Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Nauk o Żywności i Rybactwa

Zakład Opakowalnictwa i Biopolimerów

Filip Jędra

Innowacyjne metody otrzymywania kompozytowej folii z poli(kwasu mlekowego) do pakowania żywności o polepszonych właściwościach barierowych

Innovative methods for obtaining the composite film of poly(lactic acid) for food packaging with improved barrier properties

Rozprawa doktorska

wykonana pod kierunkiem

prof. dr hab. inż. Artura Bartkowiaka

Szczecin 2013

Spis treści

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA 5

1. Wstęp 5

2. Pojęcie materiału biodegradowalnego i przyczyny zainteresowania nową grupą tworzyw polimerowych 7

2.1. Biodegradacja, materiały biodegradowalne i kompostowalne 8

2.2. Podział polimerów biodegradowalnych 10

3. Polilaktyd – wszechstronny biodegradowalny polimer ze źródeł odnawialnych 11

3.1. Pochodzenie, stosowane surowce i współczesne metody otrzymywania PLA 11

3.2. Rodzaje monomerów laktydowych i produkty jakie z nich są otrzymywane 14

3.3. Przetwórstwo, cechy użytkowe i wielokierunkowość zastosowań PLA 15

3.4. Właściwości użytkowe opakowań do żywności z PLA 18

4. Metody poprawy właściwości barierowych PLA 20

4.1. Metody poprawy barierowości polilaktydu poprzez zastosowanie substancji nieorganicznych ... 20

4.2. Polimery biodegradowalne o właściwościach powłokotwórczych 21

4.3. Poli(alkohol winylowy) – termoplastyczny polimer biodegradowalny o dobrych właściwościach barierowych 25

II. CEL PRACY 28

III. MATERIAŁY I METODY 30

1. Materiały 30

1.1. Tworzywa w formie granulatów użyte w procesie współwytłaczania 30

1.2. Folia PLA 30

1.3. Biopolimery, polimery biodegradowalne oraz inne substancje użyte do powlekania folii PLA 30

1.4. Substancje pomocnicze w przygotowaniu roztworów/dyspersji do powlekania 32

1.5. Gazy techniczne, gazy spożywcze 33

1.6. Produkt spożywczy w badaniach pakowania 34

2. Metody 35

2.1. Powlekanie folii PLA warstwą filmu o potencjalnych dobrych właściwościach barierowych 35

2.2. Badanie właściwości barierowych dla tlenu i pary wodnej 36

2.2.1. Badanie szybkości przenikania tlenu (OTR) metodą sensora kulometrycznego 36

2.2.2. Oznaczanie szybkości przenikania pary wodnej – WVTR metodą czujnika podczerwieni . 37

2.2.3. Oznaczenie szybkości przenikania pary wodnej metodą grawimetryczną 37

2.3. Współwytłaczanie folii wielowarstwowych z udziałem polilaktydu PLA i poli(alkoholu winylowego) PVOH metodą CAST – wytłaczanie z wylewaniem na walec chłodzący 38

2.4. Zgrzewanie i badanie właściwości mechanicznych otrzymanych folii 40
2.4.1. Badanie wytrzymałości folii na rozerwanie 40
2.4.2. Badanie wytrzymałości zgrzewu folii 41
2.4.3. Badanie sił delaminacji 41
2.4.4. Badanie wytrzymałości folii na przebicie 41
2.5. Test szczelności i wytrzymałości opakowania 41
2.6. Zarysowanie i zagięcie 42
2.7. Pakowanie w zmodyfikowanej atmosferze (MAP) 42
2.8. Analiza czystości mikrobiologicznej wybranego produktu spożywczego w czasie przechowywania w warunkach chłodniczych 43
2.9. Analiza oksydacji lipidów wybranego produktu po zapakowaniu i przechowywaniu 43
2.9.1. Ekstrakcja tłuszczu 44
2.9.2. Liczba nadtlenkowa 44
2.9.3. Liczba anizydynowa 44
2.10. Analiza statystyczna wyników 45
IV. OMÓWIENIE WYNIKÓW 46
1. Powlekanie folii PLA filmem polimerowym i analiza właściwości barierowych otrzymanych układów 46
1.1. Badanie lepkości roztworów przy użyciu kubka Forda 46
1.2. Badanie szybkości przenikania tlenu przez folię PLA z powłoką w postaci filmu biopolimerowego 47
1.3. Określenie możliwości obniżenia szybkości przenikania pary wodnej układu PLA/chitozan, modyfikowanego dodatkiem substancji o charakterze hydrofobowym 48
1.4. Określenie możliwości poprawy właściwości barierowych względem tlenu i pary wodnej przy zastosowaniu powłoki z poli(alkoholu winylowego) 52
2. Zastosowanie procesu współwytłaczania w celu otrzymania folii trój- i pięciowarstwowej na bazie PLA i poli(alkoholu winylowego) 55
2.1. Właściwości barierowe folii trójwarstwowej PLA2003D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA2003D 56
2.2. Właściwości barierowe folii 5-warstwowej PLA4060D/PLA4043D/PVOHMowiflexTC253/PLA4043D/PLA4060D 57
2.3. Wpływ wybranych procesów jednostkowych występujących podczas formowania opakowań na właściwości barierowe wielowarstwowych folii PLA 60
3. Badania właściwości mechanicznych pięciowarstwowej folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D 62
3.1. Test wytrzymałości na rozciąganie 62
3.2. Badania odporności na przebicie 64

3.3. Badania podatności na zgrzew 65
3.4. Test delaminacji 5-wartwowej kompozytowej folii PLA/PVOH/PLA..... 67
3.5. Badanie wytrzymałości opakowania (woreczka) formowanego z kompozytowej folii PLA/PVOH/PLA na wewnętrzne ciśnienie gazu 68

4. Pakowanie w zmodyfikowanej atmosferze. Badanie zmian oksydacyjnych i mikrobiologicznych zapakowanego produktu 71
4.1. Badanie zmian składu atmosfery modyfikowanej MAP podczas przechowywania zapakowanego produktu spożywczego w warunkach chłodniczych 71
4.3. Analiza wpływu rodzaju materiału opakowaniowego na zmiany czystości mikrobiologicznej szprota wędzonego na gorąco zapakowanego z wykorzystaniem modyfikowanej atmosfery MAP…. 75
4.4. Badanie wpływu rodzaju materiału opakowaniowego na zmiany stopnia utlenienia szprota wędzonego zapakowanego z modyfikowanej atmosferze – MAP 79

V. DYSKUSJA 82
VI. WNIOSKI 91
SUMMARY 92
STRESZCZENIE 93
PIŚMIENNICTWO 94
SPIS ILUSTRACJI 102
SPIS TABEL 105
ANEKS – TABELE STATYSTYK PODSTAWOWYCH. 106

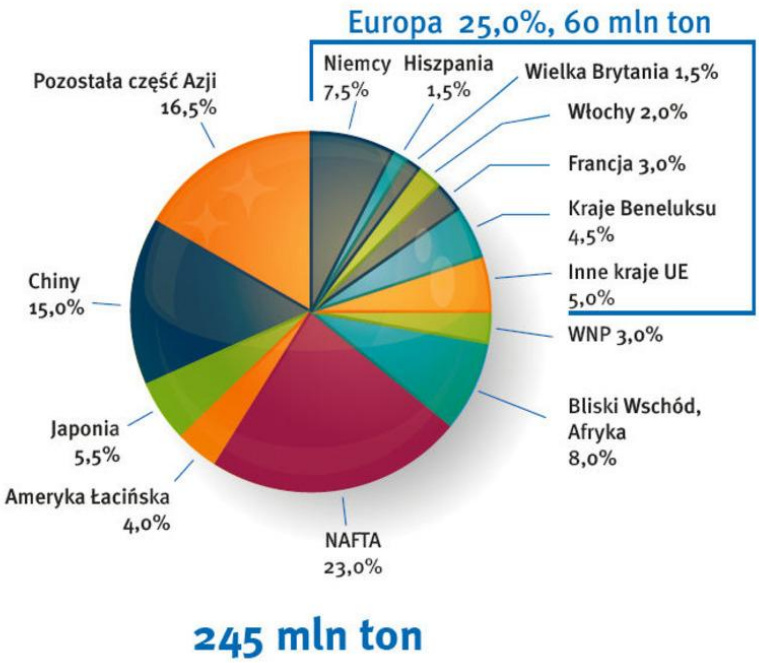
I. Część literaturowa

1. Wstęp

Początek dynamicznego rozwoju tworzyw sztucznych datuje się na przełom lat 70-tych i 80-tych XX wieku. Pozwoliło to im częściowo zastąpić drewno, szkło i metale, znacząco umacniając swoją pozycję jako jednych z podstawowych materiałów inżynierskich. Postęp w dziedzinie chemii polimerów, dzięki bardziej efektywnym procesom syntezy, docelowo umożliwił produkcję trwałych, odpornych na degradację wyrobów. Przez kilka dekad tworzywa sztuczne postrzegane były jako rewolucyjne rozwiązanie w przemyśle opakowaniowym, pokonując szereg problemów z którymi wiązało się użytkowanie innego typu opakowań. Jak wiadomo, komercyjne, syntetyczne tworzywa polimerowe są lżejsze (mają mniejszą gęstość) niż szkło, są również w porównaniu z nim dużo bardziej odporne mechanicznie dzięki mniejszej sztywności. W odniesieniu do opakowań metalowych – z blach stalowych i aluminiowych – nie korodują i w przeważającej większości są mniej lub bardziej przezroczyste. Poza tym łatwość zadruku, ogromna różnorodność form konstrukcyjnych, przy równoczesnej możliwości łączenia ich z innymi materiałami (laminowanie), tworzą ogromne walory użytkowe tworzyw sztucznych. Stosunkowo niska, konkurencyjna w stosunku do innych klasycznych materiałów cena popularnych tworzyw z grupy poliolefin i poliestrów wywołała szybki wzrost ich zastosowań w przemyśle opakowaniowym. Jednakże po latach do głosu zaczęły dochodzić wady tych materiałów, szczególnie widoczne gdy spojrzy się na nie od strony ekologii. Ulepszenie właściwości tworzyw sztucznych oraz ich rosnąca ilość w obrocie towarami mają swoje negatywne skutki w postaci obciążenia środowiska naturalnego różnego rodzaju odpadami z takich materiałów.

Na przełomie minionego i obecnego stulecia mieszkańcy Europy produkowali rocznie 34 miliony ton odpadów z tworzyw sztucznych. Do roku 2007 liczba ta dynamicznie wzrosła osiągając 65 mln – a na całym świecie ok. 260 mln ton. Szacuje się, że w skali globalnej udział zużytych materiałów polimerowych stanowi ok. 30% całkowitej liczby odpadów. Znaczącą część tych niebagatelnych liczb stanowią wykorzystane opakowania do żywności, bowiem blisko połowa artykułów spożywczych sprzedawana jest w opakowaniach z tworzyw polimerowych (La Mantia,

2002; http://tworzywa.com.pl/statystyki). W roku 2008 wartości te nieznacznie zmalały do 245 mln ton, z czego dokładnie 1/4 stanowi produkcja tworzyw sztucznych w Europie.



Rys. 1. Światowa produkcja tworzyw sztucznych w roku 2008 (http://www.plastech.pl/aboutus/statistics)

Około 36% światowej produkcji tworzyw sztucznych stanowią materiały opakowaniowe i ilość ta jest największa w stosunku do innych gałęzi przemysłu. Następne pozycje przypadły produkcji sprzętu AGD oraz branży budowlano-konstrukcyjnej – kolejno 20% i 19%.

W XX wieku rewolucyjny wynalazek polietylenu pozwolił na rozpoczęcie produkcji folii o ogromnym potencjale aplikacyjnym. To właśnie łączna produkcja polietylenów niskiej i wysokiej gęstości (LDPE i HDPE), w tym pierwszym uwzględniając także liniowy – LLDPE, stanowi największy udział w światowej produkcji tworzyw sztucznych.

Światowy rynek opakowań produktów spożywczych wykorzystuje pięć podstawowych grup materiałów:

- papier i tektura;
- tworzywa sztuczne;
- metale (głównie stal, aluminium);

- drewno;
- szkło.

Udział dwóch pierwszych w światowej produkcji opakowań do żywności to kolejno 43% i 28% (http://tworzywa.com.pl/statystyki).

Podstawowe strategie utylizacji odpadów tworzywowych opierają się na recyklingu materiałowym, energetycznym i chemicznym. Zyskuje on stale na popularności, a stosowane technologie są wciąż udoskonalane. W przypadku butelek po napojach skuteczną metodą recyklingu jest tzw. downcycling – czyli przetworzenie danego tworzywa na materiał o niższej jakości, wykorzystywany do innych celów. Problem pojawia się jednak przy zagospodarowaniu innych rodzajów zużytych opakowań, zwłaszcza tych niejednorodnych pod względem składu oraz silnie zanieczyszczonych. Za przykład mogą posłużyć wykorzystywane w przemyśle spożywczym folie z tworzyw sztucznych, które jako opakowania jednostkowe mają bezpośredni kontakt z produktami żywnościowymi. Ostatecznie tego typu produkty ze względu na duże zanieczyszczenie oraz często ich wieloskładnikowy charakter (np. folie 3-7 warstw z 2-5 różnych materiałów) stają się uciążliwym odpadem i jedynym sposobem ich utylizacji może być spalenie. Alternatywnym - a przy tym proekologicznym rozwiązaniem - jest użycie jako materiału opakowaniowego folii wykonanej z polimeru biodegradowalnego.

2. Pojęcie materiału biodegradowalnego i przyczyny zainteresowania nową grupą tworzyw polimerowych

Polimery biodegradowalne stanowią grupę tworzyw, które w ostatnich latach, ze względu na swoje specyficzne cechy, wzbudzają rosnące zainteresowanie, nie tylko w medycynie i inżynierii tkankowej, ale także w skali masowej, np. w przemyśle opakowaniowym (La Mantia, 2002). Obecnie obserwuje się dynamiczny wzrost produkcji takich materiałów, przez co stają się one łatwiej osiągalne i poszerza się obszar ich zastosowań.

Rosnąca świadomość środowiskowa, zwłaszcza w krajach Europy zachodniej, Skandynawii i Ameryki Północnej przyczynia się do zainteresowania konsumentów opakowaniami, które docelowo nie obciążałyby w dużym stopniu środowiska naturalnego. Ze względu na udział Polski w strukturach europejskich, w szczególności

UE, konieczne jest dostosowanie się do zunifikowanych przepisów dotyczących gospodarowania odpadami, między innymi opakowaniowymi. Obowiązujące w Polsce od 1 stycznia 2002 r. przepisy prawne nakładają obowiązek dostosowania gospodarki odpadami z tworzyw polimerowych do Dyrektywy 94/62/EC (Environment and Plastics Industry Council, 2000; 94/62/EC, 1994). Zgodnie z tą Dyrektywą, do 2008 r. poziom recyklingu opakowań z tworzyw polimerowych miał wynosić 25%. Osiągnięcie tego celu wiązało się ze znacznymi nakładami zarówno inwestycyjnymi, jak i związanymi z organizacją realizacji nałożonego obowiązku. Warto jednak przy tym zauważyć, iż koszty recyklingu opakowań z tradycyjnych materiałów polimerowych są średnio 6-krotnie większe od kosztów kompostowania odpadów biodegradowalnych na drodze recyklingu organicznego.

Nadrzędnym dokumentem, istotnym z punktu widzenia gospodarowania odpadami, recyklingu i dbałości o środowisko naturalne, jest wspomniana dyrektywa unijna 94/62/EC. Dokument stosuje się do wszystkich opakowań wprowadzanych do obrotu w krajach Unii Europejskiej i wszystkich odpadów opakowaniowych używanych lub powstających na poziomie przemysłowym, handlowym, w biurach, sklepach, placówkach usługowych, gospodarstwach domowych lub na jakimkolwiek innym poziomie, niezależnie od zastosowanego surowca. Niniejsza dyrektywa ma na celu zharmonizowanie krajowych środków dotyczących gospodarowania opakowaniami i odpadami opakowaniowymi, między innymi w celu zapobiegania ich wpływowi na środowisko wszystkich Państw Członkowskich oraz państw trzecich lub zmniejszenia takiego wpływu, zapewniając w ten sposób wysoki poziom ochrony środowiska (94/62/EC, 1994).

2.1. Biodegradacja, materiały biodegradowalne i kompostowalne

Biodegradacja definiowana jest jako proces prowadzący do nieodwracalnych zmian w budowie chemicznej polimeru wywołany działalnością biologiczną mikroorganizmów, a w szczególności obecnych w ich komórkach enzymów. Proces ten powoduje utratę właściwości użytkowych materiału, fragmentację, redukcję ciężaru cząsteczkowego, pogorszenie właściwości mechanicznych i w końcowym efekcie rozpad na związki małocząsteczkowe. Biodegradacja ma miejsce w warunkach bytowania ściśle określonych grup mikroorganizmów, a wpływ na jej przebieg mają: temperatura, pH, zawartość wilgoci w danym układzie, obecność tlenu (biodegradacja

aerobowa), jak również występowanie innych grup drobnoustrojów. Proces może przebiegać w warunkach tlenowych i beztlenowych. Obecność tlenu cząsteczkowego prowadzi do powstania następujących produktów: dwutlenek węgla, woda, biomasa, związki małocząsteczkowe oraz pozostałości polimeru. W przypadku biodegradacji w warunkach anaerobowych dodatkowo pojawia się metan, a pozostałe produkty reakcji są z reguły takie same (Zyska i Żakowska, 2005). Ma to istotne znaczenie z punktu widzenia miejsca do którego trafia zużyty materiał opakowaniowy. Przykładowo, na wysypiskach śmieci na głębokości poniżej 1-2m, głęboko w glebie oraz po zanurzeniu w wodzie mamy do czynienia z warunkami beztlenowymi.

W praktyce określa się czy materiał opakowaniowy jest biodegradowalny za pomocą analiz zgodnych z normą PN-EN 13432:2002, według której dokonuje się pomiaru faktycznej przemiany metabolicznej tworzywa w wodę, dwutlenek węgla i biomasę. Standardowy test PN-EN 14046:2005 określa, że w warunkach kontrolowanego kompostowania przemianie musi ulec 90 % materiału w czasie krótszym niż 6 miesięcy. Niektóre źródła podają również, że grupa polimerów biodegradowalnych obejmuje tylko te polimery, których czas degradacji nie przekracza 10 lat (Kuciel i Liber-Kneć, 2007). Struktura chemiczna wielu polimerów ma znaczący wpływ na podatność na biodegradację i jej tempo. Występowanie w łańcuchach głównych lub łańcuchach bocznych grup o charakterze hydrofilowym, takich jak hydroksylowych, karboksylowych, estrowych, eterowych czy karbonylowych, jest zazwyczaj konieczna dla ułatwienia tego procesu. Istotne jest również stopień uporządkowanie makrocząsteczek, bowiem polimery krystaliczne trudniej się rozkładają niż amorficzne (Błędzki i Fabrycy, 1992). Relatywnie mniejszy ciężar cząsteczkowy oraz nieobecność wiązań sieciujących będą również zwiększały dynamikę biorozkładu (Kozłowska, 2004). Sam przebieg degradacji zależy wreszcie od takich czynników jak rodzaj aktywnych mikroorganizmów, warunki środowiskowe oraz kształt gotowego wyrobu (Żakowska, 1998 i 2003)

Można wskazać na kilka rodzajów biodegradacji ze względu na układ/środowisko w jakim one zachodzą. Należą do nich:

- biodegradacja w glebie
- biodegradacja w wodzie
- biodegradacja na podłożu mineralnym

Specyficznym typem biorozkładu tlenowego jest kompostowanie. O materiale mówi się zatem, że jest kompostowalny wówczas, gdy ulega on biodegradacji w kompoście

zgodnie z odpowiednią procedurą, następuje jego dezintegracja do stopnia niewykrywalności, a powstałe produkty rozkładu są bezpieczne dla wzrostu roślin i innych organizmów (Kozłowska, 2004).

2.2. Podział polimerów biodegradowalnych

Polimery biodegradowalne można podzielić na dwie główne grupy, pierwsze uzyskiwane z surowców petrochemicznych oraz drugie otrzymywane z surowców odnawialnych. Te ostatnie noszą zwyczajową nazwę „polimerów podwójnie zielonych" ze względu na charakter zarówno surowców, jak i produktów (Żakowska, 1998). Do pierwszej grupy zalicza się m.in. polikaprolakton oraz poli(kwas asparginowy), natomiast w drugiej grupie najważniejsze polimery to polilaktyd, poli(kwas hydroksymasłowy), a także kopolimer kwasu hydroksymasłowego z kwasem hydroksywalerianowym — poli(kwas hydroksymasłowy-*co*-hydroksywalerianowy).

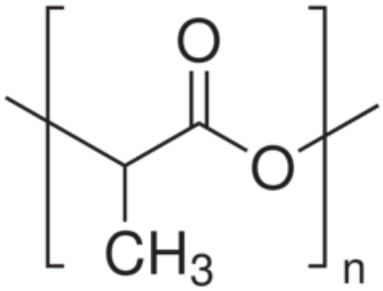
Najbardziej ogólnym kryterium podziału polimerów biodegradowalnych zarówno tych powstałych z surowców odnawialnych, jak i petrochemicznych, jest ich budowa chemiczna i przynależność do grup substancji ściśle zdefiniowanych przez chemię organiczną. Tym samym wyróżnić można:

- polisacharydy (skrobia, celuloza, chityna i chitozan) i ich pochodne,
- białka: zeina, gluten, izolat białek sojowych,
- poli(węglowodory): kauczuk naturalny,
- poliestry: poli(kaprolakton), poli(kwas mlekowy), poli(hydroksyalkanolany), kopoliestry aromatyczno-alifatyczne,
- poli(alkohol winylowy) – PVOH (http://www.plastics.ca)

Większość z nich jest szeroko rozpowszechniona w przyrodzie i niektóre, jak skrobia czy celuloza, obecne są w życiu codziennym człowieka. Chitozan, PVOH oraz poliestry biodegradowalne powstają w odpowiednich procesach chemicznych (chitozan, PLA) i biotechnologicznych (PHA). Natomiast największe znaczenie komercyjne w opakowalnictwie żywności spośród polimerów powstających w odpowiednich procesach chemicznych ma szeroka grupa poliestrów biodegradowalnych, w tym przede wszystkim PLA.

3. Polilaktyd – wszechstronny biodegradowalny polimer ze źródeł odnawialnych

Spośród całej gamy polimerów biodegradowalnych PLA(poli(kwas mlekowy), polilaktyd) jest najlepiej poznany, a badania i opracowania technologiczne dotyczące tego polimeru są najbardziej zaawansowane (US patent 2668162, 1954). PLA może być produkowany zarówno z surowców petrochemicznych jak i z odnawialnych. W tym drugim przypadku głównie kukurydzy, w mniejszym stopniu ziemniaków i trzciny cukrowej. Polimer ten cieszy się rosnącym zainteresowaniem między innymi ze względu na aspekty proekologiczne, tzn. podatność na biodegradację hydrolityczną oraz enzymatyczną. Biodegradację PLA skutecznie prowadzi się drogą kompostowania przemysłowego, którego czas w zależności od warunków procesu wynosi od kilku tygodni do kilkunastu miesięcy. Produkty jego rozpadu są naturalnymi metabolitami w postaci wody, dwutlenku węgla i biomasy (Gołębiewski i in., 2003). Ponadto warto dodać, iż nie stwierdzono negatywnego wpływu produktów rozkładu PLA na rośliny, których nasiona wysiano w glebie z ich udziałem (Adamus i Dacko, 2006).

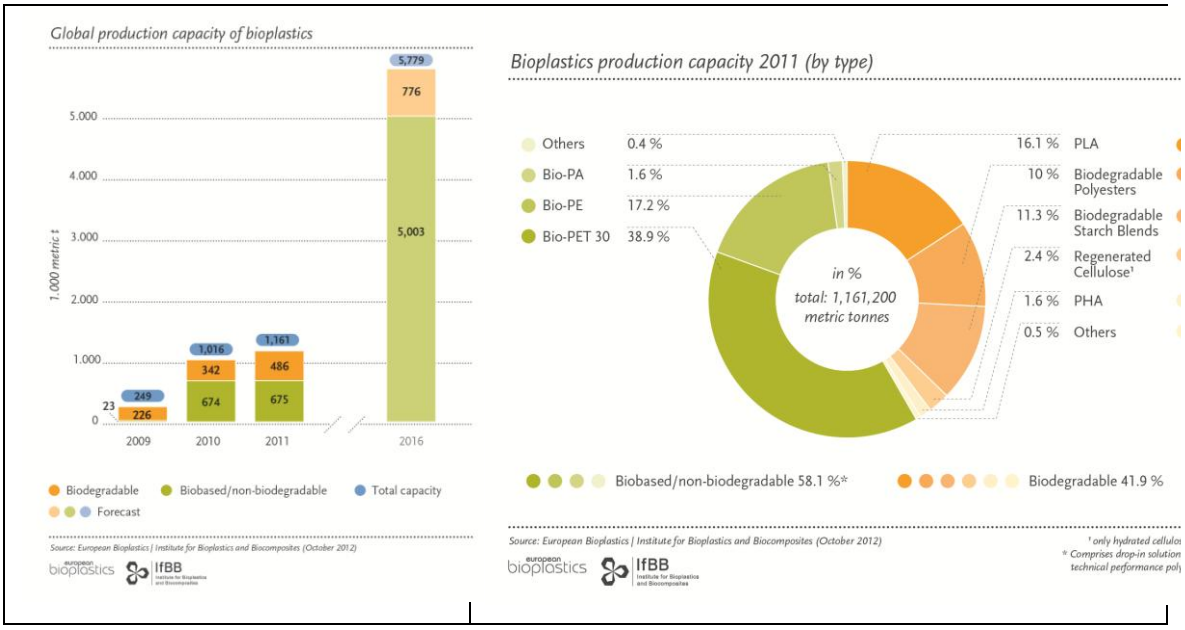


Rys. 2. Budowa chemiczna jednostki monomerycznej poli(kwasu mlekowego) (http://www.begreenjournal.com/?tag=/pla)

3.1. Pochodzenie, stosowane surowce i współczesne metody otrzymywania PLA

Początki zainteresowania wytwarzaniem alifatycznych poliestrów z kwasu mlekowego datuje się na rok 1932, kiedy po raz pierwszy, na drodze ogrzewania kwasu mlekowego pod bardzo niskim ciśnieniem, otrzymano produkt o niskim ciężarze cząsteczkowym i mocno ograniczonych właściwościach mechanicznych (Doi i Steinbüchel, 2002; Dacko i in., 2005). Ponad 20 lat później, w roku 1954 firma DuPont

opatentowała metodę otrzymywania w wyniku kontrolowanej polimeryzacji polimeru o wysokim ciężarze cząsteczkowym. W 1972r. Ethicon wprowadził biokompatybilne włókno polilaktydowe, dzięki któremu zaczęto produkować rozpuszczalne szwy na potrzeby medyczne. Do późnych lat 80-tych wysoki koszt produkcji poliestrów biodegradowalnych, w tym PLA, ograniczał ich dostępność. Jednakże postęp w pozyskiwaniu kwasu mlekowego z surowców odnawialnych w wyniku kontrolowanej fermentacji pozwolił na znacznie tańszą syntezę aniżeli na drodze petrochemicznej. W kolejnych latach zaczęto prowadzić produkcję tego polimeru na skalę przemysłową, a obecnie przynajmniej 6 producentów dostarcza komercyjnie granulat PLA. Najbardziej znaczący jest amerykański koncern Cargill i jego firma „córka“ NatureWorks LLC– zajmująca się ściśle produkcją PLA w ilości ok. 200-400 tys. ton/rok (Piorkowska-Galeska E, 2006). Zaś światowa produkcja PLA w roku 2011 stanowiła 16% wszystkich polimerów otrzymywanych z surowców odnawialnych (rys. 3).



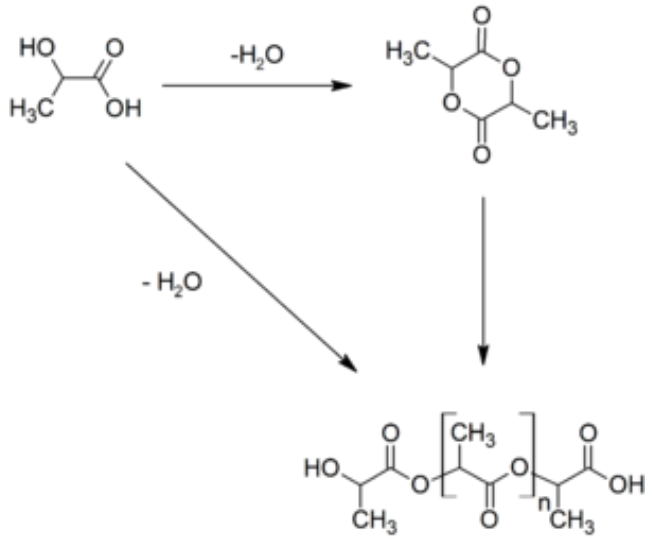
Rys. 3. Produkcja ilościowa na świecie polimerów z komponentów naturalnych w tym biodegradowalnych (http://en.european-bioplastics.org/)

O polimerze tym mówi się, że jest on “podwójnie zielony”, ponieważ na skalę przemysłową wytwarzany jest on z surowców pochodzenia roślinnego – początek cyklu, a otrzymane z niego produkty dają na drodze biodegradacji „zdrowy” kompost – koniec cyklu. Produkcja PLA czerpie z technologii i nauk rolniczych (uprawa roślin), biologicznych (fermentacja – otrzymanie kwasu mlekowego) oraz chemicznych (polimeryzacja). Polimer został zaklasyfikowany przez agencję rządową Stanów

Zjednoczonych Food and Drug Administration jako bezpieczny i nadający się do kontaktu z żywnością, w związku z czym od roku 1995 figuruje na liście FDA.

PLA wytwarza się na dwa sposoby, przy czym otrzymane produkty różnią się właściwościami i budową. Pierwsza metoda polega na bezpośredniej polikondensacji kwasu mlekowego, druga zaś tzw. dwuetapowa na otrzymaniu z kwasu mlekowego laktydu i następnie jego polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu (ang. ROP – ring opening polymerization) (Gołębiewski i in., 2008) (rys. 4). Funkcjonowanie nazw poli(kwas mlekowy) i polilaktyd odnosi się zatem do metod otrzymywania i substancji z których powstaje finalny produkt. W praktyce jednak nazwy te stosowane są zamiennie i każda z nich stanowi rozwinięcie skrótu PLA.

W wyniku bezpośredniej polikondensacji otrzymuje się produkt o relatywnie niewielkim ciężarze cząsteczkowym między 10000 a 20000 g/mol. Polilaktyd uzyskany tą metodą ma gorsze cechy mechaniczne niż otrzymywany dwuetapowo, ponadto zawarte w nim zanieczyszczenia, w postaci np. nieprzereagowanego monomeru, zdecydowanie pogarszają właściwości użytkowe.



Rys. 4. Schemat otrzymywania PLA na drodze polikondensacji i metodą ROP (http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid)

Wytwarzanie PLA metodą polimeryzacji z otwarciem pierścienia laktydu umożliwia otrzymanie polimeru o ciężarze cząsteczkowym przekraczającym 50000 g/mol i o zdecydowanie lepszych właściwościach mechanicznych, co ma istotne znaczenie dla końcowego produktu (Chen i in., 2001). Uzyskanie produktu o dobrych właściwości mechanicznych zapewnia użycie PLA o średnim ciężarze cząsteczkowym

równym 40 000 g/mol i więcej. Literatura opisuje sposoby wytwarzania PLA o dużym ciężarze cząsteczkowym, tj. powyżej 50 000 w wyniku bezpośredniej polikondensacji, ale są to procesy o dużym stopniu trudności, wymagające specjalnych katalizatorów oraz zachowania ściśle określonych warunków procesowych. Zwiększenie ciężaru cząsteczkowego PLA jest możliwe także dzięki zastosowaniu różnego rodzaju substancji łączących makrocząsteczki oligomerycznego poliestru tzw. chain extenders (Tuominen i in., 2002).

3.2. Rodzaje monomerów laktydowych i produkty jakie z nich są otrzymywane

Polilaktyd jest liniowym poliestrem alifatycznym którego gęstość zawiera się w przedziale od 1,2 do 1,3 g/cm^3. Temperatura zeszklenia PLA oscyluje w granicach 55-70°C, przedział temperatur topnienia jest zależny od stopnia krystaliczności i waha się od 130°C do 190°C (Lunt, 1998; Auras i in., 2010) zaś typowe temperatury przetwórstwa tworzywa metodą wytłaczania oscylują około 185-200°C.

Z uwagi na obecne w kwasie mlekowym centrum chiralności jego polikondensacja może prowadzić do uzyskania poli(kwasu mlekowego) o różnych właściwościach w zależności od otrzymanego produktu. Może nim zatem być L-, D- lub D,L-polikwas oraz mieszanina L- i D-polikwasów (Holten, 1971), (Duda i Kowalski, 2007; Duda i Penczek, 2003). L(-)PLA oraz D(+)PLA są polimerami częściowo krystalicznymi o stopieniu krystaliczności ≤60%. Posiadają temperaturę zeszklenia równą 65°C, a zakres temperatur topnienia to 170-180°C. D,L-PLA jest natomiast polimerem amorficznym o temperaturze zeszklenia równej 57°C, mniejszej odporności mechanicznej i szybszej degradacji niż odmiany L(-)PLA bądź D(+)PLA.

Również chiralna natura estrów kwasu mlekowego - laktydów znajduje odzwierciedlenie w zróżnicowanej budowie i właściwościach polimeru otrzymanego metodą polimeryzacji ROP z otwarciem pierścienia. Istnieje zatem poli-L-laktyd (PLLA), poli-D-laktyd (PDLA) oraz poli-DL-laktyd syntetyzowany z L,L-laktydu i D,D-laktydu lub DL-laktydu (PDLLA) (Gupta i Kumar, 2007). O krystaliczności otrzymanego polimeru decyduje, przede wszystkim budowa łańcucha polimerowego, tym samym wprowadzenie monomerów kwasu mlekowego o różnej chiralności zmniejsza zdolność PLA do krystalizacji, a zawartość fazy krystalicznej zależy od

udziału poszczególnych izomerów optycznych (Słomkowski i in., 2005). Zatem poli-L-laktyd, otrzymywany z laktydu pochodzącego ze źródeł odnawialnych oraz pozyskiwany syntetycznie poli-D-laktyd są tworzywami o około 35-procentowym udziale fazy krystalicznej i temperaturach zeszklenia i topnienia kolejno w zakresach 50-70°C i 170-190°C. Zaś racemiczny PDLLA, będący równomolowym kopolimerem L- i D-laktydu jest polimerem w pełni amorficznym (Ovitt i Coates, 1999). W ofercie handlowej PLA najczęściej spotyka się w postaci kopolimeru L-laktydu i D-laktydu o różnych ich udziałach (Gołębiewski i in., 2008).

Polilaktyd przetwarza się w minimalnej temperaturze ok. 185°C (Spinu i in., 1996), jednak już w tych warunkach może on ulegać degradacji zarówno hydrolitycznej, jak i oksydacyjnej oraz depolimeryzacji. Dlatego też przetwórstwo musi być poprzedzone dokładnym suszeniem granulatu, a podczas wytłaczania istotne jest ograniczenie dostępu tlenu. Graniczna temperatura początkowego rozkładu termicznego polimeru zawiera się w przedziale 250-330°C i zależy odwrotnie proporcjonalnie od jego wyjściowego ciężaru cząsteczkowego (Jakucewicz, 2006).

Wadą polilaktydu jest znaczna chłonność wody, tym większa, im niższy jest stopień krystaliczności. Dzieje się tak ponieważ w strukturach amorficznych woda ma większą możliwość penetracji międzycząsteczkowej. Ze względu na fakt, iż dostępne na rynku granulaty PLA stanowią tworzywa o znacznie zróżnicowanych udziałach fazy krystalicznej, odmienne są procedury suszenia granulatu. Amorficzne odmiany suszy się w temperaturach niższych niż temperatura zeszklenia – T_g – to jest w przedziale 43-55°C, co zapobiega zlepianiu się granulatu. Typy krystaliczne wymagają kilkugodzinnego suszenia w temperaturach od 80 do 100°C, lub do osiągnięcia punktu rosy, który wynosi ok -40°C.

Polilaktyd jest polimerem o dużej polarności, co powoduje jego ograniczoną adhezję do typowych poliolefin takich jak LDPE. Najszybsza krystalizacja przebiega w temp. ok. 110°C (Garlotta, 2001). Polimer rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach organicznych, m.in.: w benzenie, tetrahydrofuranie, dimetylosulfotlenku, acetonitrylu, toluenie, dioksanie, chlorku metylu bądź chlorku metylenu (Hartmann i Kaplan, 1998).

3.3. Przetwórstwo, cechy użytkowe i wielokierunkowość zastosowań PLA

Ze względu na ogromną skalę produkcji tworzyw sztucznych w przypadku nowych materiałów istotna jest możliwość wykorzystania najbardziej powszechnych i

uniwersalnych linii technologicznych i procesów. Produkcja wielkotonażowa wymaga zaprojektowania i zakupu odpowiednich maszyn, których ceny liczone są w milionach euro. Tym samym jedną z najważniejszych cech materiału o potencjalnych możliwościach wdrożeniowych jest podatność na przetwórstwo przy użyciu typowych, komercyjnie stosowanych technologii. Dwie najważniejsze metody przetwórstwa tworzyw polimerowych, które pozwalają na otrzymanie szerokiej gamy produktów, to wytłaczanie i wtrysk. Poniżej zostaną pokrótce omówione najważniejsze metody przetwórstwa, które znajdują zastosowanie do otrzymywania szerokiej gamy produktów z polilaktydu.

Wytłaczanie (ekstruzja) jest podstawowym procesem przetwórczym i pierwszym krokiem do otrzymania granulatu z mieszanek (blend) dwóch lub więcej liczby składników oraz wytwarzania folii płaskich zarówno metodą wylewania na walec chłodzący jak i metodą wytłaczania z rozdmuchem, gdzie metoda wylewania jest stosowana częściej do otrzymywania folii z tworzywa sztywnych lub półsztywnych do których m. in zalicza się PLA. Wszystkie procesy są poprzedzone wstępnym uplastycznieniem tworzywa w wytłaczarce w warunkach wysokiej temperatury i ciśnienia. Proces ten daje możliwość produkcji folii giętkich i półsztywnych, z których te ostatnie mogą być w kolejnym etapie przetwarzane np. metodą termoformowania (Verlag, 1995; Jamshidian i in., 2010). Rozwinięciem metody wytłaczania folii kompozytowych lub laminatów jest tzw. współwytłaczanie (koekstruzja), wykorzystujące układ kilku (zazwyczaj 2-5) wytłaczarek do produkcji folii wielowarstwowych. Uplastycznione tworzywo po opuszczeniu cylindrów wytłaczarek jest przy pomocy łączników rurowych transportowane do kolejnych elementów układu w tym specjalnych dysz szczelinowych w celu uzyskania warstw o odpowiedniej dystrybucji stopionych materiałów i grubości. W przypadku wytłaczania z rozdmuchem elementem tym jest głowica doprowadzająca roztopione tworzywo w układzie kilku warstw do trzpienia, po wyjściu z którego, dzięki nadmuchowi powietrza, formowany jest balon, a w efekcie jego odpowiedniego nawinięciapłaski rękaw folii. Metoda wylewania na walec chłodzący (z ang. cast) wymaga obecności bloku zasilającego, do którego łączniki rurowe doprowadzają uplastyczniony w wytłaczarkach materiał. W bloku zasilającym następuje pożądana dystrybucja warstw, po czym tworzywo przepływa do głowicy szczelinowej o płaskim ustniku, która pozwala na uzyskanie płaskiej wstęgi roztopionego materiału. Wstęga z reguły opada grawitacyjnie na zespół

obracających się walców chłodzących, gdzie zastyga i dzięki czemu jest formowana w postaci folii, a następnie jest odciągana i nawijana na bobinę przez parę zwijaków (Verlag, 1995; Jamshidian i in., 2010).

Wtrysk jest stosowany dla wszystkich rodzajów tworzyw termoplastycznych i prowadzi do otrzymania sztywnych produktów o grubszych ściankach powyżej 1 mm, lub tzw. półproduktów (preform), które są następnie rozdmuchiwane. Metoda składa się z kilku etapów, gdzie pierwszym z nich może być wytłaczanie, a ostatnim rozdmuch i jest szeroko rozpowszechniona w produkcji opakowań do żywności, zwłaszcza butelek oraz nakrętek.

W każdym z wymienionych przypadków użyte tworzywo musi posiadać właściwości termoplastyczne, tj. mieć zdolność do topnienia i zmniejszenia lepkości pod wpływem dostarczanego ciepła. Innymi słowy, termoplasty zdolne są do odwracalnego formowania w procesie topnienia i zastygania w zakresie górnych temperatur pomiędzy temperaturami topnienia i termicznego rozkładu (Verlag, 1995). Poli(kwas mlekowy) posiada właściwości termoplastyczne i w zależności od rodzaju uzyskuje zdolność do przetwarzania po osiągnięciu temperatur rzędu 190-210°C. Na dzień dzisiejszy firma NatureWorks LLC produkuje kilka odmian polilaktydu o odmiennym przeznaczeniu o handlowej nazwie PLA Ingeo, w tym:

- 1100 D — do laminowania papieru;
- 2002 D, 2003 D — do wytłaczania folii termoformowalnej i w efekcie uzyskania zamykanych, transparentnych pojemników, np. na świeże owoce lub jaja;
- 3001 D - do wtrysku i produkcji rozmaitych form konstrukcyjnych, między innymi dla przemysłu elektronicznego – obudowy telefonów komórkowych, laptopów, akcesoriów komputerowych, itp.;
- 7001 D, 7032 D – do formowania butelek metodą wtrysku z rozdmuchem;
- 4032 D, 4043 D – do wytwarzania dwuosiowo orientowanych folii opakowaniowych metodą wytłaczania z wylewaniem na walec chłodzący (cast);
- 4060 D — do wytwarzania warstwy zgrzewalnej w układach wielowarstwowych z PLA (Gołębiewski i in., 2008; Marten, 1985; Jamshidiani in., 2010).

Pomimo świetnych właściwości użytkowych i faktu, że PLA dzięki budowie monomerycznej zbliżonej do typowej substancji spożywczej jaką jest kwas mlekowy nadaje się do kontaktu z żywnością, nie jest on jednak materiałem o dostatecznie dobrych właściwościach barierowości względem pary wodnej i tlenu. Tym samym stosowanie go w pakowaniu produktów przetworzonych wymagających niskiej przepuszczalności dla gazów, w technikach próżniowego pakowania żywności oraz z użyciem modyfikowanej atmosfery MAP jest w chwili obecnej niemożliwe. Kolejnym ograniczeniem, wynikającym z właściwości reologicznych uplastycznionego polilaktydu, jest duża trudność a wręcz brak możliwości przetwarzania takiego tworzywa metodą wytłaczania z rozdmuchem. O ile materiały NatureWorks 4032 D i 4043 D nadają się idealnie do wytłaczania metodą cast, o tyle umożliwienie przetwórstwa metodą wytłaczania z rozdmuchem wymaga uprzedniego przygotowania odpowiednich silnie uplastycznionych mieszanek. Ograniczenie to wynika z niskiej lepkości roztopionego w procesie wytłaczania PLA i niedostatecznej wytrzymałości mechanicznej strumienia krystalizującego tworzywa podczas wychodzenia z okrągłej głowicy przy zetknięciu ze strumieniem powietrza. Takie właściwości skrajnie utrudniają utrzymanie stabilnego balonu podczas rozdmuchu i ukształtowanie rękawa folii o powtarzalnych właściwościach (US patent 6559244B1, 2003).

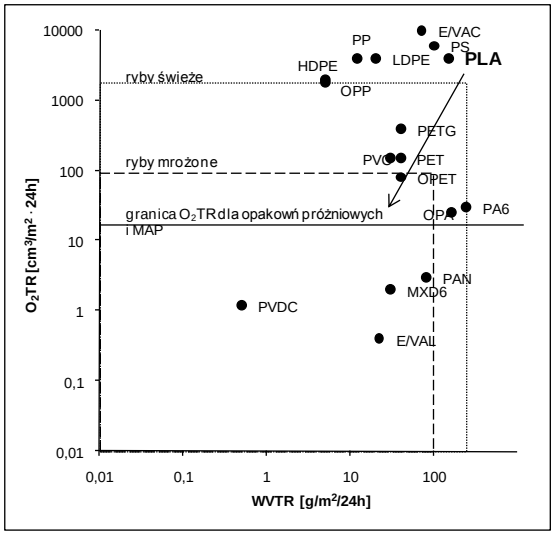
3.4. Właściwości użytkowe opakowań do żywności z PLA

Kwas mlekowy umieszczony jest na liście substancji będących składnikami materiałów dopuszczonych do stosowania w bezpośrednim kontakcie z żywnością, w tym monomerami do produkcji substancji wielkocząsteczkowych. Lista ta jest częścią Dyrektywy Unijnej 2002/72/EC. W dokumencie nie ma mowy o żadnych ograniczeniach i restrykcjach w stosowaniu tego związku (2002/72/EC). Folie otrzymane z polilaktydu w porównaniu do innych typowych polimerów termoplastycznych stosowanych do pakowania produktów spożywczych posiadają następujące właściwości :

- moduł elastyczności > polistyren,
- odporność na tłuszcze zbliżona do poli(tereftalanu etylenu) - PET,
- bardzo wysoka barierowość dla smaku i zapachu, porównywalne z PET,
- dobra podatność na zgrzewanie już w niskich temperaturach 70-90°C,

- znakomite właściwości optyczne - dla orientowanych 2-osiowo folii z amorficznego PLA połysk i przejrzystość wyższe niż w tworzywach takich jak: PET, orientowany polipropylen, orientowany PET,
- możliwość łatwego zadruku powierzchniowego dzięki wysokiej wartości swobodnej energii powierzchniowej (Spasówka i in., 2006; Labrecque, 1997).

Każda z wyżej wymienionych cech czyni polilaktyd tworzywem o dużym potencjale aplikacyjnym szczególnie do formowania ekologicznych opakowań dla przemysłu spożywczego. Niestety w chwili obecnej uważa się, że materiał ten ze względu na średnią- czy wręcz niską barierowość dla tlenu i pary wodnej (rys. 5) może być używany przede wszystkim do pakowania żywności świeżej, dla której niezbędna lub dopuszczalna jest szybka wymiana gazów z otoczeniem. Z kolei w przypadku większości produktów spożywczych przetworzonych potrzebne są materiały opakowaniowe o dobrych i bardzo dobrych właściwościach barierowych. Większy udział enancjomeru L będzie zwiększał barierowość względem gazów gotowego produktu (Lehemeier i in., 2001). Ponadto stopień krystaliczności tworzywa i zorientowanie otrzymanego materiału opakowaniowego będą wpływały na poprawę jego barierowości (Hartmann i Kaplan, 1998). Tym niemniej niezależnie od rodzaju użytego polimeru, czysty poli(kwas mlekowy) nie jest w stanie zagwarantować możliwość otrzymania materiału opakowaniowego o odpowiednio wysokiej barierowości.



Rys. 5. Zestawienie barierowości dla pary wodnej WVTR i tlenu OTR folii o średniej grubości 25 μm otrzymanych z różnych polimerów syntetycznych ze wskazaniem granicy stosowania systemu MAP

4. Metody poprawy właściwości barierowych PLA

Z punktu widzenia zastosowania PLA w opakowalnictwie żywności właściwości barierowe dla tlenu, pary wodnej oraz CO_2 to jedne z kluczowych cech materiału, a ponieważ polimer ten posiada niedostateczną barierowość, zwłaszcza dla pary wodnej, pojawia się potrzeba jego modyfikowania. Do powszechnie stosowanych metod polepszania właściwości barierowych materiałów opakowaniowych należą:

- tworzenie blend i kompozytów z innymi polimerami o lepszych właściwościach barierowych,
- stosowanie napełniaczy i nanonapełniaczy mineralnych,
- modyfikacja powierzchniowa poprzez metalizowanie lub napylanie powłok mineralnych,
- laminowanie i powlekanie ekstruzyjne (Lee i in., 2005; Żenkiewicz i Richert, 2008).

4.1. Metody poprawy barierowości polilaktydu poprzez zastosowanie substancji nieorganicznych

Literatura poruszająca temat poprawy właściwości barierowych tworzyw polimerowych od lat dostarcza informacji dotyczących zastosowania nieorganicznych substancji pochodzenia mineralnego. Zarówno używane do tego celu materiały jak i metodyka są dość zróżnicowane i należy wymienić tutaj kilka metod:

- metalizowanie i napylanie powłok mineralnych,
- tworzenie nanokompozytów polimerowo – mineralnych,
- tworzenie układów wielowarstwowych poprzez laminowanie.

W odniesieniu do folii na bazie PLA szczególnie dwie pierwsze metody mają znaczący potencjał aplikacyjny. Napylanie tlenków aluminium - Al_2O_3 (metalizowanie) i krzemu - SiO_x to jedne z najszerzej rozpowszechnionych komercyjnych metod poprawy barierowości tworzyw sztucznych. Powlekanie warstwą tlenków krzemowych znajduje zastosowanie zarówno w produkcji barierowych folii, jak i butelek polilaktydowych i obniża szybkość przenikania tlenu oraz pary wodnej kolejno o 99% i 48% (Rawal i Auras, 2009). Rozwiązania te posiadają jednak dwie zasadnicze wady – nie są to układy w pełni biodegradowalne, a mineralne powłoki mają tendencję do łatwego zniszczenia pod wpływem powstających zagięć i zarysowań. Ponadto otrzymana warstwa barierowa

jest skuteczne jedynie w odniesieniu do szybkości przenikania tlenu, nie stanowi natomiast dostatecznej ochrony przed parą wodną.

Znane i często opisywane są techniki wytłaczania polilaktydu z dodatkiem nanonapełniaczy nieorganicznych w postaci montmorylonitu. Montmorylonit jest pozyskiwany na szeroką skalę ze skał bentonitowych. Tak przygotowane granulaty nanokompozytów polimerowo-mineralnych mają za zadanie obniżać tempo przenikania gazów dzięki układającym się segmentowo płytek napełniacza w matrycy polimerowej otrzymanego produktu. Cloisite 38B oraz Nanofil 2 (Sothern Clay Products, USA) to jedne z najpopularniejszych opisanych w literaturze napełniaczy. Ich pięcioprocentowy dodatek do PLA poprawia barierowość względem tlenu i pary wodnej, ale maksymalnie o 50%. Nie można zatem tego rodzaju kompozytów uznać za układy barierowe (Żenkiewicz i Richert, 2008; Rhimi in., 2009). Ponadto kompozyt PLA napełniony nanoglinką nie krystalizuje podczas przechowywania, w odróżnieniu od innych układów z PLA.

4.2. Polimery biodegradowalne o właściwościach powłokotwórczych

Wśród polimerów biodegradowalnych posiadających rosnący potencjał aplikacyjny w produkcji folii największe znaczenie obok PLA mają:

- inne poliestry alifatyczne lub aromatyczno–alifatyczne,
- skrobia, a zwłaszcza jej mieszanki z innymi polimerami,
- chitozan,
- poli(alkohol winylowy).

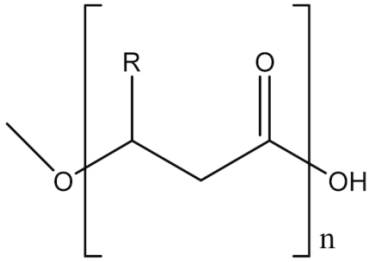
Pierwsza grupa obejmuje liczne związki, z których największe znaczenie dla przetwórstwamają: poli(kaprolakton) - PCL, biodegradowalne kopoliestry alifatyczno-aromatyczne, w szczególności poli(adypinian 1,4-butylenu-*co*-tereftalan (1,4-butylenu) – PBAT oraz polihydroksyalkanolany – PHA.

Dodatek poli(kaprolaktonu) - tworzywa pod wieloma względami podobnego do polietylenu o niskiej gęstości – LDPE -powoduje pogorszenie właściwości barierowych w układzie z PLA (Krasowska i in., 2006; Cabedo i in., 2006).

PBAT, znane tworzywo wprowadzone przez firmę BASF pod handlową nazwą EcoFlex, wieloma swoimi właściwościami przypomina polietylen o wysokiej gęstości - HDPE. Granulat nie wymaga suszenia poprzedzającego przetwórstwo i może być

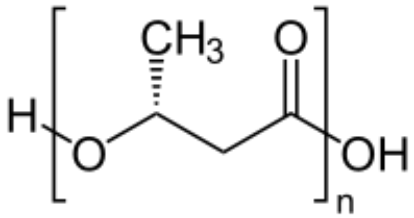
wykorzystywany do wytłaczania ze swobodnym rozdmuchem. Posiada jednak bardzo słabe właściwości barierowe w stosunku do pary wodnej–WVTR w granicach 500 g/(m^{2}·24h) (Dacko i in., 2005; Doi i Steinbüchel, 2002)

Polihydroksyalkanolany (polihydroksyalkanolany) – PHA są grupą polimerów pozyskiwanych na drodze ekstrakcji z komórek bakterii, które produkują je jako materiał będący zapasowym źródłem energii. W sensie chemicznym związki te należą do grupy poliestrów alifatycznych (rys. 6) zbudowanych z kilkuset do kilku tysięcy reszt kwasów hydroksykarboksylowych (Wolf, 2005; Braunegg i in., 1998).



Rys.6. Ogólny schemat budowy jednostki monomerycznej PHA (http://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalkanoates)

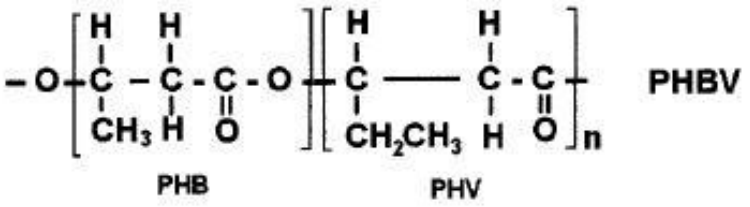
Obok PLA jednym z pierwszych polimerów biodegradowalnych otrzymanym z surowców odnawialnych, będącym także alifatycznym poliestrem, był **polihydroksymaślan**— polimer kwasu (*R,S*) -3-hydroksymasłowego (rys.7). Produkują i magazynują go bakterie *Ralstoniaeutropha H16*. PHB ulega łatwo biodegradacji, gdyż jest świetną pożywką dla mikroorganizmów. Jednak Jego pełna biodegradacja przebiega wolniej niż w przypadku PLA. Jest rozpuszczalny w chloroformie, chlorku metylenu, dichlorometanie i tetrahydrofuranie, nie rozpuszcza się natomiast w toluenie [Chen i in, 2001; Yoshie i in.,2000; Lee i in., 2005).



Rys.7. Schemat budowy cząsteczki monomerycznej poli(hydroksymaślanu) (http://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalkanoates)

Homopolimer PHB jest sztywny i kruchy oraz odznacza się wysokim stopniem krystaliczności dochodzącym nawet do 80 % (Kozłowska, 2004). Natomiast amorficzne odmiany PHB są stosowane do poprawy udarności i obniżenia temperatury zeszklenia PLA (Martin i Averous, 2001). Jego temperatura zeszklenia mieści się w przedziale 0-5°C, a temperatura topnienia w granicach 170°C i jest tylko o 10°C niższa od temperatury rozkładu termicznego, co z punktu widzenia przetwórstwa jest bardzo niekorzystne.

Stopień krystaliczności, zakres temperatur topnienia i zeszklenia, właściwości mechaniczne, a także słaba odporność na promieniowanie UV sprawiają, że polimer jest zbliżony w tych właściwościach do polipropylenu. Kopolimeryzacja kwasu 3-hydroksymasłowego z kwasem 3-hydroksywalerianowym prowadzi do powstania kopolimeru o nazwie **poli(kwas 3-hydroksymasłowy-*co*-3-hydroksywalerianowy) (PHBV**) (rys. 8), który jest produkowany w Polsce pod nazwą handlową Biopol. Polimer ma bardziej amorficzny charakter niż PHB (o 50% mniejszy udział fazy krystalicznej), gęstość zbliżoną do polilaktydu - ok. 1.25 g/cm^3 oraz posiada tę samą temperaturę zeszklenia. Natomiast temperatura topnienia jest wyraźnie niższa i wynosi 140°C, co w połączeniu z wyższą temperaturą termicznego rozkładu (210°C), poszerza docelowy zakres temperatur podczas procesu wytłaczania. PHBV, podobnie jak PLA, jest wysoce barierowy dla smaków i aromatów zapakowanych produktów i jest dobrą barierą dla pary wodnej 11g/(m$^{2\cdot}$24h) dla folii o grubości 25μm (Jakucewicz, 2006). Największą z wad tego polimeru wpływającą negatywnie na właściwości mechaniczne jest jego częściowa degradacja podczas przetwórstwa, powodująca spadek średniego ciężaru cząsteczkowego i wzrost masowego wskaźnika płynięcia (Słomkowski i in., 2005). Natomiast znaczącą zaletą materiału jest jego podatność na całkowitą biodegradacją również w warunkach anaerobowych.

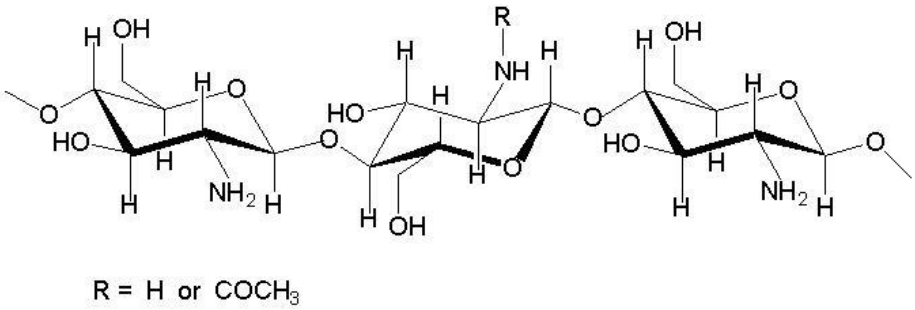


Rys. 8. Schemat budowy cząsteczki monomerycznej PHBV (http://imr.osu.edu/2009/11/faculty-spotlight-dr-yael-vodovotz/)

Polimer pozyskuje się w procesie fermentacji cukrów z buraków cukrowych przy udziale bakterii *Alcaligenes eutrophus*. Gdy jego zawartość osiągnie 80% suchej masy bakterii, produkt wyodrębniony zostaje na drodze ekstrakcji z komórek po czym zostaje on oczyszczony. PHBV po raz pierwszy wprowadził na rynek w 1981 roku angielski koncern ICI (Błędzki i Fabrycy, 1992) i znalazł on komercyjne zastosowanie w wytwarzaniu folii giętkich i sztywnych, butelek, kubków oraz tacek do artykułów spożywczych. Papier i tektura nim powlekane wykorzystuje się do produkcji toreb handlowych i worków na odpady organiczne (Gross i Kalra, 2002).

Chitozan jest polimerem pochodzenia zwierzęcego, gdyż powstaje w procesie chemicznej lub enzymatycznej deacetylacji chityny – polisacharydu będącego acetylo amidową pochodną celulozy (rys. 9) zawartego w pancerzach skorupiaków. W pierwszym z wymienionych sposobów reakcja przebiega w wysokiej temperaturze pod wpływem stężonych alkaliów. Tak otrzymany produkt nie jest rozpuszczalny w wodzie, natomiast dobrze rozpuszcza się w wodnych roztworach kwasów organicznych (Oyama, 2009; Roberts, 1992). Metoda enzymatyczna zaś prowadzi do powstania polimeru o małej masie cząsteczkowej, dobrej rozpuszczalności w wodzie i niskiej lepkości roztworów (Kyoon i in., 2002).

Chitozan może być wykorzystywany do poprawy właściwości papierów i tektur nim pokrytych. W pewnym stopniu ogranicza absorpcję wody przez materiały celulozowe oraz polepsza ich właściwości mechaniczne – w tym odporność na zginanie. Właściwości barierowe chitozanu zależne są od ciężaru cząsteczkowego i długości łańcucha polimerowego. Polimer obniża przepuszczalność gazów materiałów, ale tylko względem tlenu, natomiast para wodna przenika przez układ w tym samym tempie jak przez inne hydrofilowe polimery biodegradowalne, w tym PLA (Kuusipalo i in., 2005). Materiał w czystej postaci nie jest tworzywem termoplastycznym, natomiast jest często składnikiem mieszanin z polimerami syntetycznymi w układach posiadających właściwości termoplastyczne. Tego typu blendy i kompozyty stosuje się w opakowalnictwie jako materiały o charakterze antymikrobiologicznym (Auras, Hernandez, 2003).



Rys. 9. Schemat budowy cząsteczki chitozanu (http://www.dietpilluniverse.com/chitosan/)

4.3. Poli(alkohol winylowy) – termoplastyczny polimer biodegradowalny o dobrych właściwościach barierowych

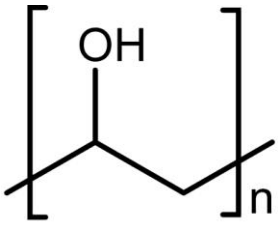
Poli(alkohol winylowy) (PVOH, PVA, PVAL) jest jednym z nielicznych polimerów rozpuszczalnych w wodzie. Został on otrzymany po raz pierwszy w 1924 na drodze reakcji zmydlenia poli(octanu winylu) PVAc (Flojrańczyk i Penczka, 1997). PVOH nie można wytworzyć bezpośrednio — jak wskazuje nazwa meru — z alkoholu winylowego, ponieważ sam alkohol winylowy jest nietrwały i natychmiast izomeryzuje do aldehydu octowego. Poli(alkohol winylowy) uzyskuje się jedynie w wyniku chemicznej modyfikacji (hydrolizy) poli(octanu winylu). Należy tu zaznaczyć, że podczas tego procesu nie wszystkie grupy octanowe wymieniają się na hydroksylowe, a obecność w łańcuchu PVOH pewnej liczby takich grup wpływa na właściwości fizykochemiczne produktu, w tym także na jego rozpuszczalność (Gołębiewski i in., 2003). Poza wodą, polimer rozpuszcza się w mniejszym stopniu w etanolu, natomiast nie rozpuszcza się w innych rozpuszczalnikach organicznych. Temperatury topnienia zawierają się w przedziale 180 - 190°C a temperatura zeszklenia wynosi 85°C. Gęstość polimeru waha się od 1,2 do 1,3 g/cm^3 (Gołębiewski, 2003).

Hydrolizę poli(octanu winylu) PVAc do PVOH prowadzi się w środowisku kwaśnym lub zasadowym w roztworze metanolu. W pierwszym przypadku proces przebiega wolniej, a jego produkt zawiera kilkanaście procent grup octanowych. Natomiast drugi sposób jest zdecydowanie szybszy, a różne stężenie katalizatora kształtuje różny stopień hydrolizy. Zakres temperatur reakcji to 50-70°C i jest ona zakończona gdy polimer wytrąci się z roztworu po zhydrolizowaniu ok. 60% grup octanowych (Pelichowski i Puszyński, 2004). Ciężar cząsteczkowy PVOH wynosi od 26000 do 30000 g/mol przy stopniu hydrolizy 86-89% (Saxena, 2004).

Poli(alkohol winylowy) jest wytwarzany na dużą skalę między innymi ze względu na jego dobre cechy mechaniczne – wytrzymałość na rozerwanie oraz właściwości barierowe (Lunt, 1998). Znaczącą zaletą polimeru jest fakt, iż grupy wodorotlenowe częściowo zhydrolizowanego PVOH są zdolne do interakcji z hydrofilowymi grupami np. powierzchniowymi podczas gdy pozostające w makrocząsteczce grupy octanowe wykazują tę samą zdolność w stosunku do powierzchni hydrofobowych (Foltynowicz i Jakubiak, 2002). Zdolność polimeru do biorozkładu zależna jest od stopnia polimeryzacji, stopnia hydrolizy oraz taktyczności głównego łańcucha, przy czym wpływ dwóch pierwszych czynników jest niewielki (Fusako i Hu, 2009). PVOH ma szerokie zastosowanie w przemyśle papierniczym jako spoiwo włókien celulozowych oraz w produkcji powłok. Ponadto używany jest do wytwarzania klejów, folii opakowaniowych oraz w reakcji z aldehydem masłowym do produkcji poli(maślanu winylu). Jako mieszanina z chitozanem – roztwór wodny PVOH z roztworem chitozanu w kwasie octowym – znajduje zastosowanie w impregnacji papieru, a także do oczyszczania wody z jonów metali (Jin i Bai, 2002; Wan i in., 2004).

Światowa produkcja polimeru osiągnęła najwyższą wartość 1250 tysięcy ton w roku 2007. Kraje zachodniej Europy, Stany Zjednoczone, Chiny i Japonia są największymi producentami i konsumentami poli(alkoholu winylowego).

Historia kontrolowanej biodegradacji PVOH sięga lat 30-tych XX wieku, a od tego czasu zostało opisanych 55 gatunków mikroorganizmów odpowiedzialnych za biorozkład polimeru. Pleśnie, drożdże oraz bakterie takie jak *Pseudomonas spp* rozkładają makrocząsteczki PVOH wykorzystując je jako źródło węgla. Produkowany przez komórki bakteryjne enzym z grupy dehydrogenaz katalizuje reakcję utleniania polimeru (Kim i Rhee, 2003).



Rys. 10. Schemat budowy cząsteczki monomerycznej poli(alkoholu winylowego) (http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---P/Polyvinyl-Alcohol.htm)

Podsumowując przegląd najważniejszych polimerów biodegradowalnych i metod obniżania szybkości przenikania tlenu i pary wodnej, warto zauważyć, iż przeważająca ich większość ma średnie i słabe właściwości barierowe względem pary wodnej i tlenu. Nie mogą one pod tym względem konkurować z ich syntetycznymi odpowiednikami, takimi jak nisko-krystaliczna żywica poliamidowa – PA MXD6, kopolimer etylenu z alkoholem winylowym – EVOH, czy poli(chlorek winylidenu) - PVDC.

PHBV poprawia właściwości barierowe tylko względem pary wodnej, chitozan zaś jedynie ogranicza przenikanie tlenu. Ostatni z tych polimerów ma ponadto pewne ograniczenia przetwórcze co do możliwości bezpośredniego zastosowania procesu wytłaczania. Jedynym polimerem biodegradowalnym stanowiącym dobrą barierę jednocześnie dla pary wodnej i tlenu wydaje się być poli(alkohol winylowy).

Termoplastyczne tworzywo PVOH Mowiflex (Kuraray, Niemcy) jest kompatybilne względem PLA, a wzajemna adhezja polimerów pozwala na otrzymanie folii współwytłaczanej, bez konieczności stosowania dodatkowych procesów, takich jak np. laminowanie klejowe. Właściwości barierowe układu z PLA zarówno względem tlenu, jak i pary wodnej mogą być przy użyciu tego tworzywa znacząco poprawione.

II. Cel pracy

Głównym celem rozprawy doktorskiej było otrzymanie folii w układzie trój- lub pięciowarstwowym na bazie PLA, która miała się charakteryzować zmniejszoną szybkością przenikania tlenu i pary wodnej w porównaniu do folii wykonanej z czystego PLA. Z punktu widzenia barierowości dla gazów, szczególnie istotne było kilkunastokrotne obniżenie przepuszczalności tlenu tak, aby opakowania formowane z docelowej folii mogły być potencjalnym materiałem do pakowania w atmosferze zmodyfikowanej – MAP. Zaproponowane rozwiązanie miało za zadanie spełniać wszelkie kryteria materiału do pakowania żywności oraz uwzględniać zastosowanie jedynie takich materiałów i metod aby powstała folia była produktem w pełni biodegradowalnym. Tym samym w pracy użyto substancji o charakterze biopolimerów i polimerów biodegradowalnych pochodzenia naturalnego lub otrzymanych syntetycznie. Docelowa kompozycja użytych tworzyw powinna dać materiał opakowaniowy o potencjalnej możliwości zastosowania go do szerszej gamy artykułów żywnościowych niż – jak to miało miejsce dotychczas – do pakowania jedynie produktów świeżych tzw. „oddychających". Prace badawcze prowadzące do osiągnięcia tych celów podzielono na trzy etapy.

W ramach pierwszego zadania dokonano doboru na podstawie przeprowadzonych doświadczeń takiej substancji, której dodatek do układu z PLA obniżałby szybkość przenikania tlenu przynajmniej o 5 do 10 razy, a pary wodnej od 3 do 5 razy. Zastosowano tutaj metodę powlekania folii filmem który stanowiły odpowiednie kompozycje polimerowe – roztwory i dyspersje z dodatkiem substancji powierzchniowo czynnych i plastyfikatora. Na podstawie przeprowadzonych badań OTR i WVTR za najlepszy układ uznano folię polilaktydową pokrytą warstwą barierową w postaci poli(alkoholu winylowego).

Kolejnym krokiem do osiągnięcia założonego celu było zastosowanie metody współwytłaczania lub laminowania do otrzymania układu 3- lub 5-warstwowego przy zastosowaniu granulatu PLA i tworzywa ocenionego w poprzednim etapie jako najlepsze, tj. poli(alkoholu winylowego). W tym etapie wykonano folię 5-warstwową metodą współwytłaczania „cast" z wylewaniem na walec chłodzący i dokonano jej charakteryzacji w porównaniu do folii niemodyfikowanej.

W ostatnim zadaniu podjęto próbę zweryfikowania możliwości użycia kompozycji 5-warstowej na bazie folii PLA do pakowania wybranych produktów spożywczych w atmosferze zmodyfikowanej MAP. Zatem, obok dostatecznych właściwości barierowych względem tlenu i pary wodnej, założono otrzymanie folii o odpowiednich cechach użytkowych i właściwościach mechanicznych. Mowa tu przede wszystkim o podatności na szczelne zamykanie opakowań poprzez zgrzewanie oraz odporności na ciśnienie mieszaniny gazów zastosowanej podczas pakowania w atmosferze zmodyfikowanej. Od opakowania posiadającego te cechy oczekiwano ochrony zapakowanego produktu przed szybką utratą jakości mikrobiologicznej oraz zmniejszenia tempa utleniania zawartych w nim lipidów. Tym samym prace badawcze zakończono oznaczeniem ilości drobnoustrojów, w tym bakterii chorobotwórczych i stopnia oksydacji wybranego produktu spożywczego zapakowanego w folię 5-warstwową z udziałem poli(alkoholu winylowego) i przechowywanego w warunkach chłodniczych.

III. Materiały i metody

1. Materiały

1.1. Tworzywa w formie granulatów użyte w procesie współwytłaczania

Zastosowano trzy granulaty poli(kwasu mlekowego) PLA oraz jeden granulat poli(alkoholu winylowego) (Tabela 1) do otrzymywania 3- i 5-warstwowych folii metodą wytłaczania z wylewaniem na walec chłodzący - „cast".

Tabela 1. Tworzywa sztuczne w postaci granulatu i ich wybrane właściwości fizyko-chemiczne

Granulat PLA: Ingeo (NatureWorks LLC, USA)	Gęstość [g/cm^3]	Temperatura topnienia [°C]	Masowy wskaźnik płynięcia [g/10min, (210°C, 2.16kg)]
2003_D	1,24	210	6
4043_D	1,24	145-160	7
4060_D	1,24	210	10
Granulat PVOH: Mowiflex (Kuraray, Niemcy)	Gęstość [g/cm^3]	Temperatura topnienia [°C]	Masowy wskaźnik płynięcia [g/10min, (190°C, 2.16kg)]
TC 253	0,6-0,9	220	17 ± 3

1.2. Folia PLA

Do nanoszenia warstwy barierowej w postaci roztworów substancji powłokotwórczych wykorzystano przezroczystą folię z polilaktydu o grubości 20 µm posiadającą warstwę zgrzewalną: *Biophan* 111 firmy Treofan, USA.

1.3. Biopolimery, polimery biodegradowalne oraz inne substancje użyte do powlekania folii PLA

Celem wyboru właściwego układu o pożądanych właściwościach barierowych i dobrej adhezji do folii PLA wykorzystano szereg substancji do powlekania roztworowego folii PLA. Zasadniczo związki te mogą być podzielone na trzy grupy:

1) naturalne biopolimery i ich pochodne: chitozan, sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego, izobat białek sodowych, gluten, zeina, hydroksypropylometyloceluloza;
2) polimery biodegradowalne otrzymane syntetycznie: poli(alkohol winylowy) w dwóch przedziałach stopnia hydrolizy;
3) substancje o charakterze hydrofobowym: woski oraz tłuszcze i oleje roślinne.

Tabela 2. Biopolimery, polimery biodegradowalne i inne substancje użyte do powlekania folii PLA

Substancja	Nazwa handlowa lub klasa	Producent	Użyte stężenie	Rozpuszczalnik/ temperatura	Istotne cechy budowy chemicznej/ cechy fizyczne
Chitozan	Stopień deacetylacji: 87%	Yuhuan Ocean Biochemical Co., Ltd., Chiny	1,75%	1M CH_3COOH/ pokojowa	M_w= 600000 g/mol
			8%	1M CH_3COOH/ pokojowa	M_w=120000 g/mol, degradowany w dyspersji
Sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego	Purity Gum 2000	National Starch	10%	H_2O/ pokojowa	Brak danych
Izolat białek sojowych	Pro-Cote 4200	DuPont, USA	10%	H_2O/ 70°C	Brak danych
Hydroksypropylo-metyloceluloza (HPMC)	Valocel VP-M-52113	Wolff Cellulosics GmBH & Co.KG	8%	H_2O/ pokojowa	Brak danych
Poli(alkohol winylowy)	Mowiol 28-99	Kuraray, Niemcy	10%	H_2O/ 90°C	Stopień hydrolizy: 99-99,8%
Wosk pszczeli	Beeswax 1540	Kahl, Niemcy	10% i 20%	dyspersja w roztworze chitozanu/ 75°C	Temperatura topnienia: 70-74°C

Wosk Candelilla	NF Grade	C.E. Roeper (Niemcy)	10% i 20%	dyspersja w roztworze chitozanu/ 75°C	Temperatura topnienia: 68-72°C
Uwodorniony olej palmowy	Agripure AP-658	Cargill, USA	10% i 20%	dyspersja w roztworze chitozanu/ 65°C	Temperatura topnienia: 55-60°C
Uwodorniony olej rzepakowy	Agripure AP-660	Cargill, USA	10% i 20%	dyspersja w roztworze chitozanu/ 70°C	Temperatura topnienia: 62-65°C

Chitozan o niższej masie cząsteczkowej przygotowano w reakcji kontrolowanej degradacji rodnikowej. Do 2000g wody dodano 200g chitozanu, a następnie 9cm^3 H_2O_2 (perhydrol 30%). Reakcję prowadzono w temperaturze 80°C przez okres 2h. Po tym czasie roztwór schłodzono, a obecny w nim chitozan przesączono przy wykorzystaniu lejka Büchnera.

1.4. Substancje pomocnicze w przygotowaniu roztworów/dyspersji do powlekania

Ze względu na zbyt niską zwilżalność na granicy faz folia PLA/naniesiony wodny film polimerowy, niezbędne było zastosowanie środka powierzchniowo-czynnego o wysokiej wartości HLB - Tween 20 (tab. 3). Dodatkowo w celu umożliwienia rozpuszczenia chitozanu oraz poprawy stopnia uplastycznienia filmu po wysuszeniu, zastosowano w wodnych kompozycjach odpowiednio kwas octowy w celu obniżenia pH roztworu wodnego oraz glicerol jako plastyfikator (Tab. 3).

Tabela 3. Substancje pomocnicze zastosowane do otrzymywania wodnych kompozycji powłokotwórczych

Substancja	Klasa czystości/ kluczowy parametr	Producent	Zastosowane stężenie
monolaurynian sorbitanu (Tween 20)	99,9% /liczba HLB=16,7	Sigma-Aldrich, Niemcy	10% w stosunku do masy polimeru
gliceryna bezwodna	99,5% cz.d.a.	Chemland, Polska	10% w stosunku do masy polimeru
kwas octowy	99,5 % cz.d.a.	Chempur, Polska	1M roztwór wodny

1.5. Gazy techniczne, gazy spożywcze

W badaniach zastosowano następujące gazy techniczne (Tab. 4):

- tlen oraz mieszankę 95% azotu/5% wodoru w badaniach przepuszczalności dla tlenu OTR;
- azot w badanich przepuszczalności pary wodnej – WVTR.

Tabela 4. Gazy zastosowane w badaniach

Nazwa handlowa	Dostawca	Czystość gazu	Zastosowanie
tlen 3.5	Messer Polska	99,95%	Badania OTR – gaz testowy
mieszanka NH5 - 5% wodoru w azocie	Linde Gaz Polska	5% H_2 ± 0,5% O_2 do 20ppm	Badania OTR – gaz nośny
azot 5.0	Messer Polska	99,999%	Badania WVTR
azot spożywczy	Messer Polska	99,99%	Pakowanie w systemie MAP
dwutlenek węgla spożywczy	Messer Polska	99,95%	Pakowanie w systemie MAP

1.6. Produkt spożywczy w badaniach pakowania

Do pakowania w atmosferze zmodyfikowanej zastosowano następujący produkt spożywczy:

- nazwa handlowa: Szprot wędzony na gorąco
- producent: Seamor International Ltd.
- warunki wędzenia: temperatura 57°C, w czasie nie krótszym niż 30 min
- solenie: kąpiel solankowa poprzedzająca wędzenie.

2. Metody

2.1. Powlekanie folii PLA warstwą filmu o potencjalnych dobrych właściwościach barierowych

Roztwory biopolimerów i polimerów biodegradowalnych przygotowano przy użyciu mieszadła mechanicznego Eurostar (IKA, Niemcy). Dyspersje substancji hydrofobowych w roztworze chitozanu dodatkowo homogenizowano z zastosowaniem laboratoryjnego homogenizatora Silent Crusher M (Heidolph, Niemcy)

Tabela 5. Parametry przygotowania roztworów i dyspersji substancji powłokotwórczych

Substancja	Nazwa handlowa lub klasa	Prędkość obrotowa mieszadła/ homogenizatora [rpm]	Czas [min]
Chitozan	Stopień deacetylacji: 87%	1200	300
Sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego	Purity Gum 2000	1200	720
Izolat białek sojowych	Pro-Cote 4200	800	180
Hydroksypropylo-metyloceluloza (HPMC)	Valocel VP-M-52113	1000	120
Poli(alkohol winylowy)	Mowiol 28-99	1200	45
Wosk pszczeli	Beewax 1540	10000	5
Wosk Candelilla	NF Grade	10000	5
Uwodorniony olej palmowy	Agripure AP-658	10000	5
Uwodorniony olej rzepakowy	Agripure AP-660	10000	5

Tak przygotowane kompozycje nanoszono na folię PLA w formacie A4 wykorzystując laboratoryjną powlekarkę Unicoater 409 (Erichsen, Niemcy) i suszono przy użyciu suszarki Binder, Niemcy. Grubość nanoszonego filmu dostosowano poprzez wybór ryflowanego wałka o zdefiniowanej grubości nacięć lub nawiniętego drutu. Mnożąc grubość naniesionego mokrego filmu [μm] przez wyrażoną w postaci ułamka wartość

stężenia procentowego roztworu, otrzymano grubość docelowego filmu po wysuszeniu przy założeniu, że gęstości nanoszonego roztworu jak i otrzymanego filmu po wysuszeniu są zbliżone i wynoszą ok. 1 g/cm^3. W każdym przypadku aplikowano mokry film o grubości 24µm.

W ten sposób otrzymane arkusze folii z naniesioną warstwą wodnego roztworu kompozycji powłokotwórczej suszono w temperaturze 50°C (5-10°C poniżej temperatury zeszklenia polilaktydu) w czasie 20 minut. Wymiar i ilość arkuszy folii dobierano tak, aby możliwe było wycięcie 6 próbek - do badań OTR i WVTR.

Wykonano szereg prób powlekania materiału wyjściowego – folii PLA o grubości 20µm wodnymi kompozycjami biopolimer/ plastyfikator – gliceryna bezwodna/ środek powierzchniowo czynny - TWEEN_20 o docelowej grubości suchego filmu wahającej się od 1,9 do 2,4 µm (zależnie od tego czy użyty był roztwór o stężeniu 8% czy 10%. Wartości te zaokrąglono w omawianiu wyników do 2µm) celem przebadania wpływu naniesionych filmów na zmianę przepuszczalności tlenu – OTR otrzymanych układów. Wagowy udział rozpuszczonych składników wodnych roztworów, tj. biopolimeru, glicerolu i surfaktanta, wynosił odpowiednio kolejno 10/1/1.

2.2. Badanie właściwości barierowych dla tlenu i pary wodnej

2.2.1. Badanie szybkości przenikania tlenu (OTR) metodą sensora kulometrycznego

Zasada metody oparta jest na normie ASTM D 3985-06, zgodnie z którą wykonano testy właściwości barierowych folii przy użyciu instrumentów pomiarowych Ox-Tran 2/21 oraz Ox-Tran 2/10 (Mocon, USA). Analizy prowadzono w następujących warunkach temperatury (T) i wilgotności względnej (RH):

- T=23 ±1°C i RH=50 ±3%;
- T=23 ±1°C i RH=0% .

Rozpoczęcie badań poprzedzono kondycjonowaniem próbek w klimatyzowanym laboratorium z monitorowanymi warunkami temepratury T=23 ±1°C i wilgotności RH=50 ±3% przez minimum 24 godziny. Próbki przeznaczone do badań w zerowej wilgotności względnej umieszczono na 24 godziny w eksykatorze przed

przeprowadzeniem zasadniczych pomiarów. Dodatkowe wyposażenie niezbędne do przeprowadzenia powyższych pomiarów stanowiły:

- grubościomierz precyzyjny ELMETRON MG-401 o rozdzielczości 1μm i dokładności pomiaru ±1% / ±2μm
- wykrojnik do wycinania próbek folii o powierzchni 50 cm^2 + zapas na obwodzie ok. 1 cm umożliwiający zamontowanie (przyklejenie) próbek do wewnętrznej części komory pomiarowej instrumentu;
- wykrojnik do przygotowania aluminiowych maskownic z taśmy aluminiowej o grubości 0,17 ± 0,1mm;
- rotametry do zewnętrznego ustawiania przepływu gazów: AALBORG model P, SHO-RATE model 1355 których dokładność pomiaru wynosi 5%;
- poliestrowe folie kalibracyjne S/N 0612BC904, S/N612BD718 (Mocon,USA).

2.2.2. Oznaczanie szybkości przenikania pary wodnej – WVTR metodą czujnika podczerwieni

Metoda oparta jest między innymi na normie ASTM F 1249, zgodnie z którą wykonano testy właściwości barierowych folii przy użyciu instrumentu pomiarowego Permatran-W 3/33 (Mocon, USA). Testy prowadzono w następujących warunkach środowiska: temperatura T=23 ±1°C i wilgotność względna RH=100%. Do kalibracji urządzenia stosowano specjalnych poliestrowych folii kalibracyjnych przeznaczonych do analiz WVTR: S/N 0612Al1097, S/N612BF194 (Mocon,USA). Pozostałe wyposażenie dodatkowe było analogiczne do użytego w badaniach OTR.

2.2.3. Oznaczenie szybkości przenikania pary wodnej metodą grawimetryczną

Analizy przeprowadzono w oparciu o normy ISO 2528: 1995 oraz DIN 53122-1 (polska norma PN-ISO 9932 nie była używana ze względu na brak odpowiedniego oprzyrządowania). Oznaczenie szybkości przenikania pary wodnej polegało na umieszczaniu badanej próbki o wymiarach 60 x 60 mm na powierzchni specjalnego naczynka wykonanego z poli(metakrylanu metylu). Wewnątrz naczynka znajdował się bezwodny chlorek wapnia o masie 9 g ± 0,1g. Próbka była uszczelniana za pomocą smaru sylikonowego po stronie wewnętrznej oraz przy użyciu zewnętrznych zacisków.

Podczas testu badana powierzchnia wynosiła: 0,00101736 m^2. W przypadku badań układów 2-warstwowych folia PLA/film polimerowy, kwadratowe wycinki folii umieszczano powlekaną stroną w kierunku sorbentu w celu wyeliminowania wpływu zmiennej wilgotności na właściwości takiej powłoki.

Zasada pomiaru polegała na oznaczaniu zmiany masy 3 kolejnych naczynek po 24 godzinach (waga WXD 200/2000 Radwag, Polska) po umieszczeniu ich w sprecyzowanych warunkach klimatycznych tj. 23 ± 1 ^{0}C i RH 50% i w niektórych przypadkach –38 ± 1 ^{0}C i RH 85% (komora klimatyczna Binder, Niemcy) w czasie 7 dni. Przyrost masy naczynka określał ilość pochłoniętej przez chlorek wapnia pary wodnej. Szybkość przenikania pary wodnej – WVTR obliczano wg poniższego wzoru i wyrażano w [g/(m^2·24h)]:

$$WVTR = \frac{m_k - m_p}{A \cdot t}$$

m_k – masa końcowa naczynka (z umieszczoną próbką i absorberem) [g];

m_p – masa początkowa naczyńka (z umieszczoną próbką i absorberem) [g];

A – powierzchnia badana, standaryzowana = 0,00101736 m^2 [m^2];

t – czas badania [doba] lub [godz.].

Pomiar dla każdej próbki prowadzono w trzech powtórzeniach po czym jako wynik ostateczny uwzględniano średnią arytmetyczną z trzech pomiarów wraz z odchyleniem standardowym.

2.3. Współwytłaczanie folii wielowarstwowych z udziałem polilaktydu PLA i poli(alkoholu winylowego) PVOH metodą CAST – wytłaczanie z wylewaniem na walec chłodzący

Folię PLA/PVOH/PLA wykonano przy użyciu linii LCR-300 Co-Ex (LabTech, Tajlandia) do wytwarzania folii 5-warstwowej metodą współwytłaczania z wylewaniem na walec chłodzący – tzw. metodą CAST. Linia składała się z elementów zestawionych i opisanych w Tabeli 5.

Tabela 6. Elementy linii LCR-300 Co-Ex (LabTech, Tajlandia) wykorzystane do otrzymywania folii trójwarstwowej PLA/PVOH/PLA.

Urządzenie	**Charakterystyka i kluczowe parametry**
3 wytłaczarki jednoślimakowe typu LBE20-30/C	• średnica ślimaka: 20mm • stosunek średnicy do długości ślimaka (L/D): 30 • typ ślimaka: transportująco-mieszający • ilość obrotów na minutę (rpm): 0-150
blok zasilający	• Ilość obsługiwanych wytłaczarek: 3 • Ilość, dystrybucja warstw folii: 3, ABA; 5, ABCBA
szczelinowa głowica płaska	• szerokość ustnika: 0,8mm • szerokość głowicy: 150mm • ilość stref grzania: 3
zespół walców chłodzących	• walec formujący wstęgę tworzywa po wyjściu z głowicy • górny walec dociskający i wygładzający wstęgę (temperatura walca górnego i formującego ustawiana jest wspólnie) • dolny walec chłodzący (temperatura nastawiana osobno)

Rys. 11. Linia wytłaczania folii metodą wylewania na walec chłodzący

2.4. Zgrzewanie i badanie właściwości mechanicznych otrzymanych folii

W celu doboru warunków zgrzewu wycinki folii w postaci pasków o szerokości 3 cm zgrzewano na zgrzewarce laboratoryjnej HSE-3 (RDM, Wielka Brytania) dostosowując czas i temperaturę zgrzewu przy stałym nacisku 3,5kN. Element zgrzewający stanowiły dwie pneumatycznie zasilane szczęki, każda indywidualnie grzana, o szerokości 2,5 cm. To samo urządzenie i warunki wykorzystano do zgewania całych arkuszy folii do badań wytrzymałości opakowania na rozerwanie pod wpływem ciśnienia wewnętrznego oraz do zamykania w systemie MAP z wybranym uprzednio wskazanym produktem spożywczym.

2.4.1. Badanie wytrzymałości folii na rozerwanie

Testy przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Zwick/Roell Z 2.5 (Zwick/Roell, Niemcy) wyposażonej w głowicę o zakresie sił do 200N. Prostokątne próbki o szerokości 30 mm +/- 1 mm i długości 80 mm umieszczono w zaciskach szczękowych maszyny wytrzymałościowej i rozciągano ze stałą prędkością o wartości 20mm/min. Badanie wykonano w 10 powtórzeniach. Podczas badania rejestrowano parametry takie jak siłę maksymalną potrzebną do zerwania próbki F [N] oraz wydłużenie przy zerwaniu ε [%].

2.4.2. Badanie wytrzymałości zgrzewu folii

Pomiary wytrzymałości zgrzewu folii dokonano na prostokątnych próbkach o bokach 30 mm +/- 1 mm x 80 mm umieszczanych w zaciskach maszyny wytrzymałościowej i rozciąganych ze stałą prędkością 20mm/min. Badanie wykonano w 10 powtórzeniach. W trakcie badania oznaczano siłę maksymalną potrzebną do zerwania próbki F [N]. Ostateczny wynik był średnia arytmetyczną wszystkich przeprowadzonych pomiarów dla każdego rodzaju próbki.

2.4.3. Badanie sił delaminacji

Prostokątne próbki folii PLA/PVOH/PLA o wymiarach 30 mm +/- 1 mm x 80 mm umieszczono w krystalizatorze z wodą destylowaną celem rozpuszczenia warstwy PVOH. Próbki zanurzone były bokiem krótszym na głębokość 2 cm tak aby rozpuścić tylko niewielki odcinek warstwy wewnętrznej, co umożliwiło uchwycenie warstw zewnętrznych folii PLA za pomocą zacisków szczękowych maszyny wytrzymałościowej. Próbki rozciągano ze stałą prędkością 20 mm/min do całkowitego zerwania/rozerwania próbki. Badanie wykonano w 10 powtórzeniach. Podczas badania rejestrowano siłę maksymalną potrzebną do zerwania próbki F [N].

2.4.4. Badanie wytrzymałości folii na przebicie

Badanie przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Zwick/Roell, Niemcy. Próbki o szerokości 30 mm umieszczano w głowicy obustronnie zaciskającej. Podczas testu zastosowano trzpień przebijający o średnicy 10 mm +/- 0,005 mm. Prędkość natarcia trzpienia wynosiła 50 mm/min. Podczas testu rejestrowano następujące parametry: siłę przebicia [N], wydłużenie przy przebiciu [mm], pracę przebicia [mJ].

2.5. Test szczelności i wytrzymałości opakowania

Analizę wykonano przy użyciu instrumentu pomiarowego Lippke 4500 (Lippke, Niemcy). Zamknięte opakowania poprzez czterostronne zgrzewanie w kształcie prostokątnego worka umieszczano na uszczelnionym trzpieniu wbitym w centralnym punkcie folii z jednej strony opakowania, tak, aby nie przebić przeciwległej strony woreczka. Umożliwiło to ciągłe podawanie pod ciśnieniem powietrza z urządzenia Lippke 4500, które zasilane było sprężonym powietrzem z zewnętrznego kompresora.

Test obejmował 3 etapy:

- wstępne wpompowanie powietrza do wartości nadciśnienia równej 50 mbar;
- utrzymanie ciśnienia o wartości 50 mbar przez 30 sekund celem wykrycia ewentualnych nieszczelności;
- wzrost ciśnienia w wyniku ciągłego wprowadzania powietrza aż do momentu rozerwania opakowania.

2.6. Zarysowanie i zagięcie

Formowanie zagięcia odbywało się przy zastosowaniu odważnika w postaci walca o średnicy 5,5 cm, wysokości 9,5 cm oraz masie 1 kg, za pomocą którego formowano zagięcie na złożonym na pół arkuszu folii poprzez 2-krotne przetoczenie takiego walca;

Do zarysowania użyto twardego, naostrzonego ołówka o twardości grafitu 5H ze zeszlifowaną końcówką, którym wykreślono prosty, kilkucentymetrowy odcinek. Zarysowanie to wykonano na wadze analitycznej trzymając ołówek pod kątem 45°C przy stałym nacisku 750g ± 50g zgodnie z normą PN-ISO 15184 pt. „Farby i lakiery. Oznaczenie twardości powłoki metodą ołówkową", modyfikując jednak normę zastępując użycie elementu do trzymania ołówka i wykonania zarysowania przez ręczne zarysowanie.

2.7. Pakowanie w zmodyfikowanej atmosferze (MAP)

Wybrany produkt spożywczy, szprota wędzonego, zapakowano w atmosferze zmodyfikowanej o następującym składzie:

- 75% azot;
- 25% dwutlenek węgla.

W badaniu tym wykorzystano zamykarkę (Tepro, Polska) oraz mieszacz 3-gazowy (Witt-Gasetechnik, Niemcy). Po uzyskaniu docelowej mieszaniny o pożądanym składzie, gaz podawany był z mieszacza do zamykarki. Skład mieszanki sprawdzano instrumentem analizującym procentowy udział tlenu i dwutlenku węgla PA 1.6 S/P (Witt-Gasetechnik, Niemcy).

3-4 sztuki szprota wędzonego (o łącznej masie 50-60g) zapakowano do 3 worków z 3 rodzajów folii:

- folia z czystego PLA jako materiał odniesienia;
- docelowa folia PLA/PVOH/PLA o najlepszych właściwościach użytkowych;
- komercyjnie stosowane woreczki z dwuwarstwowej folii PA/PE – materiału stosowanego do pakowania w atmosferze zmodyfikowanej - MAP.

2.8. Analiza czystości mikrobiologicznej wybranego produktu spożywczego w czasie przechowywania w warunkach chłodniczych

Próbki przechowywano w chłodni z obiegiem powietrza o T=6°C ± 1°C, zaś oznaczenia prowadzono po 6, 9, 12 i 16 dniach przechowywania. Analizy te zlecono firmie zewnętrznej - JARS, posiadającej akredytowane laboratorium mikrobiologiczne. Oznaczono ilość następujących drobnoustrojów opierając się na wymienionych poniżej normach:

- beztlenowych bakterii przetrwalnikujących redukujących siarczany (IV) (PB-13/LM w yd. 3 z dn. 31.05.2010)
- drożdże i pleśnie (PN-ISO 21527-1:2009)
- gronkowce koagulazo-dodatnie *s. aureus* i inne gatunki (PN-EN ISO 6888-3:2004+AC:2005)
- *listeria monocytogenes* (PN-EN ISO 11290-2:2000 +A1:2005+Ap1:2006+Ap2:2007)
- ogólną liczbę drobnoustrojów (PN-EN ISO 4833:2004+Ap1:2005)
- *salmonella spp.* (PN-EN ISO 6579:2003)

2.9. Analiza oksydacji lipidów wybranego produktu po zapakowaniu i przechowywaniu

Badanie składało się z 3 scharakteryzowanych poniżej etapów i wykorzystano do niego szprota wędzonego na gorąco zapakowanego w trzech rodzajach opakowań foliowych PA/PE, PLA/PVOH/PLA, czyste PLA. Całkowity czas przechowywania próbek w warunkach chłodniczych wynosił 14 dni. Analizy wykonywano w świeżym

produkcie niezapakowanym, a następnie w zapakowanym po 4, 8, 11 i 14 dniach przechowywania w temperaturze 6± 1 ^{0}C . Oznaczenie podzielone było na 3 etapy:

2.9.1. Ekstrakcja tłuszczu

Tłuszcz z ryb ekstrahowano mieszaniną chloroform/metanol w stosunku 2:1 metodą Blighta-Dyera wg modyfikacji Folcka w homogenizatorze (Pol-Eko H500) przy prędkości 10.000 obr/min w czasie 3 minut. Otrzymany homogenat sączono przez lejek Buchnera pod próżnią. Następnie wlewano przesącz do rozdzielacza, po rozdziale faz zlewano warstwę dolną chloroformową do kolby Erlenmayera ze szlifem jednocześnie odwadniając ekstrakt bezwodnym siarczanem sodu.

2.9.2. Liczba nadtlenkowa

W badaniach zastosowano metodę spektrofotometryczną, polegającą na utlenieniu przez nadtlenki obecne w zepsutym tłuszczu substancje jonów żelaza (II) do żelaza (III) i oznaczeniu przy długości fali 470 nm stężenia barwnych jonów zespolonych tworzących się z jonów żelaza (III) w obecności rodanku amonu – BN-74 8020-07. Oznaczenia przeprowadzano na ekstraktach chloroformowych uzyskanych zgodnie z metodyką opisaną powyżej. Do próbówki z doszlifowanym korkiem wprowadzano 12 cm^3 roztworu roboczego (wcześniej sporządzonego wg normy), następnie wlewano 1 lub 2 cm^3 badanego ekstraktu. Uzupełniano chloroformem do objętości 15 cm^3 i odstawiono na czas 10 minut do ciemnego miejsca, po czym mierzono absorbancję. Pomiar normalizowano względem ślepej próby (12 cm^3 roztworu roboczego i 3 cm^3 chloroformu). Dokonano przeliczeń otrzymywanych wartości jednostki stosowanej w oznaczeniach liczby nadtlenkowej (miligram aktywnego tlenu na 100 gram tłuszczu) na ogólnie stosowaną w tego rodzaju oznaczeniach (milirównoważniki aktywnego tlenu na kilogram).

2.9.3. Liczba anizydynowa

Zasada metody polega na reakcji aldehydów w badanej próbce z roztworem p-anizydyny w lodowatym kwasie octowym i spektrofotometrycznym pomiarze absorbancji powstałego żółtego kompleksu barwnego – PN-93/A-86926. Do szklanej próbówki ze szlifem wprowadzano 5 cm^3 ekstraktu chloroformowego i 1 cm^3 odczynnika anizydynowego. Tak przygotowane próby odstawiano na czas 10 minut do ciemnego miejsca, następnie mierzono absorbancję przy długości fali 350 nm względem ślepej próby.

2.10. Analiza statystyczna wyników

Analiza statystyczna wyników obejmowała obliczenia odchyleń standardowych w programie Microsoft Excel oraz przeprowadzenie testu t-studenta na istotność różnic przy użyciu programu Statistica. Tabele statystyczne zestawiono w aneksie na końcu rozprawy.

IV. Omówienie wyników

1. Powlekanie folii PLA filmem polimerowym i analiza właściwości barierowych otrzymanych układów

W pierwszym etapie badań dokonano weryfikacji czy wytypowane na etapie przeglądu literatury biodegradowalne materiały biopolimerowe o właściwościach powłokotwórczych mogą być zastosowane jako warstwa zewnętrzna nanoszona metodą roztworową „cast" na foliach PLA w celu nadania im właściwości barierowych dla gazów takich jak tlen i para wodna.

1.1. Badanie lepkości roztworów przy użyciu kubka Forda

Pracę nad otrzymaniem dwuwarstwowego układu kompozytowego PLA/polimer biodegradowalny rozpoczęto od przygotowania roztworów wodnych wytypowanych biopolimerów o możliwie zbliżonych wartościach lepkości mierzonej za pomocą kubka Forda, metodą typową jaką stosuje się w zastosowaniach przemysłowych. Jest to kluczowy parametr z punktu widzenia dobrego rozlewu i równomiernej dystrybucji mokrego filmu na powlekanej powierzchni, co w efekcie gwarantuje uzyskanie jednolitej powłoki po wysuszeniu. Do badań na podstawie przeglądu literatury wytypowano roztwory poniższych substancji powłokotwórczych:

- oktenyloboursztynian skrobi - Purity Gum 2000;
- hydroksypropylometyloceluloza (HPMC);
- izolat białka sojowego (IBS);
- chitozan (Chit.).

Jako pierwsze przebadano roztwory izolatu białka sojowego Pro-Cote 4200 (DuPont, USA) i chitozanu degradowanego metodą dyspersyjną (Yuhuan Ocean Biochemical Co., Ltd., Chiny). Do każdego roztworu po rozpuszczeniu biopolimeru w wodzie w celu poprawy ich właściwości przetwórczych dodano glicerol bezwodny i Tween 20 każdorazowo w ilości 10% wagowych względem suchej masy substancji rozpuszczonej (polimeru). Czas wypływu roztworów z kubka Forda wynosił kolejno 38s i 45s dla stężenia 12% i 8%. Widząc równomierną dystrybucję mokrego filmu po nałożeniu za pomocą ryflowanego wałka i zadowalające powłoki po wysuszeniu, uznano ten

przedział lepkości za właściwy i roztwory pozostałych substancji dobrano tak, aby ich lepkość odpowiadała dla przedziału czasu wypływu z kubka Forda w granicach 35-45s.

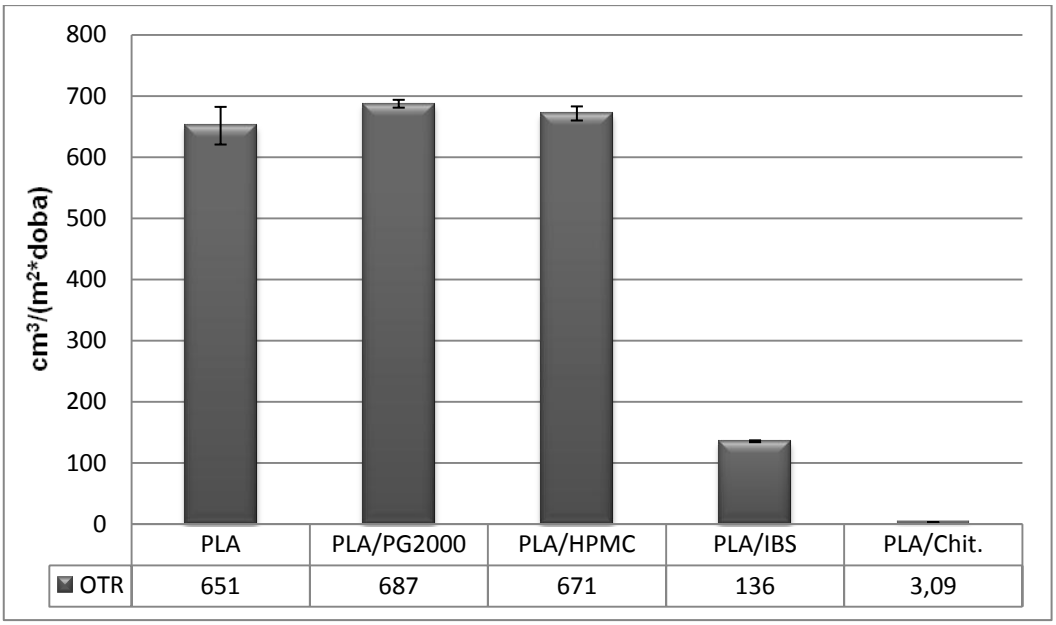
Tabela 7. Wyniki pomiarów czasu wypływu z kubka Forda dla roztworów biopolimerów

Rodzaj biopolimeru	Oznaczenie na wykresie i w omówieniu wyników	Stężenie roztworu wodnego [%]	Lepkość - czas wypływu z kubka* Forda [s]
Izolat białka sojowego	IBS	12	38
Chitozan degradowany w dyspersji	Chit.	8	45
Hydroksypropylometyloceluloza	HPMC	7,5	44
Oktenylobursztynian skrobi	PG2000	9,5	41

* kubek Forda nr 4 – średnica otworu wypływowego 4mm

1.2. Badanie szybkości przenikania tlenu przez folię PLA z powłoką w postaci filmu biopolimerowego

Wykonano szereg prób powlekania materiału wyjściowego w postaci folii PLA o grubości 20 µm (Treofan, USA) wodnymi kompozycjami biopolimer/ plastyfikator (gliceryna bezwodna)/ środek powierzchniowo czynny (TWEEN-20) w celu otrzymania suchego filmu o przybliżonej grubości równej 2µm. Próbki przygotowano na powlekarce laboratoryjnej UniCoater (Erichsen, Niemcy) z wykorzystaniem ryflowanych wałków o nominalnej grubości nanoszonego mokrego filmu 0,024mm. Docelowy wagowy udział składników roztworów powłokotwórczych biopolimeru, plastyfikatora i związku powierzchniowo-czynnego był następujący 10/1/1. Dodatek plastyfikatora i środka powierzchniowo czynnego był niezbędny do uzyskania jednolitego, elastycznego filmu oraz zmniejszenia napięcia powierzchniowego na granicy faz naniesiony mokry film/folia PLA.



Rys. 12. Szybkość przenikania tlenu OTR dla różnych układów kompozytów dwuwarstwowych PLA/biopolimer

Dla powyższych czterech układów kompozytów dwuwarstwowych PLA/biopolimer uzyskano bardzo zróżnicowane wyniki szybkości przenikania tlenu – OTR (rys. 12). Jedynie w przypadku dwóch kompozycji uzyskano poprawę właściwości barierowych względem tlenu: dla układuPLA/izolat białka sojowego mniej więcej 5-krotne zmniejszenie szybkości przenikania, zaś dla układu PLA/chitozan aż ponad 210 krotne spadek wartości OTR otrzymując modyfikowaną folię o przepuszczalności tlenu OTR na poziome 3,09 [$cm^3/(m^2 \cdot 24h)$]. Wykonano analizę istotności różnic otrzymanych wartości przy pomocy testu t-studenta i dla dwóch opisanych powyżej przypadków zaobserwowano istotne statystycznie różnice otrzymanych wyników. Ze względu na najbardziej obiecujące wyniki dla układu z chitozanem kontynuowano badania z zastosowaniem tego biopolimeru, natomiast wszystkie pozostałe wykluczono z dalszych rozważań, ze względu na zaobserwowany w ich przypadku brak lub niedostateczną poprawę barierowości dla tlenu.

1.3. Określenie możliwości obniżenia szybkości przenikania pary wodnej układu PLA/chitozan, modyfikowanego dodatkiem substancji o charakterze hydrofobowym

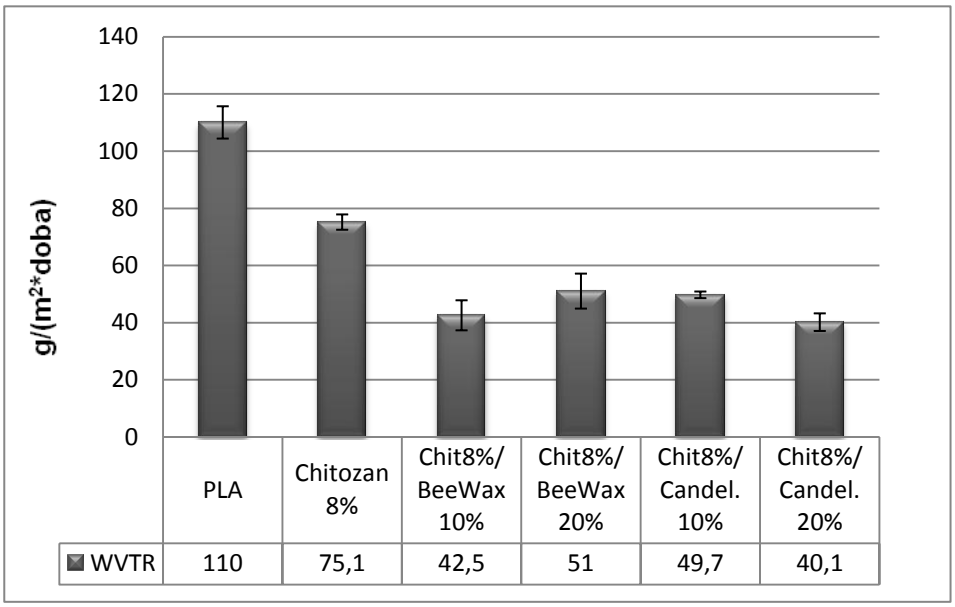
Po uzyskaniu obiecujących wyników obniżenia wartości OTR dla układu PLA/plastyfikowany chitozan wykonano próby powlekania folii PLA o grubości 0.02

mm dyspersjami chitozanu i hydrofobowych substancji pochodzenia naturalnego takich jak woski (wosk pszczeli i candellila) oraz uwodornione oleje roślinne (produkty Agri-Pure firmy Cargill). Eksperymenty te miały na celu określenie możliwości otrzymania układu kompozytowego o polepszonej barierowości względem pary wodnej. Próbki przygotowano na powlekarce laboratoryjnej UniCoater (Erichsen, Niemcy) przy zastosowaniu wałka pozwalającego na nanoszenie mokrego filmu o grubości 24µm, gdzie grubość naniesionego suchego filmu wynosiła ok. 2µm. Woski oraz uwodornione oleje roślinne dodawano do roztworu chitozanu w ilości 10% i 20% wag.. Układ zawierał plastyfikator - glicerol i związek powierzchnio-czynnych - TWEEN 20 kolejno przy wagowym udziale w stosunku do chitozanu 1/1/10. Otrzymane dyspersje homogenizowano przy użyciu laboratoryjnego homogenizatora mechanicznego Silent Crusher M (Heidolph, Niemcy) w czasie 5 min i przy prędkości obrotowej 10000/min.

Wyniki testów badania WVTR wykonanych dla folii PLA oraz kolejno układów:

- PLA/Chitozan (roztwór 8%);
- PLA/Chitozan (roztwór 8%)/wosk pszczeli (beewax) 10%;
- PLA/Chitozan (roztwór 8%)/wosk pszczeli (beewax) 20%;
- PLA/Chitozan (roztwór 8%)/wosk candellila (cand-wax) 10%;
- PLA/Chitozan (roztwór 8%)/wosk candellila (cand-wax) 20%

zestawiono na wykresie (rys. 13)

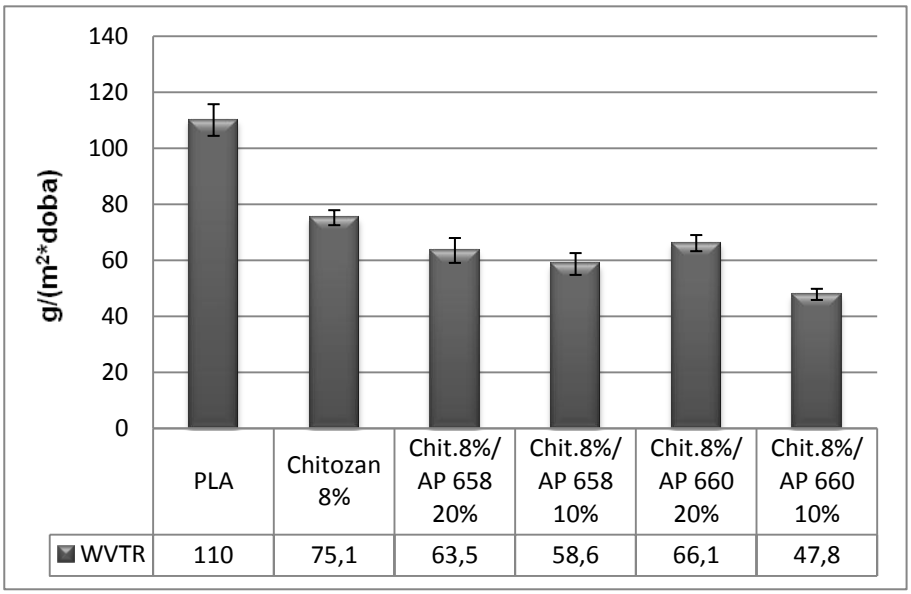


Rys. 13. Szybkość przenikania pary wodnej WVTR w temp. 23°C i względnej wilgotności powietrza RH = 50% dla układów PLA / chitozan / woski przy udziale 10% i 20% wag. wosku pszczelego (BeeWax) lub wosku candelilla (Candel.)

Wyniki testów WVTR wykonane dla folii PLA oraz kolejno układów:

- PLA/chitozan (roztwór 8%);
- PLA/chitozan (roztwór 8%)/Agri-pure 658 (AP_658) 10%;
- PLA/chitozan (roztwór 8%)/Agri-pure 658 (AP_658) 20%;
- PLA/chitozan (roztwór 8%)/Agri-pure 660 (AP_660) 10%;
- PLA/chitozan (roztwór 8%)/Agri-pure 660 (AP_660) 20%

zestawiono na wykresie rys. 14.



Rys. 14. Szybkość przenikania pary wodnej WVTR w temp. 23°C i względnej wilgotności powietrza RH = 50% dla układów PLA / chitozan / Agri-pure (AP) przy udziale 10% i 20% uwodornionego oleju palmowego (AP_658) i rzepakowego (AP_660)

Wyniki przeprowadzonych badań WVTR dla modyfikowanych folii PLA (rys. 13 i 14) potwierdziły, iż wszystkie kompozycje chitozan/substancja hydrofobowa poprawiają właściwości barierowe względem pary wodnej, ale tylko w niewielkim stopniu od 31% od 63%, z zauważalną nieznaczną przewagą poprawy właściwości barierowych w przypadku zastosowania wosków w porównaniu do uwodornionych olejów roślinnych. Dla najlepszych układów tzn. przy 10-procentowym dodatku wosku pszczelego oraz 20-procentowym dodatku wosku Candelilla zaobserwowano obniżenie szybkości przenikania pary wodnej kolejno 2,58 i 2,74 raza. W przypadku zastosowania jako hydrofobowego dodatku uwodornionego oleju palmowego i rzepakowego najlepszym układem okazała się być dyspersja chitozan/Agri-pure 660 (10% wag.), przy zastosowaniu której otrzymano powłokę poprawiającą barierowość względem pary wodnej 2,3 raza. Posługując się testem t-studenta potwierdzono statystycznie istotne różnice pomiędzy każdym z otrzymanych wyników dla kompozycji z uwodornionymi olejami roślinnymi a wynikami otrzymanymi dla czystej folii PLA oraz układu PLA/chitozan.

W pierwszym układzie substancji hydrofobowych, tzn. dla dyspersji wosków nie zaobserwowano korelacji między udziałem rozproszonej substancji hydrofobowej a zmianą szybkości przenikania pary wodnej. W przypadku uwodornionych olejów

roślinnych zauważono, iż 10-procentowy dodatek substancji Agri-Pure 658 i 660, daje nieznacznie lepsze wyniki niż jej dwukrotnie większy udział.

Przeprowadzono analizę istotności różnic otrzymanych wyników WVTR przy pomocy testu t-studenta. Dla każdego z opisanych zbiorów wyników zaobserwowano istotne statystycznie różnice otrzymanych wartości pomiędzy układem z substancją hydrofobową a folią z czystego PLA, lub układem PLA/chitozan. W przypadku układów otrzymanych przy udziale dyspersji zawierających olej Agri-Pure 658 nie otrzymano statystycznie istotnych różnic wartości pomiędzy próbkami z 10- i 20-procentowym udziałem tej substancji. Natomiast potwierdzono statystyczną istotność różnic pomiędzy wynikami uzyskanymi dla układów zawierających 10% i 20% uwodornionego oleju rzepakowego Agri-Pure 660. Tym niemniej żaden z zastosowanych układów o charakterze dyspersji chitozanu i składnika hydrofobowego nie poprawia właściwości barierowych względem pary wodnej folii PLA w takim stopniu, aby uzasadnione było użycie ich w dalszych pracach badawczych. Dlatego w dalszym ciągu kontynuowano poszukiwanie lepszego układu pozwalającego na jednoczesną poprawę właściwości barierowych dla tlenu i pary wodnej.

1.4. Określenie możliwości poprawy właściwości barierowych względem tlenu i pary wodnej przy zastosowaniu powłoki z poli(alkoholu winylowego)

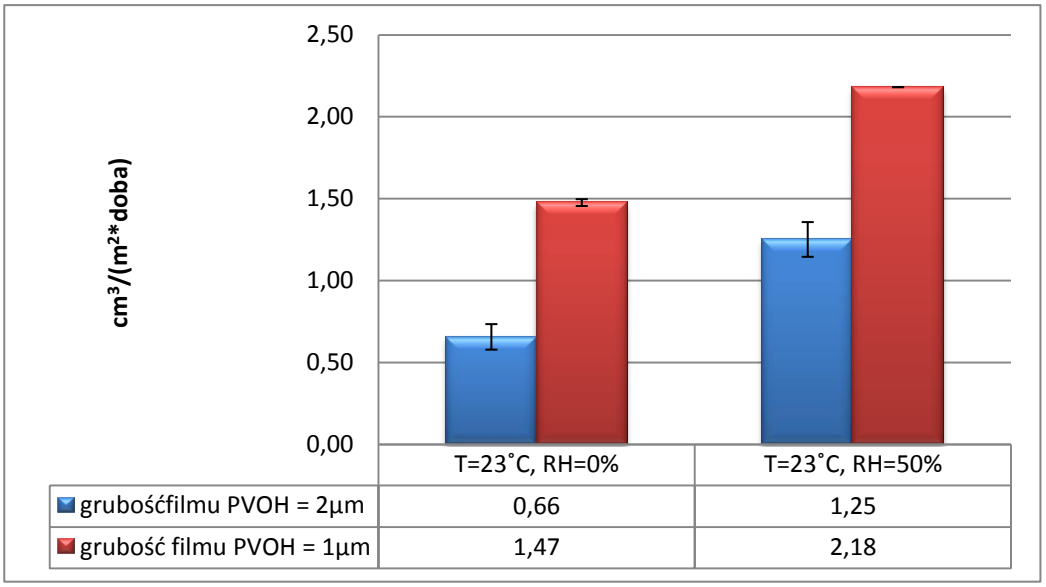
Na tym etapie badań jako substancje powłokotwórczą o dobrych właściwościach barierowych dla tlenu i potencjalnie dla pary wodnej wytypowano poli(alkohol winylowy). Po dokonaniu szerokiego wywiadu z producentami tego polimeru do dalszych badań zastosowano produkt serii MOWIOL firmy Kuraray, który jest wykorzystywany w przemyśle papierniczym do powlekania papieru i tektury. W celu zweryfikowania przydatności tego polimeru folię PLA o grubości 20 μm pokryto wodnym filmem w postaci 10% roztworu poli(alkoholu winylowego) MOWIOL 28-99 firmy Kuraray (Niemcy) zawierającego środek powierzchniowo czynny TWEEN_20 w celu poprawy zwilżalności folii PLA przez wodną kompozycję powłokotwórczą. Udział wagowy składników roztworów, tj. biopolimeru i surfaktanta, wynosił 10/1. Modyfikowane powierzchniowo arkusze folii PLA o grubości 0,02 mm otrzymano przy pomocy powlekarki laboratoryjnej UniCoater (Erichsen, Niemcy) z zastosowaniem ryflowanych wałków o zmiennej gramaturze nanoszonego filmu. Po wysuszeniu

nanoszonych wodnych kompozycji otrzymano filmy o grubościach kolejno równych ok. 0.001 i 0.002 mm na foliach PLA, które poddano badaniom przepuszczalności tlenu OTR i pary wodnej WVTR otrzymanych układów kompozytowych.

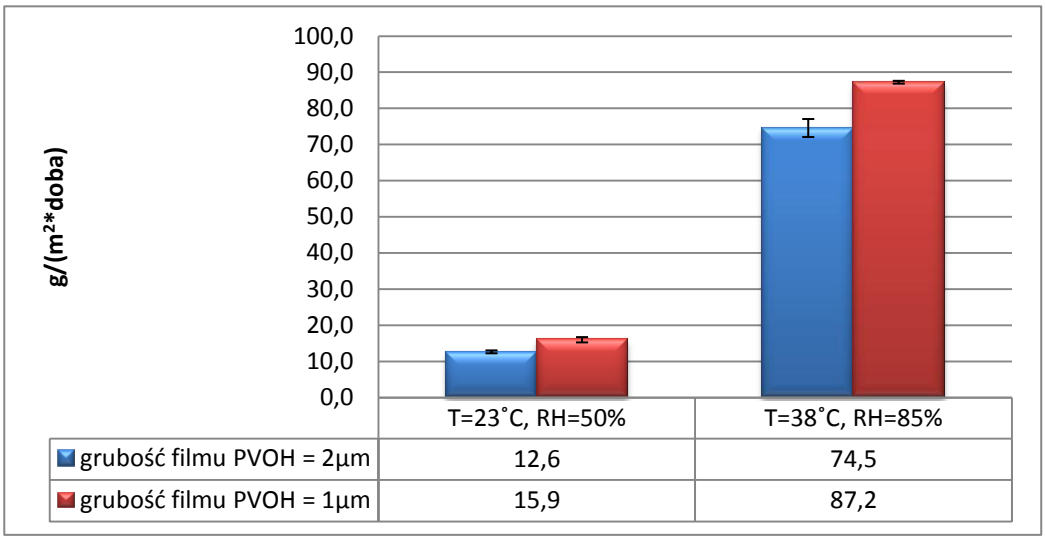
Badania przepuszczalności tlenu OTR i pary wodnej WVTR dla modyfikowanych folii PLA wykonano w następujących warunkach zewnętrznych temperatury i wilgotności:

OTR: T=23˚C i RH=O%; T=23˚C i RH=50%

WVTR: T=23˚C i RH=50%; T=23˚C i RH=85%



Rys. 15. Szybkość przenikania tlenu OTR układu PLA/PVOH_MOWIOL_28-99/ TWEEN20 10% w dwóch różnych warunkach klimatycznych (T=23˚C i RH=O%; T=23˚C i RH=50%)



Rys. 16. Szybkość przenikania pary wodnej – WVTR układu PLA/PVOH_MOWIOL_28-99/TWEEN20_10% w dwóch różnych warunkach klimatycznych (T=23˚C i RH=50%; T=23˚C i RH=85%)

Zastosowanie poli(alkoholu winylowego) Mowiol 28-99 jako składnika powłoki w bardzo dużym stopniu poprawia właściwości barierowe folii PLA względem tlenu. Szybkość przenikania tego gazu w temperaturze 23°C i wilgotności względnej 0% została obniżona z wartości 651 (folia PLA o grubości 20 µm) do wartości 0,66 i 1,48 kolejno dla folii PLA z filmem PVOH o grubości 2 i 1µm. Daje to poprawę kolejno 986 i 439 krotną. Dla warunków normalnych tzn. T=23°C i RH=50% uzyskano polepszenie 576 i 330 krotne, obniżając OTR z wartości 720 do 1,25 i 2,18 kolejno dla warstw PVOH o grubościach 2 i 1 µm.

Ponadto, choć w nieporównywalnie mniejszym stopniu, uzyskano poprawę właściwości barierowych względem pary wodnej. WVTR folii z czystego polilaktydu (folia o grubości 20 µm) wynosi 110 i 167 g/(m·doba) kolejno dla warunków: T=23°C, RH=50% i T=38°C, RH=85%, Tym samym uzyskano obniżenie szybkości przenikania pary wodnej w pierwszych z wymienionych warunków kolejno o 8,7 i 6,9 raza dla folii z dwu- i jedno- mikronową warstwą PVOH oraz o 2,2 i 1,9 w warunkach podwyższonej temperatury i wilgotności (T=38°C, RH=85%).

Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki i fakt dostępności handlowych, termoplastycznych odmian poli(alkoholu winylowego) przeznaczonego do procesu wytłaczania ze stopu zdecydowano o kontynuacji badań nad otrzymaniem folii PLA/PVOH/PLA metodą współwytłaczania.

2. Zastosowanie procesu współwytłaczania w celu otrzymania folii trój- i pięciowarstwowej na bazie PLA i poli(alkoholu winylowego)

Po uzyskaniu bardzo dobrych rezultatów badania przepuszczalności gazów wykonanych dla układu PLA/PVOH otrzymanego metodą powlekania roztworowego postanowiono przeprowadzić próby wytłoczenia folii 3- i 5-warstwowych przy użyciu linii do współwytłaczania folii z wylewaniem na walec chłodzący LCR-300 Co-Ex (LabTech, Tajlandia).

Produkcję folii poprzedzono suszeniem granulatów zastosowanych tworzyw w suszarce SHD-100T (LabTech, Tajlandia) zgodnie z kartami charakterystyk dostarczonymi przez producentów:

- PLA 2003D - 2 godziny w temperaturze 90°C;
- PVOH Mowiflex TC_253 - 6 godzin w temperaturze 80°C.

Folię wytłaczano przy użyciu 3 wytłaczarek jednoślimakowych typu LBE20-30/C (LabTech, Tajlandia) oznaczonych kolejno symbolami A, B i C. Wytłaczarki A, C wykorzystano do uplastycznienia tworzywa PLA 2003D, zaś wytłaczarka B podawała warstwę środkową PVOH Mowiflex TC_253. Odpowiednie profile temperaturowe dobrano posługując informacjami z kart charakterystyk oraz doświadczalnie dostosowując je do zastosowanej aparatury (Tabela 8).

Tabela 8. Warunki wytłaczania folii trójwarstwowej PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC/PLA 2003D

Wytłaczarka	strefa zasypu	strefa mieszania	strefa mieszania	głowica
Wytłaczarki A i C: T[°C]	185	205	205	205
Wytłaczarka B: T[°C]	190	228	228	225

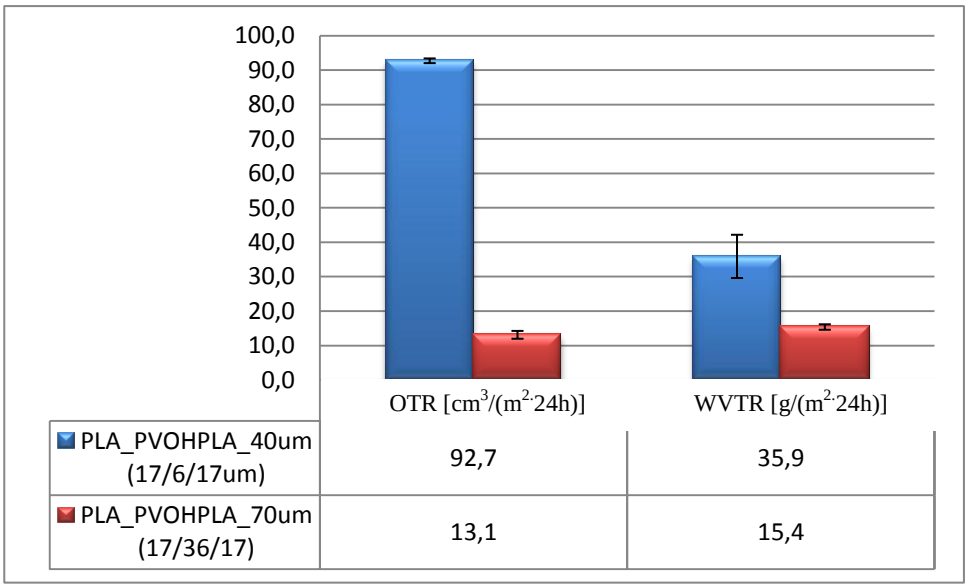
Strefa	Łącznik rurowy			Blok zasilania (strefa)		Głowica (strefa)		
	A	B	C	1	2	1	2	3
T [°C]	210	225	210	225	225	228	225	228

Wykorzystując dozowniki grawimetryczne i wbudowany system kontroli grubości warstw otrzymano dwie folie o grubości w przedziale 40-70 µm, kolejno:

– pierwsza wytłaczana przy prędkościach obrotowych 35/10/35 RPM posiadająca grubsze warstwy PLA w stosunku do PVOH (kolejno ok. 17/6/17 µm),
– druga wytłaczana z prędkością obrotową 19/38/19 RPM posiadająca grubszą środkową warstwę PVOH (kolejno ok. 17/36/17 µm).

2.1. Właściwości barierowe folii trójwarstwowej PLA2003D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA2003D

Otrzymaną folię trójwarstwową o zmiennej grubości wewnętrznej warstwy barierowej PVOH przebadano pod kątem właściwości barierowych względem tlenu i pary wodnej (rys. 17). Dla obu układów zaobserwowano wyraźny spadek szybkości przenikania gazów w porównaniu z folią niemodyfikowaną.



Rys. 17. Wyniki badania przepuszczalności tlenu OTR i pary wodnej WVTR dla folii trójwarstwowych PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D przeprowadzone kolejno w warunkach T=23°C, RH=0% oraz T=23°C, RH=50%.

Otrzymane wyniki wykazały zasadniczą różnice właściwości barierowych zarówno dla tlenu i pary wodnej w zależności od grubości warstwy PVOH. W przypadku badania OTR stwierdzono 7-krotną różnicę, natomiast w badaniu WVTR wynosiła on 2,3. W obu przypadkach zaobserwowano zmniejszenie przepuszczalności badanych gazów wraz ze wzrostem grubości warstwy wewnętrznej PVOH.

2.2. Właściwości barierowe folii 5-warstwowej PLA4060D/PLA4043D/PVOHMowiflexTC253/PLA4043D/PLA4060D

Niepowodzenia podczas prób pakowania w systemie MAP w torebki foliowe otrzymane z uzyskanej folii w układzie 3-warstwowym (badania szerzej opisano w kolejnym rozdziale) skłoniły do poszukiwań innego rodzaju PLA o lepszych właściwościach przetwórczych. Wymagane było użycie tworzywa o mniejszej sztywności i kruchości, tak, aby zapobiec pękaniu folii podczas pakowania z użyciem modyfikowanej atmosfery. Wykorzystano do tego celu termoplastyczny materiał PLA 4043D (NatureWorks LLC, USA). Dodatkowo rozbudowano układ o kolejne 2 warstwy (docelowo 5 zamiast 3, w dalszym ciągu w układzie symetrycznym) dodając jako zewnętrzną folie tworzywo PLA 4060D o potencjalnie większej zdolności do zgrzewania wskazanej przez producenta. Podczas przetwórstwa zastosowano dokładnie takie same profile temperaturowe jak w przypadku folii trójwarstwowej.

Folię o strukturze 5-warstwowej składającą się z trzech materiałów termoplastycznych:

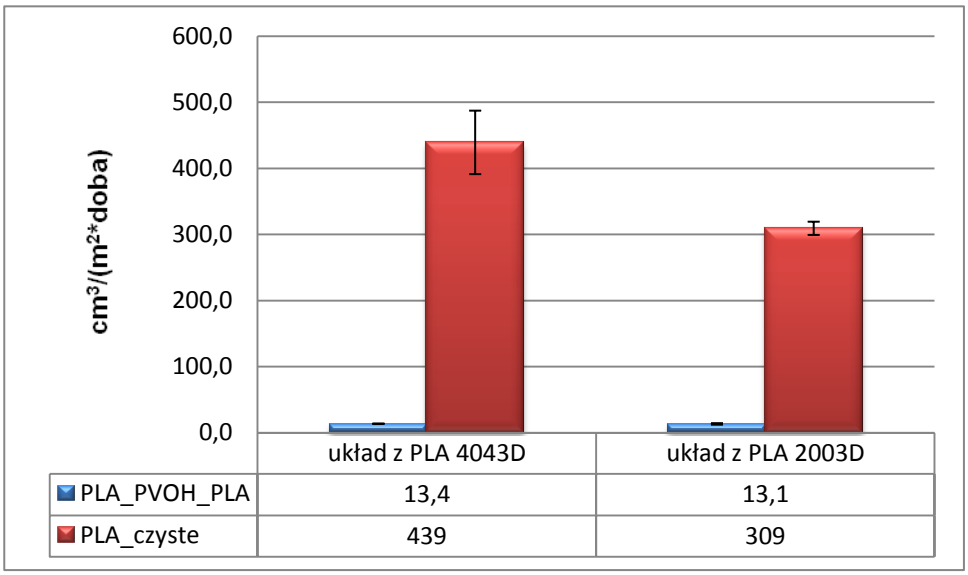
- PLA_4060D – warstwa zgrzewalna nr 1 i 5
- PLA_4043D – warstwa elastyczna nr 2 i 4
- PVOH_Mowiflex_TC_253 – warstwa barierowa nr 3

wykonano przy zastosowaniu 3 wytłaczarek stosując następujące prędkości obrotowe:

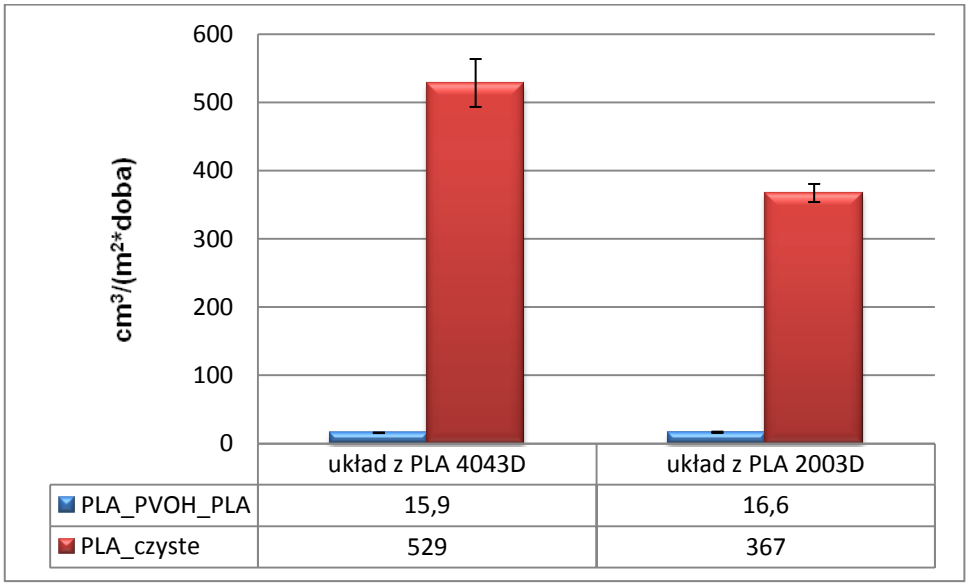
- wytłaczarka I – warstwy zewnętrzne nr 1 i 5 - szybkość 16 rpm;
- wytłaczarka II – warstwa centralna nr 3 – szybkość 30 rpm;
- wytłaczarka III - warstwy pośrednie między warstwami zewnętrznymi i centralną nr 2 i 4 - szybkość 24 rpm.

W rezultacie zastosowania powyższych warunków otrzymano symetryczną folię o grubościach kolejnych warstw: 8/12/30/12/8 μm.

W badaniu tym przetestowano szybkość przenikania gazów z uwzględnieniem zmiennych warunków środowiskowych tzn. w dwóch zakresach temperatury oraz wilgotności względnej. Analizy wykonano dla obu opisanych folii, tj 3-warstwowej (z udziałem tworzywa PLA 2003D oraz 5-warstwowej, w której zastosowano PLA 4043D.



Rys. 18. Szybkość przenikania tlenu OTR dla folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D oraz PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003Dw warunkach T=23°C, RH=0%.



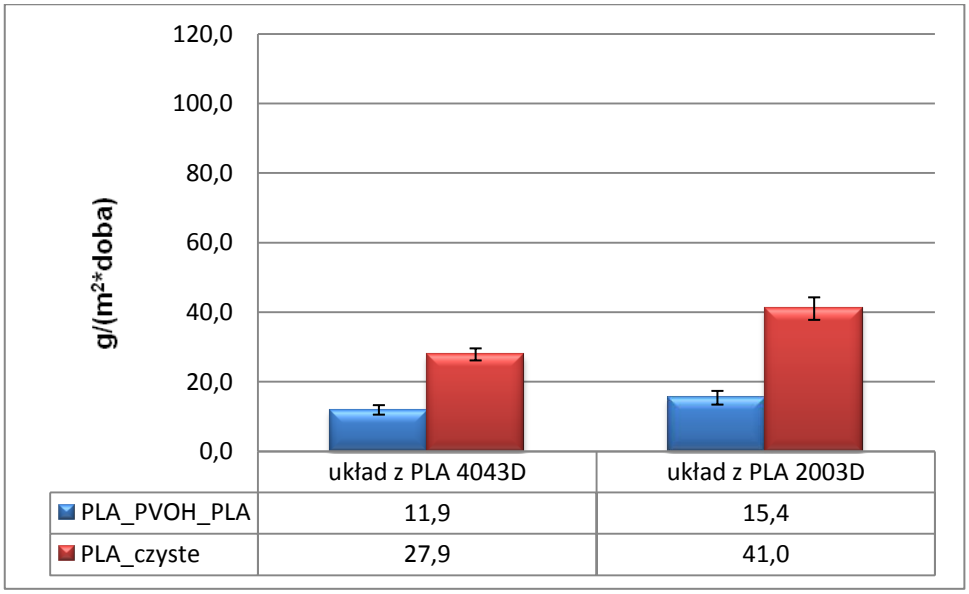
Rys. 19. Szybkość przenikania tlenu OTR dla folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D oraz PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D w warunkach T=23°C, RH=50%.

Analiza wyników badań OTR (rys. 18 i 19) wykazała, iż dla obu otrzymanych folii sezonowanie próbek podczas pomiarów w środowisku o wilgotności względnej RH=50% powoduje zwiększenie szybkości przenikania tlenu w porównaniu do pomiarów prowadzonych w atmosferze o zerowej wilgotności względnej. W przypadku

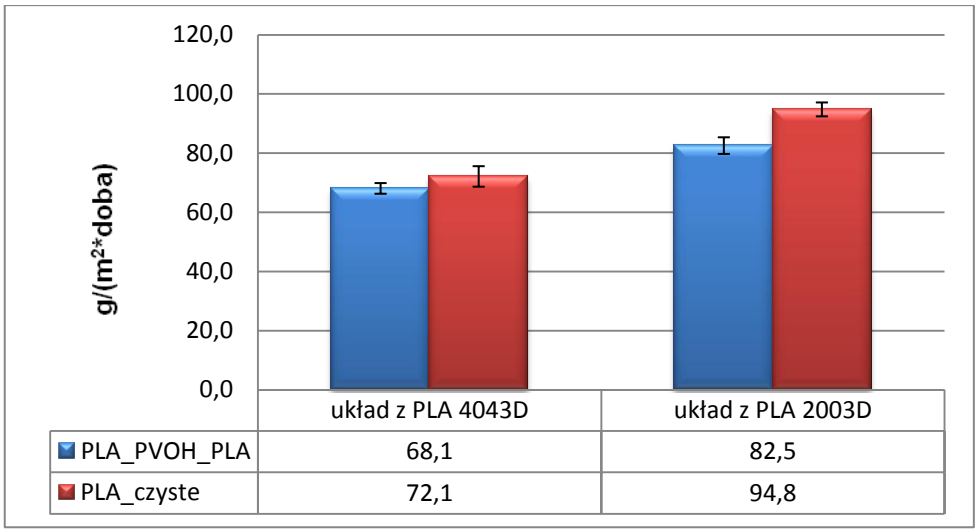
folii zawierającej PLA 4043D był to 19 procentowy wzrost (tj. z 13,4 do 15,9 $cm^3/(m^2 \cdot doba)$), zaś dla układu z PLA 2003D wzrost ten był wyższy i wynosił 26 % (tj. z 13,1 do 16,6 $cm^3/(m^2 \cdot doba)$).

Porównując wyniki przepuszczalności dla oba układów folii w danych warunkach temperatury i wilgotności względnej (rys. 18 i 19) można zauważyć pewne zmiany. Przy wilgotności względnej RH=0% dla folii PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D odnotowano zmniejszenie wartości OTR o 2,2% w stosunku do folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D, natomiast w badaniu przy 50-procentowej wilgotności względnej wartość OTR folii z udziałem tworzywa PLA2003D wzrosła o 4,4% w odniesieniu do folii zawierającej PLA 4043D. Analiza statystyczna istotności różnic otrzymanych wartości OTR przy użyciu testu t-studenta nie wykazała istotnych statystycznie różnic w wynikach otrzymanych dla 2 różnych folii.

Szybkość przenikania tlenu OTR uległa w bardzo dużym stopniu zmniejszeniu w porównaniu z foliami z czystego PLA. W warunkach względnej wilgotności wynoszącej zero RH = 0% zaobserwowano 24- i 33-krotną poprawę kolejno dla układów z PLA 2003D i PLA 4043D (rys. 18). Natomiast w środowisku o wilgotności względnej RH=50% odnotowano odpowiednio 22- i 33-krotny spadek wartości OTR kolejno dla folii zawierających PLA 2003D i PLA 4043D (rys. 19).



Rys.20. Szybkość przenikania pary wodnej WVTR dla folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D oraz PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D w warunkach T=23°C, RH=50%.



Rys. 21. Szybkość przenikania pary wodnej WVTR dla folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D oraz PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D w warunkach T=38°C, RH=85%.

Z przeprowadzonych badań szybkości przenikania pary wodnej (rys. 20 i 21) w warunkach T=23°C i RH=50% wynika, iż układ z PLA4043D stanowi nieco lepszą barierę (o 29%) niż folia zawierająca PLA 2003D. Otrzymane wyniki wynoszą kolejno 11,9 i 15,4 g/(m^2·24h). Jednakże zaobserwowane różnice nie są statystycznie istotne, co potwierdzono stosując analizę za pomocą testu t-studenta. Natomiast obniżenie wartości WVTR względem folii jednowarstwowej z PLA4043D wyniosłą 2,34 raza, tj. z 27,9 do 11,9 g/(m^2·24h), co dało istotną statystycznie poprawę barierowości.

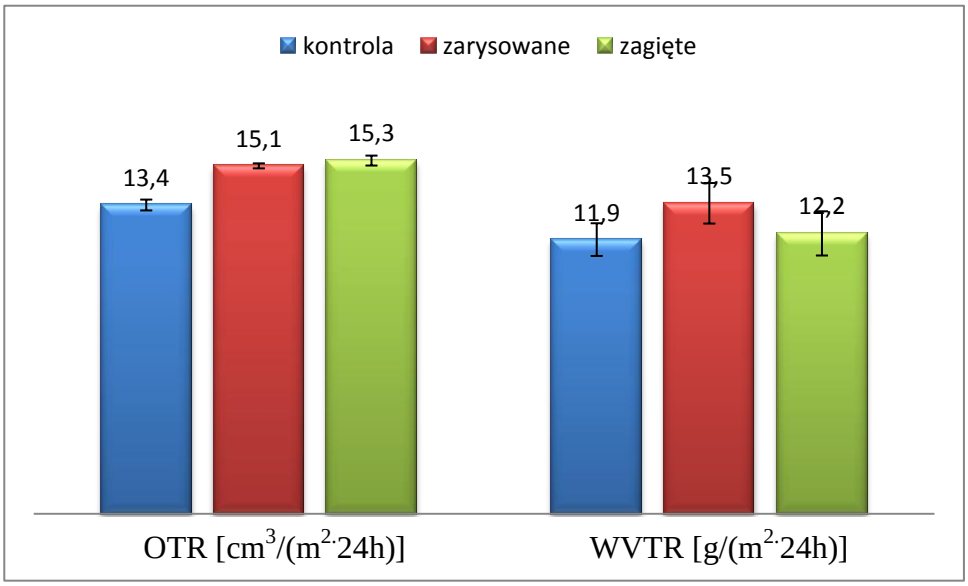
Niestety żaden z powyższych układów nie może być stosowany do poprawy właściwości barierowych opakowań foliowych PLA w podwyższonej temperaturze T=38°C i wilgotności względnej RH=85% określonych jako warunki tropikalne (rys. 21), bowiem obniżenie szybkości przenikania pary wodnej w porównaniu z folią z czystego polilaktydu jest znikome i wyniosło zaledwie 5,9% (spadek z 72,1 do 68,1 g/(m^2·24h)), oraz 14,8% % (spadek z 94,8 do 82,5 g/(m^2·24h).

2.3. Wpływ wybranych procesów jednostkowych występujących podczas formowania opakowań na właściwości barierowe wielowarstwowych folii PLA

W tej części pracy przeprowadzono doświadczenia mające na celu określenie podatności otrzymanych wielowarstwowych folii PLA na typowe procesy jednostkowe

występujące podczas procesu formowania lub późniejszego zastosowania opakowań foliowych. Do badań wytypowana dwa testy: zarysowania i zagięcia., które miały zweryfikować na ile takie procesy jednostkowe mogą pogorszyć właściwości barierowe otrzymanych folii. W badaniach zastosowano 70-mikronową folię które poddano zagięciu i zarysowaniu według metody opisanej w części doświadczalnej pracy (pkt. 2.5. w rozdziale „Materiały i metody").

Następnie dla takich folii wykonano oznaczenie szybkości przenikania tlenu i pary wodnej, kolejno metodą czujnika kulometrycznego (instrument Ox-Tran 2/21, Mocon, USA) i metodą grawimetryczną w naczynkach z absorberem wilgoci w postaci bezwodnego chlorku wapnia.



Rys. 22. Wpływ procesów jednostkowych (zarysowania i zagięcia) na właściwości barierowe folii wielowarstwowej PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D.

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały niewielki wpływ zarysowania i zagięcia na właściwości barierowe względem tlenu – wzrost wartości OTR o ok. 13% i 14% w przypadku kolejno testu zarysowania i zagięcia (rys. 22). W przypadku pary wodnej zaobserwowano wzrost jej przepuszczalności o ok. 13% przy zarysowaniu i ok. 3% w przypadku zagięcia. Analiza statystyczna istotności różnic wartości średnich za pomocą testu t-studenta wykazała, iż otrzymane różnice wyników OTR są statystycznie istotne zarówno w przypadku zarysowania jak i zagięcia. Natomiast nie wykazano istotności różnic dla żadnego z wyników WVTR.

3. Badania właściwości mechanicznych pięciowarstwowej folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D

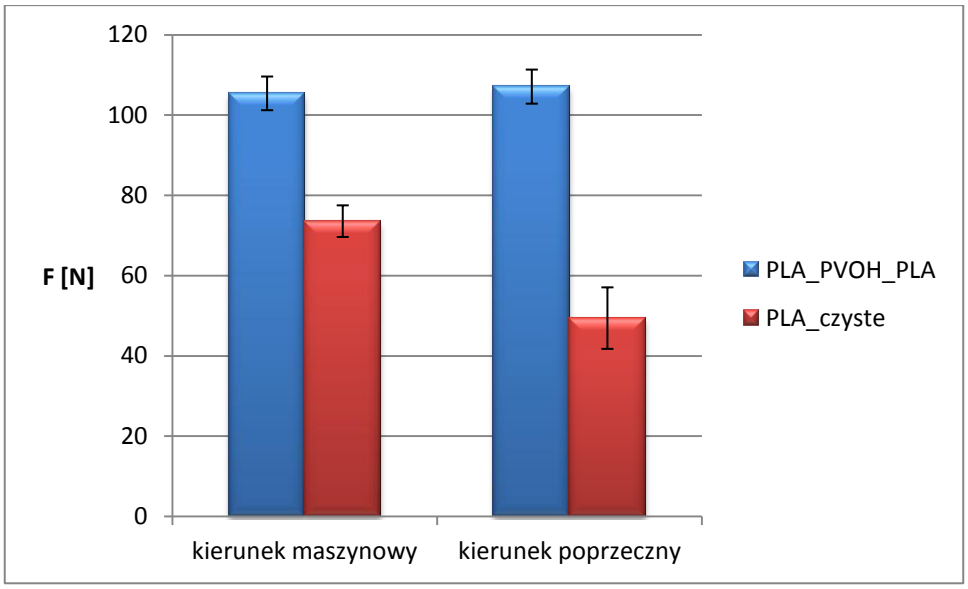
Analizy wytrzymałości mechanicznej wykonano na docelowej folii pięciowarstwowej PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D – zwanej odtąd folią PLA/PVOH/PLA, zaś jako próbkę kontrolną przebadano folię PLA4043D – zwaną dalej PLA_czyste. Zaprzestano prowadzenia badań na folii 3-warstwowej PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D z uwagi na jej dużą sztywność oraz kruchość i w efekcie niepowodzenie podczas prób pakowania z udziałem modyfikowanej atmosfery MAP z wykorzystaniem worków foliowych wykonanych z opisanej folii.

Poniższe badania przeprowadzono przy użyciu maszyny wytrzymałościowej ZWICK/ROELL Z 2.5 (Zwick/Roell, Niemcy) i obejmowały one kolejno:

- test wytrzymałości folii na rozciąganie;
- test przebicia;
- test wytrzymałości zgrzewu na rozerwanie;
- test sił delaminacji;
- badanie wytrzymałości opakowania (woreczka) na wewnętrzne ciśnienie gazu.

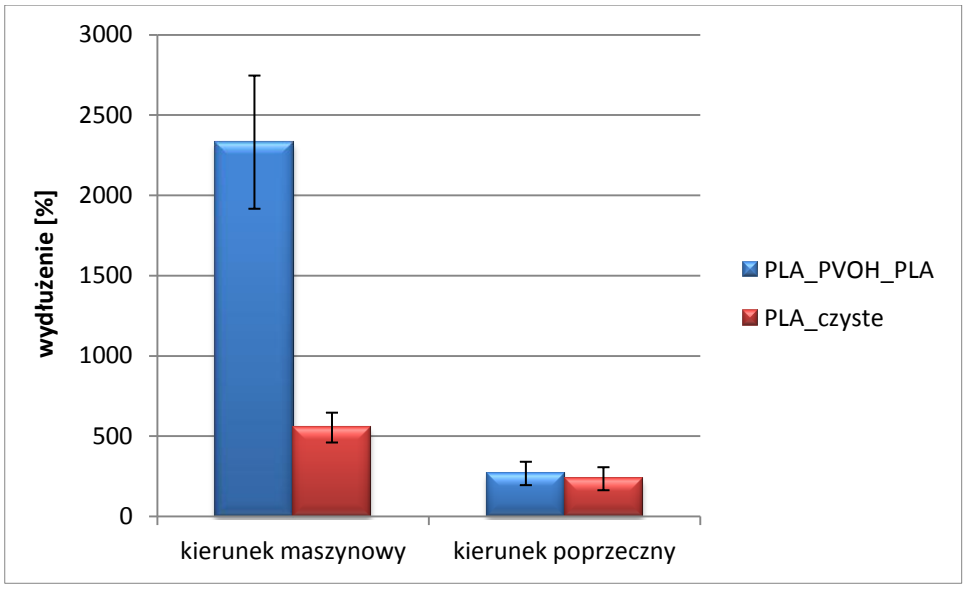
3.1. Test wytrzymałości na rozciąganie

Badania rozciągania folii wykonano w dwóch kierunkach – maszynowym i poprzecznym mierząc siłę maksymalną oraz procentowe wydłużenie próbki przy zerwaniu. Do badań zastosowano otrzymaną w ramach badań folię jednowarstwową z czystego PLA (próbka kontrolna) o grubości 70µm oraz folię 5-warstwową PLA/PVOH/PLA o grubości 70µm. Każdorazowo przebadano 10 wycinków folii w postaci pasków o wymiarach 80x30 mm ± 1mm.



Rys. 23. Wyniki testu badania odporności folii na rozerwanie: siła maksymalna podczas rozciągania folii kompozytowej PLA/PVOH/PLA i PLA czyste.

Folia PLA ze względu na proces w jakim powstaje wykazuje silną jednoosiową orientację w kierunku maszynowym. Wynika ona ze zmiennych sił naprężenia podczas formowania folii z wylewanego na walce chłodzące stopu termoplastycznego polimeru co jest spowodowane ciągłym rozciąganiem wstęgi tworzywa wychodzącej ze szczeliny głowicy w kierunku maszynowym. Jest to bezpośrednio związane z wysoką prędkością obrotową walca chłodzącego oraz rolki odciągu folii. Z otrzymanych wyników można wnioskować, iż warstwa poli(alkoholu winylowego) wewnątrz układu poprawia odporność folii na rozciąganie zarówno w płaszczyźnie zgodnej z kierunkiem maszynowym otrzymywania folii jak i w kierunku poprzecznym. Przy porównaniu z folią uzyskaną z czystego PLA wzrost sił maksymalnych potrzebnych do rozerwania próbek wyniósł odpowiednio 43% i 117% przy wzroście sił kolejno z 74 do 105 N oraz z 49 do 107 N. Przeprowadzona analiza istotności różnic przy pomocy testu t-studenta wykazała, że w obu orientacjach folii wartości siły maksymalnej różnią się istotnie.



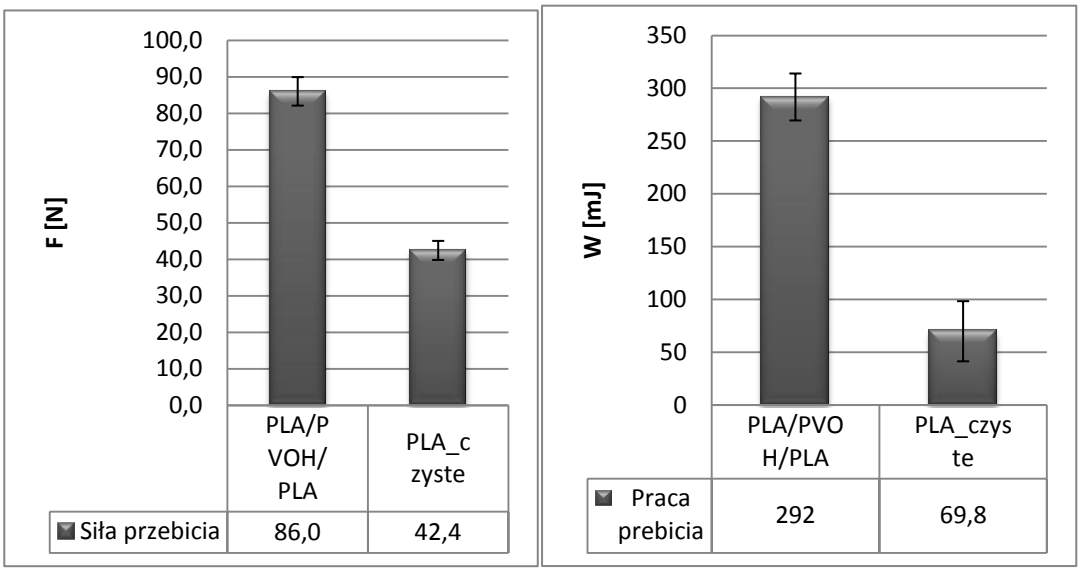
Rys. 24. Wydłużenie przy zerwaniu w teście rozciągania folii kompozytowej PLA/PVOH/PLA oraz folii PLA czyste.

Zaobserwowano bardzo znaczący korzystny wpływ dodatku PVOH jako warstwy wewnętrznej na wydłużenie próbki przy zerwaniu w kierunku maszynowym (rys. 23). W przypadku folii wykonanej z czystego polilaktydu wartość wydłużenia przy zerwaniu wynosiła 553%, podczas gdy układ folii pięciowarstwowej z poli(alkoholem winylowym) wykazywał wartość wydłużenia ponad 4,2 razy większą tzn. 2331%. Nie zaobserwowano natomiast istotnego wpływu obecności PVOH na maksymalne wydłużenie przy zerwaniu badanych folii w orientacji poprzecznej. Wartość wydłużenia przy zerwaniu folii kompozytowej w odniesieniu do folii z czystego PLA wzrosła tylko w niewielkim stopniu tzn. z 235% do 268% (rys. 23). W tym przypadku test t-studenta potwierdził statystyczną nieistotność różnic wartości średnich otrzymanych dla obu porównywanych folii.

3.2. Badania odporności na przebicie

W celu dobrego scharakteryzowania i oceny odporności folii na przebicie posłużono się dwoma parametrami – siłą przebicia – F [N] oraz pracą przebicia –W [mJ]. Po zestawieniu wyników (rys. 24) zaobserwowano wyraźny wzrost wartości obu parametrów z korzyścią dla układu z poli(alkoholem winylowym). Siła przebicia wzrosła z wartości 42,4 do 86 N, podczas gdy praca przebicia wzrosła z 69,8 do 292 mJ. Tym samym poprawie uległy oba parametry kolejno o 203% i 318%. Dla obu z

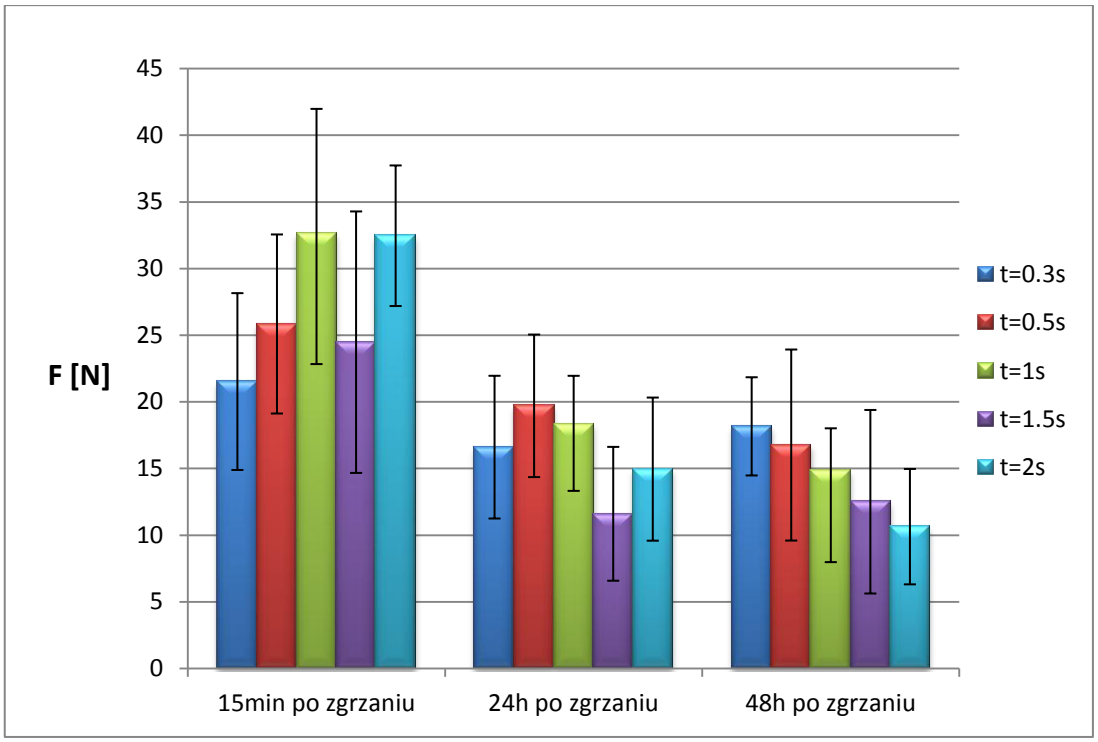
nich potwierdzono statystyczną istotność różnic mierzonych wartości przeprowadzając test t-studenta.



Rys. 25. Wyniki testu odporności na przebicie - kolejno od lewej siła przebicia i praca przebicia dla folii kompozytowej PLA/PVOH/PLA oraz PLA czyste.

3.3. Badania podatności na zgrzew

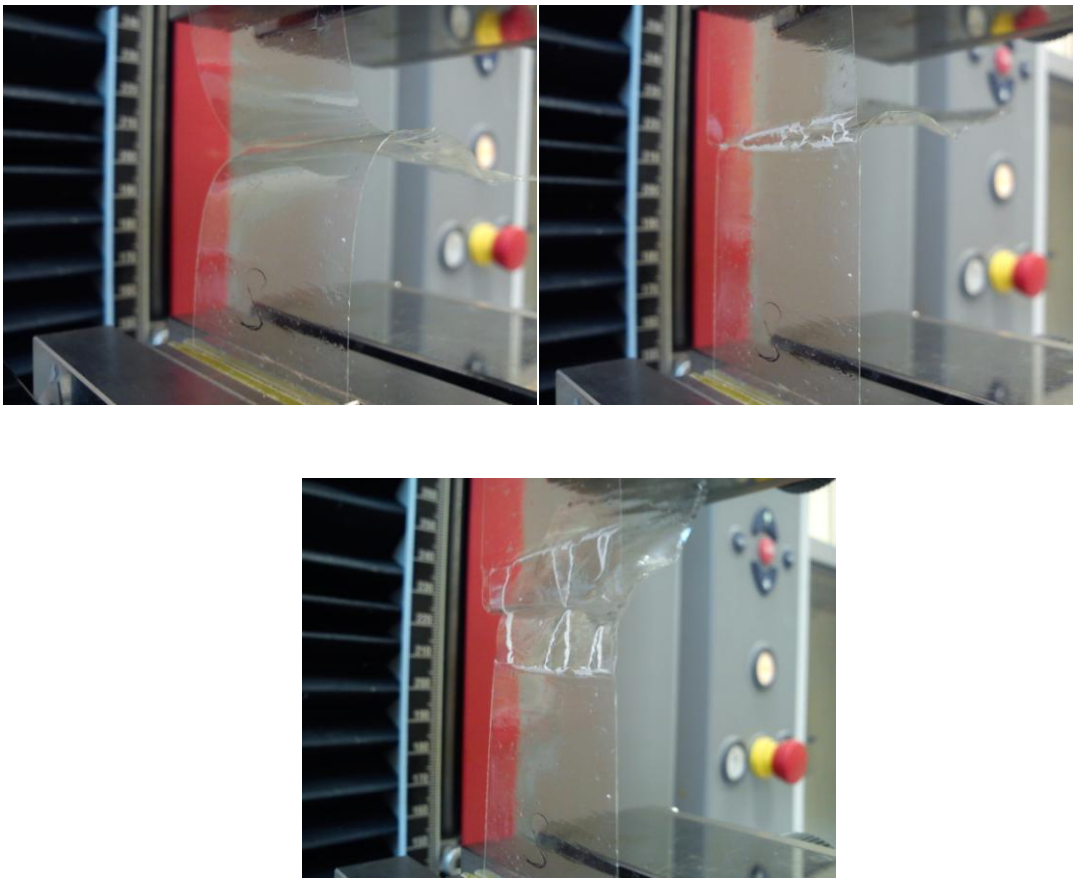
Współwytłaczaną folię 5 warstwową PLA/PVOH/PLA zgrzewano z wykorzystaniem zgrzewarki laboratoryjnej HSE-3 (RDM, Wielka Brytania) celem dostosowania ostatecznych warunków zgrzewu i przeprowadzenia testów jego odporności na rozerwanie na maszynie wytrzymałościowej ZWICK/ROELL (Niemcy). Temperaturę szczęk zgrzewarki ustalono na 90˚C na podstawie kart charakterystyk pobranych ze strony internetowej producenta tworzywa – firmy NatureWorks Siła nacisku wynosiła 3.5 kN, co jest typową siłą stosowaną podczas formowania/zamykania torebek foliowych techniką zgrzewania. Natomiast sam czas zgrzewu badano w zakresie od 0.3 do 2 sekund. Próbki stanowiły prostokątne paski folii o wymiarach 80x30 mm ± 1mm. Badania mechaniczne wykonano 15 minut po zgrzaniu oraz dobę i dwie doby po zgrzaniu. We wszystkich 3 przypadkach próbki przechowywano w klimatyzowanym laboratorium w stałej temperaturze 23˚C±1˚ C i wilgotności względnej powietrza 50%±3%.



Rys. 26. Wpływ czasu zgrzewania (temp. szczęk 90˚C, siła nacisku 3.5 kN) oraz czasu sezonowania po zgrzaniu na wytrzymałość zgrzewu F [N] 5-warstwowej folii o strukturze PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/ PLA4060D o grubości 70µm.

Analizując otrzymane wyniki przy pomocy testu t-studenta w pierwszej grupie tzn. 15 min po zgrzaniu, wykazano istotność różnic wartości jedynie porównując wyniki otrzymane dla czasu 0,3s i 2s. W grupie (po 24 godzinach sezonowania) również była to tylko jedna para wyników – 0,5s i 1,5s. Natomiast w ostatniej 3 grupie (po 48 godzinach sezonowania) uzyskano istotne statystycznie różnice wartości średnich jedynie dla pary wyników 0,3s i 2s.

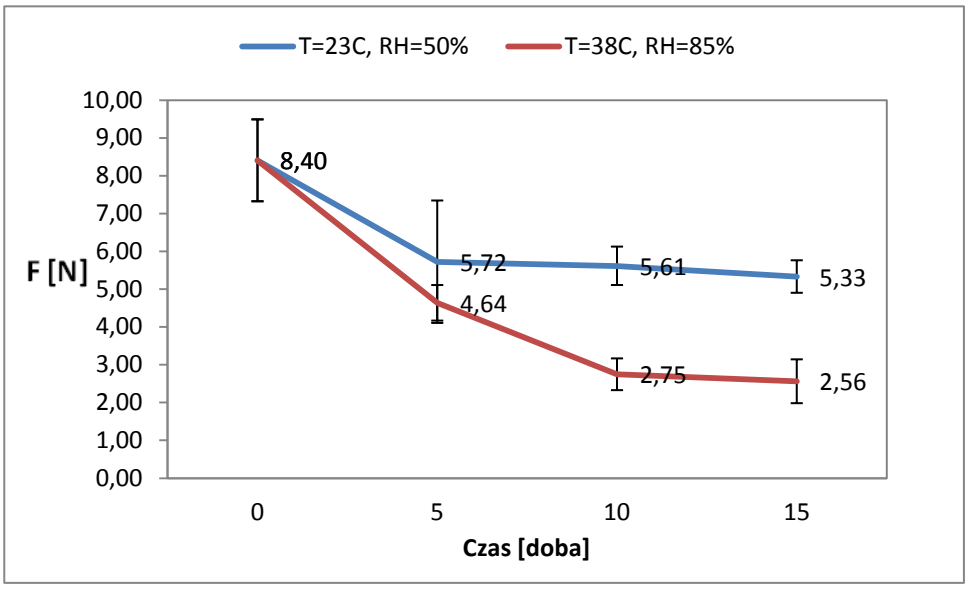
Porównując serie danych dla tych samych czasów zgrzewania i różnych okresów sezonowania istotne statystycznie różnice stwierdzono dla wyników próbek kolejno dla czasu 1s, 1.5s i 2s, natomiast nie wykazano ich dla próbek zgrzewanych w czasie 0,3s i 0,5s. Analizując otrzymane wyniki oraz statystyczną istotność różnic uznano, że najtrwalszy zgrzew będzie posiadało opakowanie wykonane z folii zgrzewanej przez 0,5 sekundy.



Rys. 27. Test wytrzymałości zgrzewu na rozerwanie z widoczną częściową delaminacją folii

3.4. Test delaminacji 5-wartwowej kompozytowej folii PLA/PVOH/PLA

Folię 5-warstwową o strukturze kolejnych warstw PLA_4060D/PLA_4043D/PVOH_Mowiflex_TC_253/PLA_4043D/PLA_4060D w postaci pasków o szerokości 3 cm zanurzono w naczyniu z wodą destylowaną na 48 godzin celem rozpuszczenia niewielkiego odcinka (2cm) warstwy wewnętrznej PVOH folii co umożliwiło uchwycenie rozdzielonych warstw zewnętrznych folii PLA za pomocą szczęk maszyny wytrzymałościowej ZWICK/ROELL Z 2.5 (ZWICK/ROELL, Niemcy) i przeprowadzenie badania sił delaminacji. Dodatkowo wykonano test wpływu kondycjonowania folii w różnych warunkach klimatycznych tzn. warunkach normalnych (T=23°C, RH=50%) oraz tropikalnych (T=38°C, RH=85%) na wielkość siły delaminacji kolejno po 5, 10 i 15 dniach sezonowania.



Rys. 28. Zmiany siły delaminacji folii PLA/PVOH/PLA w czasie 15 dni przechowywania w różnych warunkach środowiskowych - tzw. normalnych (kolor niebieski) i tropikalnych (kolor czerwony).

Przedstawione na powyższym wykresie wyniki wskazują na zmianę wielkości sił potrzebnych na oddzielenie (delaminację) warstw PLA od warstwy PVOH w zależności od warunków klimatycznych i czasu przechowywania. W obu przypadkach, tj. w warunkach normalnych oraz tropikalnych, czas kondycjonowania (zwłaszcza pierwsze 5 dni) wpływa niekorzystnie na wielkość siły potrzebnej do delaminacji warstw zewnętrznych badanej folii, ze względu na obecną w niej warstwę wewnętrzną poli(alkoholu winylowego) PVOH, która ze względu na swój charakter hydrofilowy absorbuje wilgoć i częściowo jest uwodniona przez zawartą w powietrzu parę wodną. Jednakże szybkość tych zmian maleje w sposób zasadniczy w dłuższych okresach przechowywania tzn. w 10 i 15 dniu, a w warunkach T=23°C , RH=50% siły delaminacji tylko w niewielkim stopniu odbiegają od tych oznaczonych po 5-dniowym okresie kondycjonowania, gdzie kolejne wartości wyniosły: 5,72 N, 5,61 N i 5,33 N.

3.5. Badanie wytrzymałości opakowania (woreczka) formowanego z kompozytowej folii PLA/PVOH/PLA na wewnętrzne ciśnienie gazu

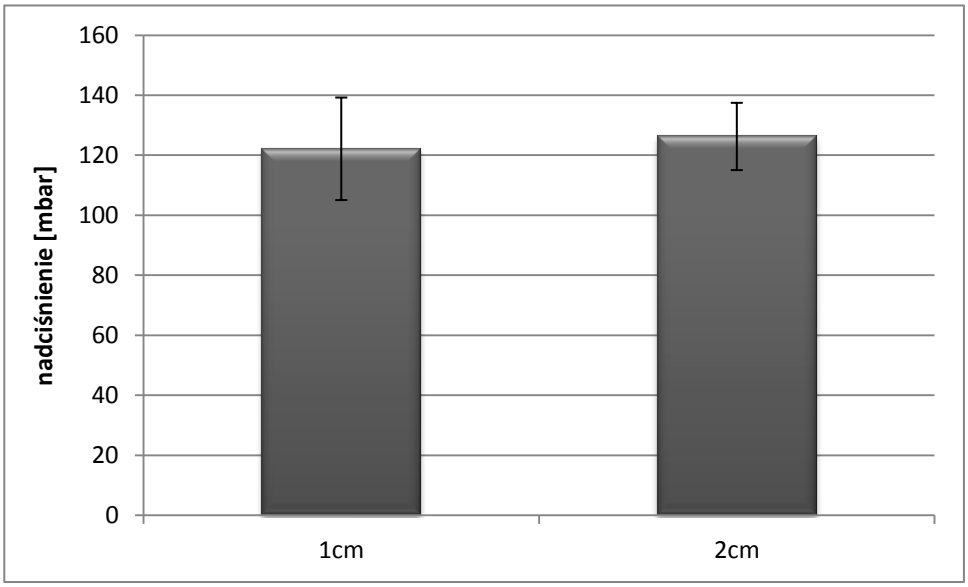
Przeprowadzono badanie wytrzymałości woreczków otrzymanych z folii docelowej o strukturze PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D i grubości 70µm na podawane ciśnienie. Woreczki zgrzano na

zgrzewarce laboratoryjnej HSE-3 (RDM, Wielka Brytania) stosując następujące parametry zgrzewu: temperaturę T=90°C, siłę nacisku F=3,5kN, czas T=0,5s, których wybór nastąpił na podstawie wyników badań opisanych w punkcie 2.3.

Test wykonano na aparacie pomiarowym Lippke 4500 (Lippke, Niemcy) przeznaczonym do badania szczelności i wytrzymałości opakowań na ciśnienie wewnętrzne. Badania obejmowały 2 etapy:

- wprowadzenie powietrza do uzyskania wartości nadciśnienia P=50mbar i utrzymanie go przez kolejne 30 sekund celem wykrycia ewentualnych nieszczelności (tzw. leak test);
- zwiększanie ciśnienia aż do momentu rozerwania opakowania - wyznaczenie wartości maksymalnej nadciśnienia (tzw. burst test).

Test wykonano dla dwóch szerokości zgrzewu tzn. 1 i 2cm, aby dodatkowo określić ewentualny wpływ tego parametru na szczelność i odporność zgrzewanych woreczków.



Rys. 29. Wpływ szerokości zgrzewu na odporność woreczków w teście ich wytrzymałości na ciśnienie wewnętrzne gazu

Pierwszy etap badań mający na celu wykrycie ew. nieszczelności nie wykazał żadnych defektów otrzymanych woreczków, natomiast w drugim teście maksymalne nadciśnienie do którego worki nie pękały wynosiło ok. 120 mbar. Przekroczenie tej wartości w obu przypadkach (dla obu szerokości zgrzewu) powodowało rozerwanie zgrzewu. Na podstawie przedstawionych na wykresie wyników (rys. 27) można

stwierdzić brak wpływu szerokości zgrzewu na wytrzymałość opakowań na rozerwanie pod wpływem zmiennego ciśnienia wewnętrznego. Dlatego też uznano, że zmiana szerokości zgrzewu w zakresie od 1 do 2 cm nie wpływa na zmianę wytrzymałości otrzymanej torebki. Analiza istotności różnic przy zastosowaniu testu t-studenta potwierdziła brak statystycznej istotności różnic porównywanych wielkości.

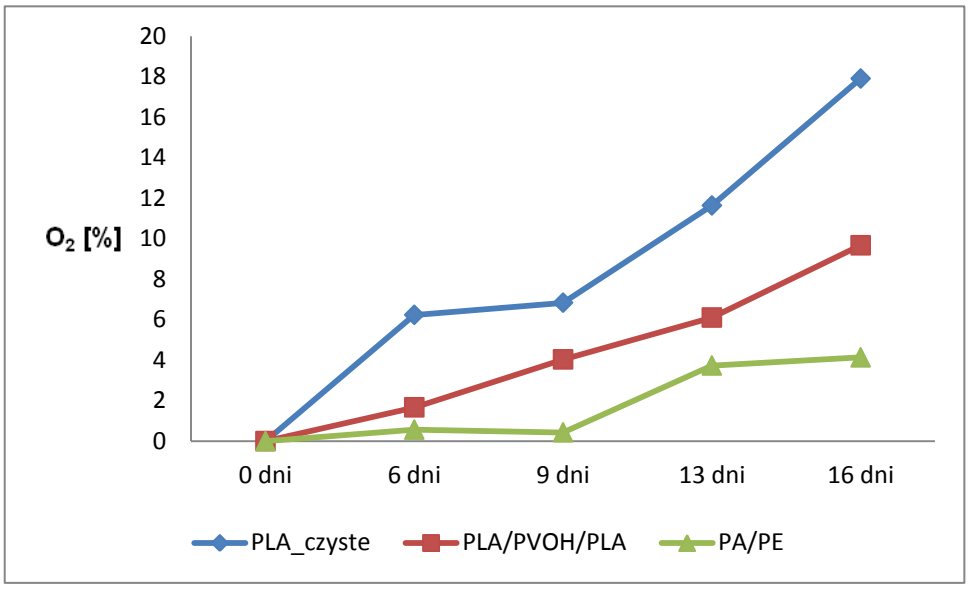
4. Pakowanie w zmodyfikowanej atmosferze. Badanie zmian oksydacyjnych i mikrobiologicznych zapakowanego produktu

Ten etap badań dotyczył weryfikacji przydatności otrzymanego w pracy doktorskiej opakowania foliowego w postaci woreczków z kompozytowej folii PLA o polepszonych właściwościach barierowych do pakowania i efektywnego przedłużenia okresu przydatności do spożycia wybranego produktu spożywczego. Woreczki wykonano poprzez zgrzewanie dwóch arkuszy docelowej folii PLA/PVOH/PLA w kształcie prostokąta o bokach 20x12cm, zaś produktem spożywczym był szprot wędzony na gorąco. W celu dokonania porównania różnych materiałów foliowych opakowania wykonano z 3 rodzajów folii:

- folii z czystego PLA pełniącej rolę próbki kontrolnej'
- docelowej folii PLA/PVOH/PLA;
- komercyjnie stosowanej folii dwuwarstwowej poliamid/polietylen – PA/PE.

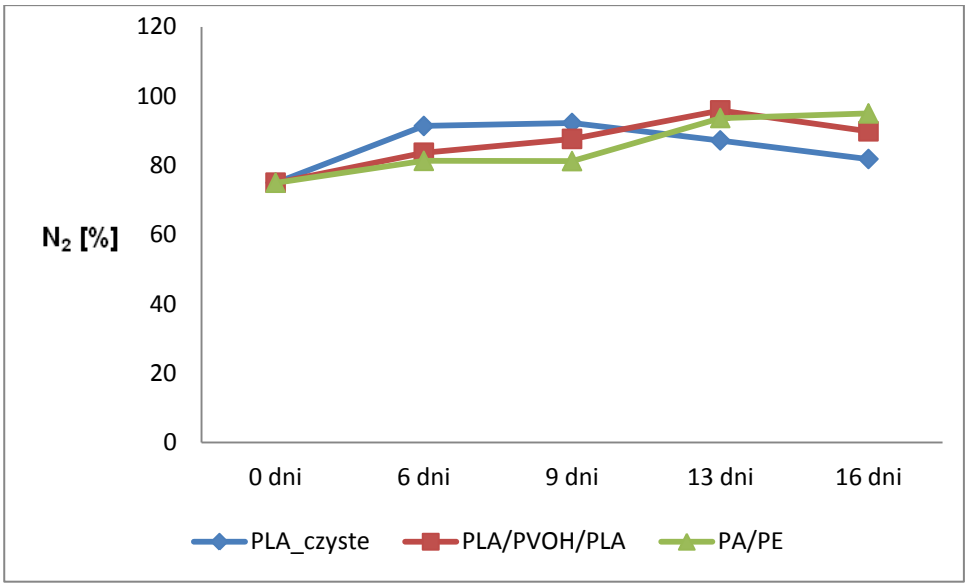
4.1. Badanie zmian składu atmosfery modyfikowanej MAP podczas przechowywania zapakowanego produktu spożywczego w warunkach chłodniczych

Skład atmosfery modyfikowanej MAP wewnątrz woreczków z zapakowanym produktem modelowym w postaci wędzonego szprota kontrolowano w momencie pakowania oraz kolejno po 6, 9, 13 i 16 dniach przechowywania w chłodni w warunkach T=5°C ± 1°C oraz RH=50% ±3%. Pomiaru gazów spożywczych - tlenu, azotu i dwutlenku węgla dokonano każdorazowo w 3 powtórzeniach przy zastosowaniu instrumentu pomiarowego PA 1.6 S/P (Witt-Gasetechnik, Niemcy). Procentowo wyrażone wyniki zestawiono osobno dla każdego z trzech gazów (rys. 30-32).



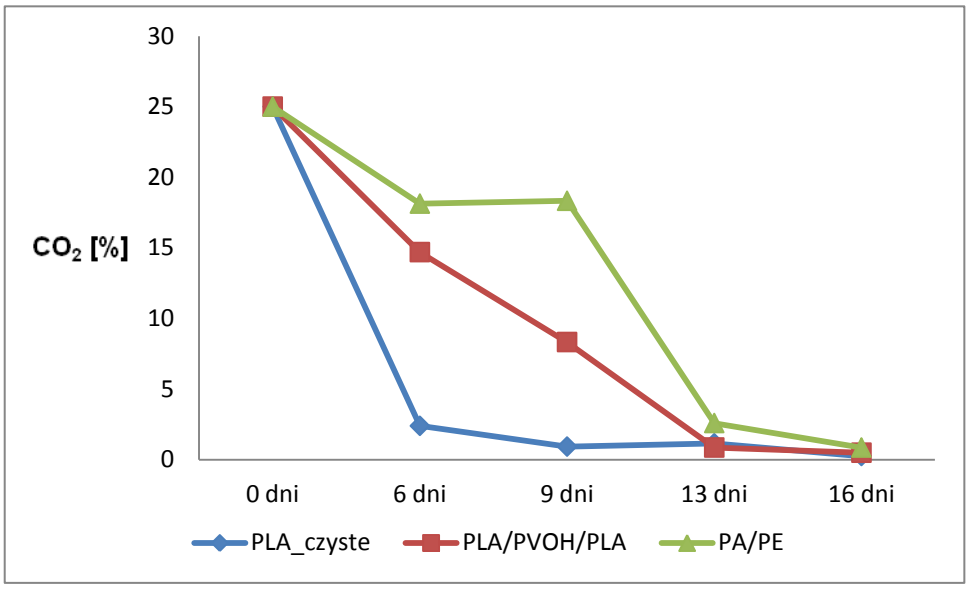
Rys. 30. Zmiana procentowego udziału tlenu O_2 w mieszaninie gazów MAP znajdującej się w woreczka wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE) w czasie 16-dniowego przechowywania

Zaobserwowano (rys, 30), że w opakowaniach z folii wykonanej z czystego polilaktydu PLA udział tlenu w dniach od 6 do 16 oraz tempo zmian ilości tego gazu są najwyższe, osiągając ostatecznie wartość 17,9% po 16 dniach. W przypadku folii docelowej PLA/PVOH/PLA mamy do czynienia z niemal liniową zależnością obserwowanych zmian. Po 16-dniowym okresie przechowywania jego zawartość w mieszance gazów wynosiła 9,7%. W komercyjnie stosowanym opakowaniu z folii PA/PE o grubości 80µm udział tlenu w mieszance gazów zmienia się nieznacznie przez pierwsze 9 dni. Następnie zaobserwowana wzrost jego ilości i osiągnięcie wartości 4,1% po 16 dniach przechowywania.



Rys. 31. Zmiana procentowego udziału azotu N_2 w mieszaninie gazów MAP znajdującej się w woreczka wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE) w czasie 16-dniowego przechowywania

Na rys. 31 zilustrowano zmiany zawartości azotu spożywczego w mieszaninie MAP na przestrzeni 16 dni przechowywania. Odnotowano początkowy wzrost zawartości tego gazu we wszystkich trzech rodzajach opakowań. Następnie zauważono ustabilizowanie się i niewielką zmianę w okresie 6 – 9 dni w woreczkach wykonanych z czystego PLA oraz PA/PE, przy jednoczesnym dalszym wzroście wartości w przypadku układu docelowego PLA/PVOH/PLA. W przedziale 9-16 dni widoczny jest ciągły spadek zawartości azotu w opakowaniu z czystego PLA, podczas gdy w woreczkach PA/PE zaobserwowano tendencję odwrotną. Zaś udział tego gazu w układzie PLA/PVOH/PLA wzrastał przez 13 dni, aż ostatecznie zmalał w okresie ostatnich 3 dni. Tym samym odnotowano następujące wyniki po 16 dniach: 81,8%, 89,8%, 95% kolejno dla folii czystego PLA, PLA/PVOH/PLA, PA/PE. Należy w tym miejscu nadmienić, że wykazano iż wszystkie te różnice nie są statystycznie istotnie (test t-studenta).



Rys. 32. Zmiana procentowego udziału dwutlenku węgla CO_2 w mieszaninie gazów MAP znajdującej się w woreczka wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE w czasie 16-dniowego przechowywania

Za najbardziej istotny z punktu wiedzenia zmian właściwości oksydacyjnych i mikrobiologicznych pakowanego produktu wydaje się przebieg zmian zawartości dwutlenku węgla w mieszaninie gazów spożywczych znajdujących się w badanych opakowaniach. Zauważono (rys. 32) niemal liniowy spadek zawartości udziału % obj. tego gazu w przypadku opakowań z folii docelowej PLA/PVOH/PLA w okresie 0-13 dni i ustabilizowanie się jego ilości w okresie 13-16 dni (kolejno 0,9 i 0,5%). W opakowaniach z czystego polilaktydu widoczny był gwałtowny spadek ilości tego gazu przez pierwsze 6 dni, następnie nieznaczne wahania wartości i spadek do 0,3% w ostatnim okresie przechowywania 9-16 dzień. W układzie PA/PE obserwowano spadek w przedziałach 0-6 dni oraz 9-16 dni, natomiast ustabilizowanie się odnotowano w okresie 6-9 dni. Ostatecznie udział CO_2 w mieszaninie MAP dla wszystkich folii po 16 dniach był bardzo niski i wyniósł ok. 1-2%. Można ogólnie przyjąć, że folie PA/PE i otrzymana w ramach tych badań folia wielowarstwowa PLA/PVOH/PLA charakteryzują się zbliżonymi właściwościami do folii PA/PE określanej często potocznie jako „średnio barierowa" pod względem barierowości dla CO_2 co ma szczególnie duże znaczenia dla pakowania żywności w modyfikowanej atmosferze MAP.

4.3. Analiza wpływu rodzaju materiału opakowaniowego na zmiany czystości mikrobiologicznej szprota wędzonego na gorąco zapakowanego z wykorzystaniem modyfikowanej atmosfery MAP

Przeprowadzono badania zmian czystości mikrobiologicznej w szesnastodniowym okresie przechowywania szprota wędzonego na gorąco zapakowanego w 3 rodzaje folii. Wyniki zestawiono w 3 poniższych tabelach (8-10) kolejno dla opakowań wykonanych z folii z czystego PLA, docelowej folii PLA/PVOH/PLA oraz syntetycznej folii PA/PE. Próbki przechowywano w warunkach chłodniczych, tj T=5°C ±1°C.

W badanich oznaczono takie grupy drobnoustrojów jak:

- beztlenowe bakterie redukujące siarczyny w 1g;
- drożdże i pleśnie w 1g;
- gronkowce koagulazo-dodatnie (*Staphylococcus aureus* i inne gatunki) w 0,1g;
- *Listeria monocytogenes* w 25g;
- ogólna liczba drobnoustrojów w 1g;
- *Salmonella spp*. w 25g/

Tabela 9. Wyniki analizy czystości mikrobiologicznej dla niezapakowanego szprota wędzonego

L.P.	oznaczany drobnoustrój	4 dni
1	Beztlenowe bakterie przetrwalnikujące redukujące siarczyny w 1g [jtk/g]	nieobecne
2	Drożdże i pleśnie w 1g [jtk/g]	<1,0 x 10
3	Gronkowce koagulazo-dodatnie (*Staphylococcus aureus* i inne gatunki) w 0,1g [jtk/g]	nieobecne
4	*Listeria monocytogenes* w 25g [jtk/g]	nieobecne
5	Ogólna liczba drobnoustrojów w 1g [jtk/g]	<1,0 x 10
6	*Salmonella spp*. w 25g [jtk/g]	nieobecne

Tabela 10. Wyniki analizy czystości mikrobiologicznej dla szprota pakowanego w torebce foliowej z czystego PLA

L.P.	oznaczany drobnoustrój	6 dni	9 dni	13 dni	16 dni
1	Beztlenowe bakterie przetrwalnikujące redukujące siarczyny w 1g [jtk/g]	nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne
2	Drożdże i pleśnie w 1g [jtk/g]	<1,0 x 10	<1,0 x 10	<1,0 x 10	<1,0 x 10
3	Gronkowce koagulazo-dodatnie (*Staphylococcus aureus* i inne gatunki) w 0,1g [jtk/g]	nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne
4	*Listeria monocytogenes* w 25g [jtk/g]	<1,0 x 10^2	<1,0 x 10^2	<1,0 x 10^2	<1,0 x 10^2
5	Ogólna liczba drobnoustrojów w 1g [jtk/g]	<1,0 x 10	1,1 x 10^3	<1,0 x 10	<4,0 x 10
6	*Salmonella spp*. w 25g [jtk/g]	nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne

Niepewność wyników podaje się w sytuacji, gdy ma to znaczenie dla miarodajności wyników badań lub zgodności z wyspecyfikowanymi wartościami granicznymi.

Tabela 11. Wyniki analizy czystości mikrobiologicznej dla szprota pakowanego w torebce z folii kompozytowej PLA/PVOH/PLA

L.P.	oznaczany drobnoustrój	6 dni	9 dni	13 dni	16 dni
1	Beztlenowe bakterie przetrwalnikujące redukujące siarczyny w 1g [jtk/g]	Nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne
2	Drożdże i pleśnie w 1g [jtk/g]	<1,0 x 10	<1,0 x 10	<1,0 x 10	<1,0 x 10
3	Gronkowce koagulazo-dodatnie (*Staphylococcus aureus* i inne gatunki) w 0,1g [jtk/g]	Nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne
4	*Listeria monocytogenes* w 25g [jtk/g]	<1 x 10^2	<1 x 10^2	<1 x 10^2	<1 x 10^2
5	Ogólna liczba drobnoustrojów w 1g [jtk/g]	<1,0 x 10	4,5 x 10 (niepewność: 2,2x10^1÷ 9,3x10^1)	<1 x 10	6,3 x 10^2
6	*Salmonella spp*. w 25g [jtk/g]	Nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne

Niepewność wyników podaje się w sytuacji, gdy ma to znaczenie dla miarodajności wyników badań lub zgodności z wyspecyfikowanymi wartościami granicznymi.

Tabela 12. Wyniki analizy czystości mikrobiologicznej dla szprota pakowanego w torebce z folii komercyjnej PA/PE

L.P.	oznaczany drobnoustrój	6 dni	9 dni	13 dni	16 dni
1	Beztlenowe bakterie przetrwalnikujące redukujące siarczyny w 1g [jtk/g]	Nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne
2	Drożdże i pleśnie w 1g [jtk/g]	<1,0 x 10	<1,0 x 10	<1,0 x 10	<1,0 x 10
3	Gronkowce koagulazo-dodatnie (*Staphylococcus aureus* i inne gatunki) w 0,1g [jtk/g]	Nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne
4	*Listeria monocytogenes* w 25g [jtk/g]	<1,0 x10^2	<1,0 x10^2	<1,0 x10^2	<1,0 x10^2
5	Ogólna liczba drobnoustrojów w 1g [jtk/g]	<1,0 x 10	<4,0 x 10	<1,0 x 10	8,0 x 10 (niepewność: 4,5x10^1÷ 1,4x10^2)
6	*Salmonella spp*. w 25g [jtk/g]	Nieobecne	nieobecne	nieobecne	nieobecne

Niepewność wyników podaje się w sytuacji, gdy ma to znaczenie dla miarodajności wyników badań lub zgodności z wyspecyfikowanymi wartościami granicznymi.

Jak podano w powyższych tabelach (9-12), w żadnej z próbek szprota wędzonego, niezależnie od rodzaju materiału opakowaniowego, nie stwierdzono występowania komórek gronkowców koagulazo-dodatnich, beztlenowych bakterii przetrwalnikujących redukujących siarczyny oraz bakterii z rodzaju salmonella.

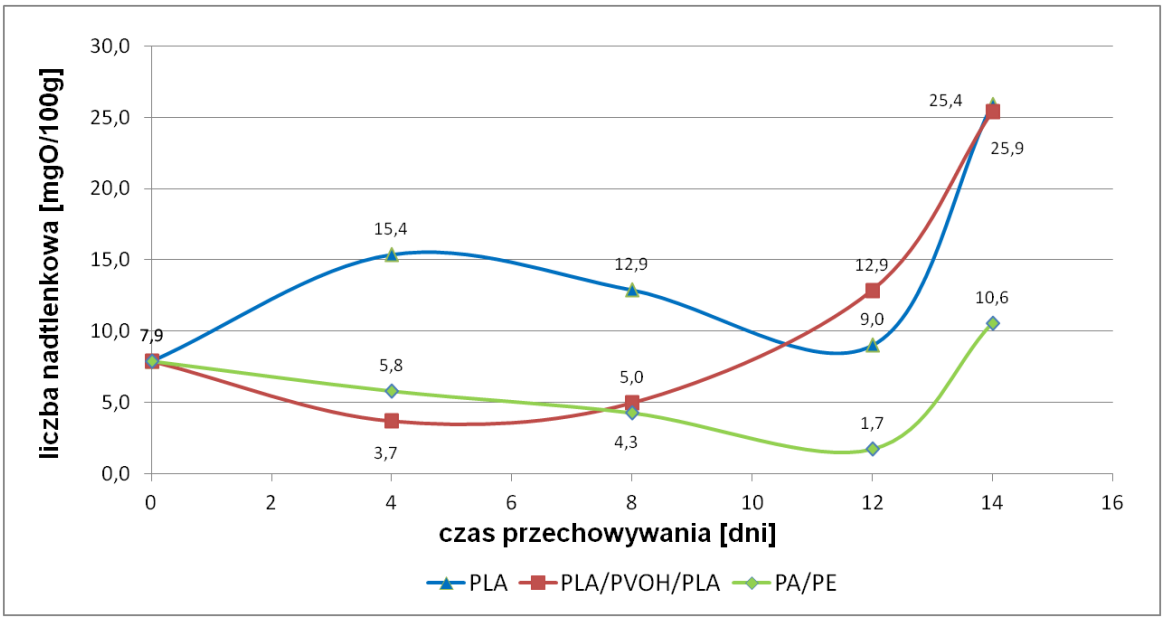
W przypadku drożdży i pleśni nie odnotowano wzrostu ich liczby powyżej 10 jtk/g w 1g produktu i w każdym z czterech okresów czasu, dla każdego z trzech opakowań wartości mieściły się w przedziale <10 jtk/g. Jako kolejne oznaczono drobnoustroje z gatunku *Listeria monocytogenes*, których obecności nie stwierdzono w 25g niezapakowanej ryby wędzonej po 4 dniach przechowywania (tabela 8). Wykryto natomiast ich pojawienie się w 25g produktu po 6 dniach przechowywania, przy czym każdorazowo na poziomie <1,0 x10^2 jtk/g, bez względu na rodzaj materiału opakowaniowego (tabele 10-12). Jednak nie zaobserwowano wzrostu tej wartości po 9, 13 i 16 dniach przechowywania.

Ponadto wykonano oznaczenie ogólnej liczby drobnoustrojów w 1g produktu. W badaniu tym wykazano, iż w opakowaniu wykonanym z czystego PLA ilość drobnoustrojów jest początkowo stabilna (<1,0 x 10 jtk/g) – ten sam zakres po 4 dniach w szprocie nie zapakowanym i po 6 dniach w zapakowanym w czyste PLA. Następnie, tj. po 9dniach, zaobserwowano wzrost ogólnej liczby drobnoustrojów do wartości <1,0 x 10^3 jtk/g, po czym (13dni) nastąpił spadek do <1,0 x 10^1. W ostatnim okresie natomiast zaobserwowano ponowny wzrost i osiągnięcie ilości <4,0 x 10 jtk/g po 16 dniach przechowywania w warunkach chłodniczych. Nieco podobną tendencję zmiany ogólnej liczby drobnoustrojów zauważono w przypadku docelowej folii PLA/PVOH/PLA. Otóż, w rybie zapakowanej w woreczki wykonane z tej folii oznaczono początkowo (po 6 dniach) tę samą wartość, jak w przypadku analizy dokonanej po 4 dniach na szprocie niezapakowanym, tj <1,0 x 10 jtk/g. Po 9 dniach z kolei oznaczono liczbę drobnoustrojów na poziomie 4,5x10 jtk/g, po czym nastąpił spadek do wartości początkowej <1,0 x 10 jtk/g tj. szesnasto-dniowy okres przechowywania zakończono oznaczeniem ogólnej liczby drobnoustrojów na poziomie <6,3 x 10^2 jtk/g. W opakowaniu otrzymanym z folii PA/PE ponownie zaobserwowano tendencję naprzemiennego wzrostu i spadku ogólnej liczby drobnoustrojów w 1g produktu. Otrzymano następujące wyniki <1,0 x 10 jtk/g, <4,0 x 10 jtk/g, <1,0 x 10 jtk/g, <8,0 x 10 jtk/g kolejno dla okresów 6, 9, 13 oraz 16 dni przechowywania.

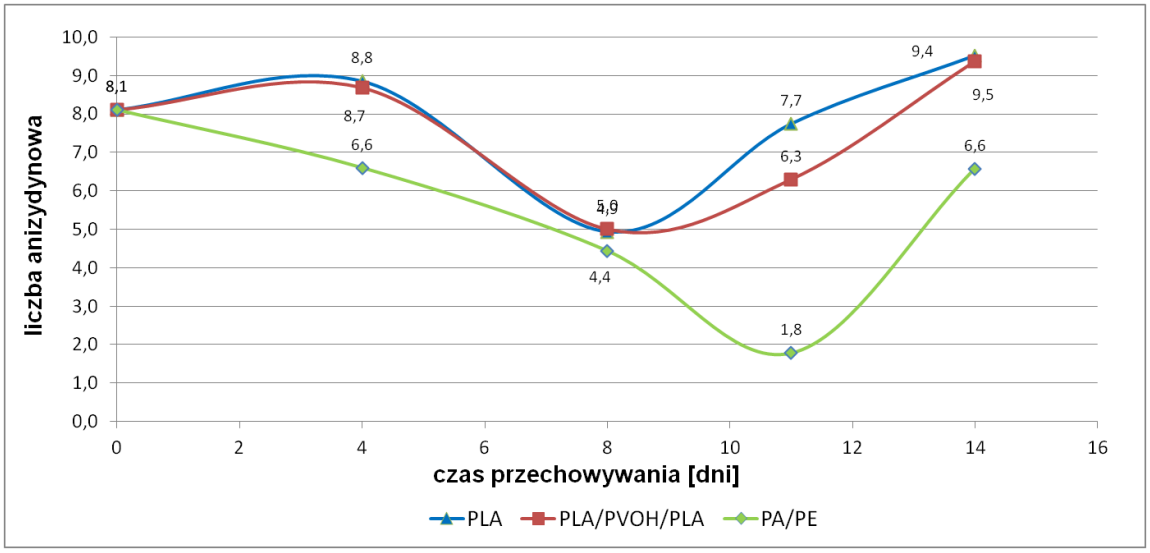
Rys. 33. Szprot wędzony na gorąco zapakowany w opakowanie z docelowej folii PLA/PVOH/PLA, kolejno po 4 i 16 dniach przechowywania.

4.4. Badanie wpływu rodzaju materiału opakowaniowego na zmiany stopnia utlenienia szprota wędzonego zapakowanego z modyfikowanej atmosferze – MAP

Przeprowadzono analizę zmian oksydacyjnych w szprocie wędzonym na gorąco podczas przechowywania z zastosowaniem opakowań z różnych materiałów foliowych. W ramach badań oznaczono liczbę nadtlenkową (zgodnie z normą BN-74 8020-07), anizydynową (w oparciu o normę PN-93 A-86926) oraz obliczono wskaźnik oksydacji tłuszczu TOTOX. Analizowano produkt przechowywany w warunkach chłodniczych (T=5°C ±1°C) w okresie 14 dni.

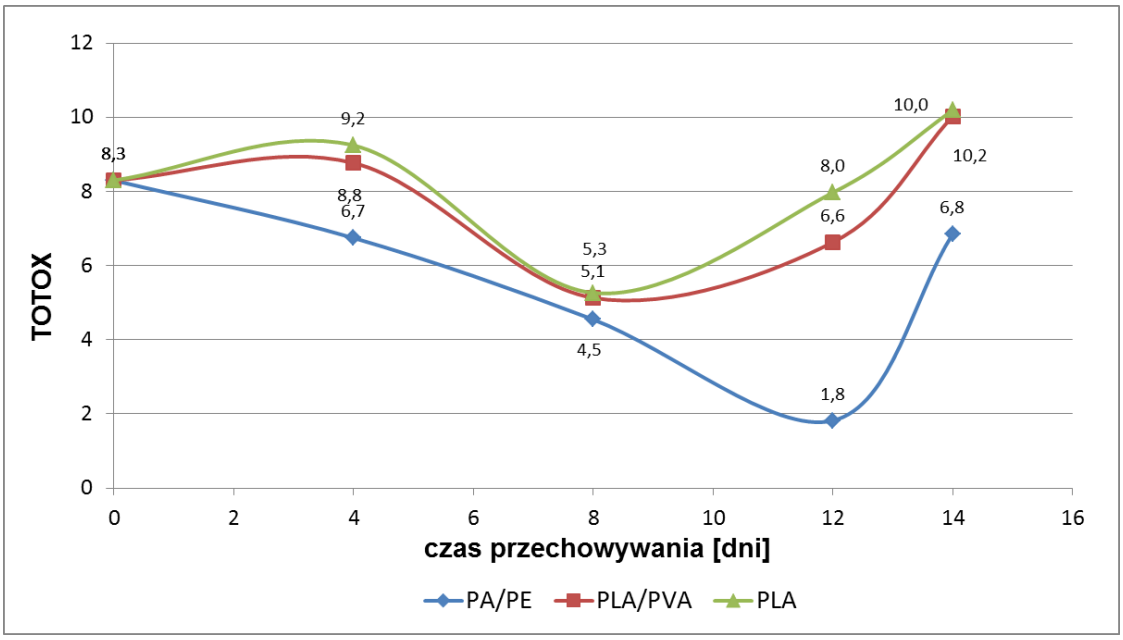


Rys. 34. Zmiana wartości liczny nadtlenkowej w czasie przechowywania wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE)



Rys. 35. Zmiana wartości liczby anizydynowej w czasie przechowywania wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE)

Analizując otrzymane wyniki zmian liczby nadtlenkowej (rys. 34) oraz liczby anizydynowej (rys. 35) można zauważyć, że w przypadku produktów przechowywanych w woreczkach z folii komercyjnej PA/PE oraz folii otrzymanej w laboratorium CBIMO PLA/PVOH/PLA wartości liczby nadtlenkowej i liczby anizydynowej są zbliżone do siebie przez okres 8 dni, czego nie stwierdzona w przypadku produktów zapakowanych w folię z czystego PLA. Świadczy to o tym, że folia otrzymana na bazie PLA oraz PVOH posiada właściwości zbliżone dla foli PA/PE znanej z dobrych wartości barierowych.



Rys. 36. Zmiana wartości wskaźnika utlenienia TOTOX w czasie przechowywania wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE)

Wskaźnik TOTOX (total oxidation) (rys. 36) obliczony na podstawie liczby nadtlenkowej i anizydynowej określa występowanie pierwotnych i wtórnych produktów utlenienia w tłuszczach. Wskaźnik ten również potwierdza właściwości barierowe folii PLA/PVOH/PLA, które nie pozwalają na szybki ubytek gazów ochronnych z woreczków z zapakowaną rybą wędzoną, dzięki czemu można zaobserwować obniżenie ilości produktów utleniania w porównaniu do opakowania z czystego PLA.

Podsumowując etap badań poświęcony pakowaniu szprota wędzonego na gorąco w atmosferze modyfikowanej z wykorzystaniem 3 rodzajów folii warto przeanalizować 8-9 dniowy okres przechowywania z punktu widzenia możliwości przedłużenia okresu przydatności do spożycia zapakowanego produktu. Dowiedziono bowiem, iż wyniki badań zmian składu atmosfery modyfikowanej – MAP (rys. 30-32) w okresie pierwszych 9 dni potwierdzają teoretyczne założenia mówiące o tym, że docelowa folia powinna mieć właściwości barierowe względem tlenu lepsze niż czyste PLA, lecz prawdopodobnie nieco gorsze od syntetycznego układu PA/PE. W pewnym stopniu znaleziono odzwierciedlenie tych wyników w rezultatach analiz stopnia utlenienia i czystości mikrobiologicznej, gdzie wyniki otrzymane dla opakowań wykonanych z folii PLA/PVOH/PLA oraz PA/PE (tabela 11, 12, rys. 34-36) są porównywalne z niewielkimi różnicami na korzyść tej ostatniej i jednocześnie lepsze niż te otrzymane dla woreczków z czystego PLA (tabela 10, rys. 34-36).

V. Dyskusja

Celem niniejszej pracy było opracowanie innowacyjnej folii wielowarstwowej na bazie poli(kwasu mlekowego) PLA – tworzywa biodegradowalnego o dużym potencjale aplikacyjnym w opakowalnictwie żywności. Ma to szczególnie duże znaczenie w przypadku opakowań do produktów spożywczych tzw. łatwo psujących się dla których jedynym efektywnym i ekonomicznie opłacalnym sposobem utylizacji jest kompostowanie zarówno w warunkach tlenowych jaki i wykorzystanie takich materiałów w warunkach beztlenowych do produkcji biogazu (Itävaaraa i in., 2002). Docelowy otrzymany układ miał być zdecydowanie lepszą barierą dla gazów takich jak tlen i para wodna aniżeli folia z czystego PLA. Preferowane było uzyskanie folii kompozytowej posiadającej lepsze właściwości mechaniczne od czystego polilaktydu, jako że jest on z reguły klasyfikowany jako tworzywo sztywne i kruche, które charakteryzuje się ograniczonymi możliwościami przetwórstwa jeżeli chodzi o formowanie folii cienkowarstwowych o grubości poniżej 100 μm.

Wybór tworzyw PLA 2003D, 4043D, 4060D poprzedzony był zaznajomieniem się z ich właściwościami opisanymi na stronach internetowych producenta – firmy NatureWorks LLC: http://www.natureworksllc.com/Product-and-Applications/Fresh-Food-Packaging. oraz http://www.natureworksllc.com/Product-and-Applications/Films. Materiały te posiadają atesty dopuszczające je do kontaktu z żywnością i szereg cech użytkowych wymienionych poniżej, które zadecydowały o wyborze.

Wytłaczanie folii z granulatów wymienionych tworzyw gwarantuje otrzymanie produktu o wysokiej transparentności, możliwościach formowania zgrzewu oraz łatwego zadruku. Folie te charakteryzuje dobra barierowość dla aromatów i możliwość tworzenia rozmaitych form konstrukcyjnych finalnego produktu. Wszystkie z wymienionych właściwości czynią tworzywa PLA NatureWorks LLC właściwymi do stosowania w opakowalnictwie żywności.

W oparciu o dokonany przegląd literatury wytypowano i przebadano szereg biopolimerów i innych substancji powłokotwórczych podatnych na biodegradację i jednocześnie posiadających interesujące właściwości barierowe. Do badań wytypowano polimery, które ze względu na informacje literaturowe posiadają interesujące

właściwości powłokotwórcze przy jednoczesnej wykazanej zdolności poprawy właściwości barierowych dla tlenu.

Wiadomo, że typowe proteiny roślinne takie jak zeina, gluten i proteina sojowa w postaci filmów tworzonych metodą roztworową mają dobre właściwości barierowe dla tlenu (Gennadios A. i in., 1993). Poli(kwas mlekowy) oraz izolat białka sojowego są wzajemnie kompatybilne, tzn. można z nich tworzyć blendy rozpuszczając obie substancje i odparowując rozpuszczalnik, jak również można z ich użyciem otrzymywać układy warstwowe metodą powlekania z roztworu. Z publikacji Millera i Krochty (1997) wynika zaś, że izolat białka sojowego posiada dobre właściwości barierowe względem tlenu, jako, że OTR filmu powstałego z tego polimeru z dodatkiem glicerolu (w stosunku wagowym 2,4:1) wyniosło 6,1 $cm^3/(m^2 \cdot 24h)$ Dlatego też w badaniach wykorzystano tę substancją, produkowaną komercyjnie przez firmę Dupont, USA pod nazwą handlową Pro-Cote 4200. Produkt ten często stosowany jest jako materiał powłokotwórczy do powlekania papieru i tektury. W nieniejszej pracy rozpuszczony został w wodzie z dodatkiem glicerolu jako plastyfikatora i Tweenu 20 jako środka powierzchniowo czynnego. Jednakże otrzymane wyniki szybkości przenikania tlenu nie były zadowalające (Rys. 11), gdyż dla warstwy o grubości 2 μm uzyskano tylko ok. 4-krotne zmniejszenie wartości OTR. Dlatego w kolejnych badaniach zaprzestano prób wykorzystania izolatu białek sojowych.

Zainteresowanie skrobią i jej pochodnymi wynikało z zapoznania się z wynikami otrzymanymi przez Jamishidiana i in. (2010) którzy opublikowali pracę poświęconą określeniu właściwości blendy polilaktydowo-skrobiowej. W badaniach autorzy dowiedli, że dodatek skrobi do PLA w procesie współwytłaczania pozwala otrzymać układ kompozytowy posiadającą dużo wyższą odporność mechaniczną, zwłaszcza na rozerwanie. Skupiając się na właściwościach barierowych, warto przytoczyć wyniki Marka i in. (1996) którzy otrzymali filmy metodą wylewania z roztworu skrobi kukurydzianej i przebadali je pod kątem szybkości przenikania tlenu. OTR otrzymanych próbek wynosiło 65 $cm^3/(m^2 \cdot 24h)$. W ramach pracy doktorskiej przebadano pochodną skrobi - Purity Gum 2000 (National Starch, USA), będącą solą sodową oktenyloboursztynianu skrobiowego. Wyboru dokonano z uwagi na dużą dostępność materiału, niemniej jednak otrzymane wyniki są nieporównywalnie gorsze (niż w przytoczonej pracy dla skrobii kukurydzianej), jako, że nie uzyskano absolutnie żadnej

poprawy właściwości barierowych folii PLA poprzez nanoszenie na nią filmu z roztworu Purity Gum 2000/glicerol/Tween 20.

Hydrofilowe pochodne celulozy posiadają duży potencjał w tworzeniu cienkich filmów, zwłaszcza w układach z glicerolem jako plastyfikator. W swojej publikacji Phan i współpracownicy opisali wpływ temperatury suszenia na właściwości barierowe względem pary wodnej otrzymanych filmów. Jedną z użytych substancji, podobnie jak w rozprawie doktorskiej, była hydroksypropylometyloceluloza (HPMC). Do roztworu wodnego dodano 15% wagowo glicerolu celem otrzymania plastycznych powłok, które następnie suszono w temperaturach 30°C, 40°C i 80°C. Dla dwóch skrajnych wartości otrzymano nieistotnie różniące się wyniki – kolejno 19,73 i 19,68 54 WVP (10^{-11} $g \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$) zaś po suszeniu w temperaturze 40°C uzyskano wartość na poziomie 15,54 WVP (10^{-11} $g \cdot m^{-1} \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$). Anon i in. (1990) opublikowali swoje wyniki z badań na tym polimerze. Filmy HPMC wylewane z roztworu posiadały szybkość przenikania tlenu - OTR na poziomie 272 $cm^3/(m^2 \cdot 24h)$. Jednakże wyniki badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy doktorskiej nie potwierdzają zdolności filmów otrzymanych z hydroksypropylometylocelulozy do jakiejkolwiek poprawy właściwości barierowych względem tlenu. Nie uzyskano bowiem żadnej poprawy wartości OTR względem folii z czystego PLA.

Prezentowany w poprzednim rozdziale zbiór wyników badań OTR ilustruje świetne właściwości barierowe względem tlenu chitozanu plastyfikowanego. Początkowe zainteresowanie biopolimerem wynikało z doniesień Kima i in., 2006, z których wynikało, że filmy chitozanowe posiadają dobre właściwości mechaniczne. Chitozan obok montmorylonitu jest składnikiem wielowarstwowych układów z udziałem PLA wykazujących wielokrotnie niższe tempo przenikania tlenu niż czysty polilaktyd, jak dowiodła Laufer i in. (2012). Rozpatrując natomiast układ PLA/chitozan przez pryzmat właściwości barierowych względem pary wodnej warto przeanalizować wyniki badań Suyatmy i in., 2004. W pracy tego zespołu zilustrowano wyraźny spadek szybkości przenikania pary wodnej chitozanu do którego dodawano PLA. Im większy udział polilaktydu w matrycy chitozanowej, tym mniejsze wartości WVTR obserwowano w układzie. Oznacza to, że bezcelowym byłoby podjęcie próby wykorzystania chitozanu do wzmocnienia odporności folii PLA na przenikanie pary wodnej. Tym samym rozpoczęto poszukiwania odpowiedniej substancji o charakterze hydrofobowym, takiej,

której rozproszenie w dyspersji z chitozanem mogłoby zredukować wartości WVTR całego układu z PLA.

Ten etap badań rozpoczęto od wybrania dwóch rodzajów wosków naturalnych. Chick i Hernandez (2002) przeprowadzili badania mające za zadanie określenie możliwości poprawy właściwości barierowych względem pary wodnej filmów kazeinowych przy pomocy wosków candelilla i carnauba. Analizowali ponadto wpływ powyższych substancji na wzmocnienie odporności filmów na rozerwanie. W badaniach WVTR 15-procentowy dodatek wosku candelilla do układu kazeina/sorbitol (50/35) okazał się lepszy aniżeli taki sam udział wosku carnauba. W pierwszym przypadku szybkość przenikania pary wodnej została zmniejszona 3-krotnie, podczas gdy dla w układu z drugim woskiem była to około 2-krotna poprawa. Siły potrzebne na rozerwanie próbek filmów kazeina/sorbitol/wosk nieistotnie się różniły między sobą na korzyść mieszaniny z udziałem wosku carnauba.

Opierając się na przytoczonych powyżej wynikach zdecydowano podjąć próby wykorzystania wosku candelilla w układzie z chitozanem plastyfikowanym glicerolem. Jako drugi wariant, ze względu na jego dostępność oraz podobieństwo, wybrano wosk pszczeli. Dyspersje chitozan/woski oraz chitozan/agri-pure (uwodornione oleje roślinne – palmowy i rzepakowy) nie przyniosły jednak oczekiwanego efektu i nie uzyskano przy ich użyciu bariery względem pary wodnej na tyle wysokiej, aby stosowne było kontynuowanie prac badawczych.

Rozpoczęto tym samym testowanie układów z poli(alkoholem winylowym) - początkowo powlekanych arkuszy folii PLA (podobnie jak w przypadku wszystkich wymienionych powyżej kompozycji), zaś w kolejnym etapie przy zastosowaniu linii do wylewania folii warstwowej. Przy zastosowaniu pierwszej metody użyto tworzywa Mowiol 28-99, zaś w procesie współwytłaczania folii 3-i 5-warstwowych wykorzystano materiał Mowiflex TC_253. Zebrano zbiór wyników szybkości przenikania tlenu i pary wodnej dla układów wytworzonych dwiema opisanymi metodami. Otrzymane wyniki OTR istotnie różnią się od siebie w obu zakresach wilgotności względnej, jako, że dla folii powlekanej otrzymano 0,66 oraz 1,25 $cm^3/(m^{2\cdot}24h)$ kolejno w warunkach zerowej oraz 50-procentowej wilgotności względnej. Zaś w przypadku docelowej folii współwytłaczanej otrzymano wyniki na poziomie 13,4 ora 15,9 $cm^3/(m^{2\cdot}24h)$ kolejno dla RH=0% i RH=50%. Wszystkie opisane testy OTR przeprowadzono w temperaturze

T=23°C. W praktyce wartości szybkości przenikania tlenu odbiegają jeszcze bardziej od siebie, ponieważ film nanoszony na powierzchni PLA był około 15-18 razy cieńszy niż warstwa wewnętrzna PVOH folii współwytłaczanej. Należy założyć, że w obu doświadczeniach tworzywa znacznie się od siebie różniły chemicznie. Przede wszystkim materiał Mowiol 28-99 stanowi czysty poli(alkohol winylowy) który nie jest materiałem termoplastycznym. Natomiast Mowiflex TC_253 jest układem złożonym z poli(alkoholu winylowego), plastyfikatora i być może innych dodatków funkcjonalnych. Skład chemiczny jest jednak własnością intelektualną firmy Kuraray i nie jest ogólnie dostępny. Tworzywa mogą się również istotnie różnić ciężarem cząsteczkowym oraz stopniem hydrolizy, który w przypadku materiału Mowiflex TC_253 może być wyraźnie odbiegać od wartości z przedziału 99-99,8% (stopnia hydrolizy tworzywa Mowiol 28-99).

5-warstwowa folia docelowa o grubości 70µm wykazała w testach OTR barierę względem tlenu na poziomie 13,4 $cm^3/(m^2 \cdot 24h)$ przy T=23°C i RH=0%. Jest to rezultat jak najbardziej porównywalny z nieco lepszym wynikiem otrzymanym przez Ham'a i in., którzy w swoich badaniach w analogicznych warunkach uzyskali wyniki OTR filmu PVOH o rozrzucie grubości 50-57µm na poziomie 13,03 $cm^3/(m^2 \cdot 24h)$.

Cech i Kolter – pracownicy firmy BASF testowali 100-mikronowe filmy wykonane z poli(alkoholu winylowego) pod kątem szybkości przenikania pary wodnej w zależności od dodanego plastyfikatora oraz procentowego wydłużenia przy rozerwaniu. Otrzymane przez nich wyniki WVTR (T=23°C, RH=85%) wahały się w zależności od sposobu plastyfikowania od 100 do 500 $g/(m^2 \cdot 24h)$, kolejno dla układów z 5-procentowym wagowym dodatkiem glikolu propylenowego oraz z 40-procentowym wagowym udziałem glikolu polietylenowego typu 400.

Przechodząc do dyskusji wyników badań właściwości mechanicznych układów PLA/PVOH/PLA należy w pierwszej kolejności zwrócić uwagę na wyraźne różnice rezultatów badań w porównaniu z folią z czystego polilaktydu. Siły potrzebne na rozerwanie folii PLA/PVOH/PLA w kierunkach maszynowym i poprzecznym są praktycznie takie same, jednakże różnica pomiędzy wartościami uzyskanymi dla folii docelowej i folii z czystego PLA w przypadku rozerwania w kierunku maszynowym jest mniejsza niż w przeciwnym kierunku. Oznacza to, że każda z folii uzyskuje wyższą odporność na rozerwanie dzięki jednoosiowej orientacji w procesie wytłaczania.

Znajduje to potwierdzenie w wynikach procentowego wydłużenia przy zerwaniu. Ogromna różnica wartości otrzymanych dla obu folii przy rozerwaniu w kierunku maszynowym wynika z nadania folii wyższej plastyczności w procesie jednoosiowej orientacji. Wspomniany powyżej duet naukowców z firmy BASF wykazał w przeprowadzonych testach właściwości mechanicznych filmów PVOH, iż wpływ plastyfikatora ma istotne znaczenie dla wydłużenia próbki przy rozerwaniu. Filmy posiadające w składzie 5, 20 oraz 40% wagowych glikolu polietylenowego typu 400 osiągają wartość wydłużenia przy zerwaniu kolejno na poziomie 200, 315 i 405%, podczas gdy próbka w postaci filmu z czystego poli(alkoholu winylowego) wykazuje wartość 226%. Łatwo zauważyć zatem, iż niewielki dodatek (5%) glikolu polietylenowego typu 400 powoduje spadek, zaś większy (20-30%) udział wykazuje działanie odwrotne. W pracy doktorskiej uzyskano wartości wydłużenia 268% i 2331% kolejno dla folii PLA/PVOH/PLA rozrywanej w kierunkach poprzecznym i maszynowym. Tak wysoka wartość przy rozerwaniu w kierunku maszynowym uzyskana została zatem nie tylko dzięki dodatkowi plastyfikatora ale przede wszystkim dzięki orientacji folii w tym kierunku podczas procesu wytłaczania. W odróżnieniu od poli(alkoholu winylowego), dodatek chitozanu do układu z PLA powoduje wyraźne obniżenie wartości wydłużenia przy zerwaniu, co można zaobserwować analizując wyniki otrzymane przez Bonillę i in. (2013). Autorzy publikacji poświęconej właściwościom fizykochemicznym współwytłaczanej folii kompozytowej PLA/chitozan dowiedli, iż 5- i 10-procentowy dodatek chitozanu do matrycy polilaktydowej powoduje blisko dwukrotne obniżenie tego parametru, tj. z 68% - dla czystego PLA do wartości 34% i 35% kolejno dla folii zawierających 5% i 10% wagowych chitozanu. Natomiast wartości siły maksymalnej potrzebnej do zerwania próbek maleją aż sześcio- i ośmiokrotnie dla układów w składzie których było 5% i 10% chitozanu, gdyż wartości naprężeń zmalały z 23 Mpa kolejno do 4 Mpa i 3 Mpa. Warto nadmienić, iż kompozytowa folia pięciowarstwowa wytworzona w ramach poniższej pracy doktorskiej wykazywała zerwanie przy wartościach 44 Mpa i 45 Mpa przy badaniu prowadzonym kolejno w kierunkach maszynowym i poprzecznym. Rezultaty analiz przeprowadzonych na czystym PLA są porównywalne, gdyż naprężenia maksymalne przy zerwaniu wyniosły ok. 31Mpa i 20Mpa kolejno dla kierunku maszynowego i poprzecznego.

Założeniem i głównym celem niniejszej pracy doktorskiej było otrzymanie folii na bazie poli(kwasu mlekowego), której polepszone właściwości barierowe pozwoliłyby na zastosowanie jej do pakowania różnych asortymentów produktów spożywczych. Wysokie wartości przenikania tlenu i pary wodnej zawężają gamę tych artykułów do dwóch kategorii. Pierwszą z nich tworzy żywność świeża, „oddychająca", przeznaczona do spożycia w czasie 2-3 dni (pieczywo i wypieki cukiernicze, sałata i inne warzywa, owoce). Do drugiej grupy natomiast należą produkty o dłuższym, kilkutygodniowym okresie przydatności do spożycia, ale takie, dla których wymiana gazów między opakowaniem a otoczeniem nie odgrywa istotnej roli. Artykułem takim są np. jaja, które mogą być pakowane w termoformowane pojemniki z polilaktydu.

Mięso, wędliny, ryby oraz sery dojrzewające to przykładowe produkty żywnościowe wymagające precyzyjnego doboru materiału opakowaniowego pod kątem ochrony przed licznymi czynnikami zewnętrznymi wywołującymi niekorzystne zmiany jakościowe produktu. Podstawowe funkcje jakie musi pełnić takie opakowanie to:

- ochrona przed wysychaniem
- ochrona przed dostępem tlenu - z uwagi na rozwój mikroorganizmów oraz zmiany oksydacyjne frakcji lipidowej produktu
- ochrona przez zmianami barwy

Do pakowania serów dojrzewających, szynek i innych wędlin stosuje się między innymi system pakowania w atmosferze zmodyfikowanej – MAP. Skład atmosfery – proporcje tlenu, azotu i dwutlenku węgla – należy właściwie dostosowywać w zależności od pakowanego asortymentu. Natomiast materiał opakowaniowy powinien posiadać odpowiednie właściwości barierowe, na tyle długo utrzymując zadany skład mieszaniny gazów, na ile wymaga tego dany produkt spożywczy, bowiem im dłuższy okres przechowywania, tym lepszą barierę dla gazów powinien zapewnić materiał opakowaniowy.

W ramach pracy postanowiono tym samym zweryfikować możliwość zastosowania otrzymanej folii PLA/PVOH/PLA do uformowania woreczków celem pakowania w systemie MAP. Jako próbkę kontrolną użyto folii z czystego PLA, zaś opakowania wykonane z folii warstwowej poliamid/polietylen - PA/PE wykorzystano jako próbkę odniesienia posiadającą udokumentowane dobre właściwości barierowe. Wyboru dokonano w oparciu o doniesienia literaturowe, potwierdzające, że materiał ten znajduje

zastosowanie w pakowaniu serów dojrzewających ryb, i wędlin. (Czerniawski i Michniewicz, 1998) podają wartości OTR i WVTR folii PA/PE o grubości warstw kolejno 50/40µm (łączna grubość zbliżona do grubości folii użytej w pracy - wynoszącej 80 µm), których wartości przepuszczalności tlenu są bardzo zbliżone do tych, jakie posiada docelowa folia PLA/PVOH/PLA:

- OTR = 16-19 $cm^3/(m^2 \cdot 24h)$
- WVTR (23°C, (T=20°C, RH=65%) RH=85%) = 2-3 $g/(m^2 \cdot 24h)$.

Tak duże podobieństwo wartości (OTR folii PLA/PVOH/PLA w zbliżonych warunkach T=23°C, RH=50% wyniosło 15,9 $cm^3/(m^2 \cdot 24h)$) nakazywało przewidywać, iż zmiany składu atmosfery modyfikowanej, zmiany czystości mikrobiologicznej oraz postępowanie utleniania lipidów powinny przebiegać podobnie. Należy jednak mieć na względzie fakt, iż woreczek foliowy to układ składający się z dwóch arkuszy folii, które na czterech odcinkach bocznych są ze sobą zgrzane. Wszelkich różnic na korzyść opakowania powstałego z folii PA/PE można zatem upatrywać w nieco gorszej szczelności zgrzewów woreczków z folii PLA/PVOH/PLA. Dodatkowo, analizując omówione w punkcie 2.4 rozdziału IV wyniki badania sił delaminacji, zauważyć można obniżenie wartości sił w czasie sezonowania folii nawet w warunkach normalnych. Czynnik ten powinien być również rozpatrywany przy omawianiu ewentualnego pogorszenia szczelności woreczków PLA/PVOH/PLA.

Powołując się na Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności, należy odnieść uzyskane wyniki badań czystości mikrobiologicznej szprota wędzonego na gorąco do limitów zdefiniowanych w kategorii 6.Przetwory rybne, punkcie 1) Ryby wędzone. Zgodnie z przytoczonym dokumentem w tym asortymencie żywności:

- nie dopuszcza się obecności bakterii beztlenowych redukujących siarczany (IV) w 1g produktu
- nie dopuszcza się obecności drobnoustrojów z rodzaju *salmonella* w 25g produktu

- nie dopuszcza się obecności gronkowca złocistego *Staphylococcus aureus* w 0,1g produktu
- dopuszczalna wartość progowa ilości pleśni to 10^2 jtk/g

Tym samym wszystkie powyższe kryteria zostały spełnione we wszystkich trzech rodzajach opakowania w pełnym, 16-dniowym okresie przechowywania.

Zgodnie z polskimi rozporządzeniami i normami, w tym normą PN 85 A- 86722 „Przetwory rybne wędzone" nie są określone limity dopuszczalnych zmian oksydacyjnych lipidów, w tym ilości pierwotnych i wtórnych produktów utlenienia. W związku z czym wykonane badania opisane w punkcie 3.3. rozdziału IV mają charakter czysto porównawczy i przeprowadzono je celem zweryfikowania właściwości barierowych folii PLA/PVOH/PLA i możliwości wykorzystania jej do pakowania w systemie MAP.

VI. Wnioski

- Zastosowanie roztworu poli(alkoholu winylowego) do powlekania folii z poli(kwasu mlekowego) w bardzo znacznym stopniu obniża szybkość przenikania tlenu (średnio ok. 986x) i ponadto kilkukrotnie (średnio ok. 8,7x) zmniejsza szybkość przenikania pary wodnej.
- Współwytłaczanie folii trój- i pięcio- warstwowych z wewnętrzną warstwą w postaci poli(alkoholu winylowego) pozwala na otrzymanie folii o wyraźnie polepszonych właściwościach barierowych względem tlenu i pary wodnej w porównaniu do folii z czystego poli(kwasu mlekowego). Obniżenie szybkości przenikania tlenu (zależnie od warunków do wartości 13,4 i 15,9 $cm^3(m^2 \cdot 24h)$ jest na tyle znaczne, że pozwala na stosowanie folii jako materiału opakowaniowego w systemie pakowania w zmodyfikowanej atmosferze - MAP.
- Pięciowarstwowa folia PLA/PVOH/PLA o grubości 70μm z warstwą wewnętrzną stanowiącą około 50% grubości jest zdecydowanie bardziej odporna mechanicznie na rozciąganie i przebicie niż folia z czystego PLA o tej samej grubości.
- Niektóre z cech mechanicznych, takich jak odporność zgrzewu na rozerwanie oraz odporność warstw folii na rozdzielenie (delaminację), ulegają pogorszeniu w czasie sezonowania folii szczególnie w warunkach o podwyższonej wilgotności środowiska.
- Szerokość zgrzewu w zakresie 1-2 cm nie wpływa na odporność materiału na ciśnienie wewnętrzne panujące w uformowanym opakowaniu, zaś rodzaj użytego tworzywa PLA, charakteryzującego się dobrą podatnością na zgrzewanie, ma kluczowe znaczenie przy pakowaniu w systemie MAP.
- Stosowanie woreczków wykonanych z folii PLA/PVOH/PLA, przy jednoczesnym użyciu systemu pakowania w atmosferze zmodyfikowanej (MAP) zawierającego 75% azotu i 25% dwutlenku węgla pozwala obniżyć szybkość zmian mikrobiologicznych i oksydacyjnych szprota wędzonego na gorąco w ośmio-/dziewięciodniowym okresie przechowywania w porównaniu z folią z czystego poli(kwasu mlekowego).

Summary

"Innovative methods for obtaining the composite film of poly(lactic acid) for food packaging with improved barrier properties"

The purpose of following thesis was to obtain a composite film as 3 - or 5 -layer system based on poly(lactic acid) - PLA, with reduced oxygen and water vapor permeation rate in comparison to film made of pure PLA. Planning some experimental work, two key criteria were considered: the target system was supposed to have all the characteristics of the material dedicated for food packaging and be produced applying such materials and methods so the resulting film is fully biodegradable.

The target material composition of the substances used in packaging material should give the potential of being applied to a wider spectrum of foods than - as it has been so far, where PLA ia applied only for packing of fresh products - so called " breathable ".

There were carried out coating tests on film made of pure PLA with different polymer compositions. Based on results of oxygen transmission rate and water vapor transmission rate (OTR and WVTR) the best system for coating of PLA film as barrier layer in the form of poly(vinyl alcohol) – PVOH has been selected. Thus, this substance is considered to be the target material in the further research.

In order to obtain three- and five-layer films based on PLA and PVOH, laboratory extrusion line with chill roll (CAST) was used. After performing a series of tests of mechanical and barrier properties, and verifying capabilities for sealing and packing of food products in modified atmosphere (MAP), the next stage of analysis was begun. At this stage, following research on target packaging with a selected food product was carried out. Pouches made from PLA/PVOH/PLA film with selected model food product inside - smoked sprat – were packed under modified gas atmosphere (75% N_2 / 25% CO_2). They were stored at cooling condition for a period of 16 days, in which the microbiological analysis was carried out as well as lipid oxidation changes were evaluated. The results obtained confirm the possibility of applying PLA/PVOH composite film for packaging of foodstuffs in MAP conditions.

Streszczenie

”Innowacyjne metody otrzymywania kompozytowej folii z poli(kwasu mlekowego) do pakowania żywności o polepszonych właściwościach barierowych”

Celem poniższej pracy doktorskiej było otrzymanie folii w układzie 3- lub 5-warstwowym na bazie poli(kwasu mlekowego), o zmniejszonej szybkości przenikania tlenu i pary wodnej w porównaniu do folii wykonanej z czystego PLA. Planując część doświadczalną pracy uznano za kluczowe dwa kryteria: otrzymany układ powinien posiadać wszelkie cechy materiału do pakowania produktów spożywczych oraz być wytworzonym przy zastosowaniu takich materiałów i metod, aby otrzymana folia była w pełni biodegradowalna.

Docelowa kompozycja użytych tworzyw powinna dać materiał opakowaniowy o potencjalnej możliwości zastosowania go do szerszej gamy artykułów żywnościowych niż – jak to miało miejsce dotychczas – jedynie do pakowania produktów świeżych, „oddychających”.

Wykonano laboratoryjne próby powlekania folii z czystego PLA różnymi kompozycjami polimerowymi. Na podstawie przeprowadzonych badań szybkości przenikania tlenu i pary wodnej (OTR i WVTR) za najlepszy układ uznano folię polilaktydową pokrytą warstwą barierową w postaci poli(alkoholu winylowego)-PVOH.

Aby otrzymać folie 3- i 5-warstwowe z udziałem PLA i PVOH wykorzystano laboratoryjną linię do wytłaczania folii metodą wylewania na walec chłodzący (CAST). Po przeprowadzeniu szeregu badań właściwości barierowych i mechanicznych, oraz zweryfikowaniu podatności na zgrzewanie i możliwości pakowania produktów spożywczych w atmosferze modyfikowanej (MAP), przystąpiono do badań nad układem opakowanie/produkt zapakowany.

Woreczki wykonane z folii docelowej PLA/PVOH/PLA szczelnie zamknięto z zapakowanym wewnątrz wybranym modelowym produktem spożywczym – szprotem wędzonym na gorąco - w atmosferze gazów spożywczych (75%N_2 / 25%CO_2). Przechowywano je w warunkach chłodniczych przez okres 16 dni, w którym prowadzono analizy czystości mikrobiologicznej oraz zmian oksydacyjnych lipidów. Otrzymane wyniki potwierdziły możliwość zastosowania otrzymanych kompozytowych folii PLA do pakowania produktów spożywczych w atmosferze MAP.

Piśmiennictwo

1. Adamus G., Dacko P., 2006, Degradacja wybranych syntetycznych poliestrów w warunkach naturalnych, Polimery, 51, 7-8, 539-546.
2. Anon A., 1990, Food Technologist's Guide to Methocel Premium Food Gums, The Dow Chemical Co., Midland, Ml, USA.
3. Auras R., Hernandez R., 2003, J. Plast. Film Sheet, 99, 2245-2252.
4. Auras R., Loong-Tak L., Selke S.E.M., Tsuji H., 2010, Poly(lactic acid) – Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications, Wiley, 113-114.
5. Biodegradable polymers – a review, 2000, Environment and Plastics Industry Council, 24 Nov. 2000, 6-7.
6. Błędzki A., Fabrycy E., 1992, Polimery degradowane – stan techniki., Polimery 37, 343-350.
7. Bonilla J., Fortunati E., Vargas M., Chiralt A., Kenny J.M., 2013, Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films, Journal of Food Engineering, 119, 236–243.
8. Braunegg G., Lefebvre G., Genser K.F., 1998, Polyhydroxyalkanoates, Biopolyesters from Renewable Resources: Physiological and Engineering Aspects, Journal of Biotechnology, 65, 127-161.
9. Cabedo L., Feijo J.L., Villanueva M.P., 2006, Optimization of biodegradable nanocomposites based on PLA/PCL blends for food packaging, Macromol. Symp., 233, 191-197
10. Chen Y., Yang H., Zhou Q., Chen J., Gu G., 2001, Cleaner recovery of poly(3-hydroxybutyric acid) synthesized in *Alcaligenes eutrophus*, Proc. Biochem., 36, 501-506.
11. Chick J., Hernandez R. J., 2002, Physical, Thermal, and Barrier Characterization of Casein-Wax-Based Edible Films, Journal Of Food Science, 67, 3, 1073-1079.
12. Czerniawski B., Michniewicz, J., 1998, Opakowania żywności, Agro Food Technology, Czeladź.
13. Dacko P., Sobota M., Kowalczuk M., 2005. Materiały XVII Konferencji „Modyfikacja Polimerów", Kudowa - Zdrój, 12—15 września.

14. Doi Y., Steinbüchel A., Biopolymers, 2002, Wiley-VCH Verlag GmbH, Niemcy, 299—315.
15. Duda A., Penczek S., 2003, Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowania, Polimery, 48, 16-27.
16. Duda A., 2003, Polilaktyd - tworzywo sztuczne XXI wieku, Przem. Chem., 82, 905-907.
17. Flojrańczyk Z., Penczka S., 1997, Chemia polimerów - Tom II, OWPW, 170-171.
18. Foltynowicz Z., Jakubiak P., 2002, Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych, Polimery, 47, 769-774.
19. Fusako K., Hu X., 2009, Biochemistry of microbial polyvinyl alcohol degradation. Appl Microbiol Biotechnol, 84, 227-237.
20. Gałęski A., 2008, Stan i perspektywy rozwoju materiałów polimerowych; CBMM PAN, Łódź.
21. Garlotta D. A., 2001, Literature Review of Poly(Lactic Acid), J. Polym. Environ., 9, 2, 63-84.
22. Gennadios A., Weller C.L., Testin R.F., 1993, Temperature Effect on Oxygen Permeability of Edible Protein-based Films, Journal of Food Science, 58, 1, 212–214.
23. Gołębiewski J., Gibas E., Malinowski R., 2008, Wybrane polimery biodegradowalne – otrzymywanie, właściwości, zastosowanie, Polimery, 11-12, 799-807.
24. Ke T., Sun XS., 2003, Starch, poly(lactic acid), and poly(vinyl alcohol) blends., J Polym Environ 11(1), 7–14.
25. Gross R.A., Karla B., 2002, Biodegradable polymers for the environment, Science 297, 803-807.
26. Gupta A. P., Kumar V., 2007, New emerging trends in synthetic biodegradable polymers polylactide: A critique, Eur. Polym. J., 43, 4053-4074
27. Hartmann M.H., Kaplan D., 1998, Biopolymers from renewable resources, Springer-Verlag, Chapter 15, 367-411
28. Holten C.H., 1971, Lactic Acid Properties and Chemistry of Lactic Acid and Derivatives, Weinheim: VerlagChemie, Niemcy.
29. Itävaaraa M., Karjomaaa S., Selinb J-F., 2002, Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions, Chemosphere, 46 (6), 879–885.
30. Jakucewicz S., 2006, Folie degradowane i biodegradowalne: Opakowanie, 2, 36-39.

31. Jamshidian M., Tehrany E., Imran M., Jacquot M., Desobry S., 2010, Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies, Comp. Rev. Food Sci. Food Safety, 9, 552–571.
32. Jin L., Bai R., 2002, Mechanism of lead adsorption on Chitosan/PVA hydrogel beads, Longumir, 18, 25 9765-9770.
33. Kim D.Y., Rhee Y.H., 2003, Biodegradation of microbial and synthetic polyesters by fungi., Appl. Microbiol. Biotechnol., 61, 300-308.
34. Kim K.M., Son J.H., Kim S.K., Weller C.L., Hanna M.A., 2006, Properties of chitosan films as a function of pH and solvent type, Journal of Food Science, 71(3), 119–124.
35. Kotler K., Cech T., 2008, Influence od plasticizers on the film properties of HPMC and PVA and comparison fo the results with the properties of Kollicoat as a single film coater, ExcipientFest Europe, Cork, Irlandia.
36. Kozłowska A., 2004, Tworzywa sztuczne i chemia, 3, 85-87.
37. Krasowska K., Heimowska A., Rutkowska M., 2006, Enzymatyczna i hydrolityczna degradacja poli(ε-kaprolaktonu) w warunkach naturalnych, Polimery, 51, 21-26.
38. Kuciel S., Liber-Kneć A., 2007 Biopolimery i kompozyty z napełniaczami naturalnymi szansą dla powszechnej utylizacji odpadów, Chemik, 4, 222-227.
39. Kuusipalo I., Kaunisto M., Laine A., Kellomaki M., 2005, Chitosan as a coating additive in paper and paperboard., Tappi I, 4, 17-21.
40. Kyoon H. N., Park Y., Lee S. H., Meyers S-P., 2002, Antibacterial activity of chitosan and chitosan oligomer with different molecular weight, Int. J. Food Microbial., 74, 65-72.
41. La Mantia F., 2002, Handbook of plastic recycling, Rapra Technology Ltd., Shawbury.
42. Labrecque L. V., Kumar R. A., Dave V., Gross R. A., McCarthy S. P., 1997, Citrate esters as plasticizers for poly(lactic acid), J. Appl. Polym. Sci., 66, 1507-1513.
43. Laufer G. Priolo M. A., 2013, High oxygen barrier, clay and chitosan-based multilayer thin fi lms: an environmentally friendly foil replacement, Green Materials, 1(1), 4-10.
44. Lee K-M., Gimore D. F., Huss M. J., 2005, Fungal Degradation of the Bioplastic PHB (Poly-3-hydroxy- butyric acid), J. Polym. Environ., 13(3), 213-219.
45. Lehemeier H. J., Dorgan J.R., Way D., 2001, Gas permeation properties of poly(lactic acid), J. Membr. Sci., 190, 243-251.

46. Leja K., Lewandowicz G., 2010, Polymer Biodegradation and Biodegradable Polymers – a Review, Polish J. of Environ. Stud., 19(2), 255-266.
47. Lim L., Auras R., Rubimo M.,. 2008, Processing technologies for ply(lactic acid), Prog. Polym. Sci, 33, 820-852.
48. Lowe C-E., 1954, Preparation of high molecular weight polyhydroxyacetic ester, US patent 2668162.
49. Lunt J., 1998, Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers, Polymer Degradation and Stability, 59, 145–152.
50. Mark, A.M., Roth, W.E., Mehltretter, C.L. and Rist, C.E., 1966, Oxygen Permeability of Amylomaize Starch Films, Food Techno. 20, 75-77.
51. Marten FL., 1985, Vinyl alcohol polymers. 2nd ed. In: Kroschwitz JI, editor. Encyclopedia of polymer science and engineering, vol.17. New York: John Wiley and Sons, 167–198.
52. Martin O., Averous L., 2001, Poly(lactic acid): plasticization and properties of biodegradable multiphase systems, Polymer, 42, 6209-6219.
53. Massouda D-F., 2006, Chitosan-base antimicrobial thermoplastic polymer blends, US patent 0177490A1.
54. Matzinos P., Tserki V., Kontoyiannis A., Panayiotou C., 2002, Processing and characterization of starch/polycaprolactone products, Polym. Degrad. Stab., 77, 17-24.
55. Miller K.S., Krochta J.M., 1997, Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review, Trends in Food Science and Technology, 8, 228-237.
56. Ovitt T.M., Coates G. W., 1999, Stereoselective Ring-Opening Polymerization of meso-Lactide: Synthesis of Syndiotactic Poly(lactic acid), J. Am. Chem. Soc., 121, 4072-4073.
57. Oyama H. T., 2009, Super-tough poly(lactic acid) materials. Reactive blending with ethylene copolymer, Polymer, 50, 747-757.
58. Pelichowski J., Puszyński A., 2004, Chemia polimerów, WNT Warszawa.
59. Phan D., Debeaufort F., Proval C., Despr D., Courthaudon J. L., Voilley A., 2002, Arabinoxylan−Lipid-Based Edible Films and Coatings. 3. Influence of Drying Temperature on Film Structure and Functional Properties, J. Agric. Food Chem. 50(8), 2423-2428.

60. Piorkowska-Galeska E., Galeski A., Kulinski Z., 2006, Method of modification of properties of polylactide or compositions containing polylactide. Zgłoszenie patentowe PCT/PL 000 045.
61. Rawal P., Auras R., 2009, PLA and PET bottles characterization based on optical, physical, mechanical and barrier properties, unpublished data.
62. Rhim J. W., Hong S. I. Chang S. H., 2009, Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films, LWT, Food Science and Technology 42, 612–617.
63. Roberts G. A. F., 1992, Chitin chemistry, London, Mcmillan.
64. Saxena S.K., 2004, POLYVINYL ALCOHOL (PVA)Chemical and Technical Assessment, FAO.
65. Słomkowski S., Gadzinowski M., Sosnowski S., Radomska-Galant I., 2005, Nanocząstki zawierające polilaktyd - nowe nośniki związków aktywnych, Polimery 50(7-8), 546-554.
66. Sodegard A., Selin J-F., Niemi M., Johanson C., Meinander K., 2003, Processable poly(hydroxy acids), US Patent 6559244B1.
67. Spasowka E., Rudnik E., Kijeński J., 2006, Biodegradowalne nanokompozyty polimerowe. Cz. I. Metody otrzymywania, Polimery, 51, 617-626.
68. Spasówka E., Rudnik E., Kijeński J., 2006, Biodegradowalne nanokompozyty polimerowe. Cz. I. Metody otrzymywania, Polimery, 51(9), 617-694.
69. Spinu M., Jackson C., Keating M. Y., 1996, Material Design in Poly(Lactic Acid) Systems: Block Copolymers, Star Homo- and Copolymers, and Stereocomplexes, 1996, J. Macromol. Sci. Appl. Chem. A, 33(10), 1497-1530.
70. Suyatma N.E., Copinet A., Tighzert L., Coma V., 2004, Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) blends, Journal of Polymers and the Environment 12(1), 1–6.
71. Tuominen J., Kylmä J., Seppälä J., 2002, Chain extending of lactic acid oligomers. 2. Increase of molecular weight with 1,6-hexamethylene diisocyanate and 2,2′-bis(2-oxazoline), Polymer 43(1), 3–10
72. Verlag C. H., 1995, Tworzywa sztuczne, Monachium.
73. Wan Ngah W.S., Kamari A., Koay Y. J., 2004, Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper(II) on chitosan and chitosan/PVA beads, Int. J. Biol. Macromol. 34, 155-161.

74. Gołębiewski J., Gibas E., Malinowski R., 2008, Wybrane polimery biodegradowalne, Otrzymywanie, właściwości, zastosowanie, Polimery, 53(11-12), 799-807.
75. Wolf, O. 2005, (Ed). Techno-economic Feasibility of Large-scale Production of Bio-based Polymers in Europe., Seville: Institute for Prospective Technological Studies: Technical Report Series.
76. Wu T-M., Wu C-Y., 2006, Biodegradable poly(lactic acid) / chitosan-modified montmorillonite nanocomposites: Preparation and characterization, Polymer Degradation and stability, 91, 2198–2204.
77. Yoshie N., Nagasato K., Fujiwara M., Kasuya K., Abe H., Doi Y., Inoue Y., 2000, Effect of low molecular weight additives on enzymatic degradation of poly(3-hydroxybutyrate), Polymer 41(9), 3227-3234.
78. Żakowska H., 1998, Materiały II Konferencji Naukowo- Szkoleniowej „Opakowania a ochrona środowiska”, Poznań.
79. Żakowska H., 2003, „Odpady opakowaniowe”, COBRO, Warszawa.
80. Żenkiewicz M., Richert J., 2008, Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide, Polymer Testing, 27, 835-840.
81. Zyska B., Żakowska Z., 2005, Mikrobiologia Materiałów, Politechnika Łódzka.
82. Strona portalu Chemistry About http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---P/Polyvinyl-Alcohol.htm (data dostępu: 07.01.2013r)
83. Strona portalu Be Green Journal: http://www.begreenjournal.com/?tag=/pla (data dostępu: 02.02.2013r)
84. Strona portalu www.plastics.ca: http://www.plastics.ca/_files/file.php?fileid=filehchYqdhbjw&filename=file_BIODEGRADEABLE_POLYMERS_A_REVIEW_24_Nov._2000._Final.pdf (data dostępu: 29.01.2013r)
85. Strona portalu European Bioplastics: http://en.european-bioplastics.org (data dostępu: 05.06.2013r)
86. Strona portalu Plastech.pl: http://www.plastech.pl/aboutus/statistics (data dostępu: 05.06.2013r)
87. Strona portalu Tworzywa: http://tworzywa.com.pl/statystyki, (data dostępu: 08.01.2013r)

88. Strona portalu Diet Pill Universe: http://www.dietpilluniverse.com/chitosan/ (data dostępu: 29.01.2013r)
89. Strona Uniwersytetu w Ohio: http://imr.osu.edu/2009/11/faculty-spotlight-dr-yael-vodovotz/ (data dostępu: 17.01.2013r)
90. Strona firmy NatureWorks LLC zawierająca kartę charakterystyki tworzywa PLA 2003D: http://www.natureworksllc.com/Product-and-Applications/Fresh-Food-Packaging, [dostęp:] (data dostępu: 12.10.2013r)
91. Strona firmy NatureWorks LLC zawierająca karty charakterystyki tworzyw PLA 4043D oraz PLA 4060D: http://www.natureworksllc.com/Product-and-Applications/Films, (data dostępu: 12.10.2013r)
92. Wikipedia, hasło: PHA: http://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalkanoates (data dostępu: 31.01.2013r)
93. Wikipedia, hasło: poly(lactic acid): http://en.wikipedia.org/wiki/Polylactic_acid (data dostępu: 07.01.2013r)
94. PN-EN 13432:2002: Opakowania - Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację - Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań.
95. PN-EN 14046:2005: Opakowania - Ocena ostatecznej biodegradowalności w warunkach tlenowych i rozkładu materiałów opakowaniowych w określonych warunkach kompostowania - Metoda analizy uwolnionego ditlenku węgla.
96. ASTM D 3985-06 Standard Test Method for Oxygen Gas Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Coulometric Sensor.
97. ASTM F 1249 - 06Standard Test Method for Water Vapor Transmission Rate Through Plastic Film and Sheeting Using a Modulated Infrared Sensor.
98. ISO 2528: 1995: Sheet materials — Determination of water vapour.
99. DIN 53122: DETERMINATION OF THE WATER VAPOUR TRANSMISSION RATE OF PLASTIC FILM, RUBBER SHEETING, PAPER, BOARD.
100. PN-ISO 15184: Farby i lakiery. Oznaczenie twardości powłoki metodą ołówkową.
101. Dyrektywa Komisji 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs (Text with EEA relevance), Official Journal of the European Communities.
102. Dyrektywa Rady 89/109/EEC: Council Directive of 21 December 1988 on the approximation of the laws the Member States relating to materials and articles intended to come into contact with foodstuffs.

103. Dyrektywa Rady 94/62/EC: European Parliament And Council Directive of 20 December 1994 on packaging and packaging waste.
104. PB-13/LM wyd. 3 z dn. 31.05.2010: oznaczenie beztlenowych bakterii przetrwalnikujących redukujących siarczany (IV).
105. PN-ISO 21527-1:2009: Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby drożdży i pleśni. Część 1: Metoda liczenia kolonii w produktach o aktywności wody wyższej niż 0,95.
106. PN-EN ISO 6888-3:2004/AC:2005: Mikrobiologia żywności i pasz Horyzontalna metoda oznaczania liczby gronkowców koagulazo-dodatnich (Staphylococcus aureus i innych gatunków) Część 3: Wykrywanie obecności i oznaczanie małych liczb metodą NPL.
107. PN-EN ISO 11290-2:2000+A1:2005+Ap1:2006+Ap2:2007: Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda wykrywania obecności i oznaczania liczby Listeria monocytogenes. Metoda oznaczania liczby.
108. PN-EN ISO 4833:2004+Ap1:2005: Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda oznaczania liczby drobnoustrojów. Metoda płytkowa w temperaturze 30°C.
109. PN-EN ISO 6579:2003: Mikrobiologia żywności i pasz. Horyzontalna metoda wykrywania Salmonella spp.
110. BN-74 8020-07: Ryby mrożone - Badania zjełczenia tłuszczu. Oznaczanie liczby nadtlenkowej.
111. PN-93/A-86926: Tłuszcze roślinne jadalne. Oznaczanie liczby anizydynowej oraz obliczanie wskaźnika oksydacji tłuszczu Totox.
112. PN 85 A- 86722: Przetwory rybne wędzone. Wspólne wymagania i badania.
113. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 stycznia 2003 r. w sprawie maksymalnych poziomów zanieczyszczeń chemicznych i biologicznych, które mogą znajdować się w żywności, składnikach żywności, dozwolonych substancjach dodatkowych, substancjach pomagających w przetwarzaniu albo na powierzchni żywności.

Spis ilustracji

Rys. 1. Światowa produkcja tworzyw sztucznych w roku 2008 6
Rys. 2. Budowa chemiczna jednostki monomerycznej poli(kwasu mlekowego)..... 11
Rys. 3. Produkcja ilościowa na świecie polimerów z komponentów naturalnych w tym biodegradowalnych (http://en.european-bioplastics.org/)..... 12
Rys. 4. Schemat otrzymywania PLA na drodze polikondensacji i metodą ROP 13
Rys. 5. Zestawienie barierowości dla pary wodnej WVTR i tlenu OTR folii o średniej grubości 25 μm otrzymanych z różnych polimerów syntetycznych ze wskazaniem granicy stosowania systemu MAP 19
Rys. 6. Ogólny schemat budowy jednostki monomerycznej PHA..... 22
Rys. 7. Schemat budowy cząsteczki monomerycznej poli(hydroksymaślanu) 22
Rys. 8. Schemat budowy cząsteczki monomerycznej PHBV..... 23
Rys. 9. Schemat budowy cząsteczki chitozanu..... 25
Rys. 10. Schemat budowy cząsteczki monomerycznej poli(alkoholu winylowego)..... 26
Rys. 11. Linia wytłaczania folii metodą wylewania na walec chłodzący……..40
Rys. 12. Szybkość przenikania tlenu – OTR dla układów kompozytów warstwowych PLA/biopolimer 48
Rys. 13. Szybkość przenikania pary wodnej – WVTR w temp. 23°C i względnej wilgotności powietrza RH = 50% dla układów PLA / cChitozan / woski z zawartością 10% i 20% wag. wosku pszczelego (BeeWax) oraz wosku candelilla (Candel.)..... 50
Rys. 14. Szybkość przenikania pary wodnej – WVTR w temp. 23°C i względnej wilgotności powietrza RH = 50% dla układów PLA / chitozan / Agri-pure (AP) z zawartością 10% i 20% uwodornionego oleju palmowego (AP_658) i rzepakowego (AP_660)..... 51
Rys. 15. Szybkość przenikania tlenu OTR układu PLA/PVOH_MOWIOL_28-99/ TWEEN20 10% w dwóch różnych warunkach klimatycznych (T=23˚C i RH=O%; T=23˚C i RH=50%) 53
Rys. 16. Szybkość przenikania pary wodnej – WVTR układu PLA/PVOH_MOWIOL_28-99/TWEEN20_10% w dwóch różnych warunkach klimatycznych (T=23˚C i RH=50%; T=23˚C i RH=85%..... 54

Rys. 17. Wyniki przepuszczalności tlenu OTR i pary wodnej WVTR dla folii trójwarstwowych PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D przeprowadzone kolejno w warunkach T=23°C, RH=0% oraz T=23°C, RH=50% 56
Rys. 18. Szybkość przenikania tlenu - OTR dla folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D oraz PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003Dw warunkach T=23°C, RH=0% 58
Rys. 19. Szybkość przenikania tlenu - OTR dla folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D oraz PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D w warunkach T=23°C, RH=50% 58
Rys. 20. Szybkość przenikania pary wodnej - WVTR dla folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D oraz PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D w warunkach T=23°C, RH=50% 59
Rys. 21. Szybkość przenikania pary wodnej - WVTR dla folii PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D oraz PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC253/PLA 2003D w warunkach T=38°C, RH=85% 60
Rys. 22. Wpływ procesów jednostkowych (zarysowania i zagięcia) na właściwości barierowe folii wielowarstwowej PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D 61
Rys. 23. Test odporności na rozerwanie: siła maksymalna podczas rozciągania folii kompozytowej PLA/PVOH/PLA i PLA czyste 63
Rys. 24. Wydłużenie przy zerwaniu w teście rozciągania folii kompozytowej PLA/PVOH/PLA oraz PLA czyste 64
Rys. 25. Wyniki testu odporności na przebicie, kolejno od lewej: siła przebicia i praca przebicia dla folii kompozytowej PLA/PVOH/PLA oraz PLA czyste 65
Rys. 26. Wpływ czasu zgrzewania (temp. szczęk 90˚C, siła nacisku 3.5 kN) oraz czasu sezonowania po zgrzaniu na wytrzymałość zgrzewu F [N] folii 5-warstwowej strukturze PLA4060D/PLA4043D/PVOH Mowiflex TC253 /PLA4043D/PLA4060D o grubości 70µm 66
27. Test wytrzymałości zgrzewu na rozerwanie z widoczną częściową delaminacją folii…….67

Rys. 28. Zmiany siły delaminacji foli PLA/PVOH/PLA w czasie 15 dni przechowywania w różnych warunkach środowiskowych - tzw. normalnych i tropikalnych 68
Rys. 29. Wpływ szerokości zgrzewu na odporność woreczków w teście ich wytrzymałości na ciśnienie wewnętrzne gazu 69
Rys. 30. Zmiana procentowego udziału tlenu O_2 w mieszaninie gazów MAP znajdującej się w woreczka wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE) 72
Rys. 31. Zmiana procentowego udziału azotu N_2 w mieszaninie gazów MAP znajdującej się w woreczka wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLAiPA/PE)……..…….....73
Rys. 32. Zmiana procentowego dwutlenku węgla CO_2 w mieszaninie gazów MAP znajdującej się w woreczka wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE ..... ……74
Rys. 33. Szprot wędzony na gorąco zapakowany w opakowanie z docelowej folii PLA/PVOH/PLA, kolejno po 4 i 16 dniach przechowywania……78
Rys. 34. Zmiana wartości liczny nadtlenkowej w czasie przechowywania wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE 79
Rys. 35. Zmiana wartości liczny anizydynowej w czasie przechowywania wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE 80
Rys. 36. Zmiana wartości wskaźnika utlenienia TOTOX w czasie przechowywania wykonanych z trzech różnych folii (PLA czyste, PLA/PVOH/PLA i PA/PE….81

Spis tabel

Tabela 1. Tworzywa sztuczne w postaci granulatu i ich wybrane właściwości fizyko-chemiczne 30
Tabela 2. Biopolimery, polimery biodegradowalne i inne substancje użyte do powlekania folii PLA 31
Tabela 3. Substancje pomocnicze zastosowane do otrzymywania wodnych kompozycji powłokotwórczych. 33
Tabela 4. Gazy zastosowane w badaniach 33
Tabela 5. Parametry przygotowania roztworów i dyspersji substancji powłokotwórczych 35
Tabela 6. Elementy linii LCR-300 Co-Ex (LabTech, Tajlandia) wykorzystane do otrzymywania folii trójwarstwowej PLA/PVOH/PLA. 39
Tabela 7. Wyniki pomiarów czasu wypływu z kubka Forda dla roztworów biopolimerów 47
Tabela 8. Warunki wytłaczania folii trójwarstwowej PLA 2003D/PVOH Mowiflex TC/PLA 2003D 55
Tabela 9. Wyniki analizy czystości mikrobiologicznej: produkt niezapakowany 75
Tabela 10. Wyniki analizy czystości mikrobiologicznej: folia z czystego PLA 76
Tabela 11. Wyniki analizy czystości mikrobiologicznej: folia docelowa PLA/PVOH/PLA 76
Tabela 12. Wyniki analizy czystości mikrobiologicznej: folia komercyjna PA/PE 77

Aneks – tabele statystyk podstawowych.

Tabela I. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 12

OTR	PLA/PG2000	PLA/HPMC	PLA/IBS	PLA/Chit8%
PLA	-35,7550[a] 25,2826[b] -0,8047[c] 0,5055[d]	-19,8550 14,0396 -0,4273 0,7108	515,9750 364,8494 11,8478 0,0070	648,4100 458,4951 14,9060 0,0045
PLA/PG2000		15,9000 11,2430 0,8511 0,4844	551,7300 390,1320 59,3007 0,0003	684,1650 483,7777 75,4732 0,0002
PLA/HPMC			535,8300 378,8890 32,5361 0,0009	668,2650 472,5347 40,9100 0,0006
PLA/IBS				132,4350 93,6457 63,2141 0,0003

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela II. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 13

WVTR	Chitozan 8%	Chit8%/Bee Wax 10%	Chit8%/Bee Wax 20%	Chit8%/Cand el. 10%	Chit8%/Cand el. 20%
PLA	34,5061[a] 24,3995[b] 12,7736[c] 0,0000[d]	67,0647 47,4219 18,2870 0,0000	58,5942 41,4324 14,8538 0,0000	59,8989 42,3549 17,2196 0,0000	69,4608 49,1162 18,5042 0,0000
Chitozan 8%		32,5586 23,0224 10,8367 0,0000	24,0881 17,0329 7,2176 0,0001	25,3927 17,9554 9,1643 0,0000	34,9547 24,7167 11,2416 0,0000
Chit8%/Bee Wax10%			-8,4705 5,9895 -2,0371 0,0760	-7,1658 5,0670 -1,9269 0,0901	2,3961 1,6943 0,6024 0,5636
Chit8%/Bee Wax20%				1,3046 0,9225 0,3268 0,7522	10,8666 7,6838 2,5661 0,0333
Chit8%/Cand el. 10%					9,5619 6,7613 2,5136 0,0362

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela III. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 14

WVTR	Chitozan 8%	Chit8%/AP 658 20%	Chit8%/AP 658 10%	Chit8%/AP 660 20%	Chit8%/AP 660 10%
PLA	34,6537[a] 24,5038[b] 9,5307[c] 0,0007[d]	46,2970 32,7369 11,1120 0,0004	51,1370 36,1593 12,8382 0,0002	43,6203 30,8442 11,8376 0,0003	61,9570 43,8102 17,7889 0,0001
Chitozan 8%		11,6433 8,2331 3,8930 0,0176	16,4833 11,6555 6,0382 0,0038	8,9667 6,3404 3,9456 0,0169	27,3033 19,3064 14,1623 0,0001
Chit8%/AP 658 20%			4,8400 3,4224 1,4217 0,2282	-2,6767 1,8927 -0,8776 0,4297	15,6600 11,0733 5,5874 0,0050
Chit8%/AP 658 10%				-7,5167 5,3151 -2,6897 0,0547	10,8200 7,6509 4,2897 0,0127
Chit8%/AP 660 20%					18,3367 12,9660 9,0838 0,0008

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela IV. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 15

OTR	PLA/PVOH2um_RH=50%	PLA/PVOH1um_RH=0%
PLA/PVOH2um_RH=0%	-0,6000[a] 0,4243[b] -6,4512[c] 0,0232[d]	0,8200 0,5798 5,8241 0,0376
PLA/PVOH1um_RH=50%	0,8200 0,5798 0,0048 14,3838	1,8275 0,4985 -5,0071 0,0376

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela V. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 16

WVTR	PLA/PVOH2um_RH=85%	PLA/PVOH1um_RH=50%
PLA/PVOH2um_RH=50%	61,9290 43,7904 42,4670 0,0000	-2,9094 2,0572 -5,5710 0,0051
PLA/PVOH1um_RH=85%	12,6410 8,9385 8,5346 0,0010	71,6606 50,6717 122,9119 0,0000

Tabela VI. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 17

OTR	PLA/PVOH/PLA 70um	WVTR	PLA/PVOH/PLA 70um
PLA/PVOH/PLA 40um	-79,5850[a] 56,2751[b] -84,9139[c] 0,0001[d]	PLA/PVOH/PLA 40um	20,5125 14,5045 6,4822 0,0006

Tabela VII. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunkach 18, 19

T=23C, RH=0%	układ z PLA 2003D	T=23C, RH=50%	układ z PLA 2003D
układ z PLA 4043D	0,2748[a] 0,1943[b] 0,3343[c] 0,7700[d]	układ z PLA 4043D	-0,7195 0,5088 -0,9727 0,4333

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela VIII. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunkach 20, 21

T=23C, RH=50%	układ z PLA 2003D	T=38C, RH=85%	układ z PLA 2003D
układ z PLA 4043D	-3,4961[a] 2,4721[b] -2,6575[c] 0,0565[d]	układ z PLA 4043D	-12,1272 8,5752 -4,9492 0,0078

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela IX. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 22

OTR	zarysowane	OTR	zagięte
kontrola	-1,7002[a] 1,2022[b] -9,2605[c] 0,0115[d]	kontrola	-1,9302 1,3649 -8,5314 0,0135

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela X. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 23

kierunek maszynowy	PLA czyste	kierunek poprzeczny	PLA czyste
	31,8400[a]		57,6700
	22,5143[b]		40,7788
	17,4902[c]		20,8191
PLA/PVOH/PLA	0,0000[d]	PLA/PVOH/PLA	0,0000

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela XI. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 24

kierunek maszynowy	PLA czyste	kierunek poprzeczny	PLA czyste
	2063,33[a]		-40,0000
	1459,00[b]		28,2843
	14,6994[c]		-1,1717
PLA/PVOH/PLA	0,0000[d]	PLA/PVOH/PLA	0,2585

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabela XII. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 25

kierunek maszynowy	PLA czyste	kierunek poprzeczny	PLA czyste
PLA/PVOH/PLA	-43,57[a] 30,81[b] -29,3408[c] 0,0000[d]	PLA/PVOH/PLA	-221,80 156,83 -19,4266 0,0000

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności

Tabele XIII-XV. Istotność różnic wyników przedstawionych na rysunku 26

15 min po zgrzaniu	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s
0,3 s	-4,3200[a] 3,0547[b] -1,0233[c] 0,3361[d]	-11,1200 7,8630 -2,1712 0,0617	-2,9550 2,0895 -0,5407 0,6055	-10,9400 7,7357 -2,8869 0,0203
0,5 s		-6,8000 4,8083 -1,3221 0,2227	1,3650 0,9652 0,2486 0,8108	-6,6200 4,6810 -1,7334 0,1213
1 s			8,1650 5,7735 1,2757 0,2428	0,1800 0,1273 0,0375 0,9710
1,5 s				-7,9850 5,6462 -1,5749 0,1593

24 h po zgrzaniu	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s
0,3 s	-3,1000[a] 2,1920[b] -0,9161[c] 0,3864[d]	-1,7400 1,2304 -0,6025 0,5636	5,0000 3,5355 1,5233 0,1662	1,6480 1,1653 0,4860 0,6400
0,5 s		1,3600 0,9617 0,4713 0,6500	8,1000 5,7276 2,4694 0,0387	4,7480 3,3573 1,4012 0,1987
1 s			6,7400 4,7659 2,4369 0,0408	3,3880 2,3957 1,1709 0,2753
1,5 s				-3,3520 2,3702 -1,0198 0,3377

48 h po zgrzaniu	0,5 s	1 s	1,5 s	2 s
0,3 s	1,4000[a] 0,9899[b] 0,3886[c] 0,7077[d]	3,3000 2,3335 1,5218 0,1665	5,6540 3,9980 1,6192 0,1441	7,5240 5,3203 2,9599 0,0181
0,5 s		1,9000 1,3435 0,5427 0,6021	4,2540 3,0080 0,9573 0,3665	6,1240 4,3303 1,6357 0,1405
1 s			2,3540 1,6645 0,6951 0,5067	4,2240 2,9868 1,7636 0,1158
1,5 s				1,8700 1,3223 0,5142 0,6210

[a] - średnia wartość różnic

[b] - odchylenie standardowe od średniej

[c] - wartość parametru t

[d] - poziom istotności