

Innowacyjne kompozyty poli(kwasu mlekowego) do produkcji folii opakowaniowych

Irena VUKOVIĆ-KWIATKOWSKA*, Halina KACZMAREK – Wydział Chemii, Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Toruń; Janusz DZWONKOWSKI – Instytut Inżynierii Materiałów Polimerowych i Barwników, Toruń

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2014, 68, 2, 135–140

Wstęp

We współczesnym świecie pojawiła się korzystna tendencja do zwiększania dbałości o środowisko i oszczędzania naturalnych źródeł surowców. Zgodnie z europejskimi przepisami zaczęto wprowadzać racjonalną gospodarkę odpadami, a także poszukiwać nowych materiałów opakowaniowych produkowanych z surowców odnawialnych, np. roślinnych, tak aby zastąpić nimi dotychczasowe, z surowców ropopochodnych.

Uwaga wielu zespołów naukowych skupia się na polimerach biodegradowalnych. Biodegradacja w rzeczywistości obejmuje wiele złożonych procesów zachodzących w naturalnych warunkach, m.in. bioerozję, hydrobiodegradację oraz foto-biodegradację. Zdolność do biodegradacji tworzyw sztucznych zależy nie tylko od struktury chemicznej polimeru użytego do ich produkcji, ale również od budowy produktu końcowego.

W praktyce, najczęściej wykorzystuje się biodegradowalne poliestry dostępne w handlu: PHB – poli(hydroksymaślan), PHV – poli(hydroksywalerian), PLA – poli(kwas mlekowy) czy PCL – poli(ϵ -kaprolakton).

Na szczególną uwagę zasługuje poli(kwas mlekowy), inaczej polilaktyd (PLA). PLA stanowi ok. 40% wszystkich polimerów biodegradowalnych i jest nazywany podwójnie zielonym tworzywem, ponieważ jest zarówno biodegradowalny, jak i otrzymywany z surowców odnawialnych [1]. 90% PLA otrzymuje się poprzez fermentację węglodorów pochodzenia rolnego (kukurydza, ziemniaki, trzcina cukrowa, buraki cukrowe, biomasa o charakterze odpadowym) [2]. Przetwórstwo tego polimeru zachodzi w temp. 200°C.

Właściwości fizyczne poli(kwasu mlekowego) zależą od składu stereochemicznego jednostek powtarzalnych oraz ich rozkładu wzdłuż łańcucha poliestru. Chiralny PLA jest polimerem stereoregularnym, izotaktycznym oraz częściowo krystalicznym, o temp. zeszczenia (T_g) ok. 55°C i temp. topnienia (T_m) ok. 180°C. Ataktyczny poli(kwas mlekowy) (L,D-PLA), zbudowany z heterochiralnych łańcuchów o chaotycznym rozkładzie jednostek D i L, jest amorficzny, zatem nie posiada temperatury topnienia. Gęstość fazy amorficznej i krystalicznej w L-PLA wynosi odpowiednio 1,248 i 1,290 g/cm³ [3÷6].

Wadą omawianych polimerów biodegradowalnych są m.in. stosunkowo wysokie koszty produkcji. Z tego powodu materiały te, jak dotąd, nie są powszechnie stosowane. Największe zainteresowanie poli(kwasem mlekowym) wykazał przemysł opakowaniowy i medycyna. Można bowiem otrzymywać z niego różnego rodzaju folie, tacki, naczynia, torby, a także nośniki leków, rusztowania pod tkanki w chirurgii.

Nierozwiązanym problemem w przypadku przeznaczenia folii z PLA do przechowywania żywności, jest stosunkowo słaba barierowość, czyli mała odporność na przenikanie gazów (np. tlenu, ditlenku węgla), bądź pary wodnej.

Celem pracy było zmodyfikowanie PLA fotosiecującym monomerem wielofunkcyjnym i otrzymanie wzajemnie przenikających się sieci polimerowych (Interpenetrating Polymer Network, IPN) przeznaczonych na opakowania żywności. Do otrzymania sieci w PLA wy-

korzystano monomer pięcioletni: dipentaerytrytol pentaakrylanu oraz fotoinicjator: keton 2-hydroksy-2-etylometylofenylowy. Zbadano właściwości mechaniczne, przenikalność ditlenku węgla i pary wodnej oraz odporność próbek na działanie promieniowania UV stosowanego w celu sterylizacji. Oprócz tego sprawdzono, czy kondycjonowanie tych folii w niskich temperaturach, tj. w warunkach odpowiadających przechowywaniu artykułów żywnościowych w stanie zamrożonym, ma wpływ na zmianę ich właściwości.

Materiały i przygotowanie próbek

Do badań stosowano następujące materiały:

- polimer – poli(kwas mlekowy) PLA (2002D, Nature-Works, USA), średnia masa molowa ~ 200 000
- monomer – dipentaerytrytol pentaakrylanu (DPEPA, M=524 g/mol) (Polyscience Inc, Warrington, PA, USA)
- fotoinicjator – 2-hydroksy-2-metylo-2-fenylpropan-1-on (DAROCUR I 173, Ciba, Szwajcaria)
- rozpuszczalnik – chloroform (Polskie Odczynniki Chemiczne, POCH SA, Polska).

Kompozyty otrzymywano przez wprowadzanie monomeru akrylanowego do roztworu PLA w chloroformie w różnych stosunkach wagowych monomeru do polimeru, każdorazowo z dodatkiem 5% fotoinicjatora względem monomeru. Następnie roztwór wylewano na szalki Petriego (w celu otrzymania folii do badań mechanicznych i barierowych) oraz na okienka spektrofotometryczne z KBr (do badań odporności na sterylizację UV). Po odparowaniu rozpuszczalnika, otrzymane błonki poddano fotopolimeryzacji stosując wysokociśnieniową lampę rtęciową (HPK 125W, Philips) emitującą polichromatyczne promieniowanie z zakresu 248–578 nm, o natężeniu światła padającego na próbkę 16,65 W/m². Temperatura fotopolimeryzacji wynosiła 30°C, czas – 5 minut, atmosfera powietrza.

Badania wytrzymałościowe

Właściwości mechaniczne folii otrzymanych z poli(kwasu mlekowego) i jego kompozytów z usieciowanym akrylanem zbadano na maszynie wytrzymałościowej ZWICK ROELL Z 0.5, sterowanej komputerem z użyciem programu testXpert II. Z folii zostały wycięte standardowe wiósełka o długości odcinka pomiarowego 25 mm. Badania wykonywano w temperaturze pokojowej. Próbkę rozciągano wzdłuż ich głównej osi ze stałą prędkością 5 mm/min. Wykonano serię pomiarów dla wiósełek tuż po przygotowaniu oraz po sezonowaniu w temp. -18°C przez 30 dni, co odpowiada warunkom, w jakich przechowywana jest zamrożona żywność. Wyniki badań wytrzymałościowych zostały podane w Tablicy 1.

Zależność naprężenia od odkształcenia poli(kwasu mlekowego) jest typową krzywą dla tworzyw wytrzymałych i twardych, z granicą plastyczności przy ok. 14 MPa. Natomiast krzywe dla kompozytów mają przebieg charakterystyczny dla tworzyw kruchych. Zaobserwowano wyraźne różnice właściwości mechanicznych próbek wyjściowych oraz mrożonych. Poli(kwas mlekowy) staje się bardziej kruchy, wyraźnie przesuwają się jego granice plastyczności (<6 MPa) oraz zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie, podczas gdy wydłużenie względne przy zerwaniu praktycznie pozostaje niezmiennym.

Autor do korespondencji:

Mgr inż. Irena VUKOVIĆ – KWIATKOWSKA, e-mail: irenvuk@doktorant.umk.pl

Tablica I

Właściwości mechaniczne wyjściowych próbek PLA i jego mieszanin z poliakrylanem oraz próbek mrożonych przez 30 dni w temperaturze -18°C

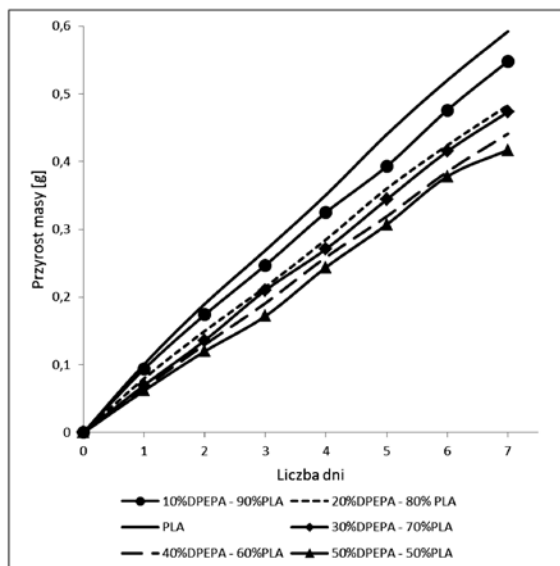
Skład próbki	Górna granica plastyczności MPa	Wydłużenie względne przy zerwaniu %	Napężenie zrywające MPa
Próbki wyjściowe			
PLA	13,8	3,77	52,61
10% DPEPA – 90% PLA	6,6	3,40	25,41
50% DPEPA – 50% PLA	brak	0,87	25,79
Próbki mrożone			
PLA	5,66	3,60	35,80
10% DPEPA – 90% PLA	Brak	2,93	62,95
50% DPEPA – 50% PLA	Brak	2,50	79,47

Otrzymane kompozyty są bardziej kruche niż PLA, przy czym ich właściwości mechaniczne wyraźnie zależą od zawartości poli(dipentaerytrytolu pentaakrylanu). Tylko dla wyjściowej próbki z 9% dodatkiem poliDPEPA można określić górną granicę plastyczności. Natomiast napężenie zrywające dla obydwóch kompozytów jest 2-krotnie niższe niż dla folii otrzymanej z czystego PLA.

30-dniowe mrożenie zmienia właściwości mechaniczne badanych materiałów. W badanych kompozytach znacząco wzrasta wytrzymałość na rozciąganie: 2-krotnie dla układu z 10% dodatkiem poliakrylanu, 3-krotnie dla kompozytu o równych udziałach wagowych składników.

Przenikalność pary wodnej

Szybkość przenikania pary wodnej definiuje się jako masę pary wodnej przenikającej przez jednostkę powierzchni w jednostce czasu w określonej temperaturze i wilgotności. Dla danej powłoki zależy ona od rodzaju materiału (polimeru), a także jego składu chemicznego i struktury fizycznej oraz grubości [7].



Rys. 1. Wpływ czasu przenikania pary wodnej przez kompozyty PLA na przyrost masy absorbenta

Przenikalność pary wodnej przez otrzymane folie badano metodą grawimetryczną (miscozkową) stosując normę PN-ISO 2528. Powierzchnia folii, przez którą przenikała para wodna wynosiła 17 cm². Próbki były szczelnie umocowane w pokrywkach miseczek pomiarowych, tak aby para wodna swobodnie przenikała do wnętrza i była pochłaniana przez uprzednio wysuszony żel krzemionkowy. Grubość próbek wynosiła średnio 0,02 mm. Stały poziom wilgotności

w termostатовanej komorze badawczej (20°C) zapewniał nasycony roztwór KCl (85% wilgotności) [8]. Badania były prowadzone przez 7 dni. Na Rysunku 1 przedstawiono zmiany masy naczynek pomiarowych w zależności od czasu przenikania pary wodnej przez próbkę. Stwierdzono, że im więcej poli(kwasu mlekowego) jest w mieszaninie, tym łatwiej przenika para wodna. Najmniejsze wartości odnotowano dla układu 50%PLA – 50%DPEPA, a największe dla próbki czystego PLA.

Przenikalność CO₂

Przenikalność ditlenku węgla była badana według normy PN-EN ISO 2556:2002 (Tworzywa sztuczne. Oznaczanie przenikalności gazu przez folie i cienkie płyty pod ciśnieniem atmosferycznym. Metoda manometryczna) z wykorzystaniem aparatu LYSSY L 100–5000. Przed pomiarem próbki były kondycjonowane w temp. 23°C przy wilgotności 50%. Pomiar był prowadzony w temp. 23°C oraz przy różnicy ciśnień 0,1 MPa. W Tablicy 2 podano wartości przenikalności CO₂ próbek różniących się średnią grubością.

Jak przewidywano, barierowość próbek względem CO₂ rośnie ze wzrostem grubości folii, ale przede wszystkim zależy od jej składu. Badany gaz najłatwiej przenika przez folie otrzymane z czystego poli(kwasu mlekowego), a największą barierę stanowi mieszanina o równych udziałach obu polimerów. Wzrost barierowości jest związany z dużym stopniem usieciowania kompozytów. Jak stwierdzono w poprzednich badaniach, w tworzeniu poprzecznych wiązań kowalencyjnych podczas fotochemicznej polimeryzacji DPEPA uczestniczą również makrocząsteczki PLA [9].

Tablica 2

Przenikalność (P) ditlenku węgla przez folie PLA i PLA z poliakrylanem o różnej grubości (d)

Próbka	1		2		3	
	P	d	P	d	P	d
	ml/m ² 24h	mm	ml/m ² 24h	mm	ml/m ² 24h	mm
PLA	2834	0,070	3455	0,075	2707	0,080
10%DPEPA – 90% PLA	2043	0,058	2225	0,046	1756	0,064
20%DPEPA – 80% PLA	1320	0,048	1614	0,040	917	0,062
30%DPEPA – 70% PLA	1854	0,045	1205	0,053	-	-
40%DPEPA – 60% PLA	1370	0,048	1041	0,065	990	0,063
50%DPEPA – 50% PLA	833	0,048	594	0,061	768	0,056

Odporność na sterylizację promieniowaniem UV

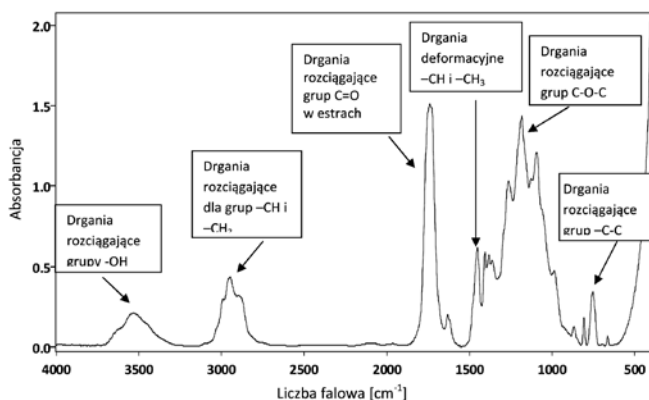
Biorąc pod uwagę potencjalne zastosowanie folii otrzymanych z PLA z dodatkiem usieciowanego poliakrylanu jako folii do przechowywania żywności, przeprowadzono badania odporności na sterylizację promieniowaniem UV. Metoda dezynfekcji jest prostym i niedrogim sposobem niszczenia bakterii, wirusów, glonów oraz pleśni (grzybów), bez użycia wysokich temperatur czy też chemikaliów. Skuteczność tej metody wyjaławiania opakowań zależy głównie od wielkości dawki i odporności drobnoustrojów na promieniowanie UV. Najbardziej wrażliwe na promieniowanie nadfioletowe są bakterie Gram-ujemne, mniej bakterie Gram-dodatnie podobnie jak przetrwalniki bakterii, które wymagają większej dawki [10].

Przyjmuje się, że dawki śmiertelne promieniowania UV dla vegetatywnych form bakterii i drożdży mieszczą się w granicach 10–25 mJ/cm², dla spór bakteryjnych 25–35 mJ/cm², a dla spór *Aspergillus* i *Penicillium* 100–400 mJ/cm². Szczególnie istotną zaletą dezynfekcji za pomocą promieniowania UV jest brak reakcji odpornościowych w drobnoustrojach. Sterylizacja tą metodą działa również wtedy, gdy szkodliwe mikroorganizmy nabyły już odporność prze-

ciwko innym środkiem dezynfekcyjnym. Mechanizm bakteriobójczy promieniowania UV (w zakresie od 220–290 nm, a w szczególności 254 nm) polega na zaabsorbowaniu przez kwasy nukleinowe oraz białka energii promieniowania, która wzbudząc reakcje chemiczne, zabija szkodliwe drobnoustroje. Zazwyczaj przyjmuje się, że czas potrzebny do sterylizacji wynosi od 5 do 45 min w zależności od rodzaju i mocy promieniowania [11].

Próbki folii poddano naświetlaniu lampą bakteriobójczą TUV-30W (Philips, Holandia) emitującą promieniowanie o długości fali 254 nm i natężeniu 3,43 mW/cm². Stosowano następujące czasy naświetlania: 5, 30, 60 i 240 min. Systematycznie rejestrowano widma FTIR stosując spektrofotometr Genesis II firmy Mattson, USA, co pozwoliło na oszacowanie zmian w strukturze polimerów zachodzących pod wpływem promieniowania UV.

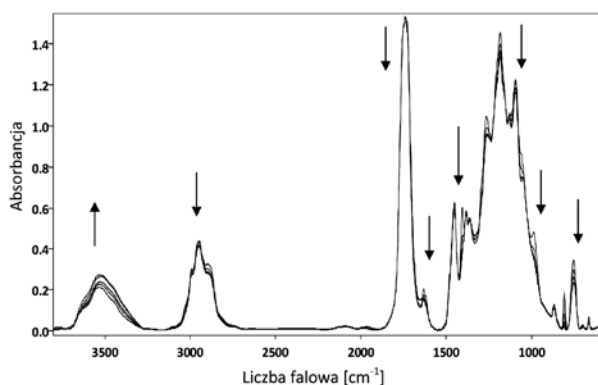
Na Rysunku 2 przedstawiono przykładowe widmo FTIR usiecianego kompozytu z zaznaczeniem pasm przypisanych odpowiednim grupom



Rys. 2. Widmo FTIR wyjściowego kompozytu 50% PLA-50%DPEPA

Na Rysunku 3 pokazano zmiany w widmach FTIR w tej próbce podczas działania promieniowania UV. Zaobserwowano zmniejszanie absorbancji pasm odpowiadających grupom metylowym, zarówno w zakresie drgań rozciągających jak i deformacyjnych. Jednocześnie maleje intensywność pasma karbonylowego (ok. 1720 cm⁻¹) i C-O-C (1000–1200 cm⁻¹), które są charakterystyczne dla widm obu składników kompozytu. Świadczy to o zachodzących reakcjach degradacji, takich jak pękanie łańcuchów głównych, czy odrywanie podstawników bocznych. Natomiast intensywność pasma hydroksylowego (w zakresie 3000–3600 cm⁻¹) wzrasta z czasem napromieniania, co jest spowodowane równoczesnymi reakcjami fotoutleniania.

Należy jednak podkreślić, że wyraźne zmiany zachodzą w kompozytach dopiero po dłuższych czasach działania UV (po 1h), w przeciwieństwie do czystego PLA. Również wydajność fotodegradacji, oszacowana na podstawie intensywności integralnych pasm absorpcyjnych w widmach FTIR, wskazuje wyraźnie na większą odporność mieszanin PLA z poliDPEPA w stosunku do PLA.



Rys. 3. Zmiany w widmach FTIR próbki 50%PLA-50%DPEPA poddanej fotodegradacji (strzałki wskazują kierunek zmian ze wzrostem czasu naświetlania)

Podsumowanie i wnioski

Otrzymano innowacyjne folie kompozytowe z biodegradowalnego, zielonego polimeru, jakim jest poli(kwas mlekowy), w matrycy którego fotochemicznej polimeryzacji poddano wielofunkcyjny monomer – dipentaerytryol pentaakrylanu. Fotochemiczna polimeryzacja umożliwiła powstanie wewnętrznie przenikającej się sieci polimerowej, która wpłynęła na poprawę właściwości barierowych, zarówno w stosunku do pary wodnej jak i ditlenku węgla, w stosunku do folii z czystego PLA.

Zaletą otrzymanych folii kompozytów jest podwyższona odporność na działanie promieniowania UV-C, stosowanego do sterylizacji oraz znacząca poprawa naprężenia zrywającego zaobserwowano w próbkach kondycjonowanych w temp. -18°C.

Poprawa właściwości fizykochemicznych i użytkowych kompozytów jest efektem wydajnego procesu fotosieciania i utworzenia sieci przestrzennej, w której uczestniczą również cząsteczki PLA. Wyniki sugerują, że uzyskane kompozyty mogą stanowić cenny materiał w przemyśle opakowaniowym (również w opakowaniach żywności).

Literatura

- Nampoothiri K. M., Nair N. R., John R. P.: *An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research*. *Bioresource Technology* 2010, 110, 8493–8501.
- Nowak B., Pajak J.: *Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska* 2010, 12, 2.
- Fołyńowicz Z., Jakubiak P.: *Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymany z surowców roślinnych*. *Polimery* 2002, 47, 11–12.
- Gupta B., Revagade N., Hilborn J.: *Poly(lactic acid) fiber: An overview*. *Prog Polym Sci* 2007, 32, 455–482.
- Duda A., Penczek S.: *Polilaktyd [poli(kwas mlekowy)]: synteza, właściwości i zastosowania*. *Polimery* 2003, 48, 16–27.
- Rasal R., Janorka A.V., Hirt D.E.: *Poly(lactic acid) modifications*. *Prog Polym Sci* 2010, 35, 338–356.
- Shogren R.: *Water Vapor Permeability of Biodegradable Polymers*, *J. Poly. Envir. Degrad* 1997, 5, 2.
- Greenspan L.: *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*, *J. Res. Natl. Bur. Standards* 1977, 81A, 89.
- Kaczmarek H., Vuković-Kwiatkowska I.: *Preparation and characterization of interpenetrating networks based on polyacrylates and poly(lactic acid)*, *eXPRESS Polymer Letters*, 2012, 6, 78–94.
- Gayan E., Serrano M.J., Raso J., Alvarez I., Condon S.: *Inactivation of Salmonella enterica by UV-C Light Alone and in Combination with Mild Temperatures*, *Appl. Environ. Microbiol.* 2012, 78, 23, 8353–8361.
- Memarzadeh F., Olmsted R.: *Applications of ultraviolet germicidal irradiation disinfection in health care facilities*. *Am. J. Infect. Control*, 2010, 38, 5, S13–S24.

Mgr inż. Irena Vuković – Kwiatkowska ukończyła Politechnikę Poznańską na Wydziale Technologii Chemicznej, specjalność Polimery (2001). Od 2009 r. na studiach doktoranckich Wydziału Chemii UMK w Toruniu. Współautorka 4. publikacji z dziedziny fotopolimeryzacji i fotostabilności.
e-mail: irenvuk@doktorant.umk.pl, tel. +48 56 61 14505

Prof. dr hab. Halina KACZMAREK jest absolwentką Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (1977). Od 2000 r. pełni funkcję kierownika Katedry Chemii i Fotochemii Polimerów, a od 2009 r. jest kierownikiem Doktoranckich Studiów Chemii UMK. Specjalizuje się w fizykochemii polimerów. Jest autorką 110. artykułów naukowych w czasopiśmie z listy filadelfijskiej.
e-mail: halina@chem.umk.pl, tel. +48 56 61 14312

Mgr Janusz DZWONKOWSKI ukończył studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu (1977). Jest asystentem w Instytucie Materiałów Polimerowych i Barwników w Toruniu. Pełni ponadto funkcję kierownika Laboratorium Badawczego. Jest autorem 20 publikacji i 8 patentów (w tym 3 udzielone). Specjalność – procesy przetwórstwa tworzyw polimerowych.
e-mail: j.dzwonkowski@impib.pl, tel. +48 56 6598422