

Edyta GIBAS

Institut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu  
Oddział Farb i Tworzyw w Gliwicach; ul. Chorzowska 50A, 44-100 Gliwice  
e-mail: e.gibas@impib.pl

## Folie polietylenowe – surowce i niezbędne dodatki

*Artykuł stanowi przegląd literaturowy dotyczący surowców do produkcji folii polietylenowej, środków ułatwiających przetwórstwo oraz dodatków wpływających na polepszenie właściwości użytkowych. Omówiono dodatki specjalne będące składnikami folii polietylenowych, nadające wyrobom foliowym właściwości: antyelektrostatyczne, antyblokingowe, antyfoggujące, oksy-degradowalne oraz przeciwdrobnoustrojowe (antimicrobial properties).*

### POLYETHYLENE FILMS – RAW MATERIALS AND NECESSARY ADDITIVES

*This paper constitutes a review of the literature concerning the raw materials for the production of polyethylene films, processing aids and additives that affect the improvement of performance. Discusses the special allowances that are components of polyethylene films suitable qualities to film properties: anti-static, antybloking, antyfogging, oxo-degradable and antimicrobial.*

### Wstęp

Opakowania odgrywają ważną rolę w gospodarce każdego kraju, a przemysł opakowaniowy zajmuje znaczące miejsce wśród innych dziedzin produkcji. W 2013 roku zapotrzebowanie europejskich przetwórców tworzyw sztucznych wzrosło do 45,9 mln ton. W dalszym ciągu największym obszarem zastosowań tworzyw sztucznych był sektor opakowań z udziałem 39,4% (Rys. 1) [1].

Związane jest to z faktem, że do ponad 90% produktów rynkowych potrzebne są opakowania. Dotyczy to szczególnie opakowań w branży spożywczej, dlatego też najbardziej dynamiczny rozwój opakowań przypada właśnie na tę branżę. Przemysł opakowaniowy rozwija się bardzo intensywnie, co jest związane z uszlachetnianiem materiałów, które ma na celu poprawę zabezpieczenia jakości produktów, ale także zwiększenie atrakcyjności marketingowej. Coraz częściej zwraca się również uwagę na funkcjonalność opakowania. Do niedawna opakowania spełniały głównie funkcję ochronną. Ich priorytetowym zadaniem było i nadal jest utrzymanie jakości produktu w czasie. Obecnie dzięki zaawansowanym technolo-

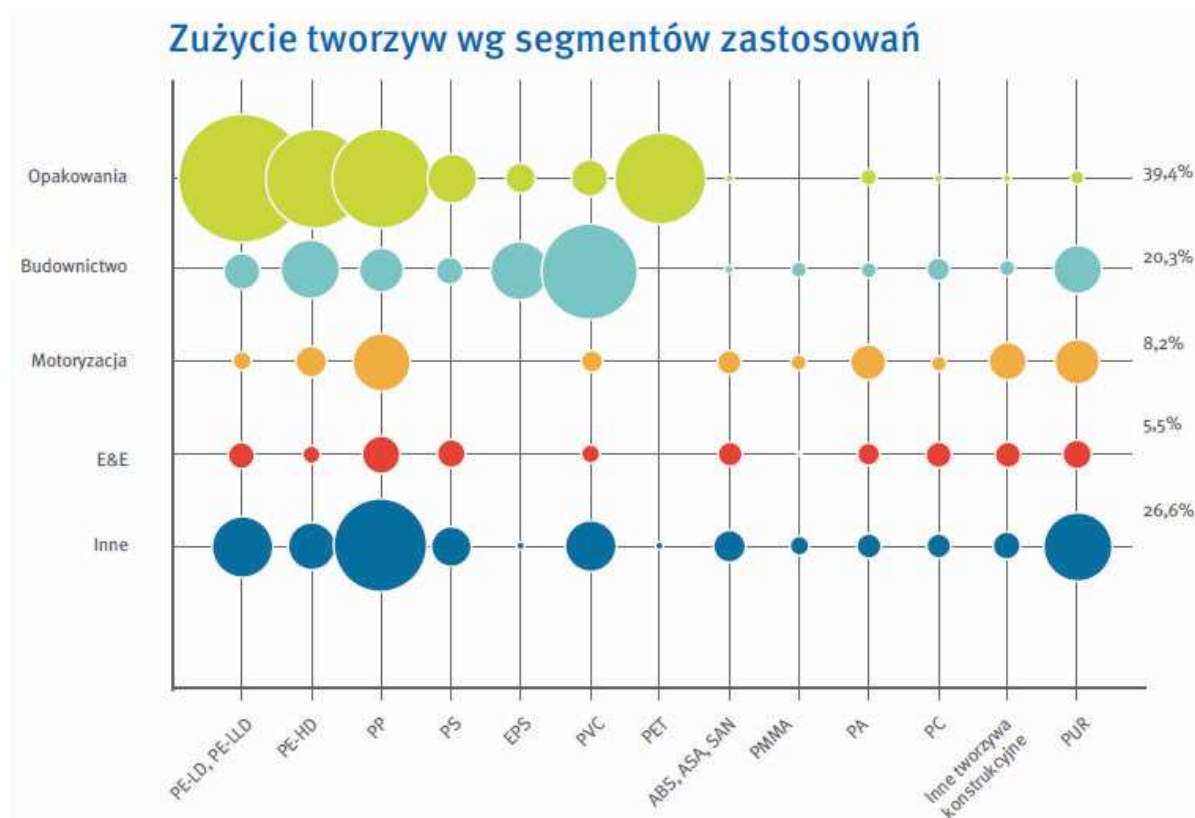
giom można osiągnąć nie tylko utrzymanie odpowiedniej jakości zapakowanego produktu, ale również przedłużenie okresu przydatności do spożycia.

### Polietylen do produkcji folii

Poliolefiny (głównie PE – polietylen i PP – polipropylen) należą do najbardziej popularnych tworzyw polimerowych masowych, ze względu na stosunkowo łatwe przetwórstwo, niską ceną, funkcjonalność, obojętność biologiczną i estetykę. Polietylen od 1966 r. zajmuje pierwsze miejsce wśród produkowanych tworzyw w świecie, natomiast polipropylen charakteryzuje się największą dynamiką rozwoju wśród produkowanych w świecie wielkotonażowych termoplastów.

Asortyment polietylenów do produkcji folii elastycznych obejmuje trzy podstawowe rodzaje PE:

- HDPE (gęstość  $>0,94 \text{ g/cm}^3$ )
- LDPE (gęstość =  $0,915\text{-}0,939 \text{ g/cm}^3$ )
- LLDPE (gęstość =  $0,88\text{-}0,93 \text{ g/cm}^3$ ), czyli kopolimery etylen –  $\alpha$ -olefina ( $\text{C}_4\text{-C}_8$ ) wytwarzane z zastosowaniem katalizatorów Zieglera-Natta lub metalocenowych.



Rys. 1. Zużycie tworzyw sztucznych w Europie (UE27 + Norwegia, Szwajcaria) wg segmentów zastosowań i rodzajów tworzywa (2012) [1]

Około 80% produkowanego LLDPE oraz 60% LDPE przeznaczone są do produkcji folii. Najczęściej stosowaną techniką przetwórstwa obydwu typów polietylenu małej gęstości jest wytłaczanie z rozdmuchiwaniami. Polietyleny te mogą być przetwarzane oddzielnie lub mieszane ze sobą. Stabilność rozdmuchiwanego rękawa z liniowego polietylenu (LLDPE) jest gorsza niż z LDPE (zmienia się szerokość rękawa).

Katalizatory tradycyjne pozwalają otrzymać polimery o małej, dużej lub średniej masie cząsteczkowej w szerokim przedziale rozkładu mas cząsteczkowych otrzymywane w wyniku polimeryzacji rodnikowej. Jednakże do postępu w rozwoju produkcji polietylenu przyczyniły się katalizatory zawierające metale przejściowe pozwalające uzyskać polimery o większej gęstości i krystaliczności w porównaniu z produktem polimeryzacji rodnikowej [2]. Zastosowanie metaloorganicznych układów ka-

talitycznych typu Z-N (Zieglera-Natta) umożliwiło także obniżenie ciśnienia w polimeryzacji alkenów z ok. 200 MPa (dla procesu wysokociśnieniowego) nawet do wartości ciśnienia atmosferycznego, a także wytwarzanie polimerów o stereoregularnej strukturze. Kolejna generacja katalizatorów metaloorganicznych, tj. homogeniczne katalizatory metalocenowe, umożliwiła wytwarzanie polimerów o z góry założonych właściwościach poprzez kontrolę struktury makrocząsteczek i wbudowywanie różnych komonomerów do łańcucha polietylenowego, regulację ciężaru cząsteczkowego i jego rozkładu. Obecnie z udziałem katalizatorów metalocenowych otrzymuje się polimery o strukturze i właściwościach trudnych, a nawet niemożliwych do uzyskania z udziałem innych układów katalitycznych. Przez wprowadzenie w sposób kontrolowany rozgałęzień do łańcucha polietylenowego można w szerokim zakresie zmieniać właściwości polimeru. Two-

**Tabela 1. Budowa i właściwości poliolefin używanych do produkcji folii**

Poliolefina	Komonomer	Gęstość [g/cm <sup>3</sup> ]	Metoda otrzymywania	Właściwości mechaniczne	Uwagi
Polietylen dużej gęstości (PE-HD)	Brak rozgałęzień	0.94-0.96	Ziegler-Natta	duża wytrzymałość na rozciąganie, mała odporność na uderzenie	folia szeleszcząca, dobre właściwości barierowe
Polietylen małej gęstości (PE-LD)	Przypadkowe krótkie lub długie rozgałęzienia	0.91	Polimeryzacja rodnikowa, w reaktorze autoklawowym lub rurowym	nie-newtonowska reologia w stanie stopionym, dobra odporność na uderzenie	Dobre charakterystyki wytłaczania folii metodą rozdmuchu
Liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD)	1-buten, 1-heksem, 1-okten	0.91-0.93	Ziegler-Natta	średnia wytrzymałość i elastyczność, reologia w stanie stopionym bardziej newtonowska niż dla PE-LD	Folia o wysokim stopniu przezroczystości, gładka folia, problemy przy wytłaczaniu (inna konstrukcja ślimaka przy wytłaczaniu 100% PE-LLD)
Polietylen bardzo małej gęstości (PE-VLD)	1-buten, 1-heksem, 1-okten	0.89-0.91	Jednocentrowy katalizator metalocenowy	mocne i elastyczne, średnio wytrzymałe	Wysoki stopień przezroczystości, bardzo gładka folia, możliwość otrzymania bardzo cienkiej folii
Polietylen ultra małej gęstości (PE-ULD), plastomery	1-buten, 1-heksem, 1-okten	<0.89	Jednocentrowy katalizator metalocenowy	Elastyczne, niska wytrzymałość mechaniczna, niski moduł	Termoplastyczny elastomer, niskie temperatury topnienia w wąskim zakresie, odpowiednie do zgrzewania
Polipropylen	Brak rozgałęzień	0.90	Ziegler-Natta	duża wytrzymałość na rozciąganie, kruchy, odporny na temperaturę	Folie transparentne, o wysokiej wytrzymałości i odporności na temperaturę, gładkie
Kopolimery polipropylenu z etylenem, blokowe i statystyczne (random)	etylen	0.90	Ziegler-Natta	Twarde folie o wysokiej temperaturze topnienia (blok) lub miękkie o niższej temperaturze topnienia (random)	Twarde folie, o lekko mlecznym kolorze
Polipropylen i kopolimery z etylenem	etylen	0.90	Jednocentrowy katalizator metalocenowy	Wąski rozrzut mas cząsteczkowych, kopolimer przypadkowy o wysokim stopniu izotaktyczności	Elastyczne, przezroczyste folie

rzywa metalocenowe znalazły zastosowanie do produkcji folii opakowaniowych (standardowych, rozciągliwych, kurczliwych), które charakteryzują się dobrą zgrzewalnością i właściwościami mechanicznymi (Tabela 1).

### Dodatki ułatwiające przetwórstwo

Polimery otrzymywane w procesie polimeryzacji z zastosowaniem katalizatorów metalocenowych charakteryzują się wąskim prze-

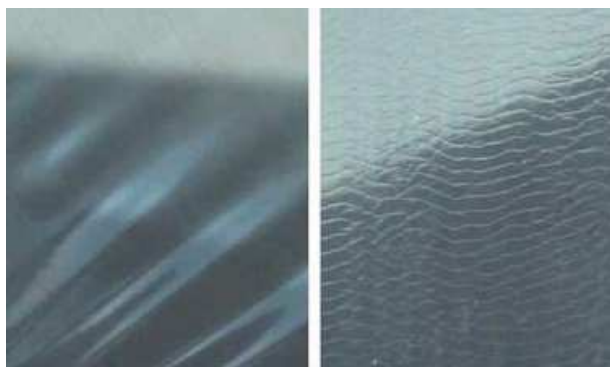
działem rozkładu mas cząsteczkowych. To sprawia trudności w procesie przetwórstwa z powodu pęknięcia stopu i ograniczeń w wydajności. Jednym ze sposobów zapobiegania tego typu problemom jest stosowanie elastomerów fluorowych, tzw. PPA (polymeric processing aids).

Stosowanie PPA (typowe ilości 50–1000 ppm) wpływa na:

- wpływa na polepszenie jakości (mniejsze rozrzuty grubości, połysk, właściwości wytrzymałościowe podobne w obydwu kierunkach, itp.)
- poprawia wygląd powierzchni i właściwości optyczne (likwiduje efekt „skóry rekina”);
- przeciwdziała pękaniu stopu szczególnie w przetwórstwie PE-HD, PE-LLD i mPE-LLD oraz mieszanin tych polietylenów (i innych poliolefin);
- zwiększa wydajność;
- przeciwdziała „zarastaniu” głowicy (szczególnie w przypadku przetwarzania poliolefin zawierających biel tytanową i inne pigmenty);
- eliminację powstawania w procesie wytłaczania tzw. „włosów anielskich”.

Na rys. 2 przedstawiono wygląd powierzchni folii z dodatkiem i bez dodatku PPA (wyraźnie widoczne różnice jakości folii) [3].

Dostępne są również oligomery poliolefinowe, oferowane jako nowy rodzaj dodatków wpływających na polepszenie właściwości reologicznych podczas procesu wytłaczania folii



Rys. 2. Wygląd powierzchni folii PE: a) z PPA; b) bez PPA [3]

oraz zwiększenia wydajności. Oligomery poliolefinowe pozwalają na skrócenie cyklu chłodzenia podczas procesu wytłaczania z rozdmuchem.

### Dodatki wpływające na polepszenie właściwości użytkowych

#### Stabilizatory UV

Tworzywa polimerowe pod wpływem warunków atmosferycznych takich, jak: promieniowanie słoneczne, opady atmosferyczne, temperatura, zawartość tlenu reaktywnego i ozonu oraz w wyniku oddziaływania wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń ulegają starzeniu. Procesy starzeniowe są spowodowane przede wszystkim promieniowaniem ultrafioletowym, ponieważ energia fotonów światła widzialnego i o wysokich długościach fali jest zbyt niska do rozerwania molekuly polimeru. W zależności od struktury chemicznej polimer jest wrażliwy na promieniowanie o specyficznej długości fali, które powoduje jego destrukcję fotochemiczną.

Znane są stabilizatory UV z trzech podstawowych klas [4]:

- absorbery UV – przetwarzają energię UV na energię cieplną, idealnymi absorberami są takie, które wykazują 100 % absorpcję promieniowania poniżej 400 nm długości fali i 100% przepuszczalność powyżej tej długości.

Jako absorbery UV stosuje się następujące klasy związków:

- salicyniany
- podstawione oksoaniliny
- orto-hydroksybenzofenony
- hydroksyfenylo-benzotriazole.

Najczęściej stosowane są związki z ostatnich dwóch klas związków.

- wygaszacze energii – działają jako dezaktywatory wzbudzonych stanów grup chromoforowych odpowiedzialnych za foto- i termooksydację. Przykładem wygaszaczy energii są organiczne związki niklu,
- akceptory wolnych rodników.



Stabilizacja polimerów przed degradacją indukowaną przez promieniowanie UV, a także wysoką temperaturę jest również możliwa poprzez mechanizm wychwytywania wolnych rodników.

Najnowszymi akceptorami wolnych rodników są HALS (hindered amine light stabiliser).

### Dodatki antyblokingowe

Folie poliolefinowe mają tendencję do sklejaną się między sobą i często trudno jest odzielić poszczególne warstwy folii w zwoju. Zjawisko to nazywane blokingiem spowodowane jest dużą adhezją warstw folii w nawiniętej rolce. Natomiast dodatki antyblokingowe powodują, że powierzchnia folii staje się mikroporowata i powoduje to zmniejszenie adhezji pomiędzy poszczególnymi warstwami folii. W efekcie dodatki antyblokingowe działają jako tzw. blokady przestrzenne pomiędzy dwiema warstwami folii. O właściwościach antyblokingowych decydują następujące czynniki: wielkość i ilość tych cząstek na powierzchni folii, dlatego bardzo ważne jest odpowiednie zdyspergowanie cząstek antyblokingu w matrycy polimerowej. Dodatki antyblokingowe są dodawane do polietylenu o gęstości mniejszej niż  $0,94 \text{ g/cm}^3$ , ponieważ folie wykonane z takich polimerów mają tendencję do sklejaną się. Dodatki antyblokingowe dobiera się w zależności od zastosowania folii, jej grubości, dalszego przetwórstwa folii oraz wymagań sanitarnych.

Do najczęściej stosowanych środków antyblokingowych należą:

- krzemionka naturalna lub ziemia okrzemkowa; są powszechnie stosowane do folii polietylenowych, ponieważ słabo absorbują inne dodatki (środki poślizgowe, antyelektrostatyki), wykazują średnią efektywność antyblokingu, a ich wadą jest wysoka twardość (właściwości ścierające) i względy zdrowotne,
- dodatki mineralne – kaolin, talk, kreda i węglan wapnia – cechują się słabymi właściwościami antyblokingowymi, mniejszą

ścieralnością i wyższą czystością w porównaniu z krzemionkami naturalnymi oraz niższą ceną,

- krzemionka syntetyczna – wyróżnia ją wysoka czystość chemiczna, jest amorficzna, ma niską ścieralność oraz doskonałe właściwości antyblokingowe, w niewielki sposób wpływa na właściwości optyczne folii, niestety ma wysoką cenę,
- dodatki organiczne – twarde woski i niektóre amidy kwasów tłuszczowych wykazują słabe właściwości antyblokingowe oraz bardzo dobre właściwości poślizgowe.

**Środki poślizgowe (slip agents)** modyfikują właściwości powierzchniowe folii poliolefinowych i obniżają tarcie pomiędzy maszyną a polimerem, jak również między polimerem a powierzchnią polimeru (np. na rolce). Folie poliolefinowe, ze względu na wysoki współczynnik tarcia, mogą stwarzać problemy podczas pakowania, szczególnie systemem form-fill-seal (FFS) na maszynach pakujących o dużej wydajności pakowania. Obniżenie współczynników tarcia folii można uzyskać, stosując dodatki poślizgowe. Do najczęściej stosowanych należą amidy następujących kwasów: stearynowego, oleinowego lub erukowego. Zmniejszenie współczynnika tarcia jest wynikiem migracji środka poślizgowego na powierzchnie folii z powodu niekompatybilności środka poślizgowego z polimerem. Szybkość migracji zależy od długości łańcucha, dodatku (jego kompatybilności z polimerem) i krystaliczności polimeru. Środek poślizgowy o większej ilości atomów węgla w łańcuchu wykazuje lepszą kompatybilność z polimerem i mniejszą migrację, dlatego amid kwasu oleinowego przemieszcza się szybciej niż amid kwasu erukowego. Amid kwasu erukowego charakteryzuje się wyższą odpornością cieplną, lepszą odpornością na utlenianie, podczas przetwórstwa wydziela mniej części lotnych, co oznacza, że jest odpowiedni do stosowania w wyższych temperaturach przetwórstwa oraz w procesach o dużej wydajności, których wynikiem jest produkt finalny wysokiej jakości. Najczęściej stosowanymi środkami poślizgo-

wymi w poliolefinach są: amid kwasu oleinowego i amid kwasu erukowego, rzadziej amid kwasu stearynowego. Zalecana ilość środków poślizgowych wynosi 500 do 1500 ppm i ze względu na tak małe ilości amidy te dodawane są w postaci masterbatchy lub zawierają je handlowe rodzaje polietylenów przeznaczonych do produkcji folii.

### Dodatki antyfoggingowe

Są to dodatki zapobiegające koncentracji pary wodnej w postaci małych kropeł na powierzchni transparentnej folii z tworzyw sztucznych. Zjawisku temu sprzyjają:

- spadek temperatury na wewnętrznej stronie folii poniżej punktu rosy zamkniętej mieszaniny powietrze-woda,
- ogrzanie powietrza przy folii do temperatury, w której para wodna przechodzi z fazy gazowej do ciekłej, co powoduje kondensację wody na folii.

Poliolefiny nie są zwilżalne wodą, gdyż ich napięcie powierzchniowe wynosi około 30 mJ/m<sup>2</sup>. W wyniku zetknięcia poliolefiny z cieczą polarną, jaką jest woda o napięciu powierzchniowym wynoszącym 72 mJ/m<sup>2</sup>, tworzą się wyraźne kropelki cieczy, a nie jednolita warstwa wody na powierzchni folii. Ogólnie rozróżnia się dwa rodzaje środków antyfoggingowych:

- środki zewnętrzne – są stosowane w postaci sprayu lub jako powłoki otrzymywane w wyniku zanurzenia,
- środki wewnętrzne – są stosowane w przypadku konieczności uzyskania długotrwałego efektu.

Wewnętrzne dodatki antyfoggingowe są środkami powierzchniowo czynnymi. Podczas procesu przetwórstwa są jednolicie zdyspergowane w całej objętości, ale podczas eksploatacji migrują i wpływają na zwiększenie zwilżalności (następuje podwyższenie napięcia powierzchniowego folii). Wynika to z częściowej rozpuszczalności środka antyfoggingowego w wodzie, co prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego wody i w efekcie zmniejsza

różnicę pomiędzy napięciem powierzchniowym wody i polimeru. Następuje zmniejszenie kąta kontaktu wody z polimerem, co wpływa na rozlanie się kropli wody w jednolity film i dzięki temu folia staje się przezroczysta. Migracja środków poślizgowych zachodzi powoli, a jej szybkość zależy od grubości folii oraz koncentracji tych środków w matrycy polimeru. Ważnym problemem, o którym należy pamiętać podczas doboru odpowiedniego środka antyfoggingowego jest fakt, że zbyt duża ilość dodatków migrujących może powodować tworzenie się nalotów na powierzchni, co wpływa na obniżenie drukowalności i zgrzewalności folii. Środki antyfoggingowe należą do niejonowych surfaktantów z grupy następujących związków chemicznych: estry gliceryny, poli(estry gliceryny), estry kwasu sorbitowego i ich eto ksylany, nonylofenyloetoksylany, etoksylany alkoholi.

Dodatki te są również środkami antyelektrostatycznymi, tworząc cienką warstwę na powierzchni polimeru i w efekcie obniżają rezystywność powierzchniową.

### Dodatki antyelektrostatyczne

Tworzywa charakteryzują się wysoką rezystywnością powierzchniową (typowa wartość to 10<sup>15</sup> Ω w temperaturze 20 °C i przy 50% wilgotności względnej) i niską stałą dielektryczną (typowa wartość to 2,5±0,3 przy 10<sup>6</sup> Hz) [3]. Te właściwości sprawiają, że podczas transportu i przetwórstwa mogą powstawać wysokie ładunki statyczne, nawet do 15000 V/cm w powietrzu. Stosując dodatki antyelektrostatyczne można obniżyć nawet wyeliminować problemy związane z wysoką rezystywnością powierzchniową. Dodatek antystatyka do polimeru powoduje powstanie wielofazowego układu, z którego cząsteczki antystatyka migrują na zewnątrz i z chwilą wydostania się na powierzchnię działają antyelektrostatycznie. Środki antystatyczne redukują opór właściwy powierzchni, co powoduje na niej rozpraszanie ładunku elektrycznego. Do tego celu służą:

- antystatyki zewnętrzne,
- antystatyki wewnętrzne,
- wypełniacze przewodzące.

Antystatyki o działaniu zewnętrznym wprowadza się w postaci roztworu na powierzchnię tworzywa (poprzez zanurzenie lub natryskiwanie) wcześniej uformowanych wyrobów. Działanie tych grup powoduje zmianę stałej dielektrycznej i elektrycznej polarności na powierzchni. Higroskopijne środki antystatyczne (np. czwartorzędowe sole amoniowe) działają w ten sposób, że na powierzchni gromadzą wodę z atmosfery i znacznie zwiększają przewodnictwo elektryczne. Największą wadą używania tego typu aplikacji antystatyków jest duża wrażliwość na starcie środka z powierzchni tworzywa oraz możliwość niejednorodnego rozprowadzenia na powierzchni tworzywa, w rezultacie czego mogą występować problemy z nadrukiem na takiej powierzchni.

Antystatyki o działaniu wewnętrznym są wprowadzane do tworzywa w taki sam sposób, jak inne dodatki do tworzyw podczas procesu przetwórczego. Środek aktywny w postaci koncentratu ulega jednorodnemu rozprowadzeniu w tworzywie. Środek ten po pewnym czasie migruje na powierzchnię (ze względu na małe powinowactwo z polimerem) i powoduje tworzenie się na niej cienkiej warstwy. Antystatyk znajdujący się na powierzchni tworzywa działa jak smar zewnętrzny, zmniejszając siłę tarcia pomiędzy stykającymi się powierzchniami. Powoduje to ograniczenie zjawiska powstawania ładunku statycznego. Z drugiej strony tworzą się ścieżki przewodzące, które oddają ładunek elektrostatyczny w atmosferze. Cząsteczki są dwubiegunowe, część polarna znajduje się na powierzchni tworzywa tworząc jednolitą warstwę. Tym samym może absorbować wilgoć z powietrza i tworzyć ścieżki przewodzenia. Na szybkość działania takiego środka duży wpływ ma szybkość migracji do powierzchni, która z kolei zależy od kompatybilności z tworzywem bazowym. Środki antystatyczne łatwiej migrują w fazie amorficznej i dlatego lepiej się zachowują w PE niż w mniej amorficznym PP.

Dobierając odpowiedni antystatyk należy pamiętać, że takie dodatki jak pigmenty, napelniacze mogą absorbować antystatyki. Natomiast środki antyfoggingowe i poślizgowe, podobnie jak antystatyki, migrują do powierzchni, więc ich obecność również może ograniczać wydajność dodatków. Bardzo duży wpływ mają warunki zewnętrzne, takie jak temperatura i stężenie środka, ponieważ im wyższa jest temperatura i stężenie, tym szybciej następuje migracja do powierzchni. Wielkość dozowania środka antystatycznego uzależnione jest od wielu czynników, średnio jest to 0,1-1% w postaci podstawowej i 1-3 % w postaci koncentratu.

W niektórych typach opakowań stosuje się tzw. permanentne środki antyelektrostatyczne, do grupy tej należą kopolimery blokowe poliester – poliamid (PEBA). Zazwyczaj dodaje się ich w ilości 10-20 % do poliolefin i tworzą one sieć przewodzącą w matrycy polimeru. Zaletą tej grupy antyelektostatyków jest fakt, że wykazują właściwości antyelektrostatyczne również w atmosferze o niskiej wilgotności względnej, a także powodują nieznaczną modyfikację powierzchni wyrobów i dzięki temu można je łatwo drukować.

### **Dodatki przedłużające świeżość pakowanej żywności**

Konsumenci zwracają uwagę na świeżość pakowanych produktów, a z drugiej strony dąży się do wydłużenia okresu przydatności do spożycia wielu artykułów spożywczych. Najbardziej popularnym sposobem na przedłużenie trwałości pakowanej żywności jest stosowanie opakowań wielowarstwowych z warstwą stanowiącą barierę dla gazów. W opakowaniu żywności często niepożądana jest obecność tlenu, który powoduje psucie się produktu. W tym celu stosuje się:

- folie z barierowych tworzyw polimerowych (np. EVOH),
- laminaty z aluminium, metalizowane lub pokryte  $\text{SiO}_x$ ,
- tworzywa sztuczne ze sterowaną krystalicznością.

**Tabela 2. Rodzaje opakowań aktywnych z funkcją pochłaniającą**

Rodzaj opakowania aktywnego	Forma występowania	Związki aktywne
Absorbery tlenu	Saszetki Folie zamknięcia	Związki żelaza, kwas askorbinowy, sole metali, oksydazy glukozowe, oksydazy alkoholowe
Absorbery wilgoci	Arkusze chłonnae	Poliakrylany, PVA
	Folie saszetki	Glicerol Żel silikonowy, aktywny glin i minerały
Pochłaniacze CO <sub>2</sub>	saszetki	Wodorotlenek wapnia, sodu lub potasu; CaO / węgiel aktywny Żel silikonowy
Absorbery etylenu	saszetki	Tlenek glinu Nadmanganian potasu Aktywny węgiel+katalizator
	folie	Zeolit Glin Japońska skała na bazie lawy i popiołu
Pochłaniacze związków zapachowych	Folie saszetki	Kwas cytrynowy Estry celulozowe Polimery specjalnie preparowane Węgiel aktywny/zeolity Sole żelaza/askorbinian
Absorbery UV	Folie sztywne i giętkie	Poliolefiny (PE, PP) z absorberem UV modyfikowany PA 6 stabilizatory UV w PET

Najnowszą techniką pakowania produktów żywnościowych ograniczającą ich procesy utlenienia jest pakowanie w atmosferze modyfikowanej (MAP) oraz kontrolowanej (CAP). Metoda MAP polega na odpowiednim ustaleniu składu gazów w zależności od pakowanego produktu, tak aby uzyskać optymalną jakość w trakcie przechowywania. Istotnym czynnikiem tej technologii pakowania jest konieczność stosowania materiałów o wysokiej barierowości, aby uniknąć zmian w składzie mieszaniny gazów podczas przechowywania. Pakowanie w kontrolowanej atmosferze (CAP) jest możliwe dzięki zastosowaniu materiałów o zmiennej charakterystyce barierowej, które umożliwiają stałą regulację warunków wewnątrz opakowania [5,6].

Opakowania aktywne to opakowania nowej generacji, które w przeciwieństwie do tradycyjnych, oddziałują na produkt i tym samym sterują jego jakością (Tabela 2).

W ostatnich czasach dużo wagi poświęca się opakowaniom antymikrobiologicznym oraz

antyutleniającym. Działanie środków przeciwbakteryjnych może być dwojakie: jedne migrują na powierzchnię produktu i tworzą na nim barierę ochronną, inne zaś posiadają działanie antybakteryjne bez potrzeby migracji do produktu. Coraz częściej spotyka się folie opakowaniowe, które zawierają środki antybakteryjne jako jedną, nierozłączną całość. Wśród nich na uwagę zasługuje syntetyczny zeolit, którego część jonów sodowych została zastąpiona jonami srebra, ze względu na ich inhibitujące działanie w stosunku do bakterii. W porównaniu z innymi jonami metali, jony srebra są najefektywniejsze. W momencie pojawienia się bakterii wewnątrz opakowania jony srebra wydzielane są powoli, hamując ich wzrost (np. lodówki powlekana wewnątrz powłoką antybakteryjną) [7].

### **Dodatki oksy-degradowalne**

Oksy-degradacja jest procesem rozkładu tworzywa w środowisku naturalnym pod



wpływem czynników atmosferycznych: światła, tlenu i temperatury. Dodatki oksy-degradowalne powodują, iż matryca polimerowa w wyrobie gotowym ulega szybciej rozkładowi, a czas jej degradacji można „zaprogramować” już na etapie produkcji gotowego wyrobu. Dodatki oksy-degradowalne to dodatki soli oraz kompleksów metali przejściowych i innych substancji chemicznych ogólnie są nazywane TDPA (totally degradable plastic additives). Szybkość rozkładu folii oksy-degradowalnej jest uzależniona od ilości dodatku przyspieszającego dekompozycję, grubości wyrobu oraz od warunków atmosferycznych. Można oczekiwać, że folia oksy-degradowalna zawierająca 1-2% dodatku przyspieszającego oksy-degradację składowana na zewnątrz, poddana bezpośredniemu działaniu czynników atmosferycznych ulega rozkładowi do 18-24 miesięcy w warunkach klimatu środkowo-europejskiego [8-10].

Dodatki oksy-degradowalne nie stanowią zagrożenia dla środowiska, a także są dopuszczone do bezpośredniego kontaktu z żywnością przez FDA (*Food and Drug Administration*) i EFSA (*European Food Safety Authority*). Również w Dyrektywie Europejskiej 02/72/EC (z dnia 6 sierpnia 2002 r. w sprawie [...] wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu ze środkami spożywczymi) nie przewidziano żadnych obostrzeń dotyczących ich stosowania, pod warunkiem, że migracja globalna z materiału opakowaniowego do płynów modelowych nie przekroczy 10 mg/dm<sup>2</sup> (wymaganie to dotyczy wszystkich materiałów opakowaniowych z tworzyw sztucznych).

### Podsumowanie

W odniesieniu do opakowań, jak i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością stale rosną wymagania. Nowe trendy w tej dziedzinie stale zmierzają do zwiększenia funkcjonalności opakowań. Nowe gatunki polietylenów oraz nowa generacja dodatków pozwala uzys-

kać materiały opakowaniowe bardziej funkcjonalne i proekologiczne. Nowe technologie (opakowania aktywne i inteligentne) pozwalają na przedłużenie trwałości produktu, jak i monitorowanie jego jakości podczas przechowywania.

Innowacyjne opakowania niosą wiele nowych możliwości, ale także zagrożeń. Substancje modyfikujące obecne w opakowaniach mogą również powodować pogorszenie jakości produktów oraz mieć niekorzystny wpływ na zdrowie człowieka. Jednym z podstawowych zagrożeń jest nadmierna migracja substancji chemicznych z opakowań do żywności.

### Literatura

- [1] PlasticsEurope, *Tworzywa sztuczne – Fakty 2013*
- [2] K. Czaja *Poliolefiny*, WNT Warszawa 2005, s.41-46
- [3] [http://www2.dupont.com/Entira/en\\_US/assets/downloads/entira\\_as.pdf](http://www2.dupont.com/Entira/en_US/assets/downloads/entira_as.pdf)
- [4] H. Saechtling *Tworzywa sztuczne Poradnik*, WNT, 2000
- [5] A. Korzeniowski, M. Ankiel-Homa, N. Czaja-Jagielska, *Innowacje w opakownictwie*, Wyd. Uniwersytetu Ekonomicznego, Poznań 2011, s.88-92
- [6] Coles R., McDowell D., Kirwan M.J., *Food Packaging Technology*, Blackwell Publishing CRC Press, 2003
- [7] M. Nowacka, D. Niemczuk, *Nowoczesne materiały i wyroby przeznaczone do kontaktu z żywnością i ich wpływ na bezpieczeństwo żywności*, OPAKOWANIE 6 (2012) 64-69
- [8] Gibas E., Rymarz G., *Badania nad wpływem rodzaju prodegradanta na oksy-degradację polietylenu (PE-LD)*, Chemik 10 (2009) 379-381
- [9] E. Gibas, G. Rymarz, *Termoplastyczne polimery oksy-biodegradowalne*, Przetwórstwo Tworzyw, 2 (2009) 24-33
- [10] Cichy B., Kwiecień J., Piątkowska M., Kuźdżał E., Gibas E., Rymarz G. *Polyolefin oxo-degradation accelerators – new trend to promote environmental protection*, Polish Journal of Chemical Technology, 12, 4, 2010, 44-53