



**RADA NAUKOWA DYSCYPLINY
INŻYNIERIA MECHANICZNA**

ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Piotr Wieczorek

**GOSPODARKA W OBIEGU ZAMKNIĘTYM
TERMOPLASTYCZNYCH WYPRASEK
WIELOWARSTWOWYCH WYTWARZANYCH METODĄ
WSPÓŁWTRYSKIWANIA**

***CIRCULAR ECONOMY OF THERMOPLASTIC MULTILAYER
MOLDINGS MANUFACTURED BY CO-INJECTION MOLDING***

**DZIEDZINA: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE
DYSCYPLINA: INŻYNIERIA MECHANICZNA**

PROMOTOR PRACY

**dr hab. inż. Dariusz Sykutera, prof. PBŚ
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich**

PROMOTOR POMOCNICZY

**dr inż. Piotr Czyżewski
Wydział Inżynierii Mechanicznej
Politechnika Bydgoska im. Jana i Jędrzeja Śniadeckich**

Bydgoszcz, 2025

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu Promotorowi, Panu dr hab. inż. Dariuszowi Sykuterze, prof. PBŚ, za cenne wskazówki, wsparcie merytoryczne oraz życzliwość okazywaną na każdym etapie realizacji niniejszej pracy. Jego wiedza, doświadczenie i inspirujące podejście badawcze były dla mnie źródłem motywacji oraz drogowskazem w dążeniu do ukończenia rozprawy.

Wyrazy wdzięczności kieruję również do Promotora pomocniczego, Pana dr inż. Piotra Czyżewskiego, za zaangażowanie, trafne uwagi oraz konstruktywną krytykę, które w istotny sposób przyczyniły się do podniesienia wartości naukowej rozprawy.

Szczególne uznanie pragnę wyrazić Pracownikom technicznym Laboratorium Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej, a w szczególności Panu dr inż. Bartoszowi Nowince, za okazaną pomoc, profesjonalizm i duże wsparcie podczas realizacji badań.

Gorące podziękowania składam również Firmie Mold-Masters za stworzenie możliwości przeprowadzenia badań pilotażowych w laboratorium w Georgetown (Kanada), które stanowiły kluczowy element niniejszej rozprawy.

Na końcu dziękuję mojej Rodzinie za cierpliwość, wyrozumiałość i wsparcie, bez których ukończenie tej pracy nie byłoby możliwe.

SPIS TREŚCI

Wykaz oznaczeń i skrótów.....	8
1. ANALIZA LITERATURY I STANU WIEDZY	10
1.1. WPROWADZENIE	10
1.2. CHARAKTERYSTYKA BARIEROWYCH OPAKOWAŃ DO ŻYWNOŚCI.....	14
1.2.1. Wielofunkcyjność opakowania we współczesnym systemie dystrybucji żywności.....	14
1.2.2. Charakterystyka materiałów polimerowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością	20
1.2.3. Przegląd i ocena właściwości tworzyw polimerowych w kontekście zastosowań w opakowaniach barierowych.....	31
1.2.4. Analiza oczekiwań wobec opakowań do żywności w kontekście zarządzania łańcuchem dostaw.....	43
1.3. TECHNOLOGIE WYTWARZANIA WIELOWARSTWOWYCH BARIEROWYCH	46
1.4. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNYCH ZAŁOŻEŃ GOSPODARKI W OBIEGU ZAMKNIĘTYM W KONTEŚCIE OPAKOWAŃ BARIEROWYCH	53
1.4.1. Recykling mechaniczny termoplastycznych wyrobów opakowaniowych.....	56
1.4.2. Wyzwania związane z recyklingiem opakowań wielowarstwowych.....	63
1.5. PODSUMOWANIE ANALIZY STANU WIEDZY.....	66
2. CEL I ZAKRES PRACY.....	69
2.1. HIPOTEZA.....	69
2.2. CELE NAUKOWE PRACY	69
2.3. ZAKRES PRACY	70
3. BADANIA WSTĘPNE.....	74
3.1. CEL BADAŃ	74
3.2. METODYKA BADAŃ WSTĘPNYCH.....	74
3.2.1. Obiekt badań.....	74

3.2.2. Wytworzenie regranulatu R(PP+EVOH) z trójwarstwowych, cienkościennych wyprasek PP/EVOH/PP oraz próbek wtryskowych – pierwszy cykl recyklingu mechanicznego.....	76
3.2.3. Program badań wstępnych.....	80
3.2.4. Przenikalność tlenu dla pierwotnych wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP wytworzonych w technologii współwtryskiwania	81
3.2.5. Oznaczenie właściwości przetwórczych regranulatu R(PP+EVOH) oraz PP.....	81
3.2.5.1. Wskaźnik szybkości płynięcia MFR.....	81
3.2.5.2. Lepkość pozorna dla regranulatu R(PP+EVOH) oraz granulatu PP.....	82
3.2.6. Oznaczenie właściwości mechanicznych próbek wytworzonych z regranulatu R(PP+EVOH) oraz granulatu PP.....	84
3.2.6.1. Właściwości wytrzymałościowe w próbie statycznego rozciągania.....	84
3.2.6.2. Właściwości wytrzymałościowe w próbie statycznego zginania .	84
3.2.6.3. Udarowość	85
3.2.6.4. Wytrzymałość na udarowe rozciąganie	85
3.2.6.5. Twardość.....	86
3.2.7. Analiza statystyczna wyników badań	87
3.3. WYNIKI BADAŃ.....	87
3.3.1. Oznaczenie przenikalności tlenu wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP.....	87
3.3.2. Właściwości przetwórcze regranulatu R(PP+EVOH) oraz granulatu PP.....	88
3.3.3. Właściwości mechaniczne wyprasek wytworzonych z regranulatu R(PP+EVOH) oraz PP.....	89
3.4. PODSUMOWANIE BADAŃ WSTĘPNYCH.....	91
4. ETAP I BADAŃ GŁÓWNYCH.....	92
4.1. CELE NAUKOWE	92
4.2. METODYKA BADAŃ.....	92
4.2.1. Charakterystyka obiektów badań i sposób ich wytworzenia	92

4.2.2.	Program badań	93
4.2.3.	Badania strukturalne wyprasek PP/EVOH/PP	95
4.2.4.	Badanie podatności próbek PP/EVOH/PP na procesy cięcia i rozdrabniania w młynie nożowym	96
4.2.5.	Analiza statystyczna	99
4.3.	WYNIKI BADAŃ ETAPU I.....	99
4.3.1.	Badania strukturalne wyselekcjonowanych wytworów trójwarstwowych PP/EVOH/PP	99
4.3.2.	Ocena podatności wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP na proces cięcia	103
4.3.3.	Ocena podatności na proces rozdrabniania trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP	111
5.	ETAP II BADAŃ GŁÓWNYCH	116
5.1.	CELE NAUKOWE	116
5.2.	METODYKA BADAŃ	116
5.2.1.	Charakterystyka obiektów badań i sposób ich wytworzenia	116
5.2.2.	Program badań	120
5.2.3.	Przebieg procesu rozdrabniania trójwarstwowych, cienkościennych wyprasek PP/EVOH/PP z udziałem 5% obj. EVOH.....	123
5.2.4.	Ocena rozkładu grubości warstw w przekroju ścianek trójwarstwowych wyprasek PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP, wytworzonych w technologii współwtryskiwania	124
5.2.5.	Badanie przenikalności tlenu oraz migracji substancji w opakowaniach trójwarstwowych, zawierających rdzeń wykonany z R ₁ (PP+EVOH).....	125
5.2.6.	Oznaczenie właściwości mechanicznych trójwarstwowych wyprasek PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP	125
5.3.	WYNIKI BADAŃ	126
5.3.1.	Ocena podatności trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP typu „kapsułka do kawy” na proces rozdrabniania.....	126
5.3.2.	Wpływ parametrów procesu współwtryskiwania na proces kreowania trójwarstwowej struktury w ściance wyprasek PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP	129

5.3.2.1. Wpływ zakładanej objętości regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ na grubość poszczególnych warstw w przekroju ścianki wypraski	129
5.3.2.2. Wpływ liniowego przemieszczenia ślimaka S_{R1} w fazie wtrysku na rozkład grubości warstw w przekroju ścianki wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$	138
5.3.2.3. Wpływ czasu opóźnienia wtrysku regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ na grubość warstw w przekroju ścianki wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$...	145
5.3.2.4. Wpływ prędkości wtrysku regranulatu na grubość warstw w przekroju ścianki wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$	154
5.3.3. Przenikalność tlenu i migracja substancji w trójwarstwowych opakowaniach, zawierających rdzeń wykonany z regranulatu $R_1(PP+EVOH)$	159
5.3.4. Właściwości mechaniczne wyprasek trójwarstwowych ze zmienną zawartością regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ w warstwie rdzeniowej	160
6. ETAP III BADAŃ GŁÓWNYCH	166
6.1. CELE NAUKOWE	166
6.2. METODYKA BADAŃ	166
6.2.1. Przebieg realizacji drugiego cyklu recyklingu mechanicznego ..	166
6.2.2. Program badań	167
6.2.3. Badanie podatności wyprasek $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ na procesy cięcia i rozdrabniania w młynie nożowym	168
6.2.4. Badanie właściwości przetwórczych i mechanicznych regranulatów $R_1(PP+EVOH)$ i $R_2(PP+EVOH)$ otrzymanych w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego	169
6.3. WYNIKI BADAŃ	169
6.3.1. Wpływ zawartości regranulatu na przebieg cięcia i rozdrabniania wyprasek trójwarstwowych $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$	169
6.3.2. Właściwości przetwórcze i mechaniczne regranulatów po pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego	176
7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE	180
7.1. PODSUMOWANIE	180
7.2. WNIOSKI	184
7.3. KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ	186

SPIS LITERATURY	187
STRESZCZENIE	200
ABSTRACT	202
Załącznik nr 1	204

Wykaz oznaczeń i skrótów

Dotyczące tworzyw polimerowych oraz technologii wytwarzania próbek:

ABS	–	poli(akrylonitryl-co-butadien-styren)
BOPP	–	polipropylen orientowany dwuosiowo
CPP	–	polipropylen orientowany jednoosiowo
EPS	–	polistyren spieniony (ekspandowany)
EVA	–	kopolimer etylenu i octanu winylu
EVOH	–	kopolimer etylenu i alkoholu winylowego
PA	–	poliamid
PBS	–	polibursztynian butylenu
PC	–	poliwęglan
PE	–	polietylen
PE-g-MAH	–	polietylen szczepiony bezwodnikiem maleinowym
PEHD	–	polietylen dużej gęstości
PELD	–	polietylen małej gęstości
PET	–	poli(tereftalan etylenu)
PETG	–	poli(tereftalanu etylenu) modyfikowany glikolem
PK	–	poliketon
PLA	–	polilaktyd
PGA	–	poliglikolid
PMMA	–	polimetakrylan metylu
PP	–	polipropylen
PPC	–	polipropylenowęglan
PS	–	polistyren
PVC	–	poli(chlorek winylu)
PVDC	–	poli(chlorek winylidenu)
PVOH	–	poli(alkohol winylowy)
r(PP+EVOH)	–	recyklat otrzymany w procesie rozdrabniania pierwotnych wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP
r ₁ (PP+EVOH)	–	recyklat otrzymany w procesie rozdrabniania wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP typu „kapsułka do kawy”
r ₂ (PP+EVOH)	–	recyklat otrzymany w procesie rozdrabniania wyprasek trójwarstwowych PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP (drugi cykl recyklingu mechanicznego)
R(PP+EVOH)	–	regranulat otrzymany w procesie wytłaczania regranulującego recyklatu r(PP+EVOH)
R ₁ (PP+EVOH)	–	regranulat otrzymany w procesie wytłaczania regranulującego z recyklatu r ₁ (PP+EVOH) (pierwszy cykl recyklingu mechanicznego), zapis R ₁ stosuje się zamiennie

R ₂ (PP+EVOH)	–	regranulat otrzymany w procesie wytłaczania regranulującego z recyklatu r ₂ (PP+EVOH) (drugi cykl recyklingu mechanicznego), zapis R ₂ stosuje się zamiennie
SEBS	–	kopolimer styren–etylen–butylen–styren
S _{R1}	–	droga przemieszczenia ślimaka w układzie uplastyczniającym wtryskarki w fazie wtrysku
VA	–	octan winylu

Dotyczące metod badawczych, parametrów i wskaźników stosowanych w analizie materiałów i opakowań:

DMA	–	dynamiczna analiza mechaniczna
DSC	–	różnicowa kalorymetria skaningowa
FTIR	–	spektroskopia z transformacją Fouriera
GC-MS	–	chromatografia gazowa ze spektrometrią mas
HPLC	–	wysokosprawna chromatografia cieczowa
MFR	–	masowy wskaźnik szybkości płynięcia
MIRS	–	spektroskopia w średniej podczerwieni
MVR	–	objętościowy wskaźnik szybkości płynięcia
NIR	–	spektroskopia w bliskiej podczerwieni
OML	–	limit ogólnej migracji
OTR	–	przenikalność tlenu
RH	–	wilgotność względna
SML	–	limit specyficznej migracji
TGA	–	analiza termogravimetryczna
WVTR	–	przepuszczalność pary wodnej

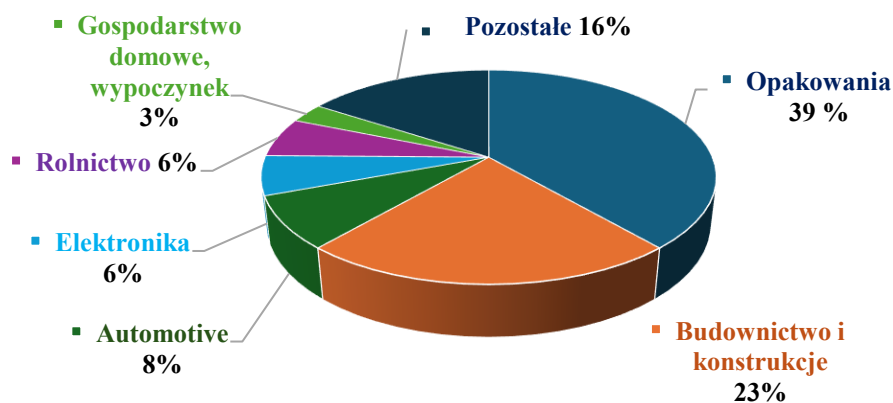
Dotyczące przepisów, regulacji, zagrożeń chemicznych oraz technologii związanych z opakowaniami do żywności:

BPA	–	bisfenol A
COI	–	technologia współwtryskiwania
EPR	–	rozszerzona odpowiedzialność producenta
FDA	–	Agencja ds. Żywności i Leków
GOZ	–	gospodarka o obiegu zamkniętym
MAP	–	modyfikowana atmosfera
NIAS	–	substancje dodane niezamierzenie do żywności
PAH	–	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne
PCR	–	recyklat pokonsumencki
PVD	–	fizyczne osadzanie z fazy gazowej
VOC	–	lotne związki organiczne

1. ANALIZA LITERATURY I STANU WIEDZY

1.1. WPROWADZENIE

Od lat pięćdziesiątych XX wieku obserwuje się dynamiczny wzrost globalnej produkcji tworzyw sztucznych, która w 2023 roku osiągnęła rekordowy poziom wynoszący około 420 mln ton [68]. Taka tendencja wynika z powszechnego zastosowania materiałów polimerowych w licznych sektorach gospodarki. Popularność tworzyw sztucznych jest konsekwencją ich właściwości użytkowych: optymalnej relacji wytrzymałości mechanicznej do gęstości, łatwości formowania oraz relatywnie niskich kosztów wytwarzania [40]. Pomimo licznych zalet, tworzywa sztuczne stały się przedmiotem ogólnoświatowej debaty ze względu na narastające problemy środowiskowe. Odporność większości polimerów na biodegradację, w połączeniu z krótkim cyklem życia wielu wyrobów, przyczynia się do systematycznego wzrostu strumienia odpadów. Według szacunków, całkowita roczna masa polimerowych wytworów poużytkowych przekroczyła w 2018 roku 340 milionów ton, przy czym dominującym jej źródłem jest sektor opakowaniowy, wyprzedzający budownictwo oraz przemysł motoryzacyjny [185]. Pozostałe branże – elektronika czy rolnictwo, odpowiadają łącznie za mniej niż jedną trzecią całkowitej masy odpadów (rys. 1). Zgromadzone dane potwierdzają kluczową rolę branży opakowaniowej w kontekście konieczności wdrażania skutecznych rozwiązań w zakresie recyklingu i gospodarki o obiegu zamkniętym.



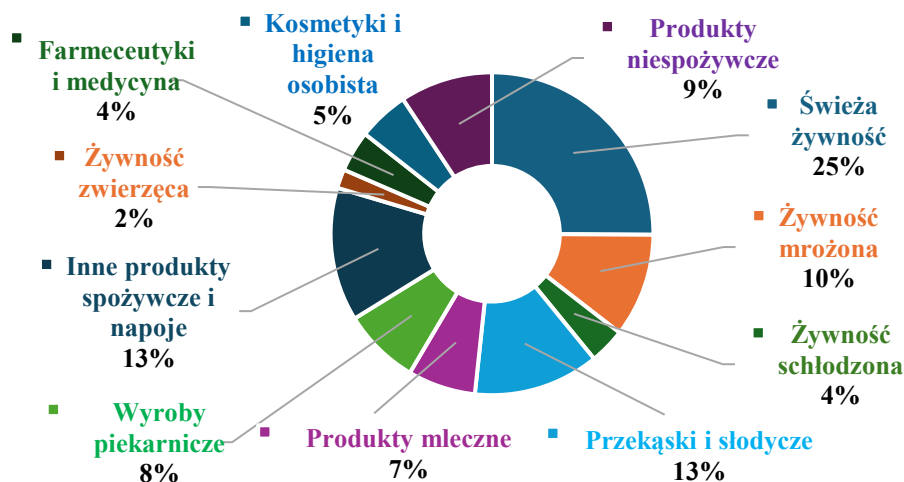
Rys. 1. Zużycie odpadów z tworzyw sztucznych w poszczególnych sektorach gospodarki. Opracowanie własne na podstawie danych Plastics Europe [130]

Ponad połowa globalnych odpadów pochodzi z wyrobów o krótkim cyklu życia, wynoszącym zwykle nie więcej niż miesiąc [126]. Pomimo rosnącej ilości regranulatów otrzymywanych w procesach recyklingu mechanicznego tworzyw sztucznych, opakowania przeznaczone do kontaktu z żywnością,

w przeważającej mierze nie trafiają do ponownego przetworzenia. Z danych literaturowych wynika, że blisko 90% opakowań wytwarzanych z poliolefin, tj. polipropylenu (PP) i polietylenu (PE) oraz poli(tereftalanu etylenu) (PET) nie wraca do dalszego obiegu materiałowego. Tego rodzaju odpady kierowane są na składowiska lub do spalarni, co generuje roczne straty dla gospodarki światowej rzędu 80–120 miliardów dolarów [184]. Główne bariery w ponownym przetwarzaniu wynikają z wielowarstwowej budowy różnych, niemieszalnych tworzyw polimerowych, trudności w identyfikacji i sortowaniu wyrobów oraz zanieczyszczeń, pochodzących wskutek ich kontaktu z żywnością. Dodatkowo, obecność różnorodnych modyfikatorów, wśród których można wymienić barwniki, stabilizatory i napelniacze, obniża jakość surowca wtórnego, wpływając na jego właściwości reologiczne, mechaniczne i chemiczne. W konsekwencji, ogranicza to potencjał ponownego wykorzystania recyklatów i regranulatów w aplikacjach o podwyższonych wymaganiach w zakresie ich czystości, szczególnie dotyczących pierwotnych opakowań do kontaktu z żywnością [152].

Współczesny przemysł opakowaniowy łączy zaawansowane technologie wytwarzania z rosnącymi wymaganiami dotyczącymi trwałości, właściwości barierowych oraz zrównoważonego rozwoju. Coraz częściej projektowanie opakowań uwzględnia ich pełny cykl życia, obejmując podatność na recykling mechaniczny lub surowcowy oraz minimalizację śladu węglowego. Nowoczesne rozwiązania dotyczące opakowań łączą funkcje ochronne z cechami użytkowymi, między innymi łatwością otwierania, możliwością ponownego zamknięcia oraz integracją z etykietami inteligentnymi. Wybór optymalnej technologii wytwarzania opakowania zależy od wielu czynników, wśród których wyróżnia się rodzaj materiału polimerowego, przewidywany sposób użytkowania, warunki przechowywania, a także wymagania dotyczących parametrów mechanicznych i funkcjonalnych gotowego wyrobu. Produkcja opakowań spożywczych obejmuje szeroki zakres metod, takich jak wtryskiwanie [171], wytłaczanie [54] czy termoformowanie [58]. Równolegle, rozwijane są bardziej zaawansowane technologie przetwórcze, wśród których wyróżnia się metody współwytłaczania (ang. *co-extrusion*) [2] i współwtryskiwania (COI, ang. *co-injection molding*) [182], pozwalające na wytwarzanie opakowań wielowarstwowych. Wysokie wymagania stawiane współczesnym opakowaniom wynikają z kluczowej funkcji ochrony produktu przed niekorzystnym wpływem czynników środowiskowych. Materiały o odpowiednich właściwościach barierowych i selektywnej przenikalności gazów, pozwalają na wydłużenie trwałości żywności oraz zachowanie jej jakości sensorycznej w całym okresie przydatności do spożycia. Na rysunku 2 przedstawiono procentowy udział poszczególnych sektorów przemysłu, w których stosuje się materiały opakowaniowe. Można zauważyć, iż dominują opakowania na produkty spożywcze, szczególnie na żywność świeżą, mrożoną, a także gotową do spożycia. Rosnące znaczenie wygody i szybkości konsumpcji w nowoczesnym

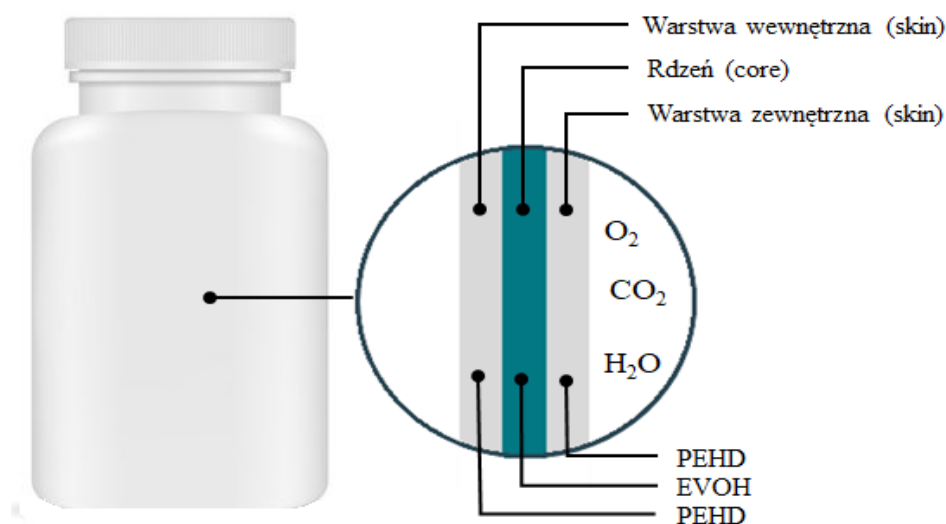
stylu życia stawia przed branżą opakowaniową wyzwania związane z projektowaniem, produkcją oraz ponownym zagospodarowaniem odpadów.



Rys. 2. Struktura branży opakowaniowej według udziału procentowego. Opracowanie własne na podstawie danych Sustainable Packaging News [131]

W odpowiedzi na powyższe wymagania, technologia współwtryskiwania stanowi jedną z najbardziej efektywnych metod otrzymywania wyprasek wielowarstwowych o zróżnicowanej funkcjonalności. Proces ten w istocie opiera się na zastosowaniu specjalnych dysz gorącokanałowych w układzie przepływowym formy wtryskowej, w których następuje warstwowe połączenie dwóch lub więcej strumieni ciekłego tworzywa. Wymaga to zastosowania odpowiedniej liczby układów uplastyczniających we wtryskarce. W efekcie, do gniazda formy wtryskowej zostają jednocześnie doprowadzone dwa różne tworzywa termoplastyczne, w trakcie jednego cyklu produkcyjnego [14]. W wyniku realizacji tego procesu otrzymuje się wypraskę o budowie warstwowej, w której warstwy zewnętrzne (ang. *skin*) oraz rdzeń (ang. *core*) pełnią odmienne funkcje użytkowe [63]. Nadawanie produktom użytkowym dodatkowych cech wpisuje się w jeden z wiodących trendów rozwoju inżynierii tworzyw sztucznych. Warto zaznaczyć, iż wytyczne Komisji Europejskiej dotyczące gospodarki o obiegu zamkniętym (ang. *Circular Economy Action Plan*) dopuszczają, a w przypadku niektórych grup wyrobów, wprost promują zastosowanie regranulatów PCR (ang. *Post-Consumer Recycled*) w warstwach funkcjonalnych nowo wytwarzanych produktów [41]. Istotnym zagadnieniem staje się właściwy dobór tworzyw polimerowych, tak aby zapewnić odpowiednie właściwości przetwórcze i użytkowe gotowego opakowania. Przykład budowy opakowania barierowego otrzymanego metodą współwtryskiwania przedstawiono na rysunku 3. Warstwy zewnętrzna i wewnętrzna z polietylenu wysokiej gęstości (PEHD) odpowiadają za odporność mechaniczną, chemiczną

oraz przede wszystkim, stanowią barierę ochronną przed przenikaniem pary wodnej. Natomiast warstwa rdzeniowa z kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego (EVOH) skutecznie ogranicza przenikanie tlenu i dwutlenku węgla do wnętrza opakowania. Ze względu na te właściwości, EVOH jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów barierowych w opakowaniach z tworzyw sztucznych, szczególnie w kontekście ochrony żywności przed utlenianiem. Jednakże, efektywność jego funkcji ochronnych obniża się przy podwyższonej wilgotności, a brak kompatybilności z tworzywami poliolefinowymi i trudności w separacji warstw, utrudniają wtórne przetwórstwo tego typu wytworów [147]. Postęp w dziedzinie recyklingu mechanicznego i chemicznego, a także rosnące zastosowanie regranulatów PCR w warstwach rdzeniowych, otwierają jednak perspektywy dla efektywnego zagospodarowania zużytych opakowań wielowarstwowych.



Rys. 3. Przykład elementu wykonanego z zastosowaniem technologii COI. Opracowanie własne

W obliczu rosnących wymagań prawnych oraz konieczności ograniczania śladu węglowego w całym cyklu życia produktu, problematyka wielowarstwowych opakowań barierowych nabiera szczególnego znaczenia. Zrozumienie zjawisk zachodzących podczas formowania wielowarstwowej struktury wyprasek warunkuje nie tylko wysoką jakość końcowych wyrobów, ale umożliwia także optymalizację poszczególnych procesów recyklingu mechanicznego. Z tego względu istnieje w pełni uzasadniona potrzeba analizy zarówno technologii wytwarzania opakowań wielowarstwowych, jak i metod recyklingu, celem ponownego wykorzystania uzyskanych regranulatów i recyklatów w przetwórstwie wtórnym, zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym.

1.2. CHARAKTERYSTYKA BARIEROWYCH OPAKOWAŃ DO ŻYWNOSCI

1.2.1. Wielofunkcyjność opakowania we współczesnym systemie dystrybucji żywności

Opakowania spożywcze odgrywają ważną rolę z punktu widzenia funkcjonowania współczesnych łańcuchów dostaw: chronią produkt, wydłużają jego trwałość, a zarazem umożliwiają transport i dystrybucję. Z uwagi na złożone wymagania użytkowe i logistyczne, każde opakowanie powinno spełniać cztery zasadnicze zadania: zapewnienie integralności produktu, jego ochronę i konserwację, wygodę użytkowania oraz komunikację marketingową [186]. Postęp technologiczny w dziedzinie opakowań zmierza do udoskonalenia, łączenia i rozszerzania tych funkcji. Współczesne rozwiązania prowadzą do powstawania zintegrowanych systemów służących przygotowaniu żywności do transportu, magazynowania, logistyki, sprzedaży oraz użytkowania końcowego. Na podstawie analiz przeprowadzonych przez Konstantoglou i współpracowników [89] stwierdzono, że opakowania spożywcze pełnią jednocześnie role logistyczne, handlowe i środowiskowe. Ich rola w nowoczesnym łańcuchu dostaw wynika z 43 zidentyfikowanych cech funkcjonalnych, obejmujących zarówno ochronę fizyczną produktu, jak i przekaz informacji konsumenckiej oraz podatność na recykling. Coraz powszechniej wdrażane są rozwiązania aktywne i inteligentne. Pierwsze z nich przyczyniają się do wzrostu trwałości produktów poprzez kontrolowane uwalnianie substancji konserwujących lub absorpcję tlenu i wilgoci [34]. Drugie natomiast pozwalają na monitorowanie parametrów środowiskowych (temperatura, wilgotność, stężenie gazów) i sygnalizowanie zachodzących zmian jakościowych [97]. Dodatkowo, szczególne znaczenie zyskuje aspekt zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym, w którym oczekuje się projektowania opakowań nadających się do recyklingu, kompostowania oraz wykorzystywania surowców odnawialnych. Zakłada się, że przyszłe materiały opakowaniowe będą nie tylko skutecznie chronić żywność, ale także minimalizować negatywny wpływ na środowisko naturalne poprzez zmniejszenie śladu węglowego i ograniczenie ilości odpadów. Usystematyzowanie wspomnianych czterech zadań stanowi punkt wyjścia do dalszych analiz roli opakowań w nowoczesnym systemie produkcji i dystrybucji produktów spożywczych.

Zachowanie integralności stanowi elementarną funkcję opakowań spożywczych i odnosi się do ich budowy i użytych materiałów, w kontekście zdolności do utrzymywania w nich określonej zawartości w stanie fizycznym, umożliwiającym bezpieczne magazynowanie, transport i dalszą dystrybucję. W praktyce konsumenckiej oznacza to, iż opakowanie musi skutecznie ograniczać możliwość wycieku, rozsypania bądź deformacji produktu w wyniku oddziaływań mechanicznych, fizykochemicznych czy środowiskowych. W zależności od stanu skupienia i właściwości fizycznych przechowywanych

artykułów spożywczych (ciecze lub ciała stałe), projekt opakowania powinien być dostosowany do specyficznych wymagań w zakresie szczelności, kształtu, wytrzymałości mechanicznej oraz odporności na przebicie czy ściskanie. Przykładem są sztywne pojemniki napełnione cieczami (kartony aseptyczne Tetra Pak do mleka i soków), elastyczne, zgrzewane torebki do przechowywania produktów sypkich (foliowe opakowania na kasze, ryż) czy formowane wytłoczki przeznaczone dla asortymentu o nieregularnej geometrii (np. wytłoczki pulpy celulozowej na jajka). Rozwiązania te nie tylko stabilizują produkt, lecz także minimalizują ryzyko uszkodzeń podczas operacji logistycznych. Z perspektywy inżynierii materiałowej zdolność opakowania do zachowania integralności produktu stanowi fundament prawidłowego spełniania wszystkich pozostałych ról. Nieskuteczne zabezpieczenie prowadzi nie tylko do strat jakościowych i ekonomicznych, lecz również do obniżenia bezpieczeństwa mikrobiologicznego żywności [114]. Projektowanie systemów opakowaniowych wymaga optymalizacji parametrów materiałowych i konstrukcyjnych, tak aby pełna integralność fizyczna produktu była gwarantowana na każdym etapie łańcucha dostaw.

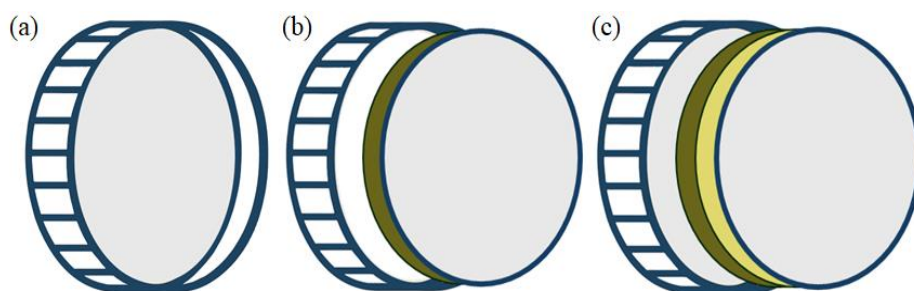
Drugą podstawową funkcją opakowania jest ochrona produktów spożywczych przed wpływem czynników zewnętrznych oraz utrzymanie ich jakości sensorycznej przez cały deklarowany okres przydatności do spożycia. Starannie zaprojektowany jego kształt i odpowiedni dobór materiałów spowalniają procesy degradacyjne, podtrzymują, a niekiedy nawet poprawiają jakość oraz bezpieczeństwo przechowywanych wyrobów. W ostatnich latach szczególną uwagę poświęca się inteligentnym systemom opakowaniowym, które nie tylko pełnią zadania ochronne, lecz także umożliwiają śledzenie zmian zachodzących w produkcie lub jego otoczeniu. Mkhari i współautorzy [113] opisali rozwój inteligentnych systemów opakowaniowych, które dzięki zastosowaniu czujników i wskaźników, umożliwiają monitorowanie jakości i bezpieczeństwa żywności w czasie rzeczywistym, reagując na zmiany warunków środowiskowych oraz aktywność mikrobiologiczną. Z kolei zespół Konga [85] analizował aktywne oraz inteligentne opakowania oparte na wskaźnikach pH, które nie tylko chronią produkt przed degradacją, lecz również pozwalają ocenić świeżość artykułów spożywczych dzięki zmianie barwy wskaźnika w odpowiedzi na pogarszający się stan produktu. Coraz częściej zwraca się uwagę na możliwość łączenia funkcji ochronnych z informacyjnymi, co pozwala konsumentowi świadomie podejmować decyzje dotyczące spożycia danego artykułu. Rozwiązania te wpisują się w szerszy trend zrównoważonego rozwoju, zakładający minimalizację strat żywności poprzez dostarczanie rzetelnych danych o jej jakości. W ramach zadań ochronnych opakowań wyróżnia się trzy podstawowe kategorie, które odpowiadają za zabezpieczenie produktu przed czynnikami zewnętrznymi: ochronę fizyczną [149], chemiczną [1] oraz biologiczną [46]. Zestawienie funkcji opakowań i odpowiadających im potencjalnych zagrożeń przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Rodzaje funkcji ochronnych opakowań spożywczych wraz z odpowiadającymi im zagrożeniami środowiskowymi. Opracowanie własne

Rodzaj ochrony	Opis funkcji ochronnej	Zagrożenia
Fizyczna	Zabezpieczenie przed uszkodzeniami mechanicznymi w trakcie transportu, użytkowania	Wstrząsy, uderzenia, upadki, wibracje
Chemiczna	Ograniczenie wpływu czynników środowiskowych, mogących inicjować reakcje chemiczne prowadzące do degradacji produktu	Tlen, wilgoć, promieniowanie ultrafioletowe (UV) i podczerwone (IR), utlenianie tłuszczów, brunatnienie, utrata witamin
Biologiczna	Zapobieganie kontaktowi z bakteriami, kontrola procesów biologicznych (dojrzwanie, fermentacja)	Mikroorganizmy (patogeny, bakterie, mikroflora), owady, gryzonie

Szczególne znaczenia nabiera zapewnienie przez opakowanie odpowiednich właściwości barierowych względem oddziaływania tlenu atmosferycznego, zwłaszcza w przypadku świeżych produktów, w tym owoców, warzyw, sałatek oraz dań gotowych. Jeśli opakowanie zostało wykonane z materiału o małym współczynniku przenikania tlenu OTR (ang. *Oxygen Transmission Rate*), stężenie tlenu wewnątrz opakowania ulega obniżeniu, co skutkuje zahamowaniem reakcji utleniających i wydłużeniem trwałości produktu. Przenikanie tlenu może przyspieszać jęłczenie tłuszczów, brunatnienie, rozpad witamin czy utratę lotnych związków aromatycznych [188]. Przykładowo, utlenianie barwników karotenoidowych prowadzi do utraty koloru i korzystnych właściwości biologicznych [111]. Projektowanie opakowań coraz częściej uwzględnia równowagę pomiędzy ochroną przed przenikaniem gazów a zachowaniem pożądanych właściwości produktu. Baele i współautorzy [10] wykazali, że produkty pakowane w opakowania o wysokiej wartości współczynnika OTR ulegały szybszemu rozkładowi mikrobiologicznemu, co powodowało utratę jakości sensorycznej. Równie istotnym parametrem charakteryzującym opakowanie jest współczynnik przenikania pary wodnej WVTR (ang. *Water Vapour Transmission Rate*), określający zdolność materiału opakowaniowego do przenikania wilgoci. Wysoka odporność na transmisję pary wodnej jest kluczowa dla produktów higroskopijnych lub wymagających stabilnych warunków w zakresie zawartości wilgoci. Odpowiednio mała wartość WVTR zapobiega odwodnieniu świeżej żywności oraz nadmiernemu zawilgoceniu produktów suchych, chroniąc je przed degradacją mikrobiologiczną i fizykochemiczną [140]. Z danych przedstawionych przez Alberto i współpracowników [3] wynika, że pakowanie truskawek do opakowań o wysokim współczynniku WVTR sprzyjało kondensacji i rozwojowi pleśni,

podczas gdy opakowania wysokobarierowe i MAP (ang. *Modified Atmosphere Packaging*), przyczyniły się do znaczącego wydłużenia okresu przechowywania produktu bez pogorszenia jego jakości. Kolejnym aspektem jest potencjalna możliwość oddziaływania żywności na opakowanie i odwrotnie. Procesy te obejmują migrację małocząsteczkowych związków chemicznych (wody, aromatów, gazów) [144]. Mechanizmy te mogą przebiegać w kilku kierunkach: z żywności przez ściankę opakowania do otoczenia, z otoczenia do wnętrza opakowania, z materiału opakowaniowego do żywności oraz wewnątrz warstw wielokomponentowego opakowania. Tego rodzaju interakcje mogą prowadzić do niekorzystnych reakcji chemicznych wewnątrz samej żywności, w materiale opakowaniowym lub pomiędzy nimi. W odpowiedzi na zagrożenia związane z utratą ochrony sensorycznej, opracowano szereg rozwiązań, których celem jest zapewnienie identyfikacji żywności potencjalnie zepsutej lub naruszonej wskutek uszkodzeń. Najpowszechniejsze z nich to systemy utrudniające otwarcie przez dzieci (ang. *child-resistant*) oraz sygnalizujące wcześniejsze naruszenie (ang. *tamper-evident*) [71]. Typowe przykłady obejmują pierścienie gwarancyjne, membrany ochronne, zrywalne zamknięcia czy nadruki i hologramy, które ulegają trwałej zmianie po otwarciu. Choć wdrożenie tych systemów wiąże się z koniecznością użycia dodatkowych materiałów, korzyści w postaci zwiększenia bezpieczeństwa konsumenta oraz ochrony produktu przeważają nad potencjalnymi obciążeniami środowiskowymi. C. L. Lo i współautorzy [74] wykazali, iż wprowadzenie na rynek opakowań z zabezpieczeniami przed dziećmi, skutkowało istotnym spadkiem zatruć w tej grupie społecznej, wskutek utrudnionej dostępności do zawartości. W konstrukcji systemów zamknięć do pojemników cylindrycznych (np. butelek, fiolek czy słoików) coraz częściej stosuje się uszczelki indukcyjne, które są rodzajem wkładek umieszczanych wewnątrz nakrętki. Tego typu rozwiązanie pełni funkcję uszczelniającą produkt i może być wykonane z różnych materiałów, aby zapewnić odpowiednią barierowość dostosowaną do właściwości przechowywanych wyrobów (rys. 4).



Rys. 4. Przykłady budowy warstwowej uszczelki indukcyjnej stosowanych w zamknięciach opakowań: (a) wkładka jednoelementowa, (b) wkładka dwuelementowa, (c) wkładka wielowarstwowa z warstwą wentylowaną. Opracowanie własne

Dodatkowo, warstwa ta zapewnia zabezpieczenie przed naruszeniem, ponieważ użytkownik musi ją zerwać podczas pierwszego użycia produktu. Podobnie jak inne zabezpieczenia typu tamper-evident, uszczelki indukcyjne mogą pozostawiać na swojej powierzchni ślady po oderwaniu, co jednoznacznie wskazuje na ingerencję w opakowany wyrób. Dużą zaletą tego typu rozwiązań jest fakt, że po zerwaniu nie da się ich ponownie przykleić. Aby to zrobić, niezbędne są odpowiednie warunki cieplne i nacisk, możliwe do uzyskania tylko w warunkach przemysłowych, przy użyciu specjalistycznych urządzeń [122, 167]. Rozwiązanie to zwiększa bezpieczeństwo konsumenta, a jednocześnie ogranicza ryzyko ponownego wykorzystania opakowań. Dzięki temu, znajduje szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu.

Trzecią funkcją opakowań spożywczych jest wygoda użytkowania. Współczesne opakowania spożywcze coraz częściej wyposażane są w rozwiązania konstrukcyjne, zwiększające komfort użytkowania na różnych etapach cyklu życia produktu. Obserwuje się rosnące zainteresowanie konsumentów rozwiązaniami opakowaniowymi, oferującymi łatwy dostęp do zawartości, prostotę otwierania i ponownego zamykania, funkcjonalność dozowania, wygodę przenoszenia czy możliwość szybkiego przygotowania (tab. 2).

Tabela 2. Wybrane cechy funkcjonalne opakowań, zwiększające wygodę użytkowania oraz ich przykłady. Opracowanie własne

Cecha funkcjonalna	Opis	Przykłady rozwiązań technologicznych
Łatwość otwierania	Szybkie i bezpieczne otwarcie bez użycia narzędzi	Nacięcia „łatwe otwieranie”, perforacje
Możliwość ponownego zamknięcia	Ochrona zawartości po pierwszym otwarciu	Zamknięcia strunowe, klipsy zatrzaskowe, wieczka z zawiasem
Poręczność i lekkość	Wygodne przenoszenie i użytkowanie produktu	Opakowania elastyczne, kartony aseptyczne
Przejrzystość	Ocena wyglądu produktu bez otwierania	Transparentne folie, okienka w kartonie
Funkcja dozowania	Wygodne i precyzyjne wydzielanie porcji	Dozowniki, zakrętki z funkcją „naciśnij i dozuj”, aplikatory
Możliwość podgrzewania produktu	Przygotowanie posiłku bez konieczności wyjmowania z opakowania	Opakowania do kuchenek mikrofalowych, nadające się do bezpośredniego podgrzewania
Etykieta informacyjna	Najważniejsze informacje konsumenckie	Druk termiczny, etykiety z kodami QR, piktogramy

Właściwości te wpływają na decyzje zakupowe konsumentów, stanowiąc tym samym element wartości dodanej wyrobu oraz przewagi konkurencyjnej. Opakowania pełnią również funkcję w zakresie ograniczania nakładu pracy, związanego z przygotowaniem oraz konsumpcją żywności. Rozwiązania te obejmują opakowania odporne na wysoką temperaturę, które umożliwiają bezpośrednie gotowanie produktu w wodzie, bez konieczności wyjmowania go z opakowania. Podobną funkcję pełnią opakowania przystosowane do podgrzewania w kuchenkach mikrofalowych, pozwalając na szybkie i wygodne przygotowanie posiłku, przy minimalnym udziale konsumenta [29]. Choć funkcjonalne cechy opakowań podnoszą wartość użytkową produktów, mogą również przyczyniać się do zwiększenia ilości i różnorodności odpadów. Możliwość ponownego zastosowania opakowań może stanowić zaletę dla świadomych konsumentów, przez ograniczenie lub opóźnienie włączenia opakowania do strumienia odpadów. W odpowiedzi na dynamicznie rozwijające się potrzeby współczesnych konsumentów, podejmuje się coraz bardziej zaawansowane działania na rzecz projektowania opakowań o szerokiej gamie funkcjonalności, ukierunkowanych na wygodę użytkownika końcowego. Farrell i współpracownicy [47] zauważyli, że materiały wykorzystywane w opakowaniach wielokrotnego użytku powinny cechować się nie tylko właściwościami barierowymi i trwałością, ale także uwzględniać cechy istotne z perspektywy użytkownika końcowego, takie jak łatwość obsługi, ergonomia czy odporność na wielokrotne otwieranie i mycie, co wspiera zarówno komfort konsumenta, jak i wydłużony cykl życia opakowania.

Pomimo, że opakowanie pełni przede wszystkim funkcje ochronne i logistyczne, równie istotna jest jego rola jako nośnika informacji i narzędzia promocji. Atrakcyjna prezentacja produktu jest jednym z czynników, od którego zależy efektywna sprzedaż gotowego wyrobu. Skutecznie zaprojektowane opakowanie powinno wyróżniać się wizualnie, przyciągać uwagę potencjalnych nabywców, cechować się estetyką oraz jednocześnie pełnić funkcję reklamy produktu. Odpowiednia forma, kształt, kolorystyka i grafika zwiększają atrakcyjność produktu, umożliwiając wyróżnienie się na tle konkurencyjnych wyrobów [118]. Dbłość o wymienione aspekty ma znaczenie, ponieważ opakowanie jest często jedyną formą kontaktu klienta z produktem przed dokonaniem zakupu. Forma graficzna i zawartość informacyjna odgrywają istotną rolę w procesie decyzyjnym. Przekazują one dane niezbędne dla konsumenta: cena, marka, masa netto, wartości odżywcze, skład surowcowy, sposób przechowywania, termin przydatności do spożycia oraz obecność alergenów. W przypadku produktów adresowanych do dzieci, projekt opakowania może być dodatkowo wzbogacony o elementy przyciągające uwagę tej grupy docelowej. Jak opisują Liu, Samsudin i Zou [100] nietypowe kształty, zabawne ilustracje, intensywna kolorystyka lub postacie znane z kultury masowej mają większe szanse na przyciągnięcie uwagi konsumenta.

1.2.2. Charakterystyka materiałów polimerowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością

Wybór odpowiedniego materiału opakowaniowego stanowi podstawowy element zapewnienia jakości, bezpieczeństwa oraz trwałości przechowywanej żywności w całym jej cyklu życia. Marsh i Bugusu [107] wykazali, że opracowanie kompleksowego zestawu parametrów materiałowych jest niezbędne dla zapewnienia trwałości i funkcjonalności opakowania. W tabeli 3 zestawiono najważniejsze właściwości, którymi należy kierować się przy doborze materiałów stosowanych w technologii opakowań do żywności.

Tabela 3. Właściwości tworzyw polimerowych, determinujące ich zastosowanie w opakowaniach do przechowywania żywności. Opracowanie własne

Właściwości polimerów	Parametry wpływające na funkcjonalność opakowań
Właściwości mechaniczne	Moduł sprężystości, wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, wydłużenie przy zerwaniu, odporność na przebicie, udarność
Właściwości termiczne	Temperatura topnienia, mięknięcia, zeszklenia, zgrzewalność, odporność na mikrofale, zakres temperatury użytkowania
Właściwości fizyczne	Gęstość, transmisyjność, współczynnik załamania światła, odporność na promieniowanie UV, przenikalność cząsteczek i związków (O_2 , CO_2 , H_2O , węglowodory aromatyczne, estry)
Właściwości chemiczne	Odporność chemiczna w różnych pH, stabilność oksydacyjna, odporność na oleje, tłuszcze i inne dodatki do żywności, migracja, uwalnianie substancji, toksyczność
Pozostałe właściwości	Łatwość przetwórstwa, podatność na malowanie/znakowanie/metalizację, zdolność do recyklingu

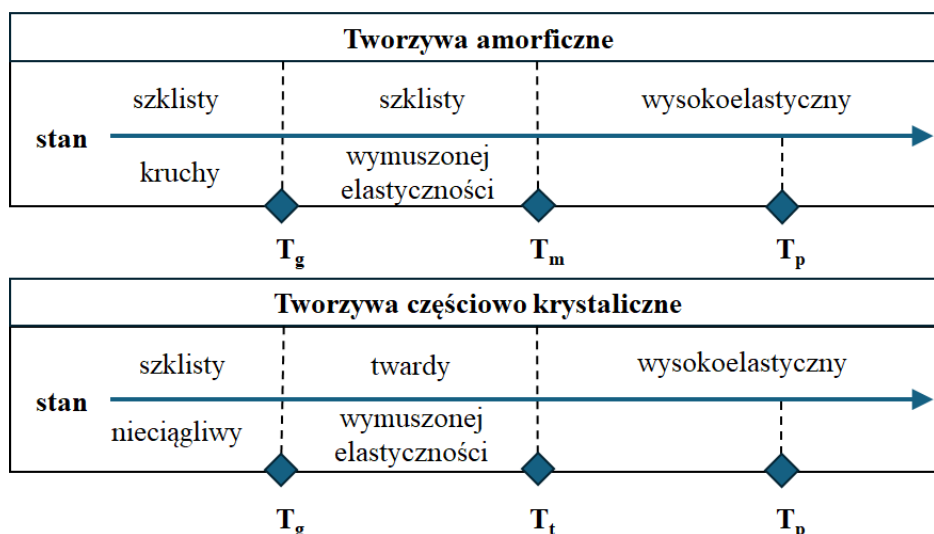
Każda z wyróżnionych grup ma znaczenie w kontekście specyfiki pakowanego produktu, jego wrażliwości na czynniki zewnętrzne oraz wymagań związanych z procesami przechowywania i dystrybucji. Opakowania z tworzyw termoplastycznych, po spełnieniu wszystkich założonych funkcji, związanych z ich cyklem życia, powinny zostać zutylizowane w sposób nieszkodliwy dla środowiska naturalnego, zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym. W celu kompleksowego zrozumienia właściwości materiałów opakowaniowych, dokonano szczegółowej charakterystyki poszczególnych grup, uwzględniając znaczenie aplikacyjne oraz przykłady zastosowań praktycznych w przemyśle opakowaniowym.

a) właściwości mechaniczne – odgrywają kluczową rolę w zapewnieniu trwałości i skutecznej ochrony produktu, obejmując odporność na obciążenia mechaniczne oraz zdolność do zachowania integralności strukturalnej w zróżnicowanych warunkach eksploatacyjnych. Odpowiednio dobrane parametry procesowe przekładają się na ograniczenie strat żywności, wzrost bezpieczeństwa konsumentów oraz poprawę komfortu użytkownika. Podstawowym parametrem opisującym właściwości mechaniczne jest wytrzymałość na rozciąganie, czyli maksymalne naprężenie, które materiał jest w stanie przenieść bez zerwania [180]. Wskaźnik ten ma szczególne znaczenie w przypadku cienkowarstwowych folii, które muszą charakteryzować się odpowiednią odpornością podczas napełniania oraz obciążania. DeMeuse wykazał [37], iż tworzywa, takie jak polipropylen orientowany dwuosiowo BOPP (ang. *Biaxially Oriented Polypropylene*), dzięki wysokiej odporności na rozciąganie, uzyskanej w procesie dwuosiowego orientowania, pozwalają na produkcję cienkich, a zarazem wytrzymałych folii opakowaniowych. Kolejnym wskaźnikiem oceny właściwości mechanicznych materiału jest moduł sprężystości wzdłużnej (moduł Younga), który odpowiada za sztywność materiału i jego zdolność do zachowania pierwotnego kształtu pod wpływem działania obciążeń mechanicznych. Zbyt mała odporność na odkształcenia może prowadzić do trwałych deformacji plastycznych opakowania, co obniża nie tylko jego funkcjonalność, ale również walory estetyczne. Sztywność wytworów ma również znaczenie podczas magazynowania i transportu, gdzie produkty narażone są na zgniatanie oraz ściskanie. Materiały o dużej wartości modułu sprężystości, m.in. PET, polistyren (PS) oraz poli(chlorek winylu) (PVC), gwarantują większą stabilność kształtu opakowania, co ma znaczenie w przypadku butelek i pojemników spożywczych. Tworzywa o małej sztywności, m.in. polietylen o niskiej gęstości (PELD) są bardziej elastyczne i odporne na obciążenia dynamiczne. Biopolimery oparte na białkach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego są coraz częściej traktowane jako alternatywa dla tradycyjnych opakowań. Shah oraz współautorzy [145] dowiedli, że folie na bazie białek roślinnych i zwierzęcych, różnią się znacznie pod względem wytrzymałości i elastyczności w odniesieniu do polimerów ropopochodnych. Jednakże, właściwości te można modyfikować przez dodatek substancji aktywnych lub plastyfikatorów. Wydłużenie przy zerwaniu opisuje zdolność materiału do odkształcania przed zerwaniem. Wysoka wartość tego parametru świadczy o dobrej elastyczności i odporności na pękanie. Jest to pożądane w przypadku elastycznych folii i opakowań, stosowanych do mrożonek oraz pieczywa. Twardość to kolejna właściwość mechaniczna tworzyw sztucznych, wykorzystywanych w przemyśle opakowań spożywczych. Odnosi się do odporności materiału na miejscowe odkształcenie pod wpływem nacisku. Parametr ten ma bezpośredni wpływ na funkcjonalność, ochronę produktu, estetykę opakowania i może determinować między innymi [101]:

- odporność na uszkodzenia mechaniczne: materiały o wyższej twardości są mniej podatne na zarysowania, ściskanie czy deformacje podczas transportu i przechowywania,
- dokładność wymiarową: twarde tworzywa zapewniają większą stabilność kształtu opakowania, co jest istotne w przypadku produktów, pakowanych na gorąco lub narażonych na zmienne wartości temperatury,
- odczucia dotykowe i estetykę: twardość wpływa na odbiór konsumencki. Opakowania twarde często kojarzone są z wyższą jakością i trwałością,
- bezpieczeństwo użytkowania: twarde opakowanie może utrudniać otwieranie, co jest niepożądane, np. w produktach kierowanych do osób starszych lub dzieci.

W praktyce przemysłowej, właściwości mechaniczne materiałów polimerowych stosowanych w opakownictwie są często modyfikowane poprzez zastosowanie dodatków, mieszanin polimerów lub nowoczesnych technik przetwórczych. Umożliwia to optymalizację właściwości użytkowych i funkcjonalnych opakowania, dostosowanych do specyficznych wymagań produktu oraz warunków logistycznych.

b) właściwości termiczne – określają, w jakim zakresie temperatury tworzywo zachowuje swoje właściwości fizykochemiczne, mechaniczne oraz barierowe. Wpływają również na możliwość zastosowania materiału z produktami gorącymi w procesach sterylizacji, pasteryzacji lub przechowywania w niskich temperaturach. Opakowania wykonane z tworzyw termoplastycznych narażone są na działanie skrajnych temperatur, np. podczas mrożenia czy ogrzewania w kuchenkach mikrofalowych lub w piekarniku [106]. W niskich warunkach cieplnych opakowania nie mogą stać się zbyt kruche, a w wysokich nie mogą ulegać deformacjom ani degradacji. Podstawowymi parametrami określającymi stabilność termiczną materiałów opakowaniowych są temperatura: topnienia (T_i), zeszklenia (T_g) oraz mięknięcia (T_m). Wskaźniki te wyznaczają zakres termiczny, w którym materiał zmienia swoje właściwości z elastycznych na kruche i odwrotnie. Tworzywa termoplastyczne mogą przyjmować postać amorficzną (nieuporządkowaną) lub częściowo krystaliczną. Tworzywa amorficzne, takie jak, np. PS, czy poliwęglan (PC), cechują się wyraźnie określoną T_g . Ważne jest, aby były użytkowane poniżej T_g , co pozwala na zachowanie ich sztywności [110]. Tworzywa częściowo krystaliczne PE, PP, PET, poliamid (PA) charakteryzują się zarówno T_g , jak i T_i . Przed osiągnięciem T_g faza amorficzna zachowuje sztywność, natomiast po jej przekroczeniu staje się bardziej elastyczna, podczas gdy faza krystaliczna zachowuje sztywność aż do T_i . Należy jednak pamiętać, że wzrost temperatury otoczenia zwiększa ruchliwość makrocząsteczek, powodując spadek odporności na odkształcenia materiału, nawet jeśli nie zachodzą w nim przemiany fazowe [123]. Schemat zmian stanów fizycznych tworzyw termoplastycznych, w zależności od temperatury, przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Stany fizyczne polimerów. T_g – temperatura zeszklenia, T_t – temperatura topnienia (dotyczy tworzyw częściowo krystalicznych), T_m – temperatura mięknięcia, T_p – temperatura płynięcia. Opracowanie własne

Dla PET temperatura zeszklenia wynosi około 80°C . Dane tworzywo zachowuje więc sztywność w temperaturze pokojowej, ale staje się bardziej podatne na odkształcenia powyżej 75°C . Dlatego materiał ten nie nadaje się do kontaktu z bardzo gorącymi cieczami. W przypadku homopolimeru polipropylenu temperatura zeszklenia zazwyczaj mieści się w zakresie od -10°C do 0°C . Oznacza to, że poniżej temperatury 0°C polipropylen wykazuje znaczący spadek elastyczności, natomiast w temperaturze pokojowej materiał charakteryzuje się modulem sprężystości utrzymującym się na stosunkowo niskim poziomie. Do zastosowań opakowań w temperaturze ujemnej wykorzystuje się natomiast kopolimery polipropylenu i etylenu, które mogą osiągać temperaturę zeszklenia nawet na poziomie -20°C . Dodatkowo, dzięki wysokiej wartości temperatury topnienia ($160\text{--}170^{\circ}\text{C}$), PP znajduje zastosowanie w opakowaniach przeznaczonych do użytkowania w kuchenkach mikrofalowych. Oprócz odpowiedniej wytrzymałości termicznej, kluczowym aspektem jest również brak emisji szkodliwych substancji z opakowania do żywności, w warunkach oddziaływania podwyższonej temperatury. W przypadku tradycyjnych butelek PET istnieje ryzyko migracji związków, wśród których mogą znaleźć się aldehydy oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne PAH (ang. *polycyclic aromatic hydrocarbons*). Ciemniak i Kuźmich wykazali [28], że podczas przechowywania cieczy w butelkach z tworzyw sztucznych, w tym z PET, dochodzi do migracji PAH w kierunku wody i olejów, a w przypadku ponownego użycia opakowań poziomy niektórych zanieczyszczeń mogą przekraczać dopuszczalne normy bezpieczeństwa żywnościowego. Z tego względu, w zastosowaniach wymagających wyższej odporności chemicznej

i temperaturowej, coraz częściej wykorzystuje się alternatywne tworzywa. Jednym z nich jest kopoliester termoplastyczny, opracowany przez firmę Eastman Chemical, znany pod nazwą handlową Tritan. Charakterystykę termiczną materiałów opakowaniowych określa się za pomocą metod, takich jak skaningowa kalorymetria różnicowa DSC (ang. *Differential Scanning Calorimetry*), analiza termogravimetryczna TGA (ang. *Thermogravimetric Analysis*), dynamiczna analiza mechaniczna DMA (ang. *Dynamic Mechanical Analysis*) oraz techniki pomiaru przewodności cieplnej. Tworzywa sztuczne charakteryzują się zazwyczaj niską przewodnością cieplną (0,1–0,5 W/m·K), co sprawia, że dobrze izolują produkty przed wpływem temperatury zewnętrznej. Opakowania spożywcze, wykonane z materiałów o niskiej przewodności cieplnej, np. polistyrenu ekspandowanego (EPS), zapewniają wysoką izolację termiczną, co pozwala na dłuższe utrzymanie pożądanej temperatury przechowywanych produktów. Należy jednak podkreślić, że ze względu na ograniczoną możliwość recyklingu tego tworzywa oraz jego znaczące obciążenie środowiskowe, zastosowania EPS w sektorze opakowaniowym są systematycznie redukowane. Obowiązujące i planowane regulacje prawne Unii Europejskiej, w szczególności Dyrektywa SUP (ang. *Single-Use Plastics*), jednoznacznie wskazują na konieczność wycofywania tego typu materiałów z obrotu, co przesądza o ich stopniowej eliminacji z rynku opakowań żywnościowych.

c) właściwości fizyczne – obejmują cechy związane z gęstością, odpornością na promieniowanie świetlne, połyskiem, barwą oraz przenikalnością gazów i cieczy. Gęstość materiału to podstawowy parametr fizyczny, determinujący masę opakowania i wpływający na logistykę oraz właściwości mechaniczne. Tworzywa o niskiej gęstości (PELD, PP), są lekkie i elastyczne, dzięki czemu znajdują zastosowanie w produkcji folii, worków i cienkościennych opakowań spożywczych. Gęstość ma również znaczenie w kontekście recyklingu, ponieważ umożliwia separację tworzyw metodami grawitacyjnymi lub flotacyjnymi [51]. Przykładowo, poliolefiny (PE i PP) unoszą się na powierzchni wody, przez co można łatwo je oddzielić od polimerów o stosunkowo wysokiej gęstości, (PET, PVC) które opadają na dno (tab. 4). Transparentność opakowania jest niewątpliwym atutem marketingowym, wpływającym na estetykę opakowań i ich postrzeganie przez konsumenta. Tworzywa, takie jak PET, PS czy PC charakteryzują się wysoką transparentnością, dzięki czemu umożliwiają wizualną ocenę jakości żywności. Materiały te stosuje się najczęściej w opakowaniach do produktów świeżych, deserów mlecznych, sałatek czy napojów. Jak wskazuje Verduin [176], promieniowanie UV może prowadzić do degradacji struktury polimerów, czego skutkiem jest żółknięcie, zwiększona kruchość oraz pogorszenie właściwości mechanicznych tworzywa. Aby chronić tworzywa sztuczne przed szkodliwym działaniem promieniowania ultrafioletowego, stosuje się stabilizatory UV (benzofenony, benzotriazole), które absorbują lub odbijają promieniowanie. Na rynku istnieje wiele produktów,

wymagających opisanej ochrony. Butelki PET do olejów roślinnych wzbogacane są o stabilizatory, zapobiegające procesowi fotooksydacji. PEHD z dodatkiem stabilizatorów znajduje zastosowanie w opakowaniach na mleko, gdzie chroni zawarte składniki odżywcze przed degradacją. Współczynnik załamania światła wpływa na właściwości optyczne opakowania, w tym na jego połysk i postrzeganą barwę. Jest również istotny przy projektowaniu etykiet oraz nadruków, które powinny charakteryzować się wysoką czytelnością i kontrastem.

Tabela 4. Gęstość wybranych tworzyw polimerowych stosowanych do wytwarzania opakowań spożywczych oraz przykładowe zastosowania. Opracowanie własne na podstawie [18]

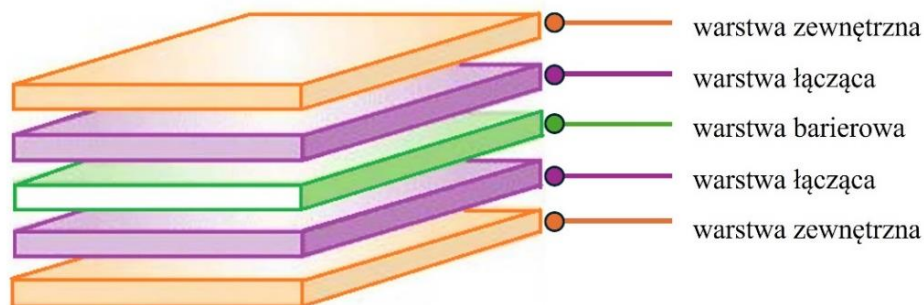
Tworzywo sztuczne	Gęstość, kg/m ³	Zastosowanie w opakowaniach spożywczych
PP (polipropylen)	900 – 920	Cienkościenne pojemniki na żywność, kubki
PELD (polietylen małej gęstości)	910 – 940	Folie opakowaniowe, woreczki, zakrętki elastyczne
PEHD (polietylen wysokiej gęstości)	940 – 970	Butelki na mleko, oleje, kanistry, zakrętki
PS (polistyren)	1040 – 1060	Pojemniki jednorazowe, tacki, opakowania jogurtów
PA (poliamid – nylon)	1130 – 1150	Folie o wysokiej odporności mechanicznej i barierowej
EVOH (kopolimer etylenu i alkoholu winylowego)	1120 – 1190	Warstwy barierowe w opakowaniach wielowarstwowych
PVC poli(chlorek winylu)	1160 – 1580	Folie do pakowania mięsa, warzyw, tace sztywne
PC (poliwęglan)	1200 – 1220	Butelki wielorazowe, pojemniki, elementy techniczne
PET (politereftalan etylenu)	1380 – 1410	Butelki na napoje gazowane, soki, tacki termoformowane

Barierowość to cecha materiału opakowaniowego, określająca zdolność do ograniczania przenikania substancji z zewnątrz, do wnętrza opakowania i odwrotnie [48]. Cecha ta odnosi się najczęściej do migracji gazów (tlenu, dwutlenku węgla), pary wodnej oraz aromatów i lotnych związków organicznych. Opakowania barierowe pełnią następujące funkcje:

- **Ochrona przed utlenianiem** – tlen powoduje niekorzystne zmiany chemiczne w żywności (jełczenie tłuszczów, utrata witamin, zmiana barwy). Opakowania przeznaczone dla produktów wrażliwych na tlen (oleje roślinne, orzechy) muszą wykazywać niską przenikalność O₂,

- **Zachowanie wilgotności** – w przypadku produktów suchych (chipsy, herbatniki) niezbędna jest bariera dla pary wodnej, która zachowuje kruchość produktu. Produkty wilgotne (mięso, ryby, owoce), muszą być chronione przed utratą wody na zewnątrz opakowania,
- **Utrzymanie atmosfery ochronnej** – w opakowaniach typu MAP, w których dostosowuje się skład gazów we wnętrzu opakowania, konieczne są wysokie właściwości barierowe dla gazów,
- **Ochrona aromatu i zapachu** – barierowość zapobiega uwalnianiu substancji zapachowych z produktu i chroni przed absorpcją zapachów z otoczenia.

Czynniki wpływające na stopień barierowości materiałów to, między innymi struktura chemiczna polimeru, stopień krystaliczności, obecność napelniaczy oraz zastosowane technologie wytwarzania produktu. Procesem fizykochemicznym, będącym podstawą przenikania związków przez materiał polimerowy jest dyfuzja, a jej intensywność zależy od otoczenia, w którym przechowywane jest opakowanie spożywcze (ciśnienie, temperatura). Gupta i współpracownicy [61] wykazali ponadto, że na proces przenikania związków przez ściankę opakowania mają wpływ także właściwości żywności, takie jak zawartość tłuszczu czy kwasowość, a także relacja powierzchni opakowania do objętości produktu. Z uwagi na różnice w strukturze chemicznej oraz morfologii, tworzywa termoplastyczne, stosowane do produkcji opakowań spożywczych, cechują się odmiennymi właściwościami barierowymi. Współczynniki barierowości, zarówno dla materiałów, jak i wybranych substancji migrujących, wyznaczone są eksperymentalnie i mogą być dostosowane do konkretnych zastosowań poprzez wybrane modyfikacje materiałowe. Przykładowo, tworzywa poliolefinowe charakteryzują się stosunkowo niską barierowością dla gazów, natomiast wysoką dla pary wodnej. PET jest materiałem, wykazującym dobre właściwości w zakresie ochrony przed przenikaniem tlenu i dwutlenku węgla, przez co jest stosowany do produkcji butelek dla napojów gazowanych. Poli(chlorek winylu) zapewnia wysoką barierowość, zarówno dla tlenu, jak i pary wodnej. Jednakże, jego zastosowanie jest ograniczone, z uwagi na potencjalne zagrożenia wynikające z migracji niebezpiecznych związków dodatkowych [127]. Tworzywa z grupy poli(alkoholi winylowych) (PVOH) charakteryzują się bardzo wysoką barierowością dla tlenu, aczkolwiek cechują się wysoką hydrofilowością, przez co ich stosowanie w środowiskach o podwyższonej wilgotności jest ograniczone. Ciągły rozwój materiałów kompozytowych, pozwalający na łączenie polimerów o odmiennych właściwościach, umożliwia wytwarzanie wyrobów o właściwościach barierowych, przy jednoczesnym zachowaniu elastyczności i łatwości przetwórstwa. Kompozytowa struktura barierowa (rys. 6) składa się z kilku funkcjonalnych warstw, z których każda pełni określoną rolę w zapewnieniu odpowiednich właściwości ochronnych, mechanicznych oraz przetwórczych.



Rys. 6. Rozmieszczenie warstw funkcjonalnych wewnątrz typowego opakowania barierowego. Opracowanie własne

Warstwy zewnętrzne (oznaczone kolorem pomarańczowym) pełnią funkcję ochronną oraz estetyczną. Zapewniają odporność mechaniczną oraz podatność na zdobienie powierzchni, np. przez zadrukowanie. Warstwy łączące (zaznaczone kolorem fioletowym) są kluczowe dla integralności całej struktury, umożliwiając połączenie materiałów o różnej polarności oraz właściwościach mechanicznych. Kluczowym elementem dla funkcjonalności wyrobu jest segment barierowy (kolor zielony), którego zadaniem jest ograniczenie przenikania gazów lub pary wodnej. Wielowarstwowa struktura materiału opakowaniowego umożliwia optymalizację właściwości użytkowych, poprzez selektywne dobranie poszczególnych struktur, co pozwala na spełnienie wymagań dotyczących trwałości produktu, odporności na warunki zewnętrzne oraz technologii wytwarzania [27]. Ocena właściwości barierowych materiałów opakowaniowych wymaga zastosowania precyzyjnych technik badawczych. Do najczęściej stosowanych metod oceny przenikalności materiałów polimerowych należą metody manometryczne, kulometryczne, chromatograficzne, grawimetryczne oraz oparte na sensorach wilgotnościowych [76]. Metoda manometryczna polega na pomiarach zmian ciśnienia po obu stronach badanej powierzchni, natomiast technika kulometryczna wykorzystuje detektor elektrochemiczny do oznaczania ilości przenikających gazów. Chromatografia gazowa polega na dokładnej identyfikacji migracji lotnych związków organicznych, metoda grawimetryczna i sensorowa – na określaniu stopnia migracji pary wodnej. Efekt synergii, wynikający z połączenia metod klasycznych z nowoczesnymi, umożliwia optymalizację składu opakowań. Giacinti, Baschetti i Minelli podkreślają [53], że dokładna charakterystyka przenikalności gazów i pary wodnej wymaga zastosowania zarówno eksperymentalnych metod pomiarowych, jak i narzędzi modelowania matematycznego, co ma kluczowe znaczenie dla opracowywania elementów przeznaczonych do ochrony i przechowywania produktów. W tabeli 5 dokonano porównania wybranych materiałów opakowaniowych pod względem ich właściwości barierowych, w odniesieniu do trzech podstawowych czynników: tlenu, dwutlenku węgla i pary wodnej.

Tabela 5. Porównanie właściwości barierowych wybranych polimerów stosowanych w opakowaniach spożywczych. Opracowanie własne na podstawie [103]

Material	Bariera dla tlenu (O ₂)	Bariera dla CO ₂	Bariera dla pary wodnej (H ₂ O)
Aluminium	Doskonała	Doskonała	Doskonała
EVOH	Bardzo duża	Bardzo duża	Mała
PVDC – polichlorek winylidenu	Bardzo duża	Bardzo duża	Bardzo duża
PA	Duża	Duża	Średnia
PET	Średnia	Duża	Mała
PP	Mała	Mała	Średnia
PEHD	Mała	Mała	Średnia
PELD	Bardzo mała	Bardzo mała	Mała
PS	Bardzo mała	Bardzo mała	Bardzo mała

d) właściwości chemiczne – definiowane są przede wszystkim jako odporność chemiczna materiału, jego reaktywność, skłonność do migracji substancji małocząsteczkowych oraz podatność na procesy starzenia chemicznego (utlenianie, hydroliza) [128]. Wysoka reaktywność materiałów opakowaniowych może prowadzić do powstawania produktów degradacji, które wpływają negatywnie na jakość lub bezpieczeństwo żywności. Z tego względu, w produkcji opakowań szczególnie preferowane są polimery o chemicznie obojętnym charakterze, które nie wchodzi w reakcje z przechowywaną zawartością. Dzięki temu ogranicza się migrację składników polimeru do produktu oraz powstawanie produktów degradacji, co pozwala zachować stabilność chemiczną, sensoryczną i funkcjonalną żywności, nawet przy długotrwałym przechowywaniu. Przenikanie substancji niskocząsteczkowych polega na przenikaniu dodatków chemicznych, obecnych w tworzywach (plastyfikatory, barwniki, stabilizatory UV, monomery) do zapakowanego produktu. Li i współautorzy potwierdzili [96], że stabilizatory obecne w polipropyle nie mogą migrować do modelowych płynów spożywczych, a poziom transferu substancji zależy od rodzaju żywności, mającej kontakt z opakowaniem i właściwości zastosowanego stabilizatora. Proces ten zachodzi najczęściej na skutek kontaktu pomiędzy opakowaniem i żywnością, a jego podstawą są liczne procesy fizykochemiczne, takie jak dyfuzja, rozpuszczanie, sublimacja, adsorpcja czy desorpcja [75]. Materiały dopuszczone do kontaktu z żywnością muszą spełniać restrykcyjne wymagania dotyczące limitów migracji globalnej OML (ang. *Overall Migration Limit*) oraz specyficznej SML (ang. *Specific Migration Limit*). Badania OML określają całkowitą ilość substancji przenikających do cieczy modelowych, na podstawie procedur obejmujących zanurzenie próbki w symulancie, odparowanie cieczy,

zważenie pozostałości i wyznaczenie poziomu migracji [78]. Z kolei badania SML skupiają się na oznaczeniu konkretnych związków chemicznych, migrujących do żywności, w tym bisfenolu A, ftalanów i amin aromatycznych. Guazzotti i współpracownicy wykazali [60], że styren, jako składnik polistyrenu, może przenikać do żywności, a jego poziom zależy od warunków przetwarzania i przechowywania opakowania, co podkreśla znaczenie badań migracji specyficznej w kontekście bezpieczeństwa konsumenta. Płyny modelowe są reprezentatywne dla danej kategorii żywności, np. 3% kwas octowy przeznaczony jest dla kwaśnych produktów spożywczych, 50% etanol dla mleka i produktów mlecznych. W tabeli 6 przedstawiono zestawienie najczęściej stosowanych płynów modelowych, wraz z ich składem chemicznym i przypisanymi im kategoriami produktów spożywczych.

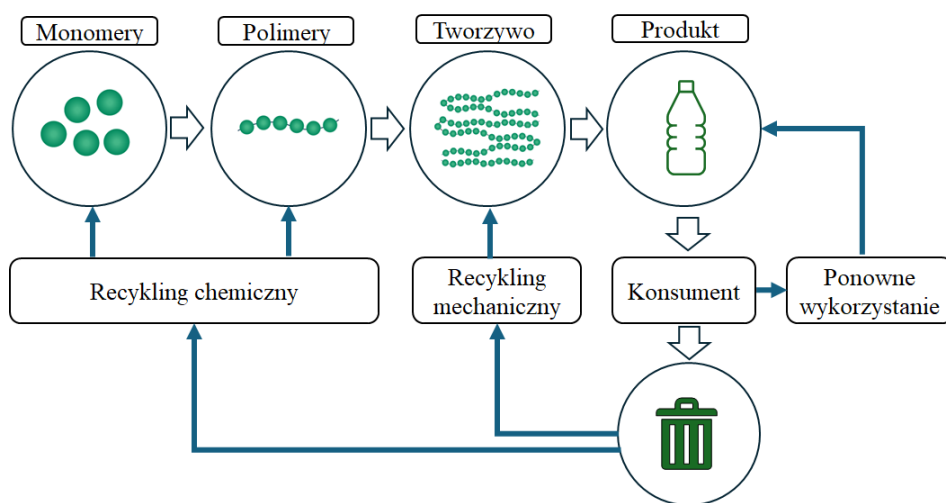
Tabela 6. Płyny modelowe zgodne z Rozporządzeniem EU 10/2011. Opracowanie własne na podstawie

Symbol płynu modelowego	Związek chemiczny	Zastosowanie w opakowaniach spożywczych
A	10% etanol w wodzie	Produkty wodne o niskiej zawartości tłuszczu: mleko, soki, napoje, owoce, warzywa
B	3% kwas octowy w wodzie	Produkty kwaśne: marynaty, kiszonki, jogurty, przetwory owocowe, sosy
C	20% etanol w wodzie	Produkty zawierające tłuszcz lub alkohol: sery topione, desery mleczne, kremy
D1	50% etanol w wodzie	Emulsje tłuszczowe, produkty mleczne, likiery, przetwory alkoholowe
D2	Olej roślinny (lub substytut)	Produkty tłuste: masło, oleje, mięso, orzechy, żywność smażona
E	Tenax®	Produkty suche: przyprawy, kawa, kakao, herbatniki, żywność sypka

Do oznaczania migracji specyficznej stosuje się zaawansowane techniki badawcze, takie jak: chromatografia gazowa z detektorami spektrometrii mas GC-MS (ang. *Gas Chromatography–Mass Spectrometry*), chromatografia cieczowa HPLC (ang. *High-Performance Liquid Chromatography*), czy spektroskopia Fouriera (FTIR, ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) [112]. Starzenie chemiczne to proces stopniowej degradacji struktury polimeru pod wpływem czynników środowiskowych (promieniowanie UV, tlen, wilgoć). W jego wyniku może dochodzić do pękania, zmętnienia, odbarwień oraz pogorszenia właściwości mechanicznych tworzywa. Goñi-Ciauriz i współautorzy zaobserwowali [57], że wymienione czynniki starzeniowe prowadzą do zmian właściwości optycznych i mechanicznych folii

opakowaniowych, nawet przy obecności nanonapełniaczy o działaniu ochronnym.

e) pozostałe właściwości – do właściwości nieprzyporządkowanych wcześniejszym grupom zaliczają się m.in.: przetwarzalność, właściwości elektrostatyczne oraz podatność na recykling. Zdolność do przetwarzania w procesach wtryskiwania, wytłaczania, termoformowania czy rozdmuchu stanowi ważny parametr z punktu widzenia ekonomicznego i produkcyjnego. Bubeck i Barger [15] podkreślili, że PET wymaga precyzyjnych warunków technologicznych w metodach wtryskowo-rozdmuchowych, umożliwiając jednak uzyskanie opakowań o podwyższonej barierowości i właściwościach mechanicznych. Kompatybilność materiału z procesem wytwarzania pozwala na redukcję kosztów i strat materiałowych oraz minimalizację zużycia energii. Niektóre z tworzyw cechują się podatnością na gromadzenie ładunków elektrostatycznych na powierzchni. Tego typu działanie może prowadzić do przyciągania kurzu i drobin zanieczyszczeń. Jest to niepożądane zjawisko, które ma szczególne znaczenie w przypadku opakowań do produktów sypkich czy higroskopijnych [168]. W celu ograniczenia tego efektu stosuje się różnego rodzaju dodatki antystatyczne, które zmniejszają opór powierzchniowy materiału i pozwalają na szybkie rozładowanie zgromadzonych ładunków. Rozwiązania te są szczególnie istotne w logistyce i magazynowaniu, gdzie długotrwały kontakt z innymi materiałami zwiększa ryzyko gromadzenia się ładunków. Zasadniczym aspektem związanym z wytwarzaniem opakowań spożywczych jest ich podatność na recykling oraz wpływ na środowisko naturalne. W dobie globalnych wyzwań środowiskowych, obejmujących generowanie znacznej liczby odpadów z powodu dużej konsumpcji oraz wyczerpywanie się zasobów naturalnych, coraz większe znaczenie zyskują zagadnienia związane z gospodarką o obiegu zamkniętym. Recykling opakowań spożywczych wiąże się z szeregiem trudności. Materiał, który ma kontakt z żywnością, powinien spełniać rygorystyczne normy związane z bezpieczeństwem żywności. Cecon i współautorzy [22] potwierdzili, iż ponowne przetwarzanie opakowań spożywczych jest procesem, który ze względu na zanieczyszczenie materiałów resztkami żywności, trudności w separacji opakowań wielowarstwowych oraz ograniczenia technologiczne, stanowi wyzwanie dla całego przemysłu przetwórczego. Z tego względu coraz częściej podejmuje się badania nad innowacyjnymi materiałami monowarstwowymi oraz biodegradowalnymi, które mogą ułatwić proces recyklingu i jednocześnie spełniać wymogi bezpieczeństwa. Na rysunku 7 przedstawiono cykl życia tworzywa sztucznego, obejmujący etapy od syntezy surowców, przez użytkowanie, aż po procesy recyklingu.



Rys. 7. Cykl życia tworzywa sztucznego zgodny z zasadą gospodarki o obiegu zamkniętym. Opracowanie własne

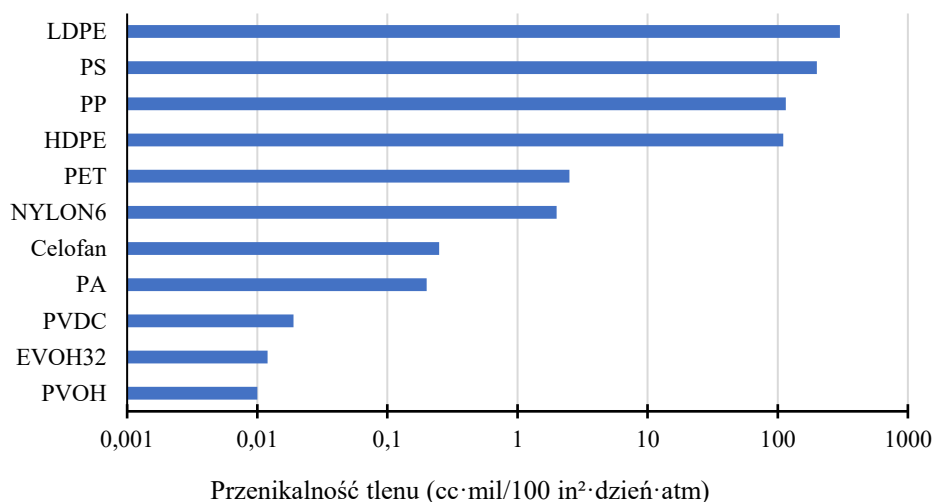
Na schemacie zobrazowano przejście od monomerów, poprzez polimery, do gotowego wyrobu oraz możliwe ścieżki ponownego wykorzystania materiału. Monomery, będące podstawowymi jednostkami strukturalnymi, ulegają procesowi polimeryzacji, tworząc długie łańcuchy polimerowe. Z tak powstałych polimerów formowane są tworzywa sztuczne, które następnie znajdują zastosowanie w produkcji wyrobów użytkowych. Po zakończeniu fazy użytkowej, tworzywo może zostać poddane różnym ścieżkom przetwarzania. Przedstawiony schemat podkreśla znaczenie strategii gospodarki cyrkularnej, w której decydujące jest ograniczenie ilości odpadów oraz maksymalizacja ponownego wykorzystania materiałów, w celu zmniejszenia negatywnego wpływu na środowisko. Recykling termoplastycznych opakowań spożywczych dzieli się na kilka metod, z których można wyróżnić recykling mechaniczny, chemiczny oraz odzysk energii [5]. Szczegółowe informacje związane z recyklingiem termoplastycznych tworzyw sztucznych, stosowanych do produkcji opakowań spożywczych, zostaną opisane w dalszej części rozprawy.

1.2.3. Przegląd i ocena właściwości tworzyw polimerowych w kontekście zastosowań w opakowaniach barierowych

Aby opakowanie efektywnie spełniało oczekiwane kryteria ochronne, konieczne jest stosowanie odpowiednich materiałów barierowych, a ich wybór stanowi fundamentalny element projektowania funkcjonalnych systemów opakowaniowych. Podstawowym kryterium ich klasyfikacji jest rodzaj zastosowanego materiału i jego charakter fizykochemiczny. Na tej podstawie, wyróżnia się trzy główne grupy: polimery organiczne, materiały nieorganiczne i metaliczne oraz kompozyty i nanomateriały barierowe. Taki podział opisuje

zarówno strukturę chemiczną, jak również sposób realizacji funkcji ochronnej przez materiał. Do grupy polimerów organicznych zalicza się głównie termoplastyczne tworzywa sztuczne, które mogą być proste w przetwarzaniu i przy niskim koszcie tworzyć funkcjonalne warstwy o określonych właściwościach barierowych. Materiały nieorganiczne i metaliczne (cienkowarstwowe powłoki z tlenków, aluminium, krzemu) działają jako fizyczna bariera, zapewniając głównie wysoką szczelność dla gazów. Kompozyty oraz nanomateriały barierowe to zaawansowane rozwiązania hybrydowe, które w celu uzyskania synergicznego efektu barierowego, łączą właściwości różnych komponentów, np. polimerów i cząstek nieorganicznych. Barierowe polimery organiczne stanowią główną grupę materiałów wykorzystywanych w opakowaniach do żywności, leków oraz wyrobów przemysłowych. Mogą być łatwo przetwarzane, co czyni je istotnymi z punktu widzenia przemysłu opakowaniowego. Zdolność polimeru do zatrzymywania gazów zależy od jego struktury chemicznej, uporządkowania łańcuchów, stopnia usieciowania, polarności oraz obecności grup funkcyjnych [91]. Na rysunku 8 przedstawiono porównanie przenikalności tlenu dla popularnych tworzyw polimerowych. Polimery o wysokiej barierowości zwykle charakteryzują się:

- silnie uporządkowaną strukturą krystaliczną,
- sztywnym łańcuchem głównym (obecność pierścieni aromatycznych),
- dużą gęstością łańcuchów (niska przenikalność),
- obecnością grup hydrofilowych $[-OH]$, które wiążą cząsteczki gazów i ograniczają ich dyfuzję.



Rys. 8. Przenikalność tlenu wybranych polimerów w temperaturze 23°C i 0% wilgotności względnej. Jednostka cc·mil/100 cal²·dzień·atm oznacza ilość gazu (w cm³), która przenika przez materiał o powierzchni 100 cal² i grubości 1 mil (jedna tysięczna cala) w ciągu 1 dnia przy różnicy ciśnień 1 atm. Opracowanie własne na podstawie [115]

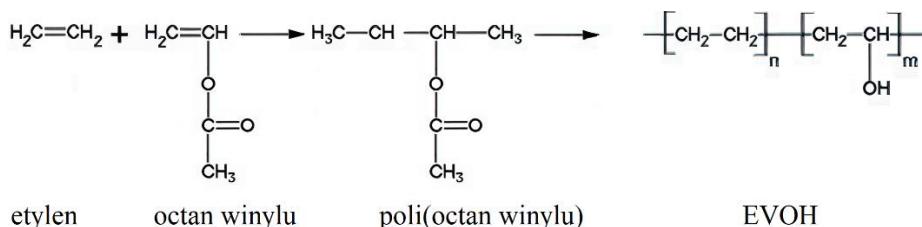
Polimery częściowo krystaliczne (PELD, PP, EVOH), składają się z uporządkowanych obszarów krystalicznych, rozmieszczonych w nieuporządkowanej matrycy amorficznej. Właściwości barierowe tych materiałów są silnie uzależnione zarówno od stopnia krystaliczności, jak i od charakterystyki samych krystalitów (wielkości, kształtu, rozmieszczenia). Wpływają one nie tylko na przenikanie gazów, lecz także na odporność na wilgoć i stabilność wymiarową. Wyższy stopień krystaliczności skutkuje uzyskaniem korzystniejszych właściwości barierowych, ponieważ faza krystaliczna utrudnia przenikanie gazów. Dyfuzja tlenu i innych gazów odbywa się głównie przez fazę amorficzną. Jak przedstawiono w tabeli 7, wzrost stopnia krystaliczności EVOH z 58% do 70% może skutkować nawet pięciokrotnym spadkiem wartości współczynnika przenikania tlenu. Wysoki poziom krystaliczności prowadzi do wydłużenia i skomplikowania ścieżki dyfuzyjnej oraz zmniejsza dostępność wolnej objętości, niezbędnej do rozpuszczania się gazów [138]. Orientacja łańcuchów makrocząsteczkowych jest powszechnie stosowaną metodą przemysłową, służącą do poprawy właściwości mechanicznych i barierowych polimerów. Proces ten polega na rozciąganiu łańcuchów polimerowych w wybranym kierunku (lub kierunkach). Orientacja może być jednoosiowa (w jednym kierunku) lub dwuosiowa (w dwóch prostopadłych kierunkach). Z kolei intensywność i sposób orientacji wpływają na równomierność rozkładu naprężeń w gotowym materiale. Zabieg ten zwykle przeprowadza się poniżej temperatury topnienia, gdy struktura krystaliczna jest już częściowo uplastyczniona [38]. Umożliwia to trwałe uformowanie elementów morfologii po schłodzeniu materiału. Należy podkreślić, iż orientacja makrocząsteczek stanowi istotny czynnik determinujący synergiczny efekt poprawy właściwości mechanicznych i barierowych.

Tabela 7. Wpływ stopnia krystaliczności na przenikalność tlenu przez wybrane polimery w jednostce $\text{cc} \cdot \text{mil} / 100 \text{ cal}^2 \cdot \text{dzień} \cdot \text{atm}$. [115]

Polimer	Struktura	Współczynnik przenikania tlenu (OTR)
EVOH	58% krystaliczności (bez orientacji)	0,71
	68% krystaliczności (orientacja jednoosiowa)	0,25
	70% krystaliczności (orientacja dwuosiowa)	0,15
PELD	50% krystaliczności	480
	75% krystaliczności	110
PET	10% krystaliczności	10
	50% krystaliczności	5
PP	Ataktyczna (mała wartość krystaliczności)	250
	Izotaktyczna (wyższa wartość krystaliczności)	150

Do najważniejszych polimerów organicznych, stosowanych jako tworzywa barierowe, zalicza się:

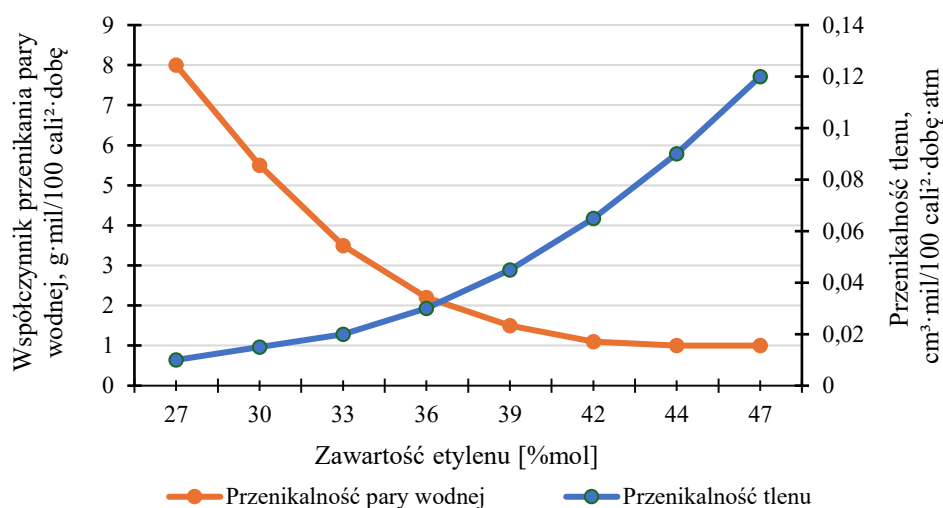
a) EVOH – ze względu na doskonałe właściwości barierowe wobec gazów, jest powszechnie stosowany w warstwach funkcjonalnych opakowań. Jego podstawowym segmentem strukturalnym jest PVOH (alkohol poli(winylowy)), charakteryzujący się wysoką rozpuszczalnością w wodzie i trudnościami w przetwarzaniu, co ogranicza jego samodzielne zastosowanie. Drugi komponent, etylen, wykazuje odporność na wilgoć i dobre właściwości przetwórcze, lecz odznacza się niską barierowością gazową. Kopolimeryzacja jednostek monomerowych PVOH i PE prowadzi do otrzymania EVOH. Dany materiał łączy zalety obu składowych: wysoką barierowość gazową, lepszą podatność na przetwórstwo oraz zmniejszoną wrażliwość na wilgoć. Przemysłowa produkcja EVOH obejmuje polimeryzację rodnikową etylenu z octanem winylu oraz hydrolizę powstałego kopolimeru (rys. 9).



Rys. 9. Polimeryzacja kopolimeru EVOH. Opracowanie własne

Bezpośrednia polimeryzacja alkoholu winylowego jest niemożliwa, ze względu na jego nietrwałość chemiczną i brak zdolności do stabilnego istnienia w stanie wolnym [104]. Proporcje etylenu i alkoholu winylowego wpływają na właściwości kopolimerów EVOH. Większa zawartość grup alkoholu winylowego zapewnia lepsze właściwości barierowe wobec gazów, jednak zwiększa podatność na działanie wilgoci. Na przykład, EVOH zawierający 27 mol% etylenu charakteryzuje się nawet dziesięciokrotnie niższą przenikalnością tlenu w porównaniu do kopolimeru o zawartości 44 mol% etylenu (rys. 10). Absorpcja pary wodnej rośnie wraz z udziałem grup hydroksylowych. Zjawisko to tłumaczone jest zdolnością cząsteczek wody do tworzenia wiązań wodorowych, przede wszystkim z grupami hydroksylowymi, pochodzącymi z jednostek alkoholu winylowego. Wzrost liczby tych grup w strukturze polimeru prowadzi zatem do zwiększonego powinowactwa do cząsteczek wody i tym samym wyższej wilgotności sorpcyjnej. Zhang, Britt i Tung [189] wykazali, iż właściwości barierowe folii z EVOH są istotnie zależne od wilgotności względnej oraz temperatury. Autorzy zaobserwowali, że przy niskim poziomie wilgotności, EVOH cechuje się bardzo dobrą barierowością wobec tlenu, natomiast powyżej 75% RH (ang. *Relative Humidity*) przenikalność znacznie wzrasta. Dodatkowo wykazano, że barierowość folii zależy również od zawartości etylenu

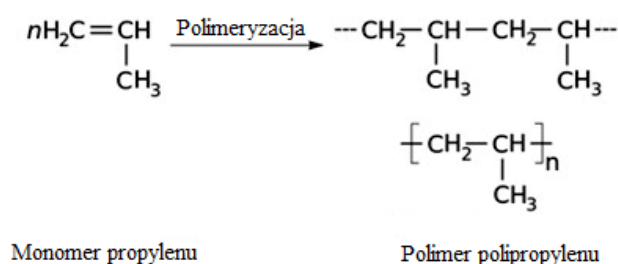
w polimerze oraz orientacji folii. EVOH charakteryzuje się jedną z najniższych wartości przenikalności tlenu spośród polimerów powszechnie stosowanych w opakowaniach. Materiałem, który wykazuje zbliżoną przenikalność do EVOH, jest PVOH. Jednakże, jak wspomniano wcześniej, wykazuje on wysokie powinowactwo do wody oraz występują problemy w przetwórstwie z wykorzystaniem uplastyczniania cieplnego. Dzieje się tak, z uwagi na niewielką różnicę między jego temperaturą topnienia a temperaturą rozkładu termicznego. Punkt topnienia PVOH wynosi około 200-220°C, natomiast jego rozkład termiczny zachodzi już w temperaturze około 200°C. Z tego względu, zastosowanie PVOH w opakowaniach do żywności jest ograniczone [67].



Rys. 10. Przenikalność tlenu oraz transmisja pary wodnej w funkcji zawartości etylenu dla kopolimerów EVOH. Opracowanie własne na podstawie [115]

Porównując EVOH z innymi polimerami (PVDC, PET), można zauważyć, iż tworzywa te charakteryzują się przenikalnością tlenu wyższą o 1-2 rzędy wielkości. Z kolei, polimery niepolarne (PP, PE, PS) cechują się przenikalnością tlenu wyższą o ponad 4 rzędy wielkości względem EVOH. Różnice we właściwościach barierowych względem tlenu wynikają głównie z chemicznego składu oraz struktury molekularnej poszczególnych polimerów. W celu poprawy barierowości względem tlenu, coraz częściej podejmowane są próby modyfikacji polimerów o gorszych właściwościach, np. poprzez ich mieszanie z EVOH. Kim i współautorzy [82] dowiedli, iż dodatek EVOH do osnowy poliketonowej (PK) znacząco poprawia właściwości barierowe tworzywa, przy czym stwierdzono, że wartości te były niższe niż przewidywane przez model laminarnego mieszania faz. Ponadto, zaobserwowano, że takie folie zachowują wysoką barierowość, także po ekspozycji na warunki wysokiej wilgotności, podczas gdy czysty EVOH traci w takich warunkach swoje właściwości.

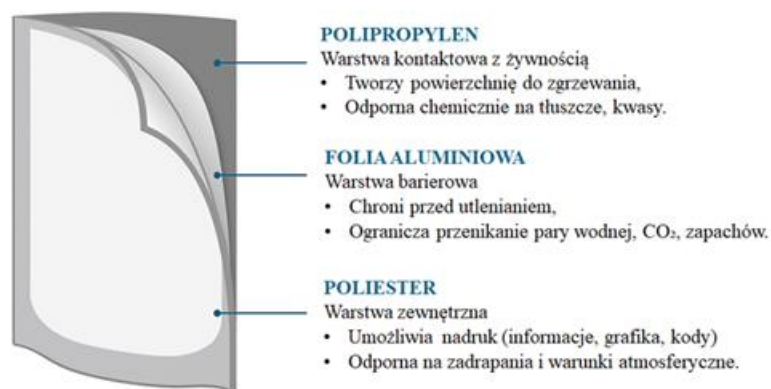
b) Polipropylen (PP) - należy do najczęściej stosowanych tworzyw sztucznych w przemyśle opakowaniowym. Charakteryzuje się strukturą semikrystaliczną, która może sięgać nawet 70% objętości polimeru. Opakowania wykonane z PP są odporne na deformacje, uszkodzenia mechaniczne oraz utratę kształtu, nawet podczas intensywnego użytkowania czy transportu. Materiał ten dobrze sprawdza się w zastosowaniach wymagających trwałości i niezawodności w warunkach zmiennych termicznie [166]. Polipropylen otrzymuje się, między innymi w procesie polimeryzacji propenu (rys. 11).



Rys. 11. Reakcja polimeryzacji polipropyleny. Opracowanie własne

Proces ten umożliwia kontrolę nad strukturą i właściwościami końcowymi materiału, w tym nad jego taktycznością, która warunkuje stopień krystaliczności oraz właściwości mechaniczne i użytkowe tworzywa. W zależności od uporządkowania grup metylowych wzdłuż łańcucha polimerowego, PP występuje w trzech podstawowych formach taktycznych: izotaktycznej, ataktycznej i syndiotaktycznej, z których każda charakteryzuje się odmiennymi właściwościami fizykochemicznymi i możliwościami przetwórczymi [8]. PP cechuje się niską wartością współczynnika przenikalności pary wodnej, co stanowi jedną z największych zalet, w kontekście zastosowań opakowaniowych. Dzięki tej właściwości, jest powszechnie stosowany do pakowania produktów higroskopijnych, wymagających ochrony przed zawilgoceniem (makarony, mąka czy kawa). Dodatkową zaletą jest jego obojętność chemiczna. Materiał ten nie wchodzi w reakcje z tłuszczami, kwasami organicznymi ani zasadami. Pozwala to na bezpieczne zastosowanie w kontakcie z różnorodnymi produktami spożywczymi. Dotyczy to również żywności o charakterze kwaśnym lub tłustym. W zakresie barierowości wobec gazów (O_2 , CO_2), właściwości PP są ograniczone. Niska odporność na przenikanie gazów stanowi ograniczenie przy pakowaniu produktów wrażliwych na utlenianie, takich jak sery dojrzewające, wędliny, gotowe dania czy świeże warzywa. W praktyce, niedostateczna barierowość najczęściej kompensowana jest przez wytwarzanie struktur wielowarstwowych, gdzie PP stanowi warstwę ochronną przed uszkodzeniami mechanicznymi i wilgocią, a barierę dla gazów zapewniają inne materiały, np. EVOH lub warstwy metalizowane (aluminium). Jednym z rozwiązań poprawiających właściwości barierowe kompozytów polipropylenowych jest

zastosowanie technologii współwytłaczania mikrowarstwowego. Jak pokazują wyniki przedstawione przez Tinga i współpracowników [169], wielowarstwowe kompozyty uzyskane poprzez naprzemienne ułożenie warstw PP oraz blendy PP+EVOH znacząco poprawiają barierowość względem gazów, w porównaniu do konwencjonalnych struktur trójwarstwowych. Kolejną zaletą polipropylenu jest także odporność termiczna w szerokim zakresie temperatur (od około -20°C do nawet 120°C). Umożliwia to zastosowanie PP, zarówno w opakowaniach do mrożonek, jak i w opakowaniach przeznaczonych do obróbki cieplnej (dania gotowe do podgrzewania w kuchenkach mikrofalowych) [49]. PP znajduje zastosowanie w produkcji opakowań elastycznych, oraz sztywnych. W ostatnich latach, popularnym materiałem opakowaniowym stała się folia dwuosiowo orientowana (BOPP). Dzięki wysokiej wytrzymałości termicznej i mechanicznej oraz korzystnym właściwościom barierowym przy niewielkiej grubości, BOPP jest cenionym materiałem opakowaniowym. Stosuje się go w pakowaniu produktów spożywczych, na przykład przekąsek, ciastek, wyrobów cukierniczych oraz tytoniu. Producenci oferują szeroki zakres konfiguracji, pozwalających na precyzyjne dopasowanie folii do charakterystyki pakowanego produktu oraz stosowanej technologii pakowania [30]. Alternatywnym rozwiązaniem technologicznym są nieorientowane folie odlewane z polipropylenu CPP (ang. *Cast Polypropylene*). Wytwarzane są metodą odlewania, połączoną z szybkim chłodzeniem. Proces ten pozwala uzyskać folię o wysokiej transparentności i połyskującej powierzchni, co czyni ją atrakcyjnym materiałem opakowaniowym, m.in. dla artykułów tekstylnych, kwiatów i roślin ozdobnych [137]. W sektorze spożywczym stosuje się je, przede wszystkim, do produkcji torebek retortowych (ang. *retort pouch*), służących do sterylizacji żywności, ze względu na bardzo dobrą zgrzewalność tej odmiany polipropylenu (rys. 12).



Rys. 12. Wielowarstwowe opakowanie retortowe. Opracowanie własne

Polipropylen w formie folii BOPP i CPP stanowi zatem komponent nowoczesnych rozwiązań opakowaniowych, łącząc funkcjonalność

z atrakcyjnością wizualną i efektywnością ekonomiczną. Łatwość przetwórstwa, możliwość zgrzewania i formowania, przejrzystość i odporność na promieniowanie UV czynią PP materiałem wysoce uniwersalnym w konstruowaniu opakowań barierowych, zarówno w formie folii, jak i sztywnych opakowań.

c) Polietylen (PE) – powstaje najczęściej w wyniku polimeryzacji addycyjnej gazowego etylenu. Warunki syntezy (temperatura, ciśnienie, rodzaj katalizatora) wpływają na stopień rozgałęzienia łańcuchów polimerowych, a tym samym na gęstość i właściwości użytkowe otrzymanego materiału. PE cechuje się łatwością zgrzewania, odpornością na wilgoć i parę wodną, jednakże barierowość względem gazów, tłuszczów i olejów jest ograniczona [31]. W przemyśle spożywczym szczególne znaczenie mają dwie odmiany PE - polietylen o niskiej gęstości (PELD) i o wysokiej gęstości (PEHD). PELD charakteryzuje się dużą elastycznością, brakiem zapachu oraz obojętnością chemiczną. Materiał ten dobrze chroni przed wilgocią, ale wykazuje stosunkowo dużą przenikalność dla tlenu i zapachów. Ze względu na niską cenę oraz łatwość przetwórstwa, PELD jest stosowany w produkcji worków, folii kurczliwych i rozciągliwych, a także jako warstwa powlekająca papier lub tekturę. PEHD, dzięki wyższej gęstości i uporządkowanej strukturze molekularnej, jest sztywniejszy, grubszy i mniej elastyczny niż PELD. Wykazuje lepsze właściwości barierowe wobec gazów i wilgoci oraz charakteryzuje się wysoką odpornością na rozdarcie i przebicie [9]. Opakowania wykonane z PEHD są wodoodporne, trwałe i wykazują dobrą wytrzymałość spoin. Pomimo ograniczeń w zakresie ochrony przed gazami i zapachami, folie i opakowania z PE są używane w systemach pakowania żywności. Zawdzięczają to swojej uniwersalności, ekonomiczności oraz dobrym właściwościom mechanicznym i technologicznym.

d) Politereftalan etylenu (PET) - polimer o wysokiej masie cząsteczkowej, częściowo krystaliczny (do 60%), powstający w wyniku kopolimeryzacji kwasu tereftalowego lub tereftalanu dimetylu z glikolem etylenowym. Jest najczęściej przetwarzany metodami wtryskiwania, wytłaczania i wytłaczania z rozdmuchiwaniami. PET znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle opakowaniowym, szczególnie do produkcji butelek na wodę, napoje gazowane, soki, piwo czy mleko. Oprócz butelek, PET stosowany jest także do wytwarzania tacek do pakowania warzyw i innych świeżych produktów spożywczych. Dzięki wysokiej odporności termicznej (do około 220°C), PET nadaje się również do zastosowań wymagających obróbki cieplnej, zarówno w kuchenkach mikrofalowych, jak i w konwencjonalnych procesach termicznych [121]. Z perspektywy bariery ochronnej, PET stanowi dobrą ochronę dla gazów (tlen i dwutlenek węgla) i wilgoci, dlatego jest efektywnym materiałem do pakowania produktów narażonych na utlenianie lub wilgoć. Dla zwiększenia bariery ochronnej, PET może być również powlekany, laminowany lub używany jako część funkcjonalna w systemach wielowarstwowych. Jednakże, Seier

i współautorzy [143] udowodnili, iż jednoczesna obecność warstw PET i PE w strukturach wielokomponentowych prowadzi do powstawania niejednorodnych faz oraz osłabienia właściwości mechanicznych, co znacznie ogranicza możliwość ich efektywnego recyklingu. Dodatkowo, różnice w temperaturach przetwarzania tych polimerów powodują dalsze utrudnienia w odzysku materiałów. W związku z tym, dla spełnienia celów Unii Europejskiej dotyczących recyklingu i gospodarki o obiegu zamkniętym, konieczne jest projektowanie bardziej kompatybilnych i łatwiejszych do rozdzielania struktur wielowarstwowych.

e) Poliwęglan (PC) – polimer amorficzny, otrzymywany w wyniku kondensacji bisfenolu A (BPA ang. *Bisphenol A*) z węglanem difenylu. Można go łatwo przetwarzać metodami wytłaczania z rozdmuchiwaniami, formowania wtryskowego oraz termoformowania. Charakteryzuje się wysoką transparentnością, twardością, sztywnością oraz odpornością na uderzenia. Dodatkowo, wysoka odporność termiczna umożliwia sterylizację PC w autoklawach. Wykazuje przeciętne właściwości barierowe wobec gazów i wilgoci, co ogranicza jego zastosowanie w opakowaniach spożywczych. PC wykazuje słabą odporność na zarysowania, a także ulega pękaniu pod wpływem naprężeń środowiskowych w kontakcie z wieloma chemikaliami, olejami i rozpuszczalnikami [19]. PC znajduje zastosowanie do produkcji dużych pojemników na wodę, butelek na napoje, butelek dla niemowląt, a także w opakowaniach medycznych. Z powodu obaw dotyczących toksyczności resztkowego BPA, który może migrować z tworzywa do zawartości opakowania, jego stosowanie w opakowaniach do żywności zostało ograniczone lub całkowicie zakazane. W badaniach Palsanii i współautorów wykazano [125], iż BPA jest powszechnie obecny w środowisku oraz produktach codziennego użytku oraz wywiera szkodliwy wpływ na organizm. Jednakże, biodegradacja przez naturalne szczepy bakterii może być skuteczną metodą redukcji jego negatywnych skutków.

f) Polistyren (PS) – polimer otrzymywany w wyniku polimeryzacji addycyjnej styrenu. Wyroby wykonane z PS cechują się wysoką twardością i transparentnością, jednak są stosunkowo kruche. PS charakteryzuje się dużą przenikalnością dla gazów i par, co sprawia, że znajduje zastosowanie głównie w pakowaniu produktów spożywczych o krótkim okresie przydatności do spożycia [141]. Główne obszary zastosowań PS w przemyśle spożywczym obejmują opakowania do kawy, lodów, jogurtów czy soków owocowych. PS stosuje się również do produkcji tacek na mięso, ciastka, wytłaczanek na jajka oraz pudełek na świeże owoce i warzywa [31].

g) Poliamidy (PA) - tworzywa termoplastyczne, otrzymywane w wyniku polikondensacji kwasów dikarboksylowych z diaminami lub przez samokondensację aminokwasów. Głównymi rodzajami poliamidów

stosowanymi w opakowaniach żywności są PA6 i PA66. Charakteryzują się one doskonałym połączeniem właściwości, obejmujących udarność, elastyczność, odporność na temperaturę i przebicie, odporność chemiczną oraz dobre właściwości barierowe dla tlenu, dwutlenku węgla i związków aromatycznych. Tyuftin i współpracownicy wykazali [172], że dzięki odpowiednim metodom modyfikacji powierzchni, takim jak promieniowanie UV, wyładowania koronowe czy obróbka plazmowa, folie z PA mogą pełnić funkcję aktywnych materiałów opakowaniowych o działaniu przeciwdrobnoustrojowym, co ma szczególne znaczenie w kontekście przedłużania trwałości produktów spożywczych. Wadą tworzyw z grupy poliamidów jest wysoka przenikalność wody, ze względu na wysoką higroskopijność. Mogą absorbować nawet do 8% wody wagowo, której poziom musi zostać zredukowany przed przetwórstwem do około 0,1% wag. W większości zastosowań opakowaniowych PA6 i PA66 są wytwarzane w postaci elastycznych folii lub stosowane jako składniki w wielowarstwowych strukturach współwytłaczanych oraz laminowanych [116].

h) Poli(chlorek winylu) (PVC) – tworzywo termoplastyczne, otrzymywane w wyniku polimeryzacji chlorku winylu. Możliwe jest uzyskanie szerokiego zakresu właściwości mechanicznych PVC, poprzez stosowanie plastyfikatorów [21]. Główne zastosowania obejmują pakowanie drobiu, wędlin, serów, przekąsek, herbaty, olejów jadalnych, likierów, kawy, słodczy oraz opakowania na owoce, warzywa i świeże czerwone mięso. PVC wyróżnia się doskonałą odpornością na chemikalia (kwasy i zasady), smary i oleje. Jego udział w rynku opakowań spożywczych maleje, z powodu obaw środowiskowych, toksykologicznych oraz wysokiej gęstości materiału. Jednakże, nadal znajduje zastosowanie w wytwarzaniu wyrobów farmaceutycznych i specjalistycznych folii MAP [62].

i) Poli(chlorek winylidenu) (PVDC) – półkrystaliczny kopolimer, zawierający najczęściej od 70 do 94% chlorku winylidenu, wraz z innymi monomerami (chlorek winylu, estry akrylowe, winylonitryl). PVDC jest stosowany w stosunkowo niewielkich ilościach, jako warstwa barierowa opakowań, zarówno w foliach, jak i w formach sztywnych. W odróżnieniu od EVOH, PVDC wyróżnia się bardzo dobrą barierowością wobec pary wodnej, przy jednoczesnym zapewnieniu ochrony przed przenikaniem tlenu oraz dwutlenku węgla [23]. Dodatkowo, cechuje się odpornością na substancje zapachowe i smakowe, jak również wysoką trwałością w kontakcie z tłuszczami, olejami i wieloma chemikaliami. Pomimo korzystnych właściwości barierowych, podobnie jak PVC, wyróżnia się stosunkowo wysoką gęstością oraz bywa krytykowany ze względów środowiskowych. Do typowych zastosowań PVDC w przemyśle opakowaniowym należą m.in. warstwy ochronne w opakowaniach spożywczych, farmaceutycznych i kosmetycznych. PVDC jest także używany jako powłoka barierowa do papieru i tektury, poprawiając ich odporność na tłuszcze, wodę i gazy. Stosuje się go również do powlekania tworzyw, m.in. celofanu, BOPP czy

PET, gdzie zwiększa właściwości ochronne bez wyraźnego pogorszenia przejrzystości materiału. Cheng i współautorzy wykazali [26], iż zastosowanie emulsji PVDC na tekturze bielonej pozwala obniżyć przenikalność pary wodnej o ponad 70% oraz tlenu o ponad 60%, co korzystnie wpływa na ograniczenie ubytku masy i tempa psucia się pakowanych owoców.

j) Kopolimery etylenowo-octanowinyłowe (EVA) - liniowe kopolimery wytwarzane w procesie kopolimeryzacji etylenu z octanem winylu VA (ang. *Vinyl Acetate*). Właściwości EVA zależą głównie od masy cząsteczkowej oraz procentowej zawartości octanu winylu. Na potrzeby opakowań, zwłaszcza spożywczych, najczęściej wykorzystuje się tworzywa zawierające od 5% do 20% VA. Zwiększona zawartość VA w strukturze polimeru wpływa na obniżenie stopnia krystaliczności w porównaniu z PE, co skutkuje większą elastycznością, odpornością na pękanie naprężeniowe oraz wytrzymałością mechaniczną w niskich temperaturach [136]. EVA charakteryzuje się również dobrą transparentnością i połyskiem, szerokim zakresem temperatur zgrzewania cieplnego, dobrą przyczepnością oraz właściwościami barierowymi przewyższającymi właściwości tradycyjnego PE. Zwiększenie masy cząsteczkowej poprawia także właściwości termiczne i odporność mechaniczną. EVA najczęściej stanowi materiał uszczelniający oraz wspomagający barierowość, szczególnie w połączeniu z innymi polimerami, tworząc złożone, funkcjonalne struktury ochronne [120].

k) Polilaktyd (PLA) – termoplastyczny polimer alifatyczny, wytwarzany z odnawialnych surowców, takich jak skrobia kukurydziana czy trzcina cukrowa. Dzięki swojej strukturze chemicznej, jest materiałem sztywnym, transparentnym i łatwym w przetwarzaniu. PLA wykazuje barierę dla aromatów i tłuszczów, co sprawia, że może być stosowany do pakowania produktów o wysokiej zawartości lipidów. Barierowość względem tlenu określana jest jako umiarkowana – lepsza niż w przypadku PE, ale gorsza niż, np. PET. PLA jest materiałem higroskopijnym i podatnym na przenikanie wilgoci, co ogranicza jego zastosowanie przy pakowaniu produktów wymagających ochrony przed wodą. Cechuje się niską odpornością na wysokie temperatury (ulega deformacji powyżej 50–60°C) oraz ograniczoną elastycznością. Z tego względu, często wymaga modyfikacji lub łączenia z innymi materiałami w celu poprawy właściwości barierowych i mechanicznych. Z danych przedstawionych przez Wanga i współpracowników [179] wynika, iż połączenie PLA z polietylenami i funkcjonalnymi kopolimerami, a także zastosowanie dodatków nieorganicznych, pozwala skutecznie modyfikować właściwości powierzchniowe i funkcjonalne folii, istotne w kontekście aktywnych i trwałych opakowań żywności. W opakowaniach spożywczych PLA znajduje zastosowanie m.in. w kubkach, tackach, pojemnikach jednorazowych, foliach do pakowania świeżych owoców, blistrach i osłonkach do kanapek lub wypieków [150].

l) Poliglikolid (PGA) - polimer wyróżniający się najwyższą barierowością wobec tlenu spośród wszystkich niemodyfikowanych, biodegradowalnych tworzyw sztucznych. Dzięki prostej budowie chemicznej, PGA wykazuje wysoki stopień krystaliczności (45–55%) i mały udział fazy amorficznej, co przekłada się na wyjątkowe właściwości barierowe. Bariera tlenowa PGA jest około 100 razy lepsza niż w przypadku PET oraz porównywalna z EVOH. Jednakże, ze względu na wysoką hydrofilowość i szybki rozkład w obecności wilgoci, jego zastosowanie jako samodzielnego materiału opakowaniowego jest ograniczone. Z tego względu, najczęściej stosowany jest jako dodatek zwiększający barierowość wewnątrz matrycy innych tworzyw sztucznych [146].

m) Polipropylenowęgla (PPC) – jest wytwarzany w wyniku kopolimeryzacji dwutlenku węgla i tlenku propylenu (PPO). Pomimo amorficznej budowy, PPC wykazuje lepsze właściwości barierowe względem tlenu i pary wodnej niż amorficzne PLA czy krystaliczny bursztynian polibutylenu (PBS). Dzięki wysokiej barierowości wobec gazów, może być stosowany jako modyfikator w celu poprawy właściwości barierowych innych biodegradowalnych polimerów. Chen i współautorzy [24] dowiedli, że dodatek 30% PPC do osnowy PLA spowodował wzrost wytrzymałości na rozciąganie o blisko 20% oraz spadek przenikalności pary wodnej i tlenu o odpowiednio 14% i 18%, co wskazuje na duży potencjał tego materiału jako biodegradowalnego opakowania do żywności. Główną zaletą PPC jest fakt, iż częściowo powstaje z CO₂ oraz może ulegać biodegradacji w odpowiednich warunkach. Takie działanie jest korzystne z punktu widzenia gospodarki o obiegu zamkniętym oraz redukcji śladu węglowego. W zastosowaniach opakowaniowych PPC może być wykorzystywany w produkcji folii, powłok oraz warstw pośrednich w strukturach kompozytowych. Ograniczeniem tego materiału jest jego niska odporność termiczna i mechaniczna przy wyższych temperaturach, co wyklucza go z zastosowań wymagających sterylizacji termicznej lub długotrwałego przechowywania w wysokiej temperaturze [178].

Metale, szkło oraz ceramika to materiały, które również odgrywają istotną rolę w opakowaniach barierowych dzięki unikalnym właściwościom fizycznym i chemicznym, często nieosiągalnych dla polimerów. Najczęściej stosowanym metalem jest aluminium, używane w postaci cienkich folii (6–12 µm). Cechuje się niemal całkowitą barierowością wobec gazów, pary wodnej i aromatów, dlatego wykorzystywane jest w opakowaniach aseptycznych, próżniowych oraz MAP, zwykle jako warstwa w laminatach. Do jego zalet należą niska masa i odporność chemiczna, natomiast ograniczeniami są podatność na pękanie czy trudności w recyklingu złożonych struktur [36, 92, 129]. Szkło zapewnia pełną barierę wobec gazów, wilgoci i UV, a także neutralność sensoryczną i odporność chemiczną. Może być sterylizowane i wielokrotnie używane, lecz jego wysoka masa, kruchość i koszt produkcji sprawiają, że coraz częściej zastępowane jest przez lżejsze kompozyty [177]. Powłoki nieorganiczne i tlenki metali nanoszone

na folie (PET, PLA) metodami próżniowymi znacząco poprawiają barierowość, przy zachowaniu transparentności. Najczęściej stosuje się SiO_x , AlO_x i SnO_2 . Powłoki te mogą ograniczać przenikanie tlenu i pary wodnej nawet o kilka rzędów wielkości, a ich modyfikacja (np. TiO_2) nadaje właściwości przeciwdrobnoustrojowe [11, 50, 153, 181]. Nanomateriały barierowe to perspektywiczna grupa materiałów, w których polimerowa matryca wzmacniana jest nanocząstkami (krzemiany, nanoceluloza, nanorurki węglowe). Kluczowym mechanizmem poprawy jest tzw. efekt krętej ścieżki, wydłużający drogę dyfuzji gazów. Dodatek nanonapełniaczy redukuje współczynnik przenikania tlenu i pary wodnej, a cząstki bioaktywne ograniczają rozwój drobnoustrojów. Dzięki temu nanokompozyty mogą zastępować folie aluminiowe i stanowić alternatywne materiały barierowe o wysokiej wytrzymałości i dobrych właściwościach przetwórczych [66, 119].

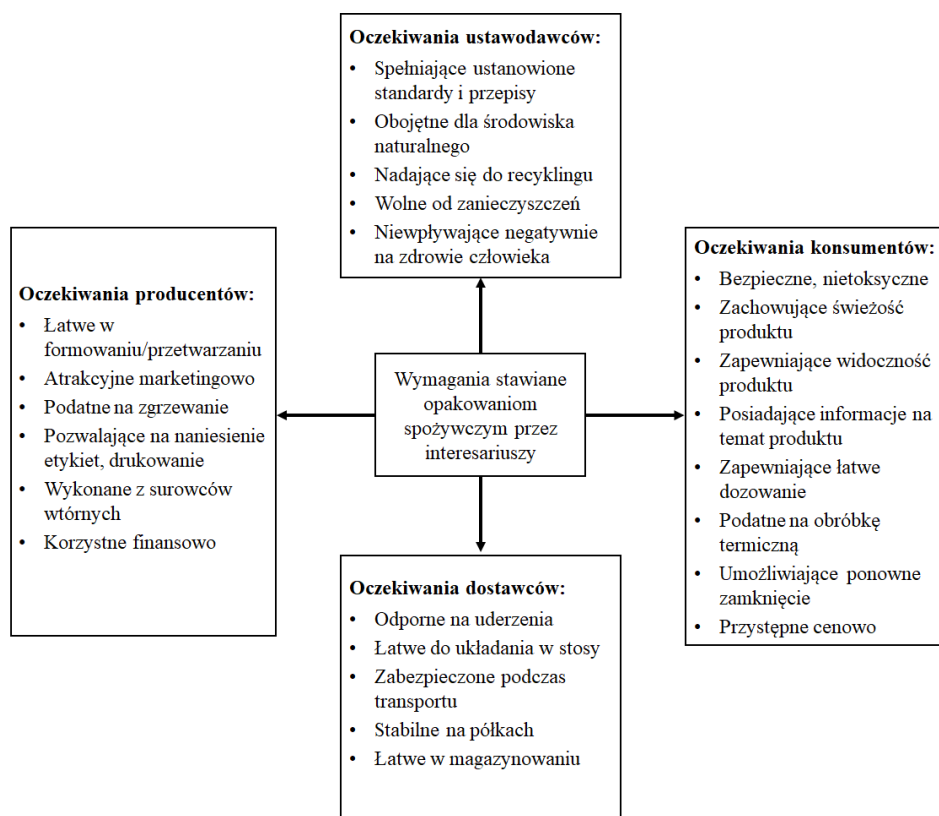
1.2.4. Analiza oczekiwań wobec opakowań do żywności w kontekście zarządzania łańcuchem dostaw

Na przestrzeni lat, opakowanie przestało być jedynie fizyczną barierą ochronną, a zyskało rolę nośnika informacji, narzędzia marketingowego oraz elementu wspierającego zrównoważony rozwój. Dynamicznie rozwijające się aspekty rynkowe skutkują wzrostem oczekiwań względem opakowań ze strony poszczególnych grup interesariuszy. Ich różnorodność wymaga kompleksowego podejścia do wytwarzania i oceny opakowań, godząc jednocześnie funkcjonalność, efektywność, odpowiedzialność środowiskową i prawną. Mattia i współpracownicy [109] wskazali, że skuteczne projektowanie zrównoważonych opakowań opiera się na połączeniu innowacji technologicznych z marketingiem oraz współpracy w całym łańcuchu dostaw. Światowe organizacje rządowe oraz pozarządowe koncentrują się głównie na aspektach wpływu opakowań na środowisko naturalne, bezpieczeństwa zdrowotnego oraz gospodarki o obiegu zamkniętym. Ustawodawcy wprowadzają szereg regulacji związanych z ograniczeniem stosowania substancji niebezpiecznych, zawartości surowców wtórnych w nowych wyrobach, a także ingerują w zasady etykietowania. Powszechne jest, że kraje z całego świata wprowadzają wewnętrzne akty prawne, często inspirowane standardami międzynarodowymi. Przepisy te są regularnie modyfikowane w odpowiedzi na rozwój technologii oraz wzrastającą świadomość ekologiczną społeczeństwa. W Stanach Zjednoczonych, regulacje związane z materiałami stosowanymi do produkcji opakowań oraz ich interakcję z produktami spożywczymi określa FDA (ang. *Food and Drug Administration*). Na terenie Europy, szereg rozporządzeń i dyrektyw regulujących kwestie związane z opakowaniami spożywczymi wprowadza Unia Europejska. Są to między innymi:

- **Rozporządzenie Komisji (UE) nr 10/2011** [42]: określające listę dozwolonych substancji oraz limity migracji przenikania związków do żywności.

- **Rozporządzenie (UE) 2025/40** [43]: wprowadzające zmiany mające na celu zwiększenie udziału recyklingu mechanicznego i ponownego użycia regranulatów z postkonsumenckich wytworów opakowaniowych.
- **Dyrektywa SUP 2019/904** [44]: mająca na celu redukcję wpływu niektórych produktów z tworzyw sztucznych na środowisko, wprowadzając ograniczenia i zakazy dotyczące jednorazowych produktów z tworzyw sztucznych.
- **Rozporządzenie (WE) nr 1935/2004** [45]: ustanawiające ogólne zasady dotyczące materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

Na rysunku 13 przedstawiono zestawienie kluczowych wymagań stawianych opakowaniom spożywczym przez główne grupy interesariuszy, uczestniczących w łańcuchu dostaw.



Rys. 13. Kryteria i wymagania wobec opakowań żywności z perspektywy producentów, dostawców, konsumentów i ustawodawców. Opracowanie własne na podstawie [65]

Wymagania producentów opakowań spożywczych w największym stopniu dotyczą optymalizacji kosztów, atrakcyjności marketingowej oraz spełnienia regulacji prawnych i rynkowych. Dla wytwórców kluczowe jest

minimalizowanie kosztów produkcji, przy jednoczesnym zachowaniu wysokiej jakości wyrobów. Znaczenie mają również czynniki związane z możliwością nanoszenia nadruków i etykiet, a także z personalizacją opakowań. Dodatkowo, producenci coraz częściej koncentrują się na rozwoju ekologicznych innowacji, obejmujących opakowania biodegradowalne i podatne na recykling. Dużym zainteresowaniem cieszy się stosowanie biopolimerów, wśród których znajduje się polilaktyd (PLA), a także rozwój technologii barierowych. Producenci zobligowani są do uwzględnienia wymagań dużych sieci handlowych, które narzucają własne standardy w zakresie opakowań, zarówno pod względem bezpieczeństwa, jak i zrównoważonego rozwoju.

Główne zadania, przed jakimi stoją dostawcy surowców, to zapewnienie materiałów zgodnych z obowiązującymi normami oraz utrzymanie stabilności łańcuchów dostaw. Dotyczy to głównie wytwarzania materiałów dostosowanych do bezpieczeństwa żywności, przy jednoczesnym wykorzystaniu surowców pochodzących z recyklingu lub biopolimerów. Dostawcy gotowych opakowań koncentrują się głównie na zapewnieniu optymalizacji ich transportu, w zakresie odporności na uderzenia oraz łatwości układania w stosy. Dodatkowo, opakowania spożywcze powinny być stabilne podczas przechowywania zarówno na regałach magazynowych, jak i sklepowych półkach. Campos Filho i współautorzy [20] analizowali wpływ niedoskonałości opakowań na straty żywności w łańcuchu dostaw owoców i warzyw. Zidentyfikowali główne problemy, takie jak niska wytrzymałość mechaniczna i kruchość materiałów. W odpowiedzi opracowali pięć prototypów opakowań o zwiększonej trwałości, lepszej wentylacji i standaryzowanych wymiarach, które mają na celu ograniczenie strat oraz poprawę efektywności i zrównoważenia logistyki.

Grupa konsumentów oczekuje gwarancji bezpieczeństwa przechowywanej żywności, wygody użytkowania oraz przejrzystości informacji zawartych na etykietach. Ważne są dla nich również aspekty – brak migracji substancji szkodliwych oraz ergonomiczne kształty, ułatwiające użytkowanie. Wzrastająca świadomość, związana z ochroną środowiska, skutkuje tym, że konsumenci wymagają opakowań biodegradowalnych, mających minimalny wpływ na środowisko oraz podatnych na recykling. Badania rynkowe wskazują, że coraz większa liczba konsumentów wybiera produkty w opakowaniach ekologicznych, nawet jeśli wiąże się to z wyższym kosztem, w porównaniu do konwencjonalnych odpowiedników. Konsumenci preferują również nowoczesne i innowacyjne rozwiązania, obejmujące inteligentne opakowania, wyposażone we wskaźniki świeżości oraz opakowania aktywne, które wydłużają trwałość produktów spożywczych, dzięki kontrolowanemu uwalnianiu substancji konserwujących [17].

Wymienione oczekiwania poszczególnych grup interesariuszy wskazują na szeroką rozbieżność w zakresie właściwości opakowań. Taka sytuacja stanowi duże wyzwanie dla branży opakowań spożywczych. W celu ograniczenia ilości odpadów i zwiększenia poziomu ochrony środowiska, podczas opracowywania

rozwiązań projektowych oraz produkcyjnych, powinno dążyć się do ujednolicenia wymogów prawnych, ekonomicznych oraz ekologicznych.

1.3. TECHNOLOGIE WYTWARZANIA WIELOWARSTWOWYCH BARIEROWYCH

Technologie wytwarzania opakowań wielowarstwowych pozwalają na kontrolowane oraz stabilne kształtowanie struktury materiału, w którym każda z warstw pełni określoną funkcję. Na rysunku 14 przedstawiono najważniejsze rodzaje warstw stosowanych w przemyśle opakowaniowym oraz ich funkcje. Dobór odpowiednich tworzyw polimerowych oraz dodatków przetwórczych, połączony ze wzajemną integracją w ramach jednej struktury, umożliwia optymalizację właściwości funkcjonalnych [4].

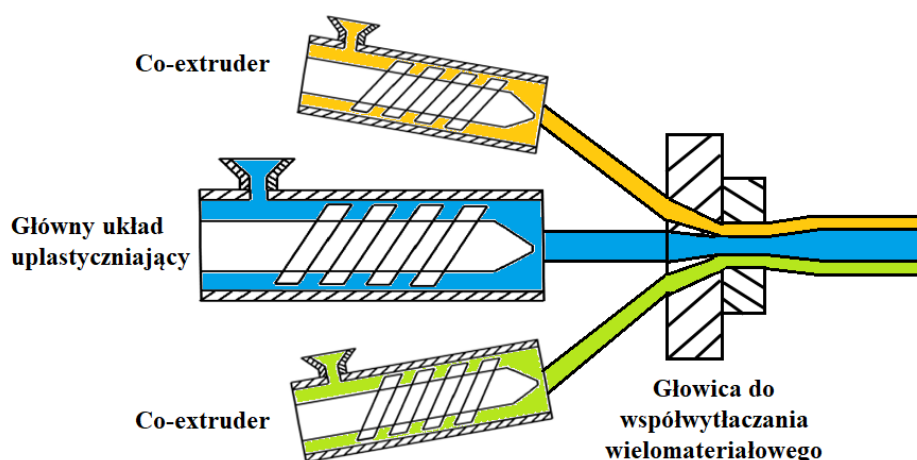


Rys. 14. Warstwy funkcjonalne stosowane w produkcji opakowań wielowarstwowych. Opracowanie własne

Metody wytwarzania opakowań barierowych pozwalają na precyzyjne kształtowanie wyspecjalizowanych warstw, w zależności od charakterystyki aplikacyjnej opakowania, warunków przechowywania oraz dystrybucji [39]. Produkcja opakowań wielowarstwowych odbywa się najczęściej z zastosowaniem następujących technologii wytwarzania:

a) Współwytłaczanie – jedna z najpowszechniej stosowanych i efektywnych metod wytwarzania struktur wielowarstwowych. Pozwala na równoczesne formowanie wielowarstwowego wyrobu w pojedynczym, zintegrowanym procesie produkcyjnym. Proces technologiczny opiera się na równoczesnym wytłaczaniu materiałów o różnych właściwościach fizykochemicznych, które po przejściu przez odrębne układy uplastyczniające, są wprowadzane w stanie

stopionym do głowicy wylączarskiej (rys. 15). W tym narzędziu następuje formowanie wytłoczyny, najczęściej w postaci folii, płyt, rur lub preform, które zawierają ściśle określoną kolejność warstw funkcjonalnych. W badaniach zespołu Anukiruthika [6] wykazano, że technologia mikrowarstwowego współwylączania pozwala na uzyskanie folii opakowaniowych składających się z ultracienkich warstw, przy zachowaniu łącznej grubości rzędu kilkudziesięciu mikrometrów. Stwierdzono również, że zbyt duża różnica lepkości między współwylączanymi polimerami może prowadzić do mieszania się warstw i obniżenia właściwości barierowych gotowego produktu.

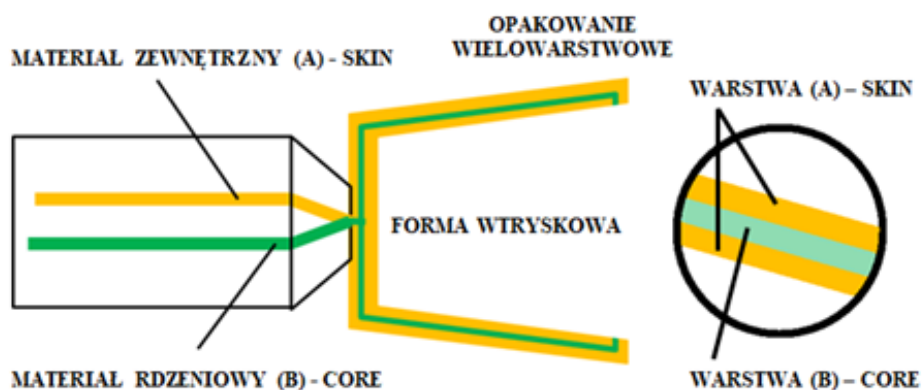
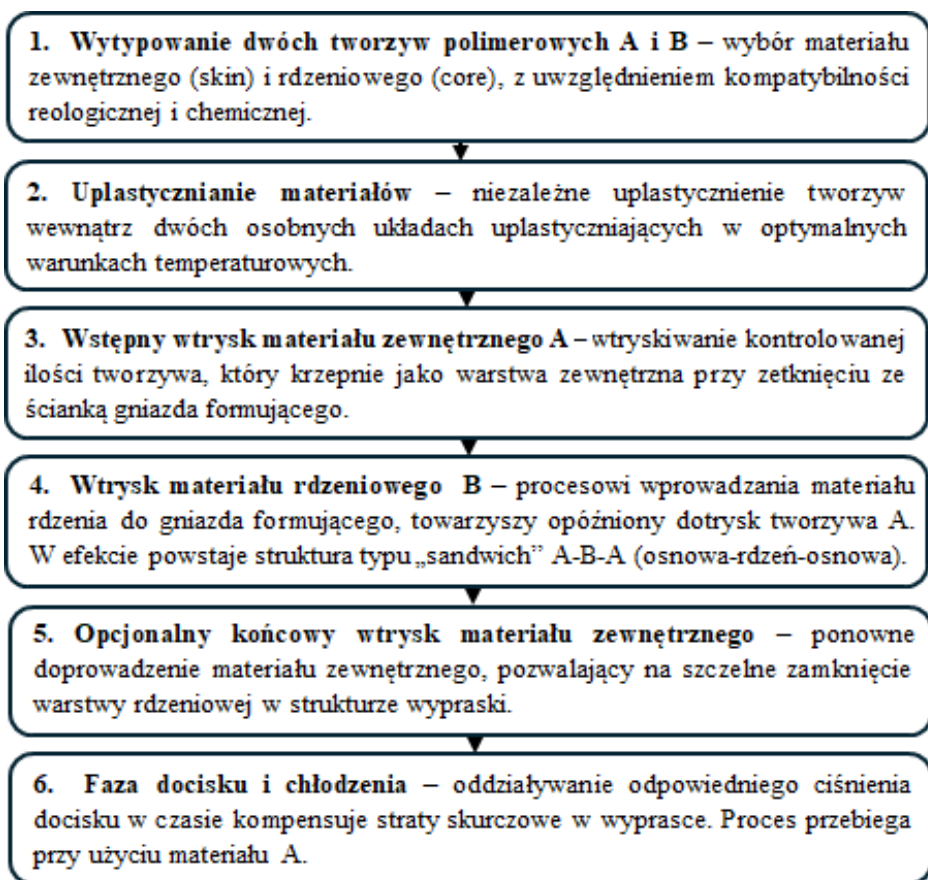


Rys. 15. Schemat ideowy procesu współwylączania. Opracowanie własne

Współwylączanie nie wymaga stosowania klejów, rozpuszczalników oraz dodatkowych etapów laminacji. Jednakże, w przypadku łączenia materiałów o odmiennych właściwościach adhezyjnych, konieczne może być stosowanie warstw wiążących (tie layers). Zastosowanie tego typu materiałów zapewnia trwałość połączeń międzyfazowych. W zależności od wymagań aplikacyjnych, proces współwylączania umożliwia produkcję struktur od dwuwarstwowych do nawet kilkunastowarstwowych [132]. Poza właściwościami barierowymi, możliwe jest także zintegrowanie dodatkowych cech, takich jak ochrona przed promieniowaniem UV, odporność na tłuszcz czy warstwy typu „easy peel”, przeznaczone do mechanicznego oddzielenia od produktu. Mimo wielu zalet, w technologii współwylączania pojawia się szereg wyzwań, do których należą m.in.: różnice w temperaturze przetwórstwa poszczególnych polimerów, kontrola równomierności grubości warstw, stabilność układów reologicznych oraz podatność współwylączanych wyrobów na recykling [94].

b) Współwtryskiwanie (ang. *co-injection molding*) – zaawansowana odmiana klasycznego procesu formowania wtryskowego, w której do formy wtryskowej

wprowadza się co najmniej dwa różne tworzywa polimerowe, przy użyciu osobnych, niezależnych układów uplastyczniania. Proces ten zazwyczaj polega na sekwencyjnym wtrysku dwóch różnych, lecz wzajemnie kompatybilnych chemicznie i reologicznie materiałów, używając tego samego systemu kanałów doprowadzających tworzywo do gniazd formujących. Znana jest metoda jednoczesnego wtrysku materiału rdzeniowego i zewnętrznego, przy czym gniazdo formujące jest wcześniej częściowo wypełniane tym ostatnim. W wyniku procesu, powstaje produkt o strukturze trójwarstwowej, gdzie materiał rdzeniowy zostaje otoczony materiałem zewnętrznym (rys. 16). Pozwala to na uzyskanie funkcjonalnych opakowań, przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia droższych materiałów barierowych, strukturalnych czy uszczelniających. Poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu współwtryskiwania, uzyskuje się ciągłą strukturę trójwarstwową, w której rdzeniowa warstwa funkcjonalna jest całkowicie odizolowana od środowiska zewnętrznego [72]. Zapewnienie odpowiedniego ułożenia warstw wewnątrz gniazda formy wtryskowej wymaga stosowania specjalistycznych systemów iglicowych. Narzędzia te umożliwiają szybkie i dokładne dozowanie materiałów w stanie stopionym według określonej sekwencji zdarzeń, co jednocześnie eliminuje wystąpienie wad wyrobów w procesie wtryskiwania (niedolania, zawirowania strumieni, deformacje warstw). Kolejnym z kluczowych czynników, decydujących o powodzeniu procesu COI, jest właściwy dobór odpowiedniej kombinacji materiałów: zewnętrznego i rdzeniowego. Oba materiały powinny charakteryzować się podobnym skurczem przetwórczym oraz współczynnikami rozszerzalności cieplnej. Ich znacząca rozbieżność może prowadzić do powstania zapadnięć, odkształceń, dużych naprężeń własnych, podatności na rozwarstwienie oraz osłabienia wytrzymałości połączenia międzywarstwowego. Konieczne jest również uzyskanie odpowiedniej adhezji na granicy warstw. Oczekiwana wytrzymałość warstw uzyskiwana jest dzięki zjawisku dyfuzji międzycząsteczkowej, zależnej od kompatybilności lub rozpuszczalności obu polimerów w stanie stopionym. W literaturze potwierdzono, że odpowiednia konfiguracja materiałowa i parametry współwtrysku mogą istotnie poprawiać właściwości mechaniczne gotowych wyrobów. Suhartono i współautorzy [154] wykazali, że mikrokomórkowe współwtryskiwanie PP i PP-GF (ang. *PP Glass Fibered*) pozwala poprawić wytrzymałość na rozciąganie oraz sztywność elementów względem klasycznego MuCell, przy jednoczesnej redukcji masy. Najkorzystniejszą konfiguracją okazało się zastosowanie PP jako warstwy zewnętrznej i PP-GF jako spienionego rdzenia. Z kolei Shen i Ren [148] dowiedli, że współwtryskiwanie akrylonitrylu-butanu-styrenu (ABS) i polimetakrylanu metylenu (PMMA) z zastosowaniem mechanizmu zaworu suwakowego umożliwia skuteczną integrację materiałów o różnych właściwościach w jednym detalu. Dzięki optymalizacji układu wlewowego i chłodzenia zredukowano odkształcenia wymiarowe, co potwierdza wysoką precyzję tej technologii.



Rys. 16. Zasada działania oraz ilustracja graficzna procesu współwtryskiwania. Opracowanie własne

Brak adhezji może prowadzić do powstawania naprężeń wewnętrznych podczas formowania, co w warunkach obciążenia zewnętrznego skutkuje

rozwarstwieniami i obniżeniem ogólnej wytrzymałości wypraski. Oba stosowane polimery powinny mieć zbliżone zakresy wartości temperatury przetwórstwa, ponieważ są wtryskiwane równocześnie przez tę samą dyszę. Znaczna różnica temperatury topnienia między materiałem zewnętrznym (A) a rdzeniowym (B) może prowadzić do degradacji termicznej tworzywa o niższej temperaturze uplastycznienia. W badaniach Gomesa i współautorów [56] wykazano, że zastosowanie technologii wtrysku dwukomponentowego z wykorzystaniem PP jako materiału rdzeniowego i PS jako warstwy zewnętrznej pozwala na uzyskanie struktury o wysokiej integralności warstwowej, pod warunkiem zastosowania odpowiednich kompatybilizatorów. Dodatek nanoglinek poprawiał adhezję przy niższych temperaturach przetwórstwa, natomiast kopolimer SEBS (styren–etylen–butylen–styren) zwiększał przyczepność warstw przy wyższych temperaturach uplastycznienia. Przeprowadzone testy ścinania wykazały istotny wzrost wytrzymałości połączenia międzywarstwowego, a stabilność procesu zwiększyła się dzięki ograniczeniu efektów skurczu i lepszemu rozkładowi ciśnienia w formie. Z kolei analizy przeprowadzone przez Jianga [73] wskazują, iż zastosowanie warstwy wiążącej (tie layer) składającej się z mieszaniny PE i polietylenu szczepionego bezwodnikiem kwasu maleinowego (PE-g-MAH) w procesie sekwencyjnego wtrysku dwukomponentowego znacząco poprawia adhezję między warstwami PE i PA6, co jest kluczowe w produkcji wielowarstwowych opakowań spożywczych, łączących barierowość PA6 z właściwościami i niskim kosztem PE. Najlepsze właściwości adhezyjne uzyskano przy zawartości 40% masowych PE-g-MAH oraz przy grubości warstwy wiążącej rzędu 15 µm. Proces współwtryskiwania wymaga odpowiednio zaprojektowanych form, które muszą zapewniać równomierne chłodzenie wypraski, co jest szczególnie istotne w przypadku opakowań cienkościennych, gdzie występują wysokie gradienty temperatury. Wśród ograniczeń tego procesu wyróżnia się wysokie koszty inwestycyjne, związane z koniecznością stosowania specjalistycznych maszyn i urządzeń sterujących, a także konieczność bardzo precyzyjnego doboru parametrów procesowych. Nierozwiązanym problemem pozostaje również recykling mechaniczny współwtryskiwanych wyprasek wielowarstwowych, szczególnie gdy uzyskano wysoką adhezję międzywarstwową pomiędzy materiałami różnoimiennymi. Pomimo tych wyzwań, współwtryskiwanie pozostaje jedną z podstawowych technologii, umożliwiających uzyskanie funkcjonalności barierowej w jednorazowym cyklu produkcyjnym. W opisywanej technologii wykorzystuje się różne konfiguracje materiałowe, wśród których najczęściej znajdują się zestawy PET/EVOH/PET, PP/EVOH/PP oraz PEHD/PA/PEHD. Stosowane są również struktury z udziałem surowców wtórnych, na przykład recyklowanego poli(tereftalanu etylenu) (rPET) z warstwami ochronnymi wykonanymi z PP lub poli(tereftalanu etylenu) modyfikowanego glikolem (PETG) [142]. W tabeli 8 zestawiono przykładowe konfiguracje materiałowe wykorzystywane w procesie współwtryskiwania, z uwzględnieniem ich właściwości barierowych i funkcji technologicznych w strukturze opakowania.

Tabela 8. Wymagania barierowe a konfiguracje materiałowe w opakowaniach otrzymywanych metodą COI. Opracowanie własne

Rodzaj materiału barierowego	Typowy materiał rdzeniowy (core)	Typowy materiał zewnętrzny (skin)	Uwagi technologiczne i projektowe
Bariera dla tlenu (O ₂)	EVOH, PA	PP, PET, BOPP	Wymaga zastosowania warstwy adhezyjnej; EVOH i PA wymagają szczelnej ochrony przed wilgocią
Bariera dla pary wodnej (H ₂ O)	PP, PEHD, PELD	PET, BOPP	Dobór materiałów o niskiej przenikalności pary wodnej; możliwe łączenie z barierą na gazy
Bariera zapachowa / aromatyczna	EVOH, PA	PET, PA	EVOH jest skuteczny wobec większości zapachów; wymagana stabilność międzywarstwowa
Bariera dla CO ₂	EVOH	PET, PP	Szczelność musi być utrzymana na połączeniach warstw
Bariera UV / światła	Czarna warstwa PELD z sadzą lub TiO ₂	PET z dodatkami UV	Możliwość uzyskania przez warstwę rdzeniową lub dodatek w warstwie zewnętrznej
Bariera mechaniczna / obniżona masa	PE, tworzywa porowate	PA, PET	Warstwa zewnętrzna musi zapewnić odporność mechaniczną, rdzeń może być porowaty, co powoduje wzrost właściwości tłumiących

c) Laminowanie – technologia umożliwiająca łączenie materiałów o odmiennych właściwościach, w celu uzyskania struktury o zakładanych cechach użytkowych i ochronnych. W odróżnieniu od wcześniej wymienionych procesów współwytłaczania i współwtryskiwania, laminowanie umożliwia łączenie warstw wytworzonych w innych procesach technologicznych – najczęściej w postaci folii, papieru, metalu lub ich kombinacji. Proces ten wykonuje się z zastosowaniem spoiw adhezyjnych lub poprzez działanie ciśnienia i temperatury. Laminowanie pozwala na łączenie praktycznie dowolnych kombinacji materiałowych, niezależnie od właściwości termoplastycznych. Cecha ta warunkuje możliwość produkcji opakowań przeznaczonych do produktów o bardzo wysokich wymaganiach ochronnych, wrażliwych na utlenianie, wilgoć lub promieniowanie UV. Ograniczenia metody laminowania, które niosą wyzwania technologiczne i środowiskowe, dotyczą głównie trudnego recyklingu opakowań wielomateriałowych [134]. W szczególności tych, zawierających w składzie warstwy aluminiowe czy polimery niekompatybilne. Kolejną z wad jest emisja lotnych związków

organicznych VOC (ang. *Volatile Organic Compounds*), w przypadku stosowania klejów rozpuszczalnikowych. Zhu i współpracownicy [191] wykazali, że podczas procesu laminowania, stosowanego w produkcji opakowań spożywczych, uwalniane są duże ilości VOC, głównie w postaci tlenowych związków organicznych i alkanów. Obecnie, rozwój technologii laminowania skupia się na poprawie nie tylko parametrów użytkowych, ale również zwiększeniu zgodności z zasadami zrównoważonego rozwoju i gospodarki o obiegu zamkniętym. Cel ten jest realizowany w zakresie prób opracowania technologii laminatów jednorodnych, stosowania klejów biopochodnych oraz przez separację warstw w procesach recyklingu chemicznego.

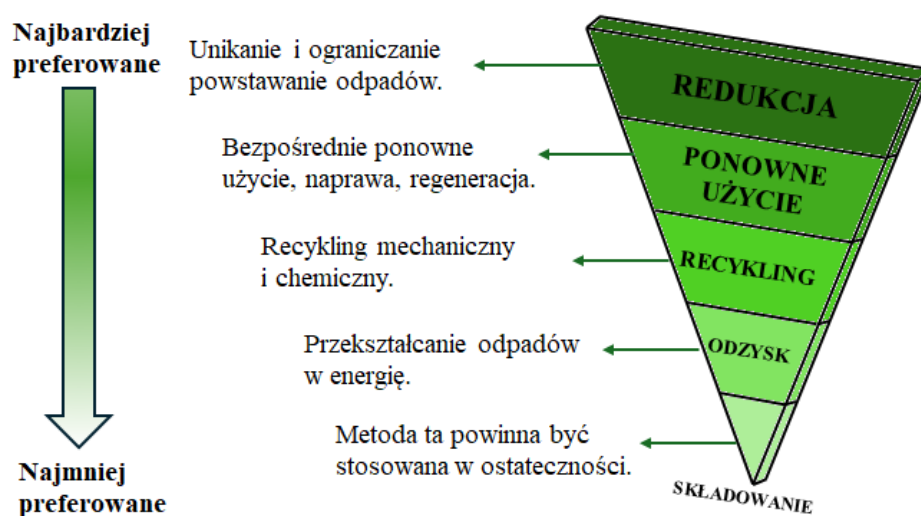
d) Technologie powlekania i metalizacji – obie metody mogą być stosowane samodzielnie, lub jako uzupełnienie procesów współwytłaczania i laminowania, w celu modyfikacji powierzchni folii bazowych poprzez nadanie im określonych właściwości. Proces powlekania polega na nanoszeniu cienkiej warstwy substancji funkcjonalnej na powierzchnię folii polimerowej lub papierowej. W badaniach Lazica i współautorów [95] dowiedziono, że zastosowanie technologii powlekania i metalizacji znacząco poprawia właściwości barierowe folii poliolefinowych stosowanych w opakowaniach spożywczych. Metalizowany BOPP wykazywał najniższą przenikalność tlenu spośród badanych materiałów, podczas gdy niepowlekany BOPP wykazywał przenikalność na poziomie kilkudziesięciu razy wyższym. Z kolei powlekanie kopolimerem akrylowym poprawiało selektywnie barierę gazową, nie mając jednocześnie istotnego wpływu na przenikanie wilgoci. W zależności od zastosowanej technologii powlekania oraz rodzaju środka powlekającego, możliwe jest osiągnięcie określonych efektów (poprawa barierowości, właściwości antymgławych, zdolności do zadruku, działania antybakteryjnego) [190]. Najczęściej stosowane powłoki funkcjonalne to lakiery (np. akrylowe, poliamidowe, poliuretanowe), dyspersje wodne polimerów, lakiery silikonowe, powłoki termozgrzewalne oraz substancje biodegradowalne [52]. Proces powlekania najczęściej realizowany jest metodami ciągłymi (powlekanie rolkowe, spiralne, kurtynowe), a także lakierowania fleksograficznego. Technologia metalizacji opiera się na osadzaniu cienkiej warstwy metalu (najczęściej aluminium) na powierzchni folii polimerowej lub innego podłoża. Proces ten odbywa się w warunkach próżni i realizowany jest najczęściej w technologii PVD (ang. *Physical Vapor Deposition*), podczas której zastosowany metal odparowuje wskutek działania wysokiej temperatury, a następnie osadza się w postaci cienkiej warstwy na schłodzonej powierzchni modyfikowanego elementu. Grubość nanoszonych warstw jest niewielka i najczęściej mieści się w zakresie 30-50 nm [99]. Materiałami, które najczęściej poddaje się procesowi metalizacji, są folie wykonane z BOPP, PET oraz papier.

Folie poddane metalizacji, np. MetPET, MetBOPP cechują się bardzo dobrymi właściwościami ochronnymi, wynikającymi z niskiej przenikalności dla tlenu i światła. Dzięki temu stosuje się je na szeroką skalę w opakowaniach do kawy, herbaty czy słodkich przekąsek. Na podstawie badań Verde i współautorów [175] stwierdzono, że technologia metalizacji i powlekania folii BOPP/metBOPP, zapewnia średnią do znaczącej barierowość wobec pary wodnej, skutecznie chroniąc higroskopijne produkty spożywcze, takie jak czekolada. W badaniach przechowywania przez 270 dni, tylko czekolada zapakowana w celofan wykazała znaczący wzrost lepkości, co wskazuje na niewystarczającą ochronę przed wilgocią. W pozostałych przypadkach, przy zastosowaniu materiałów metalizowanych lub powlekanych, nie zaobserwowano istotnych zmian.

1.4. CHARAKTERYSTYKA OGÓLNYCH ZAŁOŻEŃ GOSPODARKI W OBIEGU ZAMKNIĘTYM W KONTEŚCIE OPAKOWAŃ BARIEROWYCH

Wzrastająca popularność sztywnych i elastycznych opakowań barierowych sprawia, że ich globalna produkcja stale rośnie. Różnorodność materiałów stosowanych do produkcji opakowań jest jednak podstawowym czynnikiem determinującym procesy recyklingu. Poliolefiny, polimery aromatyczne, poliamidy, kopolimery EVOH, pierwiastki z grupy metali oraz powłoki nieorganiczne to komponenty o odmiennych właściwościach mechanicznych i przetwórczych. Złożone konfiguracje materiałowe przedłużają jakość i trwałość żywności, jednakże znacząco utrudniają procesy konwencjonalnych metod recyklingu. Dodatkowo, szereg innych czynników jak trwałe połączenie heterogenicznych warstw, zanieczyszczenia odpadów czy obecność dodatków przetwórczych, wpływa na spadek jakości surowca wtórnego. W świetle powyższych uwarunkowań, obserwuje się trudności w zakresie selektywnego przetwarzania materiałów poużytkowych, przez co podejmowane są próby opracowania struktur opakowaniowych umożliwiających łatwiejszą separację warstw i ich ponowne wykorzystanie. Mulakkal i współautorzy [117] udowodnili, że możliwe jest zaprojektowanie wielowarstwowych opakowań spożywczych w sposób sprzyjający recyklingowi, bez utraty ich właściwości użytkowych. Wprowadzenie lokalnej adhezji pomiędzy komponentami pozwoliło na kontrolowane obniżenie siły wiązania między warstwami, co ułatwiało ich separację. Natomiast zastosowanie wodno-rozpuszczalnej warstwy klejącej zapewniło wysoką wytrzymałość w warunkach przechowywania, a jednocześnie umożliwiało łatwe rozdzielenie warstw po kontakcie z wodą. Oba rozwiązania okazały się skuteczne w symulowanych warunkach recyklingu i mogą stanowić realną alternatywę dla obecnie stosowanych struktur wielowarstwowych. Mastroddi i współpracownicy [108] wykazali, że możliwe jest efektywne rozdzielenie warstw opakowań wielowarstwowych przy użyciu specjalnych rozpuszczalników, osiągając odzysk materiałów na poziomie 78%

dla układu PP/Al oraz 64% dla PE/PET/Al, przy jednoczesnym odzysku rozpuszczalnika na poziomie do 95%. Analizy DSC, TGA i FTIR potwierdziły brak degradacji odzyskanych polimerów, co umożliwia ich ponowne wykorzystanie w przetwórstwie. W zarządzaniu odpadami z tworzyw sztucznych istnieją różne modele postępowania, które można sklasyfikować od najbardziej do najmniej preferowanych. Na rysunku 17 przedstawiono hierarchię w zakresie zarządzania odpadami, tożsamą z obowiązującymi trendami środowiskowymi.



Rys. 17. Kolejność postępowania z odpadami tworzyw sztucznych w gospodarce o obiegu zamkniętym. Opracowanie własne

Na jej szczycie znajduje się redukcja, rozumiana jako unikanie i ograniczanie powstawania odpadów u źródła. Z uwagi na minimalizację zużycia surowców pierwotnych, stanowi najbardziej preferowaną strategię. Kolejny poziom stanowi ponowne użycie, obejmujące bezpośrednie wykorzystanie wyrobów lub ich komponentów bez przekształceń materiałowych. Takie działanie przyczynia się do zmniejszenia zapotrzebowania na nowe materiały oraz ograniczenia powstawania odpadów. Zajmujący trzeci poziom recykling, polega na odzysku materiałów z odpadów tworzyw sztucznych i ich ponownym przetworzeniu. Wiąże się jednak z zużyciem energii i ryzykiem obniżenia jakości materiałów. Niżej w hierarchii znajduje się odzysk energetyczny, polegający na przekształcaniu odpadów w energię cieplną lub elektryczną. Proces ten prowadzi do utraty wartości materiałowej i może generować emisje zanieczyszczeń. Ostatnim i najmniej preferowanym, a w wielu krajach zakazany sposobem postępowania, jest składowanie tworzyw sztucznych. Metoda ta nie pozwala na odzyskanie cennych zasobów materiałowych oraz wiąże się z ryzykiem długoterminowej degradacji środowiska przez zanieczyszczenia gleby, wód i powietrza. W pracy Bucknalla [16] wykazano, iż skuteczne wdrożenie

gospodarki o obiegu zamkniętym w sektorze wielowarstwowych opakowań spożywczych, wymaga nie tylko innowacji technologicznych w zakresie projektowania i recyklingu materiałów, ale również zmian systemowych i społecznych. Autorzy wskazują, że aż 80% z około 6,3 miliarda ton wyprodukowanych tworzyw sztucznych zostało już przekształcone w odpady, co wskazuje na pilną potrzebę tworzenia rozwiązań umożliwiających utrzymanie wartości tworzyw jak najdłużej w cyklu życia produktu.

Odpowiednie podejście do procesu recyklingu termoplastycznych opakowań barierowych wymaga integracji wiedzy z wielu dziedzin nauki, w tym inżynierii materiałowej, chemii polimerów, przetwórstwa tworzyw oraz analizy cyklu życia. Istnieje wiele sposobów klasyfikacji metod recyklingu. Czarnecka-Komorowska [32] wskazuje podział obejmujący trzy podstawowe grupy: recykling mechaniczny, surowcowy i organiczny. Ze względu na złożoność budowy opakowań wielowarstwowych, obejmującą zarówno różnorodność komponentów, jak i ich właściwości fizykochemiczne oraz możliwe zanieczyszczenia produktami spożywczymi, przedstawiono klasyfikację obejmującą cztery metody recyklingu [77]. Rozwiązanie to umożliwia uwzględnienie specyficznych uwarunkowań procesu odzysku tego typu odpadów.

- I. Recykling pierwotny – materiałowo zamknięty:** ponowne wykorzystanie odpadów w tej samej lub podobnej funkcji, do jakiej były pierwotnie przeznaczone. Dotyczy głównie niezanieczyszczonych, jednorodnych materiałowo odpadów poprodukcyjnych. Nie wymaga procesów przetwórczych, a jakość materiału pozostaje wysoka.
- II. Recykling wtórny – mechaniczny:** zbieranie, sortowanie, rozdrabnianie, czyszczenie i przetwarzanie odpadów w nowe produkty, poprzez ponowne formowanie. To najczęściej stosowana metoda recyklingu. Charakteryzuje się relatywnie niskimi kosztami operacyjnymi i prostotą technologiczną, jednakże może prowadzić do pogorszenia właściwości regranulatu (tworzywa w postaci granulatu uzyskanego w procesie ponownego przetwórstwa odpadów polimerowych, najczęściej w procesach wytłaczania i granulacji) lub recyklatu (materiału otrzymanego w wyniku procesów recyklingu, obejmującego różne formy w zależności od zastosowanej technologii i stopnia przetworzenia).
- III. Recykling trzeciorzędowy – chemiczny:** rozkład polimerów do monomerów, z których powstały, lub innych związków chemicznych. Obejmuje procesy pirolizy, depolimeryzacji czy solwolizy. Wymaga zaawansowanej infrastruktury i wysokich kosztów operacyjnych, lecz pozwala na odzysk surowców o wysokiej czystości.

IV. Recykling czwartorzędowy – odzysk energii: spalanie odpadów w celu odzyskania energii cieplnej i elektrycznej. Uznawany obecnie za najmniej preferowaną metodę recyklingu.

Największy potencjał w przetwarzaniu wielowarstwowych opakowań barierowych przypisuje się recyklingowi chemicznemu. Metoda ta nie jest jeszcze wystarczająco rozwinięta technologicznie, dlatego stopień jej wdrożenia na skalę przemysłową jest bardzo ograniczony. W warunkach współczesnego przemysłu dominuje recykling mechaniczny, aczkolwiek trudności związane z nierównomierną temperaturą topnienia warstw oraz niekompatybilnością polimerów w przypadku recyklingu wyprasek wielomateriałowych ograniczają możliwość ponownego wykorzystania tego typu recyklatów w produkcji wyrobów o wysokich wymaganiach jakościowych. Powyższe problemy powodują, iż istotnym zagadnieniem naukowo-badawczym są czynniki ograniczające efektywny recykling, opracowanie metod poprawiających kompatybilność materiałową oraz zwiększenie jakości otrzymywanych surowców wtórnych. Szczególnie ważne są również aspekty środowiskowe, ekonomiczne oraz zapewnienie bezpieczeństwa wtórnych materiałów opakowaniowych w kontekście ponownego kontaktu z żywnością.

1.4.1. Recykling mechaniczny termoplastycznych wyrobów opakowaniowych

Recykling mechaniczny jest obecnie jedną z najpowszechniej stosowanych metod odzysku wyrobów wykonanych z tworzyw termoplastycznych. Polega na fizycznym przetwarzaniu odpadów bez zmiany ich pierwotnej struktury chemicznej, aczkolwiek wielokrotne uplastycznianie może powodować degradację łańcuchów polimerowych [33]. Zjawisko to wynika z oddziaływania wysokiej temperatury, tlenu, wilgoci, reagentów chemicznych oraz naprężeń ścinających występujących podczas przetwórstwa. W pracy Uzosike i współautorów [173] stwierdzono, że mechaniczny recykling opakowań spożywczych wykonanych z termoplastów, takich jak PET, PE i PP, może być skutecznie realizowany nawet w instalacjach o małej wydajności, pod warunkiem odpowiedniej optymalizacji procesów technologicznych. Podkreślono, że poliolefiny i PET stanowią największy udział w strumieniu tworzyw opakowaniowych, co czyni je kluczowym celem odzysku surowcowego. Wskazano, że właściwie dobrane warunki przetwarzania pozwalają uzyskać surowiec wtórny o jakości umożliwiającej dalsze zastosowania, przy jednoczesnym ograniczeniu zużycia energii. Otrzymany regranulat wykorzystuje się ponownie w kolejnych procesach przetwórstwa. Najczęściej jednak jest używany do wytwarzania wyrobów o mniej rygorystycznych wymaganiach jakościowych niż materiał pierwotny. Opisywane zjawisko określane jest mianem downcyklingu. Analizy przeprowadzone przez zespół Helbiga [64] wskazują, że zmiana właściwości tworzyw po procesie recyklingu może mieć

charakter funkcjonalny (niższa barierowość), ekonomiczny (spadek wartości materiału), a także termodynamiczny (zanieczyszczenie lub spadek lepkości). W przypadku tworzyw termoplastycznych, recykling mechaniczny wykorzystuje zdolność tych materiałów do wielokrotnego uplastyczniania i ponownego przetworstwa, co odróżnia je od elastomerów usieciowanych oraz duroplastów. Do najczęściej poddawanych temu procesowi termoplastów należą między innymi: PEHD, PELD, PP, PET, PS oraz PVC. Na rysunku 18 przedstawiono etapy procesu recyklingu mechanicznego, z których każdy odgrywa zasadniczą rolę w zapewnieniu wysokiej jakości produktu końcowego [93].



Rys. 18. Schemat procesów składowych recyklingu mechanicznego opakowań z tworzyw termoplastycznych. Opracowanie własne

Na etapy procesu recyklingu mechanicznego składają się:

I. Zbiórka i segregacja – etap ten wpływa na jakość strumienia surowcowego, kierowanego do dalszego przetwarzania. Skuteczna segregacja wymaga nie tylko odpowiednio rozwiniętej infrastruktury logistycznej, lecz również spójnych regulacji prawnych, obejmujących systemy rozszerzonej odpowiedzialności producenta EPR (ang. *Extended Producer Responsibility*) oraz programy depozytowo-kaucyjne. Na tym etapie możliwe jest wstępne ograniczenie obecności zanieczyszczeń, materiałów niejednorodnych czy pozostałości organicznych. Pozwala to na minimalizację strat procesowych i ekonomicznych podczas kolejnych operacji. Ze względu na miejsce powstawania odpadów z tworzyw termoplastycznych, klasyfikuje się je na trzy główne strumienie. Pierwszy z nich stanowią odpady pokonsumenckie, obejmujące przede wszystkim opakowania jednostkowe po żywności, napojach, środkach czystości,

kosmetykach oraz wyrobach przemysłowych. Charakteryzują się wysoką heterogenicznością materiałową oraz znacznym stopniem zanieczyszczenia, pozostałościami produktu czy elementami etykiet. Drugi strumień tworzą odpady poprodukcyjne, powstające bezpośrednio w procesach przetwórstwa. Cechują się zazwyczaj jednorodnym składem chemicznym, małą zawartością zanieczyszczeń i tym samym wysoką podatnością na recykling mechaniczny. Trzecią grupę stanowią odpady użytkowe powstające w sektorze B2B (ang. *Business To Business*), obejmującym relacje handlowe i operacyjne pomiędzy przedsiębiorstwami, w ramach których towary lub usługi są przedmiotem wymiany wyłącznie między podmiotami gospodarczymi, z wyłączeniem konsumenta końcowego. Do tej kategorii zalicza się m.in. skrzynki transportowe wielokrotnego użytku, tacki, folie stretch oraz różnego rodzaju elementy techniczne. Ze względu na funkcjonowanie w systemach zamkniętego obiegu, odpady te charakteryzują się wysoką czystością materiałową i jednorodnością, co czyni je wartościowym surowcem wtórnym, który może być z dużą efektywnością ponownie wprowadzany do cyklu przetwórczego. Wysoka skuteczność selekcji materiałowej ma bezpośredni wpływ na parametry mechaniczne recyklatu, stabilność termiczną oraz możliwość wtórnego zastosowania w wybranym obszarze przemysłu. W pracy Bernata [12] opisano, iż skuteczność recyklingu opakowań z tworzyw sztucznych zależy przede wszystkim od sposobu ich zbierania i selekcji. Wskazano, że w krajach UE ponad 61% odpadów tworzywowych pochodzi z opakowań, a wskaźnik ich recyklingu wynosi zaledwie 35%, co oznacza, że większość nadal trafia do spalarni lub w coraz mniejszym stopniu na składowiska. Porównano systemy selektywnej zbiórki odpadów u źródła ich powstawania oraz zbiórki zmieszanej, wykazując, że pierwsza z metod pozwala uzyskać wyższą czystość materiału i większy potencjał odzysku. Opisany etap to nie tylko część technologicznego przygotowania materiału, ale również czynnik decydujący o całości recyklingu mechanicznego [133].

II. Sortowanie – proces ten ma na celu uzyskanie możliwie jednorodnych strumieni materiałowych. Odpady z tworzyw termoplastycznych można poddawać procesowi sortowania według wielu parametrów, spośród których najistotniejsze są [98]:

- **Rodzaj polimeru** - podstawowe i najważniejsze kryterium. Różnice we właściwościach termicznych, przetwórczych i mechanicznych poszczególnych tworzyw muszą zostać uwzględnione przy nastawach procesowych przetwórstwa wtórnego.
- **Barwa i transparentność** - obecność barwników może ograniczać możliwości ponownego zastosowania regranulatu. Wysoka transparentność odpadu stanowi atut w aplikacjach wymagających walorów estetycznych.
- **Czystość/stopień zanieczyszczenia** - obecność resztek żywności, olejów, etykiet, farb i dodatków wpływa na jakość recyklatu. W przypadku wyrobów jakościowych wymagane są rygorystyczne standardy dekontaminacji.

- **Postać fizyczna (kształt i rozmiar)** - czynnik ten wpływa na dobór technologii rozdrabniania oraz efektywność procesów transportu i magazynowania.
- **Gęstość materiału** - pozwala na sortowanie poprzez flotację, np. PET (gęstość > 1000 kg/m³) opada, a PE i PP (gęstość < 1000 kg/m³) unoszą się na wodzie.
- **Zastosowanie w pierwszym cyklu** - odpady z opakowań spożywczych, technicznych czy medycznych podlegają odmiennym restrykcjom jakościowym. Szczególnie surowe normy dotyczą materiałów ponownie przeznaczonych do kontaktu z żywnością.
- **Przewodność elektryczna lub magnetyczność** - stosowane przy separacji domieszek metalicznych (kapsle, etykiety z folii metalizowanej).
- **Zdolność do ponownego przetworzenia** - tworzywa łatwo- lub trudno- przetwarzalne są sortowane z myślą o dalszym kierunku zagospodarowania (recykling mechaniczny, chemiczny, odzysk energii).

W praktyce przemysłowej, proces sortowania opiera się najczęściej na kombinacji kilku kryteriów klasyfikacyjnych. W tym celu stosowane są zaawansowane technologie sortujące, umożliwiające separację złożonych mieszanin polimerów o podobnych właściwościach fizycznych, ale odmiennym składzie chemicznym (tab. 9).

Tabela 9. Porównanie wybranych metod sortowania tworzyw termoplastycznych. Opracowanie własne na podstawie [165]

Metoda sortowania	Zasada działania	Ograniczenia
Manualna	Oparta na wzrokowej ocenie kształtu, barwy, oznaczeń lub rodzaju produktu	Niska wydajność, duże ryzyko błędów, niska dokładność przy podobnych tworzywach
Flotacyjna (gęstościowa)	Separacja w wodzie na podstawie różnicy gęstości pomiędzy tworzywami	Brak skuteczności dla materiałów o zbliżonej gęstości, wymaga suszenia
NIR (bliska podczerwień)	Identyfikacja polimerów na podstawie widm spektralnych w zakresie bliskiej podczerwieni	Wysoki koszt instalacji, problemy z identyfikacją tworzyw o ciemnej barwie warstw wielomateriałowych
Tryboelektryczna (elektrostatyczna)	Rozdział cząstek na podstawie różnic w ładunku elektrostatycznym, generowanym przez tarcie	Czułość na wilgoć i zabrudzenia, wymaga dokładnego przygotowania materiału (suszenie, separacja)

W badaniach Lubongo i współautorów [102] wykazano, iż skuteczne sortowanie opakowań z tworzyw sztucznych stanowi kluczowy etap umożliwiający uzyskanie wysokiej jakości surowców wtórnych, a wdrożenie nowoczesnych

technologii sortujących, opartych na sztucznej inteligencji i robotyce znacząco poprawia precyzję i wydajność całego procesu. W badaniu wskazano, że systemy oparte na kamerach hiperspektralnych oraz uczeniu maszynowym osiągają dokładność identyfikacji materiałów rzędu 95–99%, a ich wydajność operacyjna może sięgać nawet kilku ton odpadów na godzinę. Technologie te umożliwiają skuteczne rozdzielanie trudnych do sortowania frakcji, takich jak folie, tworzywa ciemne lub laminaty wielowarstwowe, które powszechnie występują w opakowaniach spożywczych. Autorzy podkreślili również, że zaawansowana automatyzacja pozwala na ograniczenie obecności materiałów niepożądanych w strumieniu recyklatu, co bezpośrednio wpływa na poprawę jego właściwości użytkowych oraz zwiększa potencjał do wykorzystania w produkcji nowych opakowań przeznaczonych do kontaktu z żywnością.

III. Rozdrabnianie – proces rozdrabniania stanowi etap przygotowania wstępnie oczyszczonych odpadów pokonsumenckich PCR lub poprodukcyjnych. Jego celem jest redukcja objętości (zwłaszcza opakowań) do wymiarów umożliwiających ich dalsze przetwórstwo w wylączarkach regranulujących lub innych maszynach (wtłaczarka, urządzenia do rotomoldingu). Celem procesu jest uzyskanie jednorodnej frakcji o wymiarach od kilku do kilkunastu milimetrów, przy czym jedynie w wyjątkowych przypadkach dąży się do otrzymania cząstek proszkowych o rozmiarach poniżej 1 mm. Dobór technologii rozdrabniania zależy od rodzaju, grubości, podatności na odkształcanie oraz twardości materiału, a także od kształtu i wymiarów nadawy. W praktyce przemysłowej, najczęściej stosuje się młyny nożowe, udarowe oraz wolnoobrotowe dwu- lub wielowalowe urządzenia rozdrabniające. Młyny udarowe wykorzystują siłę uderzenia wirujących elementów (np. tzw. bijaków) do dezintegracji elementów o małej udarności. Młyny wolnoobrotowe z przeciwbieżnymi wałami stosuje się w przypadku wielkogabarytowych lub silnie zanieczyszczonych odpadów oraz tworzyw porowatych [158]. W procesie rozdrabniania, część energii dostarczonej do urządzenia nie jest bezpośrednio wykorzystana do realizacji procesów podziału materiału, ale podlega zamianie na ciepło na skutek tarcia cząstek rozdrabnianego materiału o wewnętrzne ścianki komory roboczej, a także wzajemnie o siebie. Ponadto, efektywność energetyczna procesu rozdrabniania zależy od dostosowania sposobu podziału materiału do jego właściwości sprężysto-plastycznych. Na podstawie analizy literatury można stwierdzić, że dla większości tworzyw polimerowych, podatnych na odkształcenia plastyczne, korzystnym rozwiązaniem jest stosowanie młynów nożowych [86, 88, 156]. W budowie młynów nożowych kluczowym elementem jest wirnik z osadzonymi nożami tnącymi ruchomymi, współpracującymi z nożami zamocowanymi w obudowie wirnika [157]. Współpraca krawędzi tnących w minimalnej szczelinie międzyłożowej jest niezbędna dla efektywnego przecinania materiału przez ścinanie (metoda nożyczkowa). W celu uzyskania odpowiedniego stopnia rozdrobnienia stosuje się sita o określonej średnicy otworów, które są elementem konstrukcyjnym, ograniczającym przestrzeń roboczą wirnika. Prace Konieczki

i Sykutery dowiodły, że efektywnym sposobem podziału materiałów, zwłaszcza elastomerów i poliolefinowych tworzyw porowatych jest cięcie skośne, z użyciem noży o prostoliniowych krawędziach, pochylonych w stosunku do osi wirnika [87, 90, 155]. Ten sposób rozdrabniania materiałów polimerowych charakteryzuje się niewielkim zużyciem energii na cięcie i rozdrabnianie, zwłaszcza dla elastomerów oraz wytworów cienkościennych, porowatych i niepodatnych na procesy recyklingu mechanicznego [69, 155, 156, 161]. Podstawową wielkością procesową, decydującą o efektywności procesu rozdrabniania jest energochłonność w odniesieniu do wydajności oraz rozkład wielkości frakcji otrzymanych recyklatów. Wpływ na ich poziomy wartości mają: odpowiedni rozmiar sit, prędkość obrotowa wirnika, szczelina międzynożowa oraz geometria noży tnących [155, 159]. W badaniach Wonga i współautorów [183] stwierdzono, iż skuteczność rozdrabniania odpadów opakowaniowych z tworzyw termoplastycznych, takich jak PEHD, PET i PP zależy bezpośrednio od geometrii ostrzy, ich orientacji na wale oraz liczby wałów w maszynie. W badaniach podkreślono, że ostrza dwukrawędziowe zapewniają lepszą efektywność cięcia niż ostrza wielokrawędziowe, które zwiększały ryzyko ślizgania się materiału po powierzchni tnącej i powodowały nawroty obrotów wału, co obniżało wydajność maszyny. Ponadto zauważono, że ostrza spiralnie rozmieszczone w układach jednowałowych sprzyjają nagrzewaniu i uplastycznianiu tworzywa. W monografii Sykutery [155] wykazano, że największą skuteczność cięcia i rozdrabniania litych, porowatych wytłoczyn oraz wyprasek poliolefinowych uzyskano stosując noże o kątach ostrza $\beta_r = 30^\circ$ oraz $\beta_s = 60^\circ$ oraz $\beta_{r,s} = 60^\circ$, przy jednoczesnym pochyleniu ich krawędzi tnących względem osi wirnika o kąt $2\lambda = 6^\circ$ lub o $2\lambda = 13,5^\circ$. Stwierdzono także, że procesy cięcia i rozdrabniania są najbardziej efektywne w minimalnej szczelinie pomiędzy nożami tnącymi, która kształtuje się w przedziale 0,06-0,1 mm (ze względu na możliwości techniczne). Jest to ważne zwłaszcza dla procesów rozdrabniania elastomerów i wyrobów cienkościennych. Zastosowanie odpowiednich nastaw procesowych (geometria noży, szczelina międzynożowa, prędkość obrotowa wirnika) w stosunku do właściwości rozdrabnianego materiału i kształtu nadawy, pozwala na uzyskanie jednorodnej frakcji recyklatu o małym rozrzucie wielkości cząstek w procesie realizowanym jednostopniowo. Podkreśla to istotność realizacji dalszych procesów składowych recyklingu mechanicznego. Duże różnice w wielkości cząstek mogą prowadzić do sytuacji, w której mniejsze z nich ulegają wcześniejszemu uplastycznieniu podczas przetwórstwa, natomiast większe pozostają niedostatecznie stopione. Skutkuje to niestabilnym przepływem stopionego tworzywa polimerowego oraz potencjalnymi wadami wtórnych wyrobów (smugi, pęcherze, niedolania). Z tego względu, przebieg procesu rozdrabniania ma istotny wpływ na dalsze etapy składowe recyklingu mechanicznego. Do kontroli procesu coraz częściej stosuje się zautomatyzowane systemy pomiaru temperatury w komorach roboczych. Dzięki tego typu rozwiązaniom, możliwe jest uzyskanie półproduktu o wysokim

stopniu jednorodności, który może być dalej przetwarzany z minimalną utratą jakości, względem materiałów pierwotnych.

IV. Mycie i suszenie – celem tych procesów jest usunięcie wszelkich zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych, które mogą w negatywny sposób wpływać na jakość wytwarzanego recyklatu. Do powszechnie spotykanych zanieczyszczeń zalicza się etykiety, kleje, kurz, tłuszcze, metale czy inne materiały niepolimerowe. W badaniach zespołu Bezeraja [13] wykazano, że obecność zanieczyszczeń w recyklingu butelek PET, takich jak inne tworzywa czy substancje dodane niecelowo, może obniżyć masę cząsteczkową recyklatu nawet o 30%, co wpływa negatywnie na jego właściwości mechaniczne i barierowe. Autorzy podkreślili, że tylko dobrze kontrolowany proces mechanicznego recyklingu może zagwarantować bezpieczeństwo materiału do ponownego użycia w kontakcie z żywnością. Proces czyszczenia prowadzony jest zazwyczaj wieloetapowo i obejmuje:

1. **Mycie na mokro:** zanurzenie lub płukanie materiału wodą lub roztworami wodnymi z dodatkiem środków powierzchniowo czynnych.
2. **Mycie na gorąco:** zastosowanie podgrzanej wody (ok. 85–95°C) z dodatkiem detergentów lub roztworów zasadowych, w celu usunięcia trudnych do oddzielenia zanieczyszczeń.
3. **Płukanie:** kilkukrotne płukanie wodą, pozwalające na redukcję pozostałości chemikaliów i detergentów po wcześniejszych etapach mycia.
4. **Suszenie:** usunięcie wilgoci z materiału przy użyciu suszarek pneumatycznych lub tunelowych, co zapobiega degradacji polimerów podczas dalszego przetwórstwa.

Każdy z wymienionych etapów jest dostosowany do wybranego strumienia odpadów, rodzaju opakowania oraz stopnia zabrudzenia. W strukturach wielomateriałowych, np. PET/EVOH/PE, elementy wymagają zastosowania zaawansowanych technologii, wśród których wyróżnia się kąpiele chemiczne czy stosowanie selektywnych rozpuszczalników.

V. Wytłaczanie regranulujące – po etapach rozdrabniania i dokładnego suszenia, tworzywa sztuczne zostają poddane formowaniu, którego celem jest przekształcenie wtórnego surowca w pełnowartościowy granulat. Etap ten, przeprowadzany jest w wytłaczarkach jedno- lub wieloślismakowych, gdzie przygotowany odpad ulega uplastycznieniu pod wpływem temperatury i tarcia mechanicznego. Proces ten zapewnia mieszanie materiału, co ma kluczowe znaczenie dla ujednolicenia właściwości regranulatu. Na tym etapie, do masy polimerowej często wprowadza się dodatki przetwórcze w formie plastyfikatorów, środków antyutleniających czy barwników [170]. Podczas

przepływu przez układ uplastyczniający, tworzywo może być poddawane filtracji. Jest to ostatni etap, w którym system złożony z metalowych siatek lub płyt może zatrzymać resztki zanieczyszczeń, nieusuniętych we wcześniejszych krokach. W nowoczesnych liniach recyklingowych stosuje się wysokowydajne systemy filtracyjne z funkcją samooczyszczania. Rozwiązanie to, umożliwia pracę ciągłą, nawet przy wysokim poziomie zanieczyszczenia wsadu [84]. Ostatnim etapem jest kształtowanie granulatu, który w zależności od zastosowanej technologii może przyjmować różny kształt i formę (tab. 10).

Tabela 10. Metody granulacji tworzyw termoplastycznych w procesie recyklingu mechanicznego

Metoda granulacji	Zasada działania	Zalety
Cięcie na sucho	Tworzywo wypływa z dyszy w formie cienkich nitek, chłodzone w wodzie i cięte po schłodzeniu	Prosta technologia, niskie koszty inwestycyjne, wysoka jakość granulatu
Cięcie w wodzie	Tworzywo cięte pod wodą natychmiast po wypłynięciu z dyszy, chłodzenie i cięcie zachodzi jednocześnie	Wysoka wydajność, lepsze chłodzenie, możliwość pracy ciągłej, idealna dla tworzyw wysokotopliwych
Cięcie na gorąco z chłodzeniem powietrznym	Noże tną granulaty przy głowicy dyszy, a produkt chłodzony jest gorącym powietrzem	Szybkie formowanie granulatu, brak konieczności stosowania kąpieli wodnej

Uzyskany regranulat jest ostateczną formą całego procesu recyklingu mechanicznego, która może być dalej wykorzystywana w technologiach wtryskiwania czy wytłaczania. Warto odnotować, iż w wybranych zastosowaniach konieczne jest spełnienie wymagań regulacyjnych, dotyczących czystości regranulatu. Odpowiednie dopasowanie procesu do właściwości aplikacyjnych materiału zwiększa szanse na efektywne i zrównoważone wprowadzenie tworzywa do kolejnego cyklu życia produktu.

1.4.2. Wyzwania związane z recyklingiem opakowań wielowarstwowych

Pomimo wielu zalet funkcjonalnych opakowań wielowarstwowych, ich kompleksowa budowa jest głównym powodem, który może utrudniać lub całkowicie uniemożliwiać efektywne przetwarzanie wtórne [7]. Wśród czynników determinujących, iż recykling takich opakowań jest wyzwaniem dla branży przetwórstwa tworzyw należy wymienić [164]:

a) trwale połączenie heterogenicznych warstw: opakowania wielowarstwowe są projektowane w sposób, aby zapewnić wysoką adhezję między warstwami

materiałowymi. Silnie związana struktura generuje problemy podczas konwencjonalnych metod oddzielania poszczególnych warstw. Może to skutkować uzyskaniem przemiałów o niejednorodnych właściwościach mechanicznych, chemicznych czy termicznych. W badaniach Sleiniute i współautorów [151], wykazano, iż możliwe jest efektywne rozdzielenie warstw wielowarstwowych opakowań spożywczych z udziałem polimerów, takich jak PE, PP oraz folii aluminiowej, przy użyciu wodnego roztworu kwasu azotowego wspomaganego ultradźwiękami. Proces prowadzony w temperaturze 55–75°C umożliwił delaminację opakowań i odzysk trzech frakcji tworzyw sztucznych o różnych właściwościach mechanicznych. Najbardziej wytrzymały materiał osiągnął średnią wytrzymałość na rozciąganie 4,99 MPa, próbki o niższej spójności wykazywały wytrzymałość rzędu 3,17 MPa, a najmniej stabilna frakcja zaledwie 0,09 MPa. Pomimo pogorszenia właściwości względem materiałów pierwotnych, odzyskane polimery wykazały potencjał do wtórnego zastosowania w produktach niskomechanicznych, np. w budownictwie lub jako komponenty opakowań technicznych,

b) różnorodność struktur materiałowych: różnorodność zapotrzebowania na materiały wielowarstwowe powoduje, iż na rynku znajduje się ogromna ilość konfiguracji laminatów. Mogą one różnić się liczbą warstw, grubością, rodzajem warstw łączących oraz dodatków przetwórczych. Duża zmienność struktur sprawia, że niemożliwe jest prowadzenie skutecznego odzysku materiału z zastosowaniem uniwersalnych linii recyklingowych. Odmienne strumienie odpadów mogą wymagać indywidualnego dostosowania parametrów sortowania, mycia i przetwórstwa, co wpływa na aspekty technologiczne i ekonomiczne. Badania Sanchez-Rivery i współpracowników [139] pokazały jednak, iż zastosowanie metody STRAP (ang. *Solvent-Targeted Recovery and Precipitation*) umożliwia niemal całkowity odzysk poszczególnych warstw z wielowarstwowych opakowań plastikowych, poprzez selektywne rozpuszczanie i wytrącanie polimerów. W badaniach przeprowadzonych na przemysłowych laminatach PE/EVOH/PET uzyskano ~100% odzysku masowego dla każdego z trzech komponentów. Otrzymane polimery charakteryzowały się czystością porównywalną z surowcami pierwotnymi oraz zachowały właściwości przetwórcze, co potwierdzono m.in. analizami DSC,

c) spadek właściwości regranulatów: w wyniku wielokrotnego przetwórstwa tworzywa termoplastycznego dochodzi do skracania łańcuchów polimerowych. Proces ten prowadzi do obniżenia masy cząsteczkowej, zmiany lepkości oraz pogorszenia właściwości reologicznych i mechanicznych regranulatu. Wskutek tych czynników, regranulat charakteryzuje się gorszą płynnością, obniżoną wytrzymałością mechaniczną i nieprzyjemnym zapachem. Dodatkowo, na spadek właściwości wpływa obecność zanieczyszczeń w postaci innych polimerów. W badaniach Dawouda i współautorów [35] wykazano, iż nawet niewielki udział zanieczyszczeń obcymi polimerami znacząco wpływa na

właściwości mechaniczne regranulatu polipropylenu (rPP). W badaniach eksperymentalnych kilkuprocentowy dodatek PET spowodował spadek wydłużenia przy zerwaniu aż o 46,8% oraz obniżenie udarności o 9%. Przy zawartości 10% PLA odnotowano wzrost wskaźnika płynięcia (MVR) o 118%. Wyniki te wskazują, że już niewielkie zanieczyszczenia w rPP mogą powodować utratę właściwości, co ogranicza jego zastosowanie w wymagających aplikacjach i podkreśla znaczenie dokładnego sortowania odpadów. Z danych przedstawionych przez zespół Kaaragaca [79] wynika, że obecność zanieczyszczeń polipropylenowych w recyklicie PEHD pochodzącym z opakowań butelkowych prowadzi do wyraźnej degradacji właściwości mechanicznych materiału. Już przy niewielkiej zawartości PP zaobserwowano spadek udarności, a także obniżenie wydłużenia przy zerwaniu. Materiał stawał się mniej ciągliwy i bardziej podatny na kruche pękanie. Dodatkowo, analizy reologiczne wykazały zmniejszoną lepkość i stabilność przetwórczą,

d) ograniczone możliwości sortowania: zarówno czujniki optyczne, jak również te z zakresu bliskiej podczerwieni, w niskim stopniu rozróżniają wielowarstwowe folie, zwłaszcza gdy warstwy funkcjonalne są bardzo cienkie (od kilku do kilkunastu μm). W efekcie, laminaty trafiają do strumienia odpadów zmieszanych lub identyfikowane są jako tzw. „inny plastik”. Obniża to czystość frakcji surowcowej i zwiększa koszty dalszej obróbki,

e) zanieczyszczenia resztkami produktu: pozostałości żywności (tłuszcze, białka, cukry, płyny) mogą prowadzić do degradacji chemicznej, pogorszenia właściwości mechanicznych i nieprzyjemnych zapachów. Mogą dodatkowo zakłócać procesy czyszczenia i zwiększać użycie wody, energii oraz detergentów. Obecność resztek biologicznych może sprzyjać rozwojowi mikroorganizmów, co stwarza zagrożenia sanitarne i ogranicza możliwość zastosowania tego typu materiałów do dalszych kontaktów z żywnością,

f) opłacalność ekonomiczna: koszt poszczególnych operacji zbierania, rozdrabniania, mycia, delaminacji może przewyższać wartość uzyskanego regranulatu. Tak uzyskany materiał często kwalifikuje się jedynie do zastosowań niskowartościowych (tzw. down-cycling). Brak dopłat lub opłat produktowych sprawia, że jednostki przetwórcze niechętnie przyjmują strumienie wielowarstwowych opakowań spożywczych,

g) fragmentaryczne i niespójne regulacje prawne: brak jednolitych, międzynarodowych wytycznych związanych z oznaczaniem i projektowaniem opakowań wielowarstwowych utrudnia ich identyfikację oraz dalsze przetwarzanie. Obecnie wprowadzane regulacje, jak Rozporządzenie UE 2022/1616, praktycznie wykluczają recyklaty pochodzące z laminatów barierowych do zastosowań pierwotnych. Dodatkowo, rozporządzenie wprowadza skomplikowaną procedurę zatwierdzania technologii recyklingu, opartą na ocenie ryzyka przez Europejski Urząd ds. Bezpieczeństwa Żywności.

Proces ten bywa długotrwały, kosztowny i często niedostępny dla mniejszych jednostek recyklingowych. Tego typu działanie może hamować wdrażanie innowacyjnych technologii i ograniczać rozwój rynku surowców wtórnych,

h) brak oznaczeń na opakowaniach: konsumenci często nie są w stanie rozpoznać składu laminatów, co skutkuje błędną identyfikacją i nieprawidłowym umieszczeniu opakowania w koszu na odpady. Prowadzi to do ich zanieczyszczenia i obniża efektywność całego procesu odzysku. Brak obowiązku standaryzacji oznaczeń utrudnia również wprowadzanie systemów rozszerzonej odpowiedzialności producenta (EPR), które powinny promować recykling tego typu materiałów,

i) niewielka dostępność instalacji recyklingu chemicznego: zaawansowane technologie pirolizy, solwolizy czy depolimeryzacji wciąż znajdują się we wczesnej fazie rozwoju technologicznego. Dodatkowo, charakteryzują się wysokim zużyciem energii oraz kosztami inwestycyjnymi,

j) niewystarczające wdrożenie zasad „design for recycling”: opakowania wielowarstwowe ukierunkowane są głównie na osiągnięcie właściwości funkcjonalnych, np. barierowych. Pomija się jednak aspekt końcowego zagospodarowania. Brak łatwo mieszalnych warstw lub zastosowania monomateriałów uniemożliwia recykling,

k) dynamicznie zmieniające się receptury opakowań: producenci na bieżąco wprowadzają nowe składy laminatów, które nie są uwzględnione w katalogach sortowniczych. Powoduje to problemy w rozpoznawaniu strumienia odpadów i brak danych procesowych dotyczących poszczególnych etapów recyklingu.

1.5. PODSUMOWANIE ANALIZY STANU WIEDZY

Na podstawie przeprowadzonej analizy literatury można stwierdzić, że w obszarze przetwórstwa tworzyw sztucznych, szczególnie w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym, występują istotne luki badawcze. Dotyczą one przede wszystkim oceny podatności na recykling mechaniczny cienkościennych wielowarstwowych wyprasek opakowaniowych, jak również wpływu parametrów procesu współwtryskiwania na ich właściwości użytkowe i mechaniczne. W literaturze dominują badania dotyczące procesu współwytłaczania, bardzo rzadko natomiast w publikacjach naukowych prezentowane są prace dotyczące technologii współwtryskiwania. Tymczasem to właśnie metoda COI pozwala na efektywne kształtowanie cienkościennych opakowań o bardziej złożonej geometrii, w połączeniu z właściwościami barierowymi. Zauważalny jest również niedostatek prac naukowych opisujących wpływ parametrów współwtryskiwania, takich jak: prędkość wtrysku, czas opóźnienia podawania materiału B względem A (B-core), czas docisku

i chłodzenia na rozkład grubości warstw A-B-A oraz ciągłość warstw funkcjonalnych (barierowych). Dotychczasowe prace badawcze skupiają się głównie na aspektach technologicznych wtryskiwania barierowych wyprasek wielowarstwowych, jednakże w większości przypadków nie zawierają zintegrowanej oceny właściwości takich wyrobów pod kątem ponownego ich wykorzystania, jako pełnowartościowego surowca wtórnego. Brakuje kompleksowych badań dotyczących procesu rozdrabniania cienkościennych wyprasek wielowarstwowych, w tym wpływu ich sposobu podawania na sprawność pojedynczego cięcia między krawędziami noży tnących. Ponadto, brakuje publikacji naukowych podejmujących zagadnienia wpływu sposobu rozdrabniania na możliwość mechanicznego oddzielania się warstwy rdzeniowej (materiał B) od pozostałych warstw (materiał A). Nie znaleziono badań w zakresie oceny stopnia rozdrobnienia wyprasek wielowarstwowych na efektywność dozowania recyklatów do kolejnego procesu przetwórczego (np. do wylączarki regranulującej lub bezpośrednio do wtryskarki). Istotnym zagadnieniem jest także ocena wpływu lepkości pozornej wtryskiwanych komponentów na rozkład grubości poszczególnych warstw i ciągłość warstwy funkcjonalnej (rdzeniowej). Publikacje podejmujące tematykę recyklingu wielowarstwowych materiałów opakowaniowych najczęściej koncentrują się na technologiach rozdzielania warstw lub na chemicznym odzysku pojedynczych tworzyw. Pomija się proces recyklingu mechanicznego jako potencjalnie najbardziej efektywną i ekonomiczną metodę odzysku. Skuteczne metody przetwarzania materiałów wielowarstwowych mogą znacząco przyczynić się do zmniejszenia energochłonności procesów, obniżenia emisji gazów cieplarnianych i zwiększenia udziału recyklatów w produkcji. Opracowanie technologii umożliwiającej skuteczne rozdrabnianie i przetwarzanie tego typu materiałów wpisuje się w globalne cele gospodarki cyrkularnej, pozwalając ograniczyć składowanie odpadów i poprawić bilans ekologiczny przemysłu opakowaniowego.

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literatury stwierdzono, że:

- a) większość publikacji prezentujących wyniki badań podatności na recykling mechaniczny wytworów wielowarstwowych ogranicza się do folii barierowych. Brak jest artykułów naukowych, w których obiektem badań były cienkościenne wypraski wielowarstwowe wytworzone metodą współwtryskiwania,
- b) nie znaleziono opracowań naukowych dotyczących procesów cięcia i rozdrabniania cienkościennych wyprasek trójwarstwowych, w szczególności zawierających warstwę rdzeniową wykonaną z regranulatów, uwzględniających jednocześnie energochłonność tych procesów,

- c) współwtryskiwanie jako technologia wytwarzania cienkościennych wyrobów wielowarstwowych znajduje coraz szersze zastosowanie, jednak brakuje opracowań, w których analizowano właściwości mechaniczne i użytkowe otrzymanych wyprasek,
- d) dotychczasowe badania nie dostarczają wystarczających informacji na temat wpływu parametrów procesu współwtryskiwania na rozkład grubości warstw oraz ciągłość warstw funkcjonalnych,
- e) brakuje opracowań naukowych dotyczących oceny właściwości przetwórczych i użytkowych regranulatów otrzymanych w procesach recyklingu mechanicznego, wielowarstwowych wyprasek współwtryskiwanych,
- f) pomimo obserwowanego wdrażania zasad gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ) i dyrektyw UE w zakresie konieczności stosowania regranulatów w wyrobach opakowaniowych, badania naukowe w niewielkim stopniu wspierają proces przemysłowej implementacji rozwiązań opartych na przetwarzaniu i ponownym wykorzystaniu wielowarstwowych opakowań polimerowych, uzyskanych w technologii współwtryskiwania.

W związku z powyższym, niniejsza rozprawa doktorska podejmuje próbę uzupełnienia istniejącej luki w zakresie prezentacji wyników badań, dostarczając wiedzy na temat podatności trójwarstwowych wyprasek barierowych na procesy recyklingu mechanicznego, a także możliwości ponownego zastosowania uzyskanych recyklatów jako warstwy barierowej w nowych opakowaniach do żywności.

2. CEL I ZAKRES PRACY

2.1. HIPOTEZA

Istnieje możliwość ponownego zastosowania materiału uzyskanego w procesach recyklingu mechanicznego trójwarstwowych wyprasek opakowaniowych, wytworzonych w technologii współwtryskiwania, jako warstwy rdzeniowej w nowych tego typu wytworach, a także kształtowania ich właściwości użytkowych poprzez odpowiedni dobór parametrów procesu wytwarzania.

2.2. CELE NAUKOWE PRACY

Na podstawie analizy stanu wiedzy sformułowano główne cele naukowe rozprawy doktorskiej. W pierwszym etapie części doświadczalnej przeprowadzono badania wstępne z zastosowaniem trójwarstwowych, oryginalnych wyprasek PP/EVOH/PP (pierwszy cykl współwtryskiwania). W drugim cyklu przetwórczym użyto podobnych obiektów badań, przy czym część rdzeniową wyprasek stanowił regranulat R(PP+EVOH), otrzymany w procesie recyklingu mechanicznego wyprasek PP/EVOH/PP (drugi cykl współwtryskiwania). Ostatnia grupa badań dotyczyła ponownego recyklingu mechanicznego wyprasek trójwarstwowych PP/R(PP+EVOH)/PP. Przedstawione poniżej cele dotyczą zatem różnych etapów realizacji części doświadczalnej pracy. Sformułowano następujące szczegółowe cele naukowe:

- 1) Określenie podatności cienkościennych wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP wytworzonych w technologii współwtryskiwania na procesy składowe recyklingu mechanicznego,
- 2) Ocena wpływu zawartości kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego (EVOH) na właściwości przetwórcze mieszaniny PP+EVOH po pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego,
- 3) Określenie odpowiednich warunków cięcia i rozdrabniania cienkościennych, trójwarstwowych opakowań PP/EVOH/PP oraz PP/R(PP+EVOH)/PP, w kierunku podwyższenia efektywności procesowej,
- 4) Ocena wpływu parametrów procesu współwtryskiwania na wybrane właściwości trójwarstwowych opakowań PP/EVOH/PP i PP/R(PP+EVOH)/PP oraz na relacje geometryczne pomiędzy warstwami w ściance wypraski PP/R(PP+EVOH)/PP (pierwszy cykl recyklingu mechanicznego w obiegu zamkniętym),

- 5) Określenie własności mechanicznych wyprasek z regranulatu R(PP+EVOH), uzyskanego podczas rozdrabniania wytworów PP/R(PP+EVOH)/PP (drugi cykl recyklingu w obiegu zamkniętym).

2.3. ZAKRES PRACY

Niniejsza praca dotyczy zagadnień związanych z przetwórstwem i recyklingiem mechanicznym barierowych opakowań do żywności, wykonanych z tworzyw termoplastycznych. Przedmiotem badań są trójwarstwowe wypraski zawierające polipropylen (PP) oraz kopolimer etylenu i alkoholu winylowego (EVOH), otrzymane w technologii współwtryskiwania. Zakres pracy obejmuje szczegółową analizę literatury dotyczącą funkcji, właściwości użytkowych oraz wymagań stawianych nowoczesnym opakowaniom stosowanym w dystrybucji żywności. W analizie uwzględniono materiały wykorzystywane do produkcji opakowań barierowych oraz technologie ich wytwarzania, z naciskiem na zagadnienia związane z recyklingiem, ze szczególnym uwzględnieniem recyklingu mechanicznego. Część badawcza pracy została podzielona na badania wstępne i główne. W badaniach wstępnych dokonano oceny:

- a) przenikalności tlenu przez pierwotne wypraski trójwarstwowe PP/EVOH/PP, jako poziom odniesienia do dalszych badań w tym zakresie, realizowanych w ramach badań głównych,
- b) podatności opakowań pierwotnych PP/EVOH/PP na proces cięcia, rozdrabniania i separacji warstw,
- c) właściwości przetwórczych regranulatu R(PP+EVOH), otrzymanego w procesie recyklingu mechanicznego oryginalnych wyprasek PP/EVOH/PP (pierwszy cykl recyklingu). Zdolność do płynięcia stopionego materiału wtórnego oznaczono za pomocą wskaźnika MFR oraz poprzez pomiar lepkości pozornej w formie wtryskowej,
- d) właściwości mechanicznych wyprasek otrzymanych w standardowym procesie wtryskiwania z regranulatu R(PP+EVOH), otrzymanego w procesie recyklingu mechanicznego pierwotnych wyprasek PP/EVOH/PP (pierwszy cykl recyklingu).

Badania główne zostały podzielone na trzy etapy. W pierwszych dwóch etapach, obiektami badawczymi były cienkościenne, trójwarstwowe wypraski opakowaniowe, jednak różniły się one między sobą kształtem, wymiarami oraz zawartością objętościową warstwy rdzeniowej. Część obiektów pozyskano bezpośrednio z firmy Mold-Masters (Cincinnati, USA) oraz z firmy Menshen (Barcelona, Hiszpania). Pozostałe zostały wytworzone samodzielnie w warunkach pilotażowych (potwierdzenie w załączniku nr 1) w laboratorium przemysłowym firmy Mold-Masters (Georgetown, Kanada). W trzecim etapie

objektami badań były standardowe próbki badawcze wytworzone w laboratorium Katedry Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej.

W pierwszym etapie badań głównym obiektem badań była cienkościenna wypraska trójwarstwowa PP/EVOH/PP ze zmienną zawartością objętościową warstwy rdzeniowej, której udział wynosił odpowiednio 8, 10 oraz 12% obj. W ramach tego etapu:

- a) przeprowadzono identyfikację składników materiałowych wyprasek oraz podjęto próbę weryfikacji zawartości EVOH w warstwie rdzeniowej,
- b) przeprowadzono badania procesów cięcia i rozdrabniania wyprasek PP/EVOH/PP o różnym udziale warstwy barierowej EVOH oraz dokonano oceny podatności recyklatu $r_0(\text{PP+EVOH})$ na separację faz,
- c) na podstawie wyników uzyskanych w badaniach cięcia i rozdrabniania, wytypowano najkorzystniejszą geometrię noży ruchomych oraz najbardziej efektywną, według kryterium zużycia energii i wydajności prędkość obrotową wirnika młyna.

W drugim etapie badań analizowano trójwarstwowe kapsułki do kawy typu PP/EVOH/PP, zawierające 5% obj. EVOH w warstwie rdzeniowej. Dodatkowo wytworzono cienkościennie wypraski trójwarstwowe, w których zawartość regranulatu $R_1(\text{PP+EVOH})$ w części rdzeniowej była zmienna. Oba typy próbek otrzymano z zastosowaniem technologii współwtryskiwania. W ramach tego etapu:

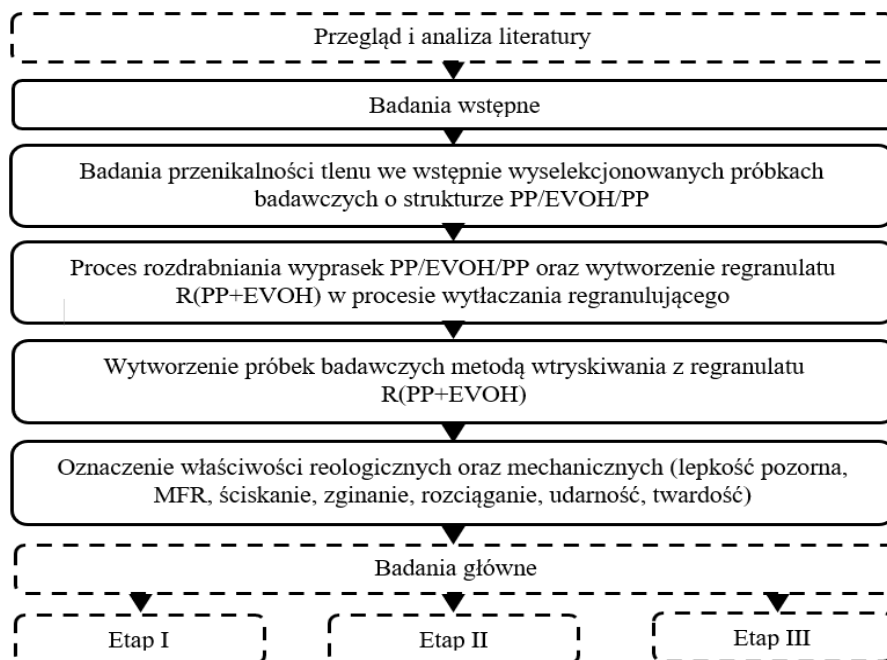
- a) rozdrobniono kapsułki kawowe PP/EVOH/PP do postaci umożliwiającej dalsze przetwórstwo, przy zastosowaniu zmiennej prędkości obrotowej wirnika młyna nożowego,
- b) przeprowadzono proces wytłaczania regranulującego recyklatu zawierającego 5% obj. materiału barierowego, otrzymując regranulat oznaczony jako $R_1(\text{PP+EVOH})$,
- c) wytworzono nowe, trójwarstwowe wypraski PP/ $R_1(\text{PP+EVOH})$ /PP ze zmienną zawartością regranulatu w warstwie rdzeniowej,
- d) dokonano oceny rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki wypraski PP/ $R_1(\text{PP+EVOH})$ /PP w zależności od przyjętych nastaw procesowych,
- e) zbadano własności mechaniczne wyprasek PP/ $R_1(\text{PP+EVOH})$ /PP, ze zmiennym udziałem regranulatu w rdzeniu ścianki opakowania,
- f) wykonano badanie przenikalności tlenu przez ścianki wypraski PP/ $R_1(\text{PP+EVOH})$ /PP oraz badania migracji.

Trzeci etap badań głównych obejmował porównanie właściwości reologicznych i mechanicznych próbek wytworzonych z materiałów wtórnych, otrzymanych w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego. Obiektami badań były wypraski trójwarstwowe ze zmienną zawartością regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ w warstwie rdzeniowej oraz standardowe wypraski wytworzone w procesie wtryskiwania z regranulatów $R_1(PP+EVOH)$ i $R_2(PP+EVOH)$.

W ramach tego etapu:

- przeprowadzono badania procesów cięcia i rozdrabniania wyprasek trójwarstwowych o różnym udziale regranulatu $R_1(PP+EVOH)$,
- przeprowadzono proces wytłaczania regranulującego recyklatu $r_2(PP+EVOH)$, zawierającego 2,5% obj. kopolimeru, a otrzymany regranulat oznaczono jako $R_2(PP+EVOH)$,
- określono właściwości reologiczne regranulatów po pierwszym (R_1) i drugim cyklu (R_2) recyklingu mechanicznego,
- wytworzono standardowe wypraski z regranulatów $R_1(PP+EVOH)$ i $R_2(PP+EVOH)$ w procesie wtórnego wtryskiwania oraz porównano ich właściwości mechaniczne.

Zakres badań wstępnych oraz głównych przeprowadzonych w ramach rozprawy przedstawiono w formie schematów blokowych na rys. 19a oraz 19b.



Rys. 19a. Schemat blokowy przedstawiający zakres badań wstępnych przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej

ETAP I

Obiekty badań: wypraski trójwarstwowe PP/EVOH/PP o zmiennej zawartości EVOH w warstwie rdzeniowej (8, 10, 12% obj.)

- Identyfikacja struktury ścianek obiektów badań,
- Badania cięcia i rozdrabniania oraz podatności recyklatu na separację faz,
- Wytypowanie geometrii noży ruchomych oraz prędkości obrotowej wirnika młyna do dalszych etapów badań.

ETAP II

Obiekty badań: Kapsułki kawowe PP/EVOH/PP (5% obj. EVOH) oraz trójwarstwowe wypraski z różną zawartością regranulatu R_1 w rdzeniu

- Badania procesu rozdrabniania kapsułek kawowych,
- Wytworzenie regranulatu R_1 w procesie wytłaczania dwuślimakowego,
- Wytworzenie wyprasek trójwarstwowych o zmiennej zawartości regranulatu R_1 w warstwie rdzeniowej,
- Ocena rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki wypraski, w zależności od przyjętych nastaw procesu współwtryskiwania,
- Badanie własności mechanicznych wyprasek trójwarstwowych ze zmienną zawartością regranulatu R_1 ,
- Ocena przenikalności tlenu i migracji przez ściankę wypraski PP/ R_1 (PP+EVOH)/PP.

ETAP III

Obiekty badań: wypraski trójwarstwowe ze zmienną zawartością regranulatu R_1 w warstwie rdzeniowej, wypraski wytworzone z regranulatów pochodzących z pierwszego i drugiego cyklu recyklingu mechanicznego: R_1 i R_2

- Badania procesów cięcia i rozdrabniania wyprasek o zmiennej zawartości regranulatu R_1 ,
- Wytworzenie regranulatu R_2 w procesie wytłaczania dwuślimakowego,
- Oznaczenie właściwości reologicznych regranulatów R_1 oraz R_2 ,
- Wytworzenie metodą wtryskiwania wyprasek z regranulatów R_1 i R_2 ,
- Oznaczenie właściwości mechanicznych wyprasek z regranulatów otrzymanych w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego.

Rys. 19b. Schemat blokowy przedstawiający zakres doświadczalnych badań głównych przeprowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej

3. BADANIA WSTĘPNE

3.1. CEL BADAŃ

Celem badań wstępnych było przeprowadzenie pierwszego cyklu recyklingu mechanicznego cienkościennych wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP, ze szczególnym uwzględnieniem ich podatności na procesy cięcia i rozdrabniania. Oceniono wpływ obecności kopolimeru EVOH i regranulatu R(PP+EVOH) na właściwości przetwórcze oraz na właściwości mechaniczne wyprasek wtórnych, które wytworzono w standardowym procesie wtryskiwania.

Celem dodatkowym była analiza przenikalności tlenu przez ścianki oryginalnych trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP, wytworzonych w technologii współwtryskiwania.

Badania miały charakter rozpoznawczy i zmierzały do zaproponowania odpowiedniej dla cienkościennych, trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP metody recyklingu mechanicznego, pozwalającej na ponowne użycie materiału wtórnego w dalszym przetwórstwie. Założono przy tym, że próbki wtryskowe z regranulatu R(PP+EVOH) nie będą modyfikowane kompatybilizatorem, np. bezwodnikiem kwasu maleinowego, gdyż wytwarzanie w skali przemysłowej opakowań barierowych o strukturze warstwowej PP/EVOH/PP przebiega bez stosowania dodatkowych środków tego typu. Pomiary przenikalności tlenu wykonano w celu potwierdzenia skuteczności technologii współwtryskiwania w otrzymywaniu wyrobów o właściwościach barierowych.

3.2. METODYKA BADAŃ WSTĘPNYCH

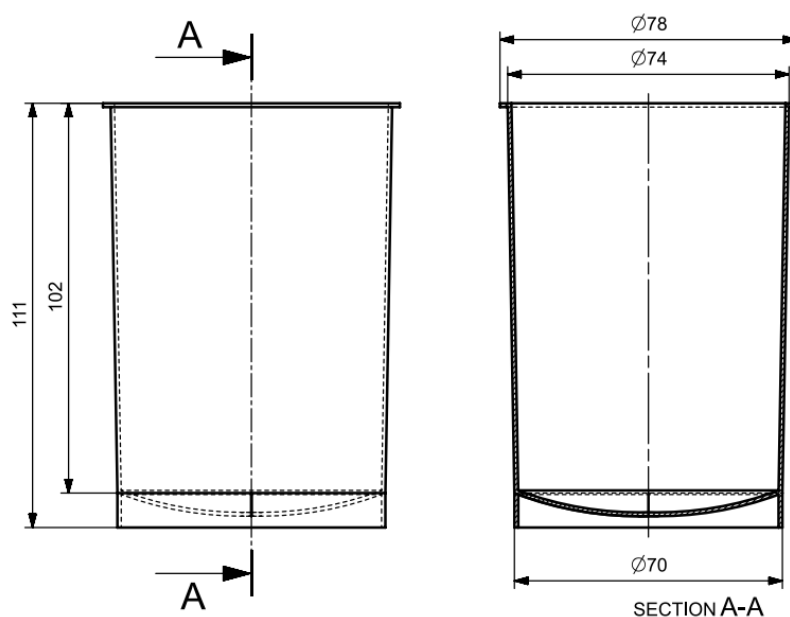
3.2.1. Obiekt badań

Obiektem badań były cienkościennie wypraski trójwarstwowe o grubości $1,0 \pm 0,05$ mm, przeznaczone jako opakowania do żywności. Należy podkreślić, że były to wytwory produkowane w skali masowej i przeznaczone do pakowania owoców i warzyw miękkich w USA oraz we Francji.

Kształt i wymiary wypraski przedstawiono na rysunku 20. Warstwy zewnętrzna oraz wewnętrzna, mające kontakt z otoczeniem i produktem spożywczym, były wykonane z polipropylenu Moplen RP390T (Basell Orlen Polyolefins Sp. z o. o., Polska). Jako barierowy rdzeń zastosowano kopolimer EVOH EVAL XEP-540 (Kuraray Europe GmbH, Niemcy), którego udział w grubości ścianki obiektu badań stanowił 10% obj. Warstwy polipropylenowe, otaczające część rdzeniową, stanowiły zatem 90% obj.

W badaniach wstępnych, zawartość warstwy EVOH była na stałym poziomie. Cienkościennie, trójwarstwowe opakowania PP/EVOH/PP zostały wytworzone metodą współwtryskiwania (COI) w laboratorium przemysłowym firmy Mold-Masters w Cincinnati (Ohio, USA). Jako narzędzie, zastosowano jednogniazdową formę wtryskową ze specjalną, zamykaną dyszą

gorącokanałową, dedykowaną do realizacji tego procesu (Mold-Masters, Kanada) oraz dwukomponentową wtryskarkę Ferromatik (Milacron, USA) o sile zamykania 3800 kN. Maszyna przetwórcza była wyposażona w dwa układy uplastyczniające o średnicach ślimaków odpowiednio 50 oraz 35 mm. Z uwagi na ograniczenia wynikające z braku zgody producenta, szczegóły dotyczące konstrukcji dyszy gorącokanałowej nie mogły zostać zaprezentowane. Zastosowane parametry procesu współwtryskiwania przedstawiono w tabeli 11.



Rys. 20. Kształt i wymiary trójwarstwowej wypraski do żywności PP/EVOH/PP, wytworzonej w technologii współwtryskiwania. Opakowanie składało się z polipropylenowej osnowy (około 90% obj.) oraz rdzenia z kopolimeru etylenu i alkoholu

Tabela 11. Parametry procesu współwtryskiwania zastosowane podczas wytwarzania wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP o zawartości warstwy rdzeniowej 10% obj.

Parametry procesowe	Wartość
Temperatura wtryskiwania PP, °C	240
Temperatura wtryskiwania EVOH, °C	240
Droga wtrysku (ślimaka) PP, mm	52,41
Droga wtrysku (ślimaka) EVOH, mm	23,03
Czas wtrysku PP, s	0,80
Czas wtrysku EVOH, s	0,25
Czas opóźnienia rozpoczęcia wtrysku EVOH, s	0,1

Do najistotniejszych czynników w procesie współwtryskiwania, mających wpływ na kształtowanie trójwarstwy w ścianie wypraski można zaliczyć:

- a) stosunek objętości wtrysku obu materiałów (jako nastawa w programie sterującym stosuje się pojęcie drogi wtrysku, rozumiane jako przemieszczenie ślimaka w trakcie realizacji fazy wtrysku, tab. 11),
- b) czas realizacji fazy wtrysku dla obu materiałów oraz czas opóźnienia wtrysku materiału rdzeniowego.

Wzajemne oddziaływanie opisanych parametrów decyduje o powstaniu trójwarstwowej struktury wyprasek i wpływa na relacje pomiędzy grubościami warstw A/B/A. Wstępne obserwacje wykazały, że warstwa rdzeniowa w wypraskach PP/EVOH/PP ściśle przylegała do warstw polipropylenu, które skutecznie odseparowały ją od żywności i otoczenia. Jej główną funkcją było ograniczenie przenikalności tlenu do zapakowanego produktu, co wydłużało okres jego przydatności do spożycia. Warstwy PP, dzięki swojej hydrofobowości, chroniły hydrofilowy kopolimer EVOH przed oddziaływaniem wilgoci. Zastosowany polipropylen był dopuszczony do kontaktu z żywnością.

3.2.2. Wytworzenie regranulatu R(PP+EVOH) z trójwarstwowych, cienkościennych wyprasek PP/EVOH/PP oraz próbek wtryskowych – pierwszy cykl recyklingu mechanicznego

Opisane w podrozdziale 3.2.1 wypraski o zawartości 90% obj. PP oraz 10% obj. EVOH poddano procesowi rozdrabniania z zastosowaniem przemysłowego młyna nożowego 13.20sv (Wanner Technik GmbH, Niemcy), będącego na wyposażeniu Katedry Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej (rys. 21). Prędkość obrotowa wirnika była na stałym poziomie, wynoszącym 224 obr/min. Komorę roboczą rozdrabniacza zamykały sita o wielkości otworów 8 mm. Dążono do uzyskania recyklatu o kształcie i wymiarach umożliwiającym jego bezpośrednie dozowanie w procesie wytłaczania regranulującego. Do wytworzenia regranulatu zastosowano wytłaczarkę dwuślimakową ZSE18 MAXX (Leistritz, Niemcy) o średnicy ślimaków $D=18$ mm (rys. 22). Ze względu na małą lepkość badanych materiałów, konieczne było przeprowadzenie serii wstępnych prób, w celu uzyskania stabilnej wymiarowo wytłoczyny. Ostateczne nastawy temperatury na poszczególnych strefach grzewczych układu uplastyczniającego o długości 48D zestawiono w tabeli 12. Proces wytłaczania regranulującego realizowano współbieżnie z prędkością obrotową ślimaków 800 obr/min. Przyjęte w etapie badań wstępnych parametry procesu wytłaczania, zachowano na tym samym poziomie wartości również w kolejnych etapach badań. Po opuszczeniu głowicy wytłaczarskiej, wytłoczyna była chłodzona w wannie wodnej, a następnie granulowana na zimno w granulatorze, stanowiącym element wyposażenia linii do wytłaczania dwuślimakowego Leistritz.



Rys. 21. Wolnoobrotowy młyn walcowy zastosowany do wstępnego rozdrobnienia trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP - laboratorium Katedry Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej

Tabela 12. Nastawy temperatury w poszczególnych strefach grzewczych układu uplastyczniającego wylączarki dwusłimakowej, zastosowane podczas wytłaczania regranulującego recyklatu r(PP+EVOH)

Strefa grzewcza	Wartość temperatury, °C
Strefa zasilania - 1	50
2	170
3	170
4	180
5	180
6	180
7	180
8	180
9	170
10	170
11	160
12	150
Dysza - 13	150



Rys. 22. Widok linii do wytłaczania regranulującego recyklatów otrzymanych przez rozdrobnienie trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP. Na pierwszym planie wytłaczarka dwuślimakowa Leistritz ZSE18 MAXX z układem sterującym i dozownikiem

Próby wtryskiwania wyprasek z regranulatu R(PP+EVOH) zrealizowano z zastosowaniem wtryskarki Engel e-victory 110 (Schwertberg, Austria) o średnicy ślimaka 35 mm i sile zamykania 1100 kN, będącej na wyposażeniu Katedry Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej (rys. 23).



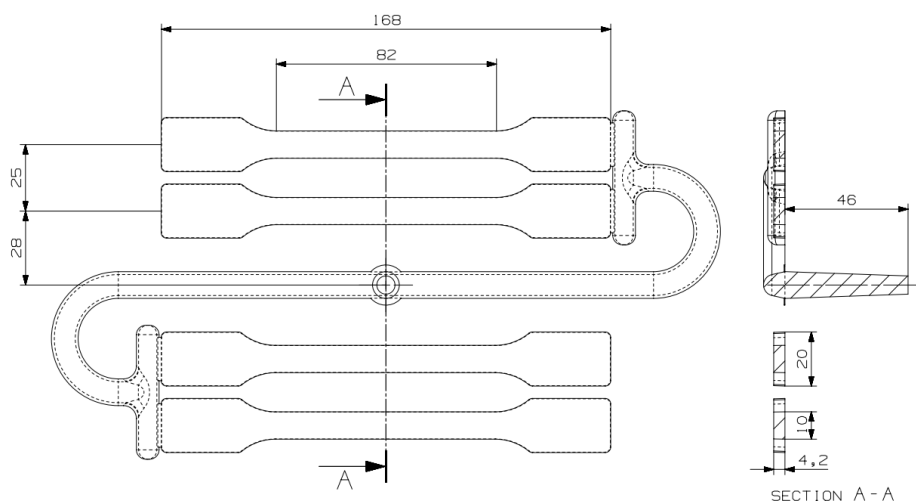
Rys. 23. Stanowisko badawcze do wytwarzania znormalizowanych kształtek badawczych z regranulatu R(PP+EVOH) oraz PP

Z uwagi na jeden z celów badań wstępnych (badanie lepkości pozornej), jako narzędzie przetwórcze zastosowano czterogniazdową, laboratoryjną formę wtryskową z zimnokanałowym systemem doprowadzania tworzywa (rys. 24). Gniazda formujące miały kształt i wymiary zgodne z normą ISO 3167, a próbki badawcze typu wioselka były zgodne z normą PN-EN ISO 527.



Rys. 24. Widok laboratoryjnej formy wtryskowej, zastosowanej do wytwarzania znormalizowanych kształtek badawczych z regranulatu R(PP+EVOH) oraz PP

Schemat gniazd formujących z ich dokładnymi wymiarami oraz zimnokanałowym układem doprowadzenia tworzywa przedstawiono na rys. 25.



Rys. 25. Schemat i istotne wymiary gniazd formujących w laboratoryjnej formie wtryskowej, zastosowanej do wytwarzania uniwersalnych kształtek badawczych z PP oraz z regranulatu R(PP+EVOH)

Dla celów porównawczych, oprócz regranulatu R(PP+EVOH), do wytwarzania próbek badawczych użyto również oryginalny polipropylen Moplen RP390T, bez dodatku kopolimeru EVOH. Był to ten sam materiał, który zastosowano wcześniej do produkcji wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP. Parametry procesu wtryskiwania obu tworzyw zestawiono w tabeli 13.

Tabela 13. Parametry procesu wtryskiwania, zastosowane do wytwarzania próbek badawczych z regranulatu R(PP+EVOH) oraz z polipropylenu Moplen RP390T

Parametr procesowy	Wartość
Temperatura na strefach oraz w dyszy, °C	170, 185, 190, 200
Temperatura formy wtryskowej, °C	20
Ciśnienie docisku, MPa	15
Czas docisku, s	40
Czas chłodzenia, s	50 (10+40)
Prędkość wtrysku, cm ³ /s	100
Siła zamykania formy wtryskowej, kN	1000

Wartości temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego wtryskarki dobrano w taki sposób, aby ograniczyć ryzyko degradacji termicznej materiału, a jednocześnie aby otrzymać wypraski wolne od typowych typowych wad, takich jak: zapadnięcia, wypływki, jamy skurczowe, niedolania czy przypalenia. Dla obu tworzyw polimerowych zastosowano identyczne parametry procesu wtryskiwania, co pozwoliło wykluczyć wpływ warunków przetwórstwa na ich właściwości. Było to możliwe dzięki zbliżonym charakterystykom reologicznym, a także podobnym wartościom skurczu przetwórczego. Dla uproszczenia opisów, natężenie przepływu w trakcie realizacji fazy wtrysku (w cm³/s) określono jako prędkość wtrysku (tab. 11). Z każdego materiału wykonano po 100 próbek, przeznaczonych do oceny właściwości mechanicznych.

3.2.3. Program badań wstępnych

Ze względu na charakter rozpoznawczy tej sekwencji badań, ich celem było wstępne zaproponowanie metody recyklingu mechanicznego, odpowiedniej do kształtu i cech geometrycznych cienkościennych wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP. Na tym etapie nie wprowadzano zmiennych czynników wejściowych. Zakres badań wstępnych obejmował:

- wykonanie badań przenikalności tlenu obiektu badań (wypraska trójwarstwowa PP/EVOH/PP),
- oznaczenie lepkości pozornej i wskaźnika szybkości płynięcia wytworzonego regranulatu R(PP+EVOH) oraz granulatu PP,

- c) analizę wpływu zawartości warstwy EVOH na właściwości mechaniczne wyprasek otrzymanych w procesie wtórnego wtryskiwania.

Oznaczono charakterystyczne właściwości obu materiałów (tab. 14), a uzyskane wyniki poddano analizie porównawczej w kierunku oceny wpływu udziału EVOH na właściwości przetwórcze i mechaniczne.

Tabela 14. Zakres badań wstępnych ze wskazaniem czynników wyjściowych

Rodzaj próbek	Zakres badań
- granulat PP, - regranulat R(PP+EVOH), - uniwersalne kształtki badawcze PP, - uniwersalne kształtki badawcze R(PP+EVOH).	- badanie wskaźnika szybkości płynięcia MFR, - badanie lepkości pozornej, - statyczna próba rozciągania – R_m, E, ϵ, - statyczna próba zginania – R_g, E, - badanie udarności – U, - badanie twardości metodami Shore'a i wciskania kulki.

3.2.4. Przenikalność tlenu dla pierwotnych wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP wytworzonych w technologii współwtryskiwania

Badanie przenikalności tlenu wykonano zgodnie z normą ASTM F-1307-22 w Laboratorium Badań Materiałów i Opakowań Jednostkowych w Warszawie, należącym do Sieci Badawczej Łukasiewicz. Badanie zrealizowano przy użyciu aparatu MultiPerm O₂-CO₂ DC (PermTech s.r.l., Włochy). Do analizy zastosowano mieszaninę gazów o zawartości tlenu wynoszącej 21%. Stanowisko badawcze umożliwiło przeprowadzenie pomiaru z użyciem całego obiektu (rys. 20), bez konieczności wycinania z niego próbek, co było rozwiązaniem ułatwiającym wnioskowanie.

3.2.5. Oznaczenie właściwości przetwórczych regranulatu R(PP+EVOH) oraz PP

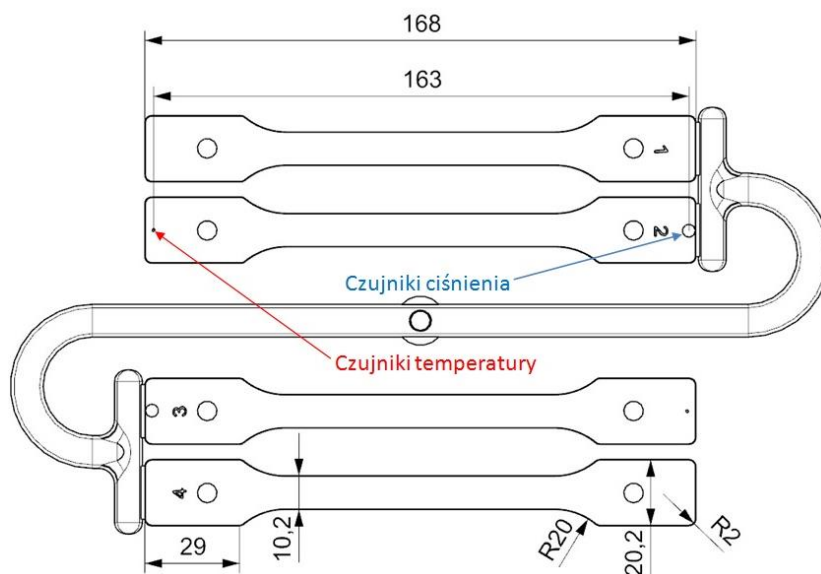
3.2.5.1. Wskaźnik szybkości płynięcia MFR

Masowy wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla obu materiałów wyznaczono przy użyciu plastometru Aflow (Zwick/Roell, Niemcy), zgodnie z normą PN-EN ISO 1133. Do urządzenia dozowano precyzyjnie odważoną porcję tworzywa o masie 8 g. Badania prowadzono w temperaturze 230°C, przy

zastosowaniu obciążenia statycznego 2,16 kg. Dla każdego materiału wykonano dwa testy, z których każdy obejmował sześć pojedynczych pomiarów. Wytłoczyny odcinano co 10 s, a ich masę określano za pomocą wagi AD50 (Axis Sp. z o.o., Polska). Analizę przeprowadzono w Katedrze Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej.

3.2.5.2. Lepkość pozorna dla regranulatu R(PP+EVOH) oraz granulatu PP

Oznaczenie lepkości pozornej wykonano in-line w specjalnej, laboratoryjnej formie wtryskowej, z zastosowaniem układu do pomiaru ciśnienia i temperatury w gnieździe formującym PRIAMUS. System ten składał się z czujników ciśnienia (typ 6002B) i temperatury (typ 4008B), podłączonych do przetwornika sygnału eDAQ (typ 8102). Dostawcą opisywanej technologii był Priamus System Technologies AG (Szwajcaria). Rozmieszczenie czujników w gnieździe formującym przedstawiono na rysunku 26. Średnie wartości lepkości pozornej uzyskano na podstawie 10 powtórzeń.



Rys. 26. Schemat rozmieszczenia czujników ciśnienia i temperatury w gniazdach formy wtryskowej, będących częścią pomiarową systemu Priamus

Dla każdego cyklu procesu wtryskiwania wyznaczano czas, po jakim tworzywo dotarło do czujnika ciśnienia (t_1) oraz czujnika temperatury (t_2), a także ciśnienie w momencie t_1 (p_1) oraz w momencie t_2 (p_2). Obliczeń lepkości pozornej dokonano zgodnie z metodyką opisaną w pracach [90] oraz [162]. Na podstawie zmian ciśnienia i temperatury podczas realizacji fazy wtrysku, system PRIAMUS umożliwiał wyznaczenie naprężenia oraz prędkości ścinania, co pozwalało na

obliczenie lepkości pozornej. Poniżej przedstawiono wzory matematyczne, zaczerpnięte ze wspomnianych prac:

a) Obliczono naprężenia ścinające τ :

$$\tau = \frac{\Delta p \times H}{2L} \quad (1)$$

gdzie:

τ – naprężenie ścinające, Pa,

Δp – różnica ciśnień $p_2 - p_1$, Pa,

H – wysokość gniazda formującego, m,

L – odległość między czujnikiem ciśnienia i czujnikiem temperatury, m.

b) Obliczono średnią szybkość przepływu tworzywa w gnieździe formującym Q , zgodnie z poniższym równaniem:

$$Q = \frac{L \times W \times H}{\Delta t} \quad (2)$$

gdzie:

Q – średnia szybkość przepływu tworzywa, m/s,

L – odległość między czujnikiem ciśnienia i czujnikiem temperatury, m,

W – szerokość gniazda formującego, m,

Δt – czas przepływu tworzywa pomiędzy czujnikiem ciśnienia, a czujnikiem temperatury ($t_2 - t_1$), s.

c) Obliczono szybkość ścinania $\dot{\gamma}$, zgodnie ze wzorem:

$$\dot{\gamma} = \frac{6Q}{W \times H^2} \quad (3)$$

gdzie:

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, 1/s,

Q – średnia szybkość przepływu tworzywa, m/s,

W – szerokość gniazda formującego, m,

H – wysokość gniazda formującego, m.

d) Obliczono lepkość pozorną η , według równania:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (4)$$

gdzie:

η – lepkość pozorna, Pa·s,

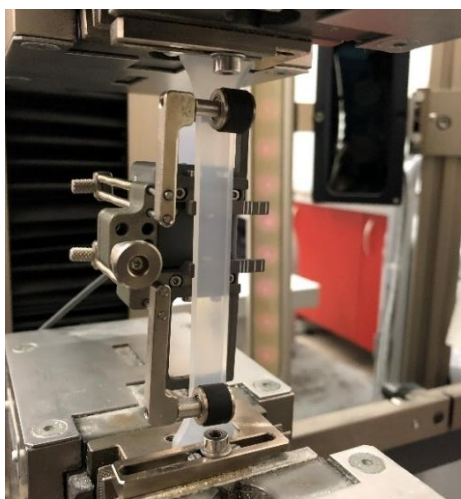
τ – naprężenie ścinające, Pa,

$\dot{\gamma}$ – szybkość ścinania, 1/s.

3.2.6. Oznaczenie właściwości mechanicznych próbek wytworzonych z regranulatu R(PP+EVOH) oraz granulatu PP

3.2.6.1. Właściwości wytrzymałościowe w próbie statycznego rozciągania

Próby statycznego rozciągania przeprowadzono zgodnie z normą PN-EN ISO 527-2, oznaczając wytrzymałość na rozciąganie, moduł sprężystości wzdłużnej oraz wydłużenie przy zerwaniu ϵ . Badania wykonano z zastosowaniem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Z030 (Zwick/Roell, Niemcy), wykorzystywanej w Katedrze Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej. Prędkość trawersy w fazie wyznaczania modułu sprężystości wzdłużnej E wynosiła 1 mm/min, a w dalszej części próby 50 mm/min. Do pomiaru modułu użyto ekstensometru mechanicznego o początkowym rozstawie 50 mm (rys. 27). Wartość E określano w zakresie odkształceń względnych 0,05–0,25%. Na etapie badań wstępnych, próbom statycznego rozciągania poddano łącznie 20 próbek.



Rys. 27. Widok próbki PP zamocowanej w uchwytach maszyny wytrzymałościowej wraz z zamontowanym ekstensometrem mechanicznym – laboratorium Katedry Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej

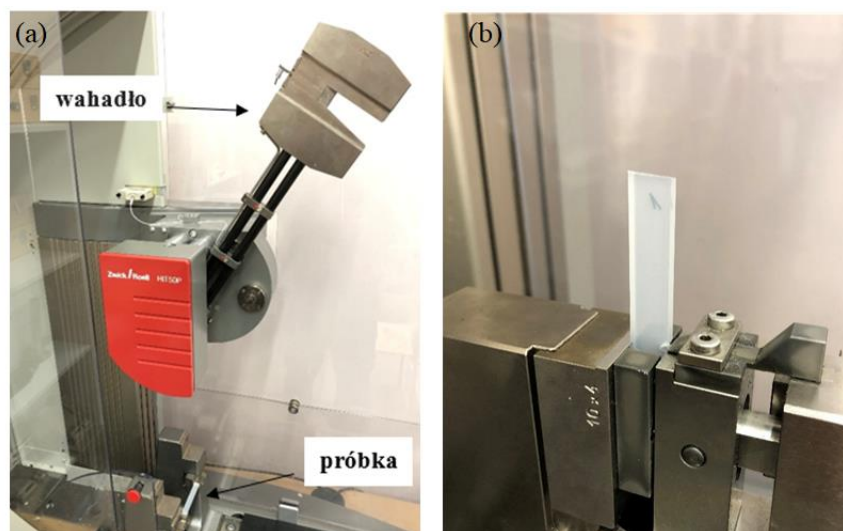
3.2.6.2. Właściwości wytrzymałościowe w próbie statycznego zginania

Statyczną próbę zginania wykonano metodą trójpunktową, zgodnie z normą PN-EN ISO 178. Podobnie jak w statycznej próbie rozciągania, do testów zastosowano uniwersalną maszynę wytrzymałościową Z030 firmy Zwick/Roell (Niemcy). Prędkość przemieszczania się podpory górnej względem próbki wynosiła 2 mm/min. Rozstaw podpór ustalono na 64 mm. Wykonano 10 powtórzeń dla każdej serii badawczej.

3.2.6.3. Udarność

Próbie udarności przeprowadzono metodą Charpy'ego zgodnie z normą PN-EN ISO 179-1:2010. Badania wykonano przy użyciu młota udarnościowego HIT50P (Zwick/Roell, Niemcy, rys. 28a), znajdującego się w Katedrze Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej. Zastosowano wahadło o energii mechanicznej 25 J, z czujnikiem piezoelektrycznym siły BPI-ACIPCHI.005 (Zwick/Roell, Niemcy), zamontowanym w części bijakowej. Przed wykonaniem badania zmierzono wysokość i szerokość każdej próbki suwmiarką. Na tej podstawie określono przekrój w miejscu uderzenia wahadła. Udarność obliczano jako stosunek pracy wykonanej przez wahadło podczas zniszczenia próbki do pola jej przekroju.

Oprócz metody Charpy'ego, udarność wyznaczono także metodą Izoda. Badanie przeprowadzono z użyciem wahadła o energii uderzenia 1 J, zgodnie z normą PN-EN ISO 180. Na próbkach nacięto karb typu A (zgodnie z ISO 180) o głębokości 2 mm (rys. 28b). Zarówno w metodzie Izoda, jak i Charpy'ego pomiar przeprowadzono na 10 próbkach.



Rys. 28. Widok stanowiska badawczego do oznaczania udarności wraz zamontowaną próbką z regranulatu R(PP+EVOH), przed realizacją prób metodami: (a) Charpy'ego, (b) Izoda

3.2.6.4. Wytrzymałość na udarowe rozciąganie

Wytrzymałość na udarowe rozciąganie wyznaczono zgodnie z normą PN-EN ISO 8256 (metoda A). Do badań zastosowano urządzenie HIT50P (Zwick/Roell, Niemcy) z wahadłem o energii 2 J. Na próbkach wykonano dwustronne karby typu A o głębokości 2 mm. Próbkki badawcze mocowano jednostronnie w ruchomym uchwycie poprzecznym o masie 30 g, a z drugiej

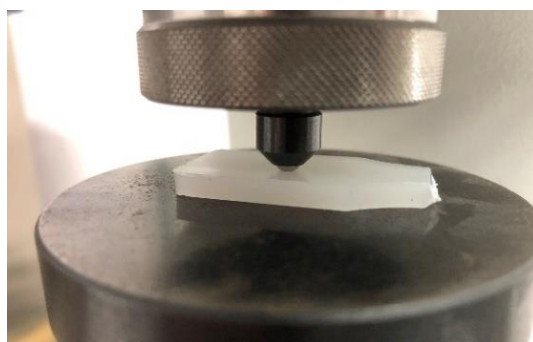
strony, w nieruchomym elemencie mocującym (rys. 29). Swobodna długość pomiędzy uchwytami wynosiła 30 mm.



Rys. 29. Widok próbki R(PP+EVOH) zamocowanej w uchwycie przed realizacją próby oznaczenia wytrzymałości na udarowe rozciąganie

3.2.6.5. Twardość

Badanie przeprowadzono z zastosowaniem dwóch metod. Pierwszą z nich była metoda Shore'a. Pomiar realizowano zgodnie z normą PN-EN ISO 868, przy użyciu twardościomierza Shore'a D HPE II (Zwick/Roell, Niemcy). Urządzenie zamontowano na statywie ze stałym obciążeniem 50 N, co zapewniało powtarzalne warunki docisku wgłębnika do próbki. Czas między przyłożeniem wgłębnika a odczytem wynosił 15 s. Twardość oznaczono także metodą wciskania kulki, zgodna z normą PN-EN ISO 2039. W badaniach użyto twardościomierz 3106 (Zwick/Roell, Niemcy). Na podstawie prób wstępnych dobrano obciążenie 132 N, a czas od kontaktu wgłębnika z próbką do odczytu ustalono na 30 s. Fragment wypraski z przyłożonym wgłębnikiem przedstawiono na rys. 30. Dla każdej serii wykonano 10 pomiarów, opisanymi wyżej metodami.



Rys. 30. Widok fragmentu próbki R(PP+EVOH) na stole pomiarowym twardościomierza przed realizacją próby oznaczenia twardości metodą wciskania kulki – stanowisko na wyposażeniu Katedry Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej

3.2.7. Analiza statystyczna wyników badań

Analizy statystyczne przeprowadzono z zastosowaniem oprogramowania Statistica 14 (Dell Inc., Stany Zjednoczone). Do analizy istotności różnic pomiędzy średnimi pomiarowymi użyto testu t-Studenta. Przed analizą wykonano test Shapiro-Wilka w celu sprawdzenia normalności rozkładów oraz test Levene'a dla potwierdzenia ich homogeniczności. Do analiz przyjęto poziom istotności 0,05.

3.3. WYNIKI BADAŃ

3.3.1. Oznaczenie przenikalności tlenu wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP

Badanie przenikalności tlenu pozwoliło określić objętość gazu, jaka przenikała do wnętrza opakowania w ciągu jednej doby. W przypadku innych metod, stosowanych m.in. dla folii, przenikalność wyznacza się jako ilość tlenu przechodzącą przez jednostkę powierzchni w określonym czasie. Powierzchnia przenikania ma więc kluczowe znaczenie dla oceny właściwości barierowych materiału. Z tego względu, uzyskaną wartość przenikalności odniesiono do całkowitej powierzchni badanego obiektu, scharakteryzowanego w punkcie 3.2.1 rozprawy. Jej wartość wynoszącą 0,0296 m² oszacowano na podstawie modelu 3D obiektu badań. Wyniki przenikalności tlenu przedstawiono w tabeli 15.

Tabela 15. Przenikalność tlenu przez ścianki trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP, wytworzonych w technologii współwtryskiwania

Nr próby	Przenikalność tlenu	
	cm ³ /(opakowanie x 24h)	cm ³ /(m ² x 24h)
1	0,000762	0,025743
2	0,000728	0,024594
Średnia	0,000745	0,025168

Stwierdzono, że średnia przenikalność tlenu przez wypraski trójwarstwowe PP/EVOH/PP na poziomie 0,000745 cm³ na dobę jest wartością bardzo małą. Według danych zawartych w Food Packaging: Principles and Practice [135], referencyjne wartości przenikalności tlenu dla popularnych folii opakowaniowych wynoszą odpowiednio:

- EVOH (32 % etylenu) – 0,20 cm³/(m² · 24h),
- PET – 55 cm³/(m² x 24h),
- LDPE – 7400 cm³/(m² x 24h).

Należy zauważyć, że przedstawione wyniki porównawcze dotyczą folii o grubości 25 μm , podczas gdy badane opakowania trójwarstwowe PP/EVOH/PP charakteryzowały się grubością ścianki około 1 mm. Oznacza to, że przy grubości odpowiadającej folii (25 μm), przenikalność obiektu badań wynosiłaby około 1 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$. Na tej podstawie można stwierdzić, że przez ścianki trójwarstwowych wyprasek przenikało jedynie około pięciokrotnie więcej tlenu, niż przez folię wykonaną z granulatu kopolimeru EVOH. Wyniki uzyskane dla wytworów PP/EVOH/PP są tym bardziej istotne, że zawartość warstwy rdzeniowej EVOH w strukturze stanowiła około 10% obj., a jej rzeczywista grubość wyniosła $0,1 \pm 0,02$ mm. Bardzo dobra barierowość badanego opakowania wobec tlenu wynikała z faktu, że warstwa EVOH była skutecznie chroniona przed wilgocią, przez otaczające ją warstwy polipropylenu. Powszechnie wiadomo, iż obecność wody znacząco obniża właściwości barierowe kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego. Zgodnie z danymi Packaging World [124], opakowania o przenikalności tlenu mniejszej niż 15,5 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ można klasyfikować jako wysokobarierowe. Należy jednak podkreślić, że obecnie nie istnieje znormalizowany system klasyfikacji materiałów opakowaniowych pod względem przenikalności tlenu. Wymagania w tym zakresie zależą od przeznaczenia opakowania oraz oczekiwanej trwałości zapakowanego produktu spożywczego.

3.3.2. Właściwości przetwórcze regranulatu R(PP+EVOH) oraz granulatu PP

Oba materiały charakteryzowały się zbliżonymi wartościami masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR). Uzyskane wartości wyniosły $41,0 \pm 0,5$ g/10 min dla PP oraz $40,9 \pm 2,7$ g/10 min dla R(PP+EVOH) i nie różniły się istotnie ($p = 0,94$). Można więc stwierdzić, że dodatek EVOH nie wpływał na zdolność do płynięcia stopionego regranulatu. Wysoka, porównywalna do PP wartość tego wskaźnika stanowi pozytywną przesłankę dla realizacji wtórnego procesu współwtryskiwania z udziałem R(PP+EVOH).

Wyniki badań lepkości pozornej in-line w formie wtryskowej dla polipropylenu oraz regranulatu R(PP+EVOH), będącego produktem rozdrabniania wyprasek barierowych do żywności PP/EVOH/PP, przedstawiono w tabeli 16. Na podstawie wyników można stwierdzić, że lepkość pozorna regranulatu R(PP+EVOH) była istotnie niższa od lepkości oryginalnego PP dla trzech z czterech analizowanych wartości prędkości wtrysku. Wyjątek stanowiła najwyższa z badanych prędkości wtrysku, tj. 200 cm^3/s . Zgodnie z praktyką przetwórstwa tworzyw polimerowych, spadek lepkości pozornej jest jednym z widocznych efektów degradacji mechanotermicznej w procesach recyklingu mechanicznego. W tym przypadku dodatkowym czynnikiem był udział 10% obj. EVOH w składzie regranulatu. Na podstawie dotychczasowych, stosunkowo skromnych doświadczeń w stosowaniu technologii współwtryskiwania COI

zaleca się, aby komponent rdzeniowy (EVOH) charakteryzował się wyższą lepkością pozorną niż polipropylen.

Tabela 16. Wartości średnie lepkości pozornej dla PP oraz R(PP+EVOH), wraz z odchyleniami standardowymi i p-value testu t-Studenta. Istotne różnice statystyczne oznaczono kolorem czerwonym oraz gwiazdką

Lepkość pozorna, Pa*s			
Prędkość wtrysku, cm ³ /s	PP	R(PP+EVOH)	p-value
50	343 ± 11	304 ± 14	0,001*
100	228 ± 4	197 ± 8	< 0,001*
150	162 ± 5	146 ± 6	0,011*
200	126 ± 9	126 ± 1	0,94

Potwierdzają to dane zawarte w kartach charakterystyki materiałów PP [80] i EVOH [81]. Wskaźnik szybkości płynięcia (MFR) dla polipropylenu wynosi 40 g/10 min, natomiast dla kopolimeru EVOH 18 g/10 min. Pomimo obecności 10% obj. kopolimeru EVOH w regranulacie, wartość jego lepkości pozornej była niższa w porównaniu do PP. Wydaje się, że zaobserwowany spadek lepkości regranulatu wynikał z procesów degradacji mechanotermicznej, zachodzących w kolejnych etapach przetwórstwa. Jednocześnie potwierdzono, że różnice wartości średnich lepkości pozornej obu materiałów zmniejszają się wraz ze wzrostem prędkości wtrysku. Podobne rezultaty uzyskano w pracach [163] oraz [162].

3.3.3. Właściwości mechaniczne wyprasek wytworzonych z regranulatu R(PP+EVOH) oraz PP

Na podstawie analizy wyników badań stwierdzono, że dodatek kopolimeru EVOH nie powodował zasadniczych zmian właściwości mechanicznych wyprasek z R(PP+EVOH) (tab. 17). Nie zaobserwowano również istotnego wpływu procesów składowych recyklingu mechanicznego na właściwości mechaniczne. Stwierdzono jedynie istotne różnice w wartościach średnich modułu sprężystości w próbie rozciągania oraz wytrzymałości na zginanie. Dla próbek z regranulatu wartości te były wyższe odpowiednio o 4% i 3%. Odwrotną tendencję zaobserwowano w przypadku odporności na obciążenia udarowe. Polipropylen wykazywał istotnie większą udurowość. Dla próbek z R(PP+EVOH) zanotowano spadek wartości udurowości Izoda o 16% oraz wytrzymałości na rozciąganie udarowe o 34%, w porównaniu z próbkami z polipropylenu, które otrzymano w tych samych warunkach. Oznacza to, że materiał wtórny R(PP+EVOH), otrzymany w procesach recyklingu mechanicznego wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP, charakteryzował się większą sztywnością, lecz mniejszą odpornością na obciążenia udarowe. Potwierdziły to wyniki próby

udarności metodą Charpy’ego, gdzie wypraski wykonane z PP nie ulegały pęknięciu po uderzeniu wahadłem, natomiast próbki z R(PP+EVOH) pękały. Zgodnie z danymi zawartymi w kartach charakterystyki materiałów [80, 81], zastosowany kopolimer EVOH charakteryzuje się znacznie wyższym modułem sprężystości (2700 MPa) oraz wytrzymałością na rozciąganie (40 MPa), w porównaniu do polipropylenu. Na tej podstawie można założyć, że przy odpowiedniej kompatybilności obu składników, mieszanina PP+EVOH zawierająca 10% obj. kopolimeru EVOH powinna wykazywać wyraźnie wyższą wytrzymałość na rozciąganie. Nieznaczny efekt wzmocnienia wyprasek z regranulatu R(PP+EVOH) stwierdzono jedynie dla modułu sprężystości przy rozciąganiu. Wyniki badań mechanicznych dla wyprasek wytworzonych z regranulatu R(PP+EVOH) skłaniają do stwierdzenia, że dobór odpowiednich procesów składowych w cyklu recyklingu mechanicznego wyprasek barierowych PP/EVOH/PP umożliwia uzyskanie materiału wtórnego, który można ponownie użyć w technologii współwtryskiwania lub w innym procesie przetwórczym, bez istotnej utraty właściwości przetwórczych i mechanicznych.

Tabela 17. Właściwości mechaniczne wyprasek wytworzonych z polipropylenu i regranulatu R(PP+EVOH). Istotne różnice oznaczono kolorem czerwonym oraz gwiazdką

Cecha materiałowa	PP	R(PP+EVOH)	p-value
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	1179 ± 22	1227 ± 19	< 0,001*
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	29,2 ± 0,2	29,1 ± 0,1	0,238
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1281 ± 26	1296 ± 22	0,191
Wytrzymałość na zginanie, MPa	39,1 ± 0,4	40,4 ± 0,2	< 0,001*
Udarność Charpy’ego bez karbu, kJ/m ²	Nie pęka	86,4 ± 38,2	-
Udarność Izoda z karbem, kJ/m ²	3,83 ± 0,22	3,21 ± 0,20	< 0,001*
Wytrzymałość na rozciąganie udarowe z karbem, kJ/m ²	22,7 ± 4,5	15,0 ± 3,6	< 0,001*
Twardość Shore’a D, ShD	63,4 ± 0,3	63,4 ± 0,2	0,656
Twardość Brinella, N/mm ²	33,8 ± 0,9	34,0 ± 1,5	0,829

3.4. PODSUMOWANIE BADAŃ WSTĘPNYCH

Przeprowadzone badania wstępne pozwoliły określić poziom barierowości na przenikanie tlenu przez ścianki oryginalnych wyprasek PP/EVOH/PP. Stanowi to punkt wyjścia do analiz porównawczych w zakresie przenikalności tlenu, z wynikami otrzymanymi na dalszych etapach badań. Uzyskane wyniki są potwierdzeniem bardzo dobrej odporności na przenikanie tlenu cienkościennych, trójwarstwowych wyprasek wytworzonych metodą współwtryskiwania. W wypraskach, warstwa kopolimeru EVOH była szczelnie otoczona przez hydrofobowy polipropylen. Potwierdzono zatem podwójne znaczenie dla funkcjonalności opakowania. Z jednej strony, prawidłowe wypełnienie kopolimerem EVOH rdzenia ścianki wytworu, ograniczało dostęp tlenu do jego wnętrza, a z drugiej strony, warstwa ochronna z polipropylenu odcinała dostęp wilgoci do rdzenia wypraski, chroniąc higroskopijny EVOH, którego właściwości barierowe ulegają pogorszeniu wraz ze wzrostem wilgotności. Wyniki Na podstawie wyników badań mechanicznych stwierdzono, że uzyskane próbki z regranulatu R(PP+EVOH) mają bardzo korzystne właściwości mechaniczne po pierwszym cyklu recyklingu mechanicznego, zrealizowanym w obiegu zamkniętym. Zawartość EVOH na poziomie 10% obj. przyczyniła się do zwiększenia sztywności i poprawy wytrzymałości na zginanie w porównaniu z nienapełnionym PP. Jednocześnie, zaobserwowano istotny spadek odporności na obciążenia uderowe. Wynikało to z obecności w regranulacie kopolimeru EVOH, słabej kompatybilizacji w stanie stopionym obu składników o odmiennej polarności, a także spadku lepkości pozornej na skutek degradacji mechanotermicznej. Doniesienia literaturowe wskazują, że dodatek niewielkiej ilości kompatybilizatora (ok. 2% mas.) powoduje istotny wzrost wytrzymałości oraz modułu sprężystości przy statycznym rozciąganiu mieszanin polimerowych PP/EVOH [83, 187]. Uzyskane wyniki potwierdzają dobrą podatność cienkościennych opakowań trójwarstwowych PP/EVOH/PP na recykling mechaniczny. Pozytywne rezultaty w zakresie oceny przetwarzalności i właściwości mechanicznych regranulatu R(PP+EVOH) stanowią podstawę do opracowania oryginalnej technologii recyklingu mechanicznego, umożliwiającej ponowne zastosowanie tego materiału w procesie współwtryskiwania, zgodnie z zasadami gospodarki cyrkularnej.

4. ETAP I BADAŃ GŁÓWNYCH

4.1. CELE NAUKOWE

W ramach etapu I wyznaczono następujące cele naukowe:

- Weryfikacja ciągłości i rzeczywistej grubości warstwy EVOH w oryginalnych wypraskach PP/EVOH/PP oraz potwierdzenie ich składu materiałowego,
- Ocena wpływu prędkości obwodowej wirnika młyna nożowego oraz kąta ostrza ruchomych noży tnących na efektywność procesu cięcia i rozdrabniania cienkościennych wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP,
- Ocena podatności na rozwarstwianie ścianek wyprasek PP/EVOH/PP, po procesach cięcia i rozdrabniania.

4.2. METODYKA BADAŃ

4.2.1. Charakterystyka obiektów badań i sposób ich wytworzenia

W pierwszym etapie badań głównych użyto trójwarstwowe, cienkościenne opakowania PP/EVOH/PP o cechach geometrycznych i składzie materiałowym zgodnym z opisem w podrozdziale 3.2.1. Wypraski wytworzono specjalnie na potrzeby tego etapu badań w laboratorium Mold-Masters Limited (Cincinnati, USA). Różniły się one udziałem kopolimeru EVOH w warstwie rdzeniowej, który wynosił 8, 10 i 12% obj. Zakres ten został przyjęty na podstawie analizy literatury, wskazującej, że barierowość uzyskuje się w wypraskach trójwarstwowych przy zawartości EVOH od 5 do 12% obj. Próbkę wykonano z zastosowaniem wtryskarki i formy wtryskowej opisanych w podrozdziale 3.2.2. Stałe parametry procesu współwtryskiwania, zastosowane do uzyskania wyprasek o określonej objętości warstwy rdzeniowej zestawiono w tabeli 18.

Tabela 18. Stałe parametry procesu współwtryskiwania wyprasek PP/EVOH/PP o zmiennym udziale objętościowym warstwy rdzeniowej EVOH

Parametr / Zawartość objętościowa warstwy rdzeniowej EVOH	Zawartość EVOH, % obj.		
	8	10	12
Temperatura wtryskiwania PP, °C	240	240	240
Temperatura wtryskiwania EVOH, °C	240	240	240
Opóźnienie czasu wtrysku EVOH, s	0,1	0,1	0,1
Temperatura formy wtryskowej, °C	20	20	20

Parametry zmienne procesu wtryskiwania zostały przedstawione w tabeli 19. Wzrost zawartości warstwy barierowej w opakowaniach o grubości 1 mm wynikał głównie ze zwiększenia objętości i czasu wtrysku tego komponentu. Łącznie otrzymano po 100 sztuk opakowań dla każdej partii. Próbkę przeznaczono do analiz strukturalnych oraz do oceny podatności na procesy ich cięcia i rozdrabniania, w tym wpływu zawartości kopolimeru EVOH na zużycie energii i sprawność cięcia. Dodatkowo, przeprowadzono badania podatności uzyskanego recyklatu na separację warstw, w odniesieniu do parametrów procesu cięcia i rozdrabniania.

Tabela 19. Zmienne parametry procesu współwtryskiwania wyprasek PP/EVOH/PP o zmiennym udziale objętościowym warstwy rdzeniowej EVOH

Parametr / Zawartość objętościowa warstwy rdzeniowej EVOH	Zawartość EVOH. % obj.		
	8	10	12
Droga wtrysku PP, mm	53,16	52,41	52,12
Droga wtrysku EVOH, mm	19,21	23,03	23,94
Czas wtrysku PP, s	0,83	0,80	0,80
Czas wtrysku EVOH, s	0,22	0,25	0,26

4.2.2. Program badań

Z uwagi na cele realizacji I etapu, program badań opracowano pod kątem badań cięcia i rozdrabniania. Jednak przed zrealizowaniem tej sekwencji przeprowadzono szczegółową analizę struktury trójwarstwowej oraz badania składu chemicznego wyprasek PP/EVOH/PP (tab. 20). Miała ona na celu weryfikację rzeczywistej grubości warstw, zwłaszcza EVOH, w odniesieniu do założonych parametrów procesu współwtryskiwania. Chodziło także o potwierdzenie jej ciągłości w całym przekroju ścianek wypraski, a także jak zmienia się jej udział w stosunku do warstw PP w zależności od odległości analizowanego przekroju od punktu wtrysku lub powierzchni kołnierza.

Badania cięcia przeprowadzono przy użyciu jednego noża ruchomego i jednego noża nieruchomego o prostoliniowych krawędziach tnących. Stałymi czynnikami były: kąt pochylenia krawędzi tnących noży względem osi wirnika $2\lambda = 6^\circ$, (hiperboloidalne cięcie skośne) oraz szczelina międzynożowa, oszacowana na poziomie 0,1 mm. Nóż nieruchomy, zamontowany w obudowie wirnika, charakteryzował się kątem ostrza $\beta_s = 60^\circ$. W badaniach rozdrabniania parametrami stałymi były: wielkość, kształt i powierzchnia otworów sit zamykających przestrzeń roboczą młyna. Zastosowano sita z otworami o średnicy 8 mm. Proces prowadzono przy użyciu sześciu noży nieruchomych i czterech ruchomych, wartość szczeliny pomiędzy nożami oszacowano na 0,1 mm.

Tabela 20. Program badań do realizacji w etapie I z podziałem na badane obiekty badań, wartości zmiennych wejściowych oraz wyjściowych

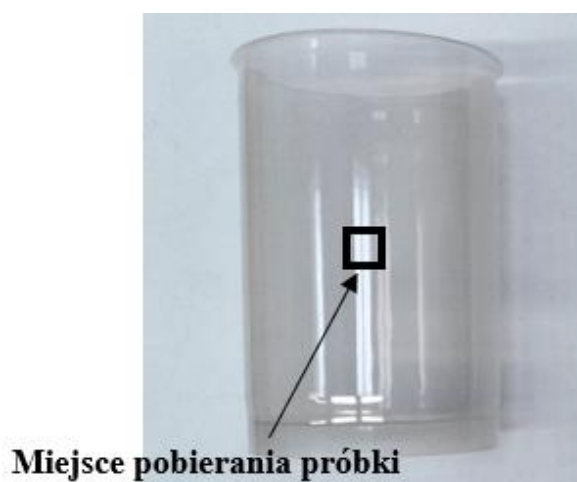
Obiekt badań	Czynniki wejściowe	Wartości czynnika wejściowego	Czynniki wyjściowe
Badania weryfikujące skład oraz rozmieszczenie i ciągłość warstw w wypraskach PP/EVOH/PP			
Cylindryczna wypraska z warstwą rdzeniową z EVOH	Zawartość EVOH, % obj.	8	- badanie składu chemicznego metodą FTIR,
		10	- potwierdzenie ciągłości struktury warstwowej,
		12	- analiza termiczna metodą DSC – weryfikacja składu materiałowego na podstawie analizy temperatury przemian fazowych oraz entalpii topnienia.
Badania procesów cięcia i rozdrabniania wyprasek PP/EVOH/PP			
Cylindryczna wypraska o zmiennej zawartości EVOH w rdzeniu	Zawartość EVOH, % obj.	8	- siła na nożu nieruchomym,
		10	- energia pojedynczego przecięcia,
		12	- stopień redukcji objętości na skutek pojedynczego przecięcia,
	Prędkość obrotowa wirnika, obr/min	20	- podatność na rozwarstwianie ścianki wypraski na skutek przecinania nadawy w szczelinie międzyżońowej,
		200	- energochłonność rozdrabniania,
		500	- wydajność rozdrabniania,
	Kąt ostrza noża ruchomego β_r , °	30	- temperatura recyklatu po opuszczeniu komory roboczej młyna,
		45	- stopień rozdrobnienia recyklatu.
		60	

Czynnikiem zmiennym wejściowym były wartości prędkości obwodowej noży ruchomych 0,2; 2,1 oraz 5,2 m/s. Wartości te zostały obliczone na podstawie zastosowanej w badaniach prędkości obrotowej wirnika nożowego, która wynosiła odpowiednio 20, 200 oraz 500 obr/min. Posługiwanie się wartościami drogi, z jaką przemieszcza krawędź tnąca noża w jednostce czasu jest poprawne i zależy od średnicy wirnika (w tym przypadku 200 mm). Jednak z uwagi na fakt, że wszystkie badania cięcia i rozdrabniania realizowano na tym samym stanowisku badawczym, zdecydowano się w dalszej części rozprawy prezentować wyniki w odniesieniu do prędkości obrotowej wirnika, co ułatwia lekturę rozprawy i analizę rezultatów badań procesów cięcia i rozdrabniania.

4.2.3. Badania strukturalne wyprasek PP/EVOH/PP

Ważnym elementem badań głównych było przeprowadzenie podstawowych analiz strukturalnych, zarówno całej struktury trójwarstwowej, jak również poszczególnych warstw. W tym celu wykonano badania spektroskopowe oraz kalorymetryczne.

Metodą FTIR (spektrofotometria w podczerwieni z transformatą Fouriera) zbadano skład chemiczny warstwy zewnętrznej i rdzenia opakowania trójwarstwowego. Celem analizy było sprawdzenie, czy podczas wytwarzania wyprasek nie doszło do przzerwania ciągłości warstw. Badania wykonano z zastosowaniem spektrofotometru Invenio R (Bruker Corporation, Stany Zjednoczone) w zakresie średniej podczerwieni MIR (ang. Mid Infrared). Absorbancję próbki mierzono korzystając z przystawki ATR. Przykładowy obszar pobrania próbki został przedstawiony na rysunku 31, natomiast próbki warstwy rdzeniowej uzyskano poprzez mechaniczne rozwarstwienie. Wykonano 128 skanów przy rozdzielczości 4 cm^{-1} .



Rys. 31. Przykładowy obszar pobrania próbki ze ścianki bocznej wypraski PP/EVOH/PP, przeznaczonej do badania DSC oraz FTIR

Metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej DSC wyznaczono charakterystyczne wartości temperatury przemian fazowych, zachodzących w materiale, a także entalpię topnienia. Pozwoliło to na weryfikację składu materiałowego oraz oszacowanie rzeczywistej zawartości materiału barierowego w próbce. Badania przeprowadzono z zastosowaniem aparatu 214 Polyma (Netzsch Group, Niemcy), będącego na wyposażeniu Katedry Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej. Szybkość ogrzewania i chłodzenia próbki była na stałym poziomie wartości i wynosiła 10 K/min. Pomiar prowadzono w atmosferze azotu o wysokiej czystości. Entalpię i temperaturę topnienia wyznaczano podczas drugiego cyklu ogrzewania, natomiast temperaturę krystalizacji w trakcie pierwszego chłodzenia. Miejsce pobrania próbek było identyczne, jak w przypadku badania spektroskopowego. Zbadano próbki pochodzące z opakowań zawierających 8, 10 oraz 12% obj. EVOH.

4.2.4. Badanie podatności próbek PP/EVOH/PP na procesy cięcia i rozdrabniania w młynie nożowym

Badania podatności materiałów wielowarstwowych na cięcie i rozdrabnianie nożowe przeprowadzono z zastosowaniem specjalistycznej aparatury badawczej. Oryginalne stanowisko do badania procesów cięcia i rozdrabniania (wyposażenie Katedry Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej) umożliwiało rejestrację przebiegu zmian siły tnącej na nożu nieruchomym oraz momentu obrotowego na wale wirnika młyna podczas pojedynczego przecięcia, jak również podczas realizacji procesu rozdrabniania. Stanowisko zasilane było silnikiem trójfazowym o mocy nominalnej 5,5 kW, z możliwością bezstopniowej regulacji obrotów w zakresie od 0 do 1400 obr/min za pomocą falownika firmy Aniro. Na wirniku młyna zamocowano cztery noże ruchome, które współpracowały z sześcioma nożami stałymi. Do pomiaru siły na nożu nieruchomym zastosowano foliowe tensometry oporowe EA-350 Ω (Vishay Precision Group, USA), przyklejone po obu stronach wybranego noża stałego. Moment siły na wale napędzającym noże ruchome rejestrowano za pomocą momentomierza indukcyjnego Mi-20, który rejestrował tę wielkość w zakresie ± 200 Nm i klasie dokładności 0,5. Sygnały z czujników były rejestrowane z czasem próbkowania 1 ms podczas cięcia i 90 ms podczas rozdrabniania za pomocą przetwornika ESAM Traveller-1 (ESA Messtechnik GmbH, Niemcy). Sygnał napięciowy z elementów pomiarowych stanowiska był przetwarzany przez 32-kanałowy przetwornik cyfrowy ESAM Traveller-1 typ 2532-S firmy ESA Messtechnik GmbH z regulowanym czasem próbkowania, pozwalającym na zarejestrowanie do 250 000 zdarzeń w ciągu sekundy. Na podstawie zarejestrowanych przebiegów zmian wartości siły na nożu nieruchomym w funkcji czasu, obliczono energię potrzebną na pojedyncze przecięcie cylindrycznej wypraski trójwarstwowej PP/EVOH/PP. Znając czas trwania tego procesu oraz prędkość

obwodową noża tnącego, obliczono drogę, jaką przebyła krawędź tnąca noża, zgodnie ze wzorem:

$$s_p = v_o \times t_p \quad (5)$$

gdzie:

s_p – droga krawędzi tnącej pokonana podczas cięcia próbki, m,

v_o – prędkość obwodowa noża, m/s,

t_p – czas przecięcia próbki, s.

Pracę wykonaną podczas pojedynczego przecięcia wypraski trójwarstwowej PP/EVOH/PP obliczono zgodnie ze wzorem:

$$W_p = \int_0^{s_p} F(s) ds \quad (6)$$

gdzie:

W_p – praca przecięcia próbki, J,

F – odczyt z czujnika siły w funkcji drogi krawędzi tnącej, N,

s – droga krawędzi tnącej noża, m,

s_p – droga, którą pokonała krawędź tnąca noża podczas przecinania próbki, m.

Energię potrzebną na rozdrobnienie do pożądanej wielkości frakcji obliczono ze wzoru:

$$W_r = \frac{1}{30} \pi x n x \left[\int_0^{t_r} M_r(t) dt - \int_0^{t_r} M_0(t) dt \right] \quad (7)$$

gdzie:

W_r – praca rozdrabniania, J,

n – prędkość obrotowa wirnika, obr/min,

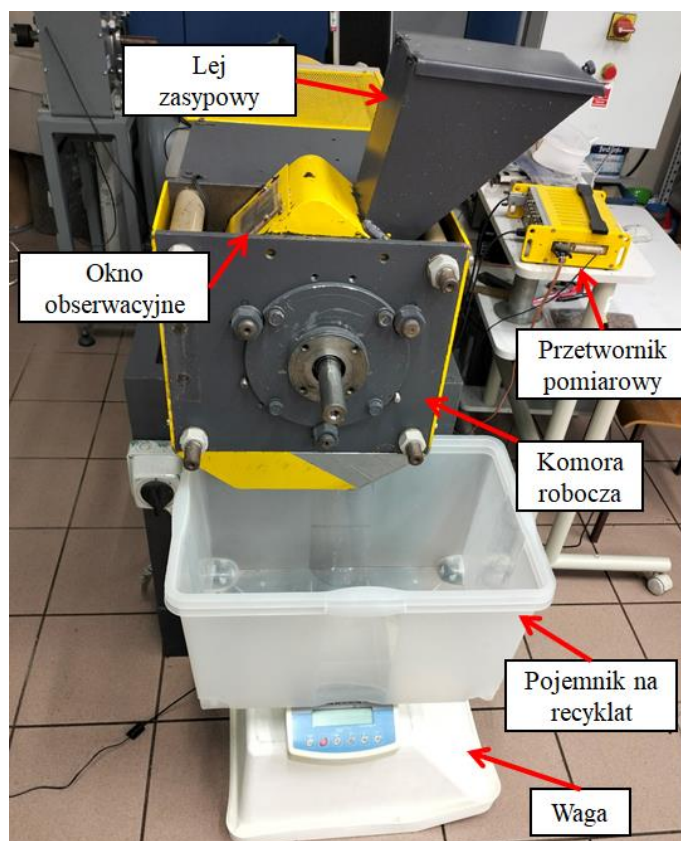
M_r – moment obrotowy na wale wirnika rozdrabniacza, zarejestrowany podczas realizacji procesu rozdrabniania, Nm,

M_0 – moment obrotowy na wale wirnika rozdrabniacza, zarejestrowany podczas jego pracy jałowej (bez obciążenia materiałem wsadowym), Nm,

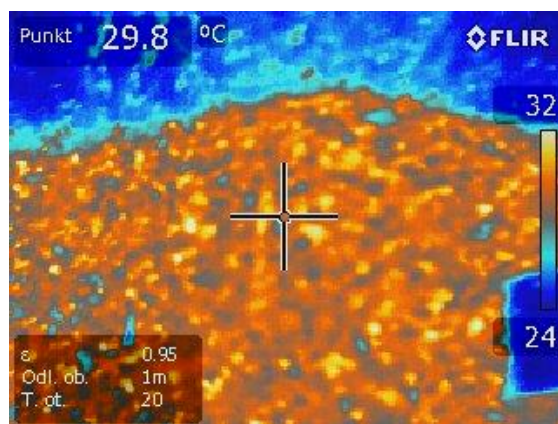
t_r – czas rozdrabniania, s.

W trakcie realizacji procesu rozdrabniania, na wadze laboratoryjnej WLC 6/A2/C/2 (RADWAG, Polska) rejestrowano przyrost w czasie masy recyklatu, bezpośrednio po opuszczeniu przez niego komory roboczej rozdrabniacza. Odczytów dokonywano co 10 sekund. Stanowisko przygotowane do

rozdrabniania z pomiarem masy przedstawiono na rysunku 32. Czas mierzono za pomocą stopera elektronicznego. Równoległe rejestrowano również zmiany wartości temperatury recyklatu za pomocą kamery termowizyjnej FLIR 50 (Teledyne FLIR, Belgia). Przykładowe zdjęcie z rozkładem temperatury na powierzchni recyklatu, bezpośrednio po opuszczeniu przedstawiono na rysunku 33.



Rys. 32. Stanowisko do badania procesu rozdrabniania nożowego z rejestracją masy uzyskanego recyklatu



Rys. 33. Przykładowy termogram z kamery termowizyjnej, prezentujący rozkład temperatury otrzymanego recyklatu

W kontekście recyklingu mechanicznego opakowań wielowarstwowych, istotnym aspektem jest możliwość rozdzielania różnoimiennych warstw materiałów. W tym celu, po przecięciu opakowania dokonano jego wizualnej oceny pod kątem rozwarstwienia. Po procesie rozdrabniania podjęto próbę flotacyjnej separacji materiałów. Gęstość polipropylenu w temperaturze pokojowej wynosi około 900 kg/m^3 , natomiast dla kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego mieści się w zakresie $1100\text{--}1200 \text{ kg/m}^3$. Z tego powodu, jako ciecz do separacji flotacyjnej zastosowano wodę destylowaną.

4.2.5. Analiza statystyczna

Wyniki etapu I badań głównych poddano analizie statystycznej w celu określenia istotnych różnic pomiędzy badanymi seriami. Do obliczeń wykorzystano oprogramowanie Statistica 14 firmy Dell Inc. (Round Rock, USA). Przeprowadzono trójczynnikową analizę wariancji (ANOVA) z testem post-hoc Tukeya. Poziom istotności wszystkich testów ustalono na 0,05. Analizy poprzedziły test Shapiro-Wilka, oceniający normalność rozkładów, oraz test Levene'a, weryfikujący ich homogeniczność.

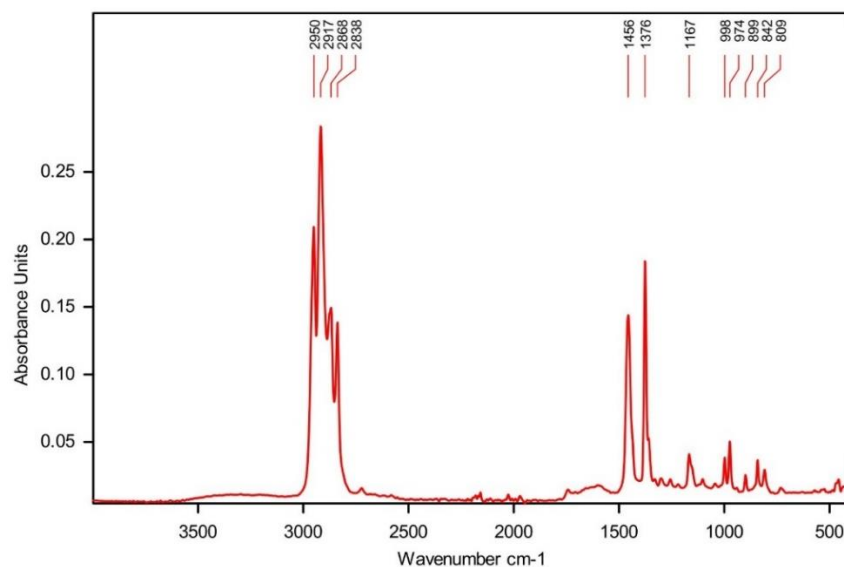
4.3. WYNIKI BADAŃ ETAPU I

4.3.1. Badania strukturalne wyselekcjonowanych wytworów trójwarstwowych PP/EVOH/PP

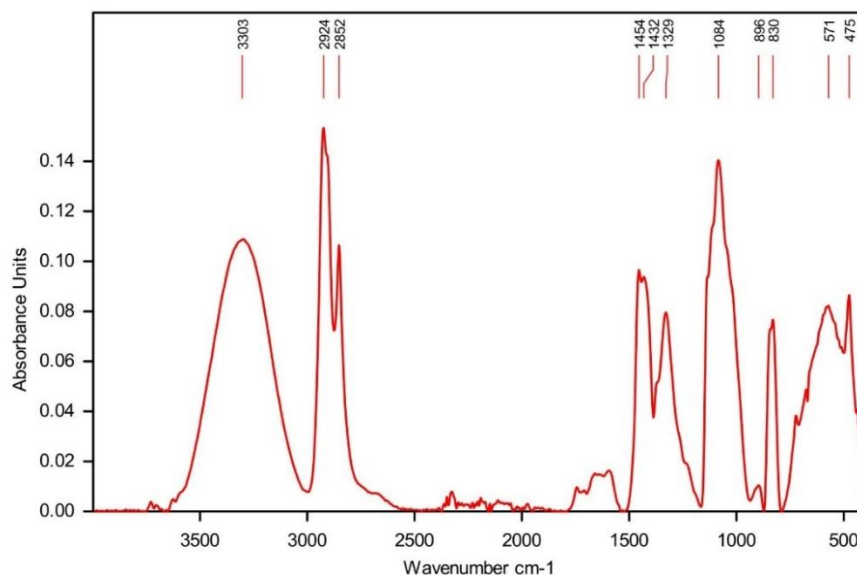
W oparciu o spektrofotometrię w podczerwieni z transformatą Fouriera, podjęto próbę potwierdzenia składu materiałowego otrzymanych próbek oraz weryfikację szczelnego zamknięcia materiału barierowego wewnątrz osnowy. Na rysunkach 34 i 35 przedstawiono widma uzyskane dla warstwy zewnętrznej i warstwy rdzeniowej opakowania. Spektrum warstwy zewnętrznej

charakteryzowało się typowymi pasmami dla polipropylenu (2950, 2917, 2868, 2838, 1456, 1376, 1167, 998, 974, 899, 842, 809 cm^{-1}). Z kolei sygnały otrzymane dla komponentu rdzenia wyróżniały się charakterystycznymi pikami dla kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego (3303, 2924, 2852, 1454, 1432, 1329, 1084, 896, 830, 571, 475 cm^{-1}). Na podstawie uzyskanych wyników jednoznacznie potwierdzono prawidłowe umieszczenie materiału barierowego w rdzeniu wypraski, co świadczy o poprawnym przyjęciu parametrów procesowych współwtryskiwania dla różnych udziałów warstwy EVOH. Tym samym, potwierdzono właściwości barierowe obiektu badań.

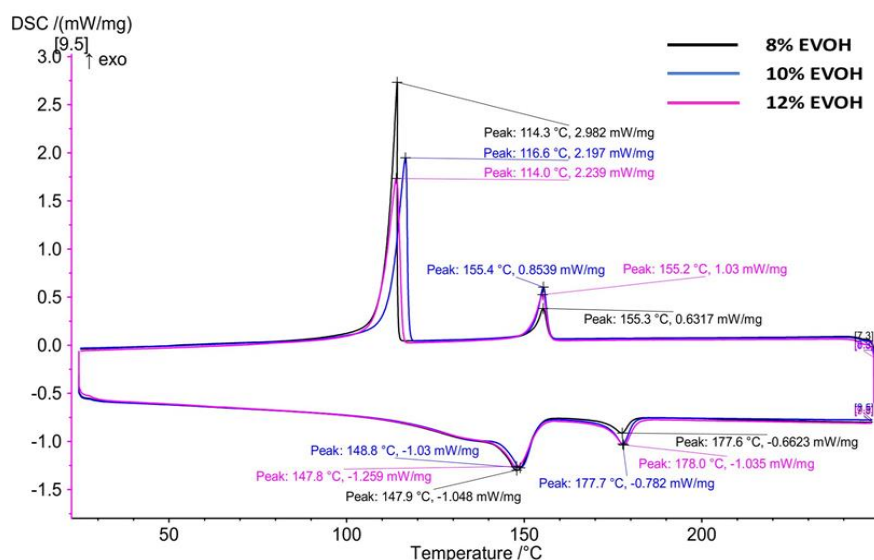
Temperatury przemian fazowych oraz entalpia topnienia zostały wyznaczone z zastosowaniem metody skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Pomiary przeprowadzono dla próbek, w których warstwy zewnętrzna i wewnętrzna wykonane były z PP, natomiast rdzeń – z materiału EVOH. Krzywe uzyskane podczas drugiego ogrzewania oraz pierwszego chłodzenia próbek przedstawiono na rysunku 36. Na ich podstawie wykazano, że temperatura topnienia zastosowanego polipropylenu wynosiła około 148°C , a krystalizacji około 115°C . W przypadku kopolimeru EVOH wartości te wynosiły odpowiednio 178°C oraz 155°C .



Rys. 34. Przykładowe widmo FTIR uzyskane dla warstwy zewnętrznej opakowania trójwarstwowego PP/EVOH/PP

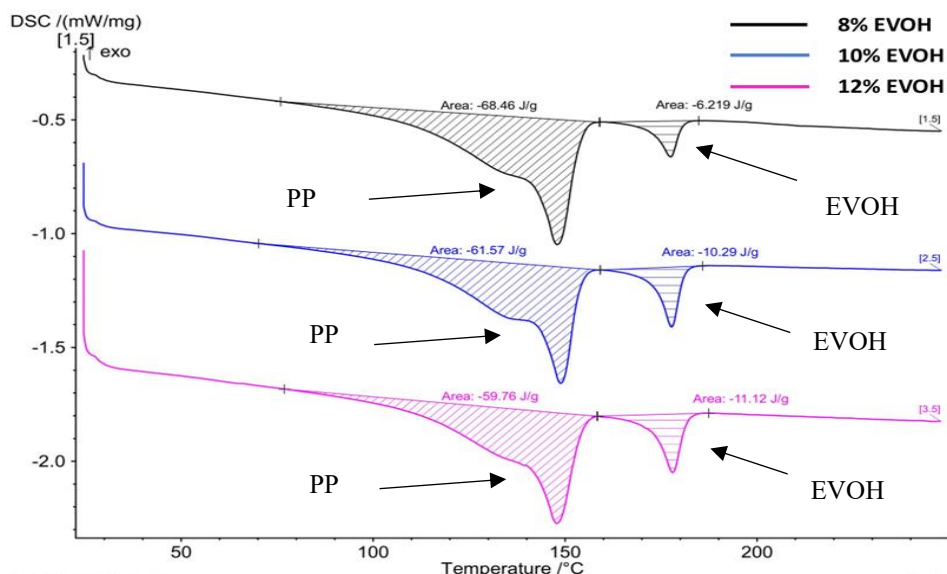


Rys. 35. Przykładowe widmo FTIR uzyskane dla warstwy rdzeniowej opakowania trójwarstwowego PP/EVOH/PP

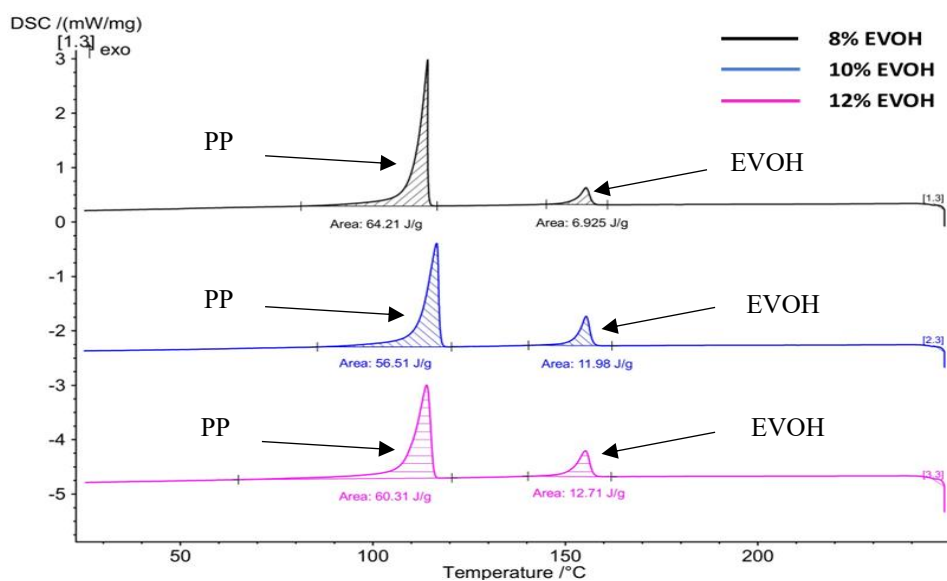


Rys. 36. Przykładowe krzywe DSC uzyskane podczas drugiego ogrzewania i pierwszego schładzania wyprasek PP/EVOH/PP, o zawartości warstwy rdzeniowej na poziomie 8, 10 i 12% obj.

W celu oszacowania zawartości materiału rdzeniowego w badanych próbkach, wyznaczono ich entalpię topnienia oraz krystalizacji (rys. 37 i 38).



Rys. 37. Przykładowe krzywe DSC zarejestrowane podczas drugiego ogrzewania wyprasek PP/EVOH/PP, o zawartości warstwy rdzeniowej na poziomie 8, 10 i 12% obj., wraz z wyznaczonymi wartościami entalpii topnienia poszczególnych faz



Rys. 38. Przykładowe krzywe DSC zarejestrowane podczas pierwszego schładzania dla wyprasek PP/EVOH/PP, o zawartości warstwy rdzeniowej na poziomie 8, 10 i 12% obj., wraz z wyznaczonymi wartościami entalpii krystalizacji dla obu tworzyw polimerowych

Laboratorium, w którym wytwarzano obiekty badawcze o orientacyjnej zawartości EVOH na poziomie 8, 10 i 12% obj., szacowało udział materiału

barierowego jedynie na podstawie pomiaru grubości warstw w ścianie wypraski po rozwarstwieniu. Metoda ta pozwoliła na przybliżone określenie zawartości barierowego rdzenia wypraski. Zaobserwowany wzrost entalpii topnienia oraz krystalizacji kopolimeru wraz ze zwiększaniem jego udziału w próbce potwierdził różnicę w grubości rdzenia.

4.3.2. Ocena podatności wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP na proces cięcia

Obiekt badań charakteryzował się cylindrycznym kształtem, dużą średnicą oraz podstawą z kołnierzem usztywniającym. Z tego względu, seryjne próby cięcia nożowego poprzedzono oceną wpływu położenia wypraski na skuteczność i powtarzalność przecinania w szczelinie międzynożowej o wartości 0,1 mm. Na podstawie pierwszych obserwacji wykazano, że kierunek podawania próbki istotnie wpływał nie tylko na czas cięcia i zmiany wartości siły tnącej, lecz także na jej przemieszczanie się w przestrzeni wirnika po pojedynczym przecięciu. Z tego względu uznano, że najkorzystniejszym sposobem dozowania jest pionowe ułożenie próbki, dnem skierowanym do dołu. Inne kierunki powodowały, że uzyskane wyniki miały charakter przypadkowy i charakteryzowały się dużą zmiennością. Zapewniono również, aby cięcie następowało w przekroju powtarzalnie oddalonym od podstawy opakowania, co wynikało ze zmian jego sztywności w funkcji odległości od denka. Przy końcowej ocenie sprawności cięcia brano pod uwagę nie tylko wartości maksymalnej siły tnącej i czas jej trwania, lecz także stopień wstępnego rozdrobnienia opakowania. W tabeli 21 zestawiono wyniki pomiarów zużycia energii potrzebnej do pojedynczego przecięcia trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP w funkcji parametrów konstrukcyjno-technologicznych procesu.

Tabela 21. Średnia wartość zużycia energii procesu cięcia wyprasek wielowarstwowych PP/EVOH/PP w zależności od zawartości EVOH, kąta ostrza noża oraz prędkości obrotowej wirnika nożowego młyna

Prędkość obrotowa, obr/min	Wartość energii potrzebnej na pojedyncze przecięcie, J		
	20	200	500
Kąt ostrza noża β_r	30°		
PP/EVOH/PP 8%	2,85 ± 0,22	2,20 ± 0,28	2,31 ± 0,16
PP/EVOH/PP 10%	2,90 ± 0,12	2,25 ± 0,09	2,41 ± 0,07
PP/EVOH/PP 12%	2,97 ± 0,10	2,40 ± 0,08	2,54 ± 0,19
Kąt ostrza noża β_r	45°		
PP/EVOH/PP 8%	3,17 ± 0,19	2,64 ± 0,11	2,68 ± 0,12
PP/EVOH/PP 10%	3,20 ± 0,19	2,73 ± 0,21	2,82 ± 0,12
PP/EVOH/PP 12%	3,30 ± 0,15	2,66 ± 0,21	2,86 ± 0,11
Kąt ostrza noża β_r	60°		
PP/EVOH/PP 8%	3,57 ± 0,11	2,92 ± 0,14	3,00 ± 0,22
PP/EVOH/PP 10%	3,46 ± 0,19	2,98 ± 0,15	3,10 ± 0,20
PP/EVOH/PP 12%	3,64 ± 0,28	3,04 ± 0,14	3,08 ± 0,18

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że stopniowe zwiększanie zawartości warstwy barierowej z 8 do 12% obj. powodowało wzrost zapotrzebowania na energię, potrzebną do skutecznego przecięcia nadawy. Tendencję tę odnotowano niezależnie od pozostałych czynników zmiennych. Przykładowo, dla kąta noża $\beta_r = 30^\circ$ i prędkości obrotowej wirnika 500 obr/min, energia potrzebna do pojedynczego przecięcia wyprasek z 12% obj. udziałem EVOH wyniosła $2,54 \pm 0,19$ J. Stanowiło to wzrost o 10%, w porównaniu z wypraskami zawierającymi 8% obj. tego komponentu. Większy udział materiału rdzeniowego powodował bowiem wzrost oporu podczas cięcia, co bezpośrednio przekładało się na wyższe zużycie energii. Zjawisko to można powiązać z różnicami we właściwościach fizyko mechanicznych kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego w stosunku do osnowy polipropylenowej. EVOH charakteryzuje się większą sztywnością oraz mniejszą podatnością na odkształcenia plastyczne niż PP, zwłaszcza przy krótkotrwałych i dynamicznych obciążeniach. Obecność warstwy EVOH zwiększa zatem opór ostrza podczas przechodzenia przez trójwarstwową próbkę. Ma to szczególne znaczenie w przypadku wyrobów wielowarstwowych, w których słaba adhezja między warstwami oraz lokalne naprężenia mogą prowadzić do mikrościerania, rozwarstwień lub pęknięcia międzyfazowego. Zjawiska te dodatkowo zwiększają ilość energii potrzebnej do pojedynczego przecięcia.

Zaobserwowano, że wzrost wartości kąta ostrza noża ruchomego β_r prowadziło do większego zużycia energii, niezależnie od zawartości EVOH i analizowanych prędkościach obrotowych wirnika. Przykładowo, zmiana kąta ostrza z 30° na 60° skutkowała 32% wzrostem energii potrzebnej do pojedynczego przecięcia wyprasek PP/EVOH/PP z 10% obj. zawartością EVOH, przy prędkości wirnika 500 obr/min. Stosowanie noży o mniejszym kącie ostrza umożliwiało skuteczniejszą penetrację ścianki, dzięki czemu większa część energii była zużywana na cięcie. Krawędź noża o małym kącie β_r sprawniej przecinała cylindryczne wypraski trójwarstwowe, co ułatwiało propagację pęknięcia i ograniczało tarcie w obszarze kontaktu. Natomiast noże o kącie $\beta_r = 60^\circ$ penetrowały materiał z dodatkowym naciskiem powierzchni natarcia. Generowało to, obok ścinania, również naprężenia ściskające, które powodowały dodatkową deformację wypraski. Z tego względu, zapotrzebowanie na energię potrzebną do całkowitego przecięcia wyraźnie wzrastało.

Odnotowano również, że wraz ze wzrostem prędkości obrotowej wirnika młyna, następował wyraźny spadek energochłonności procesu cięcia. Dla każdej z analizowanych rodzajów wyprasek oraz geometrii ostrza noża, największe zużycie energii występowało przy cięciu wolnoobrotowym (20 obr/min). Przykładowo, dla wyprasek zawierających 10% obj. EVOH, zastosowanie noża o kącie ostrza $\beta_r = 30^\circ$ oraz wzrost prędkości obrotowej z 20 do 200 obr/min, skutkowało spadkiem zużycia energii pojedynczego przecięcia z $2,90 \pm 0,12$ J do $2,25 \pm 0,09$ J, czyli o około 22,4%. Dalsze zwiększenie prędkości obrotowej wirnika do 500 obr/min nie przyniosło już istotnych zmian. Pomimo niewielkich różnic pomiędzy wartościami dla 200 i 500 obr/min, odnotowano ogólną tendencję wskazującą na korzystny wpływ wyższej prędkości na efektywność cięcia. Różnice te wynikają z faktu, że przy niższych prędkościach ostrze dłużej oddziaływało na cylindryczną wypraskę trójwarstwową. Prowadziło to do lokalnego nagrzewania materiału na skutek tarcia oraz intensywniejszej deformacji przed inicjacją pęknięcia. Z kolei krótszy czas pojedynczego przecięcia i większa dynamika procesu przy wyższych prędkościach ograniczały deformację sprężysto-plastyczną, a dominującym mechanizmem podziału nadawy było pęknięcie zamiast zgniatania, co wynikało z wyższej energii kinetycznej ostrza.

Najniższą energochłonność cięcia ($2,20 \pm 0,08$ J) odnotowano dla opakowań zawierających 8% obj. EVOH, przy zastosowaniu kąta ostrza $\beta_r = 30^\circ$ i prędkości wirnika 200 obr/min. Najwyższą wartość ($3,64 \pm 0,28$ J) uzyskano w przypadku wyprasek PP/EVOH/PP z 12% zawartością EVOH, ciętych wolnoobrotowo nożem o kącie ostrza 60° . Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono przede wszystkim znaczący wpływ cech konstrukcyjnych noży tnących oraz prędkości obrotowej wirnika na energię potrzebną do pojedynczego przecięcia wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP. Stwierdzono ponadto, że istotnym czynnikiem kształtującym sprawność cięcia był również udział warstwy barierowej EVOH. W celu oceny istotności statystycznej wpływu wybranych parametrów technologicznych na energochłonność procesu cięcia trójwarstwowych opakowań barierowych przeprowadzono trójczynnika

analizę wariancji ANOVA z uwzględnieniem interakcji. Wartość p w teście Shapiro–Wilka wyniosła 0,577, wskazując na zgodność rozkładu reszt z rozkładem normalnym. Z kolei p-value testu Levene’a o wartości 0,161 skutkowało uzyskaniem jednorodności wariancji między grupami. Założenia analizy ANOVA zostały spełnione, a jej wyniki przedstawiono w tabeli 22.

Tabela 22. Wyniki analizy ANOVA, dotyczącej energii cięcia wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP, w zależności od udziału kopolimeru EVOH, kąta ostrza, prędkości cięcia oraz interakcji między czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik zmienny	F	p-value	Istotność
Zawartość EVOH	6,48	0,0021*	Istotna
Kąt ostrza noża ruchomego	169,44	< 0,0001*	Istotna
Prędkość obrotowa wirnika	147,21	< 0,0001*	Istotna
Zawartość EVOH × Kąt ostrza	0,53	0,715	Nieistotna
Zawartość EVOH × Prędkość wirnika	0,53	0,715	Nieistotna
Kąt ostrza × Prędkość wirnika	0,29	0,884	Nieistotna
Zawartość EVOH × Kąt ostrza × Prędkość wirnika	0,37	0,936	Nieistotna

W oparciu o wyniki trójczynnikowej analizy wariancji potwierdzono, że wszystkie trzy czynniki główne: udział warstwy EVOH, kąt ostrza oraz prędkość obrotowa wirnika (prędkość obwodowa krawędzi tnącej) miały istotny wpływ na energochłonność procesu cięcia wyprasek PP/EVOH/PP ($p < 0,05$). Najsilniejszy efekt odnotowano dla kąta ostrza ($F = 169,44$) oraz prędkości cięcia ($F = 147,21$), co potwierdza ich kluczowe znaczenie procesowe. Zawartość EVOH również była czynnikiem istotnym statystycznie ($F = 6,48$), choć jej wpływ był wyraźnie mniejszy. Nie stwierdzono istotnych interakcji pomiędzy analizowanymi czynnikami, co oznacza, że każdy z nich oddziaływał niezależnie na poziom zużycia energii. Na podstawie przeprowadzonej analizy można wnioskować, że geometria noży tnących oraz warunki realizacji procesu odgrywają istotną rolę w ograniczaniu energii potrzebnej do pojedynczego przecięcia trójwarstwowych wyprasek barierowych PP/EVOH/PP o grubości ścianki 1 mm.

W celu pogłębionej analizy wyników trójczynnikowej analizy wariancji przeprowadzono dodatkowo testy post hoc Tukeya HSD (ang. *Honestly Significant Difference*), osobno dla każdego czynnika głównego (zawartość EVOH, kąt nachylenia ostrza, prędkość cięcia). Celem było zidentyfikowanie

istotnych statystycznie różnic pomiędzy wartościami danego czynnika, niezależnie od wpływu pozostałych zmiennych. Wyniki zestawiono w tabeli 23.

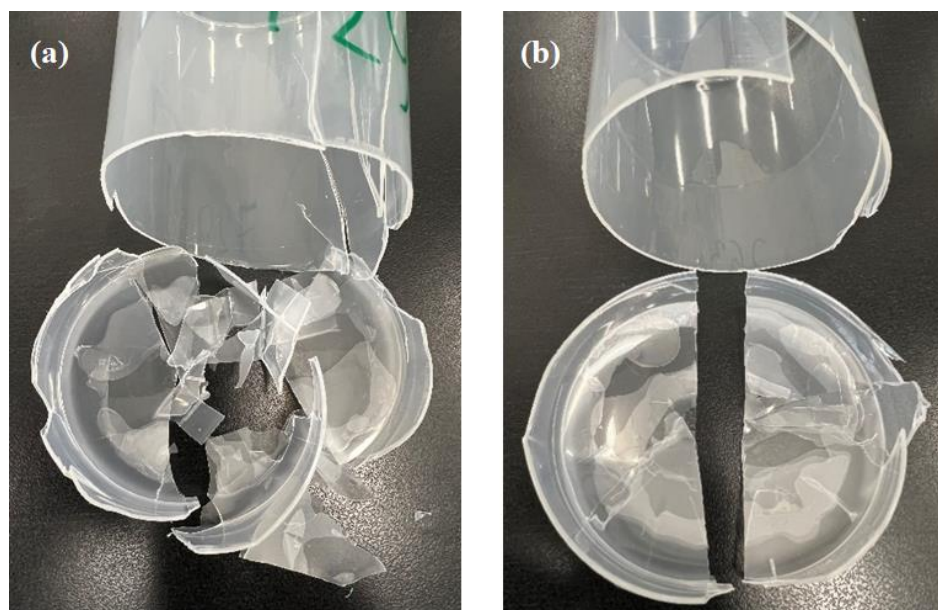
Tabela 23. Uprozczone wyniki testu post hoc Tukeya HSD dla głównych czynników wejściowych: zawartości EVOH, kąta ostrza noża oraz prędkości obrotowej wirnika. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Grupa 1	Grupa 2	p-value	Istotność różnicy
Zawartość EVOH w warstwie rdzeniowej wypraski PP/EVOH/PP			
10%	12%	0,648	Nieistotna
10%	8%	0,751	Nieistotna
12%	8%	0,238	Nieistotna
Kąt ostrza noża ruchomego β_r			
30°	45°	0,001*	Istotna
30°	60°	0,001*	Istotna
45°	60°	0,001*	Istotna
Prędkość obrotowa wirnika			
20 obr/min	200 obr/min	0,001*	Istotna
20 obr/min	500 obr/min	0,001*	Istotna
200 obr/min	500 obr/min	0,204	Nieistotna

Na podstawie testów Tukeya nie stwierdzono istotnych statystycznie różnic w zakresie udziału EVOH (8, 10, 12% obj.) w trójwarstwowych wypraskach na zmiany energii pojedynczego przecięcia. Czynnikiem ten okazał się istotnie wpływającym na różnice między seriami (analiza ANOVA), jednak rozrzut wartości był zbyt mały, aby wykazać jego istotność w testach wielokrotnych porównań. Zmiana kąta β_r noża ruchomego istotnie wpływa na zmiany energii, potrzebnej na pojedyncze przecięcie. Zwiększenie wartości tej zmiennej wejściowej prowadzi do istotnego wzrostu analizowanego czynnika wyjściowego w procesie cięcia.

W oparciu o wyniki zużycia energii na pojedyncze cięcie cylindrycznych wyprasek warstwowych PP/EVOH/PP wykazano, że nóż ruchomy o kącie ostrza 30°, wirujący z prędkością obrotową 200 obr/min, generował najniższe zużycie energii podczas cięcia. Jednakże, w przypadku przetwarzania materiałów wielowarstwowych istotne są nie tylko aspekty energetyczne, lecz również stopień rozdrobnienia wyprasek na skutek oddziaływania krawędzi tnących w procesie pojedynczego cięcia. Wypraski PP/EVOH/PP charakteryzowały się zróżnicowanymi właściwościami adhezyjnymi między warstwami i zmienną sztywnością ścianki (zmienna relacja w grubości warstw EVOH i PP) oraz sztywnością postaciową w obrębie opakowania. W przypadku zastosowania noża ruchomego o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$ zaobserwowano intensywniejsze

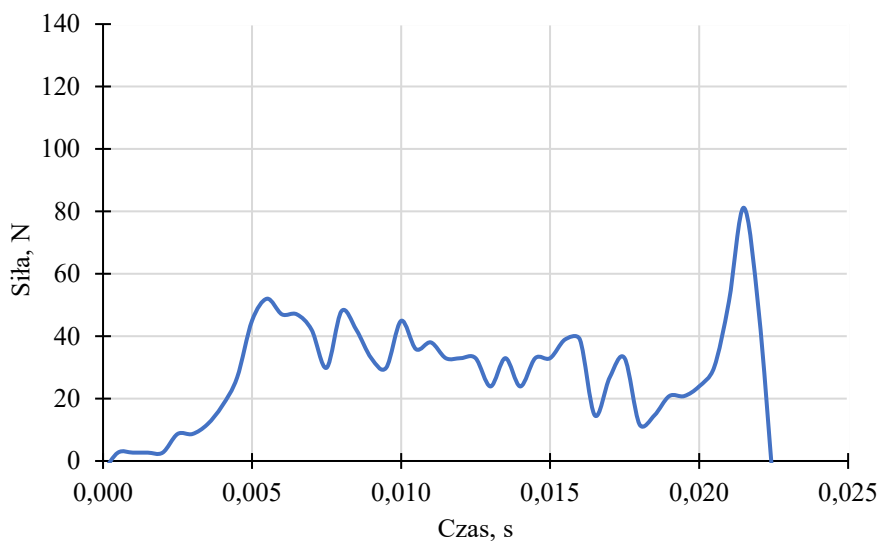
rozwarstwianie się fragmentów opakowania PP/EVOH/PP na pojedyncze płatki polipropylenowe oraz cienkie warstwy EVOH, niż w przypadku zastosowania noża o kącie ostrza $\beta_r = 30^\circ$ (rys. 39). Skutkiem tego była wstępna separacja warstw recyklatu, co z punktu dalszych procesów składowych recyklingu mechanicznego jest korzystne.



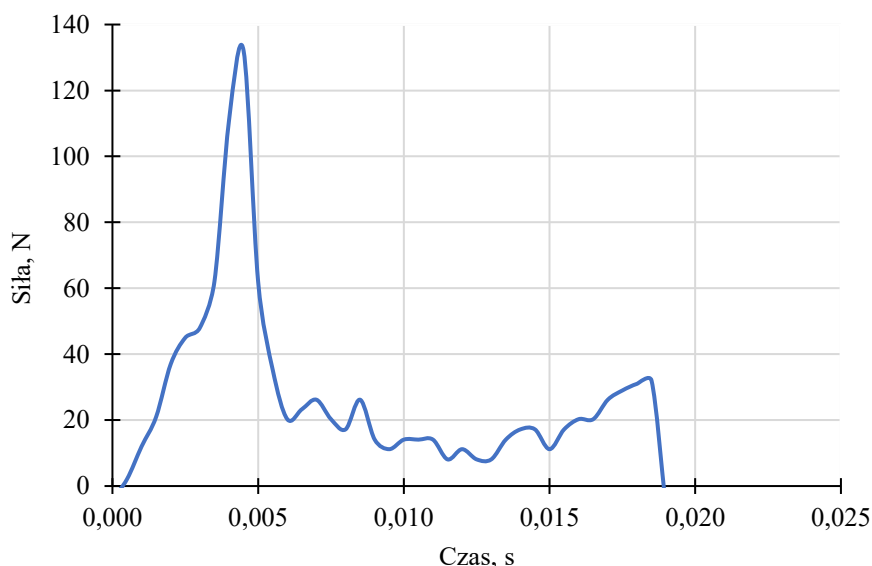
Rys. 39. Obraz wypraski PP/EVOH/PP o zawartości 10% obj. EVOH po procesie pojedynczego przecięcia z użyciem noża ruchomego o kącie ostrza: (a) $\beta_r = 60^\circ$, (b) $\beta_r = 30^\circ$

Wydaje się, że nóż ruchomy o większym kącie ostrza nie tylko dezintegrował wypraskę przez ścinanie, lecz również przez zgniatanie i ściskanie, co prowadziło do deformacji obiektu badań. W efekcie, uzyskano wstępnie odseparowane frakcje materiałowe PP oraz EVOH, dające potencjał do późniejszej separacji faz prostą metodą flotacji. Zaobserwowane efekty znalazły potwierdzenie w przebiegach zmian wartości siły tnącej, zarejestrowane podczas pojedynczego przecinania. W trakcie cięcia nożem ruchomym o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$, maksimum siły tnącej (w zakresie od 70–80 N) występowało w końcowym etapie realizacji procesu, natomiast w jego początkowej fazie wartości oscylowały wokół 40 N (rys. 40). Oznacza to, że w początkowym etapie obciążania próbki powierzchnią natarcia noża dochodziło głównie do deformacji, a pełne przecięcie następowało w końcowej fazie. Zmiany wartości siły tnącej przed osiągnięciem maksimum wskazują na losowe, lokalne pękanie cylindrycznej powierzchni i sztywnej podstawy wypraski, wskutek deformowania przez zgniatanie. Odmienny przebieg zaobserwowano przy zastosowaniu noża o kącie ostrza $\beta_r = 30^\circ$. W tym przypadku, maksymalna

wartość siły tnącej pojawiła się już w początkowej fazie realizacji procesu w zakresie od 120 do 140 N (rys. 41). Analizując charakter zmian siły tnącej w trakcie przecinania nożami ruchomymi o innych kątach ostrza można zauważyć, że mechanizm podziału obiektu badań jest nieco inny. Intensywniej narastający pik siły tnącej, podczas przecinania wypraski PP/EVOH/PP nożem ruchomym o kącie ostrza $\beta_r = 30^\circ$, wskazuje na dominującą rolę ścinania w jej dezintegracji (rys. 41). Na uzyskane wyniki zmian energii pojedynczego przecięcia istotnie wpływał również czas trwania procesu, który wraz ze wzrostem kąta ostrza noża wydłużał się w zakresie od 0,19 sekundy (dla $\beta_r = 30^\circ$) do 0,23 sekundy (dla $\beta_r = 60^\circ$). Dłuższy czas realizacji procesu cięcia z widocznym na wykresie lokalnym maksimum pod koniec jego trwania jest dowodem na intensywniejszą deformację i pękanie wyprasek PP/EVOH/PP na skutek zgniatania w pierwszej fazie oddziaływania noża ruchomego o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$, a całkowite ich przecięcie przez ścinanie następowało na samym końcu realizacji próby (rys. 40). Stopień rozdrobnienia i rozwarstwienia recyklatów był powodem wytypowania do dalszych etapów noży ruchomych o kątach ostrza $\beta_r = 60^\circ$.



Rys. 40. Przykładowy obraz zmian wartości siły tnącej w czasie, zarejestrowany podczas procesu pojedynczego przecięcia wypraski PP/EVOH/PP 10% obj. EVOH, przy zastosowaniu noża o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$ i prędkości wirnika 500 obr/min



Rys. 41. Przykładowy obraz zmian wartości siły tnącej w czasie, zarejestrowany podczas procesu pojedynczego przecięcia wypraski PP/EVOH/PP 10% obj. EVOH, przy zastosowaniu noża o kącie ostrza $\beta_r = 30^\circ$ i prędkości wirnika 500 obr/min

Realizacja procesu cięcia przy małej wartości prędkości obrotowej wpływała niekorzystnie zarówno na poziom zużycia energii, jak i na stopień defragmentacji wyprasek PP/EVOH/PP. Brak istotnych różnic pomiędzy średnimi wartościami energii pojedynczego cięcia, które realizowano z prędkościami wirnika 200 i 500 obr/min przesądził o wyborze do prób rozdrabniania wyższej wartości tego czynnika wejściowego. Duży wpływ na ostateczną decyzję miała analiza cech geometrycznych recyklatu oraz poziom rozdrobnienia i rozwarstwienia wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP. Stwierdzono, że charakter przecięcia cienkościennego obiektu badań jest odwzorowany na powierzchniach otrzymanych recyklatów. Widoczne ślady oddziaływania noży tnących oraz proste krawędzie przecięcia oraz jednorodne rozmiary cząstek recyklatu były dodatkowym argumentem za przyjęciem wyższej prędkości obrotowej wirnika do badań procesu rozdrabniania.

Z punktu widzenia inżynierii procesowej i technologii przetwórstwa tworzyw sztucznych, wybór parametrów rozdrabniania powinien uwzględniać nie tylko efektywność energetyczną. Równie istotne są jakość otrzymanego regranulatu oraz stabilność składowych procesów technologicznego. Dlatego, pomimo wyższych nakładów energetycznych na pojedyncze przecięcie, zastosowanie noży ruchomych o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$ oraz prędkości wirnika młyna nożowego 500 obr/min uznano w dalszych etapach badań za uzasadnione ze względu na przemysłową wartość aplikacyjną otrzymanego recyklatu oraz na

większą podatność na kolejny etap jego przetworzenia do postaci regranulatu w procesie dwuślimakowego wytłaczania regranulującego.

Podobne wyniki dotyczące wpływu parametrów procesu rozdrabniania na jego energochłonność przedstawili w swoich pracach Sykutera i Bieliński [155, 160]. W badaniach tych wykazano istotny wpływ geometrii układu tnącego na efektywność cięcia tworzyw termoplastycznych o strukturze porowatej. Analizowano proces pojedynczego przecięcia próbek porowatego polipropylenu przy użyciu tnącego noża ruchomego o kącie ostrza β_r 30° i 60°. Stwierdzono, że jego zmniejszenie do wartości 30° powodowało wyraźną redukcję wartości siły tnącej i momentu obrotowego, co bezpośrednio przekładało się na obniżenie jednostkowego zużycia energii. Należy jednak podkreślić, że obiektem badań były wypraski polipropylenowe o znacznej grubości ścianek. W badaniach Chenga i współautorów [25] analizowano z kolei wpływ parametrów cięcia i rozdrabniania kompozytów wzmacnianych włóknem szklanym na energochłonność procesu. Wykazano, że zarówno liczba noży tnących, jak i prędkość wirnika nożowego znacząco determinują jednostkowe zużycie energii. Najkorzystniejsze warunki procesu uzyskano przy zastosowaniu trzech ostrzy i prędkości 1000 obr/min. Zarówno zbyt mała (dwa ostrza), jak i zbyt duża (cztery ostrza) liczba noży, powodowały wzrost zapotrzebowania energetycznego, co wiązano odpowiednio z niedostateczną lub nadmierną intensywnością cięcia. Przekroczenie prędkości 1000 obr/min generowało natomiast dodatkowe straty dynamiczne. Należy również zaznaczyć, że na energochłonność procesów cięcia wpływ mogą wywierać także inne czynniki technologiczne, takie jak kształt, wielkość czy liczba otworów w sicie.

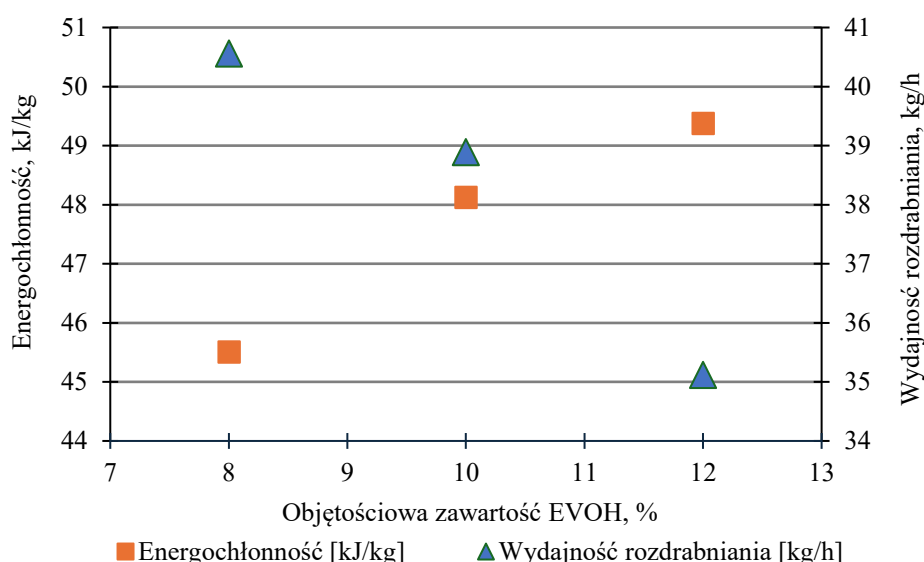
4.3.3. Ocena podatności na proces rozdrabniania trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP

Pocięte elementy trójwarstwowych wyprasek przeznaczono do badań rozdrabniania w młynie nożowym. Dynamiczne oddziaływanie noży tnących na cylindryczne opakowania PP/EVOH/PP powodowało nie tylko ich skuteczne przecięcie, lecz także wstępne rozdrobnienie do postaci umożliwiającej sprawne dozowanie do młyna w dalszym etapie procesu. Efektywność rozdrabniania oceniano na podstawie pomiarów wydajności i energochłonności procesu oraz pośrednio poprzez pomiary temperatury uzyskanego recyklatu.

Proces rozdrabniania realizowano z zastosowaniem noży ruchomych i nieruchomych o kątach ostrza $\beta_r = 60^\circ$ oraz przy prędkości obrotowej wirnika 500 obr/min. Parametry te wytypowano na podstawie wyników badań cięcia tej grupy wyprasek, a także z uwzględnieniem ich uwarunkowań strukturalnych oraz stopnia rozdrobnienia i kształtu elementów recyklatu, uzyskanego w wyniku pojedynczego przecinania. Ze względu na wcześniej stwierdzony istotny wpływ zawartości EVOH na poziom zużycia energii podczas pojedynczego przecinania badanego obiektu, program badań rozdrabniania rozszerzono o analizę wpływu zawartości warstwy barierowej kopolimeru EVOH (8, 10 i 12% obj.) na

skuteczność rozdrabniania cylindrycznych wyprasek PP/EVOH/PP (rys. 20). Umożliwiło to opracowanie pełnego bilansu przetwórczo-energetycznego w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym. Z uwagi na fakt, że w młynie nożowym dominującą przyczyną podziału materiału jest cięcie nadawy pomiędzy krawędziami tnącymi noży ruchomych i nieruchomych, spodziewano się podobnego wpływu udziału warstwy barierowej EVOH na efektywność procesu rozdrabniania.

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wzrost grubości warstwy kopolimeru EVOH w strukturze ścianki wypraski PP/EVOH/PP powodował spadek wydajności procesu rozdrabniania przy równoczesnym, niekorzystnym wzroście energochłonności (rys. 42). Najwyższą wydajność uzyskano dla materiału zawierającego 8% obj. EVOH (40,56 kg/h), a najniższą dla obiektu z 12% udziałem materiału barierowego (35,12 kg/h). Jednocześnie, jednostkowa energochłonność wzrosła odpowiednio z 45,51 kJ/kg (8% obj. EVOH) do 49,38 kJ/kg (12% obj. EVOH).



Rys. 42. Wpływ objętościowego udziału warstwy barierowej na jednostkowe zużycie energii i wydajność procesu rozdrabniania wyprasek PP/EVOH/PP, zrealizowanego z prędkością obrotową wirnika 500 obr/min

Uzyskane wyniki potwierdzają zatem niekorzystny wpływ udziału warstwy barierowej na zużycie energii nie tylko na pojedyncze przecięcie, ale także na efektywność procesu rozdrabniania trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP. Wydaje się, że niewielka energia powierzchniowa warstwy barierowej oraz lepsze od PP właściwości wytrzymałościowe kopolimeru EVOH (np. moduł sprężystości), powodowały zauważalne rozwarstwianie ścian fragmentów wyprasek, co z kolei utrudniało sprawne ich przecinanie w komorze roboczej

młyna. Wydaje się jednak, że główna przyczyna podziału materiału wsadowego przez cięcie, nie została istotnie zaburzona. W zbiorze płatków dominują te, o prostoliniowych krawędziach przecięcia i płaskich powierzchniach, co potwierdzono w obserwacjach mikroskopowych. Zwiększenie udziału warstwy rdzeniowej wymagało większego nakładu energii mechanicznej na realizację procesu i ograniczało ilość materiału przetwarzanego w jednostce czasu.

Nie zaobserwowano znaczącego przyrostu temperatury uzyskanych recyklatów (tab. 24). Można jedynie wnioskować, że subtelnie zauważone różnice wynikały z większej intensywności procesów podziału materiału podczas rozdrabniania wyprasek PP/EVOH/PP zaw. 8% obj. EVOH (uzyskanie recyklatu w krótszym czasie) oraz wzrostu ilości generowanego w komorze roboczej ciepła od tarcia nadawy PP/EVOH/PP zaw. 12% obj. EVOH wzajemnie o siebie i ścianki młyna nożowego.

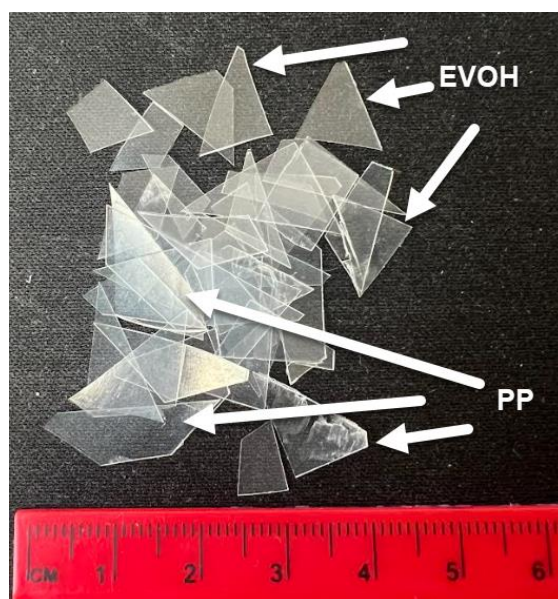
Tabela 24. Gradient temperatury recyklatu otrzymanego w procesie rozdrabniania wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP z prędkością obrotową wirnika 500 obr/min (temperatura wyjściowa w momencie rozpoczęcia realizacji procesu rozdrabniania wyniosła 23°C)

Rodzaj wypraski trójwarstwowej	Gradient temperatury ΔT , °C
PP/EVOH/PP 8%	11,0
PP/EVOH/PP 10%	11,0
PP/EVOH/PP 12%	12,0

Gradient temperatury recyklatu był na tyle mały, że można wykluczyć degradację termiczną nadawy w trakcie rozdrabniania. Należy jednak podkreślić, że pomiar temperatury recyklatu nie dostarcza pełnej informacji o jego historii termicznej. Maksymalna temperatura nie przekraczała 34°C, gdyż materiał w krótkim czasie opuszczał przez otwory sitowe komorę roboczą, osiągając pożądany stopień rozdrobnienia. Znaczne przyrosty temperatury pojawiają się wówczas, gdy mała intensywność przecinania powoduje dłuższy czas przebywania materiału wsadowego w komorze roboczej. W takich warunkach fragmenty nadawy przemieszczają się, mieszają, powodując generowanie ciepła na skutek tarcia cząstek zarówno między sobą, jak i o metalowe ścianki młyna nożowego. Ze względu na ograniczoną liczbę oryginalnych wyprasek PP/EVOH/PP wskazane byłoby przeprowadzenie badań uzupełniających z większą partią opakowań barierowych.

Podczas realizacji badań procesu cięcia i rozdrabniania zaobserwowano, że recyklat przejawiał podatność do delaminacji warstw PP i EVOH (rys. 43). Zjawisko to przebiegało najbardziej intensywnie w przypadku cylindrycznych wyprasek PP/EVOH/PP (rys. 20), ciętych nożem o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$. Stanowi to przesłankę do zaproponowania wstępnej redukcji objętości dużych opakowań trójwarstwowych PP/EVOH/PP przy użyciu wolnoobrotowego młyna tnącego

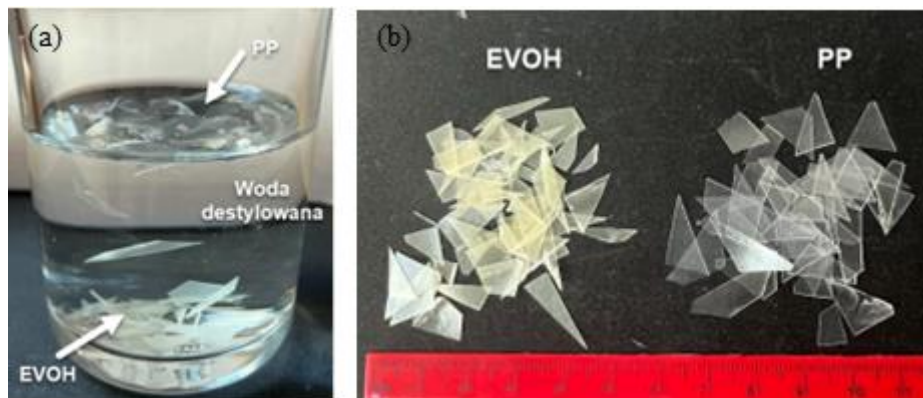
o specjalnej konstrukcji wirnika, umożliwiającej intensywne cięcie i zgniatanie ścianek. Potwierdzono także, że metoda współwtryskiwania umożliwia łączenie warstw różnych tworzyw polimerowych (termodynamicznie niemieszalnych) w ściance wypraski, bez dodatkowych materiałów adhezyjnych, np. klejów. Dzięki temu w przypadku analizowanego obiektu badań, taka separacja jest możliwa i czasami zasadna (w zależności od docelowego przeznaczenia regranulatu uzyskanego w procesie recyklingu mechanicznego).



Rys. 43. Widok fragmentów wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP z 10% obj. EVOH po procesie rozdrabniania z widocznymi efektami rozdzielenia warstwy EVOH od PP

Skłonność do rozwarstwiania się ścianek trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP została potwierdzona zwłaszcza w procesach cięcia i rozdrabniania prowadzonych przy małych prędkościach obrotowych wirnika. Średnie pole powierzchni płatków recyklatu wynosiło około 35 mm². Niektóre fragmenty, na skutek działania siły odśrodkowej oraz własnej elastyczności, opuszczały komorę roboczą młyna w postaci większej niż wynikało to ze średnicy otworów sita. Na podstawie przeprowadzonych prób rozdzielania recyklatów r(PP+EVOH) w wodzie destylowanej, potwierdzono możliwość pełnej separacji recyklatów polipropylenu oraz kopolimeru EVOH, uzyskanych w procesie recyklingu mechanicznego trójwarstwowych wyprasek barierowych (rys. 44). Cienkościenne elementy z polipropylenu unosiły się na wodzie, natomiast płatki EVOH osiadały na dnie naczynia. Skład chemiczny obu faz został zweryfikowany poprzez losową analizę dziesięciu próbek płatków tworzywa z zastosowaniem spektroskopii FTIR. Zaproponowane rozwiązanie stanowi perspektywiczny kierunek rozwoju gospodarki o obiegu zamkniętym dla

tego typu opakowań. Należy jednak zauważyć, że proces ten generuje zwiększone koszty recyklingu mechanicznego, wynikające z konieczności suszenia płatków.



Rys. 44. Recyklat r(PP+EVOH) poddany procesowi flotacyjnej separacji materiałów (a) oraz efekty realizacji tego procesu (b)

Głogowska i Rozpędowski w swoich badaniach [55] wykazali, że zwiększenie powierzchni otworów w sitach zainstalowanych w urządzeniu rozdrabniającym prowadziło do istotnego zmniejszenia zużycia energii oraz ograniczenia wzrostu temperatury w komorze roboczej i samego recyklatu. Sita o większej przepustowości pozwalały na szybsze opuszczanie cząstek z komory, co redukowało liczbę cykli cięcia i czas przebywania materiału w strefie roboczej. Otrzymany recyklat charakteryzował się większą gęstością nasypową i mniejszym kątem usypu, co było korzystne z punktu widzenia realizacji kolejnych procesów przetwórczych. Kształt otworów w sicie (okrągłe, prostokątne, kwadratowe) nie miał istotnego wpływu na badane parametry. Na podstawie wyników stwierdzono, że odpowiedni dobór geometrii sita może istotnie poprawić efektywność energetyczną i jakość recyklatu w procesie rozdrabniania. Choć tego rodzaju badania nie zostały przeprowadzone w ramach rozprawy doktorskiej, mogą stanowić uzasadniony kierunek dalszych prac.

5. ETAP II BADAŃ GŁÓWNYCH

5.1. CELE NAUKOWE

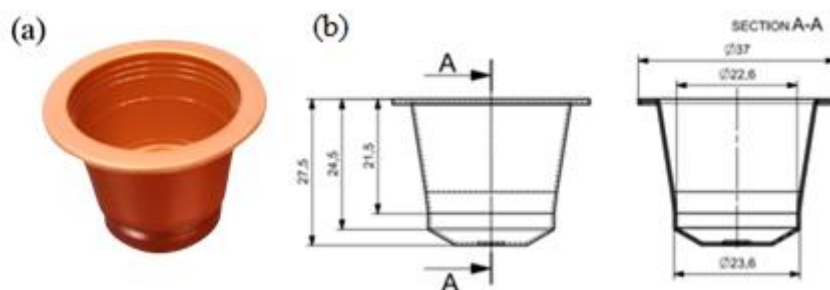
Celami naukowymi, przyjętymi do realizacji w etapie II były:

- a) ocena podatności kapsulek kawowych na proces rozdrabniania przy zmiennej prędkości obrotowej wirnika młyna nożowego w aspekcie właściwości otrzymanego recyklatu $r_1(\text{PP+EVOH})$,
- b) ocena procesu wytłaczania recyklatu $r_1(\text{PP+EVOH})$ w celu uzyskania regranulatu o zawartości EVOH na poziomie 5% obj.,
- c) wytworzenie w technologii współwtryskiwania wyprasek trójwarstwowych $\text{PP}/R_1(\text{PP+EVOH})/\text{PP}$ ze zmiennym udziałem regranulatu $R_1(\text{PP+EVOH})$ w warstwie rdzeniowej,
- d) ocena wpływu nastaw procesowych na rozkład i rozrzut grubości warstw w przekroju ścianki wypraski $\text{PP}/R_1(\text{PP+EVOH})/\text{PP}$,
- e) zbadanie właściwości mechanicznych wyprasek trójwarstwowych $\text{PP}/R_1(\text{PP+EVOH})/\text{PP}$ ze zmienną zawartością $R_1(\text{PP+EVOH})$ w ścianie wytworu,
- f) ocena przenikalności tlenu przez ściankę wypraski $\text{PP}/R_1(\text{PP+EVOH})/\text{PP}$ oraz badania migracji.

5.2. METODYKA BADAŃ

5.2.1. Charakterystyka obiektów badań i sposób ich wytworzenia

Efektywność rozdrabniania w dużej mierze zależy od cech geometrycznych i kształtu wyrobu. Z tego względu do badań energochłonności i wydajności rozdrabniania wytypowano wypraskę barierową $\text{PP}/\text{EVOH}/\text{PP}$ typu „kapsułka do kawy” o niewielkich wymiarach i grubości ścianki 0.5 mm (rys. 45). Obiekty te, pozyskano z firmy Menshen (Barcelona, Hiszpania) w ilości około 10 kg, co było wystarczające do przygotowania recyklatu oznaczanego jako $r_1(\text{PP+EVOH})$, potrzebnego do realizacji II i III etapu badań doświadczalnych. Do wytworzenia warstw zewnętrznej i wewnętrznej wypraski trójwarstwowej typu „kapsułka do kawy” użyto polipropylenu Dupure TU78V firmy Ducor Petrochemical (Rotterdam, Królestwo Niderlandów), natomiast warstwę rdzeniową (barierową) stanowił EVOH o nazwie handlowej Soarnol DC32128 firmy Soarus (Tokyo, Japonia). Na podstawie deklaracji producenta oraz badań gęstości oszacowano, że kapsułka zawierała 5% obj. kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego.



Rys. 45. Widok (a) oraz cechy geometryczne trójwarstwowej, barierowej wypraski typu „kapsułka do kawy” (b)

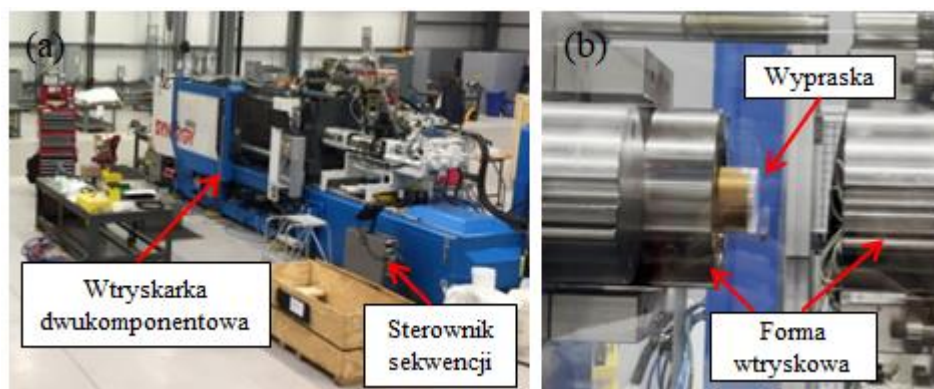
Opisane wyżej wypraski PP/EVOH/PP typu „kapsułka do kawy” rozdrobniono na stanowisku do cięcia i rozdrabniania, którego charakterystykę przedstawiono w podrozdziale 4.2.4. Proces prowadzono z zastosowaniem sita o średnicy otworów 8 mm. Regranulat $R_1(\text{PP}+\text{EVOH})$ otrzymano z uzyskanego recyklatu w procesie wytłaczania regranulującego, prowadzonym zgodnie z metodyką opisaną w podrozdziale 3.2.2. Otrzymany w Katedrze Technik Wytwarzania Politechniki Bydgoskiej materiał wtórny został użyty do wytworzenia nowych, cienkościennych opakowań trójwarstwowych (rys. 46). Warstwy zewnętrzną i wewnętrzną wykonano z polipropylenu Moplen RP390T, natomiast warstwę rdzeniową wypraski stanowił regranulat $R_1(\text{PP}+\text{EVOH})$.



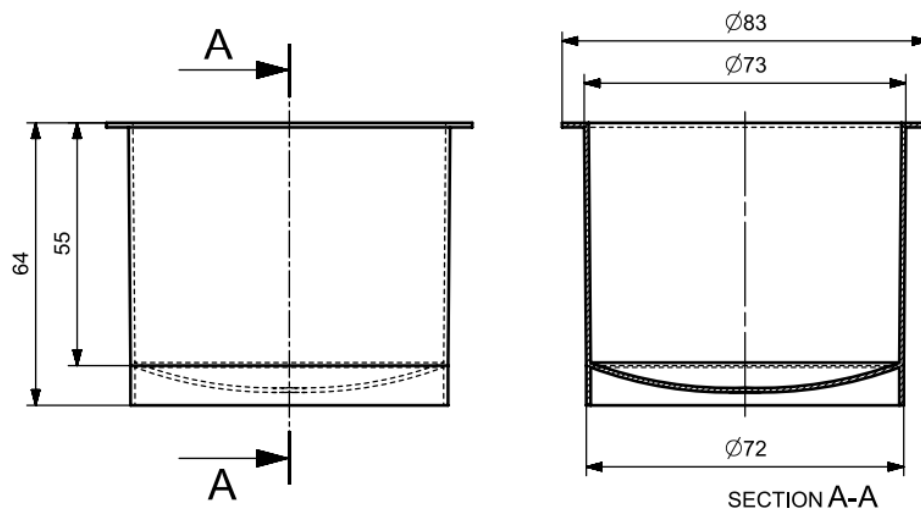
Rys. 46. Widok przykładowych trójwarstwowych opakowań, zawierających warstwę zewnętrzną oraz wewnętrzną z PP oraz rdzeń z regranulatu $R_1(\text{PP}+\text{EVOH})$

Wypraski trójwarstwowe PP/ $R_1(\text{PP}+\text{EVOH})$ /PP o zmiennym udziale regranulatu wytworzono w firmie Mold-Masters Limited (Georgetown, Kanada). Wybór miejsca realizacji II etapu badań wynikał, z oryginalnego w skali światowej, wyposażenia laboratorium przemysłowego. Gniazdo laboratoryjno-produkcyjne umożliwiało produkcję wyprasek trójwarstwowych metodą współwtryskiwania. Unikalnym narzędziem, którym dysponowała firma Mold-Masters Limited była jednogniazdowa forma wtryskowa z zamykaną,

gorącokanałową dyszą wtryskową o bardzo złożonej budowie, o czym wspomniano w punkcie 3.2.1 rozprawy. Konstrukcja rozdzielacza i kanałów doprowadzających dwa różne tworzywa polimerowe wraz z zamykaną iglicową dyszą, umożliwiały wytwarzanie ciągłej, trójwarstwowej struktury A/B/A w ścianie cienkościennych wypraski typu cylindryczne opakowanie. Forma wtryskowa współpracowała z wtryskarką dwukomponentową Netstal S3000-230/60 (Netstal-Maschinen AG, Szwajcaria) o sile zamykania 3000 kN i średnicach ślimaków 40 i 18 mm. Stanowisko wyposażono również w urządzenia termostatuujące oraz sterownik umożliwiający regulację parametrów procesu współwtryskiwania COI (rys. 47). Dzięki zintegrowanej pracy wszystkich elementów zaistniała potencjalna możliwość wytwarzania wyprasek trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP ze zmienną zawartością regranulatu w rdzeniu. Ponadto, stanowisko to umożliwiało analizę wpływu wybranych parametrów procesowych na przemieszczanie się i zmienność grubości warstwy rdzeniowej względem warstw PP w ścianie wypraski. Wymiary gniazda formującego przedstawiono na rysunku 48. Do wytworzenia wyprasek trójwarstwowych konieczna była bowiem nie tylko odpowiedniej konstrukcji forma wtryskowa oraz wtryskarka dwukomponentowa. Kształtowanie struktury trójwarstwowej A/B/A w dynamicznie przebiegającym procesie współwtryskiwania wymagało monitorowania i sterowania wieloma parametrami procesowymi. Za realizację i integrowanie przyjętych nastaw procesowych odpowiadał specjalny sterownik sekwencji Mold-Masters M2P (Georgetown, Kanada). Należy podkreślić, że tylko w laboratorium przemysłowym firmy Mold-Masters możliwe było zrealizowanie sekwencji badań procesu współwtryskiwania z użyciem regranulatu jako komponentu B.



Rys. 47. Stanowisko do wytwarzania wyprasek trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP w technologii współwtryskiwania (a) oraz widok jednogniazdowej formy wtryskowej o specjalnej konstrukcji (b) w firmie Mold-Masters Limited (Georgetown, Kanada)



Rys. 48. Kluczowe wymiary gniazda formującego jednogniazdowej formy wtryskowej, zastosowanej do wytworzenia wyprasek trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP o grubości 1 mm w technologii współwtryskiwania

W procesie współwtryskiwania, uzyskanie wyprasek o zmiennej zawartości materiału rdzeniowego wymagało synchronizacji wielu parametrów procesowych. Objęściowy udział rdzenia w wyprasce była wynikiem jednoczesnego dostosowania takich nastaw, jak czas wtrysku komponentu A (PP) i składnika B (R₁(PP+EVOH)), moment rozpoczęcia podawania regranulatu do formy wtryskowej (opóźniony względem wtrysku polipropylenu) oraz objęści wtrysku obu komponentów. Z tego względu, przyjęto niestandardową metodykę wytwarzania wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP. W pierwszym etapie, obliczono ilość materiału potrzebną do uzyskania postulowanej zawartości rdzenia w ściance wypraski na poziomie 10, 30, 40 oraz 50% obj. Następnie, dobierano parametry procesu współwtryskiwania w taki sposób, aby otrzymać wypraskę o oczekiwanej grubości warstwy środkowej. Kanadyjskie laboratorium specjalizuje się głównie w produkcji opakowań barierowych z materiałów pierwotnych, w których część rdzeniowa zwykle stanowi około 10% obj. Dążenie do zwiększenia zawartości regranulatu w warstwie środkowej ścianki było dla personelu technicznego nowym doświadczeniem. Z tego powodu, w początkowej części badań intensywnie modyfikowano nastawy procesowe i na bieżąco weryfikowano metodą optyczną rozkład grubości warstw. W warunkach przemysłowych wykonywano również przekroje poprzeczne ścianek wyprasek, które następnie analizowano pod kątem rozkładu grubości pomiędzy poszczególnymi warstwami. Przykładowy obraz analizowanego wycinka przedstawiono na rysunku 49. Dodatkową trudność w ustaleniu optymalnych nastaw procesowych stanowił fakt, że komponent B (rdzeń) był regranulatem

otrzymanym w procesie recyklingu kapsulek do kawy PP/EVOH/PP. Można się było zatem spodziewać pewnego rozrzutu właściwości przetwórczych.



Rys. 49. Przykładowy wycinek poprzeczny ścianki wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP o grubości 1 mm, przeznaczony do wstępnej oceny zawartości rdzenia i relacji między warstwami w warunkach przemysłowych

5.2.2. Program badań

Program badań zaproponowany w ramach realizacji etapu II badań głównych przedstawiono w tabeli 25. Najważniejszym jego elementem była ocena wpływu parametrów procesu współwtryskiwania na zmiany udziału warstwy rdzeniowej R₁(PP+EVOH) w trójwarstwowej ściance wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Wartości objętości podane w kolumnie 3 tabeli 25 odzwierciedlają prognozę spodziewanego udziału części rdzeniowej w ściance wypraski. Z kolei zmienne parametry wytwarzania próbek o określonej, prognozowanej zawartości materiału rdzeniowego zestawiono w tabeli 26. Rozkład temperatury w poszczególnych strefach układu uplastyczniającego utrzymywano na stałym poziomie i kształtował się następująco: 240 °C (dysza i strefa dozowania), 220 °C (strefa sprężania) oraz 200 °C (strefa zasilania). Forma wtryskowa była termostатовana, dzięki czemu temperatura ścian gniazda formy wtryskowej była utrzymywana na stałym poziomie 20 °C.

Drugim kluczowym punktem realizacji zakresu etapu II były badania rozdrabniania, w których nadawę stanowiły wytworzone w laboratorium Mold-Masters trójwarstwowe, cylindryczne wypraski z udziałem regranulatu (rys. 46). Zmiennym czynnikiem w badaniach rozdrabniania była prędkość obwodowa krawędzi tnących noży ruchomych, której wartości ustalono na poziomie 2,1; 5,2; 7,3 oraz 9,4 m/s (tab. 25). Jak już wcześniej wspomniano, dla większej przejrzystości dyskusji wyników przypisano tym wartościom odpowiadające im prędkości obrotowe wirnika nożowego: 200, 500, 700 oraz 900 obr/min.

Tabela 25. Program badań w etapie II, w którym uwzględniono rodzaj obiektów, badane procesy rozdrabniania i współwtryskiwania oraz przypisane im wartości zmiennych wejściowych i wyjściowych

Obiekt badań	Czynniki wejściowe	Wartości czynnika wejściowego	Czynniki wyjściowe
Proces rozdrabniania wyprasek PP/EVOH/PP			
Wypraska typu „kapsułka do kawy” o osnowie z PP i rdzeniu zaw. 5% obj. EVOH	Prędkość obwodowa krawędzi noży ruchomych, m/s	2,1 5,2 7,3 9,4	- wydajność, - energochłonność.
Badania strukturalne, mechaniczne i użytkowe wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP			
Cylindryczna wypraska trójwarstwowa z warstwą regranulatu R ₁ (PP+EVOH) w części rdzeniowej ścianki)	Zawartość rdzenia z R ₁ (PP+EVOH), % obj.	10	- rozkład grubości warstw A/B/A, - wytrzymałość na ściskanie wyprasek, - wytrzymałość na rozciąganie fragmentów wyprasek, - przenikalność tlenu i migracja substancji niebezpiecznych.
		30	
		40	
		50	
	Droga S _{R1} przemieszczenia się ślimaka w fazie wtrysku regranulatu R ₁ (PP+EVOH), mm	40 48	- rozkład grubości warstw A/B/A, - równomierność ułożenia i ciągłość warstw w ściance wypraski PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP.
	Czas opóźnienia rozpoczęcia fazy wtrysku regranulatu R ₁ (PP+EVOH), s	0,2 0,3 0,4 0,5 0,6	
	Prędkość wtrysku regranulatu R ₁ (PP+EVOH), mm/s	350 450 550	

Tabela 26. Przyjęte w badaniach parametry procesowe współwtryskiwania trójwarstwowych opakowań cienkościennych PP/R₁(PP+EVOH)/PP, ze zmiennym udziałem objętościowym regranulatu w warstwie rdzeniowej

Zawartość rdzenia / Parametry procesowe	10% obj.	30% obj.	40% obj.	50% obj.
Droga wtrysku* PP, mm	39,47	29,34	24,97	22,12
Droga wtrysku S _{R1} * R ₁ (PP+EVOH), mm	21,41	45,06	47,1	51,97
Czas wtrysku PP, s	0,72	0,74	0,63	0,6
Czas wtrysku R ₁ (PP+EVOH), s	0,54	0,22	0,21	0,2
Czas opóźnienia rozpoczęcia wtrysku R ₁ (PP+EVOH), s	0,1	0,45	0,45	0,45

* w opisie zmiennych parametrów procesowych przedstawiono drogę wtrysku, jako odległość liniowego przemieszczenia się ślimaka w fazie wtrysku. Chodziło o wierne odtworzenie zastosowanych nastaw na wtryskarce w laboratorium Mold-Masters. W standardowym procesie wtryskiwania operuje się objętością wtrysku lub szybkością wtrysku (odpowiednio iloczyn drogi i średnicy ślimaka lub iloczyn drogi i średnicy ślimaka w określonym czasie realizacji fazy wtrysku). W dalszej części pracy pojęcia te stosuje się zamiennie

Badania wpływu parametrów procesu współwtryskiwania na kształtowanie się struktury trójwarstwowej w ściankach wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP obejmowały także próby, w których czynnikiem zmiennym wejściowym była droga przemieszczania się ślimaka (dalej oznaczana jako S_{R1}) w fazie wtrysku regranulatu R₁(PP+EVOH). Przyjęto dwa poziomy wartości tej zmiennej. Pozostałe, stałe parametry procesu wtryskiwania odpowiadały wytworzeniu próbek o 40% obj. zawartości R₁(PP+EVOH) (tab. 26) W przypadku zmiany drogi ślimaka S_{R1}, niezbędne było zachowanie stałej prędkości wtrysku, poprzez dostosowanie czasu do zmiennej objętości regranulatu wprowadzanej w fazie wtrysku do gniazda formy wtryskowej. Podobne, stałe nastawy współwtryskiwania stosowano również w badaniach dotyczących oceny wpływu prędkości wtrysku oraz czasu opóźnienia rozpoczęcia fazy wtrysku regranulatu na kształtowanie się struktury trójwarstwowej wyprasek wtórnych PP/R₁(PP+EVOH)/PP. W przypadku modyfikacji czasu opóźnienia wtrysku komponentu B stosowano także duże wartości tej zmiennej (0,6 sekundy), co powodowało, że wtrysk warstwy rdzeniowej był kontynuowany po zakończeniu tej fazy dla materiału A. Zabieg ten miał charakter celowy i poznawczy. Umożliwił określenie wpływu czasu opóźnienia wtrysku komponentu B na kształtowanie się warstwy rdzeniowej w obszarze kołnierza wypraski oraz w otoczeniu punktu wtrysku (denko wypraski).

5.2.3. Przebieg procesu rozdrabniania trójwarstwowych, cienkościennych wyprasek PP/EVOH/PP z udziałem 5% obj. EVOH

Efektywność rozdrabniania w dużej mierze zależy od gabarytów i kształtu wytworów. Z tego powodu, w kolejnej części badań skupiono się na rozdrabnianiu opakowań wielowarstwowych o odmiennej geometrii i innej relacji pomiędzy warstwami w przekroju ścianki wypraski, przy zachowaniu tych samych rodzajów komponentów. Obiektem badań były w tym przypadku wypraski trójwarstwowe typu „kapsułka do kawy” (rys. 45). Pomimo że wpływ prędkości obrotowej narzędzia tnącego został szczegółowo przeanalizowany we wcześniejszym etapie pracy, dotyczącym procesu cięcia, zdecydowano się na rozszerzenie programu badań rozdrabniania o ten czynnik wejściowy. Pozwoliła na to masa pozyskanych wyprasek barierowych oraz stwierdzona dla opakowań cylindrycznych PP/EVOH/PP (rys. 20), istotna korelacja pomiędzy wynikami badań procesów cięcia i rozdrabniania. Zmiana cech geometrycznych i wielkość opakowań typu „kapsułka do kawy” (kształt, grubość, sztywność, możliwy sposób ułożenia w komorze rozdrabniającej) wpływa na sposób oddziaływania na nadawę noży tnących. Oznacza to, że prędkość obrotowa wirnika może wywierać odmienny wpływ na energochłonność i wydajność rozdrabniania w przypadku próbek o mniejszych wymiarach oraz powodując inną ich podatność na deformację i podział w szczelinie międzynożowej. W badanych próbkach zawartość warstwy barierowej EVOH wynosiła 5% obj. Mniejsza zawartość tego komponentu mogła skutkować wystąpieniem w komorze roboczej młyna procesów fizykomechanicznych o innym charakterze, w porównaniu do procesu rozdrabniania opakowań PP/EVOH/PP o zawartości 8, 10, 12% obj. EVOH. Z tego względu zakres badań uzupełniono o trzy, kolejne wartości prędkości obrotowej wirnika, tj.: 200, 700 oraz 900 obr/min (odpowiednio prędkości obwodowe krawędzi noży tnących: 2,1 m/s, 7,3 m/s oraz 9,4 m/s).

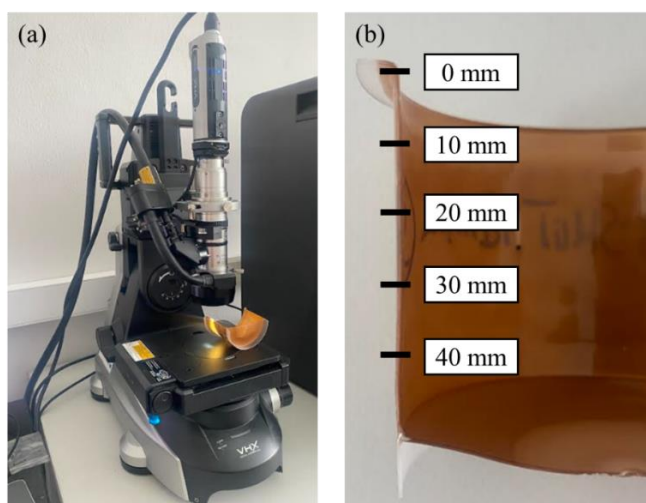
Proces rozdrabniania zrealizowano na stanowisku do cięcia i rozdrabniania, którego charakterystykę przedstawiono w podrozdziale 4.2.4. Przebieg prób, sposób rejestracji momentu obrotowego na wale wirnika oraz metoda obliczania energii i wydajności były także zgodne z opisem zawartym w wyżej wymienionym podrozdziale. Również w tej sekwencji badań użyto zestaw czterech noży ruchomych o kącie ostrza $\beta_r=60^\circ$. Wybór ten był podyktowany dobrymi rezultatami uzyskanymi w etapie I, w którym także rozdrabniano cienkościennie opakowania barierowe. Różnica w kształcie i cechach geometrycznych obu obiektów (ale przy zachowaniu trójwarstwowej, cienkościennej struktury ścianki) była powodem rozszerzenia tej sekwencji badań o wpływ prędkości obwodowej noży tnących (prędkość obrotowa wirnika) na efektywność procesu rozdrabniania. Kapsułki do kawy dozowano w powtarzalny sposób, bezpośrednio do komory roboczej młyna nożowego. Gęstość nasypową uzyskanego recyklatu wyznaczono za pomocą wagi AD50

(Axis sp. z o. o., Polska) oraz cylindra pomiarowego o objętości 100 ml, zgodnie z normą PN-EN ISO 60.

5.2.4. Ocena rozkładu grubości warstw w przekroju ścianek trójwarstwowych wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych w technologii współwtryskiwania

Grubość poszczególnych warstw ścianki bocznej wyprasek trójwarstwowych określano z zastosowaniem cyfrowego mikroskopu optycznego Keyence VHX-7000 (Osaka, Japonia), wyposażonego w obiektyw VH-Z100R (rys. 50a). Analizę prowadzono w trybie złożonego obrazowania przestrzennego, poprzez wykonanie serii zdjęć w różnych płaszczyznach ogniskowania (od najwyższego do najniższego punktu badanej powierzchni przekroju). Następnie obrazy były automatycznie scalane w jeden wyostrzony widok za pomocą funkcji kompozycji głębi. Do wykonania zdjęć zastosowano powiększenie 100x, oświetlenie pierścieniowe oraz krok kompozycji głębi wynoszący 15 μ m.

Wytworzone wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP cięto wzdłuż osi obrotu, uzyskując przekrój cylindrycznej ścianki bocznej. Pomiar grubości dokonano w czterech ustalonych punktach wzdłuż jej długości, tj. w odległości 10 mm, 20 mm, 30 mm oraz 40 mm od kołnierza opakowania (rys. 50b). W każdej z tych lokalizacji wykonano pięć niezależnych pomiarów grubości dla trzech warstw: zewnętrznej (PP), rdzeniowej R₁(PP+EVOH) i wewnętrznej (PP). Jednocześnie można zauważyć, że wytypowane punkty pomiarowe najbliższe kołnierzowej części wyrobu, były najdalej oddalone od punktu wtrysku, znajdującego się w osi symetrii, w denku opakowania. Na podstawie otrzymanych wartości obliczono średnią arytmetyczną oraz odchylenie standardowe.



Rys. 50. Widok stanowiska do pomiaru rozkładu grubości warstw w opakowaniach PP/R₁(PP+EVOH)/PP (a) oraz obszary wykonywania pomiarów w przekroju ścianki (b)

5.2.5. Badanie przenikalności tlenu oraz migracji substancji w opakowaniach trójwarstwowych, zawierających rdzeń wykonany z R₁(PP+EVOH)

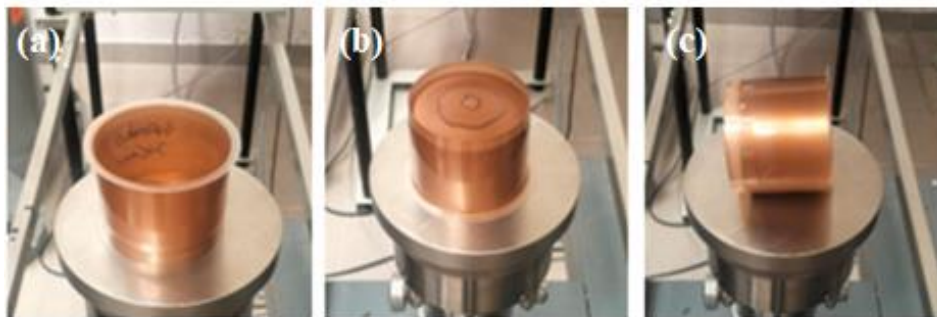
Zgodnie z deklaracją Laboratorium Badań Materiałów i Opakowań Jednostkowych w Warszawie, wykonanie analizy przenikalności tlenu zgodnie z normą ASTM F – 1307-22 okazało się niemożliwe. Z tego powodu, przeprowadzono je zgodnie z normą ASTM D3985-02, a wykonawcą było Laboratorium J.S. Hamilton Polska Sp. z o.o. Badanie pozwoliło na wyznaczenie przenikalności tlenu w jednostkach $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \times 24 \text{ h})$. Analizie poddano próbki składające się z osnowy PP Moplen RP390T (Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o., Polska) oraz rdzenia stanowiącego 30 oraz 50% obj., wypełnionego uplastycznionym regranulatem R₁(PP+EVOH). Dodatkowo, zbadano próbki referencyjne, zawierające 10% rdzenia z oryginalnego materiału EVOH EVAL XEP-540 (Kuraray Europe GmbH, Niemcy) oraz warstwę zewnętrzną z PP Moplen RP390T (Basell Orlen Polyolefins Sp. z o.o., Polska).

Badanie migracji substancji niebezpiecznych wykonano w Laboratorium J.S. Hamilton Polska Sp. z o.o. Zbadano migrację globalną do symulantów żywności B (3% kwas octowy) i C (20% etanol) według normy PN-EN 1186-1:2005. Analizie poddano wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP o zawartości 50% obj. warstwy z regranulatu.

5.2.6. Oznaczenie właściwości mechanicznych trójwarstwowych wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP

Wypraski z warstwą rdzeniową z regranulatu, których sposób wytwarzania opisano w podrozdziale 4.2.1. poddano badaniom mechanicznym. Próbę statycznego ściskania wykonano z użyciem obiektów badań w całości, natomiast oznaczenie właściwości wytrzymałościowych w statycznej próbie rozciągania przeprowadzono z zastosowaniem pasków wyciętych z cylindrycznej powierzchni bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP. W próbach ściskania analizowano także sposób ułożenia wyprasek na płycie ściskającej (rys. 51). Badanie przeprowadzono z użyciem uniwersalnej maszyny wytrzymałościowej Z030 (Zwick/Roell, Niemcy). Prędkość ściskania wynosiła 10 mm/min.

Ocenę wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzono z zastosowaniem próbek o wymiarach $50 \times 10 \times 1 \text{ mm}$, które zostały pozyskane z powierzchni bocznych wyprasek cylindrycznych PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Cienkościenne paski wycinano zarówno wzdłuż osi obrotu wypraski, jak i w kierunku poprzecznym. Dzięki temu, możliwe było określenie wpływu ułożenia makrocząsteczek w cienkościennej ściance wypraski na uzyskane właściwości wytrzymałościowe. Próby rozciągania wykonano z zastosowaniem tej samej maszyny wytrzymałościowej, która posłużyła do badania ściskania. Prędkość rozciągania wynosiła 1 mm/min do momentu wyznaczenia modułu sprężystości oraz 50 mm/min w dalszej części badania.



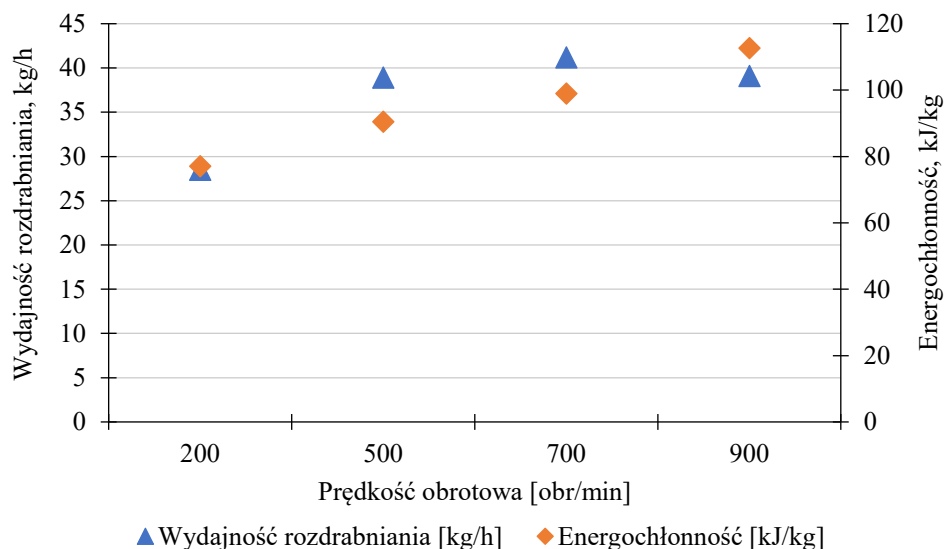
Rys. 51. Widok trójwarstwowych wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP w trzech wariantach ułożenia opakowania wtórnego na płycie ściskającej podczas próby ściskania: (a) dnem do dołu, (b) dnem do góry, (c) poprzecznie

5.3. WYNIKI BADAŃ

5.3.1. Ocena podatności trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP typu „kapsułka do kawy” na proces rozdrabniania

Na podstawie analizy wyników wykazano zależność między prędkością obrotową wirnika a efektywnością rozdrabniania barierowych kapsulek do kawy PP/EVOH/PP (rys. 52). W zakresie analizowanej zmienności prędkości obrotowej wirnika od 200 do 700 obr/min, wydajność procesu systematycznie rosła, osiągając maksymalną wartość 41,2 kg/h dla prędkości obrotowej wirnika 500 obr/min. Dalsze jej zwiększenie do wartości 900 obr/min wiązało się ze spadkiem wydajności do 39,1 kg/h. Zjawisko to można powiązać ze wzrostem dynamiki przemieszczania się cienkościennych fragmentów wyprasek w komorze roboczej na skutek dynamicznego ruchu obrotowego wirnika z zamocowanymi nożami ruchomymi. W takich warunkach nie tylko dochodzi do podziału fragmentów nadawy, ale także część energii mechanicznej zostaje zamieniona na ciepło, generowane poprzez tarcie fragmentów nadawy o noże tnące i ścianki komory oraz wzajemnie o siebie. Wraz ze wzrostem siły odśrodkowej utrudnione staje się kierowanie fragmentów materiału do szczeliny pomiędzy nożami ruchomymi i nieruchomymi. Prowadziło to do ograniczenia efektywności cięcia oraz do wydłużenia czasu przebywania lekkich płatków nadawy w komorze. Takie działanie sprzyjało dodatkowej deformacji postaciowej fragmentów nadawy, rozrywaniu płatków, czy też ześlizgiwaniu się pociętych częściowo fragmentów z krawędzi tnących. Jednocześnie, wraz ze wzrostem prędkości obrotowej wirnika obserwowano systematyczny wzrost jednostkowego zużycia energii. Przy 200 obr/min energochłonność procesu rozdrabniania wyniosła 77,05 kJ/kg, natomiast przy 900 obr/min osiągnęła poziom 112,64 kJ/kg, co odpowiada przyrostowi o ponad 46%. Szczególnie wyraźny wzrost energochłonności odnotowano w zakresie od 700 do 900 obr/min (z 98,98 do 112,64 kJ/kg), przy jednoczesnym spadku wydajności. Obserwacje

te wskazują na obniżenie efektywności procesu rozdrabniania, realizowanego z najwyższą prędkością obrotową wirnika.



Rys. 52. Wpływ prędkości obrotowej wirnika młyna nożowego na wydajność oraz jednostkowe zużycie energii podczas rozdrabniania małogabarytowych, trójwarstwowych wyprasek typu „kapsułka do kawy” o zawartości 5% obj. EVOH

Stwierdzono, że pomimo stosunkowo niewielkiej zawartości warstwy barierowej EVOH (ok. 5% obj.), proces rozdrabniania „kapsułek do kawy” charakteryzował się wyraźnie wyższą energochłonnością, w odniesieniu do tego samego procesu, w którym materiałem wsadowym były cylindryczne wypraski zawierających 8, 10 oraz 12% obj. EVOH. Na proces dezintegracji kapsułek w młynie nożowym zużyto 90,43 kJ/kg, podczas gdy dla PP/EVOH/PP zaw. 8% obj. EVOH niemal dwukrotnie mniej, bo 45,51 kJ/kg. Porównanie tych wartości ma charakter orientacyjny, gdyż wzrost zapotrzebowania na energię wynikał nie tylko z różnicy w zawartości kopolimeru EVOH, lecz także z odmiennych cech geometrycznych wyprasek, ich sztywności postaciowej oraz dwukrotnie cieńszych ścianek (0,5 mm dla kapsułek wobec 1,0 mm dla wyprasek PP/EVOH/PP o większej zawartości EVOH). Dla większych i sztywniejszych opakowań cylindrycznych, ich podział w komorze roboczej odbywał się także przez udarowe zgniatanie, które prowadziło do kruchego pękania ścianek. Zjawisko to jest zgodne z efektami obserwowanymi podczas badań cięcia przy użyciu noża ruchomego o kącie $\beta_r = 60^\circ$. Natomiast kapsułki o mniejszej grubości i mniejszej sztywności postaciowej wykazywały ograniczoną podatność na pękanie. Dominującym mechanizmem podziału było w ich przypadku cięcie hiperboloidalne (skośne), realizowane w szczelinie pomiędzy nożami ruchomymi i nieruchomymi, nachylonymi względem osi wirnika pod kątem

$2\lambda = 6^\circ$. Należy podkreślić, że skośne ustawienie krawędzi tnących sprzyjało efektywnemu rozdrabnianiu przez cięcie, jednak jego intensywność była ograniczana niewielką różnicą pomiędzy szerokością szczeliny (0,1 mm) a grubością ścianek nadawy (0,5 mm). Dodatkowo, podczas dozowania zauważono, że elementy o mniejszych gabarytach lepiej wypełniały przestrzeń roboczą komory młyna. Prowadziło to do wzajemnego klinowania się ich pociętych fragmentów, intensywniejszego tarcia oraz zwiększonego oporu przepływu nadawy w komorze roboczej, wywołanego ruchem obrotowym wirnika nożowego. W konsekwencji, konieczne było dostarczenie większej ilości energii potrzebnej na rozdrobnienie wyprasek PP/EVOH/PP zaw. 5% obj. EVOH. Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że gęstość upakowania materiału wsadowego w komorze młyna stanowi czynnik równie istotny, jak cechy geometryczne wyprasek, ich sztywność postaciowa czy rodzaj struktury warstwowej A/B/A. W warunkach pełnego napełnienia komory roboczej może ona generować istotny wzrost zapotrzebowania energetycznego, niezależnie od przewidywanej podatności na rozdrabnianie wynikającej np. z grubości ścianek wypraski czy proporcji pomiędzy jej warstwami. Powyższy wniosek znajduje potwierdzenie w analizach wykonanych podczas prób rozdrabniania. Zaobserwowano, że podczas dozowania kapsulek do kawy, pełne napełnienie komory powodowało samoistne blokowanie kolejnych porcji materiału wsadowego w zasypie młyna. W przypadku cylindrycznych wyprasek PP/EVOH/PP o większych gabarytach (rys. 20), proces dozowania do komory młyna wymagał wcześniejszej redukcji ich objętości poprzez cięcie, co zasadniczo odróżniało warunki pracy młyna nożowego dla obu rodzajów nadawy i uniemożliwiło bezpośrednie porównanie.

Pośrednim czynnikiem wynikowym, który opisywał intensywność procesów zachodzących w komorze roboczej młyna był przyrost temperatury recyklatu $r_1(\text{PP+EVOH})$. Na podstawie analizy termogramów stwierdzono, że najmniejszy wzrost temperatury odnotowano podczas realizacji procesu rozdrabniania z najniższą prędkością obrotową (tab. 27). Wynik ten był zgodny z oczekiwaniami, gdyż powolny ruch wirnika ograniczał liczbę skutecznych przecięć materiału pomiędzy nożami tnącymi. Jednocześnie, procesowi towarzyszyło mniejsze wydzielanie ciepła na skutek tarcia przemieszczających się fragmentów nadawy o ścianki komory i wirnik nożowy. W przypadku rozdrabniania z prędkościami obrotowymi wirnika nożowego w zakresie 500–900 obr/min zaobserwowano wyższe wartości temperatury recyklatu, po opuszczeniu przez niego komory roboczej młyna. Prowadzenie procesu z prędkością wirnika nożowego 500 obr/min skutkowało znaczącym wzrostem wydajności i jednostkowego zużycia energii (w porównaniu do rozdrabniania wolnoobrotowego), ale przyrost temperatury recyklatu wyniósł zaledwie 18,5 °C. Gradient ten był zbyt mały aby uznać, że podczas procesu rozdrabniania mogło dochodzić do degradacji termicznej materiału wsadowego. Zastosowanie wyższych prędkości obrotowych wirnika skutkowało skróceniem czasu przebywania nadawy w komorze (z wyjątkiem 900 obr/min), co ograniczyło

generowanie ciepła procesowego. Ponadto, szybciej obracający się wirnik nożowy powodował intensywniejszy przepływ powietrza w komorze roboczej, powodując jej dodatkowe chłodzenie. W efekcie, rozkład temperatury recyklatu pozostawał stabilny i nie przekraczał 42°C. Świadczy to o kontrolowanym przebiegu procesu oraz braku ryzyka termicznego uszkodzenia materiału, nawet przy najwyższej prędkości obrotowej w badanym zakresie.

Tabela 27. Wpływ prędkości obrotowej wirnika nożowego na zmiany temperatury recyklatu, zarejestrowane podczas realizacji procesu rozdrabniania wyprasek trójwarstwowych typu „kapsułki do kawy” w młynie nożowym (temperatura wyjściowa w momencie rozpoczęcia realizacji procesu rozdrabniania wyniosła 23°C)

Prędkość obrotowa wirnika, obr/min	Przyrost temperatury ΔT , °C
200	15,0
500	18,5
700	19,0
900	18,0

5.3.2. Wpływ parametrów procesu współwtryskiwania na proces kreowania trójwarstwowej struktury w ściance wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP

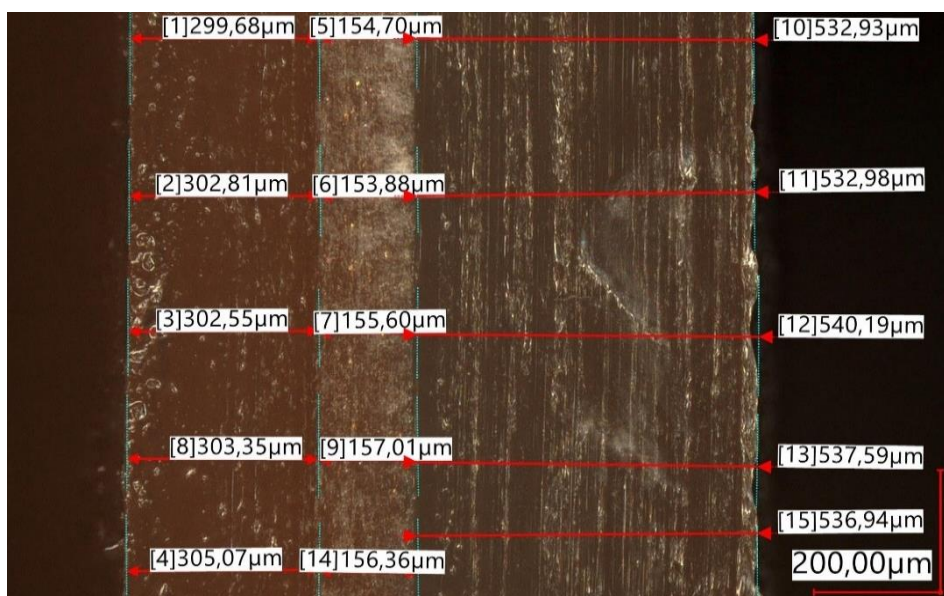
5.3.2.1. Wpływ zakładanej objętości regranulatu R₁(PP+EVOH) na grubość poszczególnych warstw w przekroju ścianki wypraski

W tabeli 28 przedstawiono wyniki pomiarów grubości poszczególnych warstw w ściance wypraski o strukturze trójwarstwowej, w których założono udział warstwy rdzeniowej R₁(PP+EVOH) na poziomie 10% całkowitej objętości.

Tabela 28. Rozkład grubości warstw w przekroju ścianki wypraski trójwarstwowej PP/R₁(PP+EVOH)/PP, z założonym udziałem warstwy rdzeniowej na poziomie 10% obj.

Odległość od kołnierza wypraski, mm	Warstwa zewnętrzna z PP, μm	Warstwa rdzeniowa R ₁ (PP+EVOH), μm	Warstwa wewnętrzna z PP, μm
10	286,66 $\pm$ 2,73	127,59 $\pm$ 2,291	535,31 $\pm$ 2,55
20	296,54 $\pm$ 1,68	122,98 $\pm$ 1,96	527,02 $\pm$ 0,78
30	321,08 $\pm$ 0,47	120,56 $\pm$ 1,73	526,34 $\pm$ 2,46
40	320,72 $\pm$ 1,39	130,96 $\pm$ 2,19	517,34 $\pm$ 0,91
Średnia grubość	312,78 $\pm$ 14,06	125,51 $\pm$ 4,67	526,51 $\pm$ 7,34

Grubość warstwy rdzeniowej kształtowała się w zakresie od 120,56 μm do 130,96 μm , a jej średnia wartość wyniosła $125,51 \pm 4,67 \mu\text{m}$. Rzeczywisty udział regranulatu $R_1(\text{PP}+\text{EVOH})$ w objętości wypraski wyniósł 13,0 % obj. Analizując relacje pomiędzy grubościami warstw w zależności od miejsca pomiaru stwierdzono, iż była ona podobna na całej długości przekroju ścianki. Prawidłowe ułożenie trójwarstwy w przekroju ścianek wskazuje na poprawność przyjętych nastaw procesowych oraz stabilność w realizacji kolejnych cykli procesu współwtryskiwania. W uzyskanych przekrojach zaobserwowano niezaburzony, laminarny przepływ obu składników trójwarstwy, co potwierdza jej prawidłowe ukształtowanie w dyszy gorącokanałowej formy wtryskowej (rys. 53). Niewielkie różnice w grubościach pomiędzy warstwami najprawdopodobniej wynikały z lokalnych zmian ciśnienia, dynamiki przepływu stopionych materiałów oraz bezpośredniego kontaktu polipropylenu z zimnymi, metalowymi ściankami gniazda formy wtryskowej. Zjawiska te mogły skutkować wychłodzeniem frontu płynięcia wraz ze wzrostem odległości od punktu wtrysku.



Rys. 53. Przykładowy obraz rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wypraski $\text{PP}/R_1(\text{PP}+\text{EVOH})/\text{PP}$ o zakładanym 10% obj. udziale regranulatu. Obraz zarejestrowano w odległości 10 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

Warto odnotować, że średnia grubość warstwy wewnętrznej z polipropylenu była istotnie większa od warstwy zewnętrznej z tego samego tworzywa. Różnica ta wyniosła blisko 72%. Zaobserwowana asymetria mogła wynikać z ograniczonej zdolności ciekłego strumienia stopionej warstwy regranulatu

R₁(PP+EVOH) do równomiernego rozdzielania obu strumieni stopionego polipropylenu. Powodem zaobserwowanej asymetrii grubości warstw polipropylenowych mogło wynikać z nierównomiernego chłodzenia gniazd formujących. Efektywniejszy odbiór ciepła po stronie stemplowej, mógł prowadzić do wzrostu lepkości pozornej materiału w tym obszarze oraz szybszego jego zestalenia w warstwie wewnętrznej.

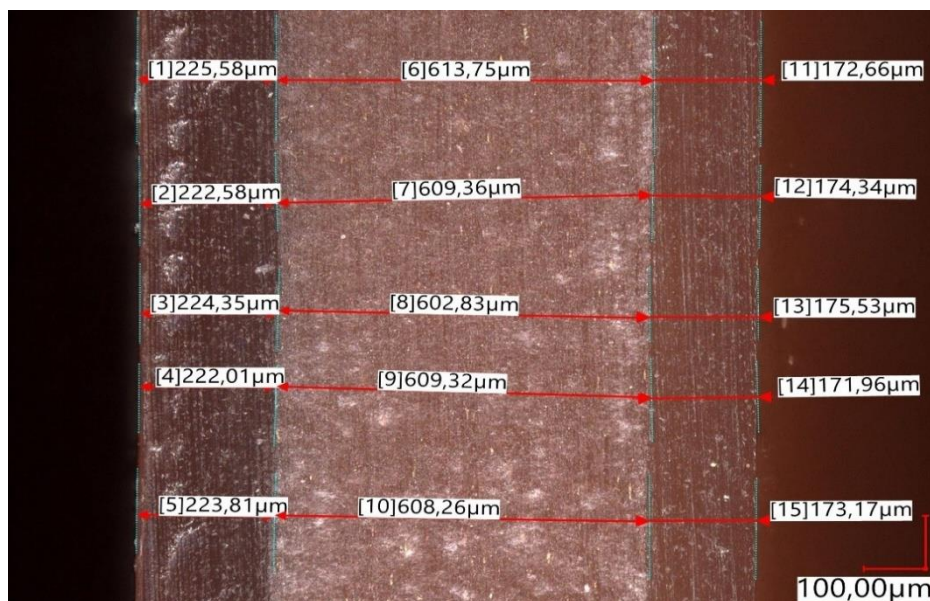
Dla wyprasek z założonym udziałem warstwy rdzeniowej na poziomie 30% objętości stwierdzono istotne rozbieżności pomiędzy rzeczywistą a planowaną zawartością R₁(PP+EVOH). Średnią grubość warstwy rdzeniowej oszacowano na poziomie $535,06 \pm 68,82 \mu\text{m}$, co stanowiło aż 54,9% całkowitej grubości ścianki wypraski (tab. 29).

Tabela 29. Rozkład grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wypraski trójwarstwowej PP/R₁(PP+EVOH)/PP, z założonym udziałem warstwy rdzeniowej na poziomie 30% obj.

Odległość od kołnierza wypraski, mm	Warstwa zewnętrzna z PP, μm	Warstwa rdzeniowa R ₁ (PP+EVOH), μm	Warstwa wewnętrzna z PP, μm
10	$243,58 \pm 3,75$	$450,91 \pm 2,43$	$249,14 \pm 6,34$
20	$244,66 \pm 1,59$	$511,59 \pm 3,73$	$204,85 \pm 2,04$
30	$245,16 \pm 4,93$	$569,04 \pm 4,25$	$173,29 \pm 2,31$
40	$223,67 \pm 1,42$	$608,71 \pm 3,90$	$173,53 \pm 1,41$
Średnia grubość	$239,27 \pm 10,42$	$535,06 \pm 68,82$	$200,21 \pm 35,83$

Grubość warstwy PP wyniosła średnio $239,27 \pm 10,42 \mu\text{m}$ (strona zewnętrzna) oraz $200,21 \pm 35,83 \mu\text{m}$ (strona wewnętrzna). W porównaniu z poprzednim przypadkiem, asymetria warstw polipropylenowych była znacznie mniejsza. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że parametry procesu wtryskiwania, zwłaszcza objętość wtrysku regranulatu (droga wtrysku S_{R1}) zostały dobrane w sposób, skutkujący nadmiernym udziałem warstwy R₁(PP+EVOH). Świadczy to o trudnościach w precyzyjnym dopasowaniu objętości i czasu wtrysku poszczególnych komponentów, w celu uzyskania zakładanej objętości warstwy rdzeniowej w strukturze wypraski. Dodatkowo, grubość warstwy rdzeniowej istotnie zmieniała się w zależności od miejsca pomiaru – od $450,91 \pm 2,43 \mu\text{m}$ (10 mm od kołnierza) do $608,71 \pm 3,90 \mu\text{m}$ (40 mm od kołnierza). Równocześnie zaobserwowano odwrotną tendencję w przypadku wewnętrznej warstwy PP, której grubość systematycznie malała w bocznej ścianie wypraski cylindrycznej, w kierunku od kołnierza do punktu wtrysku. Rozkład ten świadczy o dynamicznych zmianach w kształtowaniu trójwarstwowej struktury wzdłuż drogi płynięcia. Struktura warstwowa

w ściankach wypraski nie była w pełni ustabilizowana ani powtarzalna, a relacje pomiędzy grubościami warstw zależały od lokalnych warunków przepływu i wzajemnego oddziaływania strumieni stopionych tworzyw A i B, wypełniających gniazdo formujące z różnymi prędkościami wtrysku. Jako pierwszy do gniazda formującego wprowadzany był polipropylen, który wypełniał je od strony warstwy zewnętrznej. Z dużym opóźnieniem rozpoczynał się wtrysk komponentu B (0,45 sekundy). Zakłada się, że to zjawisko sprzyjało uzyskaniu większej grubości warstw PP na drodze płynięcia. W konsekwencji, warstwa rdzeniowa otoczona stopionym polipropylem, nie wychładzała się tak intensywnie, co skutkowało jej większym udziałem w przekroju ścianki, w niewielkiej odległości od punktu wtrysku. W ramach badań wstępnych odnotowano zbliżone wartości lepkości pozornej dla $R_1(PP+EVOH)$ oraz PP. Warstwy polipropylenowe mające bezpośredni kontakt ze ścianką gniazda wychładzały się z większą intensywnością, co dodatkowo zwiększało udział części rdzeniowej $R_1(PP+EVOH)$ w przekroju ścianki wyprasek. Parametry procesu współwtryskiwania, przy zakładanej zawartości komponentu B na poziomie 30% obj., obejmowały skrócenie czasu jego wtrysku w stosunku do procesu z udziałem 10% obj. $R_1(PP+EVOH)$ (z 0,54 do 0,22 s) oraz znaczący wzrost objętości stopionego regranulatu, wprowadzonego do gniazda w krótszym czasie (wzrost przemieszczenia ślimaka w fazie wtrysku z 21,41 do 45,06 mm) (tab. 26). Jednocześnie, przy czasie wtrysku 0,74 s warstwy polipropylenu, jego objętość została zredukowana w stosunku do wcześniejszego przypadku (droga przemieszczenia ślimaka w fazie wtrysku zmniejszyła się z 39,47 do 29,34 mm). Na rysunku 54 przedstawiono przykładowy obraz przekroju ścianki wypraski, zarejestrowany w odległości 40 mm od kołnierza opakowania (najbliżej punktu wtrysku). Uzyskano rozkład grubości warstw z dominującym udziałem warstwy rdzeniowej. Pomimo zauważalnej asymetrii grubości warstw w przekroju ścianki wypraski, zachowano laminarny, niezakłócony przepływ trójwarstwy A/B/A w trakcie wypełniania gniazda w fazie wtrysku. Bardzo małe wartości odchylenia standardowego (tab. 29) świadczą o ustabilizowanych i powtarzalnych warunkach procesu współwtryskiwania. W tym miejscu należy dodać, że w przyjęciu ostatecznych nastaw procesu współwtryskiwania konsultowano się z kadrą inżynierijsko-techniczną zatrudnioną w laboratorium firmy Mold-Masters, jednak bieżąca weryfikacja wyników za pomocą mikroskopu nie była możliwa na miejscu, co dodatkowo zwiększało poziom trudności.



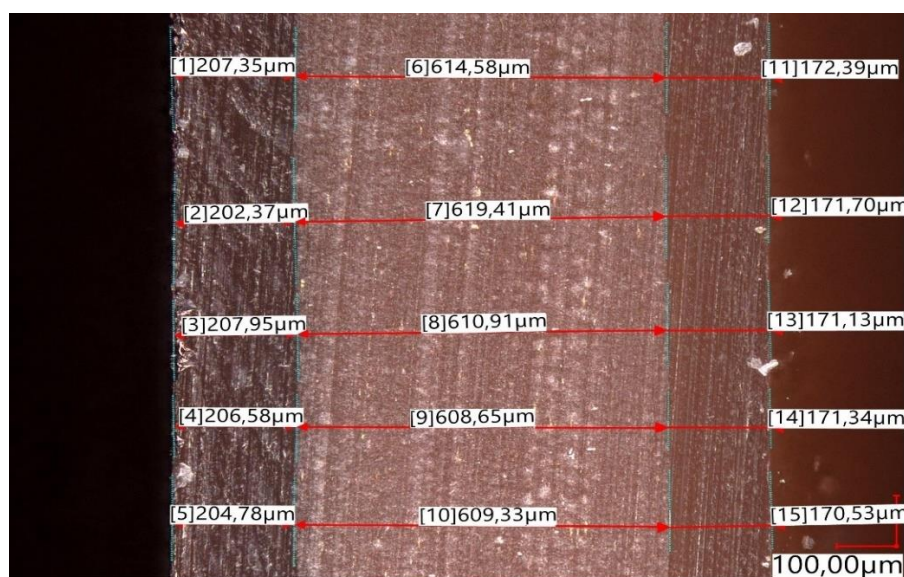
Rys. 54. Przykładowy obraz rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP o zakładanym 30% obj. udziale regranulatu. Obraz zarejestrowano w odległości 40 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

W przypadku kolejnej z analizowanych struktur, w której założono 40% objętości udziału regranulatu, odnotowano podobne relacje pomiędzy grubościami warstw (tab. 30). Rzeczywisty udział materiału wtórnego wyniósł średnio 57,9% obj. Podobnie jak w poprzednim przypadku, objętość materiału rdzeniowego została przeszacowana podczas doboru parametrów współwtryskiwania.

Tabela 30. Rozkład grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wypraski trójwarstwowej PP/R₁(PP+EVOH)/PP, z założonym udziałem warstwy rdzeniowej na poziomie 40% obj.

Odległość od kołnierza wypraski, mm	Warstwa zewnętrzna z PP, μm	Warstwa rdzeniowa R ₁ (PP+EVOH), μm	Warstwa wewnętrzna z PP, μm
10	229,87 ± 5,85	476,57 ± 8,06	252,57 ± 4,02
20	201,56 ± 2,15	549,85 ± 13,34	200,31 ± 1,69
30	205,81 ± 2,02	612,58 ± 3,99	171,42 ± 0,62
40	219,38 ± 2,54	624,31 ± 3,46	161,04 ± 3,91
Średnia grubość	214,15 ± 12,94	565,83 ± 67,89	196,34 ± 41,01

Nieznacznie zwiększona objętość wtrysku regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ (droga wtrysku S_{R1} 47,1 mm), przy jednoczesnym zmniejszeniu objętości wtryskiwanego polipropylenu (droga wtrysku 24,97 mm), wpłynęła na ostateczne kształtowanie trójwarstwowej struktury ścianki. Dodatkowym czynnikiem powodującym zaobserwowany efekt było skrócenie czasu wtrysku polipropylenu do 0,63 sekundy. W rezultacie, uzyskano warstwy zewnętrzną i wewnętrzną z PP o zbliżonej grubości. Odnotowano także nieznaczny wzrost udziału warstwy rdzeniowej (w porównaniu z poprzednim przypadkiem), która zdominowała przekrój ścianki. Strumień ciekłego regranulatu szybciej, skuteczniej i równomierniej kształtował trójwarstwę A/B/A, ale podobnie jak w poprzednim przypadku (30% obj. rdzenia) zaznacza się wpływ odległości od kołnierza na szerokość rdzenia (tab. 30). Przy zwiększonym udziale komponentu B, jego lepkość pozorna oraz wcześniejsze rozpoczęcie fazy wtrysku mogły prowadzić do nadmiernego rozprzestrzeniania się tej warstwy w przekroju ścianki wypraski trójwarstwowej PP/ $R_1(PP+EVOH)$ /PP. Potwierdzają to zmiany grubości rdzenia w ścianie bocznej wypraski wraz ze wzrostem odległości od punktu wtrysku, gdzie odnotowano spadek z $624,31 \pm 3,46 \mu m$ do $476,57 \pm 8,06 \mu m$ (tab. 30). Na rysunku 55 przedstawiono przykładowy przekrój ścianki wypraski, zarejestrowany w odległości 40 mm od kołnierza opakowania (w sąsiedztwie punktu wtrysku).



Rys. 55. Przykładowy obraz rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wypraski PP/ $R_1(PP+EVOH)$ /PP o zakładanym 40% obj. udziale regranulatu. Obraz zarejestrowano w odległości 40 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

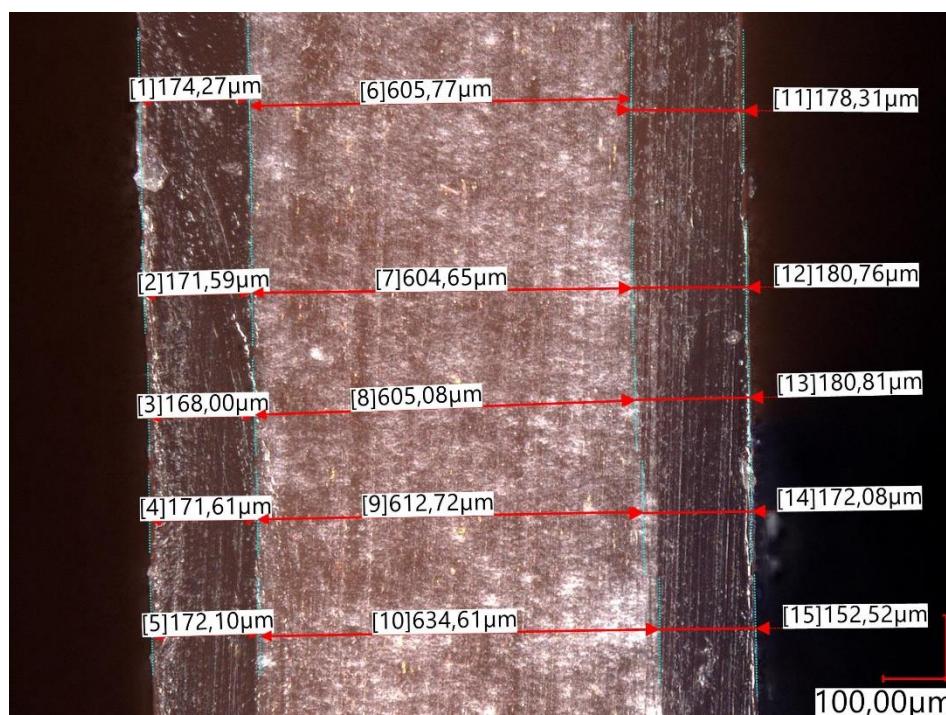
W przypadku wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP z zakładanym 50% obj. udziałem regranulatu R₁(PP+EVOH), średnia grubość warstwy rdzeniowej wyniosła $612,57 \pm 12,76 \mu\text{m}$, co stanowi 63,2% całkowitej grubości przekroju (tab. 31). Zbliżony rozkład grubości rdzenia uzyskano poprzez jednoczesne nieznaczne zmniejszenie objętości wtrysku PP (droga wtrysku 22,12 mm) i wzrost objętości regranulatu wprowadzonego w fazie wtrysku (droga przemieszczenia ślimaka S_{R1} wyniosła 51,97 mm).

Tabela 31. Rozkład grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wypraski trójwarstwowej PP/R₁(PP+EVOH)/PP, z założonym udziałem warstwy rdzeniowej na poziomie 50% obj.

Odległość od kołnierza wypraski, mm	Warstwa zewnętrzna z PP, μm	Warstwa rdzeniowa R ₁ (PP+EVOH), μm	Warstwa wewnętrzna z PP, μm
10	$171,51 \pm 2,26$	$612,57 \pm 12,76$	$172,89 \pm 11,93$
20	$195,62 \pm 6,37$	$613,26 \pm 7,61$	$160,88 \pm 4,11$
30	$201,25 \pm 2,83$	$609,84 \pm 1,86$	$163,33 \pm 2,19$
40	$201,38 \pm 0,81$	$610,83 \pm 4,48$	$157,18 \pm 12,11$
Średnia grubość	$171,51 \pm 2,26$	$612,57 \pm 12,76$	$172,89 \pm 11,93$

Zewnętrzna warstwa polipropylenowa charakteryzowała się średnią grubością $171,51 \pm 2,26 \mu\text{m}$, natomiast wewnętrzna $172,89 \pm 11,93 \mu\text{m}$. Dla przyjętego zestawu parametrów uzyskano najbardziej symetryczny układ ułożenia warstw polipropylenu względem środkowej w przekroju ścianki wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Stanowiło to wyraźną poprawę w porównaniu z wariantami o niższej zakładanej zawartości rdzenia, w których występowały znaczne różnice w grubości warstw PP i ich asymetria. Analiza danych zawartych w tab. 31 świadczy o wykreowaniu poprawnej i oczekiwanej trójwarstwy w dyszy wtryskowej, a potem w ścianie wypraski oraz podczas fazy wypełniania gniazda formującego. Obrazem stabilizacja warunków realizacji fazy wtrysku są relacje pomiędzy warstwami w przekroju ścianki wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Zauważono także wysoką stabilność wymiarową warstwy R₁(PP+EVOH). Pomiary grubości przeprowadzone w różnych przekrojach wykazały jedynie niewielkie odchylenia od wartości średniej. Uzyskane efekty symetrii warstw PP, przy jednoczesnym bardzo dużym udziale warstwy rdzeniowej z regranulatu potwierdzają, sformułowaną w rozdziale 2 hipotezę badawczą. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość kreowania prawidłowej struktury trójwarstwowej, w której materiał wtórny z recyklingu mechanicznego stanowi jej rdzeń, a jego udział w przekroju ścianki jest większy niż pozostałych, otaczających warstw zewnętrznej i wewnętrznej. Powstaje zatem pytanie

badawcze, czy dominująca zawartość $R_1(PP+EVOH)$ zwiększa odporność wyprasek $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ na przenikanie tlenu atmosferycznego. Jest to szczególnie istotne w kontekście gospodarki o obiegu zamkniętym tego typu opakowań. Oprócz pożądanego wykorzystania regranulatu we wtórnym przetwórstwie, możliwe jest także uzyskanie dodatkowej funkcjonalności wyprasek. Na rysunku 56 przedstawiono obraz przekroju ścianki bocznej wypraski trójwarstwowej $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ o największym udziale objętościowym regranulatu, zarejestrowany w odległości 10 mm od kołnierza.



Rys. 56. Przykładowy obraz rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ o zakładanym 50% obj. udziale regranulatu. Obraz zarejestrowano w odległości 10 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

W celu oceny wpływu zmiany grubości analizowanych warstw w przekroju ścianki wypraski, zależnie od miejsca pomiaru oraz zakładanej objętości warstwy rdzeniowej, zastosowano dwuczynnikową analizę wariancji ANOVA. Uwzględniono w niej odległość od kołnierza (10, 20, 30 i 40 mm) oraz cztery poziomy zakładanej zawartości warstwy rdzeniowej (10, 30, 40% i 50% obj.). Analizę przeprowadzono niezależnie dla wszystkich warstw, tworzących ściankę boczną cylindrycznych wyprasek $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$. W tabeli 32 zestawiono wyniki analizy dla warstwy zewnętrznej ścianki bocznej wypraski.

Tabela 32. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) dla grubości warstwy zewnętrznej, z uwzględnieniem wpływu miejsca pomiaru, zakładanej zawartości materiału rdzeniowego oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0.05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Odległość od kołnierza	45,79	< 0,001 *	Istotna
Zawartość warstwy rdzeniowej	4360,66	< 0,001 *	Istotna
Odległość x Zawartość rdzenia	101,24	< 0,001 *	Istotna

Na podstawie wyników analizy stwierdzono, że zarówno udział warstwy rdzeniowej jak i miejsce pomiaru miały statystycznie istotny wpływ na grubość warstwy zewnętrznej. Odnotowano również istotną interakcję pomiędzy tymi czynnikami. Wpływ odległości od kołnierza na grubość warstwy zewnętrznej nie był jednakowy dla różnych zawartości regranulatu $R_1(PP+EVOH)$. Zaobserwowane efekty nierównomiernego rozkładu grubości warstw świadczą o współzależności kluczowych parametrów procesu współwtryskiwania. Może to sugerować, że mechanizmy formowania warstwy zewnętrznej mają charakter dynamiczny i zależą zarówno od udziału regranulatu w strukturze ścianki wypraski, jak i od odległości analizowanego przekroju od punktu wtrysku (lub kołnierza). W celu określenia, które poziomy czynniki różniły się między sobą, zastosowano test post hoc Tukeya HSD. Analiza objęła wszystkie możliwe pary spośród 16 kombinacji, co dało łącznie 120 porównań. W 105 przypadkach stwierdzono istotność statystyczną na poziomie $\alpha = 0,05$, co stanowiło 87,5% wszystkich zależności. Potwierdzono zatem silny efekt interakcyjny między badanymi czynnikami. Wpływ odległości od kołnierza na grubość warstwy zewnętrznej jest istotnie modyfikowany przez zawartość warstwy rdzeniowej i odwrotnie.

W tabeli 33 przedstawiono wyniki analizy statystycznej ANOVA dla warstwy rdzeniowej. W oparciu o uzyskane rezultaty stwierdzono, że sposób jej formowania oraz wybór analizowanego przekroju, miały istotny wpływ na średnią grubość rdzenia z regranulatu $R_1(PP+EVOH)$. Odnotowano również interakcję między tymi czynnikami, co potwierdza złożoność zjawisk przepływu i tworzenia się trójwarstwy podczas realizacji procesu współwtryskiwania. Testy post hoc Tukeya, przeprowadzone dla wszystkich kombinacji poziomów wartości obu zmiennych, wykazały istotność statystyczną w 94 przypadkach, co stanowi 78,3% wszystkich porównań. Tak wysoki odsetek istotnych różnic pomiędzy seriami potwierdza, że kształtowanie warstwy rdzeniowej istotnie zależy od warunków technologicznych realizacji procesu współwtryskiwania.

Tabela 33. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) dla grubości warstwy rdzeniowej, z uwzględnieniem wpływu miejsca pomiaru, zakładanej zawartości materiału rdzeniowego oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Odległość od kołnierza	555,09	< 0,001 *	Istotna
Zawartość warstwy rdzeniowej	24567,22	< 0,001 *	Istotna
Odległość x Zawartość rdzenia	194,34	< 0,001 *	Istotna

Wszystkie analizowane czynniki wejściowe miały istotny wpływ na średnią wartość grubości polipropylenowej warstwy wewnętrznej w ścianie wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP (tab. 34). Istotna statystycznie była również interakcja między tymi czynnikami. W teście post hoc Tukeya spośród 120 możliwych porównań, w 95 przypadkach (79,2%) stwierdzono statystycznie istotne różnice.

Tabela 34. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) dla grubości warstwy wewnętrznej, z uwzględnieniem wpływu miejsca pomiaru, zakładanej zawartości materiału rdzeniowego oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Odległość od kołnierza	367,90	< 0,001 *	Istotna
Zawartość warstwy rdzeniowej	21455,39	< 0,001 *	Istotna
Odległość x Zawartość rdzenia	65,43	< 0,001 *	Istotna

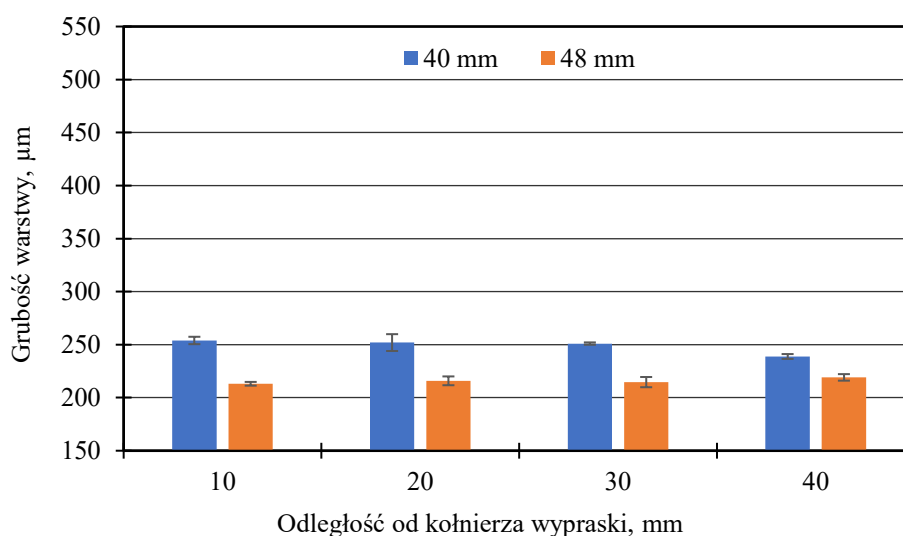
Opisane efekty są podobne do obserwacji Vangosy [174], według którego wzrost udziału objętościowego materiału rdzeniowego, niezależnie od sposobu jego wprowadzenia, prowadzi do redukcji grubości warstw zewnętrznej i wewnętrznej oraz do zwiększenia stopnia wypełnienia części rdzeniowej, jak również dominacji w przekroju ścianki. W obu przypadkach potwierdzono, że sposób dozowania regranulatu R₁(PP+EVOH) istotnie wpływa na kształtowanie tej warstwy w wypraskach trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP.

5.3.2.2. Wpływ liniowego przemieszczenia ślimaka S_{R1} w fazie wtrysku na rozkład grubości warstw w przekroju ścianki wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP

Z punktu widzenia kreowania struktury trójwarstwowej w procesie współwtryskiwania, objętość dozowanego regranulatu R₁(PP+EVOH), wyrażona liniowym przemieszczeniem ślimaka (S_{R1}) istotnie wpływa na relacje pomiędzy grubościami warstw w ścianie wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Podczas

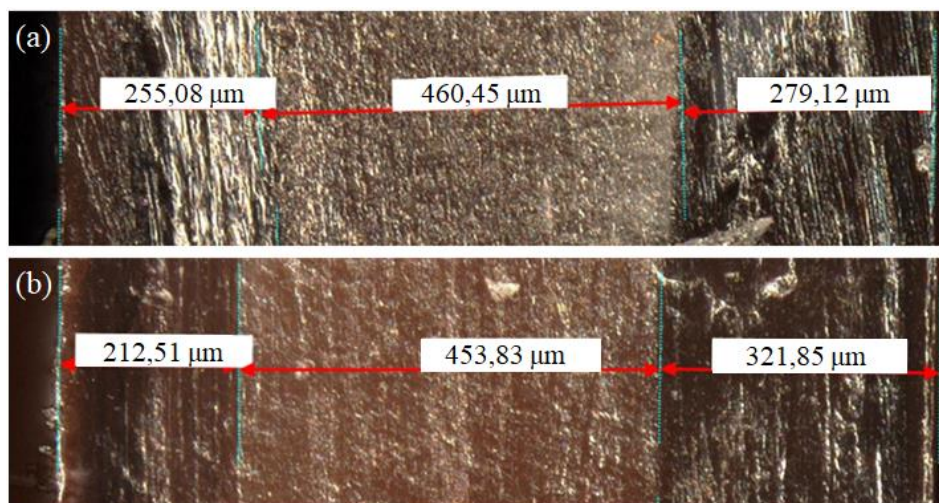
realizacji tej sekwencji badań, pozostałe parametry procesu współwtryskiwania zachowano na stałym poziomie.

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 57 stwierdzono, że zmiana drogi przemieszczenia się ślimaka w fazie wtrysku S_{R1} skutkowała istotnymi zmianami grubości polipropylenowej warstwy zewnętrznej, niezależnie od analizowanego umiejscowienia obszaru pomiarowego w obrębie ścianki bocznej wypraski.

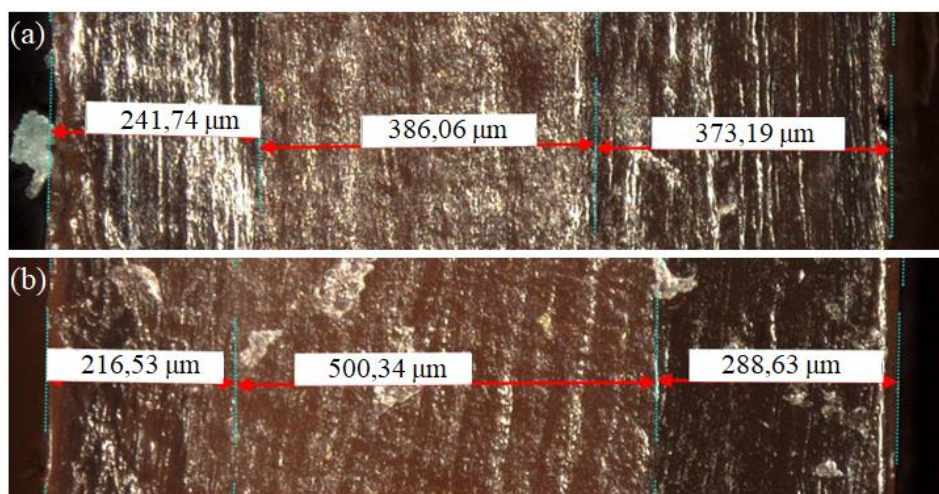


Rys. 57. Zmiany grubości warstwy zewnętrznej w przekroju wyprasek wtórnych PP/R₁(PP+EVOH)/PP w zależności od drogi przemieszczenia się ślimaka S_{R1} w fazie wtrysku oraz miejsca realizacji pomiaru

W przypadku liniowego przemieszczenia ślimaka na poziomie 40 mm, odnotowano niewielki rozrzut grubości warstwy zewnętrznej. Wartości mieściły się w zakresie od $238,84 \pm 2,29 \mu\text{m}$ w miejscu położonym najbliżej punktu wtrysku (40 mm od kołnierza) do $253,94 \pm 3,48 \mu\text{m}$ w obszarze najbardziej oddalonym od niego (10 mm od kołnierza) (rys. 58 i 59).



Rys. 58. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych z zastosowaniem drogi wtrysku regranulatu S_{R1} (a) 40 mm, (b) 48 mm. Obrazy zarejestrowano w odległości 10 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

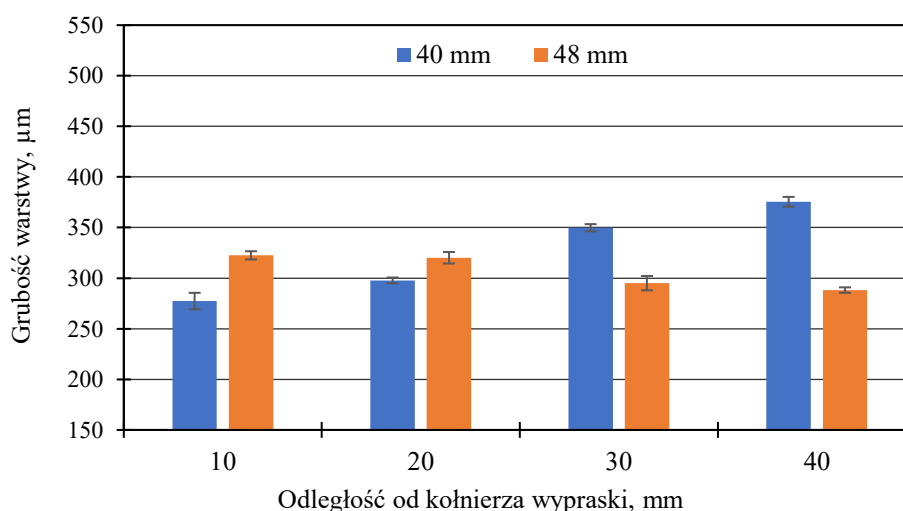


Rys. 59. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych z zastosowaniem drogi wtrysku regranulatu S_{R1} (a) 40 mm, (b) 48 mm. Obrazy zarejestrowano w odległości 40 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

Zwiększenie drogi (S_{R1}) z 40 do 48 mm spowodowało zmniejszenie grubości polipropylenowej warstwy zewnętrznej w zakresie od $219,13 \pm 3,09 \mu\text{m}$ w pobliżu punktu wtrysku, do $213,11 \pm 1,76 \mu\text{m}$ dla pomiarów wykonanych w odległości 10 mm od kołnierza. Wzrost dynamiki wtryskiwania regranulatu

$R_1(PP+EVOH)$ skutkował zmniejszeniem grubości polipropylenowej warstwy zewnętrznej w zakresie od 8 do 16% (w zależności od miejsca pomiaru), a efekt ten był szczególnie widoczny w rejonie kołnierza wypraski. Rozrzut grubości analizowanej warstwy zewnętrznej w całym przekroju ścianki wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ był niewielki, a zmiana objętości wtrysku regranulatu nie wpłynęła na kreowanie tej warstwy. Oznacza to, że przyjęte parametry procesowe umożliwiły ukształtowanie stabilnej trójwarstwowej struktury A/B/A, której kształt w trakcie laminarnego przepływu nie został istotnie zakłócony w zakresie relacji pomiędzy grubościami poszczególnych warstw.

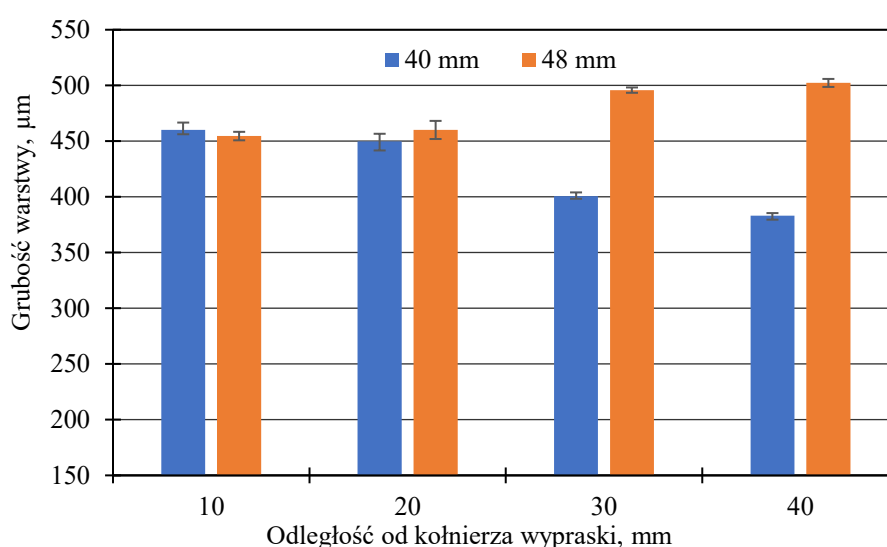
Na rysunku 60 zestawiono wyniki pomiarów grubości warstwy wewnętrznej z polipropylenu, w zależności od drogi przemieszczenia ślimaka S_{R1} oraz miejsca pomiaru. Podczas współwtryskiwania z przemieszczeniem ślimaka na odcinku 40 mm, odnotowano istotne różnice w grubościach warstw w zależności od umiejscowienia analizowanego przekroju ścianki. W pobliżu punktu wtrysku, warstwa ta miała największą grubość $375,48 \pm 4,82 \mu m$, natomiast w okolicy kołnierza $277,39 \pm 8,13 \mu m$. W przypadku zastosowania większej objętości wtrysku (droga ślimaka $S_{R1}=48 \text{ mm}$), rozkład grubości warstwy wewnętrznej w przekroju bocznej ścianki wypraski miał odmienny charakter. Dla warstwy wewnętrznej wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ zanotowano wartości $288,22 \pm 2,68 \mu m$ w pobliżu punktu wtrysku oraz $322,54 \pm 4,05 \mu m$ w bliskiej odległości od kołnierza.



Rys. 60. Zmiany grubości warstwy wewnętrznej w przekroju wyprasek wtórnych $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ w zależności od drogi przemieszczenia się ślimaka S_{R1} w fazie wtrysku regranulatu oraz miejsca realizacji pomiaru

Na rysunku 61 przedstawiono wyniki pomiarów grubości warstwy rdzeniowej $R_1(PP+EVOH)$ w zależności drogi ślimaka S_{R1} oraz od miejsca pomiaru. Stwierdzono wyraźny wpływ obu tych czynników na wartość

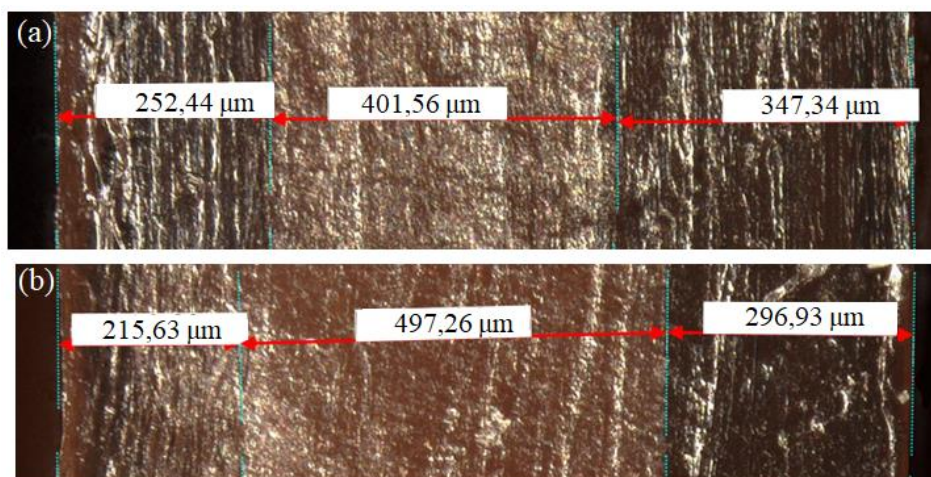
analizowanej zmiennej wyjściowej. Wprowadzenie do gniazda formy wtryskowej mniejszej, w ramach analizowanych, objętości regranulatu (droga wtrysku $S_{R1} = 40$ mm), skutkowało zwiększeniem objętości warstwy rdzeniowej. Zaobserwowany efekt można wiązać z szybszym chłodzeniem warstw PP. Mniej wychłodzona i szybciej płynąca warstwa stopionego regranulatu $R_1(PP+EVOH)$, zwiększyła swój udział w trójwarstwie w końcowej fazie wypełniania gniazda. Średnia grubość warstwy rdzeniowej w pobliżu punktu wtrysku wyniosła $383,10 \pm 2,32$ μm , natomiast w obszarze najbardziej od niego oddalonym $459,99 \pm 6,67$ μm .



Rys. 61. Zmiany grubości warstwy rdzeniowej w przekroju wyprasek wtórnych PP/ $R_1(PP+EVOH)$ /PP, w zależności od drogi przemieszczenia się ślimaka S_{R1} w fazie wtrysku regranulatu oraz miejsca realizacji pomiaru

Zwiększenie objętości wtrysku regranulatu (droga ślimaka $S_{R1} = 48$ mm) spowodowało odwrócenie tej tendencji. Istotnym jest, iż w otoczeniu punktu wtrysku udział warstwy rdzeniowej stanowił wówczas 50% objętości grubości ścianki wypraski PP/ $R_1(PP+EVOH)$ /PP. Podczas wypełniania gniazda formującego, szybsze dozowanie regranulatu (czas wtrysku był stały) powodowało większy gradient prędkości strumienia w części środkowej trójwarstwy. Wraz ze wzrostem odległości od punktu wtrysku, grubość warstwy rdzeniowej stopniowo malała w przekroju ścianki wypraski, od wartości $502,25 \pm 3,59$ μm w obszarze pomiarowym najbliższym punktu wtrysku (40 mm od kołnierza) oraz $454,55 \pm 3,81$ μm w przekroju oddalonym o 10 mm od kołnierza (najdalej od punktu wtrysku). Stwierdzono również, że wzrost drogi przemieszczenia ślimaka S_{R1} podczas wtrysku regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ nie powodował istotnych zmian grubości rdzenia w przekrojach ścianki w okolicy

kołnierza (w odległości 10 i 20 mm od niego). Różnice dotyczyły natomiast pozostałych punktów pomiarowych (rys. 62). Zjawisko to pozostaje zgodne z wcześniejszymi obserwacjami dotyczącymi grubości warstw PP i ich rozrzutu, w zależności od odległości od punktu wtrysku.



Rys. 62. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych z zastosowaniem drogi wtrysku materiału rdzeniowego S_{R1} (a) 40 mm, (b) 48 mm. Obrazy zarejestrowano w odległości 30 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna wypraski)

Na podstawie statystycznej analizy wyników badań stwierdzono, że zmienna wejściowa miała istotny wpływ na różnice w wartościach średnich grubości warstwy zewnętrznej w ścianie wypraski (tab. 35).

Tabela 35. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) w zakresie oceny istotności wpływu drogi ślimaka S_{R1} na grubości warstwy zewnętrznej z polipropylenu. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Droga ślimaka, S _{R1}	545,39	< 0,001*	Istotna
Odległość od kołnierza	2,07	0,124	Brak istotności
Droga ślimaka S _{R1} x Miejsce pomiaru	11,89	< 0,001*	Istotna

Umieszczenie pomiaru grubości, rozpatrywane niezależnie, nie miało wpływu na analizowany rozkład trójwarstwy (brak istotności statystycznej).

Wykazano ponadto, że podczas przemieszczenia ślimaka w fazie wtrysku regranulatu na drodze 40 mm, następował istotny spadek grubości analizowanej warstwy PP, w zależności od odległości od kołnierza. Natomiast zwiększenie objętości wtrysku ($S_{R1} = 48$ mm) wiązało się ze stabilnym przepływem polipropylenu w warstwie zewnętrznej, czego przejawem jest mniejszy rozrzut grubości w przekroju ścianki.

Na podstawie wyników analizy statystycznej przeprowadzonej dla warstwy wewnętrznej stwierdzono, że zarówno długość drogi przemieszczenia ślimaka S_{R1} w fazie wtrysku materiału rdzeniowego, jak i odległość pomiaru grubości od kołnierza miały istotny wpływ na grubość tej warstwy w strukturze wypraski (tab. 36). Jest to wynik odmienny od zaobserwowanego w przypadku warstwy zewnętrznej PP, gdzie miejsce pomiaru nie wpływało istotnie na grubość tej warstwy. Do dokładniejszego określenia różnic pomiędzy poszczególnymi grupami zastosowano test post hoc Tukeya. Rozkład warstwy wewnętrznej okazał się istotnie zależny od objętości wtrysku materiału rdzeniowego (wyrażonej parametrem S_{R1}), a formowanie trójwarstwy i jej płynięcie podczas wypełniania gniazda przebiegały odmiennie w każdej z analizowanych konfiguracji.

Tabela 36. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) w zakresie oceny istotności wpływu drogi ślimaka S_{R1} na grubości warstwy wewnętrznej z polipropylenu. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Droga ślimaka, S_{R1}	224,79	< 0,001*	Istotna
Odległość od kołnierza	131,14	< 0,001*	istotna
Droga ślimaka S_{R1} x Miejsce pomiaru	639,20	< 0,001*	Istotna

Stwierdzono również istotny wpływ drogi dozowania regranulatu S_{R1} na tworzenie się struktury trójwarstwowej, zróżnicowanej pod względem relacji między grubościami w zależności od miejsca pomiaru. Grubość warstwy rdzeniowej nie była jednorodna w całej objętości wypraski, a objętość wtrysku regranulatu (wyrażona drogą S_{R1}) wpływała istotnie na równomierność jej rozkładu (tab. 37). Na podstawie testów post hoc Tukeya odnotowano, że przy mniejszej objętości wtrysku regranulatu, grubość warstwy rdzeniowej w przekroju ścianki wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP istotnie wzrastała wraz z rosnącą odległością od punktu wtrysku. Dozowanie większej objętości regranulatu ($S_{R1} = 48$ mm) wiązało się z istotnym zwiększeniem udziału warstwy rdzeniowej w przekroju ścianek wyprasek, szczególnie w pobliżu punktu wtrysku.

Tabela 37. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) w zakresie oceny istotności wpływu drogi ślimaka S_{R1} na grubości warstwy rdzeniowej $R_1(PP+EVOH)$. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Droga ślimaka S_{R1}	1194,45	< 0,001*	Istotna
Miejsce pomiaru	17,42	< 0,001*	Istotna
Droga ślimaka S_{R1} x Miejsce pomiaru	377,54	< 0,001*	Istotna

5.3.2.3. Wpływ czasu opóźnienia wtrysku regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ na grubość warstw w przekroju ścianki wypraski PP/ $R_1(PP+EVOH)$ /PP

W ramach dalszej analizy wpływu parametrów procesu współwtryskiwania na rozkład grubości warstw wyprasek PP/ $R_1(PP+EVOH)$ /PP, zbadano wpływ czasu opóźnienia początku wtrysku regranulatu $R_1(PP+EVOH)$, względem rozpoczęcia fazy wtrysku polipropylenu. Parametr ten analizowano w zakresie zmienności od 0,2 s do 0,6 s (tab. 25). Dla serii wyprasek wytworzonych przy zastosowaniu czasu opóźnienia wtrysku regranulatu 0,2 sekundy, odnotowano istotne nieprawidłowości w kształtowaniu struktury warstwowej w przekroju ścianki wypraski (rys. 63).

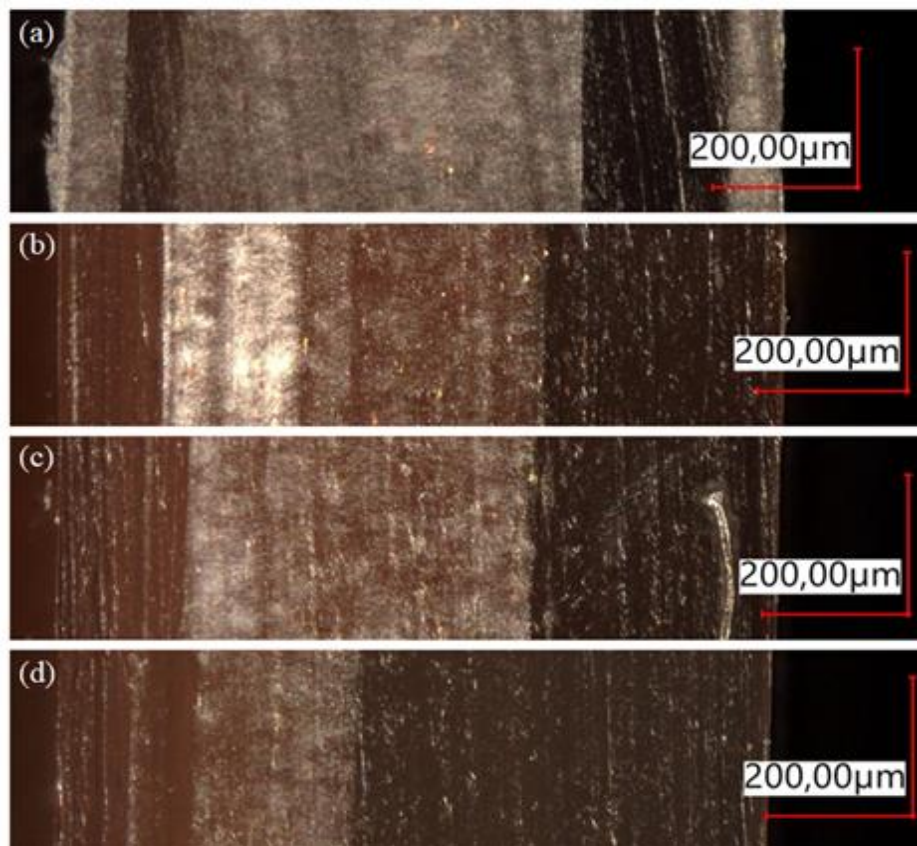
Na podstawie obrazów mikroskopowych stwierdzono brak wyraźnie wyodrębnionej struktury trójwarstwowej. W przekroju ścianek wyprasek zaobserwowano liczne obszary, w których zaburzona została trójwarstwowość, prawdopodobnie na skutek niestabilnego przepływu obu polimerów w trakcie wypełniania gniazda. Efekty te wynikały ze zbyt krótkiego czasu opóźnienia rozpoczęcia fazy wtrysku regranulatu $R_1(PP+EVOH)$. Komponent ten został wprowadzony do gniazda formującego niemal równocześnie z polipropylenem, ale ze znacznie większą prędkością wtrysku (tab. 26). Nie udało się w tym przypadku uzyskać stabilnego trójwarstwowego przepływu w trakcie wypełniania gniazda. W efekcie w przekroju ścianki wyprasek zaobserwowano 5 warstw i obszary z zaburzonym laminarnym ułożeniem warstw obu polimerów. Zarejestrowane obrazy mogą wskazywać na wystąpienie efektu fontannowego na froncie płynięcia. Zaobserwowane w obrazach mikroskopowych zaburzenia uniemożliwiły jednoznaczne wyznaczenie grubości poszczególnych warstw. Taka konfiguracja parametrów procesu współwtryskiwania nie pozwalała na kreowanie okazała się nietechnologiczna, z punktu widzenia kontroli geometrii i funkcjonalności opakowań.



Rys. 63. Przykładowy obraz rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonej z czasem opóźnienia rozpoczęcia wtrysku regranulatu 0,2 sekundy. Obraz zarejestrowano w odległości 20 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna – oznaczenie (1), po prawej warstwa wewnętrzna wypraski – oznaczenie (5))

W przypadku wyprasek wykonanych z czasem opóźnienia wtrysku regranulatu 0,3 sekundy, zaobserwowano charakterystyczną zmienność morfologii struktury w przekroju ścianki, zależną od odległości od kołnierza (rys. 64). W obszarach położonych w jego pobliżu (10 mm i 20 mm) struktura ścianki wypraski była nieregularna, z trudnymi do wyodrębnienia na poziomie mikroskopowym warstwami PP i R₁(PP+EVOH). W strefach położonych bliżej punktu wtrysku (30 mm i 40 mm od kołnierza), odnotowano obrazy wskazujące na wykreowanie, charakterystycznej struktury trójwarstwowej z centralnie ułożonym rdzeniem R₁(PP+EVOH), który był otoczony z obu stron warstwami PP. Zjawisko to można tłumaczyć inną dynamiką przepływu i chłodzenia frontu trójwarstwy w gnieździe formy wtryskowej. W początkowej fazie wypełniania zaobserwowano efekt fontannowy na czole przepływu, wynikający z dużej prędkości wtrysku regranulatu R₁(PP+EVOH). Mniejsza lepkość stopionego regranulatu w stosunku do polipropylenu była powodem zaburzenia tworzenia się struktury trójwarstwowej w trakcie wypełniania gniazda, w części najdalej oddalonej od punktu wtrysku. Analiza obrazu z rysunku 64a wskazuje na powstanie pięciu warstw, być może z powodu wystąpienia efektu fontannowego

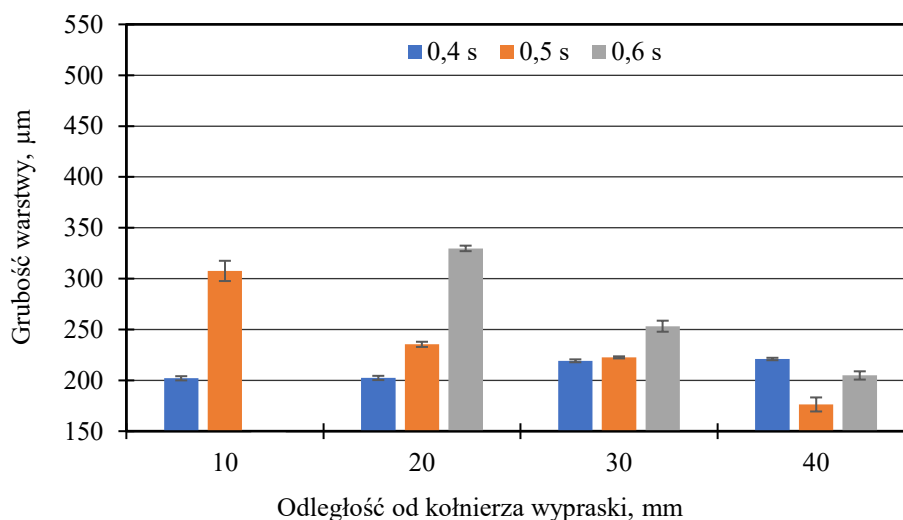
w czasie wypełniania gniazda w tym obszarze. W pobliżu punktu wtrysku zaobserwowano asymetryczną, w miarę poprawną strukturę trójwarstwową, jednak z dominującym udziałem warstwy wewnętrznej (rys. 64d). Zmienność relacji między warstwami wzdłuż długości ścianki wypraski potwierdza istotny wpływ tego parametru na rozkład warstw i wskazuje na konieczność precyzyjnego doboru czasu opóźnienia wtrysku materiału rdzeniowego.



Rys. 64. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$, wytworzonych z czasem opóźnienia rozpoczęcia wtrysku regranulatu 0,3 s. Obrazy zarejestrowano w odległościach: (a) 10 mm, (b) 20 mm, (c) 30 mm, (d) 40 mm od kołnierza wytworu (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna wypraski)

Dla wyprasek wytworzonych z czasem opóźnienia rozpoczęcia wtrysku regranulatu 0,4 oraz 0,5 sekundy względem wtrysku PP, zaobserwowano tworzenie się poprawnej strukturalnie trójwarstwy w przekroju ścianki wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ (rys. 65). Zastosowanie najdłuższego czasu opóźnienia 0,6 sekundy spowodowało zaburzenie w strukturze trójwarstwowej w okolicy

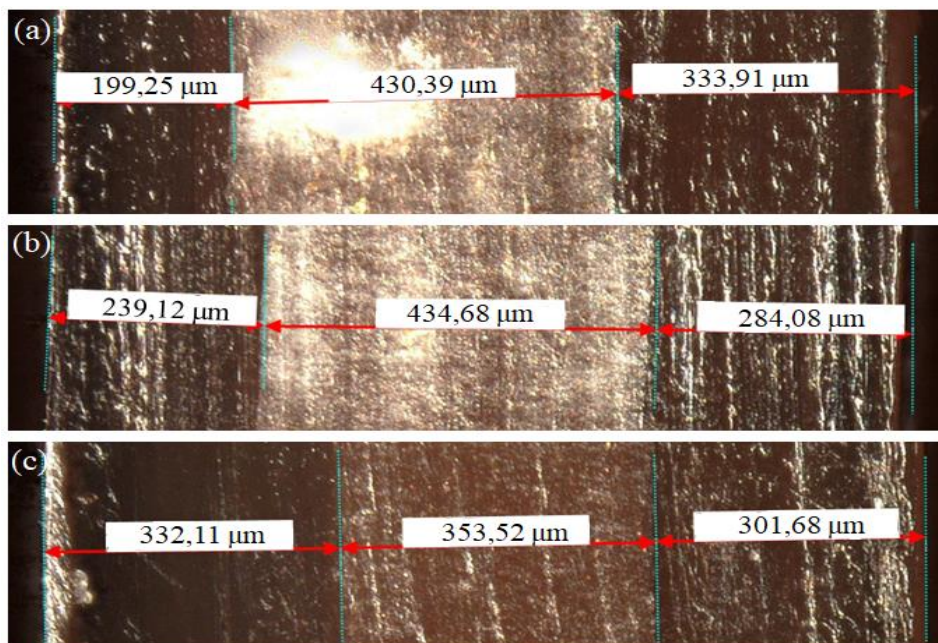
kołnierza wypraski. W analizowanym przekroju ścianki nie zaobserwowano części rdzeniowej z $R_1(\text{PP+EVOH})$.



Rys. 65. Grubość warstwy zewnętrznej w przekroju ścianki wypraski $\text{PP}/R_1(\text{PP+EVOH})/\text{PP}$, w zależności od czasu opóźnienia wtrysku regranulatu i miejsca realizacji pomiaru

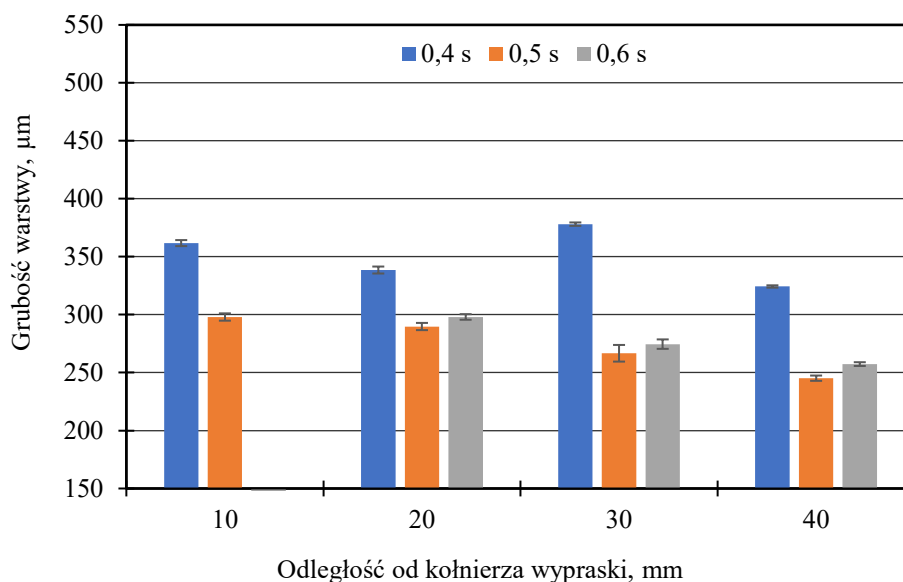
Dla czasu opóźnienia rozpoczęcia wtrysku regranulatu wynoszącego 0,4 sekundy, rozrzut grubości warstwy zewnętrznej w przekroju bocznej ścianki wypraski był niewielki, w zakresie od $220,96 \pm 1,19 \mu\text{m}$ w pobliżu punktu wtrysku do $201,98 \pm 2,06 \mu\text{m}$ w odległości 10 mm od kołnierza. Był to zestaw parametrów procesowych, dla których uzyskano najbardziej poprawną i powtarzalną strukturę w przekroju ścianki bocznej, co należy uznać za korzystne z punktu widzenia właściwości użytkowych wyprasek. Po zwiększeniu analizowanego parametru wejściowego do wartości 0,5 sekundy, odnotowano wyraźny wzrost grubości warstwy zewnętrznej w obszarach pomiarowych położonych w odległości 10 mm i 20 mm od kołnierza, odpowiednio $307,8 \pm 9,96 \mu\text{m}$ i $235,36 \pm 2,54 \mu\text{m}$. Na tej podstawie można stwierdzić, iż wydłużenie czasu opóźnienia wtrysku regranulatu $R_1(\text{PP+EVOH})$, umożliwiło wypełnienie ścianek wyprasek w większym stopniu warstwą polipropylenu, w miejscach położonych dalej od punktu wtrysku. Największe zmiany odnotowano dla czasu opóźnienia wtrysku 0,6 sekundy. W odległości 10 mm od kołnierza nie stwierdzono obecności warstwy rdzeniowej. Uformowała się tam jedynie jednorodna warstwa polipropylenowa. Grubość warstwy zewnętrznej systematycznie malała w zakresie od około $330 \mu\text{m}$ (20 mm od kołnierza) do $205 \mu\text{m}$ (40 mm od kołnierza). Oznacza to, że materiał rdzeniowy został wtrysnięty do gniazda formującego zbyt późno, by utworzyć równomierną warstwę rdzenia na całej grubości ścianki. Przykładowe obrazy struktury trójwarstwowej

w przekroju ścianki bocznej wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP, oddalonej o 20 mm od kołnierza, w zależności od wartości czasu opóźnienia fazy wtrysku R₁(PP+EVOH) przedstawiono na rysunku 66.



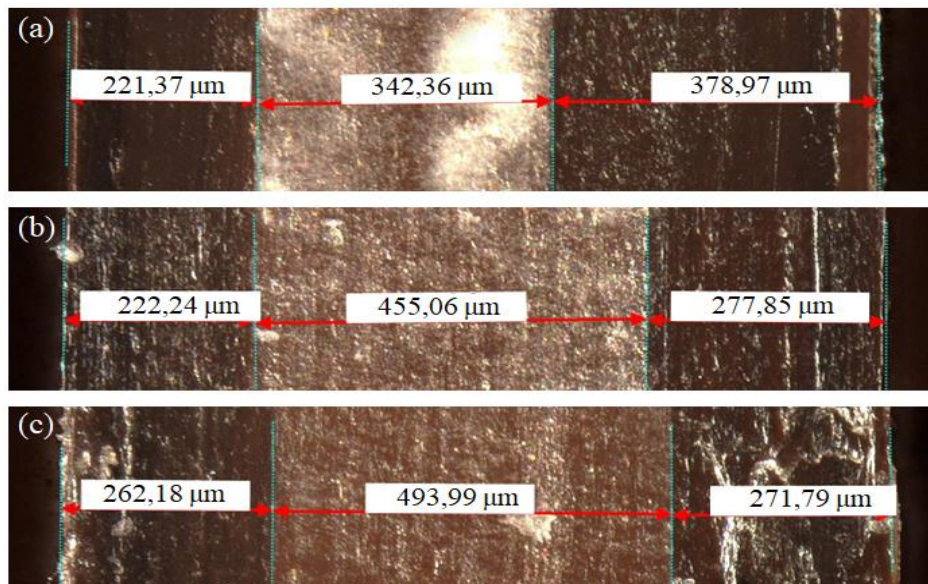
Rys. 66. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych z czasu opóźnienia rozpoczęcia wtrysku regranulatu: (a) 0,4, (b) 0,5, (c) 0,6 sekundy. Obrazy zarejestrowano w odległości 20 mm od kołnierza (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna wypraski)

W dalszej kolejności analizowano wpływ czasu opóźnienia wtrysku regranulatu na grubość polipropylenowej warstwy wewnętrznej. Wyniki pomiarów grubości tej warstwy przedstawiono na rysunku 67. Zastosowanie czasu opóźnienia wtrysku 0,4 sekundy spowodowało ukształtowanie w przekroju ścianki wypraski najbardziej jednorodnej i najgrubszej warstwy wewnętrznej PP, spośród wszystkich analizowanych w tej sekwencji badań, wariantów realizacji współwtryskiwania, niezależnie od miejsca pomiaru. W pobliżu kołnierza odnotowano wartość średnią $361,74 \pm 2,60 \mu\text{m}$, natomiast w obszarze oddalonym o 40 mm od niego $324,31 \pm 1,01 \mu\text{m}$. Należy dodać, że dla czasu opóźnienia 0,4 sekundy uzyskano również stabilny rozkład grubości warstwy zewnętrznej PP. Wartość tę można uznać za bliską optymalnej z punktu widzenia formowania trójwarstwowej struktury o względnie ustabilizowanej grubości poszczególnych warstw w przekroju bocznej ścianki wypraski.



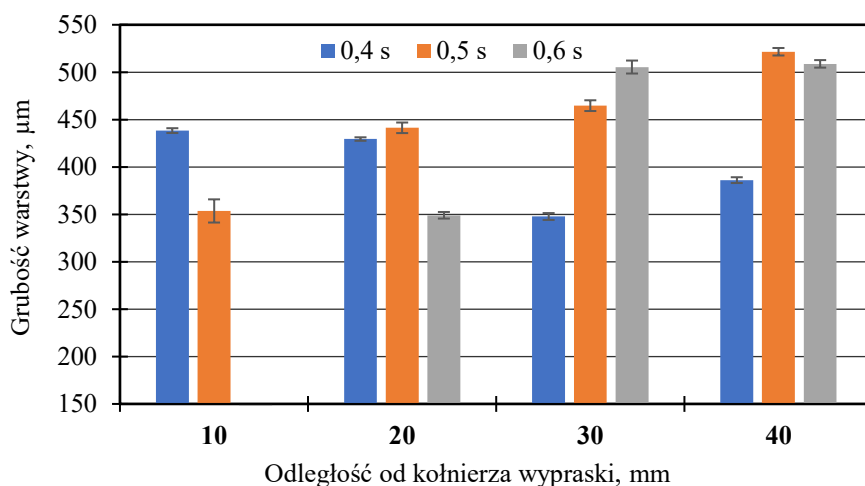
Rys. 67. Grubość warstwy wewnętrznej w przekroju ścianki wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w zależności od czasu opóźnienia wtrysku regranulatu oraz miejsca wykonania pomiaru

Wraz ze wzrostem czasu opóźnienia wtrysku do 0,5 sekundy odnotowano wyraźny spadek grubości warstwy wewnętrznej we wszystkich analizowanych punktach pomiarowych. Najniższe wartości uzyskano w odległości 40 mm od kołnierza ($245,19 \pm 2,28 \mu\text{m}$), a najwyższe w bezpośredniej bliskości kołnierza ($297,96 \pm 3,15 \mu\text{m}$). Nierównomierny rozkład grubości tej warstwy można powiązać ze wzrostem udziału rdzenia w przekrojach ścianki wypraski, najmniej oddalonych od punktu wtrysku. Zwiększenie czasu opóźnienia do 0,6 sekundy nie spowodowało już istotnych zmian w grubości warstwy wewnętrznej, niezależnie od miejsca pomiaru. Nadal utrzymywała się tendencja do wzrostu wartości tej zmiennej zależnej wraz z oddalaniem się od punktu wtrysku. Zanoowano także brak warstwy rdzeniowej w odległości 10 mm od kołnierza. Oznacza to, że wtrysk regranulatu R₁(PP+EVOH) rozpoczął się zbyt późno i gniazdo formujące w tej jego części zostało wypełnione polipropylenem. Przykładowe obrazy mikroskopowe przekrojów ścianek wyprasek PP/R₁(PP+EVOH), zarejestrowane w odległości 30 mm od kołnierza, przedstawiono na rysunku 68.



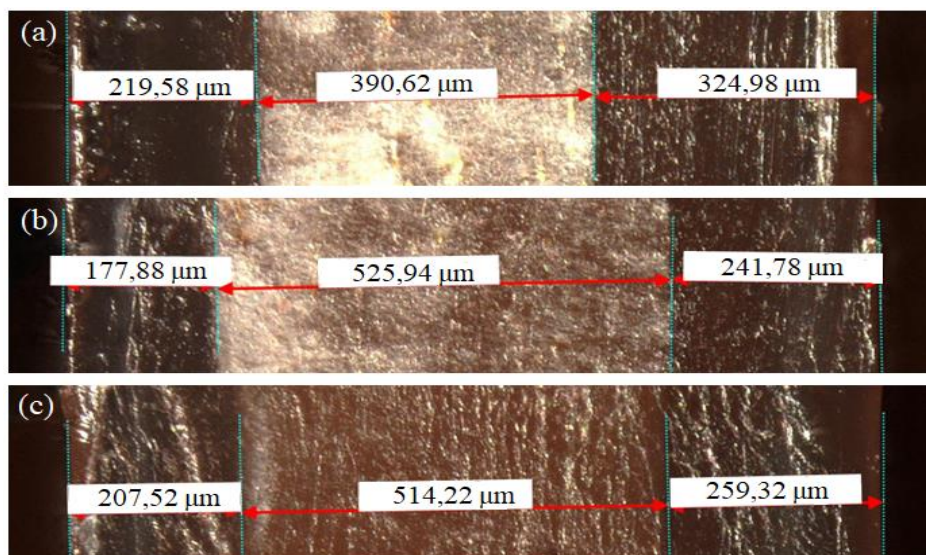
Rys. 68. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych z zastosowaniem czasu opóźnienia rozpoczęcia wtrysku regranulatu: (a) 0,4, (b) 0,5, (c) 0,6 sekundy. Obrazy zarejestrowano w odległości 30 mm od kołnierza wyprasek (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna wypraski)

Na rysunku 69 przedstawiono wpływ czasu opóźnienia wtrysku regranulatu R₁(PP+EVOH) na grubość warstwy rdzeniowej w przekroju ścianki wypraski.



Rys. 69. Grubość warstwy rdzeniowej R₁(PP+EVOH) w przekroju ścianki trójwarstwowej wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w zależności od czasu opóźnienia wtrysku regranulatu oraz miejsca pomiaru

W przypadku czasu opóźnienia wynoszącego 0,4 sekundy grubość warstwy rdzeniowej była stosunkowo duża w obszarach najbardziej oddalonych od punktu wtrysku (10 mm i 20 mm od kołnierza), osiągając wartości odpowiednio $438,38 \pm 2,51 \mu\text{m}$ oraz $429,45 \pm 1,84 \mu\text{m}$. W odległości 40 mm od kołnierza odnotowano spadek wartości do $386,10 \pm 3,06 \mu\text{m}$. Taki rozkład może być efektem zbyt wczesnego rozpoczęcia wtrysku materiału rdzeniowego do gniazda formującego. Po zwiększeniu opóźnienia do 0,5 sekundy nastąpiła wyraźna zmiana rozkładu grubości rdzenia. Zaobserwowano istotny wzrost grubości rdzenia w przekrojach ścianki wypraski, zlokalizowanych najbliżej punktu wtrysku ($521,55 \pm 3,95 \mu\text{m}$). Pomiary tej wielkości przeprowadzone w otoczeniu kołnierza wykazały średnią wartość $353,60 \pm 12,24 \mu\text{m}$. Na tej podstawie można stwierdzić, iż w celu uzyskania równomiernego rozkładu warstwy rdzeniowej, optymalne wydaje się zastosowanie czasu opóźnienia wtrysku regranulatu w przedziale wartości 0,4-0,5 sekundy (np. 0,45 s). Przy zastosowaniu największego czasu opóźnienia ponownie odnotowano skoncentrowanie warstwy rdzeniowej w pobliżu punktu wtrysku. W odległości 10 mm od kołnierza nie stwierdzono obecności materiału $R_1(\text{PP+EVOH})$. W kolejnych punktach pomiarowych grubość rdzenia systematycznie wzrastała od $349,03 \pm 3,47 \mu\text{m}$ (20 mm) do $508,76 \pm 3,97 \mu\text{m}$ (40 mm). Przykładowe obrazy mikroskopowe przekrojów ścianek wyprasek, zarejestrowane w odległości 40 mm od kołnierza, przedstawiono na rysunku 70.



Rys. 70. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/ $R_1(\text{PP+EVOH})$ /PP, wytworzonych z czasu opóźnienia rozpoczęcia wtrysku regranulatu: (a) 0,4, (b) 0,5, (c) 0,6 sekundy. Obrazy zarejestrowano w odległości 40 mm od kołnierza wyprasek (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna wypraski)

W celu potwierdzenia istotności wpływu czynników wejściowych na grubości poszczególnych warstw, przeprowadzono dwuczynnikową analizę wariancji (ANOVA), uwzględniając interakcje pomiędzy czynnikami. Dodatkowo wykonano testy post hoc Tukeya. Potwierdzono, że zarówno czas opóźnienia wtrysku regranulatu, jak i miejsce pomiaru grubości warstw mają istotny wpływ na średnią grubość warstwy zewnętrznej (tab. 38). Wykazano również istotną interakcję między tymi czynnikami. W oparciu o test post hoc Tukeya zaobserwowano, że dla większości porównań pomiędzy seriami stwierdzono istotność wpływu czasu opóźnienia i miejsca pomiaru na wartość grubości warstwy zewnętrznej. Szczególnie duże różnice zaobserwowano między serią otrzymaną z zastosowaniem czasu opóźnienia rozpoczęcia wtrysku 0,5 sekundy, w obszarze przekroju ścianki wypraski oddalonej o 10 mm od kołnierza, w stosunku do pozostałych serii prób.

Tabela 38. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) dla grubości warstwy zewnętrznej z uwzględnieniem wpływu opóźnienia czasu wtrysku regranulatu, miejsca pomiaru oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Czas opóźnienia wtrysku	331,80	< 0,001*	Istotna
Miejsce pomiaru	910,30	< 0,001*	istotna
Czas x Miejsce pomiaru	2052,74	< 0,001*	Istotna

Zarówno czas opóźnienia wtrysku regranulatu, jak i miejsce pomiaru w przekroju ścianki wypraski istotnie wpływają na grubość warstwy wewnętrznej (tab 39). Stwierdzono również istotną interakcję między tymi zmiennymi wejściowymi. Bazując na wynikach testu post hoc Tukeya zaobserwowano statystycznie istotne różnice dla 65 spośród 66 możliwych porównań serii pomiarowych.

Tabela 39. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) dla grubości warstwy wewnętrznej z uwzględnieniem wpływu czasu opóźnienia wtrysku regranulatu, miejsca pomiaru oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Czas opóźnienia wtrysku	331,80	< 0,001*	Istotna
Miejsce pomiaru	910,30	< 0,001*	istotna
Czas x Miejsce pomiaru	2052,74	< 0,001*	Istotna

Również w przypadku analizy ANOVA w zakresie zmian grubości warstwy rdzeniowej stwierdzono, że oba czynniki wejściowe miały istotny wpływ na jej wartość (tab. 40). Zaobserwowano również istotną interakcję pomiędzy tymi czynnikami. Bazując na rezultatach testu Tukeya stwierdzono, że spośród 66 możliwych porównań serii tylko jedna porównywana para czynników nie różniła się statystycznie. Dotyczyła ona analizy grubości rdzenia wyprasek wytworzonych z czasem opóźnienia wtrysku 0,5 sekundy, w lokalizacjach pomiaru 20 mm i 30 mm od kołnierza.

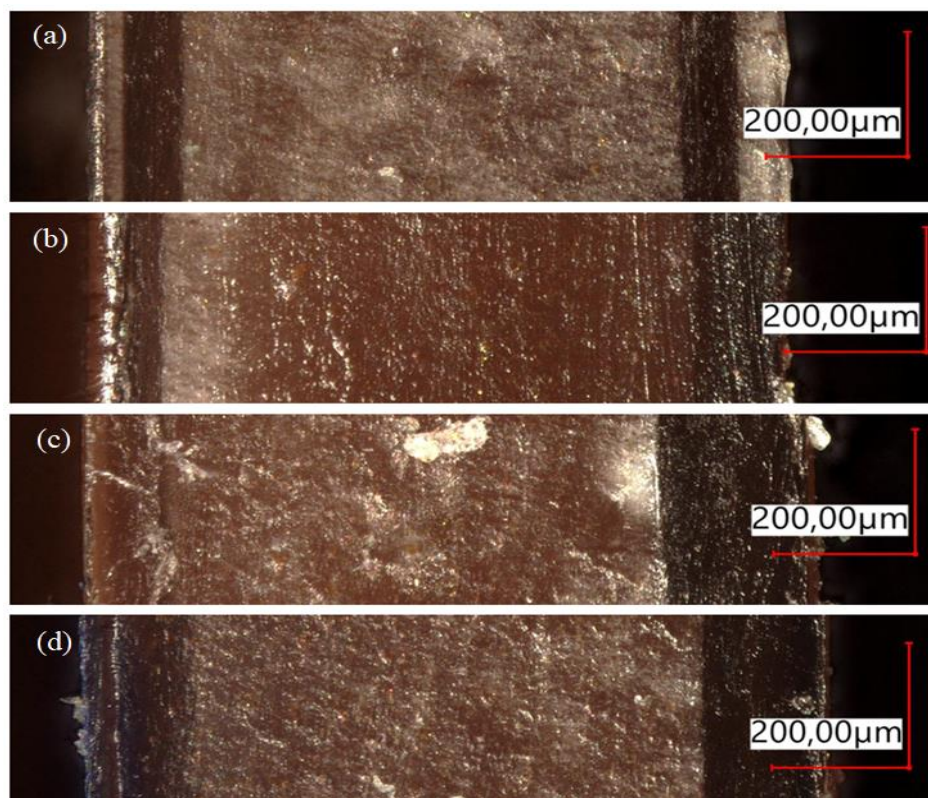
Tabela 40. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) dla grubości warstwy rdzeniowej z uwzględnieniem wpływu opóźnienia czasu wtrysku regranulatu, miejsca pomiaru oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Czas opóźnienia wtrysku	1572,44	< 0,001*	Istotna
Miejsce pomiaru	3606,58	< 0,001*	istotna
Czas x Miejsce pomiaru	2760,94	< 0,001*	Istotna

5.3.2.4. Wpływ prędkości wtrysku regranulatu na grubość warstw w przekroju ścianki wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP

W kolejnym etapie badań dokonano oceny wpływu prędkości wtrysku regranulatu R₁(PP+EVOH) na tworzenie się trójwarstwy w ściankach wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Materiał rdzeniowy był wtryskiwany z trzema różnymi prędkościami: 350, 450 oraz 550 mm/s. Uzyskane obrazy struktur w przekroju ścianek wyprasek różniły się znacząco do tych, które uzyskano dotychczas. Wzrost dynamiki wprowadzania regranulatu do gniazda formującego zaburzył kreowanie trójwarstwy PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Zaobserwowano liczne obszary, w których nastąpiło intensywne mieszanie obu składników, a czego skutkiem jest brak wyraźnych granic pomiędzy warstwami. W przypadku wytworzenia wyprasek z zastosowaniem prędkości wtrysku regranulatu 350 mm/s, zamiast wyraźnie wyodrębnionych trzech warstw pojawiały się miejscami układy kilkuwarstwowe, rejestrowane w obrazie mikroskopowym jako chaotyczne przenikanie obu strumieni. Można to potraktować jako zaburzenie w laminarnym charakterze przepływu i kreowaniu trójwarstwy w ściance wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Zjawisko to było szczególnie widoczne w obszarach najbardziej oddalonych od punktu wtrysku (rys. 71). Wydaje się, że jedną z przyczyn obserwowanej nieregularności w tworzeniu warstw i wzajemnym mieszanii obu stopionych polimerów może być przerwanie polipropylenowej warstwy zewnętrznej czoła strumienia przez szybko płynący regranulat, który ma mniejszą lepkość pozorną oraz przepływ fontannowy wytworzony na czole trójwarstwowego strumienia. Przepływ poprzeczny był efektem wystąpienia dużych naprężeń ścinających między warstwami PP i R₁(PP+EVOH) na skutek

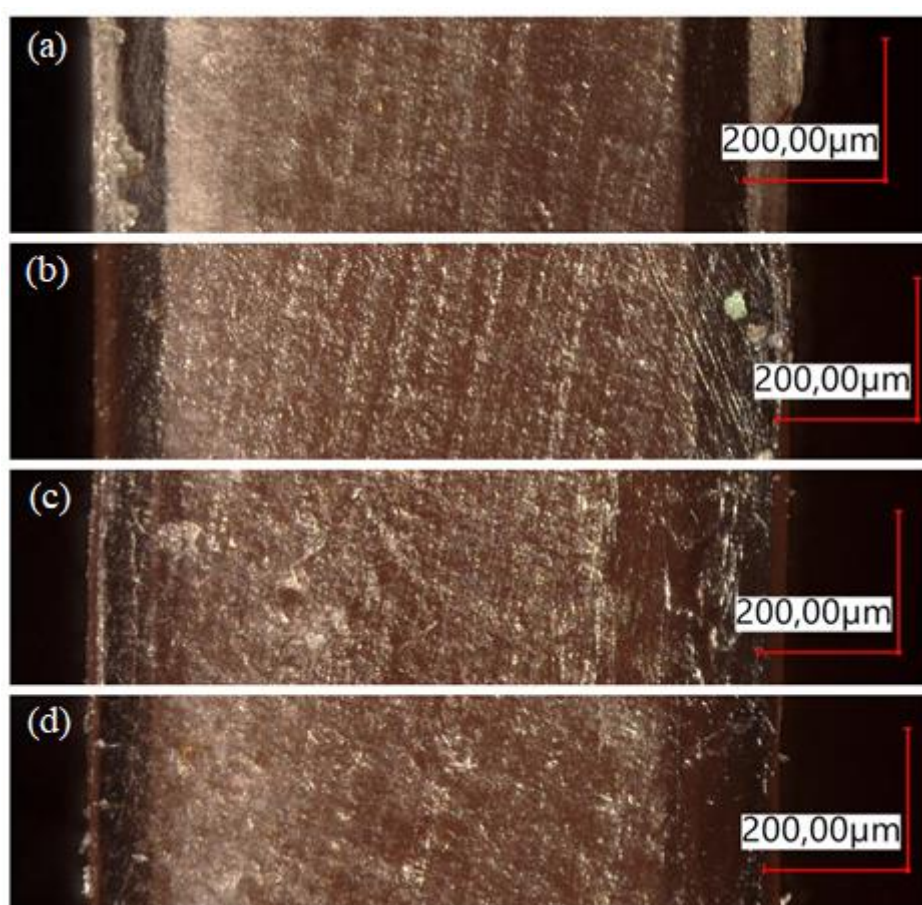
znaczącego gradientu szybkości ścinania w trójwarstwie, w trakcie wypełniania gniazda formującego.



Rys. 71. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych z prędkością wtrysku regranulatu 350 mm/s. Obrazy zarejestrowano w odległościach: (a) 10mm, (b) 20 mm, (c) 30 mm, (d) 40 mm od kołnierza wyprasek (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

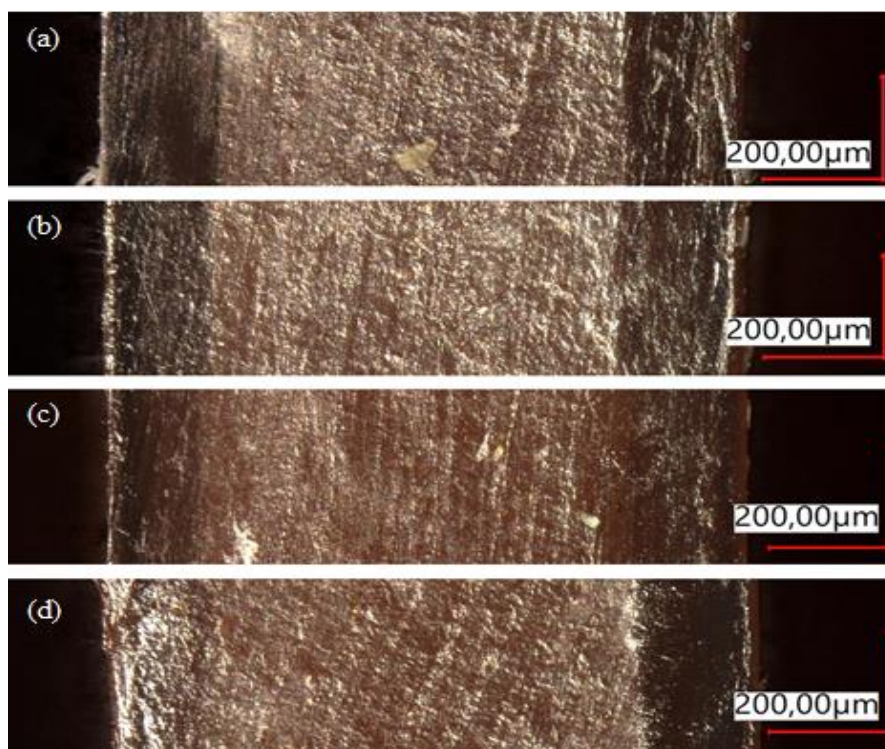
Wraz ze wzrostem prędkości wtrysku regranulatu do 450 mm/s, w przekrojach ścianek wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP można odnotować częściowe wykreowanie struktury warstwowej (rys. 72), a charakter zmian zależał od miejsca realizacji pomiarów. Zmniejszenie lepkości pozornej granulatu, będące konsekwencją wyższej prędkości wtrysku, sprzyjało łatwiejszemu pokonywaniu oporów przepływu. Zatem podczas wypełniania gniazda formującego, pomiędzy warstwami R₁(PP+EVOH) i wolniej płynącego PP mógł wystąpić przepływ rozciągający. Świadczą o tym występujące na mikroskopowych obrazach warstwy PP o małej grubości (ciemne pasy na rys. 72). Można także zauważyć, że bardziej regularną strukturą zbliżoną do trójwarstwy charakteryzują się obszary w przekroju ścianki wypraski,

zlokalizowane na bocznej powierzchni w pobliżu jej dna (rys. 72d). Im bliżej kołnierza tym coraz bardziej zauważalna tendencja do tworzenia znacznie większej liczby warstw lub zaburzenia ich porządku. Zaznaczają się w tych obszarach widoczne ślady zaburzenia w strefie czoła przepływu i efekt fontannowy, wynikający z różnicy lepkości pozornej pomiędzy komponentami (rys. 72a). W efekcie mogło dojść do przerwania ciągłości polipropylenowej warstwy zewnętrznej i krzepnięcia niewielkiej warstwy regranulatu jako warstwy wierzchniej wypraski. Zauważa się także, że w przekroju ścianki wypraski dominuje warstwa rdzeniowa.



Rys. 72. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych z prędkością wtrysku regranulatu 450 mm/s. Obrazy zarejestrowano w odległościach: (a) 10mm, (b) 20 mm, (c) 30 mm, (d) 40 mm od kołnierza wyprasek (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

Wytworzone w technologii współwtryskiwania wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w której ślimak wtryskiwał regranulat przemieszczając się liniowo najbardziej dynamicznie z prędkością 550 mm/s, charakteryzowały się najbardziej zbliżoną do regularnej trójwarstwą (rys. 73). Charakterystyczny dla wcześniejszych analiz układ warstwowy został zarejestrowany wzdłuż całego przekroju bocznej ścianki wypraski. W odróżnieniu od serii uzyskanych przy mniejszych wartościach prędkości wtrysku, w strefie przykołnierzowej, również zarejestrowano stabilny w obrazie przekroju ścianki układ trójwarstwowy, pozbawiony widocznych zakłóceń przepływu strumienia stopionych tworzyw. Stanowi to dowód na korzystny wpływ prędkości wtrysku na kreowanie warstw w ściankach wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w obszarach najbardziej oddalonych od punktu wtrysku. Jednocześnie należy podkreślić, że mimo wyraźnego odwzorowania układu trójwarstwowego, grubość poszczególnych warstw wykazywała lokalne niejednorodności na długości ścianek bocznych. Występowały one zarówno w warstwach polipropylenowych, jak i w rdzeniu R₁(PP+EVOH).



Rys. 73. Przykładowe obrazy rozkładu grubości warstw w przekroju ścianki bocznej wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, wytworzonych z prędkością wtrysku regranulatu 550 mm/s. Obrazy zarejestrowano w odległościach: (a) 10mm, (b) 20 mm, (c) 30 mm, (d) 40 mm od kołnierza wyprasek (po lewej warstwa zewnętrzna, po prawej warstwa wewnętrzna)

Zaobserwowano także, że warstwy zewnętrzna i wewnętrzna mają znacznie mniejsze wymiary w stosunku do części rdzeniowej (jej udział wynosi ponad 60% obj.), co jest bardzo pozytywnym wynikiem z punktu widzenia dążenia do wprowadzenia w obszar rdzenia jak największej objętości regranulatu (rys. 73).

Podsumowując ten fragment badań procesu współwtryskiwania można stwierdzić, że prędkość wtrysku regranulatu istotnie wpływa na kreowanie struktury trójwarstwowej w ściankach wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Zastosowanie krótkiego czasu wtrysku regranulatu (przy stałej wartości objętości) umożliwiło dynamiczne wprowadzenie materiału wtórnego do gniazda formującego, ograniczając jego schładzanie w trakcie przepływu. Jednakże, pełne wyjaśnienie zjawisk towarzyszących tworzeniu się trójwarstwy w dyszy wtryskowej i ich wzajemnym relacjom podczas wypełniania gniazda wymaga bardziej szczegółowych badań. Wydaje się, że na obraz struktury w przekroju ścianki wypraski mają wpływ, przebiegające z różną intensywnością:

- a) procesy mieszania strumieni tworzyw,
- b) relacje pomiędzy prędkościami wtrysku obu komponentów (w ramach analizowanego czynnika wejściowego nawet ponad 10-krotna różnica) i ich wpływ na lepkość pozorną (efekt badany w rozprawie),
- c) nieuporządkowany przepływ poprzeczny i rozciągający m.in. efekt fontannowy, duży gradient naprężeń ścinających pomiędzy warstwami w trakcie płynięcia,
- d) warunki chłodzenia strumieni tworzyw w formie wtryskowej.

Następstwem tych jednocześnie przebiegających zjawisk jest utrudnione utrzymanie wyraźnych granic międzyfazowych oraz zakłócenie oczekiwanego układu trójwarstwowego. Stwierdzono jednak, że w ramach zakresu analizowanego czynnika wejściowego, wraz ze wzrostem prędkości wtrysku obserwowano poprawę separacji strumieni, a regranulat R₁(PP+EVOH) wypełniał dość poprawnie środkową część przekroju ścianki. Aby zapewnić prawidłowy rozkład warstw polimerów oraz wyraźne, regularne granice międzyfazowe, prędkość ta powinna być odpowiednio dobrana do cech geometrycznych wypraski oraz właściwości reologicznych zastosowanych tworzyw. Huang z zespołem [70] przeprowadzili badania nad mechanizmem formowania się specjalnej struktury warstwowej w technologii dwustopniowego współwtryskiwania. W swojej pracy wykazali, że zmiana prędkości wtrysku zarówno materiału rdzeniowego, jak i osłonowego nie wpływa istotnie na morfologię tej struktury. Przeprowadzając symulacje numeryczne oraz eksperymenty z różnymi kombinacjami prędkości wtrysku, stwierdzono, że wymiary warstw rdzenia oraz warstw zewnętrznych pozostają praktycznie niezmiennie, niezależnie od zastosowanej prędkości przepływu. Jednakże autorzy przeprowadzali swoje badania w oparciu o próbki z grubością ścianki 3,5 mm. Wytwarzanie wyrobów cienkościennych w technologii współwtryskiwania jest znacznie bardziej skomplikowane, a uzyskanie regularnej trójwarstwy trudniejsze.

5.3.3. Przenikalność tlenu i migracja substancji w trójwarstwowych opakowaniach, zawierających rdzeń wykonany z regranulatu R₁(PP+EVOH)

Wyniki badania przenikalności tlenu przedstawiono w tabeli 41. Stwierdzono, że wzrost zawartości regranulatu R₁(PP+EVOH) spowodował spadek przenikalności tlenu, którego jednak wartość była wyższa niż dla trójwarstwowego opakowania wytworzonego z użyciem oryginalnej ciągłej warstwy EVOH.

Tabela 41. Przenikalności tlenu dla wyprasek zawierających 30% i 50% objętości warstwy rdzeniowej z regranulatu R₁(PP+EVOH), w odniesieniu do próbek o tej samej geometrii zawierających 10% obj. oryginalnego kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego

Rodzaj próbki	Przenikalność tlenu, cm ³ /(m ² x 24h)
PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP zaw. 30% obj. regranulatu	24053 ± 13190
PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP zaw. 50% obj. regranulatu	19780 ± 1201
PP/EVOH/PP zaw. 10% obj. EVOH – jako punkt odniesienia	6201 ± 629

Prezentowane wyniki należy analizować pod kątem potencjalnego zachowania funkcji barierowych w wypraskach PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Wzrost rozproszonej w osnowie polipropylenowej fazy EVOH zauważalnie wpłynął na obniżenie przenikalności tlenu. Na podstawie obrazów mikroskopowych stwierdzono, że próbki trójwarstwowe PP/R₁(PP+EVOH)/PP o udziale 30 i 50% obj. regranulatów, zawierały (po przeliczeniach) odpowiednio 2,75% oraz 3,16% obj. kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego. Wzrost grubości warstwy R₁(PP+EVOH), przy jednoczesnym użyciu regranulatu o większej zawartości kopolimeru EVOH, może wydatnie poprawić właściwości barierowe opakowania wtórnego. Uzyskane wyniki są punktem wyjścia do dalszych prób, również z użyciem na etapie wytłaczania regranulującego kompatybilizatorów, zwiększających wzajemne oddziaływanie obu składników mieszaniny. Jest to jeden z kierunków dalszych badań. Przekonanie to wynika między innymi z faktu, że odchylenie standardowe od wartości średniej przenikalności tlenu, dla wyprasek trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP istotnie zmniejsza się wraz z większym udziałem regranulatu R₁(PP+EVOH). W porównaniu z odchyleniem wyników pojedynczych prób od wartości średniej dla oryginalnych wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP, o udziale 10% obj. materiału barierowego, jest to wartość tylko dwukrotnie większa, a przecież w tych wypraskach EVOH stanowi warstwę ciągłą, w odróżnieniu od jej rozproszenia w osnowie PP materiału wtórnego. Warto przypomnieć, że regranulat wytworzono w wyniku

zrealizowanych procesów składowych recyklingu mechanicznego oryginalnych, trójwarstwowych opakowań PP/EVOH/PP.

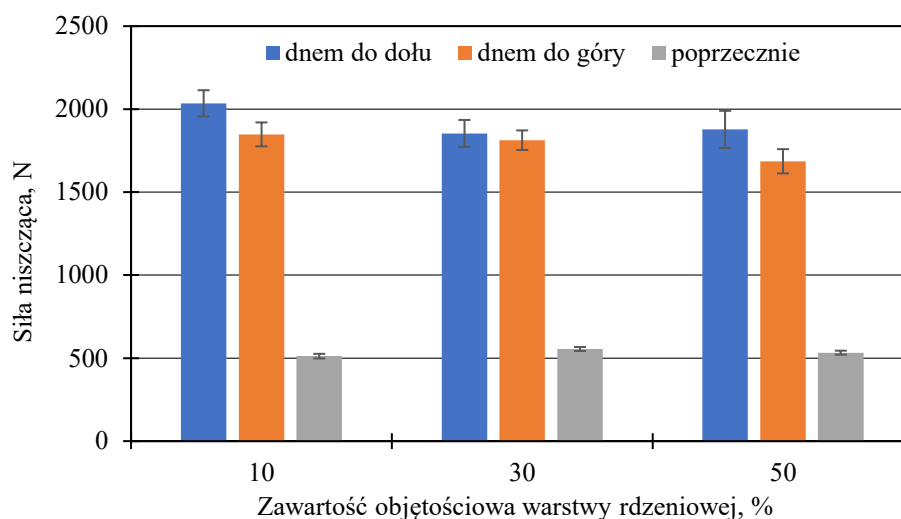
Na podstawie przeprowadzonych badań migracji substancji niebezpiecznych do stymulantów żywności potwierdzono możliwość ponownego wykorzystania badanego materiału do celów związanych z przechowywaniem żywności. Migracja globalna charakteryzowała się wynikami $< 0,5 \text{ mg/dm}^2$, co stanowi 20-krotnie niższą wartość od dopuszczalnej wartości granicznej wynoszącej 10 mg/dm^2 i wskazuje na bardzo niską emisję związków chemicznych z opakowania do jego zawartości. Badane wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP spełniały wymagania dotyczące migracji globalnej zgodnie z Rozporządzeniem (UE) 10/2011. W warunkach przyspieszonych nie stwierdzono istotnej migracji związków potencjalnie szkodliwych NIAS (ang. *Non-Intentionally Added Substances*), gdyż nie przekroczono granicy oznaczalności. Uzyskane wyniki potwierdziły przydatność wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP do kontaktu z żywnością o charakterze kwaśnym ($\text{pH} < 4$) oraz zawierającą alkohol etylowy.

5.3.4. Właściwości mechaniczne wyprasek trójwarstwowych ze zmienną zawartością regranulatu R₁(PP+EVOH) w warstwie rdzeniowej

Przeprowadzone badania w zakresie ściskania cylindrycznych opakowań zawierających regranulat R₁(PP+EVOH) wykazały, że maksymalna siła ściskająca, powodująca zniszczenie trójwarstwowych opakowań PP/R₁(PP+EVOH)/PP przekroczyła nieznacznie wartość 2000N. Stwierdzono, że przebieg zmian tej zmiennej wyjściowej zależy od ułożenia wypraski w próbie ściskania oraz udziału w niej warstwy rdzeniowej (rys. 74). Zwiększenie zawartości regranulatu z zakładanych 10 do 50% obj. skutkowało spadkiem średniej wartości siły niszczącej z 2035 N do 1878 N (o 8%), dla ułożenia obiektu badań w pozycji „dnem do dołu” (zgodnie z rys. 51) oraz z 1848 N do 1686 N (o 9%) dla pozycji „dnem do góry”. Natomiast w przypadku pozycji poprzecznej nie zaobserwowano istotnych zmian wartości niszczącej siły ściskającej.

Na podstawie wyników analizy wariancji (tab. 42) stwierdzono, że zarówno zawartość warstwy rdzeniowej, jak i ułożenie obiektu badań na stole pomiarowym istotnie wpływają na wartość siły niszczącej w próbie ściskania. Wykazano również istotną interakcję pomiędzy tymi czynnikami, co oznacza, że wpływ udziału warstwy rdzeniowej na wytrzymałość w próbie ściskania ulegał zmianie, w zależności od orientacji próbki względem kierunku oddziaływania naprężeń ściskających. Wydaje się, że główną przyczyną obserwowanych zmian była zmienna sztywność postaciowa w zależności od orientacji próbki oraz rzeczywista grubość warstwy rdzenia w wypraskach PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Bazując na wynikach testów post hoc stwierdzono, że zawartość warstwy rdzeniowej nie wpłynęła istotnie na wartość maksymalnej siły niszczącej w próbie ściskania, w przypadku ułożenia próbki w pozycji poprzecznej.

Natomiast istotne różnice zaobserwowano pomiędzy próbkami zawierających 10 i 50% obj. regranulatu R₁(PP+EVOH), kiedy próby ściskania były realizowane w dwóch pozostałych wariantach ułożenia wyprasek na stole pomiarowym.



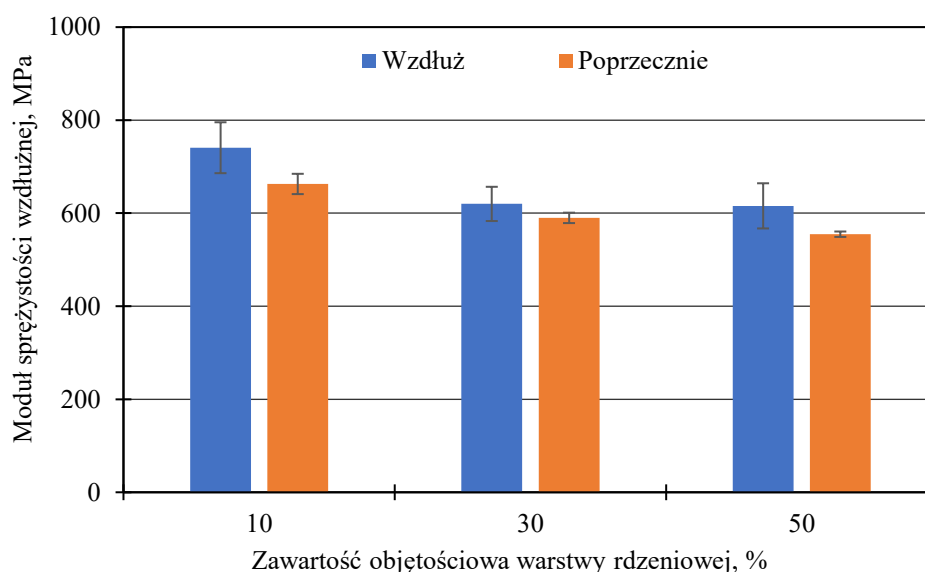
Rys. 74. Wartość maksymalnej siły, zarejestrowanej podczas prób ściskania trójwarstwowych opakowań PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w zależności od udziału warstwy rdzeniowej w ścianie wypraski oraz ułożenia jej na stole pomiarowym

Tabela 42. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) w zakresie oceny istotności wpływu udziału regranulatu R₁(PP+EVOH) w części rdzeniowej oraz ułożenia próbki na stole pomiarowym na wartość siły niszczącej opakowanie PP/R₁(PP+EVOH)/PP, Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Zawartość warstwy rdzeniowej	8,43	0,001*	Istotna
Pozycja wypraski w próbie ściskania	1982,49	< 0,0001*	istotna
Zawartość rdzenia x Pozycja wypraski	5,61	0,0013*	Istotna

Na rysunku 75 przedstawiono wartości modułu sprężystości próbek wyciętych ze ścianek trójwarstwowych opakowań PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w zależności od zawartości warstwy rdzeniowej oraz kierunku wycinania. Podobnie jak w przypadku analizy zmian siły niszczącej w próbie ściskania, wzrost udziału materiału rdzeniowego skutkował obniżeniem modułu sprężystości, niezależnie od kierunku wycinania próbek z powierzchni bocznej

wyprasek. Mogło to wynikać z możliwej degradacji mechanotermicznej regranulatu $R_1(\text{PP+EVOH})$, w wyniku poddania go kolejnym procesom przetwórczym, również w ramach procesów składowych recyklingu mechanicznego. Zwiększenie zawartości materiału rdzeniowego z 10 do 50% obj. spowodowało spadek modułu sprężystości wzdłużnej o około 17%, niezależnie od kierunku wycinania próbek z trójwarstwowego wytworu $\text{PP}/R_1(\text{PP+EVOH})/\text{PP}$.



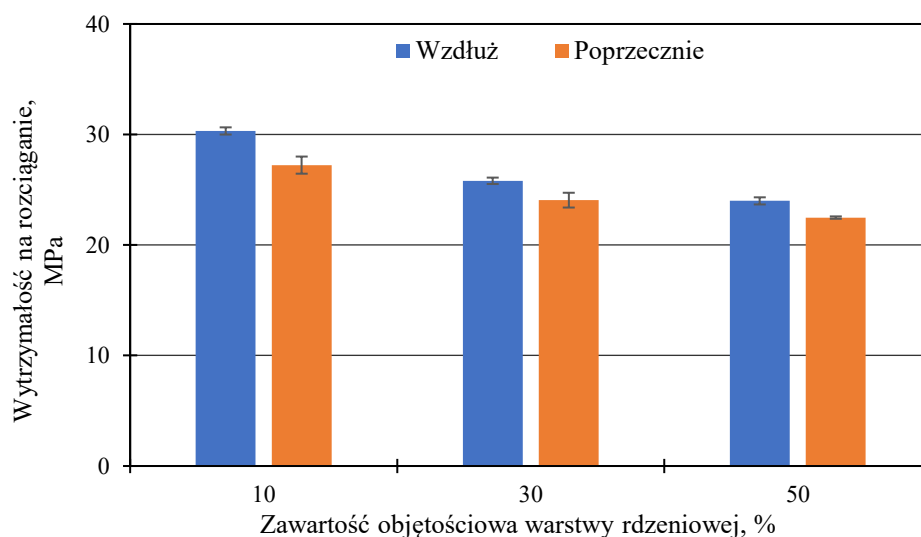
Rys. 75. Zmiany wartości modułu sprężystości próbek wyciętych z cienkościennych wyprasek $\text{PP}/R_1(\text{PP+EVOH})/\text{PP}$, w zależności od udziału warstwy rdzeniowej w ścianie wytworu oraz kierunku wycinania próbek

W celu rozszerzonej interpretacji uzyskanych wyników oraz potwierdzenia istotności wpływu badanych czynników na wartość modułu sprężystości, przeprowadzono dwuczynnikową analizę wariancji wraz z testami post hoc Tukeya (tab. 43). Wykazano istotny wpływ zarówno zawartości warstwy rdzeniowej z regranulatu $R_1(\text{PP+EVOH})$, jak i sposobu wycinania próbki na wartość modułu sprężystości wzdłużnej próbek $\text{PP}/R_1(\text{PP+EVOH})/\text{PP}$. Stwierdzono również istotną interakcję pomiędzy analizowanymi czynnikami. Wykazano, że próbki wycięte z cylindrycznej powierzchni bocznej trójwarstwowych wytworów, równolegle do ich osi obrotu, charakteryzowały się istotnie wyższym modułem sprężystości. Można to ułożeniem i rozciąganiem makrocząsteczek polimerowych w kierunku płynięcia, podczas wypełniania gniazda formującego formy wtryskowej. Efekt wzrostu sztywności ścianek opakowania w tym kierunku, jest słabiej zauważalny przy większym udziale regranulatu w warstwie rdzeniowej.

Tabela 43. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) modułu sprężystości opakowań PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w zależności od założonej zawartości regranulatu R₁(PP+EVOH), kierunku wycinania próbek oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Zawartość warstwy rdzeniowej	35,26	< 0,0001*	Istotna
Kierunek wycinania względem osi obrotu wypraski	38,61	< 0,0001*	istotna
Zawartość warstwy rdzeniowej x Kierunek wycinania względem osi obrotu wypraski	4,93	0,016*	Istotna

Na rysunku 76 przedstawiono wartości wytrzymałości na rozciąganie próbek wyciętych ze ścianek opakowań trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Wzrost zawartości regranulatu z 10 do 50% obj. spowodował spadek wytrzymałości na rozciąganie o około 21% dla próbek rozciąganych zgodnie z kierunkiem przepływu tworzywa oraz o 18% dla wyprasek wyciętych poprzecznie. Podobnie jak w przypadku modułu sprężystości, wyższe wartości wytrzymałości uzyskano dla próbek wycinanych wzdłuż osi obrotu wypraski.



Rys. 76. Zmiany wartości wytrzymałości na rozciąganie próbek wyciętych z wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w zależności od zawartości objętościowej warstwy rdzeniowej oraz kierunku wycinania próbek

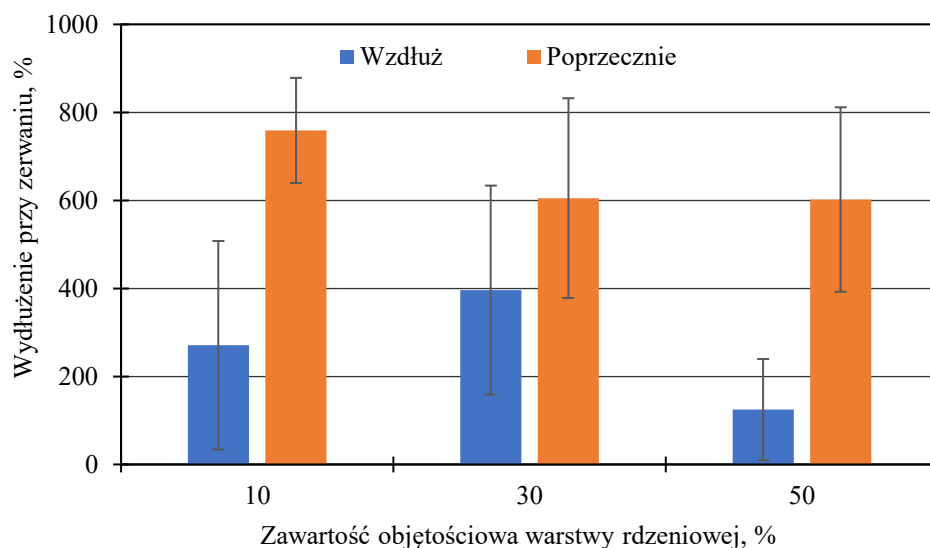
Uwzględniając rezultaty analizy statystycznej ANOVA potwierdzono istotny wpływ każdego z analizowanych czynników wejściowych oraz ich interakcji na średnie wartości wytrzymałości na rozciąganie (tab. 44). Na podstawie testów post hoc Tukeya wykazano, że nawet niewielka zmiana zawartości warstwy rdzeniowej istotnie wpływa na wartość R_m próbek trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Wyznaczone mikroskopowo grubości poszczególnych warstw w przekroju ścianki wytworów wskazywały na niewielkie różnice (około 8,3%) pomiędzy udziałem regranulatu w części rdzeniowej dla próbek o potencjalnej zawartości rdzenia wynoszącej 30 i 50% obj. Nawet tak niewielka różnica miała istotny wpływ na wartość wytrzymałości R_m , niezależnie od rodzaju próbek. Wyniki te sugerują znacząco niższą wartość wytrzymałości materiału rdzeniowego R₁(PP+EVOH), pochodzącego z recyklingu mechanicznego (pierwszy cykl recyklingu), w porównaniu z oryginalnym PP, stanowiącym warstwę zewnętrzną i wewnętrzną opakowania. Należy dodać, że wyniki analizy statystycznej są tym bardziej cenne, że odchylenie standardowe od wartości średnich wytrzymałości na rozciąganie i modułu Younga były niewielkie, co świadczy o małej wariancji analizowanych wyników cząstkowych.

Tabela 44. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) wytrzymałości na rozciąganie próbek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w zależności od założonej zawartości rdzenia R₁(PP+EVOH), kierunku wycinania próbek oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Zawartość warstwy rdzeniowej	161,25	< 0,0001*	Istotna
Kierunek wycinania względem osi obrotu opakowania	472,28	< 0,0001*	istotna
Zawartość rdzenia x Kierunek wycinania względem osi obrotu opakowania	5,3	0,012*	Istotna

Na rysunku 77 przedstawiono średnie wartości wydłużenia przy zerwaniu próbek wyciętych z cylindrycznych ścianek opakowań trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP, w zależności od zakładanej zawartości regranulatu oraz kierunku wycinania. Pobieżna analiza wskazuje, że zauważa się umocnienie materiału w kierunku płynięcia strumienia tworzyw w postaci trójwarstwy. Dodatkowo, można zauważyć, że uzyskane wyniki, w odróżnieniu od średnich wartości R_m i E, charakteryzowały się stosunkowo małą powtarzalnością, czego obrazem są duże wartości odchylenia standardowego. Analiza statystyczna nie potwierdziła jednak istotnego wpływu kierunku wycinania na wydłużenie

względne próbek (tab. 45). Potwierdzono natomiast istotny wpływ udziału regranulatu oraz interakcję pomiędzy zawartością rdzenia a sposobem wycinania próbek. Zgodnie z wynikami testów post hoc Tukeya, w przypadku próbek wyciętych poprzecznie do osi obrotu wytworu, zwiększenie ilości materiału $R_1(PP+EVOH)$ w rdzeniu z 10 do 30% oraz 50% obj. skutkowało istotnym spadkiem wartości wydłużenia przy zerwaniu.



Rys. 77. Zmiany wydłużenia przy zerwaniu dla próbek wyciętych z wyprasek PP/ $R_1(PP+EVOH)$ /PP, w zależności od zakładanej zawartości objętościowej warstwy rdzeniowej oraz kierunku wycinania

Tabela 45. Wyniki dwuczynnikowej analizy wariancji (ANOVA) dla wydłużenia przy zerwaniu opakowań PP/ $R_1(PP+EVOH)$ /PP, w zależności od założonej zawartości rdzenia $R_1(PP+EVOH)$, kierunku wycinania próbek oraz interakcji między tymi czynnikami. Istotne różnice statystyczne ($\alpha = 0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Czynnik	F	p-value	Istotność
Zawartość warstwy rdzeniowej	43,44	< 0,0001*	Istotna
Kierunek wycinania względem osi obrotu wypraski	0,43	0,657	Nieistotna
Zawartość rdzenia x Kierunek wycinania względem osi obrotu wypraski	8,59	0,002*	Istotna

6. ETAP III BADAŃ GŁÓWNYCH

6.1. CELE NAUKOWE

Celem realizacji ostatniego etapu badań głównych była ocena wpływu krotności cyklu recyklingu mechanicznego trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP na właściwości przetwórcze i mechaniczne otrzymanych materiałów wtórnych. Cele szczegółowe obejmowały:

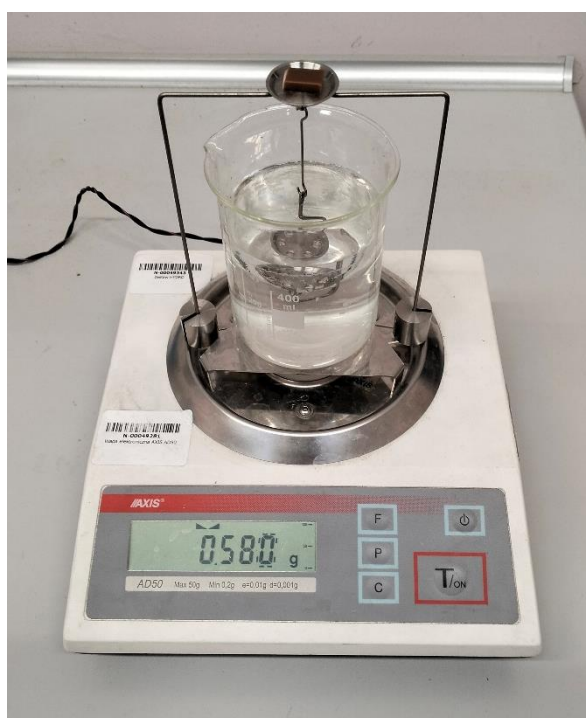
- a) ocenę podatności na procesy cięcia i rozdrabniania wyprasek $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$, przy zmiennej zawartości regranulatu $R_1(PP+EVOH)$,
- b) oznaczenie właściwości reologicznych regranulatów $R_1(PP+EVOH)$ oraz $R_2(PP+EVOH)$,
- c) wytworzenie uniwersalnych kształtek badawczych z regranulatów $R_1(PP+EVOH)$ oraz $R_2(PP+EVOH)$ o tej samej zawartości kopolimeru EVOH oraz porównanie ich właściwości mechanicznych.

6.2. METODYKA BADAŃ

6.2.1. Przebieg realizacji drugiego cyklu recyklingu mechanicznego

Obiektem badań w III etapie badań głównych były wypraski trójwarstwowe $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ (rys. 46, 48) o zmiennej zawartości regranulatu w warstwie rdzeniowej. Sposób ich wytworzenia oraz ich cechy geometryczne szczegółowo opisano w podrozdziale 4.2.1 (II etap). Elementy te poddane zostały badaniom cięcia oraz rozdrabniania z użyciem stanowiska do cięcia i rozdrabniania, którego charakterystykę zawarto w podrozdziale 4.2.4. Otrzymany recyklat stanowił materiał wsadowy do procesu wytłaczania regranulującego, który zrealizowano z użyciem linii do wytłaczania regranulującego opisaną w punkcie 3.2.2. Regranulat o oznaczeniu $R_2(PP+EVOH)$ wytworzono przy zastosowaniu tych samych parametrów procesowych (tab. 12). Ostatnim etapem realizacji drugiego cyklu recyklingu mechanicznego było wytworzenie wyprasek grubościennych typu wioselka. Podczas realizacji tej sekwencji badań, zbadano in-line lepkość pozorną zgodnie z metodyką zawartą w podrozdziale 3.2.5.2. Próby wtryskiwania przeprowadzono z nastawami procesowymi przedstawionymi w tabeli 13. Otrzymane próbki poddano wybranym badaniom mechanicznym. W celu porównania właściwości materiałów wtórnych po pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego, dodatkowo wytworzono wypraski typu wioselka z regranulatu $R_1(PP+EVOH)$, przy zachowaniu tych samych nastaw procesowych.

Z powodu zmiennego udziału warstwy rdzeniowej w obiekcie badań PP/R₁(PP+EVOH)/PP, a tym samym i różnej zawartości EVOH, oszacowano jej uśrednioną wartość na podstawie badań gęstości wyprasek R₂(PP+EVOH) metodą zanurzeniową, z zastosowaniem wagi AD50 (Axis sp. z o. o., Polska, rys. 78). Stwierdzono, że w objętości tych próbek udział polipropylenu wynosi 97,5% mas., natomiast kopolimeru EVOH 2,5% mas. Do regranulatu R₁(PP+EVOH) dodano domieszkę granulatu PP Moplen RP390T (Basell Orlen Polyolefins Sp. z o. o., Polska), uzyskując porównywalną gęstość wyprasek R₁(PP+EVOH). W efekcie, uzyskano materiały wtórne po pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego o zawartości 2,5% mas. kopolimeru EVOH.



Rys. 78. Stanowisko badawcze, zastosowane do badania gęstości metodą zanurzeniową wyprasek grubościennych wytworzonych z regranulatu R₂(PP+EVOH)

6.2.2. Program badań

Zgodnie z przyjętymi celami naukowymi, program badań III etapu podzielono na dwa odrębne bloki, z których pierwszy dotyczył oceny podatności wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP na procesy cięcia i rozdrabniania, a drugi porównania właściwości materiałów wtórnych, zawierających kopolimer EVOH po pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP (tab.46).

Tabela 46. Program badań w ramach etapu III

Obiekt badań	Czynniki wejściowe	Wartości czynnika wejściowego	Czynniki wyjściowe
Procesy cięcia i rozdrabniania wyprasek PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP			
Cylindryczna wypraska trójwarstwowa PP/R ₁ (PP+EVOH)/PP	Zawartość rdzenia z R ₁ (PP+EVOH), % obj.	10	- wydajność rozdrabniania, - energochłonność procesów cięcia i rozdrabniania.
		30	
		40	
		50	
Właściwości reologiczne i mechaniczne			
Uniwersalne kształtki badawcze z R ₁ (PP+EVOH) oraz R ₂ (PP+EVOH)	Liczba cykli recyklingu mechanicznego	1	- badanie lepkości pozornej (regranulat), - statyczna próba rozciągania, R _m , E, ε, - badanie udarności, U, - statyczna próba zginania, R _g , E, - badanie twardości metodami Shore’a i wciskania kulki, - wytrzymałość na uderowe rozciąganie.
		2	

6.2.3. Badanie podatności wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP na procesy cięcia i rozdrabniania w młynie nożowym

Przebieg realizacji badań cięcia i rozdrabniania był zgodny z opisami przedstawionymi w etapie I. Zastosowano to samo stanowisko badawcze, te same warunki realizacji procesu cięcia i rozdrabniania, a sposób obliczania energii i wydajności opierał się na zależnościach zawartych w podrozdziale 4.2.4. Pomocne w ustaleniu stałych parametrów cięcia była analiza wcześniejszych wyników badań (etap I). Do badań wytypowano nóż ruchomy i nieruchomy o kątach ostrza $\beta_{r,s}=60^\circ$, a wirnik obracał się z prędkością 500 obr/min.

Do dalszych badań procesu rozdrabniania wytypowano odpowiednio 4 ruchome i 6 noży stałych o kątach ostrza $\beta_{r,s}=60^\circ$, a prędkość wirnika ustalono na poziomie 500 obr/min. Cięcie odbywało się w szczelinie międzynożowej 0,1 mm, przy czym prostoliniowe krawędzie tnące noży były pochylone w stosunku do osi wirnika o kąt $2\lambda = 6^\circ$. Cylindryczne wypraski trójwarstwowe

były dozowane do podajnika pionowo, dnem do dołu (podobnie jak w etapie I). Dla przejrzystości pracy, sposób oznaczenia zmiennego udziału rdzenia w wypraskach trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP, nie zmienił się, w stosunku do prezentowanego w etapie II badań głównych. Jednak biorąc pod uwagę wyniki analiz mikroskopowych, trzeba mieć na uwadze, że były to wartości przybliżone.

6.2.4. Badanie właściwości przetwórczych i mechanicznych regranulatów R₁(PP+EVOH) i R₂(PP+EVOH) otrzymanych w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego

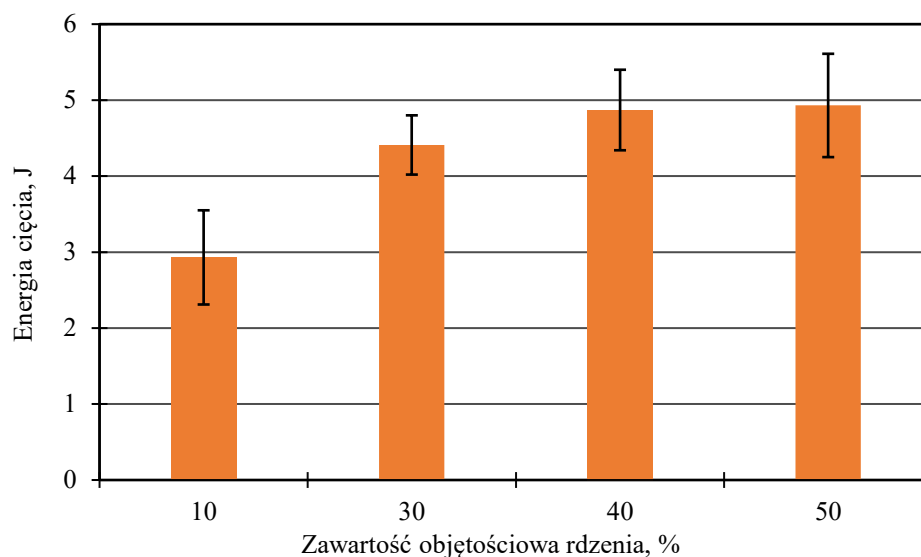
Regranulaty R₁(PP+EVOH) oraz R₂(PP+EVOH) (oba z zawartością 2,5% mas. EVOH), otrzymane w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego, poddano ocenie właściwości przetwórczych i mechanicznych. Lepkość pozorną in-line w gnieździe formującym formy wtryskowej oznaczono zgodnie z metodyką zawartą w podrozdziale 3.2.5. Badanie wskaźnika szybkości płynięcia wykonano zgodnie z opisami zawartymi w podrozdziale 3.2.5. Zbadanie właściwości mechanicznych obejmowało: wykonanie statycznej próby rozciągania i zginania, badania udarności metodami Charpy'ego i Izoda, realizację prób rozciągania udarowego, pomiary twardości metodami Shore'a oraz wciskania kulki. Badania przeprowadzono na wypraskach typu wioselka, które otrzymano w procesie wtryskiwania, zgodnie z metodyką zawartą w podrozdziale 3.2.6.5.

6.3. WYNIKI BADAŃ

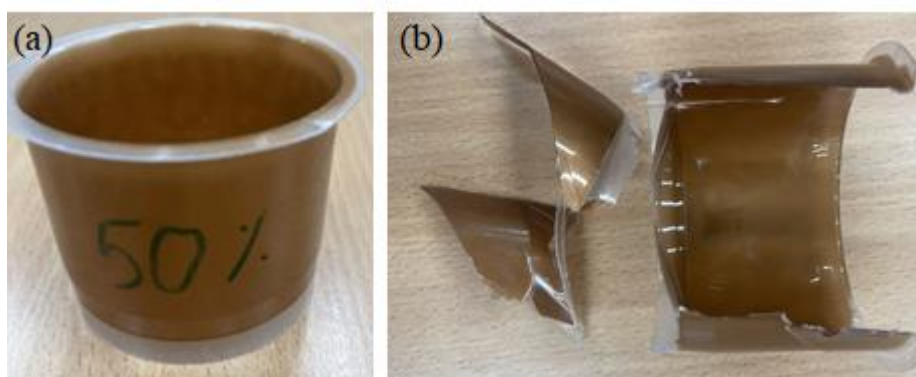
6.3.1. Wpływ zawartości regranulatu na przebieg cięcia i rozdrabniania wyprasek trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP

Na podstawie analizy uzyskanych przebiegów zmian siły tnącej stwierdzono, że średnia wartość energii potrzebnej do przecięcia cylindrycznych trójwarstwowych wyprasek wzrastała wraz z rosnącą zawartością regranulatu R₁(PP+EVOH) w warstwie rdzeniowej (rys. 79). Pojedyncze przecięcie wyprasek z najmniejszym udziałem warstwy rdzeniowej (10% obj.) wymaga zużycia energii na poziomie $2,93 \pm 0,62$ J, a dla wytworów o największej zawartości regranulatu zapotrzebowanie energetyczne na cięcie wyniosło $4,93 \pm 0,68$ J, co stanowi wzrost o ponad 68%. Odnosząc uzyskane wyników do rezultatów z etapu I (tab. 21) stwierdzono, że kopolimer EVOH, występujący w analizowanym obiekcie badań w formie rozproszonej w osnowie PP, jest główną przyczyną znaczącego wzrostu zużytej energii. Dodatkowym powodem obserwowanych zmian jest dobra adhezja między warstwami w wypraskach PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Podczas przecinania cylindrycznych próbek (rys. 80, 81) nie stwierdzono efektu rozwarstwiania się elementów struktury, co stanowi

zasadniczą różnicę w stosunku do obserwacji, zanotowanych podczas realizacji procesu cięcia wyprasek PP/EVOH/PP (etap I).



Rys. 79. Średnia wartość energii potrzebnej do przecięcia wyprasek trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP w zależności od objętościowego udziału regranulatu w ścianie wypraski



Rys. 80. Widok wypraski trójwarstwowej PP/R₁(PP+EVOH)/PP o założonym 50% obj. udziale warstwy rdzeniowej przed (a) oraz po procesie pojedynczego przecięcia (b)

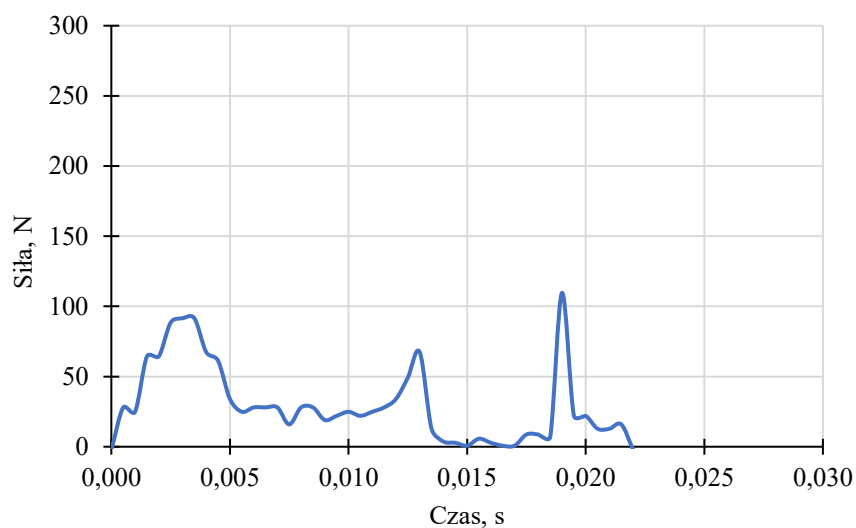


Rys. 81. Obrazy wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP z lokalnie występującymi obszarami zabielenia przekrojów ścianek, które powstały na skutek oddziaływania współpracujących noży tnących w procesie cięcia. Postać uszkodzeń wskazuje na dominującą rolę naprężeń ścinających w podziale trójwarstwowej nadawy

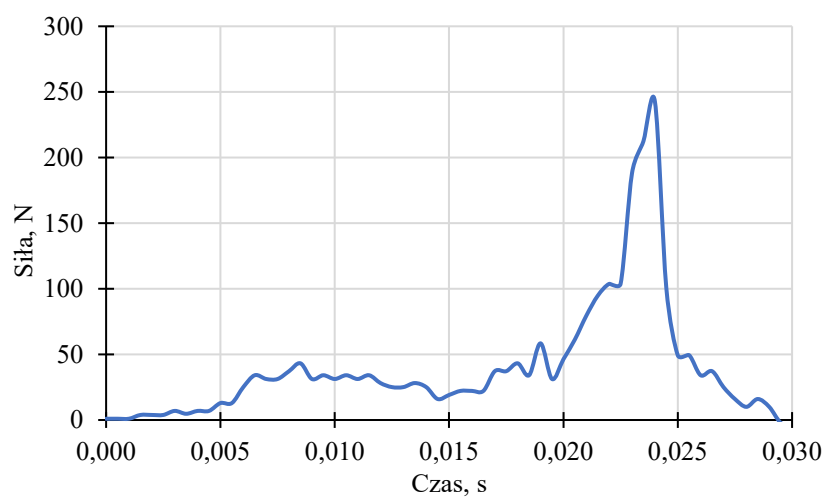
Deformacja wytworów trójwarstwowych jest trudniejsza ze względu na większą sztywność ścianek, przy porównywalnej do PP/EVOH/PP sztywności postaciowej (zbliżony kształt). Mniejszy stopień redukcji objętości wypraski po jej przecięciu wskazuje na inny mechanizm inicjacji i propagacji pęknięcia cylindrycznych wyprasek wtórnych PP/R₁(PP+EVOH)/PP. Analizując obraz ścianki wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP po przecięciu można zauważyć, że:

- a) zaobserwowany efekt utraty spójności warstw (delaminacja) po procesach cięcia i rozdrabniania oryginalnych opakowań trójwarstwowych PP/EVOH/PP w przypadku dezintegracji wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP nie występuje,
- b) analiza przeciętych ścianek wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP wskazuje na dobrą adhezję pomiędzy warstwami, o czym świadczą obserwowane lokalnie efekty krawędziowego zabielenia przeciętego przekroju ścianki (rys. 81). Deformacja i podział wyprasek w złożonym stanie naprężeń pomiędzy nożami (nie tylko ścinanie, ale zginanie i rozciąganie) spowodował wystąpienie odkształcenia plastycznego w tych obszarach, którego efektem jest lokalna zmiana barwy przekroju ścianki. Efekty te dodatkowo wzmacniają argument o dobrej adhezji między warstwami PP i R₁(PP+EVOH).

Na rysunkach 82 i 83 przedstawiono przykładowe przebiegi zmian siły na nożu tnącym w funkcji czasu, zarejestrowane podczas cięcia wyprasek o 10% oraz 50% obj. udziale regranulatu R₁(PP+EVOH). Zauważalna jest ponad dwukrotnie wyższa wartość maksymalnej siły, zarejestrowana podczas przecinania próbek PP/R₁(PP+EVOH)/PP o większej zawartości regranulatu. Przecięcie tych próbek trwało dłużej (około 0,029 s), w porównaniu z czasem trwania procesu dla wyprasek o mniejszej zawartości regranulatu (0,022 s).



Rys. 82. Przykładowy obraz zmian wartości siły tnącej w czasie, zarejestrowany podczas procesu pojedynczego przecięcia wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP zaw. 10% obj. R₁(PP+EVOH), przy zastosowaniu noża o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$ i prędkości wirnika 500 obr/min



Rys. 83. Przykładowy obraz zmian wartości siły tnącej w czasie, zarejestrowany podczas procesu pojedynczego przecięcia wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP zaw. 50% obj. R₁(PP+EVOH), przy zastosowaniu noża o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$ i prędkości wirnika 500 obr/min

Na podstawie wyników jednoczynnikowej analizy wariancji (ANOVA), stwierdzono istotny wpływ zawartości recyklatu $R_1(PP+EVOH)$ na zużycie energii podczas realizacji procesu cięcia obiektu badań ($p\text{-value} < 0,000001$). W celu identyfikacji istotnych różnic pomiędzy wartościami średnimi czynnika wyjściowego, przeprowadzono analizę post hoc z wykorzystaniem testu Tukeya HSD (tab. 47). Zapotrzebowanie na energię potrzebną do pojedynczego przecięcia cylindrycznych opakowań $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ zaw. 10% obj. regranulatu jest istotnie mniejsze w porównaniu do pozostałych. Wzrost udziału regranulatu, jako warstwy rdzenia z 30 do 50% obj. także istotnie wpływa na wzrost wartości średniej tej zmiennej wyjściowej. Jedynie różnice pomiędzy zużyciem energii potrzebnej do przecięcia trójwarstwowej wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ o udziale 40 i 50% obj. regranulatu są nieistotne (tab. 47).

Tabela 47 Wyniki testu post hoc Tukeya HSD dotyczące różnic pomiędzy średnim zużyciem energii na pojedyncze przecięcie, w zależności od udziału warstwy rdzeniowej z $R_1(PP+EVOH)$. Istotne różnice statystyczne ($\alpha=0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Grupa 1	Grupa 2	p-value	Istotność różnicy
10%	30%	0,0001*	Istotna
10%	40%	< 0,0001*	Istotna
10%	50%	< 0,0001*	Istotna
30%	40%	0,2251	Nieistotna
30%	50%	0,0461*	Istotna
40%	50%	0,8088	Nieistotna

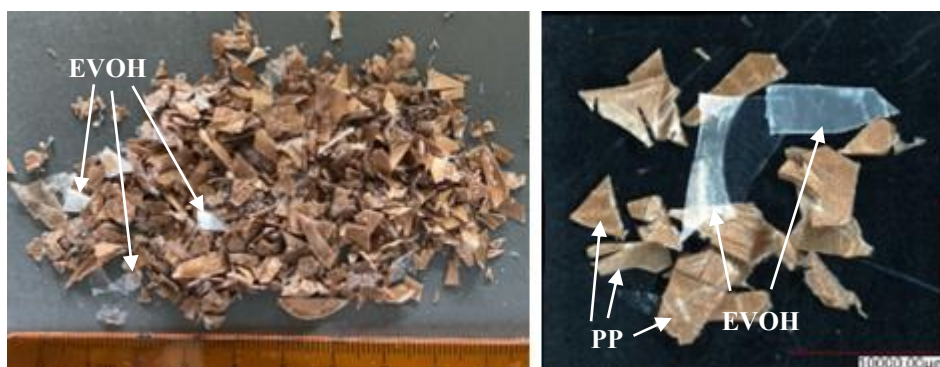
Wstępnie pocięte fragmenty wyprasek o trójwarstwowej strukturze $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ poddano badaniom rozdrabniania. Obiekty badań charakteryzowały się odmienną geometrią, zarówno w stosunku do wyprasek $PP/EVOH/PP$ zawierających 8, 10, 12% obj. EVOH, jak również do opakowań typu „kapsułka do kawy”. Rozdrabnianiu poddano wypraski o zakładanej zawartości regranulatu na poziomie 30, 40 i 50% obj.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że proces rozdrabniania opakowań z rdzeniem $R_1(PP+EVOH)$ jest energochłonny. Jednostkowe zużycie energii potrzebnej do rozdrobnienia wyniosło $80,2 \pm 11,1$ kJ/kg. O mniejszej podatności trójwarstwowych opakowań $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ na procesy redukcji objętości przez cięcie nożowe, świadczy także spadek wydajności do poziomu $29,9 \pm 3,1$ kg/h, w stosunku do zrealizowanych wcześniej prób. Nie zaobserwowano także wpływu zawartości kopolimeru EVOH na efektywność procesu rozdrabniania. Pomimo mniejszej jego zawartości w wypraskach $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$, uzyskanie podobnego stopnia rozdrobnienia recyklatu, wymagało większego nakładu energii. Otrzymana wartość była niemal

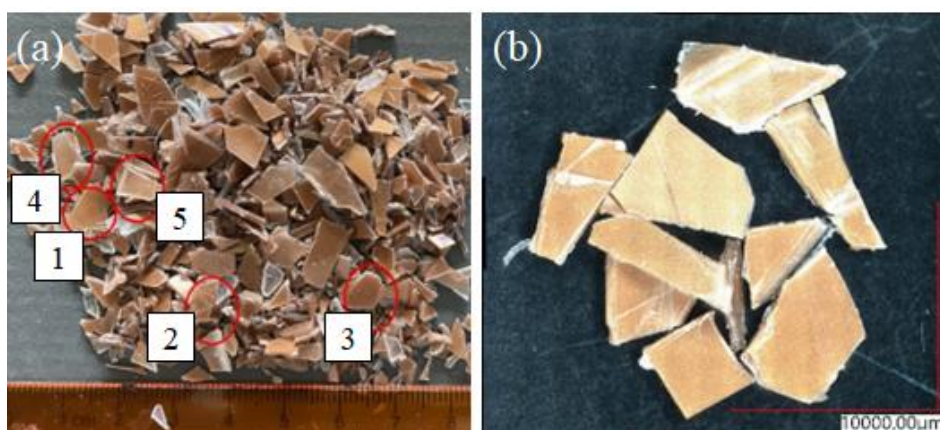
dwukrotnie większa niż dla oryginalnych opakowań PP/EVOH/PP, zawierających 8, 10, 12% obj. materiału barierowego, dla których jednostkowa energia potrzebna do rozdrobnienia wyniosła od 45,51 do 49,38 kJ/kg. Jednocześnie, zauważalnemu wzrostowi energii potrzebnej do dezintegracji opakowań PP/R₁(PP+EVOH)/PP, towarzyszył spadek wydajności, w porównaniu do procesów realizowanych dla PP/EVOH/PP (35,12 – 40,56 kg/h).

Dla opakowań typu „kapsułka do kawy”, rozdrabnianych przy takich samych parametrach procesowych, odnotowano jednostkowe zużycie energii na poziomie 90,43 kJ/kg oraz wydajność 38,9 kg/h. Oznacza to, że wydajność i energochłonność procesu rozdrobnienia wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP była niższa. Otrzymane wyniki potwierdzają, że obok zawartość warstwy EVOH, istotnym czynnikiem determinującym efektywność procesową była geometria opakowań i struktura przekrojów ścianek wyprasek trójwarstwowych. Kształt i wielkość opakowań wpływały na odmienny sposób ich układania i zagęszczania w komorze roboczej, co sprzyjało powstawaniu dodatkowych oporów mechanicznych. W porównaniu do kapsulek, rozważane próbki w stanie wstępnie pociętym, sporadycznie zakleszczały się wzajemnie o siebie w fazie dozowania, co mogło także wpływać na spadek wydajności. Zamieszczone na rys. 84 i 85 obrazy potwierdzają, że w przeciwieństwie do recyklatu pozyskanego w wyniku rozdrabniania kapsulek, adhezja między warstwami w opakowaniach PP/R₁(PP+EVOH)/PP była na tyle dobra, że nie obserwowano efektu delaminacji warstw recyklatów. Wydaje się, że było to także przyczyną zmniejszenia efektywności procesu rozdrabniania. Obok dominujących fragmentów recyklatu o prostych krawędziach przecięcia (oznaczenie 1) występują także elementy ze śladami nieskutecznego oddziaływania noża ruchomego (oznaczenie 2 i 3), a także można zauważyć elementy o nieregularnych krawędziach przecięcia (oznaczenie 4 i 5).

O poziomie trudności w realizacji procesu rozdrabniania trójwarstwowych wyprasek cienkościennych PP/R₁(PP+EVOH)/PP, świadczą wyniki podobnych prób, zrealizowanych dla polipropylenowych wyprasek grubościennych ($g = 4$ mm) litych i porowatych [155]. Zapotrzebowanie energii na rozdrobnienie 1 kg tych wytworów oscylowało w przedziale 30-35 kJ, a wydajność oszacowano na poziomie wartości 45-55 kg/h, w zależności od stopnia porowatości struktury. Warto dodać, że proces redukcji objętości wyprasek z PP przeprowadzono przy zbliżonych, do tych stosowanych w badaniach III etapu, parametrach, (prędkość obrotowa wirnika 300 obr/min, średnica otworów sitowych 9 mm, kąty ostrza noży ruchomych i nieruchomych $\beta_{r,s} = 60^\circ$).



Rys. 84. Widok recyklatu, otrzymanego w procesie rozdrobniania kapsułek do kawy PP/EVOH/PP w młynie nożowym, z widocznymi fragmentami oddzielonych od płatków PP (barwa jasny brąz) warstw EVOH (barwa mleczna)



Rys. 85. Widok recyklatu, otrzymanego przez rozdrobnienie trójwarstwowych wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP w młynie nożowym: a) zbiór płatków z zaznaczonymi efektami oddziaływania noży tnących b) obraz przykładowych rozdrobnionych fragmentów ścianek, których kształt świadczy o dominujących udziale naprężeń ścinających w podziale nadawy

Gęstość nasypowa, oznaczona zgodnie z normą PN-ISO 60/1998, dla recyklatu otrzymanego w procesie rozdrabniania kapsułek do kawy wyniosła: $250,9 \pm 3,5 \text{ kg/m}^3$. Jest to stosunkowo mała gęstość nasypowa w stosunku do innych recyklatów, na przykład płatków PET otrzymanych w procesie rozdrobnienia (gęstość nasypowa PCR PET w zakresie od 230 do 380 kg/m^3) [59]. Recyklat uzyskany w procesie rozdrabniania cylindrycznych opakowań PP/R₁(PP+EVOH)/PP charakteryzuje się gęstością nasypową $376,3 \pm 3,8 \text{ kg/m}^3$. Jest to o około 50% wyższa wartość, w stosunku do wyniku dla recyklatu pozyskanego z kapsułek. Ma to szczególne znaczenie w kontekście

dalszego przetwórstwa. Zbyt słabo zagęszczony materiał wsadowy może utrudnić jego powtarzalne dozowanie do układu uplastyczniającego w kolejnym procesie przetwórczym, co negatywnie wpływa na wydajność i jakość produktu wtórnego.

6.3.2. Właściwości przetwórcze i mechaniczne regranulatów po pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego

Cyrkulowanie tworzyw termoplastycznych w obiegu zamkniętym wiąże się ze zmianą ich właściwości w zależności od liczby cykli. W kolejnych procesach przetwórczych materiał poddawany jest oddziaływaniu podwyższonej temperatury, ciśnienia, naprężeń ścinających oraz złożonego stanu naprężeń w procesach cięcia i rozdrabniania. Z tych powodów właściwości recykulowanych materiałów ulegają ciągłym zmianom, zwykle pogorszeniu w miarę wzrostu krotności cyklu.

W tabeli 49 przedstawiono wartości lepkości pozornej regranulatów $R_1(PP+EVOH)$ i $R_2(PP+EVOH)$, otrzymanych w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP. Zarówno polipropylen jak i kopolimer EVOH były poddane trzykrotnie (dwukrotnie współwtryskiwanie, wytłaczanie regranulujące) i pięciokrotnie (dwukrotnie współwtryskiwanie, dwukrotne wytłaczanie regranulujące, wtryskiwanie) procesom przetwórczym, odpowiednio po pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego. Należy także wspomnieć o procesach cięcia i rozdrabniania, które zrealizowano w pierwszym i drugim cyklu, jednak bez znaczącego przyrostu temperatury w trakcie ich trwania.

W wyniku kolejnych procesów przetwórczych, prowadzonych w warunkach gospodarki o obiegu zamkniętym, nie zaobserwowano istotnych zmian lepkości pozornej porównywanych regranulatów. Można zauważyć, że wartość tej zmiennej dla regranulatu $R_2(PP+EVOH)$ istotnie zmniejszyła się podczas realizacji procesu wtryskiwania z prędkością wtrysku $200 \text{ cm}^3/\text{s}$ (tab. 49). Obserwowanej tendencji nie potwierdzono jednak w analizie statystycznej. W procesie wtryskiwania realizowanym z prędkością wtrysku $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ nie zaobserwowano wpływu krotności cyklu przetwórczego na zmiany lepkości pozornej regranulatów.

Można jednak zauważyć, że dla regranulatów otrzymanych w pierwszym cyklu recyklingu mechanicznego, zaznacza się wpływ zawartości kopolimeru na lepkość pozorną (por. tab. 16 oraz 41). Większy udział EVOH w osnowie polipropylenu powoduje wzrost lepkości pozornej regranulatu, wtryskiwanego do gniazda formującego z mniejszą prędkością. W przypadku wytwarzania wyprasek cienkościennych, zmniejszenie lepkości pozornej na skutek wzrostu prędkości wtrysku jest szczególnie korzystne, ponieważ ułatwia wypełnienie gniazda stopionym tworzywem. Potwierdzony w badaniach wpływ zawartości kopolimeru EVOH na zdolność do płynięcia stopionego regranulatu, można

ograniczyć poprzez stosowanie dużych prędkości wtrysku. To jest szczególnie istotne dla stabilizacji warunków realizacji procesu współwtryskiwania, na etapie kreowania i przemieszczania się trójwarstwy z udziałem regranulatu o różnym składzie i zmiennej lepkości pozornej.

Tabela 48. Wpływ krotności cyklu recyklingu mechanicznego oraz prędkości wtrysku na lepkość pozorną regranulatów $R_1(PP+EVOH)$ oraz $R_2(PP+EVOH)$, otrzymanych w procesie recyklingu mechanicznego wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP. Istotne różnice statystyczne pomiędzy czynnikami zmiennymi oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Lepkość pozorna regranulatu, Pa*s			
Prędkość wtrysku, cm ³ /s	Po pierwszym cyklu recyklingu	Po drugim cyklu recyklingu	p-value
50	206 ± 10	207 ± 6	0,921
200	101 ± 17	83 ± 5	0,051

W tabeli 50 przedstawiono w postaci zbiorczej wybrane właściwości mechaniczne wyprasek, wytworzonych z regranulatów, uzyskanych w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego trójwarstwowych opakowań cienkościennych PP/EVOH/PP. Ocenę istotności różnic pomiędzy średnimi wartościami, przeprowadzono z użyciem testu t-Studenta. Na podstawie analizy uzyskanych wyników można stwierdzić, że liczba cykli recyklingu mechanicznego istotnie wpływa na niektóre właściwości mechaniczne. Wytrzymałość na rozciąganie regranulatu (R_2), otrzymanego w drugim cyklu recyklingu mechanicznego, uległa istotnej redukcji o 6% (z 25,2 do 23,6 MPa), wytrzymałość na zginanie zmniejszyła się o 2% (z 33,1 do 32,4 MPa), a udarność oznaczona metodą Izoda obniżyła się o 16% (z 2,56 do 2,16 kJ/m²). Zaobserwowano także, że próbki po drugim cyklu recyklingu mechanicznego charakteryzowały się wytrzymałością na udarowe rozciąganie o 10% mniejszą, w stosunku do wyprasek wykonanych z regranulatu (R_1). Można zatem stwierdzić, że istotne statystycznie zmiany potwierdzają negatywny wpływ liczby cykli recyklingu mechanicznego wyprasek trójwarstwowych na wytrzymałość mechaniczną i udarność uzyskanych regranulatów. Prawdopodobną przyczyną pogorszenia się tych właściwości było mechanotermiczne uszkodzenie łańcuchów polimerowych na skutek procesów składowych recyklingu mechanicznego, zwłaszcza po drugim cyklu. Mimo to, można uznać uzyskane wartości wszystkich badanych właściwości mechanicznych próbek z regranulatów za zadowalające, biorąc pod uwagę historię przetwórczą tych materiałów oraz dane materiałowe oryginalnego polipropylenu. Na podstawie analizy wyników etapu III można stwierdzić, że regranulaty otrzymane w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego wyprasek PP/EVOH/PP charakteryzują się właściwościami przetwórczymi i mechanicznymi, pozwalającymi na ich ponowne użycie do wytworzenia

warstwy rdzeniowej w nowych, cienkościennych opakowań trójwarstwowych PP/R(PP+EVOH)/PP metodą współwtryskiwania.

Tabela 49. Wybrane właściwości regranulatów R₁ i R₂ zaw. 2,5% mas. EVOH, otrzymane w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego wyprasek PP/EVOH/PP. Istotne statystycznie różnice ($\alpha=0,05$) oznaczono kolorem czerwonym i gwiazdką

Parametr	Po pierwszym cyklu recyklingu	Po drugim cyklu recyklingu	p-value
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	1052 ± 29	1015 ± 22	0,156
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	25,2 ± 0,4	23,6 ± 0,3	< 0,001*
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1073 ± 31	1059 ± 24	0,324
Wytrzymałość na zginanie, MPa	33,1 ± 0,3	32,4 ± 0,2	0,007*
Udarność Charpy'ego bez karbu, kJ/m ²	Nie pęka	Nie pęka	-
Udarność Izoda z karbem, kJ/m ²	2,56 ± 0,41	2,16 ± 0,61	0,018*
Wytrzymałość na rozciąganie udarowe, kJ/m ²	12,1 ± 2,7	10,9 ± 1,9	0,038*
Twardość Shore'a D, ShD	55,8 ± 0,7	55,2 ± 0,8	0,100
Twardość Brinella, N/mm ²	26,2 ± 1,8	25,1 ± 1,6	0,728
Wskaźnik szybkości płynięcia, g/10min	37,8 ± 0,1	40,9 ± 0,4	< 0,001*

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że brak jest istotnych dowodów świadczących o degradacji materiału na skutek obciążeń mechanotermicznych w kolejnych cyklach przetwórczych, na przykład w postaci wyraźnego wzrostu kruchości lub spadku wskaźnika szybkości płynięcia. Właściwości mechaniczne regranulatu R₂ po dwukrotnym cyklu recyklingu mechanicznego można także przyrównać do danych materiałowych innych rodzajów oryginalnych granulatów polipropylenowych, stosowanych w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Należy także podkreślić powtarzalność właściwości mechanicznych otrzymanych regranulatów, o czym świadczą małe wartości odchylenia standardowego. W badaniach przeprowadzonych przez Main i zespół [105] zaobserwowano, że nawet pięciokrotne przetwórstwo polipropylenu nie powodowało istotnych zmian wytrzymałości na rozciąganie

ani modułu sprężystości. Obniżeniu ulegała natomiast udarność, co oznaczało zwiększoną podatność materiału na kruche pękanie. Zjawisko to tłumaczono wzrostem zdolności do krystalizacji pomimo obniżenia masy cząsteczkowej.

7. PODSUMOWANIE I WNIOSKI KOŃCOWE

7.1. PODSUMOWANIE

W ramach rozprawy przedstawiono analizy związane z wytwarzaniem, właściwościami i recyklingiem opakowań barierowych, a także zrealizowano obszerny program badań doświadczalnych, których celem było określenie możliwości wtórnego wykorzystania trójwarstwowych wyprasek polipropylenowych z warstwą barierową z kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego PP/EVOH/PP, wytworzonych metodą współwtryskiwania. Opakowania tego typu znajdują szerokie zastosowanie w przemyśle spożywczym, jednak ich wielowarstwowa struktura znacznie utrudnia recykling mechaniczny i ponowne wykorzystanie we wtórnych procesach przetwórstwa regranulatów. Z tego względu, uzasadnione było podjęcie badań w zakresie podatności tego typu wyprasek na procesy cięcia i rozdrabniania oraz właściwości przetwórczych i użytkowych regranulatów R(PP+EVOH) o różnej zawartości kopolimeru etylenu i alkoholu winylowego, a także weryfikacja ich przydatności do ponownego przetwórstwa w technologii współwtryskiwania.

Głównym celem pracy była ocena podatności trójwarstwowych wyprasek typu PP/EVOH/PP, wytworzonych w procesie współwtryskiwania na składowe procesy recyklingu mechanicznego, zgodnie z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym. Dodatkowo, podjęto próbę odnalezienia korelacji pomiędzy kształtem badanej wypraski oraz zawartością materiału EVOH w jej rdzeniu, a jej podatnością na procesy cięcia i rozdrabniania, a także właściwościami mechanicznymi i użytkowymi. Dodatkowym celem naukowym było określenie najkorzystniejszych warunków procesu rozdrabniania z punktu widzenia energochłonności oraz jakości uzyskanego recyklatu. Równolegle analizowano zależność pomiędzy zastosowanymi parametrami procesu współwtryskiwania a grubością poszczególnych warstw w strukturze trójwarstwowej oraz wpływ wielokrotnego przetwórstwa i parametrów procesu współwtryskiwania na wybrane cechy użytkowe opakowań PP/R(PP+EVOH)/PP oraz samego recyklatu PP+EVOH.

W kolejnych rozdziałach rozprawy doktorskiej przedstawiono:

- a) analizę literatury i stanu wiedzy w zakresie: wymagań dotyczących funkcjonalności współczesnych opakowań; charakterystyki polimerowych materiałów opakowaniowych, zwłaszcza pod kątem ich funkcji ochronnych; metod wytwarzania wielowarstwowych opakowań barierowych oraz ich podatności na recykling mechaniczny,
- b) wyniki badań wstępnych o charakterze rozpoznawczym, dotyczących oceny przenikalności tlenu oryginalnych wyprasek barierowych PP/EVOH/PP oraz określenia podatności tych wytworów na procesy recyklingu mechanicznego, a także oznaczenia właściwości

reologicznych i mechanicznych próbek wytworzonych z regranulatów PP oraz R(PP+EVOH),

- c) metodykę i wyniki badań procesów cięcia i rozdrabniania trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP, w kierunku określenia najkorzystniejszych warunków realizacji tych procesów w oparciu o kryteria energochłonności i wydajności,
- d) ocenę wpływu parametrów procesu współwtryskiwania na kształtowanie się struktury trójwarstwowej w przekroju ścianki wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP,
- e) właściwości mechaniczne wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP ze zmiennym udziałem regranulatu, otrzymanego w pierwszym cyklu recyklingu mechanicznego,
- f) ocenę przenikalności tlenu oraz migracji przez ścianki wyprasek trójwarstwowych PP/R₁(PP+EVOH)/PP, o zmiennym udziale w warstwie rdzeniowej regranulatu R₁(PP+EVOH),
- g) analizę porównawczą, dotyczącą wpływu liczby cykli recyklingu mechanicznego na właściwości przetwórcze regranulatów R₁(PP+EVOH) i R₂(PP+EVOH),
- h) właściwości mechaniczne wyprasek wytworzonych w standardowym procesie wtryskiwania z regranulatów R₁(PP+EVOH) i R₂(PP+EVOH), otrzymanych w pierwszym i drugim cyklu procesu recyklingu mechanicznego trójwarstwowych wytworów PP/EVOH/PP.

Oryginalnymi osiągnięciami naukowymi rozprawy są:

- a) kompleksowa analiza wpływu parametrów procesu współwtryskiwania na rozkład i grubość warstw w ściance wypraski PP/R₁(PP+EVOH)/PP,
- b) potwierdzenie istotnego wpływu prędkości, czasu opóźnienia oraz objętości wtrysku regranulatu na jego zawartość w warstwie rdzeniowej trójwarstwowych wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP,
- c) uzyskanie poprawnej geometrycznie trójwarstwy w przekroju ścianki wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, zawierającej ponad 50% obj. regranulatu,
- d) wytypowanie korzystnych warunków realizacji cięcia i rozdrabniania cienkościennych, trójwarstwowych wyprasek wykonanych z pierwotnych i wtórnych materiałów polimerowych, w kierunku wzrostu efektywności realizacji obu procesów,
- e) powiązanie efektu rozwarstwiania warstw w ściankach wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP z oddziaływaniem na wytwory noży tnących o dedykowanej geometrii,

- f) potwierdzenie wpływu zawartości EVOH oraz prędkości wtrysku na lepkość pozorną regranulatów otrzymanych w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP,
- g) wykazanie, że regranulat pozyskany z wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP o różnym udziale warstwy barierowej, może być ponownie użyty do wytwarzania nowych wyprasek w technologii współwtryskiwania, z zachowaniem poprawnej struktury warstwowej i niektórych parametrów funkcjonalnych,
- h) potwierdzenie możliwości wtórnego użycia otrzymanych regranulatów R(PP+EVOH) do wytwarzania innych wytworów o oczekiwanych właściwościach mechanicznych,
- i) stwierdzenie braku migracji substancji niezamierzonych przez ściankę wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP, co potwierdza słuszność wyboru technologii współwtryskiwania do wytwarzania trójwarstwowych opakowań do żywności z udziałem regranulatu,
- j) potwierdzenie efektu wzrostu barierowości przez ściankę wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP wraz ze wzrostem objętościowej zawartości, rozproszonego w osnowie polipropylenu kopolimeru EVOH,
- k) wytypowanie zbioru parametrów procesu współwtryskiwania gwarantujących pełną izolację ciągłej warstwy rdzeniowej od warunków zewnętrznych na całej powierzchni wypraski,
- l) wykazanie braku istotnego wpływu liczby cykli (w badanym zakresie) na właściwości przetwórcze i mechaniczne regranulatów, otrzymanych w procesie recyklingu mechanicznego cienkościennych wyprasek PP/EVOH/PP.

Potwierdzono hipotezę badawczą oraz zrealizowano wszystkie cele i zakres pracy, sformułowane w rozdziale 2 rozprawy doktorskiej. Większość osiągnięć naukowych ma także znaczenie użytkowe, a niektóre z nich można wdrożyć w postaci modyfikacji istniejącej lub nowej technologii recyklingu mechanicznego cienkościennych, polimerowych wyrobów wielowarstwowych. Rozwiązania zaproponowane w pracy mają charakter aplikacyjny i zostały opracowane na podstawie badań zrealizowanych w skali półprzemysłowej i przemysłowej. Dotyczy to:

- a) procesów cięcia i rozdrabniania (specjalne, oryginalne stanowisko w skali półprzemysłowej),
- b) wytłaczania regranulującego (linia do wytłaczania dwuślimakowego w skali półprzemysłowej),
- c) wtryskiwania i współwtryskiwania (w skali półprzemysłowej jak i przemysłowej).

Wdrożeniowy charakter rozprawy doktorskiej dotyczy:

- a) opracowania założeń technologicznych dotyczących linii do recyklingu mechanicznego poużytkowych, opakowań trójwarstwowych PP/EVOH/PP, z rozszerzeniem na inne, wielowarstwowe, cienkościennie wytwory o specjalnych funkcjach użytkowych np. folie barierowe,
- b) opracowania wytycznych do modyfikacji technologicznej procesu współwtryskiwania, zapewniających możliwość wytwarzania cienkościennych opakowań trójwarstwowych PP/R(PP+EVOH)/PP z dominującym lub znaczącym udziałem regranulatu w ścianie wypraski. Stanowi to nową propozycję dla przemysłu, w zakresie ponownego stosowania materiałów pochodzących z recyklingu postkonsumenckich opakowań do żywności, w produkcji nowych, bezpiecznych wytworów.

Należy podkreślić synergiczne oddziaływanie obu technologii, ponieważ w wyniku realizacji procesów składowych technologii recyklingu mechanicznego wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP otrzymano regranulat o powtarzalnych właściwościach reologicznych i mechanicznych. Był to warunek konieczny: a) otrzymania trójwarstwowych wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP o stabilnym rozkładzie warstw w przekroju ścianki wypraski, b) uzyskania wytworów z bardzo dużym udziałem regranulatu w warstwie rdzeniowej.

Doświadczenia zdobyte podczas prób realizowanych w laboratorium firmy Mold-Masters, zostały już zaimplementowane w opracowaniu pilotażowej linii do wytwarzania wielkogabarytowych wiader do farb, z dominującym udziałem materiału PCR w części rdzeniowej (potwierdzenie w załączniku nr 1). Z tych powodów można stwierdzić, że poziom gotowości wdrożenia technologii wytwarzania cienkościennych opakowań wielowarstwowych metodą współwtryskiwania, z użyciem w części rdzeniowej regranulatu z wyprasek trójwarstwowych lub innych produktów wielowarstwowych jest na poziomie gotowości technologicznej TRL 8 (prezentacja technologii w ostatecznej formie). Oznacza to osiągnięcie docelowego poziomu rozwoju technologii wtórnego zagospodarowania trójwarstwowych wyrobów opakowaniowych w nowych wypraskach wielowarstwowych jako warstwy rdzeniowej.

W ten sposób prezentowana rozprawa doktorska wnosi istotny wkład w rozwój technologii recyklingu mechanicznego opakowań wielowarstwowych, zgodnie z wytycznymi gospodarki cyrkularnej. Został on także potwierdzony niezależnie przez prace nad innymi aplikacjami wyprasek o strukturze A/B/A, które opracowała firma Mold-Masters, w trakcie realizacji ostatnich etapów rozprawy doktorskiej.

7.2. WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych badań można sformułować następujące wnioski:

- 1) Odpowiedni dobór parametrów procesu współwtryskiwania pozwolił na wprowadzenie do warstwy rdzeniowej wypraski, regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ na poziomie ponad 50% obj.
- 2) Parametry procesu współwtryskiwania, takie jak: objętość, prędkość i czas opóźnienia wtrysku materiału rdzeniowego mają kluczowy wpływ na kształtowanie struktury trójwarstwowej w wyprasce cienkościennnej, a ich nieprecyzyjny dobór powoduje przerwanie ciągłości warstw.
- 3) Potwierdzono możliwość kształtowania cech geometrycznych poszczególnych warstw w przekroju ścianki wypraski $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$, poprzez odpowiedni dobór zbioru parametrów procesu współwtryskiwania.
- 4) Zastosowanie wysokich wartości prędkości wtrysku regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ zaburza laminarny przepływ trójwarstwy podczas fazy wypełniania gniazda, co skutkuje powstaniem nieregularnej struktury wielowarstwowej.
- 5) W przypadku realizacji procesu współwtryskiwania z dużym udziałem regranulatu w warstwie rdzeniowej, korzystnymi nastawami czasu opóźnienia wtrysku jest przedział wartości od 0,4 do 0,5 sekundy. Zakres ten pozwala na uzyskanie ciągłości trójwarstwy, symetrii między warstwami oraz niewielkiego rozrzutu grubości elementów struktury ścianki wypraski.
- 6) Wzrost objętości wtrysku regranulatu $R_1(PP+EVOH)$ pozytywnie wpływa na symetrię rozkładu otaczających rdzeń warstw polipropylenu.
- 7) Oczekiwana efektywność procesów cięcia i rozdrabniania, uzyskano przy zastosowaniu noży ruchomych o kącie ostrza $\beta_r = 60^\circ$ i prędkości wirnika 500 obr/min. Dzięki skośnemu ustawieniu krawędzi noży tnących $2\lambda = 6^\circ$ oraz minimalnej szczeliny międzynożowej 0,1 mm, skuteczny podział cienkościennych, trójwarstwowych wyprasek A/B/A odbywał się przez ścinanie.
- 8) Zawartość kopolimeru EVOH w wypraskach trójwarstwowych $PP/EVOV/PP$ oraz $PP/R_1(PP+EVOH)/PP$ istotnie wpływa na wydajność i energochłonność procesów cięcia i rozdrabniania.
- 9) Odpowiedni dobór warunków realizacji etapów składowych recyklingu mechanicznego umożliwił otrzymanie regranulatów o powtarzalnych właściwościach przetwórczych i mechanicznych. Nie stwierdzono degradacji mechanotermicznej uzyskanych materiałów wtórnych.

- 10) Potwierdzono istotny wpływ objętościowego udziału warstwy rdzeniowej w wypraskach PP/R₁(PP+EVOH)/PP na właściwości mechaniczne. Większy udział warstwy w przekroju ścianki wypraski skutkuje obniżeniem wytrzymałości na ściskanie, rozciąganie i modułu Younga.
- 11) W wyniku kolejnych procesów przetwórczych, prowadzonych w warunkach gospodarki o obiegu zamkniętym, nie zaobserwowano istotnych zmian lepkości pozornej regranulatów otrzymanych w pierwszym i drugim cyklu recyklingu mechanicznego trójwarstwowych wyprasek PP/EVOH/PP.
- 12) Na podstawie analizy porównawczej otrzymanych wyników właściwości mechanicznych regranulatów R₁ i R₂ stwierdzono, że liczba cykli recyklingu mechanicznego nie wpłynęła zasadniczo na ich pogorszenie. Wytrzymałość na rozciąganie regranulatu R₂, uległa istotnej redukcji o 6% (z 25,2 do 23,6 Mpa), a udurowienie oznaczone metodą Izoda obniżyła się o 16% (z 2,56 do 2,16 kJ/m²). Zaobserwowano także, że próbki po drugim cyklu recyklingu mechanicznego charakteryzowały się wytrzymałością na udarowe rozciąganie o 10% mniejszą, w stosunku do wyprasek wykonanych z regranulatu R₁.
- 13) Właściwości mechaniczne i przetwórcze regranulatów R₁ i R₂ są zbliżone do właściwości charakterystycznych dla niektórych pierwotnych PP, a odchylenia standardowe od wartości średnich wskazują na dobrą powtarzalność i jednorodność strukturalną tych materiałów.
- 14) Przenikalność tlenu przez ściankę wyprasek PP/R₁(PP+EVOH)/PP ogranicza rozproszony w osnowie polipropylenowej EVOH. Najlepsze efekty uzyskano dla wyprasek zawierających 50% obj. regranulatu R₁. W stosunku do oryginalnych, barierowych wyprasek PP/EVOH/PP, przenikalność tlenu w wypraskach PP/R₁(PP+EVOH)/PP była jedynie trzykrotnie wyższa i wielokrotnie niższa w stosunku do opakowań polipropylenowych do żywności.
- 15) Opakowania wytworzone w technologii współwtryskiwania, zawierające w rdzeniu ścianki regranulat R₁(PP+EVOH), spełnia normy dotyczące migracji substancji niebezpiecznych do żywności. Oznacza to, że stosowanie zasad gospodarki o obiegu zamkniętym w wytwarzaniu nowych opakowań z udziałem regranulatu jest w pełni uzasadnione.

7.3. KIERUNKI DALSZYCH BADAŃ

Na podstawie wyników oraz obserwacji przeprowadzonych badań i analiz, wskazano kierunki do dalszych badań, które obejmują:

- 1) Określenie granicznej liczby cykli recyklingu mechanicznego trójwarstwowych opakowań PP/EVOH/PP ze względu na właściwości reologiczne i mechaniczne regranulatu R(PP+EVOH), a także na możliwość użycia materiału wtórnego w procesie współwtryskiwania.
- 2) Zbadanie możliwości użycia regranulatu R(PP+EVOH), pochodzącego z recyklingu trójwarstwowych opakowań barierowych, jako osnowy w nowych wypraskach typu opakowanie lub przeznaczone do innych zastosowań.
- 3) Dobór parametrów konstrukcyjno-technologicznych procesu rozdrabniania opakowań trójwarstwowych PP/EVOH/PP, w celu dalszej poprawy delaminacji warstw PP i EVOH w recykłacie.
- 4) Zastosowanie kompatybilizatorów do poprawy mieszalności PP i EVOH, w celu ograniczenia przenikalności tlenu w nowych opakowaniach z udziałem regranulatów, otrzymanych w recyklingu mechanicznym wyprasek PP/EVOH/PP.
- 5) Opracowanie nowej metody oznaczania przenikalności tlenu przez ściankę opakowania, wytworzonego w technologii współwtryskiwania, bez konieczności wycinania próbek z jego powierzchni.
- 6) Przeprowadzenie oceny cyklu życia LCA (ang. *Life Cycle Assessment*) wyprasek trójwarstwowych z uwzględnieniem możliwości wtórnego zastosowania regranulatów R(PP+EVOH) w nowych, trójwarstwowych wytworach opakowaniowych.
- 7) Zbadanie możliwości technicznych w zakresie wprowadzenia dodatkowej, czwartej warstwy w wyprasce współwtryskiwanej, zapewniającej odseparowanie warstwy rdzeniowej z regranulatu od warstwy wewnętrznej opakowania do żywności, tworząc strukturę typu A/B/C/A.

SPIS LITERATURY

- [1] Abdullahi N., 2014. Hazard Chemicals in Some Food Packaging Materials (A Review). *Annals. Food Science and Technology*.
- [2] Agassant J.F., Demay Y., 2022. Investigation of the Polymer Coextrusion Process: A Review. *Polymers*, Vol. 14, Page 1309 14, 1309.
- [3] Alberto C., Montalvan M., 2021. Effects of High-Water Vapor Transmission Rate (HWVTR) package films on the shelf life of Strawberry (*Fragaria ananassa*). *Virginia Tech*.
- [4] Alias A.R., Wan M.K., Sarbon N.M., 2022. Emerging materials and technologies of multi-layer film for food packaging application: A review. *Food Control* 136, 108875.
- [5] Al-Salem S.M., Lettieri P., Baeyens J., 2009. Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review. *Waste Management* 29, 2625–2643.
- [6] Anukiruthika T., Sethupathy P., Wilson A., Kashampur K., Moses J.A., Anandharamakrishnan C., 2020. Multilayer packaging: Advances in preparation techniques and emerging food applications. *Compr Rev Food Sci Food Saf* 19, 1156–1186.
- [7] Anwar M.A., Suprihatin S., Sasongko N.A., Najib M., Pranoto B., 2024. Challenges and Prospects of Multilayer Plastic Waste Management in Several Countries: A Systematic Literature Review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 10.
- [8] Ariff Z.M., Ariffin A., Jikan S.S., Azura N., Rahim A., 2012. Rheological Behaviour of Polypropylene Through Extrusion and Capillary Rheometry. *InTech*.
- [9] Ashby M.F., 2013. *Material profiles, Materials and the Environment*. Butterworth-Heinemann.
- [10] Baele M., Vermeulen A., Leloup F., Adons D., Peeters R., Devlieghere F., De Meulenaer B., Ragaert P., 2020. Effect of packaging oxygen transmission rate on the shelf life of ready-to-heat foods susceptible to postcontamination during refrigerated and illuminated storage. *Packaging Technology and Science* 33, 99–111.
- [11] Behrendt A., Friedenberger C., Gahlmann T., Trost S., Becker T., Zilberberg K., Polywka A., Görrn P., Riedl T., 2015. Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide. *Advanced Materials* 27, 5961–5967.
- [12] Bernat K., 2023. Post-Consumer Plastic Waste Management: From Collection and Sortation to Mechanical Recycling. *Energies* 2023, Vol. 16, Page 3504 16, 3504.
- [13] Bezeraj E., Debie S., Arraez F.J., Reyes P., Van Steenberghe P.H.M., D'hooge D.R., Edeleva M., 2025. State-of-the-art of industrial PET mechanical recycling: technologies, impact of contamination and guidelines for decision-making. *RSC Sustainability* 3, 1996–2047.
- [14] Bociąga E., 2008. *Specjalne metody wtryskiwania tworzyw polimerowych*. WNT Warszawa.

- [15] Bubeck R.A., Barger M.A., 2000. Injection blow molding technology for polyethylene terephthalate. *International Polymer Processing* 15, 337–342.
- [16] Bucknall D.G., 2020. Plastics as a materials system in a circular economy: Plastics in the Circular Economy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 378.
- [17] Cammarelle A., Viscecchia R., Bimbo F., 2021. Intention to Purchase Active and Intelligent Packaging to Reduce Household Food Waste: Evidence from Italian Consumers. *Sustainability* 2021, Vol. 13, Page 4486 13, 4486.
- [18] Campanale C., Savino I., Pojar I., Massarelli C., Uricchio V.F., 2020. A practical overview of methodologies for sampling and analysis of microplastics in riverine environments. *Sustainability (Switzerland)* 12.
- [19] Campo E.A., 2008. Polymeric Materials and Properties. *Selection of Polymeric Materials* 1–39.
- [20] Campos Filho L.E., Fernandes Silva V.H.A., Vinci V., Yokota M.H., Rodrigues dos Santos E., Bitencourt de Almeida G.V., Gatani M.P., de Alvarenga Freire M.T., Fiorelli J., 2025. Innovative Food Packaging with Sensible Design to Reduce Losses and Waste. *Sustainability* 2025, Vol. 17, Page 4489 17, 4489.
- [21] Carlos K.S., de Jager L.S., Begley T.H., 2018. Investigation of the primary plasticisers present in polyvinyl chloride (PVC) products currently authorised as food contact materials. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess* 35, 1214–1222.
- [22] Cecon V.S., Da Silva P.F., Curtzwiler G.W., Vorst K.L., 2021. The challenges in recycling post-consumer polyolefins for food contact applications: A review. *Resour Conserv Recycl* 167, 105422.
- [23] Chaliha M., Cusack A., Currie M., Sultanbawa Y., Smyth H., 2013. Effect of packaging materials and storage on major volatile compounds in three australian native herbs. *J Agric Food Chem* 61, 5738–5745.
- [24] Chen K., Zhang X., Wang Z., Sun C., Tan H., Zhang Y., 2024. Effect of Poly(propylene carbonate) on Properties of Polylactic Acid-Based Composite Films. *International Journal of Molecular Sciences* 2024, Vol. 25, Page 4730 25, 4730.
- [25] Cheng S., Lai N.Y.G., Wong K.H., 2024. Analysis of factors influencing GFRP shredding energy consumption and the physical properties of the resulting recyclates. *Compos B Eng* 286, 111805.
- [26] Cheng Z., Li J., Su M., Xiao N., Zhong L., Zhang X., Liu M., Chen Q., Zhou J., 2024. Development of high barrier-coated white cardboard for fruit preservation. *RSC Adv* 14, 20479–20491.
- [27] Ciawi Y., Tonyes S.G., Utami Dwipayanti N.M., 2025. Multilayer packaging recycling: challenges, current practices, and future prospects. *Academia Environmental Sciences and Sustainability* 2.
- [28] Ciemniak A., Kuźmicz K., 2021. Effect of a packaging material type on PAHs contents in oils and water. *J Stored Prod Res* 92.
- [29] Clodoveo M.L., Muraglia M., Fino V., Curci F., Fracchiolla G., Corbo F.F.R., 2021. Overview on Innovative Packaging Methods Aimed to Increase

- the Shelf-Life of Cook-Chill Foods. *Foods* 2021, Vol. 10, Page 2086 10, 2086.
- [30] Cooper T.A., 2013. Developments in plastic materials and recycling systems for packaging food, beverages and other fast-moving consumer goods. *Trends in Packaging of Food, Beverages and Other Fast-Moving Consumer Goods (FMCG)* 58–107.
 - [31] Cruz R.M.S., Vieira M.C., Rico B.P.M., 2019. Food packaging and migration. *Food Quality and Shelf Life* 281–301.
 - [32] Czarnecka-Komorowska D., 2023. Przetwórstwo tworzyw i kompozytów polimerowych w obiegu zamkniętym. Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej.
 - [33] Czarnecka-Komorowska D., Ciesielska D., 2005. Wpływ liczby obiegów na właściwości recyklatów polimerowych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* Nr 3s, 16–17.
 - [34] Czerwiński K., Rydzkowski T., Wróblewska-Krepsztul J., Thakur V.K., 2021. Towards Impact of Modified Atmosphere Packaging (MAP) on Shelf-Life of Polymer-Film-Packed Food Products: Challenges and Sustainable Developments. *Coatings* 2021, Vol. 11, Page 1504 11, 1504.
 - [35] Dawoud M., Taha I., 2024. Effects of Contamination with Selected Polymers on the Mechanical Properties of Post-Industrial Recycled Polypropylene. *Polymers* 2024, Vol. 16, Page 2301 16, 2301.
 - [36] Dearden D., 2008. Chilled foods packaging: an introduction. *Chilled Foods: A Comprehensive Guide* 138–157.
 - [37] DeMeuse M.T., 2011. Fundamentals of biaxial stretching and definitions of terms. *Biaxial Stretching of Film: Principles and Applications* 3–13.
 - [38] Dias P., Lin Y.J., Hiltner A., Baer E., Chen H.Y., Chum S.P., 2008. Effect of chain architecture on biaxial orientation and oxygen permeability of polypropylene film. *J Appl Polym Sci* 107, 1730–1736.
 - [39] Drobny J.G., 2014. Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers. *Handbook of Thermoplastic Elastomers* 33–173.
 - [40] Ehrenstein G. W., Brocka-Krzemińska Ż., 2016. Materiały polimerowe. Struktura, właściwości zastosowanie. PWN Warszawa.
 - [41] European Commission, 2020. A New Circular Economy Action Plan: For a Cleaner and More Competitive Europe.
 - [42] European Commission, 2011. Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food, *Official Journal of the European Union*, L 12, pp. 1–89, Jan. 15.
 - [43] European Parliament and Council, 2025. Regulation (EU) 2025/40 of 19 December 2024 on packaging and packaging waste, *Official Journal of the European Union*, L 40, Feb. 11.
 - [44] European Parliament and Council, 2019. Directive (EU) 2019/904 of 5 June 2019 on the reduction of the impact of certain plastic products on the environment, *Official Journal of the European Union*, L 155, pp. 1–19, Jun. 12.

- [45] European Parliament and Council, 2004. Regulation (EC) No 1935/2004 of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food, Official Journal of the European Union, L 338, pp. 4–17, Nov. 13.
- [46] Fadiji T., Rashvand M., Daramola M.O., Iwarere S.A., 2023. A Review on Antimicrobial Packaging for Extending the Shelf Life of Food. *Processes* 2023, Vol. 11, Page 590 11, 590.
- [47] Farrell R., Cortese Y.J., Devine D.M., Gately N., Rueda M., Rodriguez L., Pezzoli R., 2024. The function and properties of common food packaging materials and their suitability for reusable packaging: The transition from a linear to circular economy. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry* 9.
- [48] Feldman D., 2001. Polymer Barrier Films. *Journal of Polymers and the Environment* 2001 9:2 9, 49–55.
- [49] Fellows P.J., 2017. Packaging. *Food Processing Technology* 949–1044.
- [50] Gao J., Yao T., Zhao L., Xu H., 2025. Application of metal-based nanomaterials in antibacterial food packaging. *Trends Food Sci Technol* 161, 105060.
- [51] Gent M.R., Menendez M., Toraño J., Diego I., 2009. Recycling of plastic waste by density separation: Prospects for optimization. *Waste Management and Research* 27, 175–187.
- [52] Ghaani M., Soltanzadeh M., Carullo D., Farris S., 2024. Development of a Biopolymer-Based Anti-Fog Coating with Sealing Properties for Applications in the Food Packaging Sector. *Polymers* 2024, Vol. 16, Page 1745 16, 1745.
- [53] Giacinti Baschetti M., Minelli M., 2020. Test methods for the characterization of gas and vapor permeability in polymers for food packaging application: A review. *Polym Test* 89, 106606.
- [54] Giannakas A.E., 2024. Extrusion of biopolymers for food applications. *Advances in Biopolymers for Food Science and Technology* 137–169.
- [55] Głogowska K., Rozpędowski J., 2016. EXAMINATION OF SHREDDING PROCESS PARAMETERS AND THE PROPERTIES OF RECYCLATE. *Advances in Science and Technology Research Journal* 10, 176–179.
- [56] Gomes M., Martino D., Pontes A.J., Viana J.C., 2011. Co-injection molding of immiscible polymers: Skin-core structure and adhesion studies. *Polym Eng Sci* 51, 2398–2407.
- [57] Goñi-ciaurriz L., Senosiain-nicolay M., Vélaz I., 2021. Aging Studies on Food Packaging Films Containing β -Cyclodextrin-Grafted TiO₂ Nanoparticles. *International Journal of Molecular Sciences* 2021, Vol. 22, Page 2257 22, 2257.
- [58] Gonon H., Srisa A., Promhuad K., Chonhenchob V., Bumbudsanpharoke N., Jarupan L., Harnkarnsujarit N., 2023. PLA thermoformed trays incorporated with cinnamaldehyde and carvacrol as active biodegradable bakery packaging. *Food Packag Shelf Life* 38, 101123.

- [59] Grzelak M., Szostak M., Rzepka P., Kloziński A., 2025. Comparison of post-consumer recycling PET bottles production from flakes and regranelate. *Polimery* 70, 510–519.
- [60] Guazzotti V., Hendrich V., Gruner A., Fiedler D., Störmer A., Welle F., 2024. Styrene Migration from Polystyrene for Food Contact: A Case Study on the Processing Chain of Yoghurt Pots. *Applied Sciences (Switzerland)* 14, 9056.
- [61] Gupta R.K., Pipliya S., Karunanithi S., Eswaran U G.M., Kumar S., Mandliya S., Srivastav P.P., Suthar T., Shaikh A.M., Harsányi E., Kovács B., 2024. Migration of Chemical Compounds from Packaging Materials into Packaged Foods: Interaction, Mechanism, Assessment, and Regulations. *Foods* 2024, Vol. 13, Page 3125 13, 3125.
- [62] Hazer B., Karahaliloglu Z., Ashby R.D., 2023. Poly(vinyl chloride) Derived Food Packaging Applications with Antioxidative and Anticancer Properties. *ACS Food Science and Technology* 3, 761–771.
- [63] He W., Yang J., Chen Y., Liu P., Li C., Xiong M., Niu X., Li X., 2022. Study on co-injection molding of poly(styrene-ethylene-butylene-styrene) and polypropylene: Simulation and experiment. *Polym Test* 108, 107510.
- [64] Helbig C., Huether J., Joachimsthaler C., Lehmann C., Raatz S., Thorenz A., Faulstich M., Tuma A., 2022. A terminology for downcycling. *J Ind Ecol* 26, 1164–1174.
- [65] Hemavathi A. B., Siddaramaiah H., 2018. Food Packaging: Polymers as Packaging Materials in Food Supply Chains. *Encyclopedia of Polymer Applications*, CRC Press Boca Raton, 1374–1397.
- [66] Herrera-Rivera M. del R., Torres-Arellanes S.P., Cortés-Martínez C.I., Navarro-Ibarra D.C., Hernández-Sánchez L., Solis-Pomar F., Pérez-Tijerina E., Román-Doval R., 2024. Nanotechnology in food packaging materials: role and application of nanoparticles. *RSC Adv* 14, 21832–21858.
- [67] Holland B.J., Hay J.N., 2001. The thermal degradation of poly(vinyl alcohol). *Polymer (Guildf)* 42, 6775–6783.
- [68] Houssini K., Li J., Tan Q., 2025. Complexities of the global plastics supply chain revealed in a trade-linked material flow analysis. *Communications Earth & Environment* 2025 6:1 6, 1–11.
- [69] Hoyer S., Kroll L., Sykutera D., 2020. Technology comparison for the production of fine rubber powder from end of life tyres. *Procedia Manuf* 43, 193–200.
- [70] Huang C.-T., Rao Y.-T., Ko K.-Y., Hsu C.-C., Zhou Y.-S., Hsu C.-H., Chang R.-Y., Tseng S.-C., Huang C.-T., Rao Y.-T., Ko K.-Y., Hsu C.-C., Zhou Y.-S., Hsu C.-H., Chang R.-Y., Tseng S.-C., Chen L., 2022. Investigation of Parameter Sensitivity and the Physical Mechanism for the Formation of a Core-Skin-Core (CSC) Structure in Two-Stage Co-Injection Molding. *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 4747 14, 4747.
- [71] Hussein M.A.S., Attia M., Mohamed N., 2020. Child-resistant features of pharmaceutical packaging in the egyptian and global market; a comparative

- study. International Symposium on Graphic Engineering and Design 355–362.
- [72] Isayev A.I., Kim N.H., 2009. Co-Injection Molding of Polymers. Injection Molding 851–915.
 - [73] Jiang G., Wu H., Yan B., Guo S., 2010. Effect of a tie film on the enhanced interfacial adhesion between polyethylene and polyamide-6 in a sequential injection molding. Polym Eng Sci 50, 719–729.
 - [74] Jo C.L., Ambs A., Dresler C.M., Backinger C.L., 2017. Child-resistant and tamper-resistant packaging: A systematic review to inform tobacco packaging regulation. Prev Med (Baltim) 95, 89–95.
 - [75] Johansson C., 2011. Functional barriers against migration for food packaging. Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging 316–344.
 - [76] Jung J.K., 2024. Review of Developed Methods for Measuring Gas Uptake and Diffusivity in Polymers Enriched by Pure Gas under High Pressure. Polymers (Basel) 16, 723.
 - [77] Kaiser K., Schmid M., Schlummer M., 2017. Recycling of Polymer-Based Multilayer Packaging: A Review. Recycling 2018, Vol. 3, Page 1 3, 1.
 - [78] Kałwa K., Dobosz L., 2024. Global migration analysis of reusable food contact packaging exposed to varying microwave power levels and durations. Packaging Review No. 3.
 - [79] Karaagac E., Koch T., Archodoulaki V.M., 2021. The effect of PP contamination in recycled high-density polyethylene (rPE-HD) from post-consumer bottle waste and their compatibilization with olefin block copolymer (OBC). Waste Management 119, 285–294.
 - [80] Karta charakterystyki materiału PP Moplen HP390T. Dokument wewnętrzny producenta.
 - [81] Karta charakterystyki materiału EVOH XEP-540. Dokument wewnętrzny producenta
 - [82] Kim J., Oh S., Cho S.M., Jun J., Kwak S., 2020. Oxygen barrier properties of polyketone/EVOH blend films and their resistance to moisture. J Appl Polym Sci 137, 49537.
 - [83] Kim J.S., Kim D.H., Lee Y.S., 2021. Various properties of PP/EVOH blends applying itaconic acid based compatibilizer according to ethylene content in the EVOH. Polymer-Plastics Technology and Materials 60, 1176–1184.
 - [84] Koller K., Paulik C., Burgstaller C., 2022. Influence of material contamination on polypropylene melt filtration using assembled and fused screens. SPE Polymers 3, 12–24.
 - [85] Kong J., Ge X., Sun Y., Mao M., Yu H., Chu R., Wang Y., 2023. Multifunctional pH-sensitive active and intelligent packaging based on highly cross-linked zein for the monitoring of pork freshness. Food Chem 404, 134754.
 - [86] Konieczka R. K.W., S.D., 2001. Zerkleinerungsstufen und Prozess der Feinzerkleinerung von Gummiabfällen beim hyperbolischen

- Rotationsschreiben. Fachtagung über verarbeitung und Anwendung von Polymeren Technomer '01, TU Chemnitz.
- [87] Konieczka R. K.W., S.D., 1997. Drehschneiden im Prozeß der Feinzerkleinerung von Gummi. KGK 50(9).
 - [88] Konieczka R. Z.J., 2011. Rotary knife cutting in plastics recycling. [W:] Advanced Grinding – 25th anniversary of the comminution in Bydgoszcz. Wyd. Fundacji Rozwoju Mechatroniki Bydgoszcz.
 - [89] Konstantoglou A., Folinas D., Fotiadis T., 2020. Exploring the Multi-Function Nature of Packaging in the Food Industry. Logistics 2020, Vol. 4, Page 21 4, 21.
 - [90] Kościuszko A., Sykutera D., Czyżewski P., Hoyer S., Kroll L., Szczupak B., 2022. Processing and Mechanical Properties of Highly Filled PP/GTR Compounds. Materials 2022, Vol. 15, Page 3799 15, 3799.
 - [91] Lagaron J.M., Catalá R., Gavara R., 2004. Structural characteristics defining high barrier properties in polymeric materials. Materials Science and Technology 20, 1–7.
 - [92] Lamberti M., Escher F., 2007. Aluminium foil as a food packaging material in comparison with other materials. Food Reviews International 23, 407–433.
 - [93] Lamtai A., Elkoun S., Robert M., Mighri F., Diez C., 2023. Mechanical Recycling of Thermoplastics: A Review of Key Issues. Waste 2023, Vol. 1, Pages 860-883 1, 860–883.
 - [94] Langhe D., Ponting M., 2016. Coextrusion Processing of Multilayered Films. Manufacturing and Novel Applications of Multilayer Polymer Films 16–45.
 - [95] Lazić V.L., Budinski-Simendić J., Gvozdenović J.J., Simendić B., 2010. Barrier properties of coated and laminated polyolefin films for food packaging. Acta Phys Pol A 117, 855–858.
 - [96] Li B., Wang Z.W., Lin Q.B., Hu C.Y., 2017. Migration of Stabilizers from Polypropylene into Simulated Food. Anal Lett 50, 431–451.
 - [97] Li X., Liu D., Pu Y., Zhong Y., 2023. Recent Advance of Intelligent Packaging Aided by Artificial Intelligence for Monitoring Food Freshness. Foods 2023, Vol. 12, Page 2976 12, 2976.
 - [98] Lim J., Ahn Y., Kim J., 2023. Optimal sorting and recycling of plastic waste as a renewable energy resource considering economic feasibility and environmental pollution. Process Safety and Environmental Protection 169, 685–696.
 - [99] Lindner M., Schmid M., 2017. Thickness Measurement Methods for Physical Vapor Deposited Aluminum Coatings in Packaging Applications: A Review. Coatings 2017, Vol. 7, Page 9 7, 9.
 - [100] Liu C., Samsudin M.R., Zou Y., 2025. The Impact of Visual Elements of Packaging Design on Purchase Intention: Brand Experience as a Mediator in the Tea Bag Product Category. Behavioral Sciences 2025, Vol. 15, Page 181, 185.
 - [101] Low Z.J., Wong J.C., Ngoi K.H., Chia C.H., Kim H.J., Kim H.C., Ree M., 2021. Hardness and Abrasion Resistance Characteristics of Poly(ethylene

- terephthalate) Films without and with Hard and Adhesive Coatings. *Macromol Res* 29, 230–243.
- [102] Lubongo C., Bin Daej M.A.A., Alexandridis P., 2024. Recent Developments in Technology for Sorting Plastic for Recycling: The Emergence of Artificial Intelligence and the Rise of the Robots. *Recycling* 2024, Vol. 9, Page 59.
- [103] Luzi F., Torre L., Kenny J.M., Puglia D., 2019. Bio- and Fossil-Based Polymeric Blends and Nanocomposites for Packaging: Structure–Property Relationship. *Materials* 2019, Vol. 12, Page 471 12, 471.
- [104] Maes C., Luyten W., Herremans G., Peeters R., Carleer R., Buntinx M., 2018. Recent Updates on the Barrier Properties of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH): A Review. *Polymer Reviews* 58, 209–246.
- [105] Main P., Petersmann S., Wild N., Feuchter M., Duretek I., Edeleva M., Ragaert P., Cardon L., Lucyshyn T., 2023. Impact of Multiple Reprocessing on Properties of Polyhydroxybutyrate and Polypropylene. *Polymers* 2023, Vol. 15, Page 4126 15, 4126.
- [106] Majder-Łopatka M., Węsierski T., Ankowski A., Ratajczak K., Durski D., Piechota-Polanczyk A., Polanczyk A., 2021. Thermal Analysis of Plastics Used in the Food Industry. *Materials* 2022, Vol. 15, Page 248 15, 248.
- [107] Marsh K., Bugusu B., 2007. Food packaging - Roles, materials, and environmental issues: Scientific status summary. *J Food Sci* 72.
- [108] Mastroddi R., Samori C., Vagnoni M., Gualandi C., Galletti P., Tagliavini E., 2025. Recycling of Multilayer Flexible Packaging Waste Through Delamination with Recoverable Switchable Hydrophilicity Solvents.
- [109] Mattia G., Di Leo A., Pratesi C.A., 2021. Recognizing the Key Drivers and Industry Implications of Sustainable Packaging Design: A Mixed-Method Approach. *Sustainability* 2021, Vol. 13, Page 5299 13, 5299.
- [110] Menczel J.D., Prime R.B., 2008. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications* 1–688.
- [111] Mihindukulasuriya S.D.F., Lim L.T., 2014. Nanotechnology development in food packaging: A review. *Trends Food Sci Technol* 40, 149–167.
- [112] Miralles P., Yusà V., Sanchís Y., Coscollà C., 2021. Determination of 60 Migrant Substances in Plastic Food Contact Materials by Vortex-Assisted Liquid-Liquid Extraction and GC-Q-Orbitrap HRMS. *Molecules* 2021, Vol. 26, Page 7640 26, 7640.
- [113] Mkhari T., Adeyemi J.O., Fawole O.A., 2025. Recent Advances in the Fabrication of Intelligent Packaging for Food Preservation: A Review. *Processes* 2025, Vol. 13, Page 539 13, 539.
- [114] Moghimi N., Kim S.J., Park S. Il, 2016. Assessing of Flexible Packaging Integrity: Using the Aerosolization Bacteria. *Packaging Technology and Science* 29, 135–143.
- [115] Mokwena K.K., Tang J., 2012. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Crit Rev Food Sci Nutr* 52, 640–650.

- [116] Monson L., Braunwarth M., Extrand C.W., 2008. Moisture absorption by various polyamides and their associated dimensional changes. *J Appl Polym Sci* 107, 355–363.
- [117] Mulakkal M.C., Ekins C., Wen J., Ramchandran R., Taylor A.C., Pimenta S., Charalambides M.N., 2025. Evaluation of Recyclable Multilayer Packaging Designs Utilising Controlled Interlayer Adhesion.
- [118] Naranjo-Guevara N., Stroh B., Floto-Stammen S., 2023. Packaging Communication as a Tool to Reduce Disgust with Insect-Based Foods: Effect of Informative and Visual Elements. *Foods* 2023, Vol. 12.
- [119] Nath D., R S., Pal K., Sarkar P., 2022. Nanoclay-based active food packaging systems: A review. *Food Packag Shelf Life* 31, 100803.
- [120] Niaounakis M., 2020. Polymers Used in Flexible Packaging. *Recycling of Flexible Plastic Packaging* 57–96.
- [121] Nisticò R., 2020. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. *Polym Test* 90, 106707.
- [122] Orłowski M., Lefebvre S., Boman L., 2022. The unintended effects of tamper-evident food closures. *Int J Hosp Manag* 107, 103315.
- [123] Osswald T.A., Menges G., 2012. Thermal Properties of Polymers. *Materials Science of Polymers for Engineers* 83–110.
- [124] Packaging World [WWW Document], n.d. URL <https://www.packworld.com/> (accessed 8.1.25).
- [125] Palsania P., Singhal K., Dar M.A., Kaushik G., 2024. Food grade plastics and Bisphenol A: Associated risks, toxicity, and bioremediation approaches. *J Hazard Mater* 466, 133474.
- [126] Panda A.K., Singh R.K., Mishra D.K., 2010. Thermolysis of waste plastics to liquid fuel: A suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products—A world prospective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14, 233–248.
- [127] Petersen J.H., Jensen L.K., 2016. Phthalates in soft PVC products used in food production equipment and in other food contact materials on the Danish and the Nordic market 2013-2014. *Int J Food Contam* 3, 1–7.
- [128] Piergiovanni L., Limbo S., 2016. Chemical Features of Food Packaging Materials 69–75.
- [129] Piergiovanni L., Limbo S., 2016. *Food Packaging Materials*. SpringerBriefs in Molecular Science.
- [130] Plastics Europe, 2023. Plastics – the fast Facts 2023 [WWW Document]. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2023/> (dostęp 21.05.2025 11:00).
- [131] Platt D., 2023. The future of mono material vs. multi material packaging to 2028 (Smithers market report). Smithers.
- [132] Ponting M., Burt T.M., Korley L.T.J., Andrews J., Hiltner A., Baer E., 2010. Gradient multilayer films by forced assembly coextrusion. *Ind Eng Chem Res* 49, 12111–12118.
- [133] Ragaert K., Delva L., Van Geem K., 2017. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management* 69, 24–58.

- [134] Riley A., 2012. Plastics manufacturing processes for packaging materials. *Packaging Technology: Fundamentals, Materials and Processes* 310–360.
- [135] Robertson G.L., 2016. *Food Packaging: Principles and Practice*, Third Edition. Food Packaging: Principles and Practice, Third Edition 1–688.
- [136] Robertson G.L., 2014. Food Packaging. *Encyclopedia of Agriculture and Food Systems* 232–249.
- [137] Sacco F. Di, Gahleitner M., Wang J., Portale G., 2020. Systematic Investigation on the Structure-Property Relationship in Isotactic Polypropylene Films Processed via Cast Film Extrusion. *Polymers (Basel)*
- [138] Salame M., 2008. Barrier Polymers. *Polym Plast Technol Eng.*
- [139] Sánchez-Rivera K.L., Zhou P., Radkevich E., Sharma A., Bar-Ziv E., Van Lehn R.C., Huber G.W., 2025. A solvent-targeted recovery and precipitation scheme for the recycling of up to ten polymers from post-industrial mixed plastic waste. *Waste Management* 194, 290–297.
- [140] Sänglerlaub S., Schmid M., Müller K., 2018. Comparison of water vapour transmission rates of monolayer films determined by water vapour sorption and permeation experiments. *Food Packag Shelf Life* 17, 80–84.
- [141] Satterthwaite K., 2017. *Plastics Based on Styrene*. Brydson's *Plastics Materials: Eighth Edition* 311–328.
- [142] Seier M., Archodoulaki V.M., Koch T., Duscher B., Gahleitner M., 2023. Prospects for Recyclable Multilayer Packaging: A Case Study. *Polymers (Basel)* 15, 2966.
- [143] Seier M., Archodoulaki V.M., Koch T., Duscher B., Gahleitner M., 2022. Polyethylene terephthalate based multilayer food packaging: Deterioration effects during mechanical recycling. *Food Packag Shelf Life* 33, 100890.
- [144] Seref N., Cufaoglu G., 2025. Food Packaging and Chemical Migration: A Food Safety Perspective. *J Food Sci* 90.
- [145] Shah Y.A., Bhatia S., Al-Harrasi A., Afzaal M., Saeed F., Anwer M.K., Khan M.R., Jawad M., Akram N., Faisal Z., 2023. Mechanical Properties of Protein-Based Food Packaging Materials. *Polymers* 2023, Vol. 15, Page 1724 15, 1724.
- [146] Shao H., Niu D., Liu B., Xu P., Yang W., Lemstra P.J., Bastiaansen C.W.M., Wang Z., Wang C., Ma P., 2023. Mono-layer films with superior barrier properties and full recyclability: The system of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(glycolic acid). *Polymer (Guildf)* 265, 125594.
- [147] Sharbafian F., Tosic K., Schmiedt R., Novak M., Krainz M., Rainer B., Apprich S., 2024. Investigation and Comparison of Alternative Oxygen Barrier Coatings for Flexible PP Films as Food Packaging Material. *Coatings* 2024, Vol. 14, Page 1086 14, 1086.
- [148] Shen J., Ren Y., 2025. Application and simulation of Co-injection molding combined with overmolding process of multi plastic materials. *Engineering Research Express* 7.
- [149] Shi B., Hao Z., Du Y., Jia M., Xie S., 2024. Mechanical and Barrier Properties of Chitosan-based Composite Film as Food Packaging: A Review. *Bioresources* 19, 4001–4014.

- [150] Siracusa V., Soccio M., Lotti N., Marano S., Laudadio E., Minnelli C., Stipa P., 2022. Tailoring the Barrier Properties of PLA: A State-of-the-Art Review for Food Packaging Applications. *Polymers* 2022, Vol. 14, Page 1626 14, 1626.
- [151] Šleiniūtė A., Mumladze T., Denafas G., Makarevičius V., Kriūkienė R., Antonov M., Vasarevičius S., 2024. Mechanical Properties of Polymers Recovered from Multilayer Food Packaging by Nitric Acid. *Sustainability* 2024, Vol. 16, Page 2106 16, 2106.
- [152] Soares C.T. de M., Ek M., Östmark E., Gällstedt M., Karlsson S., 2022. Recycling of multi-material multilayer plastic packaging: Current trends and future scenarios. *Resour Conserv Recycl* 176, 105905.
- [153] Struller C.F., Kelly P.J., Copeland N.J., 2014. Aluminum oxide barrier coatings on polymer films for food packaging applications. *Surf Coat Technol* 241, 130–137.
- [154] Suhartono E., Chen S.C., Lee K.H., Wang K.J., 2017. Improvements on the tensile properties of microcellular injection molded parts using microcellular co-injection molding with the material combinations of PP and PP-GF. *International Journal of Plastics Technology* 21, 351–369.
- [155] Sykutera D., 2013. Badania procesów cięcia i podatności na rozdrabnianie poliolefin porowatych w aspekcie ich wtórnego przetwórstwa. Wydawnictwo Uczelniane Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy.
- [156] Sykutera D., 2010. Multistage fine grinding of polyurethane. *Journal of Polish CIMAC* 5(3).
- [157] Sykutera D., 2010. Rozwój konstrukcji wirników młynów nożowych. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* 5, 49.
- [158] Sykutera D., 2006. Cięcie wolnoobrotowe porowatego PVC. *Inżynieria i Aparatura Chemiczna* Nr 3 sp., 76–77.
- [159] Sykutera D., 2003. Wpływ prędkości obwodowej noży ruchomych na efektywność precyzyjnego dwustopniowego rozdrabniania pianek poliuretanowych. *Inżynieria Maszyn – Recyrkulacja w budowie maszyn*, Bydgoszcz.
- [160] Sykutera D., Bieliński M., Czyżewski P., 2017. Recykling mechaniczny porowatego polistyrenu. *Przetwórstwo Tworzyw T.* 23, Nr 6 (180).
- [161] Sykutera D. C.P., 2012. Badanie procesu rozdrabniania i cięcia odpadów wtryskowych z kopolimeru jonomerowego Surlyn®. *Przetwórstwo Tworzyw* 3(144).
- [162] Sykutera D., Czyżewski P., Szewczykowski P., 2020. The Microcellular Structure of Injection Molded Thick-Walled Parts as Observed by In-Line Monitoring. *Materials* 2020, Vol. 13, Page 5464 13, 5464.
- [163] Sykutera D., Wajer Ł., Kościuszko A., Szewczykowski P.P., Czyżewski P., 2018. The Influence of Processing Conditions on the Polypropylene Apparent Viscosity Measured Directly in the Mold Cavity. *Macromol Symp* 378, 1700056.

- [164] Tamizhdurai P., Mangesh V.L., Santhosh S., Vedavalli R., Kavitha C., Bhutto J.K., Alreshidi M.A., Yadav K.K., Kumaran R., 2024. A state-of-the-art review of multilayer packaging recycling: Challenges, alternatives, and outlook. *J Clean Prod* 447, 141403.
- [165] Taneepanichskul N., Purkiss D., Miodownik M., 2022. A Review of Sorting and Separating Technologies Suitable for Compostable and Biodegradable Plastic Packaging. *Frontiers in Sustainability* 3, 901885.
- [166] Teck Kim Y., Min B., Won Kim K., 2014. General Characteristics of Packaging Materials for Food System. *Innovations in Food Packaging: Second Edition* 13–35.
- [167] Theobald N., 2012. Tamper-evident food and beverage packaging. *Emerging Food Packaging Technologies: Principles and Practice* 220–235.
- [168] Tilmatine O., Zeghloul T., Medles K., Dascalescu L., Fatu A., 2022. Effect of ambient air relative humidity on the triboelectric properties of Polypropylene and Polyvinyl Chloride slabs. *J Electrostat* 115.
- [169] Ting L., Jiang L., Zhang Y., Qin D.U., Guo S., 2009. Structure and properties of (PP+EVOH)/PP Barrier material prepared by microlayer coextrusion. *Acta Polymerica Sinica* 1226–1231.
- [170] Titone V., Botta L., La Mantia F.P., 2025. Mechanical Recycling of New and Challenging Polymer Systems: A Brief Overview. *Macromol Mater Eng.*
- [171] I., Georgiou D., Exarhopoulos S., Karasiotas G., Kallitsis J.K., Kalogianni E.P., 2021. Injection Molded PP Foams Using Food Ingredients for Food Packaging Applications. *Polymers* 2021, Vol. 13, Page 288 13, 288.
- [172] Tyuftin A.A., Kerry J.P., 2020. Review of surface treatment methods for polyamide films for potential application as smart packaging materials: surface structure, antimicrobial and spectral properties.
- [173] Uzosike C.C., Yee L.H., Padilla R.V., 2023. Small-Scale Mechanical Recycling of Solid Thermoplastic Wastes: A Review of PET, PEs, and PP. *Energies (Basel)* 16.
- [174] Vangosa F.B., 2011. Effects of process parameters on the skin/core distribution in co-injection: Experiments and simulations using a simple Geometry. *Polymer - Plastics Technology and Engineering* 50, 1314–1322.
- [175] Verde A.B., Alvim I.D., Luccas V., Marangoni L., Alves R.M.V., 2022. The influence of formulation and packaging material on the rheological properties of milk chocolate. *Applied Food Research* 2, 100199.
- [176] Verduin J., 2020. Photodegradation Products And Their Analysis In Food. *Food Sci Nutr* 6, 1–16.
- [177] Vinci G., D’Ascenzo F., Esposito A., Musarra M., 2019. Glass Beverages Packaging: Innovation by Sustainable Production. *Trends in Beverage Packaging: Volume 16: The Science of Beverages* 105–133.
- [178] Wang L., Li Y., Yang J., Wu Q., Liang S., Liu Z., 2024. Poly(Propylene Carbonate)-Based Biodegradable and Environment-Friendly Materials for Biomedical Applications. *International Journal of Molecular Sciences* 2024, Vol. 25, Page 2938 25, 2938.

- [179] Wang S., Shen Q., Guo C., Guo H., 2021. Comparative Study on Water Vapour Resistance of Poly(lactic acid) Films Prepared by Blending, Filling and Surface Deposit. *Membranes* 2021, Vol. 11, Page 915 11, 915.
- [180] Ward I.M., Sweeney J., 2012. Mechanical Properties of Solid Polymers: Third Edition. *Mechanical Properties of Solid Polymers: Third Edition*.
- [181] Welle F., Franz R., 2008. SiOx layer as functional barrier in polyethylene terephthalate (PET) bottles against potential contaminants from post-consumer recycled PET. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess* 25, 788–794.
- [182] Wieczorek P., Sykutera D., Czyżewski P., 2024. Circular economy of barrier packaging produced in co-injection molding technology. . *MATEC Web of Conferences* 391.
- [183] Wong J.H., Gan M.J.H., Chua B.L., Gakim M., Siambun N.J., 2022. Shredder machine for plastic recycling: A review paper. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 1217, 012007.
- [184] World Economic Forum E.M.F. and M.& Company., 2017. The new plastics economy — rethinking the future of plastics.
- [185] Wu F., Misra M., Mohanty A.K., 2021. Challenges and new opportunities on barrier performance of biodegradable polymers for sustainable packaging. *Prog Polym Sci* 117, 101395.
- [186] Yam K.L., Takhistov P.T., Miltz J., 2005. Intelligent packaging: Concepts and applications. *J Food Sci* 70.
- [187] Yeo J.H., Lee C.H., Park C.S., Lee K.J., Nam J. Do, Kim S.W., 2001. Rheological, morphological, mechanical, and barrier properties of PP/EVOH blends. *Advances in Polymer Technology* 20, 191–201.
- [188] Zhang H., Bhunia K., Kuang P., Tang J., Rasco B., Mattinson D.S., Sablani S.S., 2016. Effects of Oxygen and Water Vapor Transmission Rates of Polymeric Pouches on Oxidative Changes of Microwave-Sterilized Mashed Potato. *Food Bioproc Tech* 9, 341–351.
- [189] Zhang Z., Britt I.J., Tung M.A., 2001. Permeation of oxygen and water vapor through EVOH films as influenced by relative humidity. *J Appl Polym Sci* 82, 1866–1872.
- [190] Zhao J., Ma L., Millians W., Wu T., Ming W., 2016. Dual-Functional Antifogging/Antimicrobial Polymer Coating. *ACS Appl Mater Interfaces* 8, 8737–8742.
- [191] Zhu L., Guan X., Li Jiao, Peng Y., Zhang X., Gong A., Li M., Xie H., Chen S., Li Jie, Wang H., Zhang Q., Wang W., 2024. Characterization of VOCs emissions and associated health risks inherent to the packaging and printing industries in Shandong Province, China. *Science of The Total Environment* 946, 174108.

STRESZCZENIE

Gospodarka w obiegu zamkniętym termoplastycznych wyprasek wielowarstwowych wytwarzanych metodą współwtryskiwania

mgr inż. Piotr Wiczorek

Słowa kluczowe: recykling mechaniczny, barierowe opakowania do żywności, współwtryskiwanie, wypraski trójwarstwowe, kopolimer EVOH

W niniejszej rozprawie podjęto zagadnienie cyrkulowania w obiegu zamkniętym trójwarstwowych, cienkościennych wyprasek PP/EVOH/PP, wytwarzanych metodą współwtryskiwania. Głównym celem badań było określenie przydatności regranulatu, wytworzonego w procesie recyklingu mechanicznego wyprasek PP/EVOH/PP do ponownego zastosowania, zwłaszcza jako warstwy rdzeniowej w nowych wypraskach współwtryskiwanych.

W eksperymencie zrealizowanym w warunkach przemysłowych, potwierdzono możliwość wytwarzania wyprasek trójwarstwowych PP/R(PP+EVOH)/PP, ze znaczącym udziałem (ponad 50% obj.) regranulatu. Wyznaczono zbiór parametrów procesu współwtryskiwania, pozwalający na uzyskanie struktury trójwarstwowej o powtarzalnej grubości warstw w całym przekroju ścianki bocznej wypraski. Poprzez dobór odpowiednich parametrów procesowych, potwierdzono możliwość powtarzalnego sterowania grubością warstwy rdzeniowej z regranulatu w nowych, cienkościennych produktach. Wskazano na korzystne warunki realizacji procesów cięcia i rozdrabniania wyprasek trójwarstwowych PP/EVOH/PP oraz PP/R1(PP+EVOH)/PP. Stwierdzono istotny wpływ kształtu i cech geometrycznych nadawy, zawartości warstwy EVOH, kątów noży ruchomych oraz prędkości obrotowej wirnika nożowego na efektywność realizacji obu procesów. Przyjęte nastawy procesowe cięcia, rozdrabniania oraz wytłaczania regranulującego pozwoliły na uzyskanie w pierwszym i drugim cyklu procesu recyklingu mechanicznego materiałów wtórnych, które nie wykazywały oznak degradacji mechanotermicznej. Ich właściwości przetwórcze i mechaniczne były zbliżone do polipropylenu pierwotnego. W wyniku przeprowadzonych badań potwierdzono możliwość zastosowania regranulatu zawierającego EVOH w technologii współwtryskiwania, bez potrzeby wcześniejszej separacji warstw PP i EVOH. Otrzymane wyniki badań doświadczalnych stały się podstawą do opracowania i wdrożenia modelu recyklingu mechanicznego trójwarstwowych opakowań wytwarzanych metodą współwtryskiwania, zgodnego z zasadami gospodarki o obiegu zamkniętym. Wytypowany zbiór parametrów procesu współwtryskiwania, zapewnia możliwość wytwarzania cienkościennych opakowań trójwarstwowych, z dominującym udziałem regranulatu

R(PP+EVOH) w ścianie wypraski. Wytworzone wypraski PP/R(PP+EVOH)/PP charakteryzują się wysokim poziomem barierowości oraz brakiem migracji substancji szkodliwych. Stanowi to nową propozycję dla przemysłu w zakresie ponownego stosowania materiałów pochodzących z recyklingu postkonsumenckich opakowań do żywności do produkcji nowych, bezpiecznych wytworów. Podjęte w rozprawie badania nad możliwością użycia w nowych, wielowarstwowych produktach materiału wtórnego jest odpowiedzią na oczekiwania producentów opakowań i zgodne z przyjętym w 2025 ustawodawstwem Unii Europejskiej.

ABSTRACT

Circular economy of thermoplastic multilayer moldings manufactured by co-injection molding

M.Sc. Piotr Wieczorek

Key words: mechanical recycling, barrier food packaging, co-injection molding, three-layer packaging, EVOH.

In this dissertation, the issue of closed-loop circulation of three-layer, thin-walled PP/EVOH/PP moldings manufactured by co-injection molding was addressed. The primary aim of the research was to assess the applicability of regranulate obtained through the mechanical recycling of PP/EVOH/PP moldings for reuse, particularly as the core layer in newly produced co-injection moldings.

In an experiment conducted under industrial conditions, the feasibility of producing three-layer PP/R(PP+EVOH)/PP moldings with a significant share (over 50% by volume) of regranulate was confirmed. A set of co-injection molding parameters was determined, enabling the fabrication of a three-layer structure with a consistent layer thickness across the entire cross-section of the sidewall. By selecting appropriate process parameters, the possibility of reproducibly controlling the thickness of the regranulate-based core layer in new thin-walled products was demonstrated. Favorable conditions for cutting and shredding three-layer PP/EVOH/PP and PP/R1(PP+EVOH)/PP moldings were identified. The shape and geometric characteristics of the feedstock, EVOH content, knife angles, and rotor speed were found to have a significant impact on the efficiency of both processes.

The adopted process settings for cutting, shredding, and regranulation extrusion made it possible to obtain secondary materials in the first and second cycles of mechanical recycling that showed no signs of mechano-thermal degradation. Their processing and mechanical properties were comparable to those of virgin polypropylene. The study confirmed the feasibility of reusing regranulate containing EVOH in co-injection molding technology without the need for prior separation of PP and EVOH layers. The experimental results provided the basis for the development and implementation of a mechanical recycling model for three-layer co-injection molded packaging, in line with circular economy principles.

The selected set of co-injection process parameters ensures the possibility of manufacturing thin-walled three-layer packaging with a predominant share of R(PP+EVOH) regranulate in the molding wall. The produced PP/R(PP+EVOH)/PP moldings are characterized by high barrier performance and the absence of harmful substance migration. This constitutes a novel solution for industry, enabling the reuse of recycled post-consumer food packaging in the production of new, safe products. The research undertaken in this dissertation on the reuse of secondary materials in new multilayer products responds to the expectations of packaging manufacturers and complies with the European Union legislation adopted in 2025.

Załącznik nr 1 – potwierdzenie przeprowadzenia badań pilotażowych



CONFIRMATION OF INDUSTRIAL PILOT TESTS

Project - MEiN DWD/5/0265/2021

Based on the research results, technical data, and recommendations provided by Piotr Wieczorek, a comprehensive program of industrial pilot tests was undertaken. These tests were designed to verify the practical applicability of the proposed technological concepts through the closed-loop (circular economy) implementation of interconnected component processes. In particular, the scope of the work covered co-injection molding operations and the recycling of multilayer moldings with special functions, with a focus on validating their manufacturability, functional integrity, and material recovery potential in a real production environment. The purpose of this phase was to transition from laboratory-scale trials to full-scale industrial application, ensuring that the developed solution could be seamlessly integrated into established manufacturing workflows without compromising performance or quality standards.

The trial production phase was conducted under representative industrial conditions using a range of recyclates with diverse rheological properties, including materials with very low Melt Flow Rate (MFR), which are generally considered challenging for processing. Low-MFR materials are particularly significant because they include multilayer films that, after appropriate secondary processing, can be effectively incorporated as the core layer in multilayer structures. Advanced process control strategies were applied to optimize material flow, ensure uniform adhesion between layers, and maintain the functional performance of the multilayer components. Detailed analysis of the influence of processing parameters on the thickness and position of the core layer allowed for its maximal utilization, which is highly advantageous in the context of circular economy. This approach enables an increased proportion of recycled material in the final product while preserving structural integrity and functional properties.

Furthermore, the research results constituted a comprehensive and ready-to-use set of technical parameters, operational guidelines, and implementation procedures intended for potential customers. These results enabled the accurate replication of the tested processes in industrial conditions, reducing the need for additional experimental adjustments. The industrial tests and pilot trials conducted under real production conditions confirmed not only the technical feasibility but also the operational stability, cost-effectiveness, and scalability of the proposed solution. This demonstrates its full implement ability in the context of circular economy practices and its readiness for commercial deployment.

Place: Georgetown, ON, Canada

Date: August 20th, 2025

Name and Surname: Amardeep Singh

Position: Global Product Manager

Organization: Mold Masters Limited

Signature: Amardeep Singh

Global Corporate Headquarters: Mold-Masters (2007) Limited 233 Armstrong Ave., Georgetown ON L7G 4X5 Canada
P +1 (905) 877-0185 F +1 (905) 873-2818 E info@moldmasters.com W www.moldmasters.com