

UNIWERSYTET EKONOMICZNY W POZNANIU

Wydział Towaroznawstwa

Katedra Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych

**Wpływ promieniowania jonizującego
na wybrane biodegradowalne
materiały opakowaniowe**

Rozprawa doktorska

mgr inż. KAROLINA ASSMAN

Promotor: prof. dr hab. inż. Hieronim Kubera, prof. zw. UEP

Promotor pomocniczy: dr inż. Natalia Czaja-Jagielska

Praca przedstawiona
Radzie Wydziału Towaroznawstwa
Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu
celem uzyskania stopnia naukowego
doktora nauk ekonomicznych
w zakresie towaroznawstwa

Poznań 2013

Panu

prof. dr hab. inż. Hieronimowi Kuberze

*za wieloletnie kierowanie moim rozwojem
naukowym oraz za pomoc i cenne wskazówki
w trakcie realizacji niniejszej pracy składam
serdeczne podziękowania*

Serdecznie dziękuję!

*Wszystkim pracownikom Katedry Towaroznawstwa i Ekologii Produktów Przemysłowych Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, a w szczególności Pani **dr inż. Natalii Czaji-Jagielskiej** za motywację do pracy, wskazówki i opiekę merytoryczną.*

*Bardzo dziękuję Panu **dr. inż. Krzysztofowi Melskiemu** z Katedry Przyrodniczych Podstaw Jakości Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, za wsparcie podczas realizacji prac związanych z badaniami.*

Spis treści

Słownik skrótów	7
Wstęp	9
Hipotezy badawcze	10
Cel i zakres pracy	10
I. CZĘŚĆ LITERATUROWA.....	12
1. Materiały biodegradowalne	13
1.1. Wprowadzenie	13
1.2. Podział biodegradowalnych materiałów opakowaniowych	16
1.3. Charakterystyka wybranych grup folii biodegradowalnych.....	19
1.3.1. Folie celulozowe.....	19
1.3.2. Folie na bazie skrobi.....	20
1.3.3. Folie z poli(kwasu mlekowego)	22
1.3.4. Folie z poli(alkoholu winylowego)	24
1.3.5. Folie z poliestrów hydroksykwasów	25
1.3.6. Folie z alifatyczno-aromatycznych kopoliestrów.....	27
1.3.7. Folie z chitozanem.....	28
1.4. Rynek materiałów opakowaniowych w Polsce i Europie	30
1.5. Kierunki zastosowań polimerów biodegradowalnych.....	33
1.6. Znakowanie biodegradowalnych materiałów opakowaniowych.....	35
2. Wpływ promieniowania jonizującego na materiały opakowaniowe.....	39
2.1. Wprowadzenie	39
2.2. Oddziaływanie promieniowania jonizującego na polimery	41
2.3. Wpływ promieniowania jonizującego na biodegradowalne materiały opakowaniowe	45
2.4. Ekonomia procesu obróbki radiacyjnej	47
II. CZĘŚĆ BADAWCZA	49
Cel i zakres badań.....	50
1. Materiał badawczy.....	51

2. Metodyka badań	53
2.1. Identyfikacja gazów powstających w procesie napromieniowania metodą chromatograficzną	53
2.2. Identyfikacja oraz kinetyka zaniku wolnych rodników metodą EPR.....	53
2.3. Struktura wewnętrzna na podstawie widm IR.....	53
2.4. Struktura powierzchni folii.....	54
2.4.1. Morfologia powierzchni za pomocą mikroskopii SEM	54
2.4.2. Kąt zwilżania powierzchni	54
2.5. Badanie migracji globalnej.....	55
2.6. Analiza termiczna.....	56
2.7. Badania fizyko-mechaniczne.....	57
2.8. Pomiar barwy w systemie CIE $L^*a^*b^*$	57
2.9. Ocena podatności do biologicznego rozpadu w środowisku osadu czynnego	59
2.10. Założenia struktury SSN do oceny materiałów biodegradowalnych.....	60
3. Urządzenia badawcze	62
3.1. Źródła promieniowania.....	62
3.2. Identyfikacja gazów powstających w procesie napromieniowania metodą chromatograficzną	62
3.3. Identyfikacja oraz kinetyka zaniku wolnych rodników metodą EPR.....	63
3.4. Struktura wewnętrzna na podstawie widm IR.....	63
3.5. Struktura powierzchni folii.....	64
3.5.1. Morfologia powierzchni za pomocą mikroskopii SEM	64
3.5.2. Kąt zwilżania powierzchni	64
3.6. Badanie migracji globalnej.....	64
3.7. Analiza termiczna.....	64
3.8. Badania fizyko-mechaniczne.....	65
3.9. Pomiar barwy w systemie CIE $L^*a^*b^*$	65
3.10. Ocena podatności do biologicznego rozpadu w środowisku osadu czynnego	65

4. Wyniki badań i ich omówienie.....	66
4.1. Identyfikacja gazów powstających w procesie napromieniowania metodą chromatograficzną	66
4.2. Identyfikacja oraz kinetyka zaniku wolnych rodników metodą EPR.....	68
4.3. Struktura wewnętrzna na podstawie widm IR.....	71
4.4. Struktura powierzchni folii.....	80
4.4.1. Morfologia powierzchni za pomocą mikroskopii SEM	80
4.4.2. Kąt zwilżania powierzchni	88
4.5. Badanie migracji globalnej.....	90
4.6. Analiza termiczna.....	99
4.7. Badania fizyko-mechaniczne.....	102
4.8. Pomiar barwy w systemie CIE $L^* a^* b^*$	117
4.9. Ocena podatności do biologicznego rozpadu w środowisku osadu czynnego	119
4.10. Modelowanie danych z wykorzystaniem SSN	121
III. PODSUMOWANIE I WNIOSKI.....	128
Streszczenie pracy w języku polskim.....	130
Streszczenie pracy w języku angielskim	132
Bibliografia.....	134
Spis rysunków	146
Spis tabel	148
Spis fotografii	150

Słownik skrótów

AAC	kopoliestry alifatyczno-aromatyczne
ANOVA	analiza wariancji, ang. <i>Analysis of Variance</i>
ATR	metoda osłabionego całkowitego odbicia, ang. <i>Attenuated Total Reflectance</i>
BZT	Biochemiczne Zapotrzebowanie Tlenu
CA	acetyloceluloza, ang. <i>cellulose acetate, acetylcellulose</i>
CAP	propionian acetylocelulozy, ang. <i>cellulose acetate propionate</i>
CD	kierunek poprzeczny próbu w stosunku do maszynowego kierunku wytwarzania folii, ang. <i>Cross Direction</i>
CEN	Europejska Organizacja Normalizacyjna, fr. <i>Comite Europeen de Normalisation</i>
EPR	Elektronowy Rezonans Paramagnetyczny, ang. <i>Electronic Paramagnetic Resonance</i>
FDA	Agencja ds. Żywności i Leków, ang. <i>Food and Drug Administration (USA)</i>
Gy	grey (J/kg), jednostka dawki pochłoniętej w układzie SI, ilość energii promieniowania (w dżulach) pochłoniętej przez kilogram materii (1 Gy = 1 m ² ·s ⁻² lub 1 Gy = 1 J/kg)
DSC	Skaningowa Kalorymetria Różnicowa, ang. <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
ICHTJ	Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie
LDPE	polietylen niskiej gęstości, ang. <i>Low-Density Polyethylene</i>
MD	kierunek maszynowy wytwarzania folii, ang. <i>Machine Direction</i>
MLP	wielowarstwowy perceptron, ang. <i>Multi-Layered Perceptron</i>
OCR	Optyczne Rozpoznawanie Znaków, ang. <i>Optical Character Recognition</i>
PCA	Analiza Głównych Składowych, ang. <i>Principal Component Analysis</i>
PCL	polikaprolakton, ang. <i>polycaprolactone</i>
PDLA	poli-D-laktyd
PDLLA	amorficzny poli-DL-laktyd
PEK	poli(enolo-keton)
PE	polietylen, ang. <i>polyethylene</i>
PEK	poli(enolo-keton)
PET	poli(tereftalan etylenu), ang. <i>polyethylene terephthalate</i>
PHA	poliestry hydroksykwasów, ang. <i>polyhydroxyalkanoates</i>
PHB	kwask poli(hydrosymasłowy), poli(hydroksymaślan), ang. <i>polyhydroxybutyrate</i>
<i>scl</i> PHA	krótkołańcuchowy PHA, ang. <i>shortchainlength PHA</i>
<i>mcl</i> PHA	średniołańcuchowy PHA, ang. <i>medium chainlength PHA</i>
PHBV	kopolimer poli(3-hydroksymaślan-co-3-polihydroksywalerian)

PLA	polilaktyd, poli(kwas mlekowy), ang. <i>polylactic acid, polylactide</i>
PLLA	poli-L-laktyd
PMMA	poli(metakrylan metylu), ang. <i>polymethyl methacrylate</i>
PP	polipropylen, ang. <i>polypropylene</i>
PS	polistyren, ang. <i>polystyrene</i>
PVAC	poli(octanu winylu), ang. <i>polyvinyl acetate</i>
PVAL, PVOH, PVA	poli(alkohol winylowy), ang. <i>polyvinyl alcohol</i>
ROP	polimeryzacja z otwarciem pierścienia, ang. <i>Ring Opening Polymerization</i>
SEM	skaningowy mikroskop elektronowy, ang. <i>scanning electron microscope</i>
SI	Sztuczna Inteligencja
SSN	Sztuczna Sieć Neuronowa, synonim ANN ang. <i>Artificial Neural Network</i>
TG	termograwimetria
TPS	skrobia termoplastyczna, ang. <i>thermoplastic starch</i>

Wstęp

Promieniowanie jonizujące jest alternatywną metodą wobec konwencjonalnych metod utrwalania i sterylizacji produktów, gwarantując wysoki stopień higienizacji w czasie przechowywania i bezpieczeństwo ich użytkowania. Sterylizacji radiacyjnej poddawane są wyroby medyczne, żywność (Dyrektywa 1999/2/WE z dnia 22 lutego 1999 r.) w tym zioła i przyprawy ziołowe, implanty chirurgiczne, farmaceutyki oraz kosmetyki. Oryginalność wykorzystania promieniowania jonizującego do zwalczania patogenów polega na wyjaławianiu opakowania przed napełnieniem lub też zapakowanego produktu w całej objętości. Zachowanie specyficznych właściwości wyrobu w procesie napromieniania oraz zabezpieczenie przed wtórnym skażeniem wymaga zastosowania odpowiedniego opakowania, które musi dodatkowo spełniać wymogi stawiane przez obróbkę radiacyjną. Należą do nich: zachowanie odpowiednich parametrów fizyko-mechanicznych i chemicznych oraz utrzymywanie wybranych cech estetycznych (np. barwienie, nadruk, przezroczystość). Poza odpornością na działanie promieniowania jonizującego, opakowanie nie powinno wywierać szkodliwego wpływu na opakowany produkt, co jest szczególnie istotne w przypadku opakowań żywności oraz sprzętu i materiałów medycznych.

Współczesne trendy w dziedzinie opakowań oraz rozwój produkcji polimerów biodegradowalnych wskazują na perspektywy dynamicznego rozwoju branży biodegradowalnych materiałów opakowaniowych. Uwzględniając sytuację rynkową, w której szacunkowo 90% produktów jest opakowanych (główną grupą są opakowania z tworzyw sztucznych), należy brać pod uwagę znaczne zwiększenie udziału opakowań biodegradowalnych, które wpisują się w aktualne trendy zrównoważonego rozwoju.

Od wielu lat prowadzone są badania wpływu promieniowania jonizującego na opakowania z tworzyw sztucznych, niewiele jest natomiast doniesień dotyczących materiałów biodegradowalnych. Warunkiem koniecznym rozważenia potencjału aplikacyjnego nowych rozwiązań w technologiach radiacyjnych, jest zidentyfikowanie możliwych zmian wywołanych promieniowaniem jonizującym. Może ono bowiem prowadzić do procesu sieciowania lub degradacji materiału, a powstające w wyniku radiolizy substancje chemiczne mogą wywoływać negatywne zjawiska (np. zmiany sensoryczne), które mogą ujawnić się dopiero po pewnym czasie przechowywania.

Badania były finansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w latach 2009-2013. Projekt badawczy nr NN508393537.

Hipotezy badawcze

Powszechne stosowanie materiałów biodegradowalnych, podobnie jak i innych materiałów opakowaniowych, wymaga weryfikacji spełnienia wymagań, w co najmniej dwóch aspektach:

- uwarunkowań technologicznych w radiacyjnej pasteryzacji/sterylizacji oraz
- bezpieczeństwa stosowania przez konsumentów, które znajdują odzwierciedlenie w obowiązujących przepisach prawa.

Sformułowano dwie hipotezy badawcze:

- 1. Biodegradowalne materiały opakowaniowe mogą być stosowane w technologii radiacyjnej pasteryzacji i sterylizacji żywności oraz produktów przemysłowych**
- 2. Promieniowanie jonizujące do 40 kGy nie wpływa negatywnie na proces biodegradacji testowanych materiałów**

Cel i zakres pracy

Celem pracy było połączenie dwóch nowoczesnych technologii: utrwalania radiacyjnego i opakowań biodegradowalnych. Dają one możliwość stworzenia nowoczesnego, innowacyjnego produktu, zapewniającego wysoką jakość i bezpieczeństwo zdrowotne dla konsumenta, przy jednocześnie niskim obciążeniu środowiska naturalnego odpadami opakowaniowymi.

Sformułowano następujące cele badawcze:

- I. Określenie kierunku i wielkości zmian zachodzących w wybranych foliach biodegradowalnych pod wpływem różnych dawek promieniowania jonizującego**
 1. Określenie zmian parametrów fizyko-mechanicznych
 2. Badanie poziomu migracji z materiałów opakowaniowych
 3. Ocena zmian w strukturze badanych tworzyw

II. Analiza biodegradowalności w warunkach laboratoryjnych wybranych biodegradowalnych materiałów poddanych oddziaływaniu promieniowania jonizującego

Konsolidacja wiedzy z zakresu radiacyjnej obróbki tworzyw sztucznych oraz szeroko pojętego opakowalnictwa pozwoliła na kompleksową ocenę badanych materiałów w zakresie potencjalnych aplikacji. Zakres pracy obejmował specjalistyczne badania stosowane w materiałoznawstwie, towaroznawstwie opakowań oraz chemii radiacyjnej polimerów, pozwalające ocenić odporność radiacyjną wybranych biotworzyw.

I. CZĘŚĆ LITERATUROWA

1. Materiały biodegradowalne

1.1. Wprowadzenie

Określenie „*polimery biodegradowalne*” oraz „*polimery kompostowalne*” po raz pierwszy pojawiło się w latach 80. XX wieku. Polimery biodegradowalne nazywane tą również „zielonymi” polimerami (ang. *green polymers*) lub polimerami przyjaznymi środowisku (ang. *environmentally friendly polymers*). Potencjał tego typu materiałów do celów opakowaniowych zauważono jednak dopiero w latach 90. ubiegłego wieku. Pierwszą generację stanowiły tworzywa będące połączeniem polimerów konwencjonalnych, najczęściej poliolefin (np. PE) ze skrobią lub innymi związkami organicznymi. W 1994 roku opublikowano wyniki badań [Narayan, Doi, Fukada 1994], w których wykazano, że polimery, które są jedynie biofragmentowalne, nie ulegają faktycznej biodegradacji, tzn. nie zachodzi rozpad całego tworzywa do CO₂, H₂O i biomasy. Początkowo biodegradację określano na podstawie takich wyróżników, jak ubytek masy, czy zmiany cech wytrzymałościowych. W późniejszym okresie Międzynarodowa Organizacja Standaryzująca (ISO), jako krytyczny parametr oceny stopnia biodegradacji tworzyw wyznaczyła pomiar pochłanianego tlenu oraz wydzielanego ditlenku węgla podczas procesu biorozpadu. Ostatnia procedura została bezpośrednio przyjęta przez Europejską Organizację Normalizacyjną (CEN) w normie EN 13432 [Smith 2005]. W literaturze przedmiotu opisywanych jest wiele rodzajów testów biodegradacji [Chandra, Rustgi 1998, Kaczmarek, Bajer 2006, Bajer, Kaczmarek 2007].

Należy zauważyć, że *biodegradowalność* materiału nie jest pojęciem tożsamym z terminem *kompostowalność*. Wszystkie polimery kompostowalne są biodegradowalne, natomiast ta zależność nie jest odwracalna. Powstający w procesie rozpadu tworzywa kompost podlega wymaganiom dotyczącym nawozów i nie może zawierać substancji toksycznych ani niepodlegających rozkładowi, takich jak m.in. farby drukarskie [Assman 2012]. Termin *biodegradacja*, stosowany jest często niepoprawnie, w odwołaniu do innych mechanizmów, powodujących rozpad tworzyw, takich jak *biokorozja*, *degradacja in vivo* czy *rozpad w środowisku*.

Proces *biokorozji*, przebiega na skutek ataku mikroorganizmów, zachodzi w sposób selektywny, tzn. poprzez degradację tylko jednego składnika, np. plastyfikatora i przebiega w oparciu o inne, niebiologiczne mechanizmy hydrolizy czy utleniania. Degradacja *in vivo* dotyczy polimerów do zastosowań medycznych, m.in. implantów kości, która przebiega

w otoczeniu żywych tkanek organizmu. W odniesieniu do mechanizmu tego procesu, właściwe jest jednak określenie *bioresorbcja* czy *biokompatybilność* ponieważ jego mechanizm jest wyłącznie abiotyczny [Bastioli 2005].

Proces biodegradacji przebiega najczęściej dwuetapowo: w procesie dezintegracji materiału wywołanej czynnikami abiotycznymi w obecności tlenu a następnie bioasymilacji przez mikroorganizmy. Większość tworzyw biodegradowalnych nie jest rozpuszczalna w wodzie, lub rozpuszczalne są tylko w niewielkim stopniu, dlatego proces trawienia i wchłaniania przez mikroorganizmy przebiega:

- poza komórkami bakterii, grzybów i glonów następuje wstępne trawienie i biofragmentacja łańcucha,
- tworzywo zostaje transportowane do komórek bakterii, jest następnie asymilowane i metabolizowane do produktów, takich jak woda, ditlenek węgla i inne produkty a proces określany jest, jako mineralizacja [Bastioli 2005].

Wyjątkiem są tworzywa otrzymywane z celulozy oraz PHA, które ulegają jednoetapowemu procesowi biorozpadu bez fazy rozdrobnienia. W konsekwencji pomiar zmian właściwości mechanicznych jest ważnym wskaźnikiem degradacji, lecz nie biodegradacji. Nie bez znaczenia pozostaje fakt, że pozostałości tworzyw nadal mogą być szkodliwe dla biocenozy środowiska [Smith 2005].

Podatność tworzywa na biodegradację determinowana jest wieloma czynnikami związanymi z budową chemiczną polimeru, jego strukturą, udziałem substancji dodatkowych a nawet wymiarami. Odgałęzienia boczne łańcucha ograniczają dostęp enzymów zewnątrzwydzielniczych rozpoczynających proces trawienia przez mikroorganizmy. Obecność grup estrowych, hydroksylowych oraz eterowych, mały stopień krystaliczności, mała masa molowa oraz niski stopień usieciowania zwiększają podatność tworzyw na biodegradację [Kolybaba i in. 2003].

Normy przedmiotowe nie określają szczegółowo zakresu pojęcia *biodegradacja*, co może być kłopotliwe szczególnie dla konsumentów, którzy nie znajdują wytycznych postępowania z odpadem poużytkowym. I tak biodegradacja jest definiowana przez normy przedmiotowe, jako:

- „rozkład tworzywa, którego degradacja jest skutkiem działalności naturalnie występujących mikroorganizmów takich jak bakterie, grzyby i glony” [ASTM D 6400-04],

- „rozkład tworzywa, który objawia się zmniejszeniem masy molowej fragmentów łańcucha, wywołanym przez działanie naturalnie występujących mikroorganizmów, takich jak bakterie, grzyby i glony” [PN-EN ISO 472:2002].

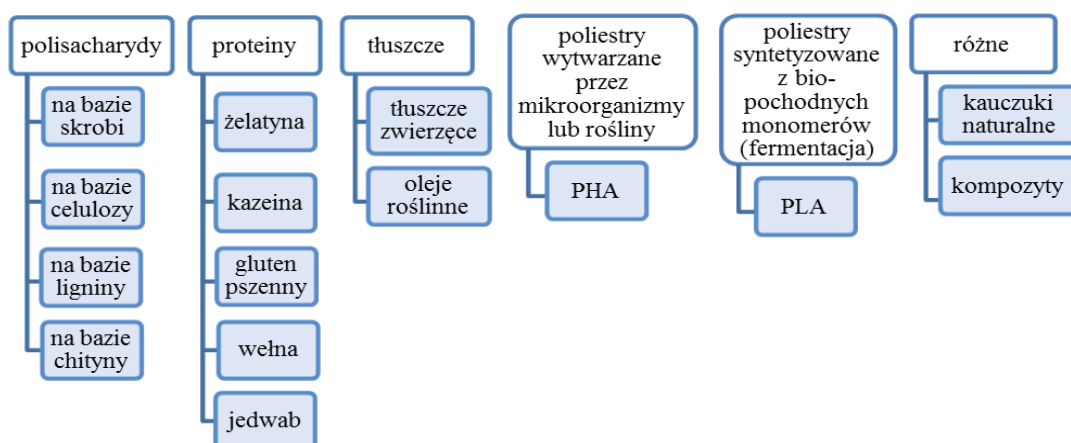
1.2. Podział biodegradowalnych materiałów opakowaniowych

Tworzywa polimerowe wytwarzane przy użyciu nowych technologii, wg definicji stowarzyszenia *European Bioplastics*, określa się jako biotworzywa [Żakowska 2012 za Hasso von Pogrell 2011].

Materiały przyjazne środowisku można podzielić na trzy podstawowe kategorie:

- I. biodegradowalne, kompostowalne na bazie surowców odnawialnych
- II. biodegradowalne, na bazie surowców petrochemicznych
- III. niebiodegradowalne, na bazie surowców odnawialnych

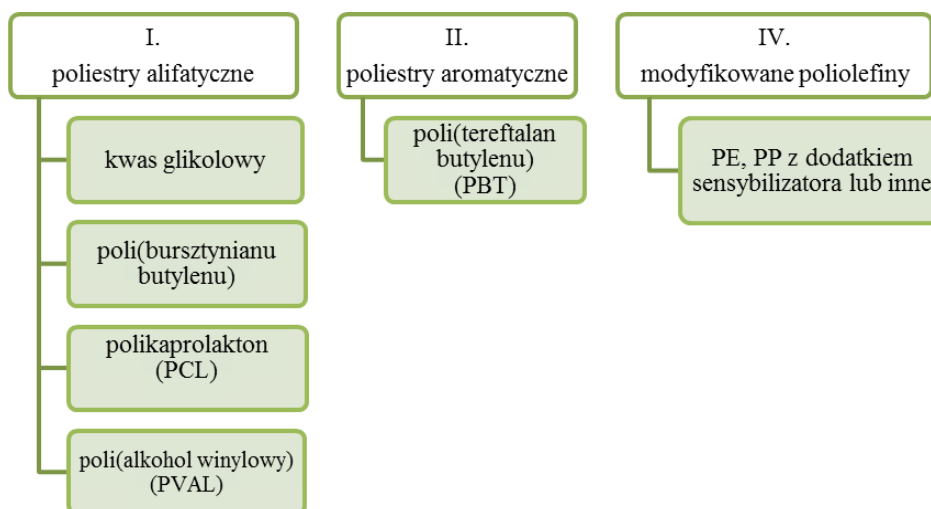
Polimery biodegradowalne pochodzące z naturalnych źródeł, czyli surowców odnawialnych (I), można podzielić na sześć podgrup (rysunek 1.2.1):



Rysunek 1.2.1. Podział polimerów izolowanych z biomasy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego

Źródło: Smith 2005

Biopolimery wytwarzane na bazie surowców petrochemicznych (II), można podzielić na cztery podstawowe podgrupy, przedstawione na rysunku 1.2.2:



Rysunek 1.2.2. Podział polimerów biodegradowalnych wytwarzanych na drodze chemicznej syntezy
Źródło: Smith 2005

Averous i *Boquillon* sklasyfikowali biodegradowalne polimery w następujących grupach [Averous, Boquillon 2004]:

- A. polimery izolowane z **biomasy** pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, do których należą polisacharydy, lipidy oraz białka
- B. polimery **syntetyzowane przez mikroorganizmy** lub genetycznie modyfikowane rośliny, poliestry hydroksykwasów (PHA)
- C. polimery **syntetyzowane chemicznie** z monomerów otrzymywanych w procesie fermentacji biomasy, np. polilaktyd (PLA)
- D. polimery **otrzymywane z surowców petrochemicznych**: polikaprolaktony (PCL), poliesteramidy (PEA), alifatyczne kopoliestry oraz aromatyczne kopolimery

Na podstawie powyższych rozważań i przytoczonych wcześniej podziałów, biotworzywa można klasyfikować także pod względem mechanizmu rozpadu, na trzy kategorie:

1. **polimery hydrobiodegradowalne** zgodnie z obowiązującymi normami: PN-EN 13432:2002, PN-EN 14995:2009, ISO 17088:2012, do których należą polimery z grupy: polisacharydów, protein oraz lipidów, poliestry alifatyczne i aromatyczne

2. **polimery oksybiodegradowalne** zgodnie z normą ASTM D6954-04:2013
3. **polimery niebiodegradowalne bazujące na surowcach odnawialnych**
[Korzeniowski, Ankiel-Homa, Czaja-Jagielska 2011]

Z uwagi na tematykę rozprawy, w dalszej części pracy omówiono krótko właściwości polimerów obejmujących 1. kategorię, które zostały wykorzystane do badań doświadczalnych.

1.3. Charakterystyka wybranych grup folii biodegradowalnych

1.3.1. Folie celulozowe

Celuloza jest jednym z najstarszych biodegradowalnych surowców stosowanych w przemyśle opakowaniowym. Do celów przemysłowych pozyskiwana jest przede wszystkim z drzew, kwiatów bawełny oraz z wytlóków łądyg trzciny cukrowej. Surowa celuloza jest surowcem tanim, dostępnym od 0,5 do 1 €/kg [Smith 2005]. Właściwości użytkowe celulozy wynikają bezpośrednio z jej budowy. Pod względem chemicznym jest to liniowy homoglukan zbudowany z cząsteczek β -D-glukopiranozy połączonych wiązaniami β -(1,4)-glikozydowymi. W formie natywnej łańcuchy celulozy tworzą włókniste struktury, w których cząsteczki celulozy są ułożone warstwowo i tworzą struktury krystaliczne, stabilizowane w płaszczyźnie poziomej i pionowej przez wiązania wodorowe. Struktura ta jest bardzo trwała, wytrzymała na czynniki chemiczne i mechaniczne [Smith 2005, Grodzka Krygier 2004]. Konsekwencją złożonej struktury chemicznej oraz struktury krystalicznej celulozy jest brak rozpuszczalności w wodzie oraz w popularnych rozpuszczalnikach organicznych. Ze względów przetwórczych celulozę poddaje się procesowi obróbki chemicznej w procesie estryfikacji (acetyloceluloza (CA), propionian acetylocelulozy (CAP) oraz maślan acetylocelulozy (CAB)). Estry celulozy są skomercjalizowane od prawie stu lat i posiadają wiele zastosowań w farmacji, kosmetyce czy rolnictwie [Klemm i in. 2005].

W opakowalnictwie powszechnie stosowana była celuloza regenerowana (ang. *cellophane*, pol. *tomofan*), która szczególnie popularna stała się w latach 20. XX wieku. Tomofan był pierwszym giętkim i przezroczystym tworzywem sztucznym, stosowanym jako materiał opakowaniowy wielu produktów spożywczych oraz wyrobów tytoniowych. Proces produkcyjny narażał wiele trudności związanych z jakością, a nierównomierna grubość utrudniała maszynowe przetwarzanie. Sposób pozyskiwania surowców oraz proces produkcyjny były szkodliwe dla środowiska, dlatego też aktualnie celofan importuje się z Portugalii lub z Chin.

Dostępna aktualnie na rynku folia celulozowa produkowana jest w sposób przyjazny środowisku naturalnemu, dzięki modyfikacji technologii wytwarzania oraz kontrolowaniu pochodzenia surowca [Kornacki 2008]. Celofan charakteryzuje się dobrą barierowością wobec tłuszczu i gazów. Może być stosowany do pakowania produktów podgrzewanych

w kuchenkach mikrofalowych. Łatwo przywiera do powierzchni, dzięki czemu może być stosowany, do produkcji etykiet, nadaje się także do zadruku [Smith 2005].

Folia celulozowa nie jest termozgrzewalna, charakteryzuje ją dobra barierowość wobec tlenu, natomiast słaba względem wilgoci, folie takie stosuje się m. in. do owijania i wędzenia. Dla umożliwienia zgrzewania powleka się je lakierem termozgrzewalnym, stanowiącym dodatkową barierę dla przenikania wilgoci. Poziom barierowości można regulować poprzez zastosowanie odpowiednich lakierów. Folie celulozowe mogą występować w wersji przezroczystej, białej, metalizowanej, kolorowej barwione w masie. Różne asortymenty folii celulozowych można łączyć z innymi materiałami w postaci laminatów, wykorzystując w ten sposób sumowanie się ich zróżnicowanych właściwości i umożliwiając uzyskanie druku międzywarstwowego. Folia celulozowa jest biodegradowalna, natomiast dzięki zastosowanej technologii produkcji oraz zadruku folie są także kompostowalne.

1.3.2. Folie na bazie skrobi

Skrobia jest najszerszej wykorzystywanym surowcem z grupy polisacharydów a pod względem rozpowszechnienia w przyrodzie jest drugim po celulozie. Chemicznie, skrobia jest polimerem składającym się z węglowodanów złożonych (polisacharydów) – amylozy i amylopektyny, przy czym amylopektyny jest od 3 do 8 razy więcej, a zawartość w suchej masie skrobi wynosi 75-85%. Długość łańcucha skrobi zależy od surowca, z którego pochodzi. Większość dostępnej na rynku skrobi jest izolowana z ziaren (kukurydzy, ryżu i pszenicy) oraz z bulw roślin (ziemniaków, manioku i tapioki). Jest to tzw. skrobia natywna, wydobyta z surowca w procesie technologicznym.

Rozgałęziona molekula amylopektyny zbudowana jest z 10^5 - 10^7 cząsteczek glukozy. W skład amylopektyny wchodzi krótkie, połączone wiązaniami (1→4)- α -D-glikozydowymi, proste łańcuchy stanowiące szkielet, od którego co ok. 20-25 jednostek glukozy odchodzą boczne wiązania rozgałęziające (1→6)- α -D-glikozydowe [Orłowska 2008]. Liniowa struktura amylozy odpowiada za zachowanie przypominające konwencjonalne polimery syntetyczne mimo, iż ciężar cząsteczkowy amylozy w niektórych przypadkach może być dziesięciokrotnie większy niż tradycyjnych polimerów.

W przetwórstwie tworzyw sztucznych, skrobia krystaliczna może być stosowana jako wypełniacz lub modyfikowana do skrobi termoplastycznej (TPS). Otrzymywanie skrobi termoplastycznej wiąże się ze zniszczeniem struktury krystalicznej poprzez działanie ciśnienia, ciepła, pracy mechanicznej lub plastyfikatorów. TPS wykazuje słabe właściwości mechaniczne oraz małą barierowość. Jest materiałem wyjściowym do produkcji wyrobów, które w swoim składzie zawierają naturalne plastyfikatory i hydrofilowe substancje biodegradowalne otrzymywane z syntetycznych polimerów. Materiał ten ulega rozkładowi zarówno w obecności tlenu, jak i w warunkach beztlenowych. TPS może być przetwarzany metodą ekstruzji.

Na rynku spotykane są tworzywa na bazie skrobi (powyżej 40% w składzie) oraz modyfikowane skrobią (do 40% w składzie). Podział ten nie jest jednak doprecyzowany w literaturze przedmiotu, dlatego podane wartości należy traktować umownie.

Zastępowanie polimerów syntetycznych jest ekonomicznie uzasadnione, nawet do 50% syntetycznego poliestru (ok. 4,00 \$/kg) może być zastąpione skrobią (ok. 1,50 \$/kg), co prowadzi do redukcji kosztów produkcji materiału. Mieszanki otrzymane przez zmieszanie do 45% skrobi z PCL wykazują dobrą wytrzymałość mechaniczną. Wadami są niskie temperatury płynięcia (60 °C) i zeszklenia (ok. 40 °C). Blendy skrobi z poliestrami alifatycznymi całkowicie degradują w glebie już po 8 tygodniach.

Do podstawowych ograniczeń stosowania skrobi należy zaliczyć jej hydrofilowy charakter w porównaniu z tworzywami konwencjonalnymi, dlatego skrobia często łączona jest z innymi polimerami np. z LDPE, alifatycznymi poliestrami czy PVAL [Ramaraj 2007, Xiong i in. 2008, Ghanbarzadeh, Almasi, Entezami 2011].

Skrobia, wykazuje szereg wad, takich jak silny charakter hydrofilowy oraz słabe właściwości mechaniczne w porównaniu do konwencjonalnych polimerów syntetycznych. Jednym ze sposobów poprawy tego parametru jest chemiczna modyfikacja skrobi, np. kwasem cytrynowym. Pomiędzy grupami –OH i –COOH kwasu a grupami –OH skrobi może dochodzić do interakcji, co w efekcie skutkuje ograniczeniem skłonności do absorpcji wody poprzez zmniejszenie ilości dostępnych grup –OH [Borredon i in. 1997] oraz poprawy właściwości mechanicznych na skutek sieciowania [Shi i in. 2007]. Chemiczna modyfikacja skrobi kwasem cytrynowym jest bezpieczna, ponieważ jest on nietoksycznym produktem przemiany metabolicznej organizmu (cykl Krebsa lub cykl kwasu cytrynowego) a ponadto został on zatwierdzony przez FDA do stosowania w preparatach do żywności [Yang, Webb, Ameer 2004]. Innym sposobem poprawy właściwości funkcjonalnych folii skrobiowych jest połączenie jej z syntetycznymi polimerami. Większość tworzyw jest hydrofobowa

i nie miesza się z hydrofilową skrobią, z tego powodu dochodzi do niezgodności faz i słabych mechanicznych właściwości produktu. W związku z tym obecne badania skupiają się na wykorzystaniu biodegradowalnych hydrofilowych polimerów i włókien, wytworzenia biokompozytów [Mohanty, Misra, Drzal 2002, Ghanbarzadeh, Almasi, Entezami 2011].

Biodegradacja polimerów zawierających skrobię jest wynikiem ataku enzymatycznego na wiązania glikozydowe znajdujące się pomiędzy cząsteczkami cukru, prowadzącego do redukcji długości łańcucha w jednostce cukrowej. Przy zawartości skrobi, poniżej 60% w matrycy tworzywowej, cząsteczki mają bardzo słabe wiązania, które stają się miejscem biologicznego ataku. Prowadzi to do rozpadu tworzywa na małe fragmenty, lecz nie powoduje biodegradacji całej struktury polimerowej a jedynie jej defragmentację.

1.3.3. Folie z poli(kwasu mlekowego)

Poli(kwas mlekowy) (PLA, polilaktyd) zaliczany jest do poliestrów termoplastycznych pochodzących ze źródeł odnawialnych. Jest polimerem krystalicznym o temperaturze topnienia od 130 do 210 °C (w zależności od budowy chemicznej). Do produkcji PLA najczęściej wykorzystywana jest kukurydza lub buraki cukrowe. Do wyprodukowania 1 kg PLA potrzebne jest ok 2,5 kg ziarna kukurydzy. Ilość ta zależna jest od zawartości skrobi w ziarnach, oraz od wydajności każdego z etapów procesu produkcji polimeru: konwersji skrobi do dekstrozy, konwersji dekstrozy do kwasu mlekowego i reakcji polimeryzacji. Jedną z metod produkcji polikwasu mlekowego jest reakcja polimeryzacji z otwarciem pierścienia (Ring Opening Polymerization, ROP) lub reakcja polikondensacji [Rudnik 2008].

Dzięki właściwościom przetwórczym polimer może być przetwarzany w większości urządzeń stosowanych do przetwórstwa klasycznych polimerów. Z PLA otrzymać można transparentne folie lub wtryskowo formować preformy do rozdmuchu, podobnie jak PET. Jako materiał opakowaniowy spełnia wymagania dotyczące dopuszczenia do kontaktu z żywnością.

Spotykane są liczne połączenia PLA:

- blendy PLA z polisacharydami, np. skrobią, która obniża cenę i skraca czas biologicznego rozkładu, celulozą w postaci włókien, zwiększającą sztywność i odporność na temperaturę,

- blendy PLA z napełniaczami nieorganicznymi takimi jak talk, mika, szkło itp.,
- blendy PLA z kauczukiem naturalnym, elastomerami poliuretanowymi, alifatycznymi poliestrami, alifatyczno/aromatycznymi poliestrami, modyfikowanymi funkcjonalnymi elastomerami poliolefinowymi [Rudnik 2008].

Poliakrylany, zwłaszcza PMMA (poli(metakrylan metylu)) dobrze mieszają się z PLA, a uzyskane folie są transparentne, mają wyższą temperaturę zeszklenia, lecz niższą krystaliczność w stosunku do czystego PLA. Poliwęglany poprawiają odporność na temperaturę i pękanie. Firmy *Fujitsu* i *Toray* opracowały blendę 50/50 PC z PLA do zastosowań w branży elektronicznej (komputery osobiste). PLA znajduje zastosowanie w wielu branżach, m.in. opakowaniowej, budowlanej, technicznej, w optyce i przemyśle samochodowym. PLA stosowany jest także w medycynie i farmacji, w postaci implantów, śrub, nici chirurgicznych itp.

Ze względu na chiralną naturę kwasu mlekowego można wyróżnić kilka form polilaktydu: poli-L-laktyd (PLLA), poli-D-laktyd (PDLA). Polimeryzacja racemicznej mieszanki L i D-laktydów prowadzi do syntezy amorficznego poli-DL-laktydu (PDLLA). Temperatura topnienia PLA wynosi od 150-180 °C, jest uzależniona od stopnia krystaliczności polimeru. Można ją podwyższać nawet o 40-50 °C poprzez mieszanie PLLA z PDLA.

Dzięki obecności bocznych ugrupowań $-CH_3$ w łańcuchu, PLA wykazuje dobrą odporność hydrolityczną w temperaturze pokojowej. W warunkach podwyższonej temperatury i wilgoci ulega hydrolizie, a powstałe półprodukty degradacji ulegają mineralizacji w wyniku działania mikroorganizmów do metabolitów: CO_2 , H_2O i CH_4 . Stopień hydrolizy polimeru alifatycznego determinowany jest wieloma czynnikami: stopniem krystaliczności, pozostałością monomeru, zanieczyszczeniami, geometrią łańcucha oraz ciężarem cząsteczkowym [Hyon, Jamshidi, Ikada 1998, Schwach, Vert 1999]. Zwiększona zawartość fazy amorficznej determinuje degradację dwustopniową w środowisku wodnym [Chu 1981]. W pierwszym etapie następuje dyfuzja wody w rejony amorficzne, których gorsze uporządkowanie nie ogranicza penetracji wody, drugi etap rozpoczyna się, gdy większość fazy amorficznej ulega degradacji. Obecność niektórych enzymów, np. proteinyzy K czy bromeliny również wpływa na zwiększenie stopnia hydrolizy PLA [Ohkita, Lee 2006].

Rozpad PLA przyspiesza podwyższona temperatura, hydroliza i degradacja enzymatyczna wywołana atakiem mikroorganizmów w procesie kompostowania. W warunkach abiotycznych przeważa przypadkowa hydroliza wiązań estrowych

[Hakkarainen, Karlsson, Albertsson 2000a, Hakkarainen, Karlsson, Albertsson 2000b]. Badania [Foltynowicz, Jakubiak 2002] dowodzą iż, degradacja PLA w początkowej fazie przebiega na drodze hydrolizy, która nie jest katalizowana enzymatycznie, dalej następuje rozpad wiązań estrowych łańcucha, dochodzi do powstania oligomerów i kwasu mlekowego rozpuszczalnego w wodzie, który następnie dzięki mikroorganizmom przekształcany jest w wodę, CO₂ i biomasę.

Biodegradacja PLA zależy od jego struktury, jak również od warunków prowadzenia procesu. Biorozkład zachodzi szybciej w warunkach kontrolowanego i naturalnego kompostowania, niż w osadzie czynnym, glebie czy wysypiskach odpadów. Wśród bakterii degradujących PLA znajdują się *Amycolatopsis*, *Saccharothrix sp.*, *Kibdelosporangium aridum* oraz termofilowe szczepy *Brevibacillus*, *Bacillus stearothermophilus* i *Geobacillus thermocatenulatus* [Auras i inni 2010].

1.3.4. Folie z poli(alkoholu winylowego)

Poli(alkohol winylowy) (PVAL, PVOH, PVA) jest przedstawicielem grupy polimerów pochodzenia petrochemicznego, rozpuszczalnych w wodzie. PVOH nie jest syntetyzowany poprzez bezpośrednią polimeryzację z monomeru, ponieważ alkohol winylowy ma tendencję do przekształcania się w enolową formę aldehydu octowego. Polimer uzyskiwany jest natomiast z homopolimeru octanu winylu, wg mechanizmu wolnorodnikowego, w roztworze alkoholowym (metanol, etanol) lub na drodze polimeryzacji w zawieszynie. Na skalę przemysłową PVOH syntetyzowany jest także przez hydrolizę z PVAC (poly(octanu winylu)). Metody syntezy PVOH zostały opisane w literaturze [Grigat, Koch, Timmermann 1998]. Podstawowa charakterystyka PVOH uzależniona jest od sposobu i warunków prowadzenia syntezy oraz stopnia polimeryzacji, rozmieszczenia grup hydroksylowych, stereoregularności oraz krystaliczności [Chiellini, Corti, Solaro 1999]. Ze wzrostem stopnia polimeryzacji spada rozpuszczalność PVOH w wodzie [Hassan, Peppas 2000].

PVOH został uznany za polimer biodegradowalny w latach 30. ubiegłego wieku [Corti, Solaro, Chiellini 2002]. Stwierdzono wówczas, że jest on podatny na biodegradację wywołaną działaniem grzybów z rodzaju *Fusarium* i bakterii tlenowych *Pseudomonas*, *Alcaligenes* i *Bacillus* [Chiellini i in. 2003]. Łatwo ulega on także biodegradacji w osadach

gospodarki wodno-ściekowej. Kontrolowane utlenianie chemiczne PVOH prowadzi do uzyskania poli(enolo-ketonu) (PEK) o podobnej strukturze do PVOH. PEK natomiast jest znacznie bardziej podatny na hydrolizę i biodegradację niż wyjściowy PVOH.

PVOH jest materiałem potencjalnie użytecznym dla rolnictwa, nauk biomedycznych, oczyszczania wody, jako flokulant czy sorbent jonów metali [Chandra, Rustgi 1998]. Polimer charakteryzuje się dobrą przejrzystością, połyskiem, właściwościami antyelektrostatycznymi i odpornością chemiczną [Gohil, Bhattacharya, Ray 2006]. Wykazuje dobre właściwości barierowe oraz drukowalność. Folie PVOH wytwarzane są dwiema metodami: cast oraz wytłaczanie z rozdmuchem. Główną trudnością odróbki termicznej PVOH jest niewielka różnica między temperaturą topnienia i temperaturą rozkładu. W zależności od gatunku PVOH degradacja termiczna rozpoczyna się od ok. 150 °C. Proces degradacji PVOH prowadzi do uwolnienia wody z matrycy polimerowej, któremu towarzyszy powstawanie lotnych produktów rozkładu, takich jak kwas octowy, aldehydy i ketony [Chiellini, Corti, D'Antone, Solaro 2003]. Badania nad degradacją PVOH zostały opisane w literaturze [Holland, Hay 2004].

1.3.5. Folie z poliestrów hydrokwasów

Poliestry hydrokwasów (PHA), to rodzina naturalnie występujących polimerów, magazynowanych w komórkach bakteryjnych, jako materiał zapasowy. Pierwszym odkrytym i najczęściej występującym poli(hydrokwasem)alkanowym jest kwas poli(hydroksymasłowy) (PHB), wyizolowany w 1926 r. przez Lemoigne i wsp. z *Bacillus megaterium*. PHB jest syntetyzowany w cytoplazmie [Ojumu, Yu, Solomon 2004] w postaci granul ograniczonych błonami z wbudowanym w nie białkiem. Do produkcji PHB na skalę przemysłową, są wykorzystywane ogólnie dostępne surowce, takie jak: melasa, syropy cukrowe, metanol, etanol, kwas octowy [Rudnik 2008].

Mikroorganizmy mogą wytwarzać również szereg kopolimerów: odmiany krótkołańcuchowe PHA (ang. *shortchainlength* PHA, *scl* PHA), którego monomery zawierają od 4 do 5 atomów węgla oraz średniołańcuchowe PHA (ang. *medium chainlength* PHA, *mcl* PHA) [Cross 1995, Weusthuis i in. 2002]. Kopolimery PHA zawierające monomery *scl* (np. hydroksymasłan, HB) i *mcl* (np. 3-hydroksyheksan, HHx), znacząco wpływają na poprawienie ich właściwości mechanicznych w porównaniu z PHB [Doi, Kitamura, Abe

1995, Caballero, Karel, Register 1995, Kato, Fukui, Doi 1996, Hong i in. 1998, Chen i in. 2001]. Ze względu na niższą temperaturę topnienia oraz łatwiejszą biodegradację stanowią cenniejszy materiał niż czysty PHB. Wykazują właściwości termoplastyczne zbliżone do polimerów syntetycznych takich jak polietylen czy polipropylen, a stosowane jako dodatek wiążą się z nimi wiązaniami wodorowymi tworząc jednorodną strukturę.

Obecna technologia produkcji napotyka na trudności związane z osiągnięciem właściwości PHA konkurencyjnych pod względem właściwości w stosunku do PE, PP czy PS. Stosowanie PHA na dużą skalę wydaje się jeszcze nieosiągalne, dlatego też badania prowadzone nad PHA koncentrują się wokół biosyntezy niekonwencjonalnych struktur o nowych właściwościach [Preusting, Nijenhuis, Witholt 1990, Eggink, de Waard, Huijberts 1995, Kim, Gross, Rutherford 1995, Song, Toon 1996, He i inni 1998].

PHB degradowane jest przez wiele grup mikroorganizmów [Scherer i in. 1999]. Biodegradacja przebiega w środowisku tlenowym [Jarerat, Tokiwa 2001], jak również w środowisku beztlenowym [Shirahama i in. 2001, Chandure, Umare 2007].

PHB przyswajany jest przez *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Methylobacterium*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodococcus* i *Spirillum*. Do organizmów eukariotycznych degradujących PHB należą przede wszystkim kosmopolityczne grzyby rodzajów *Aspergillus* czy *Penicillium*. Depolimeraza PHB posiada aktywność zarówno egzodepolimerazową, działając na końcach łańcucha polimeru jak i endodepolimerazową, działając wewnątrz polimeru. Obie formy enzymu działają synergistycznie. Końcowymi produktami degradacji PHB są woda i ditlenek węgla.

Poli(3-hydroksymaślan) (PHB) i jego kopolimery (poli(3-hydroksymaślan-co-3-poli(3-hydroksywalerian) (PHBV) są polimerami wykazującymi znaczną odporność w środowisku wilgotnym, dlatego też hydroliza łańcucha w neutralnym pH i temperaturze pokojowej zachodzi powoli [Pranamuda, Tokiwa, Tanaka 1995, Jin i in. 2000]. Ze wzrostem krystaliczności polimeru, stopień hydrolizy zmniejsza się [Hayase i in. 2004]. W literaturze przedmiotu brak jest jednoznacznego określenia mechanizmu określającego wpływ kompozycji kopolimeru na stopień hydrolizy. Charakterystykę mikroorganizmów biorących udział w procesie biodegradacji PHA opisano m.in. w publikacjach [Jendrossek, Schirmer, Schlegel 1996, Boyandina i in. 2012].

Degradacja PHA wywołana hydrolizą enzymatyczną, objawia się przede wszystkim erozją powierzchni. Ciężar cząsteczkowy niemal nie zmienia się. Ilość mikroorganizmów, takich jak bakterie, grzyby, zawarte w glebie, ściekach lub wodzie morskiej wydzielają zewnątrzkomórkowe enzymy, które degradują PHA, do rozpuszczalnych w wodzie

oligomerów i monomerów, a następnie wykorzystują produkty rozpadu, jako substancje odżywcze do budowy własnych komórek.

Zastosowanie PHA skupia się wokół produkcji opakowań biodegradowalnych oraz implantów medycznych i nici chirurgicznych. Rozwój branży opakowań biodegradowalnych z PHA upatruje szansę w obniżeniu kosztów produkcji oraz polepszeniu właściwości użytkowych polimerów dzięki opracowywanym niekonwencjonalnym metodom syntezy chemicznej [Smith 2005].

1.3.6. Folie z alifatyczno-aromatycznych kopoliestrów

Kopoliestry alifatyczno-aromatyczne (AAC) stanowią hybrydowe połączenie charakteryzujące się dobrymi właściwościami wytrzymałościowymi i odpornością na degradację termiczną poliestrów aromatycznych oraz podatnością na biodegradację, dzięki poliestrom alifatycznym. Poliestry aromatyczne wykazują odporność hydrolityczną na działanie wody, ze względu na hydrofobowe pierścienie benzenowe zawarte w strukturze, natomiast poliestry alifatyczne ulegają samoczynnej degradacji hydrolitycznej pod wpływem wilgoci, ponieważ zawierają krótkie łańcuchy metylenowe rozdzielone wiązaniami estrowymi, ulegają one także biodegradacji w obecności enzymów [Chandra, Rustigi 1998]. Tak więc w głównej mierze to frakcja alifatyczna monomeru decyduje o degradacji polimeru. Wzrost zawartości frakcji aromatycznej zmniejsza podatność na biodegradację [Tokiwa, Suzuki 1981, Bastioli 2005]. Duży udział komponentu aromatycznego, np. kwasu tereftalowego (60-70% mol) w stosunku do alifatycznego, powoduje, że proces biodegradacji w ogóle może nie zachodzić. Ze względu na budowę strukturalną i skład AAC, konieczne jest prowadzenie badań nad mechanizmami biodegradacji. Obecność struktur aromatycznych, może wzbudzać wątpliwości w kwestii całkowitej mineralizacji tworzywa i pozostałości toksycznych półproduktów rozkładu.

AAC, które ulegają biodegradacji w kompoście, z dużym prawdopodobieństwem również ulegną rozpadowi w glebie. Degradacja prowadzona w kompoście, w warunkach podwyższonej temperatury, różni się znacząco od degradacji w środowisku wodnym. W mediach płynnych, proces degradacji AAC zazwyczaj przebiega znacznie wolniej, na co niebagatelny wpływ ma przede wszystkim niższa temperatura oraz skład mikroflory [Witt, Müller, Deckwer 1995].

Do poliestrów alifatyczno-aromatycznych zaliczamy kopoliestry PBTA (oparte na kwasie tereftalowym, kwasie adypinowym i 1,4-butanodiolu) oraz kopoliestry PBTS (oparte na kwasie tereftalowym, kwasie bursztynowym i 1,4-butanodiolu). Relatywnie niska cena AAC w porównaniu do PHA i PCL oraz dobre właściwości użytkowe i przetwórcze sprzyjają rozwojowi tej grupy tworzyw.

1.3.7. Folie z chitozanem

Chitozan (poli[β -(1,4)-2-amino-2-deoxy-D-glukopiranoza]) jest pseudonaturalnym, nietoksycznym, polikationowym biopolimerem. Jest zbudowany z reszt N-acetylo-D-glukozaminy oraz D-glukozaminy, połączonych wiązaniami β -1,4-glikozydowymi. Przemysłowo otrzymuje się go na drodze chemicznej N-deacetylacji chityny, która stanowi główny składnik ściany komórkowej grzybów z klasy *Zygomycetes*, np. *Absidia*, *Mucor*, *Rhizopus*, występuje także w strukturach szkieletów zewnętrznych licznych bezkręgowców, w tym skorupiaków i owadów [Malinowska-Pańczyk, Sztuka, Kołodziejska 2010]. Hydrofilowy charakter oraz wrażliwość na zmiany pH środowiska powodują, że stabilność chitozanu jest dużo gorsza niż chityny. Dobrze rozpuszcza się w wodnych roztworach kwasów. Sieciowanie powoduje wzrost przestrzeni pomiędzy łańcuchami, co wywołuje częściową degradację struktury krystalicznej oraz spadek rozpuszczalności [Krzysińska, Majewska 2011], natomiast wzrasta pojemność sorpcyjna [Goncalves, Valfredo, Favere 2005].

Chitozan jest polimerem bioaktywnym, biokompatybilnym, biodegradowalnym, nietoksycznym, o wysokiej adhezyjności, dlatego też znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach, m.in. w rolnictwie, ochronie środowiska, w przemyśle spożywczym oraz kosmetycznym a także w biomedycynie [Rinaudo 2006]. Ze względu na swoje właściwości przeciwdrobnoustrojowe chitozan może być stosowany w produktach żywnościowych przedłużając ich trwałość oraz jako składnik folii opakowaniowych. Chitozan i jego pochodne wykazują silne działanie biobójcze wobec różnych grup bakterii G(+) oraz G(-), grzybów i wirusów. Właściwości chitozanu zależą od jego ciężaru cząsteczkowego, stopnia deacetylacji, stężenia, pH i składu środowiska, w którym się znajduje. Dodatnio naładowane grupy aminowe mogą powodować łączenie chitozanu ze ścianą komórkową bakterii, powodując destrukcję membrany. Po adsorpcji na ścianie

komórkowej następuje wniknięcie chitozanu do wnętrza żywej komórki, co powoduje zahamowanie działania enzymów i zaburzenia syntezy mRNA oraz protein [Krzysińska, Majewska 2011, Modrzejewska 2011].

Octan chitozanu tworzy kompleksy jonowe z wieloma rozpuszczalnymi w wodzie polimerami np. poli(tlenkiem etylenu), poli(alkoholem winylowym), hydroksypropylocelulozą czy poli(kwasem akrylowym). Kompleksy te są powszechnie stosowane w stomatologii, w produkcji membran czy impregnacji papieru. Chitozan spotykany jest także w wielu innych kompozytach, np. z poliamidem [Ratto, Chen, Blumstein 1996], włóknami celulozowymi [Wang i in. 2008], nanoproszkiem ZnO [Lui i inni 2008], hydroksyapatytem [Mano i in. 2004] i innymi. Chitozan może być formowany w folie o wysokiej barierowości względem gazów. Ich kruchość wymaga jednak zastosowania w przetwórstwie środków zmiękczających, takich jak poliole (gliceryna, sorbitol, glikol polietylenowy) i kwasy tłuszczowe (kwas stearynowy i palmitynowy) [Srinivasa, Ramesh, Tharanathan 2007, Srinivasa, Tharanathan 2007].

Fizyczna modyfikacja mieszanek skrobiowo-chitozanowych promieniowaniem gamma czy ultradźwiękami może modyfikować je poprzez sieciowanie wpływając na poprawę funkcjonalności materiałów [Sindhu, Abraham 2008].

1.4. Rynek materiałów opakowaniowych w Polsce i Europie

Minione dwie dekady charakteryzowały wzrost krajowego rynku opakowań. W tym czasie nastąpił również napływ technologii stosowanych w krajach Europy Zachodniej, umożliwiających produkcję niestosowanych dotąd form konstrukcyjnych (puszki, butelki, tuby itp.). Spowolnienie gospodarcze w 2007 roku spowodowało spadek zapotrzebowania na opakowania ze strony wielu gałęzi gospodarki, takich jak: przemysł motoryzacyjny czy budownictwo. Zmniejszenie produkcji wyniosło wówczas ok. 15-25%, ale produkcja opakowań dla przemysłu spożywczego, farmaceutycznego oraz kosmetycznego zmniejszyła się zaledwie 3-5% [www.paiz.gov.pl/files/?id_plik=17190, dostęp 10.04.2012].

Branża opakowań wypracowuje rocznie ok. 2% PKB. W przemyśle opakowań w Polsce działa obecnie ok. 7 tys. firm, z tego liczących się na rynku jest ok. 4,3 tys. W tej liczbie ok. 2,3 tys. to producenci, ok. 1,2 tys. to firmy świadczące usługi opakowaniowe lub obsługujące przemysł opakowań, a ok. 800 to firmy zajmujące się dystrybucją. W firmach tych zatrudnionych jest ok. 200 tys. osób. Około 1150 najważniejszych producentów oferuje opakowania z tworzyw sztucznych. Dalsze 38% produkuje opakowania z papieru i tektury, natomiast udziały pozostałych grup (drewno, metal, szkło, inne) mieszczą się w granicach 2-4%. Specyfiką polskiego przemysłu opakowań jest stosunkowo wysoki stopień koncentracji produkcji. Około 300 producentów zaspokaja 70% potrzeb krajowego rynku opakowań. Jest to efektem obecności na polskim rynku zagranicznych inwestorów strategicznych, reprezentujących duże koncerny i grupy kapitałowe. Sytuacja taka dotyczy przede wszystkim rynków opakowań z metalu oraz z papieru i tektury falistej, w mniejszym stopniu opakowań ze szkła i z tworzyw sztucznych [www.paiz.gov.pl/files/?id_plik=17190, dostęp 10.04.2012].

W krajach Unii Europejskiej zużycie opakowań w roku 2010 wyniosło ok. 320 € na mieszkańca, a w Polsce w tym samym okresie wartość ta wyniosła 157 €. W perspektywie ok. 20 lat spodziewać się można ok. 100% wzrostu tego wskaźnika. W świetle aktualnej sytuacji gospodarczej oraz porównań międzynarodowych rynek opakowań w Polsce oceniać należy, jako wysoce perspektywiczny. Struktura polskiego rynku opakowań będzie zbliżać się do rynków rozwiniętych krajów Europy Zachodniej. W najbliższych latach można spodziewać się wzrostu udziału opakowań z papieru i tektury (o ok. 4-5%) oraz spadku względnej popularności opakowań z metalu. Udział opakowań z tworzyw sztucznych powinien pozostać bez zmian [[www.plasticseurope.pl/ Document/tworzywa---fakty-2011.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2](http://www.plasticseurope.pl/Document/tworzywa---fakty-2011.aspx?Page=DOCUMENT&FolID=2), dostęp 10.04.2012].

Tworzywa biodegradowalne obecne są na rynku europejskim już od ponad dwóch dekad. Początkowo dostępne były w formie biodegradowalnych worków przeznaczonych do kompostowania bioodpadów oraz woreczków do pakowania produktów luzem. Głównym adresatem rynku biofolii opakowaniowych jest segment żywności organicznej/ekologicznej, obecnie rynek ten charakteryzuje się wysokim wzrostem oraz znaczną dywersyfikacją. Powszechnie spotykane są już produkty biodegradowalne dla gastronomii, motoryzacji, rolnictwa, włókiennictwa aż po segment elektroniki użytkowej, w którym spotykane są nawet biodegradowalne klawiatury, laptopy czy telefony.

Przewidywany spadek cen tworzyw biodegradowalnych jest możliwy dzięki efektowi skali oraz nowej opcji recyklingu, jaki reprezentują. Prawne warunki ramowe stanowią zachętę do korzystania z biotworzyw w wielu krajach całego świata, zapewniając bodźce do ich rozwoju. Z analizy cyklu życia (LCA) wynika, że materiały biodegradowalne mogą zmniejszyć emisję CO₂ o 30-70% w porównaniu do tworzyw ropopochodnych, a zwiększenie wykorzystania biomasy do produkcji tworzyw wpływa na ich dostępność i odtwarzalność.

Czynnikami determinującymi rozwój rynku biotworzyw są szeroko prowadzone akcje ekologiczne, promujące ochronę środowiska naturalnego oraz wykształcenie postaw ekologicznych wśród konsumentów.

Globalna zdolność produkcyjna biotworzyw wyniosła ponad 700 000 Mg w 2010 roku, wg szacunkowych danych do 2015 roku wyniesie 1,7 mln Mg. Dynamiczny rozwój przemysłu biotworzyw wpływa na rozwój innych sektorów, m.in. chemicznego i biochemicznego.

Rynek tworzyw biodegradowalnych wspierany jest przez niektóre kraje członkowskie Unii, jak również przez 7 Program Ramowy czy Europejską Platformę Technologiczną. Znaczący wzrost finansowania bio-ekonomii w latach 2014 – 2020, ogłosił europejski program badawczy „Horyzont 2020”.

Badania rynku wykazały, że konsumenci oczekują większej gamy produktów wykonanych z tworzyw biodegradowalnych [<http://en.europeanbioplastics.org/market/market-development/consumer-behaviour/>, dostęp 10.04.2013]. Mimo wszystko biotworzywa wciąż przez niektórych konsumentów mogą być błędnie utożsamiane z produktami droższymi a przy tym niższej jakości w porównaniu z odpowiednikami wytwarzanymi z surowców petrochemicznych. Wyniki badań wskazują, że ostateczną decyzję o zakupie częściej determinują cena i znajomość marki/logo niż obawy wpływu na środowisko naturalne.

Światowe marki, takie jak: Procter & Gamble, Coca-Cola, Danone, Puma, Samsung czy Toyota wprowadziły już pierwsze produkty na dużą skalę w Europie. Pepsico, Heinz, Tetra Pak i wiele innych ogłosiło takie plany do publicznej wiadomości. Wraz ze wzrostem ilości biotworzyw na rynku, koszty produkcji mają szansę zbliżyć się do cen materiałów konwencjonalnych.

1.5. Kierunki zastosowań polimerów biodegradowalnych

W Polsce biodegradowalne materiały wykorzystywane są w dużej mierze, jako worki na odpady oraz torby na zakupy. Niekiedy na polskim rynku można znaleźć także naczynia jednorazowe, pojemniki do owoców oraz folie do specjalistycznych zastosowań [Korzeniowski, Ankiel-Homa, Czaja-Jagielska 2011]. Europejskie supermarkety, jak *Sainsbury* w Wielkiej Brytanii czy *Aldi* w Niemczech są pionierami wdrożenia materiałów biodegradowalnych dla branży spożywczej. Aspekt środowiskowy i wysoka akceptacja konsumentów w tych krajach są dodatkowymi zachętami rozwoju tego trendu. Biotworzywa charakteryzują się specyficznymi właściwościami, które niekiedy różnią je od konwencjonalnych tworzyw sztucznych w zakresie właściwości, takich jak: połysk, barierowość, antystatyczność, możliwość nadruku oraz chwyt i inne.

Tworzywa ulegające biologicznej degradacji można spotkać także w branży motoryzacyjnej oraz sprzętu elektronicznego. Japońska firma *Sanyo Mavic Media* wspólnie z *Mitsui Chemicals* opracowała pierwsze biodegradowalne płyty CD o wysokiej jakości dźwięku. Coraz większym zainteresowaniem cieszą się także przyjazne dla środowiska karty telefoniczne i kredytowe oraz szczoteczki do zębów. Rosnące zapotrzebowanie na biodegradowalne tworzywa jest ponadto odnotowywane w przemyśle tekstylnym (tkaniny pościelowe i ubraniowe) i w rolnictwie. Mając na uwadze lepszą jakość i wydajność zbiorów, nowoczesne metody uprawy wykorzystują specyficzne folie do ściółkowania oraz taśmy ułatwiające kiełkowanie i ukorzenianie roślin [Bolkowska 2008]. Poniżej wymieniono główne segmenty rynku, w których można spotkać tworzywa biodegradowalne:

- opakowania,
- żywność i gastronomia,
- rolnictwo/ogrodnictwo,
- elektronika,
- branża motoryzacyjna,
- AGD, gospodarstwo domowe,
- budownictwo i architektura,
- tekstylia/odzież (jednorazowa odzież medyczna i bielizna szpitalna),
- medycyna/stomatologia (resorbowalne nici chirurgiczne, stenty, opatrunki, implanty)
- farmacja (nośniki leków o kontrolowanym uwalnianiu),
- kosmetyka, chemia gospodarcza i inne.

Efektywne i zrównoważone wykorzystywanie zasobów naturalnych jest elementem propagowanej przez Komisję Europejską strategii zrównoważonego rozwoju, której celem jest bardziej ekologiczna gospodarka oraz ochrona środowiska naturalnego. Branża tworzyw sztucznych jest odbiorcą ok. 5% ropy naftowej wydobywanej na świecie. Sektor ten nieustannie poszukuje nowych sposobów zmniejszenia zużycia paliw i wykorzystywania alternatywnych surowców.

Z technicznego punktu widzenia biopolimery mogą potencjalnie zastąpić nawet 90% tworzyw sztucznych produkowanych na bazie ropy naftowej. W chwili obecnej największe wyzwanie dla producentów biopolimerów upatruje się w spełnieniu postulatów ekologicznych (związanych ze zmniejszeniem emisji dwutlenku węgla do atmosfery) oraz ekonomicznej opłacalności produkcji [www.plasticseurope.org/documents/document/2011114105347-fakty2011_final.pdf].

Ceny klasycznych polimerów petrochemicznych wynoszą 2 – 4 zł/kg (PE, PP, PET), natomiast średnie ceny tworzyw biodegradowalnych wynoszą od ok. 10 zł/kg (PLA) do 50 zł/kg (PHB). Rozwój branży biopolimerów jest obiecujący i z pewnością w ciągu najbliższych kilku lat spowoduje obniżenie cen do poziomów akceptowalnych rynkowo.

1.6. Znakowanie biodegradowalnych materiałów opakowaniowych

Rozumienie przez konsumenta komunikatów zawartych na opakowaniach biodegradowalnych jest kluczowe z punktu widzenia prawidłowego postępowania z odpadem opakowaniowym oraz promowania na rynku rozwiązań korzystnych dla środowiska. Wszystkie procesy związane z gospodarką odpadami dostępne dla konwencjonalnych tworzyw sztucznych mogą być stosowane do biotworzyw a biodegradacja jest dodatkową funkcjonalnością. Należy jednak mieć na uwadze fakt, że będące w obiegu tworzywa biodegradowalne dopiero poddane właściwej segregacji i biologicznemu przetwarzaniu mogą spełnić stawianą im rolę. Materiały biodegradowalne stanowią cenny surowiec zgodny z założeniami zrównoważonego rozwoju i dbałości o środowisko naturalne. Prawidłowe znakowanie pozwala na identyfikację oraz właściwe postępowanie z takim tworzywem. Coraz popularniejsze wprowadzanie na rynek tworzyw ulegających biodegradacji doskonale wpisuje się w wytyczne Ustawy z 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz.U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628) i może stanowić substytut dla szybko rotujących opakowań zalegających na wysypiskach śmieci. Należy podkreślić, że składowanie na składowisku odpadów nie jest traktowane, jako recykling organiczny [Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. o odpadach (Dz.U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628)]. Z punktu widzenia środowiskowego preferowane są więc materiały wielokrotnego użytku, przydatne do recyklingu, bazujące na surowcach odnawialnych lub/i biodegradowalne [Lewandowska, Kurczewski 2010].

Biodegradowalne materiały opakowaniowe posiadające certyfikat dopuszczenia do kompostowania mogą być z powodzeniem traktowane tak samo jak biologiczne odpady kuchenne, skoszona trawa czy też inne odpady zielone. Postępowanie z odpadami przez konsumentów oraz firmy zajmujące się selektywną zbiórką odpadów wymaga jednak ustawicznej edukacji i uwrażliwienia na problemy ekologii w skali lokalnej i globalnej [Żakowska 2008].

Ocena stopnia biodegradacji może być dokonana wieloma sposobami w środowisku wodnym lub stałym, tlenowym lub beztlenowym. W literaturze przedmiotu spotkać można wiele informacji dotyczących technologii utylizowania odpadów przez kompostowanie, jak również naukowe dowody prowadzenia procesu biodegradacji w różnych środowiskach, takich jak:

- podłoża stałe:
 - kompost [Korner, Redemann, Stegmann 2005, Kaleta, Auras, Singha 2007, Unmar, Mohee 2008],
 - gleba [Rudnik, Briassoulis 2011],
- środowisko płynne:
 - woda morska [Sekiguchi i in. 2011],
 - osad czynny [Margesin, Cimadam, Schinner 2006].

Certyfikacja produktów ulegających biodegradacji wymaga przeprowadzenia kompleksowych testów kompostowania zgodnie z uznanymi metodami badań (PN-EN 13432:2002, PN-EN 14995:2009) przez upoważnione laboratoria badawcze. Jeżeli materiał składa się z surowców ulegających biodegradacji, które uzyskały odpowiednie certyfikaty, badanie nie jest wymagane a produkt jest certyfikowany przez ekspertów na podstawie złożonych dokumentów charakteryzujących dany produkt. Wyklucza to konieczność czasochłonnych badań wszystkich surowców. Produkty, które otrzymują certyfikat mogą być opatrzone w logo kompostowalności (tabela 1.6.1, Lp. 3 – logo sadzonki).

Certyfikowanie zgodne z powyższymi normami obejmuje:

- test chemiczny: ujawnienie wszystkich składników, określenie zawartości metali ciężkich,
- badanie biodegradacji w kontrolowanych warunkach kompostowania, poprzez pomiar zużycia O₂ i/lub ilość wydzielanego CO₂ a za pozytywny wynik badania określa się rozpad co najmniej 90% materiału, który jest przekształcony w CO₂, w czasie 6 miesięcy,
- badanie dezintegracji: po 3 miesiącach kompostowania, wynik analizy sitowej (φ 2 mm) powinien wynosić nie więcej niż 10% pozostałości w stosunku do masy wyjściowej tworzywa,
- test ekotoksyczności: określenie wpływu powstałego z rozpadu tworzywa na jakość uzyskanego kompostu, poprzez obserwację wzrostu wyselekcjonowanych roślin.





Testy ekotoksyczności z reguły prowadzone są z użyciem preferowanych gatunków: dżdżownic (*Eiseniafetida*) [PN-ISO 11268-1:1997], fauny wodnej (*Daphniamagna*) [PN-EN ISO 6341:2002], alg zielonych [PN-EN ISO 8692:2008], mikroorganizmów luminescencyjnych (*Vibriofisheri*) [PN-EN ISO 11348-3:2008] oraz roślin [PN-ISO 11269-1:1998].

Wraz z pojawianiem się nowych materiałów opakowaniowych pojawiła się konieczność znakowania, jako element skutecznej komunikacji rynkowej. Poza znakami podatności do kompostowania pojawiły się także nowe znaki dla materiałów wyprodukowanych przy udziale surowców odnawialnych [Żakowska 2013]. Od września 2009 roku produkty, które są w całości lub częściowo wykonane z surowców pochodzenia naturalnego mogą być certyfikowane w systemie „OK *biobased*” AIB-Vinçotte (tabela 1.6.1., lp. 8). Podstawowymi kryteriami wymaganymi podczas certyfikacji są:

- a. całkowita zawartość węgla organicznego w produkcie co najmniej 30%
- b. zawartość węgla z surowców odnawialnych (biopolimerów) co najmniej 20%

Podobny system certyfikacji wyrobów wprowadziła niemiecka jednostka DIN-CERTCO (tabela 1.6.1., lp. 7). W tabeli (tabela 1.6.1.) przedstawiono wybrane znaki ekologiczne stosowane w Europie.

Tabela 1.6.1. Znaki ekologiczne dla materiałów biodegradowalnych

Lp.	Nazwa	Narodowe logo	Dopuszczenie
1	2	3	4
1.	Biodegradowalny w glebie „OK <i>biodegradable soil</i> ”		- produkt jest w pełni biodegradowalny w glebie - stosuje w Belgii AIB-Vinçotte (Belgia)
2.	Biodegradowalny w wodzie „OK <i>biodegradable water</i> ”		- produkt jest w pełni biodegradowalny w naturalnym środowisku słodkiej wody (rzeki i jeziora) - produkt nie musi ulegać biodegradacji w wodzie morskiej - stosuje w Belgii AIB-Vinçotte (Belgia)
3.	Kompostowalny		- polska wersja europejskiego znaku dopuszczenia materiału do kompostowania - „seedling” tzw. sadzonka - w Polsce znak przyznawany jest przez <i>Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań</i>
4.	Kompostowalny „OK <i>Compost</i> ”		- znak ten oznacza, że opakowanie ulegnie biodegradacji zarówno w miejskiej kompostowni jak i w przydomowym ogródku - certyfikat przyznaje AIB-Vinçotte (Belgia)

1	2	3	4
5.	Kompostowalny „OK biodegradable”		- produkt jest w pełni biodegradowalny i podczas kompostowania, nie uwalnia żadnych szkodliwych substancji, tzn. może być kompostowany z odpadkami organicznymi - stosuje w Belgii AIB-Vinçotte (Belgia)
6.	Kompostowalny „Kompostierbar”		- produkt jest w pełni biodegradowalny i podczas kompostowania, nie uwalnia żadnych szkodliwych substancji (tzn. może być kompostowany ze zwykłymi odpadkami organicznymi) - certyfikaty wydaje DIN-CERTCO (Niemcy)
7.	Materiał oparty na surowcach pochodzenia organicznego „Biobasiert”	<p>Biobased 20 - 50 %</p>  <p>Biobased 50 - 85 %</p>  <p>Biobased > 85 %</p> 	- produkt zawierający surowce pochodzenia organicznego - podstawowe wymagania dotyczą zawartości węgla organicznego oznaczanego metodą izotopu węgla ¹⁴ C oraz udziału frakcji organicznej w produkcie - certyfikaty wydaje DIN-CERTCO (Niemcy) od 2010 roku
8.	Materiał oparty na surowcach pochodzenia organicznego „OK biobased”	 20-40%  40-60%  60-80%  powyżej 80%	- podstawowe wymagania dotyczą zawartości węgla organicznego oznaczanego metodą izotopu węgla ¹⁴ C co najmniej 30% oraz zawartość węgla pochodzącego ze źródeł odnawialnych wynosi co najmniej 20% - certyfikaty wydaje AIB-Vinçotte (Belgia) od 2009 roku

Źródło: opracowanie własne na podstawie danych z:

AIB-Vinçotte (Belgia): <http://www.okcompost.be/en/recognising-ok-environment-logos/ok-biobased/>,

COBRO (Polska): http://www.cobro.org.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=154%3Acertyfikacja-wyrobow-przydatnych-do-kompostowania&catid=34&Itemid=135&lang=pl

DIN-CERTCO (Niemcy): http://www.dincertco.de/en/biobased_and_compostable_products.html

2. Wpływ promieniowania jonizującego na materiały opakowaniowe

2.1. Wprowadzenie

Funkcjonujące na współczesnym rynku opakowania muszą sprostać wielu wymaganiom, wśród których do najważniejszych zaliczyć można:

- zapewnienie właściwej ochrony produktu,
- podatność do druku,
- brak lub minimalny stopień wpływu na środowisko naturalne,
- możliwość wielokrotnego użycia oraz podatność do recyklingu,
- możliwość stosowania w nowoczesnych technologiach pakowania i utrwalania.

Obecnie najpopularniejszymi materiałami opakowaniowymi są tworzywa: naturalne lub syntetyczne. Często są wykorzystywane do pakowania produktów medycznych oraz spożywczych poddawanych obróbce radiacyjnej, dlatego wiedza dotycząca wpływu promieniowania jonizującego na te materiały jest bardzo istotna. Promieniowanie jonizujące jest alternatywnym rozwiązaniem wobec konwencjonalnych metod utrwalania żywności oraz sterylizacji opakowań, zapewniając długi czas przechowywania oraz wysoki stopień higienizacji produktów. Od wielu lat prowadzone są badania wpływu promieniowania jonizującego na tworzywa sztuczne, a obecnie również na materiały biodegradowalne a badania komercyjnych (rynkowych) biodegradowalnych materiałów opakowaniowych stanowią uzupełnienie luki informacyjnej w tym zakresie. Interakcje zachodzące pod wpływem omawianego promieniowania nie muszą być tożsame z wzorcowymi odpowiednikami tworzonymi w laboratorium na potrzeby eksperymentu. Analizując potencjał materiałów opakowaniowych w technologiach radiacyjnych, należy określić przede wszystkim mechanizm oddziaływania opakowanie – produkt, neutralność sensoryczną opakowania względem produktu, barierowość wobec mikroorganizmów, określić warunki, w jakich opakowanie będzie się znajdować się w czasie napromieniowywania, jak również w czasie składowania po napromienieniu. Podstawowym wyróżnikiem jest maksymalna odporność na działanie promieniowania i jego stabilność w czasie [Kubera 1998].

W Polsce, do procesów tzw. zimnego wyjaławiania sprzętu medycznego, kosmetyków i farmaceutyków najczęściej stosuje się akceleratory elektronów. Napromienianie żywności i składników żywności może być przeprowadzane wyłącznie za pomocą następujących źródeł:

- promieni gamma pochodzących z nuklidów promieniotwórczych ^{60}Co lub ^{137}Cs ,
- promieni rentgenowskich wytwarzanych przez urządzenia obsługiwane na poziomie energii nominalnej (maksymalnej energii kwantowej) wynoszącej 5 MeV lub poniżej tego poziomu,
- elektronów wytwarzanych przez urządzenia obsługiwane na poziomie energii nominalnej (maksymalnej energii kwantowej) wynoszącej 10 MeV lub poniżej tego poziomu.

Ciężkie cząstki α (^4_2He) i protony nie mogą być stosowane w przemyśle ze względu na mały zasięg. Strumienie neutronów powodują wzbudzoną (wtórną) promieniotwórczość. Promienie X mają wprawdzie znaczną zdolność penetracji, ale nie mogą być kierowane bezpośrednio na produkt, ich energia ulega rozproszeniu i tym samym efektywność letalna jest mała. Zastosowanie w praktyce znalazły głównie strumienie elektronów (β^- , $^0_{-1}\text{n}$) oraz promienie γ ($^0_0\gamma$), mające znaczną zdolność penetracji materii i inaktywacji drobnoustrojów.

Energia promieni β^- i γ , wybijając elektrony z ich zewnętrznych powłok oraz tworząc pary jonów, doprowadza do jonizacji środowiska. Udowodniono, że nie występuje wtórna indukcja promieniotwórcza przy traktowaniu materiału opakowaniowego promieniowaniem γ ^{60}Co do 5 MeV oraz do 10 MeV z akceleratora liniowego. Źródłem promieniowania γ są promieniotwórcze izotopy kobaltu (^{60}Co) i cezu (^{137}Cs). W technologii sterylizacji radiacyjnej zwykle używany jest ^{60}Co . Izotop, którego czas połowicznego rozpadu wynosi 5,26 lat, podlega samorzutnej przemianie β^- . Wiązka promieniowania γ , przechodząc przez ośrodek, doznaje osłabienia na skutek oddziaływania z atomami ośrodka. Osłabienie natężenia wiązki jest proporcjonalne do natężenia wiązki na wejściu oraz grubości warstwy materiału. Emitowane przez ^{60}Co promieniowanie gamma ze względu na wysoką przenikliwość i długość fali może być stosowane do napromieniania produktów o dużej grubości, na przykład w skrzynkach ze świeżą lub mrożoną żywnością [Sobkowski, Jelińska-Każmierczuk 2006, Sobkowski 2009].

2.2. Oddziaływanie promieniowania jonizującego na polimery

Przebieg procesu radiolizy można podzielić na trzy podstawowe etapy: pierwszy – fizyczny (10^{-13} s), kiedy energia promieniowania powoduje powstawanie jonów i cząstek wzbudzonych, drugi – fizyko-chemiczny (10^{-10} s), podczas którego dochodzi do powstawania wtórnych produktów radiolizy, czyli wolnych rodników, oraz ostatni, trzeci etap – chemiczny (10^{-3} s), którego rezultatem są reakcje chemiczne wywołane przez wolne rodniki [Kubera 1998 za Charlesby 1968, Żenkiwicz, Czupryńska 2003].

Mechanizmy oddziaływania promieniowania jonizującego na substancje małe i wielkocząsteczkowe są podobne i prowadzą do analogicznych procesów radiolitycznych. Podstawową różnicą jest jednak skład napromienianego materiału, warunkujący efekt.

Promieniowanie jonizujące prowadzi do inicjacji szeregu przemian chemicznych oraz fizycznych przebiegających z różną intensywnością w zależności od pochłoniętej dawki promieniowania oraz warunków otoczenia. Procesy te przebiegają często równolegle, choć przeważnie niezależnie od siebie. Podstawowymi reakcjami są między innymi: sieciowanie łańcucha, degradacja cząsteczek, spadek liczby wiązań nasyconych oraz zmiany w fazie krystalicznej polimeru.

W wyniku działania promieniowania jonizującego może dochodzić do powstawania produktów pośrednich, wolnych rodników, jonów czy stanów wzbudzonych, co może prowadzić do szeregu reakcji, np. rozerwania wiązań chemicznych i pojawienia się fragmentów polimeru z niesparowanym elektronem na końcu łańcucha [Chmielewski, Haji-Saeid, Ahmed 2005, Haji-Saeid, Sampa, Chmielewski 2007]. Powstające wskutek rozszczepienia wolne rodniki zmieniają potencjał chemiczny oraz właściwości fizyko-mechaniczne materiału. W konsekwencji oddziaływania promieniowania jonizującego polimery ulegają wspomnianym już procesom degradacji lub sieciowania. Zmiany właściwości fizyko-mechanicznych polimeru są wypadkową zmian wywołanych przez oba te procesy.

Zjawisko sieciowania radiacyjnego polega na tworzeniu wiązań poprzecznych między atomami węgla sąsiednich łańcuchów. Jest ono spowodowane usuwaniem atomów wodoru z jednego z łańcuchów i tworzeniem w ten sposób rodników mogących wiązać sąsiedni łańcuch. Sieciowanie przeważnie wpływa na polepszenie wyróżników jakościowych polimerów, szczególnie fizycznych (odporność na działanie temperatury, termokurczliwość), których nie można wywołać metodami polimeryzacji chemicznej (zjawisko pamięci kształtu),

dlatego też jest najczęstszym celem przemysłowego ulepszania radiacyjnego materiałów polimerowych. Procesy sieciowania mogą wpływać na wzrost wytrzymałości mechanicznej i twardości, ale towarzyszą im niekorzystne zmiany takie jak wzrost niejednorodności struktury, brak rozpuszczalności czy trudności z uzyskaniem polimeru w stanie stopionym, co powoduje duże trudności podczas recyklingu [Sobkowski 2009].

Degradacja radiacyjna polimerów zachodzi najczęściej w przypadku napromieniania w środowisku tlenowym, pod wpływem promieniowania jonizującego o energiach, które mogą przekraczać energię wiązań o kilka rzędów wielkości. Tworzące się wówczas grupy karboksylowe i hydroksylowe są miejscami, w których dochodzi do rozerwania łańcucha, zmniejszenia masy molowej polimeru i utworzenia makrocząsteczek o mniejszej długości. Dochodzi do tworzenia się struktur rozgałęzionych, zwiększenia liczby wiązań podwójnych, zmiany liczby i położenia wiązań, zwiększenia liczby grup $-CO$ oraz $-OH$, procesu cyklizacji [Sobkowski 2009].

Proces sieciowania i (lub) degradacji radiacyjnej może wywoływać wydzielanie gazów, jak na przykład H_2 , HCl , CH_4 , CO_2 , NH_3 . Stabilność tworzyw poddanych promieniowaniu jonizującemu zależy w dużej mierze od znajdujących się w polimerze substancji dodatkowych, które mogą zmieniać właściwości polimeru. Wrażliwość polimeru na degradację radiacyjną można ocenić na podstawie tzw. wydajności radiacyjnej, czyli liczby cząstek wydzielonych w wyniku pochłonięcia 100 eV energii.

Kierunek i siła zmian w polimerze są determinowane budową cząsteczki. Występowanie pierścieni aromatycznych (np. polistyren) lub wiązań nienasyconych (np. polibutadien) ma wpływ na działanie ochronne łańcucha. Polega ono na rezonansowym rozproszeniu energii w pierwszym przypadku oraz wychwytywaniu powstających pod wpływem promieniowania wolnych rodników – w drugim. Zmianie mogą ulegać także właściwości powierzchniowe polimeru – folie tracą elastyczność i stają się kruche. W przypadku bardzo dużej wydajności reakcji pęknięcia łańcuchów tworzywo polimerowe staje się miękkie, ponieważ małowcząsteczkowe, nielotne produkty degradacji działają jak plastyfikatory. Podczas napromieniania polimerów semikrystalicznych obserwuje się też zmianę stopnia krystaliczności – jego wzrost lub zmniejszenie. Rysy lub siatki drobnych spękań i pęcherzy tworzą się na powierzchni podczas wydzielania lotnych produktów degradacji. Mikroszczeliny powierzchniowe są też przyczyną osłabienia odporności chemicznej tworzywa polimerowego, co ułatwia penetrację chemikaliów, a także dyfuzję tlenu atmosferycznego w głąb masy próbki.

Charakter oddziaływania promieniowania elektronowego zależy od rodzaju materiału polimerowego. W polimerach zawierających atomy wodoru przy każdym atomie węgla, dominującym procesem jest sieciowanie, natomiast polimery zawierające czwartorzędowe atomy węgla, a także mające budowę $-CX_2-CX_2-CX_2-$, gdzie X jest fluorowcem, ulegają degradacji. Wrażliwość grup chemicznych na promieniowanie, jest pojęciem względnym, ponieważ zależy od obecności grup chemicznych znajdujących się w otoczeniu cząsteczki, jak i budowy samej cząsteczki. Jeżeli obecność innego składnika lub dodatku obniża wrażliwość na promieniowanie głównego składnika układu, mamy wówczas do czynienia z *działaniem ochronnym przed promieniowaniem*¹ zwanym również *efektem ochronnym*. Wiele związków aromatycznych wykazuje działanie ochronne w procesach radiolizy polimerów. Efekt ten tłumaczony jest rozpraszaniem pochłoniętej energii w procesach promienistych i bezpromienistych² [Zagórski 2002, Atkins 2003]. Wyróżnia się wewnętrzny i zewnętrzny efekt ochronny. *Wewnętrzny efekt ochronny* ma miejsce wówczas, gdy grupy chemiczne o zdolności rozpraszania energii promieniowania stanowią element łańcucha polimeru. Przykładem są związki aromatyczne np. grupa fenylowa. Wprowadzenie pierścieni nasyconych nie powoduje efektu ochronnego, ponieważ cykliczny układ atomów węgla nie ma zdolności rezonansowego rozpraszania energii. *Zewnętrzny efekt ochronny* polega na przejmowaniu energii promieniowania przez cząsteczki związków chemicznych, wprowadzonych do polimeru jako protektor (np. anilina lub benzochinon). Efekt ochronny może mieć charakter fizyczny (energia promieniowania jest absorbowana przez związek ochronny przed spowodowaniem zmian w samym polimerze) lub chemiczny (dezaktywacja chemicznie czynnych produktów).

Zjawisko rezonansu w związkach takich jak pochodne aromatyczne, powoduje znaczny wzrost odporności na działanie promieniowania. Stosowanie dodatków niewchodzących w skład samego łańcucha polimeru, może wywołać zmiany

¹ Odwrotność działania ochronnego można nazwać sensybilizacją (uczulaniem). Proces polega na zwiększeniu reaktywności składnika wskutek obecności innych grup lub dodatków. Należy ograniczyć wyrażenie „ochrona” i „sensybilizacja” do efektów obserwowanych w składniku głównym, gdy efekty te odbiegają od rozdziału pierwotnego pochłoniętej energii.

² Przejścia promieniste zachodzą między izoenergetycznymi (zdegenerowanymi) poziomami oscylacyjno-rotacyjnymi różnych stanów elektronowych. Ponieważ całkowita energia układu nie ulega zmianie, nie zachodzi emisja fotonu. Do przejść bezpromienistych zaliczamy konwersję wewnętrzną - przejście między stanami o tej samej multipletowości oraz przejścia interkombinacyjne - przejście między stanami o różnej multipletowości. Przejście bezpromieniste – przejście pomiędzy dwoma stanami układu bez emisji lub absorpcji fotonu. Do procesów promienistych (emisyjnych) zaliczamy m.in: fluorescencję - przejście między poziomami o tej samej multipletowości, cząsteczka wzbudzona przechodzi z poziomu wyższego na niższy z emisją fotonu oraz fosforescencję - przejście promieniste między stanami o różnej krotności.

we „wrażliwości” polimeru. W przypadku, gdy dodatki takie zmniejszają wpływ promieniowania na sam polimer, określa się je, jako *protektory*. Dodawane ilości mogą być bardzo niewielkie, rzędu kilku procent. Energia pochłonięta bezpośrednio przez dodatki jest stosunkowo nieznaczna, obecność ich może zmodyfikować wrażliwość polimeru na działanie promieniowania w znacznie większym stopniu niż to odpowiada zawartości obecnych dodatków.

Mechanizm działania ochronnego przed promieniowaniem może być różnorodny. Wyodrębniono trzy grupy, które najogólniej przedstawiają przebieg procesu działania ochronnego:

- usunięcie pochłoniętej energii zanim zajdą przemiany chemiczne,
- dezaktywację chemicznie czynnych ugrupowań utworzonych pod działaniem promieniowania,
- ochronę cząsteczki polimeru przed działaniem centrów aktywnych utworzonych gdzie indziej.

W przypadkach, gdy cząsteczka dodatku ochronnego ulega sama modyfikacji, obecny polimer otaczający ją w znacznym nadmiarze można traktować jako substancję zwiększającą wrażliwość tej dodatkowej cząsteczki na działanie promieniowania.

Rozpatrując powyższe zjawiska z innego punktu widzenia, można rozróżnić:

- działanie ochronne, przy którym nie zachodzi trwała przemiana chemiczna,
- działanie ochronne, przy którym tylko dodatek ulega przemianie,
- działanie ochronne, przy którym sam polimer ulega zmianom.

Właściwości ochronne posiada szereg związków, także stosowanych jako związki pomocnicze i uszlachetniające w przetwórstwie tworzyw sztucznych, zawierające pierścień benzenowy [Głuszewski 2007 za Kadir 1989]. Wśród plastyfikatorów rolę protektorową stanowią mogą ftalany, np. ftalan dibutylowy i ftalan di(2-etyloheksylowy) oraz fosforany akrylowe. Związki aromatyczne spotykane są także w związkach termostabilizujących oraz w pigmentach.

Stwierdzono, że efekt ochronny z niewielką trwałą przemianą może zachodzić nie tylko w przypadku wielu związków aromatycznych napromienianych w fazie ciekłej, ale również w polimerach w stanie szklistym. Polimery aromatyczne, zwłaszcza polistyren i poliwęglan są dość odporne na działanie promieniowania elektronowego. W przypadku PS jest to spowodowane obecnością grupy fenylowej mającej zdolność pochłaniania a następnie rozpraszania energii promieniowania elektronowego.

2.3. Wpływ promieniowania jonizującego na biodegradowalne materiały opakowaniowe

Obecnie najpopularniejszymi materiałami opakowaniowymi są tworzywa polimerowe zarówno pochodzenia petrochemicznego, jak i naturalnego, dlatego wiedza na temat wpływu promieniowania jonizującego na te materiały jest bardzo istotna, także z punktu widzenia projektanta opakowań [Melski i in. 2007]. Jednym z najbardziej obiecujących tworzyw biodegradowalnych na rynku opakowaniowym jest poli(kwas mlekowy) (PLA). Charakteryzuje się dobrymi właściwościami optycznymi i fizycznymi, szczególnie pożądanymi w branży opakowaniowej. Bezpośrednie działanie promieniowania γ lub elektronowego na PLA skutkuje redukcją masy cząsteczkowej, co jest bezpośrednim odzwierciedleniem zmian fizycznych. Zastosowanie promieniowania jonizującego wraz z dodatkami sieciującymi umożliwia wytwarzanie termokurczliwej odmiany [Nagasawa i in. 2005]. W przypadku PLA, na skutek oddziaływania promieniowania jonizującego może dochodzić do pogorszenia jego właściwości barierowych oraz wzrostu chłonności wody, co jest szczególnie istotne z punktu widzenia wytrzymałości, sztywności, kruchości, przejrzystości czy podatności na zgrzewanie [Melski i in. 2007]. Ogólnie można przyjąć, że dominującym efektem jaki wywołuje promieniowanie w PLA jest degradacja [Milicevic i in. 2007].

Ostatnio coraz większą uwagę poświęca się naturalnemu polimerowi – celulozie. Jej właściwości mechaniczne oraz podatność na rozkład zależą od stopnia obróbki, liczby obsadzonych grup -OH oraz od rodzaju podstawnika. Stosowanie promieniowania jonizującego w przypadku celulozy i pochodnych ma szczególne znaczenie, ponieważ promieniowanie może zostać wykorzystane jako modyfikator w procesie produkcji celulozy. W wyniku oddziaływania wiązki elektronów na masę celulozową następuje rozluźnienie wiązań między cząsteczkami D-anhydroglukopiranozy, zniszczenie lokalnej sieci krystalicznej, co ułatwia dostęp reagentów do wewnętrznej struktury celulozy. Dzięki obserwacji zmian zachodzących w celulozie metodami EPR, GPC oraz IR stwierdzono, że promieniowanie jonizujące wywołuje degradację celulozy objawiającą się spadkiem lepkości, spadkiem stopnia polimeryzacji oraz obniżeniem zawartości α -celulozy [Iller, Stupińska, Starostka 2007].

PHB do 10 kGy może ulegać sieciowaniu, jednak wyższe dawki do 40 kGy wywołują postępujący proces degradacji objawiający się m.in. spadkiem właściwości mechanicznych [Parra, Rodrigues, Lugao 2005].

Konsekwencją przemian radiolitycznych mogą być nie tylko zmiany fizyko-mechaniczne, ale także migracja produktów radiolizy tworzywa do opakowanej żywności. Badania migracji globalnej wykazują, że w przypadku materiałów biodegradowalnych istnieje szczególnie wysokie ryzyko przekroczenia dopuszczalnego limitu po kilku dniach przechowywania folii już przy stosowaniu niewielkich dawek promieniowania. Dla uproszczenia można przyjąć prostą zależność, że poziom migracji, zwykle jest wprost proporcjonalny do wielkości dawki promieniowania jonizującego [Melski i in. 2007].

Promieniowanie jonizujące powoduje zmniejszenie masy cząsteczkowej chitozanu przez otwarcie wiązania 1-4 glikozydowego. Chitozan sterylizowany jest najczęściej dawką 25 kGy, w pracy [Chmielewski 2010] opisano potencjał aplikacyjny tego biopolimeru oraz wyniki badań oddziaływania promieniowania jonizującego, na podstawie których stwierdzono, że dawki do 100 kGy nie wpływają znacząco na jego właściwości fizyko-chemiczne [Chmielewski 2010 za Silva 2004].

W porównaniu do konwencjonalnych metod wytwarzania niskomolekularnych polisacharydów, jak metody hydrolityczne czy enzymatyczne, promieniowanie jonizujące daje oczekiwany wynik podczas jednoetapowego procesu. Zmniejszenie masy cząsteczkowej chitozanu prowadzi do otrzymywania bioaktywnych pochodnych o właściwościach bakteriostatycznych, grzybobójczych, stymulujących wzrost roślin.

Powszechnie stosowane materiały opakowaniowe nie zawsze odpowiadają wymaganiom właściwej ochrony produktu. Szczególnie materiały wytwarzane z produktów naturalnych nie spełniają oczekiwań producentów z punktu widzenia barierowości. Opracowane folie z udziałem białek są wprawdzie łatwe w produkcji, jednakże nie mają odpowiednich właściwości, zarówno mechanicznych, jak i barierowych. Enzymatyczne metody sieciowania białek pomimo wysokiej efektywności technicznej charakteryzują się jeszcze wysokimi kosztami produkcji. Zastosowanie promieniowania jonizującego umożliwia uzyskanie folii o odpowiednich parametrach, wykonanych z sodowego czy wapniowego kazeinatu i białek sodowych. W produkcji tego typu materiałów stosowane są dawki około 35 kGy, pozwalające na uzyskanie odpowiedniego usieciowania, chociaż wyższe dawki wywołują wyższy poziom usieciowania.

2.4. Ekonomia procesu obróbki radiacyjnej

Stały postęp w technologiach akceleratorowych nie wywołuje znaczącego spadku cen i zabiegi radiacyjne są nadal bardzo kosztowne [Głuszewski i in. 2013]. Na świecie pracuje ponad 200 instalacji źródeł gamma w 55 krajach o łącznej aktywności rzędu 220 MCi, w tym blisko 50 akceleratorów elektronów jest stosowanych dla potrzeb sterylizacji radiacyjnej [Głuszewski, Zimek 2013]. W Polsce dostępna jest zaledwie jedna stacja obróbki radiacyjnej do celów eksperymentalnych, która wprawdzie prowadzi komercyjną działalność na rzecz podmiotów zewnętrznych, jednakże nie pracuje z pełną wydajnością. Koszt napromieniania (wg udostępnionego cennika stacji) w zależności od wielkości partii, gęstości próby oraz żądanej dawki promieniowania wynosić może od kilkunastu groszy do kilku złotych za opakowanie jednostkowe.

Przeznaczenie produktu do obróbki radiacyjnej wymaga [Zagórski 1991]:

- a) oceny merytorycznej zalet obróbki radiacyjnej w porównaniu z metodami alternatywnymi,
- b) określenia minimalnych dawek zapewniających żądany efekt,
- c) oceny dostępnych źródeł promieniowania oraz porównania kosztów ich stosowania.

Pełne oszacowanie kosztów obróbki radiacyjnej oraz porównanie ich z kosztami konwencjonalnych technologii utrwalania żywności nie jest możliwe, natomiast można stwierdzić, że korzyści wynikające ze stosowania tej metody wydają się być konkurencyjne.

Na ostateczny koszt napromieniowania jednostki produktu wpływają takie czynniki jak [Zimek 1997, Makuuchi, Cheng 2012]:

A. Koszty inwestycyjne

- a. Budowa oraz utrzymanie budynku
- b. Zakup, transport i uruchomienie akceleratora
- c. Urządzenia pomocnicze (systemy chłodzenia, klimatyzacja, transportery)
- d. Ubezpieczenie

B. Koszty eksploatacyjne

- a. Praca zespołu obsługującego
- b. Części zamienne, bieżąca eksploatacja
- c. Energia elektryczna
- d. Obsługa kapitału
- e. Amortyzacja

C. Koszty prowadzenia procesu

- a. Właściwości produktu (dobór dawki - zależny od produktu i efektu, jaki należy osiągnąć)
- b. Właściwości urządzeń do napromieniowania (jednorodność dawki, wydajność źródła)

Całkowity koszt obróbki radiacyjnej wymaga określenia szeregu kosztów stałych i zmiennych inwestycji. Wielozadaniowość obiektu, koszty transportu, dodatkowe koszty związane z towarzyszącą obróbką cieplną/chłodniczą żywności także wpływają na ostateczny koszt stosowania technologii radiacyjnej. W pracy [Migdał 1999] podjęto próbę oszacowania kosztów procesu obróbki radiacyjnej przypraw. Po przeanalizowaniu szeregu kosztów oraz pełnej charakterystyki procesu, określono całkowity koszt obróbki na 10% wartości rynkowej produktu. W publikacji [Marulli 1998] przedstawiono przykładowe analizy kosztów w zależności od wydajności pracy stacji. Przy instalacjach pracujących z maksymalną wydajnością, tj. 24 h/7 dni możliwe jest osiągnięcie jednostkowego kosztu napromieniowania opakowania rzędu kilku centów/kg. Technologie radiacyjne mogą zatem być cenowo konkurencyjne w porównaniu z innymi metodami przemysłowymi [Zimek 1997, Marulli 1998].

II. CZĘŚĆ BADAWCZA

Cel i zakres badań

W części doświadczalnej pracy przedstawiono wyniki badań i podsumowanie prac eksperymentalnych, prowadzonych w kierunku określenia możliwości zastosowania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych w technologii radiacyjnej pasteryzacji/sterylizacji produktów spożywczych i przemysłowych. Przeprowadzone badania eksperymentalne stanowiły podstawę do weryfikacji postawionych hipotez, jednakże ze szczególną uwagą potraktowano oznaczenia kluczowe z punktu widzenia wymagań wobec materiałów opakowaniowych branży spożywczej. Szeroki dobór metod badawczych oraz wykonanie około 2 000 jednostkowych oznaczeń pozwoliło na przeprowadzenie wielowymiarowej analizy wpływu promieniowania na tak niespecyficzne materiały.

Próbki do badań zostały napromieniowane czterema dawkami: 5, 10, 20, 40 kGy, w dwóch wariantach atmosfery: powietrza i próżni. Zastosowanie różnych warunków kryptoklimatu w komorze podczas napromieniowania miało na celu określenie, czy i w jaki sposób obecność gazów, w szczególności tlenu atmosferycznego, wpływa na procesy zachodzące podczas napromieniowania.

1. Materiał badawczy

Przedmiotem badań były wybrane tworzywa biodegradowalne i/lub kompostowalne o udokumentowanym potencjale rynkowym, dostępne na rynku europejskim oraz w USA. Wykorzystano materiały w postaci folii giętkich (poza PHB który dostępny jest tylko w formie granulatu), w większości dedykowane do kontaktu z żywnością (poza PVAL, który wg zaleceń producenta przeznaczony jest do pakowania środków chemii gospodarczej, np. jednorpcjowe kapsułki do płynów do prania). Rodzaje testowanych materiałów zestawiono w tabeli 1.1.

Tabela. 1.1. Zestawienie testowanych folii wraz ze skrótami stosowanymi w pracy

materiał/ producent	skrót	składniki deklarowane przez producenta	grubość [mm]	charakterystyka
A	B	C	D	E
EcoFilm™ / Cortec, USA	AAC	- alifatyczno- aromatyczne kopoliestry	0,040	- postać handlowa: folia giętka - kolor: mleczny - przeznaczenie: pakowanie żywności, mrożenie - biodegradowalny, kompostowalny
NatureFlex™ / Innovia Films, Wielka Brytania	CEL	- polimer na bazie celulozy	0,021	- postać handlowa: folia giętka - kolor: bezbarwny, transparentny, z połyskiem - przeznaczenie: pakowanie żywności - biodegradowalny, kompostowalny
Nativia™ / Taghleef Industries, Niemcy	PLA	- poli(kwas mlekowy)	0,051	- postać handlowa: folia giętka - kolor: bezbarwny, transparentny, z połyskiem - przeznaczenie: pakowanie żywności - biodegradowalny, kompostowalny
Solublön® / Harke, Niemcy	PVAL	- poli(alkohol winylowy)	0,043	- postać handlowa: folia giętka - kolor: mleczny, przezroczysty - przeznaczenie: chemia gospodarcza - biodegradowalny, rozpuszczalny w zimnej wodzie
Sarah / BioLog GmbH, Niemcy	BLOG	- alifatyczno- aromatyczne kopoliestry, - skrobia, - chitozan	0,109	- postać handlowa: folia giętka - kolor: kremowo-mleczny - przeznaczenie: pakowanie żywności - biodegradowalny, kompostowalny
Biopar®-FG / BIOP Biopolymer Technologies AG, Niemcy	BPAR	- poliestry, - termoplastyczna skrobia ziemniaczana	0,025	- postać handlowa: folia giętka, - kolor: mleczny, przezroczysty - przeznaczenie: pakowanie żywności - biodegradowalny, kompostowalny (w warunkach przemysłowych ok. 14 dni)
Polski Związek Producentów Kukurydzy, Polska	KUK	- materiał na bazie skrobi kukurydzianej	0,022	- postać handlowa: folia giętka - kolor: biały - przeznaczenie: pakowanie żywności, torby reklamowe - biodegradowalny

A	B	C	D	E
Biomer[®] Biomer, Niemcy	PHB	- poli(hydroksymaślan)	0,100	- postać handlowa: granulata - kolor: mleczny - przeznaczenie: pakowanie żywności - biodegradowalny

Źródło: opracowanie własne

Na potrzeby niniejszej pracy wytłoczono folię z poli(hydroksymaślanu). Wykorzystany PHB jest izotaktycznym, całkowicie liniowym, termoplastycznym homopoliestrem zbudowanym z kwasu 3-hydroksy-maślowego, optycznie czynnym w konfiguracji R. Folia z PHB została wytłoczona dzięki uprzejmości Politechniki Poznańskiej, w Zakładzie Tworzyw Sztucznych. Wykorzystano wyciarkę jednoślismakową a parametry wytłaczania podano w tabeli 1.2.

Tabela 1.2. Charakterystyka procesu wytłaczania folii PHB

obroty ślimaka	moment obrotowy	głowica 6	głowica 5	cylinder 4	cylinder 3	cylinder 2	cylinder 1
70,3 rpm	16,0 Nm	145 °C	152 °C	158 °C	160 °C	162 °C	159 °C

rpm - ang. *revolutions per minute* - obroty na minutę; Nm – niutonometr – jednostka momentu obrotowego i momentu siły

Źródło: opracowanie własne

2. Metodyka badań

2.1. Identyfikacja gazów powstających w procesie napromieniowania metodą chromatograficzną

Wydajność wydzielanego wodoru powstającego w wyniku działania promieniowania jonizującego pozwala ocenić liczbę powstających pierwotnie makrorodników. Ubytek tlenu ma natomiast związek z indukowanym radiacyjnie procesem utleniania tworzywa.

Próbki badanych polimerów o znanej masie (ok. 1 g) umieszczano przed napromieniowaniem w fiolkach szklanych o objętości 3,1 ml i zamykano korkiem gumowym. Korek osłaniano przed promieniowaniem kapturkiem ołowianym. Wyniki podaje się w tzw. wydajnościach radiolitycznie powstających lub reagujących produktów, których jednostką jest obecnie $\mu\text{mol/J}$. Dawniej była to liczba indywiduów chemicznych powstających w wyniku pochłonięcia 100 eV energii promieniowania.

2.2. Identyfikacja oraz kinetyka zaniku wolnych rodników metodą EPR

Spektroskopia elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR, ang. *Electronic Paramagnetic Resonance*, synonim – elektronowy rezonans elektronów) jest techniką pomiarową pozwalającą badać bezpośrednio układy (w tym układy biologiczne) zawierające wolne rodniki. Zjawisko rezonansu paramagnetycznego występuje w układach zawierających niesparowane elektrony.

2.3. Struktura wewnętrzna na podstawie widm IR

Określenie wielkości zmian w strukturze polimerów wykonano na podstawie widm w podczerwieni. Zarejestrowane widma przedstawiono jako reflektancję [%] w funkcji liczby falowej.

Analizę PCA (ang. *Principal Component Analysis*) otrzymanych widm, wykonano z wykorzystaniem programu *The Unscrambler 9.7*. PCA jest metodą analizy eksploracyjnej,

pozwalająca na wykrycie struktury danych. Stosowana jest jako metoda wstępna, umożliwiającą wizualizację struktury, z jednoczesnym zachowaniem maksimum informacji w wielowymiarowym zestawie danych [Sikorska 2008 za Esbensen 2002]. Badania prowadzono na Wydziale Towaroznawstwa UEP.

2.4. Struktura powierzchni folii

2.4.1. Morfologia powierzchni za pomocą mikroskopii SEM

W celu zobrazowania i określenia zmian morfologicznych badanych folii, wykonano serię zdjęć za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM).

2.4.2. Kąt zwilżania powierzchni

Jedną z metod charakteryzujących właściwości powierzchni, jest pomiar kąta zwilżania. Zwilżalność powierzchni jest warunkiem koniecznym dobrej przyczepności, co ma szczególnie duże znaczenie dla procesów klejenia, drukowania i laminowania materiałów opakowaniowych. Napromieniowanie tworzyw sztucznych w atmosferze powietrza prowadzi do utleniania powierzchniowej warstwy materiału, zwiększenia zwilżalności powierzchni, a więc prowadzi do poprawy jej przyczepności.

Kąt zwilżania na powierzchni folii wyznaczano na podstawie normy PN-C-89438:1993 *Tworzywa sztuczne. Folie i płyty. Oznaczanie zwilżalności*.

Analiza krzywych kinetycznych pomiaru kąta zwilżania pozwoliła na określenie czasu, kiedy następowało ustabilizowanie kropli (25-60 sekundy pomiaru). Powyżej 60. sekundy przeważnie następował spadek kąta zwilżania, co można tłumaczyć starzeniem cieczy zwilżającej.

2.5. Badanie migracji globalnej

Migracja globalna nietlotnych substancji z próbek z tworzyw sztucznych jest określana, jako masa nietlotnych pozostałości po odparowaniu do suchej masy płynu modelowego, który miał kontakt z badanym materiałem. Masa pozostałości, oznaczana wagowo, jest wyrażana w miligramach na decymetr kwadratowy (mg/dcm^2) powierzchni próbki wystawionej na działanie płynu modelowego lub w miligramach na kilogram (mg/kg) płynu modelowego. Dobór warunków badania oraz metodykę opracowano w oparciu o normę PN-EN 1186-1:2005 i PN-EN 1186-3:2005. Wykorzystano metodę całkowitego zanurzenia, przy użyciu dwóch płynów modelowych: I - wody redestylowanej, oraz II – 96% alkoholu etylowego, jako ekstrahentów, przez 10 dni w temperaturze 40 °C. Powierzchnia kontaktu materiału z płynem modelowym wynosiła 2,0 dcm^2 , zgodnie z wytycznymi ww. normy, pominięto powierzchnię krawędzi folii. Badanie wykonywane było w pięciokrotnym powtórzeniu dla każdego z płynów modelowych. Przeprowadzono analizę wieloczynnikową (test Tukey'a) z wykorzystaniem pakietu *Statistica 10*. Badania wykonano na Wydziale Towaroznawstwa UEP.

Wg art. 3 ust. 1 lit. b) rozporządzenia (WE) nr 1935/2004 uwalnianie się substancji z materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością nie powinno powodować niedopuszczalnych zmian w składzie żywności. Zgodnie z dobrą praktyką wytwarzania (GMP, ang. *Good Manufacturing Practice*) materiały z tworzyw sztucznych można produkować w taki sposób, aby nie uwalniały więcej niż 10 mg substancji na 1 dcm^2 powierzchni materiału z tworzywa sztucznego [Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością].

Migracja w kontakcie z ośrodkiem medium, jakim jest żywność, jest przewidywalnym procesem fizycznym, który można oszacować za pomocą odpowiednich algorytmów matematycznych. Wymagane są informacje początkowe i brzegowe procesu, takie jak: dyfuzja, współczynnik podziału, geometria opakowania, wyjściowe stężenie substancji potencjalnie migrujących. Komputerowe modele symulacji wielkości migracji opierają się na ogólnych zasadach:

- większość materiałów opakowaniowych jest jednowarstwowa, w postaci folii o zdefiniowanej i stałej grubości, kontaktującej się z żywnością o skończonej objętości,

- zakłada się, że podczas procesu produkcyjnego potencjalny migrant (tj. substancja ulegająca migracji do żywności), rozmieszczona jest równomiernie w całej strukturze opakowania,
- suma wszystkich substancji, które mogą migrować jest stała w czasie,
- zakłada się, że istnieje znikoma interakcja pomiędzy materiałem opakowaniowym a zapakowaną żywnością, tzn. nie występuje zjawisko „wypacania się”.

Od 2002 roku zgodnie z Dyrektywą 90/128/EEC modelowanie migracji (np. za pomocą programu MIGRATEST© Lite, na podstawie dowodów naukowych, może być stosowane jako alternatywna metoda badania. Zgodnie z Dyrektywą 2002/72/EC, art. 8, p. 4, wykazanie szacowanej niezgodności materiału lub wyrobu musi odbyć się już na podstawie testów doświadczalnych.

Wymagania dotyczące bezpieczeństwa zdrowotnego materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością w świetle aktualnych przepisów można znaleźć m.in. w publikacji [Pogorzelska 2012, Pogorzelska 2013].

W przypadku rozpatrywania zagadnień związanych z migracją, warto zwrócić uwagę na zjawisko tzw. skalpowania. „Skalping” jest zjawiskiem odwrotnym do migracji i oznacza transport składników produktu do opakowania, najczęściej zjawisko to dotyczy składników aromatycznych oraz barwników. Zjawisko to opisano m.in. w publikacjach [Mahoney i in. 1988, Nielsen, Jagerstad, Oste 1992, Leufven, Hermansson 1994, Grelli 1996, Del Nobile i in. 2002, Robertson 2012].

2.6. Analiza termiczna

W badaniach termogravimetrycznych (TG) posługiwano się analizatorem termicznym typu STA 409C firmy Netzach. Próbkę ogrzewano z prędkością 10 °C/min w przedziale temperatur 25-600 °C, w atmosferze azotu, z przepływem 150 ml/min. Za temperaturę początku degradacji termicznej (T_d) przyjmowano temperaturę, w której ubytek masy próbki wynosił 5%. Ubytek masy wyznaczono z krzywych termogravimetrycznych uzyskanych w funkcji temperatury. Do badań zastosowano zamknięte tygle aluminiowe. Badanie wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej w Poznaniu.

2.7. Badania fizyko-mechaniczne

Dla próbek folii poddanych działaniu wyżej wymienionych dawek promieniowania oznaczono podstawowe parametry wytrzymałościowe, wg PN-EN ISO 527-3:1998:

- 1) wytrzymałość na rozciąganie – σ [MPa] (naprężenie odpowiadające największej sile rozciągającej w trakcie rozciągania próbki, w maksimum krzywej naprężenie-wydłużenie),
- 2) wydłużenie względne przy zerwaniu – ε [%].

Powyższe parametry oznaczono przy statycznym rozciąganiu próbek z prędkością 200 mm/min. Zrywaniu poddano próbki o szerokości 15 mm i długości odcinka roboczego 50 mm. Przed przystąpieniem do badań próbki klimatyzowano w temperaturze 23 ± 2 °C, wilgotności względnej powietrza 50 ± 5 %. Badania wykonano dla 10 próbek, każdej z głównych i wzajemnie prostopadłych osi anizotropii.

Średnią grubość folii wyznaczono za pomocą skaningu mechanicznego na podstawie dziesięciu losowo wykonanych pomiarów. Badania wykonano na Wydziale Towaroznawstwa UE w Poznaniu.

2.8. Pomiar barwy w systemie CIE $L^*a^*b^*$

Opisu barwy można dokonać metodą sensoryczną oraz instrumentalną. Analiza sensoryczna obarczona jest pewnym subiektywizmem osób oceniających. Zaletą jest jednak możliwość holistycznej oceny, co ma szczególne znaczenie w przypadku badania produktów niejednorodnych i o dużych powierzchniach. Metoda instrumentalna charakteryzuje się powtarzalnością, wystandaryzowaniem oraz precyzją, natomiast pomiar dotyczy niewielkich obszarów badanej powierzchni. Do badań wykorzystano instrumentalny pomiar barwy w świetle odbitym.

W tym systemie L^* oznacza jasność i wyraża się w skali od 0 (czerni) do 100 (bieli). Odcień i nasycenie barwy znajdują się na osiach a^* i b^* . Oś a^* przebiega od $-a^*$ (zieleni) do $+a^*$ (czerwieni), natomiast oś b^* od $-b^*$ (niebieskiego) do $+b^*$ (żółtego).

Kryterium oceny barwy żółtej polimerów jest parametr b^* . Dodatni parametr b^* określa odcień żółty polimeru. Im wyższa wartość tego parametru tym intensywniejsze żółte zabarwienie. Przyjmuje się dopuszczalne zażółcenie polimeru, gdy parametr

b^* nie przekracza wartości 10, ponieważ powyżej tej wartości zażółcenie staje się na tyle intensywne, że zaczyna być zauważalne w produktach cienkościennych. Parametr a^* jest istotny z punktu widzenia odcienia zielonego. Zakłada się, że polimer posiada najlepszą barwę, gdy wartość tego parametru oscyluje blisko zera lub przybiera wartości ujemne, nie mniejsze od -5. Jasność (białość) polimeru określana jest przez parametr L^* . Im wyższy parametr L^* , tym wyższa białość polimeru.

Na podstawie otrzymanych wyników obliczono bezwzględną różnicę barwy (ΔE) badanych próbek folii poddanych napromieniowaniu po 12 miesiącach przechowywania w stosunku do wyjściowego materiału.

ΔE^* obliczonego wg wzoru:

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

gdzie:

L – wielkość oznaczająca jasność (*Lightness*), $\Delta L = L_{\text{wzorca}} - L_{\text{próby}}$,

a – zmiana barwy w zakresie od zieleni do czerwieni, $\Delta a = a_{\text{wzorca}} - a_{\text{próby}}$,

b – zmiana barwy między kolorem żółtym a niebieski, $\Delta b = b_{\text{wzorca}} - b_{\text{próby}}$.

Do interpretacji danych przyjęto kryterium Międzynarodowej Komisji Oświetleniowej CIE (*Commission Internationale de L'Eclairage*) dotyczące akceptowalności barwy:

0 < ΔE < 1	obserwator nie zauważa różnicy barwy,
1 < ΔE < 2	różnicę barw zauważa jedynie doświadczony obserwator,
2 < ΔE < 3,5	różnica barw jest zauważalna dla niedoświadczonego obserwatora,
3,5 < ΔE < 5	różnica barw jest wyraźnie zauważalna,
5 < ΔE	obserwator widzi dwa różne kolory.

Pomiary wykonano w dziesięciokrotnym powtórzeniu dla każdej z badanych folii. Celem badania było oznaczenie różnic w barwie testowanych materiałów po 12 miesiącach od napromienienia, co może być wyrazem postępującego starzenia i degradacji.

2.9. Ocena podatności do biologicznego rozpadu w środowisku osadu czynnego

Badanie biodegradacji polega na ocenie zmian właściwości materiału składowanego w odpowiednim środowisku (gleba, kompost, woda z naturalnych zbiorników wodnych albo osad czynny) w określonym czasie (od kilkudziesięciu dni do kilku miesięcy, a nawet lat). W przypadku polimerów może być ono prowadzone w środowisku płynnym, jakim jest osad czynny stosowany w oczyszczalniach ścieków. Osad czynny jest wodnym układem mikroorganizmów, które odpowiadają za zachodzące procesy fizyczne i chemiczne. Przebieg biodegradacji jest uzależniony od ilości żywych kultur bakteryjnych, regulowanej odpowiednim napowietrzaniem mieszaniny reakcyjnej [Kaczmarek, Bajer 2006].

Polimery rozpuszczalne w wodzie, np. poli(alkohol winylowy), poli(tlenek etylenu) lub poliestry alifatyczne mogą łatwo ulegać biodegradacji, ale trudność sprawia wyodrębnienie ich z roztworu w celu oceny zachodzących w makrocząsteczkach zmian chemicznych. Rozpuszczalność polimeru w wodzie nie jest jednoznaczna z jego biodegradacją, z tego względu z badanie przeprowadzono dla 7 z 8 materiałów, a PAVL z przyczyn obiektywnych został wyłączony z badań.

Badanie biodegradacji przeprowadzono w warunkach osadu czynnego uzyskanego dzięki uprzejmości Laboratorium Badań Środowiskowych Aquanet S. A. zlokalizowanego na terenie Centralnej Oczyszczalni Ścieków w Koźiegłowach k. Poznania. Do badań wykorzystano osad barwy brązowej o zapachu ziemistym stanowiący zawiesinę bakterii, grzybów, pierwotniaków i wrotek, w postaci kłaczków o wielkości od 50-100 μm , charakterystyka osadu: ciecz nadosadowa klarowna, słomkowa, na powierzchni osadu unosi się cienki kożuszek, osad opada nierówno, gazuje, jest perforowany.

Badanie biodegradacji w środowisku osadu czynnego prowadzono przez 70 dni, w temperaturze 55 °C, dokonując okresowych pomiarów ubytku masy metodą wagową, co 14 dni. Ze względu na możliwości aparaturowe oraz długi czas analizy do badań przeznaczono próbki napromieniowane w warunkach powietrza, dwiema dawkami 10 i 40 kGy, wszystkie próby prowadzono w trzech powtórzeniach. Przedstawione wyniki badań są wstępną próbą określenia podatności do biodegradacji badanych materiałów w środowisku płynnym.

2.10. Założenia struktury SSN do oceny materiałów biodegradowalnych

Sztuczne sieci neuronowe (SSN) są strukturami matematycznymi, które realizują obliczenia lub przetwarzają sygnały przez rzędy elementów, tzw. sztucznych neuronów. SSN znajdują zastosowanie w rozpoznawaniu i klasyfikacji wzorców, predykcji oraz analizie danych statystycznych i innych. Najpopularniejszymi programami wykorzystującymi SSN są aplikacje do rozpoznawania pisma (OCR, ang. *Optical Character Recognition*) czy też syntezy mowy.

Perspektywy rozwoju sztucznej inteligencji są bezdyskusyjne i prowadzić mogą do konstruowania przydatnych rozwiązań. W literaturze dostępnych jest wiele prac opisujących ewolucję oraz możliwości zastosowań w wielu dziedzinach nauki i życia [Rutkowski 2009]. Sztuczna inteligencja stanowi obecnie dziedzinę informatyki, jednakże możliwość wykorzystania jej osiągnięć w wielu gałęziach nauki, jak medycyna, filozofia czy matematyka, czynią jej dokonania interdyscyplinarnymi.

W pracy zastosowano SSN do zbudowania narzędzia, którego rolą jest przewidywanie zmian wybranych parametrów materiałów opakowaniowych. W założeniu model wykorzystuje bibliotekę danych zbudowaną na podstawie przeprowadzonych eksperymentów. Zadaniem utworzonej struktury jest poszukiwanie związków między danymi w celu prognozowania zmian, jakie mogą występować z materiałach pod wpływem promieniowania jonizującego bez konieczności przeprowadzania szeregu skomplikowanych, kosztownych i czasochłonnych oznaczeń.

Etap gromadzenia oraz przygotowania danych obejmował zdefiniowanie procesów, etapów (wstępnych i zasadniczych) oraz zadań. Szereg podstawowych definicji oraz podstawy przygotowania danych przedstawiono w pracy [Kochański 2010, Kochański i in. 2011]. Metodyka przygotowania pełnej bazy danych do modelowania obejmowała: w pierwszym kroku, dla każdej dawki promieniowania przygotowano tabele wartości wszystkich możliwych kombinacji migracji globalnej do wody oraz alkoholu etylowego. Następnie do każdego rekordu pozostałych czterech zmiennych wejściowych przypisano otrzymane wcześniej kombinacje. Procedurę powtórzono dla wszystkich wartości dawki promieniowania. Ostatecznie uzyskano bazę danych zawierającą 1125 przypadków (rekordów).

Do analizy wykorzystano dane eksperymentalne zgromadzone dla materiału AAC poddanego oddziaływaniu promieniowania jonizującego, jako czynnika generującego zmiany

wybranych parametrów jakościowych. Wstępny etap obróbki danych obejmował scalenie danych pochodzących z różnych źródeł, usunięcie wszelkiego rodzaju błędów i powtórzeń.

Celem modelowania było znalezienie zależności między dawką promieniowania – jako zmienną wejściową, a jej wpływem na właściwości badanego materiału. Zastosowano podejście odwrotne do modelowania i przyjęto jako zmienną zależną (wyjściową) dawkę promieniowania, a parametry gotowego wyrobu były zmiennymi niezależnymi (wejściowymi). W takim ujęciu, wykorzystanie modelu sprowadza się do określenia, jaka dawka promieniowania jest potrzebna, aby uzyskać zadane przez użytkownika parametry gotowego wyrobu. Ostatecznie do modelowania przyjęto:

Zmienne wejściowe:

- siła maksymalna (F [N]) oznaczana w kierunku poprzecznym (CD),
- siła maksymalna (F [N]) w kierunku maszynowym (MD),
- wydłużenie przy zerwaniu (L [%]) w kierunku poprzecznym (CD),
- wydłużenie przy zerwaniu (L [%]) w kierunku maszynowym (MD),
- migracja globalna [mg/dm^2] do wody,
- migracja globalna [mg/dm^2] do alkoholu.

Zmienna wyjściowa:

- dawka promieniowania (kGy).

Prace obliczeniowe wykonano w Instytucie Technik Wytwarzania Politechniki Warszawskiej, gdzie od wielu lat prowadzone są prace nad zastosowaniem sztucznych sieci neuronowych do modelowania procesów wytwarzania [Kochański 1999]. Wszystkie procedury obliczeniowe napisano w języku Visual Basic for Applications (opartym na Visual Basic) i zaimplementowano w środowisku MS Excel. Program służy do uczenia i wykorzystywania nauczonych sztucznych sieci neuronowych, jako narzędzia wspomagającego projektowanie i sterowanie procesami bazujące na zgromadzonych danych. Szczegółowy opis programu zamieszczono w pracy [Kozłowski 2009].

3. Urządzenia badawcze

3.1. Źródła promieniowania

Do badań wykorzystano certyfikowane źródła promieniowania jonizującego:

- kobaltowe (^{60}Co) źródło Issledovatel o mocy dawki promieniowania *gamma* ok. 0,4 kGy/h,
- kobaltowe (^{60}Co) źródło Gamma Chamber 5000 o mocy dawki promieniowania *gamma* 8,5 kGy/h,
- akcelerator Elektronika 10/10 o energii elektronów 10 MeV i mocy 9 kW.

Analiza danych chromatograficznych oznaczania gazów wydzielanych podczas napromieniowania próbek, pozwoliła na ocenę różnic wynikających ze stosowania trzech mocy dawki. Ponieważ wartości wydajności wodoru dla wszystkich sposobów napromieniowania były podobne, do dalszych badań wykorzystano źródło Gamma Chamber 5000.

Zastosowano następujące dawki promieniowania: 0, 5, 10, 20 i 40 kGy. Wybór dawek podyktowany był praktycznym zastosowaniem obróbki radiacyjnej opakowań. Ma on swoje udokumentowanie w danych literaturowych w szczególności regulacjach prawnych.

Proces napromieniowania prowadzony był w atmosferze powietrza oraz w próżni. Próbki klimatyzowano przed napromieniowaniem w znormalizowanych warunkach: $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ i wilgotności względnej powietrza $65\% \pm 2\%$.

3.2. Identyfikacja gazów powstających w procesie napromieniowania metodą chromatograficzną

W analizie produktów gazowych radiolizy wykorzystano chromatograf gazowy Shimadzu 2014 produkcji japońskiej, z detektorem cieplno – przewodnościowym (tcd-2014) i kolumną pakowaną - sita molekularne 5A. Oznaczenia wykonano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Za pomocą chromatografii gazowej (GC) oznaczono wydajność wydzielanego wodoru (GH_2) oraz pochłanianego tlenu (GO_2).

Tabela 3.2.1. Kalibracja chromatografu gazowego na oznaczane gazy: H₂, O₂

gaz	parametry
H ₂	- czas retencji: $t_R(H_2) = 1,48$ min - współczynnik rozdziału od O ₂ : $R(H_2-O_2) = 2,7$ - współczynnik symetryczności pików: $A_s(H_2) = 1,14$ - liczba pól teoretycznych: $N(H_2) \approx 86$
O ₂	- czas retencji: $t_R(O_2) = 2,77$ min - współczynnik rozdziału od H ₂ : $R(O_2-H_2) = 2,5$ - współczynnik rozdziału od N ₂ : $R(O_2-N_2) = 3,7$ - współczynnik symetryczności pików: $A_s(O_2) = 1,2$ - liczba pól teoretycznych: $N(O_2) \approx 488$

Źródło: Raport 1 ICHTJ z dnia 30.09.2011

3.3. Identyfikacja oraz kinetyka zaniku wolnych rodników metodą EPR

Pomiary wykonano w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, przy użyciu spektrometru elektronowego rezonansu paramagnetycznego Bruker ESP 300 pracującego w paśmie X. Zastosowano wnękę rezonansową standardową TE₁₀₂ o dobroci nominalnej Q=6000. Warunki pomiarowe: moc mikrofalowa 1 mW, amplituda modulacji 2 G, szerokość przemieszczenia pola magnetycznego 200 G. Spektrometr wyposażony jest w miernik pola magnetycznego ER 035M oparty o zjawisko NMR oraz miernik częstotliwości mikrofalowej HP 5242A.

3.4. Struktura wewnętrzna na podstawie widm IR

Serię widm wykonano za pomocą spektrofotometru Perkin Elmer Spectrum 100 IR (Perkin-Elmer, Waltham, USA) z transformacją Fouriera (ang. *Fourier Transform Infrared Spectrometers*, FT-IR) metodą osłabionego całkowitego odbicia z przystawką odbiciową ATR (ang. *Attenuated Total Reflectance*). Rejestracja widm odbywa się automatycznie, natomiast średni obraz widma powstaje w wyniku czterokrotnego skanowania jednej próby, w zakresie liczby falowej 4000-400 cm⁻¹.

3.5. Struktura powierzchni folii

3.5.1. Morfologia powierzchni za pomocą mikroskopii SEM

Wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) ZEISS EVO 40, napięcie 17kV. Próbkę zostały napyłone warstwą złota w napyłarce próżniowej Sputter Coater SCD 050. Zastosowano powiększenie 5000. Badanie przeprowadzono w Instytucie Biologii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

3.5.2. Kąt zwilżania powierzchni

Pomiarów dokonano techniką wiszącej kropli, za pomocą tensjometru TRACKER firmy I.T. Concept, Francja, ze zintegrowaną kamerą CCD wykonującą 25 zdjęć na sekundę. Pomiar napięcia powierzchniowego wykonano w stałej temperaturze 20 °C. Badanie wykonano w Instytucie Technologii i Inżynierii Chemicznej Politechniki Poznańskiej.

3.6. Badanie migracji globalnej

Dobór warunków badania oraz metodykę opracowano w oparciu o normę PN-EN-1186-1:2005 i PN-EN-1186-3:2005. Do oznaczenia migracji globalnej wykorzystano wagę analityczną o dokładności 0,0001 g.

3.7. Analiza termiczna

W badaniach termogravimetrycznych (TG) posługiwano się analizatorem termicznym typu STA 409C firmy Netzach. Próby badano w atmosferze azotu. Do badań zastosowano zamknięte tygle aluminiowe. Badanie wykonano w Środowiskowym Laboratorium Unikalnej Aparatury Chemicznej Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu, zgodnie z wewnętrzną procedurą laboratorium.

3.8. Badania fizyko-mechaniczne

Badania mechaniczne wykonano na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 5565, dane rejestrowano za pomocą dedykowanego oprogramowania.

Grubość folii wyznaczono metodą skaningu mechanicznego, za pomocą grubościomierza elektronicznego SYLVAC S229.

3.9. Pomiar barwy w systemie CIE $L^*a^*b^*$

Pomiarów dokonano za pomocą kolorymetru trójbodźcowego CR-310 firmy Konica Minolta. Do badań użyto znormalizowanego źródła światła D65, geometria układu pomiarowego wynosiła 2°/d. Przyrząd kalibrowano na wzorzec bieli o następujących parametrach: L^* -94, a^* - (-0,95), b^* 0,49. Pomiaru barwy dokonano w systemie CIE $L^*a^*b^*$.

3.10. Ocena podatności do biologicznego rozpadu w środowisku osadu czynnego

Badanie biodegradacji w środowisku osadu czynnego prowadzono w temperaturze 55 °C w cieplarni laboratoryjnej Memmert, dokonując okresowych pomiarów ubytku masy metodą wagową, za pomocą wagi laboratoryjnej z dokładnością 0,0001 g.

4. Wyniki badań i ich omówienie

4.1. Identyfikacja gazów powstających w procesie napromieniowania metodą chromatograficzną

Wydajność wydzielanego wodoru powstającego w wyniku napromieniania polimerów jest proporcjonalna do liczby powstających postradiacyjnie makrorodników. W przypadku dodatków aromatycznych należy brać pod uwagę efekt ochronny, czyli zjawisko przeniesienia energii między merami polimeru a strukturami aromatycznymi, który wpływa na spadek wartości wydzielanego z polimeru wodoru.

Tabela 4.1.1. Wydajności radiolitycznie wydzielanego wodoru $G(H_2)$ dla próbek napromienianych w trzech źródłach

Material	Źródło o mocy 0,6 kGy/h	Źródło o mocy 6,7 kGy/h	Akcelerator elektronów
AAC	0,05	0,05	0,04
CEL	0,27	0,28	0,27
PLA	-	-	-
PVAL	0,23	0,23	0,22
BLOG	0,12	0,03	0,03
BPAR	0,05	0,70	0,12
KUK	0,15	1,00	0,01
PHB	0,06	0,06	0,05

Źródło: Raport 4 ICHTJ z dnia 15.06.2012

Zgodnie z oczekiwaniem najmniejszą wartość $G(H_2)$ oznaczono dla AAC oraz BPAR. Niską wartość $G(H_2)$ zaobserwowano również w przypadku PHB. Na podstawie $G(H_2)$ można przypuszczać, że AAC, BPAR, PVAL oraz PHB powinny być odporne radiacyjne w badanym zakresie dawek promieniowania [Kubera i in. 2012]. PVAL powinien wykazywać znaczną skłonność do radiacyjnego sieciowania. Wydajność $G(H_2)$ CEL jest typowa dla celulozy a obróbka radiacyjna może zwiększyć biodegradowalność tego tworzywa.

Tabela 4.1.2. Wydajności pochłoniętego tlenu $G(O_2)$ dla próbek napromienianych w trzech źródłach

Material	Źródło o mocy 0,6 kGy/h	Źródło o mocy 6,7 kGy/h	Akcelerator elektronów
AAC	0,73	0,50	0,25
CEL	0,90	0,76	0,39
PLA	-	-	-
PVAL	0,92	0,67	0,24
BLOG	2,35	1,55	0,23
BPAR	0,68	0,66	0,67
KUK	2,25	1,99	0,82
PHB	0,81	0,51	0,27

Źródło: Raport 4 ICHTJ z dnia 15.06.2012

Wydajność pochłaniania tlenu jest na podobnym poziomie dla wszystkich folii. Przy małej mocy dawki tlen reagujący z wolnymi rodnikami wewnątrz polimeru może być uzupełniany w wyniku dyfuzji. Przy dużej mocy dawki np. przy zastosowaniu wiązki elektronów tlen trudniej dyfunduje do wnętrza materiału. Na postradiacyjne utlenianie polimeru ma wpływ sposób przygotowania materiałów, decyduje to o wydajności dyfuzji tlenu do wnętrza folii. O tym, że taka dyfuzja zachodzi świadczą różnice w wartościach $G(O_2)$ dla różnych mocy dawek promieniowania. W porównaniu do wyników analogicznych pomiarów dla napromieniowania wiązką elektronów widoczny jest tzw. efekt tlenowy, polegający na dyfuzji tlenu do próbki. Dłuższy czas prowadzenia procesu napromieniowania analogiczną dawką w źródle gamma prowadzi do zwiększonego zużycia tlenu, a tym samym do zwiększenia stopnia degradacji polimeru.

W analizowanych przypadkach można stwierdzić, że moc źródła nieznacznie wpływa na wartości utleniania/degradacji badanych materiałów, stąd o wyborze źródła do dalszych badań zdecydowały aspekty ekonomiczne oraz dostęp do urządzeń. Materiały do dalszych badań napromieniowano w źródle o średniej mocy dawki.

4.2. Identyfikacja oraz kinetyka zaniku wolnych rodników metodą EPR

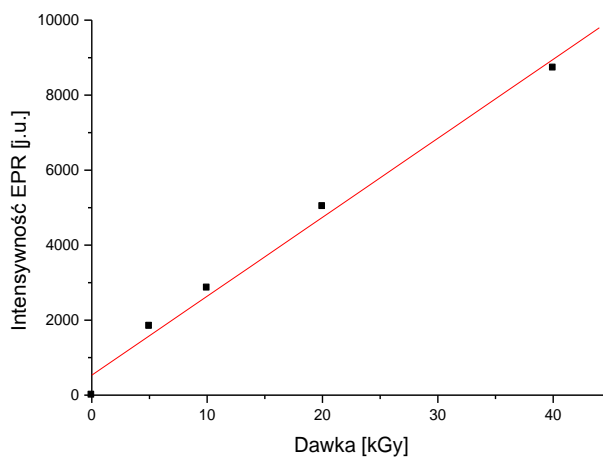
Za pomocą metody EPR spodziewano się opisać rodzaj makrorodników oraz ich trwałość. W tabeli 4.2.1. przedstawiono wyniki badania.

Tabela 4.2.1. Charakterystyka sygnałów EPR badanych materiałów

Material	Sygnal	Uwagi
AAC	- 20 kGy powietrze i próżnia, - bardzo słaby	- singlet $g=2,0055$ - ze względu na niską intensywność i zaszumienie sygnał nie nadaje się do interpretacji
BLOG	- brak	- brak
BPAR	- 20 kGy powietrze i próżnia - bardzo słaby	- względu na niską intensywność i zaszumienie sygnał nie nadaje się do interpretacji
KUK	- 20 kGy powietrze i próżnia - bardzo słaby	- względu na niską intensywność sygnał nie nadaje się do interpretacji
PHB	- brak	- brak
CEL	- 20 kGy powietrze i próżnia	- sygnał składający się z pięciu linii i o współczynniku rozszczępienia spektroskopowego środka sygnału $g=2,003$ - odległości między liniami nie układają się w regularny ciąg (12,5 – 16,9 – 17,3 – 11,5 G), zatem możliwe jest, że sygnał jest złożony i pochodzi od kilku centrów
PLA	- 20 kGy powietrze i próżnia - bardzo słaby,	- sygnał nie nadaje się do interpretacji
PVAL	- 20 kGy powietrze i próżnia	- triplet o rozszczępieniu 35 G i $g=2,003$. - widmo pojedynczego centrum paramagnetycznego, - występuje sygnał izotropowy triplet o stosunku intensywności linii 1:2:1, współczynniku rozszczępienia nadsubtelnego $A= 3.6$ mT i współczynniku $g=2,003$ - struktura sygnału wskazuje, że pochodzi on od niesparowanego elektronu oddziałującego z dwoma równocennymi jądrami o spinie $\frac{1}{2}$.

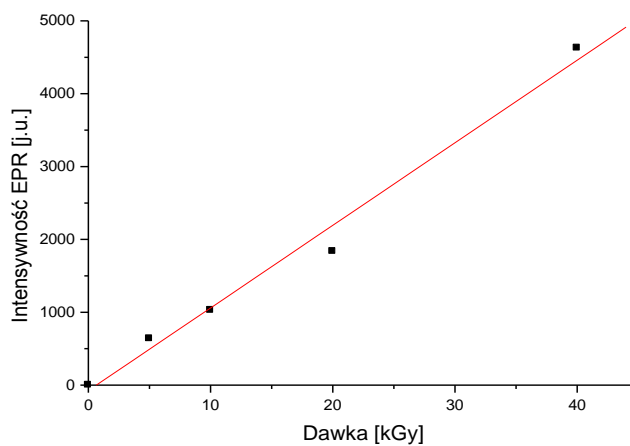
Źródło: Raport 1 ICHTJ z dnia 30.09.2011, Raport 2 ICHTJ z dnia 30.12.2011, Raport 3 ICHTJ z dnia 30.03.2012, Raport 4 ICHTJ z dnia 15.06.2012

W przypadku dwóch materiałów: PHB i BLOG nie zarejestrowano sygnałów EPR. Sygnały o niskiej intensywności, zaobserwowano w przypadku: AAC, BPAR, KUK i PLA, jednakże ich interpretacja nie była możliwa ze względu na sygnał pozostający na granicy szumów.



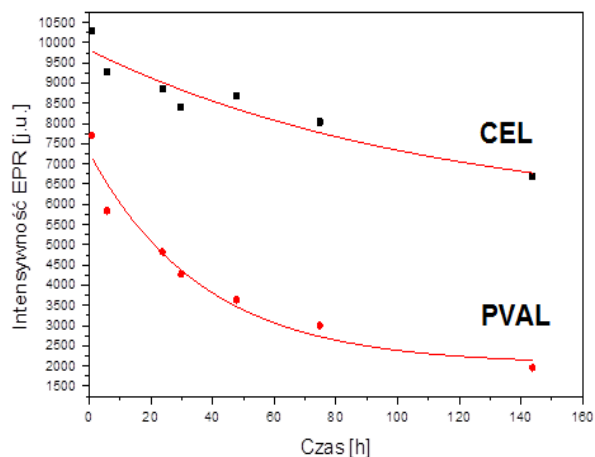
Rysunek. 4.2.1. Zależność intensywności EPR od dawki napromieniowania dla folii CEL

Źródło: Raport 3 ICHTJ z dnia 30.03.2012



Rysunek. 4.2.2. Zależność intensywności EPR od dawki napromieniowania dla folii PVAL

Źródło: Raport 3 ICHTJ z dnia 30.03.2012



Rysunek. 4.2.3. Kinetyka zaniku sygnału EPR w foliach CEL i PVAL po napromieniowaniu dawką 20 kGy.

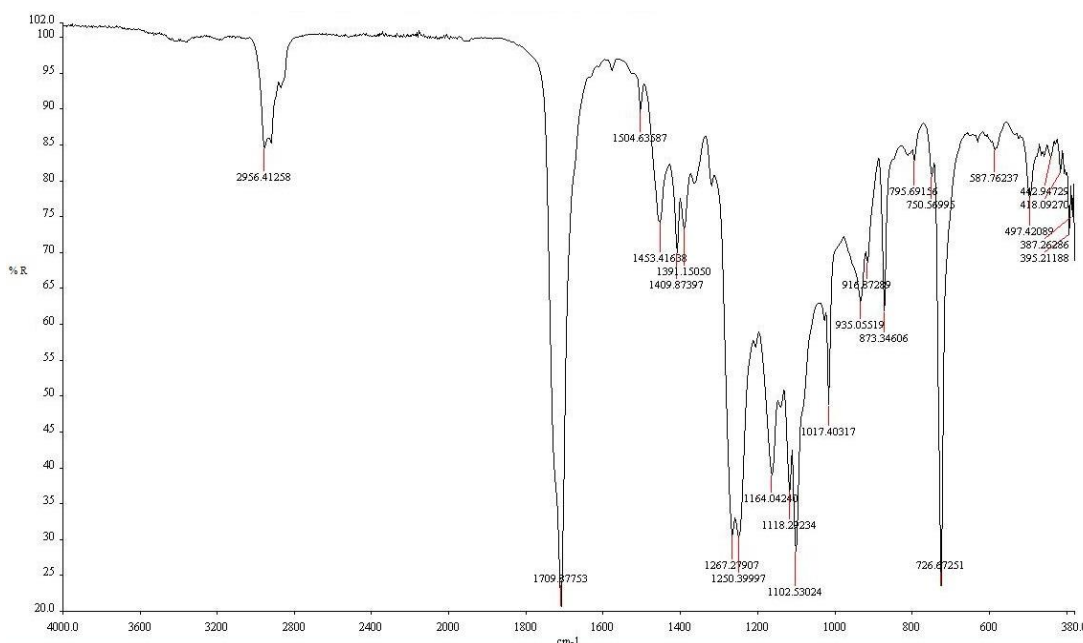
Źródło: Raport 3 ICHTJ z dnia 30.03.2012

Tylko dla CEL i PVAL (rys. 4.2.1, rys. 4.2.2) napromieniowanych dawką 20 kGy zarówno w powietrzu, jak i w próżni uzyskano sygnał, jednak szybki czas zaniku (rys. 4.2.3) wskazuje, że podczas napromieniowania powstają nieznaczne ilości nietrwałych rodników. Intensywność sygnału rośnie wraz z dawką promieniowania, jednakże koncentracja wolnych rodników jest nieznaczna, rodniki są nietrwałe i zanikają w relatywnie krótkim czasie. Z dużym prawdopodobieństwem można przypuszczać, że w przypadku badanych materiałów mechanizmy rodnikowe nie odgrywają znaczącej roli w procesach zachodzących pod wpływem promieniowania.

4.3. Struktura wewnętrzna na podstawie widm IR

Zarejestrowano serię widm w podczerwieni FT-IR metodą odbiciową (ATR, *Attenuated Total Reflectance*). Opisano charakterystyczne pasma wszystkich materiałów (rysunki 4.3.1 – 4.3.8, Aneks pracy strony 2-9). Zgromadzone dane spektroskopowe zostały wykorzystane do przeprowadzenia analizy głównych składowych (PCA, *Principal Component Analysis*). Wyniki analizy PCA dla pierwszego analizowanego materiału przedstawiono poniżej, natomiast dla kolejnych przypadków wyniki szczegółowe, w tym wykresy ładunków czynnikowych, zamieszczono w Aneksie pracy (strony 10-41).

Główne składowe PC1 oraz PC2 opisują procent całkowitej wariancji widm w podczerwieni zarejestrowanych w zakresie liczby falowej 400-4000 cm^{-1} . Wykres ładunków czynnikowych (wykresy zamieszczone a Aneksie pracy, strony 10-41) należy interpretować, jako obraz zmian zachodzących w strukturze widma polimeru dla danej liczby falowej pod wpływem promieniowania. Wszystkie analizy pozwoliły zaobserwować wyraźne rozdzielenie prób zerowych (odniesienia) od pozostałych niezależnie od warunków napromieniowania. W żadnym jednak przypadku zarejestrowany układ nie pozwala na wyraźne skorelowanie zmian w strukturze tworzyw z dawką promieniowania, co należy interpretować jako zjawisko pozytywne. W zakresie ok. 400-1000 cm^{-1} widoczne są największe zmiany położenia pasm w widmach testowanych próbek.



Rysunek 4.3.1. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału AAC oraz z opisem charakterystycznych pasm

Źródło: badania własne na podstawie Silverstein 2012, Assman i in. 2011

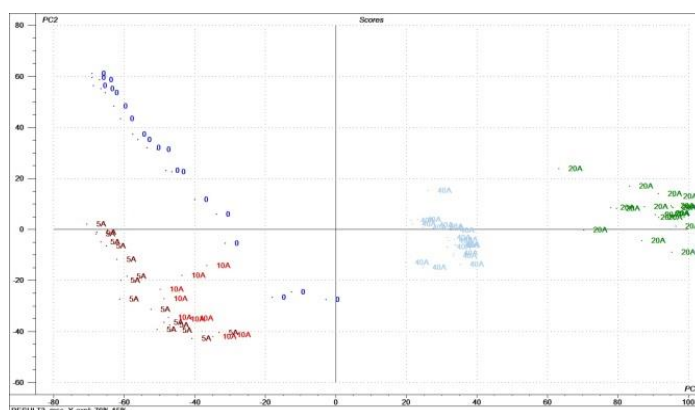
W zarejestrowanym widmie FT-IR materiału AAC rozpoznano następujące rejony grup funkcyjnych:

- drgania rozciągające grup C-H pochodzących z łańcucha alifatycznego (2956 cm^{-1}),
- drgania pochodzące od C=O grupy estrowej (1709 cm^{-1}), co potwierdza także obecność silnego pasma w rejonie drgań rozciągających C-O ($1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$),
- pasma szkieletowe związków aromatycznych w zakresie $1600\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$.

Przypuszczalnie w składzie badanego materiału zastosowano skrobię jako wypełniacz, co potwierdzają pasma w obszarze $785\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla drgań od pierścienia piranozowego polisacharydów oraz pasma drgań rozciągających C-O i C-O-C pochodzących z naturalnych polisacharydów ($1200\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$). Badanie potwierdziło występowanie zarówno alifatycznych, jak i aromatycznych składników.

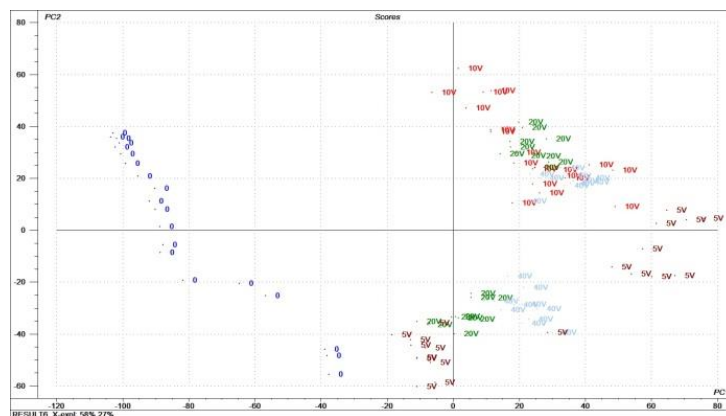
Wynik analizy PCA prób napromieniowanych w powietrzu wskazał wyraźne rozdzielanie prób na grupy w zależności od podanej dawki promieniowania, przy czym dla dawek 5 i 10 kGy utworzono jedną grupę o podobnych parametrach. W przypadku dawek 20 oraz 40 kGy nastąpiło wyraźne rozdzielanie prób, natomiast ich uszeregowanie nie jest tożsame z wielkością zastosowanej dawki.

W przypadku prób napromienianych w próżni zaobserwowano rozdzielanie próby zerowej od pozostałych, natomiast pozostałe próby napromieniowywane różnymi dawkami nie są wyraźnie rozdzielone i tworzą jeden zbiór. W żadnym przypadku nie określono kierunkowego wpływu promieniowania na zmiany występujące w badanych materiałach.

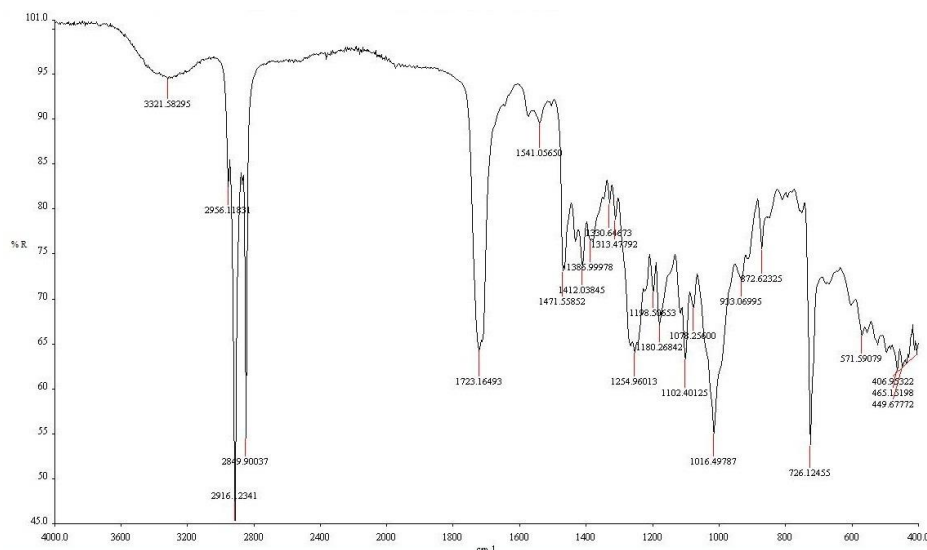


Rysunek 4.3.1.1. Analiza PCA, widok PC1 i PC2 dla materiału AAC napromieniowanego w powietrzu dawkami: 0 (granatowy), 5 (brązowy), 10 (czerwony), 20 (zielony) i 40 kGy (błękitny)

Źródło: badania własne



Rysunek 4.3.1.2. Analiza PCA, widok PC1 i PC2 dla materiału AAC napromieniowanego w próżni dawkami: 0 (granatowy), 5 (brązowy), 10 (czerwony), 20 (zielony) i 40 kGy (błękitny)
 Źródło: badania własne



Rysunek 4.3.2. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału BLOG oraz z opisem charakterystycznych pasm
 Źródło: badania własne na podstawie Silverstein 2012, Piątkowski 2010

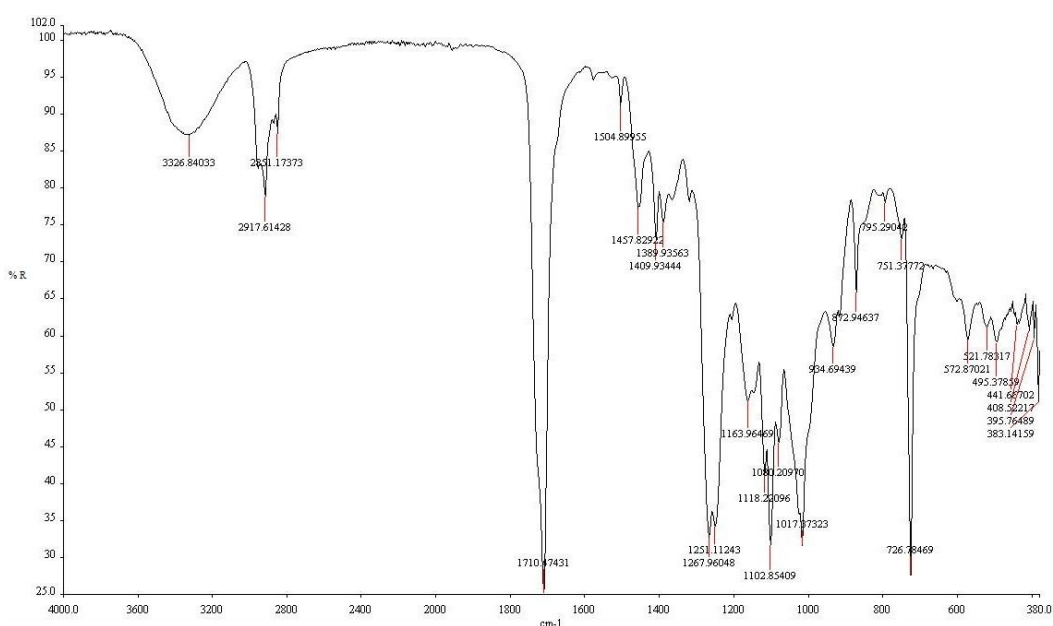
W zarejestrowanym widmie FT-IR materiału BLOG rozpoznano następujące pasma:

- drgania rozciągające grupy C-H pochodzące z pierścienia aromatycznego (3321 cm^{-1}),
- drgania rozciągające grup C-H pochodzące z łańcucha alifatycznego (2956 cm^{-1}),
- drgania pochodzące od grupy karbonylowej C=O (1723 cm^{-1}),
- drgania rozciągające pierścieniowe grupy C=C pochodzące z pierścienia aromatycznego (1541 cm^{-1}).

W badanym materiale o obecności chitozanu świadczy prawdopodobnie pasmo widoczne przy długości fali 2916 cm^{-1} . Intensywne pasmo 1723 cm^{-1} charakterystyczne dla wiązania C=O może pochodzić z degradacji chitozanu, natomiast średniej intensywności pasmo

1386 cm^{-1} może pochodzić z drgań deformacyjnych C-H w grupie metylenowej chitozanu. Przez porównanie pasm charakterystycznych dla polisacharydów (1200-1030 cm^{-1}), pierścieni piranozowych (785-730 cm^{-1}) oraz widma materiału zawierającego skrobię kukurydzianą, potwierdzono obecność skrobi w materiale BLOG.

Analiza PCA widm materiału BLOG wskazała wyraźne różnice między próbą odniesienia, a pozostałymi napromieniowanymi materiałami. Rozdzielenie grup ze względu na dawkę promieniowania jest podobne w przypadku materiałów napromieniowanych w powietrzu, jednakże zmiany są niewielkie i w żadnym przypadku nie są skorelowane z dawką promieniowania.

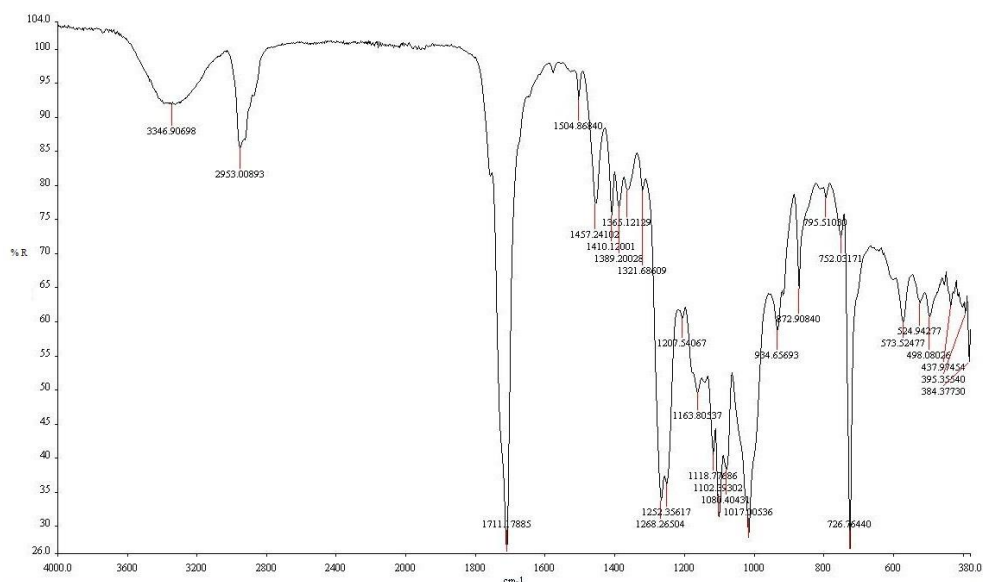


Rysunek 4.3.3. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału BPAR oraz z opisem charakterystycznych pasm
Źródło: badania własne na podstawie Silverstein 2012

W materiale BPAR zidentyfikowano następujące drgania pochodzące od grup:

- drgania rozciągające grupy C-H pochodzące z pierścienia aromatycznego (3326 cm^{-1}),
- drgania rozciągające grup C-H pochodzące z łańcucha alifatycznego (2851 cm^{-1}) potwierdzonego obecnością silnych pasm w rejonie drgań rozciągających C-O (1300-1100 cm^{-1}) pochodzącego od estru,
- drgania pochodzące od grupy karbonylowej C=O (1710 cm^{-1}),
- drgania rozciągające pierścieniowe grupy C=C pochodzące z pierścienia aromatycznego (1504 cm^{-1}),
- grupę pasm w zakresie 785-730 cm^{-1} występującą także w materiałach zawierających skrobię, pochodzących od pierścienia piranozowego polisacharydów.

Spółród wszystkich przeprowadzonych analiz PCA, próbki poddane oddziaływaniu promieniowania jonizującego nie różnią się między sobą w sposób znaczący. Za pomocą analizy widm w podczerwieni można rozróżnić materiał odniesienia od prób poddanych obróbce radiacyjnej, jednak dalsze rozróżnienie ze względu na zastosowaną dawkę nie jest już możliwe.



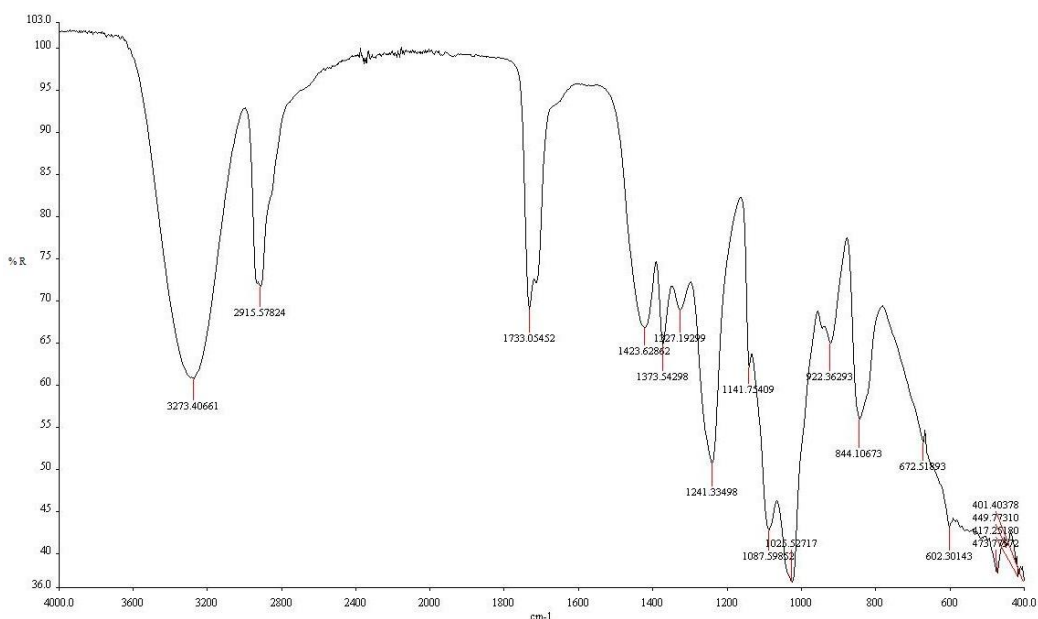
Rysunek 4.3.4. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału KUK oraz z opisem charakterystycznych pasm
 Źródło: badania własne na podstawie Silverstein 2012, Singh, Sharma, Gupta 2009

W widmach FT-IR materiału KUK zidentyfikowano następujące drgania pochodzące od grup:

- drgania rozciągające grupy C-H pochodzące z pierścienia aromatycznego (3346 cm^{-1}),
- drgania rozciągające grup C-H pochodzących z łańcucha alifatycznego (2953 cm^{-1}) potwierdzonego obecnością silnych pasm w rejonie drgań rozciągających C-O ($1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) pochodzącego od estru,
- drgania pochodzące od C=O grupy estrowej C=O (1710 cm^{-1}),
- drgania rozciągające pochodzące od wiązań C-O oraz C-O-C ($1200\text{-}1030\text{ cm}^{-1}$) pochodzące od naturalnych polisacharydów,
- grupę pasm w zakresie $785\text{-}730\text{ cm}^{-1}$ występującą także w materiałach zawierających skrobię, pochodzących od pierścienia piranozowego polisacharydów.

Analiza PCA wykazała, że próbki poddane oddziaływaniu promieniowania jonizującego nie różnią się między sobą w sposób znaczący. Za pomocą analizy widm w podczerwieni można rozróżnić materiał odniesienia od prób poddanych obróbce

radiacyjnej, jednak dalsze rozróżnienie ze względu na zastosowaną dawkę nie jest już możliwe.

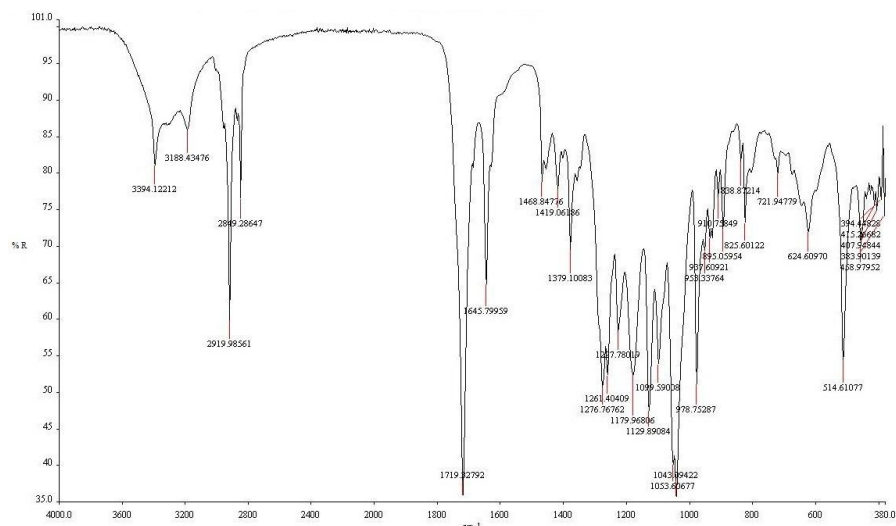


Rysunek 4.3.5. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału PVAL oraz z opisem charakterystycznych pasm
Źródło: badania własne na podstawie Silverstein 2012

W zarejestrowanym widmie FT-IR materiału PVAL rozpoznano następujące rejony grup funkcyjnych:

- drgania rozciągające grup O-H, intensywne pasmo pochodzące od –OH z PVAL oraz grup hydroksylowych wody,
- pasmo grupy karbonylowej C=O (1710 cm^{-1}) pochodzące od estru, czego potwierdzeniem jest obecność pasma od C-O w rejonie ($1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$),
- szerokie pasmo $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ pochodzące od alkenów.

Wynik analizy PCA wskazuje, że próbki nie różnią się między sobą w sposób znaczący. Za pomocą analizy widm w podczerwieni można rozróżnić materiał odniesienia od prób poddanych obróbce radiacyjnej.

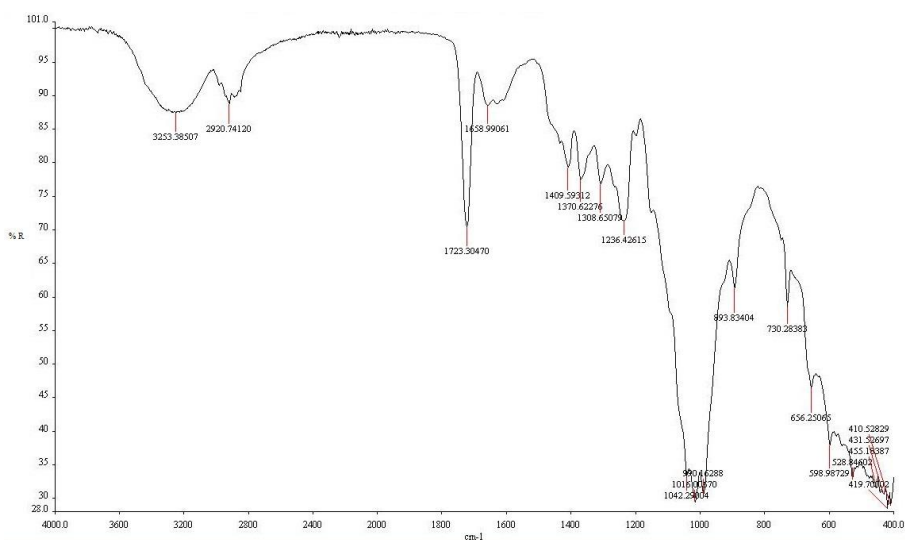


Rysunek 4.3.6. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału PHB oraz z opisem charakterystycznych pasm
 Źródło: badania własne na podstawie Silverstein 2012

W zarejestrowanym widmie FT-IR materiału PHB rozpoznano następujące rejony grup funkcyjnych:

- drgania pochodzące od grup hydroksylowych (3394 cm^{-1})
- drgania pochodzące od C=O grupy estrowej (1719 cm^{-1}), co potwierdza także obecność silnego pasma w rejonie drgań rozciągających C-O (1053 cm^{-1}),
- pasma C-O-C (1179 cm^{-1}) oraz CH₃ (1379 cm^{-1}).

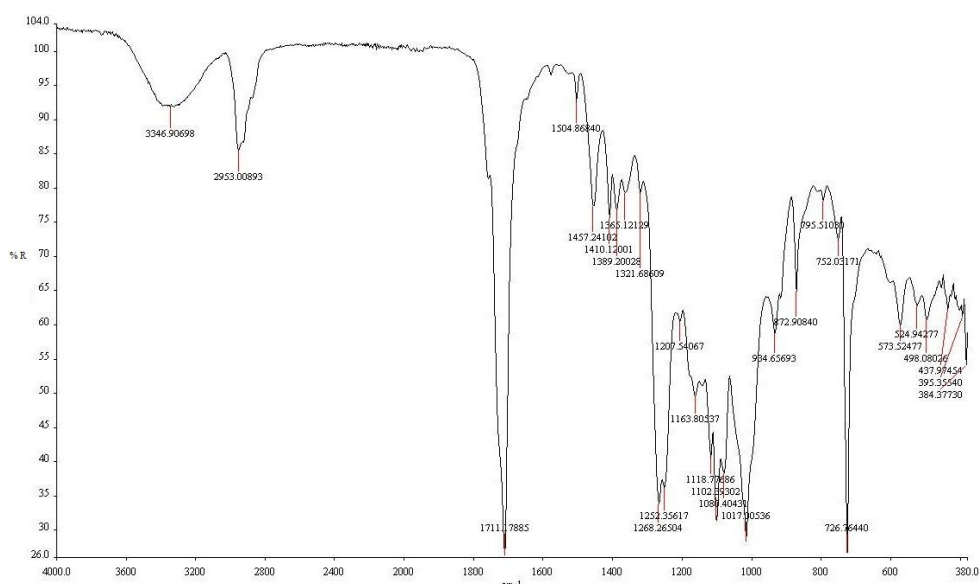
Za pomocą analizy widm w podczerwieni można rozróżnić materiał odniesienia od prób poddanych obróbce radiacyjnej, jednak dalsze rozróżnienie ze względu na zastosowaną dawkę nie jest już możliwe.



Rysunek 4.3.7. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału CEL oraz z opisem charakterystycznych pasm
 Źródło: badania własne na podstawie Silverstein 2012

Na podstawie danych [Silverstein 2012] zidentyfikowano, że badane widmo przedstawia nitrocelulozę (pochodna celulozy przeważnie z dodatkiem glicerolu, jako plastyfikatora nie wykazuje żadnego podobieństwa do widma nitrocelulozy). Wynika to z ograniczenia metody odbiciowej, która eksploruje jedynie warstwę powierzchniową. Z danych uzyskanych od Producenta tego materiału wynika, że materiał pokryty jest warstwą nitrocelulozowego lakieru, zwiększającego barierowość oraz umożliwiającego zgrzewanie na gorąco. Scharakteryzowano więc podstawowe pasma zewnętrznej warstwy materiału CEL:

- szerokie pasmo 3253 cm^{-1} pochodzące prawdopodobnie od drgań rozciągających NH,
- drgania rozciągające grup C-H pochodzących z łańcucha alifatycznego (2920 cm^{-1}),
- w rejonie $1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ grupa pasm pochodząca od C-N.



Rysunek 4.3.8. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału PLA oraz z opisem charakterystycznych pasm
 Źródło: badania własne na podstawie Silverstein 2012, Siracusa 2012

W widmie FT-IR materiału PLA zidentyfikowano następujące pasma charakterystyczne:

- 2996 cm^{-1} oraz 2945 cm^{-1} odpowiadające za wiązania C-H, odpowiednio asymetryczne oraz symetryczne,
- region drgań rozciągających grupy karbonylowej C=O (1746 cm^{-1}),
- obszar między $1500\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczny dla wiązań CH₃ (1452 cm^{-1}),
- obszar między $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ zawiera pasma pochodzące od grup rozciągających C-O grup estrowych (1267 cm^{-1}) oraz drgań rozciągających O-C (1180 cm^{-1} , 1127 cm^{-1} , 1079 cm^{-1}),
- drgania zginające OH (1043 cm^{-1})

- drgania kołyszące CH_3 (956 cm^{-1}),
- dwa pasma: 869 cm^{-1} oraz 756 cm^{-1} reprezentują odpowiednio do fazy amorficznej oraz krystalicznej polimeru.

Na podstawie analizy PCA można jedynie rozróżnić próby zerowe od prób poddanych oddziaływaniu promieniowania jonizującego. Nie ma natomiast możliwości rozróżnienia prób ze względu na zastosowaną dawkę.

Analiza widm w podczerwieni dostarczyła wielu informacji o analizowanych materiałach, m.in. obecności ugrupowań aromatycznych, alifatycznych czy pasm pochodzących od polisacharydów. Celem badania było potwierdzenie obecności głównych składników folii, poszerzenie bazy materiałów oraz opisanie charakterystycznych pasm i weryfikacja danych w porównaniu z literaturą przedmiotu.

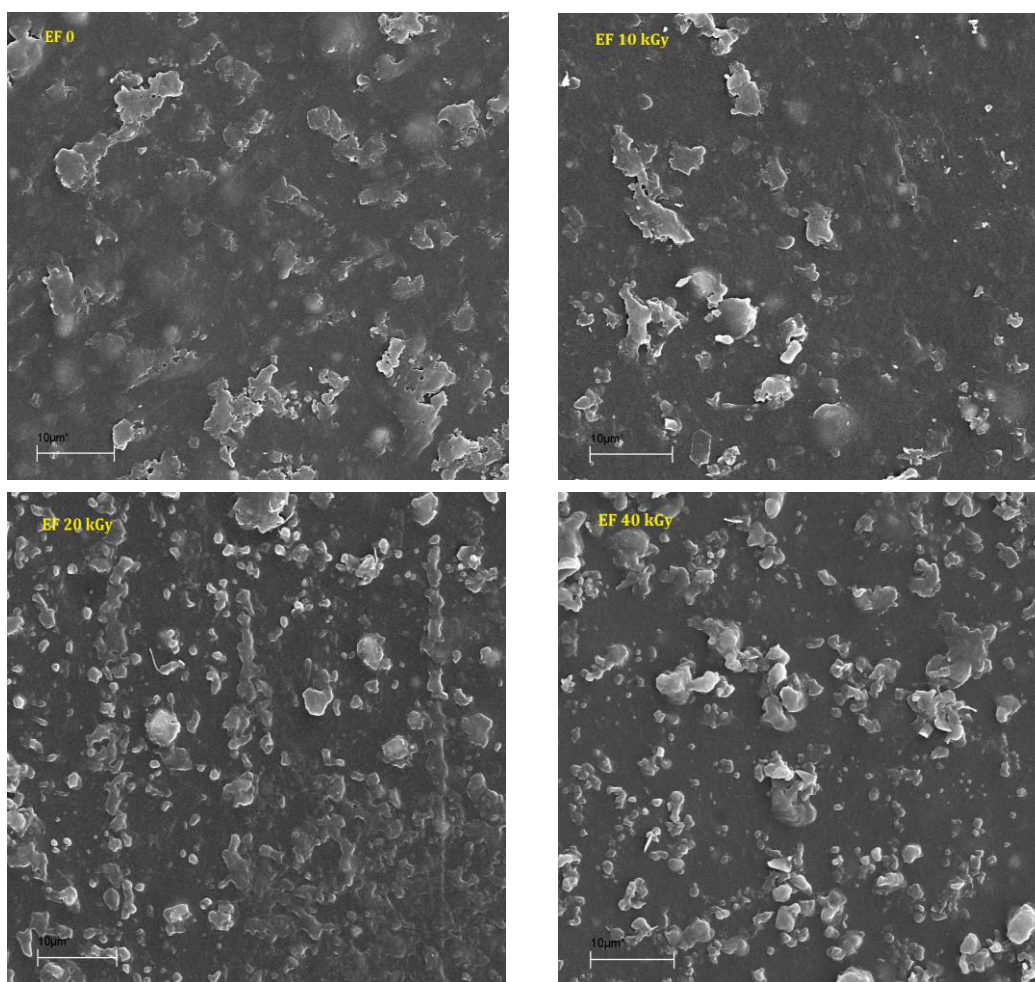
Analiza PCA umożliwiła dokładne porównanie widm materiałów napromieniowanych z materiałem odniesienia oraz stwierdzenie podobieństw i różnic grupowych. Tego typu wnioskowanie możliwe było dzięki zastosowaniu odpowiednich narzędzi statystycznych. Stwierdzono różnice między próbą kontrolną i próbkami badanymi, jednakże zmiany wywoływane promieniowaniem występowały nieregularnie oraz nie były proporcjonalne do zastosowanej dawki.

4.4. Struktura powierzchni folii

4.4.1. Morfologia powierzchni za pomocą mikroskopii SEM

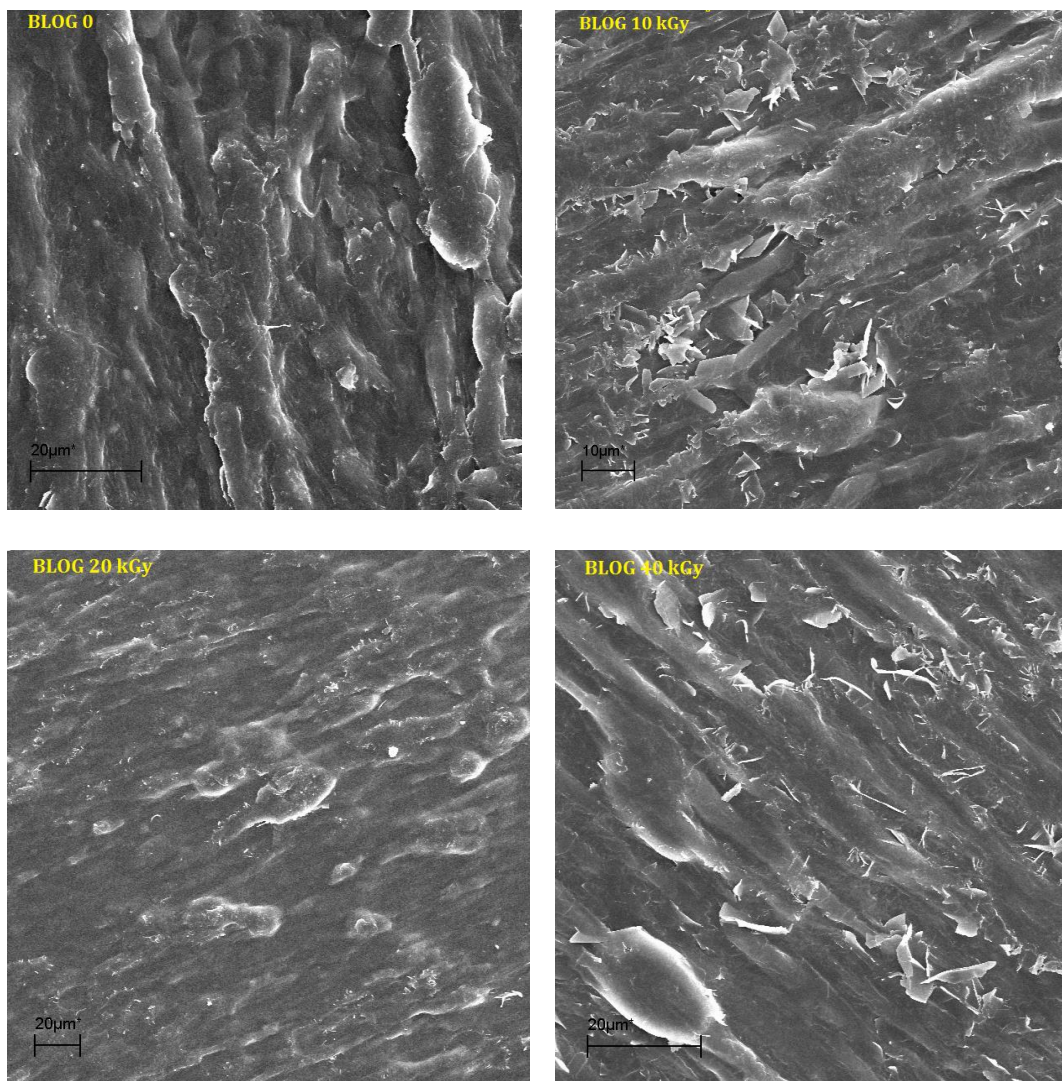
Wykonano zestaw fotografii za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, za pomocą którego możliwa była obserwacja topografii badanych materiałów. Serię zdjęć wykonanych przy różnych powiększeniach zamieszczono w Aneksie pracy (strony 42-84).

Widoczne na fotografiach 4.4.1. wtrącenia świadczą o niejednorodnej strukturze tego materiału AAC, czego bezpośrednim wyrazem mogą być niskie parametry wytrzymałościowe. Analiza zdjęć nie wykazała istotnych zmian, niezauważalne są żadne perforacje ani ubytki wywołane promieniowaniem γ .



Fotografia 4.4.1 Zdjęcia SEM folii AAC (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

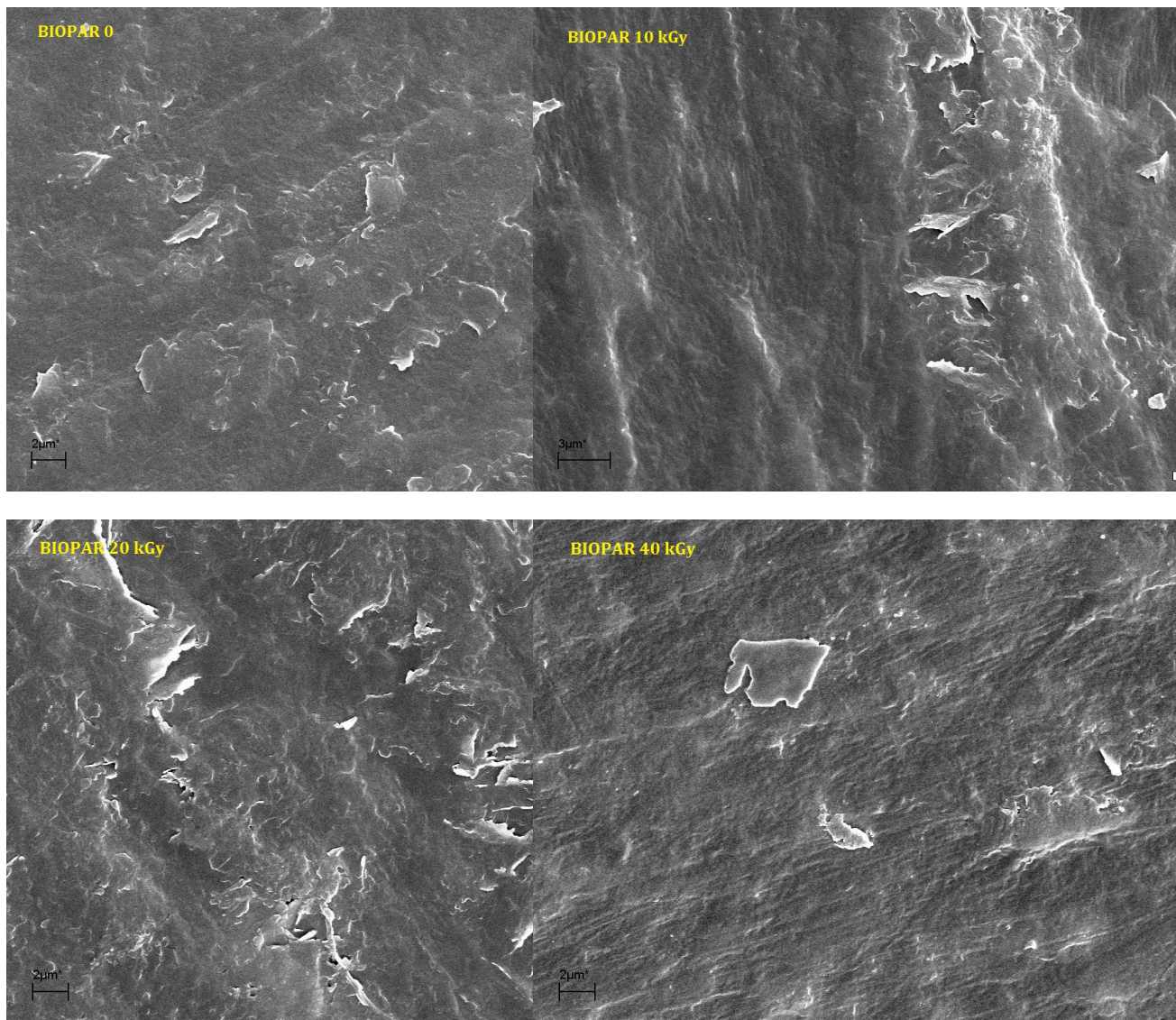
Źródło: badania własne



Fotografia 4.4.2 Zdjęcia SEM folii BLOG (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

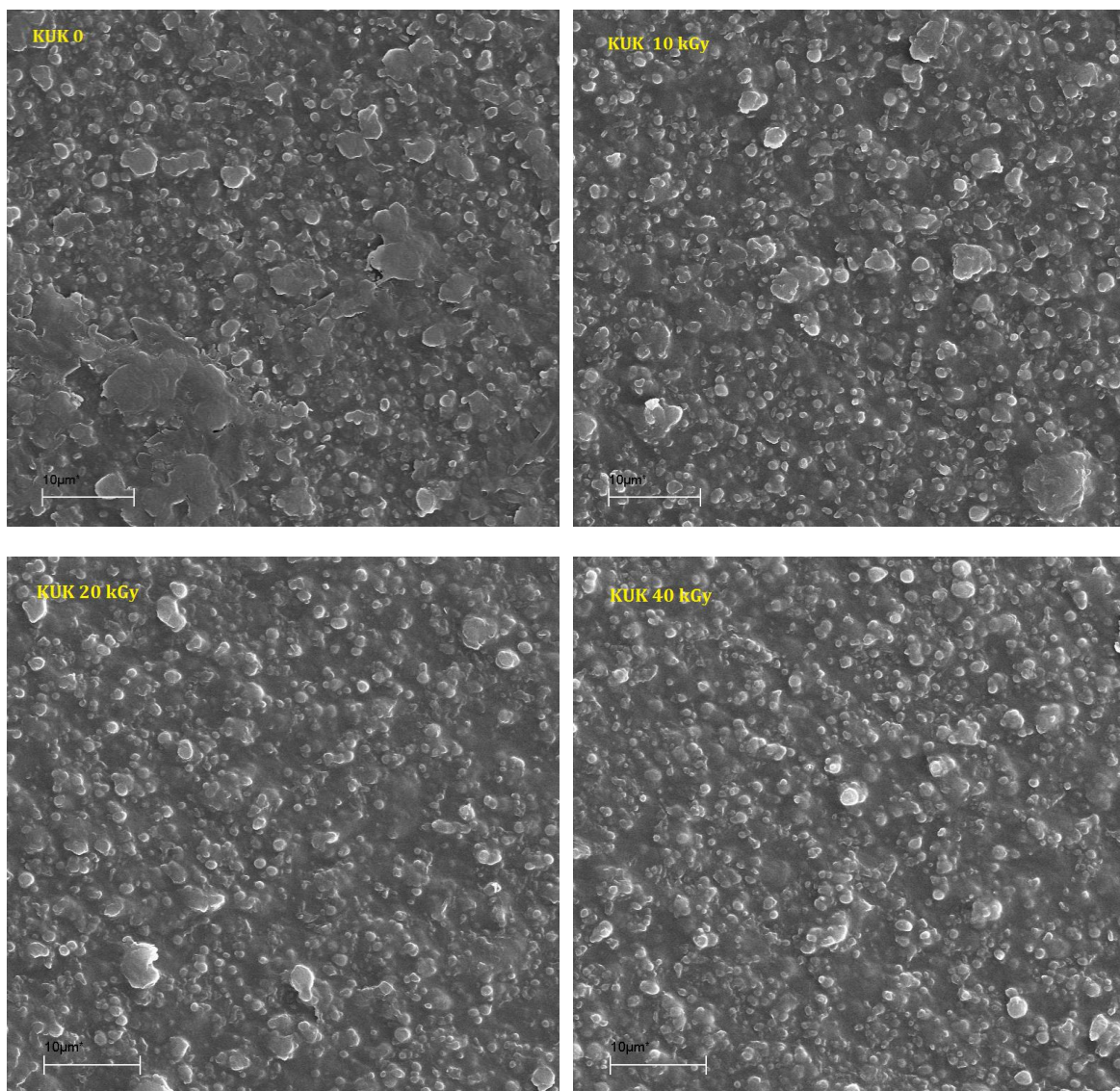
Źródło: badania własne

Na podstawie fotografii materiału BLOG (fotografia 4.4.2) można przypuszczać, że widoczne długie struktury o ostrych krawędziach pochodzą od wypełniacza - chitozanu, który dominuje w obrazie powierzchni. Zdjęcia przedstawiające próbę odniesienia (BLOG 0) oraz dawkę 10 i 40 kGy są praktycznie identyczne, natomiast zdjęcie obrazujące próbę 20 kGy przedstawia rozmytą i wygładzoną strukturę, co jednak nie znajduje odzwierciedlenia w innych badaniach.



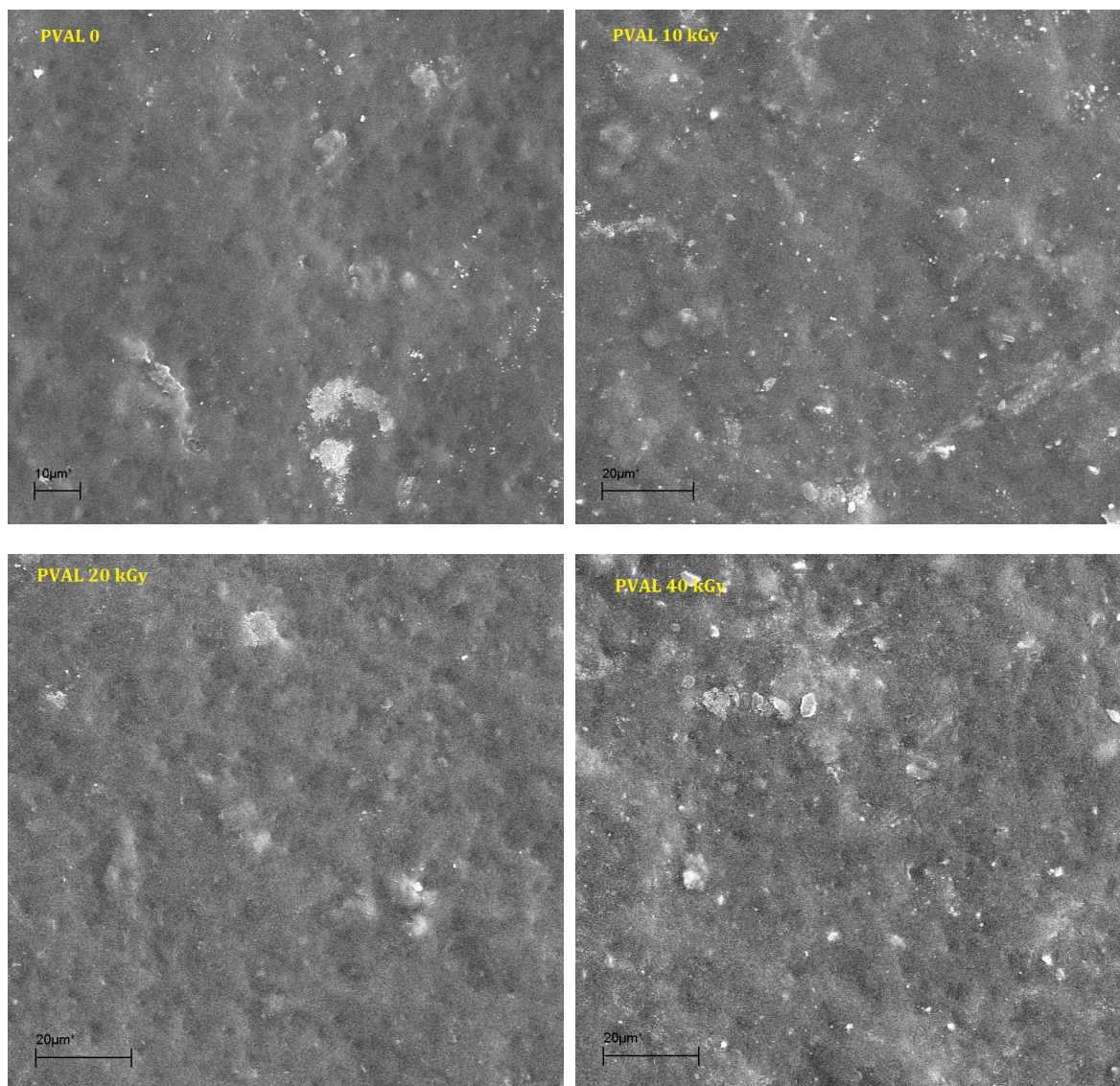
Fotografia 4.4.3 Zdjęcia SEM folii BPAR (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy
Źródło: badania własne

Folia BPAR zawiera w swym składzie skrobię, jednak jej ziarna nie są rozpoznawalne w obrazie mikroskopowym. Na powierzchni można zauważyć płytkie wady powierzchni o kształcie płytek lub dysków nachodzących na siebie, których obecność nie jest determinowana promieniowaniem, lecz procesem produkcyjnym.



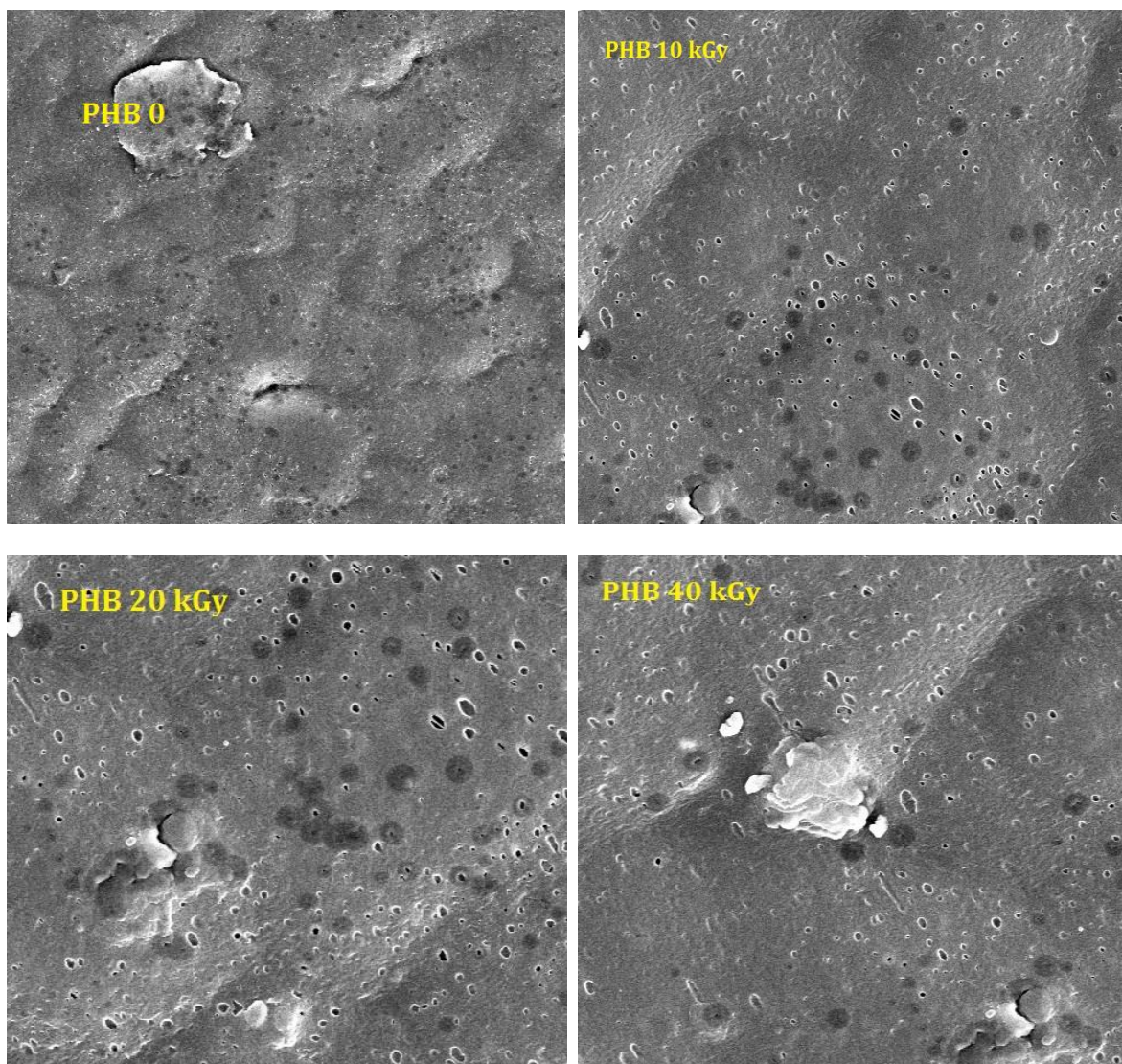
Fotografia 4.4.4 Zdjęcia SEM folii KUK (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy
Źródło: badania własne

Folia skrobiowa (KUK) posiada równomierne wypełnienie ziarnami skrobiowymi o różnej średnicy. Na skutek oddziaływania promieniowania nie nastąpiła widoczna zmiana struktury wywołana promieniowaniem γ .



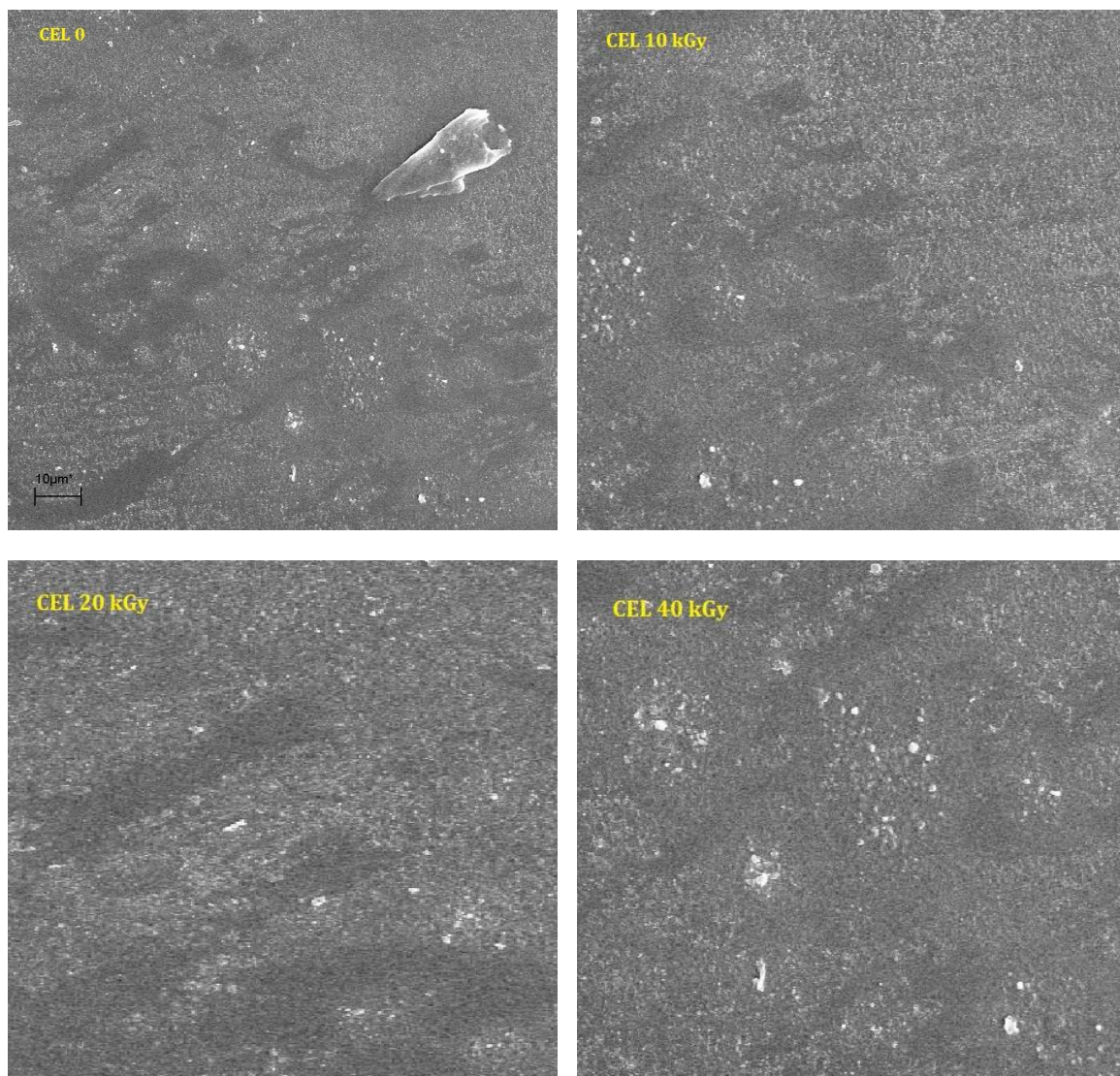
Fotografia 4.4.5 Zdjęcia SEM folii PVAL (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy
Źródło: badania własne

Folia PVAL charakteryzuje się jednorodną powierzchnią, w której można zauważyć nieliczne jaśniejsze skupiska oraz niewielkie wgłębienia, których intensywność wzrasta z dawką promieniowania.



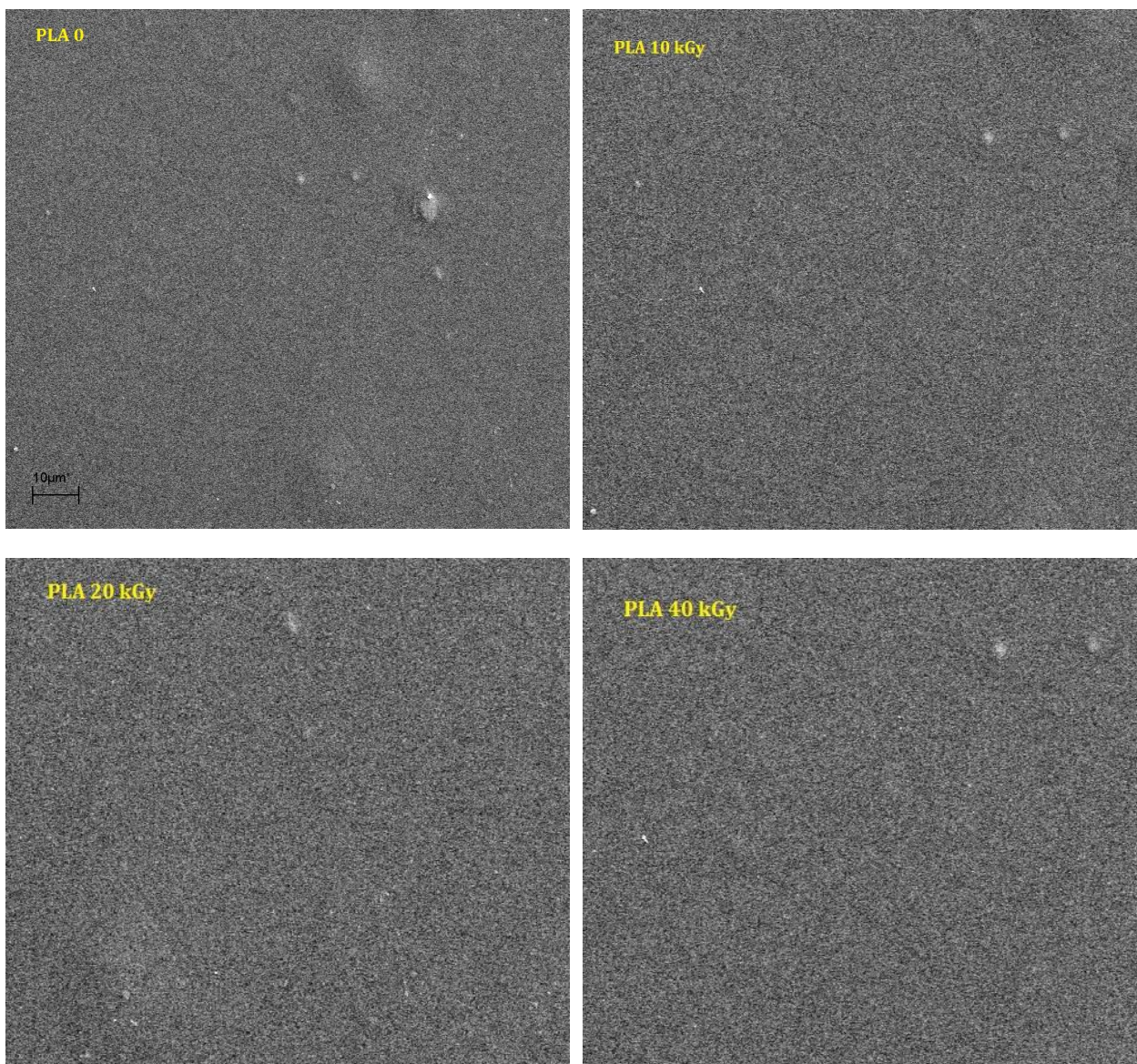
Fotografia 4.4.6 Zdjęcia SEM folii PHB (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy
Źródło: badania własne

Folia PHB posiada znaczne wady, polegające na nierównomiernie uformowanej powierzchni, pochodzące od topiących się ziarn granulatu oraz liczne mikropęknięcia. Defekty powierzchni nie wynikają z oddziaływania promieniowania, a jedynie prowadzonego procesu wytłaczania.



Fotografia 4.4.7 Zdjęcia SEM folii CEL (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy
Źródło: badania własne

Folia Nature-Flex (CEL), która charakteryzowała się jednymi z najlepszych właściwości wytrzymałościowych oraz posiadała bardzo jednolitą i zwartą strukturę powierzchni.



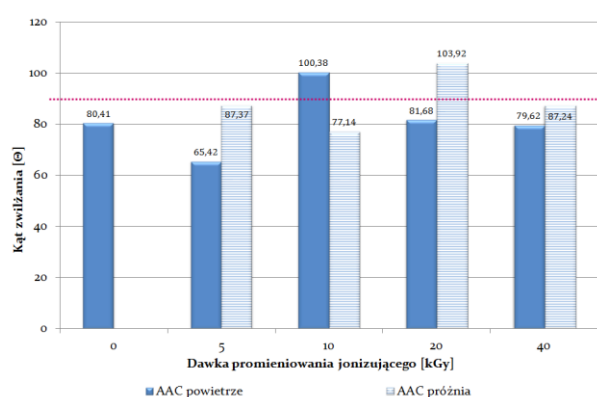
Fotografia 4.4.8 Zdjęcia SEM folii PLA (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy
Źródło: badania własne

Folia PLA charakteryzowała się wysoką jednorodnością powierzchni, nielicznymi wtrąceniami. Promieniowanie nie wpłynęło na powierzchniowe powstawanie defektów i nieciągłości.

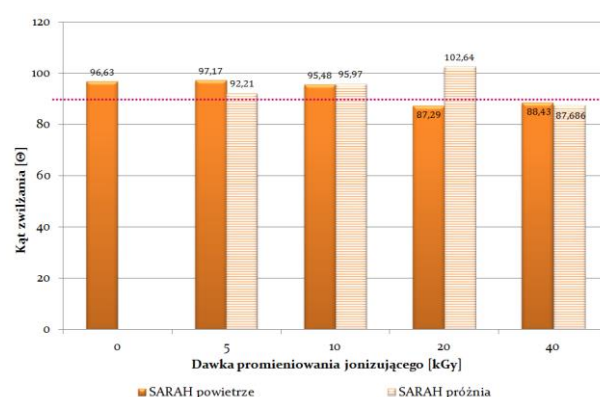
4.4.2. Kąt zwilżania powierzchni

Jako miarę adhezji do podłoża wykorzystuje się zwilżalność, którą określa kąt na granicy trzech faz lub jego cosinus. Powierzchnia jest dobrze zwilżalna, gdy kąt zwilżania jest mniejszy niż 90° [Kubera i in. 1985], jak ma to miejsce w przypadku większości badanych materiałów. Wg danych producenta wszystkie folie są podatne do zadruku różnymi technikami.

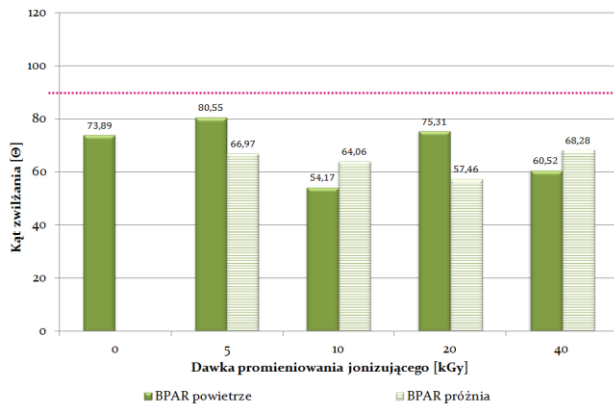
W przypadku pomiaru kąta zwilżania materiałów AAC, BLOG, BPAR i KUK widoczne są znaczne różnice i brak trendu powiązanego z dawką promieniowania oraz atmosferą, w jakiej prowadzono proces napromieniania. Widoczne na fotografiach SEM (rozdział 4.4.1.) nierówności powierzchni wynikające z obecności dodatków/wypełniaczy mogą być odpowiedzialne za znaczne punktowe różnice zwilżalności powierzchni. Materiały PHB, CEL i PLA mają wyraźnie hydrofilowy charakter powierzchni. Nie stwierdzono jednak wpływu dawki promieniowania na zmianę badanego parametru. Analiza wyników pozwala jednak zauważyć większą zwilżalność powierzchni folii napromieniowanych w atmosferze powietrza niż w próżni. Na podstawie przeprowadzonych obserwacji można stwierdzić, że materiały nie zawierające dodatków/wypełniaczy charakteryzują się bardziej jednorodną strukturą powierzchni a tym samym mniejszym rozrzutem pomiaru kąta zwilżania, natomiast promieniowanie nie wpływa znacząco na omawiany parametr.



Rysunek 4.4.1. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału AAC napromieniowanego w powietrzu (słupki niebieskie) i w próżni (słupki z deseniem)
Źródło: Assman i in. 2011

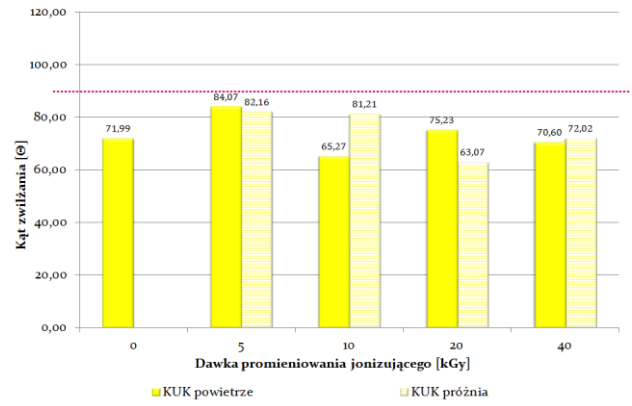


Rysunek 4.4.2. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału BLOG napromieniowanego w powietrzu (słupki pomarańczowe) i w próżni (słupki z deseniem)
Źródło: opracowanie własne



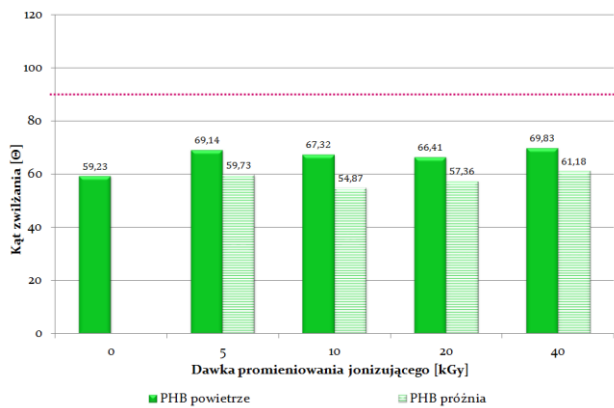
Rysunek 4.4.3. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału BIOPAR napromieniowanego w powietrzu (słupki zielone) i w próżni (słupki z deseniem)

Źródło: opracowanie własne



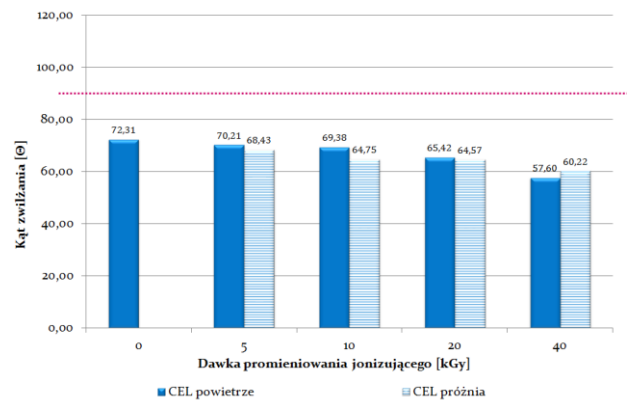
Rysunek 4.4.4. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału KUK napromieniowanego w powietrzu (słupki żółte) i w próżni (słupki z deseniem)

Źródło: opracowanie własne



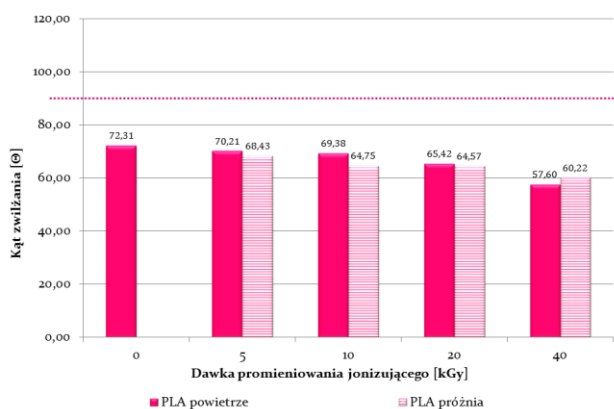
Rysunek 4.4.5. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału PHB napromieniowanego w powietrzu (słupki zielone) i w próżni (słupki z deseniem)

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 4.4.6. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału CEL napromieniowanego w powietrzu (słupki granatowe) i w próżni (słupki z deseniem)

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 4.4.7. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału PLA napromieniowanego w powietrzu (słupki różowe) i w próżni (słupki z deseniem)

Źródło: opracowanie własne

4.5. Badanie migracji globalnej

Wyniki badań wszystkich materiałów poddano analizie wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych oraz ich interakcji na migrację globalną oraz statystyki opisowe oraz klasyfikację grup statystycznie jednorodnych według testu Tukey'a. W pracy zamieszczono szczegółowe wyniki testów statystycznych tylko dla pierwszego z przedstawionych materiałów (AAC), ze względu na czytelność rozdziału, pozostałe tabele zostały zamieszczone w Aneksie pracy (strony 85-112).

Materiał PVAL nie został zakwalifikowany do badań, ponieważ jest rozpuszczalny w zimnej wodzie, stąd badanie z przyczyn obiektywnych nie jest możliwe do wykonania.

W tabeli 4.5.1. zestawiono wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych na migrację globalną dla AAC.

Poziom istotności wpływu p jest $<0,05$ należy uznać, że wszystkie czynniki zmienności oraz ich interakcje wpływają statystycznie bardzo wysoko istotnie na badany efekt.

Tabela 4.5.1. Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych na migrację globalną oraz ich interakcji dla materiału AAC

źródło zmienności	SS	stopnie swobody	MS	F	p
warunki	849	1	849	375,487	0,0000
płyn modelowy	7205	1	720	3187,700	0,0000
dawka	154	4	38	16,989	0,0000
warunki * płyn modelowy	368	1	368	162,659	0,0000
warunki * dawka	332	4	83	36,765	0,0000
płyn modelowy * dawka	195	4	49	21,576	0,0000
warunki * płyn * dawka	158	4	40	17,509	0,0000
błąd	181	80	2	-	-

SS – suma kwadratów odchyłeń od średniej; MS – średni kwadrat (SS/stopnie swobody); F – funkcja testowa; p – poziom istotności

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

W tabeli 4.5.2. zestawiono statystyki opisowe oraz klasyfikację grup statystycznie jednorodnych według testu Tukey'a, z których wynika jednoznacznie, że środowisko napromienienia wpływa bardzo wysoko istotnie na migrację globalną. Występuje wyraźne zróżnicowanie pomiędzy napromienianiem w warunkach próżni oraz w powietrzu. Można przypuszczać, że przyczyną tego zjawiska jest zmniejszone ciśnienie, a mechanizmem stymulującym migrację będą zjawiska dyfuzyjne. Szczególnie duże zróżnicowanie

zaobserwowano dla wpływu płynu modelowego na wielkość migracji. W przypadku alkoholu etylowego wielkość migracji była prawie sześciokrotnie większa niż dla wody. Przyczyną tego zjawiska wydaje się być fakt zastosowania alkoholu etylowego, jako płynu modelowego, w którym rozpuszczalność migrantów jest większa niż w przypadku wody.

Tabela 4.5.2. Statystyki opisowe oraz klasyfikacja grup statystycznie jednorodnych według testu Tukey'a oznaczenia migracji globalnej dla AAC

źródło zmienności	czynnik zmienności	średnie, odchylenie standardowe, grupy jednorodne wg testu Tukey'a	granice przedziału ufności	
			-95,00 %	+95,00 %
warunki	powietrze	9,03 ± 7,50 ^a	6,90	11,17
	próżnia	14,86 ± 10,92 ^b	11,76	17,96
płyn modelowy	H ₂ O	3,46 ± 1,64 ^a	2,99	3,93
	C ₂ H ₅ OH	20,44 ± 6,55 ^b	18,57	22,30
dawka	0	11,73 ± 8,37 ^b	7,81	15,65
	5	9,96 ± 9,37 ^a	5,58	14,35
	10	11,51 ± 8,70 ^b	7,44	15,58
	20	13,22 ± 10,81 ^c	8,16	18,28
	40	13,32 ± 11,76 ^c	7,81	18,82

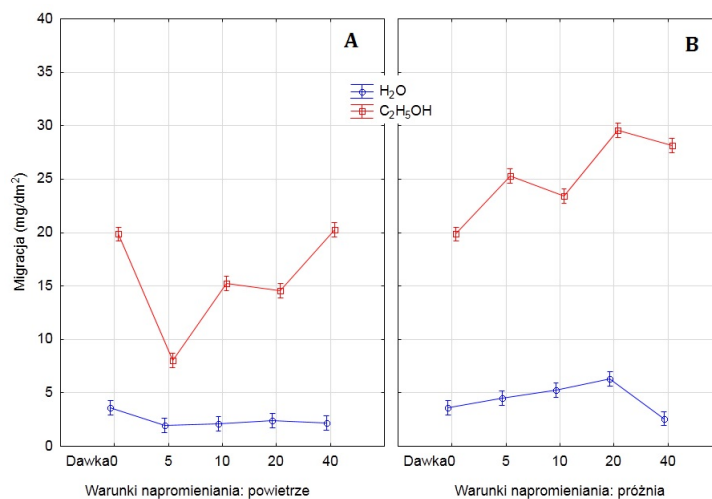
Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Wpływ wielkości dawki promieniowania na migrację nie jest jednoznaczny (rysunek 4.5.1). Testy statystyczne wykazały istotne zróżnicowanie szczególnie dla dawek większych, jakkolwiek wykresy wskazują, że trudno jest opisać wpływ zależności wielkości dawki zależnościami funkcyjnymi. Najmniejszą wielkość migracji globalnej stwierdzono przy dawce 5 kGy, natomiast dawka 20 oraz 40 kGy charakteryzowały się wyraźniejszym wzrostem tego parametru. Wydaje się, że obserwowane zjawisko jest potwierdzeniem probabilistycznego wpływu promieniowania na materiał doświadczalny w większym stopniu niż deterministycznego. W omawianym przypadku termin deterministyczny należy rozumieć, jako efekt dający się opisać zależnościami funkcyjnymi. Uogólniając w przypadku wpływu dawki, można zauważyć pewne trendy wzrostowe szczególnie w przypadku migracji do alkoholu prób napromieniowanych w próżni [Kubera i in. 2012].

Potwierdzeniem powyższych stwierdzeń jest statystyczna istotność interakcji „warunki-płyn”, w której zostały wyodrębnione cztery istotnie różne grupy jednorodne. Statystyczna istotność interakcji „warunki-dawka” zdaje się potwierdzać wcześniejsze wnioski. Bardzo interesujące są wyniki analiz interakcji „płyn-dawka”. W przypadku wody

brak jest statystycznie istotnego zróżnicowania wartości średnich dla całego przedziału dawek. W tym przypadku o istotności tej interakcji decydują wyniki uzyskane dla alkoholu etylowego, gdzie wyodrębniono grupy statystycznie różniące się od siebie. W praktyce dla migracji do wody można uznać, że przy zastosowanym zakresie dawek promieniowania nie występuje migracja uzależniona od wielkości dawki, pomimo że płyn modelowy, jako czynnik zmienności wpływa na ten parametr.

Potwierdzeniem statystycznej interakcji warunków napromienienia oraz dawki jest rysunek 4.5.1. Daje się zauważyć, że w przypadku napromieniania w powietrzu i migracji dla alkoholu etylowego jedynie rodzaj płynu wpływa istotnie na efekt. Krzywa „migracji-dawka” jest w praktyce równoległa do osi X, a przebieg zmian dla alkoholu etylowego zdaje się potwierdzać hipotezę o przypadkowym, stochastycznym wpływie promieniowania. Nieco inaczej przebiegają obserwowane zmiany przy napromienianiu w próżni. Bardzo nieznaczny trend rosnący można zauważyć dla wody i dość wyraźny dla alkoholu etylowego. Nie wydaje się jednak celowe stosowanie opisu matematycznego tych trendów. Wyniki zamieszczone w tabelach i na wykresie wskazują, że zdecydowanie większy wpływ na badany efekt ma płyn modelowy i warunki napromienienia niż dawka promieniowania.

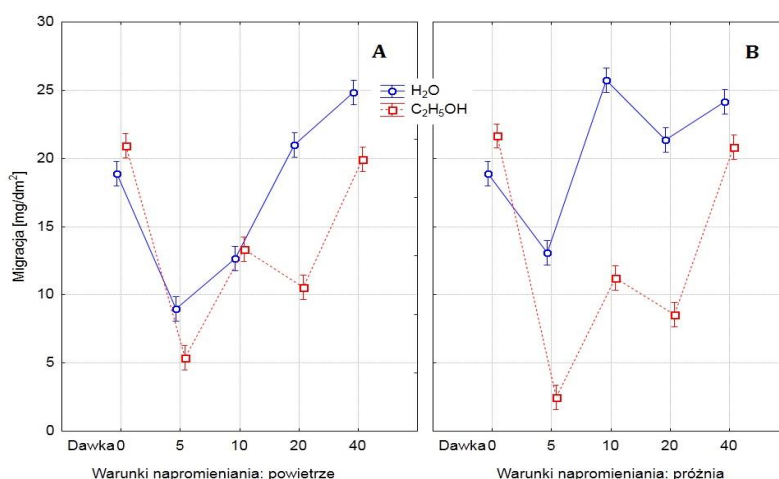


Rysunek 4.5.1. Migracja globalna prób AAC napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Analiza danych dla materiału BLOG wykazała, że wszystkie czynniki zmienności oraz ich interakcje wpływają statystycznie bardzo wysoko istotnie na badany efekt. Środowisko napromienienia ma bardzo istotny wpływ na migrację globalną. Występuje wyraźne zróżnicowanie pomiędzy napromienianiem w warunkach próżni oraz w powietrzu.

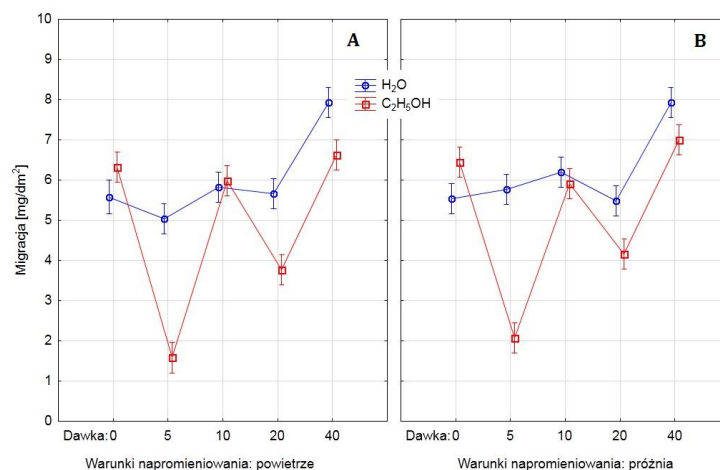
Duże zróżnicowanie zaobserwowano dla wpływu płynu modelowego na wielkość migracji. Wpływ wielkości dawki promieniowania na migrację jest niejednoznaczny (rysunek 4.5.2). Najmniejszą wielkość migracji globalnej stwierdzono przy dawce 5 kGy, natomiast pozostałe dawki charakteryzowały się wyraźniejszym wzrostem tego parametru. Wydaje się, że obserwowane zjawisko może być dowodem na zachodzenie procesów degradacyjnych wywołanych promieniowaniem. Wartość migracji globalnej przekracza dopuszczalny poziom 10 [mg/dm²], dlatego też materiał ten nie może być dopuszczony do kontaktu z żywnością.



Rysunek 4.5.2. Migracja globalna prób BLOG napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

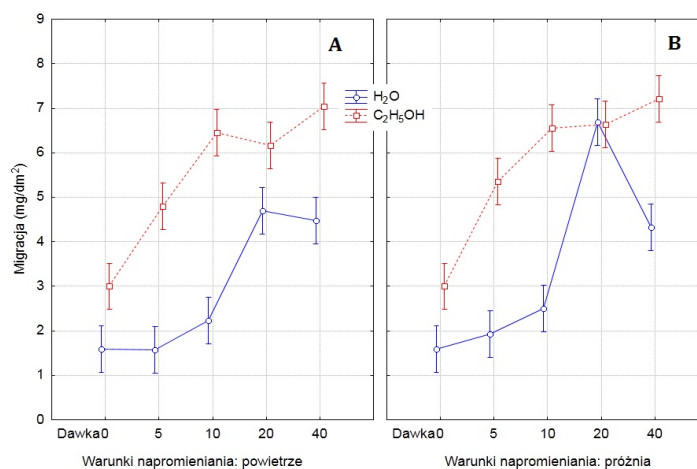
Wyniki analizy materiału BIOPAR wskazują, że warunki napromieniowania, płyn modelowy oraz dawka wpływają statystycznie istotnie na wielkość migracji globalnej. Analiza danych zawartych na rysunku 4.5.3 wskazuje jednak, że w praktyce różnice wynikające z warunków napromieniowania są nieznaczne i mogą być pominięte. Najniższą wartość migracji globalnej stwierdzono przy dawce 5 kGy. Obserwowane zmiany mają raczej charakter probabilistyczny. W żadnym przypadku wielkość migracji nie przekroczyła dopuszczalnego limitu.



Rysunek 4.5.3. Migracja globalna prób BPAR napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu Statistica 10

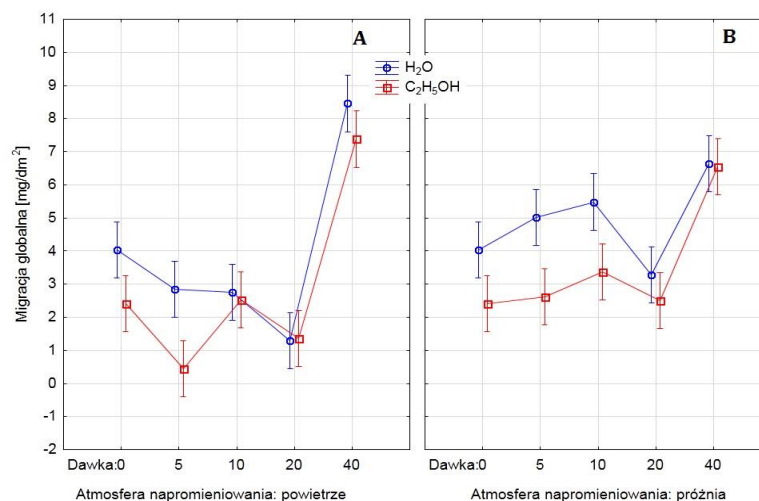
Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych na migrację globalną materiału na bazie skrobi kukurydzianej (KUK) wskazują, że na wielkość migracji globalnej statystycznie istotny wpływ mają: dawka promieniowania oraz rodzaj płynu modelowego, a także ich wzajemne interakcje. Za czynnik pozostający bez wpływu na badany parametr należy uznać warunki napromieniowania (powietrze, próżnia). Szczególnie duże zróżnicowanie zaobserwowano dla wpływu dawki na wielkość migracji globalnej, z tym że wyróżniono zaledwie trzy grupy jednorodne: 0^a, 5^b, 10^b, 20^c, 40^c. Analiza danych z rysunku 4.5.4 pozwala zaobserwować korelację wielkości migracji globalnej w funkcji dawki promieniowania, dla prób napromieniowanych w powietrzu dla obu płynów modelowych natomiast w próżni jedynie do alkoholu etylowego.



Rysunek 4.5.4. Migracja globalna prób KUK napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu Statistica 10

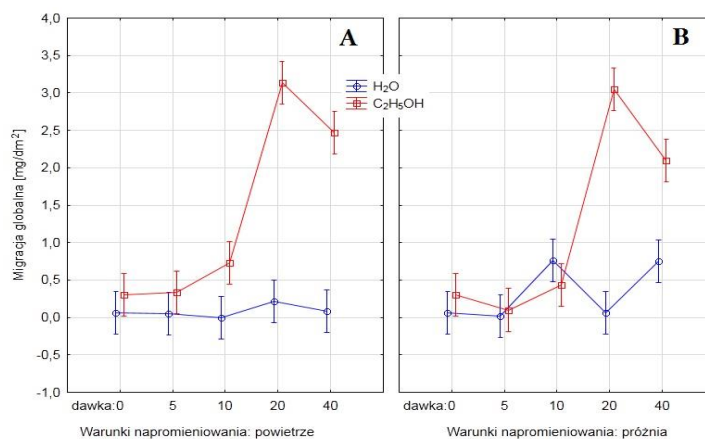
W analizowanym przypadku dla materiału CEL wszystkie czynniki zmienności wpływają statystycznie istotnie na badany parametr. Wartość migracji globalnej w zależności od warunków nie różni się znacząco, stąd ten czynnik zmienności może zostać pominięty w dalszej analizie. Największe znaczenie odgrywa rodzaj płynu modelowego, szczególnie w przypadku dawki 40 kGy, ponieważ wartość migracji rośnie ponad dwukrotnie w porównaniu do próby zerowej. W żadnym przypadku dopuszczalny limit migracji globalnej nie został przekroczony.



Rysunek 4.5.5. Migracja globalna prób CEL napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Analiza wpływu czynników doświadczalnych na migrację globalną dla PLA, wskazała, że wszystkie źródła zmienności wpływają statystycznie istotnie na badany parametr, natomiast warunki napromieniowania nie wpływają znacząco i można je pominąć. Wielkość migracji jest nieznaczna, jednakże w przypadku dawki 20 i 40 kGy znacząco wzrasta w przypadku alkoholu etylowego. PLA charakteryzuje się jednak nieznacznym poziomem migracji i można uznać, że materiał jest stabilny w zakresie stosowanych dawek.

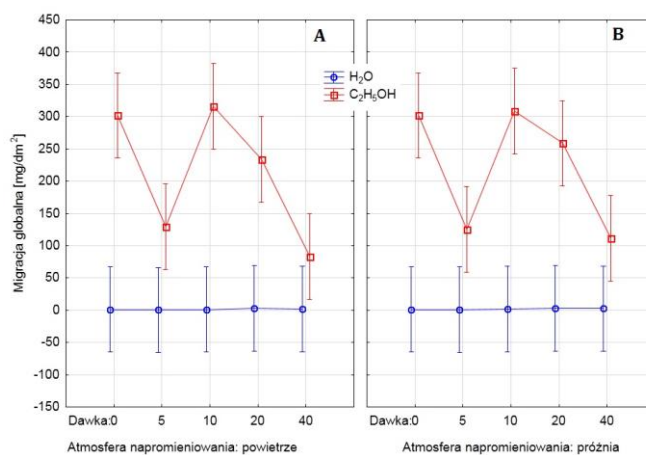


Rysunek 4.5.6. Migracja globalna prób PLA napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Analiza wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych na migrację globalną dla PHB wskazała, że statystycznie bardzo wysoko istotnie na wielkość migracji wpływa płyn modelowy oraz dawka promieniowania. Warunki napromieniowania nie wpływają na zmiany zachodzące w materiale. Z danych zawartych w tabeli wynika jednoznacznie, że płyn modelowy i dawka wpływają bardzo istotnie na migrację globalną. Nie występuje wyraźne zróżnicowanie pomiędzy napromienianiem w warunkach próżni oraz w powietrzu.

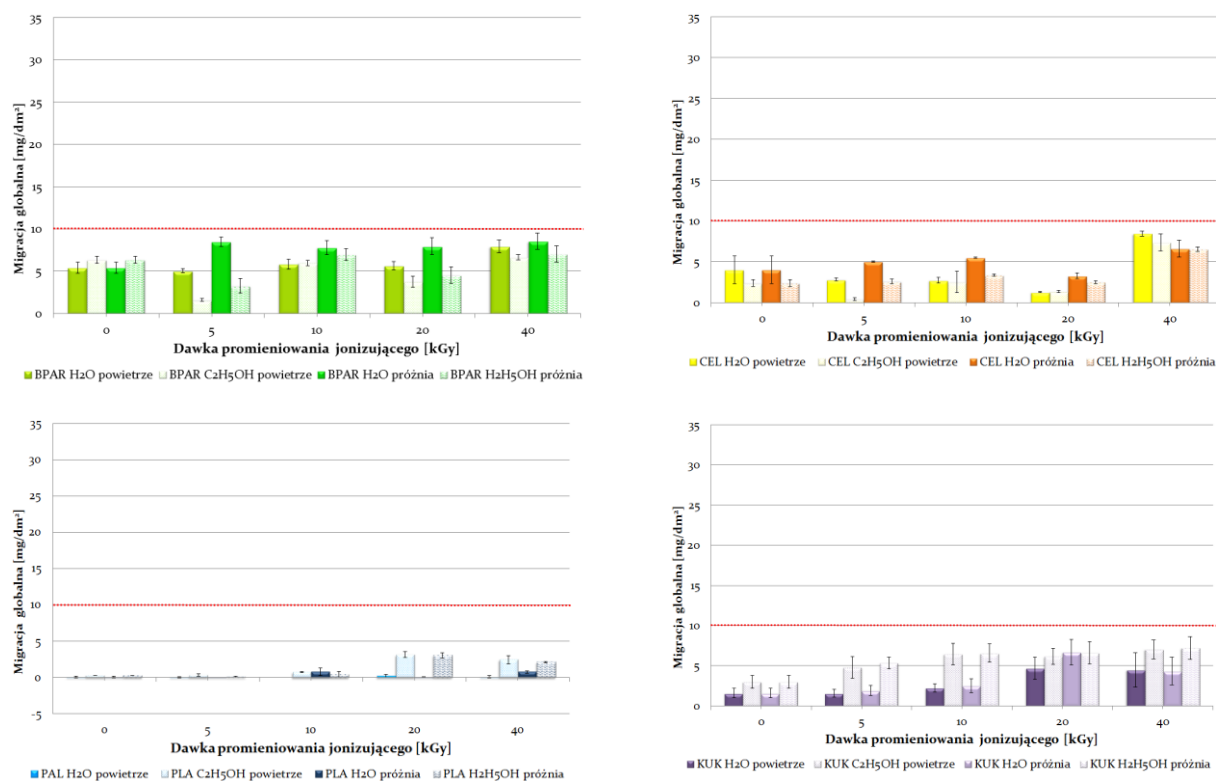
Poziom migracji globalnej do alkoholu osiągnął poziom wielokrotnie przekraczający dopuszczalne limity, stąd wniosek, że materiał ten bardzo łatwo poddaje się ekstrakcji w rozpuszczalnikach polarnych. Migracja do wody jest praktycznie zerowa i stała niezależnie od dawki promieniowania.



Rysunek 4.5.7. Migracja globalna prób PHB napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

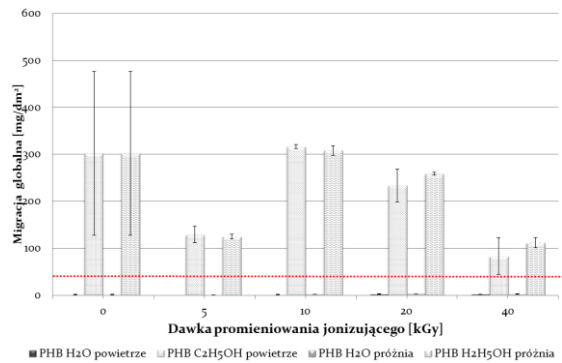
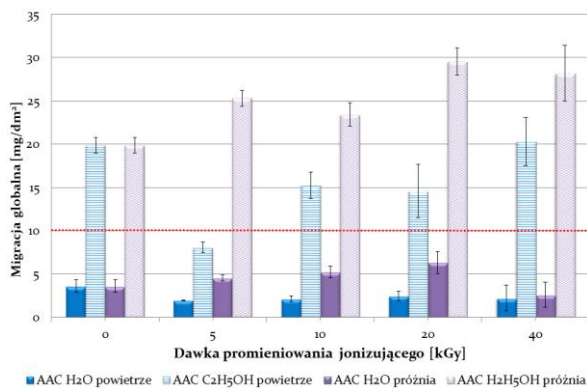
Materiałami, które spełniają wymagania w zakresie wartości migracji globalnej do dwóch płynów modelowych były: BPAR, CEL, PLA oraz KUK.



Rysunek 4.5.8. Wykresy zbiorcze migracji globalnej napromieniowanych materiałów spełniających wymagania migracji globalnej dla dwóch badanych płynów modelowych

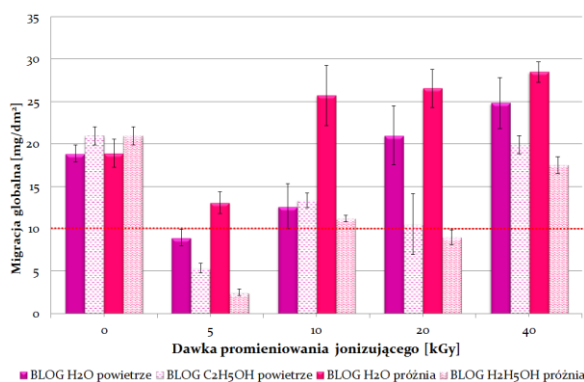
Źródło: opracowanie własne

Materiałami, które spełniają wymagania w zakresie wartości migracji globalnej do jednego z płynów modelowych, tj. do wody były: AAC oraz PHB. Limit migracji globalnej do alkoholu etylowego został wielokrotnie przekroczony, co stanowi znaczące ograniczenie w stosowaniu tych materiałów do produktów zawierających tłuszcze.



Rysunek 4.5.9. Wykresy zbiorcze migracji globalnej napromieniowanych materiałów spełniających wymagania migracji globalnej do wody
 Źródło: opracowanie własne

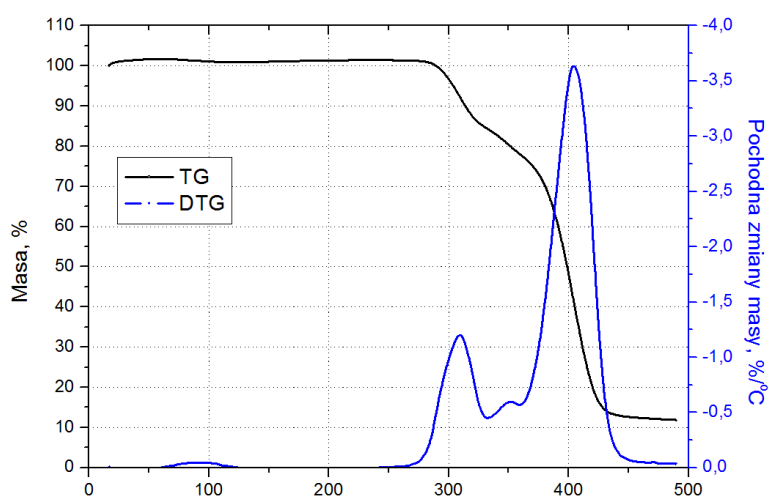
Materiałem całkowicie zdyskwalifikowanym pod względem przekroczenia limitów migracji globalnej do dwóch płynów modelowych był BLOG.



Rysunek 4.5.10. Wykres zbiorczy migracji globalnej napromieniowanego materiału nie spełniającego wymagań migracji globalnej
 Źródło: opracowanie własne

4.6. Analiza termiczna

Ubytek masy wyznaczono z krzywych termogravimetrycznych uzyskanych w funkcji temperatury. Przykładową krzywą uzyskaną dla skrobi (KUK0) nie poddanej napromieniowaniu zilustrowano na rysunku 4.6.1 Wyznaczone na ich podstawie wartości temperatury początku degradacji (T_d) zestawiono w tabelach od 3.6.1-3.6.8. Badania zostały wykonane dla folii PVAL, PLA, PHB, BPAR, CEL, AAC, KUK. W aneksie pracy zamieszczono wykresy analiz (s. 113-132).



Rysunek 4.6.1. Krzywa termogravimetryczna dla KUK nie poddanej napromieniowaniu

Źródło: badanie własne, Czaja-Jagielska i in. 2012

Stwierdzono, że promieniowanie w różny sposób wpływa na stabilność termiczną badanych próbek. Zależy w głównej mierze od dawki oraz warunków napromieniowania, oraz od struktury badanych materiałów. Próbkę folii napromieniowano w powietrzu i w próżni z użyciem dawki 10 kGy i 40 kGy. Wszystkie pomiary wykonano w zakresie temperatury od 0 do 600 °C. Rozkład termiczny zachodzi w kilku etapach (przedziałach temperaturowych) dla różnych materiałów. Z badań TGA wynika, że zmiany przebiegu krzywych termogravimetrycznych rozkładu są większe dla próbek po napromieniowaniu w próżni, niż dla próbek napromieniowanych w powietrzu. Stwierdzono, że im wyższa dawka promieniowania [kGy], tym ubytek masy próbki (pozostałość) jest mniejszy. Taki wniosek jest jednoznaczny dla folii CEL, PLA, BPAR. W przypadku innych folii z AAC, PHB nie ma statystycznie znaczących różnic. Dla materiałów typu PVAL oraz KUK zanotowano zmiany odwrotne, polegające na wzroście ubytku masy po na promieniowaniu, co świadczy o większej odporności radiacyjnej tych materiałów w badanym zakresie promieniowania.

Analizując zmiany temperatury początku rozkładu polimerów pod wpływem promieniowania stwierdzono, że dla folii CEL, PLA, BPAR nastąpiło zmniejszenie temperatury początku degradacji, co z punktu widzenia przydatności do biodegradacji jest cechą korzystną. Ogólnie należy uznać, że obróbka radiacyjna zwiększa biodegradowalność tych polimerów.

W przypadku PVAL i KUK nastąpiło zwiększenie temperatury początku rozkładu, co może wskazywać na tworzenie się nowych układów usieciowanych. W tym przypadku należałoby przeprowadzić badania właściwości strukturalnych, w tym oznaczyć zmiany średniej masy cząsteczkowej i lepkości. Dla pozostałych badanych materiałów PHB i AAC promieniowanie nie powoduje istotnych zmian właściwości cieplnych.

Tabela 4.6.1. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla AAC

	AAC 0	AAC 10P	AAC 10V	AAC 40P	AAC 40V
5%	382,97	383,78	383,85	384,22	382,73
10%	389,88	390,68	390,36	390,86	389,64
50%	412,76	412,82	412,44	413,24	412,28
pozostałość	20,90%	17,88%	18,41%	17,98%	18,80%

Źródło: badania własne

Tabela 4.6.2. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla BLOG

	BL 0	BL 10P	BL 10V	BL 40P	BL 40V
5%	273,33	276,41	278,26	270,6	260,6
10%	290,55	294,11	296,19	291,1	283,5
50%	393,17	398,63	401,85	396,3	384,2
pozostałość	11,81%	22,56%	28,23%	23,08%	0,58%

Źródło: badania własne

Tabela 4.6.3. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla BPAR

	BP 0	BP 10P	BP 10V	BP 40P	BP 40V
5%	291,32	294,48	291,64	290,24	283,4
10%	308,17	310,8	307,8	308,16	302,28
50%	404,95	404,87	404,35	404,06	402,65
pozostałość	27,08%	27,48%	26,33%	28,38%	25,64%

Źródło: badania własne

Tabela 4.6.4. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla CEL

	CEL 0	CEL 10P	CEL 10V	CEL 40P	CEL 40V
5%	182,32	126,81	174,16	178,74	171,25
10%	228,47	205,88	227,58	226,72	226,23
50%	314,69	280,54	308,79	313,47	304,74
pozostałość	37,13%	13,58%	35,38%	36,74%	33,36%

Źródło: badania własne

Tabela 4.6.5. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla KUK

	SK 0	SK 10P	SK 10V	SK 40P	SK 40V
5%	303,93	308,05	307,85	304,98	308,75
10%	313,87	322,53	318,67	314,13	321,63
50%	398,89	403,85	404,02	403,08	404,83
pozostałość	11,83%	16,14%	15,54%	14,76%	16,91%

Źródło: badania własne

Tabela 4.6.6. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla PHB

	PHB 0	PHB 10P	PHB 10V	PHB 40P	PHB 40V
5%	282,62	282,96	282,74	284,18	283,7
10%	286,59	287,03	286,72	287,68	287,23
50%	297,42	298,08	297,14	297,93	297,73
pozostałość	8,78%	14,78%	7,50%	7,94%	8,73%

Źródło: badania własne

Tabela 4.6.7. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla PLA

	PLA 0	PLA 10P	PLA 10V	PLA 40P	PLA 40V
5%	345,19	342,42	344,33	341,72	341,83
10%	349,40	347,6	349,0	346,82	347,12
50%	365,86	365,37	366,27	365,44	365,53
pozostałość	9,48%	6,82%	8,35%	11,73%	8,17%

Źródło: badania własne

Tabela 4.6.8. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla PVAL

	PVAL 0	PVAL 10P	PVAL 10V	PVAL 40P	PVAL 40V
5%	238,78	264,73	265,18	261,10	265,30
10%	280,01	296,23	297,03	293,30	295,10
50%	369,58	372,23	373,64	370,50	374,80
pozostałość	16,2%	13,51%	13,56%	15,44%	14,29%

Źródło: badania własne

4.7. Badania fizyko-mechaniczne

Właściwości fizyko-mechaniczne, w tym wytrzymałość na zerwanie oraz wydłużenie względne przy zerwaniu, są jednymi z podstawowych wyróżników jakości materiałów z punktu widzenia użytkowego. Dane eksperymentalne pozwoliły stwierdzić wielkość oraz kierunek zmian zachodzących w badanych tworzywach biodegradowalnych pod wpływem promieniowania jonizującego. W celu wyjaśnienia z jakim prawdopodobieństwem czynniki zewnętrzne wpływają na różnice między obserwowanymi średnimi grupowymi, zastosowano metodę ANOVA (ang. *analysis of variance*), wykonaną za pomocą programu *Statistica 10*. Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych na badany parametr oraz ich interakcje przedstawiono w postaci tabel i średnich wykresów (dane szczegółowe zamieszczono w Aneksie pracy, strony 133-190). Przyjęto, że poziom istotności $p < 0,05$ określa wpływ czynnika lub grup czynników jako statystycznie istotny, natomiast $p > 0,5$ jako statystycznie nieistotny (czynniki statystycznie nieistotne zaznaczono w tabelach kolorem czerwonym).

Podobnie jak w przypadku prezentowania wyników migracji globalnej, w bieżącym rozdziale zamieszczono szczegółowe wyniki testów statystycznych tylko materiału na bazie kopoliestrów alifatyczno-aromatycznych (AAC). Ze względu na czytelność rozdziału pozostałe tabele zamieszczono w Aneksie pracy (strony 133-190).

Na podstawie analizy danych dla materiału AAC (tabele: 4.7.1 i 4.7.2 oraz wykres 4.7.1) stwierdzono, że tylko dawka promieniowania jest statystycznie istotnym czynnikiem wpływającym na zmiany wartości naprężenia maksymalnego. Natomiast już wpływ wielkości dawki na badany parametr nie jest jednoznaczny, a opisywane zjawisko ma raczej charakter probabilistyczny niż deterministyczny (zmiany występują niezależnie od wielkości dawki promieniowania). Warunki napromieniowania (powietrze/próżnia) mogą zostać w analizie pominięte.

Tabela 4.7.1. Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników na naprężenie maksymalne oraz ich interakcji dla materiału AAC

źródło zmienności	SS	stopnie swobody	MS	F	p
warunki	9	1	9	2,52	0,1144
kierunek	3	1	4	0,97	0,3254
dawka	43	4	11	3,05	0,0183
warunki * kierunek	5	1	5	1,34	0,2487
warunki * dawka	85	4	21	6,02	0,0001
kierunek * dawka	11	4	3	0,78	0,5394
warunki * kierunek * dawka	5	4	1	0,39	0,8190
błąd	632,06	180	4	-	-

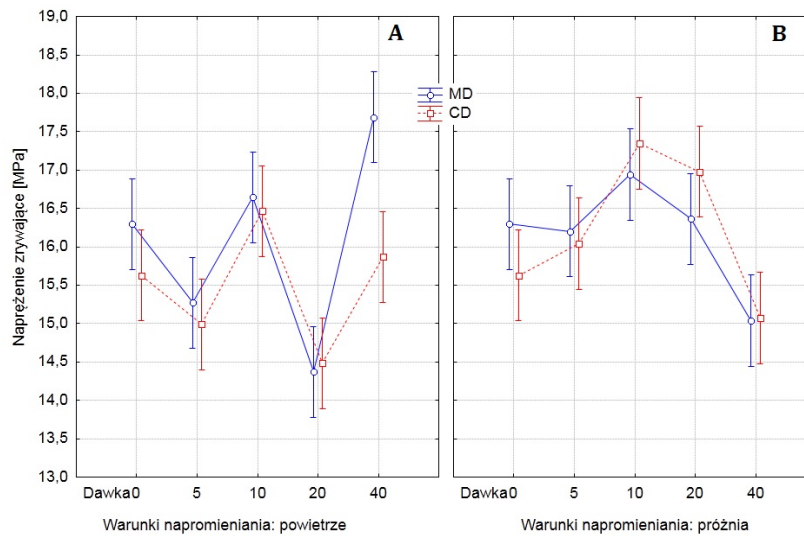
SS – suma kwadratów odchyłeń od średniej; MS – średni kwadrat (SS/st. swobody); F – funkcja testowa; p – poziom istotności

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Tabela 4.7.2. Statystyki opisowe oraz klasyfikacja grup statystycznie jednorodnych naprężenia maksymalnego materiału AAC wg testu Tukey'a

źródło zmienności	czynnik zmienności	średnie, odchylenie standardowe, grupy jednorodne wg testu Tukey'a	granice przedziału ufności	
			-95,00 %	+95,00 %
warunki	powietrze	15,77 ± 1,42 ^a	15,49	16,05
	próżnia	16,19 ± 2,43 ^a	15,71	16,67
kierunek	maszynowy	16,11 ± 2,23 ^a	15,67	16,55
	poprzeczny	15,85 ± 1,74 ^a	15,51	16,19
dawka	0	15,96 ± 0,66 ^{ab}	15,75	16,17
	5	15,63 ± 1,04 ^a	15,29	15,96
	10	16,85 ± 3,28 ^b	15,80	17,9
	20	15,55 ± 1,7 ^a	15,00	16,09
	40	15,92 ± 2,01 ^{ab}	15,27	16,56

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*



Rysunek 4.7.1. Napężenie maksymalne prób AAC napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) oraz w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Źródło: opracowanie własne

Na podstawie tabeli 4.7.3. należy stwierdzić, że warunki, w jakich prowadzony był proces napromieniowania AAC nie miały statystycznie istotnego wpływu na wydłużenie względne przy zerwaniu [%]. Pozostałe determinanty, jak dawka oraz kierunek miały statystycznie bardzo wysoko istotny wpływ na badany efekt. Szczególnie duże zróżnicowanie wartości wydłużenia względnego występowało przy dawce 5 i 10 kGy z tym, że efekt wzrostu wydłużenia w warunkach powietrza był odwrotny do efektu uzyskanego w próżni.

Na podstawie analizy danych, należy stwierdzić, że zachodzące zmiany w zakresie badanego wyróżnika mają charakter stochastyczny, rozumiane jako konsekwencje działania promieniowania jonizującego, których prawdopodobieństwo wystąpienia jest wprost proporcjonalne do dawki.

Tabela 4.7.3. Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych na wydłużenie przy zerwaniu oraz ich interakcji dla AAC

źródło zmienności	SS	stopnie swobody	MS	F	p
warunki	477	1	477	3,238	0,0736
kierunek	9378	1	9378	63,661	0,0000
dawka	66531	4	16633	112,909	0,0000
warunki * kierunek	8390	1	8390	56,952	0,0000
warunki * dawka	80711	4	20178	136,974	0,0000
kierunek * dawka	35206	4	8801	59,748	0,0000
warunki * kierunek * dawka	15240	4	3810	25,864	0,0000
błąd	26516	180	147	-	-

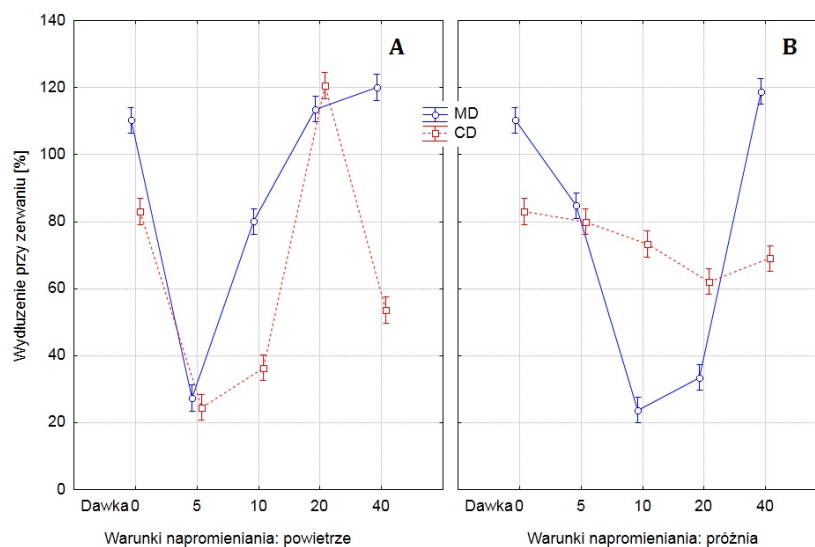
SS – suma kwadratów odchyłeń od średniej; MS – średni kwadrat (SS/st. swobody); F – funkcja testowa; p – poziom istotności

Źródło: opracowanie własne za pomocą program *Statistica 10*

Tabela 4.7.4. Statystyki opisowe oraz klasyfikacja grup statystycznie jednorodnych wydłużenia przy zerwaniu materiału AAC wg testu Tukey'a

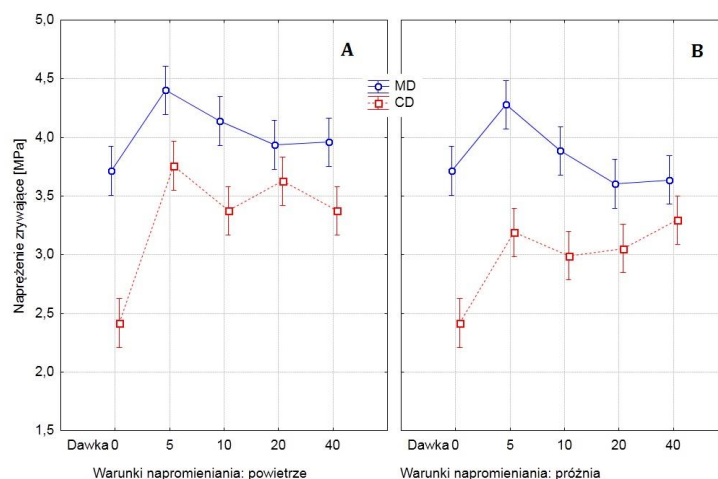
źródło zmienności	czynnik zmienności	średnie, odchylenie standardowe, grupy jednorodne wg testu Tukey'a	granice przedziału ufności	
			-95,00 %	+95,00 %
warunki	powietrze	76,95 ± 38,77 ^a	69,25	84,64
	próżnia	73,86 ± 30,67 ^a	67,77	79,94
kierunek	maszynowy	82,25 ± 40,23 ^b	74,27	90,23
	poprzeczny	68,55 ± 27,13 ^a	63,17	73,94
dawka	0	96,67 ± 23,78 ^a	89,07	104,28
	5	54,15 ± 29,82 ^b	44,62	63,69
	10	53,37 ± 25,4 ^b	45,25	61,49
	20	82,41 ± 37,57 ^c	70,4	94,43
	40	90,40 ± 31,61 ^d	80,29	100,51

Źródło: opracowanie własne za pomocą program *Statistica 10*



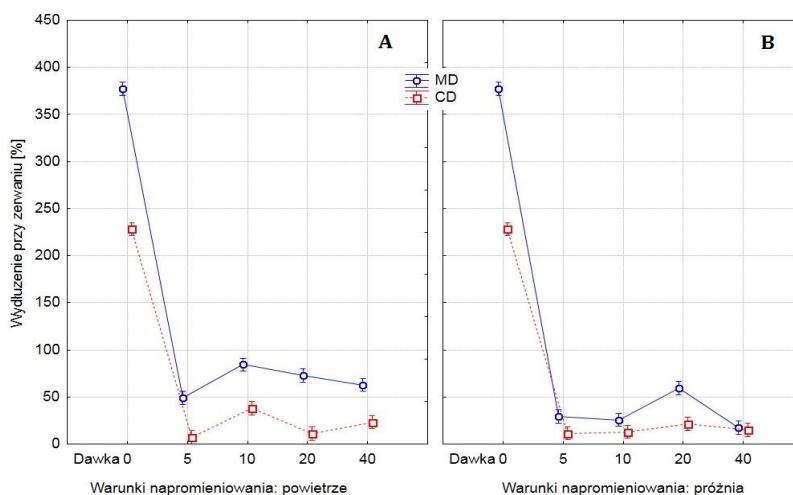
Rysunek 4.7.2. Wydłużenie przy zerwaniu prób AAC napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
 Źródło: opracowanie własne za pomocą program *Statistica 10*

Folia BLOG, zawierająca trzy składniki: AAC, skrobię i chitozan, wykazała najniższe wartości parametrów wytrzymałościowych spośród wszystkich badanych materiałów. Na uwagę zasługuje jednak fakt, że naprężenie maksymalne, mimo tak niskiej wartości pozostawało na praktycznie niezmiennym poziomie niezależnie od dawki promieniowania. W analizowanym układzie wszystkie źródła zmienności wpływają statystycznie bardzo wysoko istotnie na badany efekt, poza przypadkiem interakcji źródeł: „atmosfera-dawka” oraz „atmosfera-kierunek-dawka”, które znoszą swój wpływ i nie mają statystycznie istotnego wpływu na badane zjawisko. Promieniowanie nieznacznie zwiększa naprężenie maksymalne w porównaniu z próbą kontrolną. Dawki powyżej 10 kGy nie wpływają na zmianę badanego parametru, ponieważ należą do tej samej grupy jednorodnej wg testu Tukey’a. Można przyjąć hipotezę, że występuje tu zjawisko tworzenia dodatkowych wiązań, przyczyniających się do zmniejszenia ruchliwości łańcucha i wzrostu odporności na zerwanie. Prawidłowość ta dotyczy próbek badanych dla wzajemnie prostopadłych osi anizotropii.



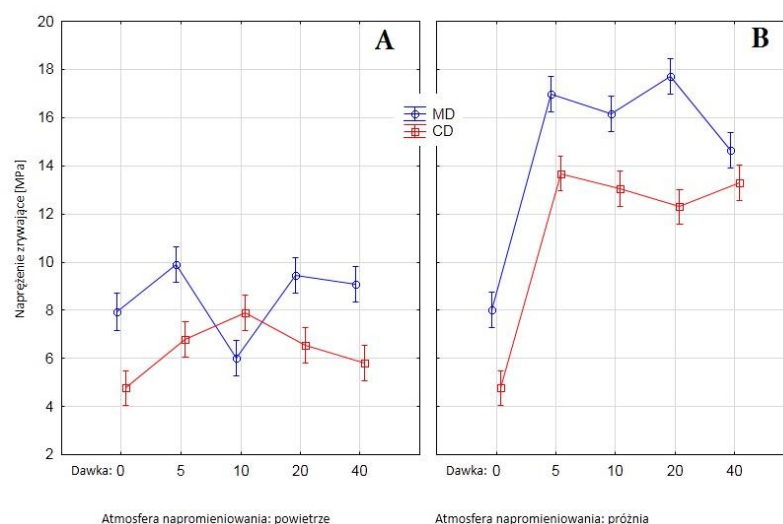
Rysunek 4.7.3. Napięcie maksymalne prób BLOG napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
 Źródło: opracowanie własne za pomocą program *Statistica 10*

Wykres prezentujący zmiany wydłużenia względnego [%] folii BLOG (rysunek 4.7.4) wydaje się potwierdzać możliwość powstawania dodatkowych wiązań nawet przy stosunkowo małych dawkach promieniowania. W przedziale 0-5 kGy występuje ewidentny i statystycznie istotny spadek elastyczności przy zerwaniu o niemal 80% w stosunku do próby kontrolnej, dla obu kierunków w każdych warunkach napromieniowania. Większe dawki promieniowania nie wpływają na dalsze zmiany badanego parametru.



Rysunek 4.7.4. Wydłużenie przy zerwaniu prób BLOG napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
 Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

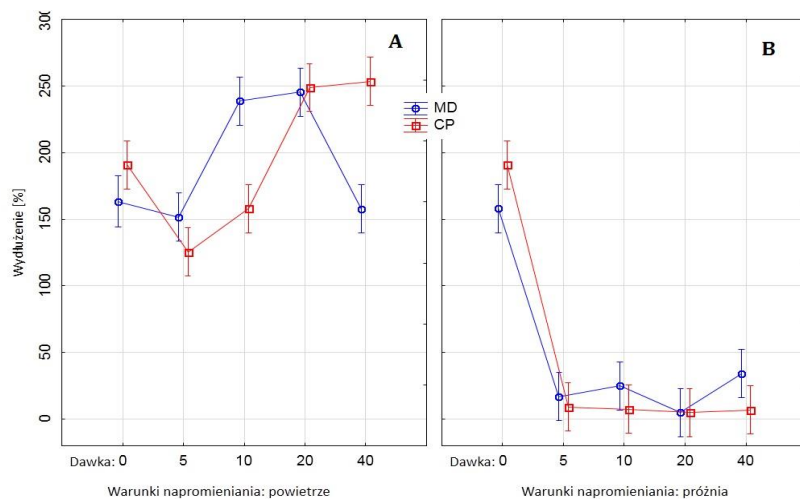
W przypadku materiału BPAR wszystkie źródła zmienności oraz ich interakcje wpływają statystycznie bardzo wysoko istotnie na wielkość naprężenia maksymalnego. Potwierdza to analiza poziomu istotności p oraz grup jednorodnych testu Tukey'a. W przypadku oddziaływania promieniowania w atmosferze powietrza, zmiany naprężenia są niewielkie i raczej przypadkowe, podczas gdy próbki poddane oddziaływaniu promieniowania w próżni, uzyskały wzrost parametru naprężenia o ponad 100% (rysunek 4.7.5B), dalsze zwiększanie dawki nie wywołało już istotnej zmiany. Podobnie jak miało to miejsce w przypadku materiału BLOG, prawdopodobnie występuje tu zjawisko tworzenia dodatkowych wiązań, zmniejszających ruchliwość łańcucha i w konsekwencji wzrost odporności na zerwanie. Zjawisko to występuje zarówno dla kierunku maszynowego, jak i poprzecznego.



Rysunek 4.7.5. Naprężenie maksymalne prób BPAR napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

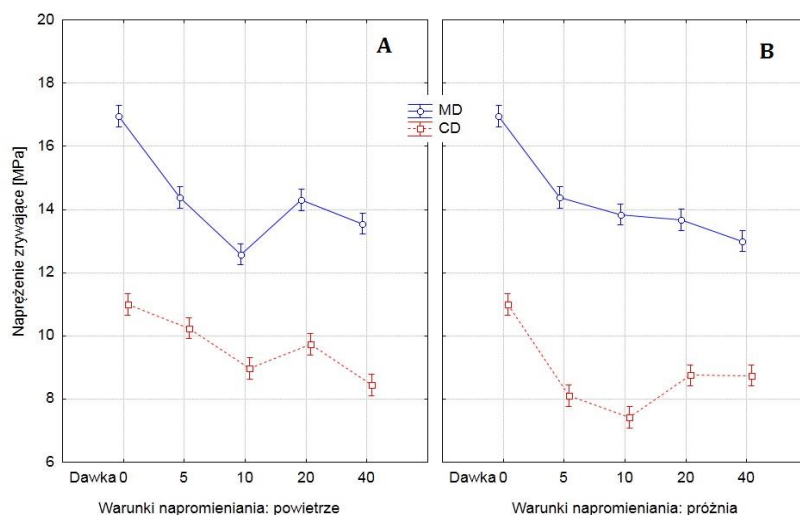
Źródło: opracowanie własne za pomocą program *Statistica 10*

Na wartość wydłużenia względnego materiału BPAR statystycznie bardzo wysoko wpływają warunki oraz dawka promieniowania. Rysunek 4.7.5 część B odpowiada danym na rysunku 4.7.4 część B, tzn. próbki poddane oddziaływaniu promieniowania w próżni stają się mniej elastyczne i bardziej kruche. Materiał BPAR lepiej znosi działanie promieniowania jonizującego w atmosferze powietrza niż w próżni.



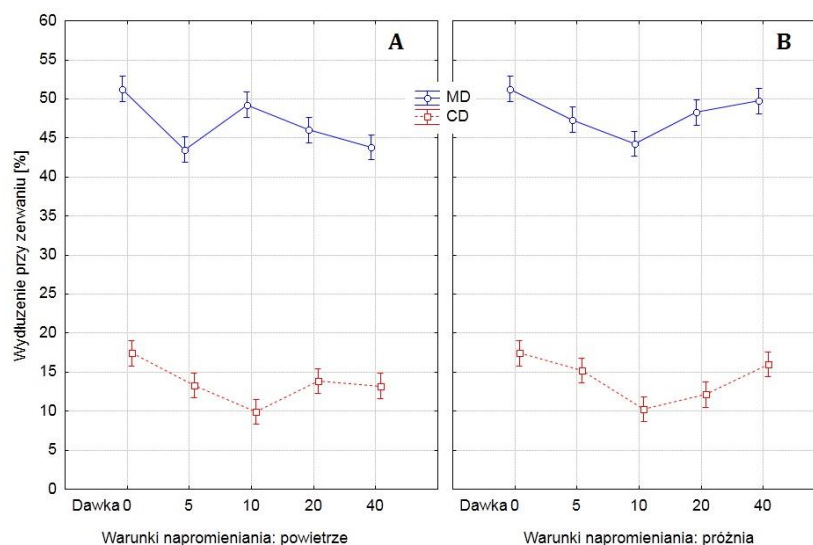
Rysunek 4.7.6. Wydłużenie przy zerwaniu prób BPAR napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
 Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Wszystkie czynniki zmienności wpływają statystycznie bardzo wysoko istotnie na wartość naprężenia materiału KUK. Analiza statystyczna roli dawki promieniowania prowadzi do wniosku, że naprężenie maksymalne zmniejsza się wraz ze wzrostem dawki promieniowania, jednak obserwowane zmiany są tak niewielkie, że ta prawidłowość może mieć raczej charakter przypadkowy. Z praktycznego punktu widzenia zaobserwowanych zmian nie można uznać za znaczące.



Rysunek 4.7.7. Naprężenie maksymalne prób KUK napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
 Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Kierunek rozciągania prób KUK oraz dawka zastosowanego promieniowania, jako czynniki zmienności wpływają statystycznie bardzo wysoko istotnie na badany efekt. Warunki napromieniowania (powietrze, próżnia). Analiza rysunku 4.7.8 wskazuje, że zmiany wydłużenia względnego nie mają charakteru znaczącego.



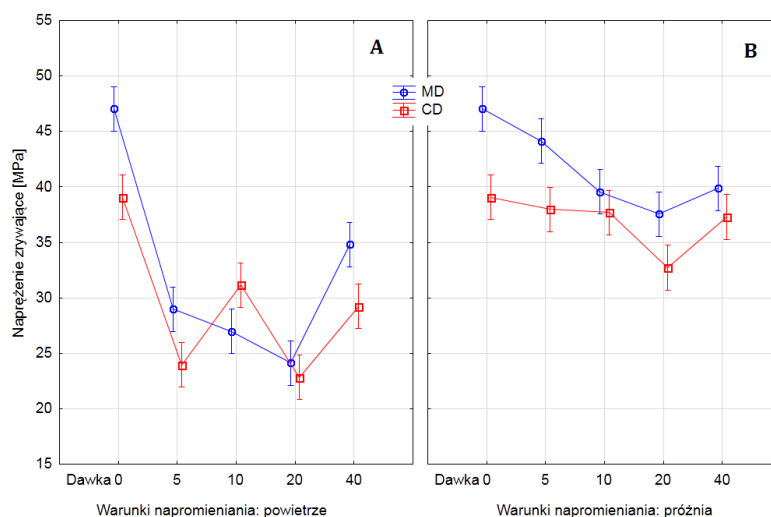
Rys. 4.7.8. Wydłużenie przy zerwaniu prób KUK napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Naprężenie maksymalne próby kontrolnej folii z PVOH (rysunek 4.7.9) było stosunkowo wysokie w porównaniu z pozostałymi materiałami, jednak napromieniowywanie w atmosferze powietrza wpływa na obniżenie tego parametru o 35-50%. Wylimitowanie tlenu atmosferycznego, poprzez prowadzenie procesu napromieniania w próżni ogranicza spadek wytrzymałości. Napromieniowanie w atmosferze powietrza prowadzi do sieciowania wywołanego prawdopodobnie mechanizmem wolnorodnikowym. Reakcje tego typu przebiegające w polimerze mogą prowadzić do powstawania nierozpuszczalnego żelu, a wylimitowanie tlenu podczas napromieniowywania w znacznym stopniu zmniejsza ten efekt. Prace dotyczące efektu żelowania i degradacji PVOH w roztworach prowadzi Sun z zespołem [Sun i in. 2012].

Analizując czynniki zmienności ze względu na poziom istotności p dla naprężenia maksymalnego, należy uznać, że wszystkie wpływają statystycznie bardzo wysoko istotnie na badany efekt. Interakcja „atmosfera-dawka” znoszą ten efekt i taką kombinację czynników można uznać za nieistotną wg testu Tukey’a. Już niewielkie dawki promieniowania powodują

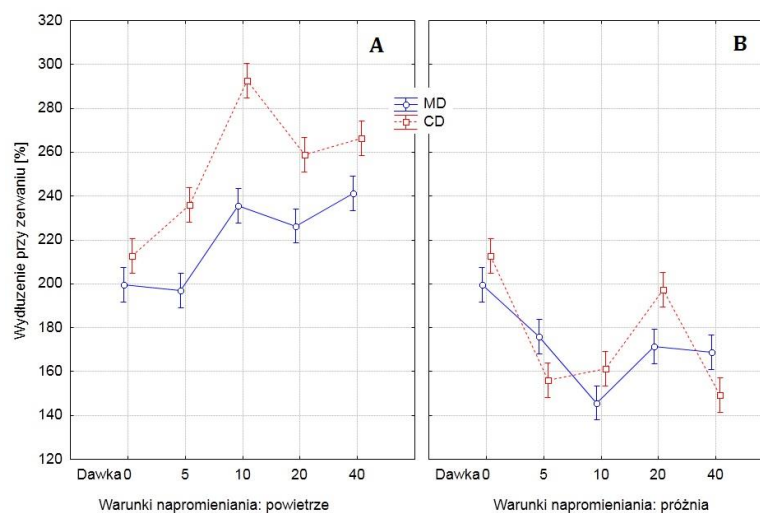
spadek niemal o połowę wartości naprężenia próbek napromieniowanych w powietrzu w porównaniu do wartości wyjściowej. Zmiany te nie pogłębiają się ze wzrostem dawki promieniowania, niezależnie od kierunku rozciągania. Naprężenie maksymalne dla próbek napromieniowanych w próżni zmniejsza się ze wzrostem dawki promieniowania.



Rysunek 4.7.9. Naprężenie maksymalne prób PVOH napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

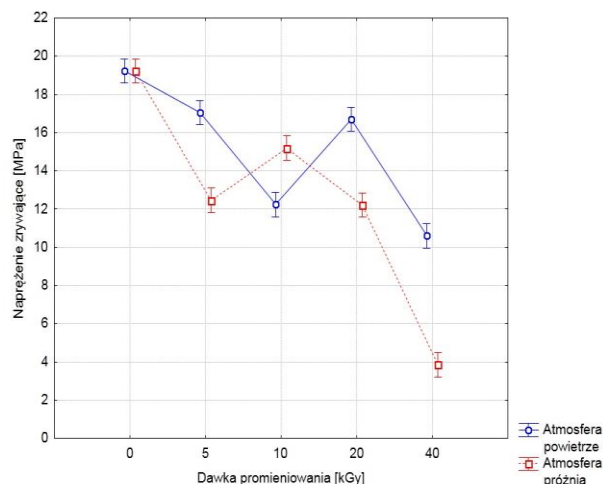
Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych na wartość wydłużenia przy zerwaniu [%] dla PVOH wskazują, że warunki, w jakich napromieniowywano próby, mają bardzo istotny statystycznie wpływ na zmianę badanych parametrów, ze szczególnym uwzględnieniem kierunku badania. Na podstawie danych zawartych na rysunku 4.7.10, można przypuszczać, że w przypadku materiałów z PVOH poddanych oddziaływaniu promieniowania w atmosferze powietrza, parametr wydłużenia przy zerwaniu ulega poprawieniu, czyli materiał staje się bardziej elastyczny. Napromieniowywanie w próżni prowadzi do efektu odwrotnego, tj. do stopniowego, lecz nie proporcjonalnego spadku wydłużenia przy zerwaniu.



Rysunek 4.7.10. Wydłużenie przy zerwaniu prób PVOH napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
 Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

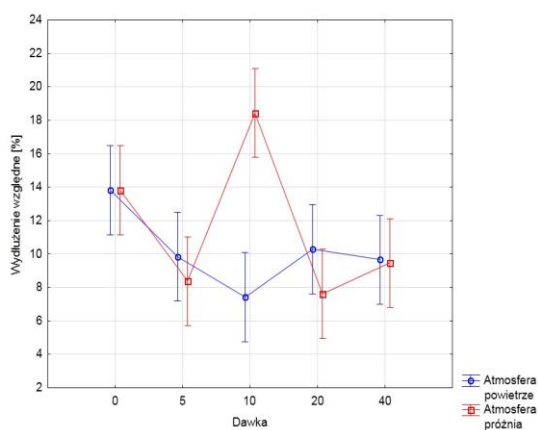
Materiał PHB został przygotowany do badań w procesie tłoczenia folii. Ze względu na wielkość uzyskanej wstęgi, możliwe było przygotowanie odpowiedniej wielkości próbek tylko w kierunku wytłaczania (MD). Poli(hydroksymaślan) nie charakteryzował się szczególnie wysokimi parametrami wytrzymałościowymi. W literaturze często spotyka się prace, w których PHB łączy się m.in. z tworzywami: PHB-PP [Goncalves, Martins-Franchetti, Chinaglia 2009], PHB-PHBV [Rosa i in. 2004], PHB-PCL [La Cara i in. 2003] i innymi, w celu poprawy jego właściwości mechanicznych. Zastosowane w pracy promieniowanie jonizujące wpłynęło na obniżenie naprężenia maksymalnego nawet o 50% (40 kGy), co zostało potwierdzone także w pracy [Parra i in. 2011]. Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że próbki napromieniowane dawką 20 i 40 kGy po kilku miesiącach przechowywania stały się kruche, łamliwe i pożółkłe, co jest dowodem na postępujący proces degradacji polimeru. Na problem ten zwrócono także uwagę w rozdziale 1.3.5.



Rysunek 4.7.11. Naprężenie maksymalne prób PHB napromieniowanych w warunkach powietrza (linia niebieska) i w próżni (linia czerwona), w kierunku maszynowym (MD)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Spośród analizowanych czynników zmienności na wartość wydłużenia względnego przy zerwaniu statystycznie istotnie wpływa tylko dawka zastosowanego promieniowania. Z rysunku 4.7.12 można wnioskować, że promieniowanie może obniżać wartość wydłużenia nawet o 30%. Obserwacja właściwości wytrzymałościowych, migracja do alkoholu oraz szybko postępujący proces starzenia przejawiający się dużą kruchością oraz zmianą barwy mogą być czynnikami dyskwalifikującymi materiał PHB do zastosowań w technologiach radiacyjnych.

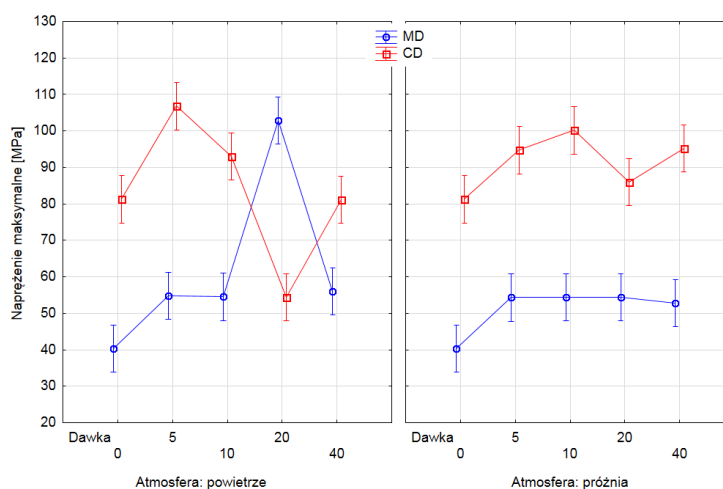


Rysunek 4.7.12. Wydłużenie przy zerwaniu prób PHB napromieniowanych w warunkach powietrza (linia niebieska) i w próżni (linia czerwona), w kierunku maszynowym (MD)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Promieniowanie jonizujące może powodować degradację celulozy. Już małe dawki promieniowania do 10 kGy, prowadzą do redukcji stopnia polimeryzacji nawet o 45%

[Driscoll i in. 2009]. Tworzące się podczas ekspozycji na promieniowanie wolne rodniki o długim okresie życia wpływają na zachodzenie reakcji postradiacyjnych, których intensyfikacji sprzyja obecność tlenu. W konsekwencji celuloza poddana napromienieniu reaguje nie tylko w czasie bezpośredniego kontaktu z promieniowaniem, ale także w okresie składowania [Iller i in. 2002]. Pierwotnie dochodzi do rozerwania wiązań między molekułami, wzrostu ilości grup aldehydowych i karboksylowych, następnie zachodzą wtórne reakcje wolnych rodników z tlenem lub ich rekombinacja. Pierścienie fenolowe zawarte w strukturze molekularnej ligniny, spełniają funkcję ochronną cząsteczki [IAEA 2008]. Wykorzystana do badań folia celulozowa wykazuje zupełnie odmienne od opisywanych w literaturze właściwości, co może być spowodowane dodatkami stosowanymi w przetwórstwie tego materiału, a których producent nie zgodził się ujawnić. Zwiększenie wytrzymałości folii CEL o ok. 25-60% pozwala przypuszczać, że niezależnie od warunków napromieniania produkt ten jest odporny na promieniowanie i w zakresie omawianego wyróżnika osiągnął najlepsze parametry spośród wszystkich badanych materiałów.

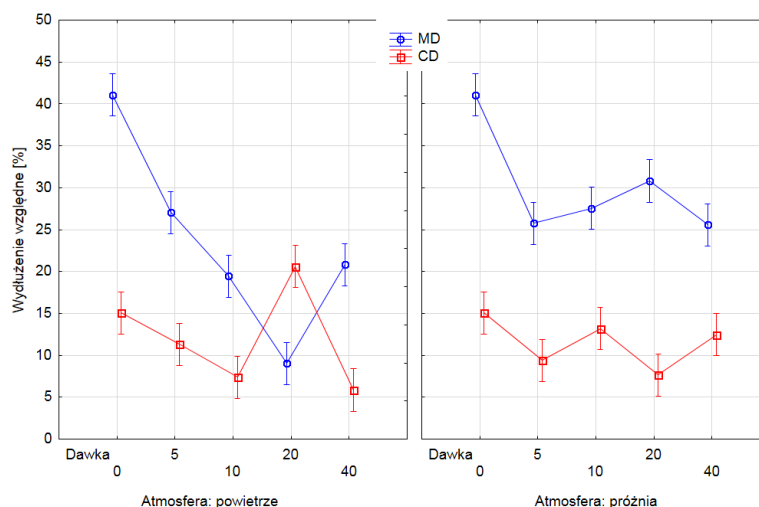


Rysunek 4.7.13. Naprężenie maksymalne próbek CEL napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

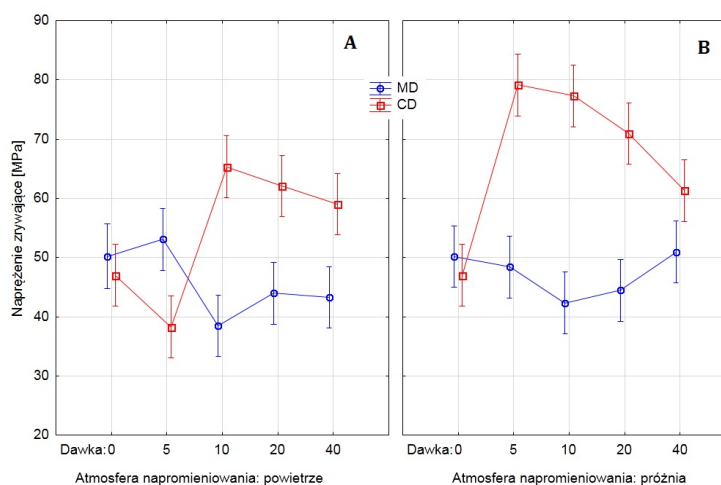
Wydłużenie folii CEL zmniejsza się pod wpływem promieniowania a kolejne dawki (w przypadku prób napromieniowanych w powietrzu) powodują dalszy spadek wydłużenia, czego nie obserwuje się tak wyraźnie w przypadku prób napromieniowanych w próżni. Widoczne na rysunku 4.7.14 (lewy) zmiany parametru charakteryzują się dużym rozrzutem w

zależności od dawki, w szczególności w przypadku 20 kGy. Zmiany te jednak nie mogą być opisane zależnościami funkcyjnymi.



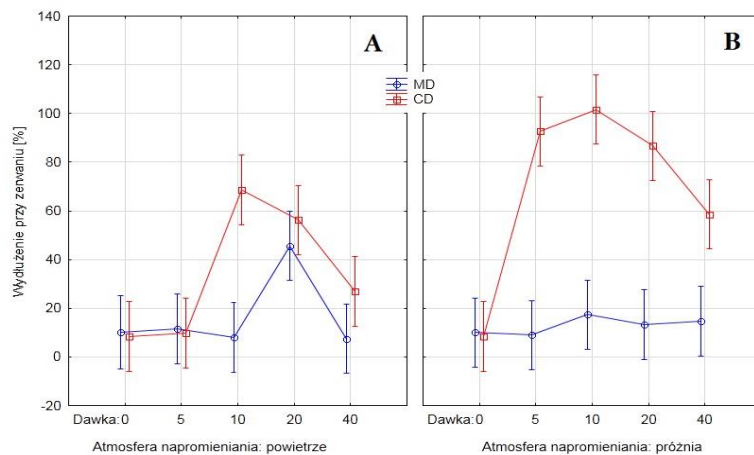
Rysunek 4.7.14. Wydłużenie przy zerwaniu próbek CEL napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), próbek napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Ekspozycja PLA na działanie promieniowania γ lub elektronowego, skutkuje redukcją masy cząsteczkowej a w konsekwencji zmianami właściwości mechanicznych oraz użytkowych. Wyniki badań wytrzymałościowych innych handlowych folii z PLA, potwierdzają brak korelacji między wielkością zmian właściwości wytrzymałościowych a dawką promieniowania [Melski 2011]. Badana folia PLA może być z powodzeniem poddawana obróbce radiacyjnej z punktu widzenia właściwości wytrzymałościowych.



Rysunek 4.7.15. Napężenie maksymalne próbek PLA napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), próbek napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Wartość wydłużenia przy zerwaniu jest determinowana wszystkimi czynnikami zmienności. Największe różnice pojawiły się w przypadku badania wydłużenia dla dwóch osi symetrii. Promieniowanie jonizujące może wpływać na poprawę wartości wydłużenia względnego.



Rysunek 4.7.16. Wydłużenie przy zerwaniu próbek PLA napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), próbek napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)
 Źródło: opracowanie własne za pomocą programu *Statistica 10*

Zastosowany rodzaj promieniowania miał wpływ na wszystkie badane materiały, ale interpretacja zmian wywołanych zwiększającą się dawką promieniowania nie była już tak jednoznaczna. W przypadku wartości naprężenia maksymalnego, wyraźny wpływ promieniowania zaobserwowano w materiałach: CEL, PHB, PLA i PVOH. W przypadku zmian wydłużenia względnego przy zerwaniu wielkość dawki miała znaczenie dla: AAC, BPAR, CEL, PHB, PLA i PVOH. Można przyjąć, że w połowie przypadków atmosfera, w jakiej następował proces napromieniania miał znaczenie na analizowane parametry, tj. BPAR, CEL, PLA i PVOH.

W trakcie badań zaobserwowano wyraźnie zarysowane dwie grupy materiałów: stosunkowo słabe (wartość naprężenia zrywającego poniżej 20 MPa): AAC, BLOG, BPAR, KUK, PHB oraz materiały o znacznie lepszych wartościach naprężenia (od 20 do 110 MPa): CEL, PLA, PVOH.

Materiał PVOH jako jedyny wzbudza wątpliwości w kwestii zasadności stosowania go w charakterze materiału opakowaniowego produktów utrwalanych radiacyjnie.

4.8. Pomiar barwy w systemie CIE $L^*a^*b^*$

Na podstawie uzyskanych danych pomiar barwy przedstawiono z wykorzystaniem systemu barwy CIE $L^*a^*b^*$ oraz obliczono indeks bezwzględnej różnicy barwy ΔE^* . Standardem dla ΔE^* był materiał nie poddany oddziaływaniu promieniowania, przechowywany w tych samych warunkach, co próby badane. Do badań wykorzystano materiały przechowywane przez 12 miesięcy od momentu napromieniowania. Materiały bezpośrednio po poddaniu obróbce radiacyjnej nie wykazywały zmiany barwy. W tabeli 4.9.1. przedstawiono ΔE^* .

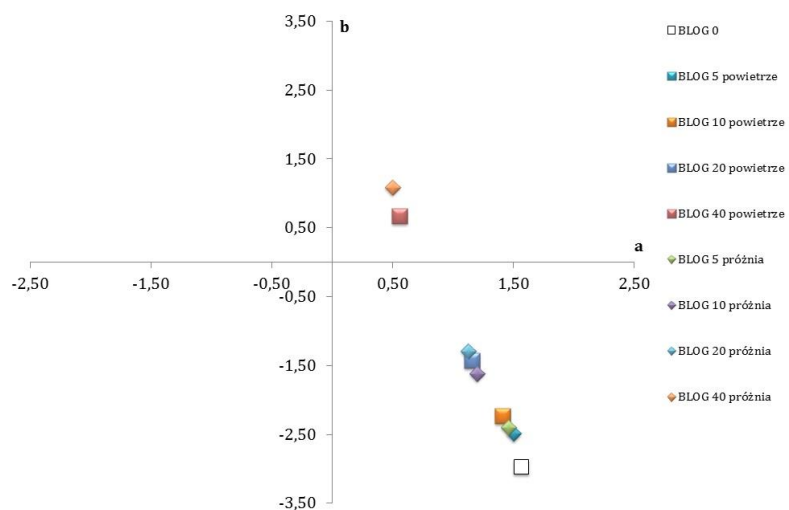
Na podstawie analizy różnic barwy (ΔE^*) (tabela 4.8.1) materiałów poddanych oddziaływaniu promieniowania jonizującego stwierdzono, że materiały: BLOG oraz PHB zdecydowanie zmieniły barwę w czasie przechowywania. W przypadku materiału BLOG, jak również CEL wielkość zmian jest skorelowana z zastosowaną dawką. Zmiany barwy większości materiałów pozostawały na akceptowalnym poziomie, tj. $\Delta E^* < 1$.

Tabela 4.8.1. Wyniki pomiaru bezwzględnej różnicy barwy (ΔE^*) badanych materiałów

dawka [kGy]	WARUNKI	AAC	BLOG	BPAR	PVAL	KUK	PHB	PLA	CEL
5	POWIETRZE	0,50	0,49	0,51	0,19	0,33	2,54	0,52	0,22
10		0,21	0,77	0,21	1,13	0,29	4,39	0,49	0,27
20		0,33	1,62	0,28	0,35	0,31	2,68	0,47	0,61
40		0,23	3,79	0,36	0,83	0,96	1,18	0,51	0,61
5	PRÓŻNIA	0,45	0,60	0,50	0,25	0,38	4,02	0,49	0,29
10		0,51	1,43	0,43	0,12	0,33	2,98	0,51	0,41
20		0,53	1,78	0,55	0,89	0,40	3,18	0,52	0,41
40		0,50	4,24	0,57	0,38	0,45	3,22	0,50	0,62

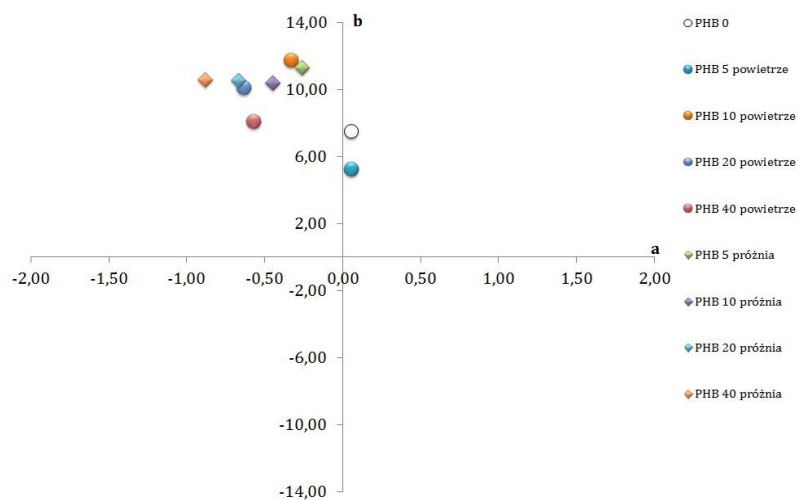
Źródło: opracowanie własne

Na wykresach poniżej przedstawiono składowe a^* i b^* barwy dla materiałów BLOG i PHB (rysunek 4.8.1, rysunek 4.8.2). W dwóch prezentowanych poniżej przypadkach można stwierdzić wyraźne przesunięcie parametrów barwy w kierunku osi żółtej, co potwierdzają także oględziny organoleptyczne próbek folii BLOG i PHB. Wyraźna zmiana barwy folii po napromieniowaniu może świadczyć o zmianach strukturalnych materiałów.



Rysunek 4.8.1. Zmiana odcienia i nasycenia barwy materiału BLOG

Źródło: opracowanie własne



Rysunek 4.8.2. Zmiana odcienia i nasycenia barwy materiału PHB

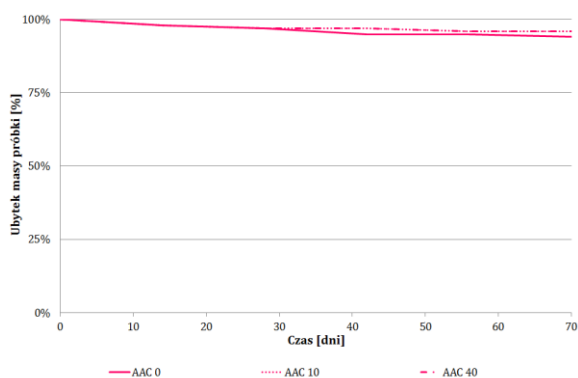
Źródło: opracowanie własne

4.9. Ocena podatności do biologicznego rozpadu w środowisku osadu czynnego

Badanie biodegradacji może być prowadzone zarówno na podłożach stałych jak i płynnych. Biodegradacja jest specyficznym procesem, który przebiega etapowo i zależy od wielu czynników zewnętrznych, poza uwarunkowaniami samego materiału do rozpadu biologicznego. W pracy realizowano pilotażowe badania biodegradacji zarówno w warunkach kompostu jak i osadu czynnego. Ocena procesu biodegradacji nastęrcza trudności przede wszystkim na etapie gromadzenia danych odzwierciedlających postępy procesu. Eksperyment prowadzony z wykorzystaniem osadu czynnego przebiegał znacznie szybciej niż w kompoście a proste oznaczenie ubytku masy generowało mniej trudności aparaturowych niż pomiar wydzielanego CO₂ podczas biodegradacji w kompoście.

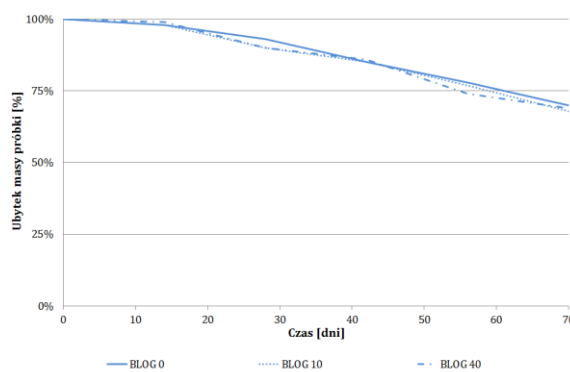
Na podstawie przeprowadzonej analizy trwającej 70 dni określono, że materiał CEL wykazał najszybsze tempo rozpadu w warunkach osadu czynnego, najwolniej natomiast degradował AAC. W większości przypadków nie zaobserwowano różnicy między próbą zerową, a próbkami napromieniowanymi. Jedynym wyjątkiem było PLA, którego próbki napromieniowane 40 kGy w powietrzu, znacząco ulegały biodegradacji już po dwóch tygodniach badania. Znaczną odpornością charakteryzowały się materiały BLOG, BPAR oraz PHB.

Zmiany zachodzące w strukturze polimerów pod wpływem promieniowania jonizującego w żadnym przypadku nie wpłynęły na zmianę podatności do biodegradacji.



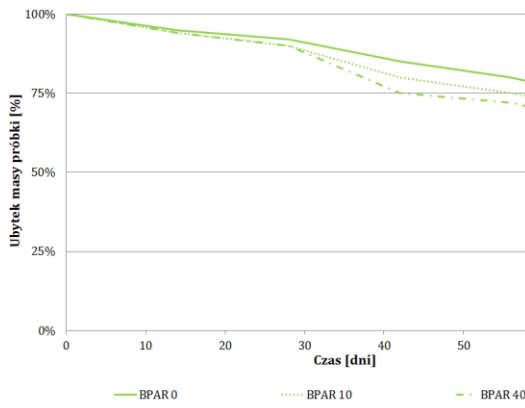
Rysunek 4.9.1. Biodegradacja materiału AAC w warunkach osadu czynnego

Źródło: opracowanie własne

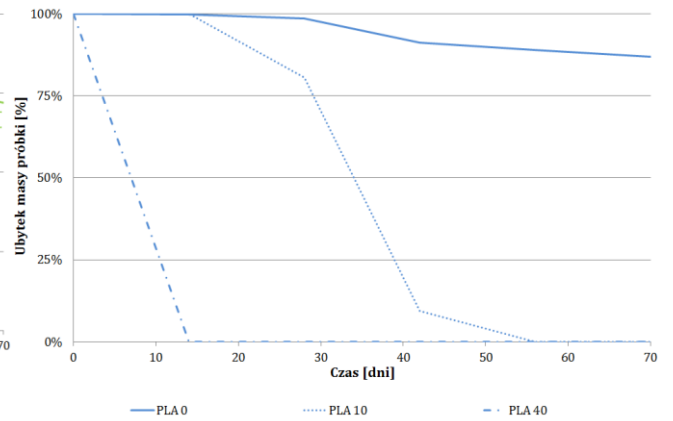


Rysunek 4.9.2. Biodegradacja materiału BLOG w warunkach osadu czynnego

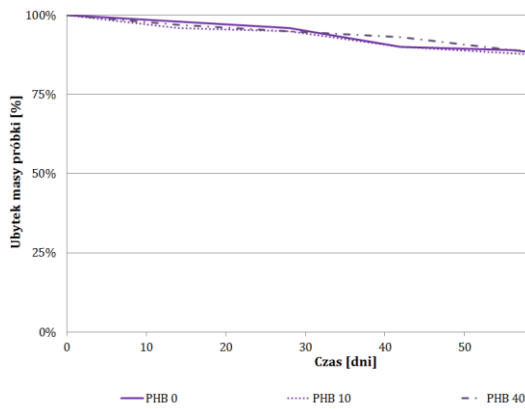
Źródło: opracowanie własne



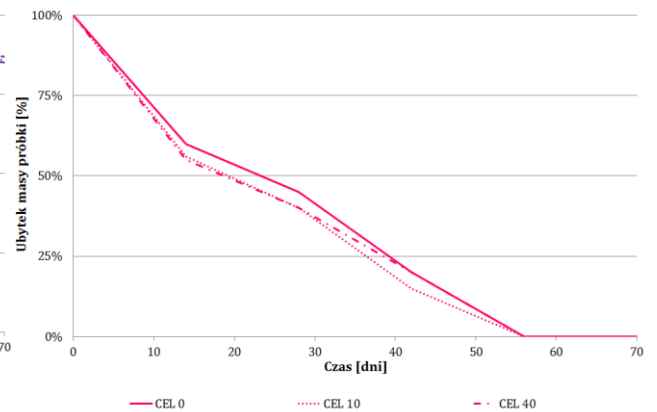
Rysunek 4.9.3. Biodegradacja materiału BPAR w warunkach osadu czynnego
Źródło: opracowanie własne



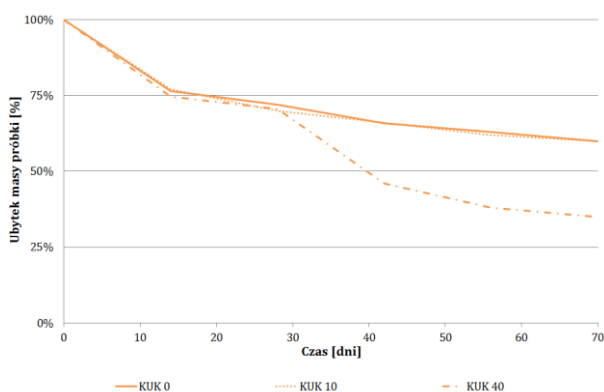
Rysunek 4.9.4. Biodegradacja materiału PLA w warunkach osadu czynnego
Źródło: opracowanie własne



Rysunek 4.9.5. Biodegradacja materiału PHB w warunkach osadu czynnego
Źródło: opracowanie własne



Rysunek 4.9.6. Biodegradacja materiału CEL w warunkach osadu czynnego
Źródło: opracowanie własne



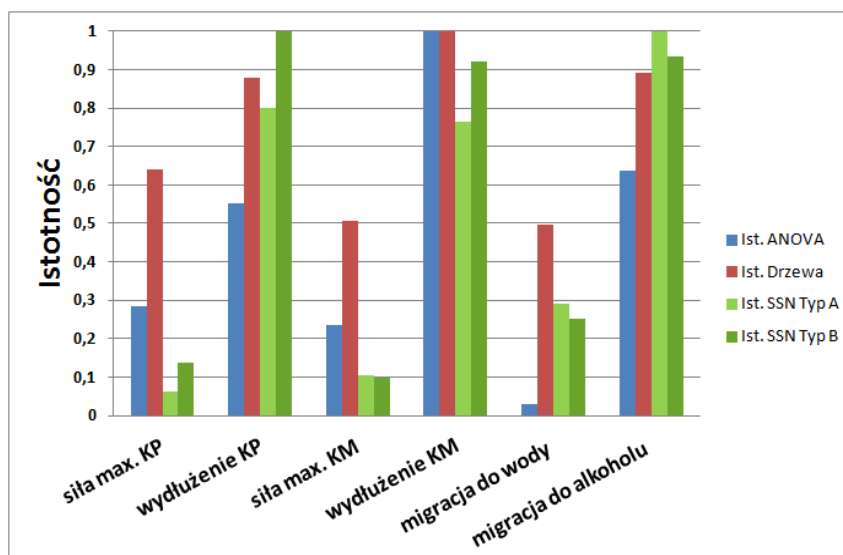
Rysunek 4.9.7. Biodegradacja materiału KUK w warunkach osadu czynnego
Źródło: opracowanie własne

4.10. Modelowanie danych z wykorzystaniem SSN

Z wszystkich zgromadzonych szczegółowych danych eksperymentalnych materiału AAC, zbudowano dwuwymiarową bazę, którą następnie poddano modelowaniu z wykorzystaniem modeli matematycznych miękkich tj.: drzew regresyjnych, drzew klasyfikacyjnych oraz sztucznych sieci neuronowych. Analizowanymi parametrami były wartości:

- siły maksymalnej dla MD,
- siły maksymalnej dla CD,
- naprężenia maksymalnego dla MD,
- naprężenia maksymalnego dla CD,
- wydłużenia względnego dla MD,
- wydłużenia względnego dla CD,
- migracji globalnej do wody,
- migracji globalnej do alkoholu etylowego,
- widma IR ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$),
- kąt zwilżania powierzchni,
- analizy termicznej TG,
- sygnały EPR.

Przed przystąpieniem do modelowania, dokonano statystycznej analizy istotności zmiennych wejściowych, z wykorzystaniem jednowymiarowej analizy wariancji ANOVA, co pozwoliło wyznaczyć na etapie wstępnym istotność statystyczną parametrów wejściowych. Analizy dokonano z wykorzystaniem pakietu *Statistica 10.0*. Wykres istotności względnej przedstawiono na rysunku 4.10.1.



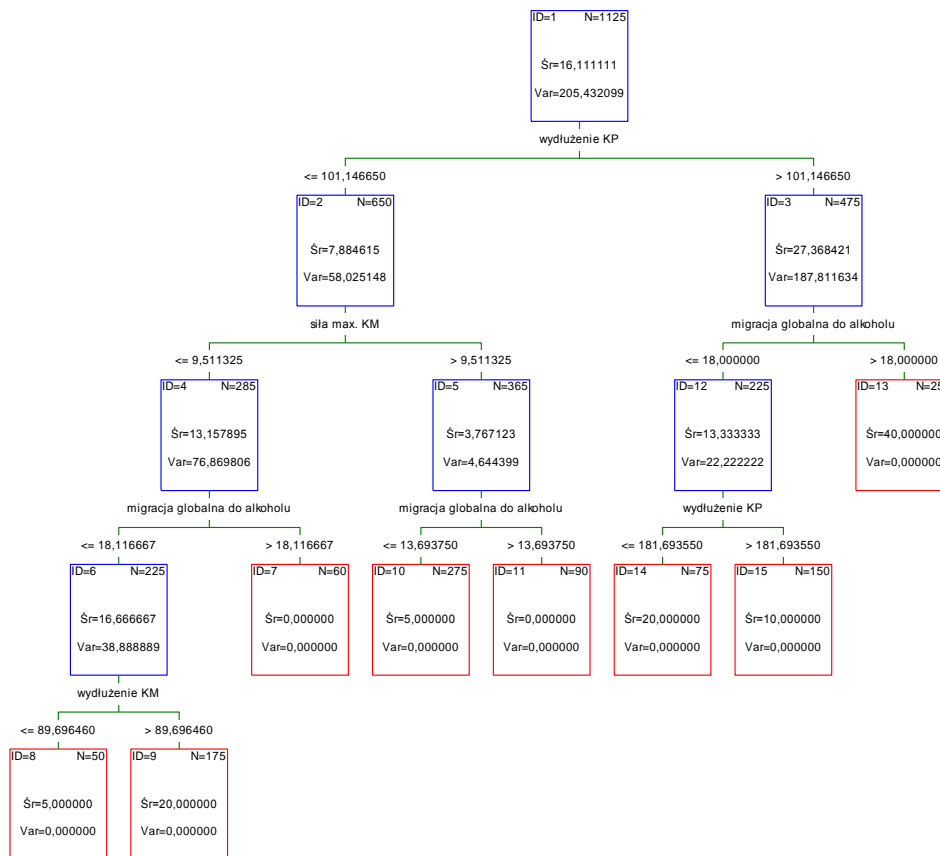
Rysunek 4.10.1. Wykres istotności względnej parametrów procesu

Źródło: Kubera, Assman, Kochoński, Kozłowski (*publikacja w przygotowaniu*)

Analiza istotności względnej w oparciu o test ANOVA wskazuje na znaczącą istotność wydłużenia MD i CD oraz migracji do alkoholu. Dobór wymaganej dawki promieniowania [kGy] uzależniony był więc w największym stopniu od wskazanych wyżej trzech czynników. Prezentowane wyniki należy jednak traktować jako wstępne, dające ogólny pogląd na istotność parametrów lub jako bazę do uproszczenia modelu.

Modele regresyjne charakteryzują się tym, że prognozowana zmienna wyjściowa jest wartością ciągłą ze zbioru liczb rzeczywistych, dlatego istnieje prawdopodobieństwo, że model będzie prognozował wartości zmiennej wyjściowej takie, które nie występują lub nie są pożądane w procesie. W analizowanych przypadkach może zatem dojść do sytuacji, że prognozowana wartość dawki promieniowania będzie wartością pośrednią, inną niż wykorzystywane w procesie wartości „0”, „5”, „10”, „20” i „40”. W takich sytuacjach należałoby zastosować procedury przybliżeń do wartości oczekiwanych.

Stworzono kilka modeli drzew regresyjnych, ostatecznie wybrano takie, które dało 100% trafnych odpowiedzi dla zbioru danych uczących, przy względnie małej liczbie węzłów końcowych = 8 liści. Analizując strukturę drzewa (rysunek 4.10.2) można zauważyć, że prognozowanie wyniku przez model, oparte jest jedynie na czterech zmiennych tj: wydłużeniu względnym w kierunkach KM i KP, maksymalnej sile w kierunku KM i migracji do alkoholu.

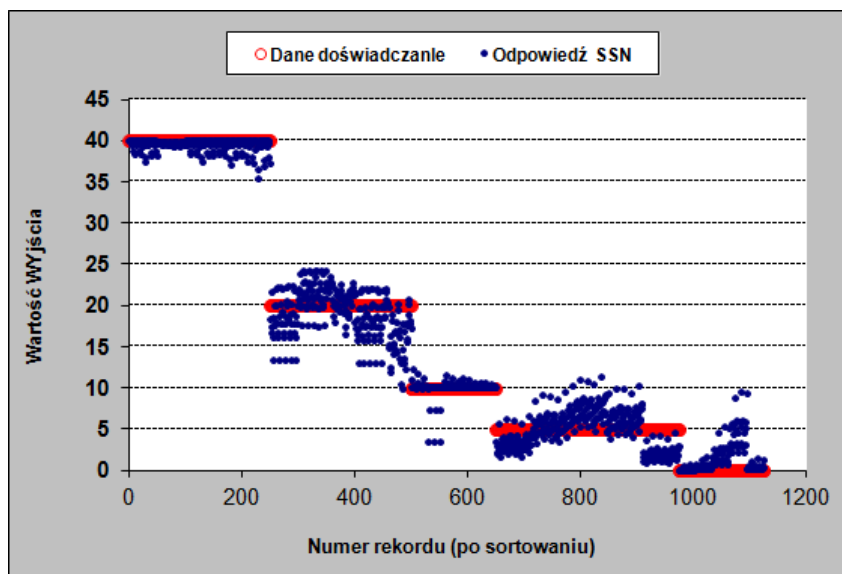


Rysunek 4.10.2. Schemat drzewa regresyjnego (min. liczba przypadków w węzle = 112) dla prognozowania dawki promieniowania potrzebnej do uzyskania określonych parametrów folii
 Źródło: Kubera, Assman, Kochoński, Kozłowski (*publikacja w przygotowaniu*)

Optymalne wyniki modelowania z wykorzystaniem drzew regresyjnych, były argumentem do przyjęcia tego modelu, jako ostatecznego narzędzia prognozowania wyników w przyszłości. Do analizy zaawansowanej wykorzystano aplikację opartą na modelu sztucznych sieci neuronowych (SSN), opracowaną w Zakładzie Obróbki Plastycznej i Odlewnictwa Wydziału Inżynierii Produkcji Politechniki Warszawskiej, która pozwala na realizację zadań opisanych powyżej. Do analizy wykorzystano sieć neuronową typu MLP (ang. *Multi-Layered Perceptron* - wielowarstwowy perceptron). Przyjęto jedną warstwę ukrytą i liczbę neuronów ukrytych równą liczbie wejść. Wykonano 10 cykli uczenia celem wybrania modelu quasi-optymalnego tzn. dającego jednocześnie najmniejszy błąd i najmniejsze odchylenie od średniej prognozowania wszystkich 10 modeli. Do dalszych analiz wybrano sieć neuronową, która uzyskała:

- błąd średni dla danych uczących (% zakresu zmiennej wyjściowej) – 3,64%,
- średni współczynnik korelacji – 98,8%,
- współczynnik determinacji R^2 – 0,97.

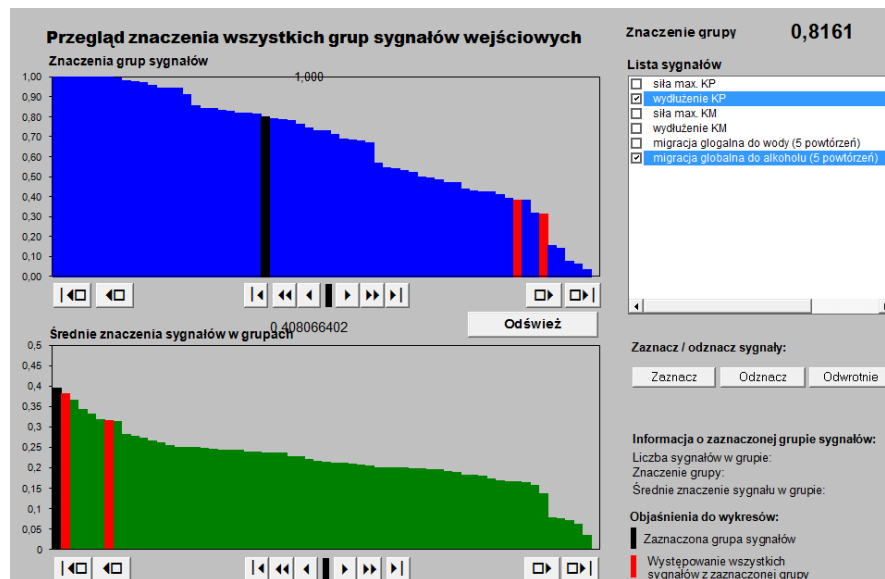
Dla zobrazowania powyższych miar jakości modelu, na rysunku 4.10.3 przedstawiono zestawienie wartości rzeczywistych i prognozowanych przez model. Można zauważyć, że w przeciwieństwie do drzew regresyjnych, SSN prognozuje wartości przybliżone do oczekiwanych, niemniej jednak z zadowalającymi rezultatami, o czym świadczą miary jakości modelu przedstawione na rysunku 4.10.4.



Rysunek 4.10.3. Przekształcony wykres korelacji, zestawienie wyników rzeczywistych i prognozowanych.

Źródło: Kubera, Assman, Kochański, Kozłowski (*publikacja w przygotowaniu*)

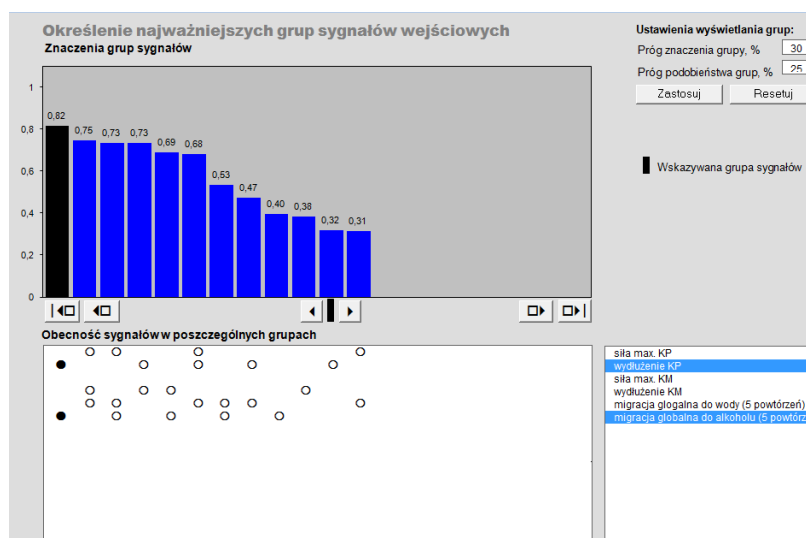
Analiza istotności względnej pojedynczych sygnałów wejściowych, potwierdziła wyniki istotności uzyskane w oparciu o analizę ANOVA i drzewa regresyjne (rysunek 4.10.2). Dokonano analizy istotności grup sygnałów, uwzględniającej efekty wspólnego bądź konkurencyjnego działania sygnałów w grupie. Wykorzystując autorski moduł analizy zaawansowanej, określono znaczenie grup sygnałów uzyskując następujące wyniki (rysunek 4.10.4).



Rysunek 4.10.4. Wyniki działania modułu „Przeгляд znaczenia wszystkich grup sygnałów”

Źródło: Kubera, Assman, Kocharński, Kozłowski (*publikacja w przygotowaniu*)

Jak można zaobserwować, moduł wskazał jako najistotniejszą grupę i jednocześnie najmniej liczącą grupę 2 parametrów tj.: wydłużenie KP oraz migracja globalna do alkoholu, obliczając jej znaczenie jako 0,81. Oznacza to, że zmieniając tylko te dwa parametry w całym możliwym (występującym w doświadczeniu) zakresie, można wpływać na wynik w 80% zakresie jego zmienności (czyli zakresu dawki promieniowania = 0 – 40). Znaczenie to jest wartością uśrednioną dla różnych poziomów wartości pozostałych parametrów. Wyniki te potwierdza kolejny moduł wyszukujący spośród wszystkich kombinacji sygnałów wejściowych tylko te najważniejsze grupy (rysunek 4.10.5).



Rysunek 4.10.5. Wyniki działania modułu „Określenie najważniejszych grup sygnałów”

Źródło: Kubera, Assman, Kocharński, Kozłowski (*publikacja w przygotowaniu*)

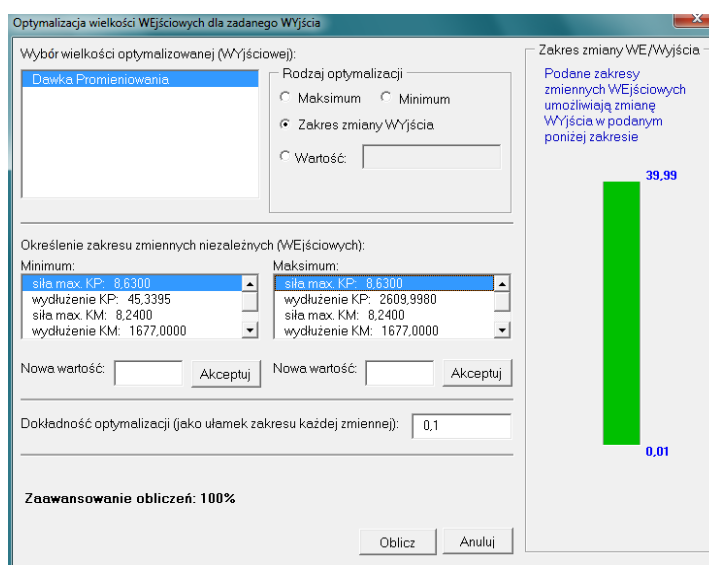
Jak można zaobserwować, moduł odfiltrował spośród wszystkich możliwych kombinacji tylko te najistotniejsze. Potwierdził też, że najistotniejszą grupą 2 sygnałową jest ta wskazana w module poprzednim. Kolejne grupy mają zarówno mniejsze znaczenie, jak i są bardziej liczebne.

Jednym z zadań modułu analizy zaawansowanej jest „szukanie wartości wejściowych dla określonego wyniku”. Pozwala ono na wskazanie przedziału zmienności grupy, czyli wyjaśnienie owego znaczenia na poziomie=0,81. Pozwala też na sformułowanie zagadnienia odwrotnego, czyli obliczenia, jakie zakresy dawki promieniowania należy stosować, aby uzyskać folię o określonych parametrach.

Aby to zilustrować, postanowiono ustalić zmienność dwóch najistotniejszych parametrów w całym możliwym zakresie, a zmienność pozostałych ustalono na poziomach, jak poniżej (wartości średnie z doświadczeń dla dawki promieniowania=10):

- siła maksymalna dla CD = 8,63
- siła maksymalna dla. MD = 8,24
- wydłużenie względne dla MD = 1677
- migracja globalna do wody = 1,97

Program wskazał, że istnieje możliwość uzyskania tych parametrów dla „dawki promieniowania”= 0 – 40 (czyli w tym konkretnym przypadku wpływ jest większy, niż wynikałoby to z wyników poprzedniego zadania).



Rysunek 4.10.6. Wyniki działania modułu Optymalizacja wielkości wejściowych dla zadanego wyjścia, zadania „Zakres zmiany wyjścia”

Źródło: Kubera, Assman, Kochański, Kozłowski (publikacja w przygotowaniu)

Wykorzystane oprogramowanie stanowi podstawę do następnych faz projektowania i testowania. Rozbudowa biblioteki programu pozwoli na gromadzenie większej ilości danych i opisanie powiązań między nimi, co zwiększy skuteczność i poprawność jego działania. W przygotowaniu znajdują się kolejne bazy dla pozostałych badanych materiałów, co w przyszłości pozwoli na operowanie w przestrzeni danych, która z dużym prawdopodobieństwem pozwoli określać charakterystykę materiałów zanim jeszcze zostaną one przetestowane laboratoryjnie.

III. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Badaniom poddano osiem biodegradowalnych materiałów opakowaniowych na bazie surowców odnawialnych i petrochemicznych poddanych oddziaływaniu promieniowania jonizującego (^{60}Co) w powietrzu i próżni o dawkach 5, 10, 20 i 40 kGy. Folie zbadano pod kątem 11 wyróżników jakościowych oceniając parametry istotne z punktu widzenia chemicznego, fizycznego, jak i opakowaniowego.

Zaprezentowane w pracy wyniki badań pozwalają na potwierdzenie przyjętych hipotez badawczych. Wykazano, że promieniowanie jonizujące w zakresie stosowanych dawek promieniowania, oddziałując na omawiane materiały, powoduje powstawanie przeważnie akceptowalnych zmian z punktu widzenia opakowaniowego. Najważniejszym jednak aspektem badań była ocena interakcji opakowanie-produkt poprzez badanie migracji globalnej, która określa przydatność materiału opakowaniowego do kontaktu z zapakowanymi wyrobami, a w szczególności z żywnością.

Przeprowadzone badania pozwoliły zrealizować założone cele, a na tej podstawie sformułowano wnioski szczegółowe:

1. Promieniowanie jonizujące powoduje przeważnie przypadkowe zmiany parametrów fizyko-mechanicznych, które nie są skorelowane z wielkością zastosowanych dawek
2. Napromienianie w próżni może ograniczać w określonych przypadkach (PVOH, CEL) zmiany wywołane podczas napromieniania w powietrzu
3. Sieciowanie w materiałach polimerowych skutkuje zwiększeniem parametru naprężenia maksymalnego przy jednoczesnym spadku wydłużenia przy zerwaniu, najczęściej w kierunku wzdłużnym, prawdopodobnie na skutek zmniejszenia ruchliwości samego łańcucha polimeru
4. Obecność skrobi w materiałach może sprzyjać procesom sieciowania (BLOG, BPAR, KUK)
5. Właściwości materiałów: PVAL, BLOG i KUK uległy poprawie dzięki procesom sieciowania pod wpływem promieniowania
6. Materiały CEL oraz PLA wykazują symptomy degradacji wywołanej promieniowaniem jonizującym
7. Materiały na bazie celulozy (CEL) ulegają degradacji wolnorodnikowej (EPR) oraz wykazują wzrost podatności na biodegradację (biodegradacja w osadzie czynnym, TG),

dlatego zaleca się stosowanie tego typu materiałów do krótkotrwałego przechowywania produktów poddanych oddziaływaniu promieniowania jonizującego

8. W żadnym przypadku nie wykazano, aby promieniowanie negatywnie wpływało na podatność na biodegradację. W przypadku materiałów CEL, PLA promieniowanie nieznacznie przyspieszyło proces rozkładu
9. Wykonane badania umożliwiły usystematyzowanie przydatności badanych biodegradowalnych materiałów opakowaniowych do stosowania w technologii radiacyjnej, poprzez podział na III grupy:
 - I. Materiały o niezadawalających parametrach:
 - **BLOG** – przekroczenie limitu migracji globalnej oraz zmiana koloru w czasie przechowywania,
 - **PHB** – przekroczenie limitu migracji globalnej do żywności zawierającej tłuszcz, zmiany barwy w czasie przechowywania, niezadawalające parametry fizyko-mechaniczne, trudności przetwórcze.
 - II. Materiały częściowo przydatne:
 - **PVAL** – może nieznacznie zżółknąć już po 12 miesiącach przechowywania
 - III. Materiały przydatne:
 - **AAC** z wyłączeniem pakowania produktów zawierających tłuszcz,
 - **BPAR**,
 - **KUK**,
 - **CEL**,
 - **PLA**.
10. Wykorzystanie metody SSN w oparciu o bibliotekę danych eksperymentalnych, pozwala na skonstruowanie narzędzia służącego prognozowaniu

Streszczenie pracy w języku polskim

Promieniowanie jonizujące jest alternatywną metodą wobec konwencjonalnych metod utrwalania i sterylizacji produktów. Oddziaływanie promieniowania z produktem następuje w całej objętości, dzięki czemu proces może odbywać się w zamkniętych opakowaniach, gwarantując wysoki poziom jakości mikrobiologicznej. Promieniowanie jonizujące wykorzystywane jest w różnych branżach m.in. do sterylizacji wyrobów medycznych i chirurgicznych, farmaceutyków, kosmetyków, żywności, w tym przypraw ziołowych.

Od wielu lat prowadzone są badania wpływu promieniowania jonizującego na konwencjonalne materiały opakowaniowe, niewiele jest jednak doniesień na temat zastosowania materiałów biodegradowalnych w technologiach radiacyjnych. Wykorzystanie biomateriałów opakowaniowych stanowi nowatorskie rozwiązanie w tej dziedzinie, które może być potencjalnie atrakcyjne dla wielu branż m.in. spożywczej czy kosmetycznej. Nowe metody syntezy polimerów biodegradowalnych oraz redukcja kosztów produkcji pozwolą w ciągu najbliższych kilku lat obniżyć ceny do poziomów akceptowalnych rynkowo.

Pełne oszacowanie kosztów obróbki radiacyjnej oraz porównanie ich z kosztami konwencjonalnych technologii utrwalania żywności jest wyjątkowo trudne, natomiast korzyści wynikające ze stosowania tej metody wydają się być konkurencyjne.

W pracy pt.: „Wpływ promieniowania jonizującego na wybrane biodegradowalne materiały opakowaniowe” przebadano osiem reprezentatywnych, produkowanych na skalę przemysłową tworzyw biodegradowalnych, wytwarzanych na bazie surowców odnawialnych i petrochemicznych z grupy: poliestrów i polisacharydów. Zakres badań obejmował określenie kierunku oraz wielkości zmian zachodzących w badanych materiałach pod wpływem wybranych dawek promieniowania jonizującego oraz ocenę wpływu promieniowania na podatność do biologicznego rozpadu. Materiały poddano oddziaływaniu promieniowania jonizującego od 5 do 40 kGy, w dwóch wariantach kryptoklimatu: powietrza oraz próżni, w celu określenia wpływu tlenu atmosferycznego na procesy zachodzące podczas napromieniowania.

Program badań uwzględniał ocenę zjawisk występujących bezpośrednio w procesie napromieniowania: ilość oraz wydajność wydzielanych gazów (metodą chromatografii gazowej) oraz identyfikację i kinetykę zaniku wolnych rodników (metodą EPR). Oceniono także zmiany następujące w badanych materiałach po procesie napromieniania. Scharakteryzowano zmiany struktury na podstawie spektroskopii w podczerwieni (IR)

i metody PCA, mikroskopii SEM, kąta zwilżania powierzchni. Oceniono zmiany barwy wywołane promieniowaniem w systemie CIE $L^*a^*b^*$, wykonano badanie migracji globalnej do dwóch płynów modelowych, oznaczono właściwości wytrzymałościowe oraz charakterystykę termiczną metodą TGA. Oceniono także stopień biodegradacji materiałów w osadzie czynnym.

Ze zgromadzonych danych eksperymentalnych zbudowano dwuwymiarową bazę, którą następnie poddano modelowaniu z wykorzystaniem drzew regresyjnych, drzew klasyfikacyjnych oraz sztucznych sieci neuronowych, jako podstawę do opracowania w przyszłości modelu predykcyjnego służącego określaniu przydatności materiałów opakowaniowych stosowanych w radiacyjnej sterylizacji produktów.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że promieniowanie jonizujące powoduje przeważnie przypadkowe zmiany parametrów, które nie są skorelowane z wielkością zastosowanej dawki. W nielicznych przypadkach napromienianie w próżni może ograniczać negatywne zmiany wywołane obecnością tlenu. Badania nie wykazały, aby promieniowanie negatywnie wpływało na podatność do biologicznego rozpadu w osadzie czynnym.

W rezultacie możliwie było sklasyfikowanie badanych materiałów opakowaniowych na trzy grupy, pod względem przydatności do pakowania produktów utrwalanych radiacyjnie.

Streszczenie pracy w języku angielskim

Ionising radiation has been an attractive alternative to conventional methods of preservation and sterilisation. The interaction acts within the whole volume of the product so the process of sterilisation can take place in closed packages and guarantee high level of microbiological purity. Ionising radiation has been applied in many areas, e.g. for sterilisation of medical and surgical devices, therapeutic drugs, cosmetics, food products even including herbal spices.

For many years the impact of ionising radiation on conventional packaging materials have been a subject of study, however, much less interest has been paid to the influence of radiation on biodegradable packaging materials. The use of biodegradable materials has been expanding, especially in food industry and cosmetic industry. It is expected that soon new methods of syntheses of biodegradable polymers and reduction in the cost of their production will reduce the prices of biodegradable packaging to the commercially acceptable levels.

Full evaluation of the cost of radiation sterilisation treatment and its comparison with that of conventional technologies of food preservation can hardly be made, but the benefits of using radiation sterilisation seem unquestionable.

The doctoral dissertation entitled "The impact of ionising radiation on selected biodegradable packaging materials" presents analysis and discussion of the effect of ionising radiation on eight representative biodegradable packaging materials produced on industrial scale based on renewable and petrochemical materials from the groups of polyesters and polysaccharides. The studies included determination of the direction and magnitude of changes taking place in the materials studied under the effect of selected doses of ionising radiation and evaluation of the effects of irradiation on the rate of biological degradation. The materials were irradiated with the doses from 5 to 40 kGy, in two cryoclimate variants - in air and in vacuum, to check the effect of atmospheric oxygen on the processes taking place upon irradiation.

The amount of gases liberated upon irradiation and the yield of this process were determined by gas chromatography, the kinetics of decay of free radicals generated upon irradiation and their identification were possible by EPR method. Changes taking place in the materials as a result of irradiation were characterised by different methods. The structural changes were analysed by infrared spectroscopy, PCA method, SEM imaging and wetting

angle measurements. The colour changes were evaluated in the CIE $L^*a^*b^*$ system, global migration to two model fluids was analysed, changes in mechanical strength were assessed and changes in thermal properties were detected by TGA method. The degree of biodegradation of the materials in an activated sludge.

The experimental data collected were used to make a two-dimensional base which was subjected to modelling with the use of regression trees, classification trees and artificial neural networks. This base can be used to design a model for prediction of the possibility of radiation sterilisation of different biodegradable packaging materials.

As follows from the results, the impact of ionising radiation on biodegradable packaging materials causes random changes, not correlated with the magnitude of the dose of irradiation. For some materials, irradiation in vacuum can restrict the negative effects of oxygen. No negative effect of ionising irradiation on the ability to biodegradation in activated sludge has been found.

The outcome of the study was a classification of the biodegradable packaging materials studied into three groups according to their suitability as packaging materials for products subjected to preservation by irradiation.

Bibliografia

1. Abdel-Hady E., Mohamed S., 2010, Gamma irradiation effect on biodegradable PHB studies by positron annihilation technique, Proceedings of the 4 Environmental Physics Conference, Hurghada, Egypt
2. Assman K., Kubera H., Melski K., 2010, Wpływ promieniowania jonizującego na biodegradowalne materiały opakowaniowe, Opakowanie 11
3. Assman K., Melski K., Czaja-Jagielska N., Kubera H., Nowicki M., Staszak K., 2011, Determination of impact and effect towards changes induced by the ionizing radiation on the properties of hydrobiodegradable copolyesters, Current trends in Commodity Science – New Technology and Materials, Wyd. UE w Poznaniu
4. Assman K., 2012, Metody badań tworzyw biodegradowalnych w procesie kompostowania w Odpady i opakowania - nowe regulacje i obowiązki. Praktyczny poradnik dla wytwórców i odbiorców odpadów i opakowań, TOM 1, red. Wachowski L., Wyd. Forum 2012, 3/3.11, 1-23
5. Atkins P. W., 2003, Chemia fizyczna, Wydawnictwo PWN, Warszawa 2003,
6. Auras R., Lim L. T., Selke S., Tsuji H., 2010, Poly(lactic acid) synthesis, structures, properties, processing, and applications, Wiley&Sons
7. Avérous L., Boquillon N., 2004, Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours, Carbohydrate Polymers. 56, 2, 111-122
8. Bajer K., Kaczmarek H., 2007, Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych, Cz. II. Techniki eksperymentalne, Polimery 52, 1
9. Bastioli C., 2005, Handbook of Biodegradable Polymers, RAPRA Technology Limited, 304-306
10. Bellia G., Tosin M., Floridi G., Degli-Innocenti F., 1999, Activated vermiculite, a solid bed for testing biodegradability under composting conditions, Polymer Degradation and Stability 66, 65-79
11. Bhattacharya A., 2000, Radiation and industrial polymers, Progress in Polymer Science, 25, 371-401
12. Bolkowska Z., 2008, Perspektywy rynku biopolimerów i biodegradowalnych tworzyw, cz. II, Rynek Tworzyw 1/2008
13. Borredon E., Bikiaris D., Prinos J., Panayiotou C., 1997, Properties of fatty-acid esters of starch and their blends with LDPE, Journal of Applied Polymer Science, 65, 705-721
14. Boyandina A., Prudnikovab S., Filipenkoc M., Khrapovc E., Vasil'evd A., Volovaa T., 2012, Biodegradation of Polyhydroxyalkanoates by Soil Microbial Communities of Different Structures and Detection of PHA Degrading Microorganisms, Applied Biochemistry and Microbiology, 48, 1, 28-36
15. Caballero K. P., Karel S. F., Register R.A., 1995, Biosynthesis and characterization of hydroxybutyrate-hydroxycaproate copolymers. International Journal of Biological Macromolecules, 17, 86-92
16. Chandra R., Rustgi R., 1998, Biodegradable polymers, Progress in Polymer Science 23, 1273-1335
17. Chandure A.S., Umare S.S., 2007, Synthesis, characterization and biodegradation of low molecular weight polyesters, International Journal of Polymeric Materials, 56, 339
18. Chen C., Boose D., Yeh G., 1991, Radiation-induced cross-linking. 2. Effect on the crystalline and amorphous densities of polyethylene, Colloid and Polymer Science, 269, 469-476

19. Chen G., Zhang G., Park S., Lee S., 2001, Industrial Production of Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate), *Applied Microbiology and Biotechnology*, 57, 57, 50-55
20. Chiellini E., Corti A., Solaro R., 1999, Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based blown films under different environmental conditions, *Polymer Degradation and Stability* 64, 305
21. Chiellini E., Corti A., D'Antone S., Solaro R., 2003, Biodegradation of poly(vinyl alcohol) based materials, *Progress in Polymer Science*, 28, 963
22. Chmielewski A., 2005, Packaging for Food Irradiation, Raport IChTJ, Seria B, 1/2005a, Warszawa, 7-18
23. Chmielewski A. G., Haji-Saeid M., Ahmed S., 2005, Progress in radiation processing of polymers, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 236, 44-54
24. Chmielewski A. G., 2010, Chitosan and radiation chemistry, *Radiation Physics and Chemistry* 79, 272-275
25. Chu C., 1981, Hydrolytic degradation of polyglycolic acid: Tensile strength and crystallinity study, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 5, 1727-1734
26. Cieśla K., Salmieri S., Lacroix M., 2006, Gamma Irradiation influence on the structure and properties of calcium caseinate – whey protein isolate based films. Part 2. Influence of polysaccharide addition and radiation treatment on the structure and functional properties of the films, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8899-8908
27. Corti A., Solaro R., Chiellini E., 2002, Biodegradation of poly(vinyl alcohol) in selected mixed culture and relevant culture filtrate, *Polymer Degradation and Stability* 75, 447
28. Cross R., 1995, Bacterial polyesters: structural variability in microbial synthesis, *Biomedical Polymers: Designed-to-degrade Systems*, Hanser, New York, 173-188
29. Czaja-Jagielska N., 2008, Biodegradacja modyfikowanych folii opakowaniowych z wykorzystaniem glebowych bakterii denitryfikacyjnych, *Wyd. UE w Poznaniu*, 21-30
30. Czaja-Jagielska N., Czarnicka-Komorowska D., Assman K., Kubera H., 2012, Wpływ promieniowania jonizującego na strukturę oraz właściwości termiczne folii ze skrobi kukurydzianej, *Selected aspects of industrial products quality*, *Wyd. Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji*
31. Del Nobile M., Buonocore G., Fava P., Piergiovanni L., 2002, Modeling of hexanal sorption kinetic in an aldehydes scavenger film intended for food packaging applications, *Journal of Food Science*, 67, 2687-91
32. Doi Y., Kitamura S., Abe H., 1995, Microbial synthesis and characterization of poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyhexanoate), *Macromolecules*, 28, 4822-4828
33. Driscoll M., Stipanovic A., Winter W., Cheng K., Manning M., Spiess J., Galloway R., Cleland M., Electron beam irradiation of cellulose, *Radiation Physics and Chemistry* 78, 2009, 539-542
34. Eggink G., de Waard P. Huijberts G., 1995, Formation of novel poly(hydroxyalkanoates) from long-chain fatty acids. *Canadian Journal of Microbiology*, 41 (Suppl. 1), 14-21
35. Foltynowicz Z., Jakubiak P., 2002, Polylactic acid – Biodegradable Polymer obtained from vegetable resources, *Polimery* 11-12, 769-774

36. Ghanbarzadeh B., Almasi H., Entezami A., 2011, Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose, *Industrial Crops and Products* 33, 229-235
37. Głuszewski W., 2007, Zjawiska ochronne w chemii radiacyjnej polipropylenu, IChTJ, Warszawa
38. Głuszewski W., Zimek Z., 2013, Radiacyjna modyfikacja materiałów opakowaniowych, *Materiały symposium: Wpływ promieniowania jonizującego na wybrane biodegradowalne materiały opakowaniowe*, 9.04.2013 UE w Poznaniu, 7-18
39. Głuszewski W., Zimek Z., Zagórski Z., Rajkiewicz M., 2013, Radiacyjna modyfikacja polimerów, *Tworzywa sztuczne w Przemysle* 1, 56-59
40. Gohil J. M., Bhattacharya A., Ray P., 2006, Studies on the cross-linking of poly(vinyl alcohol), *Journal of Polymer Research*, 13, 161
41. Goncalves V., Laranjeira M., Valfredo, Favere V., 2005, Pedrosa R., Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium, *Polimeros: Ciencia a Tecnologia*, 15, 1,6-12
42. Goncalves S. P., Martins-Franchetti S. M. , Chinaglia D. L., 2009, Biodegradation of the Films of PP, PHBV and its Blend in Soil, *Journal of Polymers and the Environment*,17, 280-285
43. Gordon L. Robertson, 2012, *Food Packaging: Principles and Practice*, CRC Press, 2012
44. Greml H., 1996, Flavor changes in plastic containers, *Perfum Flav*, 21, 1-8
45. Grigat E., Koch R., Timmermann R., 1998, BAK 1095 and BAK 2195: completely biodegradable synthetic thermoplastics, *Polymer Degradation and Stability* 59, 223-226
46. Grodzka K., Krygier K., 2004, Celuloza i jej pochodne jako dodatki do żywności, *Przemysł Spożywczy* 8, 44-49
47. Haji-Saeid M., Sampa M., Chmielewski A. G., 2007, Radiation treatment for sterilization of packaging materials, *Radiation Physics and Chemistry* 76, 1535-1541
48. Hakkarainen M., Albertsson A., Karlsson S., 1996, Weight losses and molecular weight changes correlated with the evolution of hydroxyacids in simulated in vivo degradation of homo- and copolymers of PLA and PGA, *Polymer Degradation and Stability* 52, 283-291
49. Hakkarainen M., Karlsson S., Albertsson A., 2000a, Rapid (bio)degradation of polylactide by mixed culture of compost microorganisms-low molecular weight products and matrix changes, *Polymer* 41, 2331-2338
50. Hakkarainen M., Karlsson S., Albertsson A., 2000b, Influence of low molecular weight lactic acid derivatives on degradability of polylactide, *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 2, 228-239
51. Hassan C. M., Peppas N. A., 2000, Structure and applications of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by conventional crosslinking or by reezing/thawing methods, *Advances in Polymer Science* 153, 37
52. Hayase N., Yano H., Kudoh E., Tsutsumi C., Ushio K., Miyahara Y., Tanaka S., Nakagawa K., 2004, Isolation and characterization of poly(butylene succinate-co-butylene adipate)-degrading microorganism, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 97 (2), 131-133
53. He W., Tian W., Zhang G., Chen G., Zhang Z.,1998, Production of novel polyhydroxy-alkanoates by *Pseudomonas stutzeri* 1317 from glucose and soybean oil, *FEMS Microbiology Letters*, 169, 45-49

54. Holland B., Hay J., 2004, The thermal degradation of poly(vinyl alcohol), *Polymer* 42, 6775
55. Hong K., Chen G., Tian W., Huang W., Fan Q., 1998, Isolation of microorganisms capable of synthesizing novel biopolymers from oil contaminated soil and water. *Tsinghua Science & Technology*, 3, 1063-1069
56. Hyon S. H., Jamshidi K., Ikada Y., 1998, Effects of residual monomer on the degradation of DL-lactide polymer. *Polymer International*, 46, 196-202
57. IAEA, International Atomic Energy Agency, *Industrial Electron Beam Processing*, 2008
58. Iller E., Kukielka A., Stupińska H., Mikołajczyk W., 2002, Electron - beam stimulation of the reactivity of cellulose pulps for production of derivatives, *Radiation Physics and Chemistry* 63, 253-257
59. Iller E., Stupińska H., Starostka P., 2007, Properties of cellulose derivatives produced from radiation – modified cellulose pulps, *Radiation Physics and Chemistry* 76, 1189-1194
60. Iller E., Zimek Z., Stupińska H., Mikołajczyk W., Starostka P., 2005 Radiacyjna modyfikacja mas celulozowych. Wytwarzanie pochodnych, *Raporty IChTJ, Seria A* 1, 55
61. Jarerat A., Tokiwa Y., 2001, Degradation of poly(tetramethylene succinate) by thermophilic actinomycetes, *Biotechnology Letters*, 23, 8, 647-651
62. Jendrossek D., Schirmer A., Schlegel H., 1996, Biodegradation of polyhydroxyalkanoic acids, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 46, 5-6, 451-63
63. Jin H. J., Kim D. S., Lee B. Y., Kim M. N., Lee I. M., Lee H. S., Yoon J. S., 2000, Chain extension and biodegradation of poly(butylene succinate) with maleic acid units, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 38, 17, 2240-2246
64. Kaczmarek H., Bajaj K., 2006, Metody badania biodegradacji materiałów polimerowych. Część I. Podstawowe definicje i metody oceny biodegradacji polimerów w różnych środowiskach, *Polimery*, 51, 10
65. Kaleta G., Auras R., Singha S. P., 2007, Narayan R., Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composting conditions, *Polymer Testing*, 26, 1049-1061
66. Kato M., Fukui T., Doi Y., 1996, Biosynthesis of polyester blends by *Pseudomonas* sp. 61-3 from Alkanoic acids, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 69: 515-520
67. Kim O., Gross R. A., Rutherford D. R., 1995, Bioengineering of poly(β -hydroxyalkanoates) for advanced material applications: incorporation of cyano and nitrophenoxy side chain substituents. *Canadian Journal of Microbiology*, 41, Suppl. 1, 32-43
68. Klemm D., Heublein B., Fink H. P., Bohn A., 2005, Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie International Edition*, 44, 3358
69. Kocharński A., 1999, Prognozowanie własności żeliwa sferoidalnego z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych, *Rozprawa Doktorska, Wydział Inżynierii Produkcji, Politechnika Warszawska*
70. Kocharński A., 2010, Data preparation *Computer Methods in Materials Science*, 10, 1
71. Kocharński A., Assman K., Kubera H., Czaja-Jagielska N., 2011, Data preparation and the preliminary assumptions of the artificial neural network structure for the evaluation of biodegradable packaging materials, *Current Trends In Commodity Science: Packaging and Product Quality*, Wyd. UE w Poznaniu

72. Kolybaba M., Tabil L., Panigrahi S., Crerar W., Powell T., Wang B., 2003, Biodegradable Polymers: Past, Present and Future, ASAE RRV03-0007
73. Kornacki A., 2008, Folie celulozowe kompostowalną alternatywą dla folii z tworzyw sztucznych, *Opakowanie*, 6, 26-29
74. Korner I., Redemann K., Stegmann R., 2005, Behaviour of biodegradable plastics in composting facilities, *Waste Management* 25, 409-415
75. Korzeniowski A., Ankiel-Homa M., Czaja-Jagielska M., 2011, *Innowacje w opakownictwie*, Wyd. UE w Poznaniu
76. Kozłowski M., 1998, *Podstawy recyklingu tworzyw sztucznych*, Wyd. Politechniki Wrocławskiej, 140-141
77. Kozłowski J., Wspomaganie sterowania procesami odlewniczymi z wykorzystaniem zaawansowanych metod analizy sztucznych sieci neuronowych, rozprawa doktorska, Wydział Inżynierii Produkcji, Politechnika Warszawska, Warszawa 2009
78. Krzesińska M., Majewska J., 2011, *Biomorficzne materiały węglowe i węglowo-polimerowe*, Wyd. Śląsk
79. Kubera H., Skrzywan B., Godlewska E., Janiczek J., 1985, Rozeznanie możliwości wykorzystania przyspieszonych elektronów do przygotowania powierzchni tworzyw sztucznych do nadruku, *Prace badawcze, Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań*, Warszawa-Świerk
80. Kubera H., 1994, Wpływ promieniowania jonizującego na materiały opakowaniowe i opakowania żywności utrwalanej radiacyjnie, *Zeszyty Naukowe Akademii Ekonomicznej w Poznaniu seria II*, 139, Poznań
81. Kubera H., Melski K., Assman K., Głuszewski W., Migdał W., Zimek Z., Czaja-Jagielska N., 2012, Impact of ionizing radiation on the properties of a hydrobiodegradable aliphatic-aromatic copolyester, *Nukleonika* 57, 4, 621-626
82. Kubera, Assman, Kochański, Kozłowski, Modelowanie danych eksperymentalnych z wykorzystaniem sztucznych sieci neuronowych (*publikacja w przygotowaniu*)
83. La Cara F., Immirzi B., Ionata E., Mazzella A., Portono S., Orsello G., De Prisco P., 2003, Biodegradation of poly-caprolactone/poly- β -hydroxybutyrate blend, *Polymer Degradation and Stability* 79, 37-43
84. Leufven A., Hermansson C., 1994, The sorption of aroma components from tomato juice by food-contact polymers, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 64, 101-105
85. Lewandowska A., Kurczewski P., 2010, ISO 14062 in Theory and Practice - Ecodesign Procedure Part 1: structure and theory. *International Journal of Life Cycle Assessment* 15/8
86. Lui Z., Liu Y., Shen G., Tu R., 2008, Nano-ZnO/Chitosan Composite Film Modified Electrode for Voltammetric Detection of DNA Hybridization, *Analytical Letters* 41, 1083-1095
87. Makuuchi K., Cheng S., 2012, *Radiation Processing of Polymer Materials and Its Industrial Applications*, Wiley, s. 19, 24
88. Mahoney S., Hernandez R., Giacini J., Harte B., Miltz J., 1988, Permeability and solubility of d-limonene vapor in cereal package liners, *Journal of Food Science*, 53, 253-257

89. Mano J., Sousa R., Boesel L., Neves N., Reis R., 2004, Bioinert, biodegradable and injectable polymeric matrix composites for hard tissue replacement: state of the art and recent developments, *Composites Science and Technology* 64, 789-817
90. Malinowska-Pańczyk E., Sztuka K., Kołodziejka I., 2010, Substancje o działaniu przeciwdrobnoustrojowym jako składniki biodegradowalnych folii z polimerów naturalnych, *Polimery* 9, 625-706
91. Margesin R., Cimadam J., Schinner F., 2006, Biological activity during composting of sewage sludge at low temperatures, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 57, 88-92
92. Marulli A. S., 1998, The economics of food irradiation and the Gray*Star™ food irradiator, 1998, dostęp: www.mbao.org/1998airc/123mar.pdf, dostęp: 01.05.2013
93. Melski K., Kubera H., Głuszewski W., Zimek Z., 2007, Zmiany wybranych właściwości biodegradowalnych folii opakowaniowych powodowane promieniowaniem jonizującym, *Zeszyty Naukowe* 93, *Innowacyjność w opakownictwie*, red. Korzeniowski A., Poznań 7-23
94. Melski K., Kubera H., Głuszewski W., Zimek Z., 2011, Effect of ionizing radiation on the properties of PLA packaging materials, *Nukleonika* 56, 65-69
95. Michalska-Požoga I., 2008, Barrierowość materiałów polimerowych - metody i techniki badań, *Opakowanie* 12
96. Migdał W., 1999, Jakość mikrobiologiczna przypraw ziołowych dekontaminowanych radiacyjnie, *Wydanie 156 z Zeszyty naukowe: Prace habilitacyjne*, Wyd. Akademia Ekonomiczna
97. Milicevic D., Trifunovic S., Galovic S., Suljovrujic E., 2007, Thermal and crystallization behaviour of gamma irradiated PLLA, *Radiation Physics and Chemistry* 76, 1376-1380
98. Modrzejewska Z., 2011, Formy chitozanowe do zastosowań w inżynierii biomedycznej, *Inżynieria i Aparatura Chemiczna*, 50, 5, 74-75
99. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T., 2002, Sustainable bio-composites from renewable resources: opportunities and challenges in the green materials world, *Journal of Polymers and the Environment*, 10 (1/2), 19-26
100. Nagasawa N., Kaneda A., Kanazawa S., Yagi T., Mitomo H., Yoshii T., Tamada M., 2005, Application of poly(lactic acid) modified by radiation crosslinking, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* 236, 611-616
101. Narayan R., Doi Y., Fukada K., 1994, Impact of Government Policies, Regulations and Standards Activities on an Emerging Biodegradable Plastics Industry, *Biodegradable Plastics and Polymers*, 261
102. Nielsen T., Jagerstad M., Oste R., 1992, Study of factors affecting the absorption of aroma compounds into low-density polyethylene, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 60, 377-81
103. Ohkita T., Lee S. H., 2006, Thermal degradation and biodegradability of poly(lactic acid)/corn starch biocomposites, *Journal of Applied Polymer Science* 100, 3009-3017
104. Ojumu T., Yu, J., Solomon, B., 2004, roduction of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer, *African Journal of Biotechnology* 3, 1, 18-24
105. Okazawa Y., Matsuyama A., Variation of combined heat – irradiation effects on cell inactivation in different types of vegetative bacteria, *Food Preservation by Irradiation*, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1978, 251-262

106. Orłowska M., 2008, Budowa i właściwości skrobi w świetle najnowszych badań (cz. I), *Przegląd Piekarski i Cukierniczy*, 2, 14-17
107. Parra D. F., Rosa D. S., Rezende J., Ponce P., Luga A. B., 2011, Biodegradation of gamma irradiated poly 3-hydroxybutyrate (PHB) films blended with poly(ethyleneglycol), *Journal of Polymers and the Environment*, 19, 4, 918-925
108. Narayan R., Doi Y., Fukada K., 1994, Impact of Government Policies, Regulations and Standards Activities on an Emerging Biodegradable Plastics Industry, *Biodegradable Plastics and Polymers*, 261
109. Parra D., Rodrigues J., Lugao A., 2005, Use of gamma-irradiation technology in the manufacture of biopolymer-based packaging films for shelf-stable foods, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 236, 563-566
110. Pogorzelska Z., 2012, Bezpieczeństwo zdrowotne opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością w świetle przepisów UE i polskiego ustawodawstwa, *Przemysł Opakowań w Polsce: stan, perspektywy, oferta*, Polska Izba Opakowań, 115-128
111. Pogorzelska Z., 2013, Bezpieczeństwo zdrowotne materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością w świetle aktualnych przepisów, *Opakowanie* 4, 70-82
112. Pranamuda H., Tokiwa Y., Tanaka H., 1995, Microbial Degradation of an Aliphatic Polyester with a High Melting Point, Poly(Tetramethylene Succinate), *Applied and Environmental Microbiology*, 1828-1832
113. Preusting H., Nijenhuis A., Witholt B., 1990, Physical characteristics of poly(3-hydroxyalkanoates) and poly(3-hydroxyalkenoates) produced by *Pseudomonas oleovorans* grown on aliphatic hydrocarbons, *Macromolecules*, 23, 4220-4224
114. Ramaraj B., 2007, Crosslinked poly(vinyl alcohol) and starch composite films. II. Physicomechanical, thermal properties and swelling studies. *Journal of Applied Polymer Science*, 103, 909-916
115. Ratto J., Chen C., Blumstein R., 1996, Phase Behavior Study of Chitosan/Polyamide Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1451-1461
116. Rinaudo R., 2006, Chitin and chitosan: Properties and applications, *Progress in Polymer Science*, 31, 603-632
117. Rosa D., Lotto N., Lopes D., Guedes C., 2004, The use of roughness for evaluating the biodegradation of poly- β -(hydroxybutyrate) and poly- β -hydroxybutyrate-co- β -valerate), *Polymer Testing* 23, 3-8
118. Rudnik E., 2008, *Compostable Polymer Materials*, Elsevier, 1st Edition
119. Rudnik E., Briassoulis D., 2011, Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources, *Journal of Polymers and the Environment.*, 19, 18-39
120. Rutkowski L., 2009, *Metody i techniki sztucznej inteligencji*, wyd. II, PWN 2009
121. Scherer T., Fuller R., Lenz R., Goodwin S., 1999, Hydrolase activity of an extracellular depolymerase from *Aspergillus fumigatus* with bacterial and synthetic polyesters, *Polymer Degradation and Stability*, 64, 2, 267-275
122. Schwach G., Vert M., 1999, In vitro and in vivo degradation of lactic acid-based interference screws used in cruciate ligament reconstruction, *International Journal of Biological Macromolecules*, 25, 283-291

123. Sekiguchi T., Saika A., Nomura K., Watanabe T., Fujimoto Y., Enoki M., Sato T., Kato C., Kanehiro H., 2011, Biodegradation of aliphatic polyesters soaked in deep seawaters and isolation of polycaprolactone-degrading bacteria, *Polymer Degradation Stability* 96, 1397-1403
124. Sikorska E., 2008, *Metody fluorescencyjne w badaniu żywności*, Wyd. AE w Poznaniu, 28
125. Shi R., Zhang Z., Liu Q., Han Y., Zhang L., Chen D., 2007, Characterization of citric acid/glycerol coplasticized thermoplastic starch prepared by melt blending, *Carbohydrate Polymers*. 69, 748-755
126. Shirahama H., Kawaguchi Y., Aludin M.S., Yasuda H., 2001, Synthesis and enzymatic degradation of high molecular weight aliphatic polyesters, *Journal of Applied Polymer Science*, 80, 340
127. Silva R., Elvira C., Mano J., San Román J., Reis R., 2004, Influence of beta-radiation sterilisation in properties of new chitosan/soybean protein isolate membranes for guided bone regeneration, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 15, 4, 523-528
128. Silverstein M., Webster F., Kiemle D., 2012, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN 2012
129. Sindhu M., Abraham T., Characterisation of ferulic acid incorporated starch-chitosan blend films, 2008, *Food Hydrocolloids* 22, 826-835
130. Singh B., Sharma D., Gupta A., 2009, A study towards release dynamics of thiram fungicide from starch-alginate beads to control environmental and health hazards, *Journal of Hazardous Materials* 161, 1, 2009, 208-216
131. Siracusa V., *Food Packaging Permeability Behaviour: A Report*, 2012, *International Journal of Polymer Science*, ID 302029
132. Smith R., 2005, *Biodegradable polymers for industrial applications*, CRC Press
133. Sobkowski J., Jelińska-Każmierczuk M., *Chemia jądrowa*, 2006, 50-51, 64-64, 125-136
134. Sobkowski J., 2009, *Chemia radiacyjna i ochrona radiologiczna*, Warszawa, 19-20, 65-67, 72-73
135. Song J., Toon S., 1996, Biosynthesis of novel aromatic copolyesters from insoluble 11-phenoxyundecanoic acid by *Pseudomonas putida* BM01, *Applied and Environmental Microbiology*, 62, 536-544
136. Srinivasa P., Ramesh M., Tharanathan R., 2007, Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films, *Food Hydrocolloids*, 21, 1113
137. Srinivasa P., Tharanathan R., 2007, Chitin/chitosan-safe, ecofriendly packaging materials with multiple potential uses, *Food Reviews International*, 23, 53
138. Sun W., Chen L., Tian J., Wang J., He S., 2012, Radiation-induced Decomposition and Polymerization of Polyvinyl Alcohol (PVA) in Aqueous Solutions, *International Symposium on Recent Advances in Water Resources*
139. Tokiwa Y., Suzuki T., 1981, Hydrolysis of copolyesters containing aromatic and aliphatic ester blocks by lipase, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, 441-448
140. Unmar G., Mohee R., 2008, Assessing the effect of biodegradable and degradable plastics on the composting of green wastes and compost quality, *Bioresource Technology*, 99, 6738-6744
141. Xiong H. G., Tang S. W., Tang H. L., Zou P., 2008, The structure and properties of a starch-based biodegradable film, 71, 263-268

142. Wang Z., Hu Q., Dai X., Wu H., Wang Y., Shen J., 2008, Preparation and Characterization of Cellulose Fiber/Chitosan Composites *Polymer Composites* 30,10
143. Weusthuis R. H., Kessler B., Dielissen M. P., Witholt B., Eggink G, 2002, Fermentative production of medium-chain-length poly(3-hydroxyalkanoate), *Biopolymers (Polyesters I)*, 291-316
144. WHO, World Health Organization, 1999, High-Dose Irradiation: Wholesomeness of Food Irradiated with Doses above 10 kGy, WHO Technical Report Series 890, Geneva
145. Witt U., Müller R.J., Deckwer W.D., 1995, New Biodegradable Polyester-Copolymers from Commodity Chemicals with Favorable Use Properties, *Journal of Environmental Polymer Degradation*, 3, 4
146. Zagórski Z. P., 1991, Koszty obróbki radiacyjnej, *Technika Radiacyjna w Medycynie, Ochronie Środowiska oraz Przemysle Rolno-Spożywczym*, Szkoła Jesienna 13, Zakopane, 46-52
147. Zagórski Z. P., 2002, Modification, degradation and stabilization of polymers in view of the classification of radiation spurs, *Radiation Physics and Chemistry*, 63, 9
148. Zagórski Z. P., Rajkiewicz M., Głuszewski W., 2011, Radiacyjna modyfikacja elastomerów, *Przemysł Chemiczny* 6, 1191-1194
149. Zimek Z., *Aspekty ekonomiczne sterylizacji radiacyjnej*, 1997, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, IV Wiosenna Szkoła Sterylizacji Radiacyjnej Sprzętu Medycznego, Przeszczepów, Farmaceutyków i Kosmetyków, Warszawa
150. Żakowska H., 2008, Systemy recyklingu odpadów opakowaniowych w aspekcie wymagań ochrony środowiska, *Wyd. AE w Poznaniu*
151. Żakowska H., 2012, Przyszłość opakowań z biotworzyw, *Przemysł Opakowań w Polsce: stan, perspektywy, oferta*, Polska Izba Opakowań, 53-61
152. Żakowska H., 2013, Zawartość źródeł odnawialnych w materiałach opakowaniowych, *Opakowanie* 4, 68-69
153. Żenkiewicz M., Czupryńska J., 2003, Wybrane zagadnienia modyfikowania radiacyjnego materiałów polimerowych, *Wyd. Akademii Bydgoskiej*, 32-40
154. Yang J., Webb A., Ameer G., 2004, Novel citric acid-based biodegradable elastomers for tissue engineering, *Advanced Materials*, 16, 511-516

Normy:

1. PN-EN ISO 472:2002 Tworzywa sztuczne -- Terminologia (oryg.)
2. PN-EN ISO 527-3:1998 Tworzywa sztuczne -- Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu -- Warunki badań folii i płyt
3. PN-EN ISO 6341:2002 Jakość wody. Określanie ograniczania ruchliwości *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea). Test toksyczności ostrej
4. PN-EN ISO 8692:2008 Jakość wody. Test hamowania wzrostu glonów słodkowodnych z wykorzystaniem jednokomórkowych zielenic
5. PN-ISO 11268-1:1997 Jakość gleby. Wpływ zanieczyszczeń na dżdżownicę (*Eisenia fetida*). Oznaczanie ostrej toksyczności z zastosowaniem sztucznego podłoża glebowego

6. PN-ISO 11269-1:1998 Jakość gleby. Oznaczanie wpływu zanieczyszczeń na florę glebową. Metoda pomiaru hamowania wzrostu korzeni
7. PN-EN ISO 11348-3:2008. Jakość wody. Oznaczanie inhibicyjnego działania próbek wody na emisję światła przez *Vibrio fischeri* (badanie na bakteriach luminescencyjnych), Część 3: Metoda z zastosowaniem liofilizowanych bakterii
8. PN-EN 1186-1:2005 Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi -- Tworzywa sztuczne -- Część 1: Przewodnik dotyczący wyboru warunków i metod badań migracji globalnej
9. PN-EN 1186-3:2005 Materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z produktami spożywczymi -- Tworzywa sztuczne -- Część 3: Metody badań migracji globalnej do wodnych płynów modelowych przez całkowite zanurzenie
10. PN-EN 13432:2002 Opakowania -- Wymagania dotyczące opakowań przydatnych do odzysku przez kompostowanie i biodegradację -- Program badań i kryteria oceny do ostatecznej akceptacji opakowań
11. PN-EN 14995:2009 Tworzywa sztuczne -- Ocena zdolności do kompostowania -- Program badania i specyfikacja
12. PN-EN ISO 15106-1:2007 Tworzywa sztuczne -- Folie i płyty -- Oznaczanie szybkości przenikania pary wodnej -- Część 1: Metoda czujnika wilgotności
13. PN-EN ISO 15106-2:2007 Tworzywa sztuczne -- Folie i płyty -- Oznaczanie szybkości przenikania pary wodnej -- Część 2: Metoda czujnika podczerwieni
14. PN-EN ISO 15106-3:2007 Tworzywa sztuczne -- Folie i płyty -- Oznaczanie szybkości przenikania pary wodnej -- Część 3: Metoda czujnika elektrolitycznego
15. ISO 17088:2012 Specifications for compostable plastics
16. ASTM D 1434-82(2009)e1 Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting
17. ASTM D 6400-04 Standard Specification for Compostable Plastics
18. ASTM D6954 - 04(2013) Standard Guide for Exposing and Testing Plastics that Degrade in the Environment by a Combination of Oxidation and Biodegradation
19. ASTM F1249-05 Standard Test Method for Water Vapor Transmission

Ustawodawstwo:

1. ROZPORZĄDZENIE (WE) NR 1935/2004 PARLAMENTU EUROPEJSKIEGO I RADY z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością
2. Rozporządzenie Komisji (WE) nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością
3. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 18 czerwca 2008 r. w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 119, poz. 765),
4. Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 21 grudnia 2009 r. zmieniające rozporządzenie w sprawie wykonania niektórych przepisów ustawy o nawozach i nawożeniu (Dz. U. 224, poz. 1804)

5. Ustawa z dnia 10 lipca 2007 r. o nawozach i nawożeniu oraz rozporządzenie z dnia 18 czerwca 2008 r. (Dz. U. 119, poz. 765) i z dnia 21 grudnia 2009 r. (Dz. U. 224, poz. 1804)
6. Dz.U. z 2001 r. Nr 62, poz. 628, Ustawa z 27 kwietnia 2001 r. o odpadach
7. Dyrektywa 90/128/EEC
8. Dyrektywa 2002/72/EC

Pozostale:

1. Raport 1 z dnia 30.09.2011, Zimek Z., Sadło J., Nowicki A., Głuszewski W., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, Określenie możliwości wykorzystania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych do pakowania produktów poddanych obróbce radiacyjnej, wg umowy 165/062/2010 z dnia 04.04.2011
2. Raport 2 z dnia 30.12.2011, Zimek Z., Sadło J., Nowicki A., Cieśla K., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, Określenie możliwości wykorzystania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych do pakowania produktów poddanych obróbce radiacyjnej, wg umowy 165/062/2010 z dnia 04.04.2011
3. Raport 3 z dnia 30.03.2012, Głuszewski W., Cieśla K., Sadło J., Zimek Z., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, Określenie możliwości wykorzystania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych do pakowania produktów poddanych obróbce radiacyjnej, wg umowy 165/062/2010 z dnia 04.04.2011
4. Raport 4 z dnia 15.06.2012, Głuszewski W., Cieśla K., Sadło J., Zimek Z., Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie, Określenie możliwości wykorzystania biodegradowalnych materiałów opakowaniowych do pakowania produktów poddanych obróbce radiacyjnej, wg umowy 165/062/2010 z dnia 04.04.2011
5. Sprawozdanie Komisji dla Parlamentu Europejskiego i Rady za rok 2011 dotyczące żywności i składników żywności poddanych działaniu promieniowania jonizującego, Bruksela, 14.11.2012

Strony internetowe:

1. AIB-Vinçotte (Belgia):
www.okcompost.be/en/recognising-ok-environment-logos/ok-biobased/, dostęp dnia 10.04.2013
2. COBRO (Polska):
www.cobro.org.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=154%3Acertyfikacja-wyrobow-przydatnych-do-kompostowania&catid=34&Itemid=135&lang=pl, dostęp dnia 10.04.2013
3. DIN-CERTCO (Niemcy):
www.dincertco.de/en/biobased_and_compostable_products.html

- www.ichtj.pl/www/index.php?sel_odd=CEN&page=5&spage=16&styp=3&id=9, dostęp dnia 08.05.2013
4. FNR (Agency for RenewableResources)/Straubing Center of Science 2009,
www.en.european-bioplastics.org/market/market-development/consumer-behaviour/, dostęp dnia 10.04.2013
 5. Anonim, Rynek Opakowań w Polsce, 2011, Departament Informacji Gospodarczej Agencji Informacji i Inwestycji Zagranicznych S.A., Warszawa
www.paiz.gov.pl/files/?id_plik=17190, dostęp dnia 10.04.2012
 6. Anonim, Tworzywa sztuczne - fakty 2011, Analiza produkcji, zapotrzebowanie oraz odzysku tworzyw sztucznych w Europie w roku 2010, Association of Plastics Manufacturers Plastic Europe,
www.plasticseurope.org/documents/document/20111114105347-fakty2011_final.pdf, dostęp dnia 10.04.2012

Spis rysunków

- Rysunek 1.2.1. Podział polimerów izolowanych z biomasy pochodzenia roślinnego i zwierzęcego
- Rysunek 1.2.2. Podział polimerów biodegradowalnych wytwarzanych na drodze chemicznej syntezy
- Rysunek 4.2.1. Zależność intensywności EPR od dawki napromieniowania dla folii CEL
- Rysunek 4.2.2. Zależność intensywności EPR od dawki napromieniowania dla folii PVAL
- Rysunek 4.2.3. Kinetyka zaniku sygnału EPR w foliach CEL i PVAL po napromieniowaniu dawką 20 kGy
- Rysunek 4.3.1. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału AAC oraz z opisem charakterystycznych pasm
- Rysunek 4.3.1.1. Analiza PCA, widok PC1 i PC2 dla materiału AAC napromieniowanego w powietrzu dawkami: 0, 5, 10, 20 i 40 kGy
- Rysunek 4.3.1.2. Analiza PCA, widok PC1 i PC2 dla materiału AAC napromieniowanego w próżni dawkami: 0, 5, 10, 20 i 40 kGy
- Rysunek 4.3.2. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału BLOG oraz z opisem charakterystycznych pasm
- Rysunek 4.3.3. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału BPAR oraz z opisem charakterystycznych pasm
- Rysunek 4.3.4. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału KUK oraz z opisem charakterystycznych pasm
- Rysunek 4.3.5. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału PVAL oraz z opisem charakterystycznych pasm
- Rysunek 4.3.6. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału PHB oraz z opisem charakterystycznych pasm
- Rysunek 4.3.7. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału CEL oraz z opisem charakterystycznych pasm
- Rysunek 4.3.8. Widmo FT-IR próby odniesienia materiału PLA oraz z opisem charakterystycznych pasm
- Rysunek 4.4.1. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału AAC napromieniowanego w powietrzu i w próżni
- Rysunek 4.4.2. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału BLOG napromieniowanego w powietrzu i w próżni
- Rysunek 4.4.3. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału BIOPAR napromieniowanego w powietrzu i w próżni
- Rysunek 4.4.4. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału KUK napromieniowanego w powietrzu i w próżni
- Rysunek 4.4.5. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału PHB napromieniowanego w powietrzu i w próżni
- Rysunek 4.4.6. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału CEL napromieniowanego w powietrzu i w próżni
- Rysunek 4.4.7. Pomiar kąta zwilżania metodą spadającej kropli materiału PLA napromieniowanego w powietrzu i w próżni
- Rysunek 4.5.1. Migracja globalna prób AAC napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)
- Rysunek 4.5.2. Migracja globalna prób BLOG napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)
- Rysunek 4.5.3. Migracja globalna prób BPAR napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Rysunek 4.5.4. Migracja globalna prób KUK napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Rysunek 4.5.5. Migracja globalna prób CEL napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Rysunek 4.5.6. Migracja globalna prób PLA napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Rysunek 4.5.7. Migracja globalna prób PHB napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) i próżni (rys. B), do dwóch płynów modelowych (woda, alkohol etylowy)

Rysunek 4.5.8. Wykresy zbiorcze migracji globalnej napromieniowanych materiałów spełniających wymagania migracji globalnej dla dwóch badanych płynów modelowych

Rysunek 4.5.9. Wykresy zbiorcze migracji globalnej napromieniowanych materiałów spełniających wymagania migracji globalnej do wody

Rysunek 4.5.10. Wykres zbiorczy migracji globalnej napromieniowanego materiału nie spełniającego wymagań migracji globalnej,

Rysunek 4.6.1. Krzywa termogravimetryczna dla KUK nie poddanej napromieniowaniu

Rysunek 4.7.1. Naprężenie maksymalne prób AAC napromieniowanych w warunkach powietrza (rys. A) oraz w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.2. Wydłużenie przy zerwaniu prób AAC napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.3. Naprężenie maksymalne prób BLOG napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.4. Wydłużenie przy zerwaniu prób BLOG napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.5. Naprężenie maksymalne prób BPAR napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.6. Wydłużenie przy zerwaniu prób BPAR napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.7. Naprężenie maksymalne prób KUK napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rys. 4.7.8. Wydłużenie przy zerwaniu prób KUK napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.9. Naprężenie maksymalne prób PVOH napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.10. Wydłużenie przy zerwaniu prób PVOH napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.11. Naprężenie maksymalne prób PHB napromieniowanych w warunkach powietrza (linia niebieska) i w próżni (linia czerwona), w kierunku maszynowym (MD)

Rysunek 4.7.12. Wydłużenie przy zerwaniu prób PHB napromieniowanych w warunkach powietrza (linia niebieska) i w próżni (linia czerwona), w kierunku maszynowym (MD)

Rysunek 4.7.13. Naprężenie maksymalne prób CEL napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.14. Wydłużenie przy zerwaniu prób CEL napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.7.15. Naprężenie maksymalne prób PLA napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD),

Rysunek 4.7.16. Wydłużenie przy zerwaniu prób PLA napromieniowanych w warunkach powietrza, (rys. A), prób napromieniowanych w próżni (rys. B), w dwóch kierunkach: maszynowym (MD) oraz poprzecznym (CD)

Rysunek 4.8.1. Zmiana odcienia i nasycenia barwy materiału BLOG

Rysunek 4.8.2. Zmiana odcienia i nasycenia barwy materiału PHB

Rysunek 4.9.1. Biodegradacja materiału AAC w warunkach osadu czynnego

Rysunek 4.9.2. Biodegradacja materiału BLOG w warunkach osadu czynnego

Rysunek 4.9.3. Biodegradacja materiału BPAR w warunkach osadu czynnego

Rysunek 4.9.4. Biodegradacja materiału PLA w warunkach osadu czynnego

Rysunek 4.9.5. Biodegradacja materiału PHB w warunkach osadu czynnego

Rysunek 4.9.6. Biodegradacja materiału CEL w warunkach osadu czynnego

Rysunek 4.9.7. Biodegradacja materiału KUK w warunkach osadu czynnego

Rysunek 4.10.1. Wykres istotności względnej parametrów procesu

Rysunek 4.10.2. Schemat drzewa regresyjnego dla prognozowania dawki promieniowania potrzebnej do uzyskania określonych parametrów folii

Rysunek 4.10.3. Przekształcony wykres korelacji, zestawienie wyników rzeczywistych i prognozowanych

Rysunek 4.10.4. Wyniki działania modułu „Przegląd znaczenia wszystkich grup sygnałów”

Rysunek 4.10.5. Wyniki działania modułu „Określenie najważniejszych grup sygnałów”

Rysunek 4.10.6. Wyniki działania modułu Optymalizacja wielkości wejściowych dla zadanego wyjścia, zadania „Zakres zmiany wyjścia”

Spis tabel

Tabela 1.6.1. Znaki ekologiczne dla materiałów biodegradowalnych

Tabela 1.1. Zestawienie testowanych folii wraz ze skrótami stosowanymi w pracy

Tabela 1.2. Charakterystyka procesu wytłaczania folii PHB

Tabela 3.2.1. Kalibracja chromatografu gazowego na oznaczane gazy: H₂, O₂

Tabela 4.1.1. Wydajności radiolitycznie wydzielanego wodoru G(H₂) dla próbek napromienianych w trzech źródłach

Tabela 4.1.2. Wydajności pochłoniętego tlenu G(O₂) dla próbek napromienianych w trzech źródłach

Tabela 4.2.1. Charakterystyka sygnałów EPR badanych materiałów

Tabela 4.5.1. Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników doświadczalnych na migrację globalną oraz ich interakcji dla materiału AAC

Tabela 4.5.2. Statystyki opisowe oraz klasyfikacja grup statystycznie jednorodnych według testu Tukey'a oznaczenia migracji globalnej dla AAC

Tabela 4.6.1. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla AAC

Tabela 4.6.2. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla BLOG,

Tabela 4.6.3. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla BPAR

Tabela 4.6.4. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla CEL

Tabela 4.6.5. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla KUK

Tabela 4.6.6. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla PHB

Tabela 4.6.7. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla PLA

Tabela 4.6.8. Charakterystyka termiczna TG/DTG dla PVAL

Tabela 4.7.1. Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników na naprężenie maksymalne oraz ich interakcji dla materiału AAC

Tabela 4.7.2. Statystyki opisowe oraz klasyfikacja grup statystycznie jednorodnych naprężenia maksymalnego materiału AAC wg testu Tukey'a

Tabela 4.7.3. Wyniki analizy wariancji dla oszacowania statystycznej istotności wpływu czynników na wydłużenie przy zerwaniu oraz ich interakcji dla AAC

Tabela 4.7.4. Statystyki opisowe oraz klasyfikacja grup statystycznie jednorodnych wydłużenia przy zerwaniu materiału AAC wg testu Tukey'a

Tabela 4.8.1. Wyniki pomiaru bezwzględnej różnicy barwy (ΔE^*) badanych materiałów

Spis fotografii

Fotografia 4.4.1 Zdjęcia SEM folii AAC (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

Fotografia 4.4.2 Zdjęcia SEM folii BLOG (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

Fotografia 4.4.3 Zdjęcia SEM folii BIOPAR (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

Fotografia 4.4.4 Zdjęcia SEM folii KUK (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

Fotografia 4.4.5 Zdjęcia SEM folii PVAL (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

Fotografia 4.4.6 Zdjęcia SEM folii PHB (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

Fotografia 4.4.7 Zdjęcia SEM folii CEL (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy

Fotografia 4.4.8 Zdjęcia SEM folii PLA (0, 10, 20, 40 kGy) wykonane w powiększeniu 5000 razy