

AGNIESZKA ROMANOWSKA-OSUCH, ARTUR BARTKOWIAK^{*)}

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie
Centrum Bioimmobilizacji i Innowacyjnych Materiałów Opakowaniowych
ul. Klemensa Janickiego 35, 71-270 Szczecin

Proekologiczne dyspersyjne modyfikacje powierzchni materiałów celulozowych

Cz. II. MODYFIKACJA POWIERZCHNI TEKSTUROWYCH Z ZASTOSOWANIEM UKŁADÓW HYBRYDOWYCH WOSK CANDELILLA/BIOPOLIMER

Streszczenie — Przeprowadzono badania mające na celu ustalenie składu dyspersyjnej kompozycji powłokotwórczej w układzie wosk Candelilla/biopolimer, zapewniającego dobrą rozlewność oraz poprawę właściwości barierowych modyfikowanych materiałów w stosunku do barierowości wyjściowej tektury niemodyfikowanej. Zastosowano trzy różne stężenia (19, 22 i 25 %) nośnika (soli sodowej oktenylobursztynianu skrobi, skrobia OSA) w układzie oraz różne stężenia (2,5; 5; 7,5; 10; 12,5 %) składnika hydrofobowego (wosku Candelilla). Wybrano kompozycję powłokotwórczą, w której stężenie hydrofilowego nośnika powłokotwórczego wynosiło 22 %, natomiast łączne stężenie substancji hydrofobowych — 12,5 %, gdzie substancją barierową dla pary wodnej był wosk Candelilla (9,6 %) a plastyfikatorem — wosk jojoba (2,9 %). Zawartość emulgatora Tween 20 w kompozycji powłokotwórczej wynosiła 2 %. Wykazano, iż wytworzone powłoki zmniejszyły przepuszczalność pary wodnej przez tekturę oraz zwiększyły jej odporność na działanie wody i tłuszczów. Stwierdzono ponadto niewielkie pogorszenie właściwości mechanicznych (wytrzymałości na rozciąganie i wydłużenia w chwili zerwania) materiałów celulozowych w wyniku ich powierzchniowej modyfikacji.

Słowa kluczowe: sól sodowa oktenylobursztynianu skrobi, wosk Candelilla, wosk jojoba.

PROEKOLOGICAL DISPERSIONS FOR SURFACE MODIFICATION OF CELLULOSIC MATERIALS. PART II. MODIFICATION OF PAPERBOARD SURFACES WITH CANDELILLA WAX—BIOPOLYMER HYBRID SYSTEMS

Summary — The aim of this study was to determine the composition of the film-forming wax dispersion in Candelilla wax/biopolymer system, which provides good flow properties and improved barrier properties in relation to the initial paperboard material. Three different concentrations (19, 22 and 25 %) of biopolymer (starch sodium octenyl succinate, OSA starch) in the system and various concentrations (2.5; 5; 7.5; 10; 12.5 %) of hydrophobic component (Candelilla wax) were used. The system in which the concentration of hydrophilic film-forming substance was 22 % and the total concentration of hydrophobic substances was 12.5 % (including 9.6 % Candelilla wax as vapour barrier controller and 2.9 % jojoba wax as plasticizer) was selected as the optimum film-forming composition. The content of the emulsifier Tween 20 in the composition was 2 %. It was shown that the obtained coatings decrease the water vapour permeability of paperboard material (Figs. 1—3, 5) and increase their resistance to water and fat (Table 2, 3). At the same time, a small deterioration in mechanical properties (tensile strength and elongation at break) of cellulosic materials has been found due to their surface modification (Table 4).

Keywords: starch sodium octenyl succinate, Candelilla wax, jojoba wax.

Papier i tekturę zalicza się do jednych z najczęściej stosowanych materiałów opakowaniowych do przechowywania żywności. Niestety jednak, ich hydrofilo-

wy charakter z reguły powoduje niezadowolające właściwości barierowe wobec gazów, a zwłaszcza pary wodnej. Z tego względu materiały celulozowe często pokrywa się cienkimi warstwami hydrofobowego tworzywa polimerowego, uzyskując w ten sposób

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: abartkowiak@zut.edu.pl

złożone materiały wykazujące mniejszą przepuszczalność pary wodnej [1].

Zaostrzenie regulacji prawnych dotyczących ochrony środowiska oraz wyczerpywanie się zasobów ropy naftowej przyczyniło się w ostatnich latach do wzrostu zainteresowania możliwością wykorzystania odnawialnych i podatnych na kompostowanie biodegradowalnych biopolimerów, m.in. jako substancji powłokotwórczych [2, 3]. Do powierzchniowej modyfikacji papieru bądź tektury stosuje się, m.in. kompozycje polimerowo-skrobiowe znane pod handlową nazwą MaterBi (Novamont, Włochy) lub substancje z grupy polilaktydów NatureWorks PLA (Cargill Dow, USA) [4].

Do otrzymywania powłok są używane również materiały bezpośrednio ekstrahowane/otrzymywane z biomasy, m.in. biopolimery (głównie polisacharydy i białka) lub naturalne związki hydrofobowe (np. acyloglicerole, woski, żywice) [5].

Celem niniejszej pracy było uzyskanie kompozycji powłokotwórczych w układzie wosk Candelilla/biopolimer o składzie zapewniającym dobrą rozlewalność oraz korzystną barierowość powleczonej nimi tektury wobec pary wodnej.

Ze względu na planowany aplikacyjny charakter prowadzonych badań, doboru nośnika dokonano na podstawie wytycznych dotyczących wymagań stawianych tego rodzaju materiałom przez partnerów przemysłowych. Podstawowe kryterium stanowiła duża zawartość suchej masy w układzie, a jednocześnie zachowanie jego właściwości reologicznych, odpowiednich do przeprowadzenia procesu powlekania za pomocą urządzeń przemysłowych. Zgodnie z otrzymanymi wytycznymi czas wypływu układów przeznaczonych do powierzchniowej modyfikacji tektury lub papieru powinien mieścić się w przedziale 30–45 s, zawartość zaś suchej masy w kompozycji wodnej powinna wynosić co najmniej 20 %.

W przygotowanych układach rolę nośnika biopolimerowego pełniła skrobia modyfikowana (sól sodowa oktenylobursztynianu skrobi, skrobia OSA), otrzymywana w wyniku estryfikowania skrobi 3-proc. roztworem bezwodnika kwasu oktenylobursztynowego, w warunkach zasadowych [6]. Zmodyfikowana w ten sposób skrobia nabiera równocześnie cech lipofilnych i anionowych, dzięki temu staje się rozpuszczalna na zimno i jest odporna na retrogradację [7]. Zastosowanie przez producenta, dodatkowo, hydrolizy enzymatycznej łańcuchów skrobiowych umożliwiło uzyskanie roztworów skrobi OSA charakteryzujących się niewielką lepkością i jednocześnie dużą zawartością suchej masy.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Materiałem celulozowym przeznaczonym do powierzchniowej modyfikacji była, przekazana przez firmę Hersta (Polska), tektura lita o gramaturze 245 g/m², jed-

nostronnie powlekana podwójną warstwą kaolinu (stroną „zewnątrzną”, do zadruku). Modyfikacji biopolimerowymi kompozycjami poddawano kremowy spód tektury (stroną „wewnętrzną”, do bezpośredniego kontaktu z żywnością).

— Rolę nośnika w kompozycjach powłokotwórczych pełniła sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego (skrobia OSA, E 1450); zastosowano Purity Gum 2000 (National Starch & Chemical, Wielka Brytania); o stopniu podstawienia grup oktenylobursztynowych $DS = 0,02$.

— W celu hydrofobizacji kompozycji dodawano naturalny wosk Candelilla (E 902) (C. E. Roeper GmbH, Niemcy), o temperaturze topnienia 68 °C.

— Środek powierzchniowo-czynny stanowił monolaurynian polioksyetylenosorbitanu (Tween 20, Polysorbate 20, E 432; Scharlau Chemie S.A., Hiszpania).

W przygotowywanych kompozycjach użyto następujących plastyfikatorów:

- wosku jojoba (ECOSpa, Polska),
- oleju rycynowego (PhytoPharm, Polska),
- cytrynianu acetylotributyli, Citroflex A-4 (Vertelus, USA).

Przygotowanie kompozycji powłokotwórczych

Układ koloidalny nośnika biopolimerowego przygotowywano analogicznie jak w [6]. W celu uzyskania kompozycji o odpowiednio dużej zawartości zarówno nośnika, jak i składnika hydrofobowego (w postaci 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda) konieczne było przygotowanie wyjściowych układów nośnika o dużej (do 50 %) zawartości suchej masy.

Powłokotwórcze kompozycje sporządzano stosując trzy różne stężenia nośnika w układzie (19 %, 22 % i 25 %) oraz pięć różnych stężeń wosku Candelilla (2,5 %; 5 %; 7,5 %; 10 %; 12,5 %). Do przygotowania kompozycji o 25-proc. stężeniu nośnika używano wyjściowego układu nośnika o zawartości suchej masy równej 50 %, mieszając go w odpowiednich proporcjach z emulsją lub z wodą i emulsją aż do uzyskania określonego stężenia wosku w kompozycji. Analogicznie postępowano w przypadku kompozycji o 19-proc. lub 22-proc. stężeniu nośnika, stosując roztwór polimeru o stężeniu 44 %.

Układ nośnika z emulsją woskową mieszano przy użyciu mieszadła mechanicznego EUROSTAR (IKA, Niemcy) z prędkością 600 obr./min w ciągu 30 min. Przygotowano również próby kontrolne zawierające wyłącznie polimer o odpowiednim stężeniu.

Powlekanie materiału celulozowego

Powlekanie materiału celulozowego opracowanymi kompozycjami przeprowadzano za pomocą powlekarki laboratoryjnej UNICOATER 409 (Erichsen, Niemcy) oraz ryflowanych wałków umożliwiających nanoszenie kompozycji powłokotwórczej w postaci mokrych powłok o grubości 12 lub 24 μm. Szybkość nanoszenia układów

wynosiła 50 mm/s. Naniesione warstwy suszono przy użyciu suszarki laboratoryjnej FP 115 (Binder, Niemcy) w różnej temperaturze (50, 70, 90 lub 110 °C). Proces suszenia w temp. 50 °C trwał 10 min, w pozostałych wariantach — 8 min. W przypadku powłok dwuwarstwowych, po naniesieniu i wysuszeniu pierwszej warstwy (12 μm), czynność powtarzano formując warstwę drugą (12 μm).

Metodyka badań

Lepkość kompozycji powłokotwórczych — oznaczenie lepkości z zastosowaniem wypływowego miernika lepkości typu kubek Forda wykonywano zgodnie z normą PN-EN ISO 2431:1999. Polegało ono na pomiarze czasu wypływu (s) cieczy o objętości 90 cm³ przez dyszę o średnicy 4 mm, w temp. 23 °C.

Wymiary cząstek emulsji — oznaczano według metody opisanej w Cz. I [6].

Przepuszczalność pary wodnej (WVTR) — badano analogicznie jak w [6]. Wykorzystywaną metodę zastosowano również do oceny „praktycznej elastyczności” materiałów powlekanych kompozycjami z udziałem wosku Candelilla i dodatku plastyfikatorów (próbą odniesienia były materiały powlekane kompozycjami zawierającymi tylko wosk Candelilla, bez dodatku plastyfikatorów). Badanie polegało na zagięciu tektury pod kątem 90° (stroną modyfikowaną do wewnątrz), a następnie rozłożeniu jej i przeprowadzeniu pomiaru WVTR.

Statyczny i dynamiczny kąt zwilżania — badania przeprowadzono za pomocą uniwersalnego urządzenia do pomiaru kąta zwilżania (goniometru) Phoenix Mini, sterowanego programem Image XP 5.6 (Surface Electro Optics, Korea Płd.). Metodą „siedzącej kropli” oznaczano „statyczny” oraz „dynamiczny” kąt zwilżania wytwarzanych materiałów przez wodę oraz olej. Kąt „statyczny”

mierzone bezpośrednio po naniesieniu kropli cieczy na powierzchnię badanego materiału ($t = 0$ s). Wyznaczając „dynamiczny” kąt zwilżania wykonywano sekwencję zdjęć rejestrujących zmiany wartości kąta w funkcji czasu. W zależności od chłonności podłoża stosowano krótsze bądź dłuższe odstępy czasu pomiędzy pomiarami.

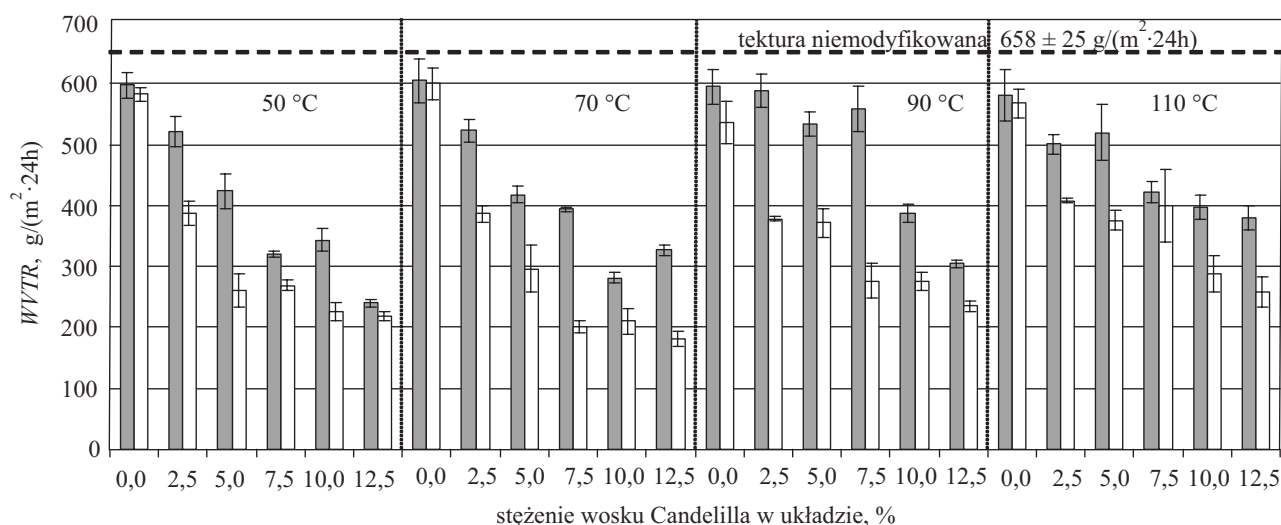
Właściwości mechaniczne modyfikowanych materiałów celulozowych badano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Z2.5, sterowanej programem testXpert II (Zwick/Roell, Niemcy).

Wytrzymałość na rozciąganie S (kN/m²) i wydłużenie przy zerwaniu ε (%) oznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 1924-2:1998 wykorzystując próbki o wymiarach 15 mm × 120 mm, wycinanych w kierunku biegu wstęgi, w 10 powtórzeniach w przypadku każdego materiału. W metodzie zastosowano stałą prędkość rozciągania (50 mm/min), aż do zerwania badanej próbki.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wpływ temperatury suszenia powłok na ich barierowość wobec pary wodnej

W Cz. I pracy, do modyfikacji materiału celulozowego użyto kompozycji, w których składnik hydrofobowy stanowił 20 % mas. w stosunku do zawartości nośnika. Najlepszą barierowość wykazywały materiały powlekane kompozycjami sporządzonymi z udziałem emulgatora niejonowego Tween 20 [6]. Redukcję przepuszczalności pary wodnej o 60 % uzyskano nanosząc warstwę kompozycji z udziałem 5,6 % wosku Candelilla, grubości ok. 100 μm. W tej części badań zdecydowano się na wprowadzenie do nośnika większej ilości wosku Candelilla i jednocześnie zredukowanie grubości nanoszonej warstwy do 24 μm, zwiększając docelowo opłacalność ekonomiczną



Rys. 1. Przepuszczalność pary wodnej (WVTR) powłok uzyskanych z kompozycji o stałym stężeniu nośnika (25 % skrobia OSA), suszonych w różnej temperaturze; ■ — powłoka jednowarstwowa, □ — powłoka dwuwarstwowa

Fig. 1. Water vapour transmission rate (WVTR) of the coatings obtained from the compositions with constant matrix concentration (25 % OSA starch) dried in different temperatures; ■ — monolayer film, □ — bilayer film

ną procesu modyfikacji. Dodatkowo, oprócz powłok jednowarstwowych wykonano powłoki dwuwarstwowe ($2 \times 12 \mu\text{m}$) w celu wyeliminowania defektów występujących w przypadku powlekania jednokrotnego. Zmniejszono też stężenie nośnika z 28 do 25 %, gdyż już w odniesieniu do stężenia wosku wynoszącego 5,6 % obserwowano znaczny wzrost lepkości kompozycji, a więc wprowadzenie większej ilości składnika hydrofobowego było niemożliwe. Przygotowano zatem kompozycje, w których stężenie nośnika było stałe (25 %). Wosk wprowadzono do nośnika w postaci emulsji o/w zawierającej 6 % emulgatora Tween 20, stężenie wosku natomiast było zmienne; wosk stanowił od 10 do 50 % ilości nośnika, co odpowiadało od 2,5 do 12,5 % wosku Candelilla w kompozycji. Badania barierowości wobec pary wodnej wykazały, iż powłoki dwuwarstwowe charakteryzują się mniejszą przepuszczalnością niż powłoki jednowarstwowe, a najlepsze wyniki uzyskano w przypadku powłok suszonych w temp. 50 lub 70 °C. Ze względu na krótszy czas suszenia, w dalszych badaniach stosowano temperaturę 70 °C (rys. 1).

Oceną wpływu warunków suszenia powłok na właściwości otrzymywanych materiałów zajmowano się już w odniesieniu zarówno do układów zawierających tylko białka i polisacharydy [8], jak i do emulsji, w których do układu nośnika biopolimerowego wprowadzono lipidy [9–11]. W większości cytowanych badań stosowano temperaturę suszenia o wartości zbliżonej do temperatury topnienia wprowadzanego do kompozycji związku hydrofobowego.

W omawianej obecnie pracy tę jednostkową operację prowadzono zarówno w warunkach powyżej, jak i poniżej temperatury topnienia wprowadzanego do układu wosku Candelilla. Zastosowanie wyższych wartości temperatury miało na celu doprowadzenie do efektywnej separacji fazowej a w jej wyniku uzyskanie struktury charakterystycznej dla klasycznych dwuwarstwowych powłok, gdzie, po procesie suszenia, wosk stanowi górną warstwę. Taki układ przestrzenny ogranicza wpływ hydrofilowego polimeru na powierzchniowe właściwości (np. chłonność wody) uzyskanych powłok. Suszenie kompozycji w temperaturze z zakresu 90–110 °C pogarszało barierowość otrzymywanych materiałów wobec pary wodnej. Powłoki suszone w wybranej, uznanej za najlepszą, temperaturze 70 °C również wykazywały większą przepuszczalność pary wodnej niż materiał

celulozowy powlekany od „zewnątrznej” strony emulsją woskową bez dodatku biopolimeru [6], co stanowi potwierdzenie, iż nie zaszła pełna separacja fazowa.

Karbowiak i wspólnicy [12] także zakładali, że zastosowanie wyższych wartości temperatury suszenia powłok zawierających fazę lipidową może sprzyjać powstawaniu struktury dwuwarstwowej, a zatem może poprawić właściwości barierowe powlekanego materiału wobec pary wodnej. Autorzy przygotowywali kompozycje, w których matrycę stanowił karagen a funkcję składnika hydrofobowego pełniła mieszanina lipidów o temperaturze topnienia wynoszącej 57 °C. Do suszenia filmów zastosowano temperaturę 100, 150 i 200 °C. Zemułgowanie hydrofobowej substancji w matrycy karagenu po wyłaniu i wysuszeniu doprowadziło do otrzymania warstwy o budowie dyspersyjnej, składającej się ze spójnej i ciągłej matrycy karagenu, w której były osadzone kropelki lipidu. Według autorów, barierowość uzyskanych powłok wobec pary wodnej była nadal niewielka, ponieważ cząsteczki wody przenikały przez hydrofilową matrycę.

Wpływ lepkości kompozycji na przenikalność pary wodnej

Lepkość przygotowanych kompozycji powłokotwórczych przedstawia tabela 1. Barierowość przygotowanych układów wobec pary wodnej ilustruje rys. 2. Najlepsze wyniki uzyskano w przypadku kompozycji zawierającej 22 % skrobi OSA i 12,5 % wosku Candelilla, zarówno w odniesieniu do powłok jedno-, jak i dwuwarstwowych.

Czas wypływu z kubka Forda kompozycji powłokotwórczej pozwalającej na uzyskanie materiału o największej barierowości wynosił 38,5 s. Wartość ta jest zbliżona do wartości średniego czasu wypływu określonego przez partnerów przemysłowych dla tego typu wyrobów (30–45 s).

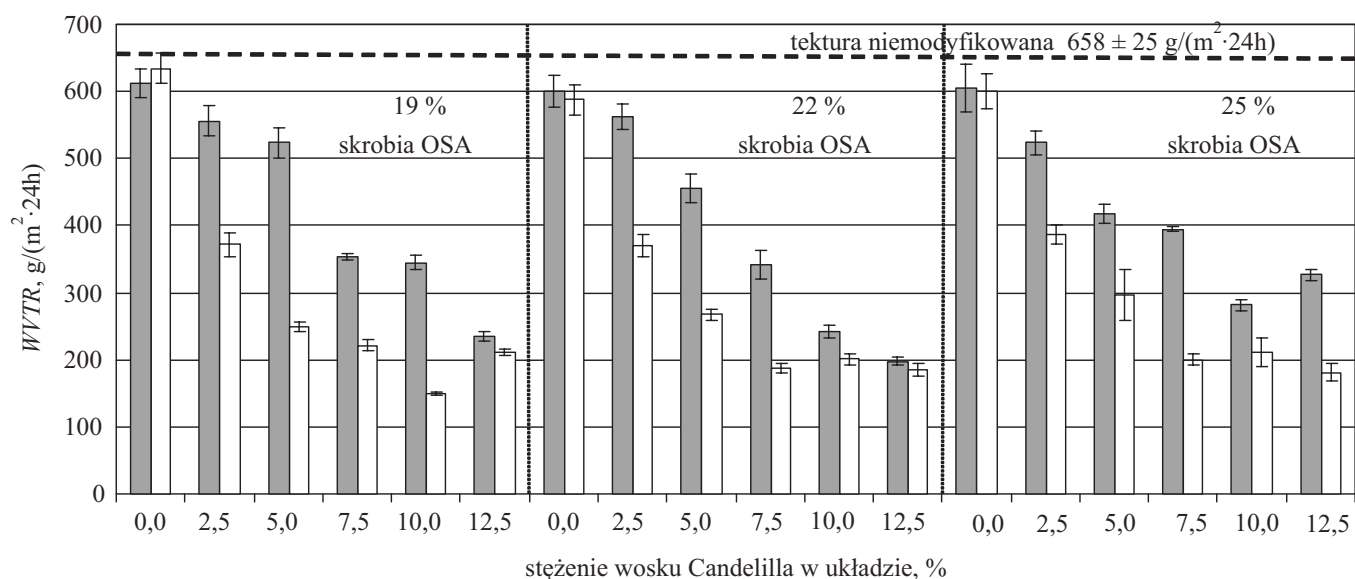
Wpływ stężenia emulgatora Tween 20 w emulsjach wosk Candelilla/woda na barierowość powłok otrzymanych z kompozycji z ich udziałem

W Cz. I publikacji [6] wykazano, że najbardziej stabilną emulsję uzyskuje się, gdy udział w niej emulgatora Tween 20 wynosi 4 %.

T a b e l a 1. Wyznaczona metodą kubka Forda lepkość wytworzonych kompozycji powłokotwórczych

T a b l e 1. Viscosity of the coating compositions measured by Ford Viscosity Cup method

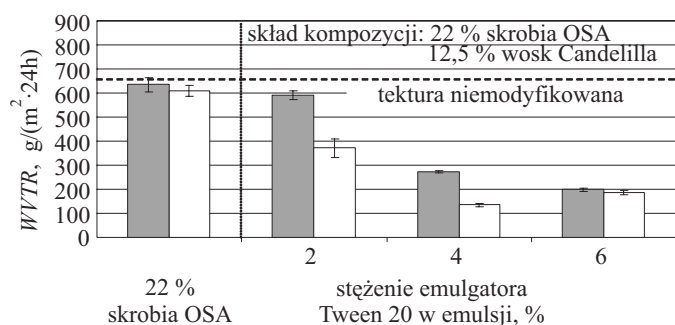
Stężenie skrobi OSA %	Czas wypływu, s					
	Stężenie wosku, %					
	0,0	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5
25	20,6 ± 0,1	26,2 ± 0,3	32,7 ± 0,7	40,8 ± 0,5	44,5 ± 0,5	68,6 ± 1,9
22	18,9 ± 1,4	20,6 ± 0,2	22,8 ± 0,3	26,1 ± 0,7	28,1 ± 0,5	38,5 ± 0,3
19	14,2 ± 0,2	16,5 ± 0,4	17,4 ± 0,2	18,8 ± 0,5	21,2 ± 0,2	27,8 ± 0,4



Rys. 2. Przepuszczalność pary wodnej (WVTR) powłok uzyskanych z kompozycji o zmiennym stężeniu nośnika (19–25 % skrobia OSA), suszonych w temp. 70 °C; ■ – powłoka jednowarstwowa, □ – powłoka dwuwarstwowa

Fig. 2. Water vapour transmission rate (WVTR) of the coatings obtained from the compositions with variable matrix concentration (19–25 % OSA starch) dried at 70 °C; ■ – monolayer film, □ – bilayer film

Badając wpływ stężenia środka powierzchniowo-czynnego w emulsji woskowej na przepuszczalność pary wodnej wytwarzanych powłok stwierdzono, że w przypadku filmów jednowarstwowych wraz ze wzrostem udziału emulgatora w kompozycji następuje wzrost barierowości modyfikowanych materiałów, natomiast wśród filmów dwuwarstwowych najmniejszą przepuszczalność wykazywała powłoka otrzymana z kompozycji z udziałem emulsji woskowej o stężeniu emulgatora wynoszącym 4 %, przy czym wartość WVTR w tym przypadku była dwukrotnie mniejsza niż wartość WVTR filmu jednowarstwowego (rys. 3).



Rys. 3. Przepuszczalność pary wodnej (WVTR) powłok uzyskanych z kompozycji z udziałem 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda, o różnym stężeniu emulgatora (2–6 %); ■ – powłoka jednowarstwowa, □ – powłoka dwuwarstwowa

Fig. 3. Water vapour transmission rate (WVTR) of the coatings obtained from the compositions containing 25 % Candelilla wax/water emulsion with different concentrations of the emulsifier (2–6 %); ■ – monolayer film, □ – bilayer film

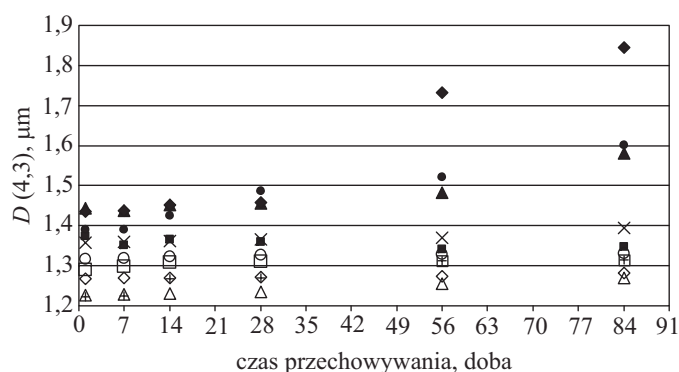
Przepuszczalność pary wodnej powłok otrzymanych z kompozycji sporządzonych z emulsji zawierających plastyfikatory

Ze względu na trudności związane ze znalezieniem efektywnego plastyfikatora nośnika stosowanego w wytwarzanych kompozycjach powłokotwórczych [13], podjęto próbę zwiększenia elastyczności otrzymanych powłok w wyniku wprowadzenia do układu plastyfikatora wosku Candelilla.

Wytypowano dwa plastyfikatory dopuszczone do kontaktu z żywnością: olej rycynowy i cytrynian acetylotributyli. Zdecydowano się również na wykorzystanie wosku jojoba, ze względu na jego stosunkowo niską temperaturę topnienia, wynoszącą 6–7 °C. Wosk jojoba (zwyczajowo nazywany olejem) jest powszechnie stosowanym surowcem w przemyśle kosmetycznym, jako składnik żywności występuje natomiast w Japonii [14].

Przygotowano 25-proc. emulsje typu o/w [6], w których część (10, 20 lub 30 %) wosku Candelilla (stanowiącego fazę rozproszoną) zastąpiono plastyfikatorami. Analiza wielkości cząstek wykazała, że cząstki emulsji otrzymanej z dodatkiem wosku jojoba charakteryzowały się mniejszymi wymiarami niż cząstki w układach z dodatkiem pozostałych plastyfikatorów, a także cząstki w 25-proc. emulsji wosk Candelilla/woda. Ponadto, jedynie w przypadku układów zawierających wosk jojoba, nie zaobserwowano by dodatek plastyfikatora pogarszał stabilność emulsji (rys. 4).

W celu określenia wpływu obecności w emulsji o/w plastyfikatora na elastyczność wytwarzanych z przygotowanych kompozycji powłok, badania przepuszczalności wykonano na próbkach materiałów, poddanych uprzednio testowi zagięcia (do badań WVTR wybrano



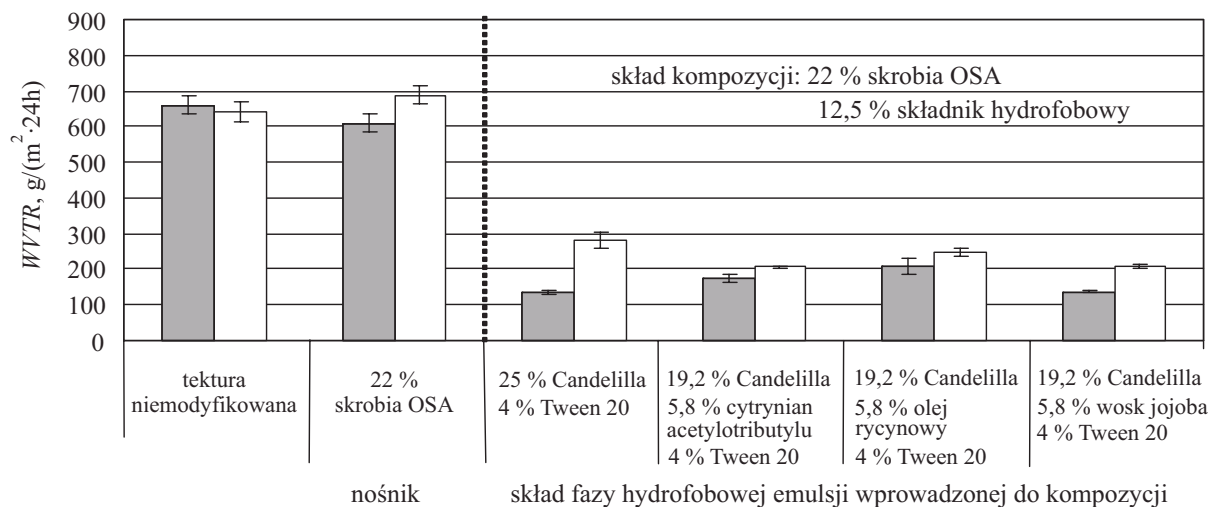
Rys. 4. Wpływ rodzaju i stężenia plastyfikatora na zmiany średnicy $D(4,3)$ cząstek emulsji (o/w) w trakcie przechowywania; faza hydrofobowa: \square – 25 % wosk Candelilla, \blacksquare – 22,7 % wosk Candelilla + 2,3 % cytrynian acetylotributyli, \blacktriangle – 20,8 % wosk Candelilla + 4,2 % cytrynian acetylotributyli, \bullet – 19,2 % wosk Candelilla + 5,8 % cytrynian acetylotributyli, \circ – 22,7 % wosk Candelilla + 2,3 % olej rycynowy, \times – 20,8 % wosk Candelilla + 4,2 % olej rycynowy, \blacklozenge – 19,2 % wosk Candelilla + 5,8 % olej rycynowy, \diamond – 22,7 % wosk Candelilla + 2,3 % wosk jojoba, $+$ – 20,8 % wosk Candelilla + 4,2 % wosk jojoba, \triangle – 19,2 % wosk Candelilla + 5,8 % wosk jojoba

Fig. 4. Influence of the type and concentration of plasticizer on the changes in diameter $D(4,3)$ of the emulsion (o/w) particles during the storage; hydrophobic phase: \square – 25 % Candelilla wax, \blacksquare – 22.7 % Candelilla wax + 2.3 % acetyl tributyl citrate, \blacktriangle – 20.8 % Candelilla wax + 4.2 % acetyl tributyl citrate, \bullet – 19.2 % Candelilla wax + 5.8 % acetyl tributyl citrate, \circ – 22.7 % Candelilla wax + 2.3 % castor oil, \times – 20.8 % Candelilla wax + 4.2 % castor oil, \blacklozenge – 19.2 % Candelilla wax + 5.8 % castor oil, \diamond – 22.7 % Candelilla wax + 2.3 % jojoba wax, $+$ – 20.8 % Candelilla wax + 4.2 % jojoba wax, \triangle – 19.2 % Candelilla wax + 5.8 % jojoba wax

układy o największym stężeniu plastyfikatora). Dodatek każdego z zastosowanych plastyfikatorów powodował ograniczenie niekorzystnych zmian po zagięciu badanych próbek. Najlepsze efekty dało zastosowanie kompozycji z udziałem wosku jojoba, gdyż dodatek tego plastyfikatora nie powodował wzrostu przepuszczalności pary wodnej przez modyfikowane materiały (WVTR oznaczone przed testem zagięcia). Badania przeprowadzone po teście zagięcia wykazały natomiast, że barierowość powłoki uzyskanej z kompozycji z dodatkiem wosku jojoba jest o 25 % większa niż barierowość powłoki wytworzonej z kompozycji bez jego udziału (rys. 5). Badania takie są szczególnie istotne z punktu widzenia aplikacyjnego, gdyż większość materiałów opakowaniowych w postaci płaskich arkuszy, na etapie otrzymywania opakowania jest odpowiednio zaginana, co często poprzedza proces bigowania.

Do dalszych badań wybrano kompozycję, w której rolę nośnika pełniła sól sodowa oktenylobursztynianu skrobiowego, rolę zaś substancji hydrofobowej – wosk Candelilla uplastyczniony woskiem jojoba, oraz dwuwarstwowy sposób powlekania tekstury zapewniający odpowiednią jakość (bez defektów) powłoki i wysoki stopień krycia materiału celulozowego.

Wybrane właściwości poddano ocenie w przypadku trzech rodzajów materiałów celulozowych: tekstury niemodyfikowanej, tekstury powlekannej dwuwarstwowo skrobią OSA (nośnikiem) oraz tekstury powlekannej dwuwarstwowo kompozycją nośnika i substancji hydrofobowej (skrobią OSA z woskiem naturalnym). Stężenie nośnika w kompozycjach powłokotwórczych wynosiło 22 %, stężenie substancji hydrofobowej 12,5 % (wosk Candelilla – 9,6 %, wosk jojoba – 2,9 %), zawartość zaś emulgatora Tween 20 w kompozycji powłokotwórczej była równa 2 %.



Rys. 5. Przepuszczalność pary wodnej (WVTR) materiałów celulozowych modyfikowanych kompozycjami powłokotwórczymi zawierającymi emulsje woskowe (o/w) z udziałem różnych plastyfikatorów; \blacksquare – przed testem zagięcia, \square – po teście zagięcia
Fig. 5. Water vapour transmission rate (WVTR) of cellulosic materials modified by coating compositions containing wax emulsions (o/w) with various plasticizers: \blacksquare – before folded test, \square – after folded test

Zwilżalność modyfikowanych materiałów przez wodę i olej

Biopolimerowa powierzchniowa modyfikacja materiałów celulozowych powoduje zmniejszenie wartości odpowiadającego im kąta zwilżania przez wodę w porównaniu z kątem zwilżania tektury niemodyfikowanej ($71,8^\circ$), co wskazuje na wzrost hydrofilowości powierzchni modyfikowanej tektury. Wartość kąta zwilżania przez wodę powłoki uzyskanej ze skrobi OSA wynosiła $33,5^\circ$, dodatek zaś do układu wosku naturalnego przyczynił się do niewielkiego wzrostu hydrofobowości powlekanego powierzchni, o czym świadczy wzrost wartości zarówno statycznego (39°), jak i dynamicznego kąta zwilżania (tabela 2).

T a b e l a 2. Wartości statycznego i dynamicznego kąta zwilżania wodą badanych materiałów

T a b l e 2. Static and dynamic contact angle values of water on the examined materials

Rodzaj materiału	Kąt zwilżania, °		
	0 s	5 min	10 min
Tektura niemodyfikowana	$71,81 \pm 2,14$	$57,92 \pm 3,87$	$35,97 \pm 6,88$
Skrobia OSA	$33,50 \pm 2,92$	$13,16 \pm 1,69$	*)
Skrobia OSA + wosk naturalny	$39,00 \pm 0,48$	$26,54 \pm 2,35$	$19,05 \pm 1,97$

wartość średnia \pm odchylenie standardowe

*) Rozpłynięcie kropli wody uniemożliwiające oznaczenie kąta zwilżania.

Prezentowane wyniki są zbieżne z uzyskanymi przez innych autorów, np. Rhim i współpr. [15] wykazali, iż nanoszone cienkie powłoki biopolimerowe zmniejszyły wartość kąta zwilżania tektury niemodyfikowanej z $56,3^\circ$ do poziomu $35,3^\circ$ w przypadku powłok na bazie alginianu i do $48,6^\circ$ – powłok z białka sojowego. Han i Krochta [16] zaobserwowali spadek wartości kąta zwilżania papieru powlekanego białkiem serwatkowym. Rhim zjawisko to tłumaczył poprawą gładkości powierzchni materiału natywnego po naniesieniu biopolimerowej powłoki lub wzrostem powinowactwa tektury do wody na skutek wypełnienia hydrofilowymi biopolimerami istniejących w tekturze porów. W przedstawionej pracy uzyskane małe wartości kąta zwilżania powierzchni modyfikowanych materiałów mogło być efektem dużego stężenia nośnika w powłokotwórczych kompozycjach. Białopiotrowicz [17], w swoich badaniach również wykazał, iż wraz ze wzrostem stężenia skrobi w formowanych filmach maleje wartość kąta zwilżania powierzchni. Niewielki kąt zwilżania powłok otrzymanych ze skrobi OSA może wynikać z jej dobrej rozpuszczalności w wodzie oraz właściwości emulgujących. Wpływ dodatku emulgatora (monostearynianu glicerolu) do układu powłok

kotwórczego na wartość kąta zwilżania modyfikowanej powierzchni obserwowali Karbowski i współpr. [18], w badaniach dotyczących filmów emulsyjnych na bazie karagenu, w których jako składnika hydrofobowego użyto wosku pszczelego zmieszanego z mono- i diglicerydami uwodornionego oleju roślinnego estryfikowanego kwasem octowym. Z upływem czasu zmniejszała się objętość naniesionej na powierzchnię ciała stałego kropli wody i spadała wartość kąta zwilżania. Odpowiedzialna za to zjawisko była absorpcja wody przez badany materiał oraz intensywne parowanie cieczy wynikające z różnicy ciśnień pary (lub aktywności wody) między kroplą a otaczającą atmosferą [18]. Najbardziej dynamiczne zmiany wartości kąta zwilżania przez wodę obserwowano w przypadku niemodyfikowanej tektury, szybkość tych zmian zmalała po zastosowaniu powierzchniowych modyfikacji materiału (tabela 2).

T a b e l a 3. Wartości statycznego i dynamicznego kąta zwilżania olejem rzepakowym badanych materiałów

T a b l e 3. Static and dynamic contact angle values of rapeseed oil on the tested materials

Rodzaj materiału	Kąt zwilżania, °		
	0 s	5 s	10 s
Tektura niemodyfikowana	27,97	*)	*)
Rodzaj materiału	Kąt zwilżania, °		
	0 s	5 min	10 min
Skrobia OSA	$26,92 \pm 3,06$	$25,09 \pm 3,27$	$25,18 \pm 2,72$
Skrobia OSA + wosk naturalny	$71,29 \pm 0,35$	$68,48 \pm 0,91$	$67,83 \pm 1,13$

wartość średnia \pm odchylenie standardowe

*) Penetracja tektury uniemożliwiająca oznaczenie kąta zwilżania.

W naszych badaniach przeprowadzono także pomiar statycznego i dynamicznego kąta zwilżania otrzymanych materiałów celulozowych przez olej rzepakowy (tabela 3). Próbę odniesienia stanowiła tektura niemodyfikowana, w przypadku której napotkano trudności z określeniem statycznego kąta zwilżania, spowodowane szybką penetracją oleju w głąb materiału celulozowego. Podczas badania dynamicznego kąta zwilżania, konieczne było skrócenie czasu pomiaru do zaledwie 10 s, aby na zdjęciach były widoczne pozostałości po naniesionej na niemodyfikowaną powierzchnię kropli oleju. Modyfikacja powierzchniowa materiału celulozowego zwiększyła jego odporność na działanie oleju. Tektura modyfikowana skrobią OSA charakteryzowała się znaczną podatnością na zwilżanie przez olej (o czym świadczy mała wartość statycznego kąta zwilżania, wynosząca ok. 26°), co można tłumaczyć, podobnie jak w przypadku kąta zwilżania wodą, właściwościami emulgującymi biopolimeru. Podczas pomiaru dynamicznego kąta zwilżania olejem nie zaobserwowano istotnych zmian zarejestrowanej

wartości. Wprowadzenie wosku naturalnego do układu skrobi OSA spowodowało zmniejszenie zwilżalności materiału celulozowego przez olej. Wartość statycznego kąta zwilżania wynosiła ok. 71° i w niewielkim stopniu zmieniała się podczas pomiaru dynamicznego (por. tabela 3).

Odporność papieru i tektury na działanie tłuszczu zwiększano powlekając ich powierzchnię kompozycjami na bazie różnych biopolimerów o charakterze hydrofilowym. Rhim i współpr. [19] wykazali, że odporność na działanie tłuszczów papieru pokrytego karagenem była porównywalna z odpornością papieru laminowanego PE. Han i Krochta [20] na powierzchnię papieru nanieśli powłoki z białka serwatkowego, a autorzy [21, 22] powłoki z chitozanu. Bordenave i współpr. [22] stwierdzili ponadto, iż wprowadzenie do powłokotwórczej kompozycji układu kwasu palmitynowego nie zmienia w istotnym stopniu odporności uzyskanej powłoki na działanie tłuszczu w porównaniu z odpornością papieru powlekanego jedynie chitozanem.

Właściwości mechaniczne modyfikowanych materiałów celulozowych

Wytrzymałość na rozciąganie jest jedną z ważniejszych właściwości mechanicznych celulozowych materiałów opakowaniowych. Zależy ona od wytrzymałości włókien celulozy, ich powierzchni i długości oraz wytrzymałości wiązań między nimi [15].

W przypadku tektury powlekannej zarówno samą skrobią OSA, jak i układem z udziałem wosku naturalnego zaobserwowano niewielki spadek wytrzymałości na zerwanie (S) oraz wydłużenia (ϵ), w stosunku do wartości S i ϵ odpowiadających tekturze niemodyfikowanej. Świadczy to o penetracji składników powłokotwórczej kompozycji w głąb włókien celulozowych podczas procesu formowania powłoki (tabela 4).

T a b e l a 4. Właściwości mechaniczne modyfikowanych materiałów celulozowych oznaczone w teście zrywania

T a b l e 4. Mechanical properties of the modified cellulosic materials determined in breaking test

Rodzaj materiału	Wytrzymałość na zerwanie (S) kN/m	Wydłużenie (ϵ), %
Tektura niemodyfikowana	11,81 ± 0,22	1,73 ± 0,08
Skrobia OSA	11,53 ± 0,46	1,42 ± 0,13
Skrobia OSA + wosk naturalny	11,49 ± 0,32	1,57 ± 0,08

wartość średnia ± odchylenie standardowe

Rhim i współpr. [15] zaobserwowali, iż w wyniku utworzenia na powierzchni tektury powłok z biopolimeru, wytrzymałość na zerwanie wyraźnie się zmniejszyła, podczas gdy nieznacznie tylko wzrosło wydłużenie. Zmiana wartości S i ϵ zależała od rodzaju użytego do modyfikacji

biopolimeru. Wytrzymałość na rozciąganie zmniejszyła się w większym stopniu w przypadku powłok tworzonych z udziałem białka sojowego (o stężeniu 15 %) niż alginianu (o stężeniu 5 %). Han i Krochta [20] doszli do analogicznych wniosków powlekając papier białkiem serwatkowym. Autorzy zaobserwowali także, iż wartość maksymalnej siły potrzebnej do zerwania próbki spadała wraz ze wzrostem grubości powłoki, odkształcenie przy zerwaniu zaś nie ulegało zmianie. Rhim i współpr. [15] spadek wytrzymałości na zerwanie powlekaných tektur tłumaczyli pęcznieniem włókien celulozowych pod wpływem penetrującej w nie podczas procesu powlekania wody. Materiały powłokotwórcze impregnują strukturę papieru i ograniczają wzajemne oddziaływanie włókien. Han i Krochta [20] również sugerowali, że taka ingerencja powoduje zmniejszenie siły oddziaływania między włóknami powlekaných materiałów, doprowadzając w konsekwencji do zmniejszonej ich wytrzymałości.

PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania potwierdziły, że sposób nanoszenia stosowanych w pracy dyspersji powłokotwórczych na powierzchnię tektury miał decydujący wpływ na właściwości otrzymanych materiałów. Powłoki jednowarstwowe o grubości 24 μm wykazywały większą przepuszczalność pary wodnej niż powłoki dwuwarstwowe o takiej samej łącznej grubości (12 + 12 μm). Modyfikacja powierzchniowa materiału celulozowego przy użyciu soli sodowej oktenylobursztynianu skrobiowego wpłynęła na wzrost jego odporności na działanie oleju rzepakowego. Niewielki spadek wytrzymałości na zerwanie (S) oraz wartości wydłużenia (ϵ) materiałów modyfikowanych powierzchniowo w stosunku do wartości S i ϵ odpowiadających tekturze niemodyfikowanej świadczy o nieznacznej penetracji układów na bazie skrobi modyfikowanej zarówno z dodatkiem, jak i bez dodatku wosku Candelilla we włókna celulozowe podczas procesu formowania powłoki.

LITERATURA

1. Drzewińska E., Rogaczewski Z.: w pracy zbiorowej „Opakowania żywności” (red. Czerniawski B., Michniewicz J.), Agro Food Technology, Czeladź 1998.
2. Żakowska H.: „Opakowania biodegradowalne”, COBRO, Warszawa 2003.
3. Jakuciewicz S.: *Opakowanie* 2006, 2, 36.
4. Żakowska H.: *Opakowanie* 2008, 5, 14.
5. Weber C. J.: „Biobased Packaging Materials for the Food Industry”, The Royal Veterinary and Agricultural University, 2000.
6. Romanowska-Osuch A., Bartkowiak A.: *Polimery* 2011, 56, nr 11–12.
7. Rutkowski A., Gwiazda S., Dąbrowski K.: „Dodatki funkcjonalne do żywności”, Agro & Food Technology, Katowice 1993.

8. Srinivasa P. C., Ramesh M. N., Kumar K. R., Tharanathan R. N.: *J. Food Eng.* 2004, **63**, 79.
9. Debeaufort F., Voilley A.: *J. Agric. Food Chem.* 1994, **42**, 2871.
10. Perez-Gago M. B., Krochta J. M.: *J. Agric. Food Chem.* 2000, **48**, 2687.
11. Phan T. D., Debeaufort F., Peroval C., Despre D., Courthaudon J. L., Voilley A.: *J. Agric. Food Chem.* 2002, **50**, 2423.
12. Karbowiak T., Debeaufort F., Volley A.: *Food Hydrocoll.* 2007, **21**, 879.
13. Bartkowiak A., Romanowska-Osuch A., Sumińska P.: „Plasticizers as additives for proecological coatings” w „Innovative Packaging”, 5–6 marca 2008 r., Monachium.
14. Tada A., Jin Z. L., Sugimoto N., Sato K., Yamazaki T., Tanamoto K.: *Food Hyg. Saf. Sci.* 2005, **46**, 198.
15. Rhim J. W., Lee J. H., Hong S. I.: *LWT — Food Sci. Technol.* 2006, **39**, 806.
16. Han J. H., Krochta J. M.: *Trans. ASAE* 1999, **42**, 1375.
17. Białopiotrowicz T.: *Food Hydrocoll.* 2003, **17**, 141.
18. Karbowiak T., Debeaufort F., Champion D., Voilley A.: *J. Colloid Interface Sci.* 2006, **294**, 400.
19. Rhim J. W., Hwang K. T., Park H. J., Kang S. K., Jung S. T.: *Korean J. Food Sci. Technol.* 1998, **35**, 217.
20. Han J. H., Krochta J. M.: *J. Food Sci.* 2001, **66**, 294.
21. Ham-Pichavant F., Sebe G., Pardon P., Coma V.: *Carbohydr. Polym.* 2005, **61**, 259.
22. Bordenave N., Grelier S., Coma V.: *Biomacromolecules* 2010, **11**, 88.

Otrzymano 2 II 2011 r.