να αναφέρει ότι κατασκευάστηκε από μια εξουσιοδοτημένη διαδικασία και τον σχετικό αριθμό Μητρώου. Η επισήμανση του ανακυκλωμένου πλαστικού αντικειμένου είναι εθελοντική. Έως ότου εγκριθεί ο πρώτος κατάλογος των εγκεκριμένων διαδικασιών ανακύκλωσης της ΕΕ, η εθνική νομοθεσία ισχύει. Αναμένεται ότι αυτό θα διαρκέσει μερικά ακόμη χρόνια. Σημειώνεται ότι, εάν το ανακυκλωμένο πλαστικό μπορεί να αποδειχθεί ότι χρησιμοποιείται πίσω από λειτουργικό φράγμα ή εάν έχει ληφθεί με χημική ανακύκλωση, ο παρών κανονισμός δεν εφαρμόζεται.

Ο κανονισμός (ΕC) αριθ. 450/2009 αφορά την ενεργή και έξυπνη συσκευασία σε επαφή με τρόφιμα. Δηλώνει ότι μόνο ουσίες που περιλαμβάνονται σε έναν «κοινοτικό κατάλογο» εγκεκριμένων ουσιών, χρησιμοποιούνται ως ενεργά ή έξυπνα συστατικά μιας τέτοιας συσκευασίας. Ωστόσο, υπάρχουν και εξαιρέσεις:

- Οι ουσίες που προορίζονται να απελευθερωθούν στα τρόφιμα υπόκεινται σε ειδικές διατάξεις που δίνονται στον Κανονισμό-πλαίσιο και στη νομοθεσία για τα τρόφιμα.
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ουσίες που διαχωρίζονται από το τρόφιμο με ένα λειτουργικό φράγμα. Όπως και στον κανονισμό για τα πλαστικά, ουσίες που ταξινομούνται ως CMR ή σε νανομορφή εξαιρούνται.

Για ουσίες που έχουν εγκριθεί για υλικά που έρχονται σε επαφή με τρόφιμα και είναι οι δραστικές ή ευφυείς ουσίες απαιτείται να είναι «κατάλληλες και αποτελεσματικές για τον προβλεπόμενο σκοπό χρήσης». Όταν το ενεργό ή ευφύες προϊόν μπορεί να θεωρηθεί λανθασμένα ως συστατικό τροφίμου (π.χ. φακελάκι που περιέχει σκόνη), η επισήμανση απαιτείται να δίνει επαρκή προειδοποίηση στον καταναλωτή.

3. Μέθοδοι Ανακύκλωσης

Γενικά, μπορούμε να πούμε ότι υπάρχουν δύο τρόποι ανακύκλωσης συσκευασίας πολλαπλών στρώσεων: η πρώτη επιλογή είναι να διαχωριστούν τα διάφορα συστατικά και να διατεθούν για ανακύκλωση σε χωριστά ρεύματα ανακύκλωσης, η δεύτερη επιλογή είναι η επεξεργασία των συστατικών [3].

3.1. Διαχωρισμός στρωμάτων πολυστρωματικών συσκευασιών

Αυτή η ενότητα είναι αφιερωμένη σε μεθόδους που επιτρέπουν τον διαχωρισμό των διαφορετικών συστατικών σε μια πολυστρωματική συσκευασία. Γίνεται διάκριση μεταξύ μεθόδων στις οποίες τα πολυμερή-στόχοι ανακυκλώνονται με διάλυση και επανακαταβύθιση, και εκείνων που πραγματοποιούν διαχωρισμό των διαφορετικών στρωμάτων με αποκόλληση [8].

3.1.1. Ανακύκλωση Πολυμερούς με Επιλεκτική Διάλυση-Επανακαταβύθιση

Το 1995, πραγματοποιήθηκε η απομάκρυνση πολυολεφινών από σύνθετες συσκευασίες που περιέχουν ένα ή περισσότερα συνθετικά πολυμερή καθώς και μέταλλα ή φυσικά πολυμερή. Ως διαλύτες μπορούν να χρησιμοποιηθούν κυκλοαλκάνια, η-αλκάνια ή ισο-αλκάνια, και μίγματα αυτών. Με αυτόν τον τρόπο, παράγεται μια διασπορά που αποτελείται από το κατακρημνισμένο πολυμερές, μια υδατική φάση και μια οργανική φάση. Η καθίζηση της πολυολεφίνης είναι σχεδόν ποσοτική και το μέγεθος των σωματιδίων της πολυολεφίνης μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ 0,01 και 8,00mm, με τα σωματίδια να έχουν πολύ λεία επιφάνεια. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα είναι ότι ο αριθμός των βημάτων πλύσης, καθώς και το κόστος και η δαπάνη χρόνου μπορούν να μειωθούν με αυτήν τη μέθοδο [33].

Το 2001, μια μέθοδος εισήχθη για την επεξεργασία απορριμμάτων που περιέχουν πολυμερή, για την ανακύκλωση συσκευασιών [34] [35]. Στην περίπτωση της ανακύκλωσης συσκευασιών, η μέθοδος στοχεύει στην ανάκτηση PE, του πολυμερούς συστατικού που έχει τη μεγαλύτερη δυνατότητα προστιθέμενης αξίας, λόγω του μεγάλου κλάσματος μάζας του. Το PE μπορεί να ανακτηθεί σε ποιότητα παρόμοια με αυτή του αρχικού υλικού, ενώ τα αδιάλυτα συστατικά παραμένουν ως υπόλειμμα μικρής αξίας. Οι διαλύτες που εφαρμόζονται δεν ταξινομούνται ως επικίνδυνα υλικά και επομένως δεν απαιτούν ειδική σήμανση. Επιπλέον, επιτυγχάνεται καλύτερη ανάκτηση του διαλύτη. Το 2017, ανακοινώθηκε ότι η μέθοδος επρόκειτο να υλοποιηθεί σε πιλοτική κλίμακα στην Ινδονησία για την ανακύκλωση απορριμμάτων [3]. Εκτός από την ανακύκλωση συσκευασιών, αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται επίσης στα απόβλητα ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού, οχημάτων στο τέλος του κύκλου ζωής τους και δομικών υλικών [3] [36] [37] [38].

Στη βιβλιογραφία, μπορούν να βρεθούν αρκετά ακόμη διπλώματα ευρεσιτεχνίας που περιγράφουν τη μέθοδο διάλυσης-επανακαταβύθισης για ανάμειξη απορριμμάτων συσκευασίας μετά την κατανάλωση, παρόλο που η πολυστρωματική συσκευασία δεν αναφέρεται άμεσα [39] [40] [41].

3.1.2. Αποκόλληση Πολυστρωματικών Συσκευασιών

Ο μηχανισμός της πολυστρωματικής αποκόλλησης μπορεί να προκληθεί φυσικά με τη διάλυση μακρομορίων και μηχανικά ή χημικά από την αποσύνθεση μιας ενδιάμεσης στιβάδας ή από αντιδράσεις στη διεπιφάνεια[3].

Στη βιβλιογραφία, παρουσιάζονται διάφορες μέθοδοι φυσικής αποκόλλησης με διάλυση ενδιάμεσων στρωμάτων. Το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας TetraPak του 1996 περιέγραψε μια πολυστρωματική συσκευασία που περιλαμβάνει PVOH ή άλλα υδατοδιαλυτά στρώματα θερμοπλαστικής ρητίνης τοποθετημένα και στις δύο πλευρές ενός στρώματος υλικού βάσης από χαρτόνι, και άλλα στρώματα θερμοπλαστικής συνθετικής ρητίνης ελασματοποιημένα σε αυτό. Ένα στρώμα φύλλου αλουμινίου μπορεί επίσης να περιέχεται πάνω από ένα στρώμα συγκολλητικής ρητίνης πολυολεφίνης. Το πλεονέκτημα αυτής της σύνθεσης είναι ότι, σε ζεστό νερό, η πολυβινυλική αλκοόλη ή άλλη υδατοδιαλυτή, θερμοπλαστική ρητίνη διαλύεται αμέσως και στις δύο πλευρές του στρώματος υλικού βάσης από χαρτόνι. Έτσι, μπορεί να επιτευχθεί γρήγορος διαχωρισμός των συστατικών και χαμηλή περιεκτικότητα σε ίνες στις ρητίνες [28].

Το 2004, ο Mukhopadhyay εισήγαγε μια μέθοδο στην οποία τα συστατικά μιας συσκευασίας από αλουμίνιο-πλαστικό, μπορούσαν να ανακτηθούν με αποκόλληση που προκλήθηκε από 50-70% νιτρικό οξύ. Με αυτήν την επεξεργασία, δεν επηρεάστηκε ούτε το αλουμίνιο ούτε το πλαστικό συστατικό, αλλά η κόλλα συνδετικού διαλύθηκε. Τα αποκολλημένα συστατικά διαχωρίστηκαν με το ειδικό τους βάρος σε μια σειρά από λουτρά. Ο χρόνος που απαιτείται για τη διαδικασία αποκόλλησης εξαρτάται από το μέγεθος των θραυσμάτων του φιλμ και τη συγκέντρωση του νιτρικού οξέος. Οι λωρίδες πλάτους 0,25cm και μήκους κατά προτίμηση λιγότερο από ένα μέτρο χρειάζονται περίπου τέσσερις έως επτά ώρες για να αποκολληθεί πλήρως η δομή. Σε αντίθεση με το υδροχλωρικό οξύ και το θειικό οξύ, το νιτρικό οξύ δεν διαλύει το αλουμίνιο, επειδή σχηματίζεται ένα στρώμα Al_2O_3 [29].

Το 2016 εισήχθη μια μέθοδος, που ασχολήθηκε με μια πολυστρωματική συσκευασία που αποτελείται από PET και PE. Σε αυτήν, θειικό οξύ με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 68 έως 98% χρησιμοποιήθηκε για

την αποικοδόμηση του συστατικού PET. Η μεμβράνη PE δεν επηρεάστηκε και μπορούσε να επαναχρησιμοποιηθεί μετά από πολλά βήματα πλύσης. Δεδομένου ότι δεν δόθηκαν πληροφορίες σχετικά με τη χρήση των προϊόντων αποσύνθεσης του PET, πιθανώς δεν είναι δυνατή η επαναχρησιμοποίηση [30].

Το 2011, προτάθηκε η ανάκτηση αλουμινίου από πολυστρωματικές δομές συσκευασίας πλαστικού-αλουμινίου με αποσύνθεση των πολυμερικών συστατικών σε μια διαδικασία υπο-και υπερκρίσιμου νερού. Σε σύγκριση με τις πολυολεφίνες, τα πολυμερή πολυμερισμού συμπύκνωσης όπως το PET ή το PA μπορούν να αποπολυμεριστούν στα μονομερή τους σχετικά εύκολα σε υποκρίσιμες συνθήκες. Αυτή η μέθοδος αφήνει καθαρό αλουμίνιο [45].

Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί υπερκρίσιμη αιθανόλη για την ανακύκλωση PET και αλουμινίου από πολυστρωματικές συσκευασίες τροφίμων. Υπάρχει μια σύντομη μελέτη σχετικά με τη διαδικασία διαχωρισμού με τη διάλυση σύνθετων υλικών PE-αλουμινίου (PE-Al) σε μια σειρά οργανικών διαλυτών με συνδυασμό χρόνου και θερμοκρασίας [46].

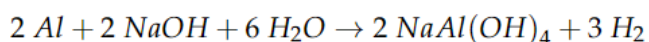
Απόβλητα φυτικά έλαια για το διαχωρισμό αλουμινίου και πολυαιθυλενίου έχουν χρησιμοποιηθεί από την Tetra Pak. Ο κύριος σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν να παράγουν προϊόντα με χαμηλό κόστος καταναλώνοντας λιγότερη ενέργεια και πρώτες ύλες [47].

Ενώ, σε διάφορα δείγματα πολυστρωματικού φύλλου συσκευασίας, όπως: συσκευασία για σοκολάτα, πατατάκια, φάρμακα και καφέ, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες οργανικές ενώσεις όπως: οξικό οξύ, ακετόνη, διμεθυλοφορμαμίδιο, αιθανόλη, οξικός αιθυλεστέρας και τολουόλιο, με στόχο την αποκόλληση στρωμάτων [50].

Άλλη μέθοδος για τη χημική αποκόλληση των δομών συσκευασίας πολλαπλών στρώσεων είναι με ενζυματική αποσύνθεση ενός ενδιάμεσου στρώματος βιολογικής βάσης. Παρήχθησαν πολυστρωματικές μεμβράνες που αποτελούνταν από μεμβράνες PE και PET με ένα ενδιάμεσο στρώμα φραγμού που βασίζεται σε απομόνωση πρωτεϊνικού υπερσυμπυκνώματος ορού γάλακτος που επιτυγχάνει επίσης πολύτιμες ιδιότητες φραγμού κατάλληλες για συσκευασία τροποποιημένης ατμόσφαιρας [32], [33]. Οι πρωτεΐνες ορού γάλακτος μπορούν να αποικοδομηθούν με ενζυματική υδρόλυση. Λόγω αυτής της βιοχημικής επεξεργασίας, το στρώμα επικάλυψης μπορεί να ξεπλυθεί από το στρώμα πλαστικού υποστρώματος. Το πλύσιμο των δειγμάτων με βάση το PET-whey και το PET-whey-PE ήταν αποτελεσματικό όταν πραγματοποιήθηκε με ένα ενζυματικό απορρυπαντικό που περιέχει ένζυμα πρωτεάσης. Διαφορετικοί τύποι εμπορικών ενζυματικών

απορρυπαντικών παρουσίασαν θετικά αποτελέσματα στην αφαίρεση της πρωτεϊνικής στιβάδας από το υπόστρωμα PET και από τις μεμβράνες σάντουιτς, επιτυγχάνοντας αποκόλληση από τις μεμβράνες PET και PE. Αυτό επέτρεψε τον περαιτέρω διαχωρισμό των διαφορετικών πολυμερών μεμβρανών με διαχωρισμό πυκνότητας. Οι μηχανικές ιδιότητες του πλαστικού υποστρώματος, όπως η τάση και η επιμήκυνση κατά τη θραύση, αξιολογήθηκαν με δοκιμή εφελκυσμού σε φιλμ πριν και μετά τον καθαρισμό. Ως εκ τούτου, δεν παρατηρήθηκε σημαντική επίδραση από το πλύσιμο με ενζυμικά απορρυπαντικά [49].

Άλλη μια μέθοδος που αναπτύχθηκε για την ανακύκλωση πολυστρωματικών συσκευασιών που περιέχουν μεμβράνες αλουμινίου, είναι ο διαχωρισμός των συστατικών με επιλεκτική διάλυση του ενδιάμεσου στρώματος αλουμινίου. Το αλουμίνιο μπορεί να αντιδράσει με ένα υδατικό αλκαλικό διάλυμα ή διάλυμα οξέος για να διαλυθεί σε μια φάση υδατικού διαλύματος. Γενικά, ο ρυθμός αντίδρασης του αλουμινίου με ένα αλκάλιο είναι υψηλότερος από αυτόν του αλουμινίου με ένα οξύ. Ο ρυθμός αντίδρασης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και τη θερμοκρασία του υδατικού διαλύματος αλκαλίου ή οξέος και από τον ρυθμό διάχυσης που προκαλείται από την ανάδευση. Μια εξίσωση αντίδρασης του υδατικού αλκαλικού διαλύματος, η οποία δίνεται ως παράδειγμα από το υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) και το αλουμίνιο, έχει ως εξής [51]:

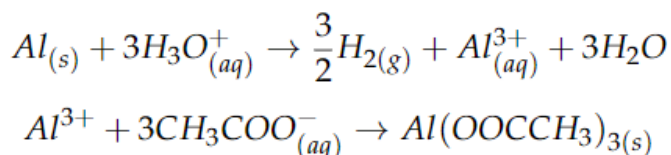


Με άλλα λόγια, το αλουμίνιο διαλύεται σε κατάσταση αργιλικού νατρίου στο υδατικό διάλυμα και ως αποτέλεσμα της αντίδρασης δημιουργείται αέριο υδρογόνο. Το διαλυτό αργιλικό νάτριο μπορεί να καταβυθιστεί ως δυσδιάλυτο υδροξείδιο του αργιλίου. Σύμφωνα με τη διαδικασία Bayer, το υδροξείδιο του αργιλίου μπορεί να μετατραπεί σε Al_2O_3 και στη συνέχεια να αναχθεί σε στοιχειακό αλουμίνιο.

Μια άλλη μέθοδος πρόκλησης αποκόλλησης πολυστρωματικών συσκευασιών, μπορεί να είναι με μια χημική αντίδραση στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο στρωμάτων. Αρκετές δημοσιεύσεις περιγράφουν τον διαχωρισμό πολυστρωματικών συσκευασιών πολυμερούς-αλουμινίου με τη χρήση οξέων.

Η αποκόλληση μιας μεμβράνης PE-Al μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω λιπαρών οξέων. Σε αυτή την περίπτωση, μόρια οξέος και νερού διαχέονται μέσω του στρώματος LDPE στη διεπιφάνεια. Η προσκόλληση στη διεπιφάνεια οφείλεται κυρίως από ιοντικούς δεσμούς, δεσμούς υδρογόνου και δυνάμεις Van der Waals μεταξύ οξειδίου του αργιλίου και ομάδων του συγκολλητικού πολυμερούς που περιέχουν

οξυγόνο όπως αλκοόλες, κετόνες, αλδεΐδες ή καρβοξυλικό οξύ στην επιφάνεια του πολυμερούς. Έτσι, η πρόσφυση μεταξύ του φύλλου Al και του LDPE οφειλόταν κυρίως στους ιοντικούς δεσμούς και τους δεσμούς υδρογόνου και στις δυνάμεις Van der Waals μεταξύ των οξειδωμένων ειδών τους. Δεδομένου ότι το στρώμα οξειδίου του αργιλίου μπορεί να διαλυθεί σε pH=4, το στοιχειώδες αλουμίνιο αφήνεται ανοιχτό και μπορεί να αντιδράσει με το υδατικό οξύ υπό τον σχηματισμό υδρογόνου και οξικού αργιλίου [52].



Η ρόφηση των οξέων στην επιφάνεια του πολυμερούς και του αλουμινίου μπορεί να προκαλέσει αποκόλληση μειώνοντας την πρόσφυση μεταξύ των στρωμάτων.

Η ρόφηση και η διαλυτότητα στο πολυμερές επηρεάστηκαν από τον βαθμός ακορεστότητας των λιπαρών οξέων. Δεδομένου ότι η ρόφηση αυξάνεται με την ποσότητα των διπλών δεσμών, αλλά ο ρυθμός διάχυσης μειώνεται με την αύξηση του αριθμού των διπλών δεσμών λόγω της αυξανόμενης ακαμψίας. Ωστόσο, αυτός ο μηχανισμός αποκόλλησης απαιτεί μεγάλους χρόνους αντίδρασης και έχει χαμηλή απόδοση διαχωρισμού, γι' αυτό πρέπει να ληφθούν περαιτέρω μέτρα για εφαρμογές ανακύκλωσης [35].

Οι μέθοδοι που παρέχουν τα αποκολλημένα πολυστρωματικά συστατικά έχουν κοινό ότι διαφορετικά υλικά πρέπει να διαχωριστούν το ένα από το άλλο για να ανακυκλωθούν σε ρεύματα ενός υλικού. Αυτό μπορεί εύκολα να πραγματοποιηθεί με ηλεκτροστατικό διαχωρισμό εάν ένα συστατικό είναι αλουμίνιο και το δεύτερο είναι πολυμερές. Ο διαχωρισμός των διαφορετικών συστατικών αποδεικνύεται μάλλον δύσκολος εάν υπάρχει μίγμα πολυμερούς/πολυμερούς. Η συμβατική τεχνική διαχωρισμού NIR, είναι δύσκολη για τα αποκολλημένα συστατικά, αφού τα αποκολλημένα στρώματα μπορεί να είναι πολύ λεπτά (τα στρώματα σε συσκευασία πολλαπλών στρώσεων έχουν συχνά πάχος 5 έως 30μm) και συχνά κόβονται σε μικρά κομμάτια για να καταστούν τα ενδιάμεσα στρώματα και οι διεπαφές προσβάσιμες για επεξεργασία αποκόλλησης. Ο διαχωρισμός κατά πυκνότητα αποδεικνύεται επίσης δύσκολος. Χρησιμοποιώντας την τεχνική float-sink, τα κομμάτια μπορεί να διαχωριστούν ανεπιθύμητα. Για παράδειγμα, εάν προσαρτηθούν φυσαλίδες αέρα σε μια επιφάνεια του στρώματος PET με πυκνότητα 1,38 g/cm³ ή εάν το στρώμα PET είναι

τοποθετημένο σε πλήθος μεμβρανών PP ή PE ($\delta = 0,9-0,97 \text{ g/cm}^3$), θα επιπλέει στο νερό. Εάν ένα πολυολεφινικό στρώμα τοποθετηθεί κάτω από ένα πλήθος στρωμάτων PET, θα βυθιστεί στο νερό. Αυτά τα λάθη μπορούν να μειωθούν με την προσθήκη επιφανειοδραστικής ουσίας ή με την επανάληψη της διαδικασίας διαχωρισμού χρησιμοποιώντας τις διαφορές ειδικού βάρους [3].

4. Νέες τάσεις

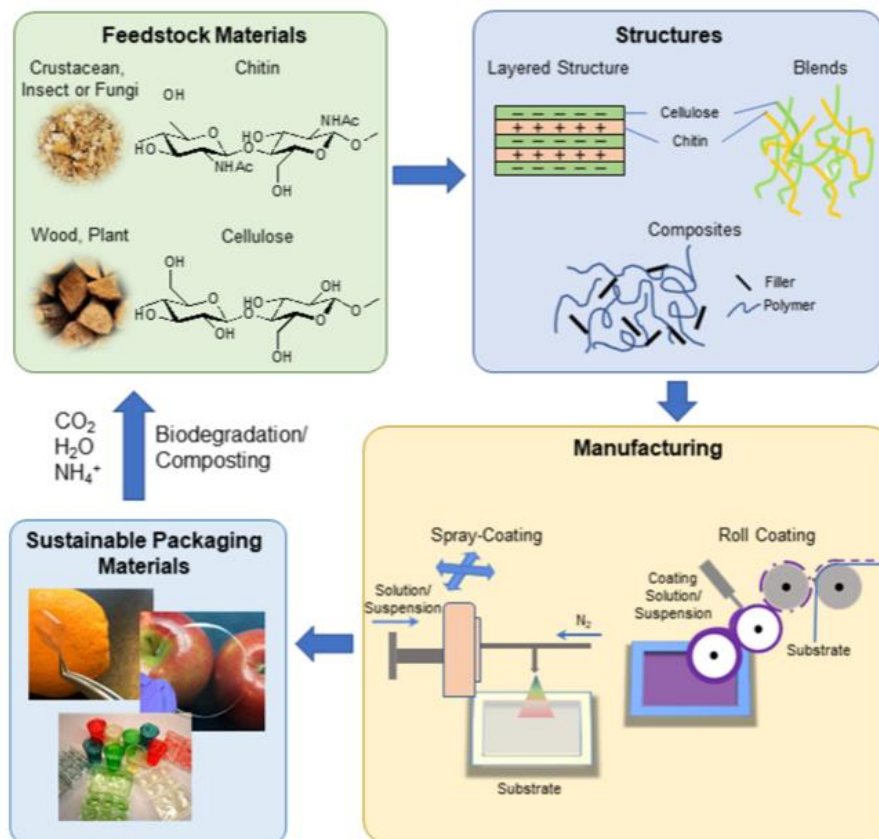
4.1 Βιοδιασπώμενα πολυστρωματικά φιλμ

Η ανάπτυξη βιοαποδομήσιμων υλικών συσκευασίας έχει τραβήξει την προσοχή παγκοσμίως για την ελαχιστοποίηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των παραδοσιακών πλαστικών με βάση το πετρέλαιο. Ωστόσο, είναι δύσκολο να αποκτηθούν υλικά βιολογικής βάσης με κατάλληλες ιδιότητες για εφαρμογές συσκευασίας. Τα φιλμ που παράγονται από ένα μόνο βιοπολυμερές συχνά στερούνται κάποιες σημαντικές ιδιότητες. Μια εναλλακτική λύση για να ξεπεραστεί αυτός ο περιορισμός είναι η πολυστρωματική διάταξη. Σύμφωνα με αυτήν την τεχνολογία, δύο ή περισσότερα υλικά με συγκεκριμένες και συμπληρωματικές ιδιότητες συνδυάζονται σε μια δομή μονής στρώσης, βελτιώνοντας έτσι την απόδοση των πλαστικών βιο-πολυμερών. Οι περισσότερες από τις μελέτες ανέφεραν ότι τέτοιες μεμβράνες είχαν ως αποτέλεσμα αυξημένη μηχανική απόδοση και μειωμένη διαπερατότητα από νερό, οξυγόνο και διοξείδιο του άνθρακα. Αυτή η προσέγγιση επιτρέπει την προσθήκη ενώσεων που οδηγούν σε αντιοξειδωτική ή αντιβακτηριακή δράση [53].

Ωστόσο, είναι ευρέως γνωστό ότι οι μεμβράνες που παράγονται από ένα μόνο βιοπολυμερές σπάνια έχουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι των συνθετικών μεμβρανών, περιορίζοντας τις εφαρμογές τους [20]. Για παράδειγμα, οι μεμβράνες με βάση το άμυλο και οι μεμβράνες με βάση τη ζελατίνη παρουσιάζουν γενικά υψηλή υδροφιλία και διαπερατότητα στο νερό [21]. Ως εκ τούτου, προτάθηκαν ορισμένες εναλλακτικές λύσεις για την υπέρβαση αυτών των περιορισμών.

Η κυτταρίνη, η χιτίνη/χιτοζάνη και οι συνδυασμοί τους είναι ευέλικτα υλικά συσκευασίας με βιολογική βάση λόγω της ποικιλίας τους σε βιολογικές ιδιότητες (βιοσυμβατότητα, βιοαποδομησιμότητα, αντιμικροβιακές ιδιότητες, αντιοξειδωτική δράση, μη τοξικότητα και λιγότερο ανοσογονικές σε σύγκριση με τις πρωτεΐνες), ανώτερες φυσικές ιδιότητες (υψηλή επιφάνεια, καλές ιδιότητες φραγμού και μηχανικές ιδιότητες) και μπορούν να συναρμολογηθούν σε διαφορετικές μορφές και σχήματα (σκόνες, ίνες, μεμβράνες, χάντρες, σφουγγάρια, πηκτώματα και διαλύματα). Μπορούν να είναι είτε χρησιμοποιούνται σε μεμβράνες συσκευασίας είτε ως πληρωτικά για τη βελτίωση των ιδιοτήτων άλλων πολυμερών με βιολογική βάση. Μέθοδοι όπως η

προετοιμασία των σύνθετων υλικών, η πολυστρωματική επίστρωση και ο έλεγχος ευθυγράμμισης χρησιμοποιούνται για την περαιτέρω βελτίωση του φραγμού, των μηχανικών ιδιοτήτων τους και βελτιώνουν την ευαισθησία τους στην υγρασία [17].



Εικόνα 9 Κύκλος ζωής συσκευασιών από χιτίνη και κυτταρίνη [17]

Επίστρώσεις βιοπολυμερούς με ιδιότητες υψηλού φραγμού οξυγόνου μπορούν να συνδυαστούν με ένα υδρόφοβο στρώμα επικάλυψης για να δώσει τις απαιτούμενες ιδιότητες φραγμού υδρατμών. Το παρακάτω σχήμα, παρουσιάζει μια τυπική σχηματική δομή μιας πολυστρωματικής επίστρωσης, όπου το πρόσθετο λειτουργικό στρώμα μπορεί να παρέχει ορισμένες ιδιότητες, όπως αντιμικροβιακή ικανότητα ή δυνατότητα εκτύπωσης[17]

Λειτουργικό Στρώμα (functional layer)
Φραγή Υγρασίας (Water vapor barrier)
Φραγή Αερίων/ οσμηρών πτητικών συστατικών (Gas barrier/Grease barrier)
Υπόστρωμα (substrate)
Στρώμα εκτύπωσης (printing layer)

Εικόνα 10 Τυπική σχηματική δομή μιας πολυστρωματικής επίστρωσης

Δεδομένου ότι η βιοδιασπασιμότητα είναι μια επιλογή στο τέλος του κύκλου ζωής, πρέπει να διευκρινιστεί το περιβάλλον απόρριψης, όπως οι συνθήκες κομποστοποίησης, εδαφολογικό περιβάλλον, θαλάσσιο περιβάλλον ή αναερόβιες συνθήκες. Υπάρχουν πολλά δημοσιευμένα

πρότυπα για τη βιοαποδομησιμότητα όπως φαίνεται στον Πίνακα 2. Μεταξύ αυτών των περιβαλλοντικών συνθηκών, το έδαφος και το λίπασμα λαμβάνονται κυρίως υπόψη λόγω της υψηλής μικροβιακής τους ποικιλότητας. Στη βιοαποικοδόμηση, πολλαπλοί παράγοντες μπορούν να επηρεάσουν την ταχύτητα της αποσύνθεσης των πολυμερών. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες: έκθεση ή περιβαλλοντικές συνθήκες (υγρασία, pH και θερμοκρασία και χαρακτηριστικά ενζύμων) και χαρακτηριστικά πολυμερούς (μοριακό βάρος, σχήμα, μέγεθος, πρόσθετα και βιοεπιφανειοδραστικά) [56].

Πίνακας 15 Πρότυπα Βιοδιασπασιμότητας [57].

Standard	Description	Disposal condition
ASTM D5338	Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials under controlled composting conditions	Compost
ASTM D6400	Standard specification for compostable plastics	Compost
ISO 14855-2:2018	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials under controlled composting conditions—method by analysis of evolved carbon dioxide—part 2: gravimetric measurement of carbon dioxide evolved in a laboratory-scale test	Compost
ISO 20200:2015	Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test	Compost
EN 13432:2000	Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation. Test scheme and evaluation criteria for the final acceptance of packaging	Compost
ASTM D6002-96	Standard guide for assessing the compostability of environmentally degradable plastics	Compost
ISO 17088:2012	Specifications for compostable plastics	Compost
ASTM D5988	Standard test method for determining aerobic biodegradation in soil of plastic materials or residual plastic materials after composting	Soil
ISO 17556:2019	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in soil by measuring the oxygen demand in a respirometer or the amount of carbon dioxide evolved	Soil
ISO 9439	Evaluation of ultimate aerobic biodegradability of organic compounds in an aqueous medium—carbon dioxide evolution test	Aqueous condition
ISO 14852	Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium—method by analysis of evolved carbon dioxide	Aqueous condition
ASTM D6691-17	Standard test method for determining aerobic biodegradation of plastic materials in the marine environment by a defined microbial consortium or natural seawater inoculum	Marine
ASTM D6692-01	Standard test method for determining the biodegradability of radiolabeled polymeric plastic materials in seawater	Marine
ISO 18830:2016	Determination of aerobic biodegradation of non-floating plastic materials in a seawater/sandy sediment interface—method by measuring the oxygen demand in a closed respirometer	Marine
ASTM D7081-05	Standard specification for non-floating biodegradable plastics in the marine environment	Marine
ISO 15314:2018	Methods for marine exposure containing three methods for the exposure of plastics in a marine environment	Marine
ASTM D7081-05	Standard specification for non-floating biodegradable plastics in the marine	Marine
ISO 16221:2001	Water quality—guidance for determination of biodegradability in the marine environment	Marine

Μια εναλλακτική είναι η τροποποίηση των φυσικών βιοπολυμερών για τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Για παράδειγμα, λαμβάνοντας υπόψη το άμυλο, έχουν χρησιμοποιηθεί διαφορετικές τεχνικές τροποποίησης, όπως οζονισμός, υπέρηχοι, παλμικά ηλεκτρικά πεδία, μικροκύματα, θερμοκρασία ξηρής θέρμανσης για τη βελτίωση της ικανότητας επεξεργασίας, των μηχανικών ή/και ιδιοτήτων φραγμού. Ωστόσο, παρόλο που προέκυψαν ενδιαφέροντα αποτελέσματα και ορισμένες ιδιότητες βελτιώθηκαν, όπως οι μηχανικές, άλλες ιδιότητες μειώθηκαν όπως αυτές του φραγμού [58], [59].

Οι μεμβράνες με βάση τη χιτοζάνη έχουν αποδειχθεί ότι αποτελούν πολύ καλά εμπόδια στη διείσδυση αερίων, όπως το οξυγόνο [60]. Έτσι, η χιτοζάνη έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε εφαρμογές συντήρησης και

συσκευασίας τροφίμων [61]. Ωστόσο, η χιτοζάνη παρουσιάζει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και σε διάφορους οργανικούς διαλύτες, γεγονός που μειώνει την ευρύτερη εφαρμογή αυτών των βιοπολυμερών. Ως εκ τούτου, προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες και η λειτουργικότητα του φιλμ με βάση την χιτοζάνη ως υλικό συσκευασίας τροφίμων, η ενσωμάτωση ναοπληρωτικών, όπως ναοϊνών κυτταρίνης, ναοσωματιδίων αργύρου και ναο-πυριτίου, και η ανάμειξη της χιτοζάνης με άλλα πολυμερή είναι παραδείγματα προσεγγίσεων που έχουν έχει μελετηθεί [62], [63]. Η χιτοζάνη μπορεί να αναμιχθεί με διάφορα βιοαποδομήσιμα πολυμερή, συμπεριλαμβανομένων πολυσακχαριτών και πρωτεϊνών. Γενικά, οι μεμβράνες που παρασκευάζονται με μίγματα χιτοζάνης και πολυσακχαριτών παρουσιάζουν πλεονεκτήματα σε σύγκριση με μεμβράνες που παράγονται από μείγματα πρωτεϊνών και λιπιδίων [64]. Ο συνδυασμός με χιτοζάνη επιτρέπει τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων φραγμού του νερού των μεμβρανών με βάση το άμυλο [65]. Σε μεμβράνες αναμεμιγμένες με άμυλο καλαμποκιού-χιτοζάνη, παρατηρείται αύξηση της αντοχής σε εφελκυσμό και επιμήκυνση κατά τη θραύση, εμφανίζεται μείωση στο μέτρο του Young και στη διαπερατότητα υδρατμών σε σύγκριση με το σκέτο άμυλο [66].

Γενικά, οι μεμβράνες με βάση τις πρωτεΐνες έχουν καλύτερες ιδιότητες φραγμού αερίων και μηχανικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις μεμβράνες πολυσακχαρίτη. Όταν η ζελατίνη αναμιγνύεται με χιτοζάνη, οι προκύπτουσες μεμβράνες μίγματος ζελατίνης-χιτοζάνης εμφανίζουν βελτιωμένο φράγμα υγρασίας και υψηλότερη αντοχή εφελκυσμού από τις αντίστοιχες μονοστοιβάδες. Το μείγμα ζελατίνης και χιτοζάνης παρουσιάζει καλή συμβατότητα, όπως επιβεβαιώνεται από τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου [63].

Η καρβοξυμεθυλική χιτοζάνη (CMCS)/καρβοξυμεθυλοκυτταρίνη νάτριο (CMC) + πολυγαλακτικό οξύ (PLA) ναοσωματίδια οξειδίου ψευδαργύρου (ZnO) (CMCS/CMC + PLA/ZnO NPs) επικαλυμμένο χαρτόνι πολλαπλών στρώσεων ετοιμάστηκε για να διερευνηθεί η πιθανή χρήση του σε εφαρμογές συσκευασιών τροφίμων. Η πολυστρωματική επίστρωση CMCS/CMC + PLA μείωσε τον ρυθμό μετάδοσης οξυγόνου κατά 99% και διπλασίασε τις ιδιότητες φραγμού υδρατμών σε σύγκριση με ένα μόνο στρώμα επικάλυψης PLA σε περιβάλλον 23 °C/50 RH [67].

Πολυστρωματικά φιλμ που περιέχουν χιτοζάνη και πολυβινυλική αλκοόλη παρασκευάστηκαν με τεχνολογία συναρμολόγησης Layer-by-Layer με την προσθήκη φερουλικού οξέος ως παράγοντα διασύνδεσης. Έδειξαν βελτιωμένες επιδόσεις όσον αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό,

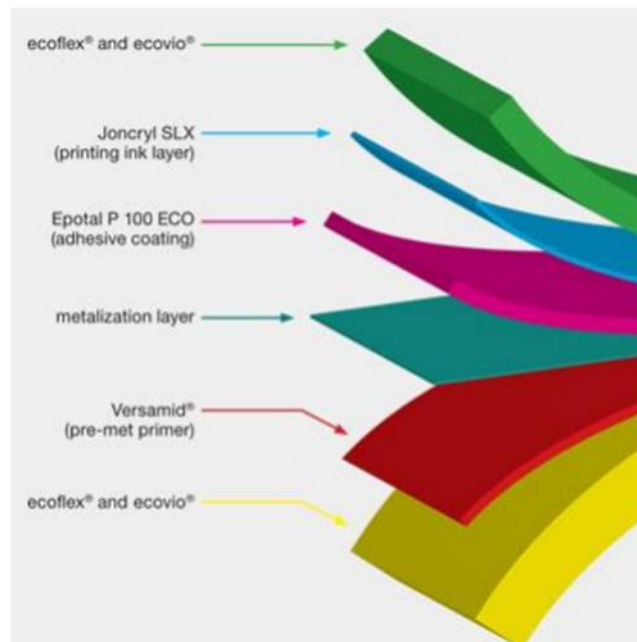
την αντοχή στο νερό και την αντιοξειδωτική δράση. Η προσθήκη του Cu₂O@NCs βελτίωσε περαιτέρω την αντοχή σε εφελκυσμό, την αντοχή στο νερό και τις αντιβακτηριδιακές δραστηριότητες των μεμβρανών λόγω των καλά διασκορπισμένων νανοσωματίδιων στη μήτρα [32].

Ο πολυ(φουρανοικός 2,5-αιθυλενεστέρας) PEF εμφανίζεται σήμερα ως ένα νέο πολλά υποσχόμενο βιοπολυμερές χάρη στο καλό φράγμα αερίων και τις μηχανικές του ιδιότητες. Ο συνδυασμός του με άλλα πολυμερή έχει επομένως μεγάλο ενδιαφέρον και για πρώτη φορά χρησιμοποιείται η διαδικασία συνεξώθησης φιλμ για τη δημιουργία μεμβρανών πολλαπλών στρώσεων PLA-PEF και PET-PEF. Τα κύρια αποτελέσματά μας επιβεβαίωσαν το καλό φράγμα αερίου καθώς και τις μηχανικές ιδιότητες του άμορφου PEF [69].

Πολλές είναι οι καινοτομίες που αφορούν τις πολυστρωματικές συσκευασίες. Η Dupont (2010) δημιούργησε συσκευασίες που μπορούν να κομποστοποιηθούν (Εικόνα 10), χρησιμοποιώντας πολυλακτικό οξύ – poly lactic acid (PLA). Η BASF (n.d.), ανέπτυξε ένα πολυστρωματικό φιλμ (Εικόνα 11) που επίσης κομποστοποιείται. Αποτελείται από έξι στρώματα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συσκευασία διάφορων σνακ. Ακόμη νέα πολυστρωματικά διάφανα φιλμ με ενισχυμένες φυσικές ιδιότητες έχουν δημιουργηθεί για την κάλυψη πλαστικών δοχείων που περιέχουν τρόφιμα και δέχονται υψηλής πίεσης παστερίωση (Εικόνα 12) για να μην σχίζονται εύκολα και να παρέχουν υψηλή ασφάλεια στο προϊόν κατά τη διάρκεια διακίνησης και αποθήκευσης. Σε μία άλλη περίπτωση το συρρικνωμένο πλαστικό φιλμ τριών στρωμάτων το οποίο χρησιμοποιούνταν για τη δευτερογενή συσκευασία εξάδας νερού αντικαταστάθηκε από φιλμ πέντε στρωμάτων αποτελούμενων από LDPE, LLDPE και HDPE πιο λεπτό κατά 20% και πιο φθινό με τα ίδια όμως μηχανικά αλλά και αισθητικά χαρακτηριστικά [10].



Εικόνα 11 Κομποστοποιήσιμη συσκευασία σνακ [10].



Εικόνα 12 Πολυστρωματικό υλικό για συσκευασία σνακ [10]



Εικόνα 13 Πολυστρωματικό Φιλμ για κλείσιμο πλαστικής συσκευασίας υψηλής παστερίωσης [10]

4.2 Τάση προς την αποφυγή της συμβατικής πολυστρωματικής συσκευασίας

Το τελευταίο διάστημα, παρατηρείται μια αντίθετη τάση προς την ευρύτερη χρήση πολυστρωματικών φιλμ. Λόγω της πιο φιλικής προς το περιβάλλον εικόνας της συσκευασίας μονουλικών, μπορούν να υπάρχουν ελπίδες για την αντικατάσταση της πολυστρωματικής συσκευασίας από μονοστρωματικές συσκευασίες. Για παράδειγμα, η τεχνολογία RecycleReady του DOW® (Midland, MI, ΗΠΑ) επιτρέπει την αντικατάσταση ετερογενών πολυστρωματικών συσκευασιών, π.χ. που περιέχουν PET και PE, από μια συσκευασία εξ ολοκλήρου πολυολεφίνης που περιέχει μια κόλλα φραγμού [33]. Με βάση έναν συνδυασμό τεχνολογίας Borstar® για διτροπικό PE και της τεχνολογίας επεξεργασίας προσανατολισμένη στην κατεύθυνση της μηχανής (MDO), η Borealis ανέπτυξε ένα πλήρες πολυστρωματικό υλικό πολυαιθυλενίου ως εναλλακτική λύση στις πολυστρωματικές δομές [3].

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρελήφθησαν από την εταιρεία ΑΒΕΚ ΒΕΚΡΑΚΟΣ για μελέτη επτά δείγματα από φιλμ συσκευασίας, τα τέσσερα εκ των οποίων, ίδιας σύστασης (χρώματος μαύρου, κόκκινου, λευκού και πορτοκαλί).

Αρχικά, πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός των φιλμ. Πιο συγκεκριμένα, διενεργήθηκε έλεγχος της ικανοποιητικής διαστρωματικής ανάμιξης των υλικών στη συσκευασία με χρήση οπτικού μικροσκόπιου, καθώς και των μορφολογικών τους χαρακτηριστικών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM). Επίσης μετρήθηκε το πάχος των φιλμ με παχύμετρο. Τέλος, μελετήθηκαν και οι μηχανικές τους ιδιότητες.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε διαδικασία αποστρωματοποίησης. Η διαδικασία του διαχωρισμού των στρωμάτων έγινε με τη βοήθεια κατάλληλων διαλυτών σε ήπιες συνθήκες θέρμανσης. Τα στρώματα που διαχωρίστηκαν, ταυτοποιήθηκαν με την βοήθεια φασματοσκοπίας FT-IR και του DSC.

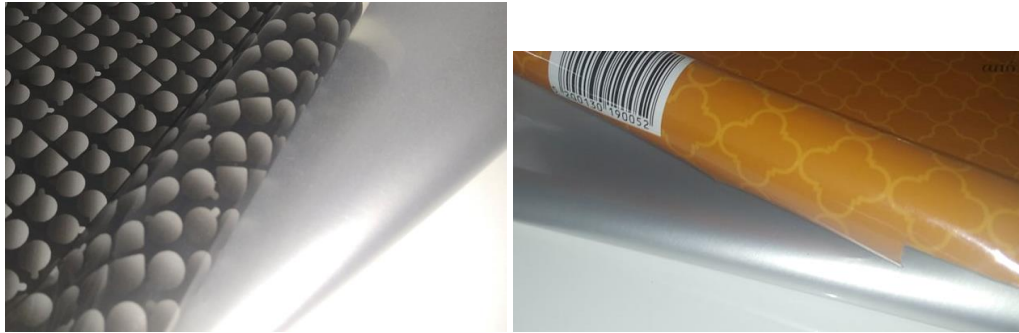
Τέλος, ακολούθησε ανακύκλωση των ταυτοποιημένων στρωμάτων πολυ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα), με την βοήθεια των μικροκυμάτων.

5. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν

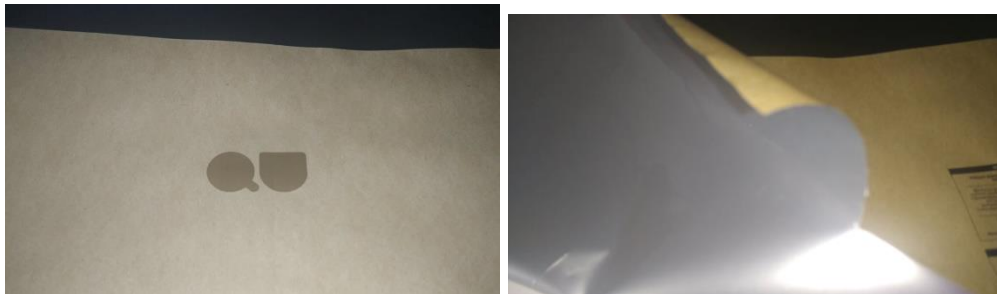
Τα αρχικά φιλμ των πολυστρωματικών συσκευασιών που μας δόθηκαν, όπως αναφέρθηκε ήταν επτά, εκ των οποίων τα τέσσερα, ήταν όμοια σε σύσταση και διέφεραν ως προς το χρώμα. Τα φιλμ που χρησιμοποιήθηκαν για την πραγματοποίηση των πειραμάτων ήταν το κόκκινο (φιλμ 1), μαύρο (φιλμ 2) και τα PE-60 (φιλμ 3) και PE-80 (φιλμ 4). Όλα τα παραπάνω φιλμ που είχαμε στην διάθεση μας παρουσιάζονται και παρακάτω:



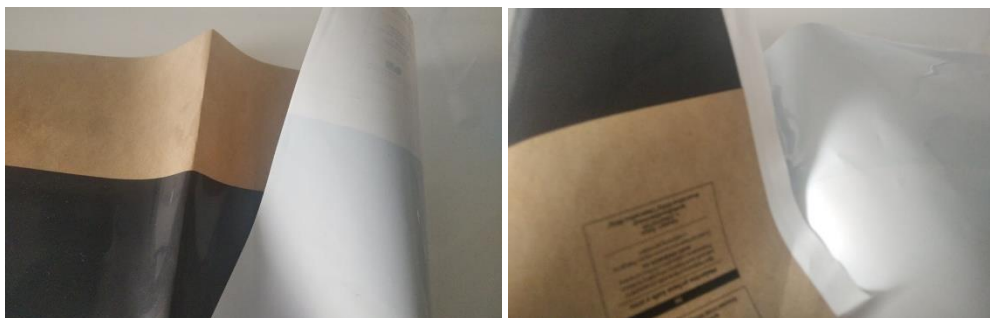
Εικόνα 14 Κόκκινο (φιλμ 1) και Λευκό φιλμ



Εικόνα 15 Μαύρο και Πορτοκαλί φιλμ



Εικόνα 16 Φιλμ 2



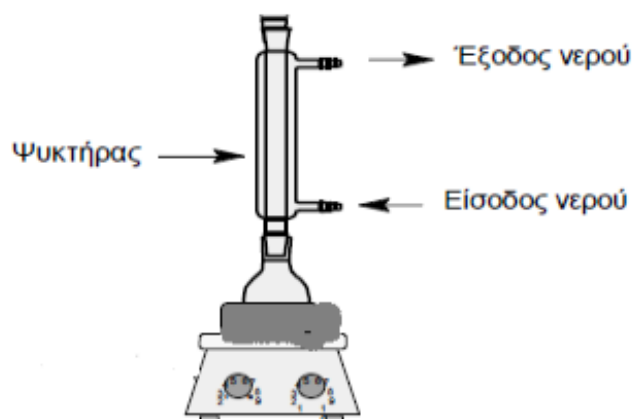
Εικόνα 17 Φιλμ PE-60 (φιλμ 3) (δεξιά), φιλμ PE-80 (φιλμ 4) (αριστερά)

5.1 Διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αποστρωματοποίηση των πολυστρωματικών φιλμ

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για την αποκόλληση των στρωμάτων των φιλμ, ήταν οι εξής:

- Ακετόνη
- Οξικό οξύ
- Αιθανόλη
- Μεθανόλη
- Διμεθυλοφορμαμίδιο
- Τολουόλιο

Ο βρασμός πραγματοποιήθηκε σε υδατόλουτρο, πάνω σε ηλεκτρικό μάτι με μαγνητικό αναδευτήρα, με τη βοήθεια ψυκτήρα, σε διάταξη reflux, όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 18 Πειραματική Διάταξη

Για το φιλμ 1 έγιναν τα εξής πειράματα, χρησιμοποιώντας 2% φιλμ ως προς τον διαλύτη με θέρμανση στους 60-80°C:

Διαλύτες	Ποσότητα film (g)	Χρόνος βρασμού
10mL ακετόνη	0,2011	3h
10mL οξικό οξύ	0,2002	3h
10mL αιθανόλη	0,2009	4h
10mL μεθανόλη	0,1995	1h 30min
10mL διμεθυλοφορμαμίδιο	0,2011	2h
10mL τολουόλιο	0,2007	2h
3mL τολουόλιο + 2mL αιθανόλη +5mL H ₂ O	0,2046	1h
3mL διαιθυλεστέρας+2mL αιθανόλη +5mL H ₂ O	0,2018	2h
3mL μεθανόλη + 2mL αιθανόλη +5mL H ₂ O	0,2005	3h
3mL οξικό οξύ + 2mL αιθανόλη +5mL H ₂ O	0,1981	1h

Για το φιλμ 2, έγιναν τα εξής πειράματα, χρησιμοποιώντας 2% φιλμ ως προς τον διαλύτη με θέρμανση στους 60-80°C:

Διαλύτες	Ποσότητα film (g)	Χρόνος βρασμού
10mL ακετόνη	0,2144	3h
10mL οξικό οξύ	0,1948	2h
10mL τολουόλιο	0,1992	1h
10mL διμεθυλοφορμαμίδιο	0,2082	2h
10mL μεθανόλη	0,1926	2h
3mL οξικό οξύ + 2mL αιθανόλη +5mL H ₂ O	0,2200	2h
3mL διμεθυλοφορμαμίδιο+2mL αιθανόλη +5mL H ₂ O	0,1993	2h

Για το φιλμ 3, έγιναν τα εξής πειράματα, χρησιμοποιώντας 2% φιλμ ως προς τον διαλύτη με θέρμανση στους 60-80°C:

Διαλύτες	Ποσότητα film (g)	Χρόνος βρασμού
10mL ακετόνη	0,2040	1h 30min
10mL μεθανόλη	0,2013	1h
10mL οξικό οξύ	0,2000	2h

Για το φιλμ 4, έγιναν τα εξής πειράματα, χρησιμοποιώντας 2% φιλμ ως προς τον διαλύτη με θέρμανση στους 60-80°C:

Διαλύτες	Ποσότητα film (g)	Χρόνος βρασμού
10mL ακετόνη	0,1940	5h
10mL μεθανόλη	0,2218	4h
10mL οξικό οξύ	0,2039	5h

5.2 Αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον αποπολυμερισμό.

1. Τα στρώματα PET που ταυτοποιήθηκαν με την βοήθεια του IR και του DSC, μετά την αποκόλληση τους από το αρχικό φιλμ με τους διαλύτες που αναφέρθηκαν.
2. Διαλύτης αλκαλικής υδρόλυσης: 10% NaOH,
3. Διαλύτες γλυκόλυσης: διαιθυλενογλυκόλη, αιθυλενογλυκόλη, προπανογλυκόλη
4. Καταλύτης αλκαλικής υδρόλυσης: HTMAB
Καταλύτης γλυκόλυσης: Magnanese (II) acetate tetrahydrate
5. Αέριο άζωτο για αδρανή ατμόσφαιρα

Πίνακας 16 Συνθήκες πειραμάτων αποπολυμερισμού στρωμάτων PET

Πείραμα	Θερμοκρασία, T	Χρόνος, t	Διαλύτης	Καταλύτης	Ποσότητα PET
Π1: Αλκαλική Υδρόλυση	150 °C	10 min	3ml 10% NaOH	0,002g HTMAB	0,025g
Π2: Γλυκόλιση	180°C	10 min	3ml διαιθυλενογλυκόλη	0,0023g Magnanese (II) acetate tetrahydrate	0,0234g
Π3: Γλυκόλιση	180°C	10 min	3ml αιθυλενογλυκόλη	0,0035g Magnanese (II) acetate tetrahydrate	0,022g
Π4: Γλυκόλιση	180°C	10 min	3ml προπυλενογλυκόλη	0,0023g καταλύτης Magnanese (II) acetate tetrahydrate	0,0219g

5.3 Αναλυτικές Μετρήσεις

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

- Για τον αρχικό χαρακτηρισμό των φιλμ, χρησιμοποιήθηκε στερεοσκοπικό μικροσκόπιο καθώς και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM).
- Για την μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων χρησιμοποιήθηκε το Instron.
- Η συσκευή όπου πραγματοποιήθηκε η αντίδραση αποπολυμερισμού είναι το μοντέλο Discover της εταιρείας CEM και φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 19 Αντιδραστήρας Discover της εταιρείας CEM.

- Για τα θερμογράμματα DSC χρησιμοποιήθηκε το Pyris DSC της εταιρείας Perkin Elmer.
DSC settings: Θέρμανση από τους 25°C μέχρι τους 300°C με ρυθμό 10°C/ min, 1min στους 300 °C και ψύξη από τους 300°C έως τους 25 °C
- Για τα φάσματα IR, χρησιμοποιήθηκε το Spectrum One της αμερικανικής εταιρίας Perkin Elmer. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η τεχνική Ολικής Ανάκλασης (ATR) καθώς μετρήθηκε και η διαπερατότητα των δειγμάτων.

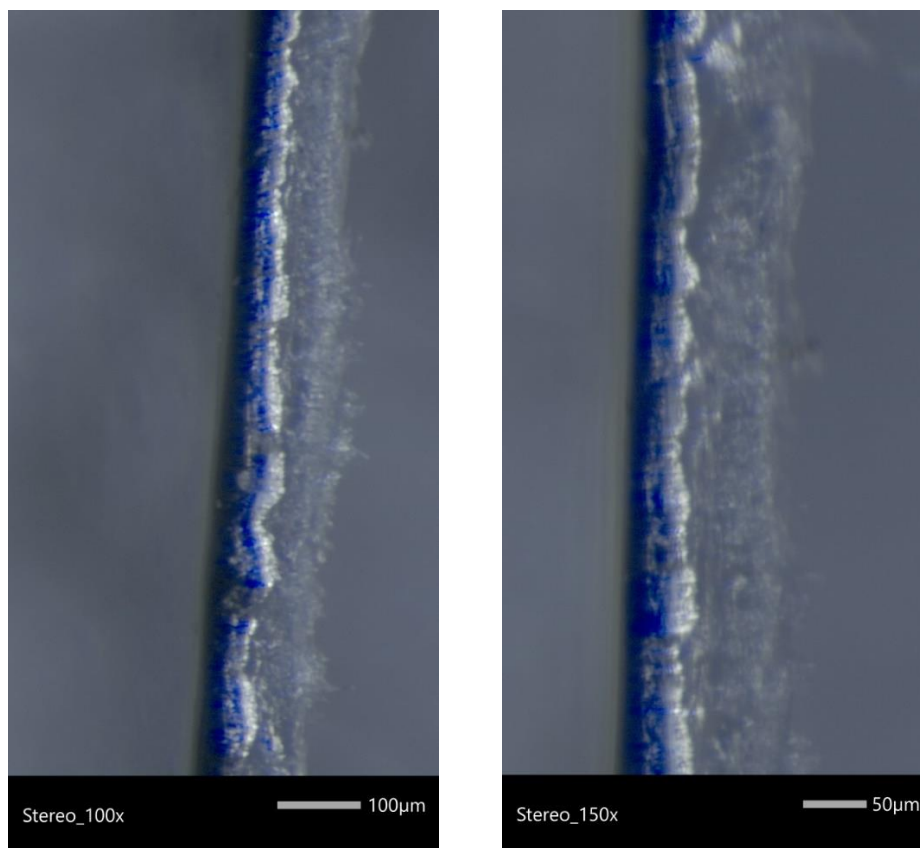


Εικόνα 20 Φασματοφωτόμετρο FT-IR

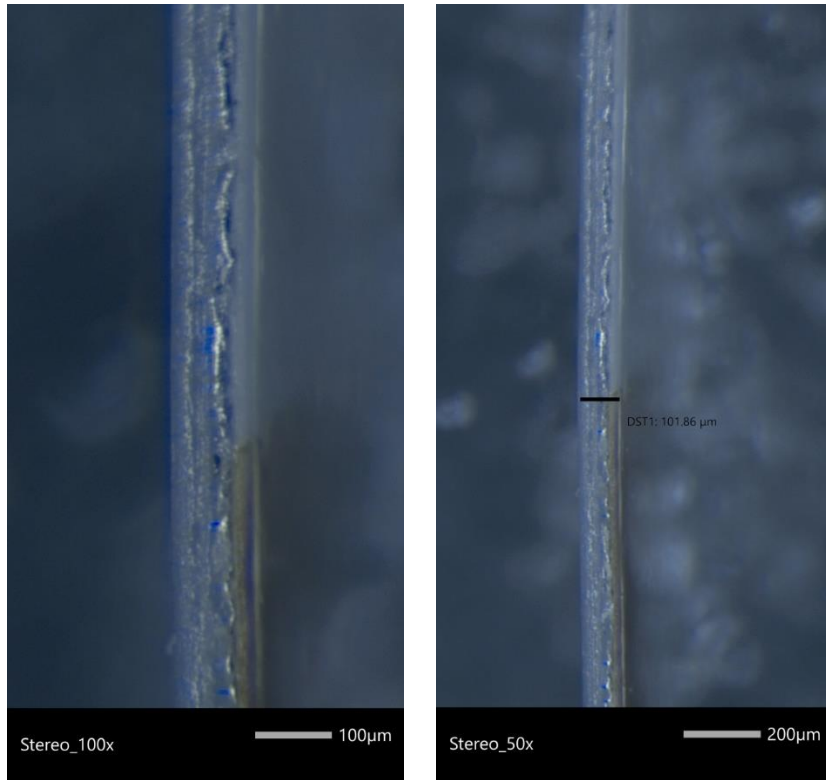
6. Αποτελέσματα

6.1 Στερεοσκοπικό Μικροσκόπιο

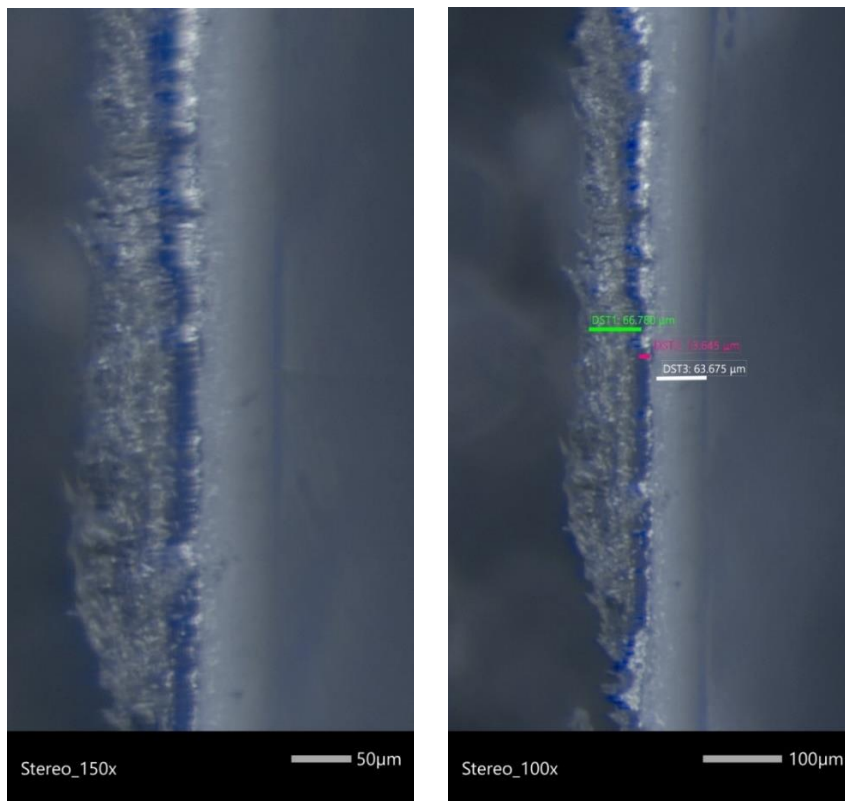
Παρακάτω βλέπουμε τις εικόνες που πήραμε με τη βοήθεια στερεοσκοπικού μικροσκοπίου, για τον αρχικό χαρακτηρισμό των πολυστρωματικών φιλμ, καθώς και τις μετρήσεις πάχους κάθε στρώματος τους.



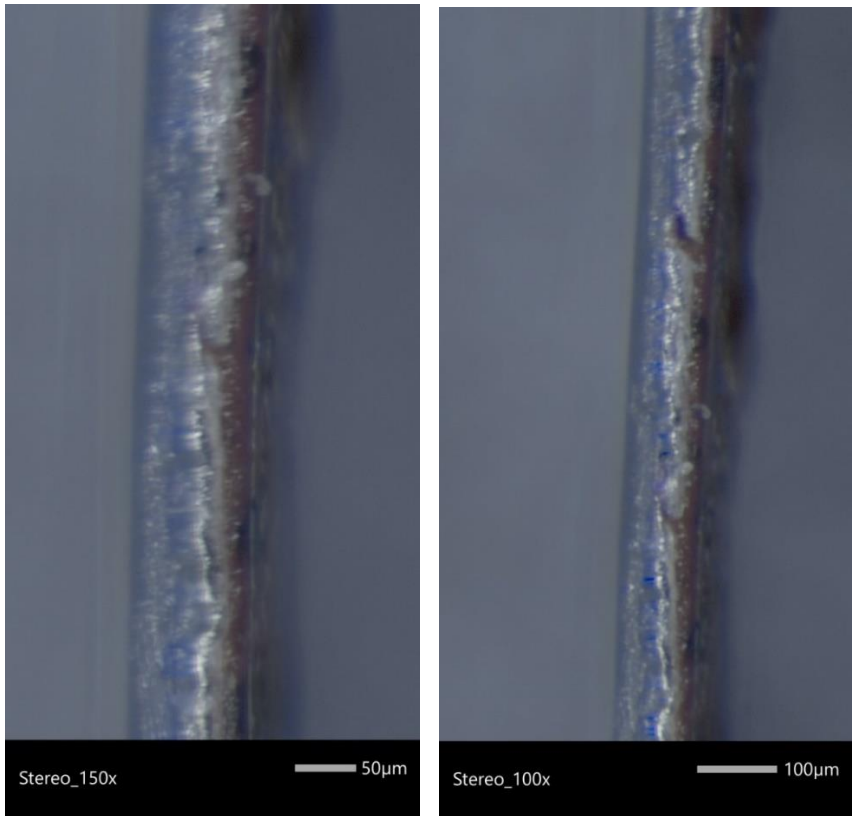
Εικόνα 21 Μαύρο πολυστρωματικό φιλμ



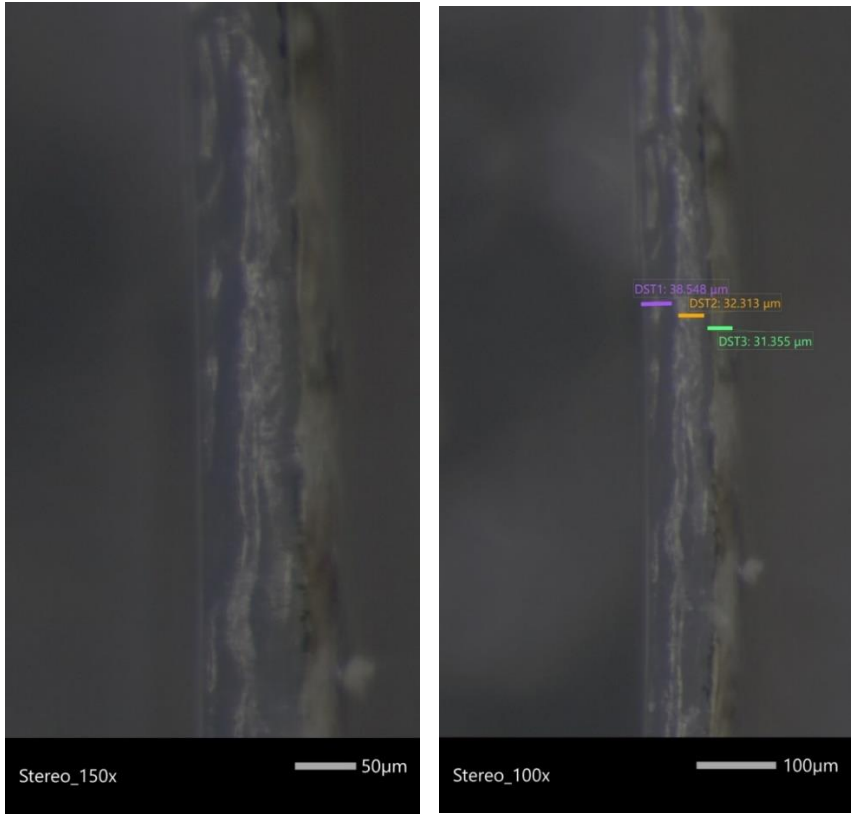
Εικόνα 22 Πορτοκαλί πολυστρωματικό φιλμ



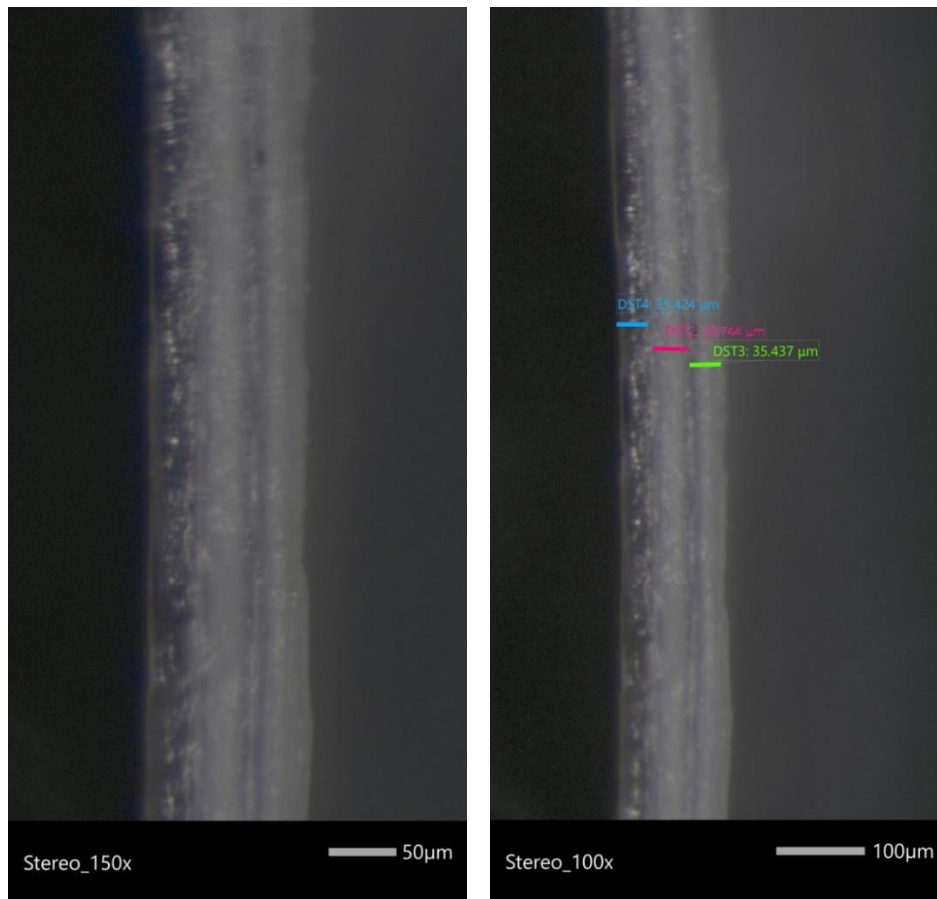
Εικόνα 23 Λευκό πολυστρωματικό φιλμ



Εικόνα 24 Πολυστρωματικό φιλμ 1 (κόκκινο)



Εικόνα 25 Πολυστρωματικό φιλμ 2



Εικόνα 26 Πολυστρωματικό φιλμ 3 (αριστερά) και Πολυστρωματικό φιλμ 4 (δεξιά)

6.2 Σύγκριση μετρήσεων διαστάσεων στρωμάτων φιλμ στερεοσκοπικού μικροσκοπίου και παχύμετρου

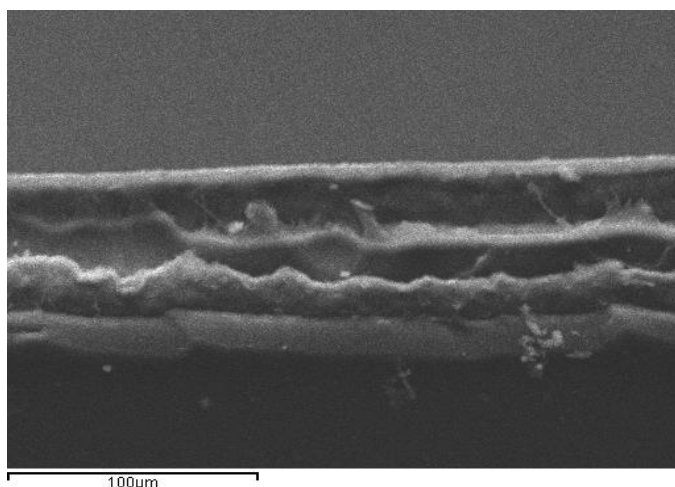
Το πάχος των φιλμ μετρήθηκε με μικρόμετρο (profi) σε 10 διαφορετικά σημεία και τα αποτελέσματα με τη μορφή μέσης τιμής και τυπικής απόκλισης περιλαμβάνονται στον παρακάτω πίνακα. Η ακρίβεια των μετρήσεων είναι στο 1 µm. Στον ίδιο πίνακα περιλαμβάνονται και οι αντίστοιχες τιμές που προέκυψαν από το στερεοσκοπικό μικροσκόπιο.

Πίνακας 17 Σύγκριση μετρήσεων πάχους πολυστρωματικών φιλμ στερεοσκοπικού μικροσκοπίου και παχύμετρου

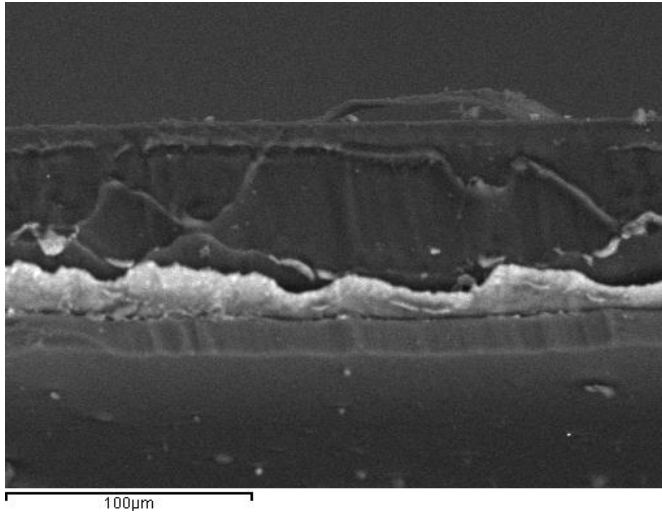
Πολυστρωματικό Φιλμ	Στερεοσκοπικό Μικροσκόπιο (µm)	Παχύμετρο (µm)
Πολυστρωματικό φιλμ 1 (κόκκινο)	111,3	112,5±2
Άσπρο	144	115±3
Πορτοκαλί	111,5	110±2
Μαύρο	113,4	112,5±1
Πολυστρωματικό φιλμ 2	110,6	120±2
Πολυστρωματικό φιλμ 3	112,5	120±2
Πολυστρωματικό φιλμ 4	102,2	125±2

6.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

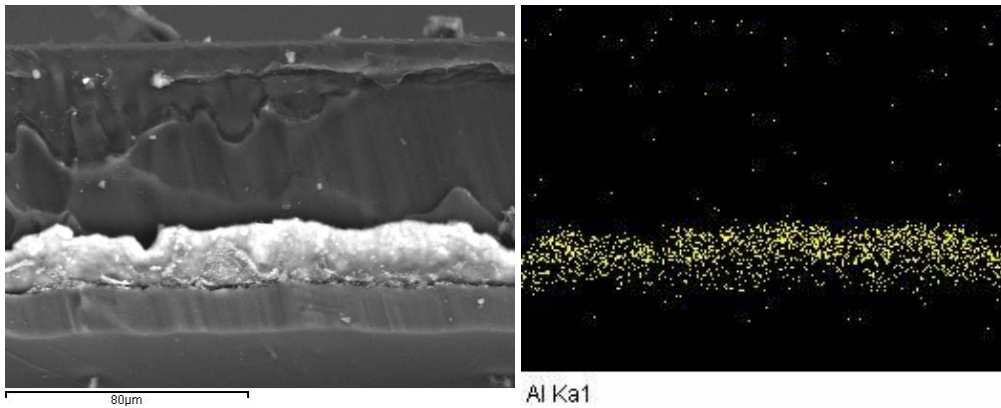
Οι κατηγορίες πληροφοριών που χρησιμοποιεί η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης αφορούν αυτές που προέρχονται από δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια και από τις ακτίνες x. Με την βοήθεια των δευτερευόντων ηλεκτρονίων, παίρνουμε τοπογραφική πληροφορία και έχουμε αναπαράσταση της μορφολογίας των επιφανειών. Με τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, παίρνουμε τοπογραφική πληροφορία, καθώς και στοιχειομετρική ανάλυση διαφόρων περιοχών, δηλαδή την στοιχειακή χαρτογράφηση. Βλέπουμε διαφορά στοιχειακής σύστασης μεταξύ των περιοχών. Με πιο σκούρο χρώμα διακρίνονται οι περιοχές που αποτελούνται από πιο ελαφριά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, στην περίπτωση των δικών μας δειγμάτων, τα στρώματα των πολυμερών, αφού αποτελούνται από άνθρακες, υδρογόνα και οξυγόνα (ελαφριά στοιχεία). Με πιο ανοιχτή απόχρωση, διακρίνουμε περιοχές που αποτελούνται από βαρύτερα στοιχεία του περιοδικού πίνακα, στην περίπτωση των δικών μας δειγμάτων, όπου υπάρχει ανοιχτή απόχρωση βλέπουμε το στρώμα Αλουμινίου. Οι ακτίνες x που παράγονται συλλέγονται απ' τον ανιχνευτή και διαχωρίζονται ενεργειακά σε ένα φάσμα (φασματοσκοπία ενεργειακού διαχωρισμού). Από τις κορυφές του φάσματος, μπορεί να γίνει ταυτοποίηση στοιχείων, δηλαδή στοιχειακή ανάλυση. Μπορούμε να δούμε κυρίως ανόργανα στοιχεία από το Na και πάνω. Έτσι, με αυτόν τον ανιχνευτή, μπορούμε να ταυτοποιήσουμε με τη βοήθεια του φάσματος σε ποια σημεία θα βρίσκεται το αλουμίνιο στα δείγματα μας.



Εικόνα 27 Πολυστρωματικό φιλμ 1 με χρήση ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (x500)

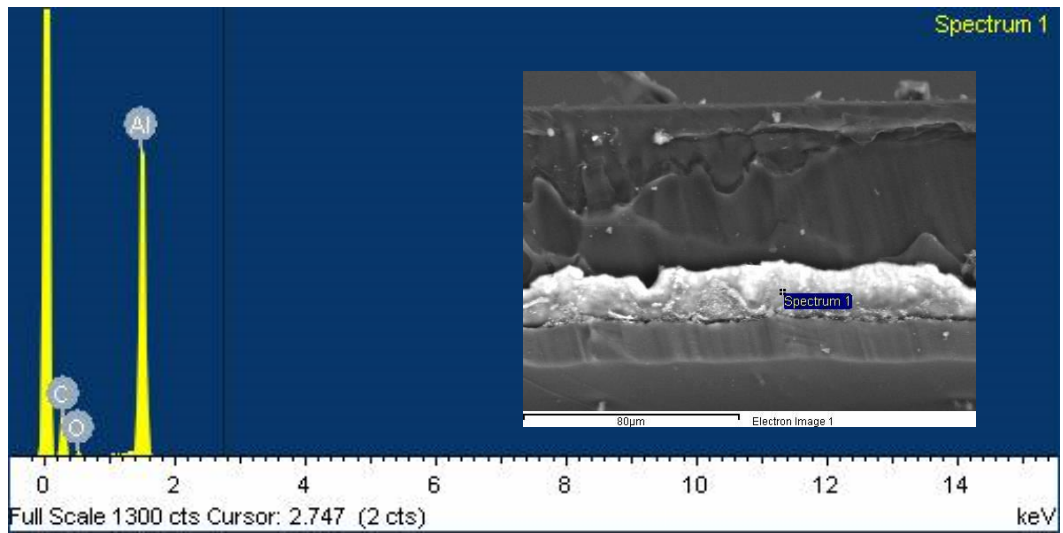


Εικόνα 28 Πολυστρωματικό φιλμ 1 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x500)

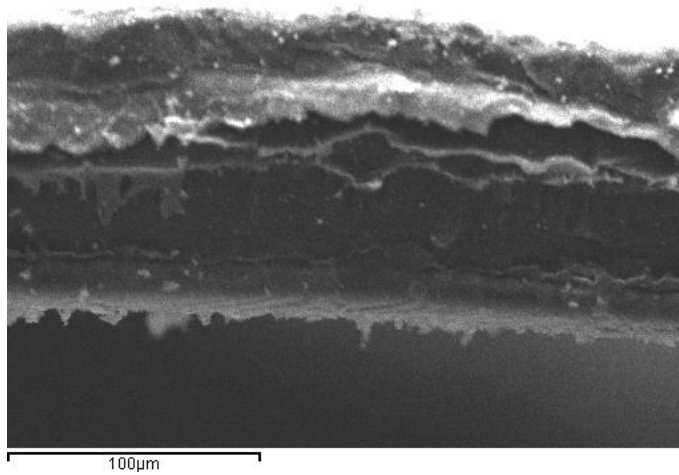


Εικόνα 29 Πολυστρωματικό φιλμ 1 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x500) (αριστερά), mapping για Al (δεξιά)

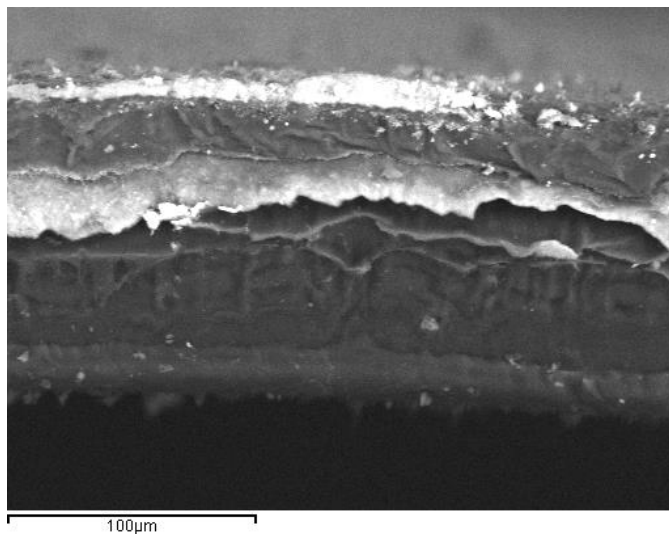
Διακρίνουμε με πιο ανοιχτή απόχρωση το στρώμα που αποτελείται από Αλουμίνιο και δεξιά με τη χρήση mapping, με κίτρινο χρώμα βλέπουμε και πάλι την περιοχή του αλουμινίου. Στο φάσμα παρακάτω, βλέπουμε την στοιχειακή ανάλυση της περιοχής και την ταυτοποίηση του αλουμινίου.



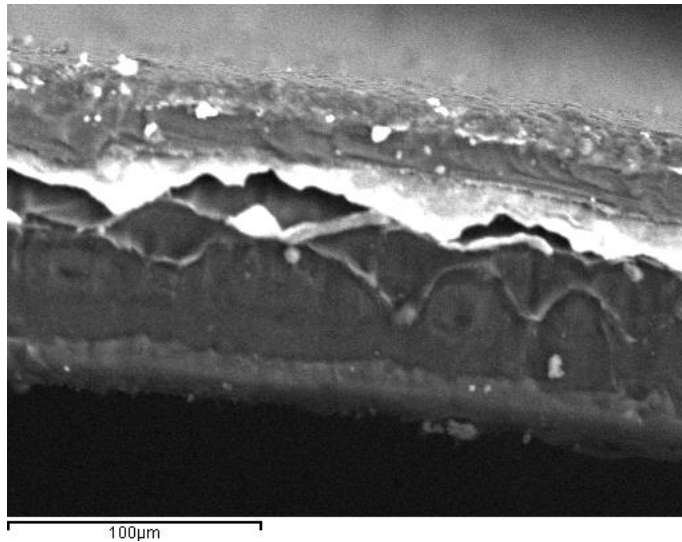
Εικόνα 30 Φάσμα EDS για ταυτοποίηση ανόργανου στοιχείου του Πολυστρωματικού φιλμ 1



Εικόνα 31 Πολυστρωματικό φιλμ 2 με χρήση ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (x500)

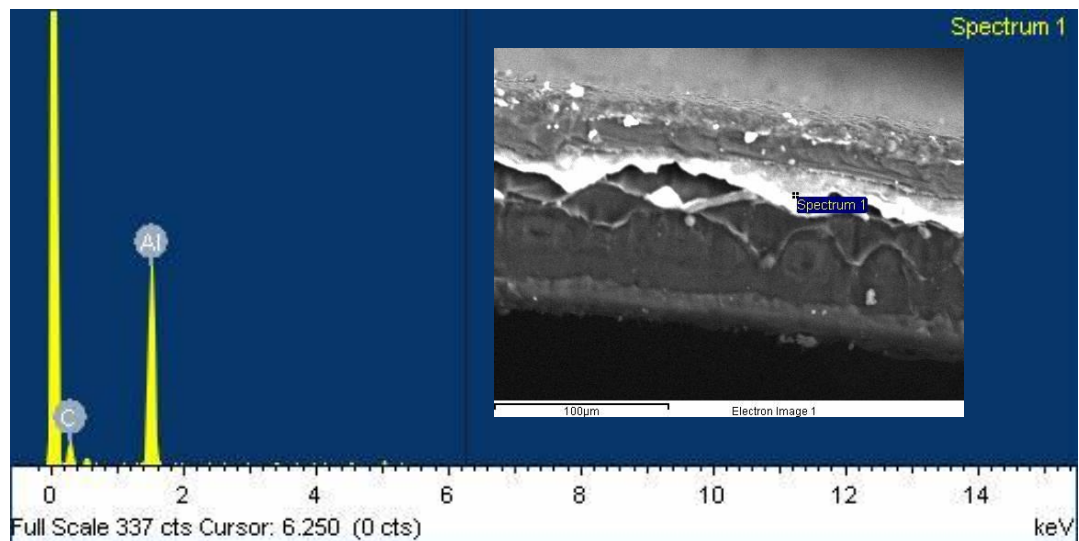


Εικόνα 32 Πολυστρωματικό φιλμ 2 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x500)

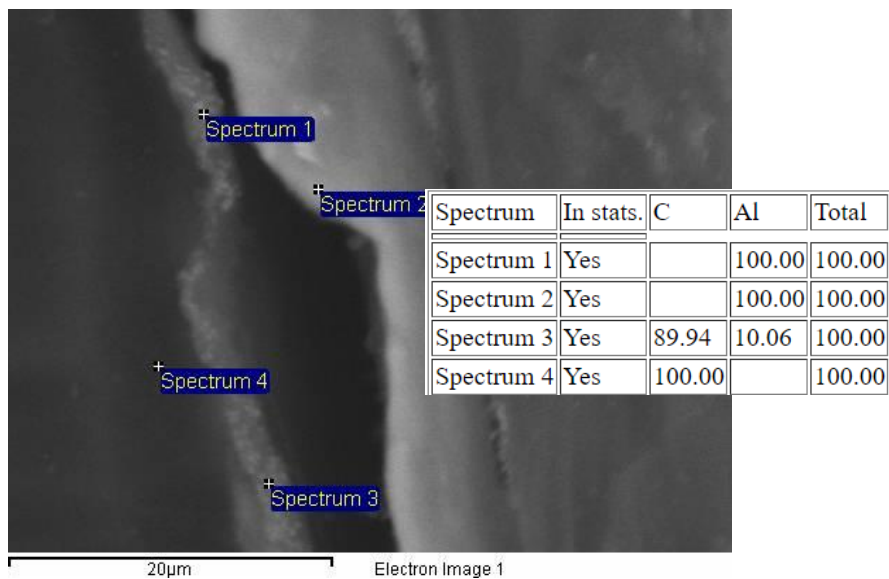


Εικόνα 33 Πολυστρωματικό φιλμ 2 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x200)

Με ανοιχτή απόχρωση, το εσωτερικό στρώμα ταυτοποιήθηκε πως αποτελείται από αλουμίνιο. Όπως παρατηρούμε όμως στις εικόνες 32 και 33, στο επάνω στρώμα διακρίνουμε περιοχές ανοιχτής απόχρωσης. Αυτό συμβαίνει, καθώς τα δείγματα κόπηκαν με ψαλίδι πριν την κατεργασία τους άνθρακα και έμειναν κάποια κομμάτια του μετάλλου κατά την κοπή.

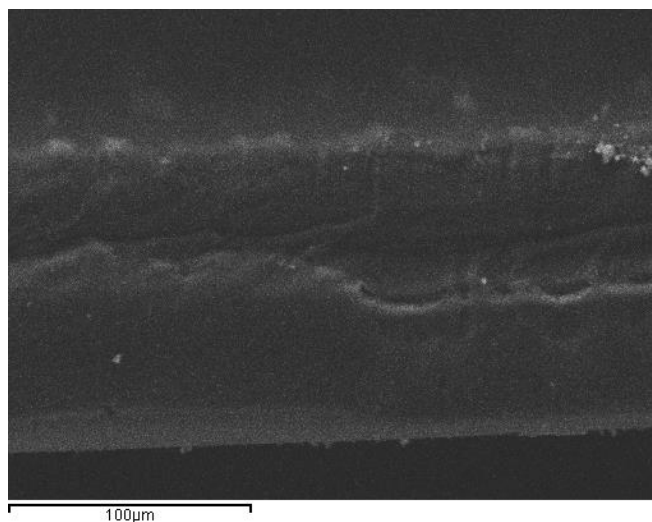


Εικόνα 34 Φάσμα EDS για ταυτοποίηση ανόργανου στοιχείου του Πολυστρωματικού φιλμ 2

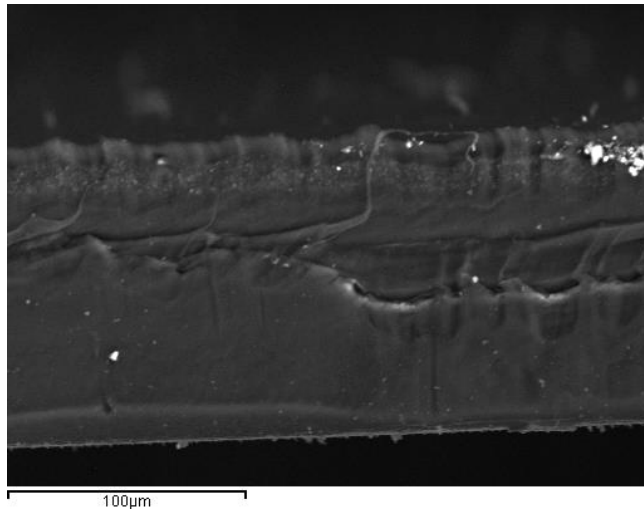


Εικόνα 35 Λήψη φασμάτων σε 4 σημεία, για ταυτοποίηση ανόργανου στοιχείου, καθώς και αστοχίας του Πολυστρωματικού φιλμ 2

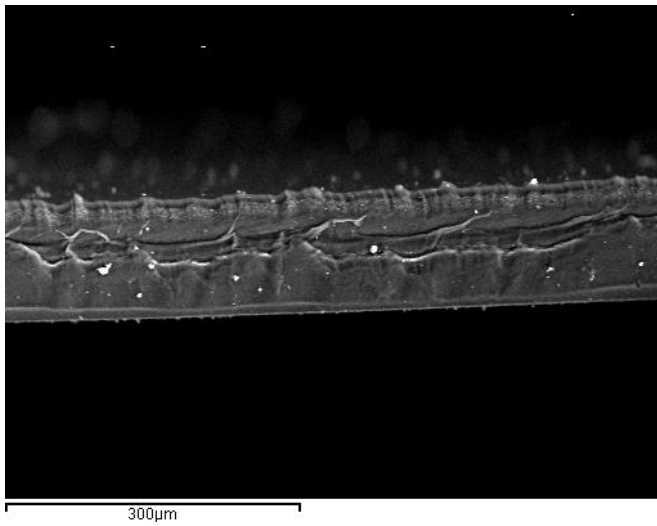
Παρατηρήθηκε κατά την διάρκεια των μετρήσεων ένα κενό στο στρώμα του αλουμινίου σε πολλά σημεία κατά μήκος του δείγματος. Γι' αυτό το λόγο, έγινε η λήψη φασμάτων γύρω από αυτήν την περιοχή, που οδήγησε στο συμπέρασμα πως το πολυστρωματικό φιλμ 2 έχει μηχανική αστοχία από την κατασκευή του.



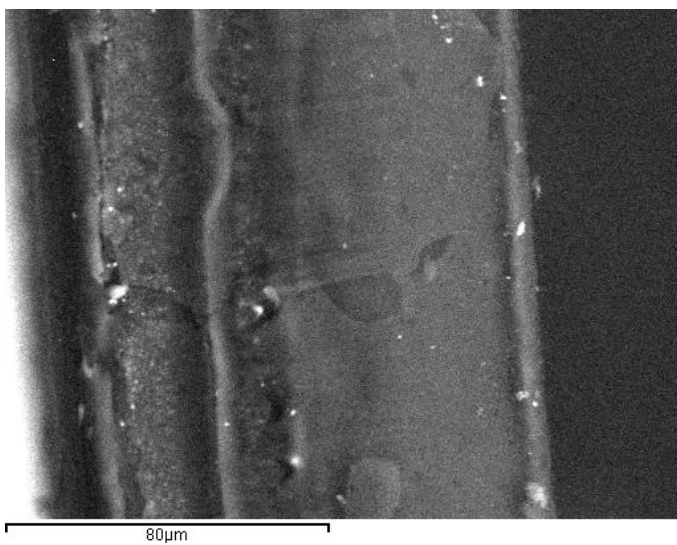
Εικόνα 36 Πολυστρωματικό φιλμ 3 με χρήση ανιχνευτή δευτερογενών ηλεκτρονίων (x500)



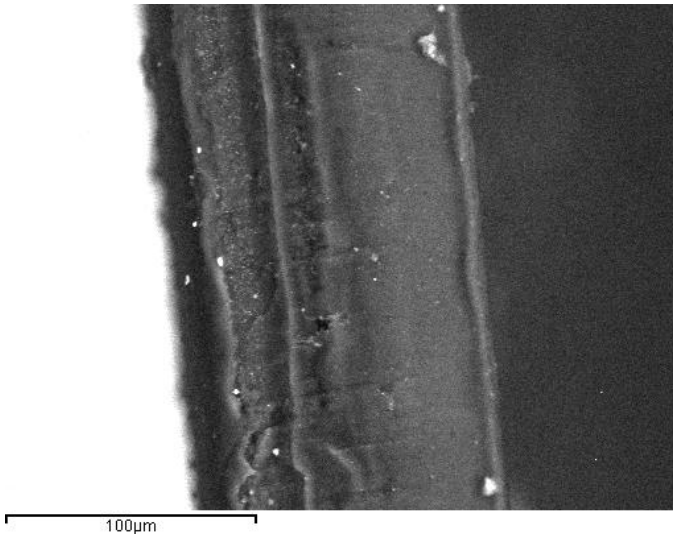
Εικόνα 37 Πολυστρωματικό φιλμ 3 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x500)



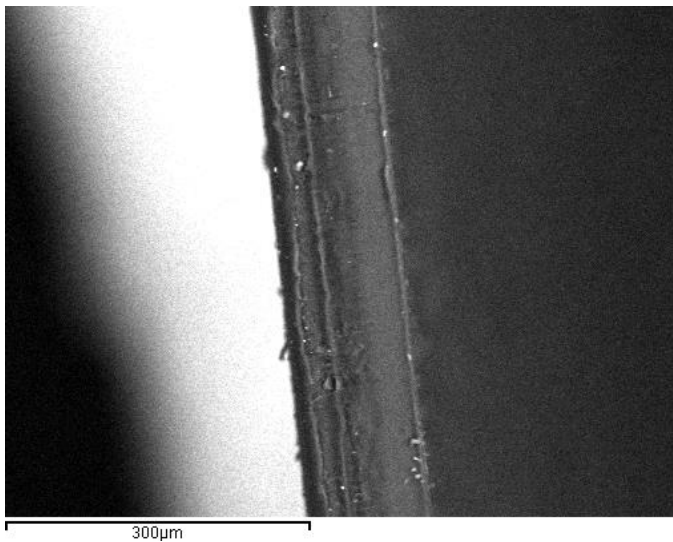
Εικόνα 38 Πολυστρωματικό φιλμ 3 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x200)



Εικόνα 39 Πολυστρωματικό φιλμ 4 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x800)



Εικόνα 40 Πολυστρωματικό φιλμ 4 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x500)

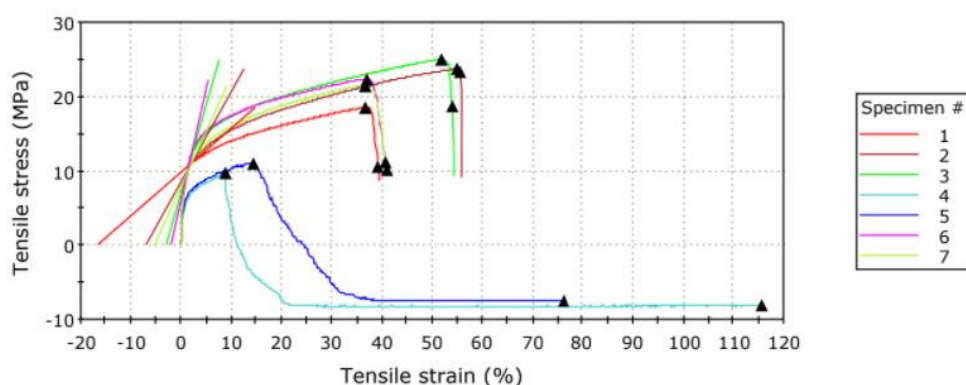


Εικόνα 41 Πολυστρωματικό φιλμ 4 με χρήση ανιχνευτή οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (x200)

Στα πολυστρωματικά φιλμ 3 και 4, δεν παρατηρείται στρώμα αλουμινίου, αποτελούνται από οργανικά στρώματα πολυμερών.

6.4 Μηχανικές ιδιότητες πολυστρωματικών φιλμ

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια μετρήσεων της αντοχής στον εφελκυσμό σε συσκευή Instron. Δημιουργήθηκαν δοκίμια τύπου dumbbell. Ενδεικτικά αποτελέσματα μεταβολής της τάσης με την επιμήκυνση φαίνονται στα παρακάτω σχήματα. Έτσι υπολογίζεται η τάση που αντέχει το φιλμ στο σημείο θραύσης και η αντίστοιχη επιμήκυνσή του. Τέλος, υπολογίσθηκε το μέτρο ελαστικότητας. Μερικές μετρήσεις όπως θα παρατηρήσετε βγήκαν άκυρες, καθώς τα δείγματα ήταν πολύ λεία και υπήρχε δυσκολία στην σταθεροποίηση τους για την κάθε μέτρηση.



Εικόνα 42 Διάγραμμα μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 1

Πίνακας 18 Αποτελέσματα μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 1

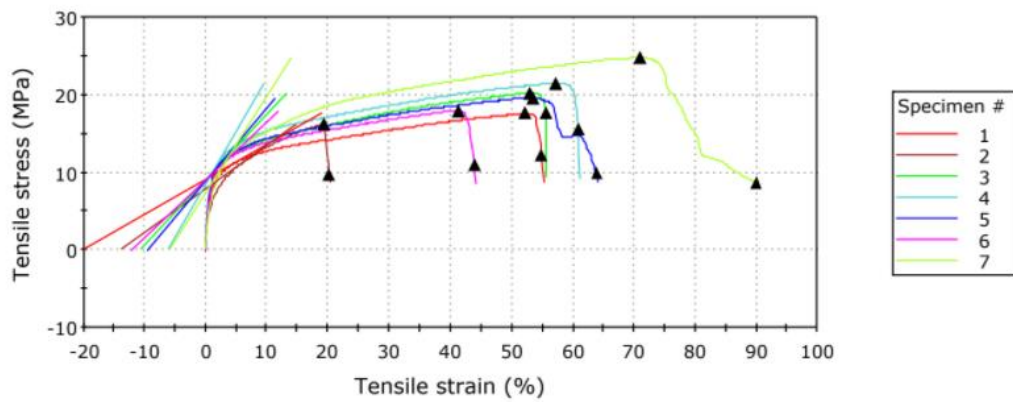
	Maximum Load (N)	Tensile strain at Maximum Load (%)	Load at Break (Standard) (N)	Tensile strain at Break (Standard) (%)	Tensile stress at Maximum Load (MPa)	Tensile stress at Break (Standard) (MPa)	Modulus (E-modulus) (MPa)
1	12.96	36.56	7.38	39.21	18.51118	10.54038	59.21
2	15.44	55.11	15.11	55.68	23.75981	23.24294	119.04
3	16.19	52.08	12.18	54.17	24.90867	18.73811	241.30
4	7.24	8.71	-6.15	115.72	9.65645	-8.20574	-----
5	7.70	14.58	-5.19	76.17	10.99765	-7.42063	-----
6	14.47	36.93	7.30	40.72	22.26374	11.23750	302.64
7	13.99	36.55	6.52	41.10	21.51795	10.02807	151.25
Coefficient of Variation	28.91378	50.54788	152.86423	45.74142	32.63172	144.79964	55.63977
Maximum	16.19	55.11	15.11	115.72	24.90867	23.24294	302.64
Mean	12.57	34.36	5.31	60.39	18.80221	8.30866	174.69
Median	13.99	36.56	7.30	54.17	21.51795	10.54038	151.25
Minimum	7.24	8.71	-6.15	39.21	9.65645	-8.20574	59.21
Range	8.95	46.40	21.26	76.51	15.25222	31.44867	243.42
Standard Deviation	3.63451	17.36917	8.11050	27.62549	6.13548	12.03091	97.19679
							Mean + 1 SD
							271.89
							Mean - 1 SD
							77.49

Αποκλείοντας τις άκυρες μετρήσεις (4 και 5) του διαγράμματος 42, παίρνουμε τον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 19 Μέση τιμή Μετρήσεων μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 1

Mean Tensile strain at maximum load (%)	43.45
Mean Tensile strain at break (%)	46.18
Mean Tensile stress at maximum load (MPa)	22.19
Mean Tensile stress at break (MPa)	14.76
Modulus (E-modulus) (MPa)	174.69

Specimen 1 to 7



Εικόνα 43 Διάγραμμα μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 2

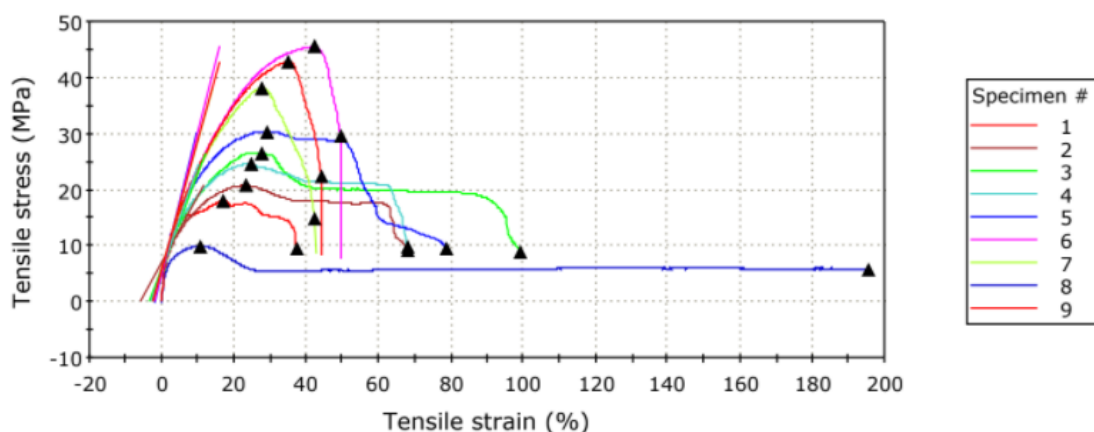
Πίνακας 20 Αποτελέσματα μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 2

	Maximum Load (N)	Tensile strain at Maximum Load (%)	Load at Break (Standard) (N)	Tensile strain at Break (Standard) (%)	Tensile stress at Maximum Load (MPa)	Tensile stress at Break (Standard) (MPa)	Modulus (E-modulus) (MPa)
1	12.28	52.27	8.47	54.92	17.54311	12.10148	44.98
2	11.36	19.51	6.77	20.26	16.22587	9.66942	56.49
3	13.15	53.03	11.41	55.49	20.22364	17.54628	84.36
4	13.95	57.20	10.05	60.80	21.45983	15.46728	138.14
5	13.70	53.41	6.86	64.01	19.56979	9.79973	94.16
6	12.54	41.48	7.65	43.94	17.90800	10.93538	74.56
7	17.33	71.21	6.09	89.96	24.75291	8.69341	124.02
Coefficient of Variation	14.21919	32.10766	23.60223	37.87612	14.50634	27.38567	38.45552
Maximum	17.33	71.21	11.41	89.96	24.75291	17.54628	138.14
Mean	13.47	49.73	8.19	55.63	19.66902	12.03043	88.10
Median	13.15	53.03	7.65	55.49	19.56979	10.93538	84.36
Minimum	11.36	19.51	6.09	20.26	16.22587	8.69341	44.98
Range	5.97	51.71	5.32	69.70	8.52704	8.85287	93.16
Standard Deviation	1.91541	15.96698	1.93196	21.06943	2.85326	3.29461	33.87913
Mean + 1 SD							121.98
Mean - 1 SD							54.22

Πίνακας 21 Μέση τιμή Μετρήσεων μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 2

Mean Tensile strain at maximum load (%)	49.73
Mean Tensile strain at break (%)	55.63
Mean Tensile stress at maximum load (MPa)	19.67
Mean Tensile stress at break (MPa)	12.03
Modulus (E-modulus) (MPa)	88.10

Specimen 1 to 9



Εικόνα 44 Διαγράμμα μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 3

Πίνακας 22 Αποτελέσματα μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 3

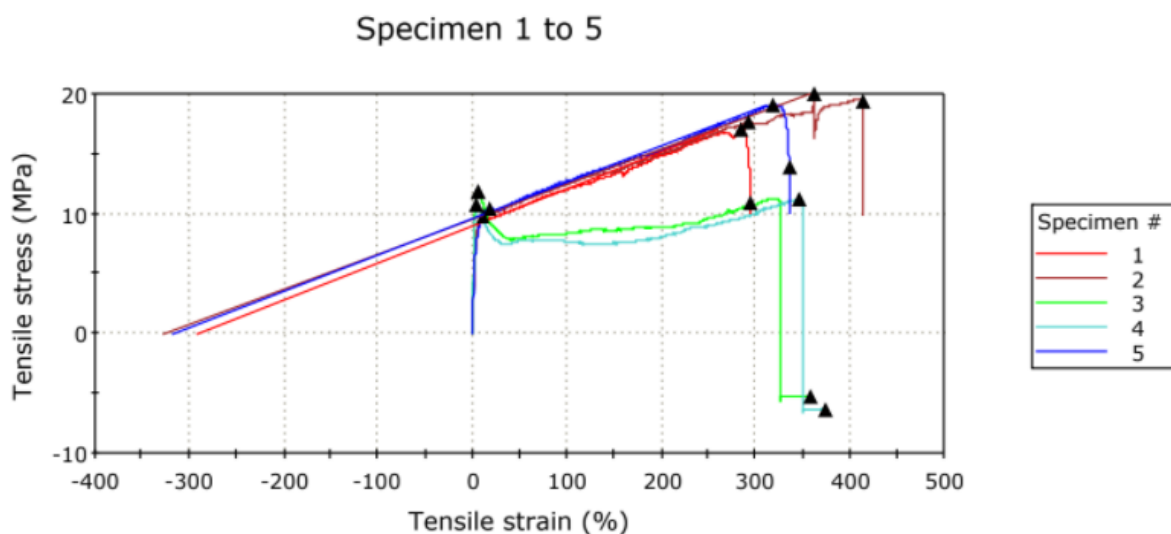
	Maximum Load (N)	Tensile strain at Maximum Load (%)	Load at Break (Standard) (N)	Tensile strain at Break (Standard) (%)	Tensile stress at Maximum Load (MPa)	Tensile stress at Break (Standard) (MPa)	Modulus (E-modulus) (MPa)
1	12.57	17.04	6.65	37.69	17.96268	9.50121	205.74
2	14.52	23.11	6.89	67.99	20.74010	9.83743	120.23
3	18.59	27.65	6.11	99.62	26.55576	8.72538	167.89
4	17.28	24.62	6.39	67.99	24.68238	9.12856	189.71
5	19.71	28.98	6.13	78.60	30.31867	9.43324	255.96
6	31.83	42.62	20.73	49.62	45.46513	29.61207	258.19
7	26.67	27.46	10.28	42.61	38.10497	14.69184	209.30
8	6.90	10.79	4.08	195.71	9.85640	5.82842	221.38
9	29.91	35.23	15.72	44.32	42.73340	22.46263	120.23
Coefficient of Variation	41.87208	35.32808	59.59882	64.62231	41.58787	58.92792	137.96
Maximum	31.83	42.62	20.73	195.71	45.46513	29.61207	48.25972
Mean	19.78	26.39	9.22	76.02	28.49105	13.24675	257.56
Median	18.59	27.46	6.65	67.99	26.55576	9.50121	161.04
Minimum	6.90	10.79	4.08	37.69	9.85640	5.82842	
Range	24.93	31.82	16.65	158.02	35.60873	23.78364	

	Maximum Load (N)	Tensile strain at Maximum Load (%)	Load at Break (Standard) (N)	Tensile strain at Break (Standard) (%)	Tensile stress at Maximum Load (MPa)	Tensile stress at Break (Standard) (MPa)
Standard Deviation	8.28033	9.32271	5.49520	49.12429	11.84882	7.80604
Mean + 1 SD	28.06	35.71	14.72	125.14	40.33988	21.05279
Mean - 1 SD	11.49	17.07	3.73	26.89	16.64223	5.44072

Αποκλείοντας την άκυρη μέτρηση (8) του διαγράμματος 44, παίρνουμε τον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 23 Μέση τιμή Μετρήσεων μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 3

Mean Tensile strain at maximum load (%)	28.34
Mean Tensile strain at break (%)	61.06
Mean Tensile stress at maximum load (MPa)	30.82
Mean Tensile stress at break (MPa)	14.17
Modulus (E-modulus) (MPa)	209.30



Εικόνα 45 Διάγραμμα μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 4

Πίνακας 24 Αποτελέσματα μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 4

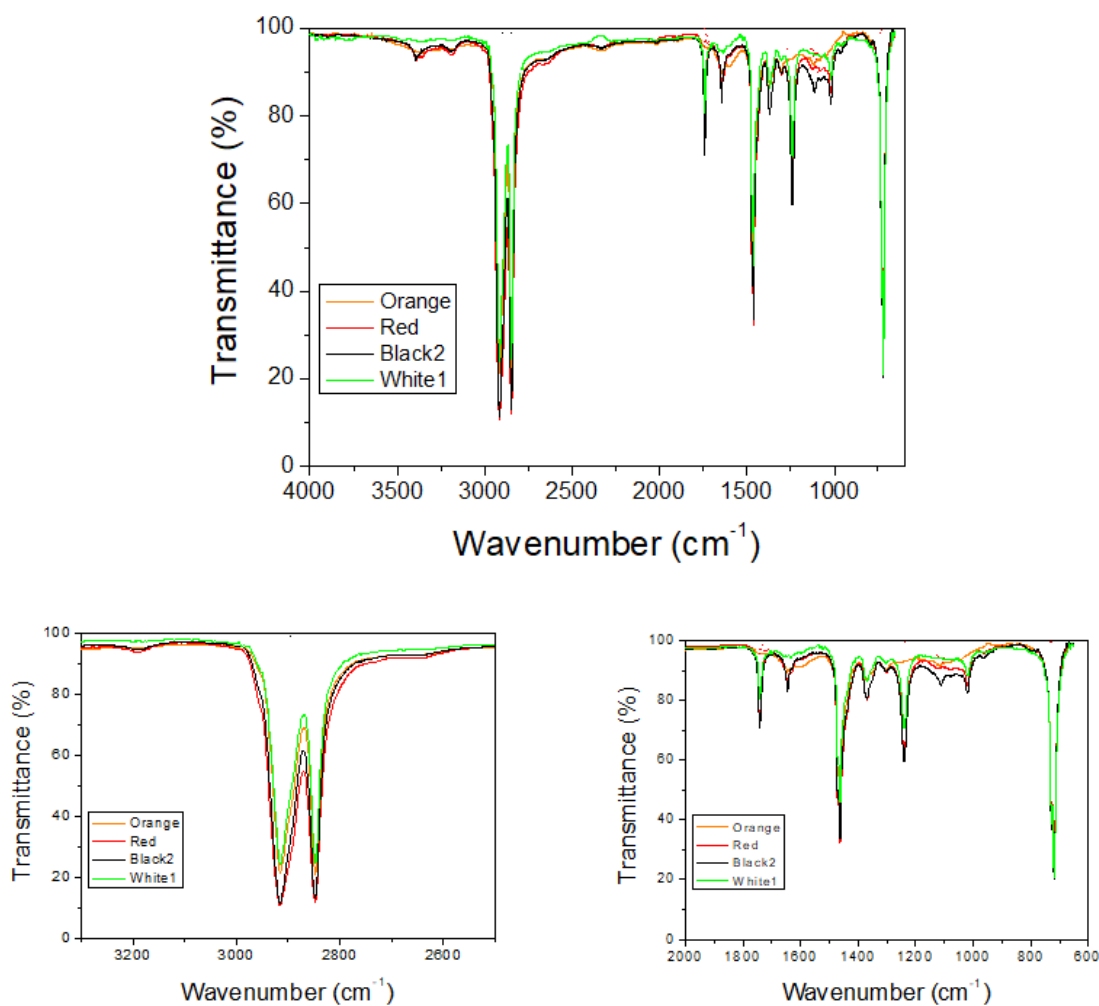
	Maximum Load (N)	Tensile strain at Maximum Load (%)	Load at Break (Standard) (N)	Tensile strain at Break (Standard) (%)	Tensile stress at Maximum Load (MPa)	Tensile stress at Break (Standard) (MPa)	Modulus (E-modulus) (MPa)
1	10.22	284.47	6.53	295.83	17.03468	10.88020	3.09
2	11.96	362.12	11.67	413.26	19.93032	19.44205	2.91
3	7.10	6.25	-3.15	358.14	11.83414	-5.24200	-----
4	6.71	346.78	-3.80	374.62	11.19083	-6.33030	-----
5	11.46	318.75	8.34	335.99	19.09286	13.89629	3.04
Coefficient of Variation	25.75939	55.71680	178.58964	12.29856	25.75939	178.58964	3.08227
Maximum	11.96	362.12	11.67	413.26	19.93032	19.44205	3.09
Mean	9.49	263.67	3.92	355.57	15.81656	6.52925	3.02
Median	10.22	318.75	6.53	358.14	17.03468	10.88020	3.04
Minimum	6.71	6.25	-3.80	295.83	11.19083	-6.33030	2.91
Range	5.24	355.87	15.46	117.42	8.73949	25.77235	0.18
Standard Deviation	2.44455	146.91113	6.99634	43.72971	4.07425	11.66056	0.09296
Mean + 1 SD	11.93	410.59	10.91	399.30	19.89081	18.18981	3.11
Mean - 1 SD							2.92

Αποκλείοντας τις άκυρες μετρήσεις (3 και 4) του διαγράμματος 45, παίρνουμε τον παρακάτω πίνακα.

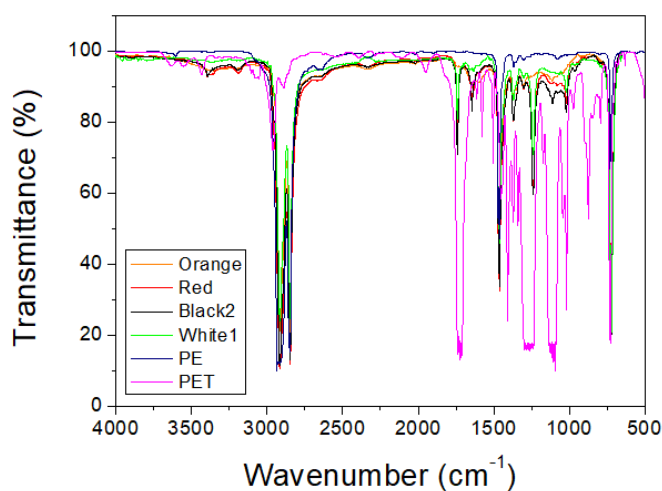
Πίνακας 25 Μέση τιμή Μετρήσεων μηχανικών Ιδιοτήτων Πολυστρωματικού φιλμ 4

Mean Tensile strain at maximum load (%)	321.78
Mean Tensile strain at break (%)	348.36
Mean Tensile stress at maximum load (MPa)	18.69
Mean Tensile stress at break (MPa)	14.74
Modulus (E-modulus) (MPa)	3.02

6.5 Φάσματα FT-IR αρχικών πολυστρωματικών φιλμ



Εικόνα 46 Συγκριτική παράθεση φασμάτων ATR-FTIR διαπερατότητας (transmittance) των παραληφθέντων δειγμάτων διαφορετικού χρώματος, και τα τέσσερα, ίδιας σύστασης (πολυστρωματικό φιλμ 1) (α). Μεγέθυνση στην περιοχή 3200-2600 cm⁻¹ (β) και στην περιοχή 2000-600 cm⁻¹ (γ).

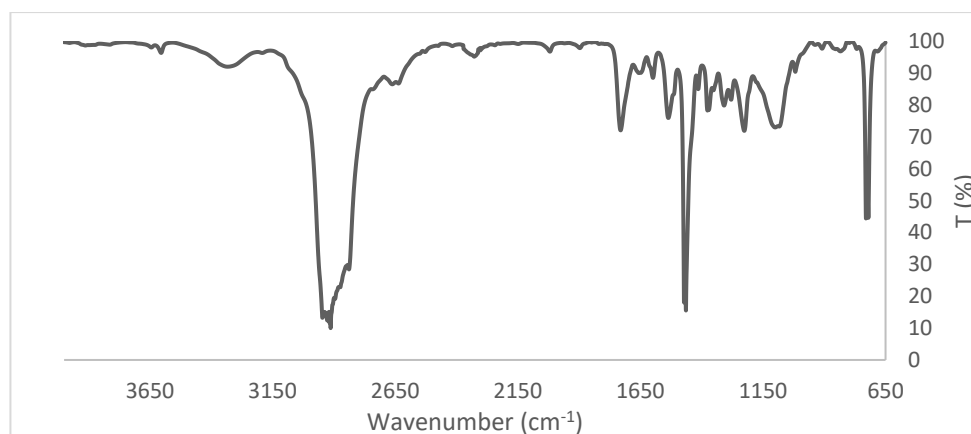


Εικόνα 47 Σύγκριση φασμάτων των τεσσάρων όμοιων δειγμάτων με πρότυπο PE και PET

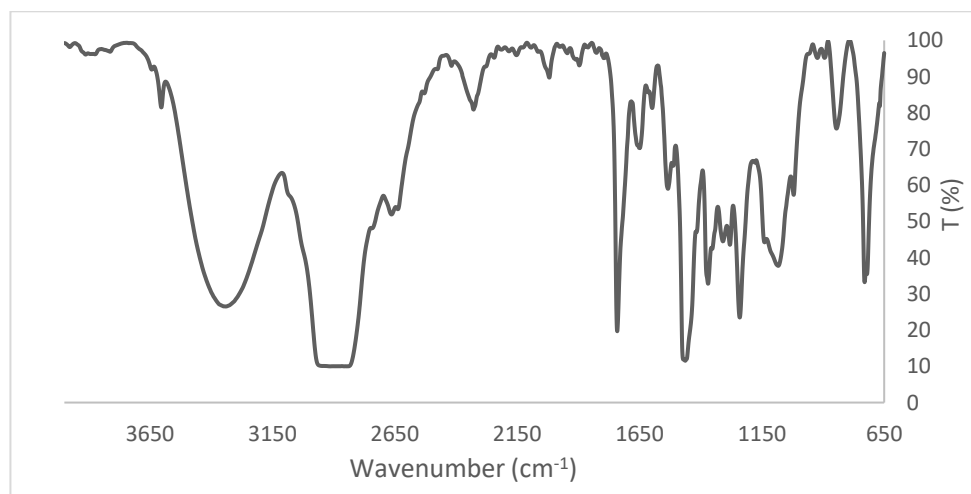
Στα φάσματα παρατηρούνται οι τυπικές απορροφήσεις του πολυαιθυλενίου. Συγκεκριμένα, κορυφές υψηλής έντασης στα 2847 και 2915 cm^{-1} αποδίδονται στη δόνηση των μεθυλενικών ομάδων της μακρομοριακής αλυσίδας ($-\text{CH}_2-$), στα 1463 cm^{-1} εμφανίζονται οι δονήσεις κάμψης των συμμετρικών μεθυλενικών ομάδων των δεσμών (C-H). Τέλος στα 720 cm^{-1} παρατηρούνται κορυφές και πάλι για τα $-\text{CH}_2$ (rocking deformation and elongation mode of CH_2 group). Επίσης, πολύ χαρακτηριστικές είναι και οι κορυφές λόγω των εστερικών και καρβονυλικών δεσμών στα 1741 και 1240 cm^{-1} .

Επομένως γίνεται η αρχική εκτίμηση ότι τα πολυμερή που υπάρχουν στη συσκευασία είναι τα πολυαιθυλένιο, PE και πολυ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας), PET.

Κατά προσέγγιση το ποσοστό PET σε σχέση με το PE όπως προσδιορίστηκε από μετρήσεις στο IR, είναι ίσο περίπου με $0,21 \pm 0,02$.



Εικόνα 48 Φάσμα IR Πολυστρωματικό φιλμ 3



Εικόνα 49 Φάσμα IR Πολυστρωματικό φιλμ 4

6.6 Αποτελέσματα Διαχωρισμού των διαφόρων στρωμάτων των φιλμ

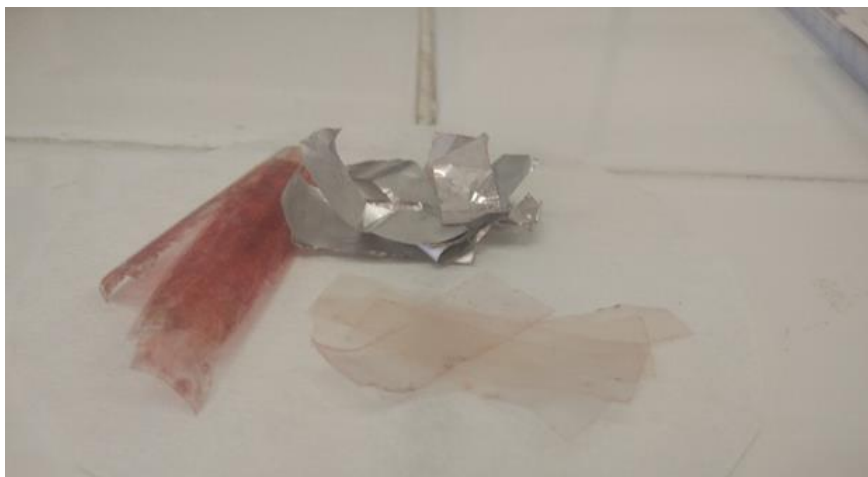
Παρακάτω παρουσιάζονται οι εικόνες και τα ποσοστά του κάθε στρώματος που διαχωρίστηκε από τον εκάστοτε διαλύτη για το κάθε πολυστρωματικό φιλμ:



Εικόνα 50 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 10ml ακετόνη

Διαφανές πολυμερές: 0,0293g, δηλαδή 14,57%

Υπόλοιπο: 0,1664g , δηλαδή 82,70%



Εικόνα 51 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 10ml οξικό οξύ

ΑΙυ: 0,0376g , δηλαδή 18,78%

Διαφανές πολυμερές σκληρό: 0,1353g, δηλαδή 67,58%

Πολυμερές με χρώμα: 0,0304g. δηλαδή 15,18%



Εικόνα 52 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 10ml διμέθυλοφρμαμίδιο

Διαφανές πολυμερές 0,0302g, δηλαδή 15,00%

Υπόλοιπο: 0,164g , δηλαδή 81,80%



Εικόνα 53 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 10ml τολουόλιο

Διαφανές πολυμερές σκληρό: 0,1262g, δηλαδή 62,88%

Υπόλοιπο: 0,0721g , δηλαδή 35,92%



Εικόνα 54 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 10ml αιθανόλη

Δεν πραγματοποιήθηκε πλήρης διαχωρισμός



Εικόνα 55 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 10ml μεθανόλη

Πολυμερές με χρώμα: 0,0281g, δηλαδή 14,08%

Υπόλοιπο: 0,1708g, δηλαδή 85,61%



Εικόνα 56 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 3ml τολουόλιο + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O

Διαφανές πολυμερές σκληρό: 0,1285g, δηλαδή 62,80%

Υπόλοιπο: 0,0760g, δηλαδή 37,15%



Εικόνα 57 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 3ml διαιθυλεστέρας + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O

Διαφανές πολυμερές: 0,1240g , δηλαδή 61,45%

Υπόλοιπο: 0,0770g, δηλαδή 38,16%



Εικόνα 58 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 3ml μεθανόλη + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O

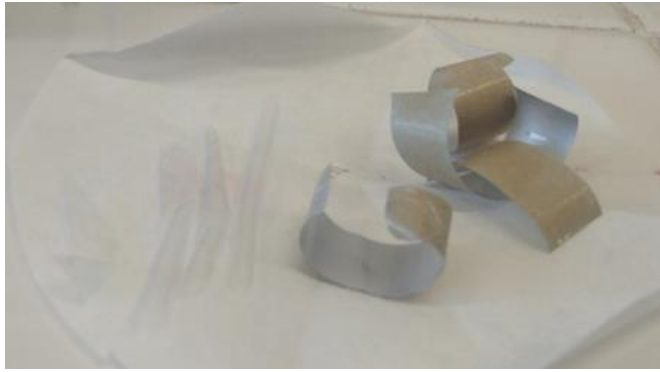
Δεν πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός



Εικόνα 59 Πολυστρωματικό φιλμ 1 μετά από κατεργασία με 3ml οξικό οξύ + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O

Διαφανές πολυμερές: 0,1264g , δηλαδή 63,80%

Υπόλοιπο: 0,0714g, δηλαδή 36,04%



Εικόνα 60 Πολυστρωματικό φιλμ 2 μετά από κατεργασία με 10ml ακετόνη

Υπόλοιπο: 0,1814g , δηλαδή 84,61%

Πολυμερές: 0,0298g, δηλαδή 23,96%



Εικόνα 61 Πολυστρωματικό φιλμ 2 μετά από κατεργασία με 10ml οξικό οξύ

Alu + πολυμερές 0,0451, δηλαδή 23,16%

Διαφανές πολυμερές 0,1328g, δηλαδή 68,17%

Μερικό διαφανές πολυμερές 0,0157g. δηλαδή 8,06%

Δεν πραγματοποιήθηκε ολικός διαχωρισμός του ενός πολυμερούς από το αλουμίνιο.



Εικόνα 62 Πολυστρωματικό φιλμ 2 μετά από κατεργασία με 10ml τολουόλιο

Alu + πολυμερές 0,0721g , δηλαδή 35,92%

Διαφανές πολυμερές σκληρό 0,1262g, δηλαδή 62,88%



Εικόνα 63 Πολυστρωματικό φιλμ 2 μετά από κατεργασία με 10ml διμέθυλοφορμαμίδιο

Alu 0,0358, δηλαδή 17,19%

Λεπτό Διαφανές πολυμερές 0,0312g, δηλαδή 14,98%

Σκληρό διαφανές πολυμερές 0,1423g. δηλαδή 68,35%



Εικόνα 64 Πολυστρωματικό φιλμ 2 μετά από κατεργασία με 10ml μεθανόλη

Διαφανές Πολυμερές 0,0270g. δηλαδή 14,02%

υπόλοιπο 0,1672g, δηλαδή 86,81%



Εικόνα 65 Πολυστρωματικό φιλμ 2 μετά από κατεργασία με 3ml οξικό οξύ + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O

Διαφανές πολυμερές σκληρό 0,1553g, δηλαδή 70,59%

υπόλοιπο 0,0779g , δηλαδή 35,41%



Εικόνα 66 Πολυστρωματικό φιλμ 2 μετά από κατεργασία με 3ml διμέθυλοφορμαμίδιο + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O

Διαφανές σκληρό πολυμερές 0,1378g, δηλαδή 69,14%

Υπόλοιπο 0,0653g, δηλαδή 32,76%



Εικόνα 67 Πολυστρωματικό φιλμ 3 μετά από κατεργασία με 10ml ακετόνη

πολυμερές 0,1525g , δηλαδή 74,75%

Διαφανές πολυμερές λεπτό 0,0519g, δηλαδή 25,44%



Εικόνα 68 Πολυστρωματικό φιλμ 3 μετά από κατεργασία με 10ml μεθανόλη

Πολυμερές σκληρό 0,15475g , δηλαδή 73,27%

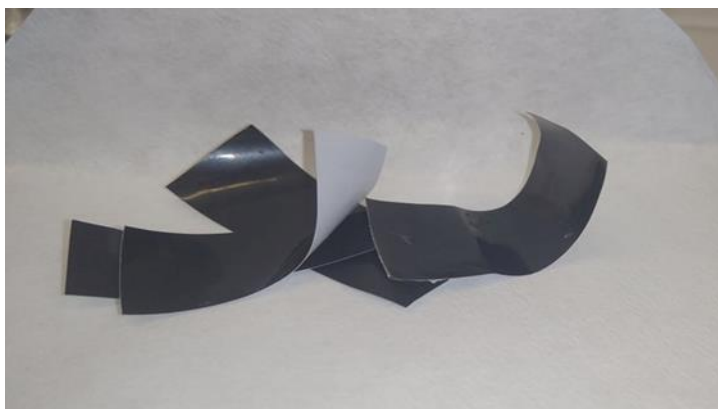
Διαφανές πολυμερές λεπτό 0,0515g, δηλαδή 25,58%



Εικόνα 69 Πολυστρωματικό φιλμ 3 μετά από κατεργασία με 10ml οξικό οξύ

Διαφανές πολυμερές λεπτό 0,0501g, δηλαδή 25,05%

Πολυμερές σκληρό 0,1455g. δηλαδή 72,75%



Εικόνα 70 Πολυστρωματικό φιλμ 4 μετά από κατεργασία με 10ml ακετόνη



Εικόνα 71 Πολυστρωματικό φιλμ 4 μετά από κατεργασία με 10ml οξικό οξύ



Εικόνα 72 Πολυστρωματικό φιλμ 4 μετά από κατεργασία με 10ml οξικό οξύ

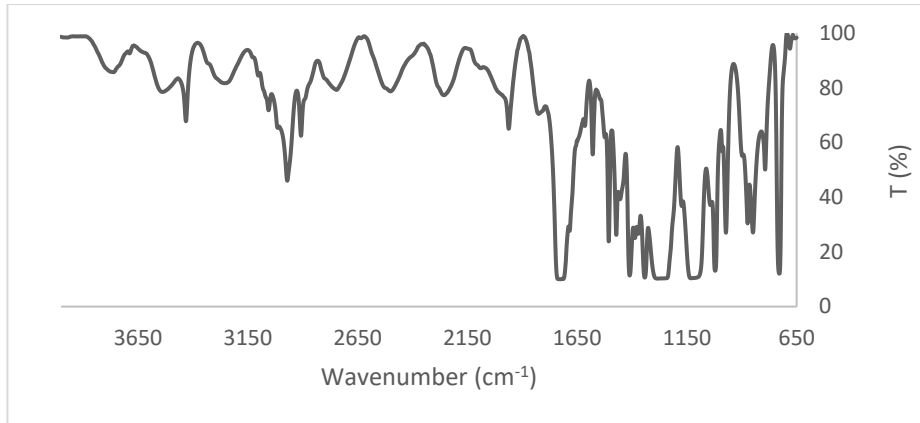
6.7 Φάσματα IR των πολυμερικών στρωμάτων μετά την αποκόλλησή τους

Οι παρακάτω πληροφορίες, βοήθησαν στην ταυτοποίηση των φασμάτων FT-IR:

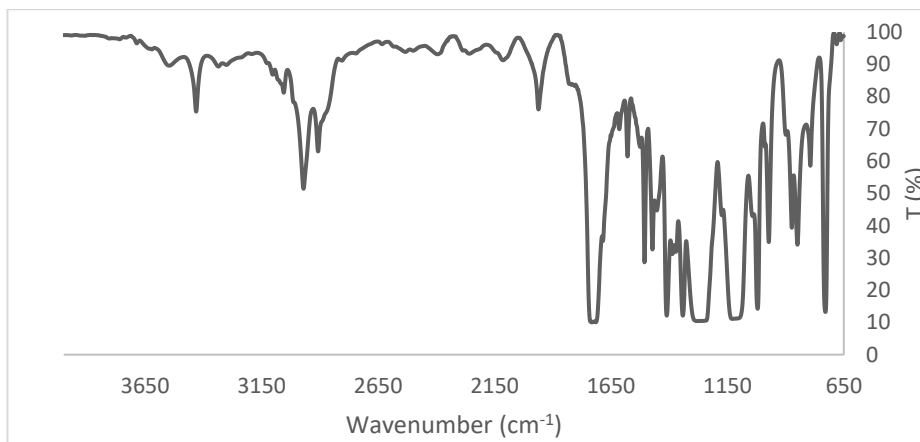
Πολυμερές	ATR-FTIR spectrum	Δόνηση	(cm ⁻¹)
Polyethylene $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$		$\nu_a\text{CH}_2$ and $\nu_s\text{CH}_2$ δCH_2 ρCH_2	3000-2840 1463 725
Polyethylene terephthalate $\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$		$\nu=\text{CH}$ $\nu_a\text{CH}_2$ and $\nu_s\text{CH}_2$ $\nu\text{C}=\text{O}$ νPh $\nu\text{C}(=\text{O})\text{O}$ and $\delta=\text{CH}$ $\nu\text{O}-\text{C}$ and $\delta=\text{CH}$ $\delta=\text{CH}$ $\gamma=\text{CH}$ γPh	3150-3000 3000-2840 1718 1600-1325 1260 1100 1018 971, 872 726
Ethylene vinyl acetate $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n \left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{OCH}_3) \right]_m$		$\nu_a\text{CH}_2$ and $\nu_s\text{CH}_2$ $\nu_a\text{CH}_3$ and $\nu_s\text{CH}_3$ $\nu\text{C}=\text{O}$ δCH_2 and $\delta_a\text{CH}_3$ $\delta_s\text{CH}_3$ $\nu\text{C}(=\text{O})\text{O}$ $\nu\text{O}-\text{C}$ and ρCH_3 ρCH_2	3000-2840 3000-2840 1740 1469 1371 1241 1020 720

*: ν_a : antisymmetric stretching vibration, ν_s : symmetric stretching vibration, δ : in-plane deformation, γ : out-of-plane, ρ : rocking vibration, ω : wagging vibration, τ : twisting vibration

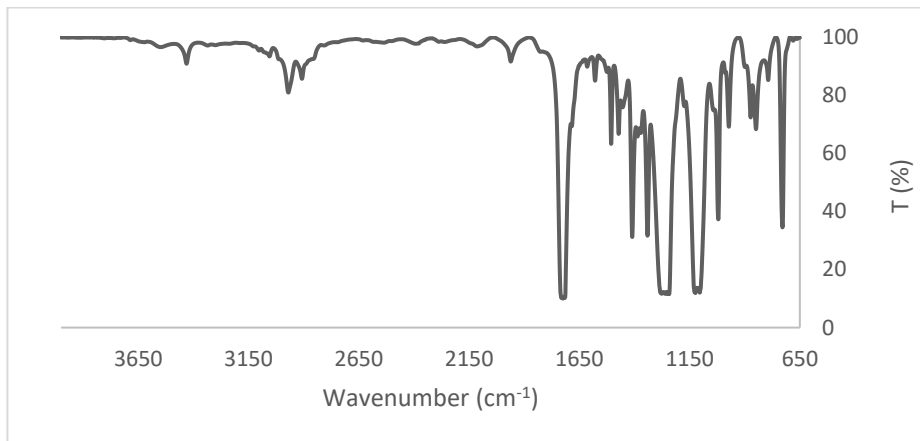
** : The wave numbers given refer to transmission spectra and differ slightly from those obtained by ATR measurement.)



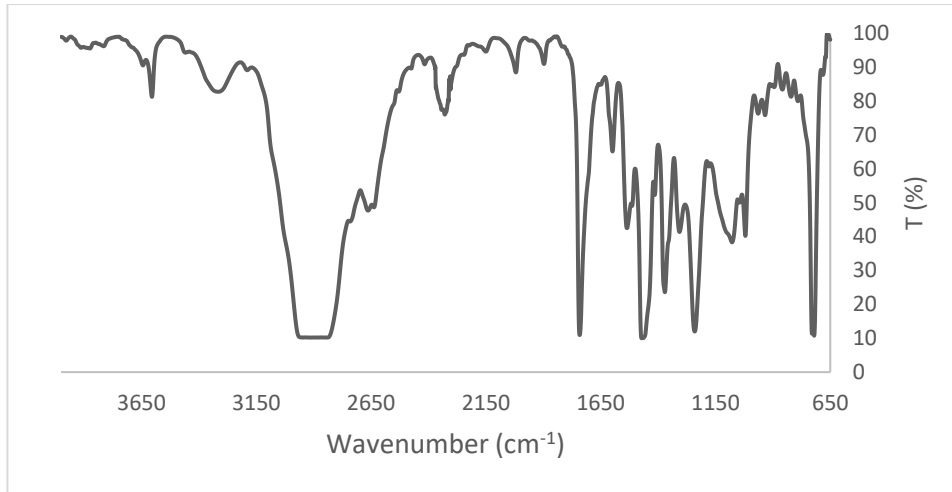
Εικόνα 73 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με ακετόνη



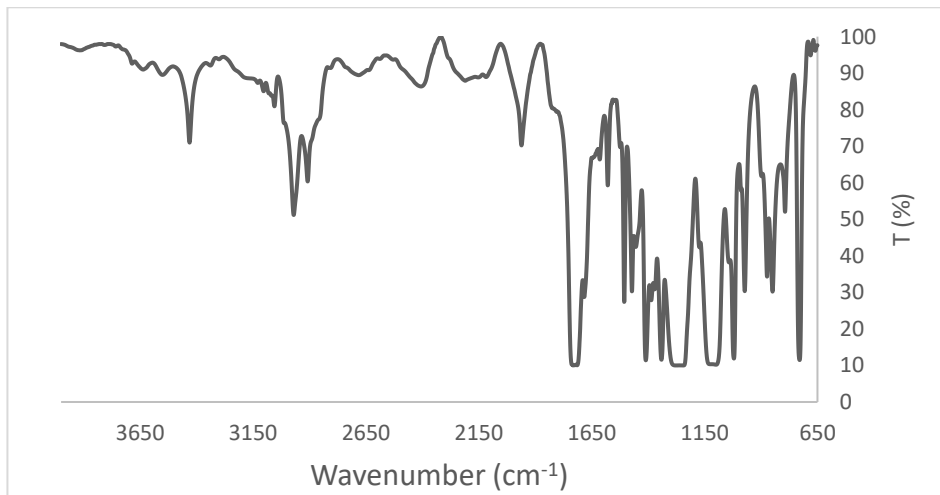
Εικόνα 74 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με αιθανόλη



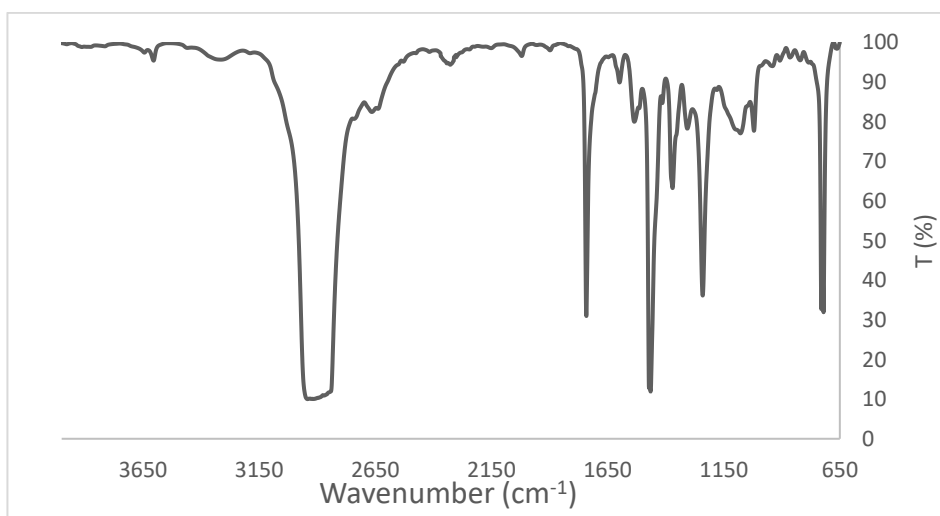
Εικόνα 75 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με μεθανόλη



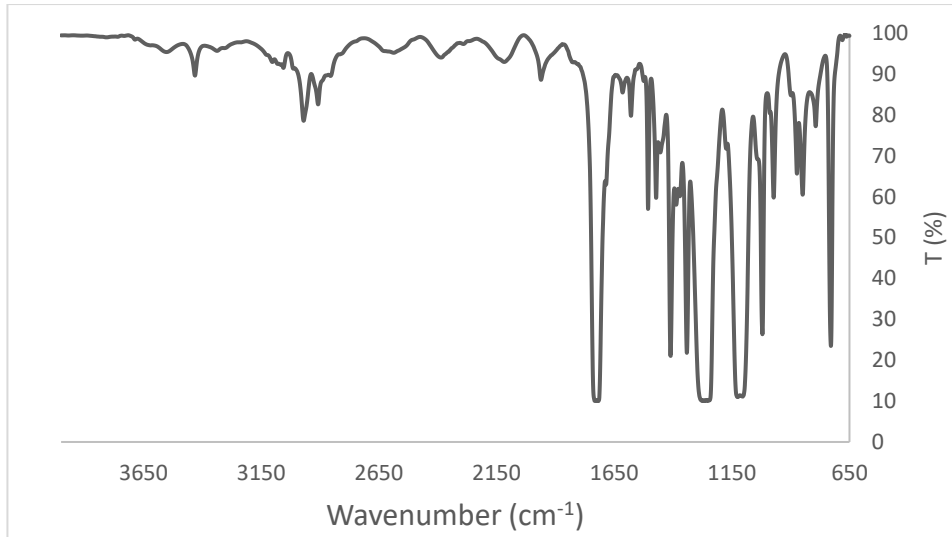
Εικόνα 76 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με τολουόλιο



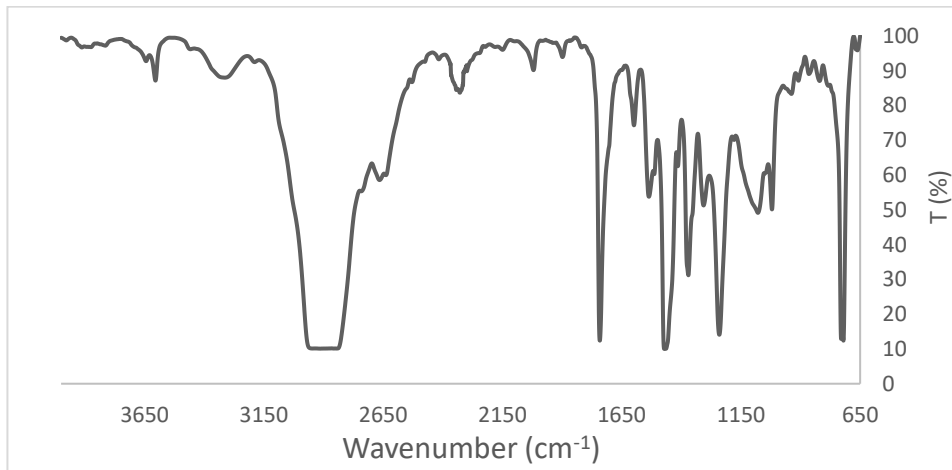
Εικόνα 77 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με διμέθυλοφορμαμίδιο



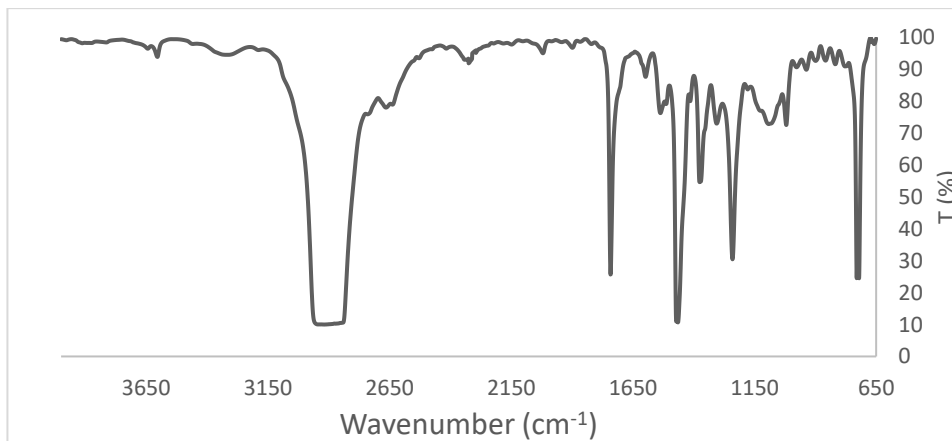
Εικόνα 78 Στρώμα (πιο σκληρό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με οξικό οξύ



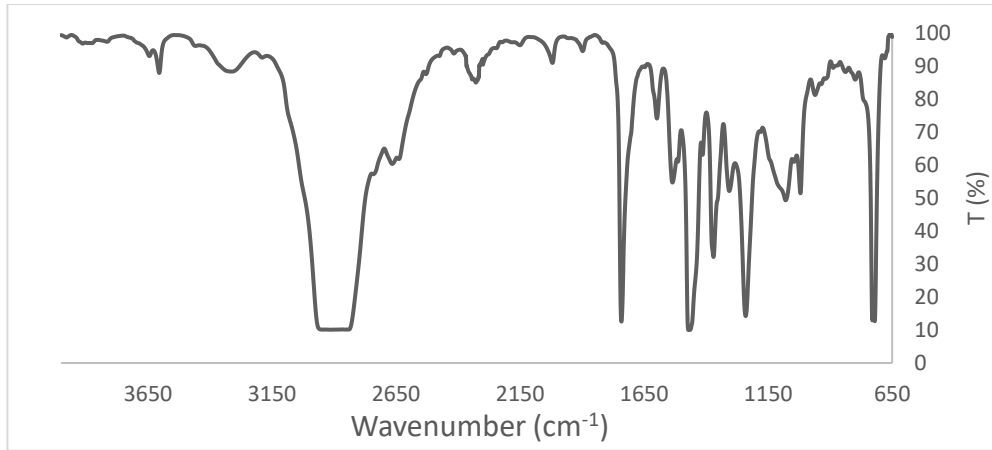
Εικόνα 79 Στρώμα (πιο λεπτό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με οξικό οξύ



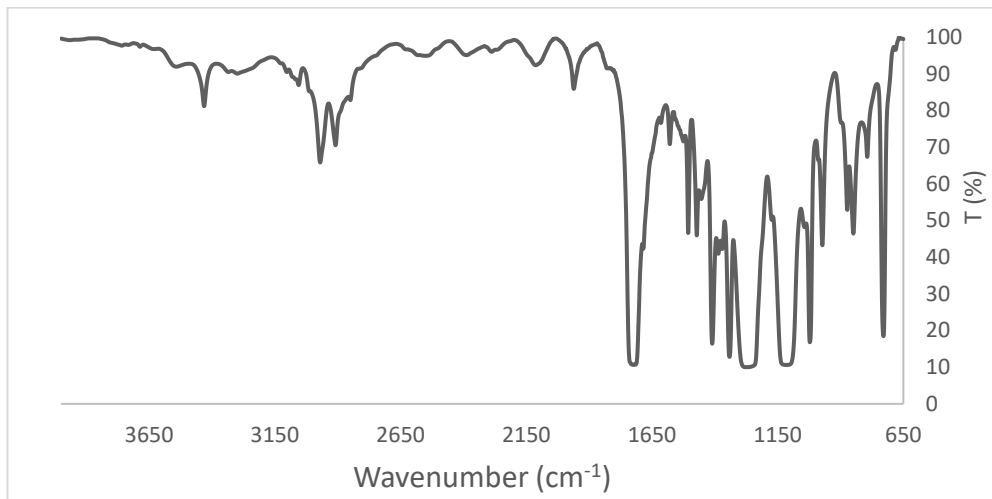
Εικόνα 80 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με 3ml τολουόλιο + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O



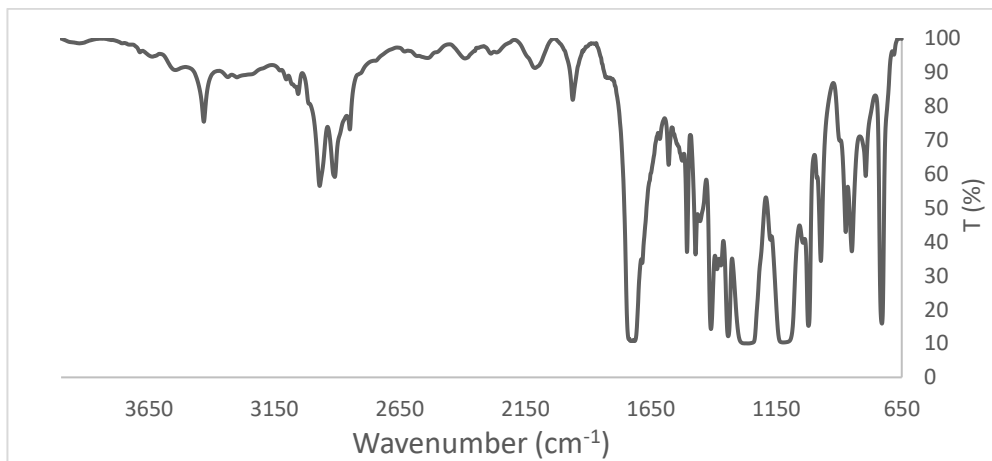
Εικόνα 81 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με 3ml διαιθυλεστέρας + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O



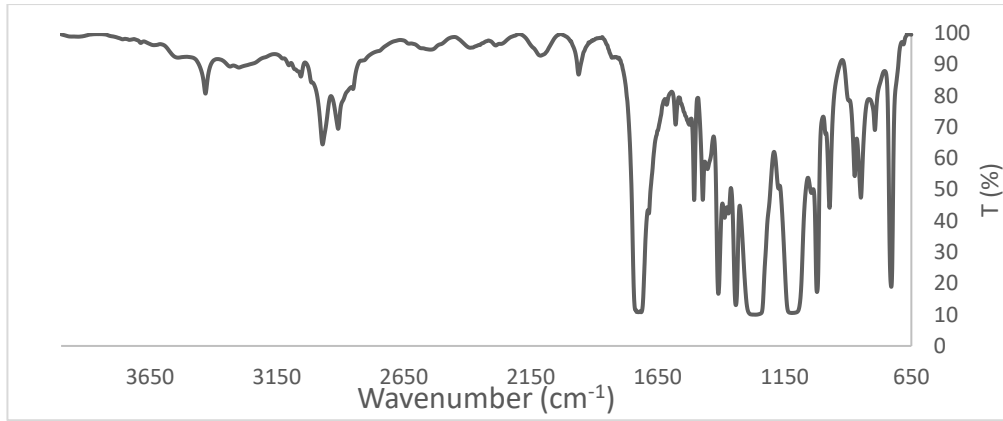
Εικόνα 82 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με 3ml οξικό οξύ + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O



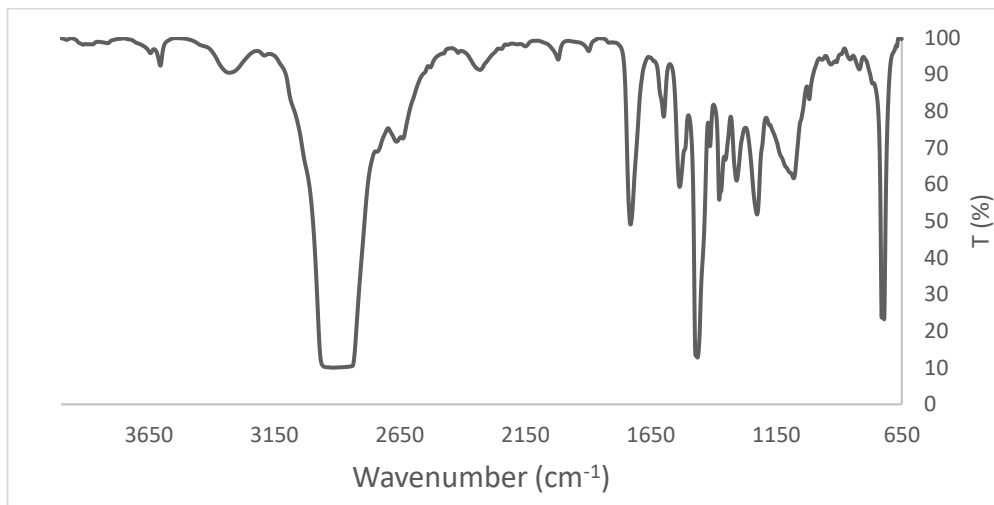
Εικόνα 83 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με ακετόνη



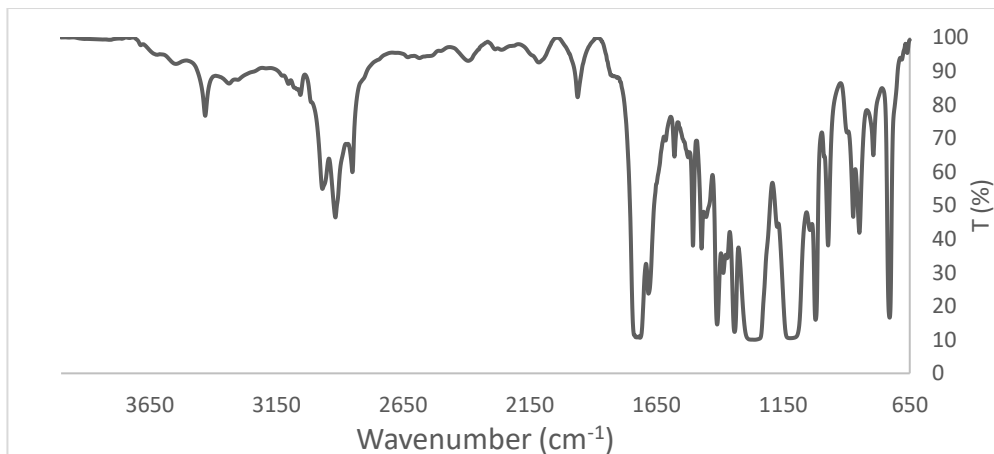
Εικόνα 84 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με μεθανόλη



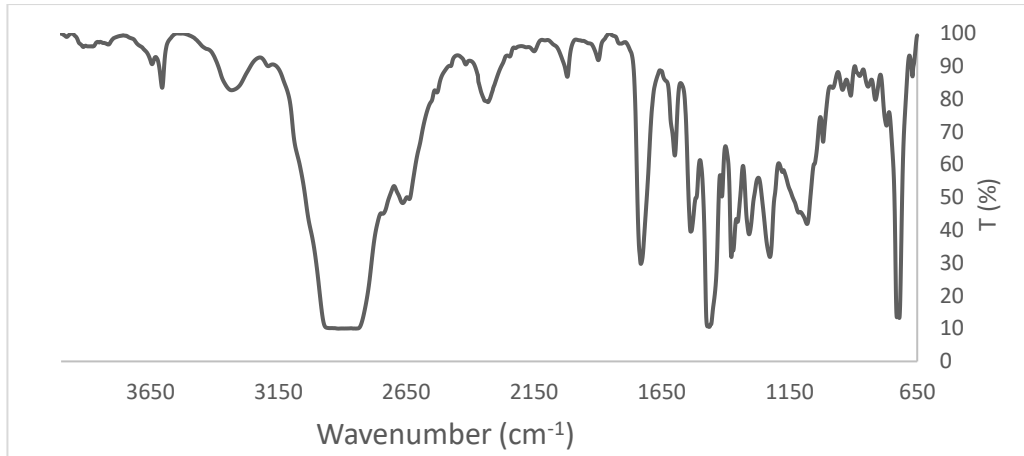
Εικόνα 85 Στρώμα (πιο λεπτό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με οξικό οξύ



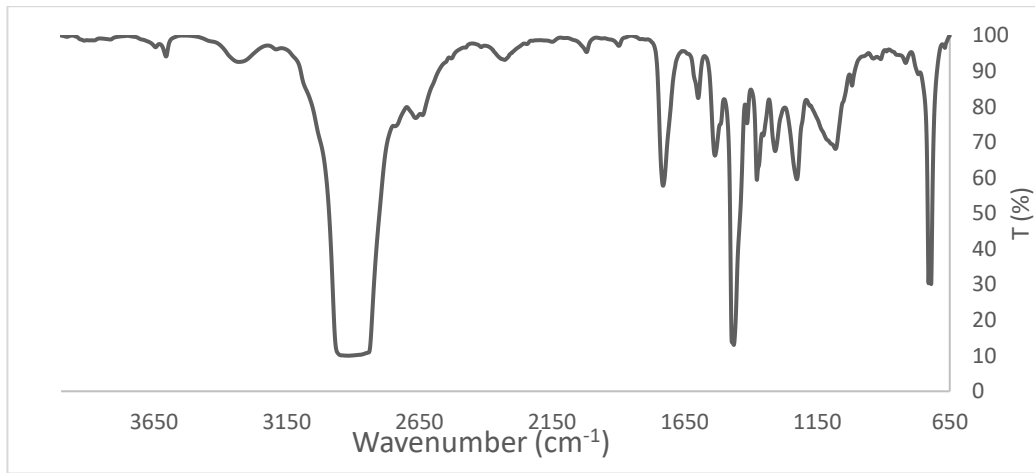
Εικόνα 86 Στρώμα (πιο σκληρό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με οξικό οξύ



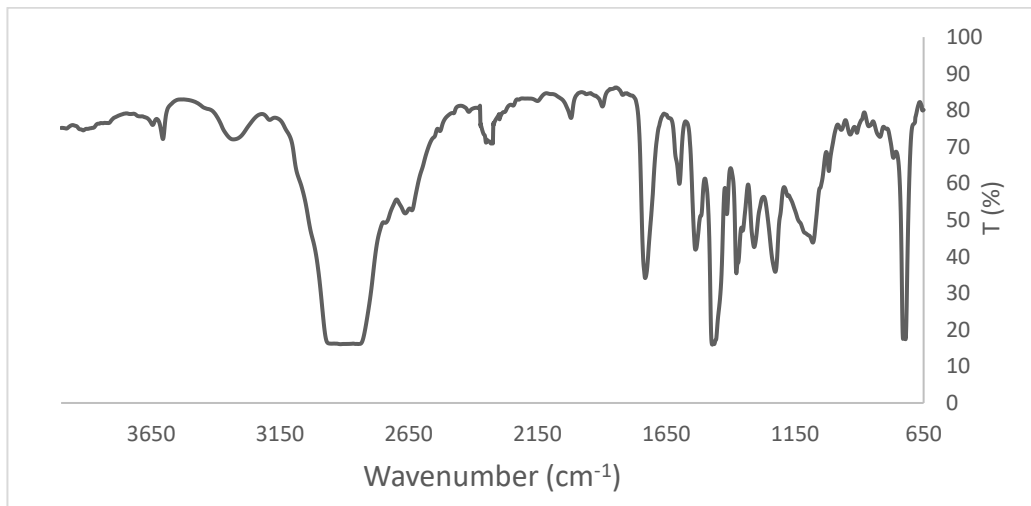
Εικόνα 87 Στρώμα (πιο λεπτό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με διμέθυλοφορμαμίδιο



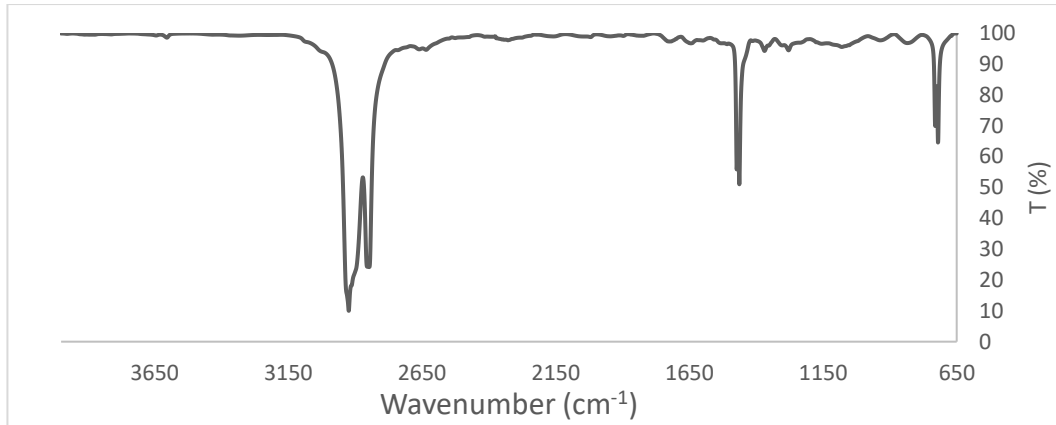
Εικόνα 88 Στρώμα (πιο σκληρό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με διμέθυλοφορμαμίδιο



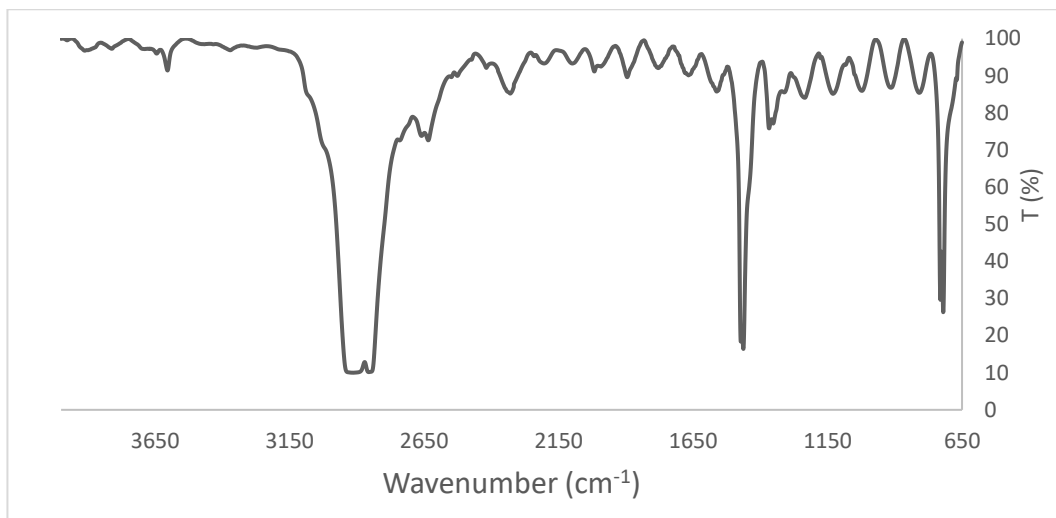
Εικόνα 89 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με 3ml οξικό οξύ + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O



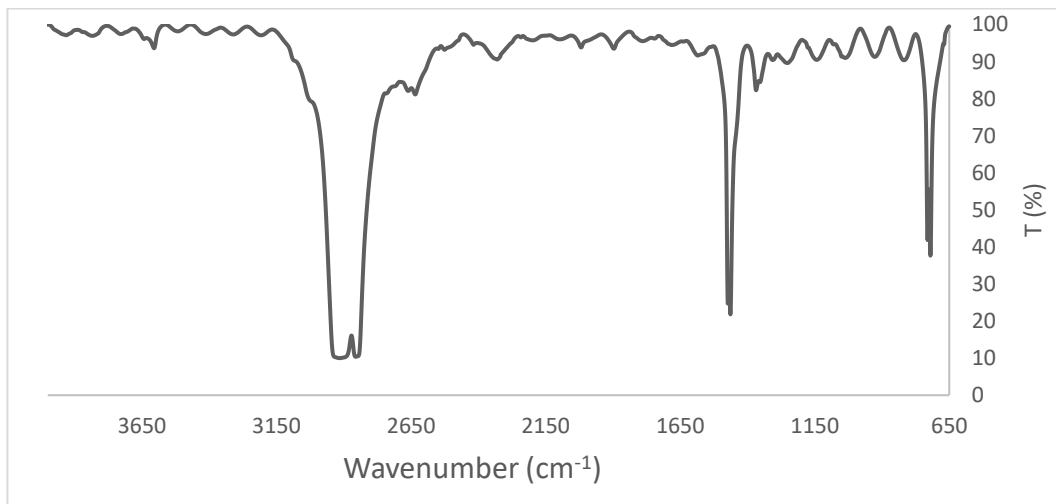
Εικόνα 90 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με 3ml διμέθυλοφορμαμίδιο + 2ml αιθανόλη +5ml H₂O



Εικόνα 91 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 3 με ακετόνη



Εικόνα 92 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 3 με μεθανόλη



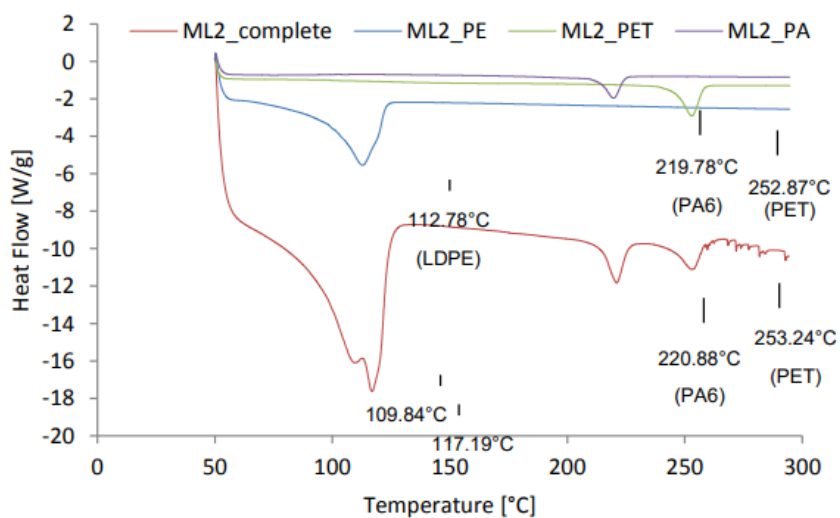
Εικόνα 93 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 3 με Οξικό οξύ

6.8 Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC)

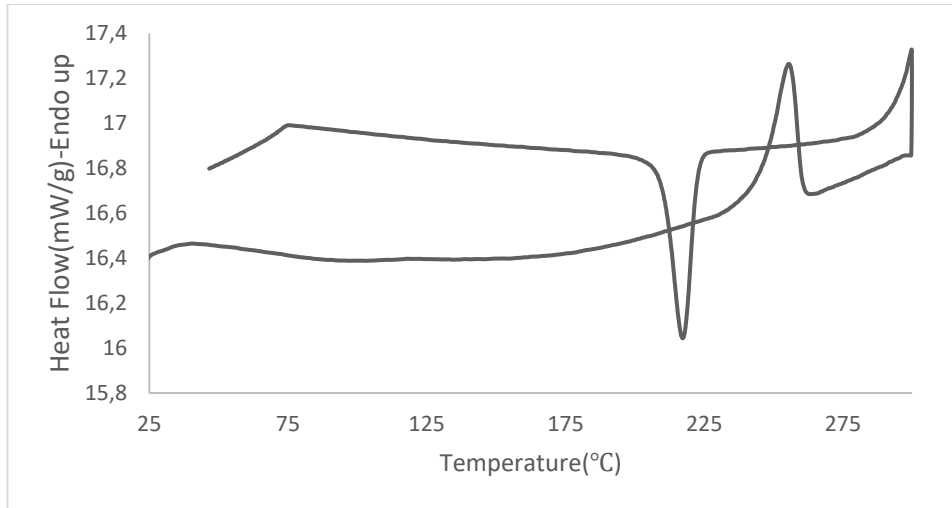
Οι παρακάτω πληροφορίες, βοήθησαν στην αποτίμηση των θερμογραμμάτων DSC:

Πίνακας 26 Σημεία τήξης Πολυμερών [22] [70]

Πολυμερές	Tm (°C)
Πολυαιθυλένιο	105-113 (LDPE)
	120 (LLDPE)
	135 (HDPE)
Πολύ(τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας)	256
Ethylene vinyl acetate (EVA)	80-110 (depends on EA content)

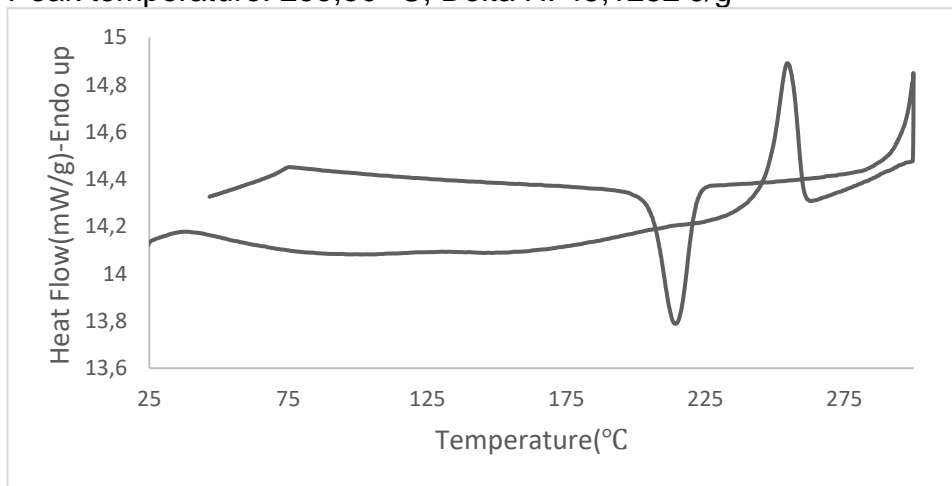


Εικόνα 94 Θερμόγραμμα DSC (PET/acrylate printing//PURAI foil//PURPA//PURPE) και κάθε πολυμερές ξεχωριστά (PET, PA, PE) μετά την αποκόλληση [22]



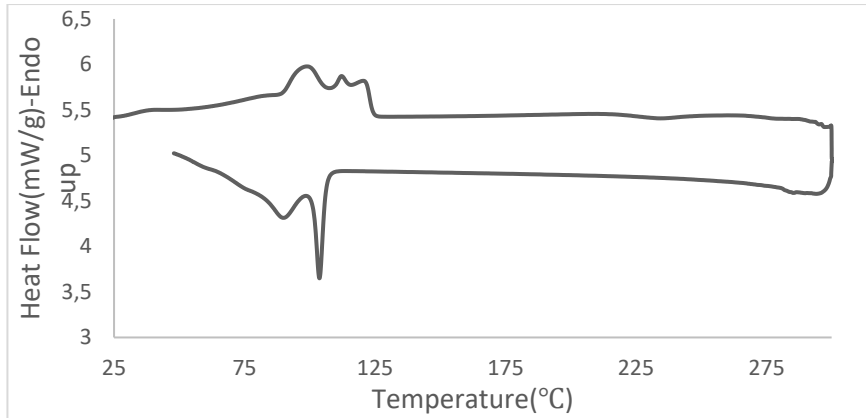
Εικόνα 95 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με ακετόνη

Peak temperature: 253,56 °C, Delta H: 45,1232 J/g

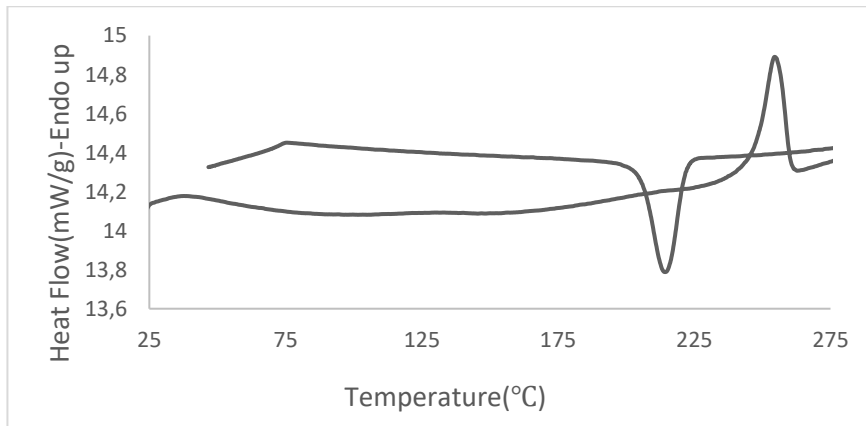


Εικόνα 96 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με μεθανόλη

Peak temperature: 253,36 °C, Delta H: 46,0873 J/g

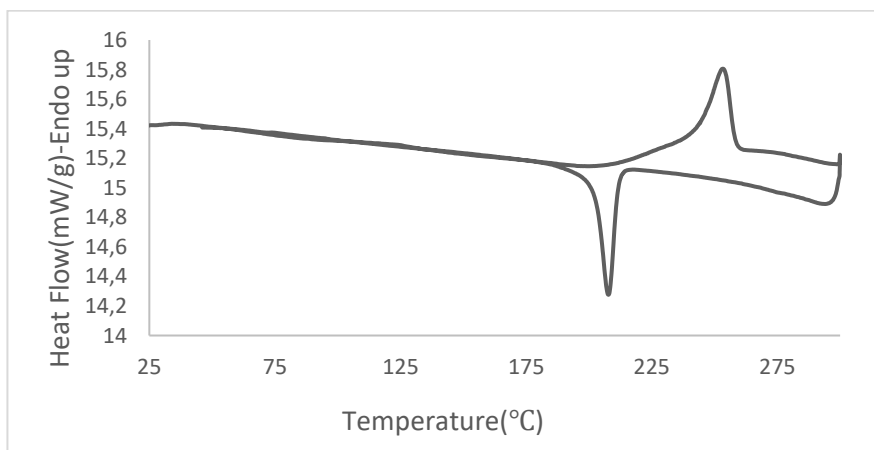


Εικόνα 97 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με τολουόλιο



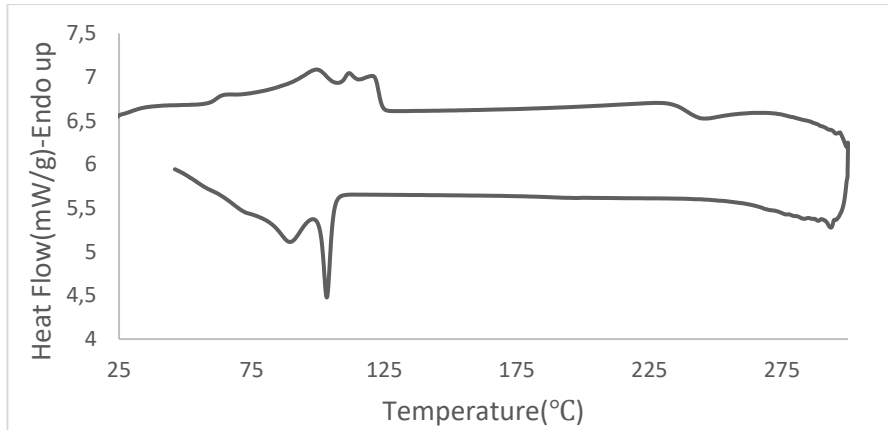
Εικόνα 98 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με διμέθυλοφορμαμίδιο

Peak temperature: 254,47 °C, Delta H: 35,3307 J/g

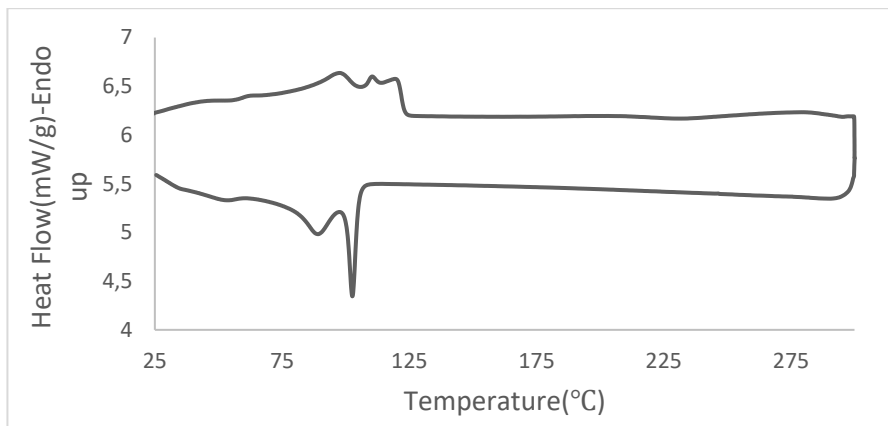


Εικόνα 99 Στρώμα (πιο λεπτό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με οξικό οξύ

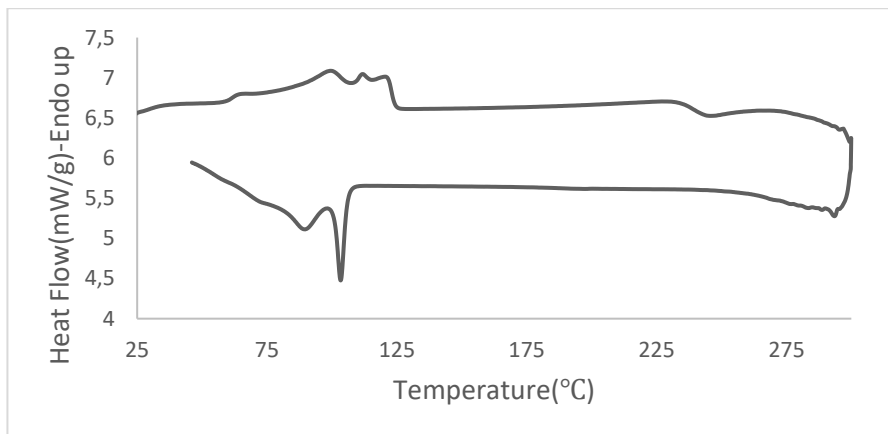
Peak temperature: 253,06 °C, Delta H: 46,0764 J/g



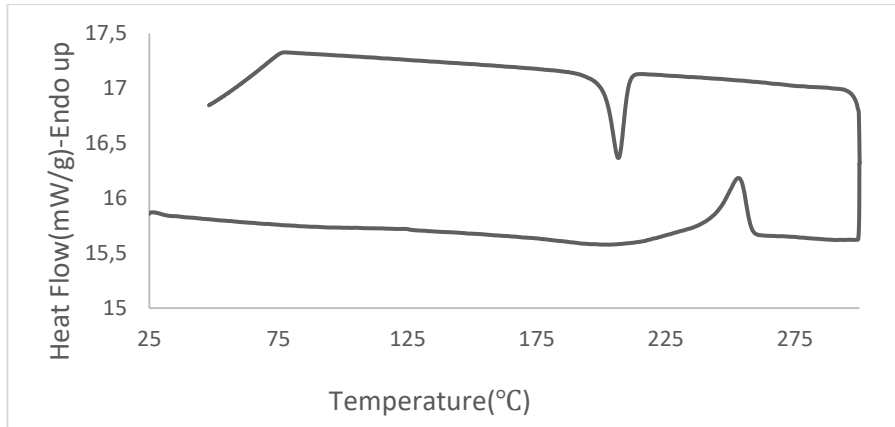
Εικόνα 100 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με 3ml τολουόλιο + 2ml αιθανόλη + 5ml H₂O



Εικόνα 101 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με + 3ml διαιθυλεθέρας + 2ml αιθανόλη + 5ml H₂O

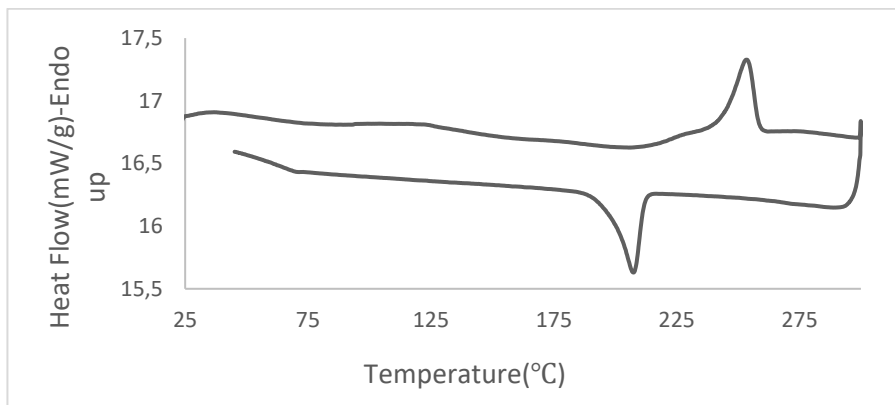


Εικόνα 102 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 1 με 3ml οξικό οξύ + 2ml αιθανόλη + 5ml H₂O

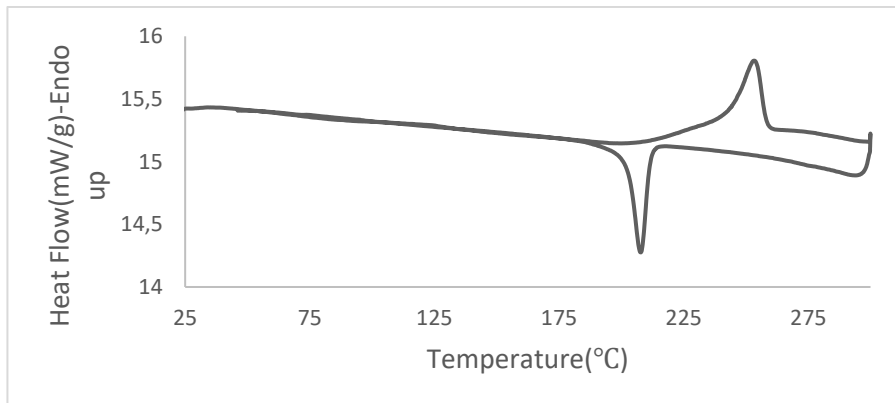


Εικόνα 103 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με ακετόνη

Peak temperature: 253,02 °C, Delta H: 46,0869 J/g

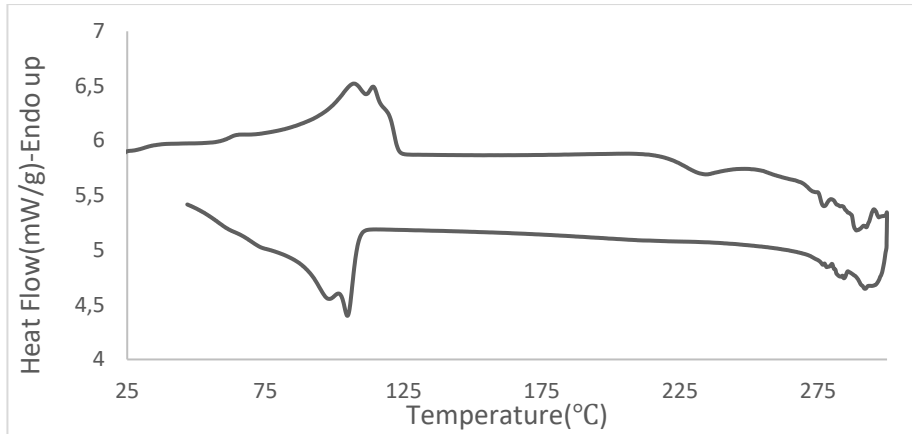


Εικόνα 104 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με μεθανόλη



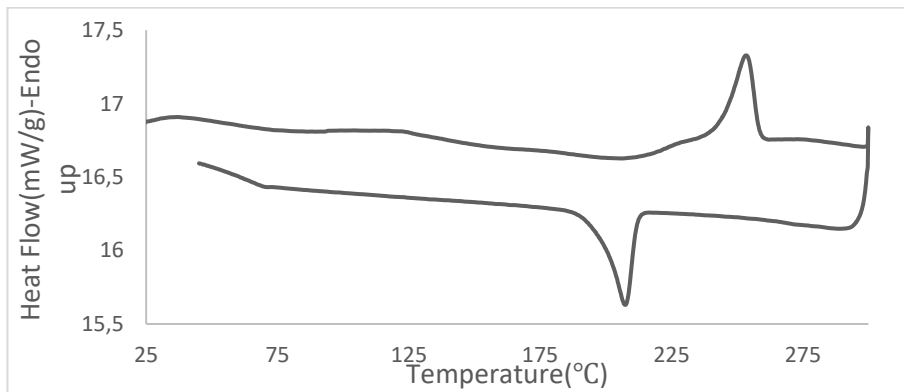
Εικόνα 105 Στρώμα (πιο λεπτό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με οξικό οξύ

Peak temperature: 253,53 °C, Delta H: 25,774 J/g



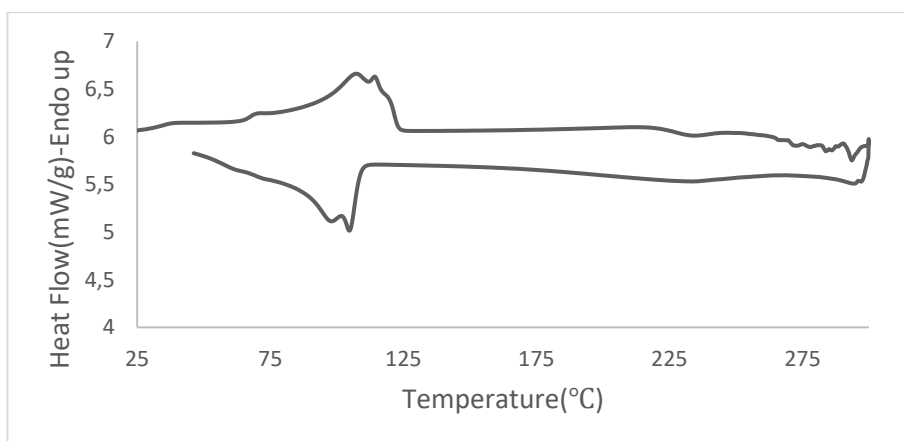
Εικόνα 106 Στρώμα (πιο σκληρό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με οξικό οξύ

Peak temperature: 114,13 °C, Delta H: 71,9382 J/g



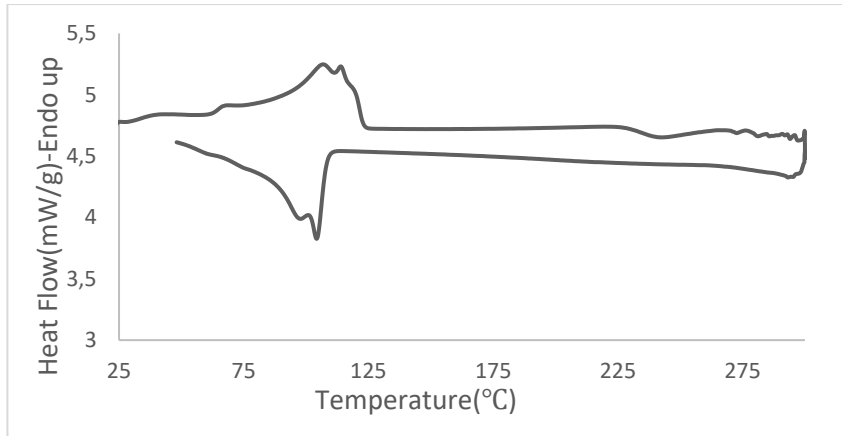
Εικόνα 107 Στρώμα (πιο λεπτό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με διμεθυλοφορμαμίδιο

Peak temperature: 253,56 °C, Delta H: 42,8177 J/g

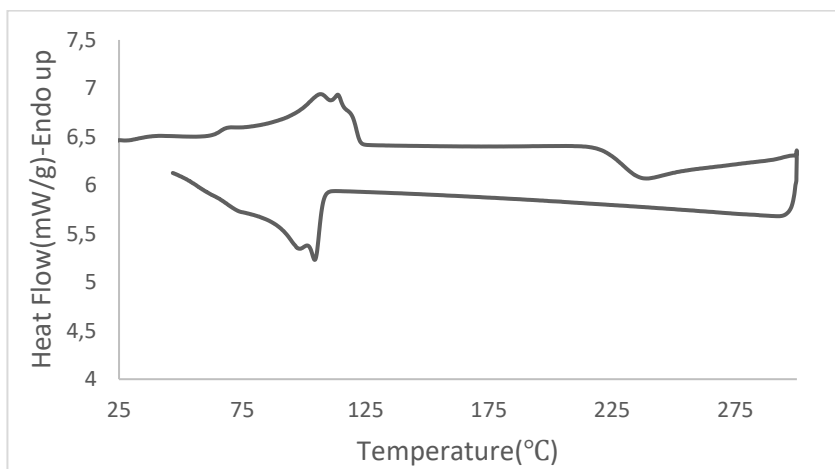


Εικόνα 108 Στρώμα (πιο σκληρό) που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με διμεθυλοφορμαμίδιο

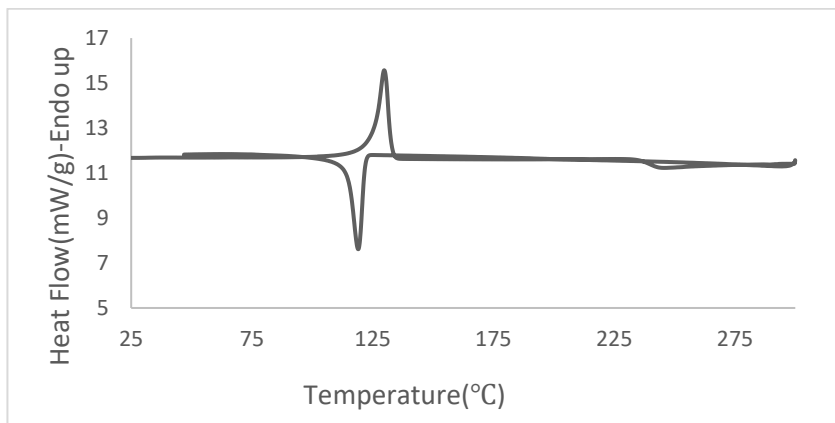
Peak temperature: 114,3 °C, Delta H: 62,4846 J/g



Εικόνα 109 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με 3ml οξικό οξύ + 2ml αιθανόλη + 5ml H₂O

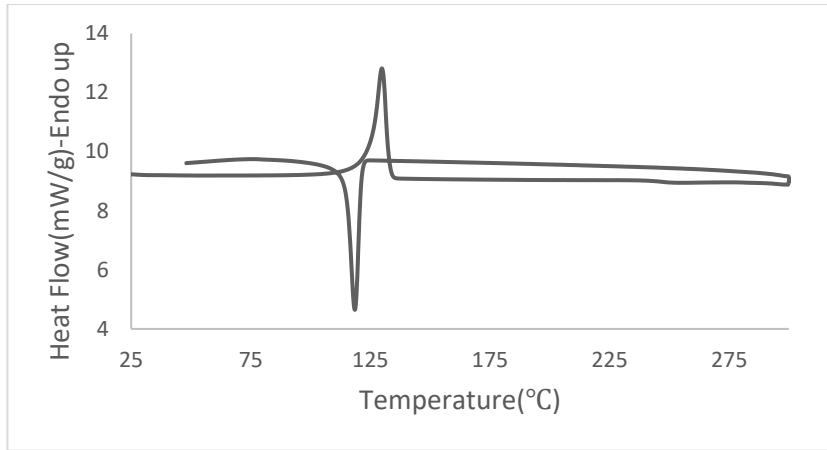


Εικόνα 110 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 2 με 3ml διμεθυλοφορμαμίδιο + 2ml αιθανόλη + 5ml H₂O



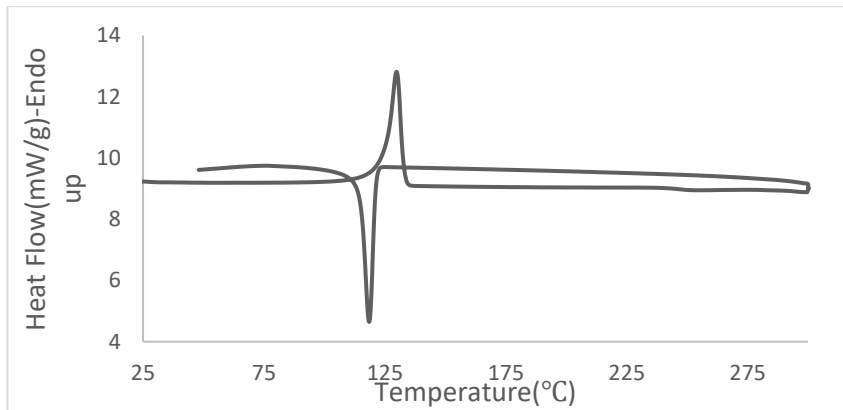
Εικόνα 111 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 3 με ακετόνη

Peak temperature: 129.73 °C, Delta H: 147,5469 J/g



Εικόνα 112 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 3 με οξικό οξύ

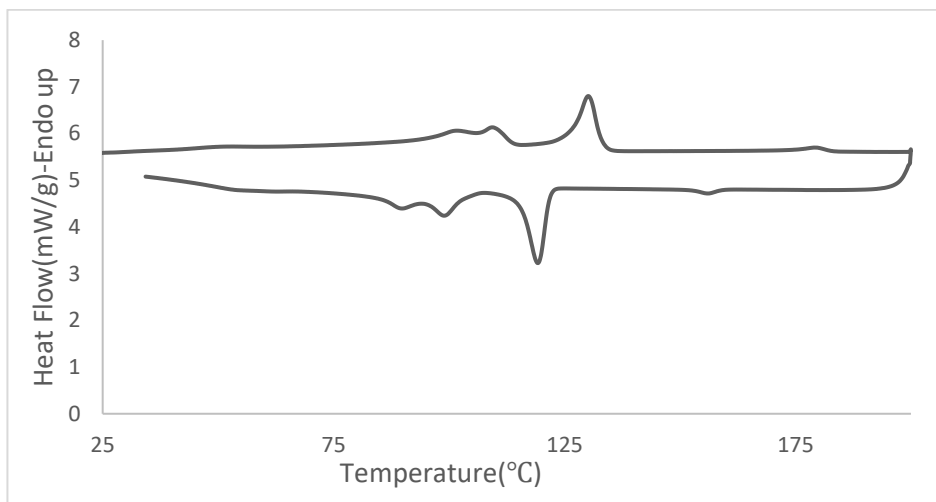
Peak temperature: 129,84 °C, Delta H: 125,8755 J/g



Εικόνα 113 Στρώμα που διαχωρίστηκε μετά από κατεργασία του πολυστρωματικού φιλμ 3 με μεθανόλη

Peak temperature: 129,78 °C, Delta H: 152,5632 J/g

Τα 2 τελευταία θερμογράμματα είναι των αρχικών πολυστρωματικών φιλμ 3 και 4, όπου αποδεικνύουν πως αποτελούνται από PE, διαφορετικής πυκνότητας.

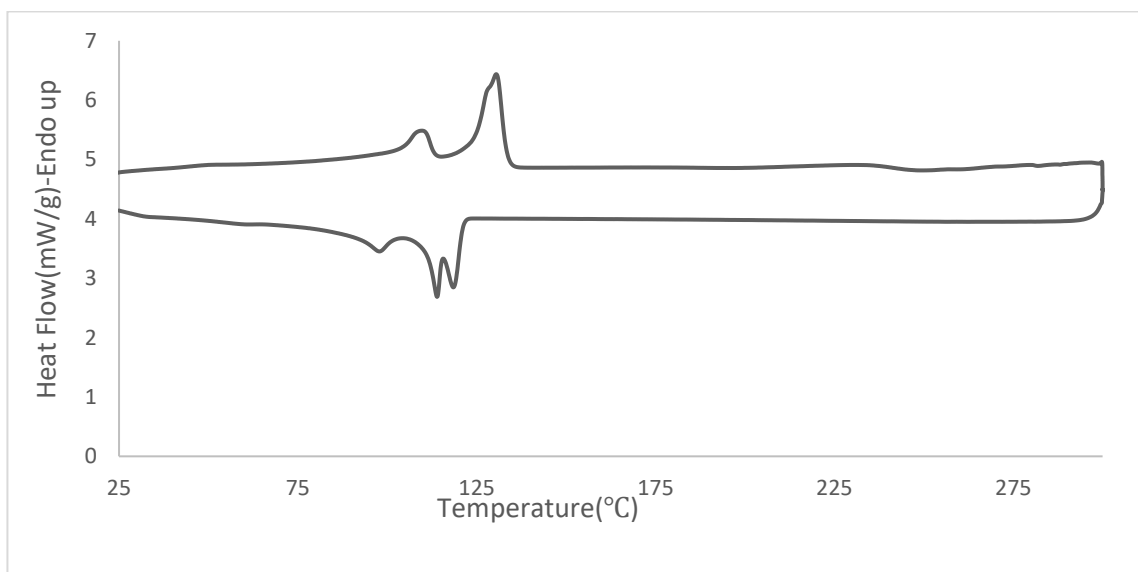


Εικόνα 114 Πολυστρωματικό φιλμ 4

Temperature 1: 100,99 °C

Peak temperature 1: 109.31 °C, Delta H: 31,6325 J/g

Peak temperature 2: 130,10 °C, Delta H: 36,347 J/g



Εικόνα 115 Πολυστρωματικό φιλμ 3

Peak temperature 1: 109,74 °C, Delta H: 16,7828 J/g

Peak temperature 2: 130,48°C, Delta H: 60,9899 J/g

6.9 Αποτελέσματα αποπολυμερισμού ταυτοποιημένων στρωμάτων PET

Πείραμα	Θερμοκρασία, T	Χρόνος, t	Διαλύτης	Καταλύτης	Βαθμός Διάσπασης
Π1: Αλκαλική Υδρόλυση	150 °C	10 min	10% NaOH	HTMAB	77,6%.
Π2: Γλυκόλιση	180°C	10 min	διαιθύλενογλυκόλη	Magnanese (II) acetate tetrahydrate	82,48%.
Π3: Γλυκόλιση	180°C	10 min	αιθύλενογλυκόλη	Magnanese (II) acetate tetrahydrate	79,55%.
Π4: Γλυκόλιση	180°C	10 min	προπύλενογλυκόλη	Magnanese (II) acetate tetrahydrate	69,4%.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Όσον αφορά τους διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν με στόχο την αποκόλληση των στρωμάτων των πολυστρωματικών συσκευασιών καφέ και σύμφωνα με τα αποτελέσματα που πήραμε με τη βοήθεια της φασματοσκοπίας FT-IR και της Διαφορικής Θερμιδομετρίας DSC, μπορούμε να εξάγουμε τα παρακάτω συμπεράσματα.

Για το πολυστρωματικό φιλμ 1:

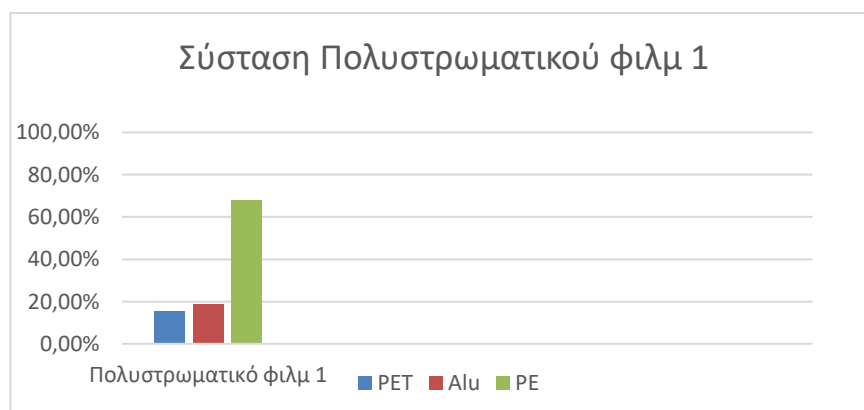
- Οι διαλύτες ακετόνη, μεθανόλη, διμεθυλοφορμαμίδιο φαίνεται να οδήγησαν στην αποκόλληση του στρώματος του πολύ(τερεφθαλικού αιθυλενεστέρα) (PET) του πολυστρωματικού φιλμ.
- Το οξικό οξύ διαχώρισε το πολυστρωματικό φιλμ σε 3 στρώματα PET, Alu, PE-μίγμα με πρόσθετα.
- Οι διαλύτες τολουόλιο, και τα μίγματα νερού αιθανόλης με τολουόλιο, διαιθυλεστέρα και οξικό οξύ οδήγησαν στην αποκόλληση στρώματος PE και μιγμάτων αυτού με πρόσθετα.

Με τη βοήθεια του οξικού οξέος, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η σύσταση του κόκκινου φιλμ είναι η εξής:

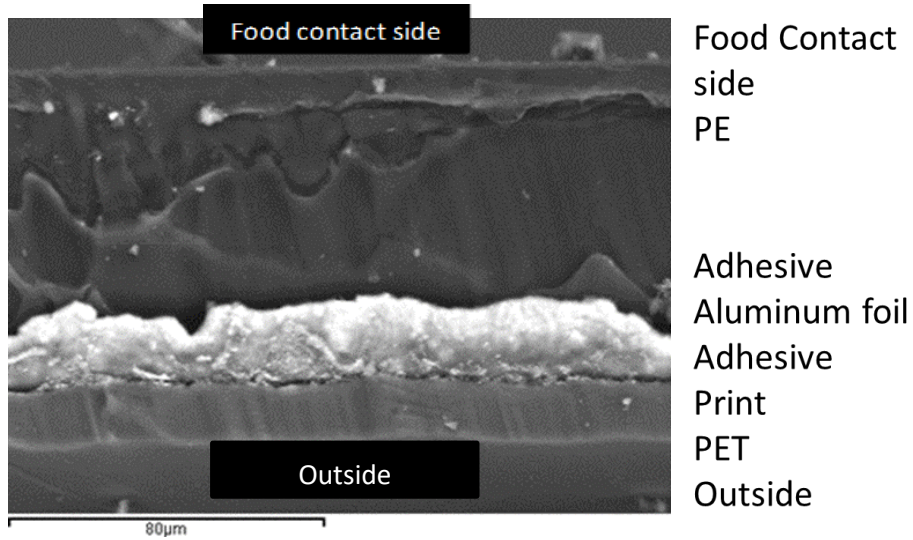
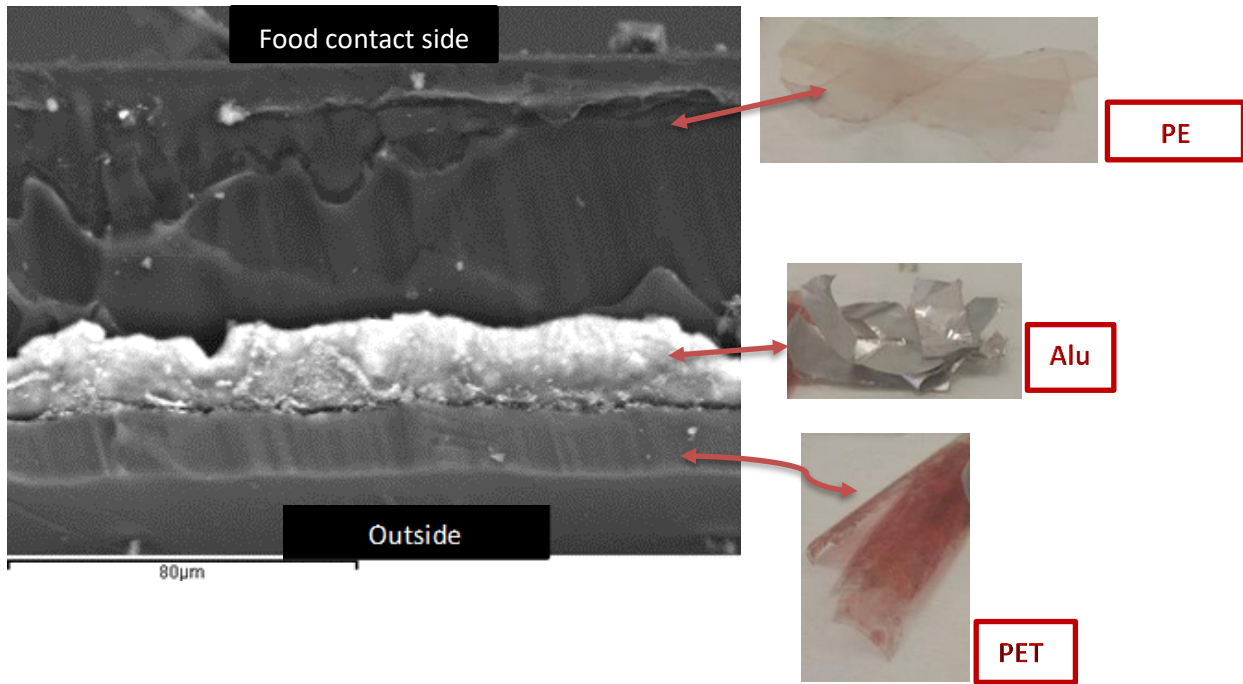
Alu:18,78% PE: 67,58% PET:15,18%

Άρα, διαπιστώνεται πως η αναλογία που είχε δοθεί από τον προμηθευτή για το πολυστρωματικό φιλμ 1 PET12/ALU7/PE80, δεν συμφωνεί πλήρως με την πειραματική σύσταση.

Ο λόγος PET/PE = 0,225 είναι πολύ κοντά σε αυτόν που υπολογίσθηκε με τη χρήση των φασμάτων IR (0,21±0,02)



Παρακάτω βλέπουμε την εικόνα 29 που έχουμε πάρει με τη βοήθεια του SEM και τις εικόνες μετά την αποκόλληση των στρωμάτων με οξικό οξύ:

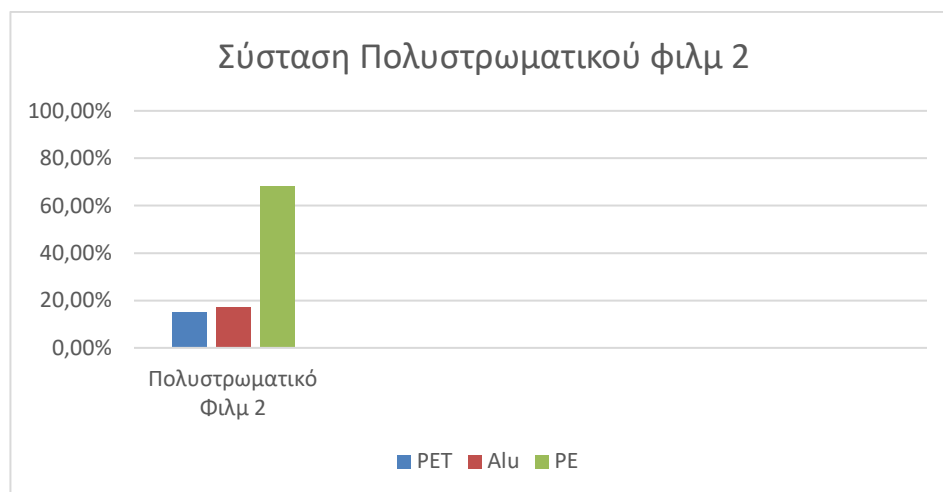


Για το πολυστρωματικό φιλμ 2:

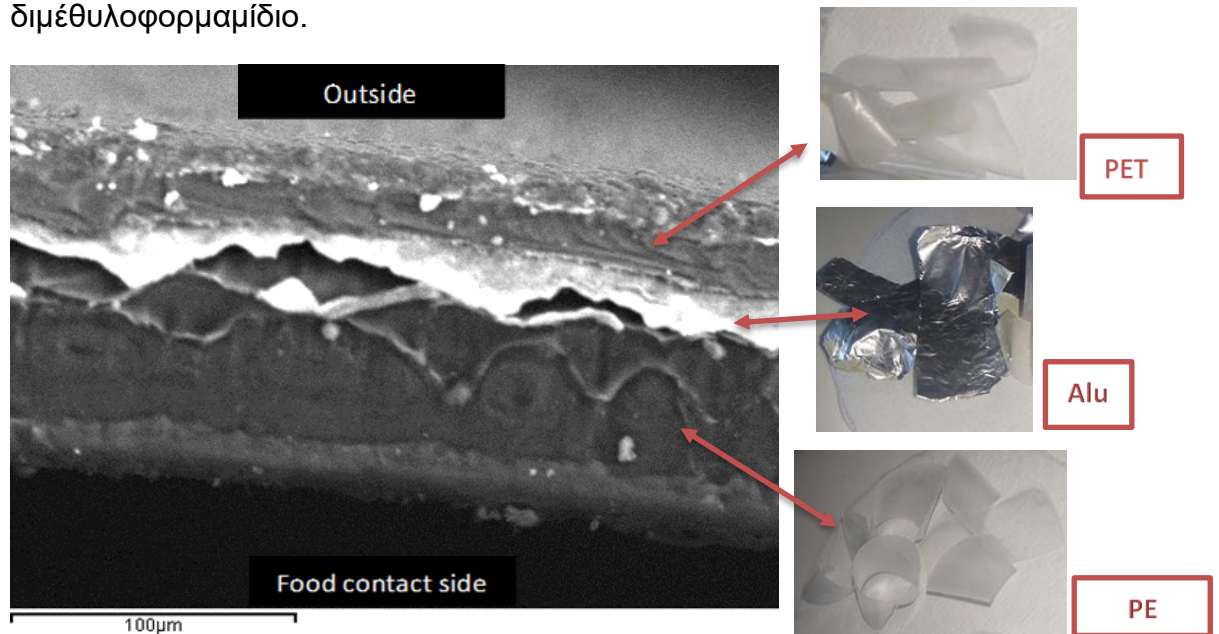
- Οι διαλύτες ακετόνη, μεθανόλη φαίνεται να οδήγησαν στην αποκόλληση του στρώματος PET του πολυστρωματικού φιλμ.
- Οι διαλύτες οξικό οξύ και διμεθυλοφορμαμίδιο διαχώρισαν το πολυστρωματικό φιλμ σε 3 στρώματα PET, Alu, PE-με μίγματα
- Οι διαλύτες οξικό οξύ και διμεθυλοφορμαμίδιο με μίγματα νερού αιθανόλης, οδήγησαν στην αποκόλληση στρώματος PE και μιγμάτων.

Με τη βοήθεια του διμέθυλοφορμαμιδίου, μπορούμε να συμπεράνουμε πως η σύσταση του κόκκινου φιλμ είναι η εξής:

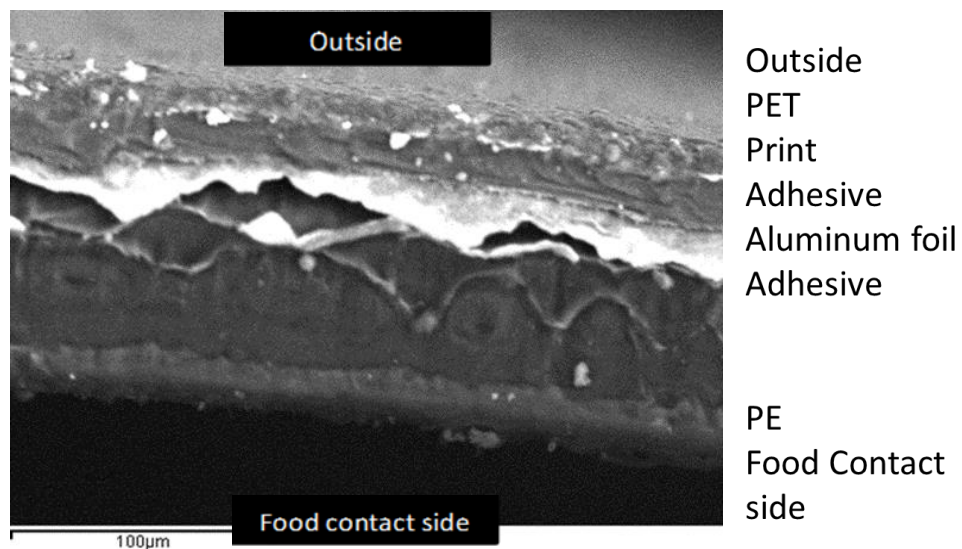
Alu: 17,19% PET:14,98% PE: 68,35%



Παρακάτω βλέπουμε την εικόνα 33 που έχουμε πάρει με τη βοήθεια του SEM και τις εικόνες μετά την αποκόλληση των στρωμάτων με διμέθυλοφορμαμίδιο.



Όπως παρατηρούμε στην εικόνα, το υλικό μας παρουσιάζει αστοχία, αφού φαίνεται να μην είναι πλήρως κολλημένο το στρώμα Αλουμινίου (που φαίνεται με το πιο ανοιχτό χρώμα στην εικόνα) στο κάτω στρώμα του πολυαιθυλενίου.



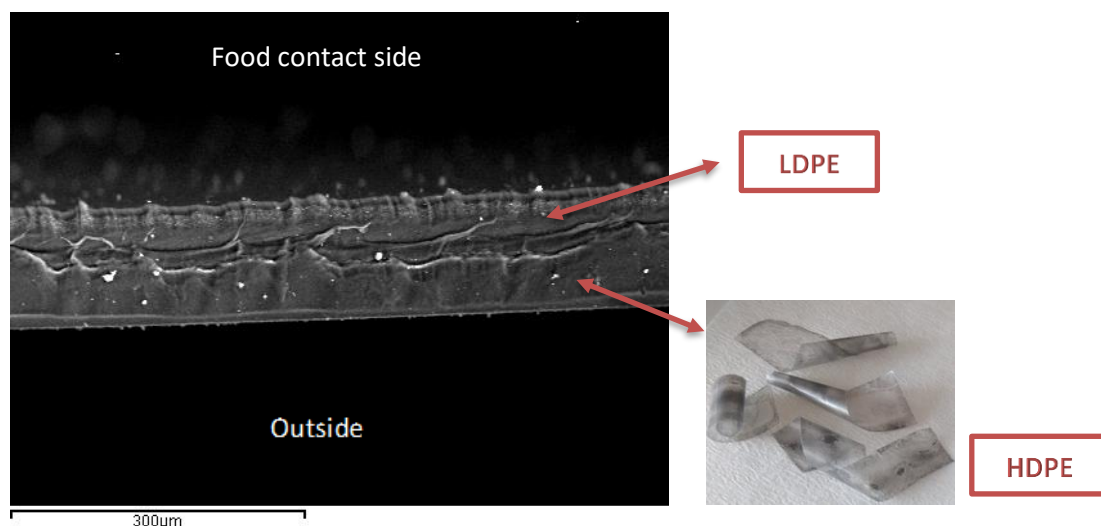
Για το πολυστρωματικό φιλμ 3:

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν για το φιλμ 3 οδήγησαν στην αποκόλληση στρώματος HDPE, που αποτελεί το εξωτερικό στρώμα του φιλμ με ποσοστό κατά μέσο όρο 25,36%.

Το πολυστρωματικό φιλμ δεν περιέχει αλουμίνιο (συμπέρασμα από εικόνες SEM), ούτε πολύ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET), (θερμόγραμμα DSC).

Αποτελείται από PE (LDPE και HDPE), καθώς και πρόσθετα, κόλλες και την εκτύπωση.

Παρακάτω βλέπουμε την εικόνα 38 που έχουμε πάρει με τη βοήθεια του SEM και την εικόνα μετά την αποκόλληση του εξωτερικού στρώματος.



Για το πολυστρωματικό φιλμ 4:

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν στο φιλμ 4 δεν οδήγησαν σε καμία αποκόλληση.

Το πολυστρωματικό φιλμ δεν περιέχει αλουμίνιο (συμπέρασμα από εικόνες SEM), ούτε πολύ(τερεφθαλικό αιθυλενεστέρα) (PET) (θερμόγραμμα DSC).

Αποτελείται από στρώματα PE (LDPE, HDPE), καθώς και πρόσθετα, κόλλες και την εκτύπωση.

Τα πειράματα μηχανικών ιδιοτήτων, δεν ήταν τόσο επιτυχή, λόγω μη εφελκυσμού του λαιμού του δοκιμίου αλλά σχάσης στη θέση λαιμός-πτερύγιο. Επίσης, οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας που υπολογίστηκαν είναι μικρότερες από αντίστοιχες καθαρών υλικών της βιβλιογραφίας.

Όσον αφορά τον αποπολυμερισμό που πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια των μικροκυμάτων, τα ποσοστά αποπολυμερισμού είναι υψηλά, με μεγαλύτερο βαθμό διάσπασης στην αντίδραση με την διαιθύλενογλυκόλη και καταλύτη Magnanese (II) acetate tetrahydrate με ποσοστό 82,48%, και μικρότερο βαθμό διάσπασης στην αντίδραση με την προπύλενογλυκόλη και καταλύτη Magnanese (II) acetate tetrahydrate, με ποσοστό 69,4%.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Όσον αφορά τον χαρακτηρισμό των αρχικών φιλμ θα μπορούσαν να πραγματοποιηθούν μετρήσεις για την απώλεια μάζας κατά τη θέρμανση (με θερμοσταθμική ανάλυση, TGA), τα χαρακτηριστικά κρυσταλλικότητας (με περιθλασίμετρο ακτίνων X, XRD), την επιφανειακή τραχύτητα (με μικροσκοπία ατομικής δύναμης, AFM), τα χαρακτηριστικά διαλυτότητας και διάχυσης ατμών μέσω πειραμάτων ρόφησης-εκρόφησης χημικών, όπως το n-εξάνιο και τέλος οι ικανότητες φραγής μέσω μετρήσεων διαπερατότητας αερίων, όπως οξυγόνο, κ.α. Ενώ όσον αφορά την ανακύκλωση των φιλμ, θα μπορούσαν να μελετηθούν επιπλέον οργανικοί διαλύτες και συνθήκες για την αποστρωματοποίηση, ή άλλοι μέθοδοι, όπως η επιλεκτική Διάλυση-Επανακαταβύθιση των στρωμάτων.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] A. L. Brody, B. Bugusu, J. H. Han, C. K. Sand, and T. H. McHugh, "Innovative food packaging solutions," *Journal of Food Science*, vol. 73, no. 8, 2008, doi: 10.1111/j.1750-3841.2008.00933.x.
- [2] R. A. Wilbey, *Food Packaging Technology*, vol. 58, no. 2. Londn, U.K.: Blackwell Publishing, CRC Press, 2005. doi: 10.1111/j.1471-0307.2005.00157.x.
- [3] K. Kaiser, M. Schmid, and M. Schlummer, "Recycling of polymer-based multilayer packaging: A review," *Recycling*, vol. 3, no. 1, 2018, doi: 10.3390/recycling3010001.
- [4] J. T. SAPURO, "1. Gesellschaft für Verpackungsmarktforschung (GVM). Entwicklung des Verpackungsverbrauchs Flexibler Kunststoffe nach Branchen—Auswertung des Deutschen Marktes 2009," *Euphytica*, vol. 18, no. 2, p. 22280, 2016, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jplph.2009.07.006><http://dx.doi.org/10.1016/j.neps.2015.06.001><https://www.abebooks.com/Trease-Evans-Pharmacognosy-13th-Edition-William/14174467122/bd>
- [5] B. A. Morris, *The Science and Technology of Flexible Packaging. Multilayer Films from Resin and Process to End Use*. Amsterdam, The Netherlands, 2016.
- [6] "APK AG. Available online: <https://www.apk-ag.de/de/>."
- [7] "Saperatec AG. Available online: http://www.saperatec.de/technology/#technologie_top."
- [8] M. Ščetar, *Multilayer Packaging Materials*. 2021. doi: 10.1002/9781119825081.ch6.
- [9] N. Καρακασίδης, *Συσκευασία και περιβάλλον.*, Εκδόσεις Ί. Αθήνα, 1999.
- [10] T. Μουλλάς and Δ. E. Γεωργιάδου, "Σύγχρονη Τεχνολογία Υλικών Συσκευασίας : Πολυστρωματικά Υλικά – Καινοτόμα Υλικά Συσκευασίας Σύγχρονη Τεχνολογία Υλικών Συσκευασίας : Πολυστρωματικά Υλικά – Καινοτόμα Υλικά Συσκευασίας Εισαγωγή," no. January 2014, 2015.
- [11] M. del Pilar Noriega, O. Estrada, and C. A. Vargas, "Design of plastic multi-layer structure that fit the requirements of a specific food or beverage," *Annual Technical Conference - ANTEC, Conference Proceedings*, vol. 3, no. 5, pp. 3218–3224, 2003.
- [12] P. A. Tarantili, "Multilayer , Flexible Food Packaging Structures : Design and Response of Plastic Films to Accelerated Ageing," pp. 1–6, 2012.
- [13] Plastics Europe and EPRO, "Plastics – the Facts 2016," *Plastics – the Facts 2016*, p. 37, 2016, [Online]. Available: www.plasticseurope.de/informations
- [14] Lindner, "Produktion, Verarbeitung und Verwertung von Kunststoffen in Deutschland 2007 - Kurzfassung -," no. 0049, 2007.
- [15] S. Ebnesajjad, *Plastic Films in Food Packaging—Materials, Technology and Applications*, 1st ed. Amsterdam, The Netherlands, 2013.

- [16] "A.H. Tullo, The cost of plastic packaging. Chem. Eng. News 94(41), 33 (2016)".
- [17] Z. Yu, Y. Ji, V. Bourg, M. Bilgen, and J. C. Meredith, "Chitin- and cellulose-based sustainable barrier materials: a review," *Emergent Materials*, vol. 3, no. 6. Springer Nature, pp. 919–936, Dec. 01, 2020. doi: 10.1007/s42247-020-00147-5.
- [18] J. John R. Wagner, Ed., *Multilayer flexible packaging*, Second Edition. 2016.
- [19] T. A. Cooper, "Developments in plastic materials and recycling systems for packaging food, beverages and other fast-moving consumer goods," in *Trends in Packaging of Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG)*, Elsevier Inc., 2013, pp. 58–107. doi: 10.1533/9780857098979.58.
- [20] C. T. de M. Soares, M. Ek, E. Östmark, M. Gällstedt, and S. Karlsson, "Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 176, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105905.
- [21] T. Anukiruthika, P. Sethupathy, A. Wilson, K. Kashampur, J. A. Moses, and C. Anandharamakrishnan, "Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 19, no. 3, pp. 1156–1186, May 2020, doi: 10.1111/1541-4337.12556.
- [22] Anja. Mieth, Eddo. Hoekstra, Catherine. Simoneau, and European Commission. Joint Research Centre., *Guidance for the identification of polymers in multilayer films used in food contact materials : user guide of selected practices to determine the nature of layers*. Publications Office, 2016.
- [23] K. Kaiser, B. McGlynn, and J. Dore, "Landscape analysis of soil methane flux across complex terrain," *Biogeosciences*, vol. 15, no. 10, pp. 1–42, 2018, doi: 10.5194/bg-2017-518.
- [24] S. Ügdüler *et al.*, "Towards a Better Understanding of Delamination of Multilayer Flexible Packaging Films by Carboxylic Acids," *ChemSusChem*, vol. 14, no. 19, pp. 4198–4213, Oct. 2021, doi: 10.1002/cssc.202002877.
- [25] K. Ragaert, L. Delva, and K. van Geem, "Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste," *Waste Management*, vol. 69. Elsevier Ltd, pp. 24–58, Nov. 01, 2017. doi: 10.1016/j.wasman.2017.07.044.
- [26] K. Marsh and B. Bugusu, "Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary," *Journal of Food Science*, vol. 72, no. 3. Apr. 2007. doi: 10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x.
- [27] Kit L. Yam (ed.), "The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology.(2009) 3rd edition, John Wiley & Sons, p. 974."
- [28] "Americk Primopost (2014). Coatings. Retrieved April 24, 2014".
- [29] "Lapin SC (2006). Ink Bonding Properties of Electron Beam Cured Adhesive Laminates for Flexible Packaging. 2006 PLACE Conference 17-21 September 2006, Cinninati, Ohio, USA."

- [30] "U.S. Environmental Protection Agency (2002). Flexographic Ink Options: A Cleaner Technologies Substitutes Assessment. Volume 1. Chapter 4: Performance. EPA 744- R-02-001A." [Online]. Available: www.epa.gov/ncepihom/ordering.htm
- [31] E. Verpackungsverbrauchs, "Entwicklung des Verpackungsverbrauchs flexibler Kunststoffe nach Branchen. Auswertung des deutschen Marktes 2009, Prognose 2014.," 2010, [Online]. Available: https://gvmonline.de/files/marktmenge_verpackungen/2010_05_Entwicklung_des_Verpackungsverbrauchs_flexibler_Kunststoffe_nach_Branchen.pdf
- [32] Gesellschaft für Verpackungsmarktforschung mbH, "Flexible Plastic Packaging Market in Germany and in Europe. Trends and Perspectives until 2021 by Product Categories," no. December 2016, 2016.
- [33] J. Thome, R.; Kraus, S.; Schubert, "Process for Treating or Working Up Composite and Plastic Materials. EP0644230 A1," 1995.
- [34] R. Mäurer, A.; Wolz, G.; Schlummer, M.; Luck, T.; Knauf, U.; Kippenhahn, "Method for Separating and Recovering Target Polymers and Their Additives from a Material Containing Polymers. EP1311599 A1," 2003.
- [35] European Court of Auditors, "EU action to tackle the issue of plastic waste," *Mäurer, A.; Schlummer, M.*, no. 04, p. 55, 2020, [Online]. Available: <https://www.eca.europa.eu/en/Pages/DocItem.aspx?did=55223>
- [36] T. N. Karsten, Mäder; Verena Weiss, Jörg Kressler, "Method for Treating Waste Containing Plastic. WO11082802 A1," *patent*, vol. 2010, no. April, pp. 331–332, 2013, [Online]. Available: <https://patentscope.wipo.int/search//iasr?ia=DE2015000204&PAGE=PDF&ACCESS=screen&TOK=OLj7dxliHXGZmPch65OllsSXCg>
- [37] A. Maeurer, M. Schlummer, and O. Beck, "Method for recycling plastic materials and use thereof," *US Patent 8,138,232*, vol. 2, no. 12, 2012, [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/US8138232?q=creasolv%0Ahttp://www.google.com/patents/US8138232>
- [38] F. Knappich, F. Hartl, M. Schlummer, and A. Mäurer, "Complete recycling of composite material comprising polybutylene terephthalate and copper," *Recycling*, vol. 2, no. 2, 2017, doi: 10.3390/recycling2020009.
- [39] T. N. Karsten, Mäder; Verena Weiss, Jörg Kressler, "Method for Obtaining LDPE from Used Plastic Films. EP1392766A1, 3," *Patent*, vol. 2010, no. April, pp. 331–332, 2004, [Online]. Available: <https://patentscope.wipo.int/search//iasr?ia=DE2015000204&PAGE=PDF&ACCESS=screen&TOK=OLj7dxliHXGZmPch65OllsSXCg>
- [40] W. Lindner, "Method of Separating Polyolefins Synthetic Mixtures WO2000077082 A1." pp. 1–35, 2000. [Online]. Available: <https://patents.google.com/patent/WO2000077082A1/en>

- [41] J. A. S. Mauldin, L.B.; Cook, "Separation of Polyolefins from Polyamides. WO2005118691 A2." 2006.
- [42] C. Bergerioux, "Easy-to-Recycle Laminated Material for Packaging Use. US5506036 1996".
- [43] A. Mukhopadhyay, "Process of Delamination of Multi-Layer Laminated Packaging Industrial Refuse. US20040054018 A1, 18 March 2004."
- [44] K. M. ; V. M. M. ; P. M. H. Patel, "Process for Recovering Low-Density Polyethylene from Flexible Packaging Material. WO15159301 A3, 21 January 2016."
- [45] A. K. Kulkarni, S. Daneshvarhosseini, and H. Yoshida, "Effective recovery of pure aluminum from waste composite laminates by sub- and super-critical water," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 55, no. 3, pp. 992–997, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.supflu.2010.09.007.
- [46] S. L. Fávoro *et al.*, "PET and aluminum recycling from multilayer food packaging using supercritical ethanol," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 75, pp. 138–143, 2013, doi: 10.1016/j.supflu.2012.12.015.
- [47] J. E. Rodríguez-Gómez, Y. Q. Silva-Reynoso, V. Varela-Guerrero, A. Núñez-Pineda, and C. E. Barrera-Díaz, "Development of a process using waste vegetable oil for separation of aluminum and polyethylene from Tetra Pak," *Fuel*, vol. 149, pp. 90–94, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2014.09.032.
- [48] M. T. A. R. S. Y. G. D. T. Mumladze, "Recycling of Multilayer Packaging Foils by Using Diferent Organic Solvent," *Iranian Journal of Energy and Environment*, vol. 10, no. 1, 2019, doi: 10.5829/ijee.2019.10.01.06.
- [49] P. Cinelli, M. Schmid, E. Bugnicourt, M. B. Coltelli, and A. Lazzeri, "Recyclability of PET/WPI/PE multilayer films by removal of whey protein isolate-based coatings with enzymatic detergents," *Materials*, vol. 9, no. 6, Jun. 2016, doi: 10.3390/ma9060473.
- [50] M. Schmid *et al.*, "Properties of whey-protein-coated films and laminates as novel recyclable food packaging materials with excellent barrier properties," *International Journal of Polymer Science*, vol. 2012, 2012, doi: 10.1155/2012/562381.
- [51] "Lee, Y.C.; Kim, M.J.; Lee, H.C. A Recycling Method of Multilayer Packaging Film Waste. EP1683829 A1, 26 July 2006."
- [52] G. Olafsson, M. Jwgerstad, R. Dste, and B. Wessllin, "Delamination of Polyethylene and Aluminum Foil Layers of Laminated Packaging Material by Acetic Acid 1993."
- [53] C. I. la Fuente Arias, M. T. K. Kubo, C. C. Tadini, and P. E. D. Augusto, "Bio-based multilayer films: A review of the principal methods of production and challenges," *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, vol. 0, no. 0, pp. 1–17, 2021, doi: 10.1080/10408398.2021.1973955.
- [54] A. Bora and P. Mishra, "Characterization of casein and casein-silver conjugated nanoparticle containing multifunctional (pectin–sodium alginate/casein) bilayer film," *Journal of Food*

Science and Technology, vol. 53, no. 10, pp. 3704–3714, Oct. 2016, doi: 10.1007/s13197-016-2343-4.

- [55] J. Muller, C. González-Martínez, and A. Chiralt, “Combination Of Poly(lactic) acid and starch for biodegradable food packaging,” *Materials*, vol. 10, no. 8. MDPI AG, Aug. 15, 2017. doi: 10.3390/ma10080952.
- [56] T. Ahmed *et al.*, “Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety,” *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 8. Springer Verlag, pp. 7287–7298, Mar. 01, 2018. doi: 10.1007/s11356-018-1234-9.
- [57] K. Helanto, L. Matikainen, R. Talja, and O. J. Rojas, “Bio-based Polymers for Sustainable Packaging and Biobarriers: A Critical Review 2019.”
- [58] C. I. A. la Fuente, A. T. de Souza, C. C. Tadini, and P. E. D. Augusto, “Ozonation of cassava starch to produce biodegradable films,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 141, pp. 713–720, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.09.028.
- [59] C. I. A. la Fuente, N. Castanha, B. C. Maniglia, C. C. Tadini, and P. E. D. Augusto, “Biodegradable Films Produced from Ozone-Modified Potato Starch,” *Journal of Packaging Technology and Research*, vol. 4, no. 1, pp. 3–11, Mar. 2020, doi: 10.1007/s41783-020-00082-0.
- [60] A. Fonseca-García, E. J. Jiménez-Regalado, and R. Y. Aguirre-Loredo, “Preparation of a novel biodegradable packaging film based on corn starch-chitosan and poloxamers,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 251, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.117009.
- [61] S. K. V. Bharathi, M. M. Leena, J. A. Moses, and C. Anandharamakrishnan, “Nanofibre-based bilayer biopolymer films: enhancement of antioxidant activity and potential for food packaging application,” *International Journal of Food Science and Technology*, vol. 55, no. 4, pp. 1477–1484, Apr. 2020, doi: 10.1111/ijfs.14492.
- [62] J. Zhang, W. R. Xu, Y. C. Zhang, X. D. Han, C. Chen, and A. Chen, “In situ generated silica reinforced polyvinyl alcohol/liquefied chitin biodegradable films for food packaging,” *Carbohydrate Polymers*, vol. 238, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.carbpol.2020.116182.
- [63] H. Haghghi, F. Licciardello, P. Fava, H. W. Siesler, and A. Pulvirenti, “Recent advances on chitosan-based films for sustainable food packaging applications,” *Food Packaging and Shelf Life*, vol. 26. Elsevier Ltd, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100551.
- [64] M. S. Nair, M. Tomar, S. Punia, W. Kukula-Koch, and M. Kumar, “Enhancing the functionality of chitosan- and alginate-based active edible coatings/films for the preservation of fruits and vegetables: A review,” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 164. Elsevier B.V., pp. 304–320, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.07.083.
- [65] S. Kumar, A. Mukherjee, and J. Dutta, “Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives,” *Trends in Food Science and Technology*, vol. 97. Elsevier Ltd, pp. 196–209, Mar. 01, 2020. doi: 10.1016/j.tifs.2020.01.002.

- [66] L. Ren, X. Yan, J. Zhou, J. Tong, and X. Su, "Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 105, pp. 1636–1643, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2017.02.008.
- [67] F. jie Wang, L. qiang Wang, X. chang Zhang, S. feng Ma, and Z. cheng Zhao, "Study on the barrier properties and antibacterial properties of cellulose-based multilayer coated paperboard used for fast food packaging," *Food Bioscience*, vol. 46, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.fbio.2021.101398.
- [68] J. Yan *et al.*, "Preparation and property studies of chitosan-PVA biodegradable antibacterial multilayer films doped with Cu₂O and nano-chitosan composites," *Food Control*, vol. 126, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.foodcont.2021.108049.
- [69] A. Guinault *et al.*, "Relationship between crystallization, mechanical and gas barrier properties of poly(ethylene furanoate) (pef) in multinanolayered PLA-PEF and PET-PEF Films," 2021. doi: 10.25518/esaform21.1589.
- [70] A. Arsac, C. Carrot, and J. Guillet, "DETERMINATION OF PRIMARY RELAXATION TEMPERATURES AND MELTING POINTS OF ETHYLENE VINYL ACETATE COPOLYMERS," 2000.