

2017 • 2018  
Faculteit Industriële ingenieurswetenschappen  
master in de industriële wetenschappen: verpakkingstechnologie

## Masterthesis

Evaluatie en optimalisatie van sealperformantie van kunststof topfilm- en traymaterialen bij sealen met verwarmde balken al dan niet met contaminatie

PROMOTOR :  
Prof. dr. Rosa PEETERS  
BEGELEIDER :  
ing. Bram BAMPS

## Ellen Poets

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen:  
verpakkingstechnologie

De transnationale Universiteit Limburg is een uniek samenwerkingsverband van twee universiteiten in twee landen: de Universiteit Hasselt en Maastricht University.



Universiteit Hasselt | Campus Diepenbeek | Agoralaan Gebouw D | BE-3590 Diepenbeek  
Universiteit Hasselt | Campus Hasselt | Martelarenlaan 42 | BE-3500 Hasselt



2017•2018

Faculteit Industriële ingenieurswetenschappen  
master in de industriële wetenschappen: verpakkingstechnologie

## Masterthesis

Evaluatie en optimalisatie van sealperformantie van kunststof topfilm- en traymaterialen bij sealen met verwarmde balken al dan niet met contaminatie

**PROMOTOR :**

Prof. dr. Rosa PEETERS

**BEGELEIDER :**

ing. Bram BAMPS

### Ellen Poets

Scriptie ingediend tot het behalen van de graad van master in de industriële wetenschappen:  
verpakkingstechnologie



**KU LEUVEN**



## Woord vooraf

Deze thesis is het slotstuk van mijn opleiding tot master in de Industriële Wetenschappen met afstudeerrichting Verpakkingstechnologie aan de Universiteit Hasselt. Gedurende het laatste semester van de masteropleiding concentreerde ik mij op mijn stage en onderzoek, en finaal op het schrijven van deze thesis.

Tijdens deze periode werd ik ondersteund door een team van deskundige onderzoekers, actief binnen het CORNET-project EVOCOSEAL en binnen het VerpakkingsCentrum/imo-imomec van de UHasselt. Ook mensen die in mijn persoonlijk leven dichtbij me staan, ondersteunden mij op geweldige wijze. Hen wil ik dan ook graag bedanken!

Als eerste gaat mijn dank uit naar mijn interne promotor, prof. dr. Roos Peeters, en mijn interne begeleider, ing. Bram Bamps. Zij ondersteunden mij op dagelijkse basis door mij bij te staan wanneer ik met vragen zat of een ervaren blik op specifieke onderzoeksaspecten nodig had. Bij hen kon ik altijd terecht. Daarnaast wil ik dr. ir. Karlien D'huys en ir. Elien Buyse van KU Leuven bedanken voor hun hulp bij het statistische deel in deze thesis. Zij beantwoordden met veel kennis en geduld alle vragen die ik had. Ook bij Dipl.-Ing. Ina Schreib van Fraunhofer IVV kon ik terecht met vragen over de materialen en methodes die in het project toegepast werden en ze beantwoordde deze nauwgezet, waarvoor hartelijk dank. Drs. ing. Caroline Maes zorgde met haar connecties bij Kuraray EVAL Europe nv voor bijkomende expertise op vlak van materiaalkarakterisatie. Ook wanneer ik vragen had stond ze altijd klaar om me te helpen. Om mij tijdens mijn stageperiode altijd met open armen te ontvangen en een heel aangename werksfeer te creëren, wil ik alle andere medewerkers van het VerpakkingsCentrum/imo-imomec bedanken. Jullie zorgden ervoor dat ik elke dag met plezier richting mijn stageplaats ging. Tot slot wil ik ook mijn familie bedanken. Door jullie steun heb ik deze opleiding tot een goed einde kunnen brengen.



# Inhoudsopgave

Woord vooraf.....	1
Abstract .....	15
Abstract in English .....	17
1 Inleiding.....	19
1.1 Situering .....	19
1.2 Probleemstelling.....	19
1.3 Doelstellingen.....	20
1.4 Onderzoeksplan.....	20
2 Literatuurstudie .....	23
2.1 Sealen met warme lasbalken .....	23
2.1.1 Principe .....	23
2.1.2 Sealen door vervuilingen.....	25
2.2 Verpakkingsproces voor tray- en topfilmcombinaties .....	26
2.2.1 Vormzone .....	27
2.2.2 Laadzone .....	27
2.2.3 Sealstation.....	28
2.2.4 Dwarse en longitudinale snijstations.....	28
2.2.5 Modified atmosphere packaging.....	28
3 Materialen en methoden.....	31
3.1 Materialen.....	31
3.1.1 Traymateriaal .....	31
3.1.2 Topfilmmateriaal.....	32
3.2 Methode.....	34
3.2.1 Conditionering .....	34
3.2.2 Mechanische materiaalkarakterisatie .....	35
3.2.3 Chemische materiaalkarakterisatie.....	38
3.2.4 Staalvoorbereiding voor sealperformantie .....	42
3.2.5 Aanbrengen van vervuilingen .....	43
3.2.6 Bepalen sealperformantie .....	50
3.2.7 Optimalisatieprocessen.....	52

3.2.8	Thermovormen van het materiaal .....	57
3.2.9	Significantieniveau van de resultaten .....	58
4	Resultaten en discussie .....	59
4.1	Mechanische materiaaltesten .....	59
4.1.1	Dikte .....	59
4.1.2	Elasticiteitsmodulus .....	60
4.1.3	Scheurweerstand .....	61
4.2	Chemische materiaalkarakterisatie .....	62
4.2.1	Differential scanning calorimetry (DSC) .....	62
4.2.2	Attenuated total reflection fourrier transformed infra red (ATR-FTIR) .....	64
4.2.3	Dynamic mechanical analysis (DMA) .....	65
4.2.4	Pyrolyse gas chromatography mass spectroscopy (pyrolyse GC/MS) .....	66
4.3	Vorbereidende testen .....	67
4.4	Evalueren en optimaliseren van sealperformantie niet gethermovormde materialen	70
4.4.1	Zuivere stalen .....	70
4.4.2	Stalen vervuild met koffiedeeltjes .....	72
4.4.3	Stalen vervuild met bloedpoeder .....	75
4.4.4	Stalen vervuild met water .....	77
4.4.5	Stalen vervuild met olie .....	79
4.4.6	Stalen vervuild met bloed .....	81
4.4.7	Evaluatie van de gebruikte methode .....	82
4.5	Gecombineerde optimalisatie voor zuivere en met koffie vervulde stalen .....	83
4.6	Evalueren en optimaliseren van sealperformantie gethermovormde materialen ...	85
4.6.1	Zuivere stalen en stalen vervulde stalen met koffie .....	85
4.6.2	Gecombineerde optimalisatie voor zuivere en met koffie vervulde stalen .....	87
4.6.3	Vergelijking tussen resultaten vlak materiaal en gethermovormd materiaal....	88
5	Besluit .....	91
	Bibliografie .....	93
	Bijlagen .....	97

## Lijst van tabellen

Tabel 1: Eigenschappen van de materialen aanwezig in topfilm en tray .....	34
Tabel 2: Materiaaleigenschappen van de topfilm .....	34
Tabel 3: Conditie voor sealen van de randen bij het bepalen van de lekdichtheid .....	50
Tabel 4: Meetresultaten diktemeting tray- en topfilmmateriaal .....	59
Tabel 5: Laagstructuur en dikte topfilm .....	60
Tabel 6: Grenswaarden voor model .....	69
Tabel 7: Parameters voor 20 runs .....	70
Tabel 8: Gegevens voor vervuiling voor conditie 12 uit DOE en staal 10 uit de validatierun..	74
Tabel 9: Resultaten voor validatie van de sealsterkte van stalen vervuild met bloedpoeder ..	77
Tabel 10: Validatiestalen met bloedpoeder vervuild.....	77
Tabel 11: Overzicht van optimale sealparameters en bijhorende maximum sealsterkte, berekend met JMP® .....	83





## Lijst van figuren

Figuur 1: Labthink HST-H3, labtoestel om te sealen met warme lasbalken .....	23
Figuur 2: Schematische weergave van sealen met warme lasbalken .....	24
Figuur 3: Respons van interfacetemperatuur in functie van opwarmtijd .....	24
Figuur 4: Algemene voorstelling van een sealcurve .....	25
Figuur 5: Voorbeeld van verpakingslijn voor trays met topfilm .....	27
Figuur 6: Monomeereenheid waaruit poly(ethyleentereftalaat) is opgebouwd .....	31
Figuur 7: Bi-axiaal oriënteren van een polymeerfilm .....	32
Figuur 8: Monomeereenheid van polyethyleen .....	33
Figuur 9: Monomeereenheid van etheen-vinylalcohol .....	33
Figuur 10: Structuur van poly(ethyleen glycol-co-1,4-cyclohexaandimethanoltereftalaat) (PETG) .....	33
Figuur 11: MTS MI20 diktemeter .....	35
Figuur 12: Staalvorm voor testen elasticiteitsmodulus .....	36
Figuur 13: Inklemming van het staal voor modulusbepaling in trekbank .....	36
Figuur 14: Trekbank MTS 10/M waarmee de testen worden uitgevoerd .....	37
Figuur 15: Typische curve voor spanning in functie van rek .....	37
Figuur 16: MTS Adamel Lhomargie ED 30 machine voor het meten van de doorscheurweerstand .....	38
Figuur 17: Staal voor het meten van de doorscheurweerstand .....	38
Figuur 18: Mogelijke transitie in DSC-curve .....	39
Figuur 19: Principe van ATR-FTIR .....	40
Figuur 20: Schematische opstelling van DMA .....	41
Figuur 21: Pyrolyse GC/MS-systeem .....	42
Figuur 22: Staalname van de materialen uit rol .....	42
Figuur 23: Staalname tray- en topfilmmaterialen .....	43
Figuur 24: Koffiedeeltjes .....	43
Figuur 25: Microscopisch beeld van koffiepartikel in seal .....	44
Figuur 26: Bloedpoeder .....	44
Figuur 27: Microscopisch beeld van bloedpoederdeeltjes in seal .....	44
Figuur 28: Vloeibare vervuilingen .....	45
Figuur 29: Balans Ohaus, type Explorer .....	45
Figuur 30: Staal met koffiepartikels in afgetekende regio .....	46
Figuur 31: Seal op stalen met vaste stof als vervuiling .....	46
Figuur 32: Afbaken gebied van sealen voor vervuiling .....	47
Figuur 33: Pasteurpipet van 3 ml voor het aanbrengen van vloeibare vervuilingen .....	47
Figuur 34: Staal met vloeibare vervuiling aangebracht binnen afgebakende zone .....	47
Figuur 35: Seal op stalen met vloeistof als vervuiling .....	48
Figuur 36: Cameraopstelling labo KU Leuven .....	48
Figuur 37: Foto van seal met koffie .....	49
Figuur 38: ROI van het gesealde staal .....	49
Figuur 39: Afgebakende ROI (rode rechthoek) met het programma van de camera .....	49
Figuur 40: Verwerkt beeld van seal vervuild met koffie .....	49
Figuur 41: Staal voor testen van lekdichtheid .....	50
Figuur 42: Overtollig materiaal wegnippen voor testen van lekdichtheid .....	50
Figuur 43: Kleurstof in contact brengen met sealzone voor testen van lekdichtheid .....	51
Figuur 44: Dwarsdoorsnede van opstelling voor het testen van de lekdichtheid .....	51

Figuur 45: Snijden van het gesealde staal tot 15 mm breedte.....	52
Figuur 46: Inklemming van het gesealde staal tussen de klemmen van de trekbank.....	52
Figuur 47: Formech 508FS thermovormtoestel .....	57
Figuur 48: Matrijs voor het thermovormen van de tray .....	57
Figuur 49: Gethermovormde tray .....	58
Figuur 50: Gethermovormde tray met rand, met aanduiding van de zones waarin de karakterisatietesten gebeuren (rood) en aanduiding van de staalname voor het testen van de sealperformantie (blauw) .....	58
Figuur 51: Microscopische foto laagstructuur traymateriaal.....	59
Figuur 52: Microscopische foto laagstructuur topfilm met iodinekleuring om EVOH te identificeren.....	60
Figuur 53: Elasticiteitsmodulus van tray- en topfilmmateriaal, gemiddelde en standaarddeviatie .....	61
Figuur 54: Doorscheurweerstand van tray- en topfilmmateriaal, gemiddelde en standaarddeviatie .....	62
Figuur 55: Sealcurve in functie van insteltemperatuur en interfacetemperatuur .....	68
Figuur 56: Sealcurve in functie van insteltemperatuur en interfacetemperatuur.....	68
Figuur 57: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor zuivere stalen .....	71
Figuur 58: Samenvatting van de gekozen fit voor zuivere stalen .....	72
Figuur 59: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met koffie .....	73
Figuur 60: Vergelijking distributie koffiepartikels .....	74
Figuur 61: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met bloedpoeder ...	75
Figuur 62: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met water .....	78
Figuur 63: Samenvatting van de gekozen fit voor stalen vervuild met water.....	79
Figuur 64: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met olie .....	80
Figuur 65: Samenvatting van de gekozen fit voor stalen vervuild met olie .....	81
Figuur 66: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met bloed .....	81
Figuur 67: Samenvatting van de gekozen fit voor stalen vervuild met bloed .....	82
Figuur 68: Samenvatting resultaten optimale sealsterkte voor alle vervuilingen .....	83
Figuur 69: Vergelijking validatie met voorspelde waarden van sealsterkte voor gecombineerd optimum zuiver en vervuild met koffie .....	84
Figuur 70: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor zuivere gethermovormde stalen en gethermovormde stalen vervuild met koffie .....	85
Figuur 71: Samenvatting resultaten sealsterkte voor gethermovormde materialen .....	86
Figuur 72: Samenvatting van de gekozen fit voor zuivere gethermovormde stalen.....	87
Figuur 73: Samenvatting van de gekozen fit voor gethermovormde stalen vervuild met koffie .....	87
Figuur 74: Vergelijking validatie met gemiddeld gemeten waarden en de door JMP® voorspelde waarden van sealsterkte voor gecombineerd optimum zuivere gethermovormde stalen en gethermovormde stalen vervuild met koffie .....	88
Figuur 75: Resultaten t-test voor het bepalen van een eventueel significant verschil tussen vlak materiaal en gethermovormd materiaal.....	88
Figuur 76 Technische datasheet van het topfilmmateriaal, verkregen van Südpack .....	99
Figuur 77: DSC-curve eerste opwarmcyclus topfilmmateriaal .....	111
Figuur 78: DSC-curve tweede opwarmcyclus topfilmmateriaal .....	111
Figuur 79: DSC-curve eerste opwarmcyclus traymateriaal (niet gethermovormd) .....	112
Figuur 80: DSC-curve tweede opwarmcyclus traymateriaal (niet gethermovormd) .....	112
Figuur 81: DSC-curve eerste opwarmcyclus traymateriaal (gethermovormd).....	113

Figuur 82: DSC-curve tweede opwarmcyclus traymateriaal (gethermovormd).....	113
Figuur 83: ATR-FTIR-spectrum van topfilmmateriaal van binnen naar buiten gemeten .....	115
Figuur 84: ATR-FTIR-spectrum van topfilmmateriaal van buiten naar binnen gemeten .....	116
Figuur 85: ATR-FTIR-spectrum van traymateriaal .....	117
Figuur 86: Elasticiteitsmodulus en verliesmodulus van topfilmmateriaal in functie van temperatuur, gemeten bij 10 Hz.....	119
Figuur 87: $\tan\delta$ van topfilm in functie van temperatuur, gemeten bij 10 Hz.....	120
Figuur 88: Afgeleide van elasticiteitsmodulus in functie van temperatuur, gemeten bij 10 Hz .....	121
Figuur 89: Pyrolyse GC/MS-analyse van topfilmmateriaal (desorptie).....	123
Figuur 90: Pyrolyse GC/MS-analyse van topfilmmateriaal (pyrolyse) .....	124



# Verklarende woordenlijst

Bloed	Een deel bloedpoeder, vermengd met 6 à 7 delen warm water
Conductief	Door geleiding
Design of experiments	DOE, experimenteel ontwerp
Dwarsrichting	CD, loodrecht op de looprichting van de machine
Flowpack	Kunststoffilms die bedoeld zijn voor verpakkingen op een vorm-vul-sluitmachine
Gethermovormde materialen	Zie “tray”
Impuls-sealen	Sealen met behulp van warmte door zeer kortstondig een elektrische spanning door de sealdraad te sturen
Inductie sealen	Sealen van geleidende materialen door het opwekken van een inductieveld
Joule-opwarming	Opwarmen van een geleider wanneer er stroom door vloeit
Kristalliniteit	De hoeveelheid kristallijne structuur in het materiaal (%)
Lekdichtheid	Eigenschap van de seal die aangeeft of het er kanaaltjes groter dan 50 µm aanwezig zijn in het seal
Machinerichting	MD, in de looprichting van de machine
Modified atmosphere packaging	MAP, verpakking onder gewijzigde atmosfeer om de houdbaarheid van het product te verlengen of de eigenschappen ervan langer te bewaren
Non-peel-seal	Seal dat niet uit elkaar kan getrokken worden zonder dat het materiaal breekt
Optimale sealparameters	Temperatuur, tijd en druk die ingesteld moeten worden op het sealapparaat om de maximale sealsterkte te bereiken
Oververhitting	Meer warmte toevoegen dan nodig is om het seal te vormen
Peel-seal	Seal dat uit elkaar kan getrokken worden zonder dat het materiaal breekt
Sealcurve	Curve waar sealsterkte in functie van temperatuur wordt uitgezet
Sealen	Het verbinden van twee materialen zodat een ondoordringbare sluiting ontstaat
Sealinterface	Materiaal-materiaal interface waar het seal moet gevormd worden
Seallaag	Bij meerlaagse kunststoffilms de laag die bedoeld is om het seal te vormen
Sealmaterialen	Materialen die bedoeld zijn om te sealen
Sealparameters	Temperatuur, tijd en druk die ingesteld worden op het sealtoestel bij sealen met warme lasbalken
Sealperformantie	Combinatie van sealsterkte en lektheid

Sealsterkte	Kracht per millimeter seal, nodig om het seal te doorbreken
Sealzone	De zone van het materiaal waarin het seal gevormd wordt
Sheet	Zie vlak materiaal
Sieve-filter	Zeef met metalen draden of plastic fijn net om deeltjes te filteren op basis van grootte
Softening temperatuur	Temperatuur waarbij het materiaal vervormbaar begint te worden
Topfilm	Kunststofmateriaal dat gebruikt wordt om een tray af te sluiten
Tray	Gethermovormd kunststof materiaal, bakje
Trial and error	Experimenteren door te proberen en te mislukken
Validatie	10 stalen die gemaakt worden met de optimale sealparameters en waarvan de sealsterkte gemeten wordt
Verpakkingslijn	Opeenvolging van verpakkingsmachines en aanvoer van het product om het product te kunnen verpakken
Vervuiling	Vaste stof of vloeistof die aanwezig is in de sealzone: koffie, bloedpoeder, water, olie of bloed
Vlakke materialen	Kunststoffilm, niet gethermovormd
Warme lasbalken	Sealtechniek waarbij er balken verwarmd worden en die de warmte conductief overdragen naar het te sealen materiaal

## Lijst van afkortingen

ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection – Fourier Transformed Infra Red
CD	Dwarsrichting
DMA	Dynamic Mechanical Analysis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EVOH	Ethyleen vinylalcohol copolymeer
GC-MS	Gaschromatografie – Massaspectrometrie
ISO	International Organization for Standardization
LDPE	Lage dichtheid polyethyleen
LLDPE	Lineaire lage dichtheid polyethyleen
MD	Machinerichting
PE	Polyethyleen
PET	Poly(ethyleentereftalaat)
PETG	Glycol-gemodificeerd poly(ethyleentereftalaat)
ROI	Region of Interest





## Abstract

Dit onderzoek maakt deel uit van het EVOCOSEAL-project dat het evalueren en optimaliseren van de sealperformantie van commerciële verpakkingsmaterialen beoogt wanneer er vervuilingen aanwezig zijn binnen de sealzone. Dit onderzoek focust op het *sealen* van een meerlaagse topfilm (PET-PE/EVOH/PE/PETG) en traymateriaal (APET) met warme lasbalken in aanwezigheid van vervuilingen (koffie, bloedpoeder, water, olie en bloed). Er worden karakterisatietesten uitgevoerd, die meer inzicht geven in de samenstelling van de materialen. Daarna wordt de performantie (sealsterkte en lektheid) van de zuivere en vervuilde seals bestudeerd en wordt er een vergelijking gemaakt tussen vlakke materialen en *gethermovormde* materialen. De resultaten worden geëvalueerd en geoptimaliseerd zodat de optimale sealparameters (temperatuur, tijd en druk) bepaald kunnen worden. De resultaten van de materiaaltesten bevestigen de samenstelling en de specificaties van het materiaal. De resultaten van de evaluatie van de sealperformantie tonen aan dat elke vervuiling een eigen effect heeft op de sealperformantie en een eigen aanpak vereist voor het bereiken van een goede seal. De toegepaste methode voor het optimaliseren van de sealparameters en het maximaliseren van de sealsterkte is goed haalbaar en voordelig voor bedrijven, maar heeft enkele aanpassingen nodig. Tot slot blijkt dat thermovormen geen effect heeft op de sealsterkte van het APET-materiaal.



## **Abstract in English**

This research is part of the EVOCOSEAL project that evaluates and optimizes the seal performance of commercial packaging materials when contaminations are present in the seal area. For this, a statistical model is developed, from which a document with practical guidelines is formulated. This research focuses on the sealing of a multilayer topfilm (PET-PE/EVOH/PE/PETG) and tray (APET) with heat conductive sealing when contaminations are present (coffee, blood powder, water, oil and blood). Characterization tests are performed, which provide clarity about the composition of the materials. Hereafter, the performance (seal strength and seal integrity) of clean and contaminated samples is studied and a comparison is made between sheet materials and thermoformed materials. The results are evaluated and optimized to obtain the optimal seal parameters (temperature, time, pressure). The results of the material characterization tests confirm the composition and specifications of the material. The results from the evaluation of the seal performance show that every contamination has its own effect on the seal performance and a custom approach is needed to obtain a good seal. The applied method for optimization of the seal parameters and the maximalization of the seal strength is well feasible and advantageous for companies. Finally, thermoforming shows no effect on the seal strength of the APET material.



# 1 Inleiding

## 1.1 Situering

Gedurende het CORNET-onderzoeksproject EVOCOSEAL wordt een protocol ontwikkeld om vervuilde seals te evalueren. Aan de hand van deze resultaten wordt de sealsterkte per materiaal, sealtechnologie en vervuiling geoptimaliseerd. Uiteindelijk wordt er een document met praktische richtlijnen geformuleerd voor het evalueren van de vervuilde sealperformantie wanneer er vervuilingen aanwezig zijn binnen de sealzone en met een methode voor de sealsterkte te optimaliseren. De projecttitel “EVOCOSEAL” staat voor “*Evaluation and Optimization of Contaminated Seal Performance for Food Packaging*”. Een goede sealperformantie is vereist voor het vergroten van de processtabiliteit wanneer er geseald wordt met door het product vervuilde verpakkingsfilms. Er worden in dit project verschillende sealmethodes beschouwd: ultrasoon sealen, sealen met warme lasbalken en laser sealen. Het projectdeel met betrekking tot sealen met warme lasbalken wordt uitgevoerd door VerpakkingsCentrum/imo-imomec, terwijl het ultrasoon sealen en het laser sealen vooral wordt uitgevoerd door Fraunhofer IVV Dresden. KU Leuven ontwikkelt de statistische methode om de sealsterkte te optimaliseren. De kennis die voortkomt uit dit onderzoek wordt gedeeld met bedrijven die lid zijn van de gebruikersgroep en die sturend meewerken. Deze masterproef wordt uitgevoerd in het VerpakkingsCentrum/imo-imomec te Diepenbeek, een onderdeel van het imo-imomec onderzoeksinstituut van Universiteit Hasselt. Ze zijn partner in het EVOCOSEAL-project, dat uitgevoerd wordt van 2016 tot 2018 in samenwerking met het Duitse onderzoeksinstituut Fraunhofer IVV Dresden en de onderzoeksgroep MeBioS van KU Leuven.

## 1.2 Probleemstelling

Het sealen van flexibele verpakkingsfilms is een vaak toegepaste sluitingstechniek binnen het verpakkingsproces in de voedingssector. Een veel voorkomend probleem is de vervuiling van de sealzone met o.a. het te verpakken product, stof, condens, etc. De daarmee gepaard gaande afname van sealsterkte kan oplopen tot 88% volgens Mesnil *et al.*, afhankelijk van het materiaal van de gebruikte seallaag en de aanwezige vervuiling [1]. Dudbridge en Turner hebben de oorzaken van het falen van een seal onderzocht in een bestaande verpakkingslijn en zij concluderen dat 65% van de seals met een onvoldoende kwaliteit veroorzaakt wordt door een vervuilde sealzone. Dit onderzoek is gevoerd in een bedrijf dat voedingsmiddelen verpakt [2]. Een verpakking en seal van goede kwaliteit is essentieel voor het bewaken van de voedselveiligheid. Tot op heden werd er slechts weinig onderzoek gedaan over het sealen bij aanwezigheid van vervuilingen. Mihindukulasuriya en Lim bestudeerden het effect van temperatuur, tijd, druk en configuratie van sealbalken op sealvorming voor polyethyleenfilms met lage densiteit in de aanwezigheid van vloeibare vervuilingen [3]. Daarnaast bestudeerden Delle Cese *et al.* het effect van vloeibare vervuilingen (zoutoplossing en plantaardige olie) op sealsterkte en lekdichtheid voor *linear low density polyethylene* (LLDPE) [4]. Beide onderzoeken werden uitgevoerd op films die horizontaal gevormd, gevuld en geseald worden.

In deze masterthesis wordt een commerciële materiaalcombinatie voor tray en topfilm op basis van poly(etheentereftalaat) (PET) onderzocht. Deze toepassing is tot op heden nog niet onderzocht in combinatie met vervuilingen, geen gegevens zijn gevonden in wetenschappelijke

literatuur. In de industrie wordt een rigide blad (vlak materiaal) gethermovormd tot een tray. Het te verpakken product wordt gelegd in de tray en de bovenkant wordt afgesloten met een topfilm. Deze topfilm wordt geseald op de randen van de gethermovormde tray. Eerst worden er mechanische en chemische analyses uitgevoerd die de samenstelling en de eigenschappen van de materialen achterhalen en die het gedrag tijdens het sealen met warme lasbalken kunnen verklaren. Vervolgens wordt de zuivere en vervuilde sealperformantie (sealsterkte en lektheid) met warme lasbalken van deze materialen bepaald. De vervuilingen die onderzocht worden zijn koffiedeeltjes, bloedpoeder, water, olie en bloed. Er wordt een onderscheid gemaakt tussen vaste en vloeibare vervuilingen. Bij de vaste deeltjes worden verschillende deeltjesgroottes bestudeerd, nl. relatief grote koffiepartikels en veel kleinere deeltjes van gevriesdroogd bloedpoeder. Bij de vloeibare vervuilingen worden zowel waterachtige en vette vloeistoffen onderzocht. Bloed fungeert als een realistische vervuiling, omdat het materiaal vaak gebruikt wordt om vlees te verpakken. Tenslotte wordt ook het effect van thermovormen op de sealperformantie van het materiaal onderzocht.

### **1.3 Doelstellingen**

- Onderzoeken van de materiaaleigenschappen en de relatie tussen de materiaaleigenschappen van een APET tray en een PET-PE/EVOH/PE/PETG topfilm en de sealperformantie, zowel bij aan- als afwezigheid van vervuilingen;
- Ontwikkelen en valideren van een efficiënte methode voor het testen en optimaliseren van de sealperformantie van een APET traymateriaal en een PET-PE/EVOH/PE/PETG topfilm, zowel bij aan- als afwezigheid van vervuilingen;
- Effect van het thermovormproces op de sealperformantie van een APET-tray onderzoeken.

### **1.4 Onderzoeksplan**

Dit onderzoek verloopt in drie fases. In de eerste fase worden een aantal karakterisatietesten uitgevoerd op de materialen. De conclusies uit deze karakterisatietesten kunnen geheel of gedeeltelijk het gedrag van de materialen tijdens het sealen met warme lasbalken verklaren. In de tweede fase wordt het effect van verschillende types vervuilingen op de sealperformantie geëvalueerd bij sealen met warme lasbalken voor een combinatie van niet-gethermovormd amorf poly(ethyleentereftalaat)-traymateriaal en een topfilm die bestaat uit poly(ethyleentereftalaat) (PET), polyethyleen (PE), ethyleen vinylalcohol (EVOH) en met 1,4-cyclohexaandimethanol (1,4-CHDM) gemodificeerde PET (PETG). In de derde fase zal het traymateriaal gethermovormd worden en zal het effect hiervan op de sealperformantie geëvalueerd worden.

In de eerste fase wordt inzicht verkregen over de samenstelling en de eigenschappen van de te onderzoeken commerciële verpakkingsmaterialen. Hiervoor wordt eerst een algemene karakterisatie van het materiaal uitgevoerd door het uitvoeren van diktemetingen, het bepalen van de doorscheurweerstand en het bepalen van de modulus. Vervolgens worden het infraroodspectrum en de temperatuurafhankelijke transitie van de materialen bepaald. Tot slot worden er een pyrolyse gecombineerd met gaschromatografie en massaspectrometrie uitgevoerd om de samenstelling kwantitatief te analyseren. Uit de resultaten van deze fase kan een verklaring bekomen worden voor het gedrag van de materialen tijdens sealen met warme lasbalken.

In de tweede fase wordt de efficiënte methode gebaseerd op experimenteel ontwerp en optimalisatie, die eerder in het project ontwikkeld zijn voor het testen van *flowpacks*, geëvalueerd en aangepast voor gebruik bij topfilm- en traymaterialen. Er wordt in deze methode op basis van een beperkt aantal welgekozen experimenten een statistisch model opgesteld, waarin de sealperformantie wordt uitgezet in functie van de sealparameters temperatuur, tijd en druk. Dit model wordt opgesteld voor de zuivere materiaalcombinatie, alsook voor de vervuilde stalen met koffie, bloedpoeder, water, olie en bloed. Op basis van deze modellen worden de optimale sealparameters afgeleid voor elke vorm van vervuiling. Ook wordt uit deze modellen de maximale sealsterkte bepaald. Vervolgens worden er 10 stalen gemaakt voor elke vorm van vervuiling, geseald met de optimale sealparameters en wordt hiervan de sealsterkte bepaald. Zo wordt een validatie bekomen van de opgestelde modellen.

In de derde fase worden de materialen uit de tweede fase opnieuw getest, maar deze keer wordt de tray gethermovormd. Dit wordt gedaan voor de zuivere stalen en de stalen vervuild met koffie. Er wordt een optimalisatie uitgevoerd op dezelfde manier als in fase 2 en de optimale parameters worden opnieuw gevalideerd. De resultaten hiervan zullen vergeleken worden met de resultaten uit fase 2. Omdat thermovormen gepaard gaat met een warmtebehandeling op het materiaal, is het immers mogelijk dat het materiaal zich anders gedraagt tijdens het sealproces door veranderingen in de materiaaleigenschappen als gevolg van de warmtebehandeling.





## 2 Literatuurstudie

### 2.1 Sealen met warme lasbalken

#### 2.1.1 Principe

Volgens Hishinuma zijn er verschillende methodes om adhesie tussen twee plastic oppervlakken te bekomen: ten eerste het aanbrengen van lijm op het adhesieoppervlak en ten tweede het opwarmen van thermoplasten zodat ze smelten en door middel van druk en onmiddellijke afkoeling met elkaar verbonden zijn. Bij sealen met warme lasbalken is er sprake van het tweede geval. Hishinuma stelt ook dat er verschillende methodes zijn om te sealen met behulp van warmte. Het contactoppervlak kan de warmte conductief doorgeven. Dit is onder andere het geval bij sealen met warme sealbalken, impuls-sealen en sealen met een hete draad. De ultrasone sealer veroorzaakt ultrasone trillingen waardoor het materiaal opwarmt en aan elkaar smelt. Bij warm sealen met hete lucht is het de hete lucht die rechtstreeks zorgt voor opwarming. Inductie-sealen kan enkel toegepast worden op geleidende materialen en hierbij zorgt joule-opwarming voor de verhitting van het materiaal [5].

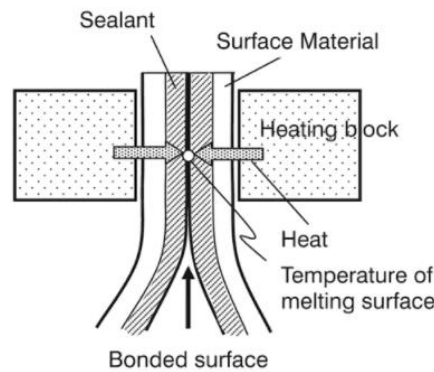
In dit onderzoek wordt geseald door middel van warme lasbalken, omdat dit proces in de industrie het vaakst toegepast wordt in het geval van tray- en topfilmcombinaties. Bij sealen met warme lasbalken wordt de warmte dus conductief overgedragen vanaf de warme balken naar de *sealinterface*. Dit is het contactoppervlak tussen de materialen die met elkaar verbonden moeten worden. Op Figuur 1 staat het labtoestel dat in dit onderzoek wordt gebruikt om te sealen met warme lasbalken. In de warme balken zitten verwarmingselementen die de balk verwarmen tot een gegeven insteltemperatuur. De temperatuur van de boven- en onderbalken kan ingesteld en afgelezen worden op de twee displays. Op de displays staat zowel de ingestelde waarde als de actuele waarde van de balktemperatuur. Via het groene display kunnen de andere parameters van het proces ingesteld worden, namelijk tijd en druk.



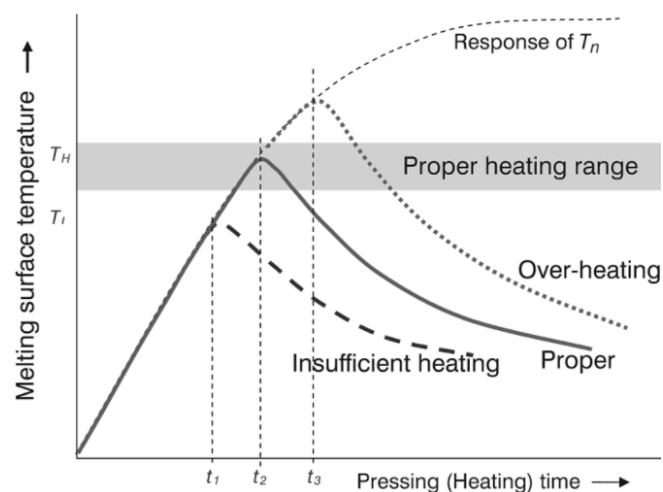
*Figuur 1: Labthink HST-H3, labtoestel om te sealen met warme lasbalken*

Deze drie parameters (temperatuur, tijd, druk) zijn bepalend voor het sealproces met warme lasbalken. De temperatuur moet voldoende hoog zijn zodat in de sealinterface een verbinding kan gevormd worden tussen de twee oppervlakken, met andere woorden: de temperatuur moet hoog genoeg zijn zodat de materialen zacht genoeg zijn om een binding te vormen met elkaar. De temperatuur mag echter ook niet te hoog zijn, want dan vloeit het materiaal te sterk en kan al het sealmateriaal weggedrukt worden uit de sealzone. Dit fenomeen wordt oververhitting

genoemd. Vaak is het vinden van de juiste temperatuur om te sealen een uitdaging. Zoals Figuur 2 aangeeft, verschilt de ingestelde temperatuur van het apparaat met de temperatuur van de sealinterface. De warme lasbalken (*heating block* op de figuur) dragen immers niet rechtstreeks hun warmte over aan de sealinterface, maar moet zich eerst verplaatsen door het materiaal om zo bij de interface te komen. Dit kost tijd en daarom is de sealtijd ook van groot belang. Naarmate de sealtijd toeneemt, neemt immers ook de temperatuur in de sealinterface toe. Dit wordt geïllustreerd door Figuur 3. Hierin wordt de temperatuur gemeten in functie van de sealtijd. De temperatuur begint te stijgen wanneer er wordt gestart met sealen, maar bereikt pas na bepaalde tijd een constante temperatuur of een maximum als de tijd te kort is om een plateau te bereiken. Hoe lang het duurt vooraleer het plateau wordt bereikt, hangt af van de dikte van het materiaal en de geleidbaarheid van warmte doorheen het materiaal. Hoe dikker het materiaal is, hoe langer het duurt vooraleer de warmte de interface bereikt en hoe beter het materiaal de warmte geleidt, hoe sneller de interfacetemperatuur stijgt. Tot slot kan ook de druk een invloed hebben op de temperatuur die bereikt wordt in de sealinterface. Als er een hogere druk uitgeoefend wordt, wordt het materiaal meer samengedrukt en neemt de dikte af. Zo kan de warmte sneller naar de sealinterface overgedragen worden. Een goed compromis tussen temperatuur, tijd en druk is dus vereist om een goed seal te bekomen [5].



Figuur 2: Schematische weergave van sealen met warme lasbalken [5, p. 7]

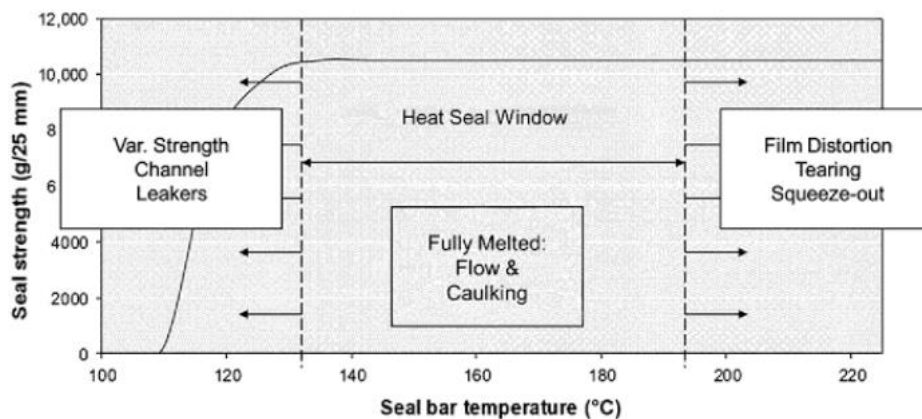


Figuur 3: Respons van interfacetemperatuur in functie van opwarmtijd [5, p. 7]

In de industrie worden de condities waarbij geseald wordt, dikwijls bepaald door een combinatie van de informatie die verkregen wordt van de leverancier op de technische fiche en

door *trial and error*. Daardoor worden in sommige gevallen te hoge condities toegepast, terwijl dit eigenlijk niet nodig is om een goed seal te bekomen.

Voor elk materiaal kan een sealcurve opgesteld worden door de sealsterkte uit te zetten in functie van de temperatuur van de balken. Deze curve verloopt gelijkaardig voor de meeste sealmaterialen, nl. zoals in Figuur 4, zo stelt Morris. Eerst is er een zone waar er geen sealsterkte gemeten wordt, vervolgens is er een zone waarin een sterkte stijging van de sealsterkte in functie van de temperatuur plaatsvindt. In de tweede zone verandert de sealsterkte sterk bij een kleine verandering van de temperatuur. Tot slot is er een zone waarin de sealsterkte een plateauwaarde bereikt. Morris definieert het sealvenster als de regio vanaf de plateau-initiatietemperatuur (waarbij de maximale sealsterkte bereikt wordt) tot de temperatuur waarbij er ongewenste effecten optreden zoals vervorming of uitvloeien van het sealmateriaal. Volgens Morris variëren de maximaal haalbare sealsterktes tussen  $0,16 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  en  $0,47 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  voor *peel*-materialen en boven  $0,47 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  voor *non-peel*-seals. In enkele vorige projecten zijn echter films onderzocht die hogere waarden voor sealsterkte hadden, en toch peel-films waren zoals een georiënteerde polyamidefilm (oPA) gelamineerd met een PE-seallaag (“*Duurzame en Functionele verpakkingen*”, IWT-VIS-traject (100942), Pack4Food, 2011-2015) en een verschillende topfilms met polypropyleen (PP) als seallaag en een PP-traymateriaal (“*ULTRASEAL*”, IWT-TETRA-project (140313), VerpakkingsCentrum, 2015-2016).



Figuur 4: Algemene voorstelling van een sealcurve [6, p. 189]

### 2.1.2 Sealen door vervuilingen

Over sealen door vervuiling zijn enkele onderzoeken bekend. Delle Cese *et al.* bestuderen het effect van vloeibare vervuilingen in de sealzone. Het materiaal en de verpakkingstechniek die zij bestuderen verschillen echter van dit onderzoek. Zij bestuderen enkel LLDPE-films die bedoeld zijn om rechtstaande zakverpakkingen te maken met een horizontale vorm-vul-sluitmachine (HFFS-machine). Ook beschouwen zij uitsluitend vloeibare vervuilingen, terwijl in dit onderzoek ook vaste deeltjes worden beschouwd [4]. Mihindukulasuriya en Lim voeren een gelijkaardig onderzoek waarin zij het effect nagaan dat vloeibare vervuilingen hebben op de sealsterkte van flexibele LDPE-films verpakt via vorm-vul-sluitmachines (FFS-machines) [3].

Delle Cese *et al.* vinden dat vloeibare vervuilingen (olie en zout water) geen effect hebben op de lektheid en sealsterkte van seals. Verder stelden zij ook vast dat er een optimale

temperatuur en tijd zijn om LLDPE te sealen, nl. de laagste temperatuur waarbij de lektheid een plateau bereikt. Dit betekent dat er vanaf een bepaalde combinatie van temperatuur en tijd een bepaald aantal seals lek dicht zijn en dat dit aantal seals niet meer significant verschilt van het aantal lekdichte seals gemaakt met hogere temperatuur en tijd. Daarom wordt gekozen voor de laagste temperatuur en tijd, aangezien dit economisch het meest voordelig is. Dit betekent echter niet dat alle seals lek dicht zijn bij die combinatie van temperatuur en tijd [4].

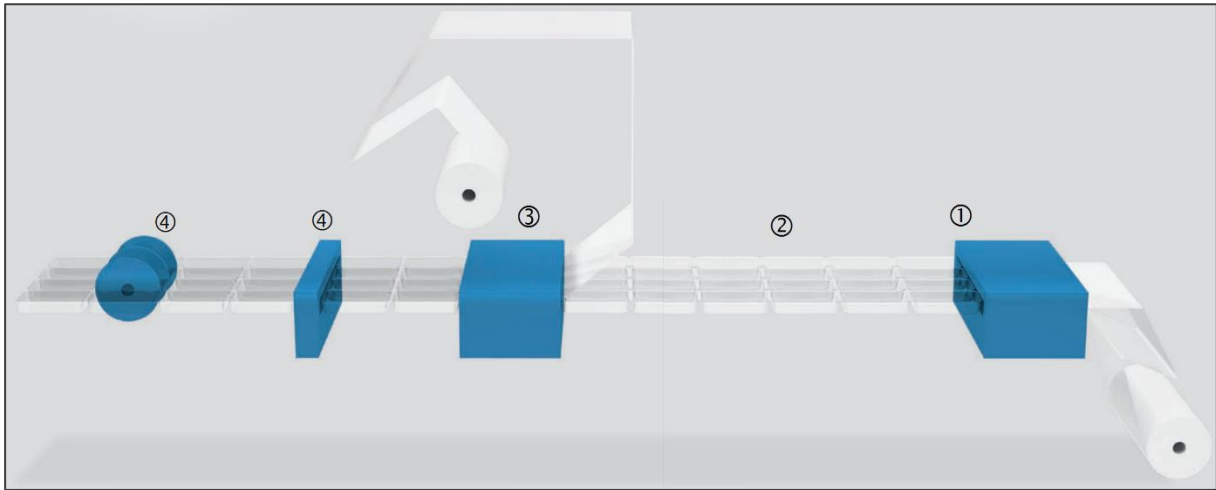
Mihindukulasuriya *et al.* beschrijven dat waterige of lipide-achtige vervuilingen in de LLDPE-sealzone wel een invloed kunnen hebben op de vorming van seals. Bij zuivere seals en seals met waterige vervuiling, wordt de optimale seal gevormd bij een interfacetemperatuur tussen 130 °C en 140 °C. Boven deze temperatuur neemt de sealsterkte af. Bij vervuiling met olie, vond de afname in sealsterkte vooral plaats bij temperaturen onder 140 °C interfacetemperatuur. De insteltemperatuur en sealtijd waarbij de optimale seals gevormd worden in aanwezigheid van water en olie zijn respectievelijk 165 °C en 1 s en 180 °C en 0,3 s. Ze stellen dan ook dat het sealproces moet bijgesteld worden op basis van het product dat aanwezig is in de sealzone. Bij waterige producten is het niet aangewezen om te sealen bij een hoge druk omdat water kan gevangen worden in blaasjes in de sealzone, hetgeen de sealsterkte nadelig beïnvloedt. De sterkste seals worden gevormd bij hoge temperatuur en tijd. Bij olie leveren hoge temperatuur en hoge tijd de sterkste seal.

De materialen die in beide onderzoeken bekeken worden, zijn materialen op basis van PE. Dit onderzoek focust zich op materialen op basis van PET en dit is tot op heden nog niet onderzocht in combinatie met vervuilingen. Ook de methode die in beide onderzoeken gebruikt wordt, is minder geschikt voor toepassing in bedrijven. Er werd geen gebruik gemaakt van een *design of experiments* (DOE), waardoor er zeer veel testen moesten gebeuren om de invloed van tijd en temperatuur volledig in kaart te brengen. In deze scriptie wordt een methode bestudeerd met een beperkt aantal testen, zodat dit haalbaar een economisch verantwoord is voor bedrijven. Gezien het beperkt aantal testen is reproduceerbaarheid van belang. Mits een goede reproduceerbaarheid kunnen waardevolle besluiten genomen worden over de invloed van vervuiling, sealtechnologie en sealparameters (temperatuur, tijd en druk) op de sealsterkte.

## 2.2 Verpakkingsproces voor tray- en topfilmcombinaties

Figuur 5 stelt een schematisch overzicht van een verpakkingslijn voor gethermovormde trays met topfilms voor. Het is niet noodzakelijk dat elk element uit onderstaand voorbeeld aanwezig is, sommige elementen kunnen immers vervangen worden door manuele processtappen, maar het is wel een voorbeeld van de meest gebruikte configuratie. In de figuur zijn volgende delen aangeduid:

- 1: vormstation;
- 2: laadzone;
- 3: sealstation;
- 4: dwarse en longitudinale snijstations.



Figuur 5: Voorbeeld van verpakkingslijn voor trays met topfilm [7, pp. 6-7]

### 2.2.1 Vormzone

In het vormstation wordt het traymateriaal aangevoerd en voorverwarmd tot aan zijn *softening* temperatuur. Deze temperatuur kan bijvoorbeeld bepaald worden door de Vicat methode of de *heat deflection test*. Bij deze temperatuur kan het materiaal gemakkelijk worden vervormd. Vervolgens wordt het materiaal in een mal gebracht en daartegen gedwongen door tussen het materiaal en de mal een vacuüm te creëren (pneumatisch) of door een negatief van de mal tegen het materiaal te duwen (mechanisch). Beide methodes resulteren in het materiaal dat gevormd wordt in de vorm van de mal. Daarna moet het materiaal afkoelen, alvorens het uit de vorm kan worden gehaald. Het resultaat is een gethermovormde tray [8].

APET begint al bij relatief lage temperaturen te vervormen. Om deze reden is APET niet geschikt voor toepassingen waarvoor hittebestendigheid is vereist. Een typische temperatuur om APET te thermovormen is 125 °C. Bij deze temperatuur is het materiaal wel vervormbaar genoeg om de vorm van de mal aan te nemen, maar het smelt nog niet. Om de helderheid als eigenschap van APET te behouden tijdens en na het thermovormen, moet het materiaal snel voorverwarmd, gevormd en weer afgekoeld worden. Ook mag de temperatuur tijdens het verwarmen zeker niet te hoog worden. Zowel snelle temperatuursveranderingen als oververhitting kunnen zorgen voor ongewenste kristallisatie en bijgevolg het verlies van de transparante eigenschap van de verpakking [9].

### 2.2.2 Laadzone

In de laadzone wordt het product in de tray geladen. Er zijn verschillende manieren waarop dit kan gebeuren, nl. automatisch of manueel of een combinatie hiervan. Enkele voorbeelden zijn:

- het product komt in bulk aan bij de lijn en een operator legt het manueel in de tray;
- het product komt in bulk aan bij de lijn en wordt op een transportband gelegd zodat de tray door een robot kan worden geladen;
- het product komt via een transportband aan bij de lijn en een operator legt het manueel in de trays;
- het product komt via een transportband aan bij de lijn en een robot plaatst het product in de trays.

De beslissing voor het gebruik van een bepaalde methode is dikwijls complex. Een geautomatiseerde versie van het laadsysteem gaat gepaard met een investeringskost. Sommige producten kunnen best automatisch geladen worden omwille van hygiënische redenen (vb. voedingsproducten). Ook moet de infrastructuur van het bedrijf een automatische aanvoer van het product via transportbanden toelaten, dit neemt immers veel vloerruimte in beslag [10].

### **2.2.3 Sealstation**

In het sealstation wordt een topfilm aangevoerd. Deze topfilm wordt gebruikt om de tray af te sluiten. De sluiting wordt dikwijls gevormd door te sealen met warme lasbalken. Enkel de bovenste balk, die in rechtstreeks contact staat met de topfilm, wordt verwarmd. Doordat de topfilm veel dunner is dan het traymateriaal, is het economisch voordeliger om enkel de bovenste balk te verwarmen. De warmte van de onderste balk zou te traag worden overgedragen naar de sealinterface door het dikke materiaal. Het bedrijf moet bepalen welke condities zij gebruiken om te sealen. Dit wordt vaak bepaald door *trial and error* omdat er te weinig over het te sealen verpakkingsmateriaal geweten is en daarom proefondervindelijk wordt bepaald welke temperatuur, tijd en druk een goede seal vormt. Soms gebeurt het dat omwille van deze werkwijze meer energie verbruikt wordt dan eigenlijk nodig is, omdat er een seal gemaakt wordt met een te hoge temperatuur of tijd.

### **2.2.4 Dwarse en longitudinale snijstations**

De snijstations zorgen ervoor dat op het einde van de verpakkingslijn trays aankomen die van elkaar los zijn gesneden. In de vormzone worden vaak meerdere trays tegelijk gevormd en er is nog overtollig materiaal aanwezig aan de randen van de verpakking. De snijstations snijden de verpakkingen los van elkaar en zorgen ervoor dat overtollig materiaal verwijderd wordt.

### **2.2.5 Modified atmosphere packaging**

Bij het verpakken van voedingsproducten wordt vaak gebruikgemaakt van *modified atmosphere packaging* of MAP. MAP is een type verpakking waarbij rond het product een aangepaste gassamenstelling in de verpakking voorzien wordt. Deze techniek wordt toegepast om de shelf-life van de verpakte producten te verlengen. De aangepaste gasatmosfeer heeft een invloed op de micro-organismen die aanwezig zijn in de verpakking en in sommige gevallen ook op het metabolisme van het product, zoals bij verse groenten die nog moeten kunnen ademen eens ze verpakt zijn. De gassen die het meest gebruikt worden voor MAP zijn koolstofdioxide (CO<sub>2</sub>), zuurstofgas (O<sub>2</sub>) en stikstofgas (N<sub>2</sub>). Ook argongas (Ar), ozon (O<sub>3</sub>), koolstofmonoxide (CO) enzoverder kunnen ook als MAP-gas gebruikt worden, maar deze gassen worden minder vaak gebruikt dan CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> en N<sub>2</sub> [11, 12, 13, 14].

De precieze samenstelling van deze gassen is afhankelijk van het product dat verpakt zal worden. Bij concentraties hoger dan 20% heeft CO<sub>2</sub> een inhiberende werking op de meeste aerobe Gram-negatieve bacteriën en schimmels. Dit gas heeft een hoge temperatuurafhankelijke oplosbaarheid in water en vet en brengt daardoor een verlaging van de pH van het cytoplasma in de cel met zich mee. Daarom is het belangrijk de concentratie CO<sub>2</sub> beperkt te houden om smaakveranderingen van het product te vermijden. N<sub>2</sub> is een inert gas en wordt voornamelijk gebruikt als vulgas voor de verpakking. Zo wordt vermeden dat de verpakking vacuümgetrokken wordt wanneer het voedingsmiddel de aanwezige CO<sub>2</sub>

absorbeert. O<sub>2</sub> wordt in de meeste verpakkingen zo min mogelijk (1 tot 5%) toegelaten om zo de aerobe micro-organismen te inhiberen en oxidatieve ranzigheid te vermijden. Bij het verpakken van verse vleeswaren heeft O<sub>2</sub> wel een gewenst effect op het metabolisme van het product, want het zorgt ervoor dat het vlees zijn rode kleur langer behoudt, dat groenten en fruit verder kunnen ademen in de verpakking en het verhindert de groei van sommige anaerobe micro-organismen bij vis en sommige groenten [13, 14].

Afhankelijk van de toepassing en de gewenste verpakking voor het product zijn er verschillende machines mogelijk om het product te verpakken. MAP kan toegepast worden bij verticale vorm-vul-sluit-machines, vacuümverpakkingsmachines, traysealers, enz. In dit geval wordt de traysealer verder besproken, omdat in dit onderzoek een tray- en topfilmcombinatie beschouwd wordt. Er zijn verschillende verpakkingsmachines op de markt voor het verpakken van voedingsmiddelen in trays. Dit gaat van de semiautomatische varianten tot de hoog geautomatiseerde machines die de tray thermovormen *in-line*. Wanneer er MAP-verpakkingen geproduceerd worden, zal een begassingskamer moeten ingebouwd worden in de verpakkingsmachine. Dit is een afgesloten ruimte waarin het gas in de verpakking wordt gebracht en waarin de verpakking wordt geseald. Om het gas in de verpakking te brengen zijn er twee manieren. Ofwel wordt de lucht verplaatst doordat het MAP-gas wordt ingeblazen in de verpakking en zo de reeds aanwezige lucht vervangt, ofwel wordt eerst de lucht afgezogen en wordt dan het MAP-gas in de verpakking gebracht.

Het gasmengsel dat ingebracht wordt in de verpakkingen kan op twee manieren aangeleverd worden. De eerste mogelijkheid is een vooraf gemixt gas, dat in een bepaalde samenstelling aangekocht wordt bij de leverancier. Dit wordt aangeraden wanneer er altijd hetzelfde product wordt verpakt op de verpakkingslijn. Wanneer er vaak afwisseling is in het te verpakken product, wordt aangeraden om een extra gasmixer te koppelen aan de verpakkingslijn.





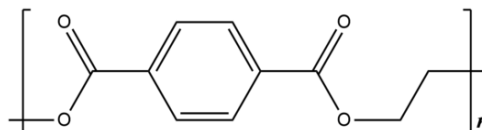
## 3 Materialen en methoden

In dit onderzoek wordt een materiaalcombinatie onderzocht, die bestaat uit een traymateriaal (APET) dat in de industrie gebruikt wordt om trays te thermovormen en een topfilm (PET-PE/EVOH/PE/PETG) die gebruikt wordt om trays te sluiten. In dit hoofdstuk worden deze materialen en hun eigenschappen beschreven. In Tabel 1 wordt een overzicht gegeven van enkele eigenschappen met betrekking tot alle materialen die zich in het tray- en topfilmmateriaal bevinden.

### 3.1 Materialen

#### 3.1.1 Traymateriaal

Het traymateriaal bestaat uit een enkele laag APET. APET staat voor amorf poly(ethyleentereftalaat). Het materiaal wordt aangeleverd in vlakke vorm en is 240  $\mu\text{m}$  dik. PET is een thermoplast, omdat het herhaaldelijk kan opgewarmd, gevormd en afgekoeld worden. In Figuur 6 wordt de monomeereenheid weergegeven waaruit een PET-polymeer is opgebouwd.



*Figuur 6: Monomeereenheid waaruit poly(ethyleentereftalaat) is opgebouwd [15]*

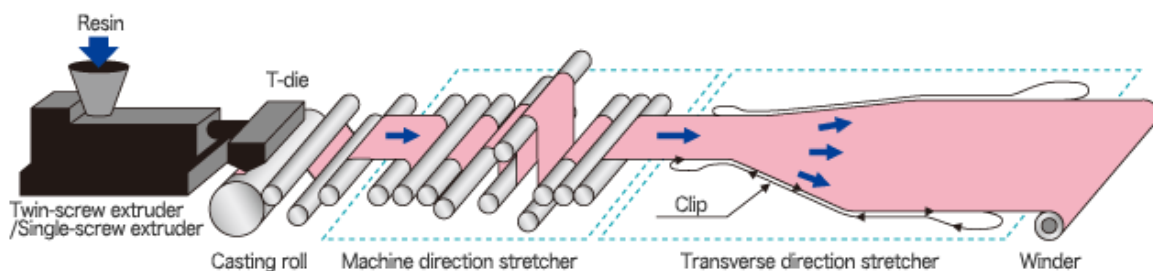
Omdat het materiaal gethermovormd wordt, is de morfologie een zeer belangrijke eigenschap. Amorfe materialen worden geleidelijk aan zachter beginnend bij een vaste toestand tot een viskeuze vloeistof, terwijl kristallijne materialen een veel scherpere overgang hebben. Bij thermovormen is het belangrijk dat het materiaal zulke geleidelijke overgang heeft, omdat bij een scherpe overgang het materiaal niet vervormd kan worden buiten een zone van 5 tot 10  $^{\circ}\text{C}$  rond het smeltpunt. Tijdens thermovormen mag het smeltpunt niet bereikt worden omdat er zo scheuren in het materiaal kunnen ontstaan. APET is dus omwille van zijn amorfe structuur een goede kandidaat voor thermovormen [16, 17]. Ook de mate van transparantie wordt bepaald door de morfologie van het materiaal. Hoe meer amorf de structuur van het polymeer, hoe transparanter het uitzicht. Dit komt doordat het licht minder goed door de geordende delen van het polymeer kan [18].

De PET-materialen worden aangeleverd door Südpack (Ochsenhausen, Duitsland). Zij gebruiken het materiaal om trays te vormen en er vervolgens verschillende soorten voedingsmiddelen en sommige technische artikelen in te verpakken. PET-materialen zijn in vergelijking met andere kunststoffen stijf en ze hebben een goede treksterkte. PET is ook een goede barrière voor gassen en heeft een lage waterabsorptie. Het is een goede vet- en oliebarrière en een goede barrière voor aroma's en smaak. PET kan gerecycleerd worden en het heeft een hoge chemische en microbiologische resistentie. APET is zeer helder, omwille van zijn amorfe structuur [19, 20].

### 3.1.2 Topfilmmateriaal

Het topfilmmateriaal heeft een meerlaagse structuur die bestaat uit poly(etheentereftalaat) (PET), polyetheen (PE), etheen-vinylalcohol (EVOH) en een poly(ethyleentereftalaat) dat met glycol gemodificeerd is (PETG). Hierbij is PET de buitenlaag en PETG de seallaag. De technische datasheet is opgenomen in Figuur 76 van “Bijlage A: Technische datasheet van topfilmmateriaal” (p. 99).

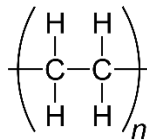
De buitenste PET-laag van de topfilm is volgens de datasheet een bi-axiaal georiënteerde PET-laag. Dit betekent dat de kunststoffilm zowel in machinerichting (MD) als in dwarsrichting (CD) verstrekt is, de polymeerketens liggen zowel volgens MD als volgens CD geordend. Dit gebeurt door de film door een reeks rollen te sturen die de film uitrekken in MD en vervolgens het materiaal door een transverse verstrekker te leiden, zodat het materiaal ook in de andere richting verstrekt wordt. Dit principe is weergegeven in Figuur 7. De moleculaire basiseenheid van dit polymeer is hetzelfde als deze van het APET-traymateriaal, zoals in Figuur 6 (p. 31). Deze laag PET is gelamineerd op de andere lagen, PET is met hulp van een dunne lijmlaag tegen de rest van de film aangebracht. PET wordt vaak als buitenste laag van een film toegevoegd om sterkte en stijfheid te creëren voor het materiaal. Tevens treedt het ook hier op als goede barrière voor aroma's, smaak, olie en vetten [19, 20, 17].



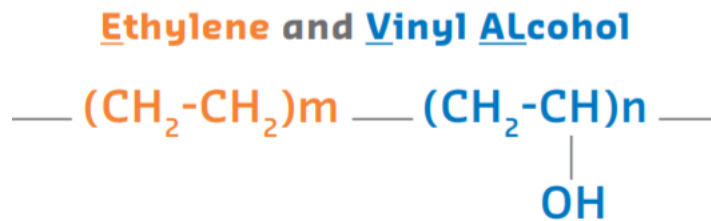
Figuur 7: Bi-axiaal oriënteren van een polymeerfilm [21]

In de topfilm komen twee lagen PE voor, met daartussen een EVOH-laag. PE is een goede barrière voor water en heeft een goede chemische resistentie. Er zijn verschillende soorten PE: hoge dichtheid PE (HDPE), lage dichtheid PE (LDPE), lineaire lage dichtheid PE (LLDPE), etc. [22]. Ze zijn allemaal opgebouwd uit dezelfde basiseenheid, zoals op Figuur 8. Welk PE-type in deze film aanwezig is, is niet bekend. Omdat de eigenschappen van de verschillende types sterk variëren, zijn bij wijze van voorbeeld de eigenschappen van LDPE weergegeven in Tabel 1.

EVOH is een copolymeer van etheen en vinylalcohol. De monomeereenheid wordt weergegeven in Figuur 9. EVOH is een zeer goede barrière voor gassen ( $O_2$ ,  $CO_2$ , etc.), maar niet voor waterdamp. De zuurstofpermeabiliteitscoëfficiënt van EVOH met 32 mol% en 44 mol% ethyleen is respectievelijk 6 en 38  $cm^3 \cdot \mu m / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ , hetgeen veel lager is dan andere polymeren zoals PET (1 000 tot 5 000  $cm^3 \cdot \mu m / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ ), polystyreen (PS, 100 000 tot 150 000  $cm^3 \cdot \mu m / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ ) en LDPE (100 000 tot 200 000  $cm^3 \cdot \mu m / (m^2 \cdot day \cdot atm)$ ) [23]. De waterdampbarrière-eigenschappen van EVOH zijn, afhankelijk van het gehalte ethyleen, gemiddeld tot slecht. Bij een laag gehalte ethyleen (28 tot 44 mol%), liggen de waarden voor de waterdamppermeabiliteitscoëfficiënt tussen 50 en 100  $cm^3 \cdot \mu m / (m^2 \cdot day \cdot atm)$  [23].

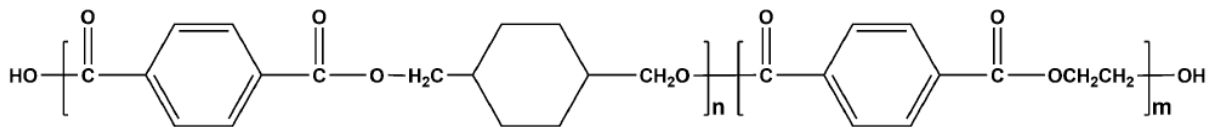


Figuur 8: Monomeereenheid van polyethyleen [24]



Figuur 9: Monomeereenheid van etheen-vinylalcohol [25, p. 4]

PETG is de seellaag van de topfilm. Dit is met 1,4-cyclohexaandimethanol gemodificeerd PET. Wanneer het gehalte 1,4-cyclohexaandimethanol (1,4-CHDM) in het polyester maximum 50% is, betreft het polymeer PETG. Als het meer dan 50% wordt dit PCTG, vernoemd naar met ethyleenglycol gemodificeerde polycyclohexyleendimethyleen tereftalaat (PCT). De structuur van deze twee polymeren is terug te vinden in Figuur 10. De eigenschappen van PETG variëren zeer sterk met het 1,4-CHDM in het polymeer, dat voor deze topfilm onbekend is. Er moeten karakterisatietesten gebeuren om dit gehalte te bepalen.



Figuur 10: Structuur van poly(ethyleen glycol-co-1,4-cyclohexaandimethanoltereftalaat) (PETG) [26, p. 5]

De topfilm die gebruikt wordt in dit onderzoek is aangeleverd door Südpack (Ochsenhausen, Duitsland). Zij bieden de film aan voor gebruik als topfilm op verschillende mono-PET-materialen. Een van de belangrijkste commerciële eigenschappen van het materiaal is dat het makkelijk te sealen is. Er wordt aangegeven dat er bij temperaturen van 150 tot 180 °C een goede seal kan bekomen worden wanneer er geseald wordt op APET of kristallijn PET (CPET). Omwille van de beperkte dikte van het materiaal, wordt deze film ook als duurzame oplossing voorgesteld. De zeer transparante toestand van de film is ook een pluspunt volgens de leverancier. Door de aanwezigheid van het laagje EVOH in de film, is deze film een zeer goede barrière voor gas. De topfilm is ontworpen als *peel*-film, dus het materiaal mag niet volledig stuk getrokken worden bij het openen van de verpakking.

In de industrie wordt deze film veelal gebruikt voor het verpakken van voedingsmiddelen zoals vis, zuivelproducten zoals kaas, vleesproducten, brood, confiserieproducten en technische artikelen, altijd in combinatie met een traymateriaal. Enkele algemene eigenschappen van de volledige meerlaagse topfilm zijn weergegeven in Tabel 2. De combinatie zoals ze gebruikt wordt in dit onderzoek (tray- en topfilmmateriaal) wordt in de industrie gebruikt voor het verpakken van kaas, rauwe vleesproducten en andere niet-voedingsproducten. De vervuilingen

die hierbij in werkelijkheid kunnen voorkomen zijn vaste kaasdeeltjes en vleessap. De niet-voedingsmiddelen ondervinden geen last van vervuilingen.

Tabel 1: Eigenschappen van de materialen aanwezig in topfilm en tray ( $T_g$  = glastransitietemperatuur;  $T_m$  = smelttemperatuur;  $E$  = elasticiteitsmodulus;  $S$  = scheurweerstand;  $P_{O_2}$  = permeabiliteit voor zuurstof;  $P_{CO_2}$  = permeabiliteit voor koolstofdioxide;  $P_{N_2}$  = permeabiliteit voor stikstofgas;  $P_{WV}$  = permeabiliteit voor waterdamp)

	APET [27]	PETG [26, 28]	LDPE [29, 30]	EVOH [31, 32]
<b>T<sub>g</sub> (°C)</b>	72	70 – 85	-130	53 – 63
<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	254	Variabel	110 °C	165 – 190
<b>E (MPa)</b>	2059	2100	300	3400 – 4900
<b>S (N)</b>	19,6	13,7 – 16,7	1,9 – 3,1	3,6

Tabel 2: Materiaaleigenschappen van de topfilm (uit “Bijlage A: Technische datasheet van topfilmmateriaal” p. 99)

Eigenschap	Waarde
Dikte (µm)	47
Totale massa (g·m <sup>-2</sup> )	52
Aanbevolen sealtemperatuur (°C)	150 – 180
Sealsterkte (N·mm <sup>-1</sup> )	> 2
Treksterkte MD (N·mm <sup>-2</sup> )	> 60
Treksterkte CD (N·mm <sup>-2</sup> )	> 60
Verlenging bij breuk MD (%)	> 120
Verlenging bij breuk CD (%)	> 100
O <sub>2</sub> -permeabiliteit (cm <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·dag <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	≤ 2,5
CO <sub>2</sub> -permeabiliteit (cm <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·dag <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	≤ 7
N <sub>2</sub> -permeabiliteit (cm <sup>3</sup> ·m <sup>-2</sup> ·dag <sup>-1</sup> ·bar <sup>-1</sup> )	≤ 1,5
Waterdamppermeabiliteit (g·m <sup>-2</sup> ·dag <sup>-1</sup> )	≤ 8

## 3.2 Methode

### 3.2.1 Conditionering

Bij de meeste testen die worden uitgevoerd in dit onderzoek, wordt het materiaal geconditioneerd volgens ISO 291, tenzij anders vermeld staat in de gebruikte norm [33]. Dit wil zeggen dat de materialen minimum 88 uren geconditioneerd worden alvorens ze getest worden en dit op een temperatuur van (23 ± 2) °C en met een relatieve vochtigheidsgraad van (50 ± 2)%. Een uitzondering hierop zijn de lektesten en de trekproeven van stalen met vaste vervuilingen. Deze zijn niet geconditioneerd wanneer de testen worden uitgevoerd, omdat deze stalen bekeken worden met een camera. Deze camera bevindt zich in een labo van MeBioS te KU Leuven in Heverlee. De beeldvorming wordt hier telkens uitgevoerd op de dag voor de trekproeven, maar omwille van de grote afstand, worden ze niet meer teruggebracht naar het VerpakkingsCentrum/imo-imomec om te conditioneren.

## 3.2.2 Mechanische materiaalkarakterisatie

### 3.2.2.1 Dikte

Voor elk soort materiaal wordt een diktemeting uitgevoerd. De dikte wordt gemeten op basis van ISO 4593 [34]. Het gebruikte apparaat is een MTS MI20, zoals op Figuur 11. Een staal meet 5 cm bij 10 cm. Hierop worden 10 punten gemeten. De gemeten punten zijn gelijkmatig verdeeld over het staal. Deze diktemetingen worden uitgevoerd op het topfilm- en traymateriaal als *sheet*.

Naast deze diktemetingen, wordt een analyse voor het bepalen van de laagdiktes uitgevoerd op zowel het topfilmmateriaal als het traymateriaal. Deze analyses worden uitgevoerd door Kuraray EVAL Europe, te Zwijndrecht. Er wordt een dwarsdoorsnede genomen van de film met behulp van een microtoom. Dit gebeurt volgens de daartoe bestemde interne procedure SQM-TS-060\_N. Vervolgens wordt een microscopische analyse gedaan waarbij de laagstructuur bekeken wordt en de laagdiktes gemeten worden. Dit gebeurt volgens de daartoe bestemde interne procedure SQM-TS-065\_N.



Figuur 11: MTS MI20 diktemeter

### 3.2.2.2 Elasticiteitsmodulus

Voor het berekenen van de elasticiteitsmodulus van de materialen worden 10 stalen traymateriaal en 10 stalen topfilmmateriaal onderzocht volgens ISO 527-3 [35]. De stalen worden uitgesneden in haltervorm, zoals in Figuur 12. Het smalste stuk van het staal ( $b_1$ ) is 6 mm breed. De bredere uiteindes ( $b_2$ ) zijn 25 mm breed en deze stukken worden vastgehouden door de klemmen van de trekbank die op 80 mm afstand van elkaar staan, zoals in Figuur 13. Eenmaal het staal ingeklemd is, komt de bovenste klem in beweging. Ze beweegt met een constante snelheid van  $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  naar boven. Ondertussen wordt de verplaatsing van de klemmen en de kracht gemeten met 10 meetpunten per seconde. De trekbank waarmee de testen in dit onderzoek worden uitgevoerd is de MTS 10/M, zoals op Figuur 14.

Wanneer de resultaten beschikbaar zijn, berekent de software de elasticiteitsmodulus van het materiaal aan de hand van de resultaten van kracht in functie van verlenging. Om te beginnen moet de spanning en de rek van het materiaal berekend worden op elk moment tijdens de test. Dit gebeurt door voor elk meetpunt de spanning en de rek te bepalen aan de hand van de

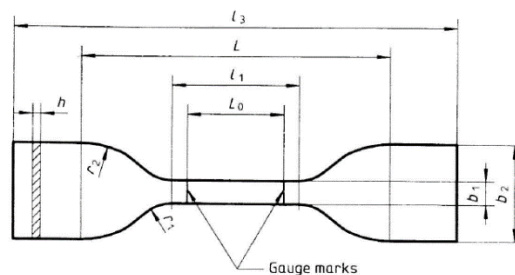
gegevens voor kracht en verlenging, zoals beschreven wordt in de vergelijkingen 3-1 en 3-2. Hierin is  $\sigma$  de spanning,  $F$ , de kracht,  $A$  de oppervlakte van de doorsnede (*dikte · breedte*),  $\varepsilon$  de rek,  $\Delta l$  de verandering in lengte ten opzichte van het vorige punt en  $l_0$  de lengte bij het vorige meetpunt.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (3-1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (3-2)$$

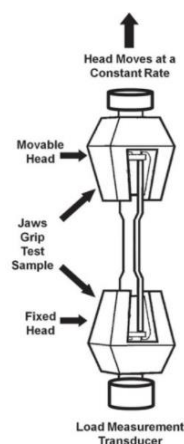
Wanneer de curve van de spanning in functie van rek is opgesteld, kan de elasticiteitsmodulus berekend worden. De curve ziet er dikwijls uit als in Figuur 15. Vanaf de oorsprong is een lineair deel zichtbaar dat loopt tot aan het punt waarop het materiaal niet meer elastisch (omkeerbaar) vervormd, maar plastisch vervormd (onomkeerbaar). De elasticiteitsmodulus is de richtingscoëfficiënt van dit lineaire deel en wordt berekend als de spanning over de rek, zoals in formule 3-3.  $E$  staat hier voor de elasticiteitsmodulus.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (3-3)$$



- $b_1$  Width of narrow parallel-sided portion: 6 mm  $\pm$  0,4 mm
- $b_2$  Width at ends: 25 mm  $\pm$  1 mm
- $h$  Thickness:  $\leq$  1 mm
- $L_0$  Gauge length: 25 mm  $\pm$  0,25 mm
- $l_1$  Length of narrow parallel-sided portion: 33 mm  $\pm$  2 mm
- $L$  Initial distance between grips: 80 mm  $\pm$  5 mm
- $l_3$  Overall length:  $\geq$  115 mm
- $r_1$  Small radius: 14 mm  $\pm$  1 mm
- $r_2$  Large radius: 25 mm  $\pm$  2 mm

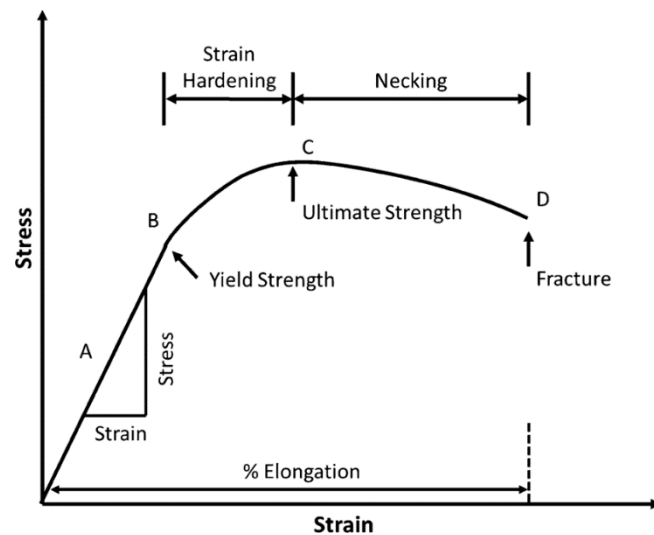
Figuur 12: Staalvorm voor testen elasticiteitsmodulus [35, p. 3]



Figuur 13: Inklemming van het staal voor modulusbepaling in trekbank [36, p. 34]



Figuur 14: Trekbank MTS 10/M waarmee de testen worden uitgevoerd



Figuur 15: Typische curve voor spanning in functie van rek [37, p. 906]

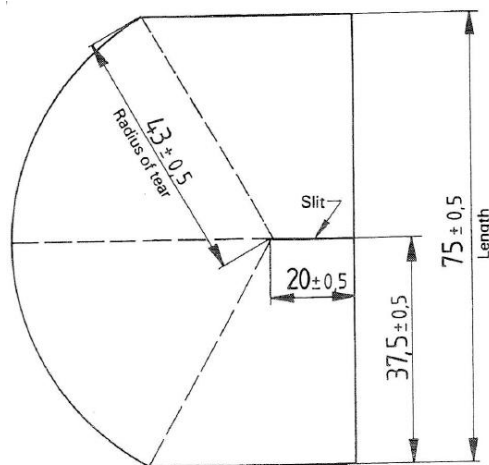
### 3.2.2.3 Doorscheurweerstand

Het bepalen van de doorscheurweerstand gebeurt in overeenstemming met ISO 6383-2 [38]. Deze test gebeurt met een MTS Adamel Lhomargie ED 30 machine, zoals in Figuur 16. Deze machine werkt op basis van het Elmendorf principe. De machine beschikt over twee grepen waarvan één stationaire en één beweegbare greep. Het staal wordt gemaakt zoals in Figuur 17. De linkerhelft wordt in de stationaire greep geklemd en de rechterhelft in de beweegbare greep. De beweegbare greep is een slinger die de rechterhelft van het staal doorscheurt na de initiële scheur. Terwijl dit gebeurt, wordt de kracht gemeten die nodig is om de scheur verder te zetten vanaf het ingesneden stuk. Om het toestel een groter meetbereik te geven, wordt er gebruik gemaakt van massa's die aan het beweegbare deel kunnen gemaakt worden. Zo kan de staal aangepast worden naargelang de sterkte van het staal. Deze test wordt 10 keer uitgevoerd in machine- en dwarsrichting, zowel voor het topfilm- als voor het traymateriaal.





Figuur 16: MTS Adamel Lhomargie ED 30 machine voor het meten van de doorscheurweerstand



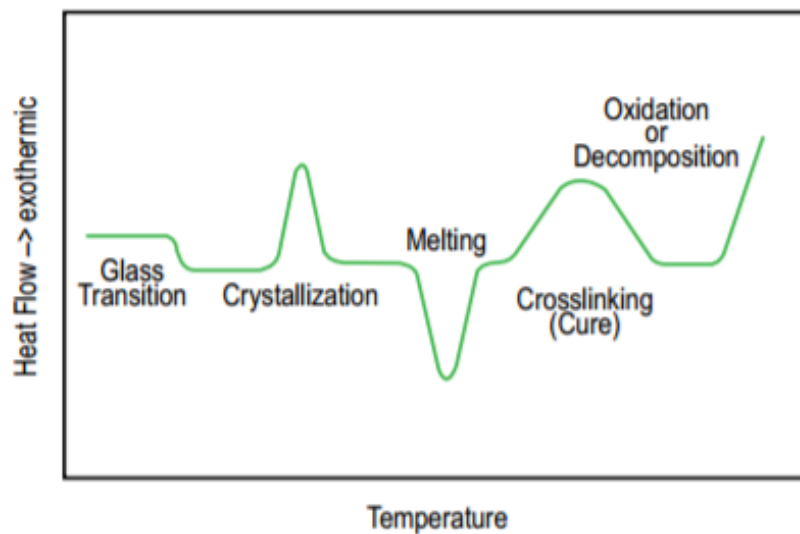
Figuur 17: Staal voor het meten van de doorscheurweerstand (staal van scheur =  $(43 \pm 0,5)$  mm; insnijding =  $(20 \pm 0,5)$  mm; volledige lengte =  $(75 \pm 0,5)$  mm; halve lengte =  $(37,5 \pm 0,5)$  mm) [38, p. 4]

### 3.2.3 Chemische materiaalkarakterisatie

#### 3.2.3.1 Differential scanning calorimetry (DSC)

De materialen worden geanalyseerd door het uitvoeren van *differential scanning calorimetry* (DSC). Deze analyses worden uitgevoerd door Kuraray EVAL Europe nv in hun Technical Service & Market Development lab (TSMD lab). De analyse gebeurt volgens de interne procedure SQM-TS-042\_N betreffende het uitvoeren van een DSC-analyse. De DSC bestaat uit drie achtereenvolgende cycli. De eerste cyclus is een opwarming met een constante opwarmsnelheid van  $20,00 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  van  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  tot  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vervolgens wordt het materiaal weer afgekoeld tot  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  in de tweede cyclus. De derde en laatste cyclus is opnieuw een opwarming, deze keer aan  $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  van  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  tot  $265 \text{ }^\circ\text{C}$ . In de eerste cyclus wordt het staal snel opgewarmd, zodat tijdens de tweede cyclus het staal de tijd krijgt om af te koelen en zijn energetisch zo voordelig mogelijke toestand aan te nemen. Door deze twee cycli is de thermische voorgeschiedenis van het staal uitgewist. Tijdens de derde en laatste cyclus wordt het materiaal terug opgewarmd, maar deze keer tegen een tragere snelheid. Dit zorgt ervoor dat de temperatuurafhankelijke transitie nauwkeuriger kunnen worden opgemeten.

In dit onderzoek zijn verschillende elementen uit de DSC belangrijk. Een overzicht van de transitie die kunnen teruggevonden worden in de DSC-curve is weergegeven in Figuur 18. De derde cyclus is van belang om de juiste transitietemperaturen van het materiaal te kennen (smelten, kristallisatie, glastransitie etc.). De eerste cyclus is echter ook belangrijk, meer bepaald wanneer de vergelijking tussen het vlakke materiaal en het gethermovormde materiaal gemaakt wordt. Hier wordt immers de invloed bestudeerd van de hittebehandeling die bij het thermovormen wordt toegediend. De parameters die voor elke transitie gemeten worden door het toestel zijn piektemperatuur (°C) en enthalpie (J/g). Als smelttemperatuur voor het materiaal wordt de piektemperatuur uit de DSC genomen, naar analogie met het onderzoek van Thürling *et al.* [39]. Deze piektemperaturen kunnen ook gebruikt worden om te identificeren welke materialen er aanwezig zijn in het staal. Dit is vooral belangrijk bij meerlaagse stalen.



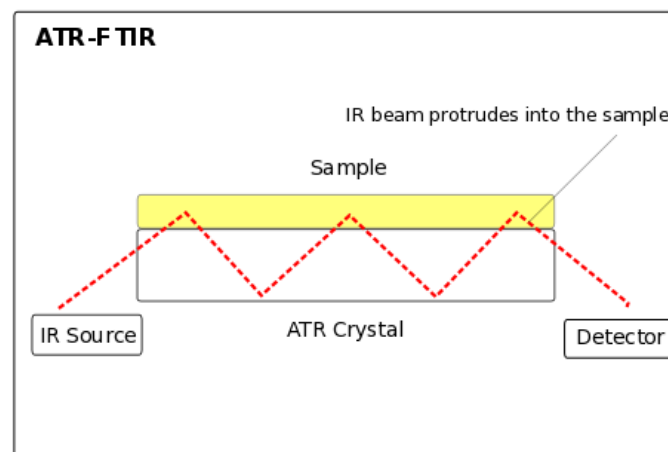
Figuur 18: Mogelijke transitie in DSC-curve [40, p. 26]

De kristalliniteit van de stalen kan berekend worden aan de hand van de enthalpie die nodig is voor het smelten van het materiaal. Hiervoor wordt de enthalpie uit de eerste cyclus gebruikt, omdat een eventuele warmtebehandeling een effect heeft op de kristalliniteit. De enthalpie die uit de DSC verkregen wordt, wordt vervolgens vergeleken met de enthalpie voor 100% kristallijn materiaal, afkomstig uit de literatuur. De verhouding tussen de DSC-enthalpie en de 100% kristallijne enthalpie is het percentage kristalliniteit van het originele materiaal.

Bij sommige materialen treedt er tijdens het opwarmen een zogenaamde koudkristallisatie op. Deze transitie vindt plaats bij een lagere temperatuur dan het smeltpunt en is een exotherme transitie. Dit wil zeggen dat de piek in de DSC-curve in de andere richting zal weergegeven worden dan bijvoorbeeld smelten, omdat smelten een endotherme transitie is. Deze kristallisatiepiek ontstaat doordat het materiaal tijdens het opwarmen nieuwe kristallen gaat vormen. Het percentage kristalliniteit van het materiaal wordt in dit geval berekend door de smeltenhamtalpie te verminderen met deze kristallisatie-enthalpie en deze waarde te delen door de enthalpie voor 100% kristallijn materiaal uit de literatuur.

### 3.2.3.2 Attenuated total reflection fourrier transform infra red spectrometry (ATR-FTIR)

ATR-FTIR is een methode voor het uitvoeren van optische spectrometrie. Het ATR-FTIR-apparaat maakt gebruik van een bron voor infrarood (IR) licht dat naar het staal gebracht wordt, zoals voorgesteld in Figuur 19. Vervolgens detecteert een detector het spectrum gereflecteerde golven. Afhankelijk van het type toestel bevindt zich tussen de lichtbron en het staal of tussen het staal en de detector een element dat de golflengte kan selecteren. De waarnemingen van de detector worden tenslotte omgezet in een signaal dat de absorptie van het staal in functie van de golflengte weergeeft. In vele gevallen wordt in plaats van golflengte in micrometer ( $\mu\text{m}$ ) ook het golfgetal als eenheid gebruikt. Het golfgetal is omgekeerd evenredig met de golflengte en heeft als eenheid  $\text{cm}^{-1}$  [41].



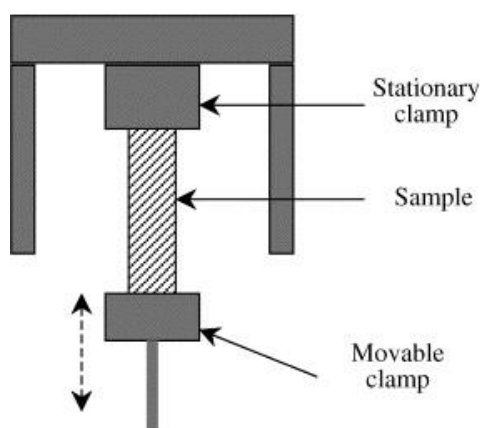
Figuur 19: Principe van ATR-FTIR [42]

ATR-FTIR wordt voornamelijk gebruikt om verbindingen te identificeren. Het licht wordt geabsorbeerd door de vibrerende covalente bindingen in het molecule. Een vereiste is dat de binding over een dipoolmoment beschikt. Om die reden absorberen volledig symmetrische bindingen geen IR-golven. Alle moleculen beschikken over een uniek infraroodspectrum, omdat elke binding een unieke natuurlijke vibratiefrequentie heeft waarbij ze IR-golven absorberen. Het kan dat twee bindingen normaal bij dezelfde frequentie absorberen, maar als deze binding zich in een andere omgeving bevindt is ook de frequentie licht anders. Het infraroodspectrum van een molecule is dus compleet uniek, zoals een vingerafdruk voor de mens [41]. Om deze reden is ATR-FTIR een goede karakterisatietechniek voor onbekende verbindingen.

In dit onderzoek wordt ATR-FTIR toegepast op beide materialen, nl. topfilm en tray. De topfilm bevat vele lagen waarvan de precieze samenstelling niet helemaal bekend is (PETG, adhesives, PE...). ATR-FTIR wordt uitgevoerd op dit materiaal omdat er zo meer informatie verkregen kan worden over de samenstelling. Het traymateriaal bestaat uit een enkele laag APET, maar hier zijn waarschijnlijk additieven aan toegevoegd. ATR-FTIR wordt hier toegepast om meer informatie te krijgen over deze eventuele toevoegingen. Omdat ATR-FTIR slechts in de eerste micrometers van het materiaal kan doordringen, is deze techniek ideaal om meer informatie te krijgen over de buitenste lagen van de topfilm, namelijk PET en PETG. Daarom wordt deze film langs twee kanten onderzocht. De testen worden uitgevoerd in de onderzoeksgroep Toegepaste en Analytische Chemie (TANC) van UHasselt.

### 3.2.3.3 Dynamic mechanical analysis (DMA)

DMA is een techniek waarbij er op het staal een spanning of rek wordt opgelegd in een gelijkaardige opstelling als Figuur 20. De respons wordt bestudeerd om de fasehoek en de vervormingsgegevens te verkrijgen. Er wordt een oscillatiefrequentie bepaald die het aantal keer aangeeft dat de rek of spanning per seconde wordt aangelegd. Door deze techniek toe te passen kunnen alle transitie van het materiaal waargenomen worden. Dit is ook mogelijk met behulp van DSC, maar DMA is veel nauwkeuriger. Hierdoor is er minder kans dat de transitie van verschillende materialen in de topfilm elkaar zullen overlappen. Het resultaat na het uitvoeren van DMA is een grafiek waarin de elasticiteitsmodulus wordt uitgezet in functie van de temperatuur. Hieruit kan ook de curve voor de verliesmodulus in functie van temperatuur worden afgeleid. Tot slot kan er ook een curve bekomen worden waarin de tangens van de fasehoek  $\delta$  in functie van temperatuur wordt uitgezet. De parameter  $\tan \delta$  geeft de verhouding tussen de verlies- en elasticiteitsmodulus weer en is een indicatie voor de visco-elasticiteit van het materiaal [43]. De testen worden uitgevoerd door de onderzoeksgroep TANC van UHasselt.



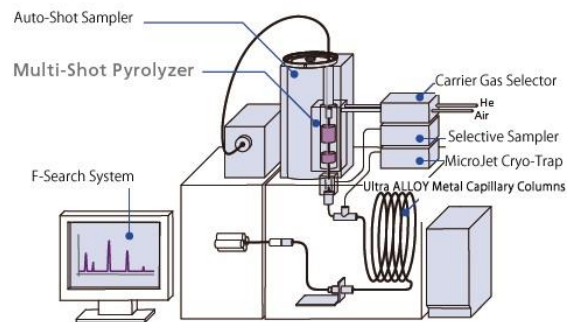
Figuur 20: Schematische opstelling van DMA [44, p. 178]

### 3.2.3.4 Pyrolyse gas chromatography mass spectroscopy (pyrolyse GC/MS)

Pyrolyse GC/MS is een gecombineerde analysetechniek voor het onderzoeken van hoogmoleculaire verbindingen. Een voorbeeldopstelling is weergegeven in Figuur 21. De verbindingen kunnen in hun normale toestand niet onderzocht worden met behulp van traditionele gaschromatografie, omdat ze door het hoge molecuulgewicht niet vluchtig zijn. Door de verbindingen te verhitten in afwezigheid van zuurstof, ontbinden de macromoleculen in kleinere vluchtige verbindingen. Deze gepyrolyseerde verbindingen kunnen dan gescheiden worden door gaschromatografie en geanalyseerd worden door massaspectroscopie. In het massaspectrum zijn karakteristieke elementen terug te vinden en door dit spectrum te analyseren kan de originele verbinding geïdentificeerd worden [45].

In dit onderzoek is het doel om een kwantitatieve analyse te verkrijgen en het percentage aan comonomeren in PETG te bepalen, aan de hand van de oppervlakte onder de curve in het pyrogram. Dit is de curve waarin de absorptie in functie van de retentietijd wordt weergegeven. De absorptie wordt door de software berekend als de negatieve logaritme van het percentage doorgelaten straling. Omdat bij ATR-FTIR niet het percentage doorgelaten straling gemeten wordt, maar wel de hoeveelheid gereflecteerde stalen, moet de hoeveelheid

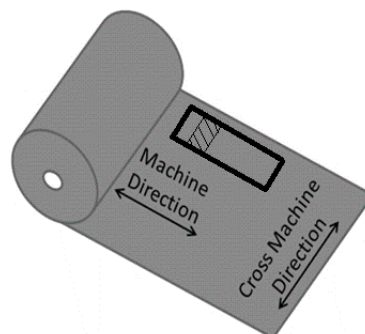
gereflecteerde stalen eerst wiskundig omgerekend worden tot de hoeveelheid doorgelaten stralen (transmissie). De absorptantie is recht evenredig met de concentratie van de verbindingen en daarom kan er kwantitatieve informatie gehaald worden uit het pyrogram. De testen worden uitgevoerd door de onderzoeksgroep TANC van UHasselt.



*Figuur 21: Pyrolyse GC/MS-systeem [46]*

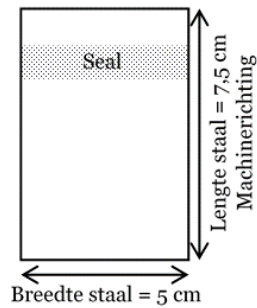
### **3.2.4 Staalvoorbereiding voor sealperformantie**

Binnen het EVOCOSEAL-project zijn afspraken gemaakt over het voorbereiden van stalen. De breedte van het staal moet 5 cm zijn en het staal moet volgens de machinerichting van de rol gesneden worden, zoals in Figuur 22.



*Figuur 22: Staalname van de materialen uit rol*

Omdat gewerkt wordt met twee verschillende materialen die op elkaar worden geseald, zal er voor elk staal een voldoende grote lengte genomen worden zodat ze vlot tegen elkaar geseald en uit elkaar getrokken kunnen worden. De lengte van elk staal wordt daarom vastgelegd op 7,5 cm. De stalen worden gemaakt zoals voorgesteld is op Figuur 23. De binnenkant van de materiaalrol is bij zowel het tray- en topfilmmateriaal de kant waarop geseald wordt. Deze sealkant wordt tijdens de staalvoorbereiding ook kenbaar gemaakt, zodat hiermee geen vergissingen kunnen gebeuren.



*Figuur 23: Staalname tray- en topfilmmaterialen*

Later, voor het testen van de sealsterkte, zal het gesealde staal van 5 x 7,5 cm gesneden worden zodat er een staal met een breedte van 1,5 cm overblijft. Deze werkwijze wordt beschreven in ASTM F88/F88M [47].

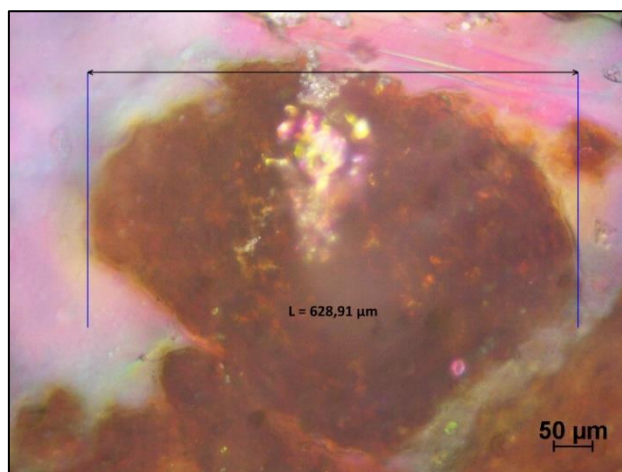
### **3.2.5 Aanbrengen van vervuilingen**

Dit onderzoek bestudeert het effect van vijf verschillende vervuilingen op de sealperformantie, nl. koffiedeeltjes, bloedpoeder, water, olie en bloed. Door deze vervuilingen te onderzoeken, wordt er een onderscheid gemaakt tussen vaste en vloeibare vervuilingen. Bij de vaste deeltjes worden verschillende deeltjesgroottes bestudeerd, nl. relatief grote koffiepartikels en veel kleinere deeltjes van gevriesdroogd bloedpoeder. Bij de vloeibare vervuilingen worden zowel waterachtige en vette vloeistoffen onderzocht. Bloed fungeert als een meer realistische vervuiling, omdat het materiaal vaak gebruikt wordt om vlees te verpakken.

De koffiedeeltjes zijn gemalen en met behulp van een sieve-filter gesorteerd op basis van grootte. De deeltjesgroottes variëren van 500 tot 630  $\mu\text{m}$  in diameter. De koffiedeeltjes zijn weergegeven in Figuur 24. Figuur 25 is een beeld van een koffiepartikel dat zich in een seal bevindt. Het beeld is gemaakt met een Nikon Eclipse ME600 optische microscoop. Het deeltje heeft een doorsnede van ca. 629  $\mu\text{m}$ .



*Figuur 24: Koffiedeeltjes*

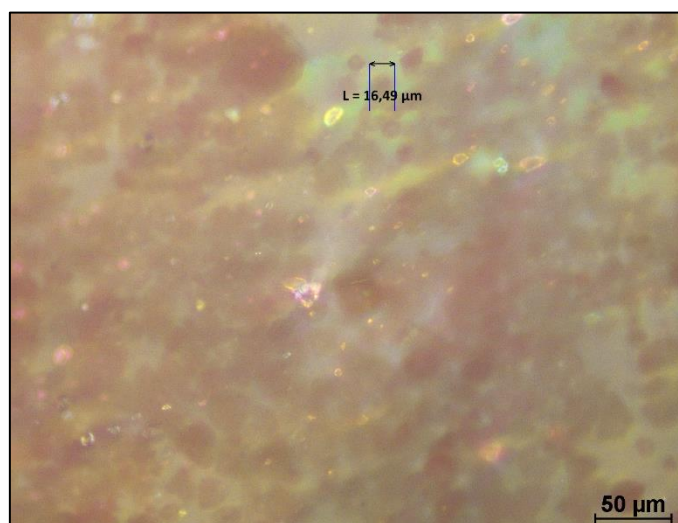


*Figuur 25: Microscopisch beeld van koffiepartikel in seal*

De tweede vaste vervuiling die onderzocht wordt is bloedpoeder, zoals weergegeven is in Figuur 26. Het poeder ontstaat door het vriesdrogen van varkensbloed en wordt voornamelijk gebruikt als vervanger voor vers bloed in voedingsmiddelen zoals vleesproducten. Het bloedpoeder heeft kleinere deeltjes als koffie en het bestaat voornamelijk uit eiwitten. De diameter van de partikels is variabel, maar is ca. 20 à 30 keer kleiner dan die van de koffiedeeltjes. Figuur 27 geeft een microscopisch beeld weer van bloedpoederdeeltjes in een seal. Een van de deeltjes is gemeten en heeft een doorsnede van ca. 16 µm.



*Figuur 26: Bloedpoeder*



*Figuur 27: Microscopisch beeld van bloedpoederdeeltjes in seal*



Het water dat gebruikt wordt als vloeibare vervuiling is gedestilleerd water. De gebruikte olie is maïsolie van het merk Orabella. De derde vloeibare vervuiling is bloed. Dit wordt aangemaakt in het labo door één deel bloedpoeder te vermengen met 6 à 7 delen water [48]. De drie vloeibare vervuilingen zijn naast elkaar weergegeven in Figuur 28.



*Figuur 28: Vloeibare vervuilingen*

Over de methode voor het aanbrengen van vervuilingen op de stalen zijn ook afspraken gemaakt binnen het EVOCOSEAL-project. Zowel voor het aanbrengen van vaste vervuilingen als voor vloeibare vervuilingen bestaan deze afspraken uit een procedure waarin stap voor stap wordt uitgelegd hoe er met de materialen en vervuilingen moet worden omgegaan. De procedure voor vaste vervuilingen kan teruggevonden worden in “Bijlage B: Protocol voor het testen van het effect van vaste vervuilingen” (p. 99), voor vloeibare vervuilingen wordt de procedure beschreven in “Bijlage C: Protocol voor het testen van vloeibare vervuiling” (p. 107).

Het staal bestaat in dit onderzoek uit een stuk topfilm en een stuk traymateriaal. Deze twee stukken materiaal worden samen gewogen. Dit gebeurt met een balans van het merk Ohaus, type Explorer zoals in Figuur 29. Het bereik van deze balans loopt van 10 mg tot 210 g. De massa van het staal (topfilm- en traymateriaal) wordt genoteerd.

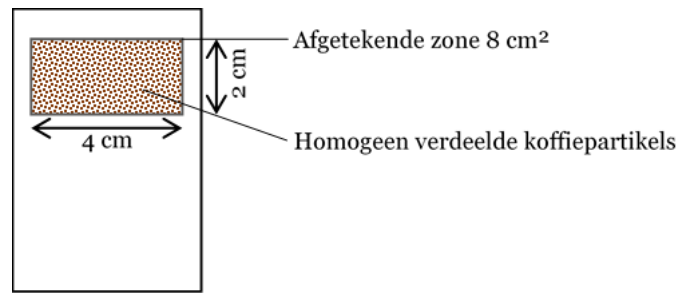


*Figuur 29: Balans Ohaus, type Explorer*

Vervolgens wordt er een gebied van 8 cm<sup>2</sup> afgetekend op het traymateriaal. In dit onderzoek zal het gebied altijd getekend worden op het traymateriaal, omdat dit het materiaal is dat contact heeft met de onderste sealbalk. De vervuiling zal ook op dit materiaal worden aangebracht. Er wordt een massa van 0,0200 g partikels (koffie of bloedpoeder) afgewogen met behulp van de balans en de vervuiling wordt zo homogeen mogelijk verdeeld op de afgetekende

8 cm<sup>2</sup> op het traymateriaal. Dit komt overeen met 25 g vervuiling per vierkante meter. Dit is weergegeven in Figuur 30.

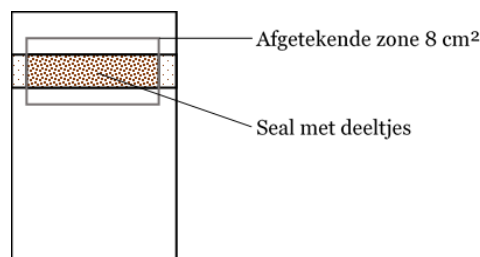




*Figuur 30: Staal met koffiepartikels in afgetekende regio*

Hierna wordt de seal gemaakt. Daarvoor moet eerst het topfilmmateriaal voorzichtig op het traymateriaal met de vervuiling gelegd worden. Vervolgens wordt dit zo kort mogelijk voordat de balken op elkaar komen tussen het apparaat gehouden. Nadat het apparaat gedurende de ingestelde sealtijd in werking is geweest, wordt het staal zo snel mogelijk weer uit het apparaat gehaald, om zo de blootstelling aan de ingestelde temperatuur zo kort mogelijk bij de sealtijd te laten liggen.

Het gebruikte toestel is weergegeven in Figuur 1 (p. 23) en is van het merk Labthink, type HST-H3. Het toestel heeft vlakke aluminium balken, die beschermd worden met een siliconetape van het merk EFAB dat bedoeld is voor het beschermen van de balken van warme sealtoestellen. De sealbalken kunnen een oppervlak van 300 mm lengte en 10 mm breedte sealen. Wanneer er met kleinere stalen gewerkt wordt, worden deze stalen telkens in het midden van de 300 mm gepositioneerd. De sealparameters (temperatuur, tijd en druk) moeten correct ingesteld worden op het apparaat en vervolgens wordt gewacht tot de eigenlijke temperatuur die aangegeven wordt in het rood op het apparaat overeenkomt met de ingestelde temperatuur, die in het groen is aangeduid. Het staal wordt in het midden tussen de sealbalken gehouden gedurende de sealtijd, zodat de seal in de afgetekende zone zal gevormd worden zoals in Figuur 31.



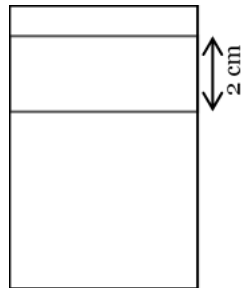
*Figuur 31: Seal op stalen met vaste stof als vervuiling*

Na het vormen van de seal krijgt het staal de tijd om af te koelen. Daarna wordt de overtollige vervuiling weggeveegd met een fijne borstel. Het staal wordt daarna nogmaals gewogen. Zo kan de precieze hoeveelheid vervuiling tussen de seal berekend worden door de laatst gewogen massa te verminderen met de massa van het staal zonder vervuiling.

In dit onderzoek worden er ook enkele vloeibare vervuilingen beschouwd, nl. olie, water en bloed. Het aanbrengen van deze soort vervuilingen verloopt anders dan bij vaste vervuilingen. Na enkele voorbereidende testen, werd duidelijk dat het wegen van het staal met en zonder vervuiling niet zinvol is, omdat de hoeveelheid vloeistof die aanwezig is in de seal zo klein is dat ze niet met grote nauwkeurigheid te bepalen is met behulp van de aanwezige apparatuur. Ook is het moeilijker dan bij vaste stoffen om alle overtollige vervuiling te verwijderen na het

sealen. In tegenstelling tot de vaste partikels, kan hier niet door visuele controle bevestigd worden of alle overtollige vervuiling verwijderd is.

Voordat de vloeibare vervuiling wordt aangebracht, zal er door middel van twee lijnen een gebied van  $10\text{ cm}^2$  worden afgetekend op het traymateriaal zoals in Figuur 32. De vervuiling wordt aangebracht binnen het afgebakende gebied.



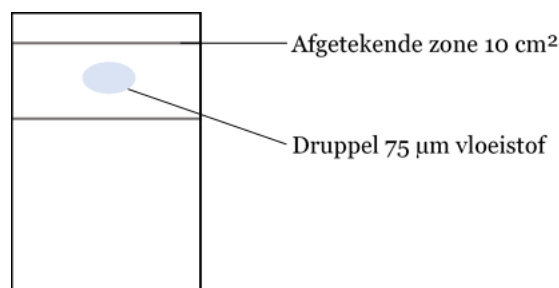
*Figuur 32: Afbakenen gebied van sealen voor vervuiling*

Voor de vloeibare vervuilingen wordt gewerkt met een pasteurpipet met volume  $3\text{ ml}$ , zoals aangeduid is in Figuur 33. Deze wordt gevuld tot aan het maatstreepje dat aangeduid is op de figuur, wat overeenkomt met  $75\text{ }\mu\text{l}$ . Dit werd berekend door 50 keer het volume tot aan de maatstreep over te brengen in een maatcilinder.



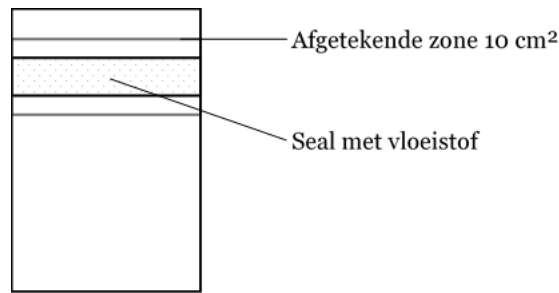
*Figuur 33: Pasteurpipet van  $3\text{ ml}$  voor het aanbrengen van vloeibare vervuilingen*

De  $75\text{ }\mu\text{l}$  van de beschouwde vloeistof wordt overgebracht op het staal. De vloeistof moet in het midden van de aangeduide zone aangebracht worden. Het resultaat is weergegeven in Figuur 34.



*Figuur 34: Staal met vloeibare vervuiling aangebracht binnen afgebakende zone*

Vervolgens wordt de seal gevormd op dezelfde manier als eerder beschreven voor de vaste stalen. De vloeistof verdeelt zich onder invloed van de aangelegde druk tijdens het sealen over het volledige oppervlak tussen de balken. Het resultaat is een seal met daartussen kleine gebiedjes van vloeistof, zoals voorgesteld is in Figuur 35.



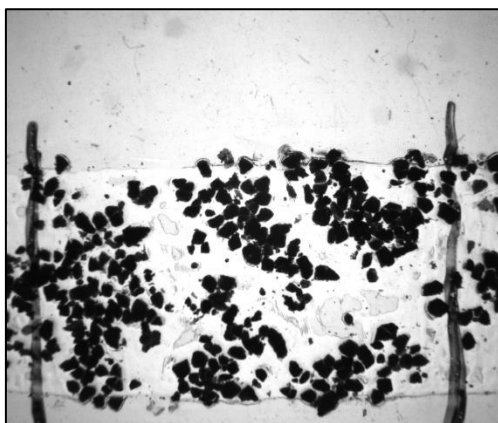
*Figuur 35: Seal op stalen met vloeistof als vervuiling*

De overtollige vervuiling buiten de sealzone wordt zo goed mogelijk weggeveegd met absorberend papier. In de praktijk is dit moeilijk voor olie en bloed, vandaar dat de vervuiling in de seal niet gewogen kan worden.

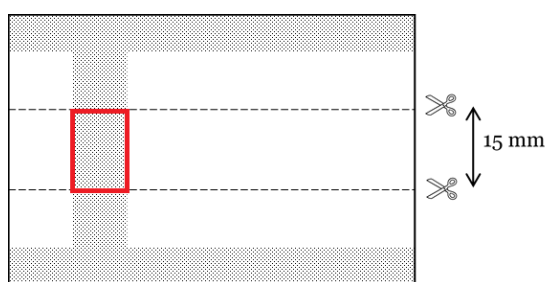
Alvorens verdere testen uit te voeren op de gemaakte stalen, wordt er voor de vaste vervuilingen van elk staal een beeld gemaakt. Dit gebeurt met de camera op Figuur 36 die beschikbaar gesteld wordt in het labo van MeBioS KU Leuven te Heverlee. De camera is verbonden met de computer. Het staal wordt onder de camera gelegd en er wordt een beeld gemaakt. Het resultaat is een foto zoals weergegeven in Figuur 37. Afhankelijk van welke vervuiling een beeld gemaakt wordt, is de blootstellingstijd van de camera anders. Voor koffie wordt deze ingesteld op 1000  $\mu$ s en voor bloedpoeder op 2000  $\mu$ s. Daarna kan er een *region of interest* (ROI) worden vastgelegd met het programma. De ROI wordt bepaald als het gesealde gebied dat later wordt uitgesneden om de trekproef te doen, zoals op Figuur 38 (zie ook “Sealsterkte”, p. 51). Praktisch gebeurt dit door twee lijnen op 15 mm van elkaar te tekenen op de sealzone die zichtbaar zijn op de gemaakte foto. Vervolgens kan de operator met het programma een rechthoek tekenen op de gemaakte foto die de ROI afbakent, zoals op Figuur 39. Tot slot verwerkt het programma de ROI van de geselecteerde foto en bepaalt het programma het aantal korrels, het individuele oppervlak van elke korrel, de totale oppervlakte van alle korrels samen en het percentage vervuild oppervlak. Een verwerkte foto is weergegeven in Figuur 40.



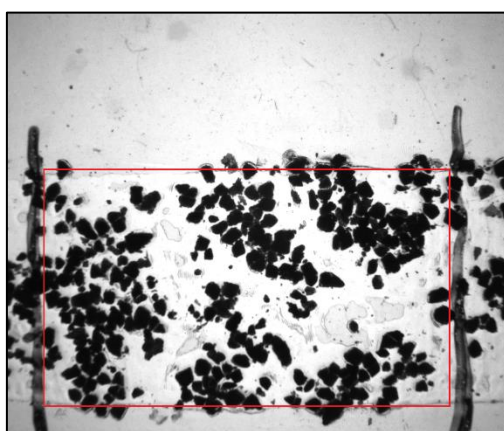
*Figuur 36: Cameraopstelling labo KU Leuven*



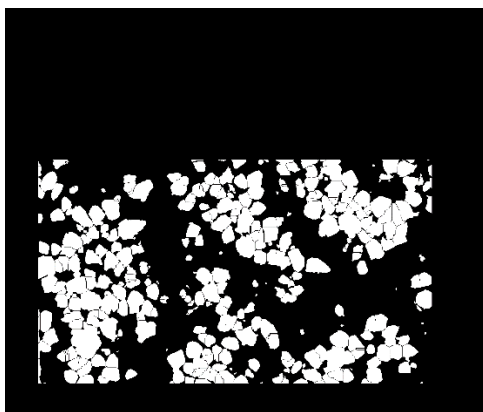
*Figuur 37: Foto van seal met koffie*



*Figuur 38: ROI van het gesealde staal*



*Figuur 39: Afgebakende ROI (rode rechthoek) met het programma van de camera*



*Figuur 40: Verwerkt beeld van seal vervuild met koffie*

### 3.2.6 Bepalen sealperformantie

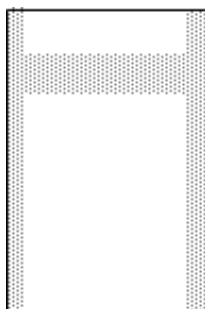
In dit onderzoek wordt de sealperformantie van stalen bestudeerd. Sealperformantie is een begrip dat binnen het project EVOCOSEAL gebruikt wordt en waarmee zowel de sealsterkte als de lektheid bedoeld wordt.

#### 3.2.6.1 Lektheid

De gehanteerde methode voor het bepalen van de lektheid is gebaseerd op ASTM F3039-13 [49]. De staalvoorbereiding gebeurt zoals uitgelegd in de vorige paragrafen. Bijkomend worden de kanten van het staal geseald aan beide uiteinden met de condities die weergegeven zijn in Tabel 3. Het resultaat van de staalvoorbereiding is weergegeven in Figuur 41.

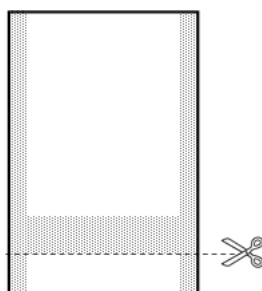
Tabel 3: *Conditie voor sealen van de randen bij het bepalen van de lektheid*

Grootheid	Waarde
Temperatuur bovenbalk	170 °C
Temperatuur onderbalk	70 °C
Tijd	2 s
Druk	250 kPa



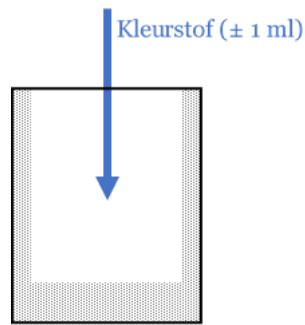
Figuur 41: *Staal voor testen van lektheid*

Vervolgens wordt het overtollige materiaal aan de korte kant afgeknipt, zoals voorgesteld is in Figuur 42.



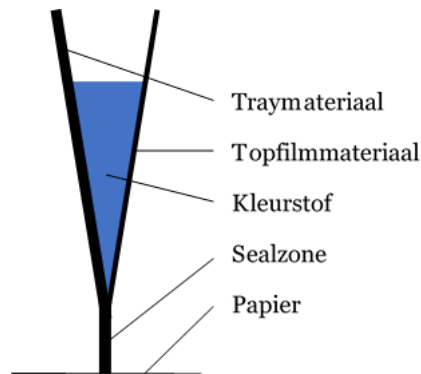
Figuur 42: *Overtollig materiaal wegknippen voor testen van lektheid*

Nu kan de kleurstof in contact gebracht worden met de sealzone. Dit gebeurt door met behulp van een spuit of pipet ongeveer 1 ml van de kleurstof tussen het materiaal te brengen, zoals weergegeven is in Figuur 43. De kleurstof kan bereid worden door polyethyleenglycolocta-fenyl-ether te mengen met toluidineblauw en gedestilleerd water in de respectievelijke verhouding 3%, 0,05% en 96,95%.



*Figuur 43: Kleurstof in contact brengen met sealzone voor testen van lektheid*

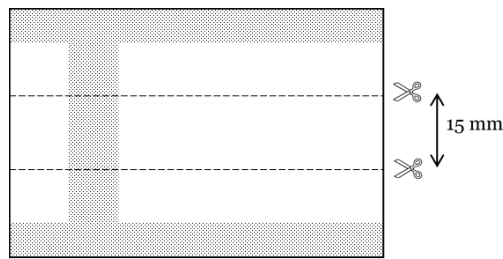
De kleurstof bevindt zich nu in het zakje tussen tray- en topfilmmateriaal en zo komt deze in contact met de sealzone. De onderkant van de sealzone wordt nu in contact gebracht met papier, dat de kleurstof zal absorberen als deze door de sealzone migreert en dit resulteert in blauwe vlekken op het papier. Deze opstelling is voorgesteld in Figuur 44. Deze opstelling zal aangehouden worden gedurende 60 s zodat de kleurstof de tijd krijgt om zich door de sealzone te bewegen. Als er na 60 s geen blauwe vlekken zichtbaar zijn op het papier is de seal lekdicht, als dit wel het geval is de seal niet lekdicht.



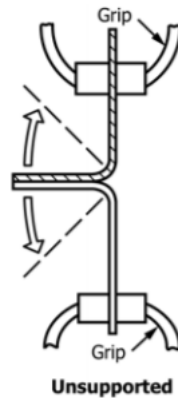
*Figuur 44: Dwarsdoorsnede van opstelling voor het testen van de lektheid*

### 3.2.6.2 Sealsterkte

Sealsterkte is een eigenschap van geseald materiaal. Het gesealde materiaal wordt uit elkaar getrokken met behulp van de trekbank en zo wordt de kracht gemeten die nodig is om de seal te openen. De gehanteerde standaard is ASTM F88F88M-15. Het gesealde staal wordt gesneden in een rechthoekige vorm, met een breedte van 15 mm, zoals weergegeven is in Figuur 45. De meting wordt uitgevoerd met een MTS 10/M trekbank. Het staal wordt ingeklemd tussen klemmen die op een afstand van 10 mm van elkaar staan, zoals op Figuur 46. De onderste klem houdt het traymateriaal vast, terwijl de bovenste klem het topfilmmateriaal vasthoudt. Het is belangrijk dat het staal recht gepositioneerd wordt, zowel horizontaal als verticaal. Het uiteinde van het staal dat niet ingeklemd zit, wordt verder niet ondersteund. Vervolgens wordt de test uitgevoerd. De klemmen bewegen met een constante snelheid van  $300 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  uit elkaar. Hierbij wordt de kracht ca. 65 keer per seconde gemeten. De meting stopt wanneer de seal helemaal uit elkaar getrokken is. Dit kan op verschillende manieren (bv. door delaminatie, door het stuktrekken van het materiaal etc.), dewelke in de norm opgesomd zijn. De manier van falen wordt ook mee vermeld in het logboek.



Figuur 45: Snijden van het gesealde staal tot 15 mm breedte



Figuur 46: Inklemming van het gesealde staal tussen de klemmen van de trekbank [47, p. 2]

## 3.2.7 Optimalisatieprocessen

### 3.2.7.1 Voorbereidende testen

Binnen het EVOCOSEAL-project zijn de optimale sealparameters gedefinieerd als de combinatie van sealtemperatuur, -tijd en -druk waarbij de sealsterkte maximaal is. Deze optimalisatie wordt uitgevoerd voor de zuivere stalen, alsook voor alle beschouwde vervuilingen (koffie, bloedpoeder, water, olie en bloed). Om deze optimale sealparameters op een efficiënte manier te bepalen wordt er eerst een *design of experiments* (DOE, experimenteel ontwerp) opgesteld om een beperkt aantal welgekozen experimenten te definiëren. Op die manier kan zoveel mogelijk relevante informatie verkregen worden op basis van een aantal experimenten dat praktisch uitvoerbaar is. Het DOE is opgesteld door de onderzoeksgroep MeBioS van KU Leuven met behulp van het softwarepakket JMP®.

Alvorens er gestart kan worden met het eigenlijke testen van de materialen, moet er eerst een inschatting gemaakt worden van de sealeigenschappen van de materialen. Daarvoor worden voorbereidende testen uitgevoerd. Er wordt gekeken vanaf welke temperatuur, tijd en druk er een seal kan gevormd worden en tot welke temperatuur, tijd en druk dit een goed seal is, dat betekent zonder het materiaal te verbranden of volledig te vervormen. Het gebied tussen de grenzen is een haalbaar gebied waarin testen kunnen worden uitgevoerd. Er wordt eerst gekeken naar de sealtijd. Aan een drietal leveranciers van verpakkingen en verpakkers uit de gebruikersgroep (Vleeswaren De Keyzer, Plukon en Euralpack) wordt gevraagd bij welke tijden zij hun trays met topfilm sealen, omdat zij ervaring hebben met de materiaalcombinatie en omdat ze een idee hebben van wat economisch verantwoorde sealtijden zijn. Uit deze kleine rondvraag kwam naar voor dat zij sealtijden van 1 s tot 3 s hanteren.

Het werkgebied van de druk die het toestel kan leveren ligt tussen 50 en 500 kPa, wat overeenkomt met 0,5 tot 4,6 N·mm<sup>-2</sup>. Hierbij is er rekening gehouden met de oppervlakte van het staal (500 mm<sup>2</sup>) en de omrekenfactor tussen de ingestelde druk op het toestel en de effectief geleverde druk. Er is beslist om binnen dit project de druk te variëren tussen 1,0 en 4,0 N·mm<sup>-2</sup> zodat er niet op de grenzen van het werkingsgebied geseald wordt.

Tot slot wordt ook het temperatuurgebied bepaald waarbinnen het DOE wordt opgesteld. Er wordt een sealcurve opgesteld van het materiaal. Dit gebeurt door bij enkele geselecteerde insteltemperaturen de sealsterkte te bepalen, terwijl tijd en druk constant blijven. Daarvoor wordt de temperatuur van de bovenbalk gevarieerd van 130 °C tot 220 °C, omdat er bij lagere temperaturen geen seal gevormd wordt en bij hogere temperaturen de seal te erg vervormd wordt. De temperatuur wordt gevarieerd in stappen van 10 °C. Bij elke temperatuur worden drie stalen gemaakt bij constante tijd en druk. Vervolgens wordt de sealsterkte gemeten die daarmee gepaard gaat. Dit geeft een S-vormige curve die de sealsterkte in functie van temperatuur weergeeft.

Voor de testen in dit onderzoek wordt de temperatuur van de onderste sealbalk ingesteld op 50 °C. Deze methode wordt toegepast om de situatie in de industrie zo goed mogelijk na te bootsen. De onderbalk wordt daar niet verwarmd door de hoge dikte van het traymateriaal. Het zou immers te lang duren vooraleer de warmte doordringt tot in de sealinterface. Daarom wordt er geen energie gebruikt om de onderste balk te verwarmen en wordt de bovenste balk ingesteld op een hogere temperatuur. De bovenste balk staat rechtstreeks in contact met de topfilm, die veel dunner is dan de tray waardoor de warmte veel sneller de sealinterface kan bereiken. Het kader dat zich onder de tray bevindt zal wel een hogere temperatuur dan kamertemperatuur bereiken, doordat hij veelvuldig indirect contact heeft met de bovenste, warme sealbalk.

### **3.2.7.2 Design of experiments**

Op basis van de resultaten van deze voorbereidende testen zal het DOE worden opgesteld met behulp van de JMP® software. Het model voor sealsterkte zal zich situeren binnen de hierboven beschreven grenzen voor temperatuur, tijd en druk. De bedoeling van het model is om voor elke combinatie van de drie parameters binnen de grenzen de sealsterkte te voorspellen. Elke combinatie van parameters testen zou niet haalbaar zijn, daarom wordt het DOE opgesteld. Eerst moet het aantal experimenten, dat zal uitgevoerd worden, bepaald worden. Dit is een compromis tussen wat vanuit statistisch standpunt noodzakelijk is en wat in de praktijk haalbaar is. In het EVOCOSEAL-project werd dit aantal vastgesteld op 20. Dit betekent concreet dat er binnen de vastgelegde grenzen 20 seals gemaakt worden met bepaalde combinaties van temperatuur, tijd en druk. Hiervan wordt de sealsterkte vervolgens experimenteel bepaald. Het gekozen model voorspelt dan de sealsterkte van alle tussenliggende punten (alle andere combinaties van temperatuur, tijd en druk). De combinaties van parameters voor deze 20 experimenten worden bepaald door een algoritme dat 20 condities kiest en zodanig selecteert dat er maximale informatie uit de experimenten gehaald kan worden.

Als de 20 combinaties van parameters bepaald zijn, wordt het DOE uitgevoerd. 20 seals worden gemaakt met de combinaties van parameters en hiervan wordt de sealsterkte en de



lektheid bepaald. Dit gebeurt voor alle beschouwde vervuilingen, nl. zuiver, koffie, bloedpoeder, water, olie en bloed. Daarnaast worden ook de diepgetrokken materialen op deze manier getest, in zuivere toestand en met koffie als vervuiling.

### 3.2.7.3 Modelvorming

Nu de resultaten van de 20 stalen voor de sealsterkte bekomen zijn, wordt op basis van deze experimentele waarden een regressiemodel opgesteld, dat de sealsterkte voorspelt in functie van de tijd, temperatuur en druk. Via stapsgewijze regressie wordt onderzocht welke parameters verklarend zijn voor de sealsterkte. In vergelijking 3-4 zijn alle mogelijke interacties die verklarend kunnen zijn voor de sealsterkte opgesomd. Hierin staat  $SS$  voor sealsterkte,  $T$  voor temperatuur,  $t$  voor tijd en  $P$  voor druk. Deze symbolen worden in de rest van dit onderzoek verder toegepast. Er is rekening gehouden met alle parameters in de eerste orde, alle combinaties in de eerste orde, alle parameters in de tweede orde en druk in de derde orde. Dat deze termen verklarend kunnen werken voor de sealsterkte is door MeBioS KU Leuven bepaald in eerder onderzoek (K. D’huys, *Technological Advisor* ‘i-FAST’, persoonlijke communicatie, 5 december 2017). Het is niet zo dat altijd al deze parameters even verklarend zijn en daarom wordt het programma JMP® gebruikt om de beste fit te bepalen en te beslissen welke parameters weerhouden dienen te worden in het model.

$$SS = \text{intercept} + T + t + P + T \cdot t + T \cdot P + t \cdot P + T^2 + t^2 + P^2 + P^3 \quad (3-4)$$

Het programma bepaalt door het uitvoeren van een stapsgewijze regressie welke parameters in het uiteindelijke model komen en geeft ook een schatting van hun coëfficiënt. Er worden verschillende mogelijke modellen weergegeven, samen met een aantal criteria die moeten helpen de juiste keuze te maken voor een geschikt model. Eerst kiest de operator een model dat de drie parameters in eerste orde bevat. Vervolgens zoekt de operator het beste compromis tussen drie criteria: *Akaike information criterion* gecorrigeerd voor kleine samples (AICc), *Bayesian information criterion* (BIC) en *root-mean-square error* (RMSE). Dit compromis is niet altijd even duidelijk af te leiden, omdat de waarden voor de criteria dikwijls zeer variabel zijn van model tot model.

Het belangrijkste criterium is het AICc-criterium. Deze waarde geeft een indicatie van hoe geschikt een geschat statistisch model is voor de betreffende dataset. Het model bestaat uit informatie en ruis. De informatie heeft te maken met de structuur van de relaties tussen datapunten, de schattingen voor parameters en de varianties. Ruis zijn onverklaarbare varianties. AICc beoordeelt de informatie in het model. Hoe kleiner de AICc-waarde is, hoe beter geschikt het model is om de dataset te beschrijven. In vergelijking 3-5 wordt de formule weergegeven om de AICc te berekenen. Hierin is  $n$  de steekproefgrootte,  $k$  het aantal parameters en  $\hat{L}$  de maximale waarde van de waarschijnlijkheidsfunctie voor het model. De AICc-waarde kan gebruikt worden om meerdere modellen voor dezelfde dataset met elkaar te vergelijken. Het AICc kan enkel berekend worden als er minimum twee observaties meer zijn dan er parameters zijn in het model [50, 51, 52].

$$AICc = 2k - 2 \ln \hat{L} + \frac{2k^2 + 2k}{n - k - 1} \quad (3-5)$$

Daarnaast is er de BIC-waarde, die net zoals AICc een indicatie geeft van hoe geschikt het model is om de dataset te beschrijven. De BIC kan berekend worden met vergelijking 3-6. Ook deze waarde moet zo klein mogelijk zijn. In tegenstelling tot AICc zorgt BIC ervoor dat er liever modellen met minder parameters gekozen worden [50, 52].

$$BIC = k \cdot \ln n - 2 \ln \hat{L} \quad (3-6)$$

Tot slot wordt er ook rekening gehouden met RMSE. Deze waarde is de standaardafwijking van de afstand van het model tot de meetpunten, zoals weergegeven in vergelijking 3-7. Hierin zijn  $\hat{y}_i$  de voorspelde waarden voor observaties,  $y_i$  zijn de gemeten waarden (observaties) en  $n$  is de steekproefgrootte. Een groot verschil tussen voorspelde en gemeten waarden zal dus een grote stijging geven van de RMSE-waarde, daarom moet de RMSE van het model zo klein mogelijk zijn [50, 53].

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (3-7)$$

De bepaling van het meest geschikte model gebeurt aan de hand van een compromis tussen AICc, BIC en RMSE. Het is dus niet noodzakelijk dat de individuele criteria leiden tot dezelfde conclusie dan dit compromis.

### 3.2.7.4 Optimale parameters bepalen

Aan de hand van het gekozen model bepaalt het programma de optimale sealparameters, zijnde de waarden van temperatuur, tijd en druk waarbij de voorspelde sealsterkte maximaal is. Het programma gebruikt hiervoor het *desirability*-principe. Er wordt voor elke respons (in dit geval enkel de sealsterkte) een *desirability*-functie opgesteld. Die codeert elke mogelijke waarde voor sealsterkte met een waarde tussen nul en één. Hierbij stelt nul de meest ongewenste situatie voor en één de situatie die ideaal is. Dit kan gedaan worden voor het minimaliseren of maximaliseren van de respons, waarbij dan respectievelijk de minimum- of maximumwaarde de waarde één toegewezen krijgt, maar ook voor een bepaalde targetwaarde.

In dit onderzoek moet de respons (sealsterkte) gemaximaliseerd worden. Derringer and Suich stellen een methode voor om een *desirability*-functie op te stellen. Zij definiëren  $L_i$ ,  $T_i$  en  $U_i$  respectievelijk als de lage waarde, targetwaarde en hoge waarde voor de te maximaliseren respons. Hierbij is de lage waarde kleiner dan de targetwaarde en de hoge waarde groter dan de targetwaarde. Aan de hand van deze waarden wordt dan de individuele *desirability*  $d_i(\hat{Y}_i)$  voor de voorspelde waarde opgesteld zoals in vergelijking 3-8. [54].

$$d_i(\hat{Y}_i) = \begin{cases} 0 & \text{als } \hat{Y}_i(x) < L_i \\ \frac{\hat{Y}_i(x) - L_i}{T_i - L_i} & \text{als } L_i \leq \hat{Y}_i(x) \leq T_i \\ 1 & \text{als } \hat{Y}_i(x) > T_i \end{cases} \quad (3-8)$$

Als de *desirability*-functie berekend is, maakt het programma gebruik van het *gradient descent algorithm* dat op iteratieve wijze de totale *desirability*-functie optimaliseert [55]. Deze optimalisatie wordt uitgevoerd op het vlakke materiaal in combinatie met alle vervuilingen, nl. zuiver, koffie, bloedpoeder, water, olie en bloed. Bijkomend wordt deze analyse ook uitgevoerd op het diepgetrokken materiaal in zuivere toestand en met koffie vervuild.

### 3.2.7.5 Gecombineerd optimum

Naast een optimalisatie voor één vervuiling, kan er ook een optimalisatie gebeuren voor een combinatie van vervuilingen, in dit geval zuiver en koffie. Dit is interessant omdat er in een industrieel proces niet altijd vervuiling aanwezig is in de sealzone. Door het gecombineerde optimum te bepalen, wordt de beste compromis bepaald tussen de sealsterkte van de zuivere stalen en de sealsterkte van de stalen vervuild met koffie. Concreet wil dit zeggen dat er één parametercombinatie bepaald wordt die optimaal is voor processen die zowel te maken krijgen met zuivere sealzones als met vervuilde sealzones. Er zijn wel twee voorspelde waarden voor sealsterkte, één voor zuivere seals en één voor koffievervuilde seals.

Bij het gecombineerde optimum worden de optimale sealparameters gezocht voor twee responsen, nl. sealsterkte voor zuivere stalen en sealsterkte voor vervuilde stalen. De benadering is gelijkaardig aan de werkwijze die hierboven is uitgelegd, maar nu betreft het de twee responsen en moet er een extra stap worden uitgevoerd. Als alle mogelijke waarden van beide responsen een gecodeerde waarde tussen nul en één hebben gekregen, worden al deze waarden gecombineerd in de totale *desirability*-functie, waarvoor de formule opgesteld is in vergelijking 3-9. Hierin is  $d_i$  de *desirability*-waarde tussen nul en één van een bepaalde respons  $Y_i$  en  $k$  is het totaal aantal responsen in de functie. Hieruit volgt dat als een van de mogelijke responsen een *desirability* van nul heeft, de hele *desirability*-functie nul is. De totale *desirability*-functie is als het ware een gewogen gemiddelde van de individuele *desirability*-functies. Het optimum wordt bepaald aan de hand van de totale functie.

$$D = (d_1(Y_1) \cdot d_2(Y_2) \cdots d_k(Y_k))^{1/k} \quad (3-9)$$

### 3.2.7.6 Vergelijkende analyse tussen vlak materiaal en gethermovormd materiaal

Om te onderzoeken of de resultaten van het vlakke materiaal significant verschillen van de resultaten van het gethermovormde resultaat, wordt een statistische test uitgevoerd op de resultaten. In dit geval is de t-test aangewezen. Deze test gaat het eventuele significante verschil tussen het gemiddelde van twee datasets na bij een bepaald significantieniveau. In dit onderzoek worden de 20 runs van de zuivere stalen van het vlakke materiaal vergeleken met de 20 runs van de zuivere stalen van het gethermovormde materiaal. Bijkomend wordt dezelfde analyse uitgevoerd op de stalen die vervuild zijn met koffie.

### 3.2.7.7 Validatie

Om het model te valideren, worden er 10 seals gemaakt met de berekende waarden van temperatuur, tijd en druk. De stalen worden opnieuw getest voor lektheid en sealsterkte. Voor de resultaten van de 10 validatiestalen moet er een betrouwbaarheidsinterval worden opgesteld aan de hand van de CIcon-methode die Jensen beschrijft voor het vergelijken van validatieruns met voorspelde waarden uit het DOE-model [56]. Het betrouwbaarheidsinterval wordt opgesteld aan de hand van de formule in vergelijking 3-10. Hierin is  $\bar{y}_l$  het gemiddelde van de 10 validatieruns,  $c$  is de steekproefgrootte,  $t_{1-\alpha/2, c-1}$  is de inverse t-waarde voor een dubbelzijdige betrouwbaarheid van 95% ( $\alpha = 0,05$ ) en 9 vrijheidsgraden ( $c - 1$ ) en  $s_c$  is de standaarddeviatie van de resultaten van de 10 validatieruns. Deze aanpak moet toegepast worden, omdat een vergelijking tussen het gemiddelde van de validatieruns en de waarde die

berekend is door JMP® de resultaten van 10 experimenten vergelekt met één voorspelde waarde en dit kan niet gebeuren door het uitvoeren van een standaard t-test.

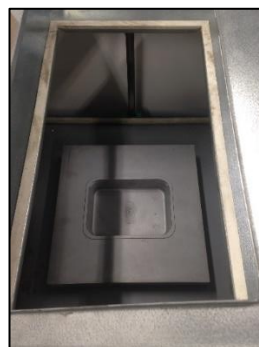
$$\left[ \bar{y}_i - t_{1-\frac{\alpha}{2}, c-1} \cdot s_c \cdot \sqrt{c}; \bar{y}_i + t_{1-\frac{\alpha}{2}, c-1} \cdot s_c \cdot \sqrt{c} \right] \quad (3-10)$$

### 3.2.8 Thermovormen van het materiaal

Voor het uitvoeren van de derde fase van het onderzoek, wordt het traymateriaal gethermovormd. Dit wordt gedaan met behulp van het Formech 508FS labo-thermovormtoestel in het Centrum voor Polymeer- en Materiaaltechnologie (CPMT) van de Universiteit Gent op Figuur 47. Het toestel verwarmt het polymeer gedurende een bepaalde tijd voor met een verwarmingselement dat op een bepaald percentage van zijn totale verwarmingsvermogen kan ingesteld worden totdat het materiaal vervormbaar genoeg is om te kunnen thermovormen. De parameters die daarvoor ingesteld moeten worden op het apparaat (voorverwarmingstijd en vermogen van het verwarmingselement) worden eerst proefondervindelijk vastgesteld. Voor deze materiaalcombinatie moet er uiteindelijk 17 s voorverwarmd worden aan 100% verwarmingsvermogen. Vervolgens wordt het verwarmingselement weggeschoven en wordt de matrijs in Figuur 48 langs onder tegen het materiaal geduwd. In de matrijs wordt dan een vacuüm gecreëerd waardoor het materiaal in de matrijs gedwongen wordt. Het vacuüm blijft bestaan totdat het materiaal voldoende tijd gekregen heeft om af te koelen tot een temperatuur waarbij het niet meer vervormd. De tray is nu gevormd zoals in Figuur 49 en het materiaal kan uit de matrijs genomen worden.



*Figuur 47: Formech 508FS thermovormtoestel*

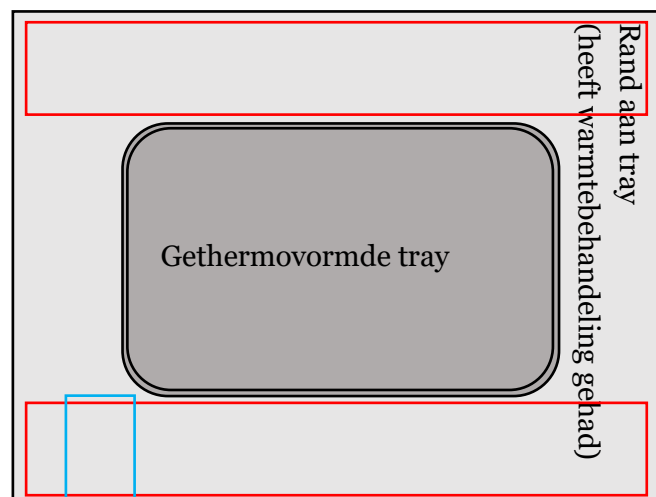


*Figuur 48: Matrijs voor het thermovormen van de tray*



*Figuur 49: Gethermovormde tray*

De materiaalkarakterisatietesten op het gethermovormde materiaal vinden plaats in de zone die rood aangeduid is in Figuur 50. De blauwe rechthoek geeft aan hoe en waar de stalen voor het bepalen van de lekdichtheid en sealsterkte genomen worden.



*Figuur 50: Gethermovormde tray met rand, met aanduiding van de zones waarin de karakterisatietesten gebeuren (rood) en aanduiding van de staalname voor het testen van de sealperformantie (blauw)*

### **3.2.9 Significantieniveau van de resultaten**

Voor alle statistische testen en modellen die worden toegepast in dit onderzoek, is een significantieniveau,  $\alpha$ , van 5% toegepast. Dit betekent dat alle resultaten waarbij een standaardafwijking vermeld wordt, een betrouwbaarheid van 95% hebben.

## 4 Resultaten en discussie

### 4.1 Mechanische materiaaltesten

#### 4.1.1 Dikte

Het traymateriaal is volgens de specificaties een *monolayer* van APET (F. Zuehlke, Südpack, e-mail, 28 september 2017). Figuur 51 toont de microscopische foto van dit materiaal. Er is geen laagstructuur, de *sheet* bestaat volledig uit hetzelfde materiaal.



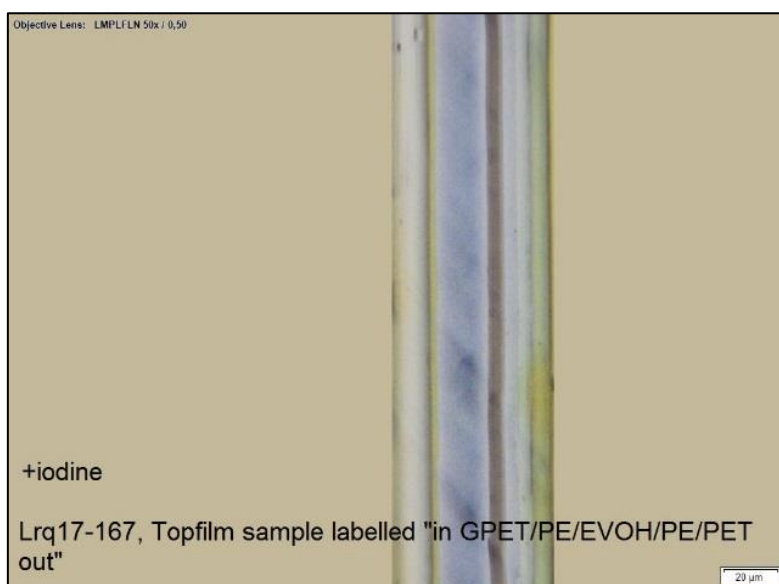
Figuur 51: Microscopische foto laagstructuur traymateriaal

In Tabel 4 zijn het gemiddelde en bijhorende standaardafwijking van de diktemetingen op beide materialen te vinden. De topfilm heeft een dikte van  $(0,056 \pm 0,001)$  mm en het traymateriaal van  $(0,259 \pm 0,002)$  mm. Deze meetresultaten verschillen weinig van de specificaties (Dipl.-Ing. I. Schreib, Fraunhofer IVV Dresden, e-mail, 19 juli 2017).

Tabel 4: Meetresultaten diktemeting tray- en topfilmmateriaal

	Dikte traymateriaal (mm)	Dikte topfilmmateriaal (mm)
Gemiddelde	0,259	0,056
Standaardafwijking	0,002	0,001

In Figuur 52 is een microscopische foto weergegeven van de dwarsdoorsnede van de topfilm. Hieruit kan de laagopbouw van de topfilm worden afgeleid. Deze analyse werd uitgevoerd door Kuraray EVAL te Zwijndrecht. De EVOH in het staal werd bruin gekleurd met iodinekleuring.



Figuur 52: Microscopische foto laagstructuur topfilm met iodinekleuring om EVOH te identificeren

De laagstructuur is volgens het technische laborrapport van Kuraray EVAL weergegeven in Tabel 5. De diktemetingen werden uitgevoerd met behulp van de microscopische foto. Hierin is aangeduid dat de totale dikte 55 µm is en dat de structuur van de topfilm PET/PE-EVOH-PE-PETG is, met daartussen *adhesive*-lagen. Deze *adhesive*-lagen bestaan vaak uit PE met additieven die ervoor zorgen dat de PE aan de EVOH hecht. De samenstelling van de *adhesives* is niet gekend. Volgens de specificatie zijn de laagdiktes respectievelijk 12 µm/20 µm -4 µm-10 µm-6 µm, dit komt goed overeen met de gemeten waarden (Dipl.-Ing. I. Schreib, Fraunhofer IVV Dresden, e-mail, 19 juli 2017). Enkel de *adhesive*-lagen worden niet beschreven in de specificatie.

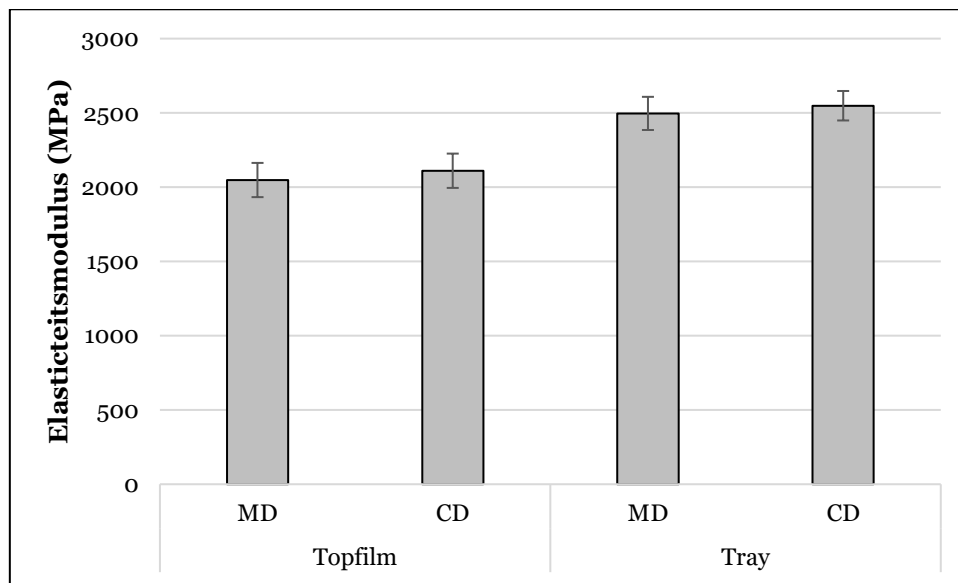
Tabel 5: Laagstructuur en dikte topfilm

	PET (buiten)	Adhesive	PE	Adhesive	EVOH	Adhesive	PE	Adhesive	PETG (binnen)	TOTAAL
<b>Dikte (µm)</b>	12	3	18	2	4,1	1	4	5	6	55

#### 4.1.2 Elasticiteitsmodulus

In Figuur 53 zijn de gemiddelden van de modulusmetingen weergegeven samen met de bijhorende standaardafwijkingen. Er zijn geen significante ( $\alpha = 5\%$ ) verschillen waar te nemen tussen de resultaten in machine- (MD) en dwarsrichting (CD) van hetzelfde materiaal. Volgens de specificatie is de buitenlaag van de topfilm bi-axiaal georiënteerd PET. Dit betekent dat het materiaal in beide richtingen is verstrekt. De rest van de topfilm is gecoëxtrudeerd en is vervolgens tot een film geblazen. Dit proces gaat ook gepaard met een lichte verstreking van het materiaal, in beide richtingen. Deze informatie verklaart het resultaat van deze test. Het traymateriaal heeft een hogere modulus dan het topfilmmateriaal en is amorf volgens de

specificaties. Dit betekent dat er nagenoeg geen verstreking is, zowel in MD als in CD, wat bevestigd wordt door deze test.

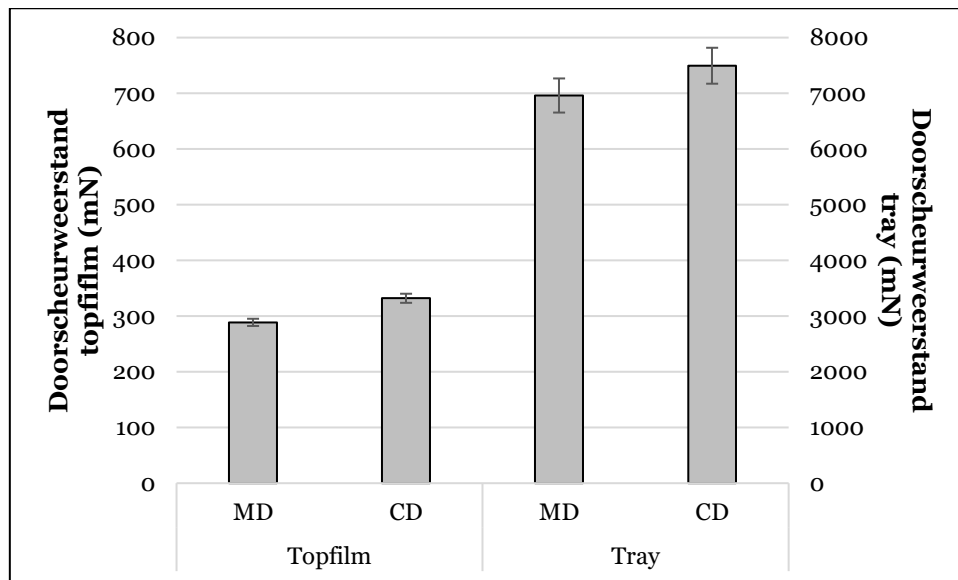


*Figuur 53: Elasticiteitsmodulus van tray- en topfilmmateriaal, gemiddelde en standaarddeviatie*

#### **4.1.3 Scheurweerstand**

In Figuur 54 zijn de gemiddelden van de doorscheurweerstand weergegeven voor het topfilm- en traymateriaal samen met hun standaardafwijkingen. Bij het topfilmmateriaal is een klein maar significant verschil ( $\alpha = 5\%$ ) waar te nemen tussen MD en CD van het materiaal. Dit is mogelijk te wijten aan de oriëntatie van de ketens het geblazen deel van de topfilm, PE/EVOH/PE/PETG. De ketens liggen georiënteerd evenwijdig met de machinerichting en met de dwarsrichting, omdat het materiaal tussen de ketens doorscheurt, maar er moet meer oriëntatie zijn in MD omdat hier de het materiaal makkelijker doorscheurt. Dit moet het geval zijn bij de binnenste lagen, omdat PET doorgaans makkelijker doorscheurt dan PE. Bij de elasticiteitsmodulus is dit effect niet zichtbaar omdat PET daar de grootste invloed heeft, omdat het stijver is dan PE. De doorscheurweerstand van het traymateriaal is ongeveer 20 keer groter dan deze van het topfilmmateriaal. De oorzaken hiervan zijn de grotere dikte van het traymateriaal en de samenstelling van de materialen. Bij het traymateriaal is er geen verschil tussen de doorscheurweerstand in de machinerichting en in de dwarsrichting. Er is bij amorf materiaal dan ook geen oriëntatie van de ketens aanwezig.





Figuur 54: Doorscheurweerstand van tray- en topfilmmateriaal, gemiddelde en standaarddeviatie

## 4.2 Chemische materiaalkarakterisatie

### 4.2.1 Differential scanning calorimetry (DSC)

In “Bijlage D: DSC-curves” (p.111) worden alle DSC-curves weergegeven. In Figuur 77 en Figuur 78 (pp. 111-111) worden de figuren van het topfilmmateriaal weergegeven. In de eerste opwarmcyclus zijn twee smeltpieken zichtbaar bij 111,3 °C en bij 171,3 °C. De eerste smeltpiek loopt over een uitgebreid temperatuurbereik en heeft een totale enthalpie van 36,9 J·g<sup>-1</sup>. De vloeiende lijn van de transitie wordt onderbroken bij 116,8 °C en deelt de transitie op in twee delen. De tweede smeltpiek is kleiner en heeft een enthalpie van 3,6 J·g<sup>-1</sup>. De eerste smeltpiek is afkomstig van de PE-varianten die zicht in de topfilm bevinden. Vermoedelijk gaat het dan over LDPE, omdat de smeltemperatuur van conventionele LLDPE hoger ligt dan 111,3 °C [29]. Metalloceen gebaseerde PE kan wel een gelijkaardig of lager smeltpunt hebben, het gebruik van metalloceen gebaseerde PE's in deze film is echter weinig waarschijnlijk omdat PE enkel voorkomt in tussenliggende lagen. Er is geen nood om het smeltpunt te verlagen zoals dit bij seallagen soms wel het geval is (vb. bij hoge snelheidstoepassingen).

De piek bij 171,3 °C kan verschillende oorzaken hebben. EVOH smelt, afhankelijk van het percentage ethyleen, tussen 158 °C (48 mol% ethyleen) en 198 °C (27 mol% ethyleen). De smeltpiek bij 171,3 °C ligt volgens Armstrong het dichtst bij de smeltemperatuur van EVOH met 44 mol% ethyleen [57]. Het technische rapport van Kuraray EVAL Europe nv stelt dat het een EVOH-variant is met 38 mol% ethyleen.

Daarnaast begint PETG normaal gesproken te smelten bij een temperatuur van ongeveer 140 °C [58]. Er is bij deze temperatuur echter geen overgang zichtbaar in de DSC-curve. Chen *et al.* hebben DSC uitgevoerd op PETG copolymeren met verschillende verhoudingen van de comonomeren. Daarin is te zien, dat er bij een verhouding van 30% 1,4-cyclohexaandimethanol en 70% ethyleenglycol geen smeltemperatuur waargenomen wordt met behulp van DSC. Van de copolymeren met andere samenstellingen, ligt de bepaalde smeltemperatuur veel hoger dan de 140 °C die door de leveranciers van het PETG-materiaal

wordt gesteld. Het is dus goed mogelijk dat er geen smeltpunt zichtbaar is met DSC voor PETG [26].

In de tweede opwarmcyclus zijn smeltpieken waar te nemen bij 112,0 °C, 171,1 °C en 254,9 °C. Deze laatste piek bij 254,9 °C was niet waar te nemen in de eerste opwarmcyclus, omdat daar slechts werd opgewarmd tot 210 °C. De enthalpie van de smeltpieken zijn respectievelijk vergelijkbaar met de enthalpie die gevonden werd in de eerste opwarmcyclus. De smeltpiek bij 254,9 °C heeft een enthalpie van 10,1 J·g<sup>-1</sup>. Bijkomend is er bij 215,4 °C ook een zeer kleine afwijking van de basislijn zichtbaar. Bij deze overgang kan nagenoeg geen enthalpie waargenomen worden. De extra piek bij 254,9 °C is afkomstig van het smelten van PET. Dit gebeurt volgens Demirel *et al.* bij 248 °C, hetgeen ongeveer overeenkomt met het resultaat in deze topfilm [18]. Het kleine verschil kan verklaarbaar zijn doordat er andere toevoegingen aanwezig zijn in het materiaal of doordat er een andere opwarm- en afkoelsnelheid is toegepast tijdens de DSC.

Het is niet mogelijk om uit deze gegevens de oorspronkelijke kristalliniteit van het PET in de topfilm te bepalen, omdat er verschillende materialen in dezelfde DSC-curve worden weergegeven. Omdat de enthalpie weergegeven is met als eenheid J·g<sup>-1</sup> en omdat het programma rekening houdt met de massa van het staal, staat de enthalpie die weergegeven wordt in verhouding tot de werkelijke enthalpie zoals de massa van PET in het staal in verhouding staat tot de totale massa van het staal. Omdat er geen manier is gevonden om de verschillende lagen van de topfilm te scheiden van elkaar, kan deze verhouding niet worden uitgerekend en kan de werkelijke enthalpie bijgevolg niet berekend worden.

In Figuur 79 en Figuur 80 zijn de DSC-curves van het traymateriaal weergegeven als het niet gethermovormd is. In de eerste opwarmcyclus is een transitie waar te nemen bij 71,7 °C, met een zeer kleine enthalpie. Dit is vermoedelijk de glastransitie. Daarnaast is er een exotherme piek waar te nemen bij 128,1 °C met een enthalpie van 31,3 J·g<sup>-1</sup>. In de tweede opwarming zijn twee smeltpieken zichtbaar bij respectievelijk 213,8 °C en 248,7 °C. De bijhorende enthalpie is respectievelijk 4,0 J·g<sup>-1</sup> en 40,4 J·g<sup>-1</sup>. Bij 81,2 °C is een glastransitie zichtbaar.

De glastransitie van APET ligt volgens Demirel *et al.* bij 79 °C [18]. Dit komt ongeveer overeen met de glastransitietemperatuur die wordt waargenomen in de tweede opwarmcyclus van de DSC. De verschuiving van de glastransitie in de eerste opwarmcyclus heeft waarschijnlijk te maken met de kristallisatietoestand van het APET in die fase van de DSC, nl. amorf. Door de eerste opwarmcyclus te doorlopen, zal het materiaal in de energetisch zo voordelig mogelijke toestand komen. Alle kristallen die het materiaal kan vormen worden gevormd tijdens de koudkristallisatie bij 128,1 °C. In een vorig onderzoek is beschreven dat de koudkristallisatie van een gelijkaardig PET-materiaal plaatsvindt rond 139 °C [59]. Het verschil met het resultaat in de DSC kan opnieuw te wijten zijn aan de oorspronkelijke kristallisatietoestand van APET.

De oorspronkelijke kristalliniteit van het APET in deze tray kan berekend worden door de smeltenhamtalpie uit de eerste opwarming te verminderen met de enthalpie van de koudkristallisatie en deze waarde te vergelijken met de waarde voor 100% kristallijn materiaal uit de literatuur. Omdat hier in de eerste opwarming slechts tot een temperatuur verwarmd werd die lager ligt dan de smeltemperatuur, kan dit niet rechtstreeks zo gedaan worden. Echter, omdat er een koudkristallisatie plaatsvindt is het zeker dat alle kristallen gevormd zijn nadat deze transitie is afgelopen. Daarom zal de enthalpie uit de smeltpiek van de eerste

opwarming hetzelfde zijn als die van de derde opwarming, want in beide transities worden alle kristallen gesmolten. In de derde opwarming is de smelt opgesplitst in twee delen. Dit kan verklaard worden door de aanwezigheid van zowel amorfe als kristallijne delen. In de berekening voor kristalliniteit wordt de enthalpie van deze beide transities opgeteld. De oorspronkelijke kristalliniteit kan bijgevolg bepaald worden door de formule in vergelijking 4-1, waarin  $H$  voor enthalpie staat. Wanneer de waarde van Blaine toegepast wordt voor 100% kristallijn materiaal, nl.  $140 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , wordt een oorspronkelijke kristalliniteit van 9,4% bekomen [60].

$$\% \text{ kristallijn materiaal} = \frac{H_{\text{smelt}} - H_{\text{koudkristallisatie}}}{H_{100\% \text{ kristallijn}}} \cdot 100\% \quad (4-1)$$

In Figuur 81 en Figuur 82 zijn de DSC-curves van het gethermovormde traymateriaal weergegeven. In de eerste opwarmcyclus is een transitie zichtbaar bij  $61,9 \text{ }^\circ\text{C}$  (glastransitie) en een exotherme transitie bij  $122,7 \text{ }^\circ\text{C}$  (koudkristallisatie). De enthalpie van deze laatste is  $29,6 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . In de tweede opwarmcyclus is een glastransitie zichtbaar bij  $79,7 \text{ }^\circ\text{C}$  en twee smeltpieken bij  $213,5 \text{ }^\circ\text{C}$  en bij  $248,4 \text{ }^\circ\text{C}$ . De bijhorende enthalpie is respectievelijk  $3,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  en  $38,8 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Als ook hier de kristalliniteit berekend wordt met behulp van vergelijking 4-1, wordt een oorspronkelijke kristalliniteit van 8,8% bekomen. Dit komt ongeveer overeen met de waarde die gevonden werd voor het niet gethermovormde traymateriaal. In een vorig onderzoek is bepaald dat de mogelijke afwijking op de enthalpie  $2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  is, wat overeenkomt met 1,4% kristalliniteit [59]. Wanneer hiermee rekening gehouden wordt, kan gesteld worden dat de kristalliniteit van het niet gethermovormde materiaal en het gethermovormde materiaal hetzelfde is.

De koudkristallisatietemperaturen en de smelttemperaturen bij niet gethermovormd en gethermovormd materiaal komen ook overeen met elkaar, omdat ook hier rekening moet gehouden worden met een mogelijke afwijking van  $2 \text{ }^\circ\text{C}$  die bepaald is in een vorig onderzoek [59].

Uit de resultaten van DSC kan besloten worden dat de aanwezigheid van PET, PE en EVOH bevestigd wordt en dat de tray bestaat uit een amorfe PET-structuur. De aanwezigheid van PETG kan niet bevestigd worden, maar gezien de literatuurgegevens is de aanwezigheid ook niet uit te sluiten op basis van deze resultaten. Uit deze analyse blijkt ook dat het thermovormen geen effect heeft op de kristallisatietoestand van het traymateriaal.

#### **4.2.2 Attenuated total reflection fourrier transformed infra red (ATR-FTIR)**

In “Bijlage E: ATR-FTIR-spectra” (p. 115) zijn alle spectra weergegeven. Het topfilmmateriaal is tweemaal gemeten, één keer van binnen naar buiten en één keer van buiten naar binnen. Dit omdat het infrarood licht niet het hele materiaal doordringt en slechts een beeld geeft van de eerste vijftal micrometers (afhankelijk van het materiaal). Omdat het doel is de aanwezige materialen te karakteriseren, geeft deze werkwijze een zo volledig mogelijk beeld. Het traymateriaal is maar eenmaal gemeten, omdat het hier over een materiaal met maar één laag gaat.

In Figuur 83 en Figuur 84 zijn de spectra voor het topfilmmateriaal weergegeven. In het onderzoek van D'Amelida *et al.* wordt het ATR-FTIR-spectrum van PE weergegeven. De karakteristieke PE-banden bevinden zich bij  $2914\text{ cm}^{-1}$ ,  $2847\text{ cm}^{-1}$ ,  $1470\text{ cm}^{-1}$  en  $718\text{ cm}^{-1}$  [61]. In het spectrum op de figuur, komt dit respectievelijk overeen met de band bij  $2920,54\text{ cm}^{-1}$ , een niet benoemde band, de band bij  $1470,09\text{ cm}^{-1}$  en een band in de flank van de band bij  $723,69\text{ cm}^{-1}$ . De band van  $2847\text{ cm}^{-1}$ , is niet aangeduid en situeert zich in een van de kleinere banden, rechts van de band van  $2920,54\text{ cm}^{-1}$ . In de volgende figuur zijn de banden bij  $2921,82\text{ cm}^{-1}$  en  $2854,20\text{ cm}^{-1}$  duidelijker aanwezig. Dit wijst er waarschijnlijk op dat dit de figuur is waarbij van binnen naar buiten gemeten werd. De banden afkomstig van PE in het spectrum zijn veel minder uitgesproken dan deze in de literatuur. Dit komt doordat het aandeel PE in de topfilm geen 100% is en in de literatuur wel en omdat bij ATR-FTIR voornamelijk de eerste micrometers van het materiaal getest worden en de topfilm dus niet volledig doordringt. De PE bevindt zich in het midden van de film en de infraroodstralen kunnen niet doordringen tot daar. Hierdoor kan er meer informatie over de buitenlagen van PET en PETG verkregen worden, wat het doel van deze test is.

Mobarakeh *et al.* tonen een ATR-spectrum van EVOH. Er zijn karakteristieke banden waar te nemen bij  $1660\text{ cm}^{-1}$  en  $3346\text{ cm}^{-1}$  (alcoholgroep) [62]. Echter, geen van deze banden is aanwezig in de spectra van de topfilm. Dit komt doordat EVOH in het midden van de film ligt en niet kan gedetecteerd worden met ATR-FTIR. Ook dit betekent dat de PET- en PETG-lagen beter onderzocht kunnen worden.

Chen *et al.* geven het ATR-spectrum van PET en PETG weer voor verschillende verhoudingen van PET ten opzichte van glycolgroepen. De band bij  $1712\text{ cm}^{-1}$  is de karakteristieke band voor de esterbindingen in zowel PET als PETG. Deze band is zowel in Figuur 83 als in Figuur 84 terug te vinden, hetgeen logisch is omdat PET en PETG zich elk aan een buitenkant van de film bevinden. In Figuur 84 zijn er banden voor PETG zichtbaar bij  $1451,26\text{ cm}^{-1}$  en  $957,12\text{ cm}^{-1}$ . Er zou ook nog een band aanwezig moeten zijn bij  $718\text{ cm}^{-1}$ , maar deze is niet waar te nemen in een van de figuren, al zou deze band verschoven kunnen zijn naar  $723\text{ cm}^{-1}$  [26]. De karakteristieke banden voor PETG zijn duidelijker aanwezig in Figuur 84, dus deze figuur geeft de binnenkant van de topfilm weer. Op basis hiervan kan besloten worden dat het inderdaad over een topfilm gaat die PET, PE en PETG bevat. De EVOH in de film wordt niet waargenomen met ATR-FTIR.

In Figuur 85 is het ATR-spectrum van APET weergegeven. Kazarian *et al.* tonen een spectrum voor sterk amorfe PET stalen [63]. In de literatuur wordt aangegeven dat er banden zichtbaar moeten zijn bij  $1714\text{ cm}^{-1}$ ,  $1240\text{ cm}^{-1}$ ,  $1092\text{ cm}^{-1}$  en  $1017\text{ cm}^{-1}$ . Deze komen in het spectrum op Figuur 85 respectievelijk overeen met de aangeduide banden bij  $1713,69\text{ cm}^{-1}$ ,  $1234,92\text{ cm}^{-1}$ ,  $1085,95\text{ cm}^{-1}$  en  $1015,12\text{ cm}^{-1}$ . De band bij  $722\text{ cm}^{-1}$  wordt veroorzaakt door alifatische koolwaterstofbindingen in het polymeer. Op basis hiervan kan besloten worden dat het materiaal dat onderzocht is, APET is.

### 4.2.3 Dynamic mechanical analysis (DMA)

In "Bijlage F: DMA-analyse topfilmmateriaal" (p. 119) zijn de resultaten van de DMA-analyse weergegeven. In Figuur 86 zijn de elasticiteitsmodulus en verliesmodulus weergegeven in functie van de temperatuur. De curve van de elasticiteitsmodulus (*storage modulus*) begint bij  $25\text{ °C}$  vanaf  $1500\text{ MPa}$  geleidelijk af te nemen tot  $75\text{ °C}$ . Vanaf  $75\text{ °C}$  verloopt de afname sneller

tot bij 130 °C. Bij deze temperatuur verhoogt de modulus licht, tot 140 °C. Vanaf die temperatuur tot het einde van de test bij 200 °C neemt de modulus af richting nul.

De curve van de verliesmodulus begint bij 25 °C en blijft nagenoeg constant tot 50 °C. Vanaf daar tot 75 °C is er een lichte afname waar te nemen. Vanaf 75 °C verhoogt de modulus tot hij een plaatselijk maximum van 55 MPa bereikt bij 90 °C. Vervolgens daalt hij licht om dan een tweede maximum te bereiken bij 110 °C, dat een iets hogere verliesmodulus heeft dan het eerste maximum. Vanaf 110 °C daalt de modulus stijl tot 130 °C. Daarna stijgt hij om een plaatselijk maximum te bereiken van bijna 30 MPa bij 140 °C. Vanaf die temperatuur daalt de verliesmodulus tot het einde van de test bij 200 °C, waarbij hij nog een waarde heeft van 5 MPa.

De curve die  $\tan \delta$  (verhouding tussen verliesmodulus en elasticiteitsmodulus) weergeeft in functie van temperatuur, Figuur 87, toont een stijging vanaf 75 °C, een sterkere stijging in de regio rond 90 °C, een gestage stijging tot 120 °C om dan snel een piek te bereiken bij ca. 130 °C. Van daaruit daalt de grafiek, met nog een klein lokaal maxima rond 150 °C.

Chen *et al.* geven een DMA-curve weer voor PET en PETG met verschillende hoeveelheden copolymeer. Zij geven een afname van de elasticiteitsmodulus weer in een gebied van 65 °C tot 105 °C. Van daaruit tot 130 °C stijgt de elasticiteitsmodulus weer. Deze trend is ook duidelijk zichtbaar in de DMA van de topfilm. De PETG-varianten die besproken worden door Chen *et al.* hebben een gelijkaardig verloop, alleen de varianten met 30% en 50% copolymeer kennen geen stijging van de elasticiteitsmodulus. Over welke variant van PETG het in de topfilm gaat, kan niet uit deze curve afgeleid worden. Spalding *et al.* beschrijven een DMA-curve van LDPE. De elasticiteit van LDPE daalt hierin gestaag vanaf 20 °C. Ook de  $\tan \delta$ -curve daalt vanaf 20 °C aan constante snelheid [64]. Het kan dus gesteld worden dat de daling die geobserveerd kan worden voor de temperatuur 65 °C bereikt tenminste gedeeltelijk te wijten is aan LDPE. Lagaron *et al.* geven een DMA-curve voor EVOH. Hierin is een constante daling over heel het temperatuursbereik van de test zichtbaar. Omdat het aandeel EVOH zo laag is in de totale film (6  $\mu\text{m}$ ), is deze daling niet te onderscheiden van de andere overgangen van het materiaal [65].

De curve van de verliesmodulus toont (lokale) maxima bij ca. 90 °C, 110 °C en 140 °C. Deze maxima zijn toe te schrijven aan thermische veranderingen van het materiaal die gebeuren bij die temperatuur. Bij 110 °C zou dit het smelten van LDPE kunnen zijn, zoals al bevestigd is met DSC. Voor 140 °C zou dit het effect van PETG kunnen zijn. Dit werd niet bevestigd door DSC, maar volgt wel uit de gegevens van commerciële PETG [58]. De oorzaak van het maximum dat plaatsvindt bij 90 °C is onduidelijk. Vermoedelijk gaat het ook hier over de smelt van LDPE, die bij DSC vervat zat in één piek. Een variatie aan ketenlengtes die gebruikt zijn in de LDPE-laag zou hiervoor een verklaring kunnen zijn. De verschillen die voor PETG en PE voorkomen in de resultaten van DSC en ATR-FTIR zijn verklaarbaar omdat er verschillende eigenschappen gemeten worden, nl. temperatuur bij DSC en modulus bij DMA.

#### **4.2.4 Pyrolyse gas chromatography mass spectroscopy (pyrolyse GC/MS)**

In “Bijlage G: Pyrolyse GS/MS-analyse van topfilm” (p. 123) worden de pyrogrammen van de topfilm weergegeven. Er zijn twee figuren, omdat er eerst een thermische resorptie van de materialen is uitgevoerd om de laagmoleculaire verbindingen (bv. additieven) fysisch te laten

verdampen. Door de temperatuur op te drijven van 100 tot 350 °C worden deze verbindingen vluchtig, waarna ze door de gaschromatograaf (GC) gescheiden worden en geanalyseerd worden met de massaspectrometer (MS). Figuur 89 geeft dan ook het percentage doorgelaten stralen in functie van de retentietijd van deze verbindingen. Aan elke piek in dit spectrum is een massaspectrum verbonden, waarmee de precieze verbinding bepaald kan worden. Deze informatie is samengevat in een tabellen, die voor elke scannummer (dit is een volgnummer voor elke piek, de getallen die boven de pieken zijn weergegeven in het pyrogram) de geïdentificeerde verbinding weergeven.

Figuur 90 geeft dezelfde informatie voor de gepyrolyseerde verbindingen. De pyrolyse is uitgevoerd gedurende 1 min op 550 °C onder een heliumatmosfeer. Deze condities kraken de bindingen van de aanwezige moleculen tot er verbindingen ontstaan met een lager molecuulgewicht. Deze afbraakproducten worden op hun beurt gescheiden door GC en geïdentificeerd met MS. Opnieuw wordt er een tabel opgesteld met al deze geïdentificeerde verbindingen, gerangschikt volgens volgnummer. In dit geval gaat het niet meer over verbindingen die in de vorm die geïdentificeerd is aanwezig zijn in de film, maar wel om afbraakproducten van de moleculen in de film.

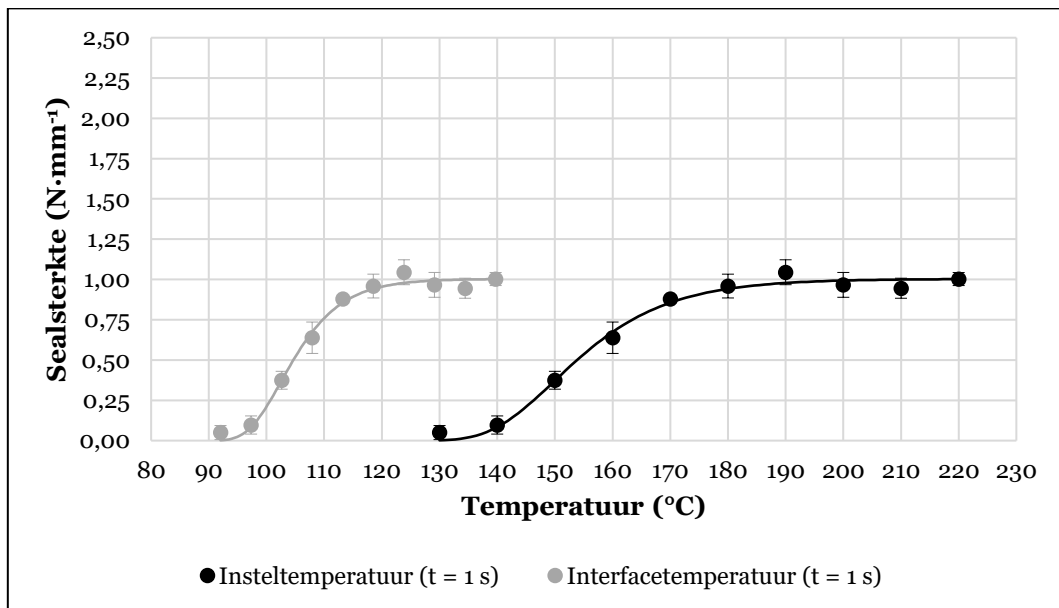
De lijst uit de thermische resorptie telt 51 verbindingen en de lijst met afbraakproducten van pyrolyse telt 188 verbindingen. Aan de hand van deze verbindingen is het aan met behulp van literatuur mogelijk om een kwalitatieve analyse te doen van het topfilmmateriaal. De samenstelling van de films is echter al bevestigd met behulp van DSC, ATR-FTIR en DMA. De kwantitatieve analyse kan niet gebeuren met pyrolyse GC/MS omdat de afbraakproducten

Om wel kwantitatieve data te bekomen is door de onderzoekers van TANC aangeraden om chemische hydrolyse uit te voeren. Door opname van water, splitsen de polymeerketens in kleinere stukken en zo splitst het unieke stuk van 1,4-cyclohexaandimethanol in de PETG-structuur ook af. Dit kan op zijn beurt vergeleken worden met het totaal aantal verbindingen dat afkomstig is van PET en PETG en zo kunnen met behulp van de dikte van de lagen PET en PETG toch de percentages van de comonomeren in PETG bepaald worden.

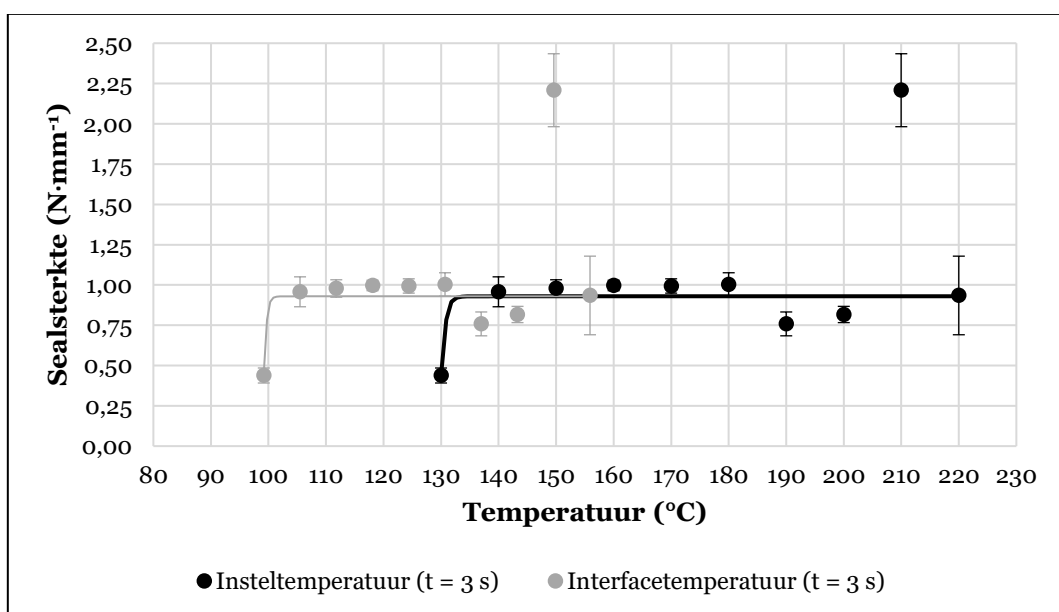
### **4.3 Voorbereidende testen**

Om de grenzen van de temperatuur te bepalen worden enkele testen gedaan bij constante druk en tijd. De temperatuur die ingesteld wordt op het apparaat, wordt gevarieerd. In Figuur 55 en Figuur 56 geven de zwarte punten de gemiddelde sealsterktes en hun standaardafwijking weer voor respectievelijke sealtijden van 1,0 s en 3,0 s. Deze sealcurves geven informatie over het verloop van de zuivere sealsterkte in functie van de temperatuur bij een constante druk van 1,0 N·mm<sup>-2</sup> en sealtijden van 1,0s en 3,0 s. Deze arbeidsintensieve test (60 metingen waarbij sealtijd en sealtemperatuur gevarieerd worden) is in deze scriptie enkel uitgevoerd op de zuivere seals. De informatie die gehaald wordt uit deze twee curves wordt gebruikt om enerzijds de limietwaarden voor temperatuur van het model vast te leggen en anderzijds om de discussie van de resultaten, die later in dit onderzoek volgt, te ondersteunen. De sealsterktes zijn uitgezet ten opzichte van de ingestelde temperatuur op het apparaat. Het is belangrijk om rekening te houden met het verschil tussen de insteltemperaturen van de bovenste sealbalk en de temperatuur die het materiaal bereikt tussen de materialen in, de interfacetemperatuur. de interfacetemperatuur varieert van materiaal tot materiaal en is ook afhankelijk van de andere sealparameters. Zoals in de paragraaf “Sealen met warme lasbalken” (p. 23) wordt uitgelegd,

hebben de dikte van het materiaal, de sealtijd en de warmtegeleidbaarheid van het materiaal een grote invloed op de temperatuur die in de materiaalinterface bereikt wordt. De interfacetemperatuur is bepaald door een thermokoppel tussen het materiaal te houden terwijl er geseald wordt. Doorheen deze punten wordt een S-vormige curve gefit met behulp van de software OriginPro. De curve die geselecteerd wordt is volgens het *Gompertz Growth Model*. Dit model wordt gebruikt om een beeld te geven van het verloop van de sealcurve, nl. in drie fases. Eerst is er een zone waar er weinig sealsterkte gemeten wordt, in dit geval bij 130 °C en lagere temperaturen. Vervolgens is er een zone waarin een sterke stijging van de sealsterkte in functie van de temperatuur plaatsvindt en tot slot is er een zone waarin de sealsterkte minder tot niet meer toeneemt met toenemende temperatuur.



Figuur 55: Sealcurve in functie van insteltemperatuur en interfacetemperatuur (bij  $t = 1,0$  s,  $P = 100$  kPa en  $n = 3$ )



Figuur 56: Sealcurve in functie van insteltemperatuur en interfacetemperatuur (bij  $t = 3,0$  s,  $P = 100$  kPa en  $n = 3$ )

In Figuur 56 is de eerste fase niet duidelijk zichtbaar, omdat deze plaatsvindt bij een lagere temperatuur. Dit komt overeen met de bevindingen van Morris [6]. De sealsterktes die gevonden zijn, komen niet overeen met de bevindingen van Morris over easy-peel-seals. Hij stelt dat de sealsterkte van dat soort materialen meestal tussen  $0,13$  en  $0,46 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  liggen, maar in de sealcurves liggen de plateaus bij een waarde van ongeveer  $1,00 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Het zijn wel allemaal peel-seals.

Bij de gegevens voor een sealtijd van  $3,0 \text{ s}$  is de waarde bij  $210 \text{ }^\circ\text{C}$  buiten beschouwing gelaten voor het opstellen van de S-curve, maar het is geen statistische uitschieter binnen de dataset. Uit deze figuur blijkt dat hoe langer de sealtijd, hoe eerder het plateau bereikt wordt. De blauwe curve, is de sealcurve met sealtijd  $1,0 \text{ s}$ , maar nu weergegeven in functie van de interfacetemperaturen. Deze curve geeft aan dat de insteltemperaturen die in de zwarte curve gebruikt zijn overeenkomen met een veel lagere effectieve temperatuur in de sealzone tussen de materialen. Deze curve is belangrijk om de temperaturen die gevonden worden in de karakterisatietesten te linken met de sealperformantie. Zo is in de DSC-curve een piektemperatuur waar te nemen van  $111 \text{ }^\circ\text{C}$ . De blauwe sealcurve toont dat bij die interfacetemperatuur al een goede seal kan bekomen worden. Dit komt doordat de glastransitietemperatuur van PETG rond  $81 \text{ }^\circ\text{C}$  ligt en kort daarna vervormbaar wordt [66]. De smeltemperatuur van PETG ligt bij ca.  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  [58]. Deze interfacetemperatuur wordt pas bereikt op het einde van de sealcurve voor  $t = 1,0 \text{ s}$ , wanneer de insteltemperatuur meer dan  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  bedraagt. In de sealcurve van  $t = 3,0 \text{ s}$  zal de interfacetemperatuur die overeenkomt met het smeltpunt wel bereikt worden. Vanaf het moment waarop deze temperatuur bereikt wordt, is er meer variatie zichtbaar in de sealsterkte. Eerst wordt deze lager, vervolgens is er een zeer hoge waarde tot de laatste meting weer op het plateau ligt. Dit komt doordat het gedrag van het materiaal onvoorspelbaarder wordt wanneer het gesmolten is en zich dus gedraagt als een vloeistof. Door de druk van de sealbalken wordt de seallaag mogelijk weggeduwd en is het moeilijk om het sealgedrag nog te karakteriseren.

Aan de hand van Figuur 55 wordt beslist om  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  als ondergrens voor de temperatuur te kiezen. Dit omdat er bij deze temperatuur gecombineerd met de laagste sealtijd en sealdruk een seal ontstaat. Bij  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  wordt ook een seal gevormd, maar dit is juist op de grens tussen seal (vanaf  $0,05 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ ) en geen seal (minder dan  $0,05 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ ), volgens Meka *et al.* [67]. Omdat in dit onderzoek zich concentreert op vervuilde seals, wordt  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  niet meegenomen in het haalbaar bereik, omdat bij vervuiling van de seal de kans groot is dat dit niet leidt tot een verstrengeling van ketens aan de interface. De bovengrens wordt op  $220 \text{ }^\circ\text{C}$  gelegd, omdat deze temperatuur op het plateau ligt. De seal vervormt echter bij deze temperatuur en het materiaal plakt aan de sealbalken. Volgens Morris is de uiterste temperatuur in het sealvenster de temperatuur waarbij er ongewenste effecten beginnen optreden [6]. In Tabel 6 wordt een overzicht gegeven van de bepaalde grenswaarden. Deze grenswaarden voor temperatuur zijn instelwaarden van het sealapparaat. De waarden voor tijd en druk zijn reeds bepaald in de paragraaf “Voorbereidende testen” (p. 52).

Tabel 6: Grenswaarden voor model

Grootheid	Ondergrens	Bovengrens
Temperatuur	$140 \text{ }^\circ\text{C}$	$220 \text{ }^\circ\text{C}$
Tijd	$1,0 \text{ s}$	$3,0 \text{ s}$
Druk	$1,0 \text{ N}\cdot\text{mm}^2$	$4,0 \text{ N}\cdot\text{mm}^2$



Voor dit materiaal zijn de combinaties van parameters opgesomd in Tabel 7. In deze tabel worden de in te stellen waarden op het toestel weergegeven. Deze volgorde is eerder al bepaald in het EVOCOSEAL-project door MeBioS van KU Leuven. Zij ontwikkelden dit DOE met behulp van JMP®, waarbij de 20 runs gerandomiseerd worden gegenereerd. Deze 20 condities zijn allemaal gekozen binnen de 3D-ruimte die door de grenzen voor temperatuur, tijd en druk is bepaald. Van alle tussenliggende combinaties van temperatuur, tijd en druk kan de sealsterkte voorspeld worden, aan de hand van de resultaten van deze 20 runs.

Tabel 7: Parameters voor 20 runs

Run	Temperatuur (°C)	Tijd (s)	Druk (kPa)
1	178,4	2,1	208,1
2	220,0	1,0	347,2
3	140,0	1,3	175,2
4	179,9	2,0	360,6
5	180,0	2,0	351,5
6	195,5	3,0	374,3
7	171,7	3,0	208,1
8	140,0	2,1	339,5
9	220,0	2,0	109,5
10	177,8	2,1	199,3
11	172,0	1,0	438,1
12	140,0	3,0	438,1
13	220,0	1,0	208,1
14	220,0	3,0	109,5
15	180,0	1,0	109,5
16	140,0	3,0	109,5
17	220,0	3,0	257,4
18	220,0	2,0	438,1
19	140,0	1,0	355,9
20	180,3	2,0	202,4

## 4.4 Evalueren en optimaliseren van sealperformantie niet gethermovormde materialen

### 4.4.1 Zuivere stalen

De resultaten van de 20 runs, uitgevoerd voor zuivere stalen, zijn voorgesteld in Figuur 57. De resultaten zijn achtereenvolgens gesorteerd volgens toenemende temperatuur, tijd en druk. Er is geen duidelijke trend waar te nemen, al kan wel vastgesteld worden dat bij de eerste condities (runs 19 en 3) een lage sealsterkte wordt waargenomen ten opzichte van de andere condities. De lektheid van de stalen was voor alle runs goed. Als de sealsterkte zich in het gebied van 0,13 tot 0,46 N·mm<sup>-1</sup> bevindt, dan is dit een *easy open seal* [6]. De seals in deze validatie vallen niet in deze categorie, omdat ze een hogere sealsterkte hebben. Desondanks peelen de seals wel allemaal en dat is een gewenst resultaat.

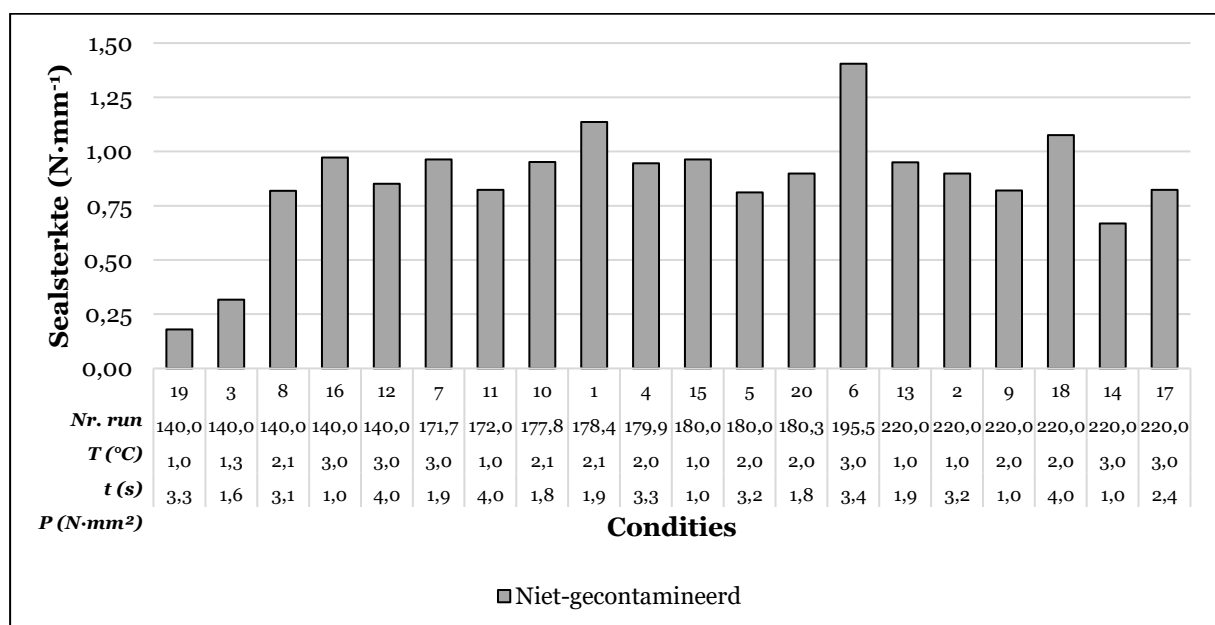
De resultaten voor sealsterkte worden vervolgens verwerkt met een stapsgewijze regressie. Op basis van de criteria beschreven in “Optimale parameters bepalen” (p. 55) wordt gekozen voor een model met 6 termen, dat beschreven wordt in vergelijking 4-2. Dit model stelt dat temperatuur in tweede orde en temperatuur vermenigvuldigd met tijd de meest bepalende factoren zijn voor de sealsterkte, want ze hebben de grootste regressiecoëfficiënten.

$$SS = 1,00 + 0,04 P + 0,14 t + 0,15 T - 0,26 T^2 - 0,20 Tt \quad (4-2)$$

Wanneer de sealsterkte gemaximaliseerd wordt met behulp van dit model, kunnen de optimale sealparameters afgeleid worden uit het model alsook een voorspelde waarde voor de maximale sealsterkte. Voor deze materiaalcombinatie liggen de optimale parameters voor zuivere stalen bij 175,8 °C, 3,0 s en 4,0 N·mm<sup>-2</sup>. De sealsterkte die door het model voorspeld wordt bij deze parametercombinatie is 1,18 N·mm<sup>-1</sup>.

De optimale sealparameters worden nu gevalideerd aan de hand van 10 experimenten. Volgens de experimentele validatie is de gemiddelde sealsterkte bekomen bij de geoptimaliseerde parametercombinatie 0,83 N·mm<sup>-1</sup>. De stalen vormen allemaal goede seals, ze peelen allemaal, hetgeen een goed resultaat is voor deze materiaalcombinatie.

Wanneer de formule voor het berekenen van het betrouwbaarheidsinterval volgens de CICON-aanpak ingevuld wordt met de gegevens van deze validatierun, wordt gevonden dat met 95% betrouwbaarheid kan gesteld worden dat de gemiddelde sealsterkte in het interval [0,8; 1,0] N·mm<sup>-1</sup> ligt. Als dit vergeleken wordt met de door JMP® berekende waarde, ligt deze waarde niet in dat interval en komt de berekende waarde niet overeen met de werkelijk gemeten waarden.



Figuur 57: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor zuivere stalen

De oorzaak hiervan ligt waarschijnlijk bij het model dat gekozen is met behulp van JMP®. Figuur 58 geeft een overzicht van enkele parameters voor de gekozen fit voor de zuivere stalen. De R<sup>2</sup>-waarde is 75% en de aangepaste R<sup>2</sup>-waarde is 67%. De R<sup>2</sup>-waarde geeft aan hoe goed het gekozen model de dataset beschrijft en bovendien houdt de aangepaste R<sup>2</sup>-waarde

rekening met het aantal parameters dat in het model zit. Deze weegt af of het toevoegen van een extra parameter aan het model zinvol is of niet. Over het algemeen blijft de  $R^2$ -waarde stijgen naarmate er meer parameters toegevoegd worden aan het model, terwijl de aangepaste  $R^2$ -waarde piekt bij een bepaald aantal parameters en daarna daalt. Voor deze dataset is de aangepaste  $R^2$ -waarde het hoogst bij een model met 8 termen, nl. 71%. Het gekozen model voldoet wel nog altijd beter aan de selectiecriteria voor een model die in dit onderzoek worden toegepast, maar het is wel aangewezen dat het gekozen model wordt toegepast met de nodige voorzichtigheid. Het is daarnaast niet wenselijk om een model op te stellen dat de dataset (20 condities uit het DOE) volledig beschrijft ( $R^2 = 1$ ), omdat het model dan niet altijd in staat is om bijkomende condities juist te voorspellen. Dit wordt overfitten genoemd. De oorzaak van de validatieruns die niet overeenkomen met de voorspelde waarde, is dat de  $R^2$ - en aangepaste  $R^2$ -waarden te laag zijn en eventuele toevallige resultaten het model beïnvloeden.

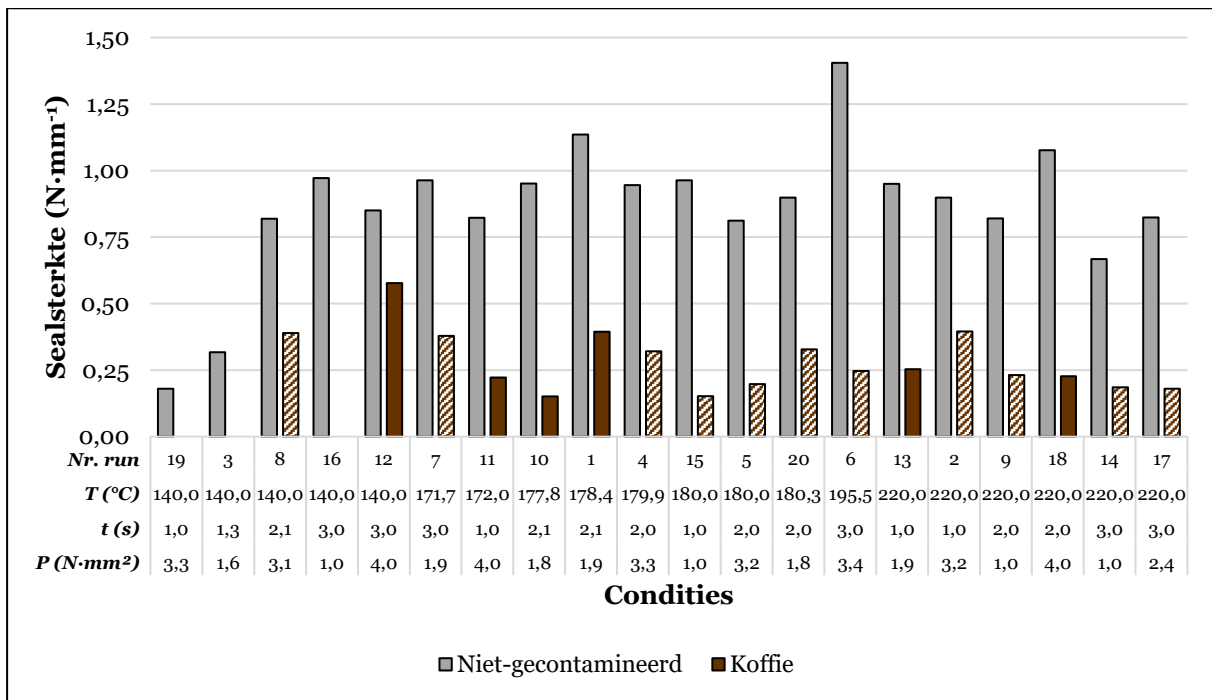
Ondanks het verschil tussen de voorspelde waarde en het gemiddelde van de validatieruns, wordt er wel een sealsterkte van  $0,83 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  behaald. Dit is aanzienlijk meer als de easy-peel-seals die Morris beschrijft. Hij geeft aan dat de maximale sealsterkte van zulk peel-seal  $0,47 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  is [6].

Summary of Fit	
RSquare	0,75375
RSquare Adj	0,665803
Root Mean Square Error	0,150239
Mean of Response	0,8638
Observations (or Sum Wgts)	20

*Figuur 58: Samenvatting van de gekozen fit voor zuivere stalen*

#### 4.4.2 Stalen vervuild met koffiedeeltjes

In Figuur 59 zijn de resultaten van de 20 runs, uitgevoerd op stalen vervuild met koffie voorgesteld. De gearceerde balkjes zijn experimenten waarbij de stalen niet lekdicht zijn, dus stalen die een kanaaltje vertonen dat groter is dan  $50 \mu\text{m}$  en waar de vloeistof door is gemigreerd naar de andere kant van de sealzone. In totaal zijn 14 van de 20 stalen lek of is er geen seal gevormd. Slechts 6 seals zijn wel lekdicht. De sealsterkte bij stalen vervuild met koffie ligt lager dan de sealsterkte van zuivere stalen. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat er partikels aanwezig zijn in de sealzone die, vergeleken met de dikte van de topfilm, een grote doorsnede hebben. De deeltjes hebben een doorsnede van minimum  $500 \mu\text{m}$  en zijn dus minstens 10 keer groter dan de dikte van de topfilm, die  $56 \mu\text{m}$  meet. Omwille van die grote doorsnede worden de deeltjes ook geplet tijdens het sealen, maar ondanks de afname in doorsnede, blijven ze nog moeilijkheden tijdens het sealen geven. Mogelijk kunnen daarom de deeltjes niet voldoende ingekapseld worden door de film en kan er geen lekdichte seal gevormd worden. Dezelfde testen zijn gebeurd in het EVOCOSEAL-project op materialen op basis van PE voor horizontaal vormen, vullen en sluiten, maar hier is het verband tussen korrelgrootte en sealsterkte niet aanwezig. Het verband tussen korrelgrootte en lekdichtheid daarentegen is wel hetzelfde.



Figuur 59: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met koffie (gearceerd = lek)

Uit deze experimenten wordt een model afgeleid. In dit geval wordt gekozen voor een model met 8 termen. In vergelijking 4-3 is de vergelijking opgenomen. Druk vermenigvuldigd met temperatuur en temperatuur vermenigvuldigd met tijd zijn hierin de voornaamste parameters.

$$SS = 0,30 + 0,08 P + 0,05 t + 0,03 T - 0,07 P^2 - 0,12 PT - 0,13 Tt - 0,06 T^2 \quad (4-3)$$

Wanneer de sealsterkte gemaximaliseerd wordt met behulp van dit model, kunnen de optimale sealparameters afgeleid worden uit het model alsook een voorspelde waarde voor de maximale sealsterkte. Voor deze stalen die vervuild zijn met koffie liggen de optimale parameters bij 140,0 °C, 3,0 s en 4 N·mm<sup>2</sup>. Wanneer deze parameters ingesteld worden op het sealapparaat, is de voorspelde sealsterkte die bereikt kan worden 0,52 N·mm<sup>-1</sup>.

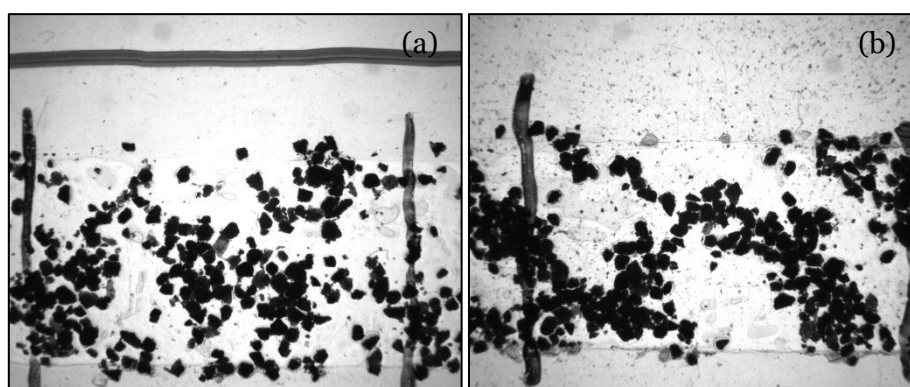
De optimale sealparameters worden nu gevalideerd aan de hand van 10 experimenten. Dit resulteert in een gemiddelde sealsterkte van 0,34 N·mm<sup>-1</sup>. Bij deze testreeks zijn alle stalen lekdicht, uitgezonderd staal 10. Bij het gemiddelde van deze validatieruns moet rekening gehouden worden met een 95% betrouwbaarheidsinterval van [0,28; 0,41] N·mm<sup>-1</sup>. De voorspelde waarde van 0,52 N·mm<sup>-1</sup> ligt niet in dit interval. Dit heeft twee redenen. Enerzijds heeft de distributie van de koffiëpartikels een grote invloed op de resultaten. Anderzijds is er de statistische benadering die botst op enkele moeilijkheden.

De eerste reden van de afwijking van de resultaten en de reden voor de lagere sealsterkte dan bij zuivere seals is de distributie van de koffiëpartikels. Tabel 8 geeft een opsomming van de parameters beschikbaar voor de aangebrachte vervuiling bij staal 12 uit het DOE (140 °C; 3,0 s; 4,0 N·mm<sup>-2</sup>) en staal 10 van de validatierun (140 °C; 3,0 s; 4,0 N·mm<sup>-2</sup>). Wanneer deze gegevens vergeleken worden voor de twee stalen, zijn de resultaten gelijkaardig, er zijn nergens grote verschillen op te merken. Hoewel beide seals volgens dezelfde condities gevormd zijn, is er toch een groot verschil in sealsterkte, nl. 0,58 N·mm<sup>-1</sup> voor staal 12 uit het DOE en 0,20 N·mm<sup>-1</sup> (minder de helft) voor staal 10 uit de validatieruns. In Figuur 60 zijn twee foto's

weergegeven die gemaakt zijn respectievelijk van staal 12 uit het DOE en staal 10 in de validatierun. Wanneer deze foto's vergeleken worden is er een duidelijk verschil zichtbaar in de verdeling van de partikels over de sealzone. In (a) zijn de partikels helemaal afgezonderd, terwijl er in (b) meer partikels met elkaar in verbinding staan. De foto's geven wel een uitleg voor het grote verschil in sealsterkte. In de linkse foto liggen de koffiedeeltjes veel beter verspreid dan in de rechtse foto en er is meer ruimte zichtbaar tussen de korrels, terwijl in de rechtse foto de korrels samen liggen in een soort van eilanden. Alle korrels liggen tegen elkaar en vormen zo grote zones waar er slechts weinig ruimte aanwezig is tussen de korrels. Deze grote variatie in sealsterkte is waarschijnlijk te wijten aan de distributie van de deeltjes in de sealzone. Dit is een gevolg van de methode, waarbij de deeltjes manueel zo goed mogelijk worden verdeeld over de sealzone. Om deze variatie te minimaliseren, moet er een methode gezocht worden om de distributie uniformer te maken of er kan een methode gezocht worden waarmee de uniformiteit van de deeltjes kan gekwantificeerd worden zodat er vervolgens met deze uniformiteit kan rekening gehouden worden in het bepalen van de sealsterkte of bij het opstellen van een regressiemodel.

Tabel 8: Gegevens voor vervuiling voor conditie 12 uit DOE en staal 10 uit de validatierun

Staal	Percentage vervuild oppervlak (%)	Aantal deeltjes (/)	Massa vervuiling (g)	Vervuiling per oppervlak (g/m <sup>2</sup> )
Conditie 12 DOE	38%	363	0,0132	33,00
Validatiestaal 10	39%	350	0,0129	32,25



Figuur 60: Vergelijking distributie koffiepartikels (a) conditie 12 uit het DOE, gevormd met 140,0 °C; 3,0 s; 4,0 N·mm<sup>-2</sup> en (b) staal 10 uit de validatierun, gevormd met 140,0 °C; 3,0 s; 4,0 N·mm<sup>-2</sup>

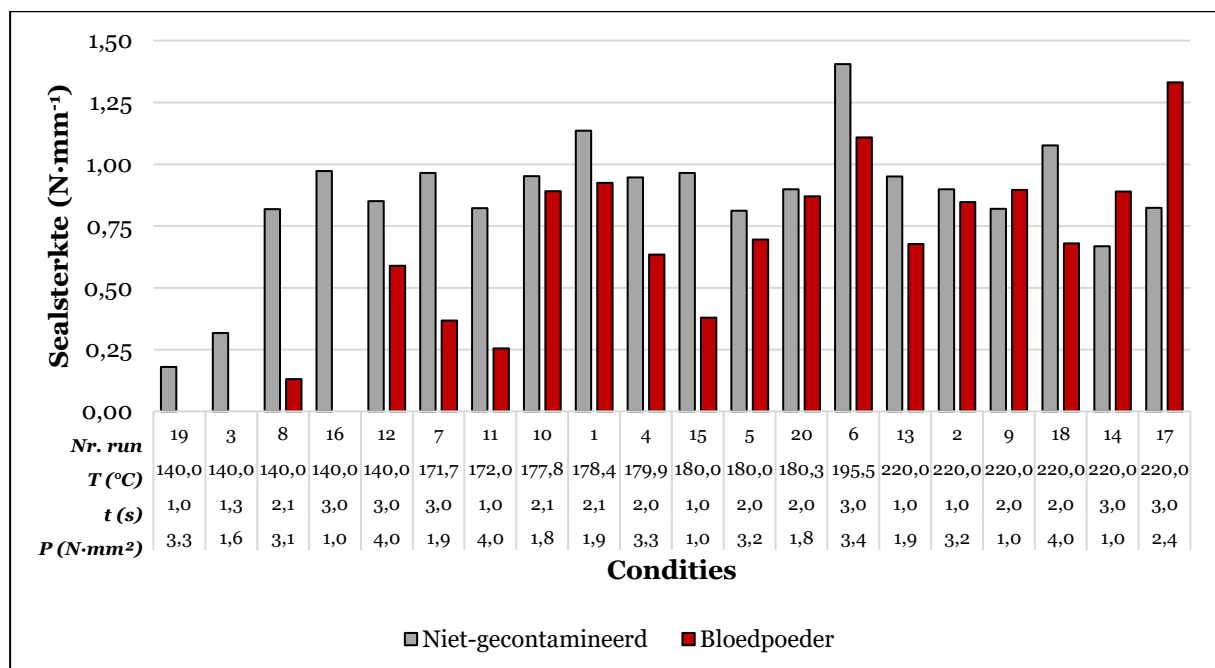
Er is nog een tweede reden waarom de validatieruns afwijken ten opzichte van de voorspelde waarde aan de hand van het gekozen regressiemodel, nl. de statistische aanpak op zich. In het DOE worden 20 stalen gemaakt, allemaal met verschillende condities. Elk experiment wordt slechts eenmaal uitgevoerd. Wanneer de resultaten in Figuur 59 worden bestudeerd, is conditie 12 de conditie met de hoogste sealsterkte en wordt dit seal gevormd bij 140,0 °C, 3,0 s en 4,0 N·mm<sup>-2</sup>. Niet toevallig zijn dit ook de optimale condities die gevonden worden aan de hand van het gekozen regressiemodel. Zoals in de vorige paragraaf uitgelegd is, is het door veranderingen aan te brengen in de distributie van de deeltjes mogelijk om een groot verschil te creëren op vlak van sealsterkte. Daarom is het goed mogelijk dat de hoge sealsterkte van conditie 12 te wijten is aan een bijzonder gunstige distributie van de deeltjes. Omdat het regressiemodel opgebouwd wordt aan de hand van de resultaten van deze 20 condities, is het mogelijk dat een toevallige gunstige situatie leidt tot een verkeerdelijk optimum. Een oplossing

hiervoor kan zijn om het aantal condities in het DOE op te drijven, om zo de buitengewoon gunstige resultaten beter te kunnen onderscheiden van de rest. Dit zou echter het doel van het opstellen van het DOE voorbijschieten, omdat dit juist is om het aantal metingen te verminderen en toch een goed beeld te krijgen van het gedrag over de hele onderzochte zone.

Het is wel mogelijk om met deze werkwijze de condities te bepalen waarmee quasi allemaal lekdichte seals verkregen worden met een sealsterkte die zich in het easy-peel-bereik bevindt, ondanks de extreme aard (grootte, geometrie) van de koffiedeeltjes. Dit is een goed resultaat: de sealsterkte ligt wel lager, maar is nog voldoende hoog om een goede seal te vormen en de seals die gemaakt worden zijn lekdicht.

### 4.4.3 Stalen vervuild met bloedpoeder

In Figuur 61 zijn de resultaten van de 20 runs, uitgevoerd op stalen vervuild met bloedpoeder voorgesteld. De sealsterkte bij stalen vervuild met bloedpoeder, ligt lager dan de sealsterkte van zuivere stalen. Hierbij zijn alle stalen lekdicht, uitgezonderd de condities waarbij geen seal wordt gevormd. De sealsterkte van stalen vervuild met bloedpoeder liggen bij de lage en gemiddelde condities lager dan de zuivere sealsterkte. Bij zware condities is de sealsterkte van stalen met bloedpoeder hoger dan die van de zuivere stalen. Een mogelijke verklaring hiervoor is dat het bloedpoeder, dat uit eiwitten bestaat, tijdens het verwarmen ook een transitie ondergaat. Tijdens de trekproeven voor sealsterkte van deze testreeks was te zien dat bij lage temperaturen de sealkorrels duidelijk onderscheiden kunnen worden in het seal. Bij hogere temperaturen lijkt het poeder als het ware gesmolten te zijn, het is veranderd in een meer homogene laag tussen de seal. De vergelijkbare sealsterktes van zuivere stalen en stalen met bloedpoeder bij hogere insteltemperaturen, zouden verklaarbaar kunnen zijn door het smelten van het polymeer en een eventuele interactie tussen het gesmolten bloedpoeder en de beweegbare polymeerketens. De lagere sterktes bij lagere temperaturen dan bij zuivere stalen ontstaan waarschijnlijk door de aanwezigheid van kleine partikels in de sealzone die ervoor zorgen dat de binding tussen de polymeerlagen gedeeltelijk verhinderd wordt.



Figuur 61: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met bloedpoeder (geen stalen lek)

Uit deze experimenten kan nu een model worden afgeleid, er wordt gekozen voor een model met 7 termen. In vergelijking 4-4 is de vergelijking opgenomen. Temperatuur en temperatuur vermenigvuldigd met druk zijn hierin de voornaamste parameters.

$$SS = 0,76 + 0,04 P + 0,19 t + 0,40 T - 0,07 P^2 + 0,19 PT + 0,13 Pt - 0,13 T^2 \quad (4-4)$$

Wanneer de sealsterkte gemaximaliseerd wordt met behulp van dit model, kunnen de optimale sealparameters afgeleid worden uit het model alsook een voorspelde waarde voor de maximale sealsterkte. Voor deze stalen die vervuild zijn met bloedpoeder liggen de optimale parameters bij 220,0 °C, 3,0 s en 2,8 N·mm<sup>2</sup>. Wanneer deze parameters ingesteld worden op het sealapparaat, is de voorspelde sealsterkte die bereikt kan worden 1,2 N·mm<sup>-1</sup>. Deze sealparameters zijn de meest extreme parameters voor temperatuur en tijd binnen de bepaalde grenzen. Dit betekent dat bij aanwezigheid van bloedpoeder, extreme sealparameters een versterkte seal geven ten opzichte van de zuivere seal. Bij meer gematigde parameters voor tijd en temperatuur levert het seal ook een goede sterkte, maar niet zo goed als bij de zuivere seals.

De optimale sealparameters worden nu gevalideerd aan de hand van 10 experimenten. Deze resultaten zijn opgesomd in Tabel 9. Dit resulteert in een gemiddelde sealsterkte van 1,3 N·mm<sup>-1</sup>. Het 95% betrouwbaarheidsinterval, berekend volgens de CIcon-methode, voor deze meetwaarden is [0,9; 1,7] N·mm<sup>-1</sup> [56]. De voorspelde waarde van 1,2 N·mm<sup>-1</sup> valt binnen dit betrouwbaarheidsinterval. In deze testreeks zijn alle stalen lekdicht.

Deze resultaten tonen aan dat het model de sealsterkte goed kan beschrijven voor de tussenliggende punten. Wel is het zo dat de resultaten voor de validatieruns een grote spreiding vertonen. Het betrouwbaarheidsinterval geeft een mogelijke fout aan van 0,4 N·mm<sup>-1</sup>. Dit kan komen door de variatie die ontstaan is door het aanbrengen van bloedpoedervervuiling. In Tabel 9 is een derde kolom toegevoegd die de massa bloedpoeder toont die aanwezig is in het seal en Tabel 10 geeft de foto's weer die gemaakt zijn van de 10 validatieruns. Er is geen verband zichtbaar tussen de sealsterkte van de stalen en de massa contaminatie die aanwezig is. De andere gegevens die bekomen kunnen worden door de software die verbonden is met de camera (percentage vervuilde oppervlakte etc.) is voor deze stalen niet beschikbaar, omdat het programma niet op punt staat om deze korrels goed van elkaar te kunnen scheiden. Dit heeft te maken met de kleur van de partikels, die minder contrasterend is dan bij koffie. De foto's van de stalen geven ook geen duidelijkheid over de distributie van de deeltjes in de sealzone. Het lijkt een vrij homogeen oppervlak te zijn, maar dit kan niet met zekerheid gesteld worden.

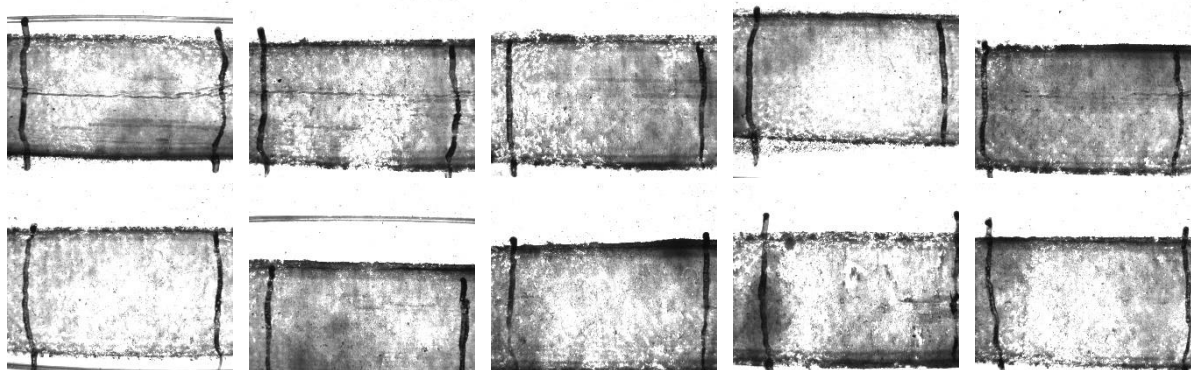
Een mogelijke verklaring voor de grote variatie van de resultaten is de extreme condities waarbij geseald wordt. De optimale sealparameters bestaan uit de hoogst mogelijke temperatuur en tijd binnen de gestelde grenzen. Op Figuur 56 (p. 68) is de sealcurve van het materiaal bij een sealtijd van 3,0 s weergegeven. Op deze figuur is te zien dat bij een insteltemperatuur van 220,0 °C, een interfacetemperatuur van ca. 155 °C heerst. Die temperatuur is hoger dan het smeltpunt van PETG, dat bij ca. 140 °C ligt. Vanaf die smeltemperatuur is een onvoorspelbaar gedrag zichtbaar in de sealcurve. Waarschijnlijk ligt dit onvoorspelbaar gedrag van de seallaag bij de extreme combinatie van temperatuur en tijd aan de basis van de grote spreiding van de resultaten.

Mits optimalisatie van de methode is het echter zeer goed mogelijk om condities te vinden waarmee in aanwezigheid van gelijkaardige eiwitrijke poeders te sealen wanneer ze verpakt worden met dit soort materialen.

Tabel 9: Resultaten voor validatie van de sealsterkte van stalen vervuild met bloedpoeder

Nummer	Sealsterkte (N·mm <sup>-1</sup> )	Massa bloedpoeder (g)
1	0,4	0,0084
2	1,6	0,0097
3	1,3	0,0074
4	1,8	0,0077
5	1,3	0,0093
6	1,4	0,0063
7	0,7	0,0141
8	1,4	0,0117
9	0,9	0,0098
10	2,1	0,0090

Tabel 10: Validatiestalen met bloedpoeder vervuild (eerste rij 1 t.e.m. 5, tweede rij 6 t.e.m. 10)



#### 4.4.4 Stalen vervuild met water

In Figuur 62 zijn de resultaten van de 20 runs, uitgevoerd op stalen vervuild met water voorgesteld. De sealsterkte bij stalen vervuild met water, ligt bij enkele condities iets lager dan bij de zuivere stalen, terwijl bij andere condities de vervuilde stalen sterker zijn. Er zijn geen grote verschillen zichtbaar tussen de zuivere stalen en de stalen vervuild met water, enkel conditie 18 lijkt buitengewoon sterk in vergelijking met het zuivere staal. Elk van de 20 stalen is lekdicht. Er kan uit deze testen afgeleid worden dat er geen grote verschillen waarneembaar zijn wanneer de resultaten van de zuivere seals vergeleken worden met deze van water. Water schijnt geen grote invloed te hebben op de sealsterkte van de seal.

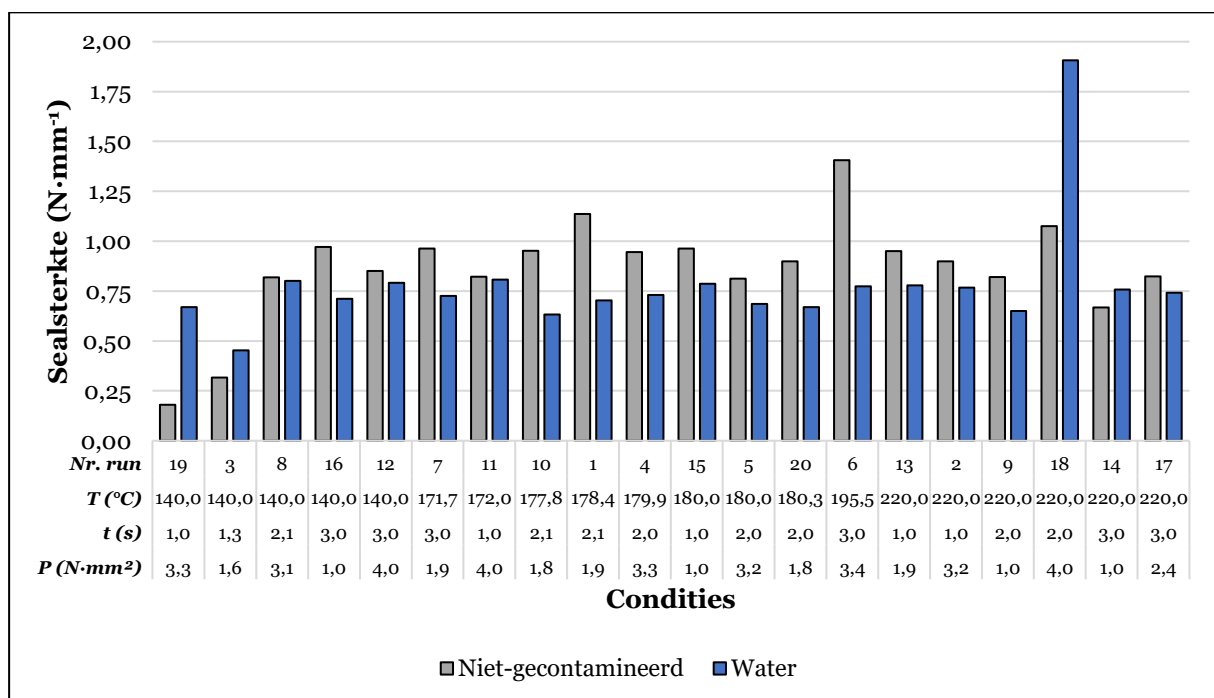
Uit deze experimenten kan nu een model worden afgeleid. In dit geval wordt run 18 buiten beschouwing gelaten omdat dit een uitschieter is. Er wordt hier gekozen voor een model met 9 termen. In vergelijking 4-5 is de vergelijking opgenomen. Tijd in het kwadraat en druk vermenigvuldigd met temperatuur zijn hierin de voornaamste parameters.



$$SS = 0,70 + 0,04 P + 0,01 t + 0,02 T - 0,02 Pt + 0,07 t^2 - 0,06 PT - 0,05 Tt - 0,05 T^2 \quad (4-5)$$

Wanneer de sealsterkte gemaximaliseerd wordt met behulp van dit model, kunnen de optimale sealparameters afgeleid worden uit het model alsook een voorspelde waarde voor de maximale sealsterkte. Voor deze stalen die vervuild zijn met water liggen de optimale parameters bij 140,0 °C, 3,0 s en 4,0 N·mm<sup>2</sup>. Wanneer deze parameters ingesteld worden op het sealapparaat, is de voorspelde sealsterkte die bereikt kan worden 0,84 N·mm<sup>-1</sup>. Dit zijn lage condities, maar op basis van Figuur 62 een logische keuze. Als run 18 buiten beschouwing wordt gelaten, zijn de sealsterktes bij lage temperaturen hoger dan de sealsterkte bij hoge temperaturen. Dit komt niet overeen met de bevindingen die resulteerden uit het onderzoek van Mihindukulasuriya en Lim. Zij concluderen dat een hoge temperatuur in combinatie met hoge tijd de beste seal levert. Zij stellen ook dat de sealdruk een belangrijk effect uitoefent op de sealsterkte, omdat bij hoge druk water wordt opgevangen in belletjes en dat daarom de sealsterkte afneemt [3]. Dit effect is niet waar te nemen in dit onderzoek. Dit is verklaarbaar door het andere materiaal dat gebruikt wordt in de literatuur (PET in dit onderzoek en PE in de literatuur) en ook het verschil in sealmethode (flowpack in de literatuur en tray- en topfilmcombinatie in dit onderzoek).

De optimale sealparameters worden nu gevalideerd aan de hand van 10 experimenten. Dit resulteert in een gemiddelde sealsterkte van 0,74 N·mm<sup>-1</sup>. Het 95% betrouwbaarheidsinterval waarmee rekening dient gehouden te worden is [0,70; 0,78] N·mm<sup>-1</sup>. De voorspelde waarde van 0,84 N·mm<sup>-1</sup> valt niet in dit interval, dus de voorspelling komt niet overeen met het gemiddelde van de validatieruns. Ook hier zijn alle stalen lekdicht.



Figuur 62: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met water (geen stalen lek)

Het gekozen model voorspelt de maximale sealsterkte niet correct. Het gemiddelde van de 10 validatieruns komt niet overeen met de voorspelde waarde. Dit kan twee mogelijke oorzaken hebben. Enerzijds wordt er hier slechts rekening gehouden met 19 experimenten in plaats van 20 experimenten. Conditie 18 is immers een uitschieter en wordt niet meegenomen voor de

bepaling van de mogelijke modellen. Eerder is al gesteld dat meer experimenten in het DOE een beter model als resultaat zou geven. Anderzijds is in Figuur 63 een overzicht gegeven van enkele parameters die van toepassing zijn op het gekozen model. De R<sup>2</sup>-waarde bedraagt 0,62, hetgeen een vrij lage waarde is. De aangepaste R<sup>2</sup>-waarde is zeer laag, ze bedraagt slechts 0,32. Echter, er zijn geen andere mogelijke modellen die een hogere R<sup>2</sup>-waarde hebben. Dit betekent dat het heel moeilijk is om de sealsterkte in functie van temperatuur, tijd, druk en de beschouwde interacties te beschrijven met de toegepaste methode. Hieruit volgt dat het model met de nodige voorzichtigheid moet geïnterpreteerd worden.

Summary of Fit	
RSquare	0,62382
RSquare Adj	0,322875
Root Mean Square Error	0,068413
Mean of Response	0,717789
Observations (or Sum Wgts)	19

*Figuur 63: Samenvatting van de gekozen fit voor stalen vervuild met water*

Opvallend is dat de resultaten van de validatieruns een spreiding vertonen die veel minder groot is dan bij de stalen vervuild met koffie en bloedpoeder. Sealen door waterige vervuilingen levert dus meer uniforme sealsterktes dan sealen door vaste vervuilingen. De spreiding is wel nog altijd groter dan de spreiding van de zuivere stalen, wat logisch is gezien daar helemaal geen variatie mogelijk is in de toestand van het sealoppervlak. Bij sealen met vloeibare vervuilingen zijn er nog altijd variaties in het aangebrachte volume mogelijk, maar zijn deze variaties veel minder dan bij de vaste vervuilingen.

Het model toont met een beperkt aantal testen aan dat de materiaalcombinatie geschikt is om waterige voedingsmiddelen te bepalen, omdat het weinig invloed heeft op de sealsterkte. Bij uitbreiding kan het materiaal ook toepassingen kennen waarbij condens in de sealzone kan voorkomen, zoals bij gekoelde producten.

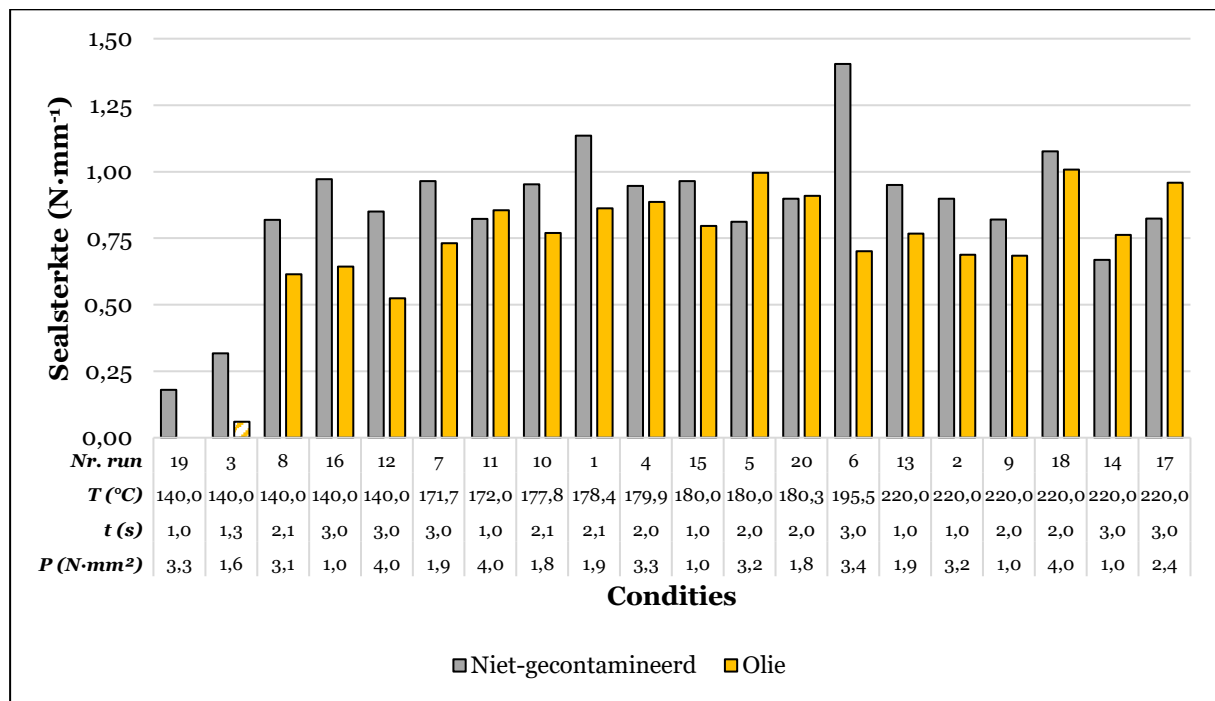
#### **4.4.5 Stalen vervuild met olie**

In Figuur 64 zijn de resultaten van de 20 runs, uitgevoerd op stalen vervuild met olie voorgesteld. Voor stalen die gemaakt zijn met eerder zwakke condities lijkt de sealsterkte met olie lager te liggen dan de zuivere sealsterkte. Bij de meest extreme condities op vlak van temperatuur en tijd ligt de sealsterkte in aanwezigheid van olie iets hoger dan de zuivere sealsterkte. Dit komt overeen met de bevindingen van Mihindukulasuriya en Lim [3]. Alle stalen zijn lekdicht, uitgezonderd de condities waarbij er geen seal gevormd wordt en conditie 3. Hierbij wordt wel een seal gevormd, maar de sealsterkte hiervan is zeer laag. Vermoedelijk ligt daar de oorzaak voor het niet lekdicht zijn.

Uit deze experimenten kan nu een model worden afgeleid. In dit geval wordt gekozen voor een model met 9 termen. In vergelijking 4-6 is de vergelijking opgenomen. Temperatuur vermenigvuldigd met tijd, tijd in het kwadraat en tijd in eerste orde zijn hierin de voornaamste parameters.

$$SS = 0,89 + 0,04 P + 0,10 t + 0,22 T - 0,10 t^2 - 0,11 Tt - 0,25 T^2 \quad (4-6)$$

Wanneer de sealsterkte gemaximaliseerd wordt met behulp van dit model, kunnen de optimale sealparameters afgeleid worden uit het model alsook een voorspelde waarde voor de maximale sealsterkte. Voor deze stalen die vervuild zijn met olie liggen de optimale parameters bij 196,1 °C, 2,3 s en 4,0 N·mm<sup>2</sup>. Wanneer deze parameters ingesteld worden op het sealapparaat, is de voorspelde sealsterkte die bereikt kan worden 0,99 N·mm<sup>-1</sup>.



Figuur 64: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met olie (gearceerd = lek)

De optimale sealparameters worden nu gevalideerd aan de hand van 10 experimenten. Dit resulteert in een gemiddelde sealsterkte van 0,8 N·mm<sup>-1</sup>. Het 95% betrouwbaarheidsinterval waarmee moet worden rekening gehouden is [0,65; 0,95] N·mm<sup>-1</sup>. De voorspelde waarde van 0,99 N·mm<sup>-1</sup> valt niet binnen dit interval. Het model kan de sealsterkte dus moeilijk voorspellen voor deze combinatie van temperatuur, tijd en druk. Ook hier zijn alle stalen leklicht.

De reden waarom het gekozen model minder geschikt lijkt te zijn voor het beschrijven van de sealsterkte is niet bekend. In Figuur 65 zijn enkele parameters over het gekozen model opgesomd. De R<sup>2</sup>-waarde is 77% en de aangepaste R<sup>2</sup>-waarde is 66%. Dit zijn de hoogste waarden voor R<sup>2</sup> en de aangepaste R<sup>2</sup>, uitgezonderd het model van bloedpoeder. Dit kan dus geen verklaring zijn voor de slechte voorspelling van het model. Ook de interfacetemperatuur bereikt hierbij niet het smeltpunt van de seallaag. Dit is af te leiden uit de sealcurve in Figuur 56. Onvoorspelbaar gedrag van de seallaag is hier dus niet aanwezig en kan dus ook geen verklaring bieden voor de slechte voorspelling van het model.

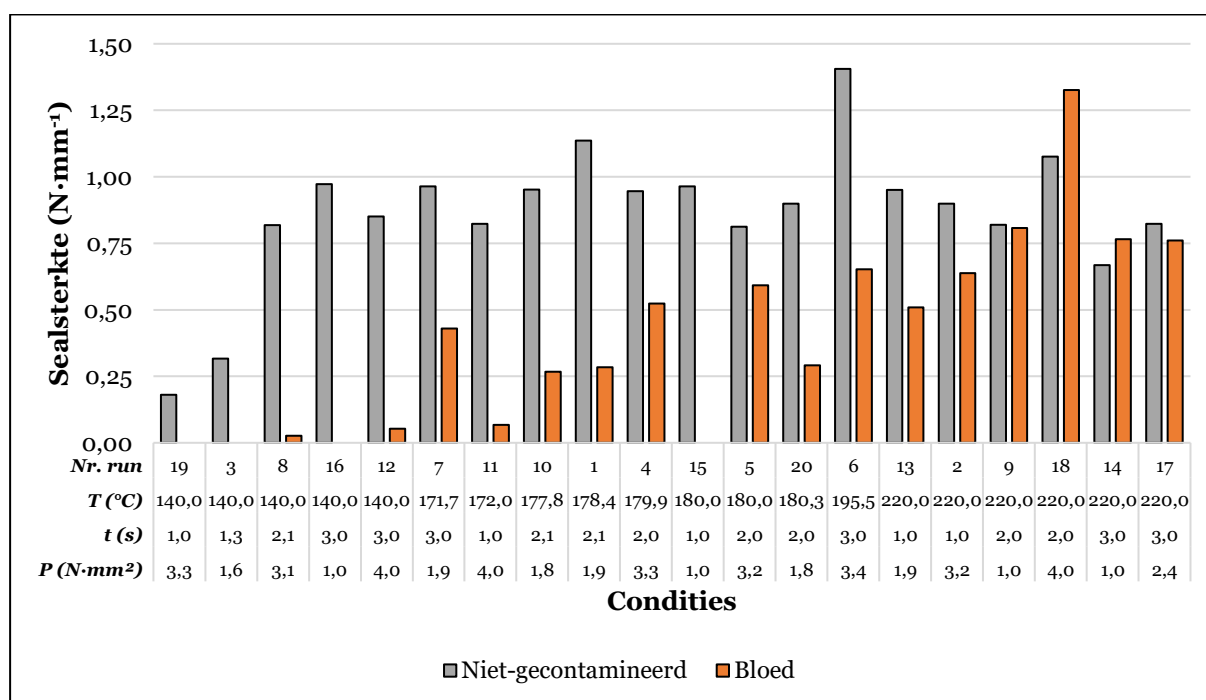
De werkwijze toont wel aan dat dat deze verpakkingsmaterialen geschikt zijn om vette voedingsmiddelen te verpakken. De aanwezigheid van olie heeft immers geen effect op de sealsterkte die bereikt wordt. Deze conclusie kan afgeleid worden door een beperkt aantal testen uit te voeren.

Summary of Fit	
RSquare	0,765479
RSquare Adj	0,657239
Root Mean Square Error	0,155446
Mean of Response	0,7108
Observations (or Sum Wgts)	20

Figuur 65: Samenvatting van de gekozen fit voor stalen vervuild met olie

#### 4.4.6 Stalen vervuild met bloed

In Figuur 66 zijn de resultaten van de 20 runs, uitgevoerd op stalen vervuild met bloed voorgesteld. De sealsterkte bij stalen vervuild met bloed, ligt over het algemeen lager dan bij de zuivere stalen, enkel bij de vier meest extreme condities zijn de sealsterktes van de vervuilde stalen vergelijkbaar met die van de zuivere stalen. Bloed heeft dus extreme condities nodig om een goed seal te vormen. Alle stalen, behalve deze waarbij geen seal gevormd wordt, zijn lekdicht. In deze resultaten zijn gelijkaardige trends waar te nemen als bij de resultaten voor bloedpoeder. Dit is logisch, gezien het bloed aangemaakt werd door bloedpoeder te vermengen met water.



Figuur 66: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor stalen vervuild met bloed (geen stalen lek)

Uit deze experimenten kan nu een model worden afgeleid. In dit geval wordt gekozen voor een model met 8 termen. In vergelijking 4-7 is het voorschrift van het model opgenomen. Temperatuur en tijd in het kwadraat zijn hierin de voornaamste parameters.

$$SS = 0,42 + 0,13 P + 0,13 t + 0,41 T - 0,18 t^2 + 0,11 PT + 0,05 Tt - 0,13 T^2 \quad (4-7)$$

Wanneer de sealsterkte gemaximaliseerd wordt met behulp van dit model, kunnen de optimale sealparameters afgeleid worden uit het model, alsook een voorspelde waarde voor de maximale sealsterkte. Voor deze stalen die vervuild zijn met bloed liggen de optimale parameters bij

220,0 °C, 3,0 s en 4,0 N·mm<sup>2</sup>. Wanneer deze parameters ingesteld worden op het sealapparaat, is de voorspelde sealsterkte die bereikt kan worden 1,2 N·mm<sup>-1</sup>.

De optimale sealparameters worden nu gevalideerd aan de hand van 10 experimenten. Dit resulteert in een gemiddelde sealsterkte van 0,69 N·mm<sup>-1</sup>. Het 95% betrouwbaarheidsinterval dat van toepassing is op deze resultaten is [0,62; 0,75] N·mm<sup>-1</sup>. De voorspelde waarde van 1,24 N·mm<sup>-1</sup> ligt ver buiten dit interval. Alle stalen zijn lek dicht.

De voorspelling overschat wederom de situatie. Een verklaring hiervoor is de hoge sealsterkte van conditie 18. Deze hoge sealsterkte is aanzienlijk hoger dan vergelijkbare condities 9, 14 en 17. Door deze hoge waarde overschat het model de eigenlijke situatie, omdat het resultaat van conditie 18 waarschijnlijk een toevalstreffer was. Wanneer de sealsterkte van conditie 18 meerdere malen gemeten zou worden, zou het gemiddelde waarschijnlijk lager zijn dan de waarde die nu gemeten is, terwijl de spreiding waarschijnlijk hoger is omdat het over een hoge temperatuur gaat met als gevolg onvoorspelbaar gedrag.

Een tweede mogelijke verklaring is dat het model een overfit is voor de 20 experimenten. In Figuur 67 worden de R<sup>2</sup>-waarde en de aangepaste R<sup>2</sup>-waarde weergegeven. Met een R<sup>2</sup> van 93%, is het gekozen model een zeer goede beschrijving van de 20 experimenten, inclusief de zeer hoge sealsterkte van conditie 18. Hierdoor worden de tussenliggende punten misschien minder goed beschreven, omdat de 20 uitgevoerde experimenten als juist worden beschouwd. Er wordt dus minder onzekerheid in het model mee opgenomen.

Uit deze analyse blijkt wel dat dit verpakkingsmateriaal geschikt is om voedingsmiddelen te verpakken die waterige eiwitoplossingen bevatten (bv. rauw vlees). Dit werd aangetoond door slechts 20 testen uit te voeren.

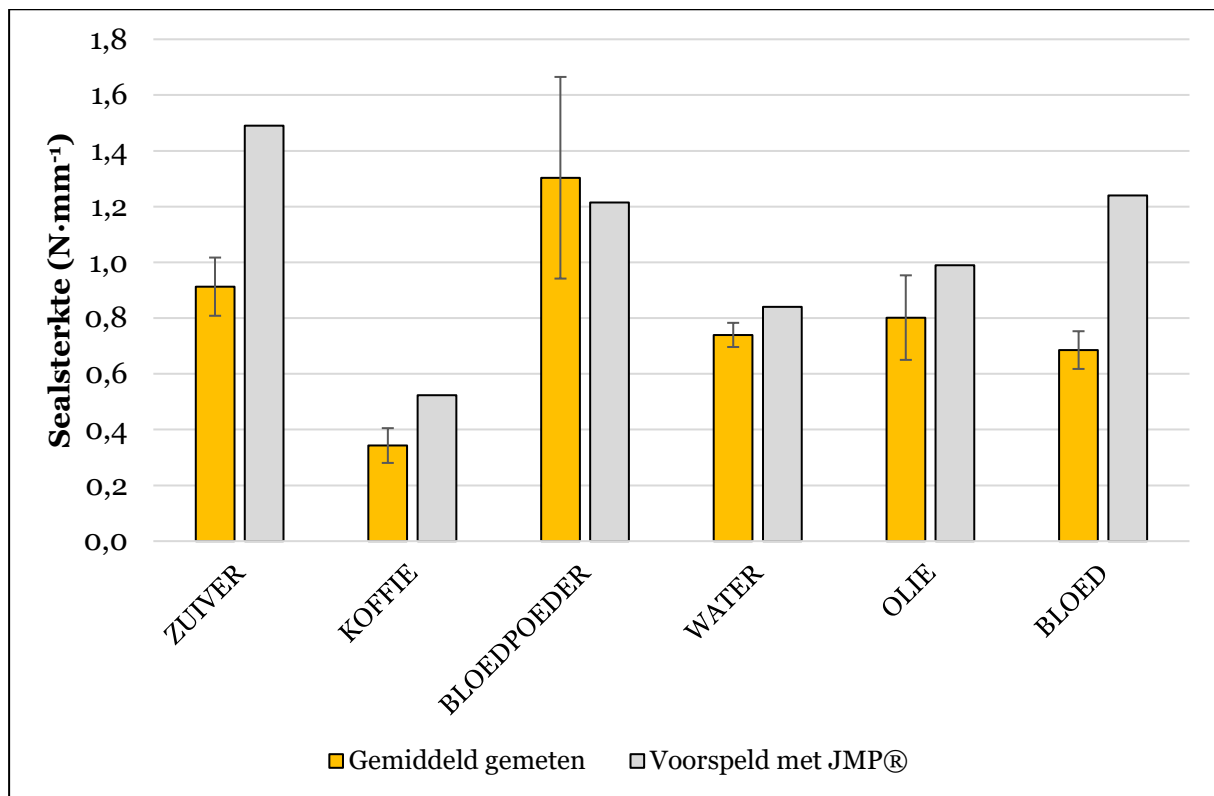
Summary of Fit	
RSquare	0,932439
RSquare Adj	0,893028
Root Mean Square Error	0,11928
Mean of Response	0,399667
Observations (or Sum Wgts)	20

*Figuur 67: Samenvatting van de gekozen fit voor stalen vervuild met bloed*

#### **4.4.7 Evaluatie van de gebruikte methode**

In Figuur 68 worden de resultaten voor sealsterkte van de niet gethermovormde materialen samenvattend weergegeven in een grafiek en in Tabel 11 staan de optimale sealparameters opgesomd samen met de voorspelde sealsterkte. Hierin is duidelijk te zien dat het model in de meeste gevallen de werkelijkheid overschat. Dit komt doordat de mogelijke modellen zich baseren op de 20 runs en hun optimale condities zich dikwijls baseren op condities die toevallig in bijzonder gunstige omstandigheden kunnen gevormd worden (bijzonder uniforme korrelverdeling, kleiner volume vloeibare vervuiling, etc.). Doordat zulke toevallige uitschieters (hier niet in de statistische betekenis) dikwijls aanzienlijk hoger zijn dan de andere testresultaten, wordt heel het model als het ware verhoogt en zal de werkelijke situatie overschat worden. Mogelijk oplossingen hiervoor zijn het verhogen van het aantal experimenten in het DOE of het aantal keer dat één experiment in het DOE wordt uitgevoerd.

Beide oplossingen schieten echter het doel van het DOE voorbij, nl. uit een beperkt aantal experimenten toch zoveel mogelijk informatie halen.



Figuur 68: Samenvatting resultaten optimale sealsterkte voor alle vervuilingen (gemiddeld gemeten waarde met 95% betrouwbaarheidsinterval voor  $n = 10$  en door JMP® voorspelde waarde)

Tabel 11: Overzicht van optimale sealparameters en bijhorende maximum sealsterkte, berekend met JMP®

	Temperatuur (°C)	Tijd (s)	Druk (N·mm <sup>-2</sup> )	Max. sealsterkte (N·mm <sup>-1</sup> )
<b>Zuiver</b>	191,6	3,0	4,0	1,49
<b>Koffie</b>	140,0	3,0	4,0	0,52
<b>Bloedpoeder</b>	220,0	3,0	2,8	1,21
<b>Water</b>	140,0	3,0	4,0	0,84
<b>Olie</b>	196,1	2,3	4,0	0,99
<b>Bloed</b>	220,0	3,0	4,0	1,24

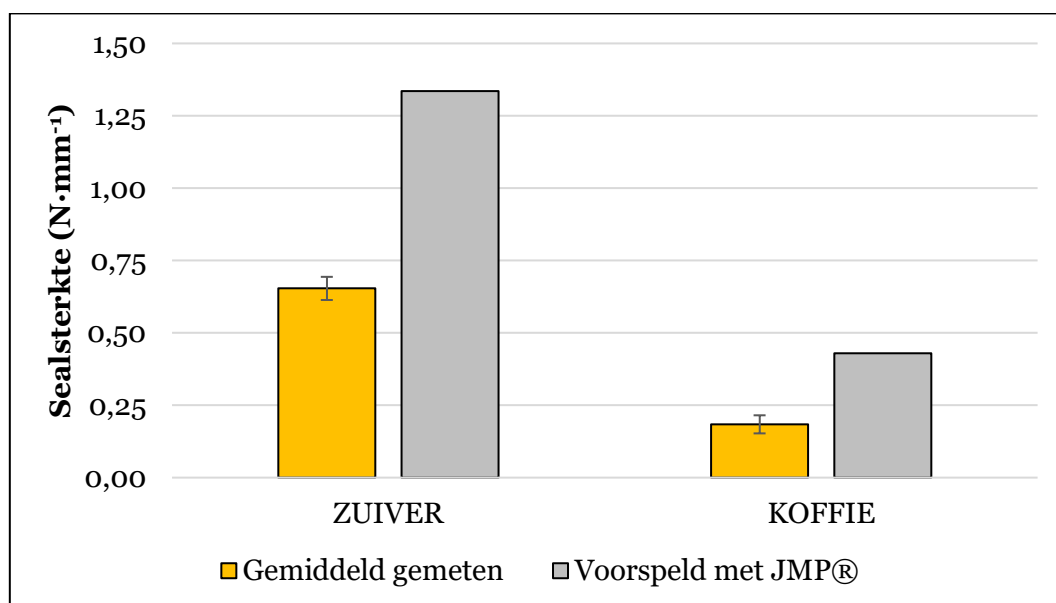
#### 4.5 Gecombineerde optimalisatie voor zuivere en met koffie vervuilde stalen

Om de gecombineerde optimale parameters te bepalen, maakt het programma gebruik van de modellen die gekozen zijn voor de zuivere stalen (vergelijking 4-2) en voor de stalen vervuild met koffie (vergelijking 4-3). Voor de combinatie van zuivere stalen en met koffie vervuilde stalen zijn de optimale parameters een temperatuur van 155,7 °C, een tijd van 3,0 s en een druk van 4,0 N·mm<sup>-2</sup>. De bijhorende voorspelde sealsterktes zijn 1,34 N·mm<sup>-1</sup> voor de zuivere stalen

en  $0,43 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  voor de stalen vervuild met koffie. Deze waarden voor de voorspelde sealsterkte zijn lager dan deze van de enkelvoudige optima voor zuivere stalen en vervuilde stalen met koffie die in de vorige paragrafen beschreven zijn.

Deze voorspelling wordt ook gecontroleerd door het uitvoeren van een validatie. Er worden 10 zuivere stalen en 10 stalen met koffie geseald met de bovenvermelde parameters. Voor de zuivere stalen is de gemiddelde sealsterkte  $0,65 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  en voor de stalen met koffie  $0,18 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ . De bijhorende 95% betrouwbaarheidsintervallen zijn respectievelijk  $[0,61; 0,69] \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$  en  $[0,15; 0,22] \text{ N}\cdot\text{mm}^{-1}$ . Voor zowel de zuivere stalen als voor de stalen vervuild met koffie komt de voorspelde waarde niet overeen met het betrouwbaarheidsinterval, wat geïllustreerd wordt in Figuur 69. De redenen waarom dit zo is, zijn in de vorige paragraaf al aangehaald. Bij de zuivere seals zijn alle stalen lekdicht. Voor de optimalisatie bij de seals vervuild met koffie, zijn zeven van de tien stalen niet lekdicht. Dit optimum is dus niet geschikt voor lekdichte seals te produceren in aanwezigheid van koffie.

Deze methode opent perspectieven om andere vervuilingen te karakteriseren, terwijl er tegelijk rekening gehouden met de mogelijkheid dat er geen vervuiling aanwezig is in de sealzone. De resultaten van lekdichtheid zijn niet noodzakelijk hetzelfde voor andere vervuilingen en behoef dus verder onderzoek. Ook kan er in plaats van het model te optimaliseren naar de maximale sealsterkte geoptimaliseerd worden naar een bepaalde targetwaarde voor de sealsterkte. Daarmee zou het wel mogelijk zijn om hier lekdichte seals met koffie te verkrijgen, nl. als de waarde voor sealsterkte die in het enkelvoudige optimum bereikt is als doel gesteld wordt.

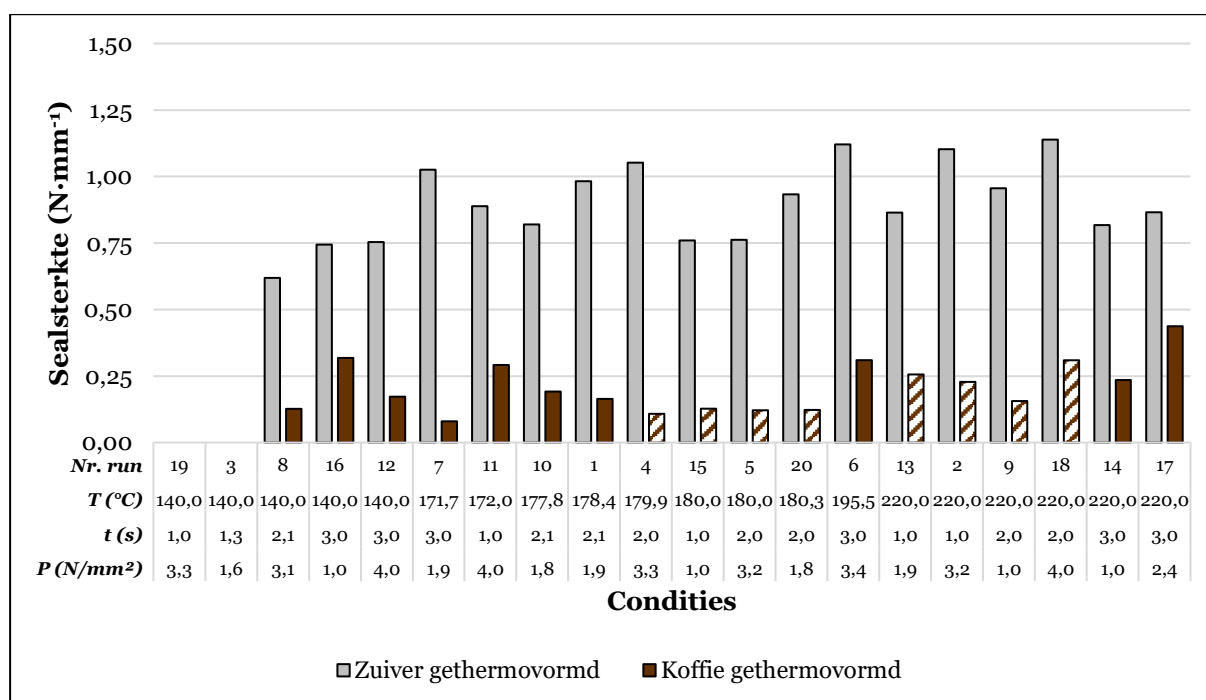


*Figuur 69: Vergelijking validatie met voorspelde waarden van sealsterkte voor gecombineerd optimum zuiver en vervuild met koffie*

## 4.6 Evalueren en optimaliseren van sealperformantie gethermovormde materialen

### 4.6.1 Zuivere stalen en stalen vervuilde stalen met koffie

In Figuur 70 zijn de resultaten van de 20 runs, uitgevoerd op zuivere gethermovormde stalen en gethermovormde stalen vervuild met koffie voorgesteld. De sealsterkte bij stalen vervuild met koffie, ligt lager dan de zuivere sealsterkte. De zuivere stalen zijn allemaal lekdicht. Bij de vervuilde stalen zijn er tien seals lekdicht, acht seals zijn lek en twee seals kunnen niet gevormd worden.



Figuur 70: Resultaten voor sealsterkte van 20 runs voor zuivere gethermovormde stalen en gethermovormde stalen vervuild met koffie (gearceerd = lek)

Uit deze resultaten kunnen opnieuw modellen afgeleid worden die de sealsterkte beschrijven in functie van temperatuur, tijd, druk en hun afgeleide parameters. Voor de zuivere gethermovormde stalen wordt gekozen voor een model met 6 termen, zoals gegeven is in vergelijking 4-8. Hierin zijn temperatuur en temperatuur in tweede orde de belangrijkste parameters.

$$SS = 0,94 + 0,08 P + 0,15 t + 0,29 T - 0,26 T^2 - 0,22 Tt \quad (4-8)$$

Wanneer de sealsterkte gemaximaliseerd wordt met behulp van dit model, kunnen de optimale sealparameters afgeleid worden uit het model alsook een voorspelde waarde voor de maximale sealsterkte. Voor de zuivere gethermovormde stalen liggen de optimale parameters bij 181,8 °C, 3,0 s en 4,0 N·mm<sup>2</sup>. Wanneer deze parameters ingesteld worden op het sealapparaat, is de voorspelde sealsterkte 1,2 N·mm<sup>-1</sup>.



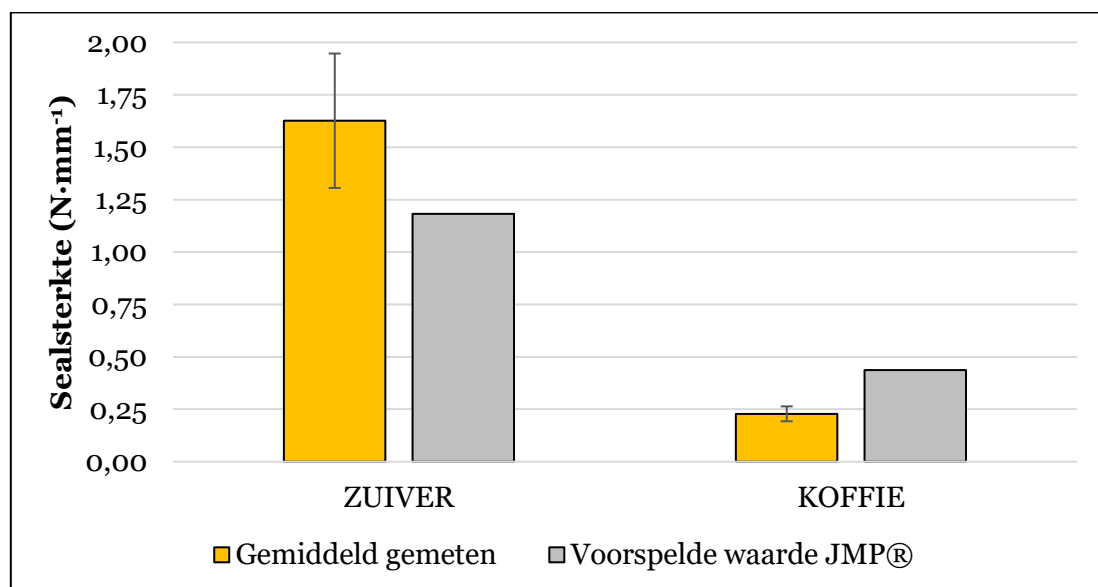
Voor de gethermovormde stalen vervuild met koffie wordt gekozen voor een model met 6 termen, zoals gegeven is in vergelijking 4-9. Hierin zijn temperatuur en tijd in tweede orde de belangrijkste parameters.

$$SS = 0,15 + 0,03 P + 0,05 t + 0,08 T - 0,07 t^2 - 0,05 PT \quad (4-9)$$

Wanneer de sealsterkte gemaximaliseerd wordt met behulp van dit model, kunnen de optimale sealparameters afgeleid worden uit het model alsook een voorspelde waarde voor de maximale sealsterkte. Voor de vervuilde gethermovormde stalen liggen de optimale parameters bij 220,0 °C, 3,0 s en 4,0 N·mm<sup>2</sup>. Wanneer deze parameters ingesteld worden op het sealapparaat, is de voorspelde sealsterkte 0,44 N·mm<sup>-1</sup>.

De optimale sealparameters worden nu gevalideerd aan de hand van 10 experimenten voor zuivere stalen en 10 experimenten voor vervuilde stalen met koffie. Voor de zuivere stalen resulteert dit in een gemiddelde sealsterkte van 1,6 N·mm<sup>-1</sup>. Het 95% betrouwbaarheidsinterval bevindt zich bij [1,3; 2,0] N·mm<sup>-1</sup>. Voor koffie resulteert dit in een gemiddelde sealsterkte van 0,23 N·mm<sup>-1</sup>. Het 95% betrouwbaarheidsinterval is hier [0,19; 0,26] N·mm<sup>-1</sup>. Deze resultaten stroken met de eerdere bevindingen bij de niet gethermovormde stalen. Desondanks zijn alle stalen in deze testreeks lek dicht, zowel de zuivere als de vervuilde stalen.

In Figuur 71 zijn de gemiddeld gemeten waarden van de 10 validatieruns zichtbaar met het bijhorende 95% betrouwbaarheidsinterval (bepaald met de CIcon-aanpak). Hierbij onderschat het model de sealsterkte van de zuivere stalen en overschat het model de sealsterkte die koffie kan bereiken bij instellen van de optimale sealparameters.



*Figuur 71: Samenvatting resultaten sealsterkte voor gethermovormde materialen (gemiddeld gemeten waarde met bijhorend 95% betrouwbaarheidsinterval en door JMP® voorspelde waarden)*

In Figuur 72 zijn enkele parameters weergegeven die het gekozen model voor de zuivere stalen karakteriseren. Het model van de zuivere stalen heeft zeer hoge waarden voor R<sup>2</sup> en de aangepaste R<sup>2</sup>, nl. 91% en 88%. Dit betekent dat het model de 20 experimenten zeer goed beschrijft en mogelijk overfit is.

Summary of Fit	
RSquare	0,909976
RSquare Adj	0,877825
Root Mean Square Error	0,108631
Mean of Response	0,810367
Observations (or Sum Wgts)	20

*Figuur 72: Samenvatting van de gekozen fit voor zuivere gethermovormde stalen*

In Figuur 73 is de samenvatting van het gekozen model voor stalen vervuild met koffie te zien. Hier zijn de  $R^2$ -waarde en de aangepaste  $R^2$ -waarde veel lager dan voor de zuivere stalen. Dit veroorzaakt een situatie waarbij de 20 experimenten niet heel goed beschreven kunnen worden en daardoor de werkelijke situatie afwijkt van de voorspelde sealsterkte. Het model overschat de situatie, omdat het sterk beïnvloed wordt door bijzonder goede resultaten, die door een toevallig gunstige situatie ontstaan zijn (bv. bijzonder goede distributie van de partikels in de sealzone).

Summary of Fit	
RSquare	0,603166
RSquare Adj	0,461439
Root Mean Square Error	0,081584
Mean of Response	0,1877
Observations (or Sum Wgts)	20

*Figuur 73: Samenvatting van de gekozen fit voor gethermovormde stalen vervuild met koffie*

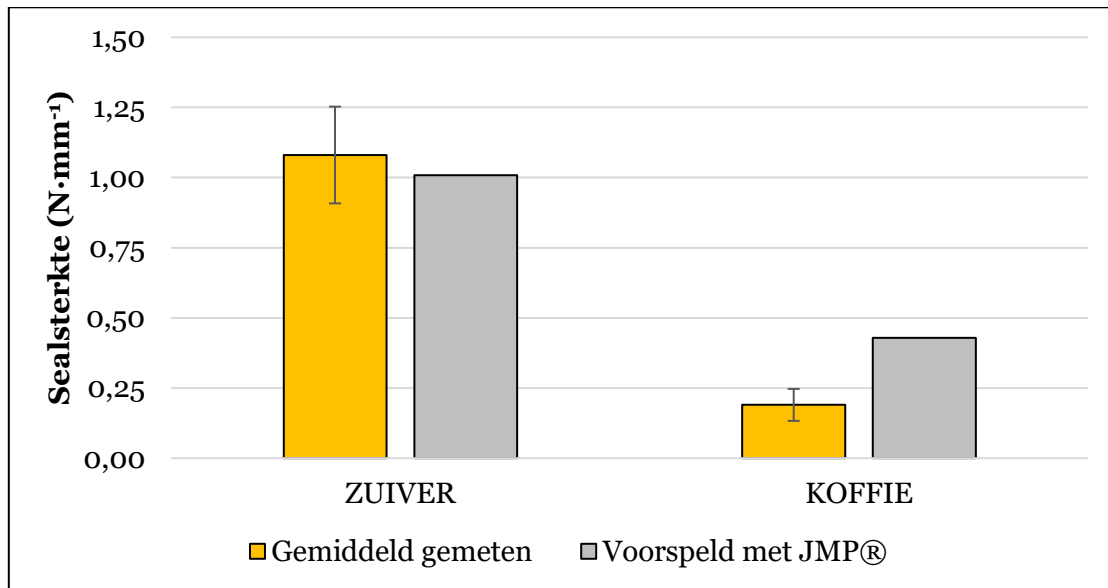
Deze werkwijze laat ook voor het gethermovormde materiaal toe om met een zeer beperkt aantal testen toch het effect van temperatuur, tijd en druk op de sealsterkte te beschrijven over het gehele bereik. Er kan zo een inschatting gemaakt worden van het gedrag van het materiaal in aan- en afwezigheid van vervuilingen en zo kunnen de sealparameters bepaald worden waarmee het beste seal verkregen kan worden.

#### **4.6.2 Gecombineerde optimalisatie voor zuivere en met koffie vervuilde stalen**

Voor de gethermovormde stalen kan er ook een gecombineerd optimum bepaald worden dat zowel rekening houdt met de mogelijkheid dat de sealzone zuiver is als met de mogelijkheid dat de sealzone vervuild is met koffie. Het programma maakt hier gebruik van vergelijkingen 4-8 en 4-9 en zoekt een compromis tussen de twee. De gevonden optimale parameters zijn een temperatuur van 217,8 °C, een tijd van 3,0 s en een druk van 4,0 N·mm<sup>-2</sup>. De bijhorende maximaal bereikbare sealsterktes zijn respectievelijk 1,01 N·mm<sup>-1</sup> en 0,43 Nmm<sup>-1</sup>. Opnieuw zijn de gecombineerde maximale sealsterktes lager dan deze die berekend zijn voor de enkelvoudige optima. Alle stalen zijn lekdicht.

Deze voorspelling wordt ook gecontroleerd door het uitvoeren van een validatie. Er worden 10 zuivere stalen en 10 stalen met koffie geseald met de bovenvermelde parameters. Voor de zuivere stalen is de gemiddelde sealsterkte 1,1 N·mm<sup>-1</sup> en voor de stalen met koffie is dit 0,19 N·mm<sup>-1</sup>. De bijhorende 95% betrouwbaarheidsintervallen zijn [0,91; 1,25] N·mm<sup>-1</sup> en [0,13; 0,25] N·mm<sup>-1</sup>. Het resultaat voor de zuivere stalen komt overeen met de voorspelde

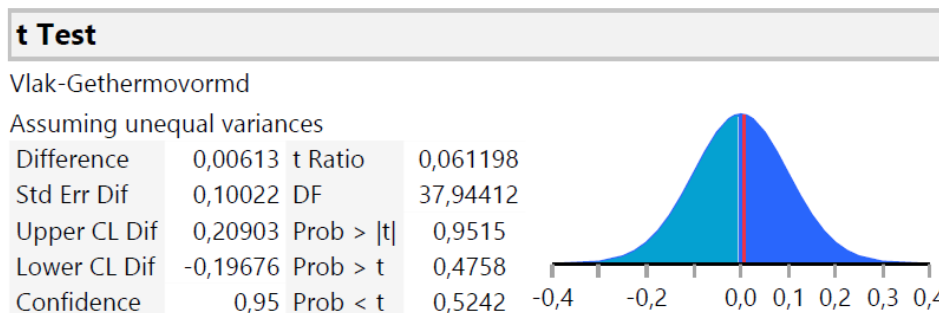
waarde, terwijl het resultaat voor de stalen met koffie niet overeenkomt met de voorspelde waarde. Dit wordt weergegeven in Figuur 74. De oorzaken hiervan zijn in de vorige paragraaf besproken.



Figuur 74: Vergelijking validatie met gemiddeld gemeten waarden ( $n = 10$ ) en de door JMP® voorspelde waarden van sealsterkte voor gecombineerd optimum zuivere gethermovormde stalen en gethermovormde stalen vervuild met koffie

#### 4.6.3 Vergelijking tussen resultaten vlak materiaal en gethermovormd materiaal

Om te bepalen of er significante verschillen zijn tussen de resultaten van het vlakke materiaal en de resultaten voor het gethermovormd materiaal, wordt een t-test uitgevoerd. Dit gebeurt ook met behulp van JMP®. In Figuur 75 zijn de resultaten van deze test weergegeven. De nulhypothese is hierbij dat de gemiddelden van de groepen (vlak en gethermovormd) gelijk aan elkaar zijn. De alternatieve hypothese is dat ze niet gelijk zijn aan elkaar. De nulhypothese moet verworpen worden als de kans dat de gemiddelden gelijk zijn aan elkaar kleiner is dan het significantieniveau  $\alpha$  van 5%. In de tabel is deze kans aangegeven als “Prob > |t|” en is de waarde ervan 95,15%. De nulhypothese mag dus met 95% betrouwbaarheid behouden worden, er is geen significant verschil tussen de twee groepen, nl. vlak materiaal en gethermovormd materiaal.



Figuur 75: Resultaten t-test voor het bepalen van een eventueel significant verschil tussen vlak materiaal en gethermovormd materiaal ( $\alpha = 0,05$ )

Dit betekent dat, ondanks de warmtebehandeling van het materiaal, er geen significant verschil is op vlak van sealsterkte. Indien er testen moeten gebeuren op vlak van sealsterkte maakt het dus niet uit of die gebeuren op vlak materiaal of op gethermovormd materiaal. Dit kan economisch interessanter zijn voor bedrijven omdat zij niet eerst hun materiaal moeten laten thermovormen alvorens de testen uit te voeren en ook kan dit een tijdsbesparing opleveren bij het uitvoeren van testen.



## 5 Besluit

Het onderzoek in deze masterthesis vormt een deelonderzoek van het uit te voeren onderzoek binnen het tweejarige CORNET-project EVOCOSEAL. Aan de hand van de drie vooropgestelde doelstellingen (p. 20), worden de belangrijkste resultaten van dit masterproefonderzoek kort voorgesteld in dit besluit.

De eerste doelstelling richt zich op het bepalen van de karakteristieke eigenschappen van de materialen. De resultaten van de mechanische karakterisatietesten zijn vergelijkbaar met de beschikbare specificaties van de te onderzoeken materialen. De chemische karakterisatietesten (DSC, DMA en ATR-FTIR) bevestigen eveneens de gespecificeerde materiaalsamenstelling. Om meer informatie te verkrijgen over de additieven die aanwezig zijn in het materiaal en over de verhoudingen van de monomeren in de PETG-seallaag, is verder onderzoek nodig. Hiervoor zouden de materialen idealiter als aparte lagen worden geanalyseerd. Dit vereist een werkwijze waarmee de individuele lagen van de meerlaagse film kunnen gescheiden worden. Daarnaast zou chemische hydrolyse als belangrijke analysetest een oplossing kunnen bieden om de verhoudingen van de monomeren in PETG te kwantificeren.

De tweede fase beoogt een evaluatie van de sealperformantie van de materialen in aanwezigheid van vervuilingen. De vervuilingen die onderzocht zijn, hebben elk een eigen effect op de sealsterkte en de lekdichtheid. Vaste koffiepartikels veroorzaken een verlaagde maximale sealsterkte ten opzichte van de zuivere sealsterkte. De partikels hebben een grote diameter vergeleken met de dikte van de topfilm en ze hebben scherpe randen, hetgeen resulteert in het doorbreken van de topfilm bij sealen met als gevolg de minder goede sealperformantie. De lekdichtheid van de seals is ook minder goed vergeleken met de zuivere stalen en met andere vervuilingen.

Bij het bloedpoeder moeten extremere parameterinstellingen toegepast worden om een voldoende hoge sealsterkte te bekomen. Bloedpoeder heeft geen nadelig effect op de sealsterkte zoals andere vervuilingen, de gemiddelde maximale sealsterkte van de validatieruns is vergelijkbaar met die van de zuivere stalen. Dit zou verklaarbaar kunnen zijn door de polaire aard van de eiwitten in het bloedpoeder die kunnen reageren met de polaire polymeerketens van het materiaal tijdens het smelten. Verder onderzoek moet dit uitwijzen.

De vloeibare vervuilingen (olie, water en bloed) leveren een vergelijkbare maximale sealsterkte op als de zuivere stalen, terwijl de condities waarmee optimaal geseald kan worden, sterk variëren. Om een goede seal te bekomen in aanwezigheid van water, moet er geseald worden bij lage temperatuur in combinatie met hoge tijd en druk, terwijl bij olie een gemiddelde temperatuur best gecombineerd wordt met een matige sealtijd en hoge druk. Bij aanwezigheid van bloed moeten er zowel voor temperatuur, tijd als druk extreme condities worden toegepast.

In dit onderzoek gedeelte wordt ook de statistische methode geëvalueerd om de sealsterkte te maximaliseren door een beperkt aantal testen uit te voeren. Deze methode is een waardevolle tool voor bedrijven om hun sealproces te optimaliseren. Daarnaast is de methode die tot nu toe ontwikkeld is voor het aanbrengen van vervuilingen op een gestandaardiseerde manier praktisch goed haalbaar. Bij de vaste vervuilingen is het effect van de deeltjesdistributie echter een bepalende factor voor de sealsterkte. Er moet onderzocht worden of een kwantitatieve factor voor de deeltjesdistributie kan opgenomen worden in de optimalisatiemethode.

Daarnaast kan door het incorporeren van de reproduceerbaarheid in het DOE het model versterkt worden. Ook dit voorstel tot optimalisatie moet verder onderzocht worden.

In de derde fase is het effect van thermovormen op de sealperformantie onderzocht. Hieruit blijkt dat het thermovormen van de APET-tray geen effect heeft op de sealsterkte die bereikt wordt met het gethermovormde materiaal. Hierdoor kunnen de testen kunnen makkelijk uitgevoerd worden op kleine teststalen van elk originemateriaal. Het niet thermovormen van het materiaal bespaart dan ook geld en tijd.

## Bibliografie

- [1] P. Mesnil, R. W. Halle, J. Arnauts en N. Rohse, „Seal Trough Contamination Performance of Metallocene Plastomers,” in *TAPPI Polymers, Laminations and Coatings Conference*, Chicago (Illinois, USA), 2000.
- [2] M. Dudbridge en R. Turner, „Retail Innovations Programme Final Report: Seal integrity and the impact on food waste,” WRAP, University of Lincoln, 2009.
- [3] S. Mihindikulasuriya en L.-T. Lim, „Effects of Liquid Contaminants on Heat Seal Strength of low-density polyethylene Film,” *Packaging Technology and Science*, vol. 25, pp. 271 - 284, 2012.
- [4] F. Delle Cese, K. Saha, S. Roy en J. Singh, „Effect of Liquid Contamination on Hermeticity and Seal Strength of Flexible Pouches with LLDPE,” *Journal of Applied Packaging Research*, vol. 9, nr. 1, Artikel 5, 2017.
- [5] K. Hishinuma, *Heat Sealing Technology and Engineering for Packaging: Principles and Applications*, DEStech Publications, Inc., 2009.
- [6] B. Morris, „Heat Seal,” in *The Science and Technology of Flexible Packaging*, William Andrew, 2016, pp. 181-258.
- [7] Multivac, „Thermoforming Packaging Machines,” [Online]. Available: <https://nl.multivac.com/nl/oplossingen/producten/categories/product/dieptrekverpakkingismachines/hoog-presterende-dieptrekverpakkingismachines/r-685/>. [Geopend 20 10 2017].
- [8] G. L. Robertson, „Processing and Converting of Thermoplastic Polymers,” in *Food Packaging - Principles and Practices, Third Edition*, CRC Press, 2013, pp. 131-166.
- [9] S. Engelmann, „PET in Thermoforming Applications,” in *Advanced Thermoforming : Methods, Machines and Materials, Applications and Automation*, Wiley, 2012, pp. 211-226.
- [10] S. Engelmann, „Chapter 25: Analysis of Completely Formed, Filled, and Sealed Containers,” in *Advanced Thermoforming : Methods, Machines and Materials, Applications and Automation*, Wiley, 2012, pp. 160-166.
- [11] N. Mir en R. M. Beaudry, „Modified Atmosphere Packaging,” in *The Commercial Storage of Fruits, Vegetables, and Florist and Nursery Stocks*, 2016, pp. 42-53.
- [12] M. Sivertsvik, J. T. Rosnes en H. Bergslien, „Modified atmosphere packaging,” in *Minimal processing technologies in the food industry*, Woodhead Publishing Limited, 2002, pp. 61-86.
- [13] M. Buntinx, *Cursus conditioneringstechnieken: MAP*, Diepenbeek: Universiteit Hasselt, 2017.
- [14] B. Tajeddin, B. Ahmadi, F. Sohrab en H. A. Chenarbon, „Polymers for Modified Atmosphere Packaging Applications,” in *Food Packaging and Preservation*, Elsevier Inc., 2017, pp. 457-501.
- [15] Wikipedia, „Polyethyleentereftalaat,” 13 september 2016. [Online]. Available: <https://nl.wikipedia.org/wiki/Polyethyleentereftalaat>. [Geopend 9 oktober 2017].
- [16] P. W. Klein, „Plastics Materials,” in *Fundamentals of Plastics Thermoforming*, Morgan & Claypool, 2009, pp. 8-15.



- [17] L. W. McKeen, „Introduction to Plastics and Polymers,” in *Film Properties of Plastics and Elastomers*, William Andrew Applied Science Publishers, 2017, pp. 1-24.
- [18] B. Demirel, A. Yaras en H. Elçiçek, „Crystallization Behavior of PET Materials,” *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi Cilt*, vol. 13, nr. 1, pp. 26-35, 2011.
- [19] M. Drieskens, „Een vergelijkende analyse van methoden ter bepaling van de kirstalliniteit in PET-materiaal,” Predoctorale thesis, 2005.
- [20] N. Lepot, *Verpakkingsmaterialen 2: Kunststoffen*, Diepenbeek: Universiteit Hasselt, 2015.
- [21] Mitsui Chemicals Tohcello, Inc., „Biaxial Orientation Technology,” Mitsui Chemicals Tohcello, Inc., [Online]. Available: <http://www.mctoohcello.co.jp/english/technology/key/en shin.html>. [Geopend 10 01 2018].
- [22] C. Vasile en M. Pascu, „Basic Types,” in *Practical Guide to Polyethylene*, Rapra Technology, 2005, pp. 15-30.
- [23] C. Maes, W. Luyten, G. Herremans, R. Peeters, R. Carleer en M. Buntinx, „Recent updates on the barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH): A review,” *Polymer Reviews*, 10.1080/15583724.2017.1394323.
- [24] Wikipedia, „Skeletal formula of a polyethylene monomer,” 11 mei 2014. [Online]. Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyethylene\\_repeat\\_unit.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polyethylene_repeat_unit.svg). [Geopend 23 oktober 2017].
- [25] Kuraray Co., Ltd., „EVAL Resins,” [Online]. Available: <http://www.eval.eu/media/30551/eval%20resins%20low%20res.pdf>. [Geopend 20 oktober 2017].
- [26] T. Chen, G. Jiang, G. Li, Z. Wu en J. Zhang, „Poly(ethylene glycol-co-1,4-cyclohexanedimethanol terephthalate) random copolymers: effect of copolymer composition and microstructure on the thermal properties and crystallization behavior,” *RSC Advances*, vol. 5, nr. 7, pp. 60581-60595, 2015.
- [27] TEIJN, „A-PET resin sheet: Saturated polyester sheet,” TEIJN, [Online]. Available: <https://www.teijin.com/products/resin/products/a-pet/>. [Geopend 04 01 2018].
- [28] L. Yanchun, „Synthesis and Characterization of Amorphous Cycloaliphatic Copolyesters with Novel Structures and Architectures,” Blacksburg, Virginia, USA, 2012.
- [29] Make It From, „Low Density Polyethylene (LDPE),” Make It From, [Online]. Available: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Low-Density-Polyethylene-LDPE>. [Geopend 09 01 2018].
- [30] MatWeb, „Dow 621I Low Density Polyethylene (LDPE),” MatWeb, [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=2c18bb8577294144b293bf e9bd73f45d>. [Geopend 10 01 2018].
- [31] MatWeb, „Overview of materials for Ethylene Vinyl Alcohol (EVOH),” MatWeb, [Online]. Available: <http://www.matweb.com/search/datasheet.aspx?matguid=744899e4ab06482da9cf8 6d8f450dbod&ckck=1>. [Geopend 10 01 2018].
- [32] Kuraray EVAL Europe nv, „EVAL EVOH Technical Brochure,” [Online]. Available: [http://evalevoh.com/media/15492/eval\\_evoh\\_technical\\_brochure.pdf](http://evalevoh.com/media/15492/eval_evoh_technical_brochure.pdf). [Geopend 10 01 2018].
- [33] ASTM International, *ASTM E171/E171M: Standard practice for conditioning and testing flexible barrier packaging*, 2015.

- [34] International Organization for Standardization, *ISO 4593:1993 - Plastics - Film and sheeting - Determination of thickness by mechanical scanning*, 1993.
- [35] International Organization for Standardization, *ISO 527-3:1995 - Plastics - Determination of tensile properties - Part 3: Test conditions for films and sheets*, 1995.
- [36] L. W. McKeen, „Mechanical Testing of Plastic Films,” in *Film Properties of Plastics and Elastomers*, William Andrew Applied Science Publishers, 2017, pp. 33-36.
- [37] H. Lim en S. W. Hoag, „Plasticizer Effects on Physical–Mechanical Properties of Solvent Cast Soluplus® Films,” *AAPS PharmSciTech*, vol. 14, nr. 3, pp. 903-910, 2013.
- [38] International Organization for Standardization, *ISO 6383/2:1983 - Plastics - Film and sheeting - Determination of tear resistance - Part 2: Elmendorf method*, 1983.
- [39] K. Thürling, S. Bach, M. Nase and J.-P. Majschak, "Influence of material parameters on ultrasonic sealing behaviour of polymer films for packaging," 2010.
- [40] TA Instruments, „2012 DSC Q series,” 2012. [Online]. Available: <http://www.tainstruments.com/pdf/brochure/2012%20DSC%20Brochure%20r1.pdf>. [Geopend 06 01 2018].
- [41] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler en S. R. Crouch, „Chapter 25: Instruments for Optical Spectrometry,” in *Skoog and West's Fundamentals of Analytical Chemistry, Ninth Edition, International Edition*, Brooks/Cole, Cengage Learning, 2004, pp. 683-721.
- [42] J. Yu, „ATR-FTIR Spectroscopy,” 18 11 2016. [Online]. Available: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ATR-FTIR\\_Spectroscopy.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ATR-FTIR_Spectroscopy.png). [Geopend 06 01 2018].
- [43] K. P. Menard en N. R. Menard, „Dynamic Mechanical Analysis in the Analysis of Polymers and Rubbers,” *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, pp. 1-33, 2015.
- [44] H. Lu, Y. Obeng en K. Richardson, „Applicability of dynamic mechanical analysis for CMP polyurethane pad studies,” *Materials Characterization*, vol. 49, nr. 2, pp. 177-186, 2002.
- [45] P. Kusch, „Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry of Polymeric Materials,” in *Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, InTech, 2012, pp. 343-362.
- [46] Shimadzu, „Pyrolysis-GCMS,” Shimadzu, [Online]. Available: <https://www.shimadzu.com/an/gcms/n9j25k0000e4swe.html>. [Geopend 06 01 2018].
- [47] ASTM International, *ASTM F88/F88M-15: Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials*, 2015.
- [48] Tongmaster, „Dried Blood Black Pudding/Blood Sausage,” [Online]. Available: <http://vi.vipr.ebaydesc.com/ws/eBayISAPI.dll?ViewItemDescV4&item=221206333686&t=1503310770000&tid=310&category=14314&seller=tongmaster-seasonings&excSoj=1&excTrk=1&site=3&itenable=false&domain=ebay.com&descpage=1&csphheader=1&oneClk=1&secureDesc=0>. [Geopend 23 oktober 2017].
- [49] ASTM International, *ASTM F3039-13: Standard Test Method for Detecting Leaks in Nonporous Packaging or Flexible Barrier Materials by Dye Penetration*, 2013.
- [50] S. I. I. 2017, „Likelihood, AICc, and BIC,” in *JMP® 13 Fitting Linear Models, Second Edition*, Cary, NC, SAS Institute Inc., 2017, pp. 505-506.

- [51] H. Akaike, „A New Look at the Statistical Model Identification,” *IEEE Transactions On Automatic Control*, vol. 19, nr. 6, pp. 716-723, 1974.
- [52] K. P. Burnham en D. R. Anderson, „Multimodel Inference - Understanding AIC and BIC in Model Selection,” *Sociological Methods & Research*, vol. 33, nr. 2, pp. 261-304, 2004.
- [53] A. G. Barnston, „Correspondence among the Correlation, RMSE, and Heidke Forecast Verification Measures; Refinement of the Heidke Score,” *Weather and Forecasting*, vol. 7, nr. 12, pp. 699-709, 1992.
- [54] G. Derringer en R. Suich, „Simultaneous Optimization of Several Response Variables,” *Journal of Quality Technology*, vol. 12, nr. 4, pp. 214-219, 1980.
- [55] SAS Institute Inc., „Desirability Profiling and Optimization,” in *JMP 13 Profilers*, Cary, NC, USA, SAS Institute Inc., 2017, pp. 47-52.
- [56] W. A. Jensen, „Confirmation Runs in Design of Experiments,” *Journal of Quality Technology*, vol. 48, nr. 2, pp. 162-177, 2016.
- [57] R. B. Armstrong, „Tappi,” in *New EVAL® EVOH Resins for Flexible Packaging*, 2004.
- [58] Make It From, „PETG vs. PET,” Make It From, [Online]. Available: <https://www.makeitfrom.com/compare/Glycol-Modified-Polyethylene-Terephthalate-PETG-PET-G/Polyethylene-Terephthalate-PET-PETE>. [Geopend 09 01 2018].
- [59] E. Poets, R. Peeters en B. Bamps, „Evaluation of DSC Characteristics in Determining the Heat Conductive and Ultrasonic Seal Performance of Packaging Films with PE Seal Layer,” Diepenbeek, 2017.
- [60] R. L. Blaine, „Thermal Applications Note: Polymer Heats of Fusion,” TA Instruments, New Castle, DE, USA.
- [61] R. P. D'Amalia, S. Gentile, W. F. Nirode en L. Huang, „Quantitative Analysis of Copolymers and Blends of Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Elemental Analysis (EA),” *World Journal of Chemical Education*, vol. 4, nr. 2, pp. 25-31, 2016.
- [62] H. Mobarakeh, A. Yadegari, J. Didhvar en K. Fahimeh, „Polyamide grafting onto ethylene-vinyl alcohol copolymer,” *Journal of Polymer Engineering*, 2013.
- [63] S. G. Kazarian, N. H. Brantley en C. A. Eckert, „Applications of vibrational spectroscopy to characterize poly ethylene terephthalate processed with supercritical CO<sub>2</sub>,” *Vibrational Spectroscopy*, vol. 19, p. 277-283, 1999.
- [64] M. A. Spalding en A. M. Chatterjee, „Chapter 7: Rheology of Polyethylene,” in *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*, John Wiley & Sons, 2017, p. Chapter 7.
- [65] J. M. Lagaron, A. K. Powell en G. Bonner, „Permeation of water, methanol, fuel and alcohol-containing fuels in high-barrier ethylene-vinyl alcohol copolymer,” *Polymer Testing*, vol. 20, p. 569-577, 2001.
- [66] G. L. Robertson, „Polyesters,” in *Food Packaging: Principles and Practice*, Marcel Dekker, Inc., 1993, pp. 41-44.
- [67] P. Meka, F. C. Stehling en J. M. Farley, „Heat sealing of semicrystalline polymer films,” *Journal of applied polymer science*, pp. 89-131, 1994.

## Bijlagen

Bijlage A: Technische datasheet van topfilmmateriaal.....	99
Bijlage B: Protocol voor het testen van het effect van vaste vervuilingen .....	101
Bijlage C: Protocol voor het testen van vloeibare vervuiling .....	107
Bijlage D: DSC-curves .....	111
Bijlage E: ATR-FTIR-spectra .....	115
Bijlage F: DMA-analyse topfilmmateriaal .....	119
Bijlage G: Pyrolyse GS/MS-analyse van topfilm.....	123



# Bijlage A: Technische datasheet van topfilmmateriaal

<b>Südpack Verpackungen</b> <i>Application Service</i>	Jägerstrasse 23 D-88416 Ochsenhausen	<b>preliminary                  Technical Data Sheet</b>
	Tel.: ++49 (0) 7352 / 925 - 01 Fax: ++49 (0) 7352 / 925 - 1100	

*product:*

## ( Z-SÜDPACK V 861.77) Peel xPET M/PaM 47

*description:*

Combination of biaxial oriented polyester with a coextruded barrier film of the structure polyethylene/EVOH and a polyester sealing layer against APET and CPET.  
 Sandwich printing in flexo or rotogravure up to 12 colors is available.

*structure:*

<i>layer</i>	<i>materials</i>	<i>value</i>	<i>unit</i>
PET (Druck)	biaxial oriented polyester (Print)	12	µm
Kleber	adhesive		
EVPETP	coex. barrier film polyethylene/EVOH/ polyester	35	µm

*technical description:*

<i>aspect</i>	<i>value</i>	<i>unit</i>	<i>method</i>
Thickness	47	µm	DIN 53370 (average)
Total weight	52	g/m <sup>2</sup>	ISO 2286-2
Recommended sealing range	150-180	°C	Südpack Test
Bondstrength	>2	N/15mm	DIN 53357 *historic
Tensile strength (MD)	> 60	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527-3
Tensile strength (TD)	> 60	N/mm <sup>2</sup>	ISO 527-3
Elongation at break (MD)	> 120	%	ISO 527-3
Elongation at break (TD)	> 100	%	ISO 527-3
Oxygen-permeability	</= 2,5	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d bar	23°C 50 % r.F. DIN 53380
Carbon dioxide permeability	</= 7	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d bar	calculated (by 50% r.F.)
Nitrogen permeability	</= 1,5	cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d bar	calculated (by 50% r.F.)
Water vapour permeability	</= 8	g/m <sup>2</sup> d	38°C / 90% r.F ASTM F 1249
Width	s.order	mm	SPO
Reel length	s.order	m	SPO

*further information*

Processing and storage:

We ensure the processing time under the following storage conditions: 10-30 ° C, 30-80 % relative humidity in a dustless, dry and protected from the sunlight environment, in original packaging. Reels must be preconditioned 24 h before processing on the specified storage conditions .

Legislation:

All plastic films used are in accordance with the EU Regulation No. 10/2011 and its adaptations  
 The raw materials used comply with applicable laws, including the LFGB as amended on the 1st of September 2005 and the EU Regulation No 1935 /2004. Countries - or EC - specific regulatory information can be given on request.

The traceability is ensured by the batch and reel number.

The product is in the development phase. Technical changes reserved.

Specifications of delivery can be worked out for continuous deliveries.

This technical data sheet doesn't release from the responsibility to check the suitability of packaging material for the proposed application.

date: 11. Jan. 18

Application Service Wieczorek

KB document no.: 18009

page: 1 / 1

Figuur 76 Technische datasheet van het topfilmmateriaal, verkregen van Südpack



## **Bijlage B: Protocol voor het testen van het effect van vaste vervuilingen**

### **Storing and conditioning film and seal samples and contamination**

- Storage of the film and seal samples needs to be performed according to ambient conditions defined in ASTM E171/E171M 'Standard practice for conditioning and testing flexible barrier packaging'.
  - Temperature: 23 °C
  - Relative humidity: 50 %
- The solid contamination is stored in the same conditions as the packaging materials.

### **Size and shape of film samples to be sealed**

- In the first part of the project, focus will be on contaminated seal samples rather than on complete packaging concepts containing contaminated seals.
- For seal strength testing, the seal sample width is defined by ASTM F88. The sample width should be 15 mm.

### **Settings to produce seal for each sealing technology**

#### **Heat conductive sealing**

- Labthink HST-H3 laboratory heat sealer
  - Seal width: 300 mm max.
    - We will create seals with a width of 50 mm.
  - Temperature control
    - Ambient to 300 °C; accuracy +- 0.5 %
    - Operating accuracy: +- 2 °C
    - Dual sealing jaw temperature control
  - Pressure
    - 0 to 100 psi (6.8 bar, 689 kPa); accuracy +- 5 %
  - Dwell time
    - 0.1 to 99.9 s; resolution 0.01 s
  - Standard flat jaws: 25 mm x 300 mm, aluminum, Teflon coated
    - Possibility to use profiled seal jaws in a further stage of the project.
- Settings to be used for selected packaging film: optimal settings to seal the material in the absence of contamination

#### **Ultrasonic sealing**

- HiQ DIALOG1800 (Herrmann Ultraschalltechnik GmbH & Co.)
  - Seal width: 200 mm (width of the tool = 200 mm)
  - Frequency: 30 kHz
  - Tool shape radius: 2.5 mm
  - Max. amplitude: 27 µm



- Settings to be used for selected packaging film: optimal settings to seal the material in the absence of contamination

### **Laser sealing**

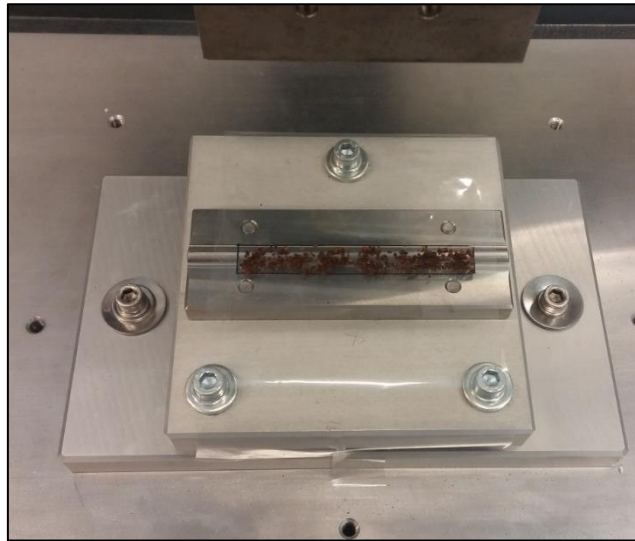
- Sealing equipment type
  - Currently sample sizes possible up to 100 mm x 100 mm, extensible up to approx. DIN A4 (extension measures required).
  - Seal width: 95 mm
  - Output power: rated optical laser output: 30 W / effective optical performance: 23 W
  - Forward speed: two-axis sample positioning = forward speed up to 1 m/s (stationary laser optic and movable sample carrier). Note: This high speed is currently not achievable when using the current laser power and marketable film materials due to their absorption behavior. (10 mm/s up to 70 mm/s).
- Settings to be used for selected packaging film: optimal settings to seal the material in the absence of contamination

### **Protocol for obtaining solid contaminant classes**

- Commercial ground coffee is sorted to obtain particle sizes between 500 and 630  $\mu\text{m}$  using a Fritsch analysette 3 sieve shaker system. (Fritsch analysette 3)

### **Protocol for applying solid contamination and weighing amount of contaminant**

- On film sample, draw area of 10 mm by 40 mm. Sufficient material should be left at the end of the seal sample to be able to perform the seal strength test.
- Using a precision balance with readability of 0.0001 g, weigh the clean, unsealed film sample. This is done most easily by putting the seal sample in a small plastic container (e.g. the containers we used had a diameter of 73.3 mm and a height of 125 mm) of which the tare weight was previously determined.
- Using the same balance, weigh the amount of 0.01 g solid contamination in a plastic weighing boat.
- Next, carefully apply the contamination in the designated area on the film sample, on the seal side, using a small plastic spoon.
- The film sample is folded to cover the contaminated area with the top layer of film and to make sure both seal layers are faced towards each other. Sufficient material should be left at the end of the seal sample to be able to perform the seal strength test.
- The contaminated area is manually placed between the seal bars and the seal is formed.
  - For heat conductive sealing, the film cannot be positioned beforehand at the bottom seal bar, since it is heated. The folded and contaminated film sample should be manually held between the seal bars right before they are closing.
  - For ultrasonic sealing, the film can be taped to the bottom part of the sealer so the area to apply the contamination is correctly positioned, e.g. like in the picture below:



- After sealing, the amount of contamination which is not trapped within the seal area is carefully removed using a small paint brush. An example before and after removal of the loose contamination is shown below:



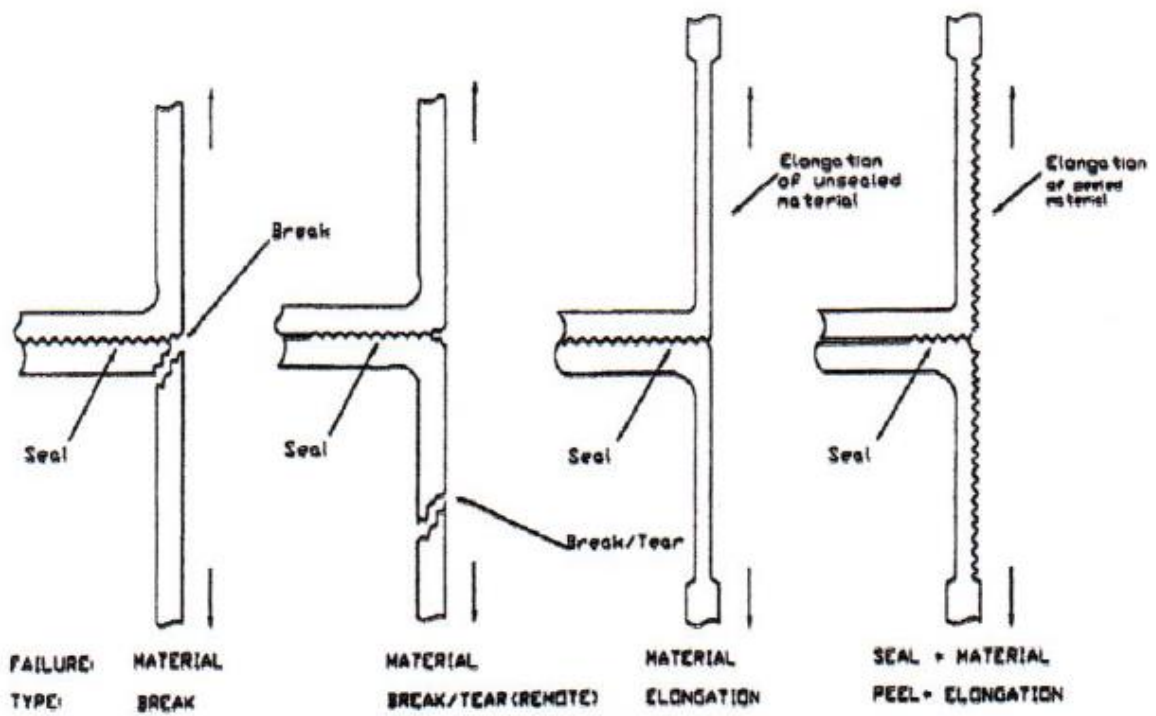
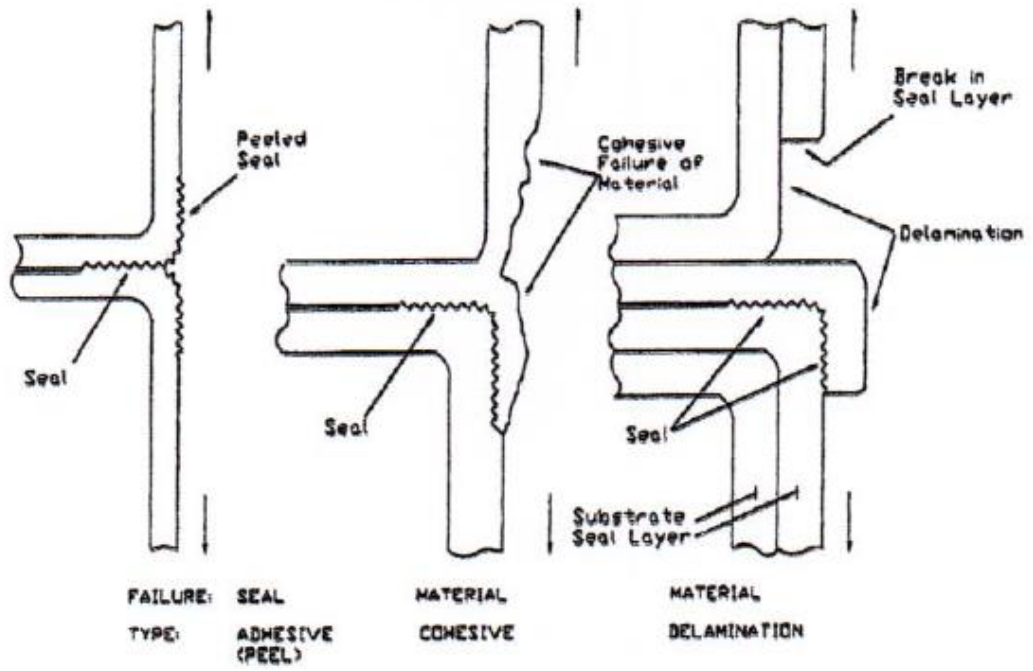
- After removing the loose particles, reweigh the contaminated seal sample.
- The amount of contamination is obtained by subtracting the weight of the film sample before contaminated sealing from the weight of the contaminated seal sample. Two parameters are obtained:
  - Amount (mass) of contamination trapped within the seal
  - Percentage of applied contamination trapped within the seal area
- Remove any contaminating particles from the sealing device before starting to perform a new experiment.

### **Determining amount of contamination within seal sample area**

- After cutting out 15 mm wide seal samples for the seal strength testing, they are imaged using a digital imaging set-up with a high-resolution digital camera and back-light illumination.
- Based on an image-processing algorithm, the following parameters are calculated for each sample:
  - Number of contaminating particles
  - Percentage of total surface area covered in contamination
  - Particle size distribution of contaminating particles

### **Measuring contaminated seal strength**

- The contaminated seal samples are tested for their strength according to ASTM F88 ‘Standard test method for seal strength of flexible barrier materials’, using the following settings:
  - Sample width: 15 mm
  - Rate of separation of the seal jaws: 300 mm/min
  - In accordance with Specification E 171: a minimum conditioning time of 40 h or longer to reach stability of the seal sample (may be shortened).
  - Specimen leg length should be sufficient to be able to firmly attach it in the grippers.
  - Distance between grips: 10 mm
  - Tail of the sample is not supported.
  - Output: maximum and average peel force.
- The seal failure mechanism should be reported according to the categories defined in ASTM F88.





## **Bijlage C: Protocol voor het testen van vloeibare vervuiling**

### **Storing and conditioning film and seal samples and contamination**

- Storage of the film and seal samples needs to be performed according to ambient conditions defined in ASTM E171/E171M 'Standard practice for conditioning and testing flexible barrier packaging'.
  - Temperature: 23 °C
  - Relative humidity: 50 %
- The liquid contamination is stored in the same conditions as the packaging materials.

### **Size and shape of film samples to be sealed**

- In the first part of the project, focus will be on contaminated seal samples rather than on complete packaging concepts containing contaminated seals.
- For seal strength testing, the seal sample width is defined by ASTM F88. The sample width should be 15 mm.

### **Settings to produce seals for each sealing technology**

- Labthink HST-H3 laboratory heat sealer
  - Seal width: 300 mm max.
    - We will create seals with a width of 50 mm.
  - Temperature control
    - Ambient to 300 °C; accuracy +- 0.5 %
    - Operating accuracy: +- 2 °C
    - Dual sealing jaw temperature control
  - Pressure
    - 0 to 100 psi (6.8 bar, 689 kPa); accuracy +- 5 %
  - Dwell time
    - 0.1 to 99.9 s; resolution 0.01 s
  - Standard flat jaws: 25 mm x 300 mm, aluminum, Teflon coated
    - Possibility to use profiled seal jaws in a further stage of the project.
- Settings to be used for selected packaging film: optimal settings to seal the material in the absence of contamination

### **Ultrasonic sealing**

- HiQ DIALOG1800 (Herrmann Ultraschalltechnik GmbH & Co.)
  - Seal width: 200 mm (width of the tool = 200 mm)
  - Frequency: 30 kHz
  - Tool shape radius: 2.5 mm
  - Max. amplitude: 27 µm
- Settings to be used for selected packaging film: optimal settings to seal the material in the absence of contamination

## Laser sealing

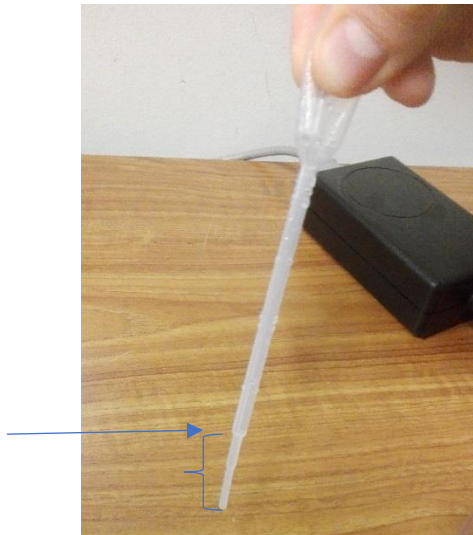
- Sealing equipment type
  - Currently sample sizes possible up to 100 mm x 100 mm, extensible up to approx. DIN A4 (extension measures required).
  - Seal width: 95 mm
  - Output power: rated optical laser output: 30 W / effective optical performance: 23 W
  - Forward speed: two-axis sample positioning = forward speed up to 1 m/s (stationary laser optic and movable sample carrier). Note: This high speed is currently not achievable when using the current laser power and marketable film materials due to their absorption behavior. (10 mm/s up to 70 mm/s).
- Settings to be used for selected packaging film: optimal settings to seal the material in the absence of contamination

## Selection of liquid contamination

- Two types of liquid contamination were selected, being water and vegetable (corn) oil. These liquids serve as a model for both watery and fatty fluids.

## Protocol for measuring and applying liquid contamination

- On film sample, draw area of 10 mm by 40 mm. Sufficient material should be left at the end of the seal sample to be able to perform the seal strength test.
- Using the tip of a plastic Pasteur pipette (3 ml), a volume of around 75  $\mu$ l of liquid is applied as a single droplet in the center of the indicated area.



- The film sample is folded to cover the contaminated area with the top layer of film and to make sure both seal layers are faced towards each other. Sufficient material should be left at the end of the seal sample to be able to perform the seal strength test.
- The contaminated area is manually placed between the seal bars and the seal is formed.
  - For heat conductive sealing, the film cannot be positioned beforehand at the bottom seal bar, since it is heated. The folded and contaminated film sample should be manually held between the seal bars right before they are closing.

- For ultrasonic sealing, the film can be taped to the bottom part of the sealer so the area to apply the contamination is correctly positioned.

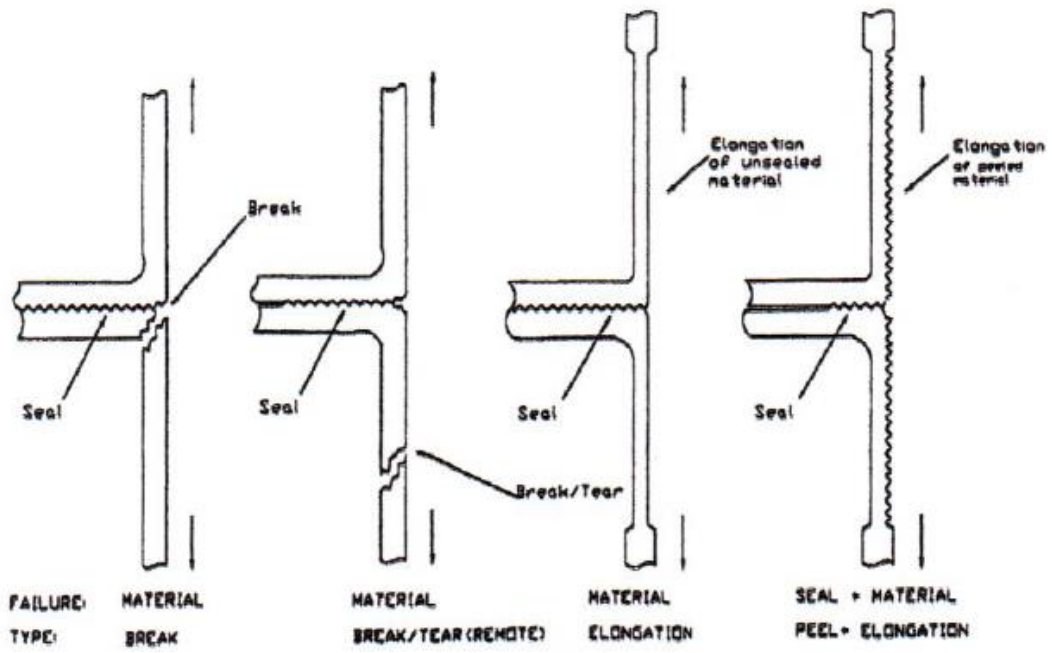
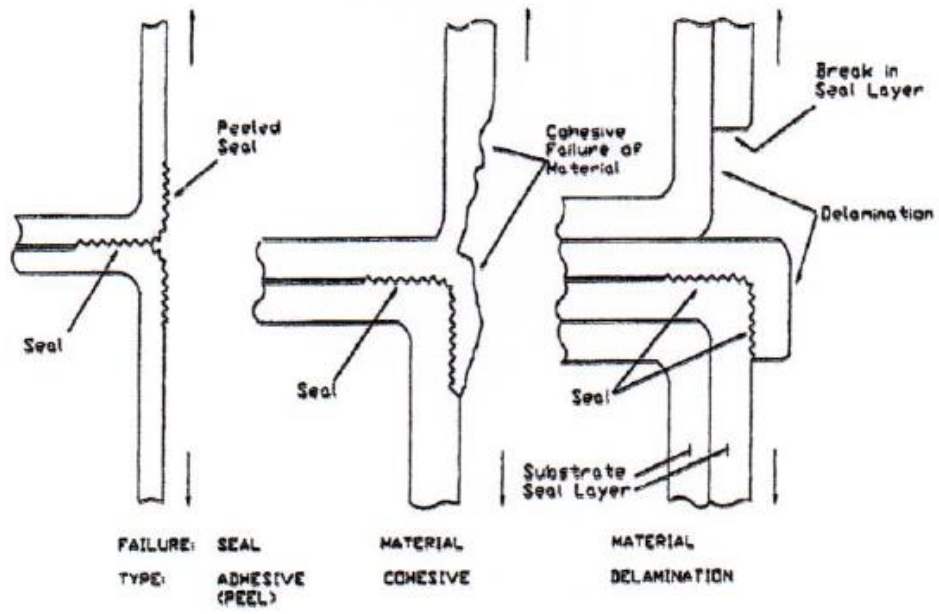
After sealing, the liquid that is not trapped within the seal area is removed to clean the seal sample.

- Remove any remaining contamination from the sealing device before starting to perform a new experiment.

## **Measuring contaminated seal strength**

- Remove any remaining contamination from the sealing device before starting to perform a new experiment.
  - The contaminated seal samples are tested for their strength according to ASTM F88 'Standard test method for seal strength of flexible barrier materials', using the following settings:
    - Sample width: 15 mm
    - Rate of separation of the seal jaws: 300 mm/min
    - In accordance with Specification E 171: a minimum conditioning time of 40 h or longer to reach stability of the seal sample (may be shortened).
    - Specimen leg length should be sufficient to be able to firmly attach it in the grippers.
    - Distance between grips: 10 mm
    - Tail of the sample is not supported.
    - Output: maximum and average peel force.
- The seal failure mechanism should be reported according to the categories defined in ASTM F88.

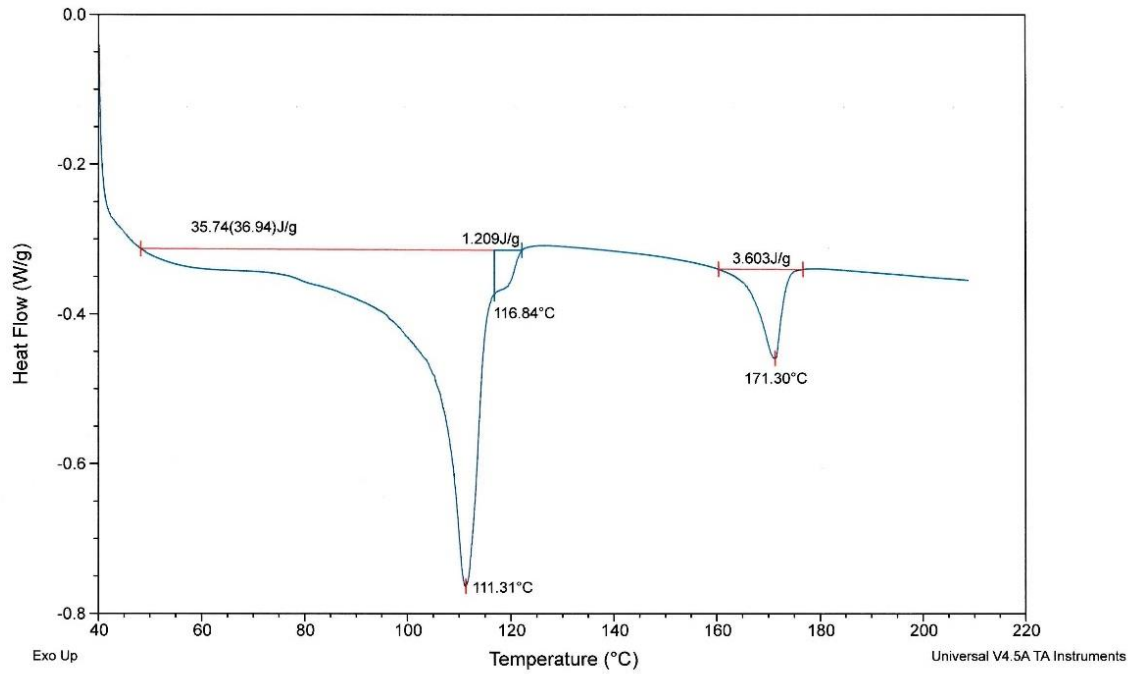




## Bijlage D: DSC-curves

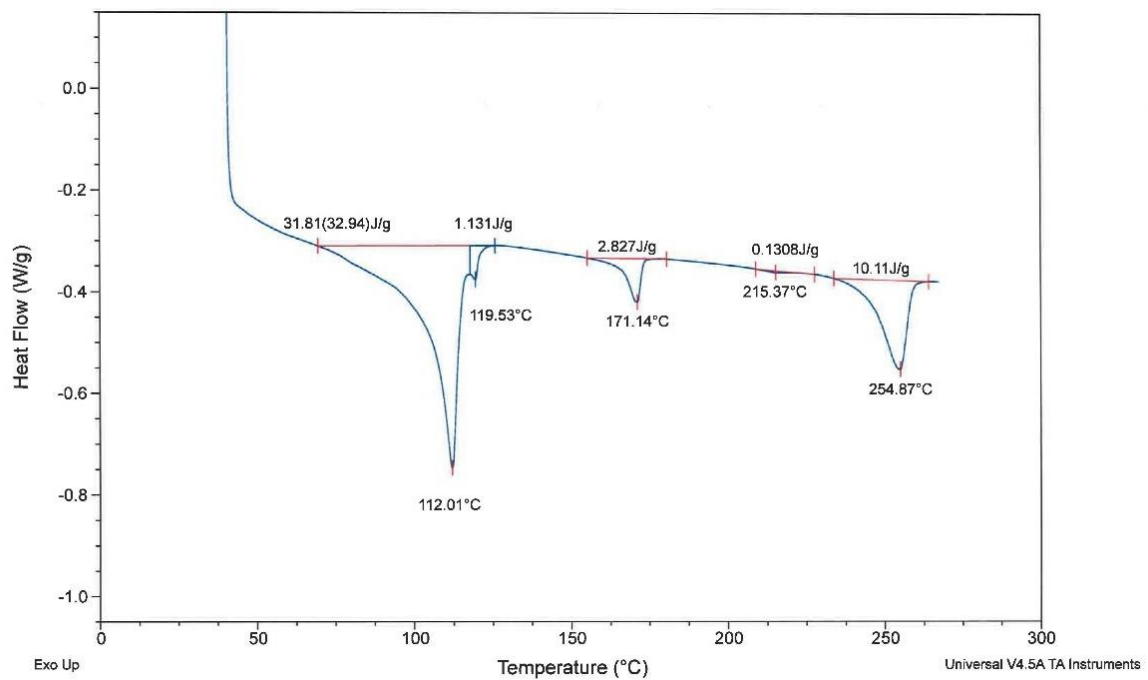
### DSC-curves topfilmmateriaal (*sheet*)

#### Eerste opwarmcyclus



Figuur 77: DSC-curve eerste opwarmcyclus topfilmmateriaal

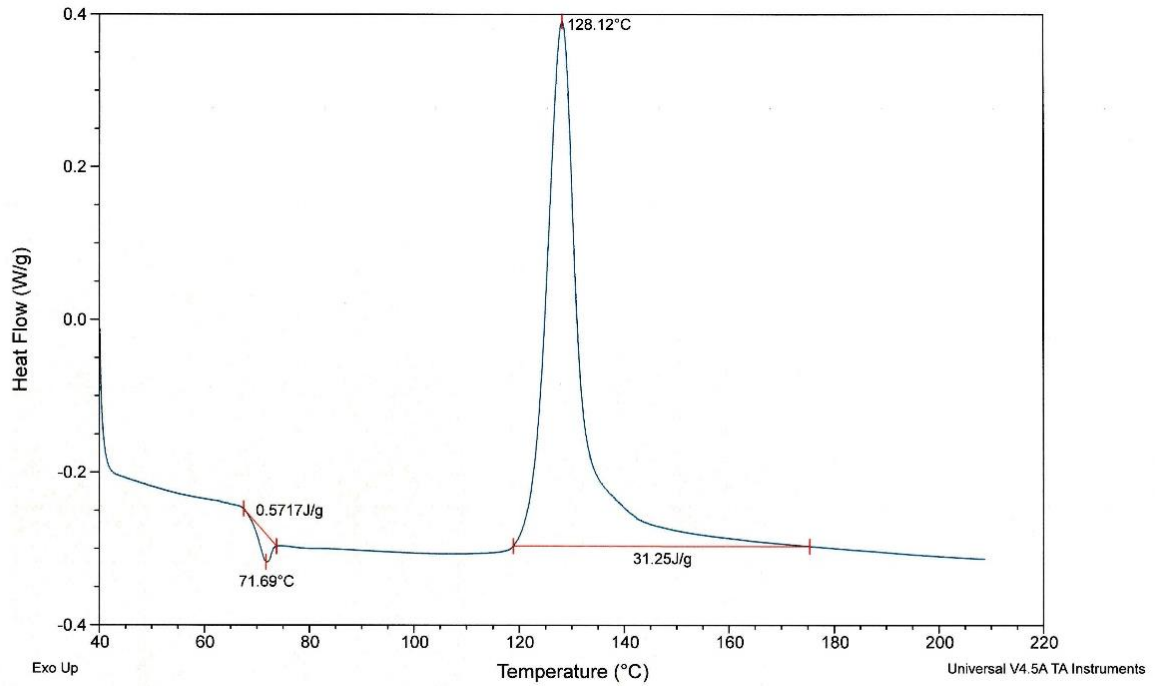
#### Tweede opwarmcyclus



Figuur 78: DSC-curve tweede opwarmcyclus topfilmmateriaal

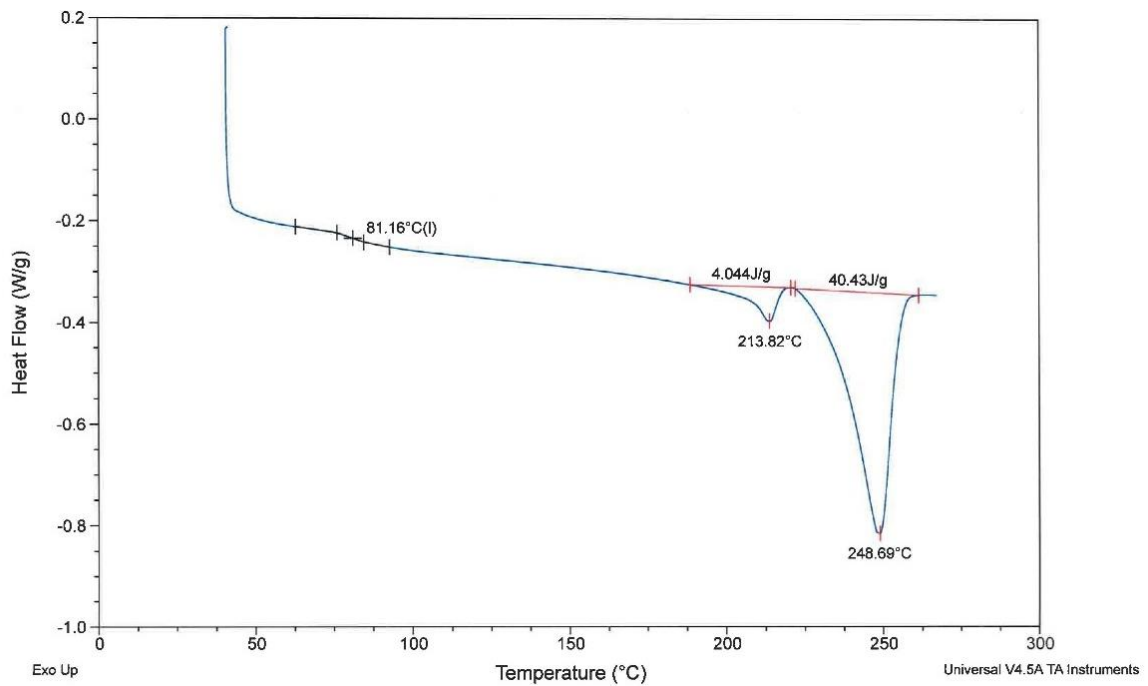
## DSC-curves traymateriaal (sheet)

### Eerste opwarmcyclus



Figuur 79: DSC-curve eerste opwarmcyclus traymateriaal (niet gethermovormd)

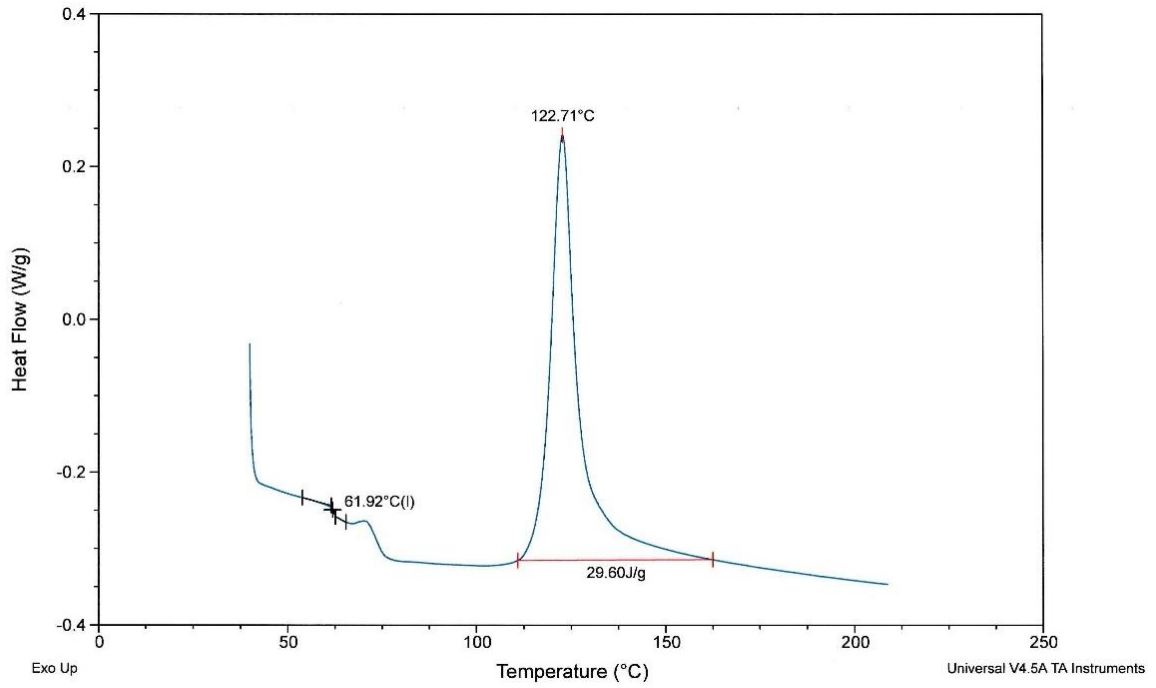
### Tweede opwarmcyclus



Figuur 80: DSC-curve tweede opwarmcyclus traymateriaal (niet gethermovormd)

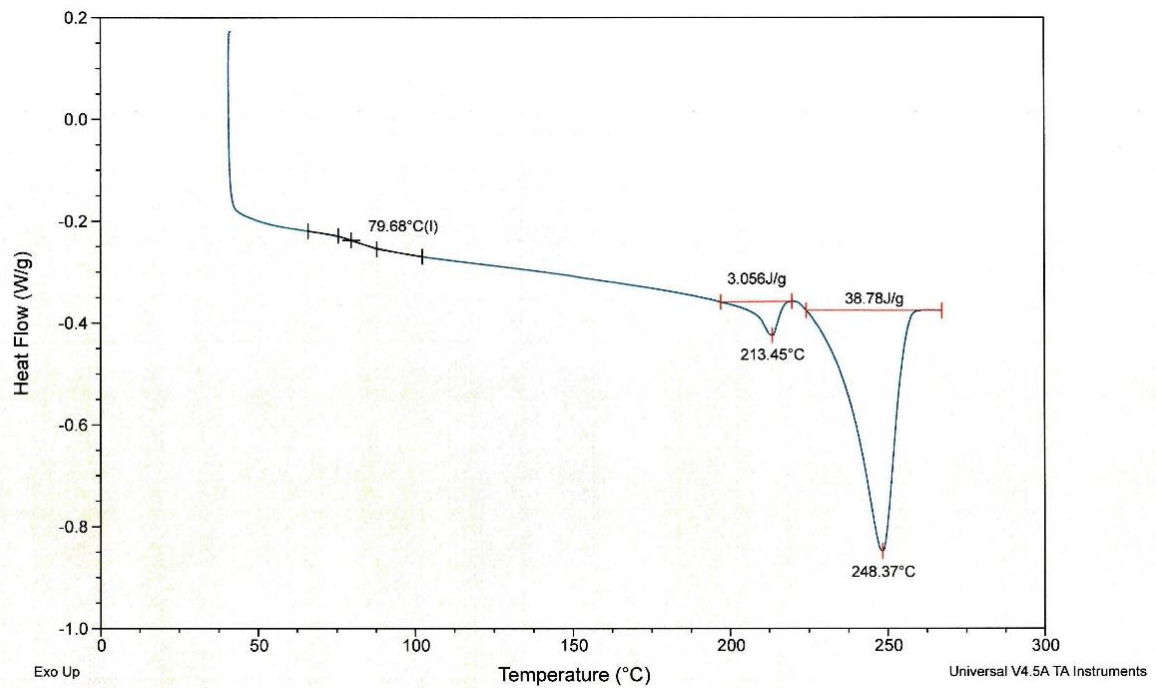
# DSC-curves traymateriaal (gethermovormd)

## Eerste opwarmcyclus



Figuur 81: DSC-curve eerste opwarmcyclus traymateriaal (gethermovormd)

## Tweede opwarmcyclus

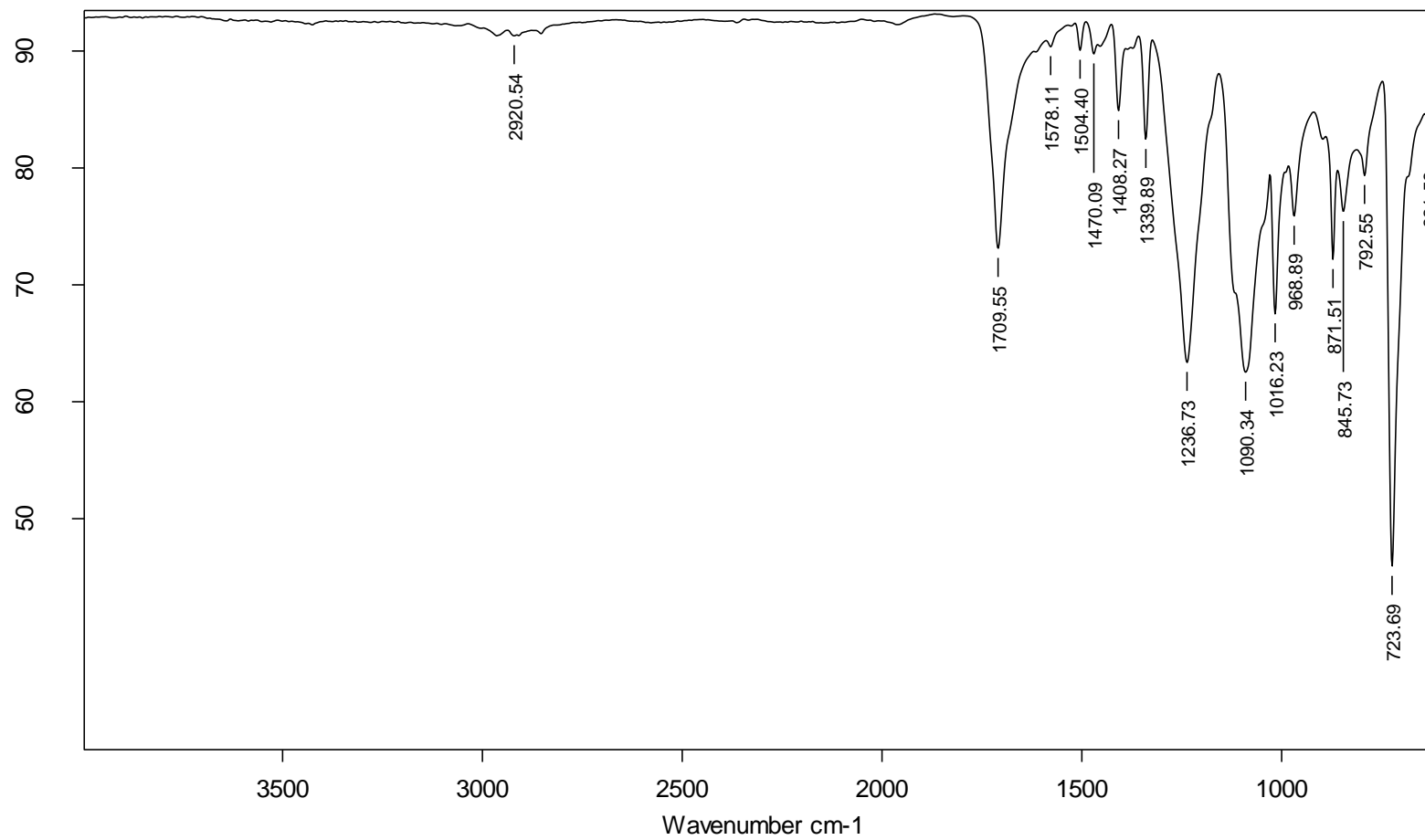


Figuur 82: DSC-curve tweede opwarmcyclus traymateriaal (gethermovormd)

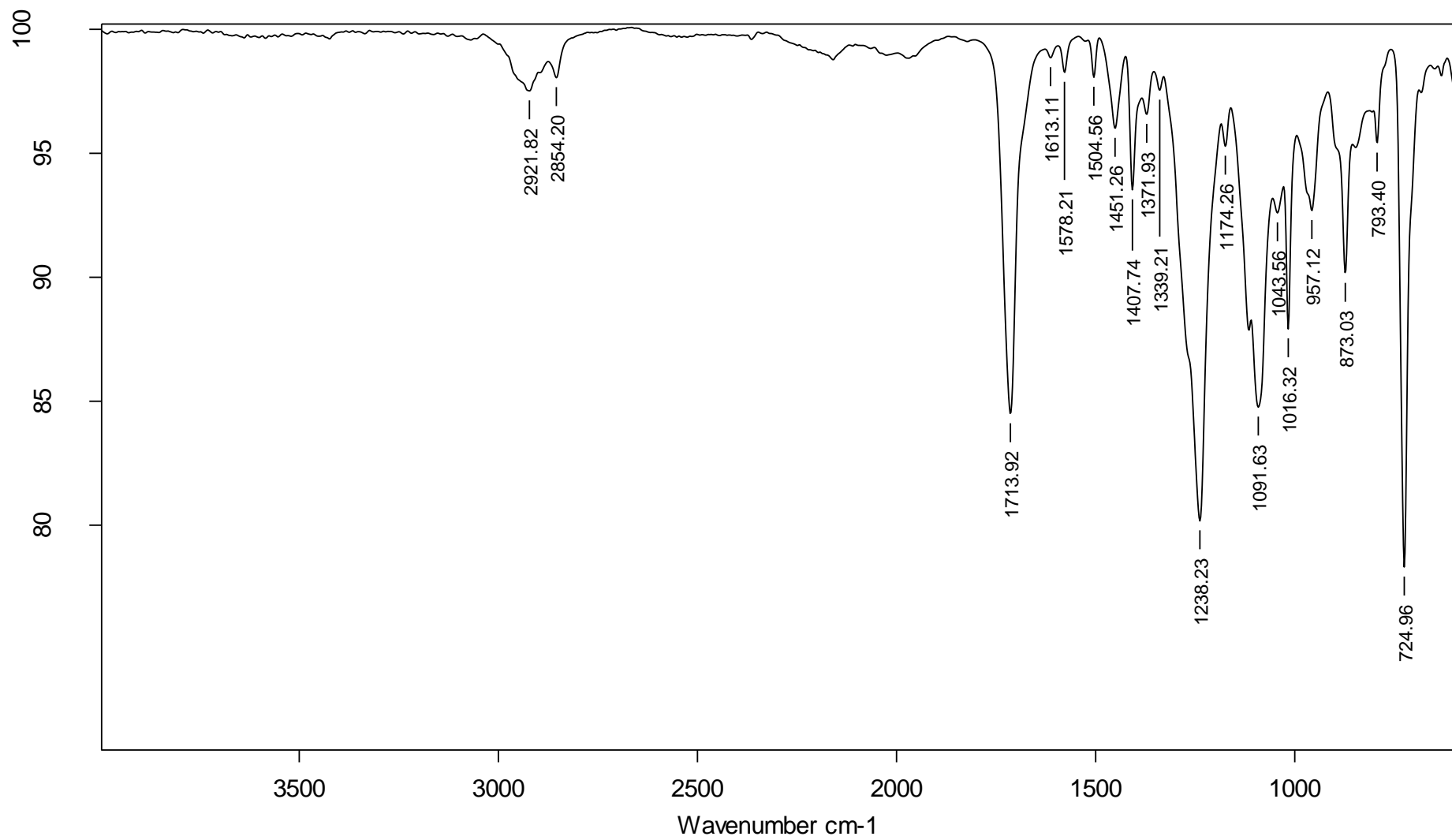


## Bijlage E: ATR-FTIR-spectra

### ATR-FTIR-spectrum topfilmmateriaal

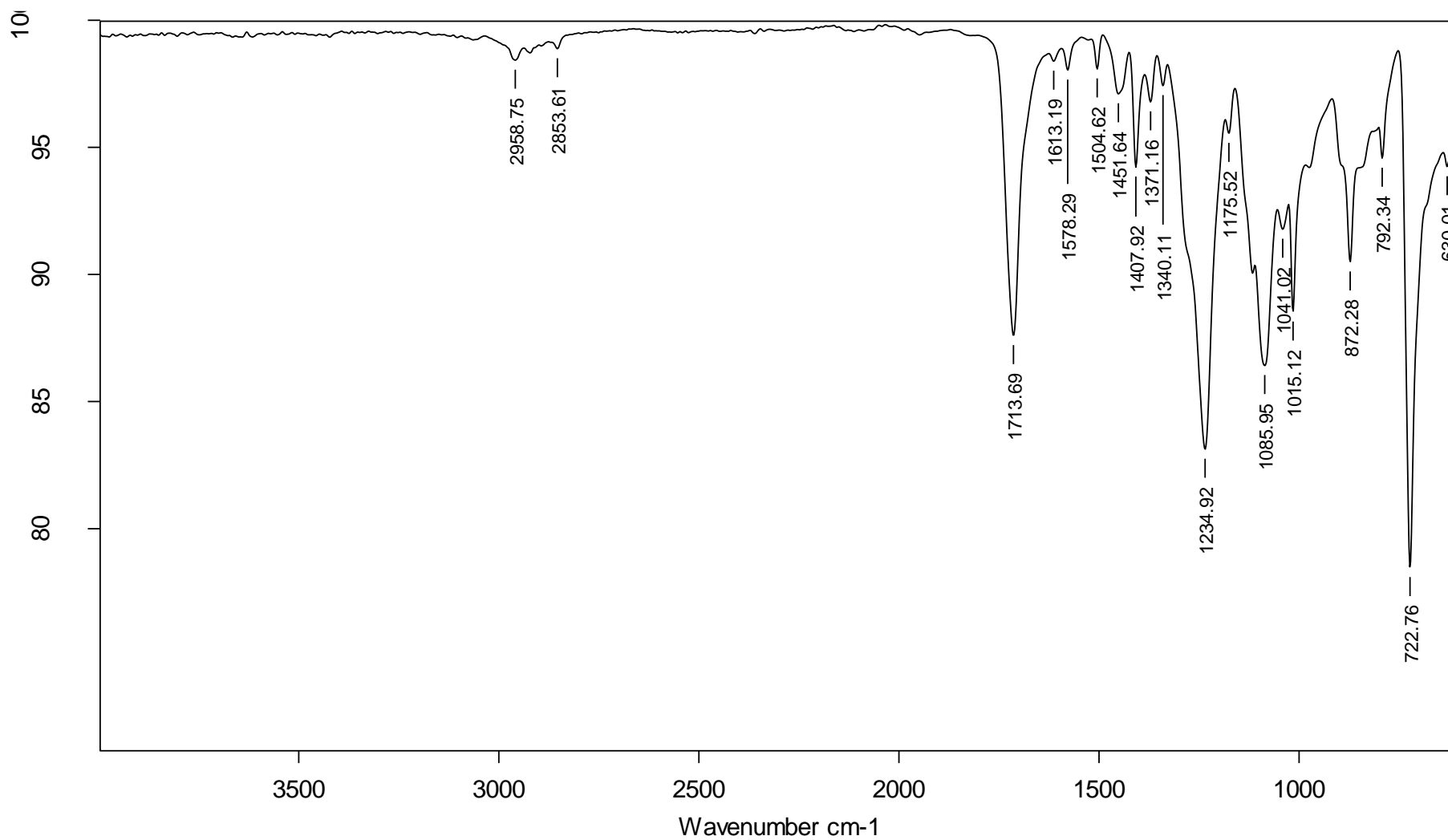


*Figuur 83: ATR-FTIR-spectrum van topfilmmateriaal van binnen naar buiten gemeten*



*Figuur 84: ATR-FTIR-spectrum van topfilmmateriaal van buiten naar binnen gemeten*

# ATR-FTIR-spectrum traymateriaal

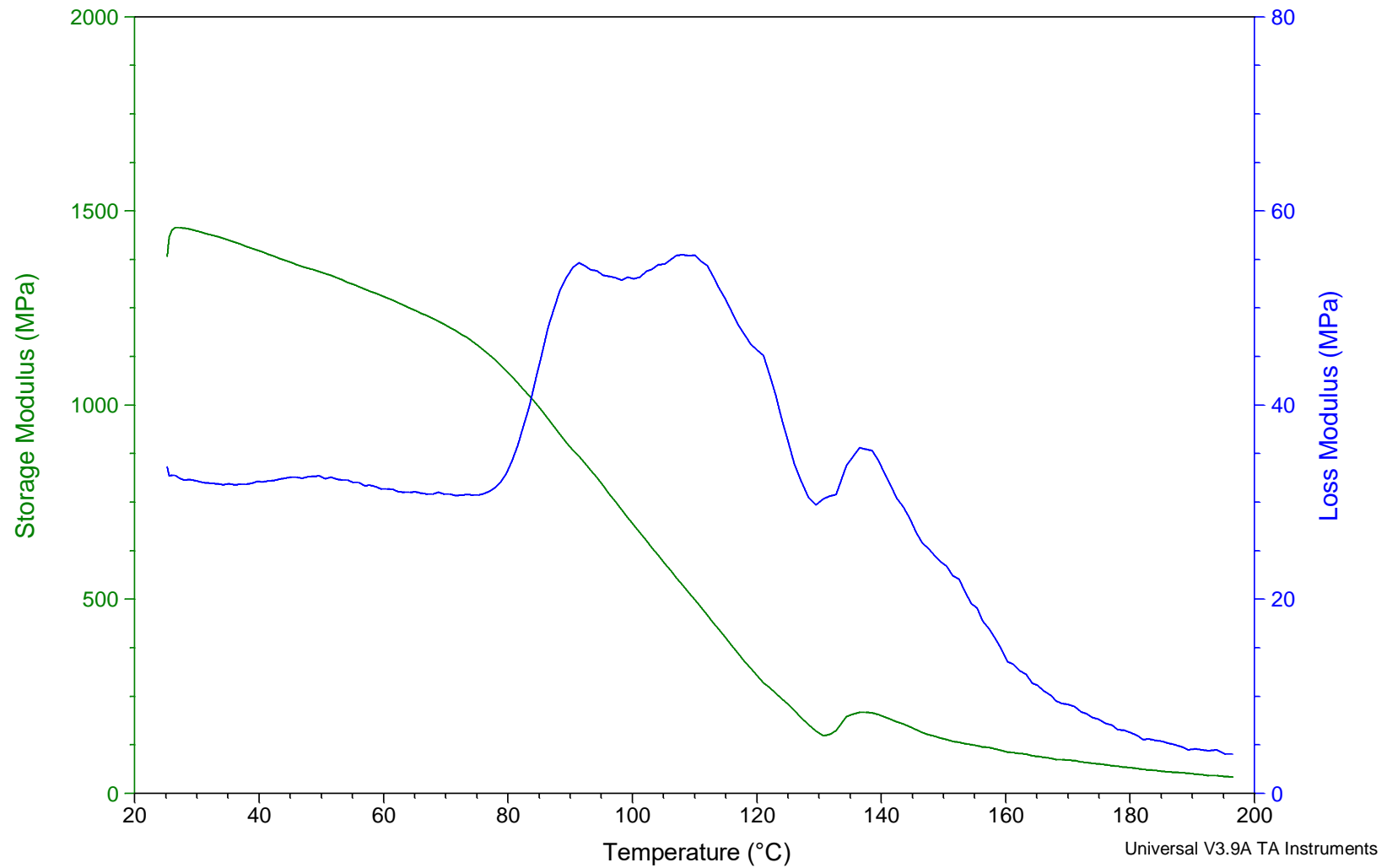


Figuur 85: ATR-FTIR-spectrum van traymateriaal

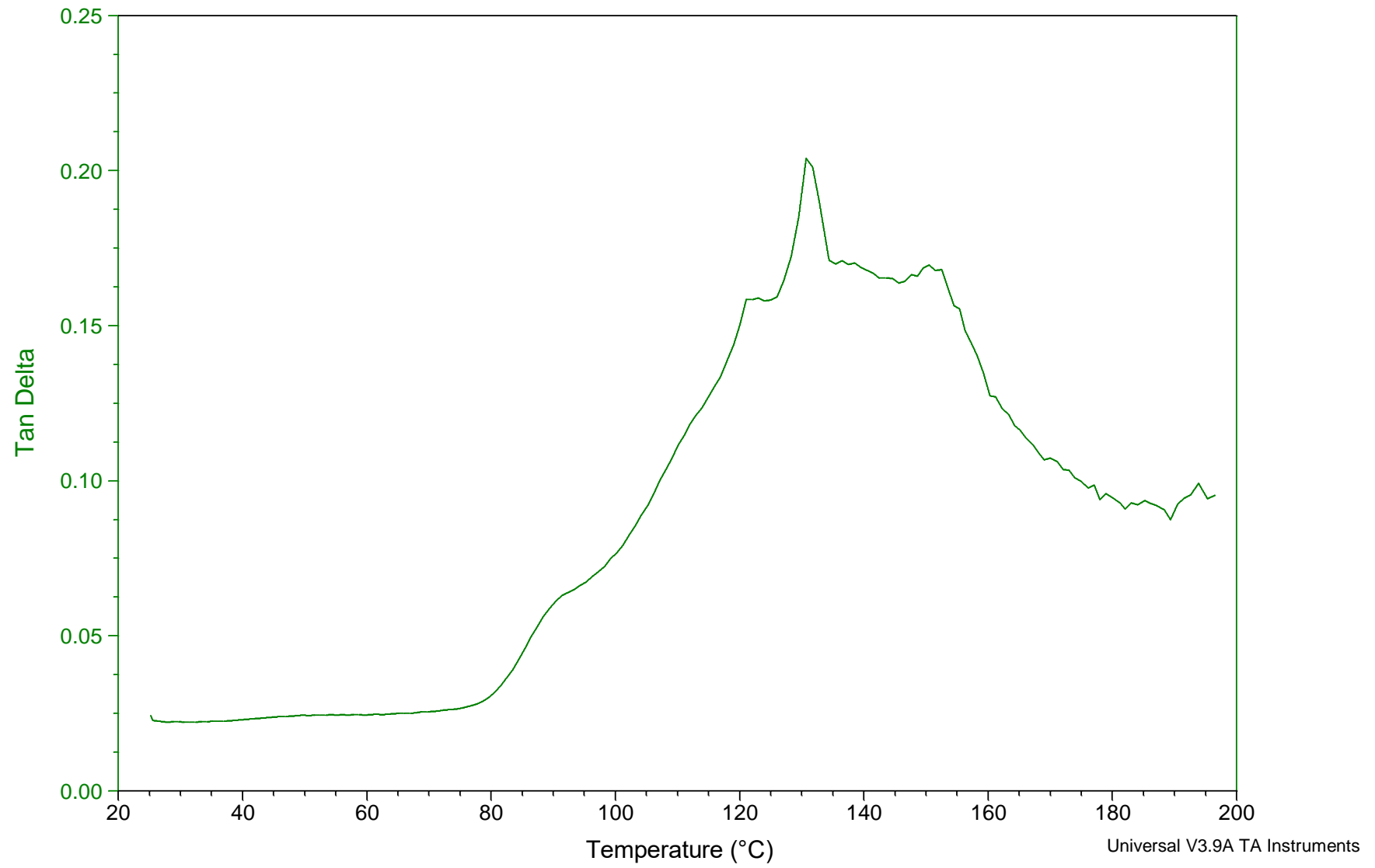




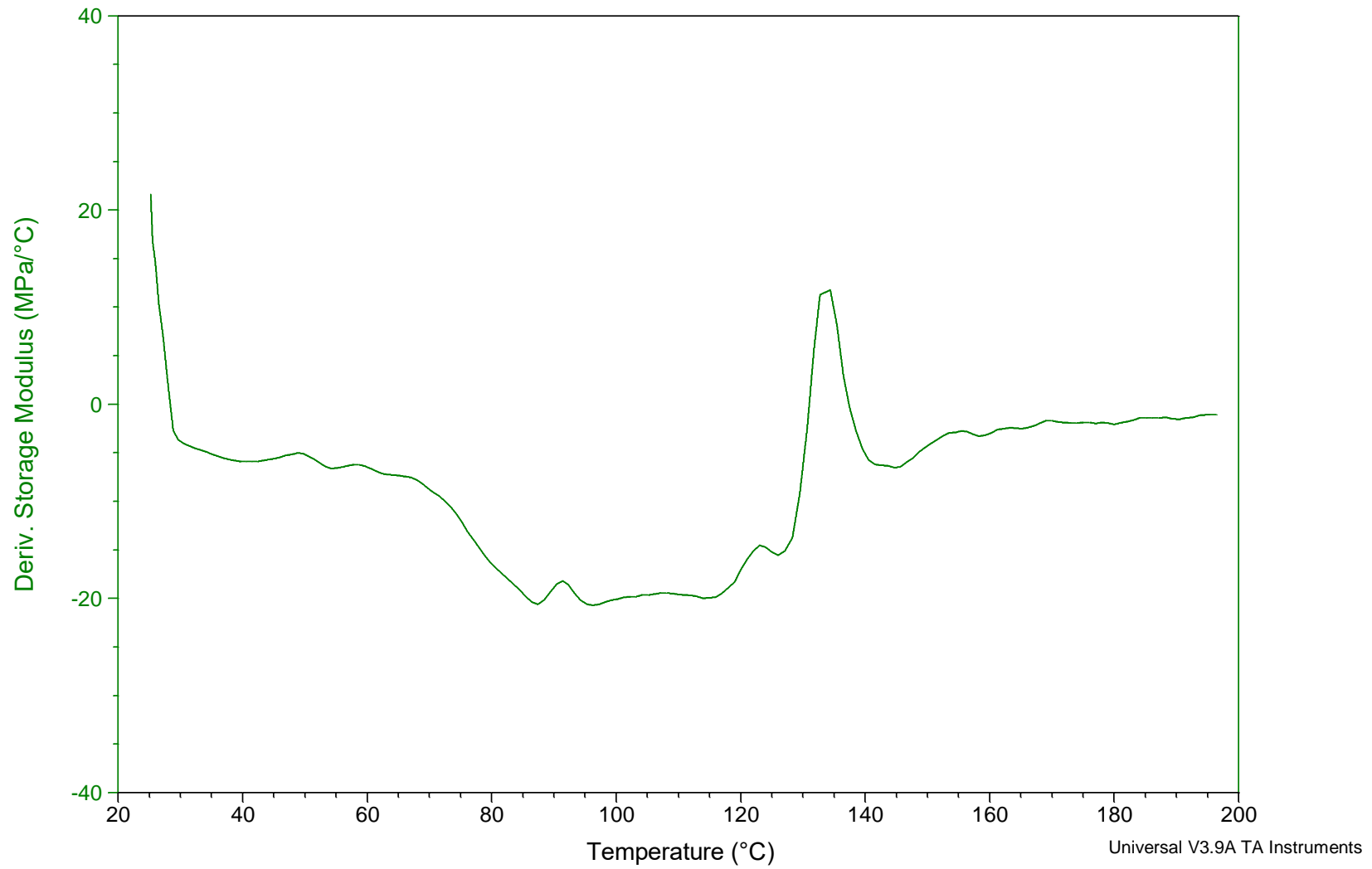
## Bijlage F: DMA-analyse topfilmmateriaal



Figuur 86: Elasticiteitsmodulus en verliesmodulus van topfilmmateriaal in functie van temperatuur, gemeten bij 10 Hz



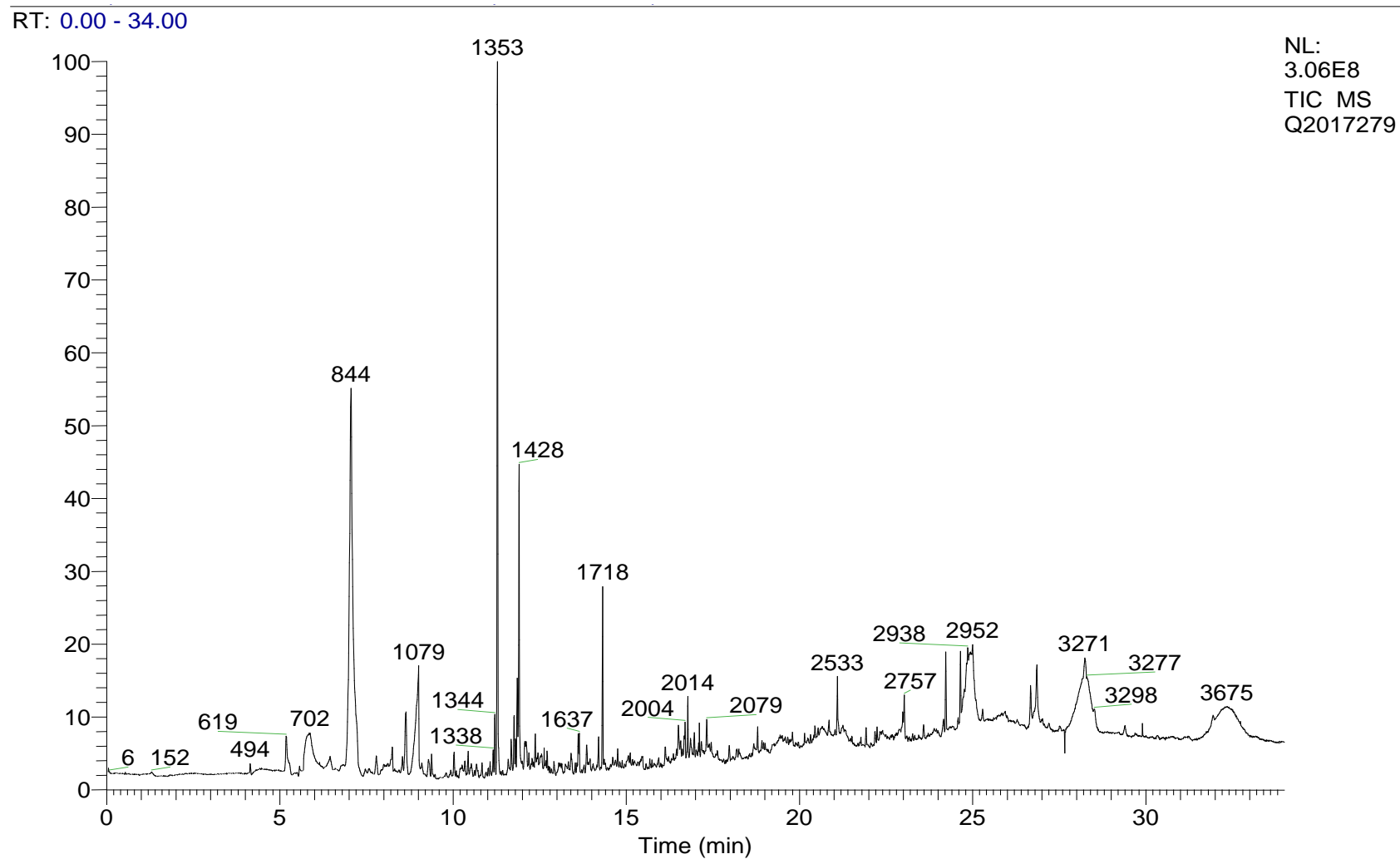
*Figuur 87:  $\tan \delta$  van topfilm in functie van temperatuur, gemeten bij 10 Hz*



*Figuur 88: Afgeleide van elasticiteitsmodulus in functie van temperatuur, gemeten bij 10 Hz*



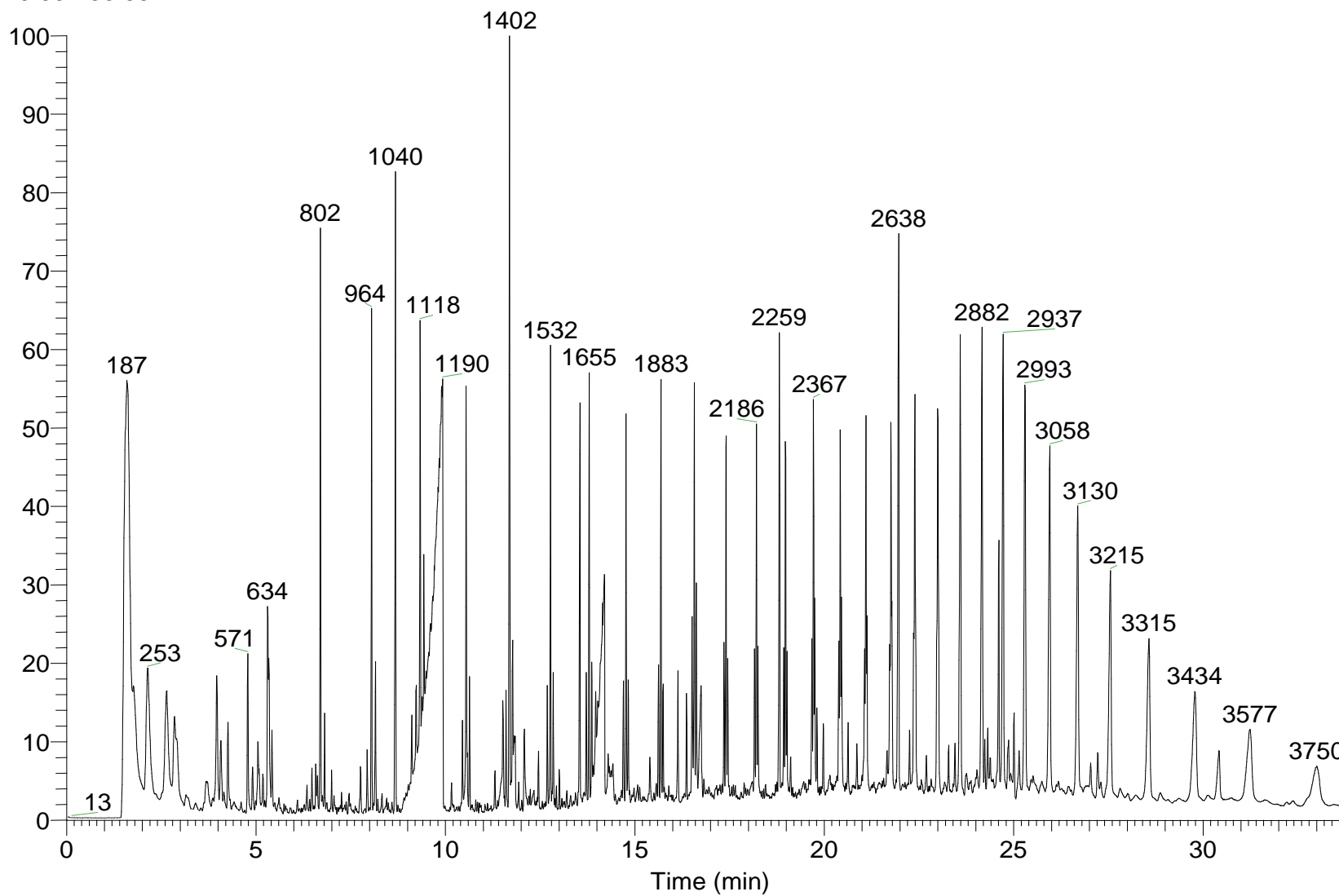
## Bijlage G: Pyrolyse GS/MS-analyse van topfilm



Figuur 89: Pyrolyse GC/MS-analyse van topfilmmateriaal (desorptie)

RT: 0.00 - 33.99

NL:  
1.69E9  
TIC MS  
Q2017280



Figuur 90: Pyrolyse GC/MS-analyse van topfilmmateriaal (pyrolyse)

# Auteursrechtelijke overeenkomst

Ik/wij verlenen het wereldwijde auteursrecht voor de ingediende eindverhandeling:  
**Evaluatie en optimalisatie van sealperformantie van kunststof topfilm- en traymaterialen bij sealen met verwarmde balken al dan niet met contaminatie**

Richting: **master in de industriële wetenschappen: verpakkingstechnologie**  
Jaar: **2018**

in alle mogelijke mediaformaten, - bestaande en in de toekomst te ontwikkelen - , aan de Universiteit Hasselt.

Niet tegenstaand deze toekenning van het auteursrecht aan de Universiteit Hasselt behoud ik als auteur het recht om de eindverhandeling, - in zijn geheel of gedeeltelijk -, vrij te reproduceren, (her)publiceren of distribueren zonder de toelating te moeten verkrijgen van de Universiteit Hasselt.

Ik bevestig dat de eindverhandeling mijn origineel werk is, en dat ik het recht heb om de rechten te verlenen die in deze overeenkomst worden beschreven. Ik verklaar tevens dat de eindverhandeling, naar mijn weten, het auteursrecht van anderen niet overtreedt.

Ik verklaar tevens dat ik voor het materiaal in de eindverhandeling dat beschermd wordt door het auteursrecht, de nodige toelatingen heb verkregen zodat ik deze ook aan de Universiteit Hasselt kan overdragen en dat dit duidelijk in de tekst en inhoud van de eindverhandeling werd genotificeerd.

Universiteit Hasselt zal mij als auteur(s) van de eindverhandeling identificeren en zal geen wijzigingen aanbrengen aan de eindverhandeling, uitgezonderd deze toegelaten door deze overeenkomst.

Voor akkoord,

**Poets, Ellen**

Datum: **19/01/2018**