

Anni Heikinheimo

MONIKERROSKALVOJEN HAPENLÄ- PÄISYTYÖOHJEEN KEHITTÄMINEN LA- BORATORIOSSA

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Kandidaatintyö
Lokakuu 2022

TIIVISTELMÄ

Anni Heikinheimo: Monikerroskalvojen hapenläpäisytyöohjeen kehittäminen laboratorioissa.
Development of oxygen transmission measurement instruction for multilayer films in laboratory.
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma
Lokakuu 2022

Monikerroskalvot ovat tyypillisiä elintarvikkeiden pakkausmateriaaleja. Jokaisella kalvon kerroksella on oma toiminnallinen tehtävänsä, joka edistää muun muassa kalvorakenteen mekaanisia ja fysikaalisia ominaisuuksia sekä elintarvikkeen säilymistä. Keskeinen vaatimus elintarvikke-pakkaukselle on sen kyky säilyttää pakkauksen sisällä oleva kaasukoostumus. Tämä saadaan aikaan lisäämällä kalvorakenteeseen suojausmateriaaleja, jotka hidastavat kaasun kulkeutumista monikerroskalvon läpi pakkaukseen tai pakkauksesta ulos. Happikaasu on yksi merkittävimmistä ruoan pilaantumisen aiheuttajista, joten on oleellista tietää, kuinka nopeasti happikaasu läpäisee monikerroskalvon eri olosuhteissa.

Wipak Oy kehittää ja valmistaa pakkausratkaisuja muun muassa elintarvikkeille. Wipak Nas-tolan laatuysikössä pohdittiin hapenläpäisymittaustulosten paikkansapitävyyttä. Hapenläpäisy-laitteiston parametrit ovat lämpötila ja suhteellinen kosteus, ja teorian mukaan hapenläpäisyn tu-lisi kasvaa näiden parametrien kasvaessa. Laboratorioissa oltiin toimenpiteistä huolimatta saatu tuloksia, joissa hapenläpäisy nopeus laski siirryttäessä 0 %:n suhteellisesta kosteudesta suurem-piin kosteusprosentteihin. Työn tarkoituksena oli tutkia hapenläpäisyn mittausten luotet-tavuutta sekä analysoida mittausarjojen antamia tuloksia. Mittausarjoilla tutkittiin lämpötilan, suhteellisen ilmankosteuden ja näytteiden esivakiointiajan vaikutusta hapenläpäisyn tuloksiin. Ta-voitteena oli selvittää, mistä tulokset alenevasta hapenläpäisy nopeudesta johtuivat, ja onko mit-tausmenetelmää kehittämällä mahdollista saada jatkossa luotettavampia tuloksia.

Teorian ja tulosten perusteella mittausmenetelmä voidaan todeta luotettavaksi. Hapenlä-päisy nopeuden lasku suhteellisen kosteuden kasvaessa johtui näytemateriaalin suojauskerros-ten ominaisuudesta absorboida vesihöyryä polymeerirakenteen vapaaseen tilavuuteen matalissa kosteuksissa, jolloin hapenläpäisy estyi. Kun vesihöyryä oli absorboitunut korkeammassa ilman-kosteuksissa tarpeeksi, polymeerin vetysidokset heikkenivät, jolloin happea pääsi jälleen läpi enemmän. Tämä vuorovaikutus vesimolekyylien ja polymeerin välillä selittää, miksi hapenlä-päisy nopeus aluksi laski suhteellisen kosteuden ollessa matala ja tämän jälkeen kasvoi siirryttä-essä korkeampiin kosteusprosentteihin. Tulokset lämpötilan suoraan verrannollisesta vaikutuk-sesta todettiin luotettaviksi. Esivakiointiajalla ei ollut yksiselitteistä vaikutusta hapenläpäisy nopeu-teen.

Jatkossa mittauksissa tulee ottaa huomioon monikerroskalvon mahdolliset vettä absorboivat kerrosmateriaalit, jotka aiheuttavat mittaustuloksiin alenevia hapenläpäisyarvoja. Mittauksia teh-dessä tulee noudattaa ISO 15105-2 Plastics — Film and sheeting — Determination of gas-trans-mission rate — Part 2: Equal-pressure method -standardin, hapenläpäisy laitteiston käyttöohjeen sekä tämän tutkimuksen pohjalta luotua työohjetta.

Avainsanat: Hapenläpäisy nopeus, monikerroskalvo, suojausmateriaalit, mittausmenetelmät

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty Wipak Oy Nastolan tehtaan laatuyksikölle. Haluan kiittää Wipak Nastolan tehdasta mahdollisuudesta tehdä kandidaatintyö heille. Kiitokset Wipakin laatuosaston henkilökunnalle ja erityisesti laatukoordinaattorina toimivalle Satu Tarvaiselle suuresta avusta tutkimuksen suorittamisen kanssa. Iso kiitos myös yliopisto-opettajalle ja kandiohjaajalleni Sanna Auviselle ohjeistuksesta työn jokaisessa vaiheessa.

Tampereella, 5.10.2022

Anni Heikinheimo

SISÄLLYSLUETTELO

1.JOHDANTO	1
2.POLYMEERIEEN LÄPÄISEVYYS	3
2.1 Polymeerien hapenläpäisy	3
2.2 Hapenläpäisyn merkitys pakkausmateriaaleissa	4
2.3 Polymeerikerrosten merkitys monikerroskalvorakenteessa	6
2.3.1 Polyamidi	6
2.3.2 Eteenivinyylialkoholi	6
2.3.3 Polypropeeni	7
2.3.4 Polyeteeni	8
2.3.5 Sidekerros	8
3.HAPENLÄPÄISYN MITTAUSMENETELMÄ	9
3.1 Testinäyte	10
3.2 Näytteen ilmastointi ja testilämpötila	10
3.3 Laitteisto	10
3.4 Menetelmä	12
3.5 Tulosten ilmaisu	12
3.6 Testiraportti	13
4.NÄYTEMATERIAALI JA MITTAUSSARJAT	14
4.1 SC XX 3 HFP	14
4.2 Mittaussarjat	14
5.TULOKSET	16
6.TULOSTEN ANALYSOINTI	19
7.YHTEENVETO	21
LÄHTEET	22

LYHENTEET JA MERKINNÄT

A	Läpäisyalue
CO ₂ TR	Hiilidioksidin läpäisynopeus
d	Näytteen paksuus
EVOH	Etyylivinyylialkoholi
GTR	Kaasun läpäisynopeus
HDPE	Korkeatiheyksinen polyeteeni
ISO	The International Organization for Standardization
k	Kalibrointivakio
LDPE	Matalatiheyksinen polyeteeni
MAP	Suojakaasupakkaus
O ₂ TR	Hapenläpäisynopeus
P	Läpäisevyyskerroin
PA	Polyamidi
p _a	Ympäristön ilmanpaine
PE	Polyeteeni
PET	Polyetyleenitereftalaatti
PP	Polypropeeni
p _o	Hapen osapaine
RH	Suhteellinen kosteus
SC	SUPERCLEAR
T	Lämpötila
TIE	Sidekerros
TR	Läpäisynopeus
U	Jännite
U ₀	Jännitteen nolla-arvo
WVTR	Vesihöyryn läpäisynopeus

1. JOHDANTO

Läpäisevyys on materiaalin ominaisuus, joka ilmaisee, kuinka helposti aine voi kulkea materiaalin läpi. Toisin kuin lasi- tai metallipakkausmateriaalit, muovista valmistetut pakkaukset läpäisevät pieniä molekyylejä, kuten kaasuja, vesihöyryä, aromeja sekä elintarvikkeissa olevia lisäaineita. Läpäisevyys vaikuttaa merkittävästi elintarviketuotteiden säilyvyyteen, sillä aineen kulkeutuminen pakkauksen sisään tai pakkauksesta ulos voi muuttaa elintarvikkeen makua, väriä, rakennetta ja ravintoarvoja. Esimerkiksi happi aiheuttaa ruoan pilaantumista edistämällä mikro-organismien kasvua. [1, 2]

Tärkeä vaatimus elintarvikepakkauksen valinnassa on pakkausmateriaalin suojausominaisuudet. Suojausmateriaalit ovat muovikalvojen pinnoitteita tai monikerroksisia yhdistelmiä, jotka on suunniteltu vähentämään valon, kosteuden ja kaasujen läpäisyä. Monikerroskalvon suojausominaisuus on tärkeä tekijä pakattujen elintarvikkeiden laadun ylläpitämisessä. [2]

Tämä työ on tehty yhteistyössä Wipak Oy:n Nastolan laadunvalvontayksikön kanssa. Yksikössä on pohdittu hapenläpäisyn mittaustulosten paikkansapitävyyttä, sillä laboratoriossa on tehty toistuvasti mittauksia, joiden mukaan 0 %:n suhteellisessa kosteudessa hapenläpäisy nopeus on suurempi kuin esimerkiksi 35 %:n kosteudessa. Nämä tulokset ovat ristiriidassa hapenläpäisyteorian kanssa, jonka mukaan suhteellisen kosteuden kasvaessa hapenläpäisy nopeuden tulee kasvaa. Tulosten vuoksi laboratoriossa on lopetettu hapenläpäisy nopeuden mittaaminen 0 %:n suhteellisessa kosteudessa. On pohdittu, että mittaustalaitteistossa tai -menetelmässä olisi virheellisyyttä kalibrointi- ja kunnossapitotoimista huolimatta.

Työn tarkoitus on tutkia monikerroskalvon hapenläpäisyä suorittaen mittaukset standardin mukaisesti. Mittausten muuttujina ovat lämpötila, suhteellinen kosteus sekä esivakiointiaika. Lisäksi työssä analysoidaan saatuja mittaustuloksia sekä arvioidaan mittausmenetelmän luotettavuutta. Teoriaosuudessa käsitellään kaasujen diffuusiota polymeerin läpi, hapenläpäisyn merkitystä elintarvikepakkauk-

sissa sekä eri polymeerikerrosten merkitystä monikerroskalvon rakenteessa. Tutkimuksen pohjalta laboratorioon laaditaan hapenläpäisymittauksen työohje, jolla mittaukset pystytään jatkossa suorittamaan mahdollisimman luotettavasti.

2. POLYMEERIEEN LÄPÄISEVYYS

Pakkauskalvojen tarkoitus on estää kaasujen, kuten hapen, typen, hiilidioksidin ja vesihöyryn, pääsy pakkaukseen tai pakkauksesta ulos. Polymeerikalvoissa tapahtuva kaasujen läpäisy altistaa pakkauksen sisällön ympäristölle. Esimerkiksi elintarvikepakkausissa kaasujen läpäisy voi aiheuttaa tuotteeseen maku- ja hajumuutoksia. Seuraavissa alaluvuissa käsitellään tarkemmin hapenläpäisymekanismia sekä sen merkitystä pakkausmateriaaleissa.

2.1 Polymeerien hapenläpäisy

Kaasu liikkuu monikerroskalvon läpi diffuusion avulla. Diffuusio on ilmiö, jossa aine liikkuu atomiliikkeen vaikutuksesta väkevämmästä pitoisuudesta laimeampaan. Kaasun tai nesteen kulkeutumiselle polymeerin läpi on kolme vaihetta: aineen absorptio polymeeriin, diffuusio polymeerissä ja lopulta desorptio polymeerin pinnalta. Aineen liike jatkuu siihen asti, että pitoisuuserot ovat tasoittuneet. Tätä tilaa kutsutaan dynaamiseksi tasapainoksi. [3]

Polymeerin läpäisevyys- ja absorptio-ominaisuudet liittyvät siihen, missä määrin vieraat aineet diffundoituvat materiaaliin. Vieraiden aineiden absorptio voi johtaa turpoamiseen sekä kemiallisiin reaktioihin polymeerimolekyylien kanssa, jolloin materiaalin mekaaniset ja fysikaaliset ominaisuudet voivat heiketä. Diffuusionopeus on suurempi amorfisen rakenteen läpi verrattuna kiteiseen rakenteeseen, sillä amorfisen materiaalin rakenteessa on vapaata tilavuutta. Vapaa tilavuus on polymeerimatriisin ominaisuus, joka syntyy kietoutuneiden polymeeriketjujen välissä olevista tyhjästä tiloista. Polymeereissä hapen diffuusioliike tapahtuu polymeeriketjujen välillä yhdestä avoimesta amorfisesta alueesta viereiselle avoimelle alueelle pienten onteloiden kautta. Molekyyli voi liikkua joko kalvon ulkopuolelta pakkaukseen tai toisin päin. [1, s. 538–541]

Diffuusion nopeuteen kalvon läpi voidaan vaikuttaa muun muassa diffundoituvan aineen molekyylikoolla, kalvon rakenteella ja paksuudella, lämpötilalla sekä suhteellisella kosteudella. Mitä suurempi molekyyli, sen hitaammin se läpäisee poly-

meerin. Lisäksi kemiallisesti inerttien molekyylien diffuusio on nopeampaa verrattuna niihin molekyyliin, jotka vuorovaikuttavat polymeerin kanssa [1, 2]. Lämpötilan vaikutus on suoraan verrannollinen kaasumolekyylien liikkeeseen ja täten diffuusionopeuteen. Korkea lämpötila aiheuttaa vapaan tilavuuden kasvua polymeerimatriisiin [4]. Voidaan olettaa, että kaasun läpäisy nopeus kasvaa 30–50 % jokaista 5 °C lämpötilan nousua kohden [5].

Kasvava suhteellinen kosteus johtaa usein polymeeriketjujen turpoamisen, mikä nopeuttaa diffuusiota. Ympäroivästä kosteudesta absorboituvat vesimolekyylit vuorovaikuttavat polymeerin hydroksyyli ryhmien kanssa, ja nämä vesimolekyylit heikentävät polymeerimolekyylien välisiä vetysidoksia. Tämän seurauksena kaasun diffuusio polymeerin läpi helpottuu. Korkeissa suhteellisissa kosteuksissa turpoamisen vaikutus läpäisy nopeuteen on nähtävissä selkeämmin [5]. Zhongbing Zhangin *et al.* tekemä tutkimus *Permeation of Oxygen and Water Vapor Through EVOH Films as Influenced by Relative Humidity* [6] osoittaa, että tietyillä polymeereillä on olemassa ilmankosteuden ja hapenläpäisy nopeuden suoraan verrannollisuudesta poikkeavaa käytöstä matalassa ilmankosteudessa. Zhang havaitsi, että hygroskooppisten eli vesihöyryä sitovien polymeerien tapauksessa hapen läpäisy nopeus hetkellisesti alenee siirryttäessä 0 %:n kosteudesta korkeampiin suhteellisen ilmankosteuden arvoihin. Hygroskooppiset polymeerit sisältävät polaarisia tai varautuneita funktionaalisia ryhmiä, mikä tekee niistä veteen liukevia tai vedessä turpoavia [7]. Alhaisessa kosteudessa vesimolekyylit absorboituvat happimolekyyliä voimakkaammin hygroskooppiseen polymeeriin, jolloin vesimolekyylit varaavat polymeerin vapaan tilavuuden, joka olisi muuten hapen käytettävissä. [6, 7]

2.2 Hapenläpäisyn merkitys pakkausmateriaaleissa

Ilma on noin 21 % happea ja 79 % typpeä. Lisäksi se sisältää muita kaasuja, kuten hiilidioksidia ja argonia. Ihmisten ja eläinten elämälle välttämätön happikaasu on myös reaktiivinen yhdiste, joka on merkittävä tekijä ruoan pilaantumisessa. Useimmat kemialliset ja biologiset reaktiot, jotka aiheuttavat homeita ja makumuutoksia, vaativat happea. Elintarvikepakkauksia kehittämällä on löydetty tapoja vähentää happialtistusta ja pidentää happiherkkien tuotteiden säilyvyyttä. [8]

Nykyaikaisista pakkausmateriaaleista suosituimpia ovat paperi, kartonki, jäykät tai taipuisat muovipakkaukset, ohuet metalloidut pakkaukset sekä lasi. Jotta pakkausmateriaalit takaavat tuotteelle halutun säilyvyyden, suojan ja turvallisuuden, on oleellista pystyä määrittämään kaasun läpäisy nopeus sekä suojausmateriaalien että valmiin pakkauksen läpi. Pakattujen elintarvikkeiden, juomien ja kulutus-tavaroiden säilyvyyteen voi merkittävästi vaikuttaa oikeanlaisella pakkausjärjestelmällä. [9, s. 40]

On kaksi tapaa vähentää tuotteen altistumista hapelle muovipakkauksen avulla. Suojakaasupakkaaminen (MAP-pakkaus) on prosessi, jossa pakkauksen sisällä oleva ilma korvataan toisella kaasulla ennen lopullisen tiivistyksen tekemistä. Yleisimmät korvauskaasut ovat typpi tai typpi-hiilidioksidiseokset. Esimerkiksi perunalastujen, kuivattujen hedelmien, pähkinöiden ja juustoraasteen säilyvyyttä pidennetään yleensä tällä pakkausmenetelmällä. Toinen tapa vähentää tuotteen happialtistumista on tyhjiöpakkaaminen. Tyhjiöpakkaus saadaan aikaan prosessilla, jossa ilma poistetaan pakkauksesta sen sijaan, että se korvattaisiin toisella kaasulla. Vakuumiolosuhteet pakottavat joustavan materiaalin mukautumaan tuotteen muotoon. Lihat ja juustot pakataan usein tällä tavalla. Kun ilma on korvattu pakkauksessa tai poistettu pakkauksesta, siinä on oltava riittävä happisuoja alhaisen happipitoisuuden ylläpitämiseksi pakkauksen sisällä. Muussa tapauksessa hapen paine-erot (21 % pussin ulkopuolella ja 0–2 % pussin sisällä) aiheuttavat hapen sisäänpääsyn ja hapen poistamisesta aikaansaadut hyödyt kumoutuvat. [10]

Hapenläpäisy nopeuden arvoja käytetään pakkauskalvojen suhteellisten suojausominaisuuksien vertailuun. Hyvä happisuoja saadaan aikaan yhdistämällä toiminnallisia kerroksia kalvon muodostamiseksi. Monikerroskalvolla tulee olla suojausominaisuuksien lisäksi muut ominaisuudet, jotka ovat tarpeen käyttökelpoisen pakkauksen tuottamiseksi. Esimerkiksi etyyliivinyylialkoholilla on poikkeukselliset kaasun suojausominaisuudet, mutta se tarvitsee ympärilleen mekaanisia ominaisuuksia antavia kerroksia sekä kosteussuojan. [11]

2.3 Polymeerikerrosten merkitys monikerroskalvorakenteessa

Suurin osa nykyaikaisista pakkauskalvoista on monikerroskalvoja, joiden kerrosten määrä vaihtelee kolmesta kahteentoista. Niitä kutsutaan myös koekstrudoiduiksi kalvoiksi, koska ne on valmistettu koekstruusiosprosessilla. Yhdistämällä useita eri materiaalikerroksia saadaan aikaan pakkaukselta vaadittavat ominaisuudet. Seuraavissa alaluvuissa tarkastellaan tämän työn mittauksissa käytetyn näytteen eri kerrosmateriaaleja sekä niiden tehtäviä monikerroskalvon rakenteessa. [12, 13]

2.3.1 Polyamidi

Polyamidit (PA:t) ovat lineaarisia kestumouveja, jotka on valmistettu monomeereista, joissa on amiini- ja karboksyylihapon funktionaalisia ryhmiä. Yleensä polyamidit ovat erittäin vesihöyryä läpäiseviä, koska niissä oleva amidiryhmä on polaarinen. Imeytyneellä vedellä on pehmentävä vaikutus, mikä vähentää kalvon vetolujuutta ja lisää iskulujuutta. Niiden läpäisevyys hapelle ja muille kaasuille on melko alhainen kalvojen ollessa kuivia. Muita polyamidien tärkeitä ominaisuuksia ovat niiden erinomainen lämpömuovattavuus, hankauskestävyys sekä mekaaninen lujuus 200 °C asti. Useimmissa sovelluksissa polyamidit yhdistetään muihin materiaaleihin, kuten matalatiheyksiseen polyeteeniin tai eteeni-vinyyliasetaattikopolymeeriin kosteussuojan aikaansaamiseksi. Lisäksi polyamidikalvojen kanssa voidaan käyttää täyteaineita, pehmittimiä, antioksidanteja ja stabilointiaineita. Polyamidikerroksen sisältäviä monikerroskalvoja käytetään pääasiassa lihajalosteiden ja juustojen tyhjiöpakkaamiseen. [14, 15]

2.3.2 Eteenivinyylialkoholi

Eteenivinyylialkoholi (EVOH) on kopolymeeri, joka on luonteeltaan erittäin kiteinen ja sen ominaisuudet riippuvat suuresti komonomeerien suhteellisesta pitoisuudesta. Yleensä eteenipitoisuuden kasvaessa kaasun suojaominaisuudet heikkenevät ja kosteussuojaominaisuudet paranevat. Esimerkiksi 27 mooliprosenttia eteeniä sisältävä EVOH tarjoaa huomattavasti huonomman sulun vesihöyrylle mutta kymmenkertaisen sulun kuivalle hapelle verrattuna 42 mooliprosenttia eteeniä sisältävään EVOH:iin. [13, 16]

EVOH:n merkittävin ominaisuus on sen kyky muodostaa suojaus kaasuille ja hajuille, mutta haittapuolena on sen vesiliukoisuus. EVOH:n käyttö pakkausrakenteissa parantaa tuotteen maun ja laadun säilymistä estämällä hapen tunkeutumisen pakkaukseen. Lisäksi EVOH:lla on korkea mekaaninen lujuus, elastisuus ja pinnan kovuus, erittäin korkea kiilto, alhainen sameus, erinomainen kulutuskestävyys sekä erittäin hyvä öljyjen ja orgaanisten liuottimien kestävyys. Suojausominaisuuksiensa ansiosta EVOH-kerroksia sisältävät muovipakkaukset ovat korvanneet monet lasiset ja metalliset elintarvikepakkaukset. MAP-pakkauksissa EVOH säilyttää tehokkaasti tuotteen suojaamiseksi käytetyn hiilidioksidin tai typpikaasun. [17, 18]

EVOH absorboi kosteutta, koska sen molekyyli-rakenteessa on hydroksyyli-ryhmiä. Suojuskerroksen kosteuspitoisuutta voidaan kontrolloida käyttämällä monikerrostekniikkaa EVOH-kerroksen ympäröimiseksi. Käytettäessä EVOH:a monikerroksisissa rakenteissa on tarpeen käyttää liima- tai sidekerrosta riittävän sidoslujuden saavuttamiseksi. Kun EVOH:a käytetään monikerroskalvon ytimenä, se tarjoavat erinomaisen suorituskyvyn. EVOH-kopolymeerien lämpöstabiilisuus mahdollistaa käsittelyn aikana syntyneen ylijäämän uudelleenkäytön takaisin valmistettavaan pakkaukseen. [18]

2.3.3 Polypropeeni

Polypropeeni (PP) on termoplastinen polymeeri, jolla on erinomainen lujuus, alhainen pintaenergia ja suhteellisen helppo käsiteltävyys. Nämä ominaisuudet tekevät siitä toimivan vaihtoehdon käytettäväksi monikerroskalvoissa. Lisäksi polypropeenilla on korkeampi sulamispiste kuin polyeteenillä, mikä vuoksi se soveltuu paremmin korkeaa lämpötilaa vaativiin sovelluksiin. Polypropeenin sameus voi kuitenkin olla haitaksi käytettäessä sitä pakkausmateriaalina. Sameuden aiheuttama esteettisyysongelma voidaan ratkaista rakenteen orientaation muuttamisella, minkä tuloksena saadaan läpinäkyvän kalvon lisäksi parantuneet veto-ominaisuudet sekä vähentynyt kaasunläpäisevyys. [19, s. 31–36]

Monikerroskalvoissa polypropeeni voi toimia pääkerroksena kalvon rakenteellisen lujuuden ja lämmönkestävyyden aikaansaamiseksi esimerkiksi silloin, kun elintarvikepakkauksen tulee olla mikroaaltouunia kestävä. Lisäksi polypropeenia

voidaan käyttää monikerroskalvon pintakerroksena, jolloin saadaan aikaan hyvä kuumasaumautuvuus toiminnallisiin pakkauksiin. [19, s. 31–36]

2.3.4 Polyeteeni

Polyeteeni (PE) on yksi yksinkertaisimmista polymeereistä ja yleisimmistä elintarvikepakkauksikalvoista. PE:llä on helppo prosessoitavuus ja siihen lisätään usein polyamidia tai EVOH:a kaasua- ja aromisuojaan muodostamiseksi. Polyeteenin mekaaniset ominaisuudet riippuvat merkittävästi kiderakenteesta sekä molekyylipainosta. PE:llä on lisäksi huomattavat vesihöyryn suojausominaisuudet, mutta se ei sovellu helposti hapettuvien elintarvikkeiden pakkauksiin alhaisten hapensuojausominaisuuksien vuoksi. [19, s. 15–30]

PE valmistetaan matalatiheyksisessä (LDPE) tai korkeatiheyksisessä (HDPE) muodossa. LDPE koostuu polymeeriketjuista, jotka eivät ole pakkaantuneet yhtä tiiviisti kuin HDPE-materiaaleissa. LDPE on erittäin kirkas kalvo, jota käytetään elintarvikkeiden pakkaamiseen sekä pullojen puhallusmuovaukseen. Yhdistämällä LDPE-kalvoon HDPE:ä, saadaan aikaan jäykempää kalvoa, joka tarjoaa erinomaiset mekaaniset ominaisuudet sekä mahdollistaa ohuempia kalvoja. [20, s. 1074–1076]

2.3.5 Sidekerros

Tyypillisiin monikerroskalvojen materiaaleihin on yhdistelty usein erilaisia lisämateriaaleja, kuten EVOH:a ja polypropeenia, jotka tarjoavat halutut loppuominaisuudet. Eri materiaalien välisten kemiallisten erojen vuoksi ne eivät tartu yhteen, mikä johtaa monikerroskalvon delaminoitumiseen. Tämän vuoksi tarvitaan tarttuva sidekerrosmateriaali (TIE), joka sitoo kerrokset yhteen. Yleisimmät sidekerroksina käytetyt materiaalit ovat polyeteenipohjaisia, ja ne on funktionalisoitu joko happo- tai anhydridiryhmien kanssa. Hap- tai anhydridiryhmien läsnäolo mahdollistaa sidekerroksen kiinnittymisen kovalenttisesti suojauskerroksen pinnalle TIE-kerroksen polaaristen ryhmien vuoksi. Tämä johtaa lisääntyneeseen liimalujuuteen rajapinnoilla. [20, s. 1081–1082, 21, s. 214–216]

3. HAPENLÄPÄISYN MITTAUSMENETELMÄ

Käytännön sovelluksissa läpäisy nopeus (TR) on yleisin tapa raportoida polymeerin läpi liikkuvan kaasun virtaus. Vesihöyryn tapauksessa on yleisesti käytössä termi vesihöyryn läpäisy nopeus (water vapor transmission rate, WVTR). Kaasuille käytetään termiä kaasun läpäisy nopeus (gas transmission rate, GTR) sekä tarkempia termejä hapenläpäisy nopeus (oxygen transmission rate, O₂TR) ja hiilidioksidin läpäisy nopeus (carbon dioxide transmission rate, CO₂TR). Koska läpäisy nopeus ei sisällä läpäisevän aineen painetta eikä polymeerin paksuutta, on mittauksissa tarpeen tietää joko paine tai aineen pitoisuus sekä polymeerin paksuus. Läpäisy nopeus ei ole todellinen vakio, joten sitä tulisi käyttää vain suuruusluokkien vertailuun. [12]

Hapen, vesihöyryn ja hiilidioksidin läpäisy nopeuksia voidaan mitata eri sensoriteknikoilla varustettujen läpäisy mittalaitteiden avulla. Läpäisevyysmittaus voidaan tehdä tasapainemenetelmällä tai paine-eromenetelmällä. Tasapainemenetelmässä mittauksen aikana kalvon molemmat puolet altistetaan yhtä suurelle testikaasun ja kantokaasun paineelle. Pitoisuuseron seurauksena jatkuva kantokaasun virtaus vie läpäissyt testikaasumolekyylit sensorille määrittystä varten. Paine-eromenetelmässä kalvon toinen puoli altistetaan testikaasuvirralle toisen puolen ollessa vakuuutilassa. Testikaasun läpäisevyys määritetään mittaamalla paineen muutos matalamman paineen puolella. [13]

Sekä tasapainemenetelmä että paine-eromenetelmä ovat tärkeitä ja laajasti käytettyjä menetelmiä polymeerikalvon kaasunläpäisevyyden mittauksessa. On osoitettu, että nämä kaksi menetelmää ovat riippumattomia testimenetelmiä, eikä niiden välillä ole lineaarista yhteyttä. [13]

Tässä työssä suoritettavat O₂TR-mittaukset tehdään noudattaen mittalaitteiston käyttöohjetta sekä standardia ISO 15105-2 Plastics — Film and sheeting — Determination of gas-transmission rate — Part 2: Equal-pressure method [22]. Mittauksissa käytetään Mocon OX-TRAN 2/22 -analysaattoria, joka perustuu tasapainemenetelmään. Seuraavissa alaluvuissa perehdytään tarkemmin standardin mukaisen mittauksen vaiheisiin.

3.1 Testinäyte

Testinäytteen tulee olla tutkittavaa materiaalia edustava ilman poimuja tai reikiä. Lisäksi näytteen tulee olla tasapaksuinen. Näytteen on oltava suurempi kuin mitauskennon kaasunläpäisyalue, ja se on voitava asentaa ilmatiiviisti. Läpäisevää kaasua kohti oleva puoli tulee merkitä. Periaatteessa testin tulee noudattaa todellisia käyttöolosuhteita niin, että läpäisevä kaasu kulkee pakkausmateriaalin sisäpuolelta ulkopuolelle tai päinvastoin. Näytteen paksuus tulee mitata mikrometrin tarkkuudella vähintään viidestä pisteestä koko testialueelta. Minimi-, maksimi- ja keskiarvo tulee kirjata ylös. [22, s. 2]

3.2 Näytteen ilmastointi ja testilämpötila

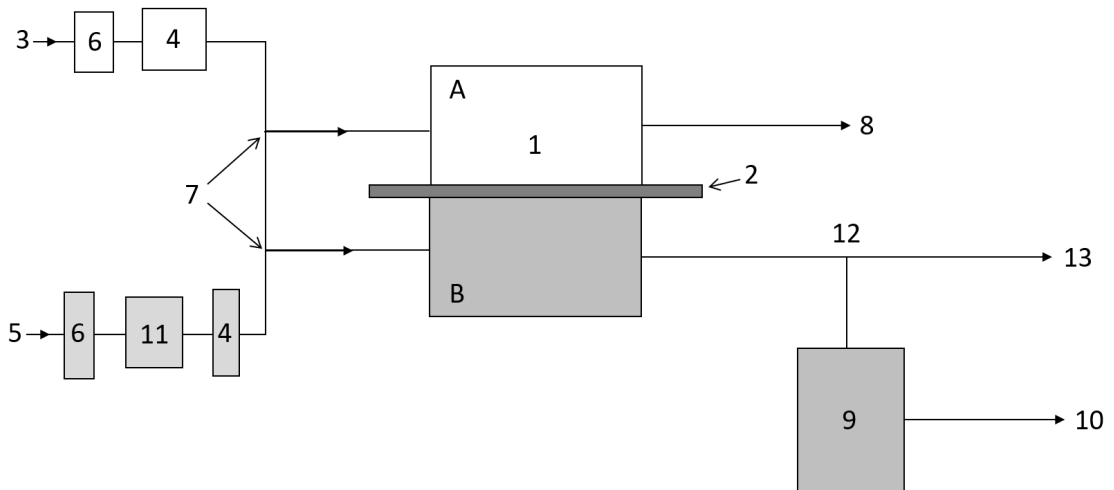
Näytteen ilmastointiin on kaksi vaihtoehtoa. Ensimmäinen tapa on kuivata näytettä vähintään 48 tuntia samassa lämpötilassa kuin testi suoritetaan, käyttäen kalsiumkloridia tai muuta sopivaa kuivausainetta eksikkaattorissa. Toinen vaihtoehto on esivakioida näytettä määritellyssä lämpötilassa ja kosteudessa testattavan materiaalin luonteelle sopivan ajan. Testi suoritetaan 23 ± 2 °C lämpötilassa, ellei toisin mainita. [22, s. 2]

3.3 Laitteisto

Laitteisto koostuu kaasunläpäisykennosta, jossa testikaasu pääsee läpäisemään näytteen läpi, sekä anturista, jolla mitataan näytteen läpäisseen testikaasun määrä. Lisäksi laitteistossa on kaasujen kostutuslaite sekä virtausmittarit testi- ja kantokaasulle. On olemassa useita menetelmiä näytteen kaasunläpäisevyyden mittaamiseen, mutta tämän työn mittauksissa käytetään kulometristä sensoria. Kulometrinen sensori mittaa hapen määrää, joka on läpäissyt materiaalin, ja jonka kantokaasu on kuljettanut ulos kennosta. [22, s. 3]

Kenno on jaettu testinäytteellä kahteen kammioon kaasun läpäisyn mahdollistamiseksi. Laitteisto on esitetty kuvassa 1. Testikaasu virtaa määritellyissä olosuhteissa kammioon A ja poistuu tästä kammion ulostuloaukon kautta ympäristön ilmakehän paineessa. Seuraavaksi kantokaasu virtaa B kammion läpi määritel-

lyissä olosuhteissa. Olosuhteiden tulee olla sellaiset, että kahden kammion välinen paine-ero on mahdollisimman pieni testikappaleen vääristymisen estämiseksi. Kennon muodon on oltava sellainen, että testinäyte voidaan pyyhkäistä molemmiin puolin laminaaristen kaasuvirtojen avulla. Lämpäisyalue on mukautettava määritettävien arvojen vaihteluvälin mukaan. Vaihteluväli on yleisesti 1 cm^2 — 150 cm^2 . [22, s. 3]



Selitys

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1 Kenno, jossa A ja B kammiot | 8 Hapen ulostuloaukko (tai kantokaasun ulostuloaukko huuhtelun aikana) |
| 2 Näyte | 9 Kulometrinen sensori, jolla mitataan hapen määrää kantokaasusta |
| 3 Hapen sisääntuloaukko | 10 Kantokaasun ulostuloaukko |
| 4 Kaasun kostutuslaite | 11 Katalyytipeti happijäämien poistamiseksi kantokaasusta |
| 5 Kantokaasun sisääntuloaukko | 12 Kolmitieventtiili |
| 6 Virtausmittari | 13 Kantokaasun ulostuloaukko kammioiden puhdistuksen aikana |
| 7 Kolmitieventtiilit | |

Kuva 1. Tyypillinen esimerkki hapenläpäisy nopeuden määrittävästä laitteistosta kulometrisen sensorin avulla, selitykset suomennettu alkuperäisestä [22, s. 7].

Käytettäessä kulometristä sensoria, kantokaasun tulee olla sekoitus kuivaa tyyppiä, jossa on 0,5–3 tilavuusprosenttia vetyä. Kantokaasun hapen tilavuusosuus ei saa ylittää arvoa $100 \mu\text{l/l}$. Testikaasun tulee olla vähintään 99,5 tilavuusprosenttia happea sisältävää kuivaa kaasua. Materiaaleille, joilla on korkea hapenläpäisy, voidaan käyttää testikaasuna typen ja hapen seosta. [22, s. 6]

3.4 Menetelmä

Ensimmäinen vaihe on näytteen poisto ilmastointiolosuhteista ja sen asettaminen kennoon. Näyte tulee tarkastaa sen varalta, että se olisi vaurioitunut kennoon asettamisen aikana. Seuraavaksi säädetään testiolosuhteet haluttuihin arvoihin ja kammioden ilma huuhdellaan pois kantokaasuvirtauksella. Tämän jälkeen mitataan nolla-arvo ja kantokaasun virtausnopeus asetetaan arvoihin 5 ml/min - 25 ml/min 30 minuutiksi. Testin jälkeen tulokset kirjataan ylös ja menetelmä toistetaan jäljellä oleville näytteille. [22, s. 8]

3.5 Tulosten ilmaisu

Hapenläpäisy nopeus O_2TR määritetään käyttäen kaavaa

$$O_2TR = \frac{k(U - U_0)}{A} \cdot \frac{p_a}{p_o}, \quad (1)$$

jossa U on näytteen jännite, U_0 on jännitteen nolla-arvo, k on laitteen kalibrointivakio, p_a on ympäristön ilmanpaine, p_o on hapen osapaine testikaasussa ja A on läpäisyalue. Jännitteet U ja U_0 sisältävät laitteen kalibrointivakion. Hapenläpäisy nopeus ilmaistaan yleisesti kuutiosenttimetreinä neliometriä kohden vuorokaudessa, eli $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$. [22, s. 8]

Läpäisevyyskerroin P on polymeerimateriaalin fysikaalinen ominaisuus, joka riippuu ainoastaan testikaasusta ja testiolosuhteista. Läpäisevyyskerroimen teoreettinen arvo saadaan laskettua kaavalla

$$P = O_2TR \cdot d, \quad (2)$$

jossa d on näytteen paksuus. Kaasun tilavuus muunnetaan standardiolosuhteisiin. Läpäisevyyskerroin ilmaistaan usein yksikössä $(\text{cm}^3 \cdot \text{mm})/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm})$. [22, s. 9]

3.6 Testiraportti

Testiraportin tulee sisältää viittaus standardiin ISO 15105-2, testilaitteen tunnistamiseen tarvittavat tiedot ja kuvaus näytekappaleesta mukaan lukien näytteen puolien tunnistaminen sekä materiaali, josta näyte on otettu. Lisäksi raportissa tulee käydä ilmi testattujen näytteiden määrä, näytteen minimi-, maksimi- ja keskiarvopaksuus, tiedot näytteen käsittelyistä, läpäisyypinta-ala, mittauslämpötila ja -ilmanpaine, hapen osapaine kammiossa A, kantokaasun virtausnopeus, aika, joka kuluu vakaan tilan saavuttamiseen sen jälkeen, kun happea on syötetty läpäisykennon kammioon A, testattujen näytteiden hapenläpäisy nopeudelle saatu arvo sekä mittausten päivämäärä. [22 s. 9–10]

4. NÄYTEMATERIAALI JA MITTAUSSARJAT

Tämän luvun ensimmäisessä alaluvussa perehdytään tämän työn hapenläpäisynopeuden mittauksissa käytettävään näytemateriaaliin. Luvun toisessa alaluvussa esitellään näytteelle suoritettavat mittaussarjat.

4.1 SC XX 3 HFP

SUPERCLEAR (SC) -kalvot ovat korkean suorituskyvyn monikerroskalvoja, jotka on valmistettu puhallus- tai tasokalvolinjoilla. Kalvot ovat 10–25 % ohuempia verrattuna tavallisiin PA/PE-kalvoihin ja ne soveltuvat lämpökäsittelyyn **90** °C asti. SC-kalvojen erityisominaisuutena on niiden läpinäkyvyys, jonka vuoksi ne tarjoavat tuotteelle erinomaisen ulkonäön. Käyttökohteita ovat tyhjiö- sekä MAP-pakkaukset monenlaisille tuotteille kuten leivälle ja lihavalmisteille. [23]

SC XX 3 HFP -kalvossa on 8 kerrosta. Näitä kerroksia ovat polyamidi, polyeteeni, sidekerros, eteenivinyylialkoholi sekä polypropeeni. Tuotenimessä *XX* viittaa etyylivinyylialkoholin (EVOH:n) läsnäoloon ja *HFP* siihen, että kalvolla on alhaisiin lämpötiloihin soveltuva saumauskerros. Materiaalin paksuus on 75 μm .

4.2 Mittaussarjat

Mittaussarjoja suoritetaan yhteensä neljä kappaletta. Kolmessa mittaussarjassa muuttujina ovat lämpötila (T) sekä suhteellinen kosteus (RH). Yksi mittaussarja suoritetaan vakio-olosuhteissa 23 °C lämpötilassa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa muuttujan ollessa näytteen esivakiointiaika tunteina ilmaistuna. Mittaussarjat ovat esitettyinä taulukoissa 1 ja 2. Hapenläpäisylaitteella voidaan mitata kaksi näytettä samanaikaisesti, joten jokaista mittausta kohden saadaan tulokset kahdesta näytteestä.

Taulukko 1. *Mittausarjat 1–3*

	<i>T (°C) / RH (%)</i>				
Mittausarja 1	23/0	23/35	23/50	23/75	23/90
Mittausarja 2	20/50	30/50	40/50		
Mittausarja 3	38/90				

Mittausarjalla 1 tutkitaan suhteellisen kosteuden vaikutusta monikerroskalvon hapenläpäisevyyteen lämpötilan ollessa vakio, kun taas mittausarjassa 2 kosteus pysyy vakiona lämpötilan muuttuessa. Mittausarjalla 3 havainnollistetaan materiaalin hapenläpäisyä trooppisissa olosuhteissa.

Taulukko 2. *Mittausarja 4*

	<i>Esivakiointi-aika (h)</i>			
Mittausarja 4	0 (heti rullasta)	24	48	120

Neljännellä mittausarjalla saadaan tietoa siitä, miten näytteen esivakiointi-aika vaikuttaa hapenläpäisyarvoihin lämpötilan ja kosteuden ollessa vakioita mittauksen aikana. Esivakiointi tapahtuu laboratorion vakio-olosuhteissa 23 °C lämpötilassa ja 50 %:n suhteellisessa kosteudessa.

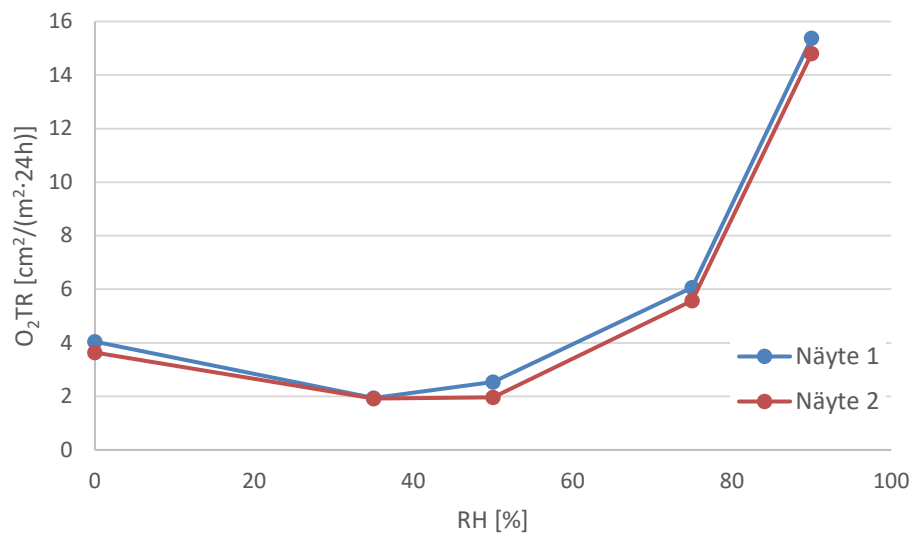
5. TULOKSET

Tässä luvussa esitellään laboratoriossa tehtyjen hapenläpäisymittausten tulokset. Testinäytteiden läpäisyypinta-ala oli 50 cm^2 ja keskiarvopaksuus $75 \mu\text{m}$. Hapenläpäisymittausarjojen tulokset ovat esitettyinä taulukoissa 3–6. Mittaustulosten yksikkö on $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$. Ensimmäisen mittaussarjan muuttuja oli suhteellinen kosteus lämpötilan ollessa vakio $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Mittausarjan tulokset on esitetty tauloukossa 3.

Taulukko 3. *Mittaussarja 1*

	0 % RH	35 % RH	50 % RH	75 % RH	90 % RH
Näyte 1	4,04	1,94	2,54	6,06	15,38
Näyte 2	3,64	1,92	1,96	5,58	14,80

Näytteiden 1 ja 2 hapenläpäisy nopeus suhteellisen kosteuden funktiona on esitetty kuvassa 2.



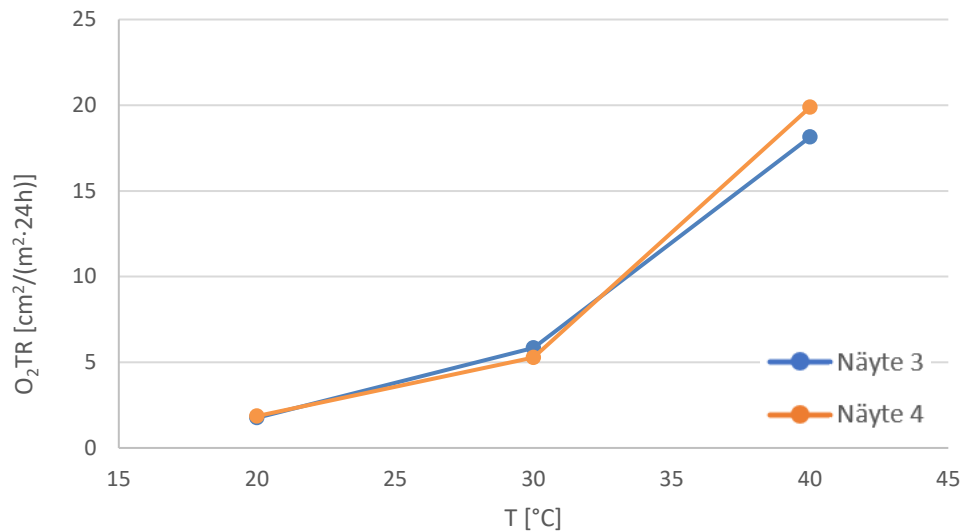
Kuva 2. *Hapenläpäisy nopeus suhteellisen kosteuden funktiona vakio lämpötilassa*

Toinen mittausarja suoritettiin 50 %:n vakioasteudessa muuttujan ollessa lämpötila. Näytteiden 3 ja 4 hapenläpäisyneuden tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. *Mittausarja 2*

	20 °C	30 °C	40 °C
Näyte 3	1,76	5,84	18,14
Näyte 4	1,86	5,28	19,88

Näytteiden 3 ja 4 hapenläpäisyneuden lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3. *Hapenläpäisyneuden lämpötilan funktiona vakioasteudessa*

Kolmas mittausarja suoritettiin trooppisissa olosuhteissa ja sen tulokset on koottu taulukkoon 5.

Taulukko 5. *Mittausarja 3*

	38 °C / 90 % RH
Näyte 5	93,92
Näyte 6	99,00

Neljännessä mittausarjassa tutkittiin näytteen esivakiointiajan vaikutusta hapenläpäisynepeuden tuloksiin. Esivakiointi- sekä mittausolosuhteet olivat 23 °C ja 50 % RH. Näytteiden 7 ja 8 tulokset on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6. *Mittausarja 4*

	0 h	24 h	48 h	120 h
Näyte 7	2,54	2,08	2,08	1,92
Näyte 8	1,96	2,38	2,22	2,34

Mittausten aikana hapen osapaine kammiossa A oli noin 26 *psig*. Mittaukset suoritettiin Wipak Nastolan laboratoriossa 25.5. – 3.6.2022.

6. TULOSTEN ANALYYSINTI

Kuten jo luvussa 2 todettiin, korkeammat lämpötilat lisäävät läpäisevän kaasun energiaa sekä polymeerin vapaata tilavuutta. Kasvava suhteellinen ilmankosteus saa usein aikaan turpoamista polymeereissä. Nämä seikat kasvattavat diffuusionopeutta ja sen vuoksi myös hapenläpäisyä nopeutta. Tässä luvussa analysoidaan mittaussarjojen tuloksia sekä mittausmenetelmän luotettavuutta. Analyysin pohjalta luodaan työohje hapenläpäisyn mittaamiselle laboratoriossa.

Ensimmäisen mittaussarjan tuloksista nähdään, että 0 %:n suhteellisessa kosteudessa hapenläpäisyä nopeus oli molempien näytteiden kohdalla suurempi kuin 35 %:n kohdalla. Yli 35 %:n suhteellisessa kosteudessa hapenläpäisyä nopeus jälleen kasvoi. Tulos vähentyneestä hapenläpäisyä nopeudesta suhteellisen kosteuden kasvaessa voidaan selittää luvussa 2 esitetyn teorian sekä erityisesti Zhongbing Zhangin *et al.* tekemän tutkimuksen *Permeation of Oxygen and Water Vapor Through EVOH Films as Influenced by Relative Humidity* [6] perusteella, jonka mukaan tämän tyyppinen käyttäytyminen on ominaista hygroskooppisille polymeereille.

Mittauksissa käytetyn SC XX 3 HFP -kalvon EVOH- ja polyamidikerrokset ovat ominaisuuksiltaan hygroskooppisia. Lisäksi EVOH:n eteenipitoisuus vaikuttaa sen hygroskooppisiin ominaisuuksiin: mitä suurempi eteenipitoisuus, sitä suurempi hapenläpäisyä nopeus [6].

Alhaisessa kosteudessa vesimolekyylit absorboituivat happimolekyylejä voimakkaammin hygroskooppiseen polymeeriin. Vesimolekyylit varasivat EVOH:n ja polyamidin vapaan tilavuuden, joka olisi muuten ollut hapen käytettävissä. Hapen poissulkeminen polymeerimatriisista vähensi hapen käytettävissä olevia reittejä, minkä seurauksena hapenläpäisyä nopeus aleni siirryttäessä 0 %:n kosteudesta 35 %:iin [6, 7]. Kun suhteellinen kosteus kasvoi, vesimolekyylit saivat aikaan polymeerin vetysidosten heikkenemisen, minkä vuoksi hapen diffuusio helpottui ja O_2TR -arvot kasvoivat. [24]

Toisen mittaussarjan tulokset ovat yhteneviä luvussa 2 esitetyn teorian kanssa. Lämpötilan noustessa happimolekyyliden kineettinen energia kasvoi ja lisääntyneet

liike sai ne diffundoitumaan nopeammin polymeerin vapaan tilavuuden läpi. Tämä on havaittavissa molempien näytteiden kohdalla kuvassa 3. Mittaussarjan 4 trooppisissa olosuhteissa korkea ilmankosteus ja lämpötila saivat aikaan turpoamista polymeerissä sekä kaasun liike-energian kasvua, minkä tuloksena saatiin suhteessa korkeat O₂TR-arvot. Mittaussarjan 4 tuloksista voidaan todeta, että esivakiointiajalla ei ole merkittävää vaikutusta monikerroskalvon hapenläpäisy nopeuteen.

Tulosten perusteella laboratorion mittausmenetelmä hapenläpäisy nopeudelle voidaan todeta luotettavaksi, mutta tuloksia analysoitaessa tulee jatkossa ottaa huomioon testimateriaalin kerrosten hygroskooppiset ominaisuudet. Vaikka esivakioinnilla ei ollut merkittävää vaikutusta O₂TR-tuloksiin, on kuitenkin ISO 15105-2 -standardin mukaan perusteltua asettaa näytteille esivakiointiaika, esimerkiksi vähintään 48 tuntia.

7. YHTEENVETO

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia monikerroskalvon hapenläpäisynepeutta ja kehittää tutkimuksen pohjalta työohje hapenläpäisyn mittaamiselle laboratoriossa. Mittauksissa noudatettiin standardia ISO 15105-2 ja mittaussarjoja suoritettiin neljä kappaletta parametrien ollessa lämpötila, suhteellinen ilmankosteus sekä esivakiointi-aika.

Wipak Nastolan laboratorion monikerroskalvon hapenläpäisynepeuden mittaamenetelmää ja sen antamia tuloksia myös 0 %:n suhteellisessa kosteudessa voidaan pitää luotettavina. Tutkimus osoitti, että suhteellisen kosteuden kasvaessa EVOH:a ja polyamidia sisältävän monikerroskalvon hapenläpäisynepeus hetkelisesti laski materiaalin hygroskooppisten ominaisuuksien vuoksi. Hapenläpäisynepeuden laboratoriomittauksia 0 %:n suhteellisessa kosteudessa voidaan täten jatkaa. Lisäksi tulokset lämpötilan suoraan verrannollisesta vaikutuksesta hapenläpäisynepeuteen todettiin paikkaansa pitäviksi. Esivakiointiajalla ei todettu olevan merkittävää vaikutusta mittaustuloksiin.

Mittauksia suoritettaessa tulee noudattaa ISO 15105-2 -standardin, laitteiston käyttöohjeen ja tämän tutkimuksen pohjalta tehtyä työohjetta. Noudattamalla työohjetta hapenläpäisynepeusmittaus voidaan suorittaa tavalla, joka takaa esimerkiksi tuotekehityksikölle ja asiakkaille mahdollisimman luotettavat mittaustulokset. Mikäli hapenläpäisynepeuden mittauksissa havaitaan jatkossa epä johdonmukaisia tuloksia, on syytä olla yhteydessä laitevalmistajaan.

LÄHTEET

- [1] W. D. Callister & D. G Rethwisch, Callister's Materials Science and Engineering, Wiley-Blackwell, 2020.
- [2] S. Mrkic, K. Galic & M. Ivankovic, Effect of Temperature and Mechanical Stress on Barrier Properties of Polymeric Films Used for Food Packaging, in J. R. Wagner Jr. & J. P. Harrington, Journal of plastic film & sheeting, Sage Publications, 2007.
- [3] D. Gupta, Diffusion Processes in Advanced Technological Materials, Norwich, N.Y: William Andrew Pub., 2005.
- [4] S. Mangaraj et al., Modeling of gas transmission properties of polymeric films used for MA packaging of fruits, Journal of food science and technology 2015.
- [5] K. Mohammad, Diffusion in Polymer Solids and Solutions, IntechOpen, 2011.
- [6] Z. Zhang & I. J. Britt & M. A. Tung, Permeation of Oxygen and Water Vapor through EVOH Films as Influenced by Relative Humidity, in Journal of applied polymer science, John Wiley & Sons Inc., 2001.
- [7] T. T. Moore et al., Effect of Humidified Feeds on Oxygen Permeability of Mixed Matrix Membranes, in Journal of applied polymer science, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [8] A. Dey & S. Neogi, Oxygen Scavengers for Food Packaging Applications, Trends in Food Science and Technology, 2019.
- [9] K. Marsh & B. Bugusu, Food Packaging—Roles, Materials, and Environmental Issues, in Journal of Food Science, John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [10] N. D. Rao & N. M. Sachindra, Modified Atmosphere and Vacuum Packaging of Meat and Poultry Products, in Food reviews international, Taylor & Francis Online, 2002.
- [11] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Elsevier Science & Technology Books, Norwich, 2010.
- [12] C. K. Sand, Raising the Bar: High-Barrier Polymers, Institute of Food Technologists, 2018. Saatavissa (viitattu 24.6.2022): <https://www.ift.org/news-and-publications/food-technology-magazine/issues/2018/october/columns/packaging-high-barrier-polymers>
- [13] Maes, Caroline et al., Determination of the Nitrogen Gas Transmission Rate (N₂GTR) of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer, Using a Newly Developed Permeation Measurement System, in M. Hedenqvist Polymer testing, Elsevier Science & Technology, 2021.

- [14] P. Subramaniam & P. Wareing, *The Stability and Shelf Life of Food*, Elsevier Science & Technology, Cambridge, 2016.
- [15] J. H. Han, *Innovations in Food Packaging*, Elsevier Science & Technology, San Diego, 2013.
- [16] J. H. Heckman, *Safety and regulation*, in W. E. Brown, *Plastics in Food Packaging*, New York: Marcel Dekker, 1992.
- [17] R. J. Hernandez, *Food packaging materials, barrier properties and selection*, in K. J. Valentas & E. Rotstein & R. P. Singh, *Handbook of Food Engineering Practice*, CRC Press, 1997.
- [18] M. Valerie, *Plastic deformation of EVA, EVOH and their multilayers*, *Journal of Material Science*, 2002.
- [19] J. R. Wagner, *Multilayer Flexible Packaging*, William Andrew, Amsterdam, 2009.
- [20] M. A. Spalding & A. Chatterjee, *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*, Wiley-Scrivener, 2017.
- [21] T. I. Butler & B. A. Morris, *PE-Based Multilayer Film Structures Butler*, in J. R. Wagner, *Multilayer flexible packaging*, William Andrew, Amsterdam, 2010.
- [22] *Plastics — Film and sheeting — Determination of gas-transmission rate — Part 2: Equal-pressure method*, ISO 15105-2, 2003.
- [23] Superclear, Wipak Oy, N. d. Saatavissa (viitattu 2.6.2022): <https://www.wipak.com/fi/films-and-solutions/flexible-thermoformable-films/superclear>
- [24] Z. H. Ping et al., *States of water in different hydrophilic polymers — DSC and FTIR studies*, in *Polymer, Materialstoday*, 2001.