

Patrycja Wojciechowska

# MATERIAŁY HYBRYDOWE W INNOWACJACH OPAKOWANIOWYCH



WYDAWNICTWO UEP



UNIWERSYTET  
EKONOMICZNY  
W POZNANIU

Patrycja Wojciechowska

# MATERIAŁY HYBRYDOWE W INNOWACJACH OPAKOWANIOWYCH

**WYDAWNICTWO UEP**



UNIWERSYTET  
EKONOMICZNY  
W POZNANIU

Poznań 2018

## KOMITET REDAKCYJNY

*Szymon Cyfert, Elżbieta Gołata (przewodnicząca), Jacek Lisowski, Ewa Małuszyńska,  
Jerzy Schroeder (sekretarz), Krzysztof Walczak, Ryszard Zieliński*

## RECENZENCI

*Małgorzata Monika Lisińska-Kuśnierz, Hanna Żakowska*

## PROJEKT OKŁADKI

Boobry Group

*Marta Brzostowicz*

## REDAKCJA I KOREKTA

Deal

© Copyright by Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu  
Poznań 2018



Ta książka jest udostępniana na licencji Creative Commons – Uznanie autorstwa-  
Użycie niekomercyjne-Bez utworów zależnych 4.0 Międzynarodowe

**ISBN 978-83-7417-954-6**

**ISBN 978-83-66199-16-3**

**<https://doi.org/10.18559/978-83-66199-16-3>**

WYDAWNICTWO UNIWERSYTETU EKONOMICZNEGO W POZNANIU

ul. Powstańców Wielkopolskich 16, 61-895 Poznań

tel. 61 854 31 54, 61 854 31 55

[www.wydawnictwo-ue.pl](http://www.wydawnictwo-ue.pl), e-mail: [wydawnictwo@ue.poznan.pl](mailto:wydawnictwo@ue.poznan.pl)

adres do korespondencji: al. Niepodległości 10, 61-875 Poznań

Skład: Wydawnictwo eMPi<sup>2</sup>

*Reginaldo Cammarano*

Druk: Zakład Graficzny Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu

ul. Towarowa 53, 61-896 Poznań

tel. 61 854 38 06

# SPIS TREŚCI

<b>Wykaz skrótów .....</b>	<b>5</b>
<b>Wstęp.....</b>	<b>7</b>
<b>1. Innowacje na rynku opakowań.....</b>	<b>11</b>
1.1. Pojęcie, klasyfikacja i funkcje opakowań.....	11
1.2. Pojęcie i klasyfikacja innowacji.....	27
1.3. Determinanty rozwoju innowacji opakowaniowych.....	32
<b>2. Układy hybrydowe w kreowaniu innowacji materiałowych .....</b>	<b>42</b>
2.1. Pojęcie i klasyfikacja materiałów hybrydowych .....	43
2.1.1. Naturalne i syntetyczne materiały hybrydowe .....	44
2.1.2. Klasyfikacja materiałów hybrydowych.....	47
2.2. Metody otrzymywania materiałów hybrydowych.....	50
2.2.1. Materiały hybrydowe otrzymywane metodą zol-żel.....	51
2.2.2. Materiały hybrydowe na bazie polimerów organicznych i uprzednio uformowanych komponentów nieorganicznych.....	63
2.2.3. Materiały hybrydowe otrzymywane na drodze jednoczesnego formo- wania fazy organicznej i nieorganicznej .....	72
2.2.4. Materiały hybrydowe otrzymywane metodą blokową .....	73
2.2.5. Porowate materiały hybrydowe .....	77
2.3. Kierunki zastosowania materiałów hybrydowych .....	90
2.3.1. Materiały hybrydowe w optyce, elektronice i elektrotechnice.....	91
2.3.2. Powłoki ochronne na bazie materiałów hybrydowych .....	94
2.3.3. Materiały hybrydowe w środkach transportu, materiałach konstruk- cyjnych i przemyśle tekstylnym.....	96
2.3.4. Materiały hybrydowe w zastosowaniach biomedycznych i kosmetycz- nych.....	100
<b>3. Przykłady komercjalizacji i wybrane kierunki badań materiałów hybrydowych stosowanych w opakowaniach.....</b>	<b>104</b>
3.1. Nanokompozyty polimerowe z krzemianami warstwowymi .....	105
3.2. Materiały hybrydowe otrzymywane metodą zol-żel stosowane w opakowa- niach .....	115



3.3. Materiały hybrydowe w opakowaniach aktywnych i inteligentnych .....	118
<b>4. Społeczno-ekonomiczne uwarunkowania wdrażania materiałów hybrydowych jako innowacji opakowaniowych.....</b>	<b>130</b>
4.1. Rynek opakowań w Polsce na tle rynku światowego .....	132
4.2. Determinanty i kierunki rozwoju rynku opakowań .....	152
4.3. Analiza aktywności publikacyjnej i patentowej w obszarze materiałów hybrydowych .....	159
<b>Podsumowanie.....</b>	<b>163</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>166</b>
<b>Spis rysunków.....</b>	<b>185</b>
<b>Spis tabel .....</b>	<b>188</b>

## WYKAZ SKRÓTÓW

ADC	– <i>Automatic Data Capture</i> (automatyczne gromadzenie danych)
BOPP	– dwuosiowo orientowana folia polipropylenowa
CPP	– folia polipropylenowa nieorientowana wytwarzana metodą wylewania
CTI	– <i>critical temperature indicators</i> (wskaźniki krytycznej temperatury)
CTTI	– <i>critical temperature/time integrators</i> (integratory krytycznej temperatury i czasu)
EDI	– <i>Electronic Data Interchange</i> (elektroniczna wymiana danych)
EPC	– <i>Electronic Product Code</i> (elektroniczne kody produktów)
EPS	– polistyren spieniony
FMCG	– <i>fast-moving consumer goods</i> (produkty konsumpcyjne przeznaczone do szybkiego obrotu)
GLN	– <i>Global Location Number</i> (globalny identyfikator firmy)
GMP	– <i>Good Manufacturing Practice</i> (dobra praktyka produkcyjna)
GTIN	– <i>Global Trade Item Number</i> (globalny numer jednostki handlowej)
GS1	– <i>Global Standard 1</i>
HACCP	– <i>hazard analysis and critical control points</i> (analiza zagrożeń i krytyczne punkty kontroli)
HGP	– <i>Good Hygiene Practice</i> (dobra praktyka higieniczna)
IPNs	– <i>Interpenetrating networks</i> (wzajemnie przenikające się sieci)
LCA	– <i>Life Cycle Assessment</i> (środowiskowa ocena cyklu życia)
LCT	– <i>Liquid Crystal Templating</i>
MAP	– <i>modified atmosphere packaging</i> (pakowanie w modyfikowanej atmosferze)
mPE	– polietylen metalocenowy
PA	– poliamid
PBAT	– poli(adypinian 1,4-butyleno-co-tereftalan 1,4-butyleno)
PBS	– poli(bursztynian butyleno)
PCL	– polikaprolakton
PDMS	– polidimetylosiloksan
PEF	– poli(furanian etyleno)

PE-HD	–	polietylen dużej gęstości
PE-LD	–	polietylen małej gęstości
PE-LLD	–	polietylen liniowy małej gęstości
PET	–	poli(tereftalan etylenu)
PHA	–	poli(hydroksyalkaniany)
PHB	–	poli(3-hydroksymaślan)
PHBV	–	poli(3-hydroksymaślan-co-hydroksywalerianian)
PHV	–	poli(3-hydroksywalerianian)
PLA	–	polilaktyd
PS	–	polistyren
PVC	–	poli(chlorek winylu)
PVOH	–	poli(alkohol winylowy)
RFID	–	<i>radio frequency identification</i> (identyfikacja przy użyciu fal radiowych)
SRP	–	<i>shelf ready packaging</i> (opakowania zbiorcze gotowe na półkę)
SSCC	–	<i>Serial Shipping Container Code</i> (seryjny numer jednostki logistycznej)
TEOS	–	tetraetoksysilan
TPS	–	skrobia termoplastyczna
TTI	–	<i>time-temperature integrators</i> (integratory czasu i temperatury)
VFFS	–	<i>vertical forming filling sealing machine</i> (pionowa linia pakująca z jednoczesnym formowaniem, zgrzewaniem i napełnianiem)

# WSTĘP

W warunkach dynamicznie postępującego procesu globalizacji budowa gospodarki opartej na wiedzy jest jednym z najważniejszych wyzwań stojących przed współczesnymi państwami. Z tego względu innowacyjność odgrywa kluczową rolę w ich rozwoju gospodarczym i społecznym. W otoczeniu międzynarodowym to właśnie technologie i innowacje stanowią strategiczne zasoby przedsiębiorstw, umożliwiające im osiągnięcie przewagi konkurencyjnej, a niejednokrotnie niezbędne do funkcjonowania na rynku.

Istnieje szereg czynników, które wpływają na zachowanie przedsiębiorstw i ich gotowość do wprowadzania innowacji na rynek. Determinanty te można podzielić na dwie zasadnicze grupy: zewnętrzne, do których zalicza się wpływy makro- i mikrootoczenia podmiotu gospodarczego, i wewnętrzne, takie jak zasoby, przyjęte strategie, infrastruktura. W przypadku przedsiębiorstw branży opakowań podjęcie aktywności innowacyjnej wymaga szczegółowej analizy przepisów prawnych, uwarunkowań ekonomicznych i technologicznych, oceny działań konkurencji, a także określenia współczesnych kierunków rozwoju rynku.

Do najważniejszych czynników determinujących rozwój innowacji na światowym rynku opakowań należą uwarunkowania społeczno-ekonomiczne, trendy na rynku dóbr szybko zbywalnych, wzrost znaczenia działań prośrodowiskowych wspierany wymaganiami prawnymi, rozwój nowych form sprzedaży (handel elektroniczny) i kanałów dystrybucji [Euromonitor 2015; PMMI 2015; Smithers Pira 2016]. Wzrost świadomości zdrowotnej społeczeństw, zmiany w stylu życia wiążą się ze zmianami modelu konsumpcji. Zainteresowanie aktywnym trybem życia, nienormowany czas pracy, większa mobilność, rozwój nowych technologii informatycznych połączony z nieograniczonym dostępem do informacji, a także większa aktywność zawodowa kobiet to czynniki, które generują nowe potrzeby konsumentów, wywołują zmiany popytu na rynku dóbr konsumpcyjnych, a w konsekwencji powodują wzrost wymagań wobec nierozzerwalnie z nimi związanych opakowań. Nabywcy oczekują większej ich funkcjonalności, a jednocześnie są bardziej otwarci na najnowsze rozwiązania technologiczne w zakresie materiałów opakowaniowych i technik pakowania. W przypadku opakowań produktów spożywczych fundamentalna staje

się kwestia przedłużenia trwałości żywności i zapewnienia bezpieczeństwa konsumentowi. Z kolei rosnąca świadomość społeczeństw odnośnie do kwestii ochrony środowiska przyrodniczego, a także obowiązki nakładane przez prawo w zakresie wymagań środowiskowych sprzyjają wprowadzaniu rozwiązań ekologicznych. Czynniki te generują większe zapotrzebowanie na materiały opakowaniowe, takie jak pochodzące ze źródeł odnawialnych, biotworzywa [Farmer 2016].

Wskazane uwarunkowania sprzyjają rozwojowi innowacji opakowaniowych, które zgodnie z podręcznikiem metodologicznym Oslo obejmują innowacje materiałowe, technologiczne (procesowe), konstrukcyjno-graficzne (marketingowe) i w zakresie identyfikacji produktów (opakowań) [Ankiel-Homa 2015]. Do najnowszych rozwiązań należą m.in. materiały opakowaniowe z biotworzyw, opakowania aktywne i inteligentne, a także techniki pakowania aseptycznego czy w modyfikowanej atmosferze. Wymagają one stosowania materiałów o specyficznych właściwościach, np. o podwyższonej barierowości w stosunku do gazów i pary wodnej, wysokiej odporności termicznej i mechanicznej, działaniu przeciwdrobnoustrojowym.

Wyżej wymienione kryteria stawiane nowoczesnym opakowaniom stwarzają przestrzeń dla wykorzystania organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych. Są to układy stanowiące oryginalne połączenie odmiennych komponentów, najczęściej organicznych polimerów i związków nieorganicznych, łączące zalety obu tych składników, tj. charakteryzujące się elastycznością, łatwością formowania, a zarazem wysoką stabilnością termiczną i wytrzymałością mechaniczną. Nie stanowią prostej mieszaniny w sensie fizycznym, a ich właściwości nie są sumą cech komponentów, lecz wynikają z ich oddziaływań międzyfazowych. Ta cecha materiałów hybrydowych nie tylko odróżnia je od konwencjonalnych tworzyw, ale przede wszystkim stanowi ich nadrzędną zaletę [Kickelbick 2014]. Różnorodność metod syntezy układów hybrydowych, pozwalająca na projektowanie i otrzymywanie materiałów o pożądanых cechach użytkowych, w połączeniu z niemalże nieograniczoną dostępnością komponentów, do których zaliczają się polimery pochodzące ze źródeł odnawialnych, predysponują omawiane układy do wykorzystania w konstrukcjach nowoczesnych opakowań.

Powyższe przesłanki skłoniły autorkę do podjęcia badań literaturowych i empirycznych w celu określenia potencjału aplikacyjnego organiczno-nieorganicznych układów hybrydowych, ze szczególnym uwzględnieniem materiałów opakowaniowych.

Sformułowano następujące hipotezy badawcze:

1. Różnorodne metody syntezy układów organiczno-nieorganicznych pozwalają na otrzymywanie materiałów hybrydowych, które stanowią oryginalne połączenie odmiennych komponentów i wykazują unikalne właściwości, dostosowane do danej aplikacji.
2. Hybrydy na bazie żelatyny i związków krzemoorganicznych mogą być zastosowane jako materiały opakowaniowe.

Celem głównym podjętych studiów literaturowych i badań empirycznych było scharakteryzowanie organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, a także opracowanie metod syntezy nowych hybryd na bazie żelatyny i związków krzemorganicznych. Szczególny nacisk położono na określenie możliwości zastosowania opracowanych układów hybrydowych jako potencjalnych materiałów opakowaniowych.

Do osiągnięcia celu głównego wyznaczono następujące cele szczegółowe:

1. Ocena wpływu innowacji na rozwój rynku opakowań w kontekście obecnych trendów.
2. Analiza rozwiązań z obszaru organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych oraz określenie ich potencjału aplikacyjnego.
3. Opracowanie metody syntezy organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych na bazie żelatyny i związków krzemorganicznych oraz ocena ich właściwości użytkowych.
4. Opracowanie żelatynowo-siloksanowych materiałów aktywnych i wskazanie korelacji pomiędzy rodzajem zastosowanego związku krzemorganicznego oraz rodzajem i stężeniem związku aktywnego, determinujących skuteczność przeciwdrobnoustrojową.
5. Ocena możliwości zastosowania materiałów hybrydowych na bazie żelatyny i związków krzemorganicznych do modyfikacji wytworów papierowych.

Osiągnięcie powyższych celów wymagało przeprowadzenia wnikliwych studiów literaturowych oraz zaplanowania i przeprowadzenia szeregu oryginalnych badań eksperymentalnych z wykorzystaniem interdyscyplinarnych metod badawczych i technik pomiarowych. W pracy wykorzystano źródła literaturowe oraz opublikowane prace i niepublikowane wyniki badań własnych autorki.

# 1. INNOWACJE NA RYNKU OPAKOWAŃ

## 1.1. Pojęcie, klasyfikacja i funkcje opakowań

Opakowania są obecnie niezastąpionym elementem obrotu towarami, często nieodłącznie związanym z zapakowanym produktem. Ze względu na stale rosnące wymagania konsumentów i postęp technologiczny, opakowania i materiały stosowane do ich produkcji ulegają ciągłym zmianom i udoskonaleniom. Obecnie stanowią one szeroką grupę, co czyni współczesny rynek opakowań różnorodnym i konkurencyjnym.

W literaturze naukowej pojęcie opakowania jest definiowane na różnych płaszczyznach. Jest to związane z odmiennymi sposobami określania jego funkcji, które zmieniały się i rozwijały przez lata. Przyczyną tych zmian był postęp technologiczny, który zaowocował nowymi materiałami i formami konstrukcyjnymi, zmiany społeczne i związane z nimi rosnące wymagania, jakie opakowania miały spełnić, a także wzrost znaczenia opakowań w obrocie towarami i rozwój nowych form sprzedaży. Z tego też względu pojęcie opakowania ewoluowało, a zakres funkcji ulegał poszerzeniu.

Pierwotną i podstawową funkcją opakowania jest ochrona zapakowanego produktu przed wpływem czynników zewnętrznych. Wraz z rozwojem technologii, zmianami form sprzedaży oraz dystrybucji opakowanie dodatkowo zaczęło pełnić funkcję tzw. „cichego sprzedawcy”, który wpływa na decyzje zakupowe konsumentów [Hales 1999]. Jedną z najprostszych definicji opakowania, którą można spotkać w literaturze naukowej, sformułował J.H. Briston [za: Hales 1999, s. 12], podając, że opakowanie „musi zabezpieczyć to, co sprzedaje, i sprzedawać to, co zabezpiecza”. Takie podejście wskazuje na dwie głównie funkcje, jakie ma pełnić opakowanie: ochronną i marketingową (zwaną też promocyjno-sprzedażną). Jednak ta definicja nie określa zadań stawianych opakowaniom w sposób wyczerpujący. A. Korzeniowski i J. Kwiatkowski [1994] w swojej pracy wskazują jako istotne następujące cechy opakowania:

- ochrona produktu w czasie magazynowania, transportu, użytkowania oraz ochrona otoczenia przed ewentualnym szkodliwym oddziaływaniem produktu;

- ułatwienie i usprawnienie procesów przemieszczania, sprzedaży i użytkowania produktu;
- przekazywanie informacji o produkcie;
- kształtowanie wizerunku produktu i jego właściwe zaprezentowanie celem oddziaływania na konsumenta.

Uwzględniając powyższe cechy, A. Korzeniowski i J. Kwiatkowski [za: Korzeniowski, Skrzypek i Szyska 2010, s. 28] definiują opakowanie jako: „gotowy wytwór, zazwyczaj posiadający odpowiednią konstrukcję, mający za zadanie ochronę opakowanego wyrobu przed szkodliwym oddziaływaniem czynników zewnętrznych (lub odwrotnie – ochronę otoczenia przed szkodliwym oddziaływaniem wyrobu), umożliwiający przemieszczanie wyrobów podczas magazynowania, transportu, sprzedaży i użytkowania, informujący o zawartości, dzięki swej estetyce oddziałujący na kupującego oraz posiadający walory ekonomiczne”.

Obowiązująca w Polsce ustawa o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi [Ustawa z dnia 13 czerwca 2013], będąca implementacją prawa unijnego, którego podstawą jest Dyrektywa 94/62/EC, zawiera w art. 3 ust. 1 oraz 2 definicję legalną opakowania, zgodnie z którą za opakowanie uważa się:

- „wyrób, w tym wyrób bezzwrotny, wykonany z jakiegokolwiek materiału, przeznaczony do przechowywania, ochrony, przewozu, dostarczania lub prezentacji produktów, od surowców do towarów przetworzonych”;
- „wyrób spełniający funkcje opakowania, [...] bez uszczerbku dla innych funkcji, jakie opakowanie może spełniać, z wyłączeniem wyrobu, którego wszystkie elementy są przeznaczone do wspólnego użycia, spożycia lub usunięcia, stanowiącego integralną część produktu oraz niezbędnego do przechowywania, utrzymywania lub zabezpieczania produktu w całym cyklu i okresie jego funkcjonowania”;
- „wyrób spełniający funkcje opakowania [...]:
  - wytworzony i przeznaczony do wypełniania w punkcie sprzedaży,
  - jednorazowego użytku – sprzedany, wypełniony, wytworzony lub przeznaczony do wypełniania w punkcie sprzedaży;
- część składową opakowania oraz złączony z opakowaniem element pomocniczy, spełniający funkcje opakowania [...], z tym że element pomocniczy przyczepiony bezpośrednio lub przymocowany do produktu uważa się za opakowanie, z wyłączeniem elementu stanowiącego integralną część produktu, który jest przeznaczony do wspólnego użycia lub usunięcia”.

Wprowadzenie tak szczegółowej definicji było konieczne w celu umożliwienia ustalenia odpowiedzialności za powstające w wyniku wprowadzenia opakowań do obrotu odpady opakowaniowe. Celem ułatwienia stosowania przepisów ustawy, w rozporządzeniu ministra środowiska w sprawie przykładowego wykazu wyrobów [Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2013] podano odpowiednie przykłady. W rozumieniu ustawy z dnia 13 czerwca



2013 roku opakowaniem nie jest bezpośrednio opakowanie z tworzywa sztucznego, w którym jest umieszczona płyta CD, ponieważ stanowi ono integralną część produktu, ale jest nim folia je pokrywająca. Podobnie opakowaniem nie są torebki, w których umieszczona jest herbata ekspresowa, osłonki wyrobów wędliniarskich czy doniczki kwiatowe stałe. Natomiast do opakowań zaliczane są jednorazowe kubki i talerze, folia aluminiowa, ale już nie jednorazowe sztucze, czy sprzedawany oddzielnie papier do pakowania. Opakowaniem są także etykiety bezpośrednio dołączone do produktu, a elementami opakowań szczoteczka do nakładania tuszu do rżęs, stanowiąca część zamknięcia opakowania, czy zszywki. Do opakowań nie zalicza się identyfikatorów RFID (ang. *radio frequency identification*) [Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2013].

Ustawa z dnia 13 czerwca 2013 r. określa także wymagania, jakie powinny spełniać opakowania wprowadzane do obrotu, zasady działania organizacji odzysku opakowań i postępowania z opakowaniami oraz odpadami opakowaniowymi, a także zasady ustalania i pobierania opłaty produktowej. Jej celem jest zmniejszenie ilości materiałów i substancji zawartych w opakowaniach i odpadach opakowaniowych oraz ograniczenie ich szkodliwego wpływu na środowisko przyrodnicze na poszczególnych etapach cyklu życia (produkcji, wprowadzania do obrotu, dystrybucji i przetwarzania) [Ustawa z dnia 13 czerwca 2013].

Klasyfikacja opakowań zależy od przyjętych kryteriów. Do cech, ze względu na które dokonuje się podziału tej grupy produktów, zaliczane są [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010]:

- zasadnicza funkcja, jaką pełni opakowanie w stosunku do zapakowanego produktu: opakowania jednostkowe, zbiorcze, transportowe;
- materiał, z którego wykonano podstawowe elementy konstrukcji opakowania (tworzywa sztuczne, papier, tektura, szkło, metal, drewno, ceramika);
- kształt (forma konstrukcyjna) opakowania: częściowo osłaniające produkt (jednostkowe: kubki otwarte, pudełka bez wieka, siatki, tacki, i transportowe: jarzma, klatki, szpule, wiadra bez wieka) lub całkowicie osłaniające produkt (jednostkowe: ampułki, balony, butelki, owinięcia całkowite, puszki, tuby, i transportowe: bańki, beczki, bębny, butle, skrzynie, wiadra z wiekiem, worki);
- forma własności opakowań: własne (stanowiące własność producenta), obce (stanowiące własność dostawcy), dzierżawione (stanowiące własność producenta opakowań lub firmy usługowej);
- forma obrotu: sprzedawane (ich wartość jest w kalkulowana w cenę produktu lub fakturowana w odrębnej pozycji w przypadku opakowań wielokrotnego użytku), wypożyczane (opakowania transportowe, często nietypowe, dostosowane do potrzeb dostawcy produktów);
- sposób wykorzystania opakowania: jednorazowego użytku (najczęściej jednostkowe, ulegające zniszczeniu, opakowania niepodlegające zwrotowi);

- aspekt ekologiczny (ulegające biodegradacji i nieulegające degradacji);
- przemysł użytkujący (spożywczy, motoryzacyjny).

W [Ustawie z dnia 13 czerwca 2013] określono trzy podstawowe kategorie opakowań:

- opakowania jednostkowe (przekazywane użytkownikowi w miejscu zakupu produktu);
- opakowania zbiorcze (zawierające wielokrotność opakowań jednostkowych, które można usunąć bez naruszenia cech produktu, służące do przekazywania produktu użytkownikowi lub zaopatrywaniu punktów sprzedaży);
- opakowania transportowe (służące do bezpiecznego przemieszczania produktów w opakowaniach jednostkowych lub zbiorczych – z wyłączeniem kontenerów do transportu drogowego, kolejowego, wodnego lub lotniczego).

W literaturze istnieje szereg klasyfikacji i sposobów definiowania funkcji opakowań. Trzy podstawowe funkcje wyróżnia C.F. Hales [1999]: techniczną (umożliwiającą dystrybucję, konsumpcję i ochronę produktu), ekonomiczną (obejmującą relację kosztów wytworzenia opakowania do kosztów wytworzenia towaru), estetyczną. H.-Ch. Pfohl [za: Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010, s. 31] dzieli funkcje opakowań na produkcyjne (umożliwiające dzielenie i konfekcjonowanie produktów), marketingowe, użytkowe i logistyczne. Wskazuje, że na opakowania wpływa szereg czynników: wymagania formalno-prawne, właściwości produktu, ekonomiczne, ekologiczne, marketingowe, logistyczne, a także użytkownik. A. Korzeniowski i J. Jasiczak [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010] wyróżniają funkcje ochronne i logistyczne (obejmujące funkcje transportowe, magazynowe i kompletacyjne), funkcje informacyjne, marketingowe, ekologiczne i funkcje związane z użytkowaniem.

M. Lisińska-Kuśnierz i M. Ucherek [2003] proponują kompleksowe ujęcie funkcji, wyróżniając pięć podstawowych, które współczesne opakowania powinny pełnić, jednak zaznaczając wyraźnie, że należy je rozpatrywać komplementarnie. Do elementów łączących wskazane funkcje zaliczają: liczbę stopni pakowania, wielkość i konstrukcję opakowań, przygotowanie produktu do pakowania, właściwości materiałów opakowaniowych i opakowań oraz sposób pakowania i znakowania opakowań. W proponowanym ujęciu podają funkcje:

- ochronne (na które składają się relacje opakowania z otaczającym je makrośrodowiskiem oraz mikrośrodowiskiem panującym wewnątrz opakowania);
- logistyczne (dotyczące relacji opakowania z innymi elementami łańcucha logistycznego);
- promocyjne (decydujące o atrakcyjności opakowania dla konsumentów);
- ekologiczne (związane z oddziaływaniem opakowania na środowisko przyrodnicze w całym cyklu życia);
- ekonomiczne (obejmujące relacje kosztów wytworzenia opakowania i produktu oraz kosztów w cyklu życia produktu do momentu zakończenia cyklu życia opakowania).

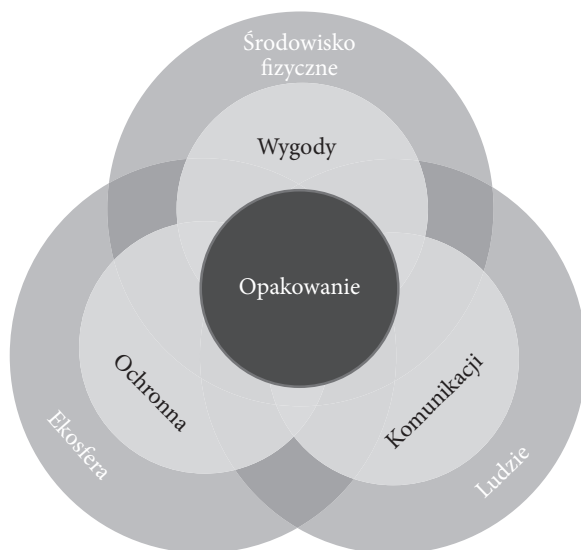
H. Żakowska [2016a] wskazuje, że funkcje opakowań należy rozpatrywać przez pryzmat całego cyklu życia produktu, ponieważ w zależności od jego etapu wybrane funkcje mogą mieć większe znaczenie od pozostałych. Jako główne etapy cyklu życia opakowań wyodrębnia:

- pozyskiwanie surowców,
- produkcję materiałów opakowaniowych,
- produkcję opakowań,
- pakowanie,
- dystrybucję towarów,
- użytkowanie,
- powtórne użycie (opakowań wielokrotnego użytku),
- recykling lub inne metody odzysku,
- unieszkodliwianie odpadów.

Wpływ na istotność danej funkcji na tle innych mają także: kategoria opakowania, strategia rynkowa producenta produktu czy rodzaj zapakowanego produktu. H. Żakowska wyróżnia sześć funkcji, które pełnią współczesne opakowania w warunkach gospodarki rynkowej: ochronną, promocyjno-marketingową, logistyczną, informacyjną, użytkową, ekologiczną [Żakowska 2016a].

Odmienne podejście do funkcji współczesnych opakowań przytacza w swojej pracy i analizuje M. Lisińska-Kuśnierz [2010]. Zgodnie z koncepcją proponowaną przez Bix i współpracowników opakowalnictwo jest pojmowane jako dyscyplina społeczno-ekonomiczna, przy czym opakowania pełnią w całym łańcuchu dostaw trzy podstawowe funkcje: ochronną, wygody i komunikacji, w następujących środowiskach: fizycznym, ekosfery i człowieka, co schematycznie przedstawiono na rysunku 1. Funkcja ochronna obejmuje ochronę produktu przed wpływem środowiska i ochronę środowiska przed wpływem produktu. Funkcja wygody obejmuje wzrost użyteczności produktu poprzez ułatwienia związane z wytwarzaniem, napełnianiem, manipulacją, otwieraniem, zamykaniem, dozowaniem, używaniem, przenoszeniem, piętrzeniem czy usuwaniem. Funkcja komunikacji obejmuje przekazywanie informacji dla różnych celów (identyfikacji, sprzedaży, ostrzeżenia, właściwego użycia) za pomocą dostępnych kanałów percepcji (wizualnie, dotykowo, słuchowo, węchowo, smakowo). Środowisko fizyczne obejmuje narażenia, takie jak: wibracje, wstrząsy, nacisk, tarcie, które mogą występować podczas procesów wytwarzania, transportowania, obsługi czy manipulacji. W środowisku człowieka brane są pod uwagę fizyczne i poznawcze możliwości użytkowników oraz ich reakcje percepcyjne, uczuciowe i psychologiczne, a także problemy prawne (regulacje, odpowiedzialność, spory sądowe). Środowisko ekosfery obejmuje elementy, z którymi produkt może mieć kontakt: para wodna, tlen, mikroorganizmy, zmiany temperatury, światło, zapachy, sorbenty [Lisińska-Kuśnierz 2010]. W ramach całego łańcucha dostaw tworzonego w koncepcji Bix i współpracowników [Bix i in. 2008] przez przedsiębiorstwa związane z cyklem życia opakowania (dostawcy surowców

i komponentów, producenci opakowań, firmy pakujące produkty, sprzedawcy zapakowanych produktów, użytkownicy końcowi, firmy zajmujące się odzyskiem i unieszkodliwianiem odpadów opakowaniowych) częste są wzajemne interakcje opakowań i czynników środowiska. W związku z powyższym złożoność tych oddziaływań należy uwzględnić przy podejmowaniu decyzji dotyczących projektowania opakowań.



**Rysunek 1. Funkcje opakowania i środowiska**

Źródło: Na podstawie: [Bix i in. 2008; Lisińska-Kuśnierz 2010]

W krajach członkowskich Unii Europejskiej jednym z priorytetów jest zrównoważony rozwój społeczno-gospodarczy, polegający na integracji działań politycznych, gospodarczych i społecznych z zachowaniem równowagi przyrodniczej [Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001]. Zrównoważony rozwój oznacza między innymi podejmowanie działań zmierzających do korzystania z zasobów w sposób racjonalny i oszczędny, a także dążenie do opracowania nowych, przyjaznych dla środowiska technologii i metod produkcji. Zasada ta znalazła swoje odzwierciedlenie również w odniesieniu do opakowań, wskazując nowe podejście do ich funkcji. W swojej pracy M. Lisińska-Kuśnierz [2010] wyczerpująco przedstawia i wyjaśnia koncepcję zrównoważonego opakowania. Jako jeden z przykładów opisuje model opracowany przez Lee, Yam i Piergiovanniego. Zrównoważone pakowanie jest rozumiane przez autorów modelu jako holistyczna koncepcja rozwoju opakowania z trzema wzajemnie połączonymi składnikami. Pierwszy obejmuje pojęcia czasu i trwania. Autorzy wskazują, że zrównoważone pakowanie powinno racjonalnie wykorzystywać materiały, aby ograniczyć wyczerpywanie się zasobów naturalnych. Drugi

składnik dotyczy równowagi w zaspokajaniu potrzeb środowiska, społeczeństwa i gospodarki. Trzeci składnik obejmuje funkcje pełnione przez opakowanie. Zgodnie z modelem opakowanie powinno pełnić wszystkie funkcje w sposób prawidłowy, gdyż niewłaściwa realizacja jednej z nich je dyskwalifikuje.

Niezależnie od przedstawionych powyżej różnic w ujęciu i klasyfikacji funkcji opakowań w opisywanych przykładach ważne miejsce zajmuje funkcja ochronna. Powinna ona polegać przede wszystkim na ochronie produktu przed niekorzystnym wpływem czynników zewnętrznych, ale także na zabezpieczeniu otoczenia przed ewentualnym negatywnym wpływem produktów nieobojętnych dla zdrowia człowieka i środowiska przyrodniczego (żrących, palnych, wybuchowych czy toksycznych). Do czynników zewnętrznych zalicza się bodźce mechaniczne (tj. narażenia mechaniczne wywołane uderzeniem podczas upadku, wibracjami czy naciskami statycznymi), warunki fizykochemiczne panujące w otoczeniu opakowania (obecność wilgoci, skład atmosfery, temperatura, promieniowanie świetlne, narażenia biologiczne wywołane oddziaływaniem mikro- i makroorganizmów, zanieczyszczenia nieorganiczne) oraz interakcje pomiędzy opakowaniem a człowiekiem [Cierpiszewski 2016]. Wskazuje się także, że opakowanie powinno zapewnić ochronę użytkownikowi produktu, np. przed zabrudzeniem, zatruciem czy niepożądanym otwarciem przez dzieci w przypadku opakowań produktów farmaceutycznych [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010].

Kontynuując omawianie funkcji, jakie pełnią opakowania, zgodnie z podziałem zaproponowanym przez A. Korzeniowskiego i J. Jasiczaka [za: Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010] można wskazać, że funkcja logistyczna wiąże się z powyżej omówioną funkcją ochronną. Celem procesów logistycznych jest bowiem dostarczenie właściwych produktów, we właściwej ilości, we właściwe miejsce, we właściwym czasie, przy zachowaniu właściwej jakości i przy właściwych (optymalnych) kosztach. W ramach procesów logistycznych wyróżnia się funkcje: magazynowe (obejmujące ułatwienia procesów przyjmowania, składowania, kompletowania i wydawania produktów), transportowe (związane z przebiegami towarowymi) i kompletacyjne (wiążące się ze sporządzaniem zestawów asortymentowych w poszczególnych partiach dostawy) [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010].

Pełnienie przez opakowanie funkcji informacyjnej wiąże się z przekazywaniem odpowiednich danych wszystkim uczestnikom łańcucha dystrybucji produktów i konsumentom. Na opakowaniach umieszcza się informacje o produkcie (np. skład, datę produkcji, datę przydatności do spożycia), producencie (nazwa firmy, logo, kraj pochodzenia, adres), instrukcję użytkowania, wymagane znaki, kod kreskowy [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010]. Poza tradycyjną formą opisową informacje mogą być przekazywane za pomocą piktogramów, znaków i symboli graficznych, których zwarta forma graficzna umożliwia szybki odbiór przekazu, a także ułatwia zrozumienie komunikatu. Ponadto mają one międzynarodowy charakter, a także są zrozumiałe dla dzieci i młodzieży, co jest istotne z punktu

widzenia edukacji najmłodszych odbiorców. Niektóre z nich są obligatoryjne, inne należą do dobrowolnych. Ogólny podział znaków i symboli graficznych obejmuje trzy kategorie [Żakowska 2008]:

- znaki związane z zawartością,
- znaki dotyczące opakowania,
- znaki stosowane w transporcie.

Należy zauważyć, że wartość informacyjna opakowań, determinowana kodem obligatoryjnym (informacjami obowiązkowymi) i kodem fakultatywnym (informacjami dobrowolnymi), jest ważną składową ich wartości komunikacyjnej. Właściwy dobór znaków i kodów tworzących warstwę wizualną opakowania wpływa na prawidłowe postrzeganie produktu, a w konsekwencji na decyzje nabywcze i zachowania konsumpcyjne zainteresowanych. Jest to szczególnie istotne w przypadku opakowań jednostkowych produktów konsumpcyjnych. Nadmiar informacji lub ich niewłaściwe rozmieszczenie na opakowaniu może powodować szum informacyjny i błędne postrzeganie cech towaru [Ankiel i Walenciak 2016].

W zależności od rodzaju zapakowanego produktu sposoby znakowania opakowania mogą się znacząco różnić. Jest to wynikiem obowiązujących przepisów prawnych dotyczących znakowania określonych grup towarów i wiąże się z koniecznością umieszczania na opakowaniu odpowiednich informacji o produkcie. Specjalnym wymaganiom podlegają opakowania produktów spożywczych, farmaceutycznych, kosmetycznych czy niebezpiecznych. W Polsce szczegółowe wymagania dotyczące oznakowania opakowania substancji niebezpiecznych i mieszanin niebezpiecznych zostały określone w [Rozporządzeniu Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2012] w związku z przepisami prawa wspólnotowego, do których należy [Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008].

W krajach Unii Europejskiej, na wzór amerykańskiego systemu identyfikacji materiałów opakowaniowych, wprowadzono jednolity sposób znakowania, umożliwiający określenie rodzaju polimeru użytego do produkcji opakowania [Żakowska 2008]. W Polsce wzory znaków identyfikujących materiał, z którego zostało wykonane opakowanie, określono w [Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 3 września 2014] do [Ustawy z dnia 13 czerwca]. Obejmują one znaki w postaci trójkąta utworzonego z trzech strzałek, z wpisaną cyfrą lub liczbą kodową i (lub) umieszczonym pod nim symbolem literowym oznaczające:

- tworzywa sztuczne (cyfry kodowe od 1 do 6 dla polimerów o symbolach: PET, PE-HD, PVC, PE-LD, PP, PS, oraz cyfra 7 dla innych tworzyw niż wskazane w numeracji 1–6, z zaznaczeniem „inne”);
- tektura falista, płaska oraz papier (20, 21, 22);
- stal, aluminium (40, 41);
- drewno, korek (50, 51);
- bawełna, juta (60, 61);

- szkło bezbarwne, zielone, brązowe (70, 71, 72);
- tworzywo wielomateriałowe, np. papier i tektura/inny materiał (80–85), tworzywa sztuczne/inny materiał (90–92), szkło/inny materiał (95–98).

Dodatkowo, w przywołanym [Rozporządzeniu Ministra Środowiska z dnia 3 września 2014] określono wzór znaku wskazującego, że opakowanie nadaje się do wielokrotnego użycia, oraz znaku potwierdzającego, że opakowanie jest przydatne do recyklingu.

Wprowadzenie znaków identyfikujących materiał ułatwia konsumentom segregację zużytych opakowań i przyczynia się do właściwego funkcjonowania systemu gospodarki odpadami opakowaniowymi. Przykłady omówionych znaków przedstawiono na rysunku 2.

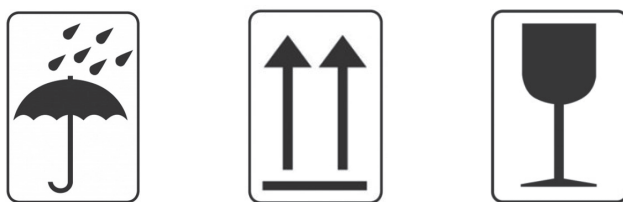
#### A. Znaki związane z zawartością<sup>a</sup>



#### B. Znaki dotyczące opakowania<sup>b</sup>



#### C. Znaki manipulacyjne<sup>c</sup>



<sup>a</sup> Działanie żrące na skórę; gwarantowana tradycyjna specjalność; znak CE – wyrób wprowadzany do obrotu spełnia wymagania zasadnicze oraz przepisy prawa, normy jakości i bezpieczeństwa

<sup>b</sup> Znak przydatności materiałów i wyrobów do kontaktu z żywnością; PE-HD; opakowanie wielokrotnego użytku

<sup>c</sup> „Chronić przed wilgocią”; „góra, nie przewracać”; „ostrożnie kruche”

### Rysunek 2. Przykłady znaków stosowanych na opakowaniach

Źródło: [<https://clp.gov.pl/clp/pl>; <http://eur-lex.europa.eu>; Rozporządzenie (WE) Nr 1935/2004; Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 września 2014); <http://www.mz.gov.pl>



Stosowanie odpowiednich znaków w przypadku opakowań transportowych jest istotne z punktu widzenia zapewnienia prawidłowych warunków na poszczególnych etapach łańcucha dostaw. Wyróżnia się następujące grupy znaków [Wojciechowski 2007]:

- a) znaki zasadnicze – umożliwiające identyfikację zawartości, odbiorcy i miejsca przeznaczenia opakowania transportowego;
- b) znaki informacyjne – informujące o niektórych cechach zawartości opakowania (np. masa, wymiary);
- c) znaki manipulacyjne – wskazujące właściwy sposób postępowania z opakowaniem wraz z zawartością podczas przemieszczania, przechowywania i transportu (np. „ostrożnie kruche”, „góra, nie przewracać”);
- d) znaki niebezpieczeństwa – wskazujące na niebezpieczne dla ludzi lub otoczenia cechy produktu (np. materiały trujące, ciekłe zapalne, szkodliwe dla zdrowia), wymagające zachowania odpowiednich środków ostrożności podczas czynności manipulacyjnych oraz określonych warunków przechowywania i przemieszczania; znaki te zostały określone przepisami prawnymi, np. umową europejską dotyczącą międzynarodowego przewozu drogowego towarów niebezpiecznych (ADR).

Bardzo ważnym elementem nowoczesnego obrotu towarami, umożliwiającym integrację łańcucha logistycznego, jest standaryzacja znakowania opakowań. Obejmuje ona systemy automatycznego gromadzenia danych (ADC, ang. *Automatic Data Capture*) i elektronicznej wymiany danych (EDI, ang. *Electronic Data Interchange*). ADC umożliwia automatyczne przechwytywanie i przesyłanie różnych, istotnych w łańcuchu dostaw danych poprzez zastosowanie unikalnych oznaczeń towarów, jednostek logistycznych, lokalizacji fizycznych i usług według globalnych standardów GS1 (ang. *Global Standard 1*). W systemach tych wykorzystywane są technologie kodów kreskowych oraz technologie radiowe (RFID), a ostatnio związane z nimi elektroniczne kody produktów (EPC, ang. *Electronic Product Code*) [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010]. Kody kreskowe GS1, nanoszone na produkty zarówno w opakowaniach jednostkowych, jak i zbiorczych, usprawniają transakcje, ułatwiają koordynację i efektywne wykorzystanie zasobów w obrębie łańcucha dostaw. Warunkiem koniecznym prawidłowego funkcjonowania systemu automatycznej identyfikacji jest poprawne merytoryczne zakodowanie informacji zgodnie z przyjętą symboliką kodu oraz odpowiednia jakość nadruku. Odpowiedzialność w tym zakresie spoczywa na producentach opakowań. Zgodnie z międzynarodowym standardem kody umieszczone na towarach zawierają globalny numer jednostki handlowej, tzw. GTIN (ang. *Global Trade Item Number*), umożliwiający jednoznaczną identyfikację produktu w skali świata. Numery GTIN są odwzorowywane przy pomocy kodu kreskowego z grupy kodów GS1 zwanych EAN/UPC. Do najnowszych rozwiązań należą kody liniowe GS1 DataBar i kody dwuwymiarowe DataMatrix. Są one nośnikiem informacji nie tylko o rodzaju produktu, ale mogą też zawierać dane dotyczące daty przydatności do spożycia,



numeru partii, numeru seryjnego. Ich stosowanie umożliwia minimalizację strat spowodowanych przeterminowaniem towarów i wpływa na większe bezpieczeństwo konsumenta [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010; Kosmacz-Chodorowska 2016]. Na rysunku 3 przedstawiono przykłady wykorzystania kodu GS1 DataBar rozszerzonego spiętrzonego do znakowania opakowań jednostkowych świeżego mięsa. W przypadku kodowania jednostek logistycznych, takich jak: paczka, skrzynia, paleta, stosuje się międzynarodowy identyfikator GS1 z seryjnym numerem jednostki logistycznej, SSCC (ang. *Serial Shipping Container Code*). Pozwala on na monitorowanie jednostek logistycznych pod kątem realizacji zamówień i dostaw oraz przy automatycznym odbiorze towarów. Kolejną korzyścią stosowania oznaczeń kodowych na opakowaniach jest możliwość ich wykorzystania w dokumentach elektronicznych EDI, gdzie zamiast szczegółowego opisu produktu podawany jest numer GTIN, a w miejsce danych dostawcy i odbiorcy wprowadzany jest globalny identyfikator firmy (GLN, ang. *Global Location Number*). System automatycznej identyfikacji ma także istotny wpływ na usprawnienie stale rozwijającego się handlu elektronicznego, a numery GTIN coraz częściej są wymagane przez popularne portale internetowe [Kosmacz-Chodorowska 2016].

#### A. Numer GTIN, data ważności i numer partii



#### B. Numer GTIN, data ważności, rzeczywista zmienna masa produktu i numer partii



**Rysunek 3. Kody GS1 DataBar rozszerzone spiętrzone**

Źródło: Fotografia własna

Technologia identyfikacji przy użyciu fal radiowych (RFID) umożliwia – za pomocą fal elektromagnetycznych – identyfikację i śledzenie znaczników umieszczonych na identyfikowanym obiekcie (przedmiotów, maszyn, ludzi). Wymaga zastosowania znaczników (etykiet) służących do oznakowania obiektu, w których jest zapisywany numer, oraz elementów służących do odczytu danych (czytników dekodujących odebrany sygnał radiowy) wraz z antenami do odbioru sygnału. Znaczniki zawierają pamięć umożliwiającą gromadzenie informacji o identyfikowanym obiekcie. Tanspondery (nadajnik-odbiornik) to urządzenia wysyłające określoną sekwencję sygnałów identyfikujących w odpowiedzi na odbierane sygnały nadawcze, przyjmują najczęściej postać samoprzylepnych etykiet z płaskim układem scalonym. Technologia RFID umożliwia dokładną lokalizację produktów w całym łańcuchu logistycznym, a ponadto jest wykorzystywana lotnictwie, żegludze, ratownictwie, telekomunikacji czy samochodach i kartach płatniczych [Gładysz, Grabia i Santarek 2017]. Ze względu na fakt, że komunikacja radiowa stwarza potencjalne zagrożenia związane z nieuprawnionym dostępem do danych, Komisja Europejska w 2009 roku wydała zalecenie w sprawie wdrażania zasad ochrony prywatności i ochrony danych w zastosowaniach wspieranych identyfikacją radiową [Zalecenie Komisji z dnia 12 maja 2009 r. 2009/387/WE]. W przypadku sektora handlu detalicznego produkty zawierające identyfikatory RFID bądź ich czytniki winny być specjalnie oznakowane [Gładysz, Grabia i Santarek 2017].

Funkcje ochronna i informacyjna odgrywają niezwykle istotną rolę w przypadku opakowań żywności, ponieważ wiążą się nie tylko z utrzymaniem jakości produktu, ale także z zapewnieniem bezpieczeństwa konsumenta. Materiały i opakowania przeznaczone do kontaktu z żywnością podlegają specjalnym wymaganiom, ponieważ mogą stanowić źródło zanieczyszczenia bądź skażenia zapakowanego produktu spożywczego i w konsekwencji stanowić zagrożenie dla zdrowia człowieka. Szczególnie niebezpieczne są małowcząsteczkowe substancje stosowane do produkcji tworzyw sztucznych (np. monomery, plastyfikatory), które mogą migrować z tych materiałów, wykazujące kancerogenne lub zakłócające układ hormonalny właściwości toksykologiczne. W związku z powyższym za opakowanie bezpieczne dla konsumenta uważa się takie, które nie wykazuje oddziaływań z zapakowanym produktem, lub oddziaływanie to, w warunkach normalnego użytkowania, nie powoduje niedopuszczalnych zmian żywności lub pogorszenia cech organoleptycznych. Kryteria oceny materiałów i opakowań mających kontakt z żywnością oraz limity migracji dla substancji stwarzających zagrożenie dla zdrowia człowieka określono w [Rozporządzeniu (WE) Nr 1935/2004] oraz [Rozporządzeniu Komisji (WE) Nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011]. Ilość i szybkość uwalniania się danej substancji z materiału opakowaniowego do żywności zależą od rodzaju produktu spożywczego, czasu i temperatury przechowywania, obróbki termicznej żywności i ekspozycji na promieniowanie ultrafioletowe. W celu oceny bezpieczeństwa materiałów opakowaniowych przeznaczonych do kontaktu z żywnością przeprowadza się

analizę sensoryczną i badania migracji. Badanie organoleptyczne polega na ocenie intensywności przekazywania zapachu i smaku przez materiał opakowaniowy na produkt, a badania migracji wykonuje się na płynach modelowych, imitujących produkty spożywcze (etanol 10%, kwas octowy 3%, etanol 20%, etanol 30%, olej roślinny) i substancji modelowej imitującej produkty mrożone i żywność suchą – poli(tlenku 2,6-difenylo-p-fenyleny) [Pawlicka 2015]. Ponadto istnieje wiele odrębnych przepisów dotyczących obowiązkowego znakowania wszystkich środków spożywczych i dozwolonych substancji dodatkowych przeznaczonych do obrotu zarówno bez opakowań, jak i w opakowaniach, co oznacza obowiązkowe, odpowiednie znakowanie opakowań je zawierających. Wprowadzone przepisy regulują kwestie dotyczące zakresu i sposobu umieszczania informacji o produktach na etykietach środków spożywczych sprzedawanych na terenie Unii Europejskiej. Mają na celu zapewnić konsumentom podstawy dokonywania świadomych wyborów dotyczących spożywanej przez nich żywności i zapobiec wprowadzaniu w błąd. Ponadto mają umożliwić porównanie produktu z innymi tego samego rodzaju, zapewnić informacje odnośnie do składu w celu uniknięcia spożycia związków, które mogą wywołać negatywnie skutki dla organizmu człowieka (np. alergeny), a także zawierać dane dotyczące wartości odżywczej. Informacje muszą być jednoznaczne, rzetelne i zgodne z obowiązkowym zakresem danych szczegółowych o produkcie, umieszczone w sposób czytelny (ustalono minimalną wielkość czcionki) i nieusuwalne. Do najważniejszych aktów prawnych wprowadzających omawiane powyżej regulacje należą:

- [Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 23 grudnia 2014],
- [Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011],
- [Rozporządzenie delegowane Komisji (UE) nr 1363/2013].

Ponadto, zgodnie z art. 5 rozporządzenia Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 853/2004 z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie higieny środków spożywczych, przedsiębiorcy działający w sektorze spożywczym mają obowiązek opracowania i wdrożenia procedury opartej na zasadach systemu HACCP (ang. *hazard analysis and critical control points*, HACCP). Analiza zagrożeń i krytyczne punkty kontroli (HACCP) obejmuje wszystkie etapy procesu od chwili otrzymania surowców do chwili wprowadzenia na rynek poprzez przygotowanie, przetwarzanie, pakowanie, przechowywanie i dystrybucję. Nadzór nad żywnością, poprzez stałe monitorowanie zagrożeń biologicznych, chemicznych i fizycznych, jest ukierunkowany na ich likwidację w miejscu powstawania.

Poza opisanymi powyżej wymaganiami odnośnie do obojętności opakowania względem zapakowanej żywności, stosowania substancji dozwolonych i właściwego znakowania produktów spożywczych istotna jest także możliwość monitorowania tej grupy opakowań w całym łańcuchu logistycznym, co oznacza zaangażowanie wielu podmiotów [Lisińska-Kuśnierz i Kawecka 2016]. Zapewnienie bezpieczeństwa żywności w świetle przywołanych obowiązków prawnych, z którymi się wiąże

przepływ informacji i dokumentów, wymaga koordynacji wielu procedur. Kompleksowe podejście umożliwiające odpowiednie systemy i standardy ułatwiające harmonizację działań. Należy do nich system certyfikacji FSSC 22000 (ang. *Food Safety System Certification*), utworzony na bazie normy ISO 22000:2005 i specyfikacji ISO 22002-1. Standard ISO 22000 (System zarządzania bezpieczeństwem żywności – Wymagania dla każdej organizacji łańcucha żywnościowego) łączy zasady systemu HACCP z zasadami dobrej praktyki higienicznej (HGP, ang. *Good Hygiene Practice*), dobrej praktyki produkcyjnej (GMP, ang. *Good Manufacturing Practice*) i elementami systemu zarządzania jakością. Zawiera także wymagania specyfikacji technicznej ISO/TS 22002-4 dla producentów opakowań. Drugim ważnym w branży opakowaniowej standardem jest opracowany w 2015 roku przez Brytyjskie Konsorcjum Handlu Detalicznego (BRC, ang. *British Retail Consortium*) standard: „Global Standard for Packaging and Packaging Materials” – Globalna Norma dla producentów opakowań i materiałów opakowaniowych, wydanie 5., będący nowym wydaniem wprowadzonego w 2005 roku BRC/IOP. Certyfikat BRC/IOP potwierdza spełnianie szczegółowych wymagań w zakresie produkcji materiałów i opakowań do kontaktu z żywnością. Oba wymienione wyżej standardy są zatwierdzone przez GFSI (ang. *Global Food Safety Initiative*), zatem ich wdrożenie zapewnia przedsiębiorcom branży opakowaniowej międzynarodową wiarygodność, przewagę konkurencyjną, a często bywa podstawowym kryterium rozpoczęcia współpracy z producentami żywności.

Wraz z upowszechnieniem samoobsługowej formy sprzedaży i poszerzaniem asortymentu, funkcja marketingowa zyskała na znaczeniu, a opakowania zaczęły w większym stopniu wpływać na decyzje zakupowe konsumenta [Hales 1999]. Obecnie opakowanie jest ważnym narzędziem marketingowym, szczególnie na rynku produktów konsumpcyjnych przeznaczonych do szybkiego obrotu (FMCG, ang. *fast-moving consumer goods*) i skutecznym środkiem komunikacji w reklamie i promocji sprzedaży [Szymczak i Ankiel-Homa 2004]. Odgrywa znaczącą rolę w kreowaniu pożądanego wizerunku marki, stanowiąc jeden z jej pięciu atrybutów, do których zaliczane są również: nazwa, symbol graficzny, osobowość marki, slogan. Jako istotny element tożsamości marki umożliwia szybkie rozpoznanie i odróżnienie produktu od oferty konkurencji [Szymczak i Ankiel-Homa 2009a]. Opakowanie jest wykorzystywane w działaniach public relations przedsiębiorstw do kreowania pozytywnego wizerunku firmy w otoczeniu rynkowym. Cel ten jest realizowany głównie poprzez umieszczanie informacji fakultatywnych, np. dotyczących rekomendacji określonych jednostek (np. Instytut Matki i Dziecka), posiadanych przez przedsiębiorstwo certyfikatów w zakresie zarządzania jakością i bezpieczeństwem (np. ISO 9001, ISO/TS 22002), przyznanych produktowi nagród i wyróżnień (np. Złoty Medal Międzynarodowych Targów Poznańskich, znak Poznaj Dobrą Żywność) czy działań prośrodowiskowych. O ile rola opakowania jest w tym zakresie drugorzędna, o tyle opisane powyżej działania sprzyjają

wytworzeniu odpowiedniego wizerunku produktu poprzez pryzmat wizerunku opakowania, co często działa stymulująco na nabywcę [Szymczak i Ankiel-Homa 2006]. Rozpatrując rolę opakowania jednostkowego w komunikacji marketingowej przedsiębiorstw, należy wskazać, że pełni ono funkcję nośnika wykorzystywanego w promocji sprzedaży, umożliwiającego nieodpłatne przekazanie konsumentowi próbek produktu komplementarnego, premii (tzw. gratisów) czy kuponu na zakup towarów. Umiejętne posługiwanie się tym narzędziem może się przyczynić do realizacji celów sprzedażowych przedsiębiorstwa oraz do umocnienia pozycji produktu na rynku [Szymczak i Ankiel-Homa 2009b]. Z punktu widzenia funkcji marketingowej kluczowe znaczenie ma warstwa wizualna opakowania, forma konstrukcyjna, rodzaj i jakość materiałów użytych do jego produkcji. Właściwe zaprojektowanie opakowania, adekwatne do docelowej grupy nabywców, wymaga dogłębnej analizy ich upodobań, poznania oczekiwań i potrzeb. Ten sam produkt będzie posiadał odmienne w warstwie wizualnej opakowanie w zależności od płci, wieku czy stylu życia konsumentów docelowych. Przykładami takich produktów są np. słodczyce kierowane do dzieci w opakowaniach o jaskrawych barwach z umieszczonymi wizerunkami postaci z bajek czy kosmetyki oferowane w opakowaniach o odmiennej szacie graficznej dla mężczyzn i kobiet.

Zróznicowany stopień zamożności nabywców także wymaga dostosowania opakowania do potrzeb i oczekiwań konsumentów [Szymczak i Ankiel-Homa 2009a]. Dysponujący wysokimi dochodami najczęściej poszukują produktów w prestiżowych, wyróżniających się szatą graficzną i rodzajem użytych materiałów opakowaniach i są skłonni za nie zapłacić więcej. Nabywcy mniej zamożni wybierają produkty tanie, których opakowanie powinno się kojarzyć z niższą ceną, aby ułatwić podejmowanie decyzji nabywczych. Obecnie opakowanie odgrywa ważną rolę jako instrument działań marketingowych i może być skutecznym narzędziem budowania przewagi konkurencyjnej.

Funkcja ekologiczna opakowań zyskuje w ostatnich latach na znaczeniu, co jest związane z rosnącą świadomością społeczeństw dotyczącą ochrony środowiska przyrodniczego. Jej realizacja obejmuje [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010]:

- działania związane ze zmniejszeniem ilości stosowanych opakowań poprzez wydłużenie okresu użytkowania produktów lub stosowanie ich zagęszczonych zamienników, a także przez redukcję liczby szczebli pakowania;
- wprowadzanie opakowań wielokrotnego użytku;
- stosowanie materiałów i konstrukcji ułatwiających recykling oraz wykorzystywanie recyklatów do produkcji opakowań;
- stosowanie materiałów biodegradowalnych i biotworzyw;
- spalanie z odzyskiem energii;
- deponowanie na składowiskach jedynie tych odpadów, których nie można poddać recyklingowi i procesom odzysku;

- stosowanie właściwego oznaczenia opakowań znakami identyfikującymi rodzaj zastosowanego materiału w celu ułatwienia segregacji odpadów.

Ostatnią z omawianych jest funkcja związana z użytkowaniem produktu. Opakowanie ma zapewniać konsumentowi wygodę użytkowania i konsumpcji. Jego konstrukcja powinna ułatwiać otwieranie i zamykanie czy też całkowite wyjęcie zawartości [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010]. W związku z rosnącymi wymaganiami konsumentów i ich oczekiwaniami w wielu wypadkach opakowania droższe, ale o konstrukcji umożliwiającej dogodne korzystanie z produktu, wyparły rozwiązania mniej kosztowne, lecz nieporęczne. Takim przykładem jest opakowanie do mleka, którego najtańsza wersja w postaci torebki z folii z tworzywa sztucznego została niemalże całkowicie wyparta z rynku przez opakowania ułatwiające dozowanie, przechowywanie oraz umożliwiające ponowne szczelne zamknięcie, jakimi są pudełka z laminatów. Ponadto opakowanie wielowarstwowe zapewnia dłuższą trwałość produktu, a w połączeniu z aseptyczną techniką pakowania umożliwia wyeliminowanie łańcucha chłodniczego w procesach dystrybucji i przechowywania. Z kolei w przypadku tego typu opakowania zmianom ulegała konstrukcja zamknięcia. Początkowo powszechne rozwiązanie w postaci perforacji, które nie umożliwiało szczelnego zamknięcia opakowania, jeśli produkt nie został do końca zużyty, zostało zastąpione wygodnymi zakrętkami. Podobnie w przypadku opakowań wielu produktów spożywczych wprowadzono rozwiązania konstrukcyjne ułatwiające otwarcie w postaci specjalnych uchwytów czy zamknięć. Puszki są często wyposażane w łatwe do otwarcia wieczka, z bezpiecznymi uchwytami pozostającymi po otwarciu na opakowaniu typu SOT (ang. *stay-on tab*), niewymagające użycia otwieracza [Żak 2005]. Tego typu udogodnienia można spotkać także w opakowaniach napojów, gdzie zamiast tradycyjnych zaciskanych zamknięć koronowych stosowane są takie, które można bez trudu odkręcić. W przypadku opakowań produktów chemii gospodarczej niektóre zamknięcia są wyposażone w dozowniki (pompki natryskowe) ułatwiające pobieranie określonej ilości płynu. Inne zawierają dołączone do opakowania miarki umożliwiające dogodne odmierzenie porcji produktu. Preferencje konsumentów odnośnie do poręczności opakowań i wygody użytkowania produktu w dowolnym miejscu wpłynęły także na szersze stosowanie do napojów butelek z tworzyw sztucznych zamiast butelek szklanych, cięższych i bardziej podatnych na uszkodzenia. Z tego samego względu dużą popularnością na rynku cieszą się opakowania z laminatów tworzyw sztucznych w postaci torebek z uformowanym dnem (ang. *doypack*), wyposażonych w zamknięcie gwintowane z tworzywa sztucznego lub strunę [Emblem 2014]. Wprowadzane są także rozwiązania obejmujące dołączanie dodatkowych elementów, które umożliwiają konsumpcję produktu w dogodnym miejscu i czasie, np. na biwaku, w podróży, w postaci sztućców czy kubków. Do zmian w konstrukcji opakowań przyczynił się również rozwój rynku żywności wygodnej (ang. *convenience food*), czyli takiej, która cechuje się przedłużoną trwałością, odpowiednią jakością i wartością odżywczą, atrakcyjnością sensoryczną, ale jednocześnie



nie wymaga dużego nakładu pracy i czasu na przygotowanie z niej gotowego posiłku. W tym przypadku opakowanie ułatwia obróbkę termiczną, umożliwia podgrzewanie w kuchenke mikrofalowej czy zapewnia odpowiednie warunki do przechowywania żywności wygodnej wymagającej chłodzenia bądź zamrażania [Kociszewski 2007]. Opakowaniom coraz częściej nadaje się ergonomiczny kształt, dopasowany do ludzkiej dłoni lub wyposaża w elementy wykonane z tworzyw o fakturze zapobiegającej wyslizgiwaniu się z ręki podczas użytkowania.

Konstrukcja opakowania ma także zapewniać dogodne jego przemieszczanie czy manipulowanie podczas magazynowania i transportu [Korzeniowski, Skrzypek i Szyszka 2010]. Opakowania powinny być projektowane w taki sposób, aby były dostosowane do wymiarów powszechnie stosowanych urządzeń, np. w przypadku opakowań jednostkowych produktów konsumpcyjnych dopasowane do wielkości półek w lodówkach, a w przypadku opakowań zbiorczych i transportowych zgodne ze znormalizowanym systemem wymiarowym.

Przedstawione powyżej rozważania dotyczące funkcji opakowań i zachodzących zmian w sposobie ich realizacji, wynikających z konieczności dostosowania do oczekiwań konsumentów, jednoznacznie wskazują na znaczący potencjał innowacyjny opakowań.

## 1.2. Pojęcie i klasyfikacja innowacji

Postępująca globalizacja stymuluje rozwój technologii poprzez łatwiejszy transfer wiedzy. Z kolei w otoczeniu międzynarodowym, w gospodarce opartej na wiedzy budowanie przewagi konkurencyjnej wymaga wprowadzania innowacji. Przy tym innowacyjność i konkurencyjność to kategorie ekonomiczne wzajemnie ze sobą powiązane i coraz bardziej powszechne staje się przekonanie, że utrzymanie wysokiej pozycji na rynku przez przedsiębiorstwo zależy od jego możliwości wykorzystania wiedzy, technologii oraz doświadczenia do oferowania nowości zarówno w obszarze produktów, jak i usług [Tidd i Bessant 2013].

Zagadnienie innowacyjności znajduje się w obszarze zainteresowań wielu podmiotów: ośrodków naukowych, przedsiębiorstw oraz organów władzy publicznej [Fagerberg i Verspagen 2009]. W Unii Europejskiej jedną z siedmiu inicjatyw przewodnich przewidzianych w ramach strategii Europa 2020 jest Unia innowacji. Jest to rozpoczęty przez Komisję Europejską w 2010 roku projekt na rzecz stworzenia inteligentnej i zrównoważonej gospodarki sprzyjającej włączeniu społecznemu, zakładający wzrost nakładów finansowych na badania i innowacje. Jego celem jest wspieranie inicjatyw zmierzających do wzrostu liczby innowacyjnych rozwiązań (produktów i usług) i ich komercjalizacji.

Zakres pojęcia innowacji jest szeroki, a sformułowanie jednej i precyzyjnej definicji trudne. Innowacje są przedmiotem licznych toczących się od lat dyskusji różnych środowisk naukowych, reprezentujących takie dziedziny nauki, jak ekonomia, marketing, socjologia czy psychologia. Jest to związane z odmiennym sposobem postrzegania innowacji, które – rozumiane szeroko – odnoszą się do różnych sfer życia gospodarczego, społecznego, a także dotyczą nowych prądów myślowych lub kulturowych [Janasz i Kozioł 2007, s. 14]. W literaturze przedmiotu zjawisko innowacji jest wiązane ze zmianą, nowością, wprowadzaniem reformy czy idei [Stawasz 1999, s. 11]. Proces innowacyjny natomiast jest definiowany jako ciąg zdarzeń od idei (pierwszego pomysłu) do pierwszej praktycznej jego realizacji. W ujęciu szerokim Tidd i Bessant wyróżniają cztery zasadnicze fazy procesu innowacyjnego: poszukiwanie (okazji do innowacji) i wybór strategiczny, implementacja (realizacja pomysłów) oraz dyskontowanie wartości z innowacji [Jasiński 2013, s. 67–68].

Pojęcie innowacji na grunt ekonomii wprowadził na początku XX wieku J.A. Schumpeter, definiując je jako nowe kombinacje środków produkcji zachodzące w następujących przypadkach [Sojkin i in. 2009, s. 28]:

- wprowadzenie do produkcji nowego produktu lub ulepszenie istniejącego;
- wprowadzenie nowej lub udoskonalonej metody produkcji;
- otwarcie nowego rynku zbytu;
- zastosowanie nowych surowców lub półfabrykatów;
- wprowadzenie nowych form organizacji przedsiębiorstwa.

Przedstawiona powyżej definicja ma szeroki zakres podmiotowy, obejmujący zmiany o charakterze technicznym, ekonomicznym i organizacyjnym. W swoich rozważaniach Schumpeter wyróżnił inwencję (wynalazek), innowację i imitację (naśladownictwo), co zostało określone mianem tzw. triady Schumpetera. Według autora teorii inwencja to fakt naukowo-techniczny, innowacja jest przejawem wykorzystania inwencji, a imitacja jest upowszechnieniem się imitacji [Sojkin i in. 2009, s. 29–30]. Schumpeter podkreślał, że większy wpływ na rozwój gospodarczy ma innowacyjność przedsiębiorstw niż kapitał [Oniszczyk-Jastrzębek 2010, s. 38].

W literaturze przedmiotu do interpretacji pojęcia innowacji wyróżnia się dwa podejścia: *sensu stricto* (ujęcie wąskie) i *sensu largo* (ujęcie szerokie). W wąskim ujęciu innowacje są postrzegane jako zmiany o charakterze produktowym i procesowym (innowacja technologiczna), związane z materializacją nowej wiedzy z wynalazku w produkt lub technologię. Za reprezentantów wąskiego podejścia uważa się E. Mansfielda, dla którego innowację stanowi pierwsze rynkowe zastosowanie wynalazku, i Ch. Freemana, który definiuje innowację jako pierwsze handlowe zastosowanie nowego produktu, procesu, systemu lub urządzenia. Zgodnie z szerokim ujęciem E.M. Rogers za innowację uważa wszystko, co jest postrzegane przez ludzi jako nowe, niezależnie od obiektywnej nowości danej idei lub rzeczy. Podobnie P. Kotler uznaje za innowację każde dobro, usługę lub pomysł postrzegane przez kogoś jako nowe [Matusiak 2011, s. 15–16]. Z kolei P.F. Drucker



definiuje innowację jako celowe działanie polegające na wyszukiwaniu okazji do wprowadzania nowości. Wskazuje, że innowacje dotyczą wielu sfer życia: polityki, ekonomii, techniki i biznesu [Oniszczyk-Jastrząbek 2010, s. 38].

Współczesna, powszechnie przyjęta definicja pojęcia innowacja, opracowana przez Organizację Współpracy Gospodarczej i Rozwoju (OECD) i Eurostat, została zawarta w podręczniku metodologicznym (Oslo Manual) obejmującym zasady gromadzenia i interpretacji danych dotyczących innowacji wykorzystywanych w badaniach statystycznych omawianego zagadnienia. Zgodnie z Oslo Manual innowacja to: „wdrożenie nowego lub znacząco udoskonalonego produktu (wyrobu lub usługi) lub procesu, nowej metody marketingowej lub nowej metody organizacji w praktyce gospodarczej, organizacji miejsca pracy lub stosunkach z otoczeniem”. W związku z powyższym wyróżnia się cztery główne typy innowacji [Oslo Manual 2005, s. 47–55]:

- produktowe (produktu lub usługi), dotyczące udoskonalenia w obrębie cech lub zastosowań, na przykład specyfikacji technicznych, materiałów, komponentów, oprogramowania lub cech funkcjonalnych;
- procesowe, dotyczące udoskonalenia metody produkcji lub dostawy, obejmujące zmiany w zakresie technologii, urządzeń oraz (lub) oprogramowania;
- marketingowe, polegające na wdrożeniu nowej metody marketingowej (niestosowanej dotychczas przez przedsiębiorstwo), wiążącej się ze zmianami w projekcie/konstrukcji produktu lub zmianami w opakowaniu, dystrybucji, promocji lub strategii cenowej;
- organizacyjne, polegające na wdrożeniu nowej metody organizacyjnej (niestosowanej dotychczas przez przedsiębiorstwo) w organizacji miejsca pracy lub w stosunkach z otoczeniem.

Przedstawione powyżej rozważania dotyczące definicji innowacji ukazują złożoność poruszanej problematyki i wymagają odpowiedniej adaptacji tego pojęcia w odniesieniu do opakowań. W literaturze przedmiotu Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska [2011, s. 16] wskazują, że innowacje w opakowalnictwie nie mogą być utożsamiane jedynie ze „skomercjalizowanym wynikiem procesu rozwoju wynalazku” (np. nowym materiałem opakowaniowym lub procesem produkcji opakowań), a powinny być rozpatrywane z punktu widzenia zarówno przedsiębiorstw działających na rynku opakowań, jak i nabywców produktów w opakowaniach. Zgodnie z tym ujęciem z punktu widzenia konsumenta innowacją jest „każde opakowanie, idea czy koncepcja opakowania”, postrzegane przez niego jako nowe. Innowacja dla konsumenta [Sojkin 2009] to produkt, który zaspokaja nową potrzebę lub w lepszy sposób zaspokaja potrzebę już istniejącą. Z kolei biorąc pod uwagę podmioty branży opakowaniowej, innowacją w opakowalnictwie jest opracowane nowe (oryginalne) opakowanie, nowa wersja opakowania dotychczasowego [Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska 2011] czy nowy proces technologiczny [Sojkin i in. 2009]. Jako uzupełnienie powyższego ujęcia

definicji innowacji, Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska [2011, s. 16–17] przytaczają podział na kategorie: innowacje przełomowe i przyrostowe. Zgodnie z nim innowacja przełomowa to zupełnie nowe opakowanie (pod względem materiału opakowaniowego, formy konstrukcyjnej), dotychczas nieznanie w branży, a innowacja przyrostowa to stopniowe udoskonalanie istniejącego już opakowania poprzez wprowadzanie modyfikacji (dotyczących rozwiązań konstrukcyjnych, szaty graficznej).

Biorąc pod uwagę poziom oryginalności wprowadzanych nowych rozwiązań, w literaturze przedmiotu wyróżnia się [Dworczyk i Szlasa 2001, s. 75]: innowacje kreatywne (odnoszące się do oryginalnych wytworów danej jednostki, stanowiące rezultat pewnego wysiłku twórczego) i innowacje imitujące (powstałe w wyniku naśladownictwa i rozpowszechniania rozwiązań już istniejących). Odnosząc powyższe do branży opakowań, można wskazać na znaczącą rolę innowacji opartych na naśladownictwie znanych już rozwiązań, co jest związane z silną presją konkurencji. Inna klasyfikacja innowacji [Bogdanienko 2004, s. 11], oparta na kryterium związanym z tempem wprowadzania zmian przez przedsiębiorstwo, wyodrębnia: innowacje dostosowawcze (będące bezpośrednią odpowiedzią na nowe zjawiska w przedsiębiorstwie lub w jego otoczeniu, często o charakterze doraźnym) i innowacje planowe (przygotowane z odpowiednim wyprzedzeniem na podstawie przemysłanego scenariusza, najczęściej dotyczące zmian kompleksowych). W przypadku opakowań innowacje planowe mogą być związane ze zmianą przepisów prawnych, np. wprowadzeniem nowych regulacji, bądź rozszerzeniem dotychczasowych zasad dotyczących obowiązkowego znakowania produktów spożywczych w krajach Unii Europejskiej, które nakładają określone wymagania znakowania opakowań, wprowadzając jednocześnie okresy dostosowawcze.

Proces powstawania innowacji ma złożony charakter i wymaga wykorzystania wielu różnych źródeł. W literaturze przedmiotu wyróżnia się dwa główne źródła innowacji przyczyniające się do generowania pomysłów, idei lub zjawisk: wewnętrzne (endogeniczne) i zewnętrzne (egzogogeniczne), w tym krajowe i zagraniczne [Janasz i Kozioł 2007, s. 28]. W odniesieniu do podmiotów gospodarczych działających na rynku opakowań jako źródła wewnętrzne można wskazać jednostki organizacyjne w przedsiębiorstwie, takie jak: dział badań i rozwoju, dział marketingu, produkcji, zaopatrzenia, obsługi klienta czy techniczny. Do źródeł zewnętrznych zalicza się klientów, dostawców, konkurencję, licencje i know-how pozyskane od innych przedsiębiorstw, wyniki badań prowadzonych w jednostkach naukowo-badawczych, transfer technologii, przejęcie firm wdrażających innowacje, aliance strategiczne, targi i wystawy, konferencje naukowe, literaturę specjalistyczną [Stawasz 1999; Sojkin 2003, s. 197–202; Ankiel-Homa 2015]. Efektywne korzystanie ze źródeł wewnętrznych jest oparte na wiedzy i kreatywności pracowników, a także na umiejętnym motywowaniu pracowników przez kadrę kierowniczą, czemu sprzyja kultura innowacyjna [Popławski 2006].

Analogicznie do przedstawionego w podręczniku Oslo Manual podziału innowacji, w odniesieniu do opakowań Ankiel-Homa [2015] wyróżnia innowacje:

- materiałowe,
- technologiczne (procesowe),
- konstrukcyjno-graficzne (marketingowe),
- w zakresie identyfikacji produktów (opakowań).

Do innowacji materiałowych można zaliczyć zmiany w obrębie materiałów stosowanych do produkcji opakowań (nowe tworzywa, polimery oparte na monomerach pochodzących ze źródeł odnawialnych). W obrębie innowacji technologicznych należy wskazać nowoczesne systemy pakowania, takie jak np. opakowania aktywne i inteligentne. Innowacje konstrukcyjno-graficzne dotyczą zmian w warstwie wizualnej opakowań, a w zakresie identyfikacji opakowań można wymienić innowacyjne rozwiązania z zakresu automatycznego gromadzenia danych, takie jak kody kreskowe czy system identyfikacji radiowej.

Zgodnie z szerokim ujęciem innowacji firma konsultingowa Booz, Allen, Hamilton [za: Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska 2011] wprowadziła podstawową klasyfikację nowych produktów, w której wyróżnia sześć kategorii innowacji: produkty nowe na świecie, nowe linie produktu, produkty dodatkowe, udoskonalenia dotychczasowych produktów, produkty repozycjonowane i produkty redukujące koszty. W tabeli 1 przedstawiono powyższe kategorie wraz z przykładami odnoszącymi się do innowacji opakowaniowych.

**Tabela 1. Kategorie nowych produktów według Booz, Allen, Hamilton i przykłady innowacji opakowaniowych**

Kategoria nowych produktów	Przykłady innowacji opakowaniowych
Produkty nowe na świecie – tworzące nowy rynek	opakowania z biotworzyw
Nowe linie produktu – produkty pozwalające przedsiębiorstwu wejść po raz pierwszy na rynek	opakowania typu doypack do płynnych produktów żywnościowych
Produkty dodatkowe – uzupełniające już istniejące linie przedsiębiorstwa	puszki „sleek” z napojem Coca-Cola o pojemności 0,25 l
Udoskonalenia dotychczasowych produktów – nowe produkty, zastępujące dotychczasowe	opakowanie udoskonalone o zamknięcie typu open/closed (umożliwiające wielokrotne otwieranie i zamykanie)
Produkty repozycjonowane – dotychczasowe produkty przeznaczone na nowe rynki	opakowania z dostosowanym wizerunkiem do nowego rynku
Produkty redukujące koszty – nowe produkty, pełniące funkcje przy niższych kosztach	opakowania wykonane z nowych materiałów lub zastosowanie nowej technologii produkcji opakowań

Źródło: Na podstawie: [Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja-Jagielska 2011].

Reasumując powyższe rozważania, można wskazać najważniejsze cechy innowacyjnego opakowania, do których należą [Sojkin 2003; Szymczak i Ankiel-Homa 2007]:

- wysoka funkcjonalność, ergonomiczność i estetyka;
- szata graficzna zgodna z aktualnymi trendami na rynku produktów i opakowań,
- wysoka wartość informacyjna;
- spójność z pożądanym wizerunkiem marki i produktu.

Ponadto innowacyjne opakowanie powinno być przyjazne dla środowiska przyrodniczego i bezpieczne dla konsumenta, a także dostarczać określonych korzyści nabywcy, np. zapewniać dłuższy czas przydatności do spożycia zapakowanego produktu, wprowadzać udogodnienia, jak możliwość wielokrotnego zamykania opakowania czy konsumpcji w podróży oraz komunikowania o stanie zapakowanego produktu. Z kolei z punktu widzenia przedsiębiorstwa nowe opakowania wpływają na usprawnienie procesów produkcyjnych i organizacyjnych, poziom rentowności, a także wyróżnienie danego produktu spośród innych, co zapewnia przewagę konkurencyjną na rynku.

### 1.3. Determinanty rozwoju innowacji opakowaniowych

Opakowanie jest ważnym środkiem komunikacji marketingowej, zatem sukces rynkowy produktu jest bezpośrednio związany nie tylko z tym, jak nabywcy odbierają dany wyrób, ale również z tym, jak postrzegają jego opakowanie. Ma ono kluczowe znaczenie zwłaszcza w przypadku sprzedaży bezpośredniej, gdy konsumenci podejmują decyzje nabywcze często pod wpływem opakowania. Z tego względu trendy na rynku opakowań są indukowane zmianami na rynku dóbr konsumpcyjnych. Szczególne znaczenie mają opakowania produktów żywnościowych, ponieważ w ogólnej strukturze rynku ten segment jest dominujący. Z drugiej strony przedsiębiorstwa należące do branży opakowań podejmują wysiłki związane z wprowadzaniem nowych rozwiązań, dostrzegając, że aktywność innowacyjna jest istotnym elementem składowym potencjału organizacji i fundamentem do budowania przewagi konkurencyjnej, niejednokrotnie niezbędnym do funkcjonowania na współczesnym rynku.

Istnieje szereg czynników, które wpływają na zachowanie przedsiębiorstw i ich gotowość do wprowadzania innowacji na rynek. Determinanty te można podzielić na dwie zasadnicze grupy: zewnętrzne i wewnętrzne. Do czynników zewnętrznych zalicza się wpływy makro- i mikrootoczenia firmy (przepisy prawne, uwarunkowania ekonomiczne i technologiczne, trendy społeczno-kulturowe, trendy związane ze świadomością ekologiczną, działania konkurencji), a do wewnętrznych – zasoby przedsiębiorstwa, przyjęte strategie działania, infrastrukturę [Korzeniowski, Ankiel-Homa i Czaja 2011]. Decyzja podmiotu dotycząca wprowadzania innowacji na rynek wymaga przeanalizowania powyższych uwarunkowań, ponieważ nowe

rozwiązanie musi być zgodne nie tylko z aktualnymi wymaganiami prawnymi, ale także z trendami na rynku opakowań. Wprowadzenie innowacji przełomowej, np. dotyczącej zastosowania nowych materiałów, jak opakowania aktywne czy inteligentne, jest obarczone największym ryzykiem biznesowym. Z tego względu przedsiębiorstwa działające w branży opakowaniowej częściej decydują się na innowacje przyrostowe, dotyczące modyfikacji formy konstrukcyjnej czy szaty graficznej. Za najważniejsze czynniki wpływające na podjęcie decyzji odnośnie do wprowadzania innowacji opakowaniowych uważa się [Sojkin i in. 2003; Ankiel-Homa 2015]:

- dążenie do kreowania pozytywnego wizerunku i tożsamości marki oraz budowania przewagi konkurencyjnej;
- konieczność dostosowania do zmian technologicznych;
- dostosowywanie do zmieniających się potrzeb i oczekiwań nabywców, podążanie za trendami;
- konieczność wprowadzenia zmian ze względu na nowe regulacje prawne (np. dotyczące stosowania określonych materiałów opakowaniowych);
- wprowadzenie zmian w obrębie produktu (np. nowego składu) wymuszających zmiany w opakowaniu (np. zastosowanie nowego materiału, odmiennego znakowania);
- wprowadzanie produktu na nowy rynek (np. na eksport) i związana z tym konieczność dostosowania opakowania.

Analiza danych dostępnych w raportach dotyczących światowych trendów na rynku opakowań pozwala wyodrębnić najważniejsze czynniki wpływające na rozwój innowacji w tej branży, do których należą [Euromonitor International Ltd. 2015; PMMI 2015; Smithers Pira 2016; Mintel Group Ltd. 2017]:

- uwarunkowania społeczno-ekonomiczne;
- trendy na rynku produktów konsumpcyjnych przeznaczonych do szybkiego obrotu (FMCG);
- wzrost znaczenia działań prośrodowiskowych wspierany wymaganiami prawnymi;
- rozwój nowych form sprzedaży (handel elektroniczny).

Uwarunkowania społeczno-ekonomiczne są istotną grupą czynników, które wpływają na rozwój innowacji na rynku opakowań. Wzrost świadomości zdrowotnej społeczeństw, zmiany w stylu życia wiążą się ze zmianami modelu konsumpcji. Większa aktywność zawodowa kobiet, nienormowany czas pracy, mobilność, nieograniczony dostęp do informacji czy aktywny styl życia to czynniki, które powodują wzrost oczekiwań konsumentów wobec funkcjonalności opakowań, większą otwartość na najnowsze rozwiązania technologiczne z zakresu materiałów opakowaniowych i technik pakowania. Przyczyniają się one także do większego popytu na żywność wygodną, przekąski oraz produkty w opakowaniach umożliwiających ich dogodną konsumpcję w każdym miejscu. Zwiększenie liczby jednoosobowych gospodarstw domowych powoduje wzrost zainteresowania kupnem małych porcji żywności,

o dłuższym terminie przydatności do spożycia. Obserwuje się rosnącą popularność produktów spożywczych pakowanych w technologii aseptycznej. W przypadku krajów rozwijających się wzrost zamożności społeczeństw sprzyja dyfuzji zachodnich wzorców stylu życia oraz powoduje rosnące zainteresowanie nowościami na rynku dóbr konsumpcyjnych. Powyższe uwarunkowania sprzyjają rozwojowi innowacji materiałowych, w tym szerszemu wykorzystaniu giętkich tworzyw sztucznych oraz zmianom w konstrukcji opakowań w celu zwiększenia wygody użytkowania.

Rynek produktów konsumpcyjnych przeznaczonych do szybkiego obrotu (FMCG), obejmujący artykuły spożywcze, wyroby tytoniowe, kosmetyki, produkty chemii gospodarczej, środki czystości i higieny osobistej, należy do najbardziej dynamicznych i odpornych na kryzysy finansowe, ponieważ są to produkty zaspokajające podstawowe potrzeby konsumentów. Do istotnych cech tego rynku należą: różnorodna oferta produktów o stosunkowo niskich cenach, duży wolumen sprzedaży, niskie marże, liczne kanały dystrybucji. Innowacje opakowaniowe w tym segmencie dotyczą głównie funkcji ochronnej, marketingowej i kwestii związanych z ochroną środowiska przyrodniczego. Nowoczesne opakowania FMCG mają zapewniać większe bezpieczeństwo produktu, dłuższy termin przydatności do spożycia, większą funkcjonalność, wyróżniać się niebanalną szatą graficzną, a także wpisywać w trend zrównoważonego rozwoju [Żakowska 2016c]. Rozwiązania te obejmują wykorzystanie materiałów opakowaniowych o podwyższonej barierowości (w tym nanokompozytów polimerowych), opakowania aktywne i inteligentne, nowe formy konstrukcyjne zapewniające redukcję masy, a przy tym większą użyteczność, oparte na sztywnych i giętkich tworzywach sztucznych (np. opakowania typu doypack, pouche). Ponadto, w kontekście coraz silniejszego nacisku ze strony polityki publicznej na implementowanie rozwiązań ekologicznych, indukują większe zapotrzebowanie na biotworzywa [Farmer 2016]. W związku z rozwojem sektora FMCG i upowszechnieniem sprzedaży detalicznej w sklepach wielkopowierzchniowych obserwuje się nowe rozwiązania graficzno-konstrukcyjne w grupie opakowań zbiorczych gotowych na półkę, tzw. SRP (ang. *shelf ready packaging*). Opakowania te ułatwiają przemieszczanie towarów, usprawniają proces zapewniania półek sklepowych, a jednocześnie zapewniają atrakcyjne eksponowanie produktów. Przyczyniają się także do zwiększenia rozpoznawalności, co jest istotne w warunkach dużej konkurencji. W przypadku opakowań metalowych, które sukcesywnie są zastępowane materiałami o niższej masie, innowacje dotyczą rozwiązań konstrukcyjnych, takich jak ergonomiczny kształt czy udogodnienia w postaci systemów umożliwiających podgrzewanie zawartości bez stosowania dodatkowych urządzeń, jak płyta grzejna czy kuchenka mikrofalowa. Innowacyjne opakowania szklane to konstrukcje o zredukowanej masie, a także posiadające powłoki specjalne (np. z tlenków metali).

Z kolei rozwój handlu elektronicznego wpływa w znaczącym stopniu na innowacje w grupie opakowań z papieru i tektury. Obejmują one stosowanie materiałów



pozyskiwanych z rejonów, w których jest prowadzona zrównoważona gospodarka leśna, a także nowe formy konstrukcyjno-graficzne dostosowane do wymagań e-commerce, ułatwiające otwieranie i dogodne ponowne zapakowanie produktu, który konsument chce zwrócić do sklepu.

### **Przykłady innowacji opakowaniowych dostępnych na rynku**

Na rynku opakowań można odnaleźć zarówno innowacje materiałowe, technologiczne, konstrukcyjno-graficzne, jak i w zakresie identyfikacji produktów. Poniżej przedstawiono przykłady z każdej z wymienionych kategorii innowacji.

Przykładem innowacji materiałowych o stale rosnącym znaczeniu na rynku opakowań są biotworzywa. Pierwsze opakowania z polimerów biodegradowalnych pojawiły się na rynku w 1995 roku [Żakowska 2012]. Od tego czasu rynek opakowań przyjaznych środowisku przyrodniczemu znacząco się poszerzył nie tylko o nowe materiały z biopolimerów biodegradowalnych, ale także o te wykonane z biotworzyw nieulegających biodegradacji. Koncern Coca-Cola opracował technologię wytwarzania butelek z poli(tereftalanu etylenu) wykorzystującą początkowo 30% surowców roślinnych (w 2009 roku), a od 2015 roku także w 100% monomery pochodzące ze źródeł odnawialnych. Tak zwany BPET (bio-PET) do produkcji PlantBottle® jest otrzymywany z bio-glikolu etylenowego produkowanego z bio-etylenu (pochodzącego z etanolu pozyskiwanego w procesie przetwarzania wielocukrów roślinnych) oraz bio-kwasu tereftalowego otrzymywanego z przetwórstwa cukrów pochodzenia roślinnego. Produkty rozlewane w PlantBottle® z udziałem 30-procentowego bio-glikolu etylenowego znajdują się obecnie w 44 krajach na świecie, a koncern Coca-Cola planuje do 2020 roku zastąpić nią wszystkie opakowania produkowane z PET. Butelka PlantBottle® może być poddawana recyklingowi [<http://www.coca-colacompany.com/plantbottle-technology>].

Z biopolimerów biodegradowalnych dużym zainteresowaniem na rynku opakowań cieszy się PLA (polilaktyd). Największym producentem PLA jest firma NatureWorks, która pod nazwą Ingeo oferuje rodzinę materiałów z polilaktydu. Można je przetwarzać metodą wytłaczania (do postaci folii oraz płyt), termoformowania, formowania wtryskowego (także z rozdmuchiowaniem) oraz uzyskiwać z nich materiały spienione i włókna służące do produkcji tkanin i włókien. Kierunki aplikacji Ingeo są bardzo szerokie i poza opakowaniami produktów spożywczych obejmują tekstylia, włókniny do produktów higieny osobistej, obudowy sprzętu elektronicznego, karty elektroniczne. PLA może być także wykorzystywany do drukowania w formacie 3D [<http://www.natureworkslc.com>]. Innym biopolimerem biodegradowalnym o dużym znaczeniu na rynku opakowaniowym jest materiał na bazie skrobi o nazwie MaterBi (Novamont), z którego poza opakowaniami produkuje się również folie stosowane w rolnictwie, a także wypełniacze do zastosowań w branży motoryzacyjnej czy produkty higieny osobistej [<http://www.novamont.com>]. Kolejnym przykładem są produkty firmy Innovia Films o nazwie NatureFlex.

Jest to bogata rodzina folii, na bazie regenerowanej celulozy, biodegradowalnych i kompostowalnych, o wysokiej barierowości w stosunku do gazów, które znalazły szerokie zastosowanie w opakowaniach produktów spożywczych, stanowiąc alternatywę dla tradycyjnego polipropylenu [<http://www.innoviafilms.com>]. Stosowane są także nowe połączenia dostępnych biopolimerów, prowadzące do uzyskania materiału wielowarstwowego. Innowacyjny laminat na bazie PLA i poli(alkoholu winylowego) – PVOH, wytwarzany metodą współwytłaczania, został opracowany w ramach projektu BIO4MAP przez konsorcjum złożone z jednostek badawczych i firm branży opakowaniowej. Materiał ten jest biodegradowalny, kompostowalny i transparentny, a ze względu na swoje parametry użytkowe (wysoką barierowość) predestynowany do zastosowania w opakowaniach z modyfikowaną atmosferą (MAP, ang. *modified atmosphere packaging*) do sera i makaronów. Ze względu na rozpuszczalność w wodzie PVOH, jest on łatwy do oddzielenia od PLA, co ułatwia proces recyklingu. Łącznie ślad węglowy zastosowanych w laminacie wszystkich materiałów jest o 57% niższy od wartości tego wskaźnika dla tradycyjnych opakowań tej grupy produktów [Anonim 2016].

W grupie opakowań z biomateriałów ciekawą propozycją są talerze jednorazowe wykonane z jadalnych, sprasowanych otrębów, które nadają się do serwowania zarówno dań zimnych, jak i gorących i mogą być stosowane w piekarnikach i kuchenkach mikrofalowych [[www.biotrem.pl](http://www.biotrem.pl)]. Z kolei jadalne kubki do kawy (*Scoff-ee Cups*), wykonane z ciasta zabezpieczonego owinięciem z papieru na bazie masy cukrowej oraz powleczonego wewnątrz czekoladą, wprowadził do swojej oferty oddział KFC w Wielkiej Brytanii [<http://www.foodbeast.com/news/reza-aslan-aghori/>]. Na rynku dostępne są także tacki, miski i talerze ze sprasowanych liści palmowych lub pulpy stanowiącej odpad poprodukcyjny z przeróbki trzciny cukrowej.

Firmy Bosch Packaging Technology i BillerudKorsnäs opracowały pierwsze na świecie zgrzewane opakowanie papierowe przeznaczone do produktów sypkich (cukier, zboża, makarony, proszki) niezawierające folii z tworzyw sztucznych i produkowane na pionowej linii z jednoczesnym formowaniem, zgrzewaniem i napełnianiem (VFFS, ang. *vertical forming filling sealing machine*), wyposażonej w tzw. moduł ZAP. Moduł ten zapewnia precyzyjne powlekanie klejem minimalnej powierzchni materiału opakowaniowego, co w połączeniu z opracowanym innowacyjnym papierem Axello®ZAP umożliwia otrzymanie opakowań szczelnych wobec kurzu oraz insektów, takich jak: torebki płaskie, z fałdą boczną i z formowanym dnem z zamknięciem na górze lub na dole. Jak podaje producent, analiza LCA tego opakowania wykazała, że cechuje się ono o 65% niższym wskaźnikiem śladu węglowego w porównaniu do odpowiedniego opakowania wykonanego z folii z tworzywa sztucznego [<http://www.sealedpaperpackaging.com/spp/en/index.asp>].

Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie ICiMB we współpracy z firmą Vitrosilicon S.A. opracował innowacyjną technologię nanoszenia na



opakowania szklane nanostrukturalnych powłok z tlenków metali trwale związanych z podłożem. Zapewniają one większą odporność chemiczną, modyfikację właściwości optycznych (zwiększenie odporności na promieniowanie ultrafioletowe i w zakresie bliskiej podczerwieni), większą odporność na tarcie i zarysowanie powierzchni wyrobów szklanych oraz efekt dekoracyjny (mogą być bezbarwne i kolorowe) [Żelazowska i in. 2013].

Spośród innowacji materiałowych można wskazać także opakowania wykonane z organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych, w tym także nanokompozytów [Wojciechowska 2011, 2015], które w niniejszej monografii opisano szerzej w rozdziale 3. Należy zaznaczyć, że nanokompozyty polimerowe z udziałem nanocząstek, pomimo sukcesu rynkowego, jaki odniosły wybrane z nich, a także wprowadzonych w krajach Unii Europejskiej regulacji prawnych dotyczących nanomateriałów, nie uzyskały pełnej akceptacji społecznej. Może to stanowić barierę na drodze ich dalszego rozwoju [Świdorska-Środa i in. 2016]. Jednak dotyczy to głównie materiałów opakowaniowych, które mają kontakt z produktami spożywczymi oraz kosmetyków. Biorąc pod uwagę fakt, że nanokompozyty reprezentują tylko jedną z licznych grup materiałów hybrydowych, problem ten nie dotyczy materiałów opakowaniowych wykonanych z innych układów organiczno-nieorganicznych. Ponadto szeroki wybór komponentów stosowanych do ich produkcji, jak i różne metody syntezy stwarzają szanse na opracowanie materiałów o cechach dostosowanych do wybranej aplikacji i spełniających wymagania związane z zapewnieniem bezpieczeństwa ich użytkowania.

Przykładem innowacji technologicznych są rozwiązania z zakresu opakowań aktywnych i inteligentnych, które w odróżnieniu od konwencjonalnych (biernych) opakowań mogą wchodzić w interakcje z zapakowanym produktem. Opakowania aktywne to materiały i wyroby, które mają zdolność uwalniania substancji do opakowania lub ich absorbowania, a inteligentne to takie, które monitorują stan zapakowanej żywności lub jej otoczenia, informując o tych zmianach konsumenta [Rozporządzenie Komisji (WE) nr 450/2009, s. 3]. Do grupy opakowań aktywnych należą pochłaniacze tlenu, regulatory etylenu, pochłaniacze i emiterzy ditlenku węgla, pochłaniacze wilgoci, zapachów oraz materiały przeciwdrobnoustrojowe. Opakowania inteligentne mogą być wyposażone we wskaźniki historii temperatury, wskaźniki monitorujące świeżość żywności poprzez pomiar stężenia ditlenku węgla lub lotnych związków organicznych (np. amin), wskaźniki obecności tlenu i szczelności opakowania lub znaczniki RFID.

Do najszerzej rozpowszechnionych na rynku opakowań aktywnych należą pochłaniacze tlenu. Liderem w branży jest japońska firma Mitsubishi Gas Chemical Company, która opracowała żelazowy pochłaniacz w postaci proszku umieszczonego w saszetkach, o handlowej nazwie Ageless®. Zastosowanie pochłaniacza tlenu w opakowaniu, który usuwa gaz, w połączeniu z materiałem opakowaniowym o odpowiedniej barierowości ogranicza niekorzystne zmiany żywności wywołane

pod jego wpływem. Eliminacja tlenu z opakowania powoduje zahamowanie procesów utleniania żywności i jednocześnie uniemożliwia rozwój tlenowej mikroflory patogennej, co znacząco przedłuża trwałość produktu i zwiększa bezpieczeństwo konsumenta. Na rynku dostępne są także pochłaniacze tlenu oparte na kwasie askorbinowym (PureSea®, Oxyguard®), enzymach (Bioka Oxygen Scavenging Film) czy rozwiązaniach, w których pochłaniacz jest aktywowany odpowiednim promieniowaniem (OS 1000 od Cryovac®) lub katalizowany kobaltem (Oxbar™) [Cierpiszewski 2016]. Najnowsze rozwiązanie polega na wykorzystaniu jako pochłaniacza tlenu nanocząsteczek żelaza wprowadzonych do silikonu. Przewagą proponowanego pochłaniacza nad konkurencyjnymi jest jego wysoka zdolność do usuwania tlenu, nawet w warunkach całkowitego braku wilgoci [Foltynowicz i in. 2017]. Z opakowań przeciwdrobnoustrojowych na rynku najczęściej spotykane są materiały z nanosrebrem (np. AgIon™, Biomaster®). Inne przykłady to opakowania wykorzystujące ekstrakty z wasabi (Wasa Power™, Wasaouro™), z grejpfruta (Citrex™) czy ditlenek siarki (Uvasy™). Wśród nich ciekawą grupę stanowią jadalne przeciwdrobnoustrojowe materiały opakowaniowe, których przykładem są powłoki na bazie białka serwatki stosowane do pokrywania hot-dogów, zawierające jako substancję aktywną kwas p-aminobenzoowy czy aktywne folie z białka mleka wzbogacone olejkami eterycznymi z oregano i pimenty, stosowane do pakowania surowej wołowiny. Inne jadalne materiały przeciwdrobnoustrojowe to folie celulozowe z niziną wykorzystywane do pakowania kiełbasek frankfurterskich, folie na bazie żelatyny z handlową substancją aktywną o nazwie Nisaplin® stosowane do pakowania wędliny z indyka oraz powłoki z chitozanu wykorzystywane w opakowaniach dorsza i śledzi [Sánchez-Ortega i in. 2014]. W grupie opakowań inteligentnych rosnące znaczenie rynkowe mają wskaźniki historii temperatury, które monitorują warunki panujące podczas transportu i magazynowania i przekazują informacje o zmianach temperatury w otoczeniu zapakowanych produktów. Ze względu na sposób działania dzielą się na: wskaźniki krytycznej temperatury (CTI, ang. *critical temperature indicators*), integratory krytycznej temperatury i czasu (CTTI, ang. *critical temperature/time integrators*) i wskaźniki lub integratory czasu i temperatury (TTI, ang. *time-temperature integrators or indicators*). Wskaźniki CTI pokazują, czy została przekroczona przez pewien czas założona temperatura krytyczna (w zależności od rodzaju wskaźnika może to być okres od kilku minut do kilku godzin). Dostarczają zatem informacji jedynie o tym, czy produkt został narażony na temperaturę inną niż wskazana do jego przechowywania, ale nie pokazują, jak długo to trwało oraz czy zdarzyło się więcej niż raz. Wskaźniki CTTI informują o tym, czy temperatura krytyczna została przekroczona i pokazują sumaryczny czas, w którym odbiegała od wartości progowej. Wskaźniki TTI umożliwiają monitorowanie temperatury w trakcie wszystkich operacji logistycznych, jakim podlega produkt, przy czym nie ma ograniczenia w postaci temperatury progowej. Informują o całej historii temperatury, od momentu aktywowania, co można przeprowadzić w dowolnym momencie

w łańcuchu dostaw. Do najbardziej popularnych wskaźników w tej grupie należą produkty firmy 3M o nazwie MarkMonitor i OnVu<sup>TM</sup>. Zasada działania wskaźnika MarkMonitor opiera się na dyfuzji niebieskiego barwnika wzdłuż bibuły nasączonej estrami kwasów tłuszczowych. W wyniku zmian temperatury szybkość dyfuzji barwnika się zmienia, co jest widoczne na wskaźniku jako zmiana barwy kolejnych pól pomiarowych. Zakres działania MarkMonitor to przedział temp. od  $-17^{\circ}\text{C}$  do  $48^{\circ}\text{C}$  i czas jednego roku. OnVu<sup>TM</sup> jest wskaźnikiem termochromowym, nieodwracalnym. W wyniku aktywacji światłem ultrafioletowym rozpoczyna się zmiana koloru wskaźnika z bezbarwnego do niebieskiego, przy czym tempo procesu zależy od temperatury otoczenia. Wskaźnik zatem musi być odpowiednio skalibrowany w zależności od rodzaju zapakowanego produktu. Informacja o zmianie temperatury w czasie jest dostępna dla konsumenta poprzez porównanie powstałej na wskaźniku w trakcie przechowywania produktu barwy z kolorem grafiki umieszczonej fabrycznie na etykiecie OnVu<sup>TM</sup> (polem wzorcowym/odniesienia) [Cierpiszewski 2016]. Interesującym rozwiązaniem z zakresu wskaźników temperatury jest system Blulog opracowany przez polską firmę A4P Polska Sp. z o.o. [<http://blulog.eu/pl/>]. Blulog to system umożliwiający pomiar i rejestrację temperatury w czasie rzeczywistym, przy czym dane uzyskane podczas monitorowania są przekazywane drogą radiową do wirtualnego dysku (tzw. chmury) i archiwizowane za pomocą współpracującego oprogramowania, które może być obsługiwane z komputera lub elektronicznych urządzeń przenośnych. Dzięki temu rozwiązaniu możliwe jest odczytywanie nie tylko danych bieżących, ale też całej historii pomiarów. Cykliczne odczyty są zapisywane w wewnętrznej pamięci rejestratora Blulog, który może pracować 3 lata, ma wielkość karty kredytowej i jest umieszczany przy jednostce, dla której ma być prowadzony monitoring temperatury. Precyzja pomiaru wynosi  $0,2^{\circ}\text{C}$  dla zakresu temp. od  $0^{\circ}\text{C}$  do  $30^{\circ}\text{C}$  oraz  $0,4^{\circ}\text{C}$  na pozostały zakres temp., czyli od  $-30^{\circ}\text{C}$  do  $70^{\circ}\text{C}$ . System współpracuje z internetem, co umożliwia nadzorowanie temperatury z dowolnej lokalizacji. Zaletą rejestratora Blulog jest także możliwość ponownego wykorzystania po upływie czasu jego pracy lub pozostawienie czytnika do celów archiwizacji. Przekroczenie określonego progu temperatury jest sygnalizowane dodatkowo za pomocą świecącej diody. Poza wykorzystaniem do rejestrowania zmian temperatury w otoczeniu produktów żywnościowych wymagających łańcucha chłodniczego w handlu detalicznym oraz jednostek spaletyzowanych system ma także zastosowanie w monitoringu temperatury w szpitalach, serwerowniach, rolnictwie, a także może być umieszczany w magazynach, hurtowniach czy na ciężarówkach (wersja Blutrack).

Do rozwiązań z zakresu opakowań inteligentnych należą także opakowania z nadrukiem wykonanym za pomocą farb termochromowych, których określone elementy grafiki stają się widoczne (lub zanikają), jeśli produkt jest przechowywany we właściwej dla konsumpcji temperaturze. Stosowane są one na opakowaniach napojów, takich jak piwo, Coca-Cola czy produkty mleczne.

Liczne przykłady innowacyjnych form konstrukcyjnych opakowań można odnaleźć na rynku produktów spożywczych. Ciekawe rozwiązanie wprowadził Suntory Holdings Ltd., właściciel marki Orangina, który oferuje napój w puszcze zawierający pulpę owocową i wymagający wstrząśnięcia, aby smak produktu był bardziej wyrazisty i pełny. Pomimo informacji producenta o zalecanym zmieszaniu produktu konsumenci byli niechętni, by to robić, ze względu na przyzwyczajenie do ostrożnego postępowania z gazowanym napojem w puszcze, którego nie należy wstrząsać, aby uniknąć rozlania zawartości podczas otwierania. Wprowadzono zatem niecodzienne rozwiązanie konstrukcyjne polegające na umieszczeniu elementów służących do otwarcia puszki na dnie opakowania („do góry nogami”), co niejako zmusza konsumenta do odwrócenia produktu i tym samym zmieszania pulpy owocowej z pozostałą treścią napoju [<http://www.suntory.com>].

Kolejnymi innowacyjnymi opakowaniami, które mogą znaleźć nabywców wśród osób zainteresowanych personalizacją produktu, są butelki do wina produkowanego przez Terravant Wine Company, wyróżniające się na rynku ciekawymi etykietami. Scratchpad<sup>TM</sup> to etykieta zaprojektowana tak, aby konsument mógł sporządzić na niej własne notatki czy rysunki. Dzięki temu możliwa jest personalizacja zakupionego wina lub wykorzystanie opakowania jako nośnika treści kierowanych do osoby, którą nabywca chce nim obdarować [<http://www.terra-vant.com/portfolio/#scratchpadcellars>]. Ciekawe rozwiązanie w ofercie tego producenta to także „animowana” etykieta (Switchcraft<sup>TM</sup>) z wizerunkiem twarzy, wykonana techniką druku lentikularnego (soczewkowego), który umożliwia oglądanie różnych obrazów na jednym obszarze, w zależności od kąta spojrzenia. Podczas manipulacji butelką, co powoduje ustawienie nadruku pod różnym kątem widzenia względem obserwatora, powstaje efekt „mrugania okiem” [<http://www.terravant.com/port-folio/#scratchpadcellars>]. Innym przykładem rozwiązania służącego do personalizacji opakowań i jednocześnie wprowadzania elementów umożliwiających rozpoznanie produktu oryginalnego jest folia holograficzna HoloCrown. Pierwszą technologię nanoszenia hologramów, przeznaczoną na dekoracyjne puszki z blachy białej, opracowała Firma Crown Speciality Packaging Europe [Anonim 2015].

Innowacyjne opakowania wprowadza regularnie na rynek w limitowanych edycjach koncern Coca-Cola. Przykładem jest butelka tego napoju z zamontowaną kamerą umożliwiającą konsumentowi zrobienie zdjęcia lub butelka posiadająca nakrętkę pozwalającą na nagranie krótkiej wiadomości głosowej, która może być następnie odtworzona po otwarciu opakowania. Ciekawym produktem w ofercie koncernu było opakowanie z zaprojektowaną etykietą w taki sposób, aby umożliwić wykonanie z niej przyczepionej do butelki kokardy, co miało sugerować nabywcom, że napój ten może być postrzegany jako prezent.

Stora Enso opracowała innowacyjne opakowanie transportowe z tektury falistej przeznaczone do pakowania mebli, którego odpowiednia konstrukcja spowodowała redukcję rozmiarów o 38% w porównaniu do dotychczas stosowanego.

Ponadto zmiana wymiarów umożliwiła zwiększenie załadunku ciężarówek o 60%, co znacząco wpłynęło na obniżenie kosztów transportu oraz ma pozytywny efekt środowiskowy [Stora Enso Packaging Solutions 2015a].

Przykładem innowacji z zakresu identyfikacji towarów jest wykorzystanie kodów automatycznej identyfikacji w technologiach mobilnych. Organizacja GS1 Polska, w porozumieniu z dostawcami oprogramowania przeznaczonego dla urządzeń przenośnych i sklepami internetowymi, wprowadziła narzędzia umożliwiające dogodny dostęp firmom i konsumentom do wiarygodnych informacji o towarach. Przykładem takiej usługi jest elektroniczny rejestr produktów Moje GS1, z którego konsumenci mogą korzystać za pomocą bezpłatnej aplikacji mobilnej Mobit Skaner. Po zeskanowaniu kodu kreskowego umieszczonego na opakowaniu za pomocą telefonu z oprogramowaniem Android mogą poprzez Mobit Skaner uzyskać pełną informację o produkcie, a także zapoznać się z informacjami dodatkowymi, np. opiniami konsumentów, recenzjami lub przeczytać przepisy kulinarne z nim związane. Ponadto użytkownik aplikacji może także otrzymać ostrzeżenie, jeśli produkt został uznany za niebezpieczny i wpisany do odpowiedniego rejestru, dzięki zintegrowaniu aplikacji z danymi gromadzonymi przez UOKIK (Urząd Ochrony Konkurencji i Konsumentów), GIS (Główny Inspektorat Sanitarny) oraz RAPEX (Rapid Alert System – system wczesnego ostrzegania w krajach Unii Europejskiej) [<http://www.ilm.poznan.pl/oferta/wdrazanie-systemow-adc.html>].

Obecne trendy na rynku opakowań wskazują na duże zainteresowanie konsumentów nowymi rozwiązaniami, co z kolei zachęca przedsiębiorstwa do podejmowania wysiłków związanych z wdrażaniem innowacji. Przedsiębiorcy intensywnie poszukują nowych pomysłów, aby sprostać rosnącym wymaganiom nabywców, a liczne przykłady ich realizacji można odnaleźć na sklepowych półkach. W wielu wypadkach innowacje nie dotyczą jedynie warstwy wizualnej, ale wnoszą określone udogodnienia, co sprawia, że nowoczesne opakowania są nie tylko interesujące i różnorodne, ale przede wszystkim funkcjonalne. Innowacje wpływają również na bardziej efektywną realizację nadrzędnej funkcji opakowania, jaką jest ochrona produktu. Ma to szczególne znaczenie w przypadku żywności. Nowoczesne systemy pakowania pozwalają znacząco wydłużyć jej trwałość bez konieczności stosowania konserwantów. Umożliwiają także konsumentowi wykorzystanie takiej porcji produktu, jaka jest mu w danym momencie potrzebna, i bezpieczne przechowanie pozostałej części. W konsekwencji przyczynia się to do ograniczania niekorzystnego zjawiska, jakim jest marnotrawienie żywności. Innym ważnym aspektem wprowadzania innowacji na rynku opakowań jest wdrażanie prośrodowiskowych rozwiązań, zgodnie z nurtem zrównoważonego rozwoju, promujących ochronę środowiska przyrodniczego.

## 2. UKŁADY HYBRYDOWE W KREOWANIU INNOWACJI MATERIAŁOWYCH

Materiały hybrydowe (ang. *hybrid materials*) stanowią jeden z bardziej interesujących obszarów badań naukowych, ponieważ dzięki swej specyficznej budowie umożliwiają łączenie cech komponentów o odmiennych właściwościach. Szeroki wachlarz dostępnych metod ich syntezy sprzyja rozwojowi nowych materiałów. Synergiczne połączenie organicznych i nieorganicznych komponentów na poziomie molekularnym pozwala uzyskać materiały nowej generacji, o wyjątkowych cechach, które znajdują zastosowanie w wielu obszarach, między innymi w chemii, fizyce, medycynie czy inżynierii materiałowej. Szerokie możliwości kombinacji komponentów i modyfikacji właściwości materiałów hybrydowych w kontrolowany sposób pozwalają na precyzyjne projektowanie i otrzymywanie układów, które są w stanie sprostać obecnym wyzwaniom technologicznym. Organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe to najczęściej połączenia organicznych polimerów i nieorganicznych komponentów, wykazujące jednocześnie cechy łączące zalety obu składników, tj. charakteryzujące się elastycznością, łatwością formowania, a zarazem wysoką stabilnością termiczną i wytrzymałością mechaniczną.

Słowo „hybryda” pochodzi od łacińskiego *hybrida*, co oznacza: „mieszaniec” [Drisko i Sanchez 2012]. W mitologii antycznej koncept tworzenia hybryd („krzyżówek”) znajdował uzewnętrznienie w fantastycznych stworzeniach, przedstawianych najczęściej jako półczłowiek, półzwierzę. Idea hybrydyzacji ma swoje początki w biologii, której to nauce zawdzięczamy powstanie nowych gatunków roślin czy zwierząt, odznaczających się lepszymi cechami od ich pierwowzorów. W chemii termin „hybryda” ma dwa znaczenia. Pierwsze z nich dotyczy teorii hybrydyzacji, opisującej proces tworzenia uśrednionych energetycznie orbitali, które w stosunku do wyjściowych cechują się zmianą kształtu i rozmieszczenia w przestrzeni w sposób jak najbardziej symetryczny, uwzględniając ich kształt i energię. Drugie znaczenie słowa „hybryda” odnosi się do materiałów powstałych poprzez jednorodne połączenie odmiennych komponentów, którym to materiałom poświęcono niniejszy rozdział.



## 2.1. Pojęcie i klasyfikacja materiałów hybrydowych

W literaturze naukowej funkcjonuje kilka definicji materiałów hybrydowych, co jest wynikiem ich złożonej natury, a także ewoluującej przez lata wiedzy na temat ich budowy. Znaczący wpływ na zakres stosowania określenia *materiał hybrydowy* miał rozwój metod syntezy oraz technik pomiarowych stosowanych do ich charakteryzacji, co jednocześnie sprzyjało szerszej dyskusji naukowej na ten temat [Kickelbick 2007; Nanko 2009; Sanchez i in. 2011]. W 2007 roku Międzynarodowa Unia Chemii Czystej i Stosowanej (ang. International Union of Pure and Applied Chemistry – IUPAC) zdefiniowała materiał hybrydowy jako jednorodną mieszaninę komponentów nieorganicznych, organicznych lub obu typów tych składników. Co istotne, komponenty te przenikają się wzajemnie w skali mniejszej niż  $1\ \mu\text{m}$  [IUPAC 2015]. Kickelbick [2014] wskazuje, że definicja ta jest bardzo pojemna i obejmuje szereg materiałów, takich jak: różne rodzaje nieorganicznych materiałów krystalicznych, mieszaniny polimerowe, nanokompozyty. Za bardziej precyzyjne uważa definiowanie materiałów hybrydowych jako układy zbudowane z co najmniej dwóch składników, nieorganicznego i organicznego, które są rozproszone w materiale na poziomie molekularnym [Kickelbick 2014]. W literaturze naukowej nie ma jednomyślności co do wyraźnego rozróżniania pojęć materiał hybrydowy i nanokompozyt [Sanchez i in. 2011]. Kickelbick [2007] wskazuje, że granica pomiędzy tymi określeniami jest płynna, aczkolwiek istnieją przesłanki, by je rozdzielać. Nanokompozyty to materiały, w których przynajmniej jeden z komponentów posiada wymiar w nanoskali, czyli w zakresie 1–100 nm. Natomiast połączenie komponentów na poziomie molekularnym może skutkować pojawieniem się odrębnych właściwości niż te, którymi wykazują się zbudowane z takich samych składników nanomateriały [Kickelbick 2014]. Jako spójną płaszczyznę definiowania materiałów hybrydowych podkreśla się natomiast fakt, że nie stanowią one prostej mieszaniny w sensie fizycznym i ich właściwości nie są sumą cech komponentów, a wynikają z ich oddziaływań międzyfazowych. Ta cecha materiałów hybrydowych nie tylko odróżnia je od konwencjonalnych tworzyw, ale przede wszystkim stanowi ich nadrzędną zaletę. W szczególności korzystne jest połączenie w jednym materiale komponentów organicznych z nieorganicznymi, których właściwości są zdecydowanie odmienne. W większości przypadków faza nieorganiczna determinuje parametry mechaniczne materiału, a organiczna odpowiada za sposób połączenia komponentów [Kickelbick 2007]. Poza klasycznymi polimerami fazę organiczną mogą także stanowić polimery przewodzące, co nadaje materiałom hybrydowym dodatkowe interesujące właściwości [Gomez-Romero 2001]. W tabeli 2 zestawiono podstawowe cechy klasycznych materiałów nieorganicznych i organicznych.



**Tabela 2. Porównanie właściwości materiałów nieorganicznych i organicznych**

Właściwości	Materiały	
	nieorganiczne (SiO <sub>2</sub> , tlenki metali przejściowych – TMO)	organiczne (polimery)
Rodzaj wiązania	jonowe lub jonowo-kowalencyjne [M–O]	kowalencyjne [C–C], siły van der Waalsa, wodorowe
Temp. zeszklenia	wysoka > 200°C	niska (–120°C – 200°C)
Stabilność termiczna	wysoka >100°C	niska (<350°C; wyjątek to poliimidy 400°C)
Gęstość	2,0–4,0 g/cm <sup>3</sup>	0,9–1,2 g/cm <sup>3</sup>
Współczynnik załamania światła	1,15–2,7	1,2–1,6
Właściwości mechaniczne	twardość, wytrzymałość, kruchość	elastyczność, plastyczność
Hydrofobowość	hydrofilowe	hydrofilowe/hydrofobowe
Przepuszczalność gazów	niska	przepuszczalne
Właściwości elektroniczne	izolatory, półprzewodniki (SiO <sub>2</sub> , TMO) utleniająco-redukcyjne (TMO) właściwości magnetyczne	izolatory, przewodniki utleniająco-redukcyjne
Zdolności przetwórcze	ograniczone dla proszków (konieczność zmieszania z polimerami lub zdyspergowania), duże dla powłok zol-żel	duże (wytłaczanie, formowanie wtryskowe, termoformowanie, wylewanie cienkich filmów, kontrolowana lepkość)

Źródło: [Sanchez i in. 2005].

Z przedstawionego w tabeli 2 porównania można zauważyć, że nieorganiczne komponenty zapewniają materiałom hybrydowym odporność termiczną, mechaniczną, a organiczne – odpowiednią plastyczność czy zdolność formowania. Zaawansowane metody syntezy materiałów hybrydowych umożliwiają liczne kombinacje takich połączeń, a tym samym wytwarzanie materiałów wielofunkcyjnych. Istotną zaletą materiałów hybrydowych jest także ich łatwość przetwórstwa. Wynika to po części z faktu, że zawierają w swej kompozycji organiczne polimery, ale także z możliwości tworzenia usieciowanej struktury nieorganicznej z udziałem niskocząsteczkowych prekursorów, podobnie jak w reakcjach polimeryzacji. Stąd materiały hybrydowe można otrzymywać w niemalże każdej formie, od ciał stałych, litych i porowatych, po folie czy cienkie powłoki [Sanchez i in. 2005].

### 2.1.1. Naturalne i syntetyczne materiały hybrydowe

Historia materiałów hybrydowych wiąże się z występowaniem w naturze układów zbudowanych z komponentów organicznych i nieorganicznych połączonych w skali molekularnej, o wyjątkowej, skomplikowanej strukturze i interesujących

właściwościach. Idea tworzenia materiałów na wzór budowy i zasad funkcjonowania organizmów od lat wzbudzała zainteresowanie, a rozwój biomimetyki znacząco przyczynił się także do opracowania nowych materiałów hybrydowych. Jednak wprowadzenie na szeroką skalę syntetycznych, funkcjonalnych materiałów hybrydowych było ściśle związane z postępem technologicznym i rozwojem technik pomiarowych, które umożliwiły dokładne poznanie budowy układów naturalnych oraz zrozumienie sposobu, w jaki powstają. Obecnie, pomimo szerokiej wiedzy w tym zakresie, tylko część z występujących w naturze układów hybrydowych udało się odwzorować, a obszar ten jest nadal źródłem inspiracji dla innowacyjnych rozwiązań z zakresu inżynierii materiałowej. Przykładem naturalnych organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych o interesujących właściwościach są pancerze skorupiaków, muszle mięczaków czy kości i zęby kręgowców [Sanchez i in. 2005]. Materiały te stanowią połączenia ceramicznych, twardych i kruchych komponentów z elastycznymi polimerami, co zapewnia wysoką odporność na narażenia mechaniczne. Macica perłowa perłopławów cechuje się znaczną wytrzymałością mechaniczną, sprężystością, a przy tym charakterystyczną opalizacją, co jest wynikiem specyficznej struktury tego materiału hybrydowego. Zbudowany jest on w 95% z heksagonalnych płytek aragonitu (polimorficzna odmiana węgla wapnia), ułożonych równolegle, jedna nad drugą, tworzących strukturę lamelarną i połączonych ze sobą za pomocą biopolimeru. Taki układ zapewnia wysoką odporność na pękanie międzywarstwowe [Wang i in. 2001]. Podobne właściwości mechaniczne posiadają kości kręgowców, które są zbudowane z krystalizującego na podłożu biologicznym, jakim są włókna białkowo-kolagenowe, w postaci heksagonalnych kryształów, hydroksyapatytu [Sanchez, Arribart i Giraud Guille 2005]. Opisane powyżej naturalne organiczno-nieorganiczne hybrydy stały się inspiracją dla naukowców z laboratorium CNRS (Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Ceramiques, Saint-Gobain), którzy wspólnie opracowali ceramiczny materiał zbliżony budową i właściwościami do masy perłowej [Bouville i in. 2014]. Nowy materiał uzyskano z koloidalnego roztworu następujących komponentów: płytek trójtlenku glinu (o wymiarach: średnica 7  $\mu\text{m}$ , grubość 500 nm), nanocząstek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz fazy ciekłej  $\text{SiO}_2$ -CaO, które stopniowo zamrażano w celu uzyskania kontrolowanego wzrostu kryształków lodu. W tych warunkach płytki tlenku glinu ulegały samoorganizacji w postaci stosów. Następnie próbki sprasowano i poddano spiekaniu w temperaturze rzędu 1500°C. W testach laboratoryjnych wykazano, że tak uzyskana blokowa konstrukcja skutecznie utrudnia rozprzestrzenianie się pęknięć.

Pierwsze hybrydy wytworzone przez człowieka przed wieloma laty powstały bez pełnej wiedzy ówczesnych twórców dotyczącej ich niezwykłych właściwości. Zalicza się do nich błękit majański, jeden z najtrwalszych obecnie znanych ludzkości barwników, który był używany przez Majów w VIII wieku n.e. do dekorowania naczyń,

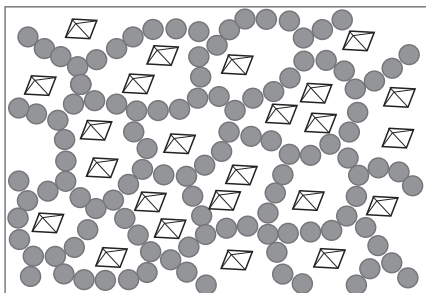
kodeksów i rzeźb [Sanchez i in. 2005]. Co niezwykle, pigment ten przetrwał wiele lat w formie prawie niezmienionej w trudnym, subtropikalnym klimacie, wykazując wysoką odporność na działanie kwasów, zasad czy rozpuszczalników organicznych. Malowidła wykonane z jego użyciem po dziś dzień zachowały, dzięki specyficznej budowie, wyjątkowo żywy, błękitny kolor. Pigment majański powstał poprzez połączenie indygo (ciemnobłękitnego barwnika występującego naturalnie w liściach indygowca barwierskiego) i minerału pałygorskitu (uwodnionego krzemianu magnezu i glinu). W wyniku ogrzewania obu składników w temperaturze rzędu 150–200°C otrzymano organiczno-nieorganiczny materiał hybrydowy, w którym cząstki indygo wnikały w strukturę minerału i wiązały się z nim za pomocą wiązań wodorowych [Hirst 2015; Sanchez i in. 2005].

Pierwsze organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe, które można uznać za sukces komercyjny, pojawiły się na rynku w latach 50. ubiegłego wieku [Arkles 2001]. Ówczesne rozwiązania stanowiły hybrydowe farby będące dyspersjami nanocząstek nieorganicznych pigmentów w mieszaninie związków organicznych (ropuszczalników, związków powierzchniowo czynnych). Wówczas termin *materiał hybrydowy* nie był używany, a dalszy rozwój tych układów wiązał się ściśle z postępem w dziedzinie chemii polimerów i przemyśle tworzyw sztucznych. Z końcem lat 50. pojawiły się także doniesienia naukowe dotyczące prac nad syntezą hybryd zbudowanych z materiałów nieorganicznych o strukturze lamelarniej (np. glinokrzemianów), z wtrąconymi pomiędzy warstwami komponentami fazy organicznej [Zhu i Yuan 2015]. Prawdziwy rozkwit technologii materiałów hybrydowych przypada na lata osiemdziesiąte ubiegłego wieku, w których nastąpił intensywny rozwój tzw. *chemii mokrej* (franc. *chimie douce*, ang. *soft chemistry*), a wraz z nią techniki zol-żel. Metoda ta szybko zyskała na znaczeniu jako doskonałe narzędzie do syntezy materiałów hybrydowych, ponieważ oferowała szereg zalet, do których należą: łagodne warunki prowadzenia reakcji, niskie temperatury syntezy, możliwość stosowania prekursorów metaloorganicznych, organicznych rozpuszczalników, a wreszcie zdolność łączenia w kontrolowany sposób komponentów organicznych i nieorganicznych w skali nanometrycznej [Sanchez i in. 2005]. Rolę procesu zol-żel w otrzymywaniu materiałów hybrydowych szczegółowo przedstawiono w dalszej części niniejszej monografii. Lata 1980–1995 były szczególnie obfite w doniesienia naukowe dotyczące układów organiczno-nieorganicznych, które często powstawały na polu współpracy grup badawczych zajmujących się ceramiką i szkłem z naukowcami związanymi głównie z polimerami. Lata 90. przyjmuje się za okres, w którym utrwaliło się pojęcie *materiały hybrydowe* [Zhu i Yuan 2015]. Obecnie tzw. funkcjonalne materiały hybrydowe stanowią intensywnie rozwijający się obszar badań, będący źródłem innowacyjnych rozwiązań i materiałów syntezowanych „na miarę”, o ściśle zdefiniowanych właściwościach.

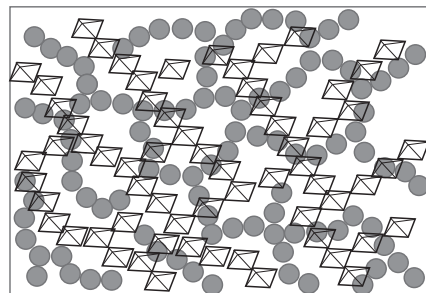
## 2.1.2. Klasyfikacja materiałów hybrydowych

Właściwości materiałów hybrydowych są wynikiem międzyfazowych oddziaływań pomiędzy ich komponentami, których odmienna natura stanowi podstawę do ich podziału na dwie osobne kategorie [Drisko i Sanchez 2012]. Ze względu na rodzaj wiązania pomiędzy składnikami materiały hybrydowe dzielą się na dwie klasy. Klasa I obejmuje materiały, w których oddziaływania pomiędzy komponentami są słabe, takie jak: siły van der Waalsa, wiązania wodorowe, siły elektrostatyczne czy wiązania jonowe. W materiałach klasy II dwie fazy połączone są za pomocą silnych wiązań: kowalencyjnych. W materiałach hybrydowych często występują jednocześnie oddziaływania obu typów, ale ze względu na duże znaczenie silnych oddziaływań takie materiały hybrydowe zaliczane są do klasy II [Romero i Sanchez 2004; Krasia-Christoforou 2015]. Ponadto, ze względu na gradację siły wiązań chemicznych, należy zauważyć, że w niektórych przypadkach wiązania wodorowe mogą oddziaływać silniej niż słabe wiązania koordynacyjne. W grupie materiałów hybrydowych klasy I wyróżnia się: mieszaniny (ang. *blends*) i wzajemnie przenikające się sieci (ang. *interpenetrating networks* – IPNs), w których nie występują silne oddziaływania pomiędzy komponentami (rysunek 4).

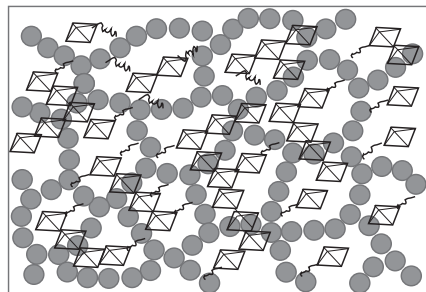
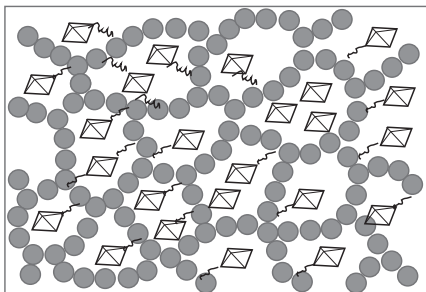
A. Mieszanina



B. IPNs – wzajemnie przenikające się sieci



C i D. Hybrydy połączone wiązaniami kowalencyjnymi



Rysunek 4. Typy materiałów hybrydowych

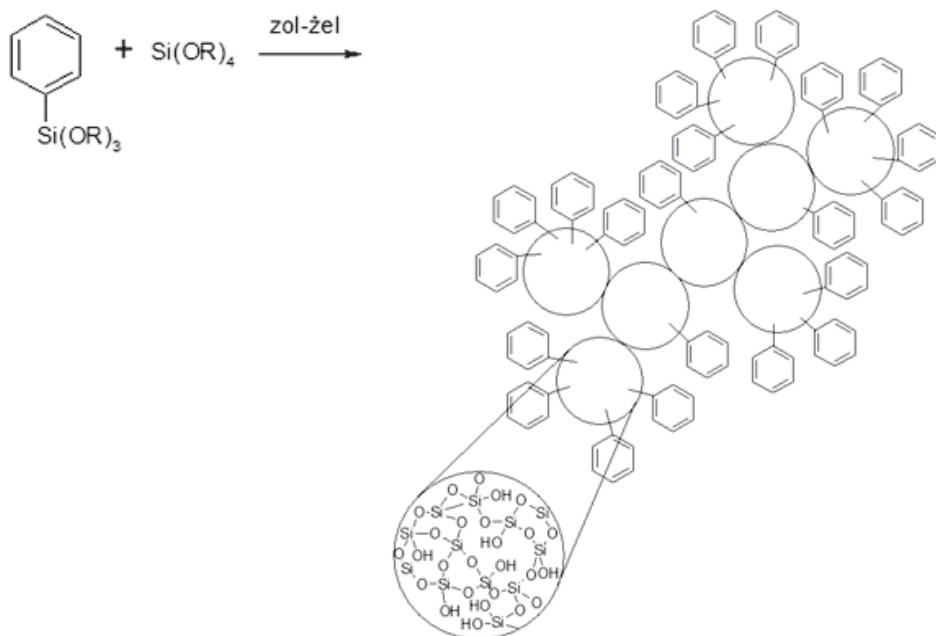
Źródło: Na podstawie: [Kickelbick 2007]

Przykładem mieszaniny (rysunek 4A) jest materiał hybrydowy zbudowany z polimeru organicznego, w którym są osadzone pojedyncze, oddzielone od siebie komponenty nieorganiczne. W zależności od rodzaju grup funkcyjnych, obecnych w poszczególnych komponentach, w materiale tego typu możliwe jest występowanie słabego sieciowania za pomocą oddziaływań fizycznych. Znane są także mieszaniny, w których nieorganiczne komponenty są osadzone w usieciowanym polimerze organicznym. Materiał hybrydowy natomiast, w którym sieci nieorganiczna i organiczna wzajemnie się przenikają (tzw. IPNs), można otrzymać w reakcji zol-żel, w obecności polimeru organicznego (rysunek 4B). Materiały hybrydowe klasy II powstają, gdy oddzielne komponenty fazy nieorganicznej (np. klastry) są kowalencyjnie związane organicznym polimerem (rysunek 4C) lub gdy nieorganiczne i organiczne polimery są wzajemnie połączone silnym wiązaniem kowalencyjnym (rysunek 4D) [Kickelbick 2007; Carraro i Gross 2014].

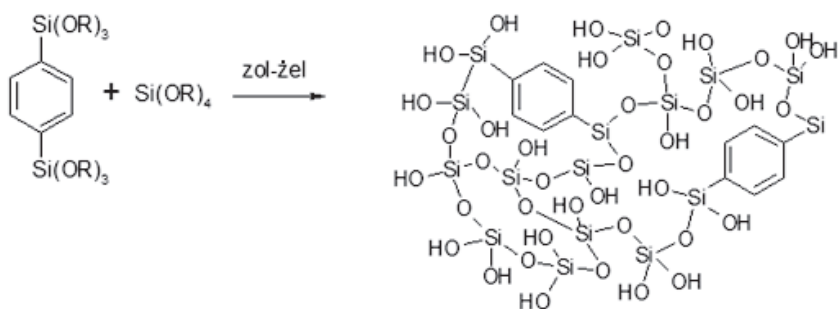
Poza kryterium, jakim jest rodzaj wiązania pomiędzy komponentami, w klasyfikacji materiałów hybrydowych bierze się również pod uwagę właściwości strukturalne. W zależności od charakteru chemicznego związku organicznego biorącego udział w syntezie materiału hybrydowego wyróżnia się: modyfikatory sieci, czynniki funkcjonalizujące sieć i czynniki budujące sieć (rysunek 5). W przypadku gdy komponent organiczny zawiera grupę funkcyjną zdolną do przyłączenia do fazy nieorganicznej (np. grupę trialkoksylosilową), może spełniać funkcję tzw. modyfikatora sieci, ponieważ w powstałym materiale hybrydowym faza nieorganiczna jest jedynie zmodyfikowana poprzez przyłączoną grupę organiczną. Przykładem takiego związku jest fenylotrialkoksylosilan, który w procesie zol-żel modyfikuje sieć krzemionkową w reakcji grupy trialkoksylosilowej (rysunek 5A), jednak nie posiada innych reaktywnych grup funkcyjnych umożliwiających dalszą modyfikację powstałego materiału hybrydowego. W przypadku gdy reaktywna grupa funkcyjna jest wbudowana, mówi się o czynniku funkcjonalizującym sieć (rysunek 5C). Natomiast gdy komponent organiczny posiada co najmniej dwie grupy funkcyjne o czynniku budującym sieć (rysunek 5B). Faza nieorganiczna stanowi wówczas integralną część sieci hybrydowej zbudowanej zarówno z części nieorganicznej, jak i organicznej [Kickelbick 2007].

Metoda otrzymywania materiałów hybrydowych klasy I posiada szereg zalet, którymi są: nieskomplikowany proces syntezy, możliwość stosowania innych prekursorów niż heterofunkcyjne związki metaloorganiczne czy, jeśli zachodzi taka potrzeba, możliwość łatwego usunięcia fazy organicznej celem uzyskania materiałów o skomplikowanej architekturze na drodze samoorganizacji. Obecnie większym zainteresowaniem cieszą się materiały hybrydowe klasy II. W zależności od warunków syntezy, jak i rodzaju użytego prekursora materiały te można zaliczyć do organiczno-nieorganicznych kopolimerów lub nanokompozytów. Obecność silnego wiązania kowalencyjnego pomiędzy komponentem organicznym i mineralnym wiąże się z licznymi zaletami: możliwością syntezy całkowicie nowych

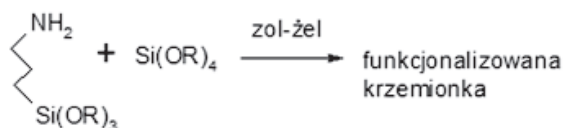
### A. Modyfikator sieci



### B. Czynn timer budujący sieć



### C. Czynn timer funkcjonalizujący sieć



**Rysunek 5. Rola organofunkcyjnych trialkoksylanów w procesie zol-żel**

Źródło: Na podstawie: [Kickelbick 2007]



materiałów z udziałem funkcjonalizowanych alkoholów, zminimalizowaniem separacji faz, lepszym zdefiniowaniem granicy faz. Prowadzi to do uzyskania materiałów hybrydowych o ściśle zdefiniowanych właściwościach, co ma zasadnicze znaczenie między innymi w konstrukcji laserów, materiałów fotochromowych i optycznych nośników danych. Ponadto trwałe połączenie komponentów pozwala uniknąć sytuacji, w której w trakcie użytkowania materiałów, np. stosowanych jako sensory czy katalizatory, następuje ubywanie komponentu organicznego, co może mieć miejsce w przypadku hybryd klasy I [Kickelbick 2007; Nicole, Rozes i Sanchez 2010].

## 2.2. Metody otrzymywania materiałów hybrydowych

Do syntezy materiałów hybrydowych stosowane są dwie główne metody: blokowa i formowania *in situ*. Metody te posiadają zarówno zalety, jak i ograniczenia [Kickelbick 2007; Pillali i Ray 2015]:

- Metoda *in situ* – polega na tworzeniu sieci hybrydy w wyniku reakcji prekursorów, na drodze ich całkowitej przemiany. Do tej grupy należą reakcje syntezy polimerów organicznych oraz proces zol-żel. W metodzie *in situ* ze ściśle zdefiniowanych, pojedynczych molekuł utworzona zostaje wielowymiarowa struktura, o odrębnych właściwościach w porównaniu do wyjściowych prekursorów. W związku z powyższym znaczący wpływ na budowę otrzymanej hybrydy mają warunki prowadzenia reakcji. W przypadku procesu zol-żel, w zależności od zastosowanego katalizatora reakcji (zasadowego lub kwasowego), otrzymywany jest materiał o strukturze bądź cząsteczkowej, bądź przypominającej łańcuch polimeru.
- Metoda blokowa – obejmuje reakcje pomiędzy blokami (ang. *building blocks*) stanowiącymi jednostki budulcowe (moduły), które w procesie tworzenia sieci hybrydy zachowują w pewnym stopniu pierwotny charakter i są obecne w utworzonym materiale. W związku z tym również pewne typowe właściwości zastosowanych bloków budulcowych pozostają niezmienione w końcowym produkcie. Przykładem takich bloków są związki z dobrze zdefiniowaną strukturą, takie jak sferokrzemiany, silseskwioksany, powierzchniowo funkcjonalizowane związki nieorganiczne typu klastry metal-tlen czy nanocząstki. Obecność w nich przynajmniej jednej grupy funkcyjnej daje możliwość reagowania z matrycą organiczną, np. w wyniku kopolimeryzacji. W zależności od liczby i rodzaju grup funkcyjnych jednostki budulcowe mogą modyfikować sieć (jedna grupa), tworzyć struktury łańcuchowe (dwie grupy) lub całkowicie usieciowany materiał



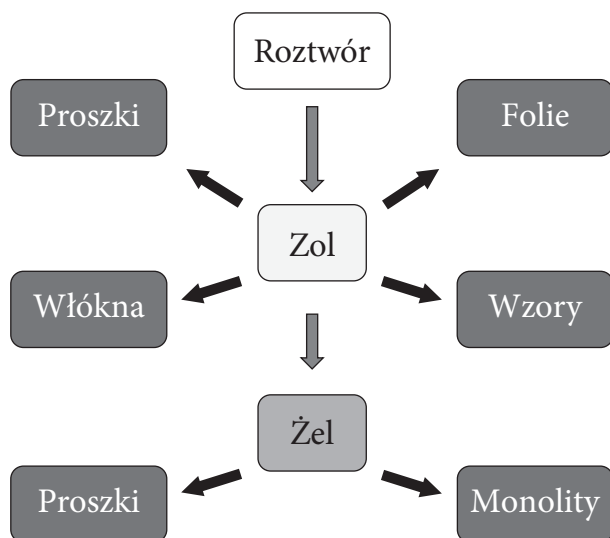
hybrydowy (trzy grupy). Ze względu na fakt, że w metodzie blokowej jednostki budulcowe mają ściśle zdefiniowaną strukturę, która nie ulega znaczącym przemianom w trakcie tworzenia sieci hybrydy, możliwe jest dokładne przewidzenie struktury syntezowanego materiału, a co za tym idzie, łatwiejsze jest otrzymanie produktu końcowego o określonej, zaplanowanej budowie i właściwościach.

## 2.2.1. Materiały hybrydowe otrzymywane metodą zol-żel

Proces zol-żel, opracowany w latach 30. ubiegłego wieku, pierwotnie stosowano do syntezy produktów nieorganicznych, takich jak szkło czy materiały ceramiczne. Jego głównymi zaletami są: możliwość prowadzenia reakcji w łagodnych warunkach, tj. niskiej temperatury i ciśnienia, oraz ścisła kontrola parametrów procesu [Pandey i Mishra 2011]. Wymierne korzyści przyczyniły się do znaczącego wzrostu zainteresowania tą technologią i zdecydowały o jej sukcesie przemysłowym. Prawdziwy rozkwit badań nad zastosowaniem procesu zol-żel do łączenia układów organicznych z nieorganicznymi nastąpił w latach 1980–1995 [Sanchez i in. 2011]. Pierwsze materiały hybrydowe opracowane tą metodą przez grupę badawczą Schmidta nazwane zostały „ormosils” (ang. *organically modified silicates*) i „ormocers” (ang. *organically modified ceramics*), a przez zespół naukowy Wilkesa – „ceramers” [Wen i Wilkes 1996].

### 2.2.1.1. Podstawowe reakcje procesu zol-żel

W procesie zol-żel homogeniczna, ciekła mieszanina komponentów ulega przekształceniu w trójwymiarową sieć w wyniku następujących po sobie etapów: reakcji hydrolizy i polikondensacji, żelowania powstałego zolu oraz usunięcia rozpuszczalnika. Zolem nazywa się układ koloidalny, w którym fazę rozpraszającą stanowi ciecz, a rozproszoną ciałą stałą (amorficzne lub krystaliczne) o wielkości cząstek w granicach od 1 do 1000 nm. Wpływ na wielkość otrzymanych cząstek koloidalnych ma stężenie zastosowanego prekursora, temperatura, pH i katalizator. Żel jest zbudowany z trójwymiarowej sieci przypominającej gąbkę, której pory wypełnia ciecz (np. woda i (lub) alkohol). Takie „mokre” żele nazywane są hydrożelami lub alkożelami (ang. *hydrogels*, *alcogels*). W przypadku gdy ciecz wypełniająca pory zostanie usunięta i zastąpiona powietrzem bez znaczącej zmiany struktury sieci oraz objętości materiału (np. w wyniku suszenia w warunkach nadkrytycznych lub na drodze liofilizacji), powstaje aerożel. Kserożele natomiast otrzymuje się podczas suszenia metodą konwencjonalną, czemu towarzyszy znaczny skurcz i deformacja materiału oraz zniszczenie sieci uformowanego wcześniej żelu (rysunek 6) [Hüsing i Schubert 1998; Hüsing i Hartmann 2009; Sanchez i in. 2011].



**Rysunek 6. Rodzaje materiałów otrzymywanych metodą zol-żel**

Źródło: Na podstawie: [Sanchez i in. 2011]

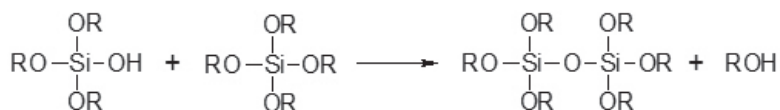
W metodzie zol-żel prekursorami są związki małowcząsteczkowe, zwykle alkoholanymy metali i niemetalu, ulegające kontrolowanej hydrolizie i kondensacji. Metalem może być tytan, krzem, cyrkon, glin i inne [Hüsing i Hartmann 2009; Nicole, Rozes i Sanchez 2010]. Proces zol-żel umożliwia uzyskanie produktu końcowego o wysokiej czystości, a także zapewnia kontrolę nad jego składem i parametrami fizykochemicznymi, a w konsekwencji właściwościami użytkowymi. Prowadzenie reakcji w roztworze pozwala także na dogodne formowanie materiałów, które ostatecznie można otrzymać w postaci włókien, proszków, aerożeli, kserożeli, folii lub cienkich warstw [Hüsing i Hartmann 2009; Sanchez i in. 2011].

Do najlepiej poznanych należy proces zol-żel, w którym wykorzystuje się związki krzemu. W metodzie tej najczęściej stosowanymi prekursorami są wodne roztwory krzemianu sodu („szkło wodne”) lub alkoholanymy krzemu o wzorze ogólnym  $\text{Si}(\text{OR})_4$  [Hüsing i Hartmann 2009]. Podstawowe reakcje procesu zol-żel, obejmujące hydrolizę i kondensację, można opisać trzema równaniami (rysunek 7). W wyniku hydrolizy (rysunek 7A) grup alkoksylilowych ( $\text{Si}-\text{OR}$ ) prekursora powstają grupy silanolowe ( $\text{Si}-\text{OH}$ ), które następnie biorą udział w reakcjach kondensacji, co prowadzi do otrzymania zolu, a dalej, w wyniku sieciowania, do uformowania żelu zbudowanego z mostków siloksanowych ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ). Kondensacja może przebiegać z wydzielaniem alkoholu lub wody (rysunek 7B) i zachodzić nawet wówczas, gdy nie wszystkie grupy  $-\text{OR}$  zostały zhydrolizowane [Hüsing i Schubert 1998; Hüsing i Hartmann 2009; Kickelbick 2007].

#### A. Hydroliza



#### B. Kondensacja

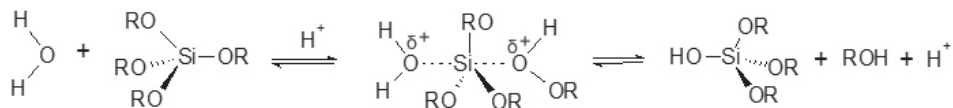


Rysunek 7. Reakcje w procesie zol-żel

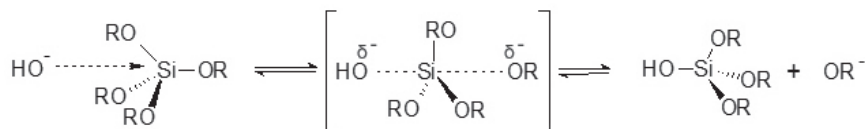
Źródło: [Kickelbick 2014]

Z kolei reakcje hydrolizy mogą przebiegać równolegle do kondensacji na wszystkich etapach procesu zol-żel. Ze względu na fakt, że reakcje hydrolizy i kondensacji mogą zachodzić jednocześnie, warunki prowadzenia procesu zol-żel (rodzaj użytego katalizatora, stosunek ilości wody do ilości prekursora, rodzaj rozpuszczalnika, temperatura itp.) mają zasadniczy wpływ na jego przebieg. Rodzaj zastosowanego katalizatora (kwasowy lub zasadowy) decyduje o kinetyce reakcji, a w konsekwencji determinuje budowę strukturalną otrzymanego materiału (rysunek 8). W przypadku substancji zawierających grupy Si-OH punkt zerowego ładunku elektrycznego (ang. *point of zero charge*, PZC) mieści się w zakresie pH 1,5–4,5, w zależności od stopnia kondensacji (im wyższy, tym niższa wartość PZC). Zmiana pH środowiska reakcji do wartości poniżej PZC powoduje, że materiały krzemionkowe posiadają ładunek dodatni, a powyżej PZC – ujemny. Szybkość reakcji kondensacji dla krzemionki jest najniższa w punkcie zerowego ładunku elektrycznego [Hüsing i Schubert 1998; Hüsing i Hartmann 2009; Kickelbick 2007]. W zależności od warunków reakcji i rodzaju zastosowanego katalizatora tworzenie trójwymiarowej sieci może przebiegać głównie w wyniku kondensacji monomerów z rosnącymi klastrami (zdefiniowanymi jako oligomery lub polimery) lub na drodze kondensacji klastrów zarówno z monomerami, jak i innymi klastrami. Procesy te określono, odpowiednio, jako: typu monomer-klastr i klastr-klastr [Brinker i Scherer 1990]. Do najczęściej stosowanych katalizatorów należą: HCl, NaOH, NH<sub>4</sub>OH oraz sole kwasu fluorowodorowego [Kickelbick 2007].

#### A. Katalizator kwasowy



#### B. Katalizator zasadowy



**Rysunek 8. Różnice w mechanizmie reakcji zol-żel w zależności od rodzaju zastosowanego katalizatora**

Źródło: Na podstawie: [Kickelbick 2007]

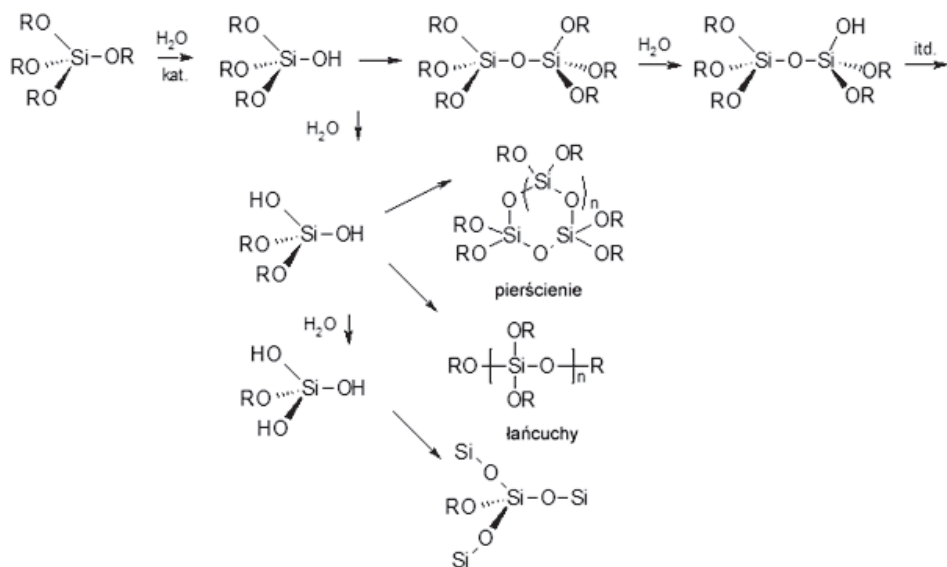
W przypadku procesu zol-żel z udziałem większości alkoholów krzemu zastosowanie katalizatora kwasowego powoduje, że stopień hydrolizy jest większy niż kondensacji, co prowadzi w pierwszej fazie do jednoczesnego wytworzenia dużej liczby monomerów lub oligomerów z reaktywnymi grupami Si-OH. W tych warunkach faworyzowane są reakcje końcowych grup Si-OR, co sprzyja formowaniu się struktury liniowej, przypominającej łańcuch polimeru z niewielkimi rozgałęzieniami. Tworzenie trójwymiarowej sieci przebiega w wyniku agregacji klastrów, zgodnie z modelem klastr-klastr, RLCA (ang. *reaction limited cluster aggregation*), tj. agregacji klastrów limitowanej reakcją. Z kolei w wyniku reakcji zol-żel prowadzonej wobec katalizatora zasadowego faworyzowane są reakcje atomów krzemu centralnych grup powstających oligomerów, a zhydrolizowane grupy natychmiast biorą udział w kondensacji. W związku z tym wiązania poprzeczne powstają już na wczesnych etapach procesu. W ten sposób tworzy się struktura zbudowana z dużych cząstek i porów (żele „koloidalne”, ang. *colloidal gels*), zgodnie z modelem agregacji klastrów limitowanej reakcją, typu monomer-klastr (RLMC, ang. *reaction limited monomer cluster growth*) [Brinker i Scherer 1990; Hüsing i Schubert 1998; Khimich 2004].

Wpływ na kinetykę reakcji ma także struktura chemiczna użytego prekursora. W przypadku związków zawierających duże podstawniki reakcja przebiega wolniej ze względu na występowanie zawady sterycznej. Ponadto obecność określonych grup funkcyjnych decyduje o rozpuszczalności prekursora w wodzie, która jest niezbędna w procesie zol-żel. Zmiana rozpuszczalnika natomiast może mieć znaczący wpływ na przebieg hydrolizy, na przykład w przypadku zastosowania alkoholi, które ulegają reakcjom transestryfikacji. Z tego względu, aby otrzymać materiał o ściśle zdefiniowanych parametrach, należy wziąć pod uwagę powyżej opisane czynniki i ich wpływ na kinetykę procesu zol-żel [Kickelbick 2007].

Istotny wpływ na strukturę otrzymanego materiału ma także zastosowana procedura suszenia. Usunięcie rozpuszczalnika wypełniającego pory żelu, ze względu na występujące znaczne siły kapilarne, może spowodować pękanie materiału i doprowadzić do uzyskania proszku zamiast monolitycznego ciała stałego. Czynniki wpływające na siły kapilarne to wielkość porów żelu, czas starzenia, obecność związków powierzchniowo czynnych, które powodują obniżenie napięcia powierzchniowego czy organicznych matryc. Znaczny skurcz, a także pękanie materiału występuje podczas konwencjonalnego suszenia. Tych negatywnych efektów można uniknąć, stosując procedurę suszenia w autoklawie, w warunkach nadkrytycznych. Płyn w stanie nadkrytycznym (ang. *supercritical fluid*, SCF) cechuje mała lepkość i gęstość oraz większa szybkość dyfuzji, co ułatwia ekstrakcję. Powszechnie preferowanym, ze względu na swe właściwości fizykochemiczne (temperatura krytyczna  $T_c = 31,1^\circ\text{C}$ , ciśnienie krytyczne  $p_c = 72$  bar), małą toksyczność i niski koszt, jest ditlenek węgla. Metoda suszenia w warunkach nadkrytycznych pozwala uzyskiwać materiały o dużych porach i powierzchniach właściwych, natomiast należy do najbardziej kosztownych. Możliwe jest także zastąpienie mieszaniny woda/alkohol niepolarnym rozpuszczalnikiem, jednak metoda ta jest czasochłonna [Hüsing i Schubert 1998; Kickelbick 2007].

Metoda zol-żel jest często stosowana do otrzymywania materiałów hybrydowych, ponieważ umożliwia łączenie w dogodny sposób fazy organicznej z nieorganiczną poprzez zastosowanie organicznie modyfikowanych silanów. Wykorzystanie szerokiej gamy związków krzemorganicznych zawierających różnorodne grupy funkcyjne daje niemal nieograniczone możliwości projektowania struktury materiałów hybrydowych o interesujących parametrach użytkowych. Jako prekursorzy stosowane są związki o ogólnym wzorze  $R_{4-n}\text{SiX}$  (gdzie  $n = 1 - 4$ ,  $X = \text{OR}$  lub halogenek), w których wiązanie  $\text{R-X}$  ulega hydrolizie z wytworzeniem silanoli ( $\text{Si-OH}$ ), zdolnych następnie do kondensacji z wytworzeniem sieci o wiązaniach  $\text{Si-O-Si}$ . Na pierwszym etapie reakcji powstają oligomery i polimery, jak również związki cykliczne, które tworzą zol. Następnie, w wyniku reakcji sieciowania, powstaje żel (rysunek 9). Przejście zolu w żel jest nazywane punktem żelowania, w którym następuje wytworzenie wiązań pomiędzy cząstkami zolu, co prowadzi do powstania ciała stałego, o porach wypełnionych wydzielonym w trakcie reakcji alkoholem. Na tym etapie mogą zachodzić dalsze reakcje kondensacji, co określa się mianem starzenia żelu, któremu towarzyszy wzrost jego sztywności i wytrzymałości [Kickelbick 2007].

Zastosowanie jako prekursorów trialkoksylanów umożliwia na przykład modyfikację właściwości hydrofobowych układu czy wprowadzenie do struktury sieci grup zdolnych do dalszych reakcji chemicznych. Do syntezy materiałów hybrydowych są także stosowane mieszaniny alkoholów metali i trialkoksylanów [Kickelbick 2003]. W literaturze znane są liczne prace dotyczące metod wytwarzania, jak również właściwości i zastosowania karbofunkcyjnych silanów. Wiele z tych rozwiązań stanowi



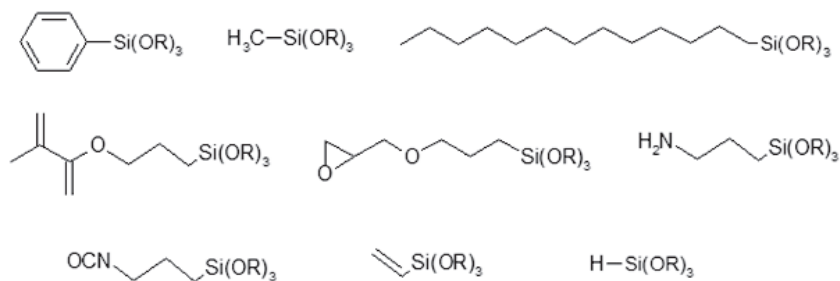
**Rysunek 9. Schemat reakcji zol-żel z udziałem trialkoksylanów**

Źródło: Na podstawie: [Kickelbick 2007]

przedmiot patentów i zgłoszeń patentowych [Chruściel, Leśniak i Fejdyś 2008]. Znaczący wkład w rozwój tego obszaru badań wniosły prace Marcińca, Maciejewskiego i współpracowników dotyczące metod syntezy karbosilanów zawierających takie grupy, jak: aminową, chlorową, metakrylową, siarkową, winylową, izocyjanianową, alkilową, ureidową czy epoksydową [Maciejewski, Dąbek i Marciniec 2004]. Interesujące właściwości można nadawać materiałom hybrydowym również z zastosowaniem fluorofunkcyjnych trialkoksylanów [Karasiewicz, Dutkiewicz i Maciejewski 2014]. W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie związkami krzemooorganicznymi, które można stosować w syntezie materiałów hybrydowych. Spośród nich należy wskazać silany i funkcjonalizowane polisiloksany, które w zależności od rodzaju przyłączonej do łańcucha siloksanowego grupy organicznej cechują się odmienną reaktywnością. Umożliwia to ich reakcję chemiczną z organicznym polimerem i uzyskanie materiałów hybrydowych o specyficznych właściwościach [Maciejewski, Szubert i Marciniec 2009; Maciejewski, Karasiewicz i Marciniec 2012; Pietras 2015].

Organofunkcyjne trialkoksylany mogą być wykorzystane do syntezy struktur trójwymiarowych, tzw. silseskwioksanów, które stanowią znaczącą grupę materiałów wykazujących interesujące właściwości i specyficzną budowę, np. typu klatki lub drabinki. Ze względu na ich odmienny charakter zostaną omówione szerzej w rozdziale 2.2.4 niniejszej monografii. Zasadniczo materiały o strukturze trójwymiarowej można otrzymać wyłącznie z cząsteczek zawierających minimum trzy grupy ulegające hydrolizie. W przypadku związków zbudowanych z dwóch takich

grup otrzymuje się zazwyczaj produkty liniowe, z kolei jeśli jedynie jedna grupa ulega hydrolizie, powstają dimery lub możliwa jest modyfikacja istniejącej już sieci nieorganicznej poprzez reakcję chemiczną z obecnymi reaktywnymi grupami. Ze względu na, w większości przypadków, hydrolitycznie stabilne wiązanie Si–C reakcja zol–żel z udziałem organofunkcyjnych trialkoksylanów prowadzi do otrzymania materiałów hybrydowych, w których fazy organiczna i nieorganiczna są ze sobą powiązane wiązaniem kowalencyjnym. Wyjątek stanowią związki zawierające ugrupowanie Si–C≡C, w których wiązanie Si–C ulega hydrolizie w obecności jonów fluorowych. Grupa organofunkcyjnych trialkoksylanów stosowanych do syntezy materiałów hybrydowych jest bardzo szeroka i różnorodna. Kilka powszechnie stosowanych przedstawiono na rysunku 10. Rodzaj obecnej w ich strukturze grupy funkcyjnej ma znaczący wpływ na budowę i właściwości materiału hybrydowego [Kickelbick 2007]. W przypadku fluorofunkcyjnych trialkoksylanów można otrzymać materiały hydrofobowe lub lipofobowe [Karasiewicz, Dutkiewicz i Maciejewski 2014], natomiast obecność dodatkowych grup funkcyjnych, takich jak aminowe, epoksydowe czy winylowe, umożliwia dalsze modyfikacje materiału na drodze reakcji chemicznych. Trialkoksylany ze stabilnym wiązaniem Si–C mogą brać udział w reakcjach wspólnej kondensacji (ang. *co-condensation*) z tetraalkoksylanami o wzorze ogólnym (RO)<sub>4</sub>Si, np. tetrametoksylanem (TMOS) czy tetraetoksylanem (TEOS). Metodą zol–żel materiały hybrydowe można również otrzymać poprzez wprowadzenie do zolu organicznych cząsteczek związków innych niż rozpuszczalnik, które następnie zostaną związane w tworzącej się sieci za pomocą oddziaływań fizycznych. W tym przypadku konieczna jest stabilność wprowadzanych związków w warunkach pH procesu zol–żel i odporność hydrolityczna. Przykładem takich układów są materiały zawierające fizycznie immobilizowane enzymy. Wiązanie za pomocą sił fizycznych ma jednak tę wadę, że otrzymane materiały wykazują ograniczoną stabilność ze względu na możliwą separację faz czy ługowanie spowodowane różnicą polarności obu komponentów [Kickelbick 2007].



**Rysunek 10. Trialkoksylany powszechnie stosowane jako prekursorzy w procesie zol–żel**

Źródło: [Kickelbick 2007]



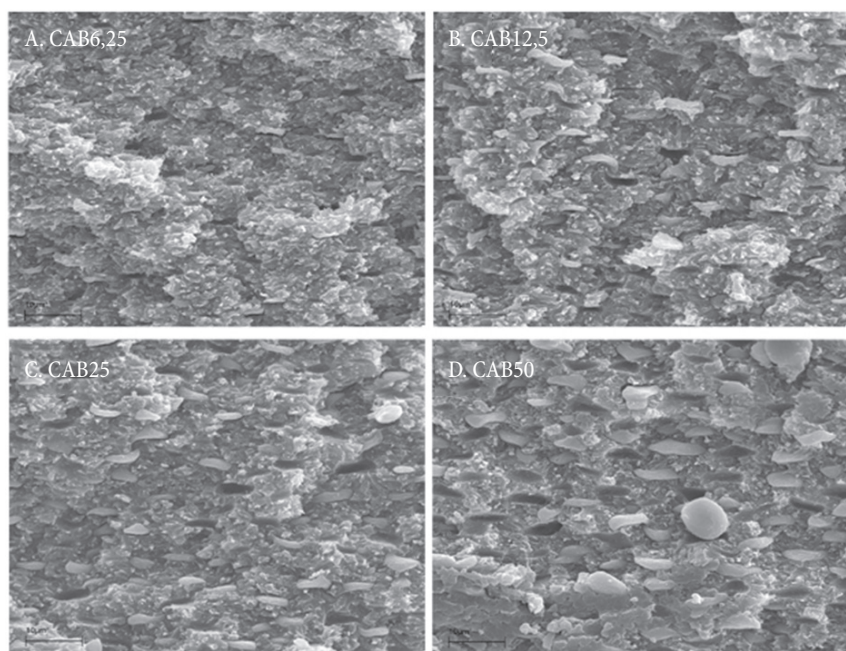
### 2.2.1.2. Materiały hybrydowe wytwarzane metodą zol-żel z udziałem polimerów organicznych

Jak wcześniej wspomniano, metoda zol-żel umożliwia syntezę materiałów hybrydowych w łagodnych warunkach, z wykorzystaniem szeregu rozpuszczalników, co pozwala na dogodne łączenie komponentów nieorganicznych z polimerami organicznymi. Proces tworzenia sieci nieorganicznej może przebiegać w obecności wstępnie uformowanego polimeru organicznego lub też polimeryzacja może być prowadzona przed reakcją, w trakcie lub po reakcji zol-żel. Właściwości uzyskanego tą metodą materiału wynikają nie tylko z poszczególnych cech komponentów, ale również są efektem odmiennej morfologii faz organicznej i nieorganicznej oraz stopnia adhezji obszarów międzyfazowych. Znaczący wpływ na formowanie się struktury materiału hybrydowego ma także często odmienny mechanizm reakcji zol-żel i procesu polimeryzacji (np. polimeryzacji rodnikowej), które mogą przebiegać niezależnie. Kluczowy dla tej metody syntezy materiałów hybrydowych jest dobór odpowiedniego rozpuszczalnika, który zarówno umożliwia rozpuszczenie organicznych makromolekuł, jaki i jest kompatybilny z monomerami czy powstającymi oligomerami fazy nieorganicznej. Na przykład w przypadku polimerów takich jak polistyren czy polimetakrylany, które są nierozpuszczalne w alkoholach wydzielających się w trakcie procesu zol-żel, separacji faz można uniknąć, stosując tetrahydrofuran (THF). Separacji faz można także zapobiec w przypadku, gdy polimery organiczne zawierają grupy funkcyjne (np. -OH) zdolne do interakcji z grupami wodorotlenowymi powstającymi w reakcji zol-żel. Do najbardziej popularnych monomerów stosowanych w reakcjach homo- i kopolimeryzacji należą: metakrylan 2-hydroksyetylu, winylopirydyna, dimetyloacetamid,  $\gamma$ -glicydoksypropylotrialkoksylan,  $\gamma$ -metakryloksypropylotrimetoksylan [Kickelbick 2007].

Metoda ta znalazła zastosowanie w modyfikacji szeregu polimerów syntetycznych pochodzących ze źródeł petrochemicznych, jak i związków wielkocząsteczkowych ze źródeł odnawialnych [Yano, Iwata i Kurita 1998; Hajji i in. 1999; Pandey i Mishra 2001; Young i in. 2002; Harreld, Esaki i Stucky 2003; Chernev, Todorova i Djambazov 2014; Krasia-Christoforou 2015; Owens i in. 2016].

Wojciechowska i Foltynowicz [2009] wykorzystali metodę zol-żel do opracowania nowych materiałów hybrydowych klasy I na bazie octanomaślanu celulozy (CAB). CAB jest termoplastycznym, mieszanym estrem celulozy, otrzymywanym w wyniku estryfikacji celulozy mieszaniną bezwodników (octowego i masłowego), poprzez działanie bezwodnika masłowego na częściowo zacetylowaną celulozę lub w wyniku reakcji bezwodnika octowego na częściowo zestryfikowaną kwasem masłowym celulozę. Charakteryzuje się wysoką przejrzystością, wysoką odpornością na zrywanie, dobrą mieszalnością z plastyfikatorami oraz łatwością przetworstwa. Jego parametry mechaniczne zależą od stopnia podstawienia grupami estrowymi. Może być stosowany do wytwarzania powłok, folii czy jako nośnik leków o kontrolowanym uwalnianiu. Ze względu na naturalne pochodzenie wybierany jest także

jako komponent do kompozytów i nanomateriałów na bazie biopolimerów [Edgar i in. 2001; Kołodziejczyk 2003; Gindl i Keckes 2004; Fichet i in. 2005; Yuan i in. 2008; Wang, Sun i Yu 2011]. W swojej pracy Wojciechowska i Foltynowicz [2009] modyfikowali CAB, stosując TEOS jako prekursor fazy nieorganicznej w ilościach: 6,25 (CAB6,25), 12,5 (CAB12,5), 25 (CAB25) i 50% wag. (CAB 50) w stosunku do CAB. Do plastyfikacji materiałów użyto ftalanu dietylu. Próbkę otrzymano w postaci cienkich folii, stosując metodę wylewania z roztworu. Strukturę otrzymanych materiałów potwierdzono za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), magnetycznego rezonansu jądrowego ciał stałych ( $^{29}\text{Si}$  NMR) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Ilość wprowadzonej w wyniku reakcji hydrolizy i kondensacji fazy nieorganicznej oznaczono za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA). Dla badanych hybryd wartości te wyniosły: 1,9, 5,8, 10,9 i 21,9% wag., odpowiednio dla CAB6,25, CAB12,5, CAB25 i CAB50. Analiza SEM przekrojów poprzecznych próbek (rysunek 11) wykazała równomierną dyspersję cząstek krzemionki we wszystkich przypadkach i ich równoległe ułożenie względem powierzchni folii. Obserwowano proporcjonalny wzrost ich liczby wraz ze wzrostem ilości TEOS stosowanego do syntezy hybryd. Otrzymano cząstki krzemionki o wymiarach: szerokość rzędu 460–800 nm, długość ok. 5–8.5  $\mu\text{m}$ . Wszystkie materiały cechowały się dobrą przejrzystością, zbliżoną do polimeru niemodyfikowanego.



**Rysunek 11. Obrazy SEM przekrojów poprzecznych materiałów hybrydowych na bazie octanomaślanu celulozy**

Źródło: [Wojciechowska i Foltynowicz 2009]

W kolejnej pracy Wojciechowska [2012] analizowała wpływ ilości wprowadzonej fazy nieorganicznej i rodzaju oraz ilości plastyfikatora na właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu hybryd na bazie octanomaślanu celulozy, otrzymanych metodą zol-żel. W badaniach porównywano efektywność sześciu plastyfikatorów: trzech konwencjonalnych, tj. ftalanu dietylu (DEP), ftalanu dibutyli (DBP) i ftalanu dioktylu (DOP), oraz trzech biodegradowalnych: cytrynianu trietylu (TEC), 2-acetylocytrynianu trietylu (TEA) i cytrynianu tributylu (TBC). Stosowano dwa stopnie napełnienia CAB, wprowadzając do matrycy odpowiednio: 6,25 i 12,5% wag. TEOS, w stosunku do polimeru, a dla każdego przypadku trzy różne udziały wszystkich 6-ciu badanych plastyfikatorów, tj.: 25, 30 i 35%. Na podstawie wyników otrzymanych w próbie statycznego rozciągania porównywano wartości wytrzymałości na rozciąganie ( $\sigma$ ) oraz wydłużenia względnego ( $\epsilon$ ) materiałów hybrydowych z parametrami uzyskanymi dla analogicznych próbek niemodyfikowanego CAB, przygotowanych z wybranymi ilościami wszystkich plastyfikatorów. Charakterystykę badanych materiałów wraz ze stosowanymi kodami próbek zestawiono w tabeli 3.

W przypadku analizowanych próbek z udziałem plastyfikatora wynoszącym 25% odnotowano podobne wartości wytrzymałości na rozciąganie (rzędu 20–22 MPa) dla materiałów z TEA, TEC, DBP i DOP, jednak wysokie wartości wydłużenia względnego (24–26%) wykazywały tylko próbki z TBC, DBP i TEA. Wprowadzenie do matrycy CAB komponentu nieorganicznego spowodowało wzrost wytrzymałości i sztywności hybryd, co skutkowało wyższymi wartościami naprężenia maksymalnego i jednocześnie spadkiem wartości wydłużenia względnego w porównaniu do niemodyfikowanego CAB. Największą wytrzymałość na zerwanie wykazywały hybrydy 6.25TEA25, 6.25DOP25 i 12.5TEA25, 12.5DOP25, dla których wartości naprężenia maksymalnego wynosiły odpowiednio: 23–24 MPa i 25–27 MPa. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że udział plastyfikatora na poziomie 25% jest niewystarczający, aby zapewnić właściwe parametry mechaniczne materiałów. Interesujący okazał się fakt, że w przypadku próbek z udziałem 30% plastyfikatora we wszystkich przypadkach, poza TEC, obserwowano tzw. *efekt antyplastyfikacji*. Zazwyczaj wprowadzenie plastyfikatora do polimerów termoplastycznych powoduje obniżenie ich sztywności i twardości, co ułatwia przetwórstwo. Jednak w przypadku małych zawartości zmiękczaczy pierwszorzędowych w polimerach można zaobserwować wzrost ogólnej sztywności układu polimer-plastyfikator, określany mianem antyplastyfikacji. Efekt antyplastyfikacji dla różnych układów polimer-zmiękczaczy był przedmiotem badań szeregu ośrodków naukowych [Soong i in. 2008; Zhang i Han 2010; Zhang i in. 2011]. Donempudi i Yassen [1999] w swojej pracy analizowali wpływ ftalanów na właściwości mechaniczne membran z PVC. Z kolei Gutierrez-Villarreal i Rodriguez-Velazquez [2007] badali zależności w układach PMMA (poli(metakrylan metylu)) – cytryniany.

**Tabela 3. Charakterystyka materiałów hybrydowych na bazie CAB i próbek niemodyfikowanego CAB z udziałem plastyfikatorów: DEP, DBP, DOP, TEC, TEA, TBC**

Plastyfikator (ilość: 25, 30, 35%)	Nazwa próbki i stosunek CAB/TEOS		
	93,75/6,25	87,5/12,5	100
DEP	6.25DEP25	12.5DEP25	DEP25
	6.25DEP30	12.5DEP30	DEP30
	6.25DEP35	12.5DEP35	DEP35
DBP	6.25DBP25	12.5DBP25	DBP25
	6.25DBP30	12.5DBP30	DBP30
	6.25DBP35	12.5DBP35	DBP35
DOP	6.25DOP25	12.5DOP25	DOP25
	6.25DOP30	12.5DOP30	DOP30
	6.25DOP35	12.5DOP35	DOP35
TEC	6.25TEC25	12.5TEC25	TEC25
	6.25TEC30	12.5TEC30	TEC30
	6.25TEC35	12.5TEC35	TEC35
TEA	6.25TEA25	12.5TEA25	TEA25
	6.25TEA30	12.5TEA30	TEA30
	6.25TEA35	12.5TEA35	TEA35
TBC	6.25TBC25	12.5TBC25	TBC25
	6.25TBC30	12.5TBC30	TBC30
	6.25TBC35	12.5TBC35	TBC35

Źródło: Na podstawie: [Wojciechowska 2012].

Mechanizm antyplastyfikacji nie jest do końca poznany. Robeson postulował, że w przypadku PVC efekt antyplastyfikacji jest spowodowany ograniczeniem mobilności łańcuchów związku wielkocząsteczkowego na skutek wypełnienia wolnych przestrzeni pomiędzy nimi cząsteczkami plastyfikatora [Zhang i in. 2011]. Podobnie Anderson wiąże efekt antyplastyfikacji z zajmowaniem przez związek małowcząsteczkowy, jakim jest plastyfikador, wolnego miejsca, w pierwszej kolejności na końcach segmentów polimeru [Vidotti i in. 2006]. Z kolei Guerrero wskazuje na korelację pomiędzy efektem antyplastyfikacji a wzrostem stopnia krystaliczności polimeru. W innej teorii, opisywanej przez Jacksona i Caldwell, do której przychyliła się większość badaczy, wiąże się występowanie silnych oddziaływań pomiędzy polimerem i cząsteczkami plastyfikatora z ograniczeniem wolnej przestrzeni. Wzajemne oddziaływania polimer-zmiękcacz mają powodować efekt sieciowania, co wzmacnia materiał i powoduje wzrost jego sztywności i twardości [Vidotti i in. 2006; Zhang i in. 2011]. W przypadku efektu antyplastyfikacji, obserwowanego dla materiałów hybrydowych na bazie CAB (przy udziale 30% plastyfikatora), najwyższe wartości naprężenia maksymalnego i jednocześnie duże wartości wydłużenia względnego wykazywały próbki: 12.5DOP30 (31,1 MPa, i 52,1%), 12.5TBC30 (25,3 MPa i 40,9%) i 12.5TEA30 (24,9 MPa i 37,8%). Z kolei dla próbek z udziałem 35%

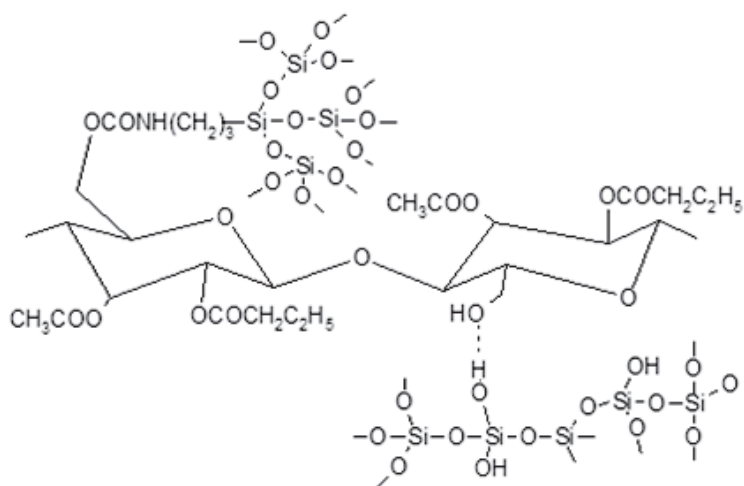
plastyfikatora odnotowano efekt plastyfikacji, czyli spadek wytrzymałości na rozciąganie i jednocześnie wzrost wartości wydłużenia względnego. Największe wartości wydłużenia względnego wykazywały hybrydy 6.25TBC35 (53,9%), 6.25TEA35 (53,6%) i 12.5TBC35 (53,1%).

W dalszych badaniach Wojciechowska i in. [2011] podjęli próbę oceny wpływu ilości fazy nieorganicznej, jak i rodzaju i ilości zastosowanego plastyfikatora na podatność hybryd na bazie CAB na degradację w środowisku wody morskiej. Próbkę otrzymano w procesie zol-żel, stosując TEOS jako prekursor (w stosunku do matrycy polimeru wynoszącym 6,25 i 12,5% wag.) oraz z udziałem 25% plastyfikatora: DEP i TBC. Badania prowadzono przez 25 tygodni, w okresie od kwietnia do sierpnia, inkubując materiały w wodzie morskiej Zatoki Gdańskiej, na głębokości 2 m. Stopień degradacji próbek oceniano za pomocą metod mikroskopowych, analizy FT-IR oraz zmian masy. Wykonano także badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu w celu porównania efektywności zastosowanych plastyfikatorów. W rezultacie prowadzonych doświadczeń stwierdzono, że materiały hybrydowe wykazywały większą podatność na degradację niż niemodyfikowany CAB. Wykazano synergiczny efekt wprowadzonej fazy nieorganicznej i plastyfikatora powodujący większy stopień degradacji octanomaślanu celulozy. Analiza FT-IR potwierdziła, że degradacja była katalizowana enzymatycznie, a zatem zachodziła głównie powierzchniowo, bez zmian w chemicznej budowie polimeru. W wyniku działania enzymów wydzielanych przez mikro- i makroorganizmy następowała erozja powierzchni materiałów (potwierdzona obrazami mikroskopowymi) oraz ubytek masy. Materiały plastyfikowane DEP, ze względu na większą sztywność i kruchość niż odpowiednie im próbki z TBC, cechowały się większą podatnością na degradację.

W kolejnej pracy Wojciechowska i współpracownicy [2013a] prezentują wyniki badań dotyczące materiałów hybrydowych klasy II na bazie octanomaślanu celulozy, otrzymanych z zastosowaniem 3-izocyjanianopropylotrietoksylanu (ICPTS) pełniącego rolę silanowego środka wiążącego. W toku reakcji ugrupowań izocyjanianowych obecnych w ICPTS z grupami funkcyjnymi polimeru uzyskano materiał hybrydowy zawierający grupy alkoksylowe zdolne następnie do udziału w procesie zol-żel. Następnie do hybryd wprowadzano fazę nieorganiczną metodą zol-żel, stosując jako prekursor reakcji TEOS w udziałach 6,25 i 12,5% wag. w stosunku do polimeru. W ten sposób otrzymano materiały hybrydowe, w których faza organiczna jest kowalencyjnie związana z fazą nieorganiczną (nanocząstkami krzemionki) (rysunek 12). Próbkę materiałów hybrydowych przygotowywano metodą wylewania, w postaci folii, celem prowadzenia dalszych badań obejmujących ocenę właściwości użytkowych istotnych z punktu widzenia potencjalnego zastosowania w opakowaniach. Strukturę otrzymanych nanokompozytów analizowano za pomocą metod spektroskopowych: FT-IR, <sup>29</sup>Si NMR oraz mikroskopii sił atomowych (AFM, ang. *atomic force microscopy*). Ilość wprowadzonej fazy nieorganicznej



określono metodą TGA. Badano także wpływ ilości wprowadzonej krzemionki na właściwości mechaniczne przy statycznym rozciąganiu nanokompozytów. Wykazano, że w wyniku zastosowania silanowego środka wiążącego w reakcji zol-żel powstają nanocząstki krzemionki równomiernie zdyspergowane w matrycy polimeru, o średnicach: 20–100 nm i 30–300 nm, odpowiednio dla nanokompozytów otrzymanych z udziałem 6,25 i 12,5 % wag. TEOS [Wojciechowska, Foltynowicz i Nowicki 2013].



**Rysunek 12. Schemat struktury chemicznej nanokompozytów na bazie octanomaślanu celulozy**

Źródło: Badania własne: [Wojciechowska, Foltynowicz i Nowicki 2013a]

## 2.2.2. Materiały hybrydowe na bazie polimerów organicznych i uprzednio uformowanych komponentów nieorganicznych

Synteza materiałów hybrydowych na drodze polimeryzacji polimeru organicznego w obecności materiału nieorganicznego może być utrudniona ze względu na brak kompatybilności pomiędzy komponentami. Istnieje kilka metod umożliwiających wyeliminowanie tego problemu. Jedną z nich jest modyfikacja powierzchni materiału nieorganicznego poprzez wprowadzenie niereaktywnych grup organicznych, takich jak łańcuchy alkilowe, lub grup reaktywnych, zdolnych do dalszej polimeryzacji. Przykładem związków stosowanych do modyfikacji są surfaktanty lub silanowe środki wiążące, kompatybilne z organicznymi monomerami [Maciejewski, Dąbek i Marciniak 2004]. Możliwe jest także stosowanie monomerów funkcyjnych, zdolnych do reakcji z powierzchnią komponentu nieorganicznego

[Kickelbick 2007]. W przypadku komponentów nieorganicznych z przyłączonymi do powierzchni niereaktywnymi grupami organicznymi, rozpuszczalnych w monomerze, który następnie poddawany jest reakcji polimeryzacji, uzyskuje się materiał w postaci mieszaniny (blendy). W takim układzie oddziaływania pomiędzy komponentami są słabe i powstaje materiał hybrydowy klasy I. Uzyskanie tą metodą materiału homogenicznego jest możliwe jedynie w przypadku, gdy nie dochodzi do aglomeracji komponentów nieorganicznych w organicznej matrycy. Sytuacja ta ma miejsce w przypadku, gdy oddziaływania komponentów nieorganicznych z monomerami są silniejsze lub tak samo mocne jak oddziaływania pomiędzy komponentami nieorganicznymi. Jednak takie układy hybrydowe długookresowo wykazują ograniczoną stabilność ze względu na możliwe efekty procesu dyfuzji. Przykładem takich hybryd są układy na bazie hydrofobowych polimerów, do których wprowadzono nanocząstki krzemu modyfikowane powierzchniowo za pomocą łańcuchów alkilowych. Z innych wymienić można kopolimery blokowe zawierające segmenty poliwinylpirydyny zdolne do wiązania z nanocząstkami metali czy materiały uzyskiwane w wyniku polimeryzacji metakrylanu hydroksyetylu w obecności nanocząstek tlenków metali. W tym ostatnim przykładzie wiązania wodorowe tworzą się pomiędzy powierzchnią cząstek a łańcuchami matrycy polimerowej. Stabilność materiału hybrydowego zależy ściśle od siły wiązań pomiędzy komponentami i jest tym lepsza, im większa jest moc wzajemnych oddziaływań. Jak to już zostało wspomniane, najsilniejsze oddziaływania pomiędzy fazami występują w przypadku materiałów hybrydowych klasy II. Zaliczane są do nich układy, w których komponenty są połączone za pomocą silnych wiązań kowalencyjnych. Materiały te można uzyskać na przykład na drodze kopolimeryzacji organicznych monomerów z komponentami nieorganicznymi, do których powierzchniowo przyłączono grupy zdolne do polimeryzacji [Romero i Sanchez 2004; Kickelbick 2007].

W literaturze znane są układy hybrydowe, w których jako komponent nieorganiczny zastosowano materiały o strukturze dwuwymiarowej (lamelarnej) oraz trójwymiarowe (np. nanocząstki, materiały porowate) [Hüsing i Schubert 2004; Okada i Usuki 2006], które szerzej zostały omówione w kolejnych podrozdziałach niniejszej monografii.

### **2.2.2.1. Nanokompozyty polimerowe z udziałem krzemianów warstwowych**

Nanokompozyty polimerowe z udziałem krzemianów warstwowych są od lat przedmiotem intensywnych badań, a wiele z nich jest także przykładem nowatorskich materiałów, które pomyślnie przeszły fazę komercjalizacji. Przyjmuje się, że pierwsze prace w tym zakresie zostały przeprowadzone w 1960 roku przez Blumsteina, który badał proces polimeryzacji metakrylanu metylu w obecności montmorylonitu [Kickelbick 2007].



Termin krzemiany warstwowe odnosi się nie tylko do naturalnych glinokrzemianów, takich jak montmorylonit, hektoryt czy saponit, ale także do syntetycznie otrzymywanych materiałów warstwowych, do których należą mika i laponit. Najczęściej stosowanym nanonapełniaczem jest należący do grupy smektytów (bentonitów) montmorylonit. Mineral ten zawdzięcza swą nazwę francuskiej miejscowości Montmorillon, gdzie został odkryty w 1847 roku. Specyficzne właściwości montmorylonitu są efektem jego budowy warstwowej (pakietowej). Posiada on strukturę typu 2 : 1, gdzie pojedynczy pakiet (płytkę) tworzą trzy warstwy wzajemnie połączone wspólnymi atomami tlenu. Dwie zewnętrzne są zbudowane z tetraedrycznych kryształów ditlenku krzemu, a wewnętrzna z oktaedrycznych kryształów tlenku magnezu lub tlenku glinu. W obrębie pakietu mogą występować podstawienia izomorficzne: w warstwie tetraedrycznej atomów krzemu atomami glinu, natomiast w oktaedrycznej atomów glinu atomami magnezu. Skutkiem tego na powierzchni pakietów powstaje nadmiar ładunku ujemnego, który jest kompensowany poprzez adsorpcję w przestrzeni międzypakietowej kationów  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  lub  $\text{Mg}^{2+}$ . Pomiedzy pakietami obecne są także cząsteczki wody, co wpływa na hydrofilowy charakter minerału. W zależności od rodzaju kationów dominujących wyróżnia się montmorylonity sodowe, wapniowe czy rzadziej spotykane magnezowe. Ze względu na słabe pole elektrostatyczne pakietu kationy te są łatwo wymienne, co umożliwia chemiczną modyfikację krzemianów celem zwiększenia kompatybilności z polimerem. Poszczególne płytki są wzajemnie połączone siłami van der Waalsa i ułożone równolegle względem siebie, jedna nad drugą, w regularnej odległości zwanej galerią (ang. *gallery* lub *interlayer*), wynoszącej ok. 0,3 nm. Pojedyncza płytka ma nieregularny kształt, długość i szerokość mieszczące się w granicach 100–200 nm, a grubość wynoszącą 9,6 Å (ok. 1 nm). Kilka płytek ułożonych równolegle względem siebie tworzy tzw. cząstkę pierwotną (ang. *primary particle*) o wymiarze poprzecznym w zakresie 8–10 nm. Z kolei cząstki pierwotne skupiają się, tworząc aglomeraty o rozmiarach 200–1000 nm. Suma grubości pojedynczej płytki i odległości pomiędzy dwoma sąsiednimi stanowi powtarzającą się jednostkę, tzw. wymiar podstawowy (ang. *d-spacing*). Wymiar podstawowy jest ważnym parametrem służącym do charakteryzowania struktury krzemianów warstwowych i nanokompozytów z ich udziałem. Można go obliczyć na podstawie analizy widm dyfraktometrii rentgenowskiej zgodnie z prawem Bragga. Wartość tego parametru dla montmorylonitu sodowego może wynosić od 9,6 Å (w przypadku gdy płytki krzemianu warstwowego są ułożone jedna na drugiej) do 20 Å, gdy krzemian warstwowy jest zdyspergowany w roztworze wodnym. Odległość pomiędzy płytkami można zwiększyć, stosując chemiczną modyfikację krzemianu warstwowego polegającą na wymianie jonów obecnych pomiędzy pakietami. Duża powierzchnia właściwa (rzędu 700–800 m<sup>2</sup>/g) oraz duży współczynnik wymiany jonów CEC (ang. *cation-exchange capacity*), wynoszący 80–150 meq/100g, predestynuje montmorylonit do wykorzystania go jako

efektywny nanonapełniacz wielu polimerów. Dobór rodzaju jonów podstawianych w miejsce kationów obecnych między pakietami jest uzależniony od rodzaju polimeru, który ma być łączony z krzemianem warstwowym. Wymiana jonów może prowadzić do zmiany hydrofilowego charakteru powierzchni nanonapełniacza na hydrofobowy, co z kolei umożliwia wprowadzanie pomiędzy płytki glinokrzemianu polimerów niepolarnych, których mieszalność z montmorylonitem (z racji ich hydrofobowego charakteru) jest utrudniona. Odpowiednia zwilżalność zapewnia właściwą dyspersję płytek w osnowie polimerowej. Chemiczna modyfikacja nie jest natomiast konieczna w przypadku polimerów hydrofilowych, takich jak skrobia czy rozpuszczalne w wodzie poli(alkohol winylowy) i poliwinylpiperolidon. Ponadto wymiana kationów na odpowiednie jony, np. alkiloamoniowe, powoduje zwiększenie odległości pomiędzy płytkami (do ok. 2,6 nm). Zmiana odległości pomiędzy pakietami jest uwarunkowana wartością współczynnika wymiany jonów danego krzemianu warstwowego, temperaturą i czasem trwania procesu modyfikacji. Zależy także od długości łańcuchów wprowadzanych jonów alkiloamoniowych i sposobu ich ułożenia w przestrzeni pomiędzy płytkami. Chemiczną modyfikację krzemianu warstwowego można również przeprowadzić za pomocą silanowych środków wiążących lub eterów koronowych, które kompleksują kationy obecne w glinokrzemianie [Giannelis, Krishnamoorti i Manias 1999; Kornmann 2001; Ajayan, Schadler i Braun 2003; Ray i Okamoto 2003a; Pavlidou i Papaspyrides 2008; Kiliaris i Papaspyrides 2010; Bitinis i in. 2011; Youssef 2013; Waché, Klopffer i Gonzalez 2015; Haider, Kausar i Muhammad 2016].

Autorka w badaniach własnych [Foltynowicz, Jakubiak i Kłos 2008] analizowała wpływ rodzaju zastosowanego silanu oraz warunków prowadzenia reakcji (kwas solny, lodowaty kwas octowy) na skuteczność chemicznej modyfikacji bentonitu. W pracy zastosowano oktaedecylotrimetoksylsilan (ODTMS), ureido-n-3-aminopropylotrimetoksylsilan (APTMS) oraz 3-izocyjanianopropylotrimetoksylsilan (ICPTMS). Skuteczność modyfikacji potwierdzono za pomocą małokątowego rozpraszania rentgenowskiego (SAXS, ang. *small angle X-ray scattering*), obserwując na krzywych SAXS przesunięcie pików maksimum interferencyjnego w kierunku mniejszych kątów w stosunku do niemodyfikowanego bentonitu i wzrost wartości *d-spacing* (tabela 4). Największą wartość wymiaru podstawowego, wynoszącą 1,8 nm, uzyskano dla krzemianu warstwowego modyfikowanego silanami ODTMS i APTMS (MB6) w obecności lodowatego kwasu octowego i wody [Foltynowicz, Jakubiak i Kłos 2008].

Warunki prowadzenia procesu chemicznej modyfikacji krzemianu warstwowego wpływają na stopień zdyspersgowania nanonapełniacza w matrycy polimerowej, co prowadzi do uzyskania różnych rodzajów struktur nanokompozytów. Podstawowe typy struktur nanokompozytów polimerowych przedstawiono na rysunku 13 [Ray i Okamoto 2003a; Jakubiak i Foltynowicz 2004].

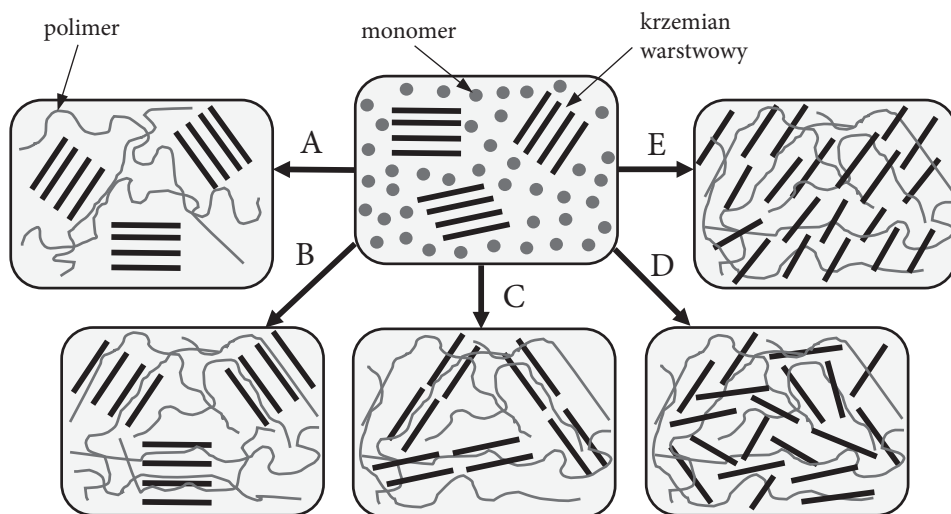
**Tabela 4. Wpływ rodzaju zastosowanego silanu i warunków reakcji na wartość wymiaru podstawowego modyfikowanego bentonitu**

Nazwa próbki	Rodzaj silanu	Warunki reakcji modyfikacji	Wymiar podstawowego ( <i>d-spacing</i> ), nm
bentonit	–	–	1,18
MB1	ODTMS	kwasy solne	1,19
MB2	ODTMS, APTMS	kwasy solne	1,34
MB3	ODTMS, ICPTMS	kwasy solne	1,24
MB4	ODTMS, APTMS	octowy kwas octowy	1,61
MB5	ODTMS, ICPTMS	octowy kwas octowy	1,30
MB6	ODTMS, APTMS	octowy kwas octowy, woda	1,80
MB7	ODTMS, ICPTMS	octowy kwas octowy, woda	1,28

Źródło: Badania własne: [Foltynowicz, Jakubiak i Kłos 2008].

W przypadku gdy polimer nie zdoła wnikać pomiędzy płytki krzemianu warstwowego, powstaje kompozyt o separowanych fazach (ang. *immiscible*), którego właściwości są porównywalne z konwencjonalnymi mikrokompozytami (rysunek 13A). W nanokompozycie interkalacyjnym (ang. *intercalated*) (rysunek 13B) łańcuchy polimeru są wtrącone pomiędzy płytki nanonapełniacza, zwiększa się odległość pomiędzy nimi, ale charakterystyczna struktura warstwowa zostaje zachowana. Najbardziej pożądaną z punktu widzenia właściwości użytkowych jest nanokompozyt o strukturze rozwarstwionej (ang. *delaminated*). W tym przypadku płytki nanonapełniacza są rozdzielone (rysunki 13D i E), a oddziaływania polimeru i nanonapełniacza największe, co powoduje najbardziej znaczące zmiany właściwości fizykochemicznych.

Sposób ułożenia płytek glinokrzemianu w matrycy polimeru może być mniej lub bardziej uporządkowany. Pośrednią strukturę pomiędzy nanokompozytem wtrąconym i rozwarstwowym wykazuje nanokompozyt wtrącony i flokulowany (ang. *flocculated*), w którym odległość pomiędzy płytkami glinokrzemianu jest zwiększona, a układ warstw zachowany częściowo (rysunek 13C). Przedstawiony na rysunku 13 podział odzwierciedla idealny, teoretyczny układ, natomiast w praktyce otrzymuje się często struktury pośrednie czy mieszane. Wpływ na rodzaj struktury nanokompozytu mają takie czynniki, jak: polarność polimeru, właściwości glinokrzemianu (wartość współczynnika wymiany jonów) oraz cechy związku użytego do chemicznej modyfikacji krzemianu warstwowego, które z kolei determinują wartość wymiaru podstawowego. Stopień napełnienia matrycy polimeru zależy od odległości między sąsiednimi płytkami, a także wymiarów płytek nanonapełniacza. Analiza powyżej opisanych czynników jest istotna z punktu widzenia projektowania nanokompozytów, ponieważ wpływają one na cechy otrzymanego materiału. Właściwa dyspersja glinokrzemianu nawet przy niedużym stopniu napełnienia (poniżej 10%) sprawia, że większość łańcuchów polimerów jest przestrzennie ograniczona



- A – konwencjonalny kompozyt (z separowanymi fazami)  
 B – wtrącony (interkalacyjny)  
 C – wtrącony i flokulowany  
 D – rozwarstwiony o strukturze nieuporządkowanej  
 E – rozwarstwiony o strukturze uporządkowanej

**Rysunek 13. Podstawowe typy struktur nanokompozytów polimerowych**

Źródło: [Ray i Okamoto 2003a; Jakubiak i Foltynowicz 2004]

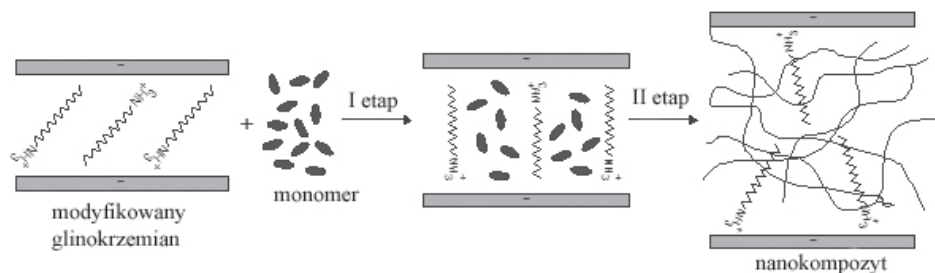
i podlega oddziaływaniom międzyfazowym, co w konsekwencji powoduje znaczące zmiany właściwości nanokompozytu polimerowego [Okada i in. 1990; Kornmann 2001; Jakubiak i Foltynowicz 2004; Okada i Usuki 2006; de Paiva, Morales i Díaz 2008; Paul i Robeson 2008; Romero, Paula Leite i Goncalves 2009; Liu, Shouliao i Xuejun 2012; Haider, Kausar i Muhammad 2016].

Znane są trzy podstawowe metody wytwarzania nanokompozytów polimerowych [Kornmann 2001; Ray i Okamoto 2003b]:

- polimeryzacja *in situ*,
- metoda rozpuszczalnikowa,
- metoda wytłaczania.

Synteza nanokompozytów metodą polimeryzacji *in situ* przebiega dwufazowo. W pierwszej kolejności następuje wnikiwanie ciekłego monomeru pomiędzy płytki nanonapełniacza. Szybkość tego procesu jest uzależniona od polarności monomeru, rodzaju modyfikowanego nanonapełniacza i jego właściwości powierzchniowych oraz od temperatury. Następnie przeprowadzony zostaje proces polimeryzacji (rysunek 14). Pierwsze znaczące sukcesy w zakresie syntezy nanokompozytów tą metodą odnieśli w latach 80. XX wieku naukowcy z zespołu badawczego koncernu Toyota, którzy uzyskali materiał na bazie poliamidu 6 i montmorylonitu sodowego [Okada i in. 1990]. Otrzymany nanokompozyt już przy niewielkim stopniu

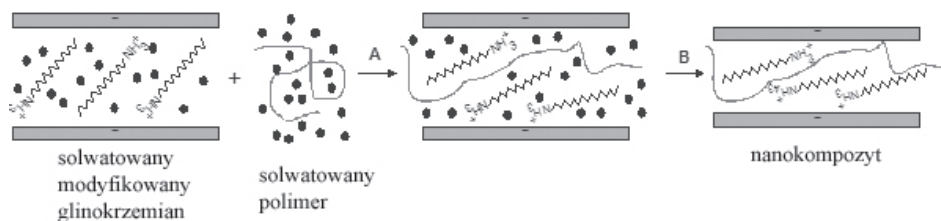
napętnienia wykazywał znaczącą poprawę właściwości termicznych i mechanicznych w porównaniu do niemodyfikowanego poliamidu.



**Rysunek 14. Schemat procesu wytwarzania nanokompozytów metodą polimerizacji *in situ***

Źródło: Na podstawie: [Kornmann 2001]

W metodzie rozpuszczalnikowej nanonapełniacz jest dyspergowany w odpowiednim rozpuszczalniku (np. woda, chloroform, toluen), stosowanym także do solwatacji polimeru. Następnie rozpuszczony uprzednio polimer miesza się z zawiesiną nanonapełniacza (rysunek 15). W wyniku wnikięcia rozpuszczalnika pomiędzy płytki krzemianu następuje zwiększenie odległości między nimi, co ułatwia wprowadzenie do przestrzeni międzywarstwowej nanonapełniacza łańcuchów związku wielkocząsteczkowego. Następnie rozpuszczalnik jest usuwany, a otrzymany nanokompozyt suszony [Kornmann 2001; Ray i Okamoto 2003b].



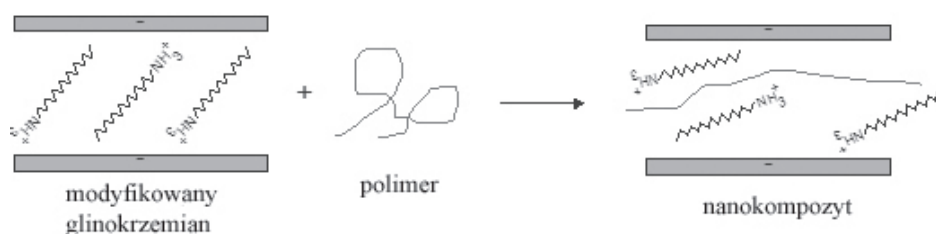
**Rysunek 15. Schemat procesu wytwarzania nanokompozytów metodą rozpuszczalnikową**

Źródło: Na podstawie: [Kornmann 2001]

Pierwsze doniesienia na temat wytwarzania nanokompozytów metodą bezpośredniego mieszania krzemianu warstwowego z uplastycznionym polimerem ukazały się w 1993 roku w publikacji Vaia i współpracowników [Vaia, Ishii i Giannelis 1993]. W metodzie tej wykorzystuje się wyłaczarki ślimakowe, w których polimer jest odpowiednio ogrzewany, uplastyczniany i mieszany z nanonapełniaczem, a następnie kierowany do szczeliny formującej, nadającej materiałowi kształt ostateczny.

W zależności od stopnia dyspersji krzemianu warstwowego otrzymuje się nanokompozyty wtrącone lub rozwarstwione (rysunek 16). Metoda bezpośredniego mieszania początkowo była stosowana wyłącznie do polimerów polarnych, ale zastosowanie chemicznie modyfikowanych glinokrzemianów umożliwia efektywne wprowadzanie nanonapełniaczy także do polimerów hydrofobowych (np. poliolefin).

W literaturze znany jest szereg nanokompozytów z udziałem krzemianów warstwowych i różnorodnych polimerów, od konwencjonalnych petrochemicznych, takich jak: poliolefiny, poliamidy, poliestry, poliuretany, żywice epoksydowe, kauczuki akrylowo-butadienowo-styrenowe, polistyren, poli(chlorek winylu), poli(metakrylan metylu), poliwęglan, poli(etylen-co-octan winylu), poliakrylonitryl po biodegradowalne i pozyskiwane ze źródeł odnawialnych, takie jak: polikaprolakton, polilaktyd, chitozan, żelatyna czy pochodne celulozy [LeBaron, Wang i Pinnavaia 1999; Gao 2004; Misra i in. 2004; Peeterbroeck i in. 2005; Ray i Bousmina 2005; Cabedo i in. 2006; Jakubiak 2007; Foltynowicz, Jakubiak i Kłos 2008; Kiliaris i Papaspyrides 2010; Wojciechowska i Foltynowicz 2010; Bitinis i in. 2011; Mittal 2011; Haider, Kausar i Muhammad 2016; Coiai i in. 2017].



**Rysunek 16. Schemat procesu wytwarzania nanokompozytów metodą wyłaczania**

Źródło: Na podstawie: [Kornmann 2001]

### 2.2.2.2. Nanokompozyty polimerowe z udziałem innych cząstek nieorganicznych

Nanokompozyt polimerowy to materiał dwufazowy, w którym jedną z faz stanowi matryca polimerowa, a drugą cząstki nanonapełniacza równomiernie w niej rozmieszczone, przy czym przynajmniej jeden z wymiarów takich cząstek nie przekracza kilku nanometrów. Występowanie oddziaływań pomiędzy komponentami w nanoskali powoduje istotne zmiany właściwości fizykochemicznych w stosunku do niemodyfikowanego polimeru, których nie można uzyskać w przypadku konwencjonalnych kompozytów z udziałem makronapełniaczy (np. wyższą odporność termiczną, chemiczną, niepalność czy jednoczesną poprawę wytrzymałości mechanicznej i udurowienia). W zależności od rodzaju i budowy nanonapełniacza



wyróżniamy trzy typy nanokompozytów, tj. takie, w których: jeden wymiar nanonapełniacza mieści się w nanoskali (materiały lamelarne np. krzemiany warstwowe, grafit), dwa wymiary mieszczą się w nanoskali (nanorurki węglowe, nanowłókna), trzy wymiary mieszczą się w nanoskali (nanocząstki sferyczne, np. wytrącany ditlenek krzemu) [Alexandre i Dubois 2000; Kickelbick 2007].

Grupa cząstek nieorganicznych stosowanych jako nanonapełniacze matrycy polimerowych jest szeroka. Obejmuje ona takie związki, jak: nanocząstki metali (Au, Ag, Pt, Cu, Ge, Fe), stopy metali (CoPt), tlenki ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ZnO, tlenki żelaza), półprzewodniki (PbS, CdS, HgS, CuS, CdSe). Zgodnie z doniesieniami Caseri [za: Li i in. 2010, s. 2] pierwszym nanokompozytem opisanym w literaturze z udziałem cząstek nieorganicznych był materiał na bazie cząstek złota i gumy arabskiej. Nanocząstki złota stosowano już w XVII wieku do produkcji szkła barwnego, jednak wyjaśnienie zależności ich barwy od sposobu dyspersji w materiale (odległości pomiędzy cząstkami) przyniosły dopiero badania prowadzone na przełomie wieków XIX i XX [Li i in. 2010]. Syntezę nanokompozytów można przeprowadzić metodą, w której zarówno polimer, jak i nanocząstki są wytwarzane *in situ*, jak również na drodze odpowiedniego mieszania gotowych komponentów ze sobą. Nanocząstki są otrzymywane z udziałem prekursorów, tj. rozpuszczalnych w wodzie soli, np. CuS w reakcji  $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{CF}_3\text{SO}_3$  z  $\text{H}_2\text{S}$  lub  $\text{SiO}_2$  na drodze hydrolizy tetraetoksyilanu. Siła wzajemnych oddziaływań pomiędzy związkiem wielkocząsteczkowym i nanocząstkami ma znaczący wpływ na stopień dyspersji nanonapełniacza w matrycy polimerowej. W związku z tym stosuje się nanonapełniacze modyfikowane powierzchniowo typu *core-shell* (rdzeń-powłoka), takie jak: nanocząstki złota, srebra, platyny lub siarczku kadmu pokryte powłoką z organicznych grup funkcyjnych, umożliwiających związanie z polimerem. Nanocząstki można wprowadzać nie tylko bezpośrednio do polimeru (w roztworze lub w stanie stopionym), ale także mieszać z monomerem, który następnie jest poddawany reakcji polimeryzacji. W syntezie nanokompozytów są stosowane zarówno klasyczne polimery syntetyczne: polietylen, polipropylen, poli(chlorek winylu), poliamidy, poliuretany, poli(tereftalan etylenu), polistyren, poli(metakrylan metylu), poli(alkohol winylowy), jak i biopolimery (skrobia, celuloza i jej pochodne, żelatyna, chitozan) [Kickelbick 2007; Tang i in. 2009; Duncan 2011]. Interesującą grupę, ze względu na szerokie możliwości aplikacyjne, stanowią nanokompozyty z nanocząstkami srebra. Do nanocząstek srebra zaliczane są nanokryształy srebra lub ich aglomeraty o rozmiarach w zakresie 1–100 nm, które wykazują specyficzne właściwości chemiczne, optyczne i mechaniczne. Rodzaj zastosowanego polimeru, rozmiar nanocząstek srebra, jak również stopień ich dyspersji wpływa znacząco na właściwości uzyskanych nanokompozytów. W porównaniu do materiałów niemodyfikowanych mogą one wykazywać wyższą odporność termiczną, mechaniczną, a także właściwości bio – i grzybobójcze. Zwłaszcza działanie przeciwdrobnoustrojowe ma duży



wymiar praktyczny i jest powodem licznych zastosowań tych nanokompozytów na przykład w medycynie, dentystyce (implanty, sprzęt), przemyśle tekstylnym (odzież), produkcji farb i lakierów, sprzętu AGD czy opakownictwie [Kickelbick 2007; Sionkowski i Kaczmarek 2010; Duncan 2011]. W literaturze znane są także przykłady nanokompozytów polimerowych z udziałem nanosrebra, w których polimer pełni nie tylko funkcję matrycy, ale też czynnika ochronnego, zapobiegając aglomeracji nanocząstek. Jest to szczególnie istotne w przypadku układów koloidalnych. Funkcję ochronną potwierdzono m.in. dla takich polimerów, jak: poli(tlenek etylenu), poli(alkohol winylowy), polietylenoimina, poliwinylpiperidon [Sionkowski i Kaczmarek 2010].

### **2.2.3. Materiały hybrydowe otrzymywane na drodze jednoczesnego formowania fazy organicznej i nieorganicznej**

Metoda syntezy materiałów hybrydowych na drodze jednoczesnego formowania obu faz (komponentów organicznych i nieorganicznych) pozwala na otrzymywanie układów wzajemnie przenikających się sieci o wysokiej homogeniczności. Polega ona na zmieszaniu prekursora zol-żel z monomerem biorącym udział w reakcji polimeryzacji i prowadzeniu obu procesów jednocześnie w obecności lub bez udziału rozpuszczalnika. W metodzie tej trzy procesy konkurują ze sobą, zatem wpływ na formowanie materiałów hybrydowych mają: kinetyka procesów hydrolizy i kondensacji, w ramach których powstaje faza nieorganiczna, kinetyka procesu polimeryzacji organicznego polimeru oraz termodynamika procesów związanych z separacją faz. Kontrola mechanizmów reakcji pozwala na zminimalizowanie lub uniknięcie separacji faz. W przypadku jednoczesnego formowania sieci fazy nieorganicznej i organicznej trudności z otrzymywaniem materiałów hybrydowych mogą wynikać z wzajemnych oddziaływań pomiędzy produktami powstałymi w reakcjach polimeryzacji i zol-żel lub wiązać się z tworzeniem niekorzystnych warunków dla zachodzących równolegle procesów. Z tego względu w metodzie tej zazwyczaj nie stosuje się polimeryzacji jonowej, lecz polimeryzację rodnikową z udziałem monomerów winylowych. Istotny jest także właściwy dobór katalizatora procesu zol-żel ze względu na fakt, że jego rodzaj (kwasowy lub zasadowy) decyduje o kinetyce reakcji i determinuje budowę strukturalną otrzymanego materiału. W przypadku zastosowania katalizatora zasadowego uformowana sieć ma postać zagregowanych cząstek, co z kolei może powodować rozpraszanie światła i prowadzi do powstawania materiałów nieprzezroczystych. Transparentne hybrydy można otrzymać poprzez zastosowanie katalizatora kwasowego, w którego obecności powstaje materiał o strukturze podobnej do łańcuchów polimerów. Wpływ na stopień przezroczystości ma także występowanie różnic pomiędzy wartościami współczynników załamania światła organicznego polimeru i fazy nieorganicznej.

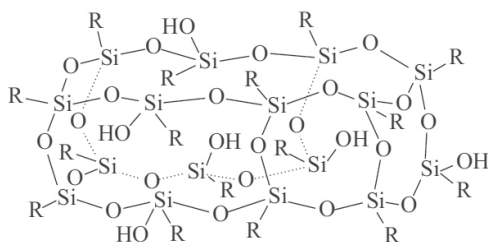
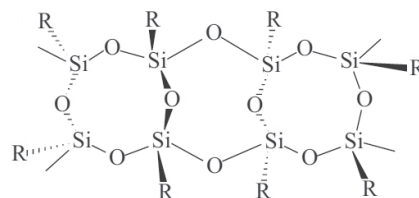
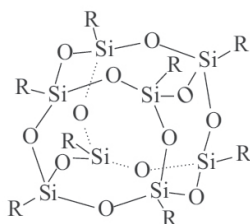
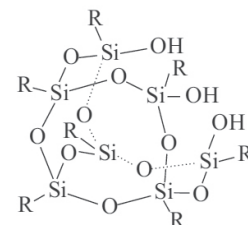
Szczególnym przypadkiem opisywanej metody jest zastosowanie prekursorów procesu zol-żel zawierających alkoholany, które jednocześnie odgrywają rolę monomerów w reakcji polimeryzacji. Wydzielone alkoholany zostają wbudowane w łańcuch polimeru, a otrzymane w ten sposób materiały cechują się wysoką homogenicznością [Kickelbick 2007].

## 2.2.4. Materiały hybrydowe otrzymywane metodą blokową

W ostatnich latach obserwuje się rosnące zainteresowanie ośrodków naukowych syntezą związków o dobrze zdefiniowanej strukturze, które jako tzw. bloki budulcowe mogą być wykorzystane do otrzymywania materiałów hybrydowych. Zaletą metody blokowej jest możliwość zaprojektowania i kontrolowania struktury materiałów hybrydowych, co w znacznym stopniu pozwala przewidzieć właściwości uzyskanego związku. W syntezie materiałów hybrydowych stosuje się zarówno bloki budulcowe nieorganiczne, jak i organiczne. Istotną cechą takich związków jest ściśle zdefiniowana struktura, stabilna w procesie otrzymywania materiałów hybrydowych. Ponadto związki te powinny się charakteryzować dobrze określonymi wymiarami i kształtem, określoną powierzchnią właściwą i składem. W przypadku syntezy funkcjonalnych materiałów hybrydowych bloki budulcowe powinny wykazywać interesujące cechy chemiczne czy fizyczne, np. pożądane właściwości termiczne, magnetyczne czy elektryczne (m.in. przewodnictwo). Z kolei w celu zapewnienia kompatybilności z drugą fazą bloki budulcowe najczęściej są modyfikowane powierzchniowo, aby umożliwić interakcje pomiędzy komponentami organicznymi i nieorganicznymi. Do nieorganicznych bloków budulcowych zalicza się m.in. klastry, sferokrzemiany, silseskwioksany, nanocząstki czy nanoprety. Z organicznych bloków budulcowych można wymienić oligomery, polimery czy biologicznie czynne związki takie jak enzymy [Sanchez i in. 2001; Heneczowski i in. 2013; Kickelbick 2007, 2014].

### Materiały hybrydowe na bazie silseskwioksanów

Silseskwioksany i sferokrzemiany to grupa dobrze zdefiniowanych chemicznie i strukturalnie związków o ogólnym wzorze  $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ , gdzie R oznacza atom wodoru lub grupę organiczną. W zależności od zastosowanej metody syntezy silseskwioksany mogą tworzyć różne struktury: sieci o budowie przypadkowej, drabinkowe, częściowo klatkowe i klatkowe (dla których liczba  $n$  może przybierać wartości: 6, 8, 10 lub 12) (rysunek 17). Te ostatnie uważa się za najbardziej interesujące ze względu na unikatową budowę przestrzenną, możliwości modyfikacji, a także potencjalne kierunki zastosowań [Li i in. 2001; Maciejewski i in. 2012; Heneczowski i in. 2013; Przybylak, Maciejewski i Marciniak 2013; Groch, Dziubek i Czaja 2015].

**A. Struktura nieuporządkowana****B. Struktura drabinkowa****C. Struktura klatkowa  $T_8$** **D. Struktura niezamkniętej klatki****Rysunek 17. Typy struktur silseskwioksanów**

Źródło: [Li, Wang i Pittman 2001]

Spośród nich największe znaczenie mają pochodne klatkowe, dla których liczba  $n$  wynosi 8 (tzw.  $T_8$ ), podstawione grupami funkcyjnymi (w liczbie od 1 do 8) zdolnymi do dalszej reakcji. Głównymi zaletami silseskwioksanów są: wysoka stabilność termiczna, duża odporność mechaniczna, nietloność, brak zapachu, nietoksyczność czy rozpuszczalność w większości rozpuszczalników organicznych. Ich potencjalne kierunki zastosowań obejmują biomedycynę, elektronikę i optykę, katalizę, techniki separacyjne, a także chemię polimerów [Li i in. 2001; Maciejewski i in. 2012; Heneczowski i in. 2013; Przybylak, Maciejewski i Marciniak 2013; Groch, Dziubek i Czaja 2015].

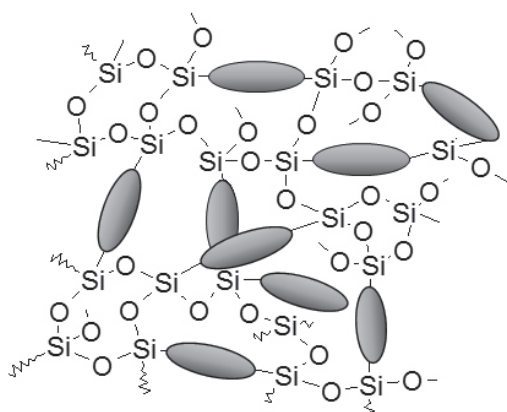
Pierwsze silseskwioksany wyizolował Scott w 1946 roku, natomiast szczegółowe wyniki badań nad ich strukturą zostały opublikowane dopiero w 1955 roku przez grupę badawczą Barry'ego, dzięki wykorzystaniu metody krystalografii rentgenowskiej. W kolejnych latach obserwowano wzrost zainteresowania silseskwioksanami, czego dowodem jest systematycznie rosnąca liczba publikacji na ten temat, jednak szczególnie intensywne badania są prowadzone od kilkunastu lat [Li i in. 2001; Groch, Dziubek i Czaja 2015]. Obecnie znanych jest wiele prac przeglądowych dotyczących zarówno metod syntezy i właściwości fizykochemicznych różnorodnych silseskwioksanów, jak i kierunków ich zastosowania, co jest wynikiem dużego zainteresowania tymi związkami nie tylko ośrodków naukowych, ale i przemysłu [Leśniak 2001a, 2001b; Maciejewski i in. 2012; Mossety-Leszczak i in. 2013].

Podstawową metodą syntezy silseskwioksanów jest hydrolityczna kondensacja monomerów krzemooorganicznych, takich jak trichloro – lub trialkoksylany. W ten sposób powstają silseskwioksany zawierające grupy wodorowe, winylowe lub chloropropylowe, które z kolei stanowią prekursorsy zdolne do dalszej reakcji, odpowiednio: hydrosililowania, metatezy lub sililującego sprzęgania i substytucji nukleofilowej, co prowadzi do uzyskania praktycznie dowolnej pochodnej [Maciejewski i in. 2012].

Stałym i charakterystycznym elementem budowy poliedrycznych oligomerycznych silseskwioksanów (ang. *polyhedral oligomeric silsesquioxanes*, POSS) jest trójwymiarowy, stabilny termicznie rdzeń krzemowo-tlenowy, do którego są przyłączone organiczne grupy funkcyjne. Organofunkcyjne POSS posiadają zatem specyficzną, nieorganiczno-organiczną strukturę hybrydową. Ich właściwości są wynikiem połączenia cech nieorganicznego rdzenia i organofunkcyjnych podstawników, którymi mogą być zarówno grupy reaktywne, jak i niereaktywne. Do najczęściej stosowanych podstawników organicznych należą grupy: aminowe, winylowe, akrylowe, metakrylowe, epoksydowe, hydroksylowe, acetylowe, halogenowe czy alilowe. Ich natura chemiczna, liczba, a także sposób rozmieszczenia ma często decydujący wpływ na ostateczne parametry fizykochemiczne silseskwioksanu. Ważną zaletą POSS, poza dobrze zdefiniowaną strukturą, jest rozmiar rzędu kilku nanometrów, co czyni je interesującymi modyfikatorami polimerów. Ponadto obecność organofunkcyjnych podstawników predestynuje POSS do wykorzystania w syntezie materiałów hybrydowych, ponieważ pozwala na wytworzenie wiązań kowalencyjnych pomiędzy komponentami [Aynadele, Sarkar i Alexandridis 2012; Li i in. 2001; Clark i in. 2006; Maciejewski i in. 2015; Heneczowski i in. 2013]. W przypadku polimerów silseskwioksany mogą pełnić funkcję napelnacza, czynnika sieciującego czy kompatybilizatora układu. Do matrycy polimerowej można je wprowadzać na drodze kopolimeryzacji, szczepienia (metody *in situ*) lub mieszania (metoda *ex situ*). POSS są zaliczane do grupy reaktywnych nanonapelnaczy o strukturze sferycznej, którym nanometryczne rozmiary umożliwiają penetrację obszarów między łańcuchami związku wielkocząsteczkowego, tzw. swobodnej objętości. W metodzie mieszania stosuje się polimer rozpuszczony w rozpuszczalniku lub w stanie stopionym, przy czym należy zauważyć, że tak wprowadzane silseskwioksany wykazują tendencję do agregacji i tworzenia krystalitów o wymiarach od kilkunastu do kilkudziesięciu nanometrów. Różnorodna postać fizyczna POSS (pasty, oleje, krystaliczne ciała stałe), zapewnia dogodny dobór związku odpowiedniego dla danej matrycy polimerowej [Janowski i Pielichowski 2008; Maciejewski i in. 2012; Heneczowski i in. 2013; Przybylak, Maciejewski i Marciniec 2013]. W efekcie uzyskuje się materiały o pożądanych parametrach, m.in. lepszych właściwościach termicznych, które mogą być użytkowane w szerszym zakresie temperatur, większej odporności na utlenianie, podwyższonej odporności mechanicznej, ograniczonej palności czy odpowiedniej dla procesów przetwórstwa lepkości i gęstości. Stosując POSS

zawierające odpowiednie grupy funkcyjne, można otrzymać materiały hybrydowe z udziałem szeregu polimerów, np. poliuretanów, poliolefin, poli(tereftalanu etylenowego), poliamidów, poli(chloroku winylu), poli(metakrylanu metylu), poliwęglanów, polisiloksanów czy epoksydów [Li i in. 2001; Maciejewski i in. 2012; Andrzejewska i in. 2013; Groch, Dziubek i Czaja 2015].

Interesującym rodzajem silseskwioksanów są mostkowane polisilseskwioksany (ang. *bridged polysilsesquioxanes*, MP), zbudowane z krzemionki związanej hydrolytycznie stabilnym wiązaniem węgiel-krzem z grupą organiczną tworzącą mostek (rysunek 18). Mostki są rozmieszczone w całej objętości usieciowanej struktury złożonej z jednostek  $-\text{SiO}_{1,5}$ , stanowiąc zazwyczaj od kilkunastu do kilkudziesięciu procent masy całego materiału. Stosowane w syntezie MP grupy organiczne różnią się funkcyjnością, wymiarami, sztywnością czy geometrią podstawienia, co powoduje, że uzyskane z ich udziałem związki cechują odmienne właściwości: stabilność termiczna, odporność chemiczna i mechaniczna, właściwości optyczne, przezroczystość, hydrofobowość czy stała dielektryczna. W związku z tym kierunki zastosowań MP są liczne i obejmują optykę, katalizę, syntezę powłok i modyfikację powierzchni materiałów, syntezę materiałów porowatych i techniki separacyjne [Leśniak 2001b; Shea i Loy 2001; Kickelbick 2007; Barczak i Dąbrowski 2008].



**Rysunek 18. Schemat struktury mostkowanych polisilseskwioksanów**

Źródło: [Shea i Loy 2001]

Podstawową metodą otrzymywania MP jest proces zol-żel, a monomerami zdolnymi do polikondensacji związki o wzorze ogólnym  $\text{M}(\text{SiX}_3)_n$ , gdzie M oznacza mostek organiczny, a X grupę ulegającą hydrolizie. Do najczęściej stosowanych mostków zalicza się grupy aryłowe, alkeny, alkiny, alkany, a jako grupy ulegające hydrolizie dominują grupy trialkoksylowe, rzadziej natomiast stosowane są grupy  $-\text{SiCl}_3$ ,  $-\text{SiH}_3$ ,  $-\text{Si}(\text{NR}_2)_3$ ,  $-\text{Si}(\text{SR})_3$ . Obecnie dostępnych jest szereg komercyjnych

monomerów, a ze względu na łatwość w ich otrzymywaniu liczba nowych stale się powiększa. Zaletą stosowania procesu zol-żel w syntezie MP jest dogodne formowanie materiałów na ich bazie, które można uzyskiwać jako proszki, folie, włókna bądź materiały porowate o określonej strukturze. Ponadto mostkowane polisil-seskwioksany mogą być poddawane dalszym modyfikacjom. Jednym ze sposobów jest selektywne usuwanie ze struktury materiału organicznych mostków, możliwe dzięki odmiennej odporności chemicznej i termicznej komponentów organicznych i nieorganicznych. Pozwala to na uzyskanie materiałów o specyficznej strukturze porowatej, które można zastosować w adsorpcji lub katalizie kształtoselektywnej. Innym ze sposobów modyfikacji jest przyłączanie do organicznych mostków lub grup bocznych dodatkowych grup funkcyjnych, zdolnych do zakotwiczenia ligandów metali lub zapewniających określoną organizację polimeru przed etapem żelowania. Zastosowanie monomerów będących kompleksami metalu z odpowiednimi ligandami umożliwia uzyskanie materiału z atomami metalu homogenicznie rozmieszczonymi w całej objętości [Leśniak 2001b; Shea i Loy 2001; Kickelbick 2007; Barczak i Dąbrowski 2008].

## 2.2.5. Porowate materiały hybrydowe

Materiały porowate to ciała stałe posiadające pory: jamy, kanały, szczeliny. Czynniki, takie jak porowatość, rozkład wielkości porów, mają znaczący wpływ na szereg właściwości fizykochemicznych materiałów, np.: gęstość, przewodnictwo cieplne, wytrzymałość na czynniki mechaniczne, reaktywność chemiczną. Ponadto możliwość kontrolowania tych parametrów jest istotna z punktu widzenia stosowania materiałów porowatych w wielu gałęziach przemysłu: w katalizie, jako sorbenty, membrany, izolatory. Według klasyfikacji IUPAC wyróżnia się pory otwarte (mające połączenie z powierzchnią) i zamknięte (odizolowane od środowiska zewnętrznego). Ze względu na kształt pory dzielą się na: cylindryczne (otwarte na obu końcach lub ślepe), w kształcie kałamarza, lejka lub nacięcia. Biorąc pod uwagę wielkość porów, materiały klasyfikuje się jako: mikroporowate (średnica porów poniżej 2 nm), mezoporowate (średnica porów 2–50 nm) i makroporowate (średnica porów powyżej 50 nm) [IUPAC 1994; Kickelbick 2007].

Spośród materiałów porowatych o dużym znaczeniu technologicznym można wymienić zeolity, węgiel aktywny, żele krzemionkowe i aerozele. Na szczególną uwagę zasługują opracowane w 1990 roku przez Firmę Mobil mezoporowate sita molekularne, tj. materiały krzemionkowe o regularnej, ściśle uporządkowanej strukturze typu M41S. Do grupy tej należą sita molekularne MCM (MCM – *mobile composition of matter*) o różnej budowie: heksagonalnej z cylindrycznymi porami (MCM-41), trójwymiarowej sieci kanałów o strukturze regularnej (MCM-48) i lamelarnej (MCM-50). W porównaniu do znanych wcześniej materiałów MCM-41



charakteryzował się uporządkowaniem na poziomie kanałów (struktura heksagonalna), a jednocześnie brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu (amorficzne ściany). Mezoporowate sita molekularne otrzymuje się metodą zol-żel, stosując najczęściej jako źródło krzemionki silan (TEOS lub TMOS). Regularna struktura powstaje przy udziale surfaktantu, którego micelle stanowią swoisty szablon dla formowanego materiału porowatego. W zależności od rodzaju związku powierzchniowo-czynnego (ZPC) możliwe jest uzyskanie materiałów porowatych o kontrolowanym kształcie i wielkości porów. Rolę szablonu mogą pełnić zarówno surfaktanty kationowe, anionowe, jak i niejonowe. Wpływ na samoorganizację związku powierzchniowo czynnego, skutkującą wytworzeniem określonej struktury, mają warunki prowadzenia syntezy: rodzaj wybranego surfaktantu (tj. długość łańcucha hydrofobowego i rodzaj grupy hydrofilowej), jego stężenie, stosunek molowy ZPC do krzemu, temperatura, pH, rodzaj katalizatora, czas żelowania. Możliwość zmiany powyższych czynników otwiera jednocześnie drogę do projektowania nowych materiałów o interesujących strukturach. Rodzaj związku powierzchniowo czynnego warunkuje powstawanie fazy ciekło-krystalicznej o odmiennej budowie: sześcienniej, heksagonalnej bądź lamelarnej. W przypadku liotropowej fazy lamelarnej usunięcie szablonu prowadzi do zniszczenia struktury porowatej na skutek zapadnięcia się lamel. Faza heksagonalna umożliwia otrzymanie materiałów porowatych o budowie kanałów jednowymiarowych (tzw. 1-D), charakteryzujących się dużymi wartościami stosunku długości do średnicy porów. Natomiast faza sześcienna prowadzi do formowania materiałów porowatych trójwymiarowych (tzw. 3-D) o symetrii kubicznej. Zasadniczo wielkość porów w powstającym materiale porowatym jest zależna od długości części hydrofobowej zastosowanego surfaktantu i najczęściej wynosi 2–30 nm, przy czym rozkład wielkości porów jest jednomodalny [Kickelbick 2007]. Mechanizm przestrzennego porządkowania się ulegających kondensacji prekursorów krzemionki na drodze oddziaływania z surfaktantem nie jest do końca poznany. Jedną z teorii wyjaśniającą to zjawisko opiera się na mechanizmie LCT (ang. *liquid crystal templating*), zgodnie z którym surfaktant stanowi ciekłokrystaliczną matrycę dla polimeryzującego prekursora krzemionki, przy czym pomija się wpływ procesu kondensacji na formowanie struktury. Inny mechanizm (ang. *cooperative self-assembly*) zakłada jednoczesny wpływ obu komponentów, zgodnie z którym polimeryzacja prekursora krzemionki następuje na przypadkowo usytuowanych prętach micelarnych surfaktantu, a te następnie porządkują się, tworząc heksagonalną strukturę. W obu modelach przyjmuje się występowanie oddziaływań pomiędzy komponentami organicznymi i nieorganicznymi; elektrostatycznych (w przypadku szablonów jonowych) lub wiązań wodorowych (w przypadku szablonów niejonowych). Usunięcie szablonu z uformowanego materiału można przeprowadzić na drodze ekstrakcji (rozpuszczalnikiem czy płynami w stanie nadkrytycznym) lub kalcynacji (w powietrzu lub tlenie w temp. ok. 550°C). Metody ekstrakcyjne nie pozwalają jednak na całkowite



usunięcie szablonu i w związku z tym po ekstrakcji konieczny jest także etap kalcynacji. Z kolei w przypadku kalcynacji możliwe jest wystąpienie kurczenia się struktury, a nawet jej zniszczenie.

Do interesujących mezoporowatych materiałów krzemionkowych należą także materiały SBA (ang. *Santa Barbara Amorphous*), otrzymywane z udziałem amfifilowych trójblokowych kopolimerów (surfaktantów niejonowych) typu PEO-PPO-PEO: poli(tlenek etylenu)-poli(tlenek propylenu)-poli(tlenek etylenu). Najlepiej scharakteryzowany przedstawiciel tej grupy, SBA-15, podobnie jak MCM-41 ma heksagonalną strukturę, jednak posiada pory o odmiennej średnicy i większej grubości ścian, a także zawiera mikropory usytuowane wewnątrz mezoporowatych ścian krzemionkowych [Kickelbick 2007; Kierys i Goworek 2012; Niebrzydowska i Kuśtrowski 2012; Oszust, Barczak i Dąbrowski 2012; Pasieczna-Patkowska i Olejnik 2012; Czyż, Grzechowiak i Pięłowski 2016].

Hybrydowe materiały porowate można otrzymać w wyniku modyfikacji porowatych matryc za pomocą grup organicznych. Organiczne ugrupowania mogą być selektywnie przyłączane do wewnętrznych, jak i zewnętrznych powierzchni porów, a także osadzone wewnątrz nich. Podobnie jak w przypadku hybrydowych ciał stałych, modyfikacja pozwala na otrzymywanie materiałów porowatych o kontrolowanych i pożądanym parametrach, np. mechanicznych lub optycznych, właściwościach hydrofobowych i hydrofilowych czy zdolności do interakcji z cząsteczkami „gośćmi” (ang. *guest molecules*). Ponadto możliwa jest zmiana aktywności powierzchniowej materiałów porowatych. Różnorodność stosowanych do modyfikacji związków sprawia, że liczba dostępnych kombinacji struktur uzyskiwanych materiałów hybrydowych jest niemalże nieograniczona, co pozwala dostosować ich właściwości do konkretnych zastosowań [Bieniek, Majchrzak i Majchrzak-Kućęba 2012; Kierys i Goworek 2012; Kickelbick 2007]. Proces modyfikacji można przeprowadzić na etapie syntezy (*in situ*), jak i posyntezowo (ang. *post-synthesis modification*).

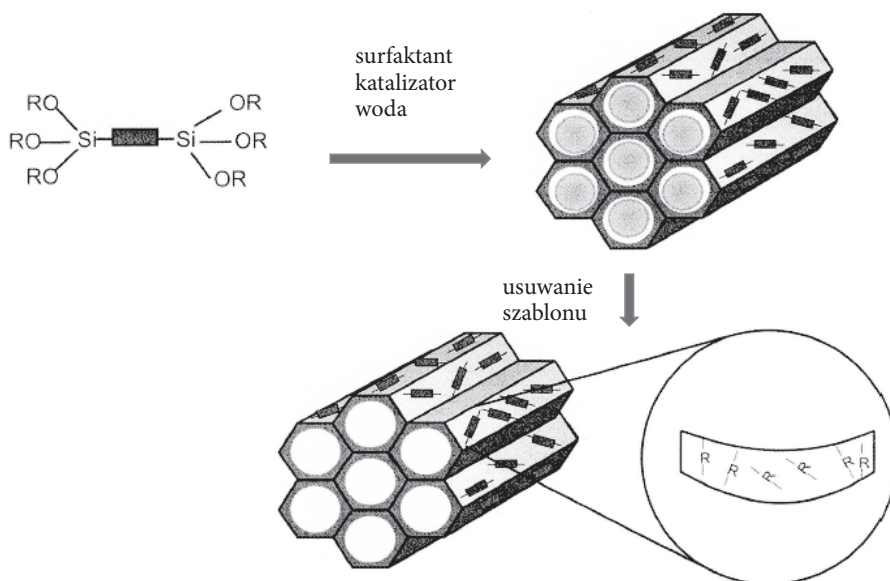
Do metod *in situ* należy wspólna kondensacja tetraalkoksylanów i związku modyfikującego (np. organofunkcyjnych trialkoksylanów) w obecności odpowiedniego surfaktantu (szablonu). W wyniku reakcji powstaje materiał hybrydowy, w którym organiczny modyfikator jest kowalencyjnie przyłączony do ścian porów. Zaletą tej metody jest możliwość uzyskania materiału porowatego o równomiernym rozkładzie wprowadzanych grup organicznych. Ponadto ze względu na fakt, że ugrupowania organiczne stanowią inherentną część nieorganicznej sieci, nie występuje problem z zamykaniem porów cząsteczkami wprowadzanego modyfikatora. Ograniczeniem metody może być natomiast fakt faworyzowania reakcji homokondensacji w stosunku do reakcji kondensacji wspólnej, co z kolei powoduje negatywny wpływ stosowanych organofunkcyjnych trialkoksylanów, w szczególności w wyższych udziałach procentowych, na stopień uporządkowania tworzącej się podczas syntezy struktury periodycznej. Dodatkowo może niekorzystnie

wpływać na czas reakcji i stopień modyfikacji grupami organicznymi. W metodzie tej trudności może stwarzać także usuwanie związków stanowiących szablon, ze względu na możliwość uszkodzenia w wysokich temperaturach wprowadzonego modyfikatora organicznego [Kickelbick 2007]. Metodą *in situ* można otrzymywać także hybrydowe materiały porowate, w których organiczny modyfikator stanowi integralną część porowatego szkieletu (rysunek 19). Do metod ich syntezy należy polikondensacja disililowanych monomerów, np. mostkowanych bis-trialkoksy-silanów. Jako mostki stosuje się grupy aryłowe, alkeny, alkany czy cząsteczki zawierające różne grupy funkcyjne np.  $[(RO)_3Si(CH_2)_3]_2NH$ . Innym przykładem takich układów są trójwymiarowe struktury metalo-organiczne typu MOF (ang. *metal-organic framework*) [Kickelbick 2007].

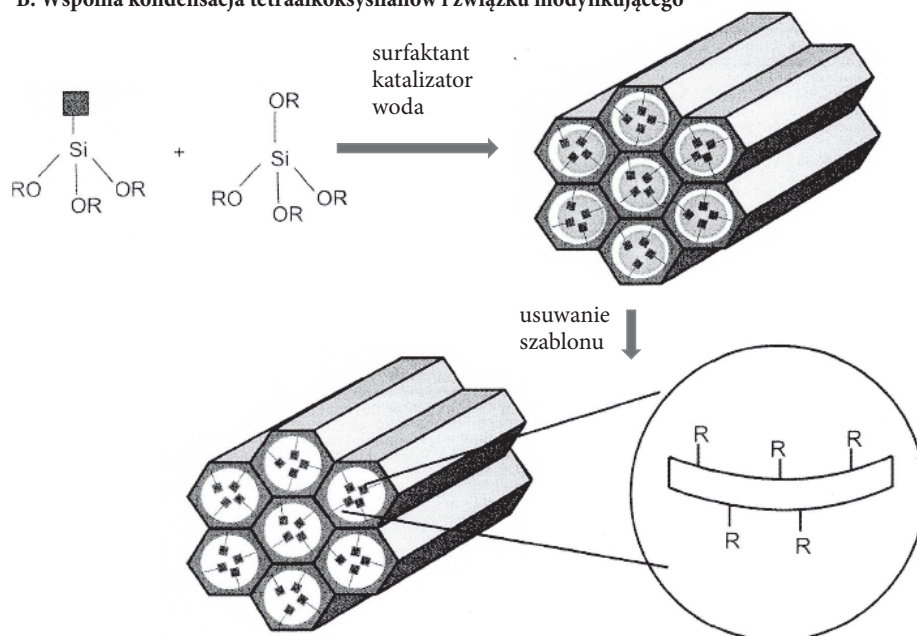
Opracowane w latach 90. ubiegłego wieku, MOF stanowią obecnie przedmiot intensywnych badań naukowych, jako interesująca alternatywa dla tradycyjnych materiałów porowatych, takich jak zeolity, krzemionki czy węgle aktywne. Są to trójwymiarowe sieci zbudowane z nieorganicznych bloków budulcowych (węzłów), takich jak kation metalu lub wielopierścieniowy klaster złożony z kationu metalu zwanego SBU (ang. *secondary built unit*), połączone organicznymi mostkami (ligandami). Występujące pomiędzy metalem a ligandem silne wiązania koordynacyjne pozwalają uzyskać dobrze zdefiniowane otwarte struktury krystaliczne, stabilne także podczas usuwania znajdujących się wewnątrz nich cząsteczek, co prowadzi do otrzymania materiału porowatego. W węzłach najczęściej są stosowane metale przejściowe (np. Zn, Cu, Fe, Cr, V), a także metale ziem alkalicznych (np. Mg, Ca, Sr, Ba, Ra), metale z głównych grup układu okresowego (np. Sn, Al) lub metale ziem rzadkich (np. Sc, Y, lantanowce). Ligandy organiczne (tzw. „łączniki”) to ugrupowania zawierające donory elektronów (np. N, O), takie jak: fosfoniany, karboksylany, sulfoniany i pochodne azotowe (pirydyny, imidazole) [Bieniek i in. 2016; Florczak i in. 2011; Kickelbick 2007].

Posynteza modyfikacja materiału porowatego obejmuje zarówno adsorpcję niereaktywnych (w stosunku do powierzchni ścian porów) związków, jak i kowalencyjne wiązanie reaktywnych związków organicznych. Zaletą pierwszej metody jest nieskomplikowana procedura, ograniczeniem natomiast mogą być trudności w uzyskaniu wysokiego stopnia modyfikacji, co wynika z tendencji wielu związków do aglomeracji na wejściu do porów. Jako niezwiązane kowalencyjnie modyfikatory stosuje się cząsteczki barwników, enzymy, białka i polimery. Inna metoda modyfikowania materiałów porowatych za pomocą polimerów polega na wprowadzaniu do wnętrza porów cząsteczek monomeru, a następnie przeprowadzeniu reakcji polimeryzacji. Z kolei w przypadku funkcjonalizacji prowadzącej do wytworzenia ze ścianami porów wiązań kowalencyjnych związki modyfikatora są wprowadzane do materiału porowatego w fazie gazowej lub ciekłej. Przyłączone grupy funkcyjne mogą brać udział w reakcjach następnych, co prowadzi do uzyskania nowych cech materiału porowatego. Również w przypadku tej procedury możliwe

### A. Kondensacja mostkowanych bis-trialkoksylanów



### B. Wspólna kondensacja tetraalkoksylanów i związku modyfikującego



Rysunek 19. Schemat syntezy hybrydowych materiałów porowatych metodą *in situ*

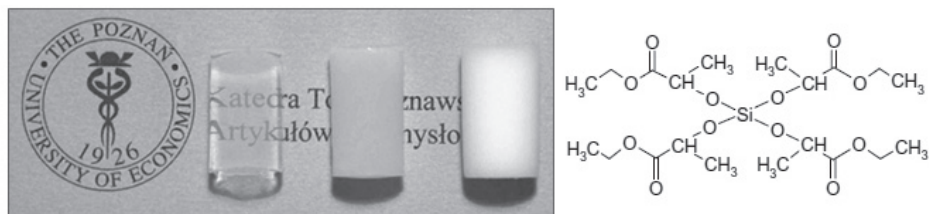
Źródło: [Kickelbick 2007]

są trudności z uzyskaniem odpowiednio wysokiego stopnia modyfikacji spowodowane tendencją do zatykania porów. Innym przykładem modyfikacji materiałów porowatych jest wprowadzanie cząsteczek gości do wnętrza porów, które posiadają wejścia o mniejszych rozmiarach. Metoda ta jest określana jako synteza „statku w butelce” (ang. *ship-in-the-bottle-synthesis*). Polega na dyfundowaniu w systemie porów małych prekursorów większych molekuł, które następnie reagują ze sobą, tworząc cząsteczki o rozmiarach uniemożliwiających im wydostanie się przez wejścia prowadzące do porów [Kickelbick 2007; Florczak i in. 2011]. Możliwe jest także posyntezowe modyfikowanie porowatej matrycy na etapie poprzedzającym usunięcie szablonu, w tzw. „stanie mokrym”. Proces ten można przeprowadzić na drodze wymiany jonowej zastosowanego ZPC na inny modyfikator organiczny. Analizując możliwości modyfikacji materiałów porowatych, należy podkreślić, że funkcjonalizacja może obejmować zarówno wewnętrzną powierzchnię porów, jak i zewnętrzną. W reakcjach szczipienia wykazują one różną reaktywność, przy czym ta zewnętrzna jako łatwiej dostępna, przeważnie pierwsza ulega funkcjonalizacji, co z kolei może prowadzić do trudności w modyfikacji wewnętrznej powierzchni porów [Kickelbick 2007].

Interesującym przykładem hybrydowych materiałów porowatych są funkcjonalizowane aerożele. Aerożele, odkryte przez Samuela S. Kistlera w 1931 roku, szersze znaczenie zyskały pięćdziesiąt lat później, dzięki ich zastosowaniu w detektorach promieniowania Czerenkowa [Hüsing i Schubert 1998]. Komercjalizacja aerożeli napotykała jednak szereg trudności i znaczące miejsce na rynku zyskały dopiero po 2000 roku [Sanchez i in. 2011]. Ich wyjątkowe właściwości są efektem specyficznej budowy. Aerożele to materiały porowate o konstrukcji piankowej, w których aż 90–99% objętości może stanowić powietrze (stąd pochodzi ich nazwa), a resztę filigranowa struktura tworząca nanopory. Przy tym materiały te mogą wykazywać różny stopień transparentności, dlatego też potocznie nazywane są „zamrożonym dymem” (ang. *frozen smoke*). Bardzo niska gęstość, rzędu 0,004–0,5 g/cm<sup>3</sup>, powoduje, że są niezmiernie lekkie, a jednocześnie posiadają wyjątkowo dużą powierzchnię właściwą, wynoszącą nawet ponad 1000 m<sup>2</sup>/g. Ponadto aerożele cechuje także bardzo niska wartość współczynnika przewodnictwa cieplnego (poniżej 0,08 W/mK) oraz niska prędkość rozchodzenia się fal dźwiękowych (poniżej 100 m/s), co sprawia, że są doskonałymi izolatorami. Aerożele otrzymuje się w procesie zol-żel z różnych prekursorów, a najlepiej poznane to materiały na bazie krzemionki, niepalne, których stabilność termiczna sięga 1200°C [Raman, Anderson i Brinker 1996; Hüsing i Schubert 1998; Ciesla i Schüth 1999; Pierre i Pajonk 2002]. Jako prekursory najczęściej stosowane są TEOS, TMOS, chlorosilany i szkło wodne. Ze względu na ich ograniczenia poszukiwane są prekursory niekonwencjonalne. W porównaniu do tradycyjnych wykazują zdolność do mieszania w środowisku wodnym, bez udziału dodatkowych środków homogenizujących. Jest to istotne z punktu widzenia przebiegu procesu żelowania, który zachodzi w obecności surfaktantów

(dodawanych celem wytworzenia struktury uporządkowanej), a które to związki często nie są kompatybilne z metanolem czy etanolem [Hüsing i Jakubiak 2006]. W literaturze znane są prace dotyczące syntezy hierarchicznie uporządkowanych aerożeli z niekonwencjonalnych prekursorów na bazie silanów modyfikowanych glikolami [Hüsing i in. 2003; Brandhuber i in. 2005]. Autorka w badaniach własnych [Hüsing i Jakubiak 2006] zsyntezowała nowe prekursory w reakcji (trans)alkoksy-lacji mleczanu etylu oraz alkoksy – i chlorosilanów, które następnie z sukcesem za-stosowała do otrzymania aerożeli. W zależności od warunków prowadzenia reakcji zol-żel autorka otrzymała aerożele, które cechowały się różnymi gęstościami (od 0,13 g/cm<sup>3</sup> do 0,17 g/cm<sup>3</sup>), odmiennymi wartościami powierzchni właściwej (od 996,5 m<sup>2</sup>/g do 835,4 m<sup>2</sup>/g), a także różnym stopniem przejrzystości (rysunek 20).

Pomimo szeregu zalet klasyczne aerożele mają jednak podstawową wadę, która stanowiła poważną barierę na drodze ich komercjalizacji: są bardzo kruche i de-likatne. W celu poprawy ich właściwości mechanicznych, a także wprowadzenia mniej kosztownej i alternatywnej do suszenia w warunkach nadkrytycznych metody usuwania rozpuszczalnika z mokrych żeli, opracowano trzy zasadnicze strategie. Pierwsza z nich polega na długotrwałym starzeniu żelu w macierzystym roztworze, roztworze monomeru lub wodzie, co powoduje wzmocnienie materiału w wyniku procesu zwanego starzeniem Ostwalda czy kondensacji monomerów z utworzoną uprzednio siecią. Jednak metoda ta nie pozwala na uzyskanie znaczącej popra-wy właściwości mechanicznych. Inna zakłada modyfikację aerożelu za pomocą polimerów organicznych, które nie ulegną usunięciu podczas procesu suszenia [Kanamori 2011].



**Rysunek 20. Aerożele o różnych gęstościach (od lewej): 0,13 g/cm<sup>3</sup>, 0,15 g/cm<sup>3</sup> i 0,17 g/cm<sup>3</sup> i powierzchni właściwej, odpowiednio: 996,5 m<sup>2</sup>/g, 966,1 m<sup>2</sup>/g i 835,4 m<sup>2</sup>/g, otrzymane na bazie prekursora niekonwencjonalnego (z prawej)**

Źródło: Badania własne: [Jakubiak 2008]

Funkcjonalizacja aerożeli może obejmować zarówno słabe, jak i silne oddzia-ływania pomiędzy fazami (materiały hybrydowe klasy I lub klasy II) i przebie-gać na każdym z etapów tworzenia aerożeli (w zolu, w trakcie formowania żelu, a także po suszeniu) [Sanchez i in. 2001]. Kramer, Rubio-Alonso i Mackenzie [1996] opracowali aerożele o zwiększonej elastyczności, stosując TEOS jako pre-kursor i polidimetylosiloksan (PDMS) z terminalnymi grupami silanolowymi



jako modyfikator, które nazwano „Aeromosil”. Wang i Jana [2013] otrzymali nieorganiczno-organiczne aerożele zbudowane z przenikających się sieci: syndiotaktycznego polistyrenu i krzemionkowej. Materiały te wykazywały poprawę takich parametrów, jak: odporność na ściskanie i odkształcenie przy ściskaniu, a ponadto cechowały się wysoką zdolnością absorpcyjną. Z kolei Leventis ze współpracownikami przeprowadzili modyfikacje aerożeli na drodze sieciowania z wybranymi ugrupowaniami organicznymi: diizocyjanianami, epoksydami i styrenem, uzyskując materiały o podwyższonej odporności mechanicznej i odpowiedniej hydrofobowości [Kanamori 2011]. Wspomniane metody funkcjonalizacji, chociaż przynoszą spodziewane efekty związane z ograniczeniem kruchości aerożeli, wiążą się niestety często z utratą ich transparentności, co jest spowodowane wypełnianiem porów przez molekuły modyfikatora. Trzecia strategia modyfikacji aerożeli zakłada włączenie do struktury ich sieci organofunkcyjnych silanów. W swoich pracach Schubert i Hüsing przedstawili metodę otrzymywania aerożeli, stosując jako prekursor TMOS, a jako modyfikator – wybrane silany: metylotrimetoksylsilan (MTMS), 3-(merkaptopropyl)trimetoksylsilan (MPTMS), 3-(glicydoksypropyl)trimetoksylsilan (GLYMO), 3-(metakryloksypropyl)trimetoksylsilan (MAPTMS) [Hüsing i in. 1998, 1999; Kanamori 2011]. Obserwowali dłuższe czasy żelowania i większy skurcz aerożeli wraz ze wzrostem udziału organofunkcyjnego silanu w stosunku do TMOS, co było spowodowane niecałkowitą hydrolizą i kondensacją trialkoksylsilanów. Ponadto we wszystkich przypadkach występował niekorzystny spadek przejrzystości materiałów, będący efektem procesów cyklizacji i separacji faz. W celu przezwyciężenia tych trudności Kanamori [2011] zastosował MTMS w kontrolowanym, dwustopniowym procesie zol-żel obejmującym reakcje hydrolizy katalizowanej w środowisku kwaśnym (słaby kwas octowy) i kondensacji katalizowanej w środowisku zasadowym (mocznik). Dodatkowo, aby ograniczyć separację faz, stosowano surfaktanty kationowe: bromek i chlorek heksadecylotrimetyloamoniowy (CTAB i CTAC), oraz niejonowy poli(tlenek etylenu)-*blok*-(tlenek propylenu)-*blok*-(tlenek etylenu). Kanamori, jako pierwszy, otrzymał aerożele określone jako poli(metylosilsekskwioxany) (PMSQ, ang. *poly(methylsilsesquioxane)*), charakteryzujące się wysoką transparentnością (rzędu 90%).

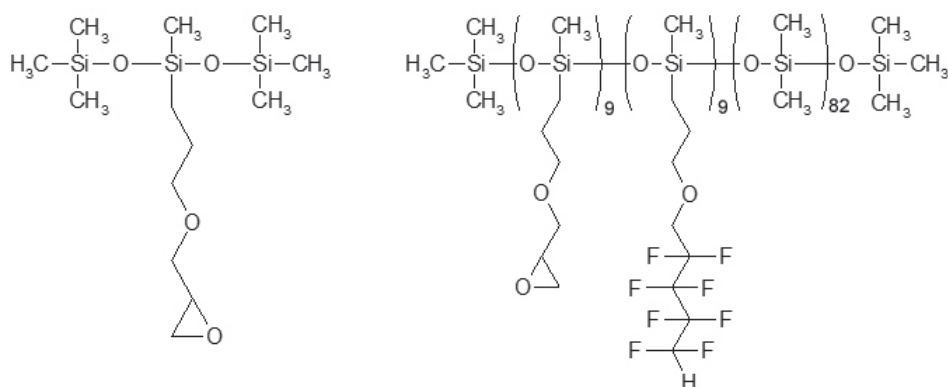
Porowate materiały hybrydowe można także uzyskać w reakcji biopolimerów ze związkami krzemoorganicznymi na drodze liofilizacji odpowiednich hydrożeli. Poza interesującą morfologią połączenie przyjaznych środowisku przyrodniczemu związków wielkocząsteczkowych z komponentami nieorganicznymi stwarza szersze możliwości aplikacyjne dla biopolimerów. Jednocześnie większa dostępność polimerów ze źródeł odnawialnych, spowodowana produkcją wielu z nich na skalę przemysłową, sprawia, że materiały te mogą być konkurencyjne dla tradycyjnych tworzyw. Autorka w badaniach własnych opracowała metodę syntezy organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych na bazie żelatyny i organofunkcyjnych (poli)siloksanów [Wojciechowska, Pietras i Maciejewski 2014]. Celem badań było

uzyskanie materiału, który z jednej strony zachowa korzystne cechy biopolimeru, a z drugiej będzie pozbawiony podstawowych wad żelatyny, w poważnym stopniu ograniczających jej znaczenie użytkowe, do których należą niewystarczająca odporność mechaniczna (kruchłość) i wrażliwość na działanie wody. Warto podkreślić, że żelatyna jest polimerem o dużym potencjale aplikacyjnym ze względu na biodegradowalność, biokompatybilność, łatwość formowania folii, wysoką barierowość, a także tanie źródła pozyskiwania surowca [Nur Hanani, Roos i Kerry 2014]. Jest otrzymywana na drodze hydrolizy wiązań peptydowych kolagenu pochodzącego ze skór, ścięgien czy kości zwierzęcych [Bigi i in. 2001]. Jest powszechnie stosowana w przemyśle spożywczym jako stabilizator i napełniacz środków spożywczych oraz wykorzystywana do celów biomedycznych. W przemyśle farmaceutycznym jest stosowana jako środek dyspersyjny i zwiększający lepkość oraz emulgator koloidalny, a także do produkcji kapsułek stanowiących osnowę leku. Znane są także zastosowania modyfikowanej żelatyny jako środków krwiozastępczych [Schreiber i Gareis 2007; Sobczak i in. 2007]. Ze względu na właściwości sprzyjające gojeniu się ran może być także stosowana do produkcji nowoczesnych opatrunków medycznych [Babu in. 1997; Hima Bindu i in. 2010].

Powyższe przesłanki skłoniły autorkę do podjęcia próby opracowania metody syntezy żelatynowo-siloksanowych materiałów hybrydowych o kontrolowanych właściwościach użytkowych, modelowanych za pomocą organofunkcyjnych związków krzemooorganicznych [Wojciechowska, Pietras i Maciejewski 2014]. Do chemicznej modyfikacji żelatyny zastosowano nowe siloksany: zawierające grupę epoksydową, jak również zawierające jednocześnie grupę epoksydową i ugrupowania fluoroalkilowe [Maciejewski, Marciniec i Kownacki 2007; Marciniec i in. 2007; Fiedorow i in. 2008; Maciejewski i in. 2009; Maciejewski, Marciniec i Karasiewicz 2009]. Obecność reaktywnego pierścienia oksiranowego w związkach krzemooorganicznych umożliwiła reakcję chemiczną z grupami funkcyjnymi biopolimeru ( $-NH_2$ ,  $-COOH$ ). Wykazano, że poprzez dobór rodzaju i ilości zastosowanego organofunkcyjnego siloksanu można kontrolować właściwości termiczne otrzymanych materiałów hybrydowych. Ponadto właściwości hydrofobowe materiałów mogą być modelowane w zależności od liczby grup fluoroalkilowych wprowadzonych do łańcucha biopolimeru. Materiały te wykazywały także zdolność do rozpuszczania w wodzie i tworzenia folii metodą wylewania. W tabeli 5 przedstawiono charakterystykę wybranych żelatynowo-siloksanowych hybryd otrzymanych w reakcji biopolimeru z 3-(3-glicydoksypropylo)heptametylotrisiloksanem (ES) i poli[dimetylo][metylo,3-(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyloksy)propylo][metylo,3-glicydoksypropylo]siloksanem (EFS) (rysunek 21). Hybrydy z różnymi udziałami siloksanu ES oznaczono jako: GES1 i GES2, a hybrydy z siloksanem EFS, jako: GEFS1, GEFS2 i GEFS3. We wszystkich przypadkach hybrydy z udziałem siloksanu zawierającego ugrupowania fluoroalkilowe (EFS) wykazywały wyższą odporność termiczną od niemodyfikowanej żelatyny. Hybrydy cechowały



niższe wartości temperatury zeszklenia ( $T_g$ ) niż w przypadku niemodyfikowanego polimeru [Wojciechowska, Pietras i Maciejewski 2014]. Wskazuje się, że jest to związane z osłabieniem wewnętrznych wiązań wodorowych między łańcuchami żelatyny na skutek redukcji liczby wolnych grup  $-NH_2$  biorących udział w reakcji szczepienia siloksanu [Xu i in. 2013]. Niższe wartości  $T_g$  mogą być też wynikiem zmian w strukturze cząsteczki biopolimeru spowodowanych przyłączeniem do żelatyny za pomocą wiązań kowalencyjnych związków krzemoorganicznych. Wreszcie przyjmuje się, że organofunkcyjne polisiloksany wywołują efekt plastyfikacji polimeru, związany ze wzrostem tzw. wolnej objętości pomiędzy łańcuchami żelatyny, na skutek wprowadzenia do jej struktury związku krzemoorganicznego. Tym samym powodują obniżenie kruchości biopolimeru [Pena i in. 2010; Staroszczyk i in. 2012].



**Rysunek 21. Wzory chemiczne 3-(3-glicydoksypropylo)heptametylotrisiloksanu (ES) i poli[dimetylo][metylo,3-(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyl)oksy]propylo][metylo,3-glicydoksypropylo]siloksanu (EFS)**

Źródło: [Wojciechowska, Pietras i Maciejewski 2014]

**Tabela 5. Charakterystyka żelatynowo-siloksanowych materiałów hybrydowych**

Próbka	Stosunek żelatyna:siloksan	Ilość siloksanu przyłączonego do żelatyny (%) <sup>*</sup>	$T_{max}$ (TGA) (°C)	$T_g$ (DSC) (°C)
Żelatyna	–	–	$322 \pm 1$	$201 \pm 1$
GES1	1:1	13,8	$316 \pm 2$	$189 \pm 1$
GES2	1:2	15,1	$292 \pm 1$	$195 \pm 1$
GEFS1	4:1	20,3	$356 \pm 1$	$193 \pm 2$
GEFS2	1:1	59,2	$417 \pm 2$	$190 \pm 1$
GEFS3	1:2	58,6	$424 \pm 1$	$185 \pm 1$

<sup>\*</sup>W stosunku do masy żelatyny niemodyfikowanej.

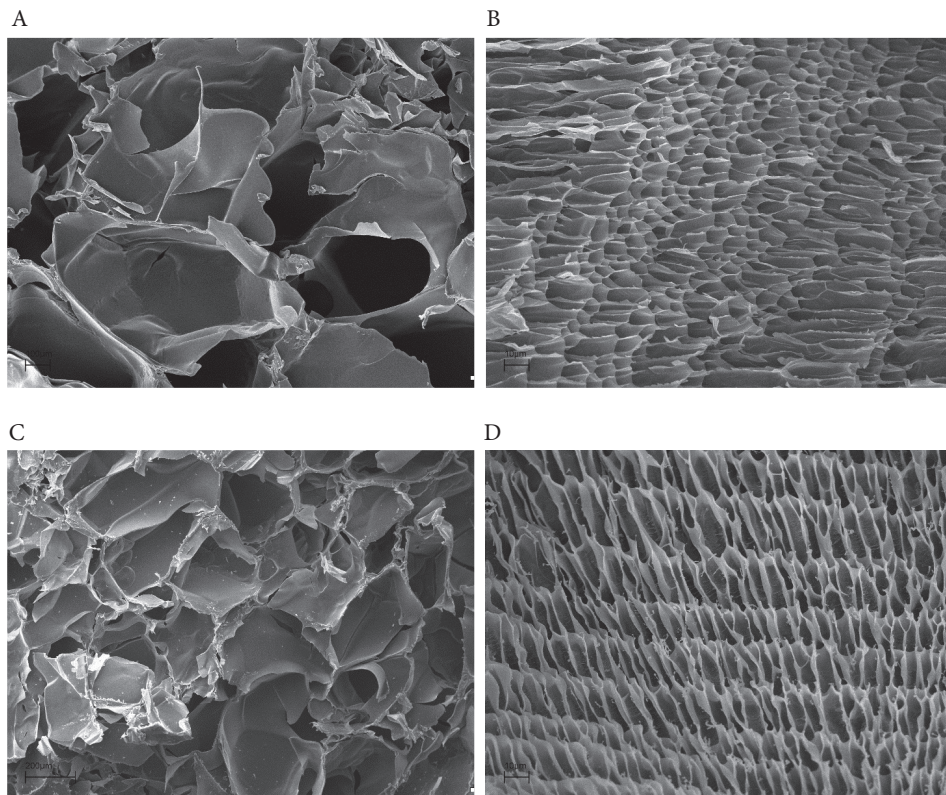
Źródło: Badania własne na podstawie: [Wojciechowska, Pietras i Maciejewski 2014].

Otrzymane hybrydy cechowały się inną budową morfologiczną niż niemodyfikowana żelatyna, co potwierdzono analizą obrazów przekrojów wykonanych za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). W przypadku biopolimeru obserwowano typową strukturę pianki, z połączonymi trójwymiarowymi porami o rozmiarach w granicach 60–200  $\mu\text{m}$ . Natomiast w przypadku hybryd rozmiary porów były mniejsze i wynosiły 30–160  $\mu\text{m}$  dla siloksanu ES oraz poniżej 20  $\mu\text{m}$  dla siloksanu EFS [Wojciechowska, Pietras i Maciejewski 2014].

W procesie formowania materiałów porowatych metodą liofilizacji poroforem jest lód. Obecna w strukturze hydrożeli woda, zamrażając, tworzy kryształy lodu, które po usunięciu na drodze sublimacji powodują powstawanie porów. Metoda ta ma zastosowanie do wszystkich hydrożeli, niezależnie od rodzaju polimeru czy kopolimeru. Pozwala na tworzenie struktur o różnej budowie porów, które mogą znaleźć zastosowanie w adsorpcji metali ciężkich i w budowie szkieletów do celów biomedycznych (ang. *porous scaffolds*) [Hanthamrongwit, Grant i Wilkinson 1994; Shapiro i Cohen 1997; Kang, Tabata i Ikada 1999; Wu i in. 2010; Rahman i in. 2013]. Możliwość kontrolowania struktury, jaką dają metody syntezy materiałów hybrydowych, w połączeniu z biokompatybilnością (tzw. zgodnością biologiczną) biopolimerów stwarzają ogromne szanse na konstruowanie z ich wykorzystaniem nowoczesnych implantów biomedycznych. Rosnąca dramatycznie liczba schorzeń kości i stawów, przy stale obniżającym się wieku osób na nie cierpiących, stanowią obecnie jedno z poważniejszych wyzwań współczesnej medycyny i nauki. Jak podają źródła, urazy są trzecią z kolei przyczyną zgonów, po schorzeniach układu krążenia i nowotworach, a śmiertelność okołowypadkowa w Polsce jest jedną z najwyższych w Europie [www.doc.mediaplanet.com]. Ze względu na wagę problemu w 2000 roku zainaugurowano Dekadę Kości i Stawów, której celem była popularyzacja problemu schorzeń kości i stawów, promowanie profilaktyki, nowych metod terapii oraz stymulacja badań naukowych. Do udziału w projekcie zgłosiło się ponad 750 towarzystw naukowych z 96 krajów i rządy państw, w tym także Polski [www.doc.mediaplanet.com]. Kolejne działania są realizowane w ramach Dekady Kości i Stawów 2010–2020 i wiążą się między innymi ze wspieraniem badań nad nowoczesnymi metodami leczenia schorzeń kości i stawów. Jeden z tych kierunków mogą stanowić prace nad syntezą implantów z materiałów hybrydowych, wykazujących daleko idącą analogię pod względem struktury i funkcji do naturalnych tkanek.

W zależności od sposobu zamrażania hydrożelu uzyskuje się strukturę o niejednorodnych wielkościach i kształtach porów lub o budowie regularnej. W przypadku zamrażania w temp. ok.  $-20^{\circ}\text{C}$  powstają pory o nieregularnych rozmiarach, natomiast zastosowanie mrożenia kriogenicznego (w ciekłym azocie) pozwala na formowanie struktur o porach homogenicznych przypominających kanały, o zbliżonych rozmiarach średnic. Materiały takie są szczególnie interesujące dla zastosowań w inżynierii tkankowej [Kang, Tabata i Ikada 1999]. Korelacje te analizowała także autorka w badaniach własnych, porównując wpływ sposobu

zamrażania na kształt i wielkość porów żelatyny i hybryd na bazie tego biopolimeru. Na rysunku 22 przedstawiono obrazy SEM ukazujące różnice w strukturze otrzymanych materiałów porowatych: żelatyny niemodyfikowanej i organiczno-nieorganicznej hybrydy na bazie żelatyny i siloksanu.



**Rysunek 22. Obrazy SEM ukazujące różne struktury żelatyny (A, B) i organiczno-nieorganicznej hybrydy na bazie żelatyny (C, D) zamrażanych w temp.  $-15^{\circ}\text{C}$  (z lewej) i za pomocą ciekłego azotu (z prawej)**

Źródło: Badania własne

Materiały te otrzymano poprzez liofilizację odpowiednich hydrożeli zamrażanych uprzednio w odmiennych warunkach: w temp.  $-15^{\circ}\text{C}$  (rysunki 22A i C) i w ciekłym azocie (rysunki 22B i D). Obrazy SEM wskazują wyraźne różnice w morfologii, będące efektem różnych warunków zamrażania hydrożeli. Zarówno w przypadku niemodyfikowanej żelatyny, jak i hybrydy, których hydrożele zamrażano w temp.  $-15^{\circ}\text{C}$ , obserwowano występowanie struktury trójwymiarowej o nieregularnych, połączonych porach i średnicach rzędu kilkuset  $\mu\text{m}$ . Natomiast w przypadku zamrażania w ciekłym azocie w obu materiałach następowało

formowanie porów o znacznie mniejszych rozmiarach, o średnicach rzędu kilku  $\mu\text{m}$ . Ponadto w wyniku jednokierunkowego zanurzania w ciekłym azocie, ze stałą prędkością, obserwowano formowanie się porów o dwuwymiarowym uporządkowaniu, o kształtach regularnych kanałów. Wskazuje się, że powstawanie mniejszych porów w niższych temperaturach zamrażania można wyjaśnić tworzeniem się w tym warunkach większej liczby zarodków kryształów lodu. Jest to związane także z większą szybkością procesu zamrażania próbki. W wyższych temperaturach zamrażania liczba zarodków jest mniejsza, a w konsekwencji rozmiary kryształów lodu większe [Kang, Tabata i Ikada 1999]. Podobne zależności pomiędzy warunkami zamrażania hydrożeli a ich strukturą obserwował w swoich badaniach zespół Rena [Ren i in. 2001a, 2002]. Ren i współpracownicy opracowali organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe na bazie żelatyny modyfikowanej 3-(glicydoksypropylo)trimetoksylanem (GLYMO) [Ren i in. 2001b]. W kolejnych pracach wykorzystali zmodyfikowaną metodę syntezy hybrydy do otrzymania materiałów porowatych metodą liofilizacji, które mogłyby stanowić rusztowania (szkielety) do zastosowań w inżynierii tkankowej [Ren i in. 2001a; Ren i in. 2002]. W tym celu prowadzono w procesie zol-żel modyfikację żelatyny za pomocą GLYMO w obecności  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Badano bioaktywność hydrożeli *in vitro* w roztworze SBF (tzw. sztucznym osoczu) metodą Kokubo celem obserwacji, czy materiał nie ulega rozpuszczeniu oraz czy na powierzchni materiału osadza się warstwa hydroksyapatytu. Hydrożele zamrażano w różnych temperaturach:  $-17^\circ\text{C}$ ,  $-80^\circ\text{C}$  i  $-196^\circ\text{C}$ , w celu uzyskania materiałów porowatych o odmiennej strukturze. Ponadto część z materiałów zamrożonych w temp.  $-17^\circ\text{C}$  moczo ponownie przez 16 godzin w roztworze  $\text{NH}_4\text{OH}$  oraz zamrożono w temp.  $-196^\circ\text{C}$  i liofilizowano. W ten sposób uzyskano materiały hybrydowe o dwupoziomowej strukturze porów, tj. ściany głównych porów o średnicy 300–500  $\mu\text{m}$  były zbudowane z mniejszych porów, o średnicy 5–10  $\mu\text{m}$ . W badaniach stwierdzono, że hybrydowe materiały porowate wykazały bioaktywność w testach *in vitro*, a także możliwe jest kontrolowanie wielkości porów poprzez warunki moczenia w buforze i zamrażania hydrożeli. Otrzymane hybrydy mogą być potencjalnie stosowane do celów inżynierii tkanki kostnej lub do kontrolowanego uwalniania leków [Ren i in 2001a].

W pracach [Budnyak i in. 2015; Kołodyńska i in. 2017] przedstawiono wyniki badań dotyczących hybrydowych materiałów porowatych na bazie chitozanu, przeznaczonych do usuwania metali ciężkich z roztworów wodnych. Chitozan modyfikowano w reakcji zol-żel, stosując TEOS jako prekursor. W efekcie uzyskano materiały hybrydowe zawierające 3,7–3,9% biopolimeru, którego udziały oznaczono za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA). Powierzchnia właściwa hybrydy, oznaczona za pomocą metody BET (równania izotermy adsorpcji wielowarstwowej Brunauera-Emmetta-Tellera) wynosiła 359  $\text{m}^2/\text{g}$ , a średnia wielkość porów 2 nm. Otrzymane materiały zastosowano do adsorpcji jonów  $\text{V}(\text{V})$ ,  $\text{Mo}(\text{VI})$  i  $\text{Cr}(\text{VI})$ , analizując wpływ pH, czasu i stężenia początkowego jonów na efektywność usuwania

metali z roztworów wodnych. Stwierdzono, że hybrydy wykazywały większą pojemność sorpcyjną w porównaniu do niemodyfikowanego chitozanu (sieciowanego za pomocą aldehydu glutarowego) [Budnyak i in. 2015].

Jak wykazano powyżej, różnorodność stosowanych metod syntezy hybrydowych materiałów porowatych oraz związków je modyfikujących sprawia, że ich właściwości użytkowe mogą być modelowane. W związku z tym potencjalne kierunki ich zastosowań są szerokie i obejmują: katalizę, adsorpcję metali ciężkich, magazynowanie gazów (np. CO<sub>2</sub>), materiały izolacyjne, selektywne membrany stosowane w chemodetekcji, czy nośniki leków [Pasieczna-Patkowska i Olejnik 2012; Kickelbick 2007; Vinu i in. 2008; Kickelbick 2014; Samiey, Cheng i Wu 2014].

## 2.3. Kierunki zastosowania materiałów hybrydowych

Wprowadzanie nowych produktów na rynek jest procesem złożonym i wymagającym szczegółowego zaplanowania działań. Opracowanie właściwej strategii obejmuje między innymi analizę mikro- i makrootoczenia przedsiębiorstwa, wybór rynku, określenie potrzeb i preferencji potencjalnych konsumentów oraz przygotowanie planu marketingowego. W praktyce innowacyjne produkty mają szansę odnieść sukces rynkowy, jeśli posiadają unikalne cechy, wyznaczają nowe kierunki zastosowań lub zapewniają znaczącą redukcję kosztów w porównaniu do aktualnie oferowanych. W przypadku organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych pierwsze produkty z ich udziałem pojawiły się na rynku w latach 50. ubiegłego wieku. Początkowo były to materiały powłokotwórcze charakteryzujące się podwyższoną odpornością na czynniki termiczne, mechaniczne i środowiskowe [Arkles 1999]. Obecnie kierunki zastosowań materiałów hybrydowych są bardzo szerokie i obejmują między innymi: sensory, adsorbenty, katalizatory, ogniwa fotowoltaiczne, ogniwa paliwowe, falowody, materiały konstrukcyjne stosowane w przemyśle lotniczym, samochodowym i morskim, materiały opakowaniowe, kosmetyki, sprzęt elektryczny i elektroniczny, sportowy, włókiennictwo, środki ochrony roślin, materiały biomedyczne, a także powłoki ochronne (antykorozyjne, zapobiegające bioporastaniu, samoczyszczące się, odporne na zarysowania) [Arkles 2001; Drisko i Sanchez 2012; Gomez-Romero i in. 2010; Zhoe i Wu 2015]. Połączenie zalet komponentów organicznych z nieorganicznymi w jednym materiale sprawia, że otrzymane hybrydy są wielofunkcyjne, a zakres ich stosowania bardzo szeroki. Wybrane kierunki zastosowań omówiono w kolejnych podrozdziałach 2.3.1–2.3.4. Szczególną uwagę poświęcono materiałom hybrydowym wykorzystywanym w opakowaniach, które przedstawiono w osobnym rozdziale 3.



### 2.3.1. Materiały hybrydowe w optyce, elektronice i elektrotechnice

Materiały hybrydowe wykazują szereg cech, które predestynują je do zastosowania w optyce. Są to: wysoka transparentność, dobra adhezja, możliwość modelowania współczynnika refrakcji i właściwości optycznych, łatwe formowanie i nanoszenie na podłoża, a przy tym ochrona przed korozją, barierowość i dekoracyjność. Obecnie badania naukowe koncentrują się na wykorzystaniu materiałów hybrydowych do konstrukcji powłok i soczewek optycznych, laserów barwnikowych, komórek elektroluminescencyjnych, materiałów fotochromowych czy sensorów [Sanchez i in. 2003; Reisfeld 2006]. Wybrane przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych stosowanych w optyce, elektronice i elektrotechnice zestawiono w tabeli 6.

Powłoki na bazie materiałów hybrydowych typu „ormosils”, wytwarzanych metodą zol-żel, znalazły szerokie zastosowanie w produkcji soczewek optycznych. Ze względu na organiczno-nieorganiczną budowę wykazują one zarówno wysoką odporność na zarysowania, jak i bardzo dobrą kompatybilność z podłożami, takimi jak poliwęglan. Materiały takie oferuje między innymi światowy lider na rynku w dziedzinie projektowania, produkcji i personalizacji soczewek korekcyjnych, francuska firma Essilor, która posiada także patenty z tego zakresu [Arkles 2001; Sanchez i in. 2011; United States]. Nowoczesne soczewki są pokrywane kilkoma warstwami: zapobiegającą złamaniu, odporną na zarysowania, antyrefleksyjną i dodatkowo zapobiegającą powstawaniu smug oraz osadzaniu się brudu. Uzyskanie powyższych cech użytkowych było możliwe dzięki zastosowaniu materiałów hybrydowych na bazie akrylanów, silanowych środków wiążących oraz nieorganicznych nanocząstek. Wprowadzenie nanokrzemionki zapewnia poprawę cech mechanicznych, a jednocześnie jej rozmiar rzędu 10–20 nm nie powoduje rozpraszania światła i nie wpływa negatywnie na przejrzystość soczewki. Organiczno-nieorganiczne hybrydy są stosowane również do produkcji soczewek kontaktowych [Sanchez i in. 2011]. Połączenie akrylanów z polidimetylosiloksanem umożliwiło uzyskanie materiału, który z jednej strony zapewnia odpowiednie właściwości optyczne i mechaniczne, a z drugiej komfort i bezpieczeństwo użytkowania wynikające z wysokiej przepuszczalności tlenu, odpowiedniej zwilżalności i odporności na osadzanie zanieczyszczeń białkowych. Jednymi z pierwszych komercyjnych materiałów tego typu były opracowane w latach 70. XX wieku soczewki o handlowej nazwie Polycon [<http://www.allaboutvision.com>]. Silikonowo-akrylowe materiały do produkcji soczewek kontaktowych oferuje Lagado (Menicon America Inc.) pod handlową nazwą SA-18, SA-32 (SA, *silicone-acrylate*), które są dostępne w kilku kolorach oraz dodatkowo z filtrem UV [<https://www.lagadocorp.co>]. Innym interesującym przykładem zastosowania hybryd jest materiał opracowany przez firmę Gelest o nazwie Ceramic™ SI-A [<http://gelest.briechle-fernandez.com>]. Materiał ten to ciekły prekursor na bazie silseskwioksanu, który umożliwia wytwarzanie powłok z ditlenku krzemu metodą powlekania przez

zanurzenie (ang. *dip-coating*) i nanoszenia warstw za pomocą ruchu obrotowego (ang. *spin-coating*). Ze względu na swoje właściwości znajduje zastosowanie w optyce jako powłoka ochronna na szkło lub kwarc w materiałach o dopasowanych współczynnikach refrakcji lub jako bariera dyfuzyjna. Ponadto ze względu na cechy izolatora, Seramic™ SI-A może także odgrywać rolę dielektryka w kondensatorach. Z kolei Toshiba produkuje telewizory, których ekrany są pokrywane hybrydową powłoką  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ , domieszkowaną błękitem indygowym. Zapewnia ona lepszy kontrast obrazu oraz poprawia czystość i gamę kolorów [Sanchez i in. 2003].

Nowy rozdział w historii rozwoju materiałów hybrydowych o interesujących właściwościach optycznych otworzyły prace naukowców, takich jak Avnir, Levy i Reisfeld [Sanchez i in. 2005], którzy zastosowali proces zol-żel do wprowadzania związków barwnych w matrycę z nieorganicznych tlenków. Metoda zol-żel stanowi ważną alternatywę dla konwencjonalnej technologii produkcji ceramiki i szkła ze względu na niską temperaturę procesu, umożliwiającą wprowadzanie w ich strukturę barwnych związków organicznych o dużej wrażliwości termicznej. Ponadto homogeniczny roztwór zolu ułatwia wydajne domieszkowanie innymi substancjami chemicznymi. Obecnie znane są układy hybrydowe z udziałem takich barwników, jak: rodaminy, piranina, spirooksazyna, chromeny, diaryleteny, kumaryny czy chromofory NLO (nieliniowo-optyczne). Avnir i współpracownicy [Sanchez i in. 2005] jako pierwsi otrzymali materiały hybrydowe z unieruchomionym chromoforem, które dały początek pracom nad wykorzystaniem metody zol-żel do konstrukcji laserów.

W Instytucie Fraunhofera (Würzburg, Niemcy) [Sanchez i in. 2005, 2011] opracowano rodzinę organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych o nazwie ORMOCER®, otrzymywanych metodą zol-żel na bazie organofunkcyjnych trialkoksylanów i alkoholanów:  $\text{Si(OR)}_4$ ,  $\text{Ti(OR)}_4$ ,  $\text{Zr(OR)}_4$ ,  $\text{Al(OR)}_3$ . Materiały te mogą być umieszczone na różnych nośnikach (płytki krzemu, szkło, półprzewodniki III-V, żywice epoksydowe wzmacniane włóknem szklanym). Układy takie znajdują zastosowanie w mikrooptyce, optoelektronice i elektronice. Na rynku są dostępne materiały o nazwach: ORMOCORE, ORMOCCLAD i ORMOCOMP (współpraca Instytutu Fraunhofera z Micro Resist Technology GmbH) przeznaczone do produkcji falowodów, mikrosoczewek i łączników optycznych. Innym przykładem materiału na bazie hybrydy ORMOCER® jest powłoka barierowa przeznaczona do pokrywania ogniw fotowoltaicznych, zapewniająca im wysoką trwałość. Umieszczana jest na podłożu z PET, na które uprzednio osadzono z fazy gazowej warstwę  $\text{SiO}_x$ . Hybrydowa konstrukcja wykazuje odpowiednią odporność mechaniczną i elastyczność, co ma duże znaczenie w przypadku ochrony ogniw giętkich oraz miejsc szczególnie narażonych na zniszczenia, jakimi są naroża i krawędzie. Ponadto powłoka ta stanowi barierę dla pary wodnej i gazów oraz warstwę ochronną przed działaniem czynników atmosferycznych. Ze względu na niewielką grubość i jednocześnie wysoką skuteczność rozwiązanie to zapewnia redukcję materiałów i kosztów w porównaniu do tradycyjnych technologii. Wielofunkcyjny ORMOCER®



znalazł także zastosowanie jako dielektryk do produkcji modułu wielostrukturowego Pentium® MCM-L/D [Sanchez i in. 2005; Nicole, Rozes i Sanchez 2010; Sanchez i in. 2011]. Firma NEPES wprowadziła na rynek nanodyspersje do wyświetlaczy ciekłokrystalicznych (LCD) i tranzystorów cienkowarstwowych (TFT). Podobne rozwiązanie, o nazwie LISICON®, ma w swojej ofercie koncern Merck. Honeywell oferuje materiał na bazie organofunkcyjnych silanów o nazwie Accuglass® (typy: T-11, T-12B, T-14) stosowany do pasywacji układów scalonych [Sanchez i in. 2011].

Intensywne prace trwają także nad wdrożeniem materiałów hybrydowych do produkcji ogniów galwanicznych. W fazie prototypu są rozwiązania Instytutu Fraunhofera i firmy Varta bazujące na wykorzystaniu hybrydy ORMOCER® do produkcji separatorów w elastycznych akumulatorach litowych i warstw izolujących w akumulatorach niklowo-metalowo-wodorkowych. W ramach innego projektu Uniwersytetu w Padwie oraz firmy Breton S.p.A. ORMOCER® wraz z jonomerem Nafion® i ditlenkiem tytanu domieszkowanym fluorem jako napełniaczem, zastosowano do konstrukcji ogniów paliwowych z membraną do wymiany protonów [Sanchez i in. 2011]. Obiecujące są również wyniki badań nad hybrydowymi diodami elektroluminescencyjnymi HELD (ang. *hybrid organic-inorganic light-emitting diode*). Dantas De Moraes wraz ze współpracownikami [Dantas De Moraes i in. 2000] opracował diodę emitującą światło zielone, zbudowaną z dwóch warstw hybrydowych (o grubości 35–75 nm), otrzymanych z krzemoorganicznych prekursorów modyfikowanych nafatlimidem i umieszczonych pomiędzy elektrodami. Anodę stanowi ITO (ang. *indium tin oxide*), stały roztwór tlenku indu (III) i tlenku cyny (IV). Maksymalna zewnętrzna wydajność kwantowa ogniwa z katodą Li:F/Al wynosi 1% na 100 luksów, a luminescencja 4000 luksów przy napięciu 27V [Sanchez i in. 2003].

**Tabela 6. Przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych stosowanych w optyce, elektronice i elektrotechnice**

Nazwa handlowa	Producent	Zastosowanie
SA-18, SA-32	Lagado (Menicon America Inc.)	soczewki kontaktowe
Polycon	Independent RGP Labs	soczewki kontaktowe
Seramic™ SI-A	Gelest	powłoki ochronne na kwarc i szkło, dielektryk
ORMOCORE, ORMOCAD, ORMOCOMP (ORMOCER®)	Micro Resist Technology GmbH, Franunhofer ISC	falowody, mikrosoczewki, łączniki optyczne
Pentium® MCM-L/D	Franunhofer ISC	procesory
LISICON®	Merck	tranzystory cienkowarstwowe
Nanodyspersje	Nepes	dielektryki, tranzystory cienkowarstwowe
Accuglass® (typy: T-11, T-12B, T-14)	Honeywell	układy scalone

Źródło: [Sanchez in. 2003; Sanchez i in. 2011; <http://www.allabout-vision.com>; <http://gelest.briechle-fernandez.com>; <https://www.lagadocorp.co>].

### 2.3.2. Powłoki ochronne na bazie materiałów hybrydowych

Wybrane przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych stosowanych jako powłoki ochronne zestawiono w tabeli 7.

W Instytucie Fraunhofera opracowano lakiery o specjalnym przeznaczeniu, produkowane na bazie hybrydy ORMOCER® przez firmę T\_O\_P GmbH. Są to transparentne materiały o nazwach: Abrasil®, cechujący się podwyższoną odpornością na zarysowania, i Cleanosil®, łatwy w czyszczeniu, którymi można pokrywać takie podłoża, jak: PMMA, PS, PC i akrylonitryl-butadien-styren (ABS). Kolejnym przykładem specjalnych powłok jest powłoka Antistatic Ormocer® chroniąca podłoże przed gromadzeniem się ładunku elektrostatycznego i przyciąganiem zabrudzeń [Sanchez i in. 2011].

Z kolei firma SEB SA opracowała na bazie ORMOCER®, cząstek  $\text{SiO}_2$  i mineralnych pigmentów antyadhezyjne powłoki na naczynia kuchenne. Innym przykładem hybrydowych powłok ochronnych są antyadhezyjne powłoki o nazwie SCHOTT CleanPlus® otrzymywane z organofunkcyjnych silanów, które opracowała firma Schott AG. Są one przeznaczone do zabezpieczania elementów piekarników wykonanych ze szkła hartowanego, które chronią przed przywieraniem brudu, ułatwiając czyszczenie, a jednocześnie wykazują odporność na wysokie temperatury i zarysowania [Sanchez i in. 2011].

Firmy AC TECH® i Socomore® na licencji Boeinga oferują powłoki antykorozyjne przeznaczone na kadłuby samolotów o handlowej nazwie Boeig EP-II. Materiały te są wytwarzane z organofunkcyjnych silanów i tlenków cyrkonu i stanowią ekologiczną alternatywę dla tradycyjnych metod zabezpieczania powierzchni z udziałem chromianów. Powłoki ochronne na poszycia samolotów, statków i karoserie samochodowe znajdują się także w ofercie firmy PPG. Cera-miClear™ to bezbarwny materiał zapewniający wysoki połysk i odporność na zarysowania, wytwarzany na bazie siloksanów, fluoropolimerów i nanocząstek krzemionki [Sanchez i in. 2011].

Firma Kaneka Texas oferuje materiały hybrydowe wykorzystywane do produkcji powłok, spoiw, środków uszczelniających i klejów. Kane Ace MX-960, będący połączeniem siloksanów i kopolimerów akrylowych, jest stosowany do produkcji powłok i środków wiążących na bazie ciekłych żywic epoksydowych. Innym przykładem jest produkt o handlowej nazwie Kane Ace X-CP, będący spoiwem na bazie kopolimeru metakrylanu metylu z akrylonitrylem i  $\text{TiO}_2$  (< 12%), które wykazuje odporność na długotrwałą ekspozycję na promieniowanie UV [www.kanekatexas.com; Sanchez i in. 2011].

Interesującymi rozwiązaniami w dziedzinie powłok hybrydowych są farby zawierające spoiwa organiczno-nieorganiczne [Howard i in. 2008; www.inzynierbudownictwa.pl]. Należą do nich powłoki epoksydowo-siloksanowe czy poliuretanowo-siloksanowe, które dzięki połączeniu obu komponentów z jednej strony

cechują się bardzo dobrą przyczepnością do podłoża, odpowiednią elastycznością, odpornością na alkalia, a z drugiej wykazują wysoką odporność na ścieranie, na działanie kwasów czy promieniowanie UV. Kolejną zaletą żywic hybrydowych, ważną z punktu widzenia ochrony środowiska przyrodniczego, jest ich bardzo niska lepkość. Umożliwia to otrzymanie farb o małej zawartości rozpuszczalników organicznych (VOCs, ang. *volatile organic compounds*), na poziomie ok. 100 g/l, lub całkowicie bezrozpuszczalnikowych. W nurt ten wpisuje się rodzina produktów firmy Evonik, o handlowej nazwie AEROSIL®, charakteryzujących się szerokim spektrum właściwości użytkowych [www.evonik.com]. Materiały te, otrzymywane na bazie krzemionki pirogeniczej, w zależności od sposobu jej modyfikacji różnią się wielkością cząstek, powierzchnią właściwą, a także mogą być hydrofilowe, lub hydrofobowe (np. AEROSIL® R 805, AEROSIL® R 812, AEROSIL® R 972, AEROSIL® R 974). Są przeznaczone do produkcji powłok na bazie żywic akrylowych, epoksydowych i poliestrowych.

**Tabela 7. Wybrane przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych stosowanych jako powłoki ochronne**

Nazwa handlowa	Producent	Zastosowanie
Abrasil®, Cleanosil® Antistatic Ormocer® (ORMOCER®)	T_O_P GmbH	powłoki o podwyższonej odporności, zapobiegające gromadzeniu się ładunku elektrostatycznego
SCHOTT CleanPlus®	Schott AG	powłoki antyadhezyjne, o podwyższonej odporności na wysokie temp. i zarysowania
Boegel EP-II	AC TECH® i Socomore®	powłoki ochronne, antykorozyjne
CeramiClear™	PPG	odporność na zarysowania, wysoki połysk
Kane Ace MX-960 Kane Ace X-CP	Kaneka Texas	odporność na promieniowanie UV
AEROSIL® R 805 AEROSIL® R 812 AEROSIL® R 972 AEROSIL® R 974	Evonik	powłoki ochronne

Źródło: [Sanchez i in. 2011; <http://www.kanekatexas.com>; <http://www.evonik.com>].

Materiały hybrydowe są także stosowane do celów konserwatorskich. Jednym z przykładów jest powłoka ochronna naniesiona na szklaną mozaikę ze sceną Sądu Ostatecznego, datowaną na lata 70. XIV wieku, zdobiącą Złotą Bramę katedry św. Wita, Waława i Wojciecha w Pradze. Materiał ten został wykonany na bazie organofunkcyjnych alkoksylanów i nanocząstek połączonych z fluoropolimerem, co zapewnia wysoką trwałość, skuteczną ochronę antykorozyjną oraz odpowiednią przejrzystość umożliwiającą właściwe wyeksponowanie zabytkowej mozaiki [Nicolle, Rozes i Sanchez 2010; Sanchez i in. 2003, 2005].

### 2.3.3. Materiały hybrydowe w środkach transportu, materiałach konstrukcyjnych i przemyśle tekstylnym

Poza wspomnianymi wyżej powłokami ochronnymi zabezpieczającymi części kadłubów samolotów i karoserii samochodów materiały hybrydowe są również stosowane w produkcji części do środków transportu (ogumienia, elementów konstrukcyjnych, układu napędowego lub paliwowego), w materiałach konstrukcyjnych i przemyśle tekstylnym. Wybrane przykłady tych materiałów zestawiono w tabeli 8. Nowoczesne opony, w których warstwa bieżnika jest napełniana silanizowaną krzemionką, opracowały firmy Michelin (Green tyres – Michelin Energy<sup>TM</sup> Saver TICO®) i The Goodyear Tire & Rubber Company (Efficient Grip Tires<sup>TM</sup>). Dodatek wspomnianego napełniacza znacząco poprawia właściwości użytkowe opony w porównaniu do kompozycji bazującej na tradycyjnie stosowanej sadzy technicznej. Zapewnia lepszą przyczepność, mniejsze zużycie bieżnika, odpowiednie tłumienie wibracji i niższe zużycie paliwa. Rozwiązanie to jest postrzegane jako bardziej ekologiczne, ze względu na łatwiejszy proces produkcji i tym samym jego niższą energochłonność, a także z uwagi na możliwość pozyskiwania krzemionki ze źródeł przyjaznych środowisku przyrodniczemu [Sanchez i in. 2011; <http://investor.ppg.com>]. W przemyśle motoryzacyjnym sukces komercyjny odniosły również nanokompozyty polimerowe. Jako materiały bardziej wytrzymałe od tradycyjnie stosowanych tworzyw, a jednocześnie często lżejsze pozwalają na redukcję masy pojazdu, a przez to mniejsze zużycie paliwa. Pionierskim rozwiązaniem było zastosowanie przez naukowców koncernu Toyota Motors nanokompozytu na bazie poliamidu 6 i krzemianów warstwowych do produkcji części pokrywającej silnik samochodowy [Okada i Usuki 1995]. Opracowany materiał cechował się zwiększoną wytrzymałością mechaniczną i stabilnością termiczną, a także nadawał się do przetwórstwa metodą wtrysku. Z kolei pierwsze nanokompozyty na bazie poliolefin zostały opracowane przez koncern General Motors w kooperacji z produkującą polipropylen firmą Basell i dostawcą modyfikowanych nanonapełniaczy – firmą Southern Clay Products. Materiały wykorzystano do konstrukcji stopnia ułatwiającego wsiadanie do pojazdu w modelu Chevroleta Astro i GMC Safari (rocznik 2002). Następnie, w 2004 roku, koncern General Motors wprowadził na rynek samochód marki Chevrolet Impala, którego listwy ochraniające nadwozie wykonano z nanokompozytów. Zastosowane materiały zapewniły redukcję masy tych części o 7%. Z danych udostępnionych przez koncern GM wynika, że w 2004 roku do produkcji innowacyjnych części samochodowych zużyto ponad 300 t nanokompozytów. Kolejno materiały te wykorzystano także do konstrukcji części bagażowej modelu 2005 GM Hummer H2 [[www.gm.com](http://www.gm.com); Sanchez i in. 2011]. Obecnie znaczącym dostawcą gotowych mieszanek polimerowych w formie pelletu z udziałem nanonapełniaczy warstwowych jest firma Nanocor, która oferuje przedmieszki na bazie polietylenu, polipropylenu, termoplastycznych elastomerów olefinowych (TPO, ang. *thermo-*

*plastic polyolefins*) i poli(etylenu-co-octanu winylu) (EVA) o handlowej nazwie NanoMax®, które można przetwarzać za pomocą konwencjonalnych technik, jak: wtryskiwanie i wytłaczanie (także z rozdmuchiowaniem), wylewanie [www.nanocor.com; Sanchez i in. 2011]. Podstawą tych kompozycji jest modyfikowany krzemian warstwowy o handlowej nazwie Nanomer®. Zaletami nanokompozytów polimerowych opracowanych przez firmę Nanocor jest ich wysoka wytrzymałość mechaniczna, podwyższona sztywność bez utraty elastyczności oraz wysoka barierowość. Ponadto modyfikowany glinokrzemian wykazuje cechy retardantu, co pozwala stosować nanokompozyty do produkcji materiałów, które wymagają dodatków uniepalniających. Innym przykładem wprowadzonego na rynek nanokompozytu polimerowego jest produkt firmy Noble Polymers o nazwie Forte™. Materiał ten zastosowano do produkcji tylnych części oparcia w fotelach samochodowych montowanych w samochodzie Honda Acura TL, gdzie zastąpił trudny w przetwórstwie polipropylen wzmacniany włóknem szklanym [www.noblepolymers.com; Sanchez i in. 2011]. W 2003 roku firma PolyOne przedstawiła materiał o handlowej nazwie Nanoblend® na bazie nanonapełniacza Nanomer® i TPO, który zastosowano do produkcji samochodowych listew progowych. W porównaniu do konwencjonalnego materiału na bazie TPO napełnianego talkiem nanokompozyt cechował się większą plastycznością w niskich temperaturach i niższą gęstością. Ze względu na korzyści wynikające ze zużycia mniejszej ilości nanonapełniacza celem uzyskania materiału o odpowiednich właściwościach użytkowych i łatwiejszego barwienia wprowadzenie nanokompozytu przyniosło wymierne korzyści finansowe, pomimo wyższej od konkurencyjnego tworzywa ceny Nanoblend®. W 2004 roku Nanoblend® zastosowano także do produkcji modułów służących do przemieszczania materiałów na zautomatyzowanych liniach montażowych. Nanokompozyt wykazywał niższy współczynnik rozszerzalności cieplnej i zapewniał większą precyzję wymiarów. Kolejnym przykładem zastosowania materiału Nanoblend® jest konstrukcja elementu zraszającego systemu nawadniającego. W tym rozwiązaniu nanokompozyt w pierwszej kolejności jest mieszany z herbicydem, a następnie na wtryskarce wprowadzany do PE-LLD (polietylenu liniowego niskiej gęstości) i formowany do żądanego kształtu. Opracowany system Nano-ROOTGUARD umożliwia uwalnianie herbicydu do gleby w sposób kontrolowany, co zapobiega wrastaniu korzeni w części zraszacza i zapewnia przedłużenie sprawności systemu nawadniającego z 10 do 20 lat [http://www.ptonline.com; Sanchez i in. 2011].

Firma Putsch Kunststoffe GmbH opracowała nanomateriał o nazwie Elan XP będący mieszaniną 60–80% PP i 20–40% PS oraz 1–2% handlowego nanonapełniacza Nanofil® (Southern Clay Products Inc.), który został wykorzystany do konstrukcji obudowy wylotu kanału wentylacyjnego w samochodach marki Audi A3 i Volkswagen. Krzemian warstwowy odegrał rolę kompatybilizatora oraz zapewnił odpowiednie właściwości mechaniczne, w tym odporność na zarysowania. Nanofil® SE 3000 znalazł zastosowanie w produkcji osłon izolacyjnych na przewody na

bazie octanu winylu i polietylenu (EVA/PE), jako alternatywny retardant, który nie zawiera w swoim składzie halogenków. Opracowany materiał już przy niewielkim stopniu napełnienia (3–5%) zapewnia skuteczne działanie uniepalniające, lepsze właściwości mechaniczne, a przy tym nie stwarza ryzyka emisji w trakcie pożaru toksycznych substancji [<http://www.ptonline.com>; Sanchez i in. 2011].

Yamaha Motor Corporation zastosowała do produkcji skuterów wodnych (WaveRunner® model SVHO®) nanokompozyt pod handlową nazwą NanoXcel®, tj. materiał na bazie poliuretanu wzmacnianego modyfikowanym montmorylonitem (Cloisite®) firmy Southern Clay Products [<https://www.yamahawaverunners.com>; Sanchez i in. 2011].

Organiczno-nieorganiczne hybrydy znalazły także zastosowanie w dziedzinie izolacji termicznych. Interesującymi rozwiązaniami są materiały zawierające aerozele, które powszechnie są znane jako najlepsze izolatory spośród ciał stałych. Liderem na rynku jest firma Aspen aerogels®, która oferuje szereg materiałów izolacyjnych, o różnych formach konstrukcyjnych i przeznaczeniu. W 2000 roku opracowała giętkie maty na bazie włókien impregnowanych aerozelem krzemionkowym z udziałem krzemionki metylosililowanej. Produkty otrzymano, pokrywając włókna odpowiednim zolem, a następnie susząc w warunkach nadkrytycznych. W zależności od użytych włókien (organicznych lub nieorganicznych) i sposobu ich impregnacji oferowane materiały izolacyjne mogą być wykorzystywane w różnych warunkach, w szerokim zakresie temperatur. Ponadto posiadają właściwości hydrofobowe, a jednocześnie umożliwiają przenikanie pary wodnej, co zapobiega powstawaniu korozji pod izolacją. Cryogel® Z jest przeznaczony do zastosowań kriogenicznych, jako materiał izolacyjny w przemysłowych instalacjach do transportu skroplonych gazów: LPG (ang. *liquefied petroleum gas*), LNG (ang. *liquefied natural gas*) lub etylenu. Cechuje się najniższym współczynnikiem przenikania ciepła spośród materiałów konkurencyjnych (wynoszącym 0,011 W/mK) i jednocześnie, w porównaniu do nich, zapewnia aż 50–80% redukcji grubości izolacji, która wynosi 5–10 mm. Może być stosowany w temperaturach od –270 do 125°C. Pyrogel® XTE to materiał izolacyjny w postaci maty z włókna szklanego, przeznaczony do stosowania w szerokim zakresie temperatur (–40–640°C), w rafineriach i instalacjach przetwórstwa gazu ziemnego, do izolacji rurociągów, jednostek pływających i zbiorników. Ze względu na odpowiednią wytrzymałość mechaniczną, a także elastyczność mata Pyrogel® XTE może być dogodnie cięta i formowana w postaci otuliny rur lub płyty. Przy tym, cechując się współczynnikiem przewodzenia ciepła wynoszącym 0,021 W/mK, jest tak samo skuteczna przy znacznie mniejszej grubości (20 mm) niż w przypadku standardowych izolacji: z wełny mineralnej (64 mm), krzemianu wapnia (76 mm) czy perlitu ekspandowanego (89 mm). Mata Spaceloft® stanowi połączenie włókien z PET i włókna szklanego z krzemionkowym aerozelem i krzemionką metylosililowaną. Może być stosowana w zakresie temperatur –200–200°C, w budownictwie do ocieplania ścian budynków, posadzek, dachów,



nadproży czy w konstrukcjach profili okiennych. Charakteryzuje się wysoką elastycznością, odpornością na nacisk, niskim współczynnikiem przewodzenia ciepła wynoszącym 0,014 W/mK i niską masą. Ciekawym przykładem zastosowania wyżej opisanych aerożeli jest przemysł odzieżowy. Materiały firmy Aspen, projektowane początkowo na potrzeby astronautyki do izolacji statków kosmicznych i ubiorów kosmonautów, są już dostępne dla szerszej rzeszy konsumentów. Pyrogel® 2250 wykorzystano do produkcji odzieży termicznej przeznaczonej dla himalaistów, tj. kurtek i wkładek do butów, które cechowały się wysokim komfortem cieplnym, odpornością na odkształcenia, a przy tym niską masą i grubością. Salomon oferuje obuwie zimowe (Tundra Winter Boots) izolowane aerożelami marki Aspen [http://www.aerogel.com; http://www.aerogels.pl; Sanchez i in. 2011]. W odróżnieniu od nieprzezroczystych materiałów oferowanych przez Aspen interesujące połączenie właściwości izolacyjnych z jednocześnie wysoką transparentnością udało się osiągnąć w produktach firmy Cabot. Opracowane materiały o handlowej nazwie

**Tabela 8. Wybrane przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych stosowanych w środkach transportu, materiałach konstrukcyjnych i przemyśle tekstylnym**

Nazwa handlowa	Producent	Zastosowanie
Green tyres – Michelin Energy™ Saver TICO® Efficient Grip Tires™	Michelin The Goodyear Tire & Rubber Company	opony samochodowe
	General Motors, Basel i Southern Clay Products	stopień w modelu Chevrolet Astro i GMC Safari, listwy ochraniające nadwozie w modelu Chevrolet Impala
NanoMax®	Nanocor	przedmieszki na bazie PE, PP, TPO i EVA
Forte™	Noble Polymers	fotele w Hondzie Acura TL
Nanoblend®	PolyOne	listwy progowe
Nano-ROOTGUARD (Nanoblend®)		element systemu nawadniającego
Elan XP	Putsch Kunststoffe GmbH	kanały wentylacyjne w Audi A3 i VW
NanoXcel®	Yamaha Motor Corporation	części skutera wodnego (WaveRunner® model SVHO®)
Cryogel® Pyrogel® XTE Spaceloft® Pyrogel® 2250 Tundra Winter Boots	Aspen aerogels® Salomon	izolacyjne maty impregnowane aerożelęm izolacje rurociągów maty izolacyjne odzież dla himalaistów
ENOVA®	Cabot Corporation	izolacje

Źródło: [Sanchez i in. 2011; http://www.ptonline.com; http://www.aerogel.com; http://www.aerogels.pl; http://www.cabotcorp.com].



LUMIRA® to granule aerożelu krzemionkowego (o wielkościach 0,7–4 mm) modyfikowanego ugrupowaniami trimetylosilowymi. Produkty te charakteryzują się odpornością na działanie promieniowania UV, wysoką transparentnością (powyżej 90%/cm), hydrofobowością, dobrą izolacyjnością termiczną (współczynnik przewodzenia ciepła rzędu 0,018–0,023 W/mK), niepalnością, niską masą oraz zdolnością do pochłaniania dźwięków. Są z powodzeniem stosowane w budownictwie do izolacji przeszkleń ze szkła lub poliwęglanu. Z kolei gama produktów ENOVA® oferowanych przez Cabot Corporation to granule modyfikowanego aerożelu krzemionkowego o rozmiarach rzędu 2–40 µm i współczynniku przewodzenia ciepła 0,012 W/mK przeznaczone do wytwarzania odpornych mechanicznie powłok izolujących. Cechują się one hydrofobowością, doskonałą wytrzymałością na ścinanie oraz zapewniają równe i gładkie wykończenie powierzchni [http://www.cabotcorp.com; Sanchez i in. 2011].

### **2.3.4. Materiały hybrydowe w zastosowaniach biomedycznych i kosmetycznych**

Materiały hybrydowe są także obecne w produktach biomedycznych i kosmetycznych (tabela 9). Firma VOCO GmbH we współpracy z Instytutem Fraunhofera oferuje pod handlową nazwą Admira® wypełnienia dentystyczne na bazie hybrydy ORMOCER® i nieorganicznych wypełniaczy. Ich zalety w porównaniu do klasycznych wypełnień to: mały skurcz polimeryzacyjny, wysoka odporność na ścieranie, dogodne użytkowanie (jednokomponentowy środek wiążący) i biokompatybilność. Gama produktów Admira® obejmuje: materiał stosowany przy dużych ubytkach (typ A), utwardzany światłem materiał do uzupełnień protetycznych, który można dozować za pomocą strzykawki (Admira Flow, B), środek do uszczelniania spękanego szkliwa (Admira Seal, C), środek adhezyjny zapewniający właściwe związanie wypełnienia dentystycznego z tkankami zęba (Admira Bond, D) oraz lakier stosowany do odwracliwania zębów (Admira Protect, E). Najnowszym produktem jest przeznaczony do leczenia endodontycznego materiał z udziałem hybrydy ORMOCER®, funkcjonalizowanej krzemionki oraz opcjonalnie ditlenku cyny. Zastosowanie różnych prekursorów krzemooorganicznych umożliwiło otrzymanie materiału, który charakteryzuje się modelowaną elastycznością (rzędu 0,05–2,35 GPa), wyjątkowo małym skurczem podczas utwardzania (w granicach 1,3–5,8%), kontrolowanym współczynnikiem rozszerzalności cieplnej, wysoką adhezją do tkanek zęba, a także stanowiącym barierę dla promieniowania X, co umożliwia diagnostykę za pomocą badania RTG [Arkles 2001; Sanchez i in. 2005, 2011]. Kompozytowy materiał do wypełnień stomatologicznych z udziałem materiałów hybrydowych, Filtek™ Z550, wprowadziła także na rynek firma 3M ESPE [Sanchez i in. 2011; http://solutions.3mpoland.pl]. Stanowi on połączenie żywicy metakry-

lowej z epoksyfunkcyjnymi siloksanami oraz z napełniaczami: funkcjonalizowaną krzemionką i nanocząstkami  $\text{ZrO}_2$ . Zaletą tego materiału jest duża wytrzymałość na zginanie i rozciąganie, a także wysoka odporność na ścieranie i połysk. Ponadto cechuje go dogodna aplikacja, ponieważ nie spływa z narzędzi ani się do nich nie klei, zachowuje kształt także przed utwardzeniem, a jednocześnie zlewa się z tkankami i pobrzeżem. Podobne rozwiązanie, bazujące na żywicy metakrylowej i silanizowanych za pomocą  $\gamma$ -metakryloksypropylotrimetoksylanu cząstek ceramicznego napełniacza ( $\text{BaO/SrO/ZrO}_2\text{-SiO}_2$ ), pod nazwą Schott DentalGlass® opracowała firma Schott [Sanchez i in. 2011].

Materiały hybrydowe znalazły również zastosowanie w kosmetykach. Firma L'Oréal oferuje preparat na bazie aminosilanów o nazwie Intra-Cylane<sup>TM</sup>, który penetruje w strukturę włosa, powodując jego odbudowę, wzmocnienie, a także nadaje fryzurze efekt większej objętości, trwały, nawet po kilkukrotnym myciu szamponem. Innym przykładem pomyślnej komercjalizacji są nowoczesne kosmetyki pielęgnacyjne, do których składniki aktywne lub ochronne wprowadza się metodą enkapsulacji. Te z kolei, w sposób kontrolowany, są stopniowo uwalniane po aplikacji preparatu. Koncern Merck KgaA opracował mikrokapsułki z nanoporowatej krzemionki wypełniane filtrami UV (Eusolex® UV-Pearls<sup>TM</sup>). Jako podstawową zaletę tego rozwiązania, poza skuteczną ochroną przed promieniowaniem słonecznym, wskazuje się ograniczenie kontaktu substancji ochronnej ze skórą. Inny produkt, o nazwie Cool Pearls<sup>TM</sup>, to mikrokapsułkowany nadtlenek benzoilu, który jest składnikiem aktywnym w kosmetykach antytrądzikowych. Taka postać substancji leczniczej umożliwia jej kontrolowane uwalnianie do mieszków włosowych, co zapewnia skuteczne działanie antybakteryjne, nie powodując jednocześnie uczucia podrażnienia, pieczenia czy wysuszenia skóry, będącego częstym efektem ubocznym podczas stosowania tradycyjnych preparatów. Interesującymi przykładami zastosowania materiałów hybrydowych w produktach kosmetycznych są opracowane przez Dow Corning® aerozole o handlowych nazwach VM-2260 i VM-2270. Materiały te, dzięki odpowiedniej granulacji i powierzchni właściwej, mogą być stosowane jako nośniki substancji aktywnych, które w kontrolowany sposób są uwalniane z kosmetyków przeznaczonych do pielęgnacji włosów czy skóry, lub stanowić nośnik związków zapachowych [<https://www.dowcorning.com>; Sanchez i in. 2011].

Ważnym kierunkiem zastosowania materiałów hybrydowych jest nanomedycyna, gdzie największy potencjał aplikacyjny mają nanocząstki o właściwościach magnetycznych, luminescencyjnych, absorbujących promieniowanie X czy wykazujących aktywność biochemiczną, a także rozwiązania bazujące na enkapsulacji substancji aktywnych przeznaczone do terapii celowanej. NanoTherm® Therapy to ferrofluid opracowany przez firmę MagForce do przeciwnowotworowej terapii celowanej [<http://www.magforce.de>]. Zawiera superparamagnetyczne nanocząstki tlenku żelaza o średnicy rzędu 15 nm, w otoczce z aminosilanów, dzięki czemu mogą

one tworzyć koloidy w roztworach wodnych. Ferrofluid, aplikowany za pomocą strzykawki do organizmu pacjenta, przenika do tkanki zmienionej nowotworem, a następnie aktywowany w polu magnetycznym ulega silnemu rozgrzaniu, niszcząc w ten sposób komórki chorobotwórcze. Podobne rozwiązanie typu rdzeń-otoczka zostało opracowane przez firmę Nanospectra [<http://www.nanospectra.com>]. Terapia AuroLase® Therapy polega na podaniu dożylnie pacjentowi nanocząstek AuroShell® Particle, zbudowanych z rdzenia z krzemionki (średnica ok. 100 nm), w otoczce ze złota (20 nm), modyfikowanych glikolem polietylenowym zawierającym ugrupowania tiolowe. Nanocząstki przenikają przez naczynia krwionośne do tkanki nowotworowej, następnie miejsce to jest poddawane promieniowaniu w zakresie bliskiej podczerwieni, co powoduje ich rozgrzewanie i niszczenie nowotworu, bez uszkodzenia tkanek zdrowych. Firma Bayer Schering Pharma AG oferuje magnetyczne nanocząstki żelaza powlekane karboksydekstranem w postaci koloidalnego roztworu. Ten ferrofluid znalazł zastosowanie w diagnostyce do obrazowania za pomocą rezonansu magnetycznego [Sanchez i in. 2011].

**Tabela 9. Wybrane przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych w zastosowaniach biomedycznych i kosmetycznych**

Nazwa handlowa	Producent	Zastosowanie
Admira Flow Admira Seal Admira Bond Admira Protect (ORMOCER®)	VOCO GmbH, Instytut Fraunhofera	wypełnienia stomatologiczne
Filtek™ Z550	3M ESPE	wypełnienia stomatologiczne
Schott DentalGlass®	Schott DentalGlass®	wypełnienia stomatologiczne
Intra-Cylane™	L'Oréal	odżywka do włosów
Eusolex® UV-Pearls™ Cool Pearls™	Merck KgaA	filtry UV preparat antytrądzikowy
VM-2260 VM-2270	Dow Corning®	nośniki substancji aktywnych w kosmetykach
NanoTherm® Therapy	MagForce	ferrofluid do przeciwnowotworowej terapii celowanej
	Nanospectra	cząstki typu rdzeń-otoczka do przeciwnowotworowej terapii celowanej
AuroShell® Particle		nanocząstki do przeciwnowotworowej terapii celowanej
	Bayer Schering Pharma AG	ferrofluid stosowany w diagnostyce NMR
NanoXray™	Nanobiotix	nanocząstki do przeciwnowotworowej terapii celowanej

Źródło: [Arkles 2001; Sanchez i in. 2005; Sanchez i in. 2011; <http://solutions.3mpoland.pl>; <https://www.dowcorning.com>; <http://www.magforce.de>; <http://www.nanospectra.com>; <http://www.nanobiotix.com>].

Innym przykładem terapii celowanej jest system NanoXray<sup>TM</sup> Particle firmy Nanobiotix [<http://www.nanobiotix.com>]. W tym przypadku rdzeń jest zbudowany z tlenku hafnu o średnicy ok. 50 nm, a otoczka z biomateriału, co powoduje, że nanocząstki akumulują się w komórkach nowotworowych. W wyniku naświetlenia poddanych terapii miejsc promieniowaniem roentgena następuje jego absorpcja przez nanocząstki, które lokalnie potęgują dawkę i niszczą w ten sposób wybiórczo komórki nowotworowe [Sanchez i in. 2011].

### **3. PRZYKŁADY KOMERCJALIZACJI I WYBRANE KIERUNKI BADAŃ MATERIAŁÓW HYBRYDOWYCH STOSOWANYCH W OPAKOWANIACH**

Materiały hybrydowe wykazują wiele cech istotnych z punktu widzenia wymagań, jakie stawia się współczesnym opakowaniom. Należą do nich podwyższona odporność termiczna i chemiczna, unikalne właściwości mechaniczne, wysoka barierowość w stosunku do pary wodnej i gazów. Wymienione zalety umożliwiają bardziej skuteczne pełnienie podstawowej funkcji opakowania, jaką jest ochrona produktu i przedłużenie jego trwałości. Ponadto efekt ten można osiągnąć często przy jednoczesnej redukcji grubości i masy materiału opakowaniowego, co jest istotne z punktu widzenia czynników ekonomicznych czy ochrony środowiska przyrodniczego. Korzyści płynące z zastosowania materiałów hybrydowych obejmują także łatwość formowania z wykorzystaniem ogólnie dostępnych metod przetwórstwa oraz podatność na zadruk, co ma duże znaczenie dla funkcji marketingowej opakowania. Wreszcie materiały hybrydowe, jako unikalne połączenia komponentów organicznych i nieorganicznych, stwarzają możliwość projektowania i produkcji opakowań innowacyjnych, np. inteligentnych i aktywnych. Należy zaznaczyć, że pomimo tak licznych zalet materiałów hybrydowych, jakie wskazano powyżej, ich sukces rynkowy jest możliwy jedynie w przypadku, gdy będą one stanowiły materiał opakowaniowy bezpieczny dla konsumenta i powszechnie akceptowalny. W tym zakresie problematyczne mogą być nanokompozyty z udziałem nanocząstek, jednak stanowią one tylko jedną z licznych grup materiałów hybrydowych [Świdarska-Środa i in. 2016]. Nie bez znaczenia jest także kwestia zagospodarowania odpadów z materiałów hybrydowych – biorąc pod uwagę szereg metod syntezy oraz dostępność różnych rodzajów komponentów stosowanych do ich produkcji, układy hybrydowe mogą być tak projektowane, by nie stanowiły bariery w recyklingu opakowań z nich wykonanych.

W niniejszym rozdziale przedstawiono zarówno przykłady rozwiązań rynkowych, jak i obecne kierunki badań wskazujące możliwości zastosowania materiałów

hybrydowych w opakowaniach z uwzględnieniem ich podziału na grupy o odmiennej budowie fizykochemicznej.

### **3.1. Nanokompozyty polimerowe z krzemianami warstwowymi**

Rosnące od lat zainteresowanie stosowaniem nanonapełniaczy do modyfikacji polimerów wiąże się z możliwością uzyskiwania materiałów o nowych właściwościach użytkowych, zdecydowanie lepszych w porównaniu z cechami niemodyfikowanego polimeru. Z tego względu nanokompozyty polimerowe doskonale się wpisują w obecne trendy przemysłu opakowaniowego obejmujące innowacyjne rozwiązania w opakowaniach żywności i napojów.

Wskazuje się, że poprzez odpowiedni dobór komponentów możliwe jest uzyskanie nanokompozytów, które w porównaniu do tradycyjnych związków wielkocząsteczkowych charakteryzują się [Jakubiak 2008]:

- większą wytrzymałością mechaniczną,
- wyższą twardością i odpornością na ścieranie,
- wyższą odpornością termiczną i chemiczną,
- obniżoną przepuszczalnością w stosunku do pary wodnej, gazów i zapachów,
- niepalnością,
- mniejszą podatnością na ładowanie elektrostatyczne,
- większą stabilnością wymiarową,
- mniejszą chłonnością wody.

Od czasu opracowania przez koncern Toyota nanokompozytu na bazie poliamidu [Sanchez 2011] w laboratoriach naukowych i ośrodkach badawczo-rozwojowych na całym świecie prowadzone są intensywne badania nad niemalże wszystkimi typami polimerów petrochemicznych (termoplastycznych i termoutwardzalnych), jak i tych pochodzących ze źródeł odnawialnych. Nanotechnologia stwarza szansę na szersze wykorzystanie w opakownictwie biopolimerów, takich jak: celuloza i jej pochodne, skrobia, czy żelatyna, pochodzących z powszechnie dostępnych, tanich i przyjaznych środowisku przyrodniczemu źródeł odnawialnych. Pomimo że stanowią one ciekawą alternatywę dla klasycznych polimerów wielkotonazowych, produkcja opakowań z ich udziałem jest nadal ograniczona, głównie ze względu na niewystarczającą odporność mechaniczną, termiczną, utrudnione przetwórstwo czy niską odporność na działanie wody. Mankamenty te można wyeliminować poprzez zastosowanie właściwego nanonapełniacza [Wojciechowska 2011]. Obecnie najwięcej prac dotyczących możliwości wykorzystania nanokompozytów na bazie biopolimerów odpowiednich do opakowań produktów żywnościowych koncentruje



się wokół takich związków wielkocząsteczkowych, jak: skrobia, pochodne celulozy, polilaktyd (PLA), polikaprolakton (PCL), poli(bursztynian butylenu) (PBS) czy poli- $\beta$ -hydroksymaślan (PHB) [Rhim, Park i Ha 2013].

Zastosowanie nanotechnologii do produkcji materiałów opakowaniowych przynosi korzyści ekonomiczne i środowiskowe [Silvestre, Duraccio i Cimmino 2011]. Są one wynikiem redukcji ilości surowców użytych do produkcji, ponieważ nanokompozyty cechują się lepszymi parametrami mechanicznymi, co umożliwia konstrukcję opakowań z cieńszych materiałów. Z kolei niższa masa opakowań pozwala na obniżenie kosztów transportu, przechowywania i recyklingu. Zastosowanie nanokompozytów o wysokiej barierowości przynosi oszczędności w kosztach produkcji materiałów specjalnych, ponieważ pozwala wyeliminować dodatkowe procesy, takie jak laminowanie czy napylenie aluminium. Bardziej jednorodny materiał to także łatwiejszy recykling niż w przypadku kłopotliwych materiałów wielowarstwowych. Ponadto odpowiednia odporność termiczna nanokompozytów i właściwości fizyczne umożliwiają redukcję czasu pracy maszyn i obniżenie temperatury procesów.

Ważną zaletą stosowania napełniaczy o rozmiarach w nanoskali jest fakt, że korzystne zmiany właściwości fizykochemicznych materiałów z ich udziałem można uzyskać już przy niewielkich stopniach napełnienia, rzędu 4–6% wagowych [Jakubiak 2008]. Ilość ta jest wielokrotnie mniejsza w porównaniu z udziałami konwencjonalnych napełniaczy mineralnych, których, w celu uzyskania podobnego efektu, stosuje się nawet do kilkudziesięciu procent wagowych. Wysoki stopień napełnienia ma często negatywny wpływ na wybrane cechy polimeru, powodując spadek przejrzystości tworzywa, a w niektórych przypadkach także pogorszenie parametrów mechanicznych. Z kolei nieduża zawartość nanonapełniacza najczęściej nie powoduje znacznego zwiększenia gęstości i związanego z tym wzrostu masy tworzywa. Nie wpływa również negatywnie na przepuszczalność światła przez nanokompozyt. Ma to duże znaczenie w opakownictwie, ponieważ do wielu produktów wymagane lub pożądane przez konsumentów jest stosowanie materiałów przezroczystych. W przypadku nanokompozytów pogorszeniu nie ulegają również właściwości przetwórcze, a dodatkowo możliwe jest ich formowanie z wykorzystaniem tradycyjnych metod przetwórstwa, takich jak: formowanie wtryskowe, wytłaczanie czy termoformowanie za pomocą konwencjonalnego parku maszynowego [Jakubiak 2008].

W przypadku materiałów przeznaczonych do produkcji opakowań niezwykle ważne są ich parametry fizyczne. Ze względu na różne funkcje, jakie musi spełniać opakowanie, materiał, z którego jest wykonane, powinien się cechować nie tylko twardością czy wytrzymałością na narażenia zewnętrzne, barierowością w stosunku do pary wodnej i gazów, ale jednocześnie odpowiednią elastycznością. Stosowanie konwencjonalnych napełniaczy zazwyczaj powoduje wzmocnienie matrycy polimerowej, jednak równolegle prowadzi do znaczącego spadku elastyczności. Tego

niekorzystnego efektu nie obserwuje się w materiałach z udziałem napełniaczy o rozmiarach w nanoskali, które wykazują wysokie wartości stosunku powierzchni do objętości [Silvestre, Duraccio i Cimmio 2011; Šupová, Martynková i Barabaszová 2011]. W przypadku nanokompozytów polimerowych zasadniczy wpływ na kształtowanie właściwości mechanicznych mają interakcje występujące pomiędzy łańcuchami związku wielkocząsteczkowego a nanonapełniaczem oraz między cząstkami samego nanonapełniacza. Właściwy dobór rodzaju modyfikatora i stopnia napełnienia dla danej matrycy polimerowej sprzyja zwiększeniu adhezji międzyfazowej, determinując sposób przenoszenia sił pomiędzy matrycą a napełniaczem. W konsekwencji obserwuje się poprawę parametrów mechanicznych, takich jak moduł Younga, wytrzymałość na zerwanie lub ściskanie, przy jednocześnie zwiększonej uduarłości. Istotną kwestią jest także jednorodność dyspersji nanonapełniacza, ponieważ obecność aglomeratów pogarsza właściwości mechaniczne [Islam, Masoodi i Rostami 2013]. W tabeli 10 przedstawiono porównanie podstawowych parametrów mechanicznych dla poliamidu (nylon 6) i nanokompozytu na jego bazie z udziałem 4,7% wag. krzemianu, wskazujące na powyżej omawiane zależności [Zanetti, Lomakina i Camino 2000].

**Tabela 10. Porównanie właściwości mechanicznych dla poliamidu (nylon 6) i nanokompozytu na jego bazie z udziałem 4,7% wag. krzemianu**

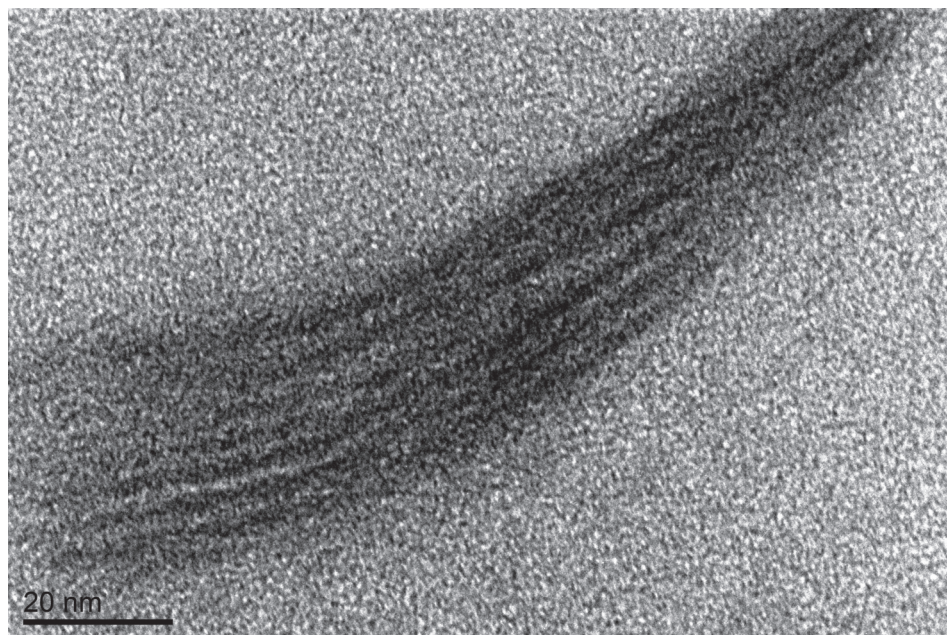
Parametr	Poliamid (nylon 6)	Nanokompozyt (nylon 6)
Moduł Younga, GPa	1,11	1,87
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	68,6	97,2
Temperatura ugięcia pod obciążeniem, °C	65	152
Uduarłość, kJ/m <sup>2</sup>	6,21	6,06
Adsorpcja wody, % wag.	0,87	0,51
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, (x, y)	$13 \cdot 10^{-5}$	$6,3 \cdot 10^{-5}$

Źródło: [Zanetti, Lomakina i Camino 2000].

Modyfikacja polimeru za pomocą nanonapełniacza spowodowała wzrost wytrzymałości na rozciąganie oraz modułu Younga, a jednocześnie nie odnotowano obniżenia uduarłości. Ponadto nanokompozyt wykazywał ponad dwukrotnie wyższą temperaturę ugięcia pod obciążeniem. Stwierdzono także niższą adsorpcję wody oraz niższe wartości współczynnika rozszerzalności cieplnej.

Kolejną istotną cechą z punktu widzenia opakowalnictwa, jaką wykazują nanokompozyty polimerowe, jest wysoka barierowość w stosunku do pary wodnej i gazów. Jest ona efektem wydłużenia drogi dyfuzji gazów w wyniku wprowadzenia nanonapełniacza w matrycę polimeru. W literaturze znanych jest kilka modeli pozwalających określić właściwości barierowe nanokompozytów w zależności od rodzaju zastosowanego nanonapełniacza. Na stopień przenikania gazów przez nanokompozyt decydujący wpływ mają: kształt nanonapełniacza (np. sferyczny,

plytkowy, cylindryczny), wielkość, a także sposób jego zdyspergowania w matrycy polimerowej. W przypadku nanokompozytów z udziałem glinokrzemianów (napelniaczy plytkowych) wysoka barierowosc jest efektem budowy warstwowej nanonapelniacza [Nielsen 1967; Paul i Robeson 2008]. Na rysunku 23 przedstawiono zdjecie TEM nanokompozytu wtraconego na bazie octanomaślanu celulozy i krzemianu warstwowego, na którym widoczne są ciemne plytki glinokrzemianu w jasnej matrycy polimeru.



**Rysunek 23. Zdjęcie TEM nanokompozytu wtrąconego na bazie octanomaślanu celulozy i krzemianu warstwowego**

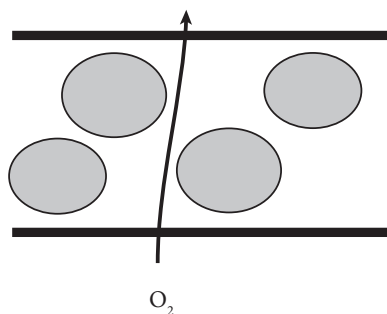
Źródło: Badania własne

Zdyspergowane w matrycy polimerowej plytki krzemianu warstwowego tworzą swoistą „strukturę labiryntu”, stanowiąc barierę dla molekuł gazu, które aby je ominąć, muszą pokonać dłuższą drogę niż w przypadku niemodyfikowanego polimeru, a to zwiększa czas dyfuzji gazu. Schematycznie proces dyfuzji gazu w kompozycie wzmocnionym konwencjonalnym napelniaczem i nanokompozycie polimerowym z krzemianem warstwowym przedstawiono na rysunku 24 [Jakubiak 2008; Delhom, White-Ghoorahoo i Pang 2010].

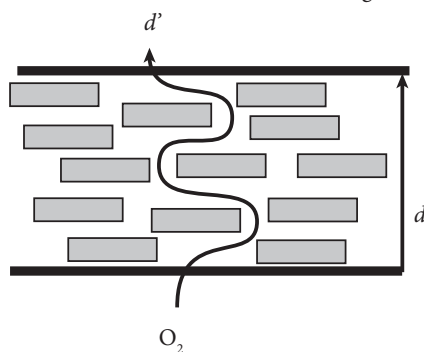
Interesujące rozważania, istotne z punktu widzenia projektowania nanokompozytów polimerowych wykazujących podwyższoną barierowość w stosunku do gazów, zawarł w swoim opracowaniu Bharadwaj [2001]. W pracy wskazuje możliwości określenia wpływu na właściwości barierowe nanokompozytów takich

parametrów nanonapełniacza, jak: wymiary i sposób ułożenia płytek glinokrzemianu w matrycy polimerowej, ich stopień agregacji (rozwarstwienie) oraz ilość zastosowanego nanonapełniacza. Zależności te zostały opisane poniższymi równaniami.

A. konwencjonalny kompozyt



B. Nanokompozyt polimerowy z udziałem krzemianu warstwowego



$d$  – Droga, jaką musiałyby pokonać molekuly gazu w przypadku braku przeszkód

**Rysunek 24. Porównanie dróg dyfuzji tlenu dla: a) konwencjonalnego kompozytu, b) nanokompozytu polimerowego z udziałem krzemianu warstwowego**

Źródło: [Jakubiak 2008; Delhom, White-Ghoorahoo i Pang 2010]

Proces przenikania molekuł gazu poprzez nanokompozyt zmienia się wraz z wprowadzeniem do matrycy polimeru przeszkód wydłużających drogę dyfuzji gazu, co opisuje tzw. „współczynnika krętości”,  $\tau$  (ang. *tortuosity factor*):

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W} \phi_s,$$

gdzie:

$\tau$  – współczynnik krętości,

$d'$  – rzeczywista droga, którą muszą przebyć molekuly gazu w obecności nanonapełniacza,

$d$  – najmniejsza droga, jaką musiałyby pokonać molekuly gazu w przypadku braku przeszkód,

$L$  – długość płytek krzemianu warstwowego,

$W$  – szerokość płytek krzemianu warstwowego,

$\phi_s$  – objętościowy stopień napełnienia nanokompozytu krzemianem warstwowym,

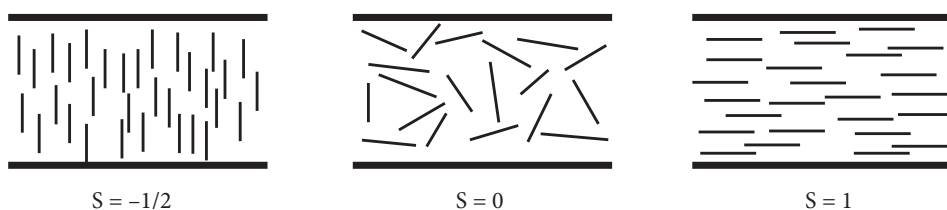
a dalej:

$$\frac{P_s}{P_p} = \frac{1 - \phi_S}{\tau},$$

gdzie:

- $P_s$  – przepuszczalność nanokompozytu na bazie krzemianu warstwowego,
- $P_p$  – przepuszczalność polimeru niemodyfikowanego,
- $\phi_S$  – objętościowy stopień napełnienia nanokompozytu krzemianem warstwowym,
- $\tau$  – czynnik opisujący stopień barierowości.

Założenia modelu zostały potwierdzone eksperymentalnie. Wykazano, że znaczący wpływ na właściwości barierowe nanokompozytów ma długość płytek zastosowanego glinokrzemianu. Dla hektorytu wynosi ona średnio 46 nm, dla saponitu 165 nm, 218 nm dla montmorylonitu, a dla syntetycznej miki ok. 1230 nm. Barierowość wzrasta wraz ze zwiększającymi się wartościami stosunku długości do szerokości płytki nanonapełniacza. Kolejnym ważnym czynnikiem jest sposób zdyspersgowania płytek krzemianu warstwowego w osnowie polimeru, okreśłany parametrem S, w odniesieniu do kierunku dyfuzji gazów przez materiał. Zgodnie z modelem parametr ten, w zależności od ułożenia płytek, może przyjmować wartości:  $-1/2$ , 0 i 1, co schematycznie przedstawiono na rysunku 25. Wielkości parametru S wynoszące:  $-1/2$ , 0 i 1 oznaczają odpowiednio: ułożenie równoległe, chaotyczne i prostopadłe do kierunku drogi dyfuzji gazów. Właściwości barierowe nanokompozytu polimerowego są tym lepsze, im bardziej prostopadły jest kierunek ułożenia płytek glinokrzemianu w stosunku do normalnego kierunku dyfuzji [Bharadwaj 2001; Delhom, White-Ghoorahoo i Pang 2010].

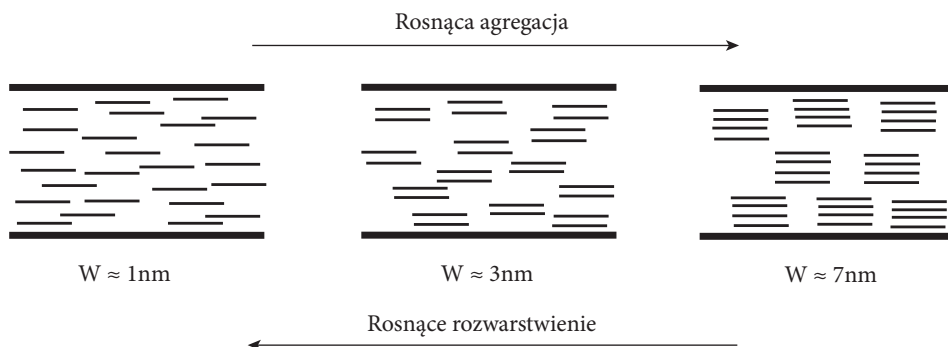


**Rysunek 25. Schemat sposobu zdyspersgowania płytek glinokrzemianu warstwowego w stosunku do kierunku dyfuzji gazów**

Źródło: [Bharadwaj 2001]

Bharadwaj [2001] wykazał także zależność przepuszczalności nanokompozytów w stosunku do gazów od stopnia agregacji płytek glinokrzemianu, tj. szerokości utworzonych agregatów (rysunek 26). Stwierdzono, że wartość przepuszczalności

względnej nanokompozytu jest tym mniejsza, im większy jest stopień rozwarstwienia płytek (mniejsza szerokość agregatów,  $W$ ). Dodatkowo barierowość nanokompozytu znacznie wzrasta w przypadku płytek glinokrzemianu o dużych długościach (rzędu 500–1000 nm), w porównaniu do nanonapełniaczy, których długości płytek wynoszą ok. 50 nm.



**Rysunek 26. Wpływ stopnia agregacji płytek nanonapełniacza w matrycy polimerowej na względną przepuszczalność nanokompozytu**

Źródło: [Bharadwaj 2001]

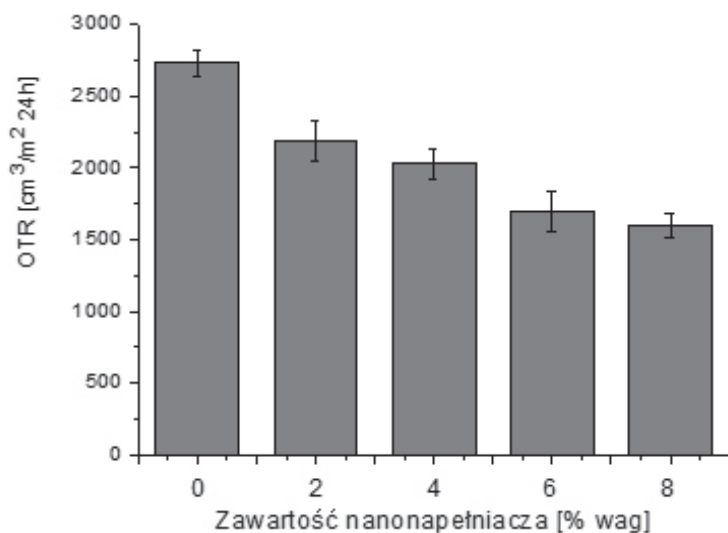
Na korzystny efekt obniżonej przepuszczalności gazów wpływ mają zarówno cechy zastosowanego związku wielkocząsteczkowego, jak i rodzaj glinokrzemianu. W literaturze znanych jest szereg doniesień naukowych potwierdzających uzyskanie znaczącej poprawy właściwości barierowych w przypadku nanokompozytów z udziałem krzemianów warstwowych otrzymanych na bazie różnorodnych polimerów, zarówno hydrofilowych, jak i hydrofobowych [Alexandre i Dubois 2000].

Ważnym czynnikiem jest kompatybilność matrycy polimerowej i zastosowanego nanonapełniacza. Potwierdza to w swoich badaniach Waché [2015], który otrzymał nanokompozyty na bazie polietylenu średniej gęstości (PE-MD) i komercyjnego, modyfikowanego montmorylonitu (Cloisite 20A). Wskazuje, że pomimo uzyskania struktury rozwarstwionej, nie udało się uzyskać znaczącej poprawy właściwości barierowych, ze względu na brak silnych oddziaływań pomiędzy fazami.

Autorka w badaniach własnych wykazała pozytywny efekt glinokrzemianu na właściwości barierowe nanokompozytów na bazie octanomaślanu celulozy (CAB) [Wojciechowska i Kozak 2012]. W pracy analizowano wpływ ilości użytego nanonapełniacza na wartość stopnia przenikania tlenu (OTR). Badania prowadzono nieinwazyjną metodą pomiaru stężenia tlenu, wykorzystując zjawisko selektywnego wygaszania fluorescencji. Materiały otrzymano metodą wylewania (ang. *casting*), stosując jako nanonapełniacz handlowy montmorylonit modyfikowany solą amoniową (Nanomer I.28E) oraz cytrynian tributylu jako plastifikator. Skład



nanokompozytów analizowano metodą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR). Za pomocą analizy rentgenograficznej potwierdzono, że uzyskane nanokompozyty wykazywały strukturę wtrąconą. Na rysunku 27 przedstawiono porównanie wartości OTR dla niemodyfikowanego CAB i nanokompozytów na jego bazie, z różnym udziałem glinokrzemianu. Otrzymane materiały, zawierające: 2, 4, 6, i 8% wag. nanonapełniacza, wykazywały niższy stopień przenikania tlenu, odpowiednio o: 20, 26, 38 i 42% w stosunku do niemodyfikowanego octanomaślanu celulozy.



**Rysunek 27. Porównanie wartości OTR dla niemodyfikowanego CAB i nanokompozytów na jego bazie z różnym udziałem nanonapełniacza**

Źródło: [Wojciechowska i Kozak 2012]

Sanchez-Garcia i współpracownicy [2007] badali wpływ tego samego nanonapełniacza, w jednakowym stopniu napełnienia, na przepuszczalność gazów różnych matryc polimerowych. Porównano właściwości barierowe poli(tereftalanu etylenu) (PET), polilaktydu (PLA), poli(3-hydroksymaślanu-*ko*-3-hydroksywalearianu) (PHBV) i poli- $\beta$ -hydroksymaślanu (PHB) z udziałem 5% wag. handlowego montmorylonitu modyfikowanego Nanoter<sup>TM</sup>. W tabeli 11 zawarto wartości stopnia przenikania tlenu dla opisanych nanomateriałów wyznaczonych w warunkach różnej wilgotności (80 i 0% RH). Zastosowanie nanonapełniacza spowodowało redukcję stopnia przenikania tlenu w przypadku wszystkich badanych próbek. Największą zmianę odnotowano dla nanokompozytu na bazie PET (o 55%), kolejno dla nanokompozytu z udziałem PHBV (o 26,8%), następnie dla nanomateriału

z PHB (o 20,5%), a najmniejszą dla modyfikowanego nanonapełniaczem PLA (o 14%).

Kolejną ważną cechą materiałów opakowaniowych, często obligatoryjną w przypadku opakowań produktów spożywczych, jest ich przezroczystość. Transparencja umożliwia zaprezentowanie konsumentowi produktu, co wpływa na pozytywny odbiór opakowania i decyzję o zakupie. Właściwie zdyspergowane w matrycy polimerowej nanonapełniacze, ze względu na swe rozmiary, nie powodują rozpraszania wiązki promieniowania w zakresie widzialnym i nie powodują obniżenia przezroczystości materiału. Strawhecker i Manias [2000] wykazali, że dodatek nawet 10% wag. nanonapełniacza nie wpływa negatywnie na właściwości optyczne poli(alkoholu winylowego).

**Tabela 11. Porównanie wartości stopnia przenikania tlenu dla nanokompozytów na bazie PET, PLA, PHBV i PHB z udziałem 5% wag. nanonapełniacza**

Nazwa próbki	Stopień przenikania tlenu ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ) $\cdot 10^{-18}$ 24°C, 80% RH	Stopień przenikania tlenu ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ) $\cdot 10^{-18}$ 24°C, 0% RH
PET	0,426	0,378
PET + Nanoter <sup>TM</sup>	0,281	0,169
PLA	2,21	2,26
PLA + Nanoter <sup>TM</sup>	1,54	1,95
PHBV	–	1,57
PHBV + Nanoter <sup>TM</sup>	–	1,15
PHB	–	0,224
PHB + Nanoter <sup>TM</sup>	–	0,178

Źródło: [Sanchez-Garcia, Gimenez i Lagaron 2007].

Badane folie o grubościach: 0,17 mm (niemodyfikowany PVA), 0,18 mm (PVA z udziałem 4% wag. nanonapełniacza) i 0,15 mm (PVA z udziałem 10% wag. nanonapełniacza) analizowano metodą spektroskopii UV-VIS. W żadnym przypadku nie odnotowano niekorzystnego wpływu dodatku glinokrzemianu w zakresie widzialnym (400–700 nm). Niższą transmitancję w porównaniu do niemodyfikowanego PVA zaobserwowano jedynie w zakresie ultrafioletu [Strawhecker i Manias 2000].

Nanokompozyty polimerowe cechuje nie tylko wysoka odporność mechaniczna, doskonała barierowość, ale także korzystne parametry przetwórcze, które pozwalają na formowanie różnorodnych materiałów opakowaniowych, takich jak: giętkie i półsztywne folie, opakowania sztywne (butelki, kontenery), materiały wielowarstwowe (laminaty) czy też na stosowanie ich jako powłoki na innych materiałach (np. papierze) [Jakubiak 2008].

Obecnie na rynku opakowań produktów spożywczych dostępnych jest kilka rodzajów nanokompozytów polimerowych. Spośród nich największe znaczenie mają nanokompozyty na bazie poliamidów. W tabeli 12 zamieszczono przykłady dostępnych w handlu nanokompozytów polimerowych na bazie krzemianów warstwowych oraz kierunki ich zastosowania w przemyśle opakowaniowym [Sanchez 2011; Bumbudsanpharoke i Ko 2015]. Na skalę przemysłową nanokompozyty polimerowe są wykorzystywane głównie do produkcji opakowań barierowych. Z uwagi na obniżoną przepuszczalność gazów mogą stanowić substytut folii aluminiowej używanej w materiałach opakowaniowych wielowarstwowych lub stanowić materiał opakowaniowy. Znaczny udział nanokompozytów w rynku opakowań stanowi produkcja butelek do napojów (np. soków i piwa) na bazie poli(tereftalanu etylenu), w których stanowią dodatkową warstwę barierową. Chronią przed przenikaniem do wnętrza opakowania tlenu, a w przypadku napojów gazowanych zapobiegają uwalnianiu się ditlenku węgla z produktu do otoczenia, co zapewnia dłuższy termin przydatności do spożycia napoju. Inne przykłady to opakowania mięsa, serów, płatków śniadaniowych czy słodczy [Jakubiak 2008, Sanchez 2011; Bumbudsanpharoke i Ko 2015].

Honeywell Polymers oferuje nanokompozyt polimerowy na bazie poliamidu 6 o handlowej nazwie Aegis® OXCE, wykazujący bardzo dobrą adhezję do PET i przeznaczony do produkcji butelek. Materiał ten cechuje wyjątkowo wysoka barierowość w stosunku do gazów, zbliżona do szkła, ponieważ dodatkowo, poza nanonapełniaczem, zawiera pochłaniacz tlenu. Aegis® OXCE jest przykładem aktywnego materiału opakowaniowego. Może być przetwarzany zarówno metodą wytłaczania, jak i formowania wtryskowego z rozdmuchiowaniem, przy czym temperatury procesu są zbliżone do PET, co ułatwia wtryskiwanie wielowarstwowe. Aegis® OXCE wykazuje wartość współczynnika przenikania tlenu (ang. *oxygen transmission rate*, OTR) na poziomie  $< 0,05 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$  (80% RH, 23°C, folia otrzymana metodą wylewania) i wartość stopnia przenikania ditlenku węgla rzędu  $25 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$  (80% RH, 23°C, folia orientowana). Materiał został wykorzystany do produkcji butelek do piwa o poj. 1,6 l firmy Hite Brewery Co. (Korea Południowa) [<https://www.advan6.com>; Sanchez 2011; Bumbudsanpharoke i Ko 2015].

Innym dostępnym na rynku materiałem charakteryzującym się wysoką barierowością jest Imperm®, firmy Mitsubishi Gas Chemical Company. Do jego produkcji zastosowano nanokompozyt MXD6 (firmy Nanocor) na bazie poliamidu 6. OTR dla nanokompozytu Imperm® wynosi  $0,02 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}$  (60% RH), a wskaźnik przenikania ditlenku węgla ( $\text{CO}_2\text{TR}$ )  $0,15 \text{ cm}^3/\text{m}^2/24\text{h}$  (60% RH). Ponadto charakteryzuje się wysoką przejrzystością i wykazuje adhezję do PET bez udziału dodatkowych środków wiążących. Stosowany jest jako środkowa warstwa w ścianie butelek (pomiędzy poliestrowymi), w której stanowi 10% grubości. Imperm® zastosowano do produkcji 0,5 l butelek do piwa firmy Miller Brewing (USA) [<http://www.nanocor.com>; Sanchez 2011; Bumbudsanpharoke i Ko 2015].

**Tabela 12. Przykłady nanokompozytów polimerowych dostępnych na rynku opakowaniowym**

Producent	Nazwa handlowa	Polimer bazowy	Zastosowanie
Advan6 (spin-off Honeywell)	Aegis® OXCE	poliamid 6	butelki do napojów
Mitsubishi Gas Chemical Company, Inc.; Nanocor Inc.	Imperm®	poliamid MXD6	butelki do napojów o podwyższonej barierowości, folie wielowarstwowe, opakowania sztywne
InMat Inc.	Nanolok™	wodne dyspersje krzemianu warstwowego w poliuretanach, poliestrach	powłoki o podwyższonej barierowości
RTP Company	RTP 299	poliamid 6	różnorodne opakowania, folie o podwyższonej barierowości
Bayer AG, Lanxess AG	Durethan® KU2-2601	poliamid 6	folie o podwyższonej barierowości, powłoki na materiałach papierowych
Ube Industries	Ecobesta®	poliamid 6, 12 poliamid 6, 66	różnorodne opakowania
PolyOne Corporation	Nanoblend™	polietylen (PE-LD, PE-LLD, PE-HD), polipropylen, poliamid 6	różnorodne opakowania, folie
Plant Technologies Ltd.	Plantic® R1 Tray	skrobia	termoformowane tacki do pakowania czekoladek

Źródło: [<https://www.advan6.com>; <http://www.inmat.com>; Sanchez 2011; Bumbudsanpharoke i Ko 2015].

InMat Co. oferuje transparentne powłoki o wysokiej barierowości z udziałem wodnych dyspersji krzemianów warstwowych i polimerów. Nanolok™\_WR 301409 to kompozycja z udziałem poliuretanów wykazująca doskonałą adhezję do folii z koronowanego PET i BOPP. Daje powłoki o barierowości w stosunku do tlenu w granicach 0,016–0,031 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24h. Nanolok™\_PT to materiał na bazie żywic poliestrowych, o wartościach OTR rzędu 0,008–0,023 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24h [<http://www.inmat.com>; Sanchez 2011].

## 3.2. Materiały hybrydowe otrzymywane metodą zol-żel stosowane w opakowaniach

W przemyśle opakowaniowym materiały hybrydowe otrzymywane metodą zol-żel znajdują zastosowanie między innymi w produkcji powłok o specjalnych właściwościach. Potwierdzono także skuteczność procesu zol-żel jako metody chemicznej

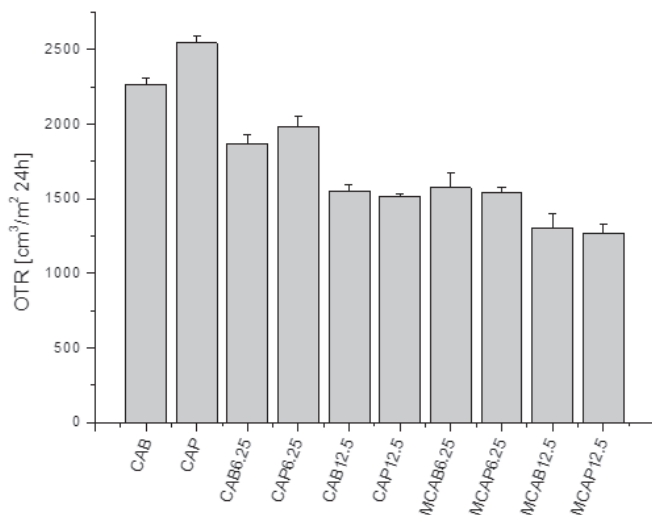
modyfikacji polimerów tradycyjnie stosowanych w opakowalnictwie celem poprawy właściwości ich użytkowych (głównie mechanicznych i barierowych).

Znaczące osiągnięcia w komercjalizacji tej grupy materiałów ma Instytut Fraunhofer, który z udziałem hybrydy ORMOCER® opracował gamę powłok o różnorodnych cechach. Należą do nich materiały o właściwościach barierowych (zarówno pasywne, jak i aktywne z udziałem adsorbera tlenu), a także zabezpieczające przed niepożądaną migracją substancji chemicznych, takich jak plastyfikatory [Kron, Amberg-Schwab i Schottner 1994; Amberg-Schwab i in. 2003, 2006]. Przykładem rynkowym wykorzystania hybrydy ORMOCER® jest materiał o nazwie DEKOSIL® przeznaczony do pokrywania szkła stołowego i kryształowego. Jest on dostępny w różnych kolorach, w nieograniczonej palecie odcieni, które można uzyskiwać w powtarzalny sposób. Ponadto zapewnia trwały efekt dekoracyjny dzięki odporności na działanie gorącej wody i alkaliów, co umożliwia otrzymywanie wyrobów szklanych nadających się do mycia w zmywarkach [Sanchez i in. 2005]. Materiały hybrydowe jako warstwy ochronne i dekoracyjne oferuje także niemiecka firma Spiegelau. Są to barwne powłoki otrzymywane metodą zol-żel przeznaczone do pokrywania wyrobów ze szkła gospodarczego i kryształowego. Ich zaletą jest wysoka twardość, odpowiednia elastyczność, odporność na gorącą wodę i roztwory alkaliczne, wysoka jednorodność barwy i przezroczystość. Dodatkowo rozkład barwnika zachodzi w stosunkowo niskiej temperaturze (rzędu 450°C), co może w przyszłości wyeliminować problem segregacji stłuczki szklanej ze względu na kolor [Sanchez i in. 2010, 2011].

Iotti i współpracownicy [2009] opracowali powłoki o podwyższonej barierowości w stosunku do tlenu, przeznaczone do pokrywania poli(kwasu mlekowego) stosowanego jako materiał opakowaniowy do produktów spożywczych. Materiały hybrydowe otrzymali w reakcji zol-żel funkcjonalizowanych 3-izocyjanianopropylotrietoksylianem (ICPTS) polimerów: polikaprolaktonu, poli(tlenku etylenu) i poli(kwasu mlekowego) z tetraetoksylianem. Największy wzrost barierowości odnotowano przy zastosowaniu powłok hybrydowych na bazie PLA, dla których uzyskano obniżenie wartości OTR w zakresie 6–48% w porównaniu do niemodyfikowanego PLA.

Wojciechowska opracowała metodę syntezy materiałów hybrydowych klasy I i II na bazie octanomaślanu celulozy (CAB) [Wojciechowska i Foltynowicz 2009; Wojciechowska, Foltynowicz i Nowicki 2013a] oraz octanopropionianu celulozy (CAP) [Wojciechowska, Foltynowicz i Nowicki 2013b], które cechowały się wysoką przejrzystością i dobrymi parametrami mechanicznymi, co jest istotne z punktu widzenia ich wykorzystania jako potencjalnych materiałów opakowaniowych. Syntezę materiałów klasy I przeprowadzono metodą zol-żel, stosując jako prekursor reakcji tetraetoksylian (TEOS). W przypadku materiałów klasy II polimery modyfikowano chemicznie za pomocą 3-izocyjanianopropylotrietoksylianu (ICPTS). Do otrzymanych hybryd wprowadzano następnie fazę nieorganiczną w reakcji zol-żel z udziałem TEOS. Skład materiałów analizowano za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego ciał stałych ( $^{29}\text{Si}$  NMR) oraz spektroskopii w podczerwieni

(FT-IR). Morfologię hybryd określono na podstawie obrazów wykonanych skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM) oraz mikroskopem sił atomowych (AFM). Ponadto, wykorzystując analizę termogravimetryczną (TGA) i różnicową kalorymetrię skaningową (DSC), potwierdzono wyższą odporność termiczną otrzymanych materiałów hybrydowych w stosunku do niemodyfikowanych CAB i CAP. Dodatkowo hybrydy cechowały się lepszymi parametrami mechanicznymi w porównaniu do polimerów wyjściowych. Wojciechowska i Kozak [2016] analizowali także wpływ sposobu modyfikacji CAB i CAP na wartość OTR. Na rysunku 28 przedstawiono porównanie wartości OTR dla niemodyfikowanych polimerów (CAB, CAP) i materiałów hybrydowych na bazie omawianych pochodnych celulozy. Wykazano, że materiały hybrydowe klasy II otrzymane z udziałem ICPTS oraz TEOS w ilościach 6,25 i 12,5% wag. w stosunku do polimeru bazowego (oznaczone odpowiednio: MCAB6.25, MCAB12.5, MCAP6.25 i MCAP12.5) cechowały się najwyższą barierowością w stosunku do tlenu, w porównaniu do niemodyfikowanych CAB i CAP oraz materiałów hybrydowych klasy I (oznaczone odpowiednio: CAB6.25, CAB12.5, CAP6.25 i CAP12.5). Wraz ze wzrostem ilości fazy nieorganicznej wprowadzonej do matrycy związków wielkocząsteczkowych obserwowano niższe wartości stopnia przenikania tlenu. Przy czym najniższe wartości OTR, niższe o 42,5% i 50,1% w porównaniu do odpowiednich niemodyfikowanych polimerów (CAB i CAP), uzyskano dla materiałów syntezowanych z ICPTS i 12,5% wag. TEOS (MCAB12.5 i MCAP12.5).



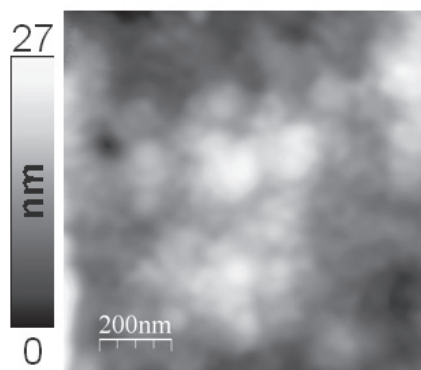
**Rysunek 28. Porównanie wartości OTR dla materiałów hybrydowych na bazie CAB, CAP i niemodyfikowanych polimerów**

Źródło: Na podstawie: [Wojciechowska i Kozak 2016]

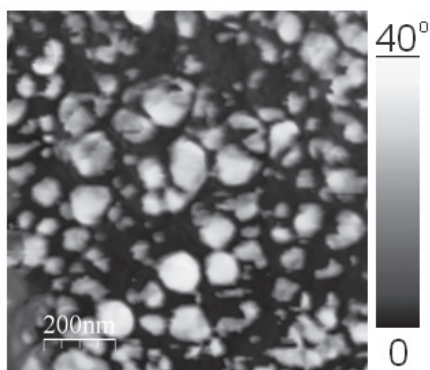


Znacząca poprawa barierowości w przypadku hybryd otrzymanych z ICPTS jest wynikiem równomiernej dyspersji fazy nieorganicznej w matrycy polimeru oraz jej nanometrycznych rozmiarów. Nanocząstki krzemionki stanowiły skuteczną barierę dla tlenu i powodowały wydłużenie drogi dyfuzji gazu. Na rysunku 29 przedstawiono obraz AFM nanokompozytu na bazie octanopropionianu celulozy otrzymanego z ICPTS, na którym są widoczne nanocząsteczki krzemionki (jasne domeny) w ciemnej matrycy polimerowej. W przypadku hybryd z CAP rozmiary fazy nieorganicznej mieściły się w granicach 50–150 nm i 100–300 nm, odpowiednio dla materiałów z udziałem 6,25 i 12,5 % wag. TEOS.

A. Topografia



B. Obraz fazowy



**Rysunek 29. Obraz AFM nanokompozytu na bazie octanopropionianu celulozy**

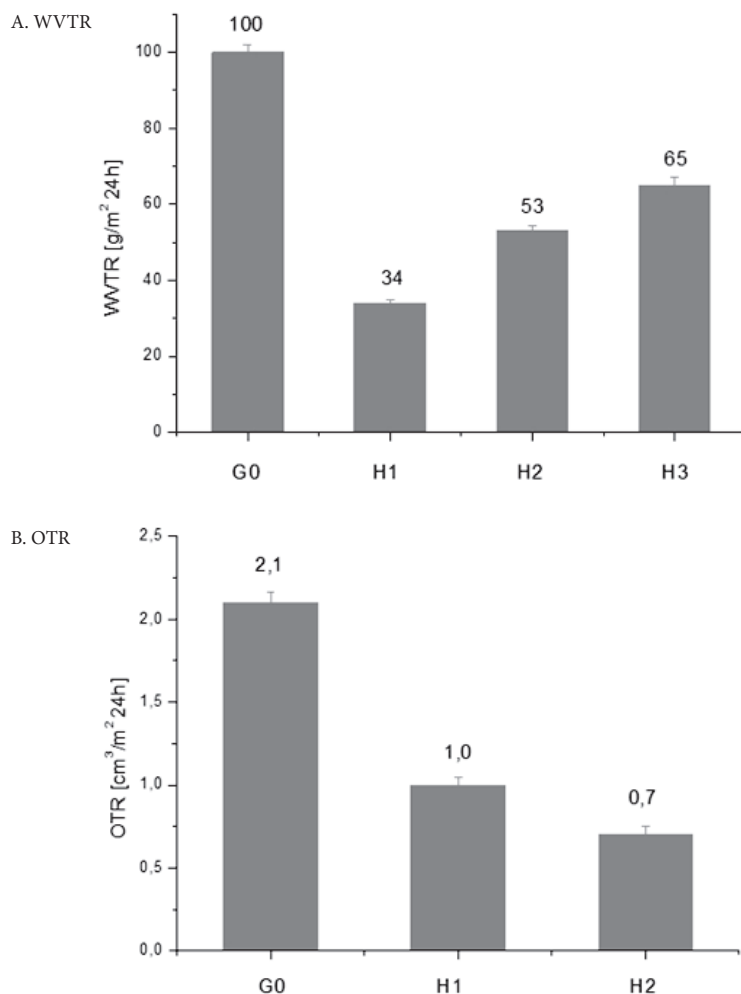
Źródło: [Wojciechowska, Foltynowicz i Nowicki 2013b]

### 3.3. Materiały hybrydowe w opakowaniach aktywnych i inteligentnych

Do najnowszych rozwiązań na rynku opakowań należą opakowania aktywne i inteligentne, do których konstrukcji stosowane są materiały specjalne. Wysokie wymagania, jakie muszą spełnić w szczególności opakowania przeznaczone do produktów spożywczych, stwarzają przestrzeń dla wykorzystania materiałów hybrydowych. Jednym z takich kryteriów jest odpowiednia barierowość materiału opakowaniowego, która zapewnia utrzymanie właściwej atmosfery wewnątrz opakowania.

Wojciechowska opracowała metodę syntezy hybryd na bazie żelatyny i organofunkcyjnych (poli)siloksanów. Materiały hybrydowe otrzymano w reakcji grup funkcyjnych biopolimeru z pierścieniem oksiranowym związku krzemoorganicznego. Ich skład chemiczny analizowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni

(FT-IR) i magnetycznego rezonansu jądrowego ciał stałych ( $^{29}\text{Si}$  NMR). Wojciechowska wykazała, że opracowana metoda syntezy umożliwia otrzymywanie materiałów w postaci folii o podwyższonej barierowości w stosunku do tlenu i pary wodnej. Na rysunku 30 przedstawiono porównanie parametrów WVTR i OTR dla żelatyny niemodyfikowanej (G0) oraz materiałów hybrydowych na bazie żelatyny i związków krzemoorganicznych, o różnych udziałach wagowych biopolimeru i polisiloksanu. Analizowano właściwości hybryd o następujących kompozycjach w układzie żelatyna:siloksan: H3 (3:1), H2 (2:1), H1 (1:1).



**Rysunek 30. Porównanie parametrów WVTR i OTR dla żelatyny niemodyfikowanej oraz materiałów hybrydowych na bazie żelatyny i związków krzemoorganicznych**

Źródło: Badania niepublikowane: [Wojciechowska i Kozak]

Z wykresów można odczytać, że wprowadzenie do biopolimeru polisiloksanu powoduje znaczącą poprawę zarówno barierowości w stosunku do pary wodnej, jak i tlenu. Ponadto w zależności od ilości wprowadzonego związku krzemoorganicznego wartości tych parametrów można modelować. W prezentowanym zestawieniu najwyższą barierowość w stosunku do pary wodnej, niemalże trzykrotnie wyższą niż w przypadku żelatyny, uzyskano dla hybrydy H1 (1:1), a najlepszą barierowość w stosunku do tlenu, trzykrotnie wyższą niż dla biopolimeru, wykazywała hybryda H2 (2:1). Uzyskane wyniki wskazują, że żelatynowo-siloksanowe folie hybrydowe mogą potencjalnie stanowić interesujący materiał do produkcji opakowań barierowych, np. w technologii pakowania MAP.

Wojciechowska opracowała także hybrydy na bazie żelatyny i związków krzemoorganicznych, które mogą być stosowane jako barierowe powłoki wytworów papierowych, ponieważ wykazują bardzo dobrą adhezję do tych materiałów. W badaniach autorka analizowała wpływ zastosowanych organiczno-nieorganicznych materiałów na podstawowe parametry użytkowe wytworów papierowych. Ocenę właściwości fizycznych i mechanicznych przeprowadzono na próbkach papieru (o deklarowanej przez producenta gramaturze  $80 \text{ g/m}^2$ ): niemodyfikowanym (próbka P0) i materiałach powleczonych roztworem hybrydy na bazie żelatyny i związku krzemoorganicznego (H1). Powłoki zostały naniesione na papier za pomocą spiralnych aplikatorów o średnicach nawoju  $50$  i  $70 \text{ }\mu\text{m}$  (próbki H1-50 i H1-70). Wyniki badań zestawiono w tabeli 13. W przypadku zastosowanych aplikatorów naniesienie powłok z materiału hybrydowego powodowało wzrost grubości papieru o  $12$  i  $21 \text{ }\mu\text{m}$ , odpowiednio dla H1-50 i H1-70 oraz wzrost gramatury o ok.  $8$  i  $13 \text{ g/m}^2$ , odpowiednio dla H1-50 i H1-70. Z przedstawionych w tabeli 13 danych można także wnioskować, że zastosowany do modyfikacji papieru materiał hybrydowy wpływa korzystnie na wytrzymałość na rozciąganie i jednocześnie wydłużenie względne. Nie odnotowano znaczących zmian w odporności na przepuklenie badanych materiałów.

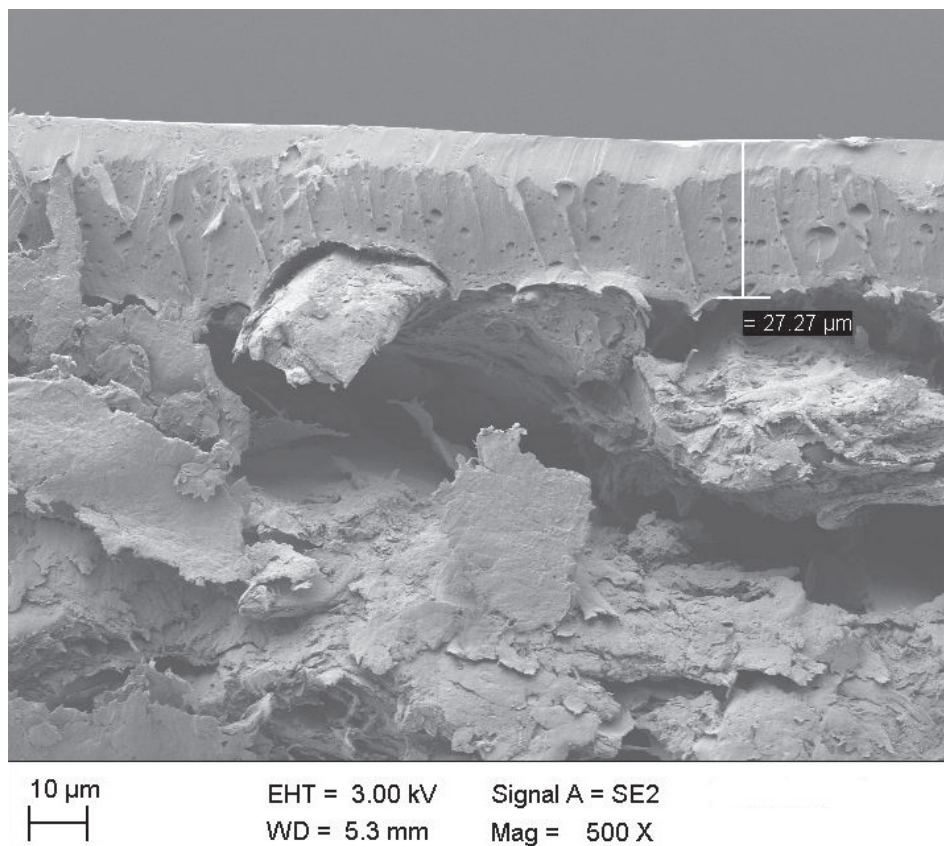
**Tabela 13. Wyniki badań oceny parametrów użytkowych papieru i wytworów papierowych modyfikowanych organiczno-nieorganicznym materiałem hybrydowym**

Próbka	Grubość [ $\mu\text{m}$ ]	Gramatura [ $\text{g/m}^2$ ]	Wytrzymałość na statyczne rozciąganie [ $\text{kN/m}$ ]	Wydłużenie względne [%]	Odporność na przepuklenie [ $\text{kPa}$ ]
P0	$113 \pm 1$	$82,9 \pm 0,4$	$1,9 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,3$	$70,4 \pm 2,1$
H1-50	$125 \pm 1$	$90,5 \pm 0,6$	$2,4 \pm 0,1$	$3,3 \pm 0,1$	$67,8 \pm 2,6$
H1-70	$134 \pm 1$	$96,1 \pm 0,9$	$3,0 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,3$	$69,3 \pm 3,0$

Źródło: Badania własne.

W innych badaniach, Wojciechowska analizowała wpływ organiczno-nieorganicznego materiału hybrydowego na bazie żelatyny i związku krzemoorganicznego, zastosowanego do modyfikacji wytworu papierowego, na stopień przenikania

tlenu. Na rysunku 31 przedstawiono obraz SEM przekroju poprzecznego wytworu papierowego z naniesioną powłoką z materiału hybrydowego o grubości 27,3  $\mu\text{m}$ .



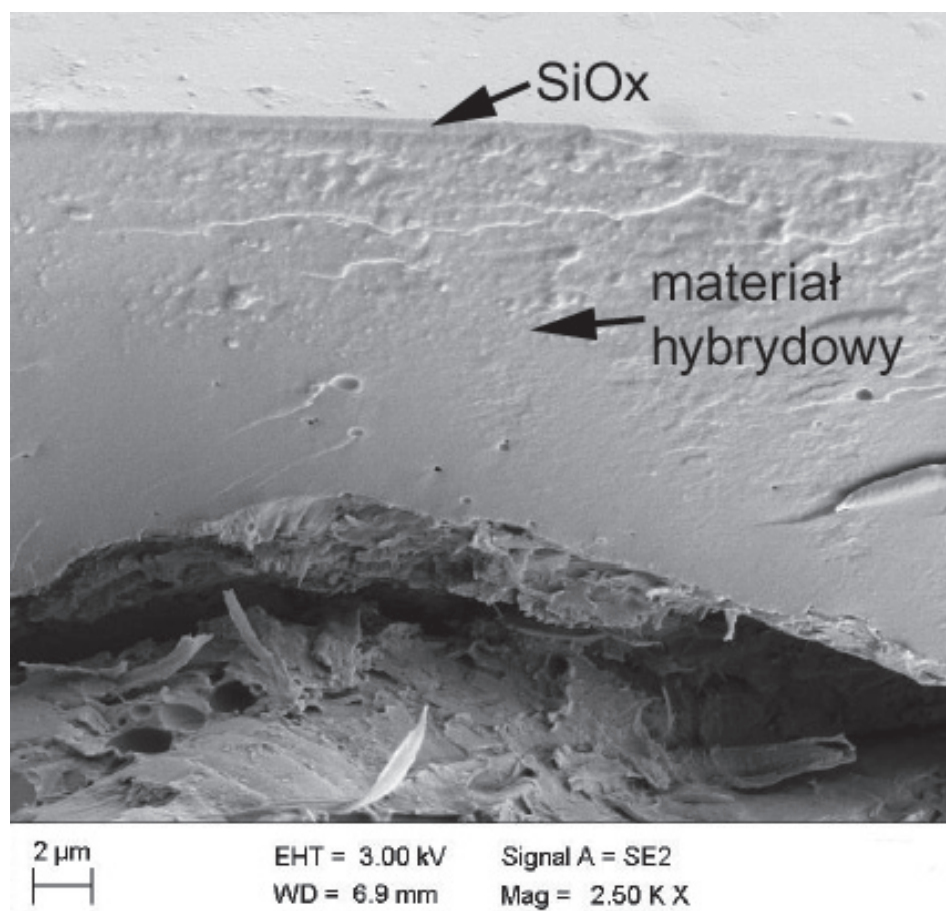
**Rysunek 31. Obraz SEM przekroju poprzecznego wytworu papierowego z naniesioną powłoką materiału hybrydowego**

Źródło: Badania własne

Stwierdzono wysoką barierowość w stosunku do tlenu zastosowanej powłoki hybrydowej, uzyskując dla powleczonego wytworu papierowego wartość OTR wynoszącą  $3,1 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ , co jest istotną cechą w przypadku materiałów opakowaniowych przeznaczonych dla produktów spożywczych.

Ponadto w celu uzyskania większej odporności na działanie czynników zewnętrznych (np. wilgoci), a także zapewnienia większej szczelności powłoki materiał hybrydowy może być dodatkowo pokrywany innymi substancjami, np. metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej (ang. *chemical vapour deposition*, CVD). Na rysunku 32 przedstawiono obraz SEM przekroju poprzecznego wytworu

papierowego z powłoką hybrydową, na której widać warstwę  $\text{SiO}_x$  o grubości  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  naniesioną metodą CVD. Analiza mikroskopowa wykazała, że hybryda stanowi dobre podłoże dla powłoki  $\text{SiO}_x$ , która utworzyła jednorodną warstwę.



**Rysunek 32. Obraz SEM przekroju poprzecznego wytworu papierowego z powłoką hybrydową, z naniesioną metodą CVD warstwą  $\text{SiO}_x$**

Źródło: Badania własne

Opakowania aktywne zawierające substancje o działaniu przeciwdrobnoustrojowym zapewniają ochronę produktu nie tylko przed narażeniami mechanicznymi czy klimatycznymi, ale wspomagają utrzymanie wymaganej jakości żywności. Pozwalają także na wydłużenie okresu przydatności produktu do spożycia oraz zapewniają większe bezpieczeństwo konsumentom poprzez ograniczanie rozwoju mikroflory chorobotwórczej [Suppakul i in. 2003]. Do najczęściej stosowanych

rozwiązań rynkowych o działaniu przeciwdrobnoustrojowym należą nanokompozyty z udziałem nanocząstek srebra, których przykłady zebrano w tabeli 14. Firma Sharper Image® Company oferuje linię opakowań do przechowywania żywności pod nazwą FrsherLonger™. Są to pojemniki wykonane z polipropylenu z dodatkiem nanosrebra (*Miracle Food Storage*) i woreczki (*Plastic Storage Bags*). Podobne rozwiązania to pojemniki z PP o nazwie Sina (*Dong Tien Corporation*), pojemniki z PE (*Fresh Box Nano*, *BlueMoonGoods, LLC*), pojemniki z PP i PE (*Anson Nano*, *Anson Nano-Biotechnology Co., Ltd.*) czy butelki i kubki dla niemowląt serii Baby-Dream Silver-nano (*Babydream Co., Ltd.*) [Bumbudsanpharoke i Ko 2015].

**Tabela 14. Opakowania zawierające nanocząstki srebra dostępne na rynku**

Producent	Nazwa handlowa	Polimer bazowy	Zastosowanie
Sharper Image® Company	FrsherLonger™, Miracle Food Storage, Plastic Storage Bags	polipropylen	pojemniki i woreczki z tworzyw sztucznych do przechowywania żywności
Dai Dong Tien Corporation	Sina	polipropylen	pojemniki
BlueMoonGoods, LLC	Fresh Box Nano	polietylen	pojemniki
Anson Nano-Biotechnology Co., Ltd.	Anson Nano	polietylen, polipropylen	pojemniki
Babydream Co., Ltd.	BabyDream Silver-nano	polipropylen, poliester	butelki i kubki dla niemowląt
Sinanen Zeomic Co., Ltd.	Zeomic	polietylen, polistyren	folie

Źródło: [Bumbudsanpharoke i Ko 2015].

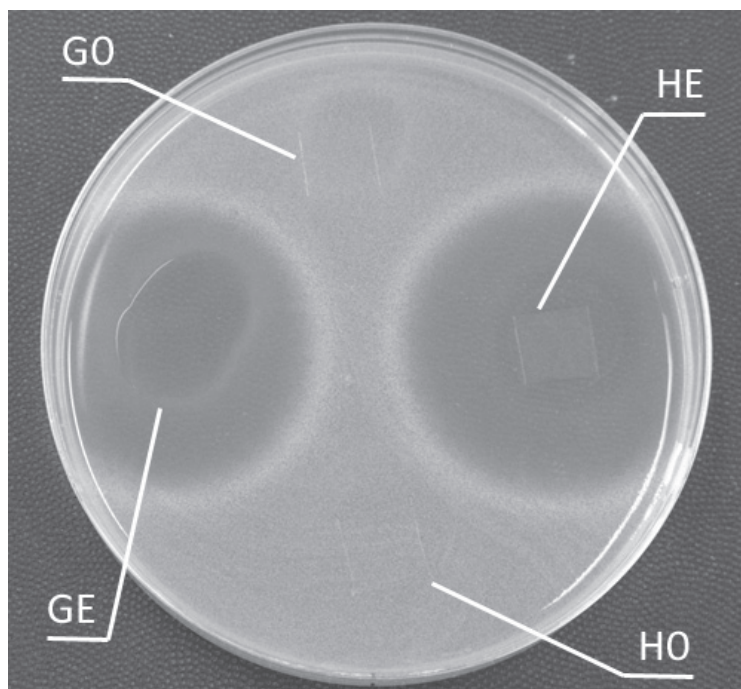
Nanokompozyty z cząstkami nanosrebra są obecnie przedmiotem badań wielu ośrodków naukowych, a liczba prac dotyczących możliwości ich wykorzystania w matrycach polimerów konwencjonalnych i biopolimerów czy materiałów przeznaczonych na powłoki jadane stale rośnie [de Azeredo 2009; Angelova, Georgieva i Müller 2016; Carbone i in. 2016]. Należy jednak zauważyć, że pomimo licznych przykładów komercjalizacji materiały zawierające nanocząstki srebra, stosowane do produkcji opakowań produktów spożywczych, wciąż wzbudzają wątpliwości konsumentów co do ich bezpieczeństwa. Z tego względu poszukuje się alternatywnych rozwiązań z udziałem substancji aktywnych, które są powszechnie akceptowalne jako dodatki do żywności [Duran i in. 2016]. Jednym z takich przykładów są materiały hybrydowe otrzymywane metodą zol-żel na bazie poli(alkoholu winylowego) (PVAL) i natamycyny, które stosowano jako powłoki folii z PLA [Lantano i in. 2014]. Natamycyna jest naturalnym czynnikiem przeciwdrobnoustrojowym, hamującym rozwój grzybów, a jej działanie polega na reakcji ze sterolami wchodzącymi w skład ściany komórkowej, co prowadzi do jej lizy [Duran i in. 2016]. Lantano z zespołem opracowała hybrydowe materiały powłokotwórcze o różnych



udziałach komponentu organicznego i nieorganicznego. Materiały cechowały się kontrolowanym stopniem uwalniania substancji aktywnej, a ich efektywność jako materiałów opakowaniowych o działaniu przeciwdrobnoustrojowym testowano na próbkach sera. W badaniach potwierdzono skuteczność w hamowaniu rozwoju niepożądanych drobnoustrojów oraz wykazano zależność pomiędzy ilością uwalnianej substancji aktywnej a stosunkiem komponentów użytych do syntezy materiału hybrydowego [Lantano i in. 2014].

Wojciechowska opracowała organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe o działaniu przeciwdrobnoustrojowym na bazie żelatyny modyfikowanej organofunkcyjnymi (poli)siloksanami, które mogą być potencjalnie stosowane jako folie lub powłoki w opakowaniach aktywnych. Żelatynowo-(poli)siloksanowe materiały aktywne w postaci folii otrzymano metodą wylewania, wprowadzając wybrane substancje o działaniu przeciwdrobnoustrojowym do produktów reakcji chemicznej biopolimeru ze związkami krzemoorganicznymi. Jako substancje aktywne stosowano związki dopuszczone do kontaktu z żywnością [Suppakul i in. 2003; Pérez-Pérez i in. 2006; Kuorwel i in. 2011; Murphy i Evans 2012], np. EDTA, enzymy i bakteriocyny (lizozym, nizyna), substancje pochodzące z wyciągów roślinnych (polifenole, olejki eteryczne, ekstrakt z grejpfruta). Otrzymane materiały hybrydowe z udziałem substancji o działaniu przeciwdrobnoustrojowym charakteryzowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FT-IR), analizy termogravimetrycznej (TGA) i skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Badano także wybrane właściwości użytkowe hybryd istotne z punktu widzenia zastosowania ich jako materiałów opakowaniowych. Wykazano, że możliwe jest uzyskanie homogenicznych, transparentnych hybrydowych materiałów aktywnych charakteryzujących się większą skutecznością przeciwdrobnoustrojową niż niemodyfikowana żelatyna, która zawierała te same substancje aktywne. Ponadto materiały hybrydowe cechowały się większą stabilnością w kontakcie z pożywką podczas testów z udziałem wybranych drobnoustrojów przeprowadzonych metodą dyfuzyjną na stałym podłożu. Niemodyfikowana żelatyna ulegała pęcznieniu i rozpuszczaniu w wyniku rozwoju hodowli drobnoustrojów oraz działania wilgoci z podłoża mikrobiologicznego, natomiast materiały hybrydowe zachowywały swoją strukturę. Co istotne, obserwowano synergiczny efekt ograniczenia rozwoju drobnoustrojów wywołany działaniem wprowadzonych do matrycy żelatyny (poli)siloksanów i substancji aktywnych. Wykazano zależności pomiędzy rodzajem związku krzemoorganicznego użytego do modyfikacji żelatyny i rodzajem oraz stężeniem związku aktywnego, wpływające na skuteczność przeciwdrobnoustrojową otrzymanych hybrydowych materiałów aktywnych. Na rysunku 33 przedstawiono zdjęcie stref zahamowania wzrostu obserwowanych podczas oceny właściwości przeciwdrobnoustrojowych dla wybranych foli: żelatyny i hybrydy na bazie żelatyny modyfikowanej poli[dimetylo][metylo,3-(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentylloksy)propylo][metylo,3-glicydoksypropylo]siloksanem oraz powyższych materiałów z EDTA jako substancją aktywną

(stężenie 193 mg/g), wobec grzyba z gatunku *Candida albicans* (ATCC 10231) na podłożu Sabouranda [badania niepublikowane: Wojciechowska, Tichoniuk, Gwiazdowska i Maciejewski].



**Rysunek 33. Strefy zahamowania wzrostu dla badanych folii: z żelatyny (G0), materiału hybrydowego (H0), żelatyny z EDTA (GE), materiału hybrydowego z EDTA (HE), na podłożu mikrobiologicznym zaszczipionym zawiesiną grzyba z gatunku *C. albicans* (ACC 10231)**

Źródło: Badania niepublikowane: [Wojciechowska, Tichoniuk, Gwiazdowska i Maciejewski]

Badanie przeprowadzono dla próbek w postaci folii, które umieszczano na pożywce uprzednio zaszczipionej zawiesiną drobnoustrojów i inkubowano przez 24 godziny w temp. 37°C. Jako wynik obserwacji mierzono średnice strefy zahamowania wzrostu mikroorganizmu, a także oceniano wygląd i strukturę folii. W przypadku niemodyfikowanej żelatyny (G0) nie odnotowano zahamowania wzrostu, a próbka folii uległa znacznej deformacji i wtopieniu w podłoże mikrobiologiczne. W przypadku materiału hybrydowego (H0) nie odnotowano ograniczenia wzrostu drobnoustrojów, ale materiał zachował swoją strukturę. Dla żelatyny z dodatkiem EDTA zaobserwowano strefę zahamowania wzrostu o średnicy  $27,1 \pm 2,6$  mm, natomiast dla materiału hybrydowego z tą samą zawartością EDTA (HE) zaobserwowano większą skuteczność ograniczania rozwoju *C. albicans* na folii i w obrębie

próbki w postaci strefy zahamowania wzrostu o średnicy  $30,0 \pm 1,7$  mm. Obserwowana wysoka skuteczność ograniczania rozwoju drobnoustrojów przez opracowane hybrydy żelatynowo-siloksanowe wskazuje na zasadność prowadzenia dalszych badań nad wykorzystaniem tych materiałów w konstrukcji opakowań aktywnych.

W dalszych badaniach Wojciechowska analizowała wpływ dodatku substancji przeciwdrobnoustrojowych na właściwości mechaniczne materiałów hybrydowych. W tabeli 15 zestawiono wyniki oceny właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu otrzymane dla hybrydowych materiałów przeciwdrobnoustrojowych na bazie żelatyny i związków krzemooorganicznych oraz wybranych substancji aktywnych: lizozymu (próbka HL), EDTA (HE), nizyny (HN), zastosowanych w stężeniu 50 mg/g w stosunku do hybrydy. Dla porównania, badania właściwości mechanicznych przeprowadzono także dla folii z żelatyny niemodyfikowanej (G0) oraz dla samej hybrydy (H0). Wykazano, że zastosowana modyfikacja żelatyny nie wpływa negatywnie na parametry mechaniczne nowych hybryd o działaniu przeciwdrobnoustrojowym, a otrzymane wartości naprężenia maksymalnego i wydłużenia względnego pozwalają przypuszczać, że mogą one być zastosowanie jako materiały opakowaniowe.

**Tabela 15. Wyniki badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu**

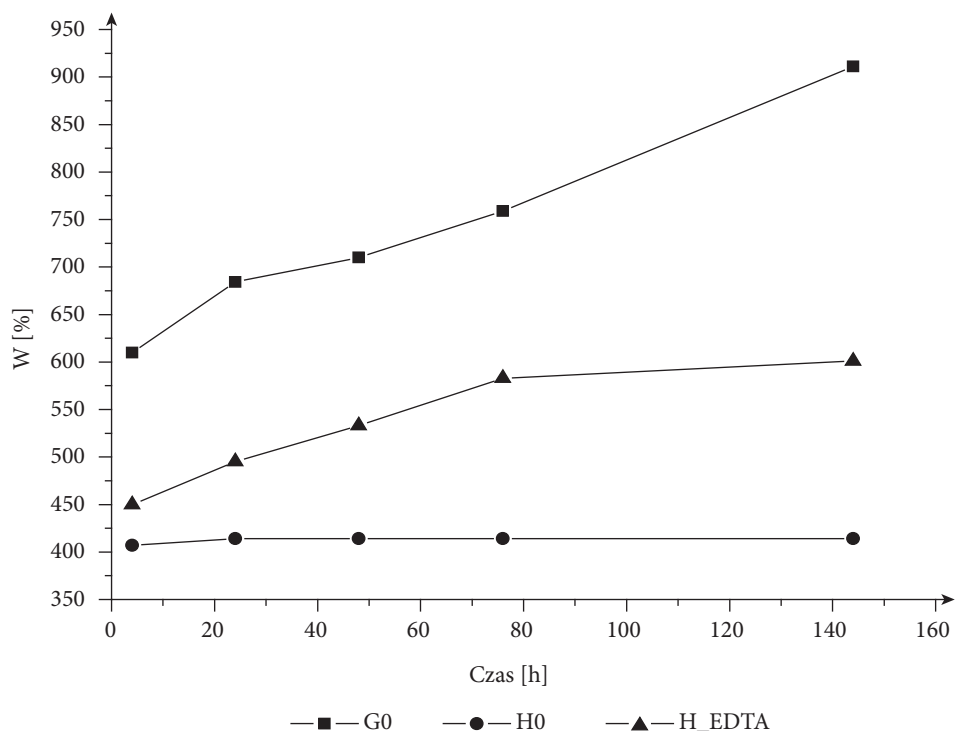
Rodzaj próbki	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Wydłużenie względne [%]
G0	$88,6 \pm 7,3$	$15,4 \pm 1,4$
H0	$87,7 \pm 1,1$	$30,8 \pm 2,6$
HL	$85,3 \pm 5,8$	$19,2 \pm 0,7$
HE	$71,7 \pm 3,5$	$34,9 \pm 4,9$
HN	$51,2 \pm 1,4$	$70,3 \pm 6,8$

Źródło: Badania własne.

Wojciechowska udowodniła także, że modyfikacja żelatyny za pomocą organofunkcyjnych (poli)siloksanów i wybranych związków przeciwdrobnoustrojowych nie wpływa negatywnie na barwę otrzymanych transparentnych folii aktywnych w porównaniu do tej, którą cechuje się natywnie niemodyfikowany biopolimer. Na podstawie pomiarów barwy za pomocą kolorymetru (w przestrzeni barw CIELab) obliczono parametr zmiany barwy:  $\Delta E$  (delta E), który jest stosowany do określenia istotności zmiany koloru materiałów. Przyjmuje się, że dla wartości  $\Delta E$  poniżej 5 zmiana barwy nie jest zauważalna [Golasz, da Silva i da Silva 2013]. Dla badanych hybryd otrzymano wartości  $\Delta E$  w granicach 1,7–3,5, co oznacza, że wprowadzone dodatki nie wpływają istotnie na barwę w odniesieniu do polimeru niemodyfikowanego. Informacja ta jest cenna z punktu widzenia projektowania nowych materiałów opakowaniowych, ponieważ stopień przejrzystości folii jest ważną cechą wpływającą na warstwę wizualną opakowania.

Dodatkowo Wojciechowska analizowała wpływ sposobu modyfikacji żelatyny (rodzaju zastosowanego polisiloksanu i związku aktywnego) na pęcznienie otrzymanych hybryd. Uzyskane wyniki wskazują, że wprowadzenie związku krzemoorganicznego do struktury żelatyny powoduje wzrost hydrofobowości materiału, co skutkuje większą odpornością na działanie wilgoci. Na rysunku 34 przedstawiono porównanie stopnia spęcznienia żelatyny niemodyfikowanej, żelatynowo-siloksanowej hybrydy modyfikowanej poli[dimetylo][metylo,3-(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyloksy)propylo][metylo,3-glicydoksypropylo]siloksanem oraz hybrydowego materiału aktywnego z dodatkiem EDTA (stężenie 50 mg/g hybrydy). Badanie prowadzono przez 144 godziny, notując okresowo masę próbek po zanurzeniu w wodzie. Stopień spęcznienia ( $W$ ) obliczano w procentach z różnicy mas próbek: po inkubacji w wodzie ( $m_2$ ) i próbki suchej ( $m_1$ ), w odniesieniu do masy początkowej próbki ( $m_1$ ), ze wzoru:

$$W = (m_2 - m_1)/m_1 \cdot 100\%.$$



**Rysunek 34.** Porównanie stopnia spęcznienia żelatyny niemodyfikowanej (G0), żelatynowo-siloksanowej hybrydy (H0) oraz hybrydowego materiału aktywnego z dodatkiem EDTA (H\_EDTA)

Źródło: Badania własne

Z wykresu można odczytać, że żelatyna niemodyfikowana (G0) cechowała się wysokim stopniem spęcznienia (rzędu 900%), natomiast dla żelatynowo-siloksanowej hybrydy (H0) wartość ta była dwukrotnie niższa (400%). Porównując oba materiały można zauważyć, że w przypadku żelatyny pęcznienie następowało szybko i trwało przez cały okres prowadzonego eksperymentu, natomiast dla hybrydy wartość tego parametru ustabilizowała się już po ok. 24 h badania. Takie zachowanie jest wynikiem wbudowania w strukturę biopolimeru związku krzemoorganicznego zawierającego ugrupowania fluoroalkilowe. Z kolei wprowadzenie do hybrydy substancji aktywnej wpłynęło na zwiększenie stopnia spęcznienia, który dla próbki H\_EDTA wyniósł 601%, jednak wartość ta jest znacząco niższa niż w przypadku niemodyfikowanego biopolimeru. Wyższa stabilność na działanie wody materiałów hybrydowych, w porównaniu do niemodyfikowanej żelatyny, jest korzystna z punktu widzenia potencjalnych kierunków aplikacyjnych, takich jak opakowania aktywne.

Podsumowując, w omówionych powyżej badaniach własnych autorka potwierdziła założone w pracy cele badawcze, którymi było opracowanie metody syntezy nowych, organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych na bazie żelatyny i związków krzemoorganicznych o kontrolowanych właściwościach użytkowych. Autorka wykazała, że:

- opracowana metoda syntezy pozwala na otrzymywanie materiałów hybrydowych o kontrolowanych właściwościach mechanicznych, termicznych, barierowych;
- możliwe jest zastosowanie organiczno-nieorganicznych hybryd na bazie żelatyny i organofunkcyjnych (poli)siloksanów do opracowania nowych materiałów o właściwościach przeciwdrobnoustrojowych; wprowadzone do matrycy żelatyny związki krzemoorganiczne i substancje aktywne wykazują synergiczny efekt ograniczenia rozwoju drobnoustrojów; istnieją zależności pomiędzy rodzajem polisiloksanu użytego do modyfikacji biopolimeru i rodzajem oraz stężeniem związku aktywnego wpływające na skuteczność przeciwdrobnoustrojową otrzymanych hybrydowych materiałów aktywnych;
- opracowane materiały hybrydowe na bazie żelatyny i związków krzemoorganicznych mogą być stosowane do modyfikacji wytworów papierowych w celu poprawy ich podstawowych właściwości użytkowych (mechanicznych i barierowych).

Interesujące rozwiązanie z zakresu opakowań aktywnych wykorzystujące krzemiany warstwowe opracowali Srtihammaraj, Magaraphan i Manuspiya [2012]. Zaproponowany przez nich pochłaniacz etylenu został wytworzony na bazie chemicznie modyfikowanego bentonitu, który wprowadzano do polipropylenu. Metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami uzyskano folie wykazujące zdolność do wiązania etylenu w opakowaniu, przeznaczone do owoców tropikalnych. Stwierdzono także, że nowy materiał można zastosować jako sensor etylenu ze względu na

obserwowane zmiany przewodnictwa elektrycznego w wyniku pochłaniania gazu [Srtihammaraj, Magaraphan i Manuspiya 2012].

W literaturze znane są także pochłaniacze tlenu otrzymane metodą zol-żel. Xiao-e i współpr. [2004] opracowali materiał oparty na nanokrystalicznym  $\text{TiO}_2$  wbudowanym w różne matryce polimerowe. Zaproponowane rozwiązanie może być stosowane w postaci folii przeznaczonych na opakowania produktów spożywczych.

Przykładem zastosowania materiałów hybrydowych w opakowaniach inteligentnych jest sensor tlenu o nazwie RedEye<sup>TM</sup> zbudowany na bazie opracowanego przez Instytut Fraunhofera organiczno-nieorganicznego materiału ORMOCER®. Sensor jest wykorzystywany do pomiarów tlenu metodą nieinwazyjną i może być umieszczony wewnątrz opakowania. Ma niewielkie rozmiary, w zależności od zastosowań, rzędu kilku milimetrów lub kilkunastu centymetrów. Jako podstawowe zalety tego rozwiązania należy wymienić możliwość dokonywania pomiarów stężenia tlenu bez zmiany atmosfery wewnątrz opakowania i odwracalny charakter indykatora, co zapewnia pomiar wielokrotny. Obecność tlenu w atmosferze podlegającej kontroli jest mierzona na podstawie czasu wygaszania fluorescencji wywołanej wzbudzeniem sensora źródłem światła za pośrednictwem światłowodu (niebieską diodą LED). Czas wygaszania fluorescencji jest zależny od stężenia tlenu w badanej atmosferze. Im jest ono wyższe, tym krótszy czas wygaszania. Światło wyemitowane jest zwrotnie przekazywane do detektora (fotodiody), a następnie uzyskany sygnał jest analizowany za pomocą odpowiedniego oprogramowania i przeliczany na stężenie tlenu. Zaletą zastosowania warstwy z materiału hybrydowego otrzymanego metodą zol-żel, w porównaniu do stosowanych w konkurencyjnych rozwiązaniach membran polimerowych, jest wyższa odporność termiczna i mechaniczna, znakomita kompatybilność chemiczna i szybszy czas reakcji. Powłoki RedEye<sup>TM</sup> umożliwiają pomiary tlenu gazowego przy bardzo niskich stężeniach (do 0,01%) oraz tlenu rozpuszczonego w cieczy (do 4 ppb). Sensor może stanowić integralną część opakowania lub być stosowany do wyrywkowych pomiarów tlenu w celach badawczo-rozwojowych. Znalazł zastosowanie w medycynie, farmacji oraz opakowalnictwie do pomiarów tlenu obecnego w workach na krew, opakowaniach leków typu blister czy opakowaniach żywności [Sanchez i in. 2011; <http://www.wonwoosystem.co.kr>].

Innym nowatorskim rozwiązaniem z udziałem materiału ORMOCER®, które znalazło zastosowanie w opakowalnictwie, są powłoki ochronne przeznaczone do elastycznych obwodów drukowanych, w tym anten etykiet systemów identyfikacji radiowej (RFID) [Sanchez i in. 2011; <http://www.printedelectronicsnow.com>]



# **SPOŁECZNO-EKONOMICZNE UWARUNKOWANIA WDRAŻANIA MATERIAŁÓW HYBRYDOWYCH JAKO INNOWACJI OPAKOWANIOWYCH**

Przemysł opakowań cechuje wysoki potencjał innowacyjny, jednak na decyzje przedsiębiorstw o wdrażaniu innowacyjnych materiałów wpływ ma szereg czynników. Stanowią one często barierę na drodze ich rozwoju. Zalicza się do nich wpływy makro- i mikrootoczenia podmiotu gospodarczego, a także zasoby, strategię i infrastrukturę przedsiębiorstwa. Rozważania w zakresie uwarunkowań wdrażania innowacji opakowaniowych obejmujących opakowania aktywne i inteligentne przedstawia w swojej pracy Cierpiszewski [2016], wskazując na raport organizacji CSIRO (ang. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) dotyczący tzw. megatrendów, które mają wpływać na życie społeczeństw [Hajkowicz i Moody 2010]. Megatrendy są w literaturze definiowane jako pewne tendencje ekonomiczne, społeczne, polityczne i kulturowe, zjawiska towarzyszące procesowi cywilizacyjnego rozwoju społeczeństwa warunkowane różnymi czynnikami oraz wpływające na całą ludzkość. Odzwierciedlają one zatem zbiory pewnych ekonomicznych, społecznych lub środowiskowych wzorców postępowania zmieniających sposób życia ludzi, a w konsekwencji produkty, których używają [Maciaszczyk 2016]. W raporcie CSIRO wyodrębniono pięć megatrendów określanych następująco: świat ograniczonych zasobów, personalizacja usług, urbanizacja i zwiększona mobilność, zmiany demograficzne, cyfryzacja świata [Cierpiszewski 2016; Hajkowicz i Moody 2010]. Z kolei na podstawie przedstawionych megatrendów Olsmats i Kaivo-oja analizują w swojej pracy kierunki rozwoju opakowań [Cierpiszewski 2016; Olsmats i Kaivo-oja 2014]. Wskazują, że w odniesieniu do ograniczonych zasobów materiałowych, które dodatkowo zużywają się w szybkim tempie, opakowania powinny być tak konstruowane, by umożliwić redukcję marnotrawstwa żywności. Można to osiągnąć poprzez

rozwiązania polegające na stosowaniu systemów pakowania w atmosferze modyfikowanej, które zapewniają żywności dłuższy termin przydatności do spożycia. Innym sposobem jest stosowanie do produkcji opakowań form konstrukcyjnych i materiałów, które ułatwiają czy wręcz umożliwiają dokładne opróżnienie opakowania z jego zawartości. Za istotne uważa się poszukiwanie takich materiałów opakowaniowych, które przyczyniają się do ochrony środowiska przyrodniczego i wpisują w trend zrównoważonego rozwoju. Omawiane podejście stwarza szansę na bardziej powszechne stosowanie innowacyjnych materiałów hybrydowych. Można je bowiem projektować w taki sposób, by wykazywały podwyższoną barierowość w stosunku do gazów, a przy tym odpowiednią odporność mechaniczną i termiczną, co jest wymagane w systemach pakowania w atmosferze modyfikowanej. Unikatowe cechy użytkowe układów hybrydowych pozwalają również na redukcję masy materiałów stosowanych w opakowaniach, co z kolei się przyczynia do ograniczenia zużycia surowców do ich produkcji. Materiały hybrydowe o wysokiej hydrofobowości mogą być także stosowane jako powłoki wewnętrznych ścian opakowań, ułatwiając ich całkowite opróżnianie i zapobiegając marnowaniu żywności. Ponadto wiele z układów hybrydowych jest opartych na biotworzywach przyjaznych środowisku przyrodniczemu. Drugi megatrend, personalizacja usług, jest wiązany w pracy Olsmatsa i Kaivo-oja [2014] z opakowaniami, które mogą podwyższać wartość samego produktu czy też oferują możliwość pewnej komunikacji pomiędzy produktem a konsumentem. W tym kontekście należy zauważyć, że technologia wytwarzania materiałów hybrydowych pozwala na projektowanie z ich udziałem tzw. opakowań „sprytnych”. Jako kolejny kierunek rozwoju wskazuje się postępującą urbanizację i rosnącą mobilność ludności. Z tego względu opakowaniom stawiane są wymagania związane z zapewnieniem odpowiedniej wygody użytkowania, pozwalającej między innymi na aktywny tryb życia. Czwartym ze wskazywanych przez Olsmatsa i Kaivo-oja [2014] czynników, które będą wpływały na rozwój opakowań, są zmiany demograficzne. Także w tych przypadkach układy hybrydowe stwarzają możliwość projektowania opakowań spełniających oczekiwania konsumentów. Ostatni megatrend wskazuje na rolę opakowania jako czynnika wspomagającego postępującą cyfryzację. Materiały hybrydowe mogą tu znaleźć zastosowanie jako nośniki danych czy w konstrukcji systemów automatycznej identyfikacji towarów, gdzie opakowanie może zawierać elementy ułatwiające integrację łańcucha logistycznego.

Omawiane powyżej trendy znajdują swoje odzwierciedlenie w danych ekonomicznych dotyczących globalnego rynku opakowań, notowanych w ostatnich kilkunastu latach. Tempo i poziom rozwoju gospodarczego są ważnymi czynnikami wpływającymi na rozwój branży opakowań w każdym kraju. Szczegółowa analiza danych ekonomicznych umożliwi porównanie kondycji rynku w krajach rozwiniętych gospodarczo w odniesieniu do regionów gospodarek wschodzących

i dostarcza interesujących informacji na temat czynników warunkujących wdrażanie innowacji, w tym materiałów opartych na układach hybrydowych. W tym ujęciu godne uwagi są dane dotyczące krajowego rynku opakowań, wskazujące na jego pozycję na tle innych regionów i stanowiące podstawę do opracowania prognoz na następne lata. Do ważnych determinant mających znaczący wpływ na rozwój innowacji opakowaniowych zalicza się także zachodzące zmiany społeczne. Aspekty te szeroko omawia w swojej pracy M. Lisińska-Kuśnierz [2010], wskazując jako istotny kierunek doskonalenia opakowań zgodny z ideą zrównoważonego rozwoju. Ponadto w przywołanym kontekście za ważne uwarunkowania rozwoju krajowego i światowego rynku opakowań uznaje czynniki z obszaru dynamiki biznesu, trendów dystrybucji i konsumpcji oraz regulacji prawnych. Do istotnych w aspekcie społecznym zalicza kwestie związane z bezpieczeństwem opakowań, jak i ich wpływem na środowisko przyrodnicze. Znaczący wpływ na rozwój innowacji opakowaniowych mają także rosnące oczekiwania konsumentów. Opakowania, aby sprostać potrzebom nabywców, muszą bowiem podlegać udoskonaleniom.

Społeczno-ekonomiczne uwarunkowania rozwoju rynku opakowań i wdrażania innowacji, a także dane dotyczące aktywności publikacyjnej i patentowej w zakresie materiałów hybrydowych omówiono szczegółowo w kolejnych podrozdziałach.

## **4.1. Rynek opakowań w Polsce na tle rynku światowego**

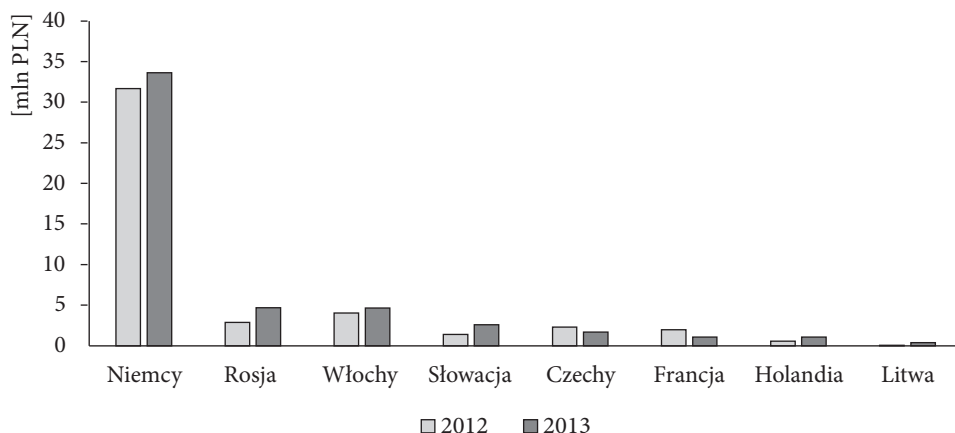
Zgodnie z danymi GUS (Głównego Urzędu Statystycznego) przytaczanymi w analizie branży Polskiej Izby Opakowań w Polsce jest ponad 8 tys. podmiotów produkujących opakowania [Wasiak 2015]. W większości są to małe i mikroprzedsiębiorstwa zatrudniające mniej niż 15 pracowników. Największy udział spośród opisanej grupy stanowią podmioty produkujące opakowania z drewna (3100 firm), dalej producenci opakowań z tworzyw sztucznych (2850), opakowań z papieru i tektury (2100), metalu (85) i szkła (70). Według szacunków Polskiej Izby Opakowań ponad 2000 podmiotów zajmuje się produkcją opakowań z innych materiałów, w tym głównie tekstylnych. Ogółem w przemyśle opakowań zatrudnionych jest ok. 250 tys. osób [Wasiak 2015]. Polski przemysł opakowań cechuje wysoki stopień koncentracji, co oznacza, że niewielka liczba firm pokrywa ponad 70% całkowitego zapotrzebowania [Tkaczyk 2008]. Według danych zamieszczonych w raporcie Equity Advisors [2017] większą część przychodów sektora (77%) generują mniejsze firmy (blisko 500 spółek), osiągające roczne przychody poniżej

50 mln PLN, konkurujące ze sobą w różnych segmentach. Zdecydowanie mniej jest podmiotów o wyższych przychodach. Załedwie 59 przedsiębiorstw osiąga przychody rzędu 50–100 mln PLN, co stanowi 9% przychodów całego sektora, a 90 firm – powyżej 100 mln PLN (14% przychodów). Ponadto przychody ze sprzedaży wygenerowane w 2015 roku przez 20 największych podmiotów stanowią 32% przychodów całego sektora, co świadczy o dużym rozdrobnieniu rynku [Equity Advisors 2017].

Rozwój rynku opakowań w Polsce był i jest silnie związany z rozwojem gospodarczym kraju oraz wzrostem zamożności społeczeństwa. Do 1990 roku przemysł opakowań był słabo rozwinięty, co było odzwierciedleniem ówczesnej kondycji rynku opakowań. Ożywienie przyniosły kolejne lata. W wyniku transformacji gospodarczej, napływu kapitału zagranicznego oraz znacznego wzrostu konsumpcji systematycznie notowano także wzrost zapotrzebowania na opakowania. W latach 1998–2008 produkcja opakowań wzrosła z 1,3 mln ton do 3,8 mln ton. Jednocześnie następowały procesy prywatyzacji przedsiębiorstw państwowych. Rosnące nakłady inwestycyjne i napływ nowoczesnych technologii przyczyniły się do modernizacji przemysłu opakowaniowego. Na krajowym rynku pojawiły się niespotykane wcześniej materiały i formy konstrukcyjne opakowań, takie jak puszki aluminiowe i butelki z poli(tereftalanu etyleny) (PET). Znaczenia nabrała także funkcja marketingowa opakowań, która wcześniej nie mogła być we właściwy sposób realizowana ze względu na chroniczny deficyt towarów na rynku i brak konkurencji [Wasiak 2009a]. W latach 2009–2013 odnotowano spadek tempa rozwoju rynku opakowań z 8–10% (w latach 2000–2008) do 3,5–6%. Był on efektem ogólnoświatowego kryzysu gospodarczego, który spowodował ograniczenie zapotrzebowania na opakowania ze strony takich gałęzi gospodarki, jak przemysł motoryzacyjny, budownictwo czy towary konsumpcyjne [Wasiak 2015; Rynek 2011].

Obecnie przemysł opakowań w Polsce dysponuje nowoczesną infrastrukturą i w pełni zaspokaja potrzeby krajowego rynku. Branża opakowań stale się rozwija, przy czym średni wskaźnik wzrostu w latach 2014–2015 kształtował się na poziomie 4–5% [Wasiak 2015]. Kondycja polskiej branży opakowań jest uzależniona od wpływów makro- i mikrootoczenia. Szczególnie znaczący jest wpływ konsumentów, którzy zgłaszając popyt na produkty, indukują wzrost zapotrzebowania na opakowania [Tkaczyk 2008]. Według analityków Equity Advisors [2017] siłą napędową branży jest eksport, który obejmuje zarówno same opakowania, jak i wysyłane za granicę produkty inherentnie z nimi związane.

Według oceny Polskiej Izby Opakowań na eksport kieruje się ok. 20–25% produkcji. Na rysunku 35 przedstawiono wartość eksportu opakowań z tworzyw sztucznych do poszczególnych krajów Europy w latach 2012 i 2013.



**Rysunek 35. Eksport opakowań do poszczególnych krajów Europy w latach 2012–2013**

Źródło: [<http://www.print-partner.com.pl>]

Z wykresu można odczytać, że najważniejszym kierunkiem są Niemcy (33,6 mln PLN), dalsze miejsca zajmują Rosja (4,7 mln PLN), Włochy (4,7 mln PLN), Słowacja (2,6 mln PLN), Czechy (1,7 mln PLN), Francja (1,1 mln PLN), Holandia (1,1 mln PLN) i Litwa (0,4 mln PLN) [<http://www.print-partner.com.pl>].

Obecnie krajowy przemysł opakowań jest w całości sprywatyzowany, przy czym obserwuje się postępujący proces jego konsolidacji. Zgodnie z danymi przedstawionymi w raporcie Equity Advisors [2017] w latach 2010–2016 zrealizowano w sumie 36 transakcji fuzji i przejęć, których łączną wartość szacuje się na ok. 599 mln EUR (przy założeniu, że średnia wartość transakcji wynosiła 19 mln EUR). Ponad jedną trzecią transakcji (o wartości 247 mln EUR) dokonano w sektorze opakowań z tworzyw sztucznych. Udział kapitału zagranicznego systematycznie rośnie w branży opakowań szklanych, metalowych oraz chemii przemysłowej. Do czołowych koncernów i grup kapitałowych obecnych na polskim rynku należą Can Pack, Ball Packaging Europe, Stora Enso, Mondi, Smurfit Kappa, Constantia, Tetra Pak, Owens Illinois, International Paper. Z firm o polskich korzeniach wymienić można: Warta Glass Group (Poznań), DEKORGLASS (Działdowo), BETTS Poland (Konstancin-Jeziorna), FORMIKA (Raszyn) czy Hutę Szkła „Czechy” [Wasiak 2009a, 2014]. Według Polskiej Izby Opakowań jako słabą stronę branży, można wskazać znaczną zależność polskiego przemysłu opakowań od importu surowców i materiałów (głównie przeznaczonych do produkcji opakowań z tworzyw sztucznych i papieru), ponieważ ich rosnące na światowych rynkach ceny znacznie ograniczają rentowność krajowych firm opakowaniowych [Wasiak 2015].

Przemysł opakowań to obecnie jeden z najprężniej rozwijających się sektorów światowej gospodarki, którego roczne tempo wzrostu w latach 2010–2014 wyniosło 4,2% [PMMI 2015].

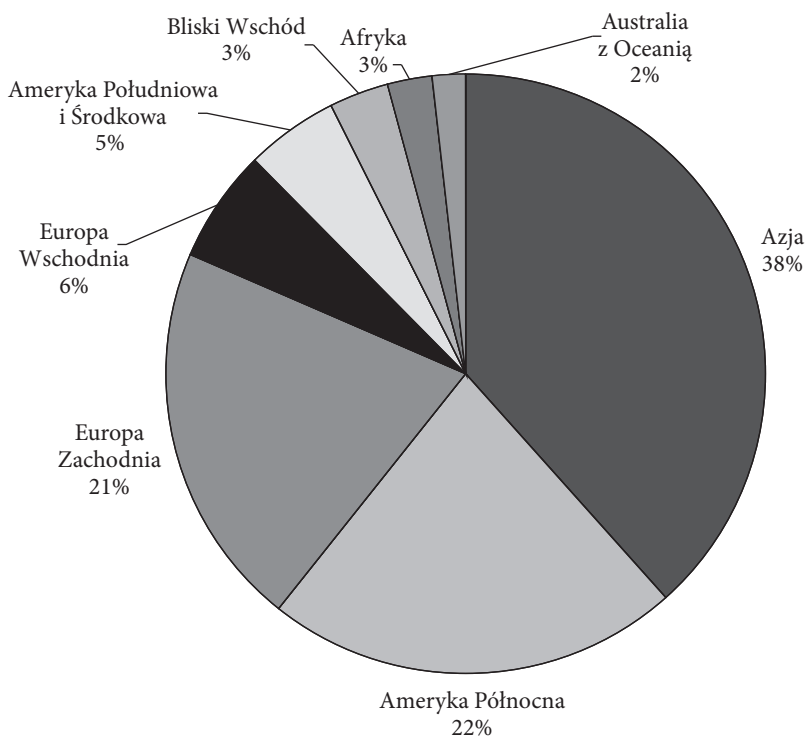
Zgodnie z analizą Smithers Pira [2015] w 2014 roku całkowita wartość produkcji sprzedanej przemysłu opakowań na świecie osiągnęła wartość 812 mld USD, przy czym szacuje się, że wartość rynku wzrośnie do 997 mld USD w 2020 roku. Największy przyrost mają notować opakowania z tworzyw sztucznych oraz opakowania tekturowe [Smithers Pira 2015; [www.packworld.com](http://www.packworld.com)]. Do największych firm produkujących opakowania na świecie należą: International Paper, WestRock, Stora Enso, Reynolds Group, Amcor, Smurfit Kappa, Crown Holdings, Ball, Mondi, Sealed Air i Owens-Illinois [<http://www.technavio.com>].

W Polsce wartość rynku opakowań w 2014 roku wyniosła ok. 35 mld PLN (8 mld EUR), co stanowi ok. 2% produktu krajowego brutto i ok. 1,4% światowego rynku opakowań [Wasiak 2015]. Zgodnie z raportem Equity Advisors [2017] w następnych latach przewidywana jest dynamika wzrostu na poziomie 6,8% rocznie, przy której wartość rynku w 2020 roku ma szansę sięgnąć 46 mld PLN. Prognozowany wzrost krajowego sektora jest niemal dwukrotnie wyższy od szacowanej przez analityków Smithers Pira [2015] wartości tego wskaźnika dla rynku globalnego. Wyższe tempo wzrostu w Polsce ma być determinowane głównie rosnącymi wydatkami na konsumpcję, zmianą stylu życia oraz eksportem [Equity Advisors 2017].

W przeliczeniu na 1 mieszkańca zużycie opakowań w Polsce w 2014 roku wyniosło ok. 212 EUR (890 PLN). Jest to wartość o ok. 40% niższa w porównaniu do zużycia opakowań w krajach Europy Zachodniej, USA i Japonii, wynoszącego 300–340 EUR *per capita*, jednak dynamika rozwoju polskiego rynku jest porównywalna z krajami wysokorozwiniętymi. Biorąc pod uwagę zbliżone wzorce konsumpcji w Polsce do krajów Europy Zachodniej, można w perspektywie najbliższych lat spodziewać się utrzymania wysokiego tempa rozwoju branży opakowaniowej. Zgodnie z szacunkami Polskiej Izby Opakowań w 2020 roku wskaźnik zużycia opakowań *per capita* w Polsce może osiągnąć poziom 295–315 EUR [Departament Informacji Gospodarczej 2011; Wasiak 2015; <http://opakowania.com.pl>].

Największy udział w światowym rynku opakowań przypada na kraje Azji (38%), a kolejne miejsca zajmują kraje Ameryki Płn. (22%), Europy Zachodniej (21%) i Wschodniej (6%), Ameryki Płd. i Środkowej (5%), Bliskiego Wschodu (3%), Afryki (3%) oraz Australii z Oceanią (2%) (rysunek 36) [Smithers Pira 2015]. Godny uwagi jest fakt, że od 2010 roku notuje się stały wzrost udziału w rynku krajów Azji, z 33,6% do 38% kosztem krajów Ameryki Płn. i Europy Zachodniej [Smithers Pira 2016]. Analitycy organizacji Smithers Pira prognozują utrzymanie tego trendu, szacując wzrost udziału krajów Azji w 2018 roku do wartości 41% i odpowiednio spadek udziału krajów Ameryki Płn. i Europy Zachodniej do 21 i 19% [PaperMart 2014]. Analizując wielkość rynku opakowań w państwach należących do największych jego uczestników, należy zauważyć, że w 2010 roku wartość sprzedaży opakowań w USA wyniosła 137 mld USD, a w Chinach 80 mld USD. Natomiast w kolejnych latach prognozuje się dominującą rolę Chin na rynku, a także wejście Indii do grupy 10 największych uczestników światowego rynku opakowań [[www.packworld.com](http://www.packworld.com)].





**Rysunek 36. Główni uczestnicy światowego rynku opakowań w 2015 roku**

Źródło: [Smithers Pira 2015]

Rozwój światowego rynku opakowań indukuje wzrost produkcji i sprzedaży maszyn dla przemysłu opakowań. Zgodnie z danymi zawartymi w raporcie GIA (Global Industry Analysts) wartość światowego rynku maszyn i urządzeń dla przemysłu opakowań osiągnęła w 2010 roku 32,5 mld USD. Największy udział w sprzedaży maszyn w 2007 roku odnotowano dla Niemiec (22,7%), a dalsze miejsca przypadły Włochom (16,7%), USA (10,8%), Japonii (9,8%), Chinom (6,2%), Szwecji (3,3%) i Francji (2,8%) [http://www.packagingdigest.com]. W Polsce największym odbiorcą maszyn pakujących jest przemysł spożywczy. W związku z rosnącą produkcją artykułów żywnościowych ten segment rynku urządzeń pakujących należy do najszybciej rosnących. W 2011 roku odnotowano blisko 50-procentowy wzrost produkcji sprzedanej do wartości ponad 31 mln EUR [Warczyński 2013]. Do najważniejszych firm mających udziały w krajowej produkcji należą: Trepko, Radpak, Polpak, Pablo, Graso i Wega Elektornik. Warto podkreślić, że udział polskich producentów w krajowym rynku maszyn pakujących systematycznie rośnie. W 2008 roku stanowił 20,2%, a w 2015 roku podwoił się, osiągając wartość 40,2%. Wzrost ten jest wynikiem szybkiego rozwoju technologii budowy maszyn

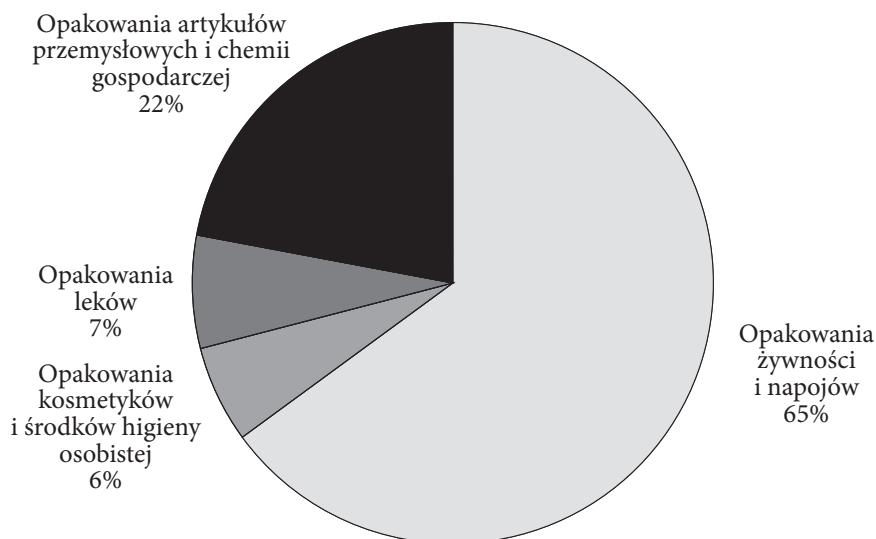
w Polsce związanego ze stosowaniem nowoczesnych rozwiązań i podzespołów od renomowanych dostawców, takich jak: sterowniki komputerowe, elektroniczne osie, serwonapędy, ekrany dotykowe, roboty i manipulatory. Nie bez znaczenia jest także myśl krajowych inżynierów, co w połączeniu z niższymi kosztami produkcji w Polsce i dużą elastycznością rodzimych firm stanowi o ich wysokiej konkurencyjności [Warczyński 2017].

## Produkcja i zużycie opakowań w Polsce i na świecie

Analizy rynku opakowań dokonuje się zgodnie z kryterium przeznaczenia opakowań, jak i rodzaju materiału opakowaniowego.

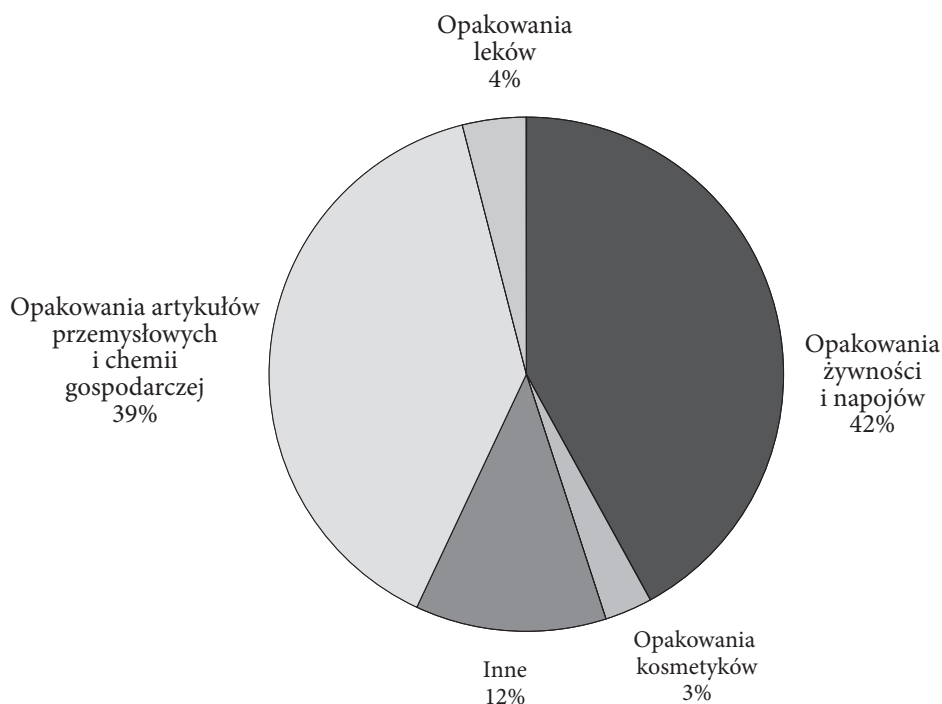
Największy udział w strukturze rynku opakowań w Polsce pod względem przeznaczenia (dane za 2013 rok) mają opakowania produktów spożywczych (rysunek 37). Na opakowania żywności i napojów przypada blisko 65% całkowitej produkcji na rynku. Kolejne miejsca zajmują opakowania artykułów przemysłowych i chemii gospodarczej (22%), następne opakowania leków (7%) oraz opakowania kosmetyków i środków higieny osobistej (6%) [Wasiak 2015].

Podobna struktura występuje na rynku globalnym (rysunek 38). W 2015 roku największy udział odnotowano dla opakowań żywności i napojów (42%), za nimi uplasowały się opakowania artykułów przemysłowych i chemii gospodarczej (39%), dalej wyszczególnia się opakowania leków (4%), kosmetyków (3%), a jako ostatnią grupę – łącznie opakowania pozostałych produktów (12%) [Wasiak 2015; <http://www.opakowania.com.pl>; Smithers Pira 2016].



**Rygunek 37. Struktura zużycia opakowań w Polsce według przeznaczenia**

Źródło: [Wasiak 2015]



**Rysunek 38. Struktura zużycia opakowań na świecie według przeznaczenia**

Źródło: [Smithers Pira 2016; <http://www.slideshare.net>]

## Materiały stosowane do produkcji opakowań

Globalne trendy na rynku opakowań omówione na początku rozdziału znajdują swoje odzwierciedlenie w zmieniającej się strukturze zużycia materiałów stosowanych do ich produkcji. Porównanie struktury zużycia opakowań według materiału opakowaniowego w Polsce (2014 rok), Europie (2014 rok) i na świecie (2015 rok) wraz z prognozą na 2020 rok, zestawiono w tabeli 16. Na rynku krajowym ilościowo dominują opakowania z tworzyw syntetycznych (zwanych dalej zwyczajowo tworzywami sztucznymi) z udziałem wynoszącym 37,2%, w ramach którego 19,0% przypada na opakowania sztywne, a 18,2% na elastyczne. Niewiele niższy udział w rynku w porównaniu do tworzyw sztucznych mają papier i tektura, wynoszący 32,7%. Kolejno do produkcji opakowań w Polsce wykorzystuje się metal (12,2%), szkło (11,0%) i drewno (6,9%). Z danych przedstawionych w tabeli 16 wynika, że struktura krajowego rynku opakowań jest zbliżona do struktury rynku europejskiego. Patrząc na prognozy na najbliższe lata, można zauważyć, że różnice pomiędzy Polską a rynkiem europejskim będą dalej zanikać. W przypadku obu rynków dominującą rolę będą odgrywać opakowania z tworzyw sztucznych z udziałem

rzędu 38%, a kolejne miejsce zajmą opakowania z papieru i tektury (36–37%), metalu oraz szkła. Ten sam trend jest widoczny w przypadku globalnego rynku opakowań. Jednak w porównaniu do gospodarki światowej, polski i europejski rynek charakteryzuje się niższymi łącznymi udziałami opakowań z tworzyw sztucznych, a z kolei notuje wyższe wartości zużycia w przypadku opakowań z papieru i tektury [http://www.opakowania.com.pl; ALL4PACK 2016].

**Tabela 16. Porównanie struktury zużycia opakowań w Polsce, Europie i na świecie według materiału opakowaniowego**

Rodzaj materiału		Udział w rynku (%)					
		Polska		Europa		świat	
		2014	2020	2014	2020	2015	2020
Tworzywa sztuczne	szttywne	19,0	18,0	18,0	17,0	21,6	22,3
	elastyczne	18,2	20,0	20,0	21,0	25,0	24,9
Papier i tektura		32,7	36,2	38,0	38,5	31,1	31,1
Metal		12,2	10,0	9,0	8,0	12,3	12,6
Szkło		11,0	8,2	7,6	7,5	7,2	6,8
Drewno i inne		6,9	7,6	8,4	8,0	2,8	2,3

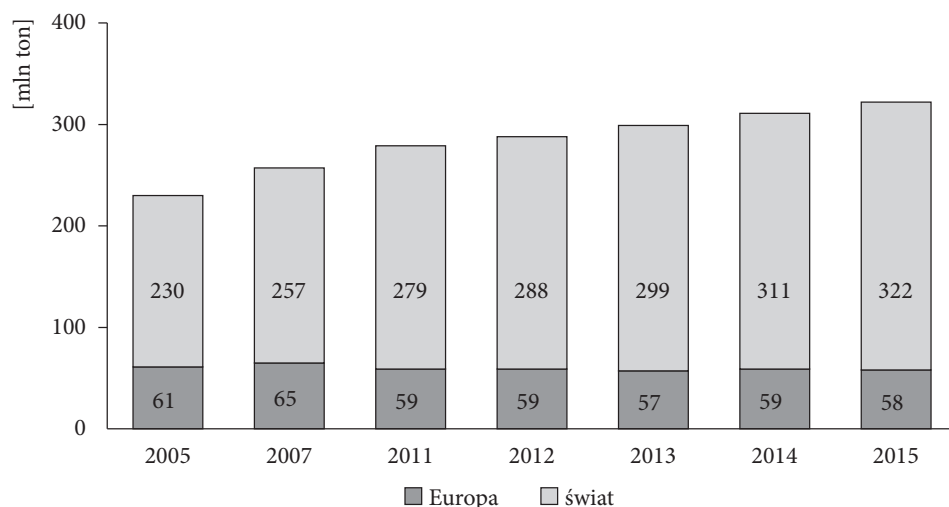
Źródło: [http://www. www.opakowania.com.pl; ALL4PACK 2016].

Biorąc pod uwagę prognozowany w Polsce i Europie wzrost zużycia opakowań z tworzyw elastycznych u podłoża jego przyczyn leży zwiększone zapotrzebowanie na opakowania w formie worków, saszetek oraz folii. Głównymi odbiorcami tych form konstrukcyjnych w Europie w 2015 roku był sektor produktów spożywczych (80,9%), z czego branża piekarnicza i producenci płatków śniadaniowych stanowili blisko 37%. Z kolei wzrost produkcji opakowań z papieru i tektury jest związany z rozwojem sytuacji na rynku produktów żywnościowych oraz wyrobów tytoniowych. Spadek udziału w rynku opakowań ze szkła jest efektem mniejszego zapotrzebowania na ten typ opakowań ze strony producentów żywności i napojów, którzy coraz częściej decydują się na alternatywne opakowania z lżejszych tworzyw sztucznych [ALL4PACK 2016].

Znaczący udział tworzyw sztucznych w produkcji opakowań jest wynikiem ich szczególnych, pożądaných w branży cech, do których należą: niska masa, a jednocześnie duża wytrzymałość mechaniczna, odpowiednia barierowość, łatwość formowania do niemalże dowolnych kształtów, łatwość barwienia i zadruku, przezroczystość, a także stosunkowo niska cena produkcji.

Należy zauważyć, że ze względu na znaczący udział tworzyw sztucznych w produkcji opakowań oba te rynki są ze sobą silnie powiązane. Z tego powodu dynamiczny wzrost zużycia opakowań z tworzyw sztucznych jest jednym z ważniejszych czynników przyczyniających się do silnego rozwoju całej branży tworzyw sztucznych, w Europie, jak i na świecie. Od lat obserwowany jest stały wzrost zapotrzebowania

na te surowce [PlasticsEurope 2016]. Na rysunku 39 przedstawiono dane dotyczące produkcji tworzyw sztucznych w Europie i na świecie latach 2005–2015. Z wykresu można odczytać, że w ostatniej dekadzie notowano stały wzrost produkcji globalnej. W 2015 roku wyniosła ona 322 mln ton z uwzględnieniem tworzyw termoplastycznych, poliuretanów, tworzyw termoutwardzalnych, elastomerów, klejów, powłok i materiałów uszczelniających. W zestawieniu danych nie uwzględniono produkcji włókien PET, PP i poli(akrylonitrylowych) [PlasticsEurope 2013, 2016; PlasticsEurope Polska 2016].



**Rysunek 39. Produkcja tworzyw sztucznych w Europie i na świecie w latach 2005–2015**

Źródło: [PlasticsEurope 2016]

W Europie, ze względu na kryzys gospodarczy w latach 2008–2010, odnotowano spadek wartości produkcji. Jednak branża tworzyw sztucznych powoli zaczyna odrabiać straty. W 2015 roku wartość produkcji w Europie wyniosła 58 mln ton. Godny uwagi jest fakt, że pomimo niższych wartości wskaźnika w Europie globalna wartość produkcji stale się zwiększa. Jest to spowodowane przenoszeniem się produkcji z Europy do krajów Azji i Bliskiego Wschodu, gdzie głównym producentem tworzyw sztucznych są Chiny z udziałem 27,8%. Drugie miejsce na światowym rynku *ex aequo* zajmują Europa i kraje NAFTA (Północnoamerykańskiego Układu Wolnego Handlu) z udziałem wynoszącym 18,5%. Kolejne miejsca zajęły kraje pozostałej części Azji (16,7%), kraje Bliskiego Wschodu i Afryki (7,3%), Ameryka Łacińska (4,4%), Japonia (4,3%) i Wspólnota Niepodległych Państw (2,6%). Zapotrzebowanie ze strony przetwórców na tworzywa sztuczne w Europie w 2015 roku wyniosło 49 mln ton. Aż 70% tej wartości zużywa łącznie sześć państw. Do największych przetwórców należą Niemcy (24,6%), Włochy (14,3%), Francja (9,6%),

Hiszpania (7,7%), Wielka Brytania (7,5%) oraz Polska (6,3%) [PlasticsEurope 2013, 2016; PlasticsEurope Polska 2016].

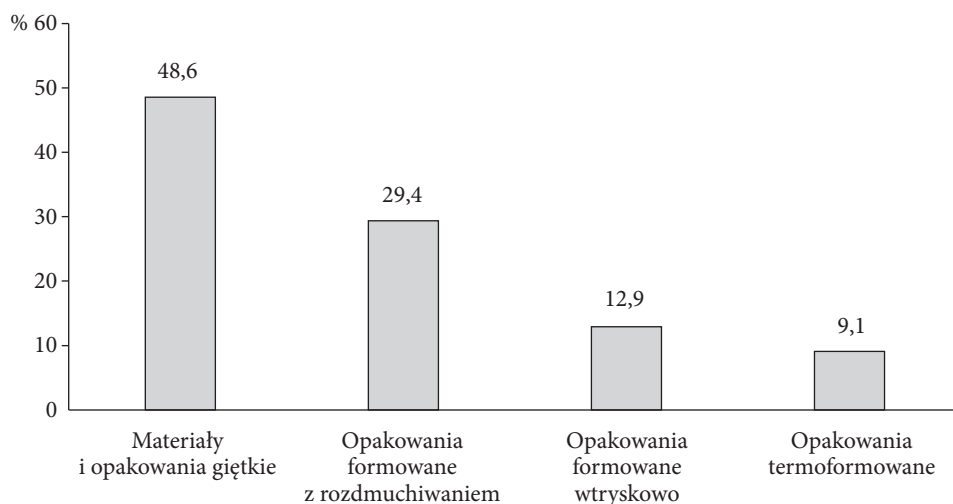
Opakowania to najważniejsza branża odbiorców tworzyw sztucznych zarówno w Europie, jak i w Polsce. Całkowite zużycie tworzyw sztucznych w Polsce w 2015 roku wyniosło 3,1 mln ton. W porównaniu do roku poprzedniego rynek odnotował wzrost o 3,3%. Jest to wartość wyższa od średniej europejskiej wynoszącej 2,5%, co odzwierciedla tendencję szybszego wzrostu zużycia tworzyw w krajach Europy Środkowej i Wschodniej. Wysoka wartość krajowego wskaźnika wynika z intensywnego rozwoju przetwórstwa przemysłowego, zwłaszcza sektorów produkcji opakowań, produkcji urządzeń sprzętu elektrycznego i elektronicznego oraz motoryzacji. Rozwój przemysłu umożliwił szybkie odrobienie spadku zużycia obserwowanego w okresie kryzysu lat 2008–2009. Poprawie uległa zarówno wielkość, jak i rentowność produkcji. Dla rozwoju polskiej branży znaczenie mają także silne związki z przemysłem niemieckim i rosnący eksport do tego kraju. W Polsce największe zapotrzebowanie na tworzywa sztuczne zgłasza branża opakowań, stanowiące 31,% całego zużycia. Wartość ta jest niższa od danych europejskich z 2015 roku, gdzie udział opakowań w całkowitym zużyciu tworzyw wyniósł 39,9%. Kolejne branże na polskim rynku wykorzystujące tworzywa sztuczne to: budownictwo (26%), branża motoryzacyjna (9%), przemysł elektrotechniczny i elektroniczny (6%). Pozostałą część (28%) wykorzystują inne branże, takie jak: artykuły gospodarstwa domowego, meble, sport, zdrowie i bezpieczeństwo. Struktura zużycia ze względu na rodzaj polimeru wskazuje na największe udziały poliolefin: ok. 30% stanowi polietylen (w tym polietylen małej gęstości – PE-LD, polietylen liniowy małej gęstości – PE-LLD i polietylen dużej gęstości – PE-HD) oraz 18% polipropylen. Kolejne miejsca zajmują: poli(chlorek winylu) – PVC (14%) oraz polistyren – PS i polistyren spieniony (ekspandowany) – EPS (łącznie 14%) [PlasticsEurope 2016; PlasticsEurope Polska 2016].

Wartościowych informacji dostarcza analiza rynku opakowań z tworzyw sztucznych dokonana przez pryzmat stosowanej technologii przetwórstwa. Uwzględniając to kryterium, można wyróżnić cztery główne segmenty: materiały i opakowania giętkie z tworzyw sztucznych lub z udziałem tych tworzyw, opakowania wytwarzane metodą formowania z rozdmuchiwaniami, opakowania formowane wtryskowo i opakowania termoformowane. Na rysunku 40 przedstawiono strukturę rynku opakowań z tworzyw sztucznych w Polsce w 2013 roku z podziałem na wyżej wymienione segmenty [Czerniawski 2016].

W segmencie materiałów i opakowań giętkich wyróżnia się zarówno opakowania wykonane wyłącznie z tworzyw sztucznych, jak i te złożone także z innych materiałów (np. laminaty z papierem czy aluminium). Omawiany segment obejmuje szeroki asortyment, na który składają się: folie i opakowania z folii wszystkich odmian polietylenu (PE), dwuosiowo orientowane folie polipropylenowe (BOPP, ang. *biaxially oriented polypropylene*) i laminaty tych folii, folia polipropylenowa



nieorientowana wytwarzana metodą wylewania (CPP, ang. *cast polypropylene*), folie termokurczliwe i rozciągliwe z PVC, folie z poli(tereftalanu etyleny) – PET i laminaty z ich udziałem, laminaty i folie współwytłaczane z poliamidem (PA), termokurczliwe folie barierowe, laminaty folii aluminiowej (Al) z papierem powlekane PE, folie Al powlekane do zamknięć typu *easy open* (łatwego otwierania), folie Al z powłoką termozgrzewalną do opakowań typu blister, folie z kompozytów z poliolefin z surowcami mineralnymi, tuby z folii wielowarstwowych, worki z tkanin z tasemek poliolefinowych, kontenery elastyczne.



**Rysunek 40. Rynek opakowań z tworzyw sztucznych z podziałem na segmenty**

Źródło: [Czerniawski 2016]

Do najczęściej stosowanych w Polsce materiałów omawianego segmentu należą folie wszystkich odmian PE, których łączny udział w całkowitym zużyciu w 2013 roku wyniósł 65,2%. Do tej grupy są zaliczane zarówno folie wykonane wyłącznie z PE, jak i folie stosowane w laminatach i jako warstwa w foliach współwytłaczanych. Kolejne miejsca w tym zestawieniu zajmują folie BOPP i CPP z udziałem 14,1%, a następnie worki z tkanin z tasemek poliolefinowych, głównie z PP (6%), laminaty i folie współwytłaczane z PA (4%), folie PET (2,0%), termokurczliwe i rozciągliwe folie z PVC (1,9%), duże pojemniki do transportu luzem (1,6%), termokurczliwe folie barierowe (0,9%). Tak znaczący udział folii PE w krajowym rynku opakowań giętkich jest wynikiem niskiej ceny tego polimeru w stosunku do innych tworzyw sztucznych, a przy tym możliwości produkcji szeregu jego odmian różniących się parametrami fizycznymi: np. PE-LLD, PE-HD, m-PE (PE metalocenowy). Nie bez znaczenia jest także dostępność w kraju nowoczesnego parku maszynowego do przetwórstwa PE, co pozwala na wytwarzanie folii PE-HD o małych grubościach

(ok. 10  $\mu\text{m}$ ), a przy tym dobrych parametrach mechanicznych, pożądanym z punktu widzenia redukcji zużycia materiałowego. Innym czynnikiem wpływającym na wysoką dynamikę wzrostu zużycia PE jest rosnące w ostatnich latach zapotrzebowanie na folie rozciągliwe (PE-LLD), stosowane głównie do zabezpieczania spaletyzowanych jednostek ładunkowych, oraz na folie termokurczliwe (PE-LD), wykorzystywane jako owinięcia opakowań zbiorczych. W ostatnich kilkunastu latach obserwuje się także stały wzrost zapotrzebowania na folie BOPP, które odznaczają się bardzo dobrymi parametrami mechanicznymi, odpornością chemiczną, barierowością w stosunku do pary wodnej i aromatów, a przy tym niską ceną, co spowodowało, że wyparły z rynku powszechnie stosowaną wcześniej folię celulozową (celofan) [Czerniawski 2016]. Obecnie folie celulozowe ponownie zyskują na znaczeniu ze względu na rozwój technologii wytwarzania materiałów warstwowych z ich udziałem cechujących się podwyższoną barierowością, bardzo dobrymi parametrami mechanicznymi, a przy tym także kompostowalnymi [<http://www.innoviafilms.com>].

Inną grupą materiałów giętkich o rosnącym znaczeniu na krajowym rynku są laminaty i wielowarstwowe folie współwytłaczane. Jest to spowodowane rozwojem nowoczesnych technik pakowania, takich jak: pakowanie próżniowe, pakowanie w atmosferze modyfikowanej, pakowanie aseptyczne. Metody te wymagają stosowania materiałów o wysokiej barierowości w stosunku do gazów (tlen, dwutlenek węgla) i pary wodnej, której nie wykazują klasyczne materiały polimerowe [Czerniawski 2016].

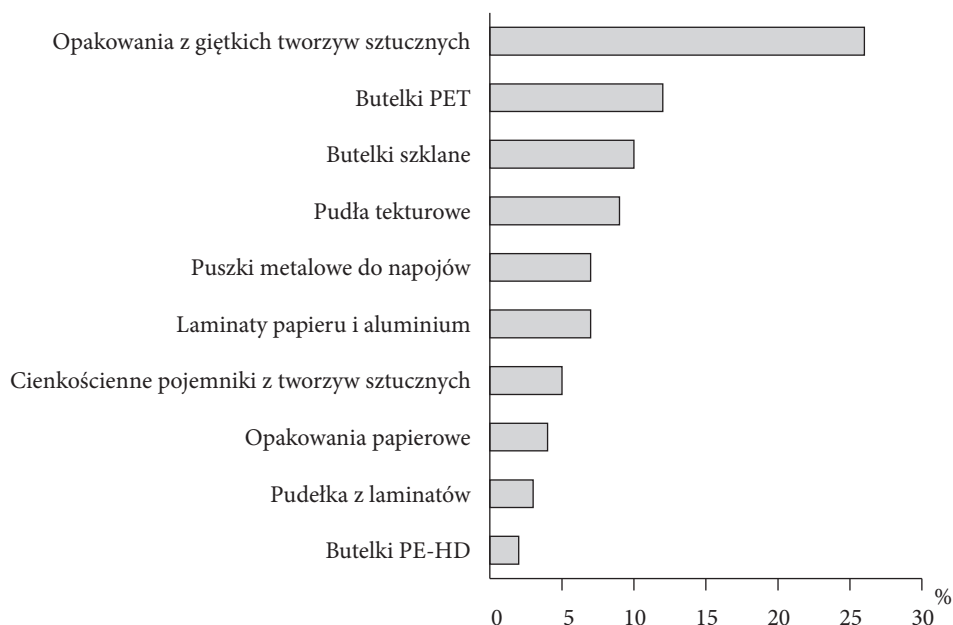
W kolejnym segmencie, opakowań formowanych metodą wytłaczania z rozdmuchiwaniami i formowanych wtryskowo z rozdmuchiwaniami, biorąc pod uwagę dane z 2013 roku, dominują butelki PET (69,3%), a kolejne miejsca w zestawieniu zajmują butelki z poliolefin (22,6%), kanistry z poliolefin (6%), tuby z PE (1,3%), beczki i bębny (0,8%) [Czerniawski 2016].

W segmencie opakowań formowanych metodą wtryskiwania wyróżnia się opakowania z PE-HD (skrzynki transportowe, wiadra, zamknięcia do opakowań wytłaczanych z rozdmuchiwaniami), opakowania z PP (wiadra do produktów chemicznych i spożywczych, skrzynki transportowe i magazynowe, pudełka i słoiki do produktów kosmetycznych, farmaceutycznych i chemii gospodarczej, zamknięcia do opakowań) oraz opakowania z PS (pudełka, słoiki do produktów farmaceutycznych i chemii gospodarczej). W ostatnich latach obserwuje się spadek zużycia skrzynek przegrodowych, które są zastępowane owinięciami zbiorczymi z folii termokurczliwej. Z kolei wysoką dynamikę produkcji odnotowuje się w przypadku wiader z PP i zamknięć z PE-HD i PP do opakowań typu butelki, kanistry, tuby, beczki czy pudełka z laminatów do płynnych produktów spożywczych [Czerniawski 2016].

W ostatnim segmencie opakowań termoformowanych wyróżnia się kubki, pudełka i tacki z folii PS, OPS (orientowany polistyren), PET i PP, opakowania formowane na liniach z jednoczesnym napełnianiem i zamykaniem, wkładki do

pudełek tekturowych, opakowania typu blister (produktów farmaceutycznych i technicznych), tacki ze spienionego PS. W tej grupie odnotowuje się rosnący udział opakowań z PP i PET, które zastępują opakowania z PS. Istotną tendencją w tym segmencie jest wzrost wykorzystania odpadu poprodukcyjnego (tzw. ażuru) powstającego po wykrojeniu opakowań z folii poddawanej termoformowaniu. Materiał ten może być odbierany, mielony i zawracany do ponownego przetworzenia w ramach jednej linii termoformującej, a dalej ponownie wykorzystany do produkcji folii wielowarstwowych (jako warstwa środkowa), co obniża koszty produkcji i przyczynia się do ograniczenia odpadów. Ze względu na prowadzenie tego procesu w układzie zamkniętym tak pozyskany surowiec może być zastosowany do produkcji opakowań mających kontakt z żywnością [Czerniawski 2016].

Biorąc pod uwagę rodzaj konstrukcji opakowania, na globalnym rynku dominują te wykonane z giętkich folii z tworzyw sztucznych. W raporcie PMMI [2015] zestawiono 10 najczęściej stosowanych w 2014 roku form konstrukcyjnych (rysunek 41).



**Rysunek 41. Zestawienie najczęściej stosowanych na świecie w 2014 roku rodzajów opakowań**

Źródło: [PMMI 2015]

Z przywołanego raportu wynika, że za opakowaniami z materiałów giętkich (z udziałem 26% w rynku) drugie miejsce zajmują butelki z PET (12%), kolejno butelki szklane (10%), pudła tekturowe (9%), laminaty papieru i aluminium (7%),

puszki metalowe do napojów (7%), cienkościenne pojemniki z tworzyw sztucznych (5%), opakowania papierowe (4%), pudełka z laminatów do płynnych produktów spożywczych (3%), butelki z PE-HD (2%) [PMMI 2015; <http://www.packaging-news.com.au>].

### **Biotworzywa w produkcji opakowań**

Rozpatrując rolę tworzyw sztucznych jako materiałów do produkcji opakowań, należy wyraźnie podkreślić, że w tej grupie coraz mocniej na znaczeniu zyskują biotworzywa. Jest to związane z rozwojem wiedzy na temat ochrony środowiska przyrodniczego i zmianami legislacyjnymi. W krajach członkowskich Unii Europejskiej zasada zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego jest realizowana także w odniesieniu do opakowań. Wyraża się poprzez poszukiwanie nowych materiałów opakowaniowych, jak i ograniczanie ilości odpadów opakowaniowych. Cele te można osiągnąć za pomocą ekoprojektowania [Lewandowska i Foltynowicz 2007]. Ekoprojektowanie (ang. *ecodesign*) jest określane jako: projektowanie dla środowiska (ang. *design for environment*), ekologiczne projektowanie (ang. *ecological design*), projektowanie zgodnie produktów zgodnie z zasadami zrównoważonego rozwoju (ang. *sustainable product design*), projektowanie prośrodowiskowe (ang. *environmental design*) lub zielone projektowanie (ang. *green design*) [Lewandowska 2008]. Ekoprojektowanie stanowi uzupełnienie projektowania tradycyjnego, przy czym ekoprojektanci poza klasycznymi aspektami branymi pod uwagę podczas projektowania, do których należą: bezpieczeństwo, funkcjonalność, parametry techniczne, ergonomia czy koszty, w przypadku ekoopakowania powinni szczególnie uwagę zwrócić także na ocenę jego oddziaływania na środowisko w perspektywie całego cyklu życia. Ekoprojektowanie uwzględnia użycie materiałów przydatnych do recyklingu oraz pochodzących z recyklingu (recyklatów). Ponadto powinno się odbywać w myśl zasady ograniczania ilości i różnorodności stosowanych materiałów, unikania materiałów kompozytowych i wielowarstwowych, które ograniczają recykling, a także takich, które go utrudniają (np. etykiet z materiałów niekompatybilnych z opakowaniem, których nie można w prosty sposób usunąć). Narzędziem ekoprojektowania jest środowiskowa ocena cyklu życia (LCA – ang. *Life Cycle Assessment*) [Lewandowska i Foltynowicz 2007; Lewandowska 2008]. Zastosowanie tego narzędzia w odniesieniu do opakowań umożliwia pełne określenie jego wpływu na środowisko przyrodnicze na wszystkich etapach cyklu życia, od pozyskania surowców do ich produkcji do momentu, gdy staną się już odpadami [Żakowska 2014]. LCA uwzględnia takie czynniki, jak: transport, przystosowanie opakowań wielokrotnego użycia do ponownego napełnienia, a także sposób postępowania z odpadami. Pozwala na porównanie oddziaływania na środowisko różnych opakowań stosowanych do pakowania tej samej grupy produktów [Żakowska 2004]. Pomimo kosztów, jakie się wiążą z przeprowadzeniem środowiskowej oceny cyklu życia, coraz więcej firm działających na rynku opakowań decyduje się na jej wykorzystanie.

LCA wskazuje na zasadność dokonywania wyboru materiałów przyjaznych środowisku przyrodniczemu, co z kolei powoduje wzrost zainteresowania biotworzywami.

Biotworzywa to na tyle duża i różnorodna grupa o odmiennych właściwościach, że można spośród nich wskazać alternatywę dla wielu konwencjonalnych tworzyw sztucznych i tradycyjnych kierunków ich aplikacji. Zgodnie z European Bioplastics terminem biotworzywo określa się materiał, który pochodzi ze źródeł odnawialnych (jest biopochodny) lub jest biodegradowalny albo spełnia oba te kryteria na raz. Termin biopochodny oznacza, że materiał został wytworzony z biomasy (z odtwarzalnych surowców roślinnych, np. zboża, trzciny cukrowej, celulozy, wyśłodków buraczanych, makuchów). Nie oznacza to jednak, że taki polimer jest biodegradowalny [<http://www.european-bioplastics.org>]. Biodegradacja to proces wywołany działaniem enzymów wytwarzanych przez mikroorganizmy (bakterie i grzyby). Zachodzi stopniowo, obejmując reakcje o charakterze chemiczno-biologicznym, które przebiegają na dwóch głównych etapach: depolimeryzacji i mineralizacji. Na pierwszym etapie następuje degradacja polimeru, która powoduje zmniejszenie stopnia polimeryzacji i spadek masy molowej (skrócenie łańcucha związku wielkocząsteczkowego). Proces ten zachodzi poza komórkami mikroorganizmów i jest katalizowany hydrolitycznie, zatem na biodegradację podatne są głównie polimery, które zawierają ugrupowania estrowe, karboksylowe, hydroksylowe czy eterowe. Wpływ na jego przebieg mają także warunki, w jakich zachodzi (np. temperatura), a także cechy materiału, takie jak grubość czy morfologia powierzchni. W wyniku procesu depolimeryzacji powstają proste związki chemiczne, które mogą stanowić materiał odżywczy dla mikroorganizmów. Na drugim etapie biodegradacji, zwanym mineralizacją, która zachodzi w komórkach mikroorganizmów, proste związki są przetwarzane do biomasy (materii organicznej), wody i gazów (dیتlenku węgla lub metanu). W zależności od warunków, w jakich przebiega mineralizacja, tlenowych (kompostowanie) lub beztlenowych (biometanizacja), wydziela się odpowiednio dیتlenek węgla lub metan. Kompostowanie i biometanizacja są zaliczane do recyklingu organicznego [Żakowska 2005]. Kompostowanie odpadów opakowaniowych przebiega w kontrolowanych warunkach i wiąże się z licznymi wymogami, które materiały biodegradowalne muszą spełnić, aby można je było zakwalifikować jako przydatne do recyklingu organicznego. W krajach Unii Europejskiej wprowadzono systemy certyfikacji materiałów zgodnie z normą EN-13432:2000, które nakładają na opakowania kompostowalne następujące wymagania [Żakowska 2012]:

- badania składu chemicznego, w tym ocenę zawartości związków lotnych (powyżej 50%);
- badania biodegradowalności, prowadzone w ciągu sześciu miesięcy, w wyniku których co najmniej 90% masy próbki musi ulec przekształceniu w dیتlenek węgla;
- badania zdolności do rozpadu w ciągu trzech miesięcy obróbki biologicznej, określanej zawartością suchej masy próbek pozostałej na sicie o średnicy oczek > 2 mm (wymagana poniżej 10%);

- badania ekotoksyczności powstałego kompostu potwierdzające, że proces obróbki biologicznej nie obniża jego jakości oraz nie prowadzi do negatywnych efektów w testach wzrostu roślin.

Potwierdzeniem spełnienia powyższych wymagań jest certyfikat, który uprawnia do odpowiedniego oznakowania materiału opakowaniowego. W Polsce, podobnie jak w innych krajach europejskich, największe znaczenie ma certyfikacja prowadzona przez DIN CERTCO, członka Niemieckiej Organizacji Standaryzacji. W Stanach Zjednoczonych certyfikacja jest prowadzona przez Radę ds. Kompostowania i Instytut Produktów Biodegradowalnych, a badania uwzględniają normę ASTM D6400. W Polsce uprawnienia do prowadzenia badań potwierdzających przydatność materiałów do kompostowania oraz do nadawania certyfikatu zgodnie z wymogami DIN CERTCO ma COBRO-Institut Badawczy Opakowań w Warszawie. Na rysunku 42 przedstawiono znak informujący o tym, że opakowanie ulega biodegradacji i nadaje się do kompostowania oraz uzyskało certyfikat DIN CERTCO.



**Rysunek 42. Znak potwierdzający uzyskanie certyfikatu DIN CERTCO**

Źródło: [<http://www.cobro.org.pl>]

W Unii Europejskiej funkcjonuje również system certyfikacji materiałów zawierających surowce pochodzące ze źródeł odnawialnych, pozwalający procentowo określić ich udział. Prowadzeniem certyfikacji takich materiałów zajmują się belgijska jednostka AIB-VINÇOTTE oraz wspomniana już DIN CERTCO. Znaki potwierdzające udział surowców odnawialnych w materiale nadawane przez AIB-VINÇOTTE (przykładowo cztery gwiazdki oznaczają zawartość powyżej 80%) i DIN CERTCO przedstawiono na rysunku 43. W przypadku znaku belgijskiej jednostki o udziale surowców odnawialnych informuje odpowiednia liczba gwiazdek widoczna przy lewej krawędzi znaku natomiast na znaku DIN CERTCO widnieją wartości procentowe [Żakowska 2012].

Zakład Ekologii Opakowań, działający w COBRO-Instytucie Badawczym Opakowań, zaproponował dobrowolną certyfikację opakowań wprowadzanych na rynek krajowy pod kątem oceny udziału surowców pochodzących ze źródeł odnawialnych na podstawie analizy zawartości izotopu węgla  $^{14}\text{C}$ . W ramach certyfikacji



opakowań są stosowane trzy przedziały procentowej zawartości surowców odnawialnych: 20–50%, 50–85% i powyżej 85%, co jest przedstawione na wprowadzonych znakach w postaci wartości liczbowych oraz odpowiedniego symbolu graficznego (rysunek 44) [Żakowska 2016b].

A. Znak AIB-VINÇOTTE



B. Znak DIN CERTCO



**Rysunek 43. Znaki potwierdzające zawartość surowców odnawialnych w materiale**

Źródło: [<http://www.dincertco.de>; <http://www.european-bioplastics.org>]

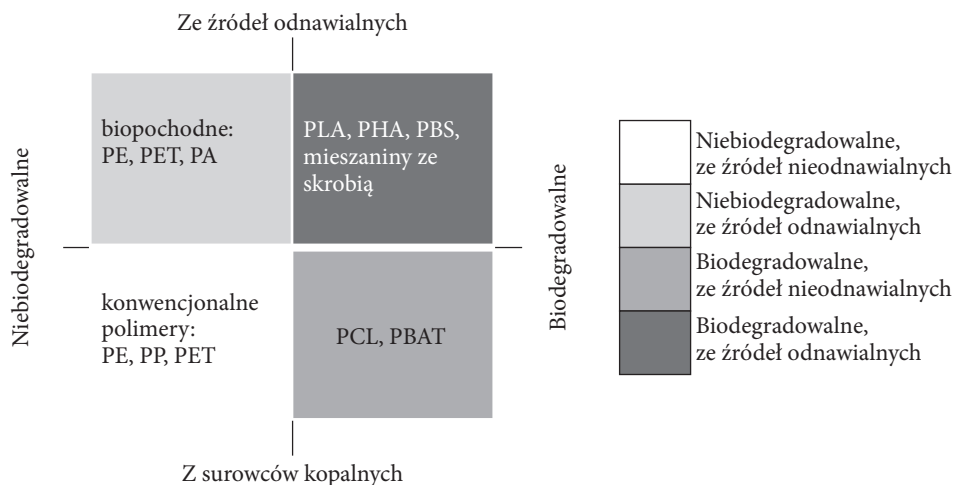


**Rysunek 44. Znak COBRO potwierdzający zawartość surowców odnawialnych w opakowaniach i materiałach opakowaniowych**

Źródło: [Żakowska 2016b]

Na rysunku 45 przedstawiono schemat podziału biotworzyw na tle polimerów niebiodegradowalnych pochodzących ze źródeł nieodnawialnych. PE czy PET są tradycyjnie otrzymywane z surowców kopalnych, ale jeśli do ich produkcji zostaną użyte surowce odnawialne, to takie materiały są zaliczane do grupy biotworzyw i określane bio-PE (BPE) czy bio-PET (BPET), a potocznie nazywane „zielony” PE czy „zielony” PET. W przypadku BPE cukier pochodzący z trzciny cukrowej jest przetwarzany do etanolu, a dalej do etylenu, będącego monomerem. Otrzymane ze źródeł odnawialnych PE czy PET nadal jednak nie są biodegradowalne, ponieważ z punktu widzenia chemicznego to polimery o takich samych cechach, jak te otrzymane ze źródeł nieodnawialnych. Ich zaletą jest jednak to, że charakteryzują

się korzystniejszymi wskaźnikami śladu węglowego (ang. *carbon footprint*), tj. niższą emisją gazów cieplarnianych związaną z ich wytwarzaniem, a także mogą być poddawane recklingowi. Z kolei polikaprolakton (PCL) czy poli(adypinian 1,4-butyleno-*co*-tereftalan1,4-butyleno) (PBAT) to polimery biodegradowalne, ale otrzymywane ze źródeł nieodnawialnych (petrochemicznych). Do polimerów zarówno biodegradowalnych, jak i pochodzących ze źródeł odnawialnych należą natomiast poli(kwas mlekowy) (PLA), mieszaniny skrobi z innymi polimerami biodegradowalnymi, skrobia termoplastyczna (TPS), poli(bursztynian butyleno) (PBS) czy polihydroksyalkaniany (PHA). PLA to alifatyczny poliester, który może być otrzymywany zarówno bezpośrednio z kwasu mlekowego (w wyniku polikondensacji), jak i z laktydu (w reakcji polimeryzacji z otwarciem pierścienia, ROP – ang. *ring opening polymerization*) i stąd też nazywany jest poli(kwasem mlekowym) lub polilaktydem. Kwas mlekowy jest uzyskiwany na drodze fermentacji bakteryjnej produktów roślinnych, takich jak kukurydza, buraki cukrowe czy ziemniaki. Metoda syntezy PLA z laktydu jest bardziej rozpowszechniona, przy czym w zależności od rodzaju laktydu (formy D, L lub racematu) odmienne są właściwości otrzymanego polimeru, co wpływa na ostateczne parametry użytkowe materiału opakowaniowego [Foltynowicz i Jakubiak 2002]. Do grupy polimerów PHA należą naturalne poliestry otrzymywane bezpośrednio z bakterii (np.: *Ralstonia eutropha* H16, *Rhodobacter* lub *Azospirillum*), które gromadzą w swoich komórkach polimer (do 80% masy własnej) jako substancję zapasową. Są to poli(3-hydroksymaślan) (PHB) oraz jego kopolimer z poli(3-hydroksywalerianianem) (PHV): poli(3-hydroksymaślan-*co*-hydroksywalerianian) (PHBV) [http://www.european-bioplastics.org; Penczek, Pretula i Lewiński 2013; Malinowski 2015].



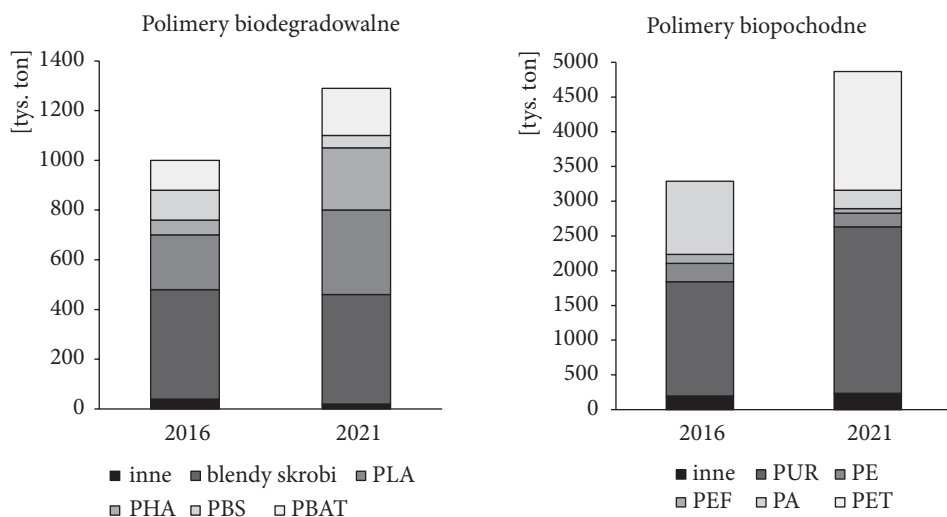
**Rysunek 45. Podział biotworzyw na tle konwencjonalnych polimerów**

Źródło: [http://www.european-bioplastics.org]

Biotworzywa znalazły zastosowanie w szeregu branżach: w opakownictwie, elektronice użytkowej, motoryzacji, rolnictwie i ogrodnictwie, w produkcji zabawek czy przemyśle włókienniczym. Największy udział w zużyciu biotworzyw, wynoszący blisko 40% w 2016 roku (tj. 1,6 mln ton), odnotowano dla opakowań zarówno z giętkich, jak i sztywnych materiałów. Na następnym miejscu, z udziałem 22%, znalazły się towary konsumpcyjne, dalej branża motoryzacyjna (14%), materiały budowlane i konstrukcyjne (13%), przemysł włókienniczy (6%), rolnictwo i ogrodnictwo (3%) oraz z niewielkim udziałem (0,5%) przemysł elektryczny i elektroniczny. Rynek biotworzyw charakteryzuje się wysoką dynamiką wzrostu oraz dużą różnorodnością. Zgodnie z danymi European Bioplastics wielkość globalnej produkcji biotworzyw ma wzrosnąć z 4,2 mln ton (2016 rok) do 6,1 mln ton w 2021 roku. Porównanie wielkości globalnej produkcji biotworzyw wraz z prognozą (w latach 2016–2021), z podziałem na rodzaj polimeru, przedstawiono na rysunku 46. Szacuje się, że największy udział w rynku będą miały biotworzywa niebiodegradowalne pochodzące ze źródeł odnawialnych, takie jak „zielony” PET i poliuretany. Z innych należy wymienić PA, PE oraz poli(furanian etyleny) (PEF). Ostatni polimer z wymienionych jest obecnie w fazie rozwoju, ale ze względu na interesujące właściwości stanowi potencjalną konkurencję dla tradycyjnego PET, a rozpoczęcie jego produkcji przewiduje się od 2020 roku. PEF jest otrzymywany w reakcji kwasu 2,5-furanodikarboksylowego (FDCA) otrzymywanego z cukrów pochodzących z biomasy (fruktoza), z bio-glikolem etylenowym. Wykazuje on wyższą barierowość w stosunku do gazów (tlenu, ditlenku węgla i pary wodnej) niż PET oraz wyższą temperaturę zeszklenia. Nadaje się również do recyklingu [<http://www.european-bioplastics.org>; <http://polymerinnovationblog.com>; Kowalczyk, Kwiatkowska i Rosłaniec 2016]. Z kolei spośród biopolimerów pochodzących ze źródeł odnawialnych największy wzrost zużycia jest szacowany dla PLA. Znacząco wzrosnąć także produkcja PHA oraz poli[(adypinianu-1,4-butyleny)-co-(tereftalanu-1,4-butyleny)] (PBAT). W przypadku tworzyw opartych na mieszaninach skrobi oraz PBS spodziewany jest spadek zainteresowania produkcją tych materiałów, chociaż ich udział na rynku nadal pozostanie znaczący [<http://www.european-bioplastics.org>].

Barierą w szerokim wprowadzaniu biopolimerów do produkcji opakowań jest nadal ich wysoka cena w porównaniu do konwencjonalnych tworzyw sztucznych z surowców petrochemicznych. Jednak ze względu na rosnącą świadomość ekologiczną, a także wzrost zamożności społeczeństwa, w Europie rośnie liczba konsumentów, którzy są skłonni zapłacić wyższą cenę zarówno za produkt postrzegany jako ekologiczny, jak i opakowanie bardziej przyjazne środowisku przyrodniczemu [Puthussery i in. 2015].

Ważną kwestią w przypadku materiałów opakowaniowych z polimerów biodegradowalnych, determinującą ich szersze stosowanie jako alternatywne do konwencjonalnych tworzyw sztucznych, jest ich odporność i stabilność na działanie



**Rysunek 46. Porównanie wielkości globalnej produkcji biotworzyw biodegradowalnych i niebiodegradowalnych (lata 2016–2021)**

Źródło: [<http://www.european-bioplastics.org>]

takich czynników, jak promieniowanie mikrofalowe czy jonizujące. Jest to związane z obecnymi trendami na rynku produktów spożywczych, w które wpisuje się rosnące zainteresowanie żywnością wygodną, podlegającą obróbce termicznej w opakowaniu oraz produktami spożywczymi utrwalanymi innymi niż chemiczne metodami. Dane literaturowe dotyczące prowadzonych badań w zakresie wpływu promieniowania mikrofalowego oraz jonizującego na biopolimery wskazują na zasadność tych analiz w przypadku materiałów opakowaniowych [Kubera, Melski i Szymczak 2011]. Assman, Kubera i Melski [2010] twierdzą, że ekspozycja PLA na bezpośrednie działanie promieniowania  $\gamma$  lub elektronowego powoduje redukcję masy molowej polimeru, a w konsekwencji zmianę właściwości fizycznych i mechanicznych. Ponadto oddziaływanie promieniowania jonizującego na ten biopolimer może skutkować obniżeniem przenikalności pary wodnej i jednocześnie powodować większą chłonność wody. W przypadku celulozy promieniowanie jonizujące powoduje jej degradację, skutkując obniżeniem stopnia polimeryzacji, lepkości i zawartości  $\alpha$ -celulozy. Przemiany radiolityczne zachodzące w biopolimerach poddawanych działaniu promieniowania mogą także prowadzić do migracji niepożądanych związków do zapakowanej żywności, co stwarza poważne zagrożenie dla zdrowia konsumenta. W innej pracy Kubera i współpracownicy [2012] analizowali wpływ promieniowania jonizującego na właściwości alifatyczno-aromatycznego kopoliestru firmy Cortec. Obserwowali zmiany zarówno w strukturze polimeru, właściwościach mechanicznych, jak i zwilżalności. Wykazali także, że promieniowanie nie spowodowało wzrostu migracji globalnej.

## 4.2. Determinanty i kierunki rozwoju rynku opakowań

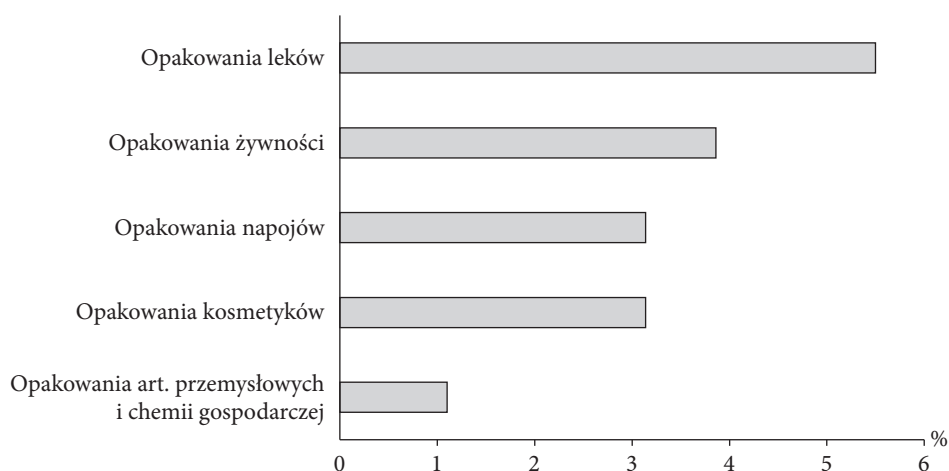
Prognozy dotyczące światowego rynku opakowań na najbliższe lata są optymistyczne i zakładają stały, jednak różnicowany pod względem regionów wzrost na poziomie 3,5% do wartości nawet 997 mld USD w 2020 roku [Smithers Pira 2015]. W krajach rozwijających się skumulowany średni wskaźnik wzrostu ma osiągać wartości powyżej deklarowanej średniej, w przeciwieństwie do państw wysoko rozwiniętych. Szacuje się, że w latach 2014–2019 najwyższe wartości prognozowany wskaźnik osiągnie w rejonie Bliskiego Wschodu i Afryki (5,3%), Azji (4,3%) oraz Ameryki Łacińskiej (2,8%). Znacznie niższy wzrost jest przewidywany w krajach WNP (1,1%), Europy (0,5%) oraz państwach należących do NAFTA (0,4%) [PMMI 2015]. Jako główne determinanty napędzające rozwój globalnego rynku wskazuje się trendy społeczno-ekonomiczne, demograficzne i kulturowe, a także zmiany we wzorcach konsumpcyjnych. Z raportu agencji Smithers Pira [2015] wynika, że znaczący wpływ odegra urbanizacja w krajach rozwijających się, inwestycje w budownictwie mieszkaniowym oraz rozwój branży medycznej i kosmetycznej. W związku z rozwojem gospodarek wschodzących, takich jak Chiny, Indie, Brazylia czy niektóre państwa regionu Europy Środkowo-Wschodniej, przewidywany jest wzrost rozporządzalnego dochodu osobistego w tych krajach, co przyczyni się do zwiększenia konsumpcji i w efekcie spowoduje większe zapotrzebowanie na opakowania. Jako istotną determinantę rozwoju globalnego rynku opakowań wskazuje się także większą świadomość zdrowotną społeczeństw. W związku z tym prognozowany jest wzrost zapotrzebowania na takie produkty, jak: woda w butelkach, jogurty i kefir oraz herbata gotowa do picia (tzw. napoje RTD, ang. *ready-to-drink*). Z kolei rozwój handlu elektronicznego (ang. *e-commerce*) przyczyni się do utrzymania popytu na opakowania z papieru i tektury. Ze względu na coraz bardziej powszechny dostęp do internetu oraz wzrost zarówno poziomu obsługi, jak i bezpieczeństwa zakupów dokonywanych tą drogą handel elektroniczny będzie istotnie wpływał na zmiany i proporcje w wykorzystaniu dostępnych kanałów dystrybucji. W grupie państw wysoko rozwiniętych globalny rynek opakowań mają kształtować takie czynniki, jak: spadek wielkości gospodarstw domowych (rosnąca liczba jednoosobowych) powodujący wzrost zapotrzebowania na opakowania o mniejszych rozmiarach czy pojemnościach, a także zmiany w stylu życia i modelu konsumpcji związane z dążeniem do wygody. Zwiększy się zapotrzebowanie na opakowania, które pozwalają spożyć dany produkt w podróży lub umożliwiają jego ponowne zamknięcie. Jako kolejny czynnik w raporcie wymieniono wzrost liczby mężczyzn przywiązujących coraz większą wagę do kwestii zdrowia i urody, co ma indukować popyt na produkty branży kosmetycznej i farmaceutycznej [Euromonitor International Ltd. 2015; PMMI 2015; Smithers Pira 2016].

Coraz większa świadomość społeczna odnośnie do ochrony środowiska przyrodniczego i kwestii dotyczących recyklingu to kolejna ze wskazywanych w raportach determinanta rozwoju rynku opakowań. Trend ten jest związany z tzw. pokoleniem millenium, czyli osobami urodzonymi w latach 1980–2000, nazywanymi też pokoleniem Y, cyfrowym pokoleniem lub następną generacją. To duża i wielowarstwowa grupa, która staje się coraz ważniejsza wśród docelowych. W Europie w 2015 roku pokolenie millenium stanowiło 33% wszystkich zatrudnionych, a szacuje się, że do 2020 roku ta wartość wzrośnie do 47%. Z kolei w Polsce współczynnik zatrudnienia wśród osób w tej grupie (w wieku od 25 do 35 lat) wynosi aż 77,1%. W Stanach Zjednoczonych osoby w wieku od 18 do 34 lat stanowią 1/3 populacji [Stora Enso Packaging Solutions 2015a]. Osoby z pokolenia millenium wychowały się w realiach wolnego rynku, mając zapewniony szeroki dostęp do edukacji, a przy tym nieograniczone możliwości podróżowania i wolność wyboru. Cechuje je tolerancja, kreatywność, otwarcie na to, co nowe. Dorastały w dobie internetu, mając nieograniczony dostęp do informacji i możliwość szybkiej komunikacji [Lipska-Konieczko 2016; Smithers Pira 2016]. Preferują zakupy w sklepach internetowych. Dzięki urządzeniom mobilnym są świadomymi konsumentami, którzy zanim dokonają wyboru, często szukają pełniejszej informacji o produkcie i kierują się opinią panującą w mediach społecznościowych. Jednocześnie same chętnie zamieszczają w internecie własne komentarze na temat zakupionych towarów. Od produktów i opakowań oczekują, że będą różnorodne w formie lub spersonalizowane (np. poprzez etykietę z imieniem), lepiej dopasowane do indywidualnych upodobań. Są otwarte na nowe formy konstrukcyjne i innowacyjne technologie stosowane do pakowania produktów, stąd są skłonne wybierać opakowania inteligentne czy aktywne. W Europie ok. 80% konsumentów z pokolenia millenium deklaruje, że opakowanie wpływa na ich decyzje nabywcze, a 85% z nich uważa materiał opakowaniowy za istotny element wizerunku marki. Tego samego zdania jest tylko 71% osób z innych pokoleń [Stora Enso Packaging Solutions 2015a]. Przedstawiciele tej grupy szukają opakowań oryginalnych, wyróżniających się na rynku, potrafiących zaintrygować, a jednocześnie cenią sobie prostotę i minimalizm we wzornictwie. Stąd też projektanci opakowań dla pokolenia millenium powinni uważnie obserwować aktualne trendy panujące w kulturze popularnej. Osoby z tej generacji konsumentów zwracają także uwagę na skład i pochodzenie produktu, oczekując jasnej i przejrzystej formy prezentacji informacji dostępnych na opakowaniu. Analitycy wskazują, że ok. 70% przedstawicieli pokolenia millenium w Europie deklaruje swoją wrażliwość na kwestie związane z ochroną środowiska przyrodniczego i z tego powodu oczekują prośrodowiskowych działań ze strony producentów. Ponadto osoby tej generacji stanowią ponad 50% w grupie konsumentów skłonnych zapłacić więcej za produkty uznane za ekologiczne lub sprzedawane w opakowaniach o mniejszym negatywnym wpływie na środowisko przyrodnicze [ALL4Pack 2015; Lipska-Konieczko 2016; Stora Enso Packaging Solutions 2015a]. W związku z powyższym spodziewany



jest wzrost udziału w rynku materiałów biodegradowalnych, które również z racji obecnych wymagań prawnych związanych z ochroną środowiska przyrodniczego zyskują na znaczeniu [PMMI 2015; Smithers Pira 2016].

Zgodnie z raportem Smithers Pira [2016] przewidywany w kolejnych latach rozwój światowego rynku opakowań będzie zróżnicowany pod względem branż zgłaszających zapotrzebowanie na opakowania. Na rysunku 47 przedstawiono porównanie wskaźników tempa wzrostu światowego rynku opakowań zgodnie z kryterium przeznaczenia opakowań (prognoza na lata 2015–2020) [Smithers Pira 2016].



**Rysunek 47. Porównanie wskaźników tempa wzrostu światowego rynku opakowań według kryterium przeznaczenia opakowań (prognoza na lata 2015–2020)**

Źródło: [Smithers Pira 2016]

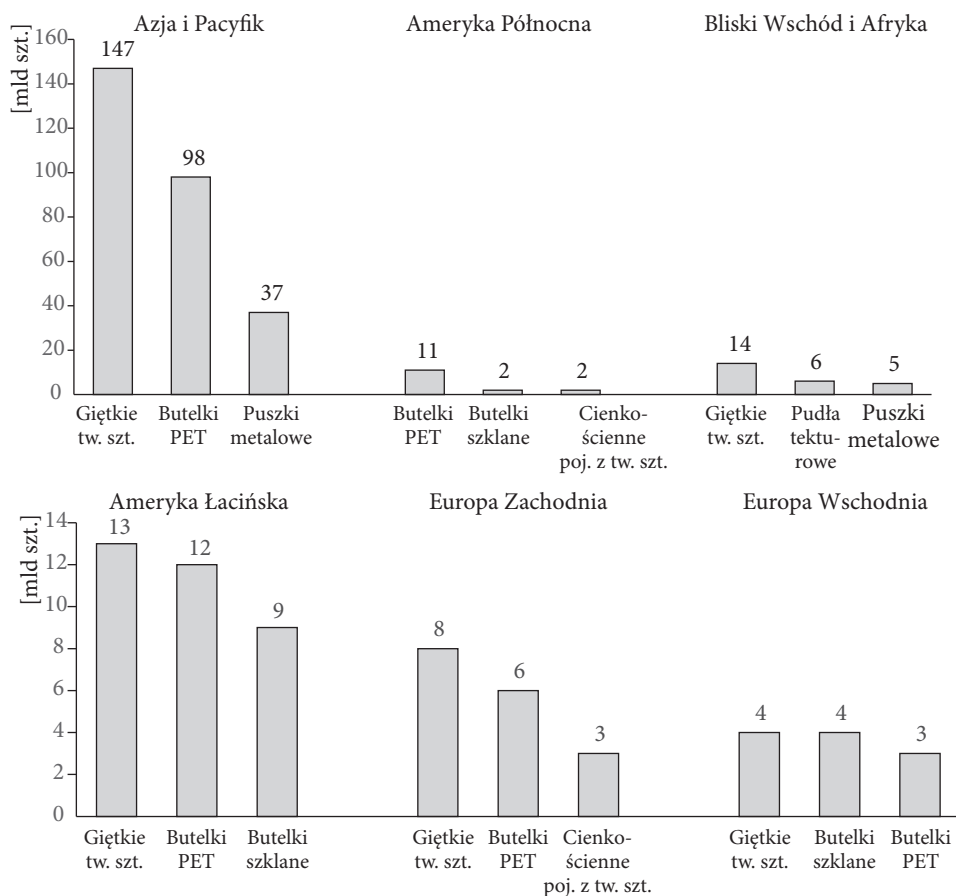
Z wykresu można odczytać, że największa wartość skumulowanego średniego wskaźnika wzrostu jest spodziewana dla opakowań leków (5,5%), kolejno dla opakowań do żywności (3,9%), następnie dla kosmetyków (3,1%) i napojów (3,1%). Najniższy wzrost rynku jest spodziewany w przypadku opakowań artykułów przemysłowych i chemii gospodarczej, przy tym dla tej grupy w 2015 roku odnotowano największy udział w sprzedaży, wynoszący 39% [Smithers Pira 2016].

Biorąc pod uwagę materiały opakowaniowe, w prognozach wskazuje się rosnący udział opakowań z tworzyw sztucznych związany z dynamicznie rozwijającym się rynkiem produktów spożywczych i napojów. Obecna generacja konsumentów preferuje opakowania z materiałów lekkich i elastycznych, często postrzegane jako bardziej nowoczesne czy modne. Przy tym niższa masa tworzyw sztucznych przekłada się na mniejsze zużycie energii i surowców naturalnych na potrzeby transportu produktów i w efekcie umożliwia obniżenie kosztów produkcji.

Innowacyjne technologie i materiały z tworzyw sztucznych pozwoliły na redukcję masy opakowania o średnio 30% w ostatnich 15 latach, co znacznie zmniejsza ślad środowiskowy (ang. *environmental footprint*) takich opakowań i sprawia, że mogą być postrzegane jako bardziej przyjazne środowisku przyrodniczemu. To kolejny argument przemawiający za wyborem tych materiałów, biorąc pod uwagę większe znaczenie kwestii związanych z ekologią i recyklingiem [PlasticsEurope Polska 2016]. Dodatkowo nowoczesne metody pakowania wykorzystujące materiały z tworzyw sztucznych przyczyniają się do znacznego zmniejszenia strat i marnotrawienia produktów spożywczych, ponieważ umożliwiają przedłużenie świeżości żywności i jej przydatności do spożycia. Dla opakowań ze sztywnych tworzyw sztucznych w okresie 2014–2020 prognozowany jest największy wzrost roczny w skali globalnego rynku na poziomie 4,4%, głównie za sprawą rosnącego zapotrzebowania na opakowania z PET [Euromonitor International Ltd. 2015; PMMI 2015; Smithers Pira 2016].

Zapotrzebowanie na określone formy konstrukcyjne opakowań będzie zróżnicowane pod względem regionów. Na rysunku 48 przedstawiono porównanie rynków w poszczególnych rejonach świata z uwzględnieniem dominujących trzech rodzajów opakowań. Szacuje się, że w latach 2014–2019 największy udział w globalnym rynku utrzymają opakowania z elastycznych tworzyw sztucznych, jednak najwyższy skumulowany wskaźnik wzrostu, na poziomie 4,7%, jest prognozowany dla butelek z PET, przy czym 70% wartości tego wzrostu mają wygenerować kraje rejonu Azji i Pacyfiku. Jest to związane z przewidywanym na omawiany okres prognozy wzrostem popytu w tym regionie na wodę w butelkach. Wysokie zapotrzebowanie na ten produkt ma być udziałem także krajów Europy Zachodniej i Ameryki Północnej. Co interesujące, znaczące wartości skumulowanego wskaźnika wzrostu (rzędu 5,7%) mają odnotować opakowania do produktów płynnych w formie worków z tworzyw sztucznych, których obecny udział w rynku jest bardzo niski (0,8% w 2014 roku) w porównaniu do pozostałych form konstrukcyjnych. W regionie Azji i Pacyfiku największy udział pod względem wielkości i wpływ na generowanie popytu na tworzywa elastyczne utrzymają opakowania wyrobów tytoniowych. Jednak wyższy wskaźnik wzrostu (7,8%) jest przewidywany dla wody w butelkach.

W rejonie państw Ameryki Północnej, w warunkach dojrzałego rynku, analitycy wskazują na duże znaczenie innowacyjnych materiałów opakowaniowych i nowych form konstrukcyjnych, np. przeznaczonych do pakowania wyrobów cukierniczych czy wina. Jak wynika z raportu, udział szkła w opakowaniach do wina ma się zmniejszyć z 83% (2014 rok) do 76% (2019 rok) kosztem alternatywnych materiałów opakowaniowych. Zainteresowanie zyskają opakowania typu *bag-in-box*, tzw. pouche oraz pudełka z laminatów do płynnych produktów spożywczych. Przewiduje się także zwiększone zapotrzebowanie na wodę w butelkach [Euromonitor International Ltd. 2015; PPMI 2015].



**Rysunek 48. Porównanie rynków opakowań w różnych regionach świata z uwzględnieniem rodzaju formy konstrukcyjnej**

Źródło: [Euromonitor International Ltd. 2015]

Na kształtowanie się postaw konsumentów w krajach Bliskiego Wschodu i Afryki wpływ mają wywierać wzorce zachowań związane z nowoczesnym stylem życia. Prognozowane jest zwiększone zapotrzebowanie na opakowania do napojów gazowanych oraz produktów mlecznych. W Ameryce Łacińskiej spodziewany jest wzrost popytu na piwo i wodę w butelkach, przy czym przewidywane jest utrzymanie w Brazylii, w odróżnieniu od innych państw regionu, szczególnie dużego udziału puszek aluminiowych spośród wszystkich opakowań piwa (56%). W Europie Zachodniej dominują trendy związane z opakowaniami o mniejszych rozmiarach, wynikające z preferowanego przez konsumentów aktywnego trybu życia i dużej skłonności do podróżowania. Skłania to do wybierania wygodnych w użyciu opakowań zawierających małe porcje żywności i napojów. W Europie Wschodniej największe wskaźniki wzrostu mają notować opakowania do wody oraz piwa [Euromonitor International Ltd. 2015; PPMI 2015]. Polska (z udziałem 14%) jest wskazywana na

drugim, po Rosji, miejscu (55%), biorąc pod uwagę wielkość całego rynku opakowań w tym regionie. Według danych zawartych raporcie Euromonitor International Ltd. [2015] skumulowany roczny wskaźnik wzrostu w Polsce na lata 2014–2019 utrzyma się na poziomie 1,0%. To wartość dwukrotnie wyższa od wskazywanej przez agencję Packaging Machinery Manufacturers Institute [PMMI 2015] wartości wskaźnika dla Europy. Optymistyczne prognozy dotyczące rozwoju krajowego rynku opakowań przedstawia także Polska Izba Opakowań. Ze względu na fakt, że polski model konsumenta jest zbliżony do europejskiego, należy się w najbliższych latach spodziewać zrównania poziomu średniego poziomu zużycia opakowań *per capita*, co będzie związane ze zwiększonym popytem na opakowania. Ponadto przy stabilnym wzroście PKB spodziewany jest także stabilny rozwój rynku opakowań. Prognozowana jest dominująca pozycja na rynku opakowań żywności, a także spodziewane są nieznacznie większe udziały opakowań dla wyrobów przemysłowych, produktów farmaceutycznych i kosmetycznych. Zgodnie z europejską tendencją wzrośnie zapotrzebowanie na opakowania o mniejszych porcjach produktu. Ważną rolę w kształtowaniu krajowego popytu na rynku odegra także obserwowany globalnie rozwój handlu elektronicznego. W 2015 roku w Polsce wartość rynku e-commerce wyniosła ok. 30 mld PLN, natomiast w Europie 330 mld EUR, a szacowany jest wzrost do 529 mld EUR do 2019 roku [Stora Enso Packaging Solutions 2015b]. Wyniki analizy firmy Gemius wskazują, że polski rynek e-commerce jest największy w Europie Środkowej, z 24-procentową dynamiką wzrostu przekraczającą jednocześnie o 1% średnią europejską [Biuletyn Opakowaniowy 2015; Wasiak 2015]. Jest to związane z coraz większą dostępnością internetu w Polsce. Zgodnie z danymi GUS w 2016 roku ponad 80% gospodarstw domowych posiadało przynajmniej jeden komputer i dostęp do internetu, a 70% osób w wieku od 16 do 74 regularnie z niego korzystało. Blisko 42% osób omawianej populacji dokonywało zakupów przez internet. Biorąc pod uwagę lata poprzednie (okres od 2012 roku do 2016 roku), odsetek osób korzystających z handlu elektronicznego zwiększył się o 11,6% [GUS 2016]. Rozwój rynku e-commerce, poza wzrostem zapotrzebowania na opakowania, może także wywołać zmiany w ich konstrukcji. Opakowania dla handlu elektronicznego muszą się cechować nie tylko odpowiednią trwałością, ale także powinny być łatwe w otwieraniu i zamykaniu, ponieważ znaczna część produktów kupowanych przez internet podlega zwrotom. Rozwój rynku opakowań jest również zależny od tempa wzrostu eksportu, ponieważ dodatni bilans handlowy przyczyni się do zwiększenia produkcji opakowań. Szanse można tu upatrywać w rozwoju głównych polskich branż eksportowych, takich jak: produkcja mebli, branża spożywcza, motoryzacyjna czy artykuły gospodarstwa domowego. W rankingu 50 najbardziej perspektywicznych działów polskiego eksportu sporządzonym przez BZ WBK 10. miejsce zajmują tworzywa sztuczne i artykuły z nich wykonane, w tym również opakowania [Eksportowe TOP50 2016]. Jako istotną determinantę rozwoju rynku opakowań podkreśla się także jego potencjał innowacyjny [Tkaczyk 2008]. Nowoczesne opakowania nie tylko lepiej zabezpieczają produkt i ułatwiają

konsumentom podjęcie decyzji o zakupie, ale także przyczyniają się do usprawnienia procesów produkcyjnych, logistycznych, a także wpływają korzystnie na poziom rentowności przedsiębiorstwa. Możliwości rozwoju firm z branży opakowań, które są zainteresowane inwestowaniem w innowacje, stwarzają także programy Unii Europejskiej [Tkaczyk 2008]. Należy do nich Program Inteligentny Rozwój 2014–2020, który wspiera prowadzenie badań naukowych, rozwój innowacyjnych technologii oraz działania na rzecz podnoszenia konkurencyjności małych i średnich przedsiębiorstw. Umożliwia finansowanie wspólnych przedsięwzięć badawczo-rozwojowych przedsiębiorców i ośrodków naukowych, których wyniki mają znaleźć praktyczne zastosowanie w gospodarce. Na jego realizację z funduszy europejskich przeznaczono kwotę ok. 8,6 mld euro (ponad 36 mld zł) [<https://www.poir.gov.pl>].

Eksperti zarówno Polskiej Izby Opakowań, jak i COBRO-Institutu Badawczego Opakowań zgodnie podkreślają, że w najbliższych latach wrośnie znaczenie biotworzyw, materiałów biodegradowalnych i nadających się do recyklingu oraz ekologicznego projektowania, co jest związane z aktualnymi wymaganiami środowiskowymi i prawnymi. Jednocześnie powinno to zaowocować większą liczbą opakowań kompostowalnych dostępnych na rynku [Tkaczyk 2014; Wasiak 2015; Żakowska 2012]. Obecne trendy związane z opakowaniami przyjaznymi środowisku przyrodniczemu obejmują [Żakowska 2012]:

- stosowanie materiałów pochodzących z surowców ze źródeł odnawialnych,
- wykorzystywanie surowców z recyklingu,
- stosowanie rozwiązań o niższych wskaźnikach emisji gazów cieplarnianych,
- wprowadzanie materiałów biodegradowalnych zdolnych do kompostowania.

Wzrost znaczenia opakowań opartych na materiałach przyjaznych środowisku przyrodniczemu sprzyja z kolei rozwojowi innowacyjnych układów hybrydowych opartych na biotworzywach, ponieważ technologia ich otrzymywania umożliwia uzyskiwanie materiałów wykazujących korzystne cechy biopolimeru, a jednocześnie pozbawionych podstawowych wad, do jakich należy niedostateczna odporność mechaniczna, termiczna czy kruchość.

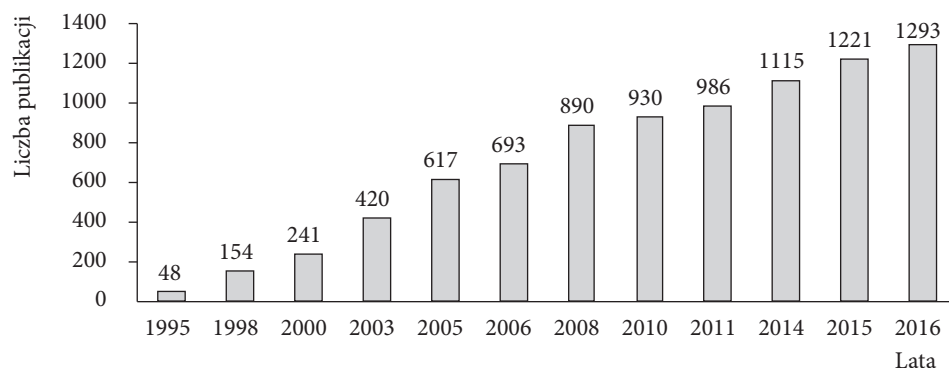
Wraz z rozwojem rynku opakowań prognozowany jest także wzrost zapotrzebowania na maszyny i urządzenia wykorzystywane w przemyśle opakowaniowym. Postęp technologiczny stanowi bowiem podstawę do rozwoju innowacji opakowaniowych. Zgodnie z danymi przedstawionymi przez Eurostat rynek maszyn i urządzeń dla przemysłu opakowaniowego w Unii Europejskiej osiągnął w 2014 roku wartość 11,6 mld EUR. Liderami w produkcji maszyn są Niemcy i Włochy, mający równy udział w rynku, a także porównywalną wielkość (ok. 86%) i strukturę eksportu, który jest kierowany głównie do Arabii Saudyjskiej, Nigerii, Peru, Indonezji, Malezji, Algierii i Turcji [ALL4PACK 2016]. Włoska organizacja UCIMA (Unione Costruttori Italiani Macchine Automatiche per il Confezionamento e l'Imballaggio – Stowarzyszenie Włoskich Producentów Maszyn Pakujących) prognozuje, że światowy rynek maszyn pakujących będzie rósł w kolejnych latach w tempie

4,9% rocznie, osiągając w 2018 roku wartość 40,3 mld EUR. Podobną tendencję przewidują analitycy Technavio, szacując, że wartość światowego rynku maszyn pakujących w 2020 roku osiągnie wartość 51 mld USD, a roczny skumulowany wskaźnik wzrostu CAGR w tej branży wyniesie 5,3%. Optymistyczne prognozy są związane głównie z przewidywanym zwiększonym zapotrzebowaniem na maszyny do pakowania produktów kosmetycznych (wzrost 6,6%), maszyny dla przemysłu chemicznego (5,4%) i spożywczego (5,2%) [Warczyński 2017].

### 4.3. Analiza aktywności publikacyjnej i patentowej w obszarze materiałów hybrydowych

Obserwowany w ostatnich latach znaczący wzrost liczby publikacji, doniesień naukowych, raportów i patentów dotyczących syntezy, właściwości, a także kierunków zastosowań organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych wskazuje na coraz większe zainteresowanie tym obszarem badań zarówno ze strony środowisk naukowych, jednostek badawczo-rozwojowych, jak i podmiotów związanych z branżą przemysłową [Kickelbick 2014].

Analiza danych zawartych w bazie Web o Science, obejmujących lata 1995–2016, wskazuje na znaczący wzrost aktywności publikacyjnej związanej z materiałami hybrydowymi [<https://webofknowledge.com>]. Łączna liczba rekordów wyszukiwanych z użyciem słów kluczowych: „*organic-inorganic hybrid*” wyniosła 13 738. Na rysunku 49 przedstawiono wykres obrazujący wzrost liczby publikacji związanych z omawianym obszarem badań w latach 1995–2016.



**Rysunek 49. Liczba publikacji z obszaru organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych w okresie 1995–2016**

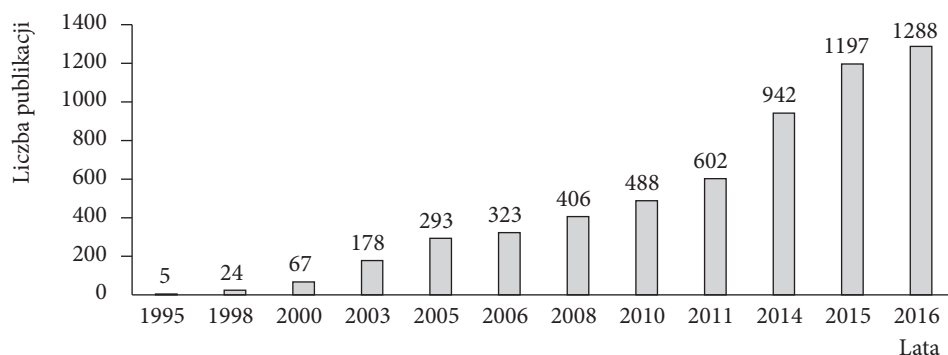
Źródło: Na podstawie Web of Science [<https://webofknowledge.com>]



Z wykresu można odczytać, że w 2016 roku liczba publikacji w renomowanych czasopiśmie (z tzw. listy filadelfijskiej) wyniosła 1293, co stanowi wartość blisko dwukrotnie większą niż dekadę wcześniej. Najwięcej publikacji w 2016 roku powstało w Chinach (3659), a kolejno w Stanach Zjednoczonych (1880), Francji (1386) i Japonii (1351). Polska, z liczbą 187 publikacji, znalazła się na 16. pozycji prezentowanego zestawienia. Ponad połowa (53%) z ujętego w analizie dorobku naukowego została zakwalifikowana do obszaru chemii, a z pozostałych wymienić można: inżynierię materiałową (39%), fizykę (19%), inżynierię polimerów (14%), optykę (5%).

Należy zauważyć, że prezentowane wyniki analizy bazy Web of Science dotyczące liczby publikacji z tematyki materiałów hybrydowych mogą być niepełne, co jest związane z bardzo szerokim zakresem tego obszaru badań i różnorodnością słów kluczowych, które mogą go opisywać. W związku z powyższym część prac naukowych w tym zestawieniu może nie być ujętych. Pomimo opisanych trudności przytaczane dane bez wątpienia bardzo dobrze odzwierciedlają poziom rozwoju, jaki się dokonał w ostatnich latach w obszarze materiałów hybrydowych, wskazując jednocześnie na najbardziej aktywne w tej tematyce badawczej, regiony świata.

Biorąc pod uwagę, że w grupie materiałów hybrydowych, w zależności od przyjętej klasyfikacji, wyróżnia się osobno nanokompozyty, interesująca wydaje się analiza danych zawartych w bazie Web of Science ze słowami kluczowymi: „*nanocomposite*” i „*hybrid*”. W tym przypadku łączna liczba publikacji w 2016 roku wyniosła 8727. Również w tym zestawieniu można zauważyć znaczący wzrost aktywności publikacyjnej w ostatnich 20 latach, co zaprezentowano na rysunku 50. W ostatniej dekadzie liczba publikacji wzrosła aż czterokrotnie. Najwięcej z nich powstało w Chinach (30%), a kolejno w Stanach Zjednoczonych (13%), Indiach (10%), Korei Płd. (9%), Iranie (6%), Francji (4%), Japonii (4%) i na Tajwanie (4%). W tym zestawieniu Polska, z udziałem poniżej 1%, zajmuje 24. pozycję. Najwięcej publikacji zostało zakwalifikowanych do obszaru inżynierii materiałowej (44%), a następnie do chemii (37%), inżynierii polimerów (27%), fizyki (17%) oraz elektrochemii (7%).

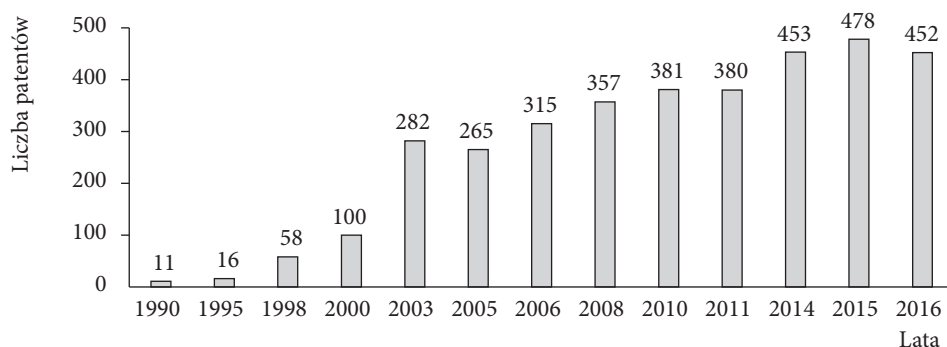


**Rysunek 50. Liczba publikacji z obszaru nanokompozytów w okresie 1995–2016**

Źródło: Na podstawie Web of Science [<https://webofknowledge.com>]

W klasycznym podejściu do innowacji ochrona praw własności z wykorzystaniem systemu patentowego pozwala na utrzymanie w określonym czasie przewagi konkurencyjnej i na ograniczanie niekontrolowanej dyfuzji rozwiązań wypracowanych w ośrodkach badawczych danej firmy czy jednostkach naukowych. Jednocześnie dane zgromadzone w bazach patentowych są bardzo cennym źródłem informacji. Ich systematyczna analiza pozwala przedsiębiorstwom zidentyfikować podmioty aktywne na danym rynku, wskazuje obszary zainteresowań firm, a także ułatwia śledzenie nowych trendów w danej dziedzinie. Z punktu widzenia jednostek badawczo-rozwojowych przeglądanie rejestrów patentowych może inspirować do określenia nowych kierunków rozwoju i badań, umożliwia porównanie rezultatów własnych prac z aktywnością naukową konkurencji.

Liczba patentów bez wątpienia odzwierciedla potencjał innowacyjności danego sektora gospodarki czy państwa, dostarczając jednocześnie, pośrednio, informacji odnośnie do komercjalizacji wyników badań, ponieważ nie wszystkie z opatentowanych rozwiązań znajdują swoje zastosowanie rynkowe. Należy także zauważyć, że pomimo znacznych kosztów związanych z procedurą uzyskania i utrzymaniem patentu wizja komercjalizacji technologii połączona z potencjalnymi zyskami finansowymi, a także innymi korzyściami w postaci np. większego zadowolenia konsumenta, jest zazwyczaj wystarczającą motywacją dla podmiotów aplikujących do podjęcia próby uzyskania zastrzeżenia patentowego. Do analizy danych dotyczących liczby zastrzeżeń patentowych z obszaru organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych wykorzystano bazę Patent Lens, którą przeszukiwano, stosując następujące kryteria: lata 1970–2017 (do 1 lutego 2017 roku), słowa kluczowe w tytułach i abstraktach: „*organic-inorganic*” i „*hybrid*”. Na rysunku 51 przedstawiono porównanie liczby wniosków patentowych i patentów uzyskanych w latach 1990–2016 dla organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych. Z prezentowanych danych wynika wyraźny wzrost zainteresowania materiałami



**Rysunek 51. Liczba patentów dotyczących organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych w latach 1990–2016**

Źródło: Na podstawie: [<https://www.lens.org>]

hybrydowymi po 2000 roku, w którym zarejestrowano 100 wniosków i patentów, a już 4 lata później odnotowano ich trzykrotnie więcej (328). W kolejnych latach liczba uzyskanych patentów i zgłoszeń patentowych sukcesywnie się zwiększała, a w 2016 roku osiągnęła wartość 452. Interesujących danych dostarcza także analiza aktywności uwzględniająca podział na jednostki, w których złożono wnioski. Największą liczbę wniosków złożono w USA (3611) i WIPO (1559). Kolejne miejsca to Australia (472) i EPO (442). W tabeli 17 przedstawiono dane dotyczące 10 firm, które najczęściej składały wnioski i uzyskiwały patenty w latach 1970–2016. Pierwsze trzy miejsca pod względem największej liczby patentów zajmują firmy: Samsung Electronics Co. Ltd (78), Industrial Technology Research Institute (61) oraz *ex aequo* Globalfoudries Inc. (53) i Globalfoudries U.s. 2 Llc (53).

**Tabela 17. Aktywność patentowa przedsiębiorstw w zakresie organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych w latach 1950–2016**

Firma	Liczba patentów	Firma	Liczba patentów
Samsung Electronics Co. Ltd	78	International Business Machines Corporation	44
Industrial Technology Research Institute	61	Waters Technologies Corporation	44
Globalfoudries Inc.	53	Basf Se	41
Globalfoudries U.s. 2 Llc	53	Fujifilm Corporation	38
Lg Chem Ltd	45	Samsung Display Co. Ltd	36

Źródło: Na podstawie: [<https://www.lens.org>].

Przedstawione wyniki analizy aktywności publikacyjnej i patentowej w obszarze organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych jednoznacznie wskazują na stały wzrost zainteresowania tą tematyką badań zarówno jednostek naukowych, jak i przedsiębiorstw. Pozwala to przypuszczać, że w przyszłości zaowocuje to większą liczbą wdrożeń w zakresie rozwiązań z udziałem materiałów hybrydowych.

## PODSUMOWANIE

Przemysł opakowań to obecnie jeden z najprężniej rozwijających się sektorów światowej gospodarki, którego roczne tempo wzrostu w latach 2010–2014 wyniosło 4,2% [PMMI 2015].

Zgodnie z danymi organizacji Smithers Pira [2015] w 2014 roku całkowita wartość produkcji sprzedanej przemysłu opakowań na świecie osiągnęła wartość 812 mld USD, przy czym szacuje się, że wartość rynku wzrośnie do 997 mld USD w 2020 roku. W Polsce wartość rynku opakowań w 2014 roku wyniosła ok. 35 mld PLN (ok. 8,5 mld USD) [Wasiak 2015]. Analitycy Equity Advisors [2017] przewidują w następnych latach dynamikę wzrostu na poziomie 6,8% rocznie, przy której wartość rynku w 2020 roku ma osiągnąć 46 mld PLN.

Optymistyczne prognozy są związane z wysokim potencjałem innowacyjnym przemysłu opakowań, a także globalnymi trendami na rynku dóbr konsumpcyjnych. Nieustanny rozwój technologii, wdrażanie nowych technik pakowania i innowacyjnych materiałów opakowaniowych to czynniki, które umożliwiają branży szybkie dostosowywanie się do zmieniających się potrzeb i rosnących wymagań konsumentów. Z drugiej strony przemysł opakowań ciągle zyskuje w ostatnich latach na znaczeniu. Jest to związane z rolą, jaką we współczesnym świecie pełni opakowanie. Obecnie jest ono nie tylko podstawowym elementem obrotu towarami, ale także czynnikiem wpływającym na kluczowe obszary działalności przedsiębiorstw. Prawidłowo zaprojektowane opakowanie przyczynia się do optymalizacji procesów produkcji, wpływa na rentowność firmy, a także umożliwia wyróżnienie produktu na tle innych, co zapewnia przewagę konkurencyjną na rynku. Ponadto innowacyjne opakowania zapewniają bezpieczeństwo i wygodę użytkowania konsumentowi, są ergonomiczne i funkcjonalne, ułatwiają podejmowanie świadomych decyzji nabywczych. Odgrywają także kluczową rolę w przypadku produktów spożywczych, umożliwiając przedłużanie trwałości żywności i zabezpieczając przed narażeniami w całym łańcuchu logistycznym. Organizacja Narodów Zjednoczonych do spraw Wyżywienia i Rolnictwa (FAO, ang. Food and Agriculture Organization of the United Nations) wskazuje innowacyjne opakowania jako jeden z czynników wpływających na ograniczenie strat i marnowania żywności [FAO 2011]. Wreszcie

innowacyjne opakowania to także takie, do których produkcji zastosowano materiały i procesy przyjazne środowisku przyrodniczemu, wpisując się tym samym w koncepcję zrównoważonego rozwoju społeczno-gospodarczego.

Wysokie wymagania stawiane współczesnym opakowaniom wpływają na zmiany w ich konstrukcjach oraz indukują wzrost zapotrzebowania na materiały o nowych właściwościach. Nowoczesne systemy pakowania, na przykład w technologii aseptycznej, pakowanie żywności z wykorzystaniem wysokociśnieniowej obróbki spożywczej czy opakowania aktywne i inteligentne, wymagają stosowania materiałów o specyficznych parametrach, np. wysokiej barierowości, odporności termicznej i mechanicznej. Stwarza to przestrzeń do poszukiwania nowych rozwiązań, również z udziałem najnowszych osiągnięć inżynierii materiałowej czy nanotechnologii. Należą do nich organiczno-nieorganiczne materiały hybrydowe, które stanowią interesującą alternatywę dla konwencjonalnych tworzyw stosowanych na rynku opakowań.

Przeprowadzone studia literaturowe i badania empiryczne umożliwiły zrealizowanie założonych celów i pozwoliły na zweryfikowanie postawionych w pracy hipotez badawczych.

W wyniku analizy wpływu innowacji na rozwój rynku opakowań wskazano główne determinanty tego procesu. Szczegółowa charakterystyka rozwiązań z obszaru organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych umożliwiła określenie ich potencjału aplikacyjnego, a także znaczenia w kreowaniu innowacji na rynku opakowań.

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano szereg wniosków. Wykazano, że organiczno-nieorganiczne układy hybrydowe łączą pożądane cechy obu komponentów i umożliwiają uzyskanie materiałów opakowaniowych o nowych właściwościach. Ponadto różnorodność metod ich syntezy pozwala na projektowanie parametrów użytkowych. Z tego względu materiały hybrydowe mogą być z powodzeniem stosowane w nowoczesnych systemach pakowania, co pozwala na zastępowanie tradycyjnych rozwiązań dostępnych na rynku materiałami lżejszymi, cieńszymi, istotnie obniżającymi koszty produkcji, transportu i przyczynia się do pozytywnego wpływu na środowisko przyrodnicze.

Udowodniono, że opracowana przez autorkę metoda syntezy hybryd na bazie żelatyny i związków krzemorganicznych pozwala na projektowanie i otrzymywanie nowych materiałów o cechach istotnych z punktu widzenia ich potencjalnego zastosowania w konstrukcjach opakowań. Wykazano, że możliwe jest uzyskanie materiałów hybrydowych o kontrolowanych właściwościach np. termicznych, mechanicznych, barierowych. Wskazano korelacje pomiędzy rodzajem i ilością zastosowanego związku krzemorganicznego na kształtowanie się cech użytkowych materiałów hybrydowych.

Organiczno-nieorganiczne hybrydy na bazie żelatyny i (poli)siloksanów mogą być zastosowane do otrzymywania homogenicznych materiałów aktywnych,

charakteryzujących się większą skutecznością przeciwdrobnoustrojową niż niemodyfikowana żelatyna zawierająca te same substancje aktywne. Wprowadzone do matrycy żelatyny związki krzemoorganiczne i substancje aktywne wykazują synergiczny efekt ograniczenia rozwoju drobnoustrojów, a także dobre parametry mechaniczne, optyczne i odporność na działanie wody. Określono zależności pomiędzy rodzajem polisiloksanu użytego do modyfikacji żelatyny i rodzajem oraz stężeniem związku aktywnego, determinujące skuteczność przeciwdrobnoustrojową otrzymanych przez autorkę hybrydowych materiałów aktywnych.

Wykazano także, że możliwe jest zastosowanie materiałów hybrydowych na bazie żelatyny i związków krzemoorganicznych do modyfikacji wytworów papierowych w celu poprawy właściwości użytkowych (np. mechanicznych, barierowych).

Resumując, uzyskane wyniki badań potwierdzają, że organiczno-nieorganiczne układy hybrydowe są innowacyjnymi materiałami posiadającymi pożądane parametry użytkowe, które można projektować stosownie do aplikacji. Opracowane przez autorkę materiały hybrydowe mogą być potencjalnie stosowane w konstrukcjach opakowań o podwyższonej barierowości i opakowaniach aktywnych. Wyniki badań wskazują również na zasadność podejmowania prób wdrożenia organiczno-nieorganicznych układów hybrydowych jako rozwiązań przeznaczonych dla branży opakowaniowej.



## BIBLIOGRAFIA

- Ajayan, P.M., Schadler, L.S., Braun, P.V. (Eds.), 2003, *Nanocomposite Science and Technology*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Alexandre, M., Dubois, P., 2000, *Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials*, Materials Science and Engineering, 28, s. 1–63.
- ALL4PACK Paris, 2016, *Packaging: Market and Challenges in 2016*, s. 1–16.
- Amberg-Schwab, S., Katschorek, H., Weber, U., Burger, A., Hänsel, R., Steinbrecher, B., Harzer, D., 2003, *Inorganic-Organic Polymers as Migration Barriers Against Liquid and Volatile Compounds*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 26, iss. 1, s. 699–703.
- Amberg-Schwab, S., Weber, U., Burger, A., Nique, S., Xalter, R., 2006, *Development of Passive and Active Barrier Coatings on the Basis of Inorganic-Organic Polymers*, Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 137, s. 657–666.
- Andrzejewska, E., Marcinkowska, A., Prządka, D., Kloziński, A., Jakubowska, P., 2013, *Poli-merowe materiały hybrydowe i kompozytowe zawierające funkcjonalizowane polidryczne oligomeryczne silseskwioxany (POSS)*, Polimery, 58, nr 10, s. 794–804.
- Angelova, T., Georgieva, N., Müller, R., 2016, *Antimicrobial Activity of SiO<sub>2</sub>/Cellulose Ethers/Ag Hybrid Materials Against Saccharomyces Cerevisiae 537*, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 51, 6, s. 686–692.
- Ankiel, M., Walenciak, M., 2016, *Determinanty wartości informacyjnej opakowań jednostkowych produktów kosmetycznych*, Opakowanie, 9, s. 120–123.
- Ankiel-Homa, M., 2015, *Innowacje konstrukcyjno-graficzne w zakresie opakowań jednostkowych produktów konsumpcyjnych*, Logistyka, nr 2, CD 2, s. 1125–1130.
- Anonim, 2015, *Innowacje i nowe trendy na rynku opakowań towarów szybko rotujących*, Opakowanie, 12, s. 70–79.
- Anonim, 2016, *BIO4MAP: nowy typ zrównoważonego opakowania żywności*, Opakowanie, 9, s. 78–79.
- Arkles, B., 1999, *Hybrid Polymers in the Marketplace*, Chemtech, vol. 29, no. 12, s. 7–14.
- Arkles, B., 2001, *Commercial Applications of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials*, MRS Bulletin, May, s. 402–407.
- Assman, K., Kubera, H., Melski, K., 2010, *Wpływ promieniowania jonizującego na biodegradowalne materiały opakowaniowe*, Opakowanie, 11, s. 17–21.
- Aynadele, E., Sarkar, B., Alexandridis, P., 2012, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-Containing Polymer Nanocomposites*, Nanomaterials, 2, s. 445–475.

- de Azeredo, H.M.C., 2009, *Nanocomposites for Food Packaging Applications*, Food Research International, vol. 42, no. 9, s. 57–78.
- Babu, P.R., Sastry, T.P., Rose, C., Rao, N.M., 1997, *Hydrogels Based on Gelatin Poly(hydroxyethyl Methacrylate) and Poly(butyl Acrylate) Graft Copolymer Impregnated with Fibrin*, Journal of Applied Polymer Science, 65, s. 555–560.
- Barczak, M., Dąbrowski, A., 2008, *Mostkowane polisilseskwiksany – synteza, struktura i właściwości adsorpcyjne*, Wiadomości Chemiczne, 62, 11–12, s. 977–998.
- Bharadwaj, R.K., 2001, *Modeling the Barrier Properties of Polymer-layered Silicate Nanocomposites*, Macromolecules, 34, s. 9189–9192.
- Bieniek, J., Majchrzak, A., Majchrzak-Kucęba, I., 2012, *Synteza związków metaloorganicznych jako efektywnych sorbentów ditlenku węgla*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 15, nr 4, s. 427–439.
- Bieniek, A., Wiśniewski, M., Terzyk, A.P., Bolibok, P., Dembek, M., 2016, *Kompozyty z materiałów węglowych i metalo-organicznych (MOF)*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 19 nr 3, s. 319–329.
- Bigi, A., Cojazzi, G., Panzavolta, S., Rubini, K., Roveri, N., 2001, *Mechanical and Thermal Properties of Gelatin Films at Different Degrees of Glutaraldehyde Crosslinking*, Biomaterials, 22, s. 763–768.
- Bitinis, N., Hernandez, M., Verdejo, R., Kenny, J.M., Lopez-Manchado, M.A., 2011, *Recent Advances in Clay/Polymer Nanocomposites*, Advanced Materials, 23, s. 5229–5236.
- Biuletyn Opakowaniowy 2015, 1 (117), s. 1–16.
- Bix, L., de la Fuente, J., Sundar, R., Lockhart, H., 2008, *Packaging Design and Development*, w: Yam, K.L. (Ed.), *Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, s. 859–866.
- Bogdanienko, J., 2004, *Innowacje jako czynnik przewagi konkurencyjnej*, w: Bogdanienko, J., Haffer, M., Popławski, W., *Innowacyjność przedsiębiorstw*, Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, Toruń.
- Bouville, F., Maire, E., Sylvain, S., Van de Moortèle, B., Stevenson, A.J., Deville, S., 2014, *Strong, Tough and Stiff Bioinspired Ceramics from Brittle Constituents*, Nature Materials, 13, s. 508–514.
- Brandhuber, D., Torma, V., Raab, Ch., Peterlik, H., Kulak, A., Hüsing, N., 2005, *Glycol-Modified Silanes in the Synthesis of Mesoscopically Organized Silica Monoliths with Hierarchical Porosity*, Chemistry of Materials, 17 (16), s. 4262–4271.
- Brinker, C.J., Scherer, G.W., 1990, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, Inc., San Diego, C.A.
- Budnyak, T.M., Pylypchuk, I.V., Tertykh, V.A., Yanovska, E.S., Kolodyńska, D., 2015, *Synthesis and Adsorption Properties of Chitosan-silica Nanocomposite Prepared by Sol-gel Method*, Nanoscale Research Letters, 10:87, s. 1–10.
- Bumbudsanpharoke, N., Ko, S., 2015, *Nano-Food Packaging: An Overview of Market, Migration Research, and Safety Regulations*, Journal of Food Science, vol. 80, no. 5, s. R910.
- Cabedo, L., Feijoo, J.L., Villanueva, M.P., Lagaron, J.M., Gimenez, E., 2006, *Optimization of Biodegradable Nanocomposites Based on a PLA/PCL Blends for Food Packaging Applications*, Macromolecular Symposia, 233, s. 191–197.

- Carbone, M., Donia, T.D., Sabbatella, G., Antiochia, R., 2016, *Silver Nanoparticles in Polymeric Matrices for Fresh Food Packaging*, Journal of King Saud University – Science, 28, s. 273–279.
- Carraro, M., Gross, S., 2014, *Hybrid Materials Based on the Embedding of Organically Modified Transition Metal Oxoclusters or Polyoxometalates into Polymers for Functional Applications: A Review*, Materials, 7, s. 3956–3989.
- Chernev, G., Todorova, E., Djambazov, S., 2014, *Synthesis and Structure of Sol-Gel Silica-Polysaccharide Hybrids*, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 2, s. 128–132.
- Chruściel, J., Leśniak, E., Fejdyś, M., 2008, *Karbofunkcyjne silany i polisiloksany*, cz. 1, *Zastosowania karbofunkcyjnych silanów*, Polimery, 53, nr 10, s. 707–790.
- Ciesla, U., Schüth, F., 1999, *Ordered Mesoporous Materials, Microporous and Mesoporous Materials*, 27, s. 131–149.
- Cierpiszewski, R., 2016, *Opakowania aktywne i inteligentne*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań.
- Clark, J.C., Saengkerdsub, S., Geoff, T.E., Campana, C., Barnes, C.E., 2006, *Synthesis and Structure of Functional Spherosilicate Building Block Molecules for Materials Synthesis*, Journal of Organometallic Chemistry, 691, s. 3213–3222.
- Coiai, S., Cicogna, F., de Santi, A., Pérez Amaro, A., Spiniello, R., Signori, F., Fiori, S., Oberhauser, W., Passaglia, E., 2017, *MMT and LDH Organo-modification with Surfactants Tailored for PLA Nanocomposites*, eXPRESS Polymer Letters, vol. 11, no. 3, s. 163–175.
- Czerniawski, B., 2016, *Analiza krajowego rynku opakowań z tworzyw sztucznych*, Opakowanie 11, s. 66–75.
- Czycz, D., Grzechowiak, J.R., Piękowski, J., 2016, *Otrzymywanie i charakterystyka glino-krzemianowych materiałów mezoporowatych do zastosowań w modyfikacji polimerów*, Polimery, 61, nr 11–12, s. 824–830.
- Dantas De Moraes, T., Chaput, F., Boilot, J.P., Lahlil, K., Darracq, B., Lévy, Y., 2000, *Two-layer Light Emitting Diodes Prepared by the Sol-gel Route*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences – Series IV – Physics, vol. 1, iss. 4, s. 479–491.
- Delhom, C.D., White-Ghoorahoo, L.A., Pang, S.S., 2010, *Development and Characterization of Cellulose/clay Nanocomposites*, Composites: Part B, 41, s. 475–481.
- Donempudi, S., Yassen, M., 1999, *Controlled Release PVC Membranes: Influence of Phthalate Plasticizers on Their Tensile Properties and Performance*, Polymer Engineering and Science, vol. 39, no. 3, s. 399–405.
- Drisko, G.L., Sanchez C., 2012, *Hybridization in Materials Science – Evolution, Current State, and Future Aspirations*, European Journal of Inorganic Chemistry, s. 5097–5105.
- Duncan, T.V., 2011, *Applications of Nanotechnology in Food Packaging and Food Safety: Barrier Materials, Antimicrobials and Sensors*, Journal of Colloid and Interface Science, 363, s. 1–24.
- Duran, M., Aday, M.S., Zorba, N.N.D., Temizkara, R., Büyükcana, M.B., Caner, C., 2016, *Potential of Antimicrobial Active Packaging 'Containing Natamycin, Nisin, Pomegranate Andgrape Seed Extract in Chitosan Coating' to Extendshelf Life of Fresh Strawberry*, Food and Bioproducts Processing, 98, s. 354–363.
- Dworczyk, M., Szlasa, R., 2001, *Zarządzanie innowacjami: wpływ innowacyjności na wzrost konkurencyjności przedsiębiorstw*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa.

- Edgar, K.J., Buchanan, Ch.M., Debenham, J.S., Rundquist, P.A., Seiler, B.D., Shelton, M.C., Tindall, D., 2001, *Advances in Cellulose Ester Performance and Application*, Progress in Polymer Science, 26, s. 1605–1688.
- Eksportowe Top50 2016, 50 najbardziej perspektywicznych działów polskiego eksportu, ranking BZ WBK, [https://static3.bzwbk.pl/asset/E/k/s/Eksportowe-TOP50\\_BZ-WBK\\_61973.pdf](https://static3.bzwbk.pl/asset/E/k/s/Eksportowe-TOP50_BZ-WBK_61973.pdf). [dostęp: 12.01.2017].
- Emblem, A., 2014, *Zamknięcia opakowań*, w: Emblem, A., Emblem, H. (red.), *Techniki pakowania. Podstawy, materiały, procesy wytwarzania*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, s. 461–485.
- Equity Advisors, 2017, *Packaging Industry in Poland. Summary 2010–2016 and Forecasts 2017–2020. Valuation of Companies, Mergers and Acquisitions, Trends, Forecasts*, <http://eplastics.pl/wiadomosci/brana-opakowa-w-polsce-ronie>; <http://biotechnologia.pl/finansowanie-i-rozwoj/polski-rynek-opakowan-bedzie-rosl-dwukrotnie-szybciej-niz-swiatowy-i-w-2020-roku-osiagnie-wartosc-46-mld-zl,16846> [dostęp: 09.03.2017].
- Euromonitor International Ltd., 2015, *Global Packaging Landscape: Growth, Trends & Innovations*, s. 1–53.
- Fagerberg, J., Verspagen, B., 2009, *Innovation Studies – The Emerging structure of a New Scientific Field*, Research Policy, 38, s. 218–233.
- FAO, 2011, *Global Food Losses and Food Waste – Extent, Causes and Prevention*, Roma, s. 1–37.
- Farmer, N. (red.), 2016, *Innowacje w opakowaniach żywności i napojów. Rynki. Materiały. Technologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN S.A., Warszawa.
- Fichet, O., Vidal, F., Laskar, J., Teyssie, D., 2005, *Polydimethylsiloxane-cellulose Acetate Butyrate Interpenetrating Polymer Networks Synthesis and Kinetic Study. Part I*, Polymer, 46, s. 37–47.
- Fiedorow, R., Dutkiewicz, M., Marciniak, B., Guliński, J., Maciejewski, H., 2008, *PL 198 290*.
- Florczak, P., Janiszewska, E., Kędzierska, K., Kowalak, S., 2011, *Materiały MOF, nowa rodzina sit molekularnych o niezwykłych właściwościach i możliwościach zastosowań*, Wiadomości Chemiczne, 65, 5–6, s. 427–460.
- Foltynowicz, Z., Bardenshtein, A., Sänglerlaub, S., Antvorskov, H., Kozak, W., 2017, *Nano-scale, Zero Valent Iron Particles for Application as Oxygen Scavenger in Food Packaging, Food Packaging and Shelf Life*, vol. 11, s. 74–83.
- Foltynowicz, Z., Jakubiak, P., 2002, *Poli(kwas mlekowy) – biodegradowalny polimer otrzymywany z surowców roślinnych*, nr 11–12, 769–774.
- Foltynowicz, Z., Jakubiak, P., Kłos, I., 2008, *Modyfikowane krzemiany warstwowe jako nowe nanonapełniacze*, w: Foltynowicz, Z., Jasiczak, J., Szyszka, G. (red.), *Towaroznawstwo – opakowania – logistyka*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań, s. 115–120.
- Gao, F., 2004, *Clay/polymer Composites: the Story*, Materials Today, vol. 7, no. 11, s. 50–55.
- Giannelis, E.P., Krishnamoorti, R., Manias, E., 1999, *Polymer-silicate Nanocomposites: Model Systems for Confined Polymers and Polymer Brushes*, Advances in Polymer Science, vol. 138, s. 107–147.
- Gindl, W., Keckes, J., 2004, *Tensile Properties of Cellulose Acetate Butyrate Composites Reinforced with Bacterial Cellulose*, Composites Science and Technology, 64, s. 2407–2413.
- Gładysz, B., Grabia, M., Santarek, K., 2017, *RFID. Od koncepcji do wdrożenia*, PWN, Warszawa.

- Golasz, L.B., da Silva, J., da Silva, S.B., 2013, *Film with Anthocyanins as an Indicator of Chilled Pork Deterioration*, *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 33, supl. 1, s. 155–162.
- Gomez-Romero, P., 2001, *Hybrid Organic-Inorganic Materials – In Search of Synergic Activity*, *Advanced Materials*, 13, no. 3, s. 163–174.
- Gomez-Romero, P., Ayyad, O., Suárez-Guevara, J., Muñoz-Rojas, D., 2010, *Hybrid Organic-inorganic Materials: from Child's Play to Energy Applications*, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, s. 1939–1945.
- Groch, P., Dziubek, K., Czaja, K., 2015, *Silseskwioxany i ich zastosowanie w syntezie materiałów polimerowych*, *Polimery*, 60, nr 4, s. 219–231.
- Główny Urząd Statystyczny, 2016, *Społeczeństwo informacyjne w Polsce. Wyniki badań statystycznych z lat 2012–2016*, s. 1–177, <http://stat.gov.pl/obszary-tematyczne/nauka-i-tech-nika-spoleczenstwo-informacyjne/spoleczenstwo-informacyjne/spoleczenstwo-informacyjne-w-polsce-wyniki-badan-statystycznych-z-lat-2012-2016,1,10.html> [dostęp: 2.02.2017].
- Gutierrez-Villarreal, M.H., Rodriguez-Velazquez J., 2007, *The Effect of Citrate Esters as Plasticizers on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(methyl methacrylate)*, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 105, s. 2370–2375.
- Haider, S., Kausar, A., Muhammad, B., 2016, *Overview of Various Sorts of Polymer Nanocomposite Reinforced with Layered Silicate*, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, vol. 55, No. 7, s. 723–743.
- Hajji, P., David, L., Gerard, J.F., Pascault, J.P., Vigier, G., 1999, *Synthesis, Structure, and Morphology of Polymer-Silica Hybrid Nanocomposites Based on Hydroxyethyl Methacrylate*, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 37, s. 3172–3187.
- Hajkowicz, S., Moody, J., 2010, *Our Future World. An Analysis of Global Trends, Shocks and Scenarios*, CSIRO, Canberra.
- Hales, C.F., 1999, *Opakowanie jako instrument marketingu*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa.
- Hanthamrongwit, M.H., Grant, M.H., Wilkinson, R., 1994, *Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) for the Study of Collagen Sponge Microstructure*, *Journal of Biomedical Materials Research*, 28, s. 213–216.
- Harreld, J.H., Esaki, A., Stucky, G.D., 2003, *Low-Shrinkage, High-Hardness, and Transparent Hybrid Coatings: Poly(methyl methacrylate) Cross-Linked with Silsesquioxane*, *Chemistry of Materials*, 15, s. 3481–3489.
- Heneczowski, M., Oleksy, M., Oliwa, R., Dutkiewicz, M., Maciejewski, H., Galina, H., 2013, *Zastosowanie sferokrzemianów do modyfikacji żywic epoksydowych*, *Polimery*, 58, nr 10, s. 759–765.
- Hima Bindu, T.V.L., Vidyavathi, M., Kavitha, K., Sastry, T.P., Suresh Kumar, R.V., 2010, *Preparation and Evaluation of Chitosan-Gelatin Composite Films for Wound Healing Activity*, *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, vol. 24, 3, s. 123–130.
- Hirst, K.K., *Maya Blue – Distinctive Color Used by Ancient Maya Artists*, [http://archaeology.about.com/od/artandartifacts/qt/maya\\_blue.html](http://archaeology.about.com/od/artandartifacts/qt/maya_blue.html) [dostęp: 5.12.2015].
- Howard, Ch., Hallack, M., Schiemann, U., Bartek, A., 2008, *Novel High Solids Systems Based on Silicone-epoxy Resins*, *The Waterborne Symposium*, New Orleans, LA, USA. [http://blog.boschpackaging.com/blog/2016/09/19/pfeifer\\_langen\\_bosch\\_sealed\\_paper\\_packaging/](http://blog.boschpackaging.com/blog/2016/09/19/pfeifer_langen_bosch_sealed_paper_packaging/) [dostęp: 12.03.2017].

<http://blulog.eu/pl/> [dostęp: 12.03.2017].  
<http://doc.mediaplanet.com> [dostęp: 2.02.2017].  
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PL/ALL/?uri=CELEX:32014R0668> [dostęp: 1.03.2017].  
[http://gelest.briechle-fernandez.com/product\\_selector/pdf/product-data-sheet/PP1-SESIA.pdf](http://gelest.briechle-fernandez.com/product_selector/pdf/product-data-sheet/PP1-SESIA.pdf) [dostęp: 2.01.2017].  
<http://investor.ppg.com> [dostęp: 11.01.2017].  
<http://pl.pinterest.com/pin/399976010631248417> [dostęp: 7.02.2017].  
<http://solutions.3mpoland.pl> [dostęp: 10.01.2017].  
<http://www.advan6.com> [dostęp: 28.01.2017].  
<http://www.aerogel.com> [dostęp: 18.01.2017].  
<http://www.aerogels.pl> [dostęp: 18.01.2017].  
<http://www.allaboutvision.com/contacts/faq/contact-materials.htm> [dostęp: 2.01.2017].  
<http://www.biotrem.pl> [dostęp: 1.03.2017].  
<http://www.cabotcorp.com> [dostęp: 18.01.2017].  
<http://www.cobro.org.pl> [dostęp: 22.02.2017].  
<http://www.coca-colacompany.com/plantbottle-technology> [dostęp: 19.01.2017].  
<http://www.european-bioplastics.org> [dostęp: 2.02.2017].  
<http://www.evonik.com> [dostęp: 13.01.2017].  
<http://www.foodbeast.com/news/reza-aslan-aghori/> [dostęp: 3.03.2017].  
<http://www.gm.com> [dostęp: 2.01.2017].  
<http://www.ilim.poznan.pl/oferta/wdrazanie-systemow-adc.html> [dostęp: 1.03.2017].  
<http://www.inmat.com> [dostęp: 28.01.2017].  
<http://www.innoviafilms.com> [dostęp: 15.02.2017].  
<http://www.inzynierbudownictwa.pl> [dostęp: 17.01.2017].  
<http://www.kanekatexas.com> [dostęp: 13.01.2017].  
<http://www.kroplabeskidu.pl> [dostęp: 19.01.2017].  
<https://www.lagadocorp.co> [dostęp: 4.01.2017].  
<https://www.lens.org> [dostęp: 1.02.2017].  
<http://www.magforce.de> [dostęp: 10.01.2017].  
<http://www.mz.gov.pl/leki/wyroby-medyczne/znak-ce/> [dostęp: 28.02.2017].  
<http://www.nanobiotix.com> [dostęp: 10.01.2017].  
[http://www.nanocor.com/tech\\_papers/antec-nanocor-tie%20lan-5-07.pdf](http://www.nanocor.com/tech_papers/antec-nanocor-tie%20lan-5-07.pdf) [dostęp: 10.10.2017]  
<http://www.nanospectra.com> [dostęp: 10.01.2017].  
<http://www.natureworkslc.com> [dostęp: 10.02.2017].  
<http://www.noblepolymers.com> [dostęp: 4.01.2017].  
<http://www.novamont.com> [dostęp: 15.02.2017].  
<http://www.opakowania.com.pl>, 2015.11.09, *Wacław Wasiak, dyrektor PIO w rozmowie o przyszłości rynku opakowań w Polsce* [dostęp: 4.02.2017].  
<http://www.packagingdigest.com> [dostęp: 6.02.2017].  
<http://www.packagingnews.com.au>, *PACK EXPO: Top 3 Trends Affecting Global Packaging Market*, 2015 [dostęp: 6.02.2017].  
<http://www.packnews.se> [dostęp: 12.03.2017].  
<http://www.packworld.com> [dostęp: 6.02.2017].  
<http://www.poir.gov.pl> [dostęp: 20.02.2017].



<http://www.polymerinnovationblog.com> [dostęp: 8.02.2017].  
<http://www.printedelectronicsnow.com> [dostęp: 7.02.2017].  
<http://www.print-partner.com.pl>, Rynek opakowań z folii i tworzyw [dostęp: 7.02.2017].  
<http://www.ptonline.com> [dostęp: 11.01.2017].  
<http://www.sealedpaperpackaging.com/spp/en/index.asp> [dostęp: 11.03.2017].  
<http://www.suntory.com> [dostęp: 11.01.2017].  
<http://www.technavio.com>, 2016, *Top 20 Companies in the Global Packaging Market* [dostęp: 11.02.2017].  
<http://www.terravant.com/portfolio/#scratchpadcellars> [dostęp: 11.01.2017].  
<http://www.thedrinksbusiness.com/wordpress/wp-content/uploads/2014/06/Scratchpad.gif> [dostęp: 13.01.2017].  
<http://www.wonwoosystem.co.kr> [dostęp: 7.02.2017].  
<http://www.tellwut.com/surveys/lifestyle/food-drink/99037-orangina-you-need-to-shake-the-can.html> [dostęp: 11.01.2017].  
<https://clp.gov.pl/clp/pl/oznakowanie/piktogramy/> [dostęp: 28.02.2017].  
<https://www.dowcorning.com> [dostęp: 10.01.2017].  
<https://webofknowledge.com> [dostęp: 2.03.2017].  
<https://www.yamahawaverunners.com> [dostęp: 11.01.2017].  
Hüsing, N., Hartmann, S., 2009, *Inorganic-Organic Hybrid Porous Materials*, w: Merhari, L. (Ed.), *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, s. 131–171.  
Hüsing, N., Jakubiak, P., 2006, *Highly Porous Silica Monoliths from Ethyl (L)-Lactate Modified Silanes*, Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, vol. 137, iss. 5, s. 635–645.  
Hüsing, N., Raab, Ch., Torma, V., Roig, A., Peterlik, H., 2003, *Periodically Mesostructured Silica Monoliths from Diol-Modified Silanes*, Chemistry of Materials, 15 (14), s. 2690–2692.  
Hüsing, N., Schubert, U., 1998, *Aerogels – Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties*, Angewandte Chemie International Edition, 37, s. 22–45.  
Hüsing, N., Schubert, U., 2004, *Porous Inorganic-Organic Hybrid Materials*, w: Gómez-Romero, P. i Sanchez, C. (Eds.), *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, s. 86–121.  
Hüsing, N., Schubert, U., Misof, K., Fratzl, P., 1998, *Formation and Structure of Porous Gel Networks from Si(OMe)<sub>4</sub> in the Presence of A(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>Si(OR)<sub>3</sub> (A = Functional Group)*, Chemistry of Materials, 10 (10), s. 3024–3032.  
Hüsing, N., Schubert, U., Mezei, R., Fratzl, P., Riegel, B., Kiefer, W., Kohler, D., Mader, W., 1999, *Formation and Structure of Gel Networks from Si(OEt)<sub>4</sub>/(MeO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NR'<sub>2</sub> Mixtures (NR'<sub>2</sub> = NH<sub>2</sub> or NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>)*, Chemistry of Materials, 11 (2), s. 451–457.  
International Union of Pure and Applied Chemistry, 2015, Gold Book, <http://goldbook.iupac.org/GT07553.html> [dostęp: 10.04.2015].  
Iotti, M., Fabbri, P., Messori, M., Pilati, F., Fava, P., 2009, *Organic-Inorganic Hybrid Coatings for the Modification of Barrier Properties of Poly(lactic acid) Films for Food Packaging Applications*, Journal of Polymers and the Environment, 17, s. 10–19.  
Islam, M.S., Masoodi, R., Rostami, H., 2013, *The Effect of Nanoparticles Percentage on Mechanical Behavior of Silica-Epoxy Nanocomposites*, Journal of Nanoscience, Article ID 275037, s. 1–10.

- IUPAC, 1994, *Recommendations for the Characterization of Porous Solids*, Pure and Applied Chemistry, vol. 66, no. 8, s. 1739–1758.
- Jakubiak, P., 2007, *Nanokompozyty polimerowe – innowacje w przemyśle opakowaniowym*, Zeszyty Naukowe, Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, nr 93, Poznań, s. 70–77.
- Jakubiak, P., 2008, *Wpływ modyfikacji nanokompozytów na bazie pochodnych celulozy na ich właściwości użytkowe*, praca doktorska, Poznań.
- Jakubiak, P., Foltynowicz, Z., 2004, *Nanokompozyty polimerowe – nowoczesne rozwiązania na rynku opakowań*, Opakowanie, 6, s. 6–9.
- Janasz, W., Kozioł, K., 2007, *Determinanty działalności innowacyjnej przedsiębiorstw*, PWE, Warszawa, s. 14, 28.
- Janowski, B., Pielichowski, K., 2008, *Polimery nanohybrydowe zawierające poliedryczne oligosilsekwoksany*, Polimery, 53, nr 2, 87–98.
- Jasiński, A.H., 2013, *Model procesowy innowacji: ramy teoretyczne*, w: Skalik, J., Zabłocka-Kluczka, A. (red.), *Innowacje w zarządzaniu*, Prace Naukowe Uniwersytetu Ekonomicznego we Wrocławiu, nr 300, Uniwersytet Ekonomiczny we Wrocławiu, Wrocław, s. 67–77.
- Kanamori, K., 2011, *Organic-inorganic Hybrid Aerogels with High Mechanical Properties via Organotrialkoxysilane-derived Sol-gel Process*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 119, 1, s. 16–22.
- Kang, H.-W., Tabata, Y., Ikada, Y., 1999, *Fabrication of Porous Gelatin Scaffolds for Tissue Engineering*, Biomaterials, 20, s. 1339–1344.
- Karasiewicz, J., Dutkiewicz, A., Maciejewski, H., 2014, *Fluorokarbofunkcyjne silany jako prekursorzy materiałów silnie hydrofobowych*, Chemik, t. 68, nr 11, s. 945–956.
- Khimich, N.N., 2004, *Synthesis of Silica Gels and Organic-Inorganic Hybrids on Their Base*, Glass Physics and Chemistry, vol. 30, no. 5, s. 430–442.
- Kickelbick, G., 2003, *Concepts for the Incorporation of Inorganic Building Blocks into Organic Polymers on a Nanoscale*, Progress in Polymer Science, 28, s. 83–114.
- Kickelbick, G. (Ed.), 2007, *Hybrid Materials. Synthesis, Characterization, and Applications*, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Kickelbick, G., 2014, *Hybrid Materials – Past, Present and Future*, Hybrid Materials, vol. 1, s. 39–51.
- Kierys, A., Goworek, J., 2012, *Materiały krzemionkowe nowej generacji*, w: Ryczkowski, J. (red.), *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, Biuro Projektu Internetowa Promocja Nauki, Rzeszów, s. 31–52.
- Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D., 2010, *Polymer/layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy*, Progress in Polymer Science, 35 s. 902–958.
- Kociszewski, M., 2007, *Rynek żywności wygodnej w Polsce*, Przemysł Spożywczy, 10, s. 24–29.
- Kołodźńska, D., Budnyak, T.M., Hubicki, Z., Tertykh, V.A., 2017, *Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid Ceramic Materials for Heavy Metal Removal*, w: Mishra, A.K. (Ed.), *Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*, Springer International Publishing, s. 253–274.
- Kołodziejczyk, A., 2003, *Naturalne związki organiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Kornmann, X., 2001, *Synthesis and Characterization of Thermoset-layered Silicate Nanocomposites*, Doctoral Thesis, Lulea University of Technology.

- Korzeniowski, A., Ankiel-Homa, M., Czaja-Jagielska, N., 2011, *Innowacje w opakowalnictwie*, Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, Poznań.
- Korzeniowski, A., Kwiatkowski, J., 1994, *Towaroznawstwo opakowań*, Akademia Ekonomiczna w Poznaniu, Poznań.
- Korzeniowski, A., Skrzypek, M., Szyszka, G., 2010, *Opakowania w systemach logistycznych*, Instytut Logistyki i Magazynowania, Poznań.
- Kosmacz-Chodorowska, A., 2016, *Znaczenie ustandaryzowanego znakowania opakowań dla integracji i doskonalenia łańcucha logistycznego*, w: Wasiak, W. (red.), *Opakowania w łańcuchu dostaw. Wybrane problemy*, Polska Izba Opakowań, Warszawa, s. 133–157.
- Kowalczyk, I., Kwiatkowska, M., Roslaniec, Z., 2016, *2,5-furanodikarboksylowy jako potencjalny składnik kopolimerów o właściwościach elastomerowych*, *Elastomery*, nr 4, t. 20, s. 40–47.
- Kramer, S.J., Rubio-Alonso, F., Mackenzie, J.D., 1996, *Organically Modified Silicate Aerogels, "Aeromosils"*, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 435, 32, s. 295–300.
- Krasia-Christoforou, T., 2015, *Chapter 2. Organic-Inorganic Polymer Hybrids: Synthetic Strategies and Applications*, w: Kim C.-S. Randow, C., Snao, T. (Eds.), *Hybrid and Hierarchical Composite Materials*, Springer International Publishing Switzerland, s. 11–20.
- Kron, J., Amberg-Schwab, S., Schottner, G., 1994, *Functional Coatings on Glass Using ORMOCER®-Systems, Code: BP20*, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2, s. 189–192.
- Kubera, H., Melski, K., Assman, K., Głuszewski, W., Migdał, W., Zimek, Z., Czaja-Jagielska, N., 2012, *Impact of Ionizing Radiation on the Properties of a Hydrobiodegradable Aliphatic-aromatic Copolyester*, *Nukleonika*, 57 (4), s. 621–626.
- Kubera, H., Melski, K., Szymczak, 2011, *Behavior of Poly(lactic acid) Containers in Microwave Oven*, *Studia Oeconomica Posnaniensia*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, 186, s. 33–38.
- Kuorwel, K.K., Cran, M.J., Sonneveld, K., Miltz, J., Bigger, S.W., 2011, *Antimicrobial Activity of Biodegradable Polysaccharide and Protein-Based Films Containing Active Agents*, *Journal of Food Science*, vol. 76, no. 3, s. R90–R102.
- Lantano, C., Alferi, I., Cavazza, A., Corradini, C., Lorenzi, A., Zucchetto, N., Montenero, A., 2014, *Natamycin Based Sol-Gel Antimicrobial Coatings on Polylactic Acid Films for Food Packaging*, *Food Chemistry*, 165, s. 342–347.
- LeBaron, P.C., Wang, Z., Pinnavaia, T.J., 1999, *Polymer-layered Silicate Nanocomposites: an Overview*, *Applied Clay Science*, 15, s. 11–29.
- Leśniak, E., 2001a, *Silseskwioxany, cz. I, Oligosilseskwioxany*, *Polimery*, 46, nr 7–8, s. 516–521.
- Leśniak, E., 2001b, *Silseskwioxany, cz. II, Polisilseskwioxany*, *Polimery*, 46, nr 9, s. 582–589.
- Lewandowska, A., 2008, *Ekoprojektowanie*, w: Kurczewski, P., Lewandowska, A. (red.), *Zasady prośrodowiskowego projektowania obiektów technicznych dla potrzeb zarządzania ich cyklem życia*, Wydawnictwo KMB Druk, Poznań, s. 45–75.
- Lewandowska, A., Foltynowicz, Z., 2007, *Ekoprojektowanie nowoczesnym trendem w opakowalnictwie*, *Zeszyty Naukowe, Akademia Ekonomiczna w Poznaniu*, nr 93, Poznań, s. 78–86.
- Li, G., Wang, L., Ni, H., Pittman Jr., Ch.U., 2001, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review*, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, vol. 11, no. 3, s. 123–154.

- Li, S., Li. M.M., Toprak, M.S., Kim, D.K., Muhammed, M., 2010, *Nanocomposites of Polymer and Inorganic Nanoparticles for Optical and Magnetic Applications*, Nano Reviews, 1: 5214 – DOI: 10.3402/nano.v1i0.5214.
- Lipska-Konieczko, K., 2016, *Pokolenie Millenials. Kim są? Czego pragną? Jak do nich dotrzeć?*, OOH Magazine, s. 16–20.
- Lisińska-Kuśnierz, M., 2010, *Společne aspekty w opakowalnictwie*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Krakowie, Kraków.
- Lisińska-Kuśnierz, M., Kawecka, A., 2016, *Bezpieczeństwo opakowań żywności w łańcuchu dostaw*, w: Wasiak, W. (red.), *Opakowania w łańcuchu dostaw. Wybrane problemy*, Polska Izba Opakowań, Warszawa, s. 85–98.
- Lisińska-Kuśnierz M., Ucherek, M., 2003, *Współczesne opakowania*, Wydawnictwo Naukowe PTTŻ, Kraków.
- Liu, L., Shoulian, W., Xuejun, L., 2012, *In Situ Synthesis and Characterization of Polypropylene/Polyvinyl Acetate-Organophilic Montmorillonite Nanocomposite*, Journal of Applied Polymer Science, vol. 124, s. 4107–4113.
- Maciaszczyk, M., 2016, *Wybrane megatrendy i ich możliwy wpływ na konsumentów niepełnosprawnych ruchowo*, Handel Wewnętrzny, 5 (364), 162–171.
- Maciejewski, H., Dąbek, I., Marciniak B., 2004, *Silanowe środki wiążące, cz. IX, Epoksyfunkcyjne karbosilany*, Polimery, 49, nr 10, s. 677–683.
- Maciejewski, H., Dutkiewicz, M., Byczyński Ł., Marciniak B., 2012, *Siloksyfiksany jako nanonapełniacze, cz. I, Nanokompozyty z osnową silikonową*, Polimery, 57, nr 7–8, s. 535–544.
- Maciejewski, H., Karasiewicz, J., Dutkiewicz, M., Marciniak, B., 2015, *Hydrophobic Materials Based on Fluorocarbofunctional Spherosilicates*, Silicon, 7, s. 201–209.
- Maciejewski, H., Karasiewicz, J., Marciniak, B., 2012, *Efektywna synteza fluorofunkcyjnych (poli)siloksanów*, Polimery, 57, nr 6, 449–455.
- Maciejewski, H., Marciniak, B., Dąbek, I., Karasiewicz, J., 2010, *Zgłoszenie Patentowe P-388932, 2009 i PCT/PL2010/000074*.
- Maciejewski, H., Marciniak, B., Karasiewicz, J., 2009, *Zgłoszenie Patentowe P-388933*.
- Maciejewski, H., Marciniak, B., Kownacki, I., 2007, *PL 193 689 B1*.
- Maciejewski, H., Szubert, K., Marciniak B., 2009, *Technologie otrzymywania funkcjonalizowanych polisiloksanów*, Polimery, 54, nr 10, s. 626–631.
- Malinowska-Pańczyk, E., Sztuka, K., Kołodziejska, I., 2010, *Substancje o działaniu przeciwdrobnoustrojowym jako składniki biodegradowalnych folii z polimerów naturalnych*, Polimery, 55, nr 9, s. 627–633.
- Malinowski, R., 2015, *Biotworzywa jako nowe materiały przyjazne środowisku naturalnemu*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, t. 18, nr 2, s. 215–231.
- Marciniak, B., Chadyniak, D., Pawluć, P., Maciejewski, H., Błażejewska-Chadyniak, P., 2007, *PL 194 668*.
- Matusiak, K.B., 2011, *Od przedsiębiorczości technologicznej do opartej na wiedzy (kreatywnej) – innowacyjna przedsiębiorczość ery postindustrialnej*, Zeszyty Naukowe Uniwersytetu Szczecińskiego, nr 653, Ekonomiczne Problemy Usług, nr 69, s. 13–38.
- Mintel Group Ltd., 2017, *Global Packaging Trends 2017*, <http://www.mintel.com/global-packaging-trends> [dostęp: 8.03.2017].

- Misra, M., Park, H., Mohanty, A.K., Drzal, L.T., 2004, *Injection Molded "Green" Nanocomposite Materials from Renewable Resources*, Global Plastics Environmental Conference, Plastics: Helping Grow a Greener Environment, February 18–19, s. 359–370.
- Mittal, V. (Ed.), 2011, *Nanocomposites with Biodegradable Polymers: Synthesis, Properties, and Future Perspectives*, Oxford University Press, United Kingdom.
- Mossety-Leszczak, B., Włodarska, M., Galina, H., Dutkiewicz, M., 2013, *Właściwości termiczne i dielektryczne silseskwioksanów z azowymi ugrupowaniami mezogenicznymi*, *Polimery*, 58, nr 10, s. 733–740.
- Murphy, P.S., Evans, G.R.D., 2012, *Advances in Wound Healing: A Review of Current Wound Healing Products*, *Plastic Surgery International*, vol. 2012, article ID: 190436.
- Nanko, M., 2009, *Definitions and Categories of Hybrid Materials*, *AZojomo*, vol. 6, s. 1–8.
- Nicole, L., Rozes, L., Sanchez C., 2010, *Integrative Approaches to Hybrid Multifunctional Materials: From Multidisciplinary Research to Applied Technologies*, *Advanced Materials*, 22, s. 3208–3214.
- Niebrzydowska, P., Kuśtrowski, P., 2012, *Mezoporowate materiały węglowe uzyskiwane na bazie krzemionek*, w: Ryczkowski, J. (red.), *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, Biuro Projektu Internetowa Promocja Nauki, Rzeszów, s. 93–109.
- Nielsen, L.E., 1967, *Models for the Permeability of Filled Polymer Systems*, *Journal of Macromolecular Science, Chemistry A1* (5), s. 929–942.
- Nur Hanani, Z.A., Roos, Y.H., Kerry, J.P., 2014, *Use and Application of Gelatin as Potential Biodegradable Packaging Materials for Food Products*, *International Journal of Biological Macromolecules*, 71, s. 94–102.
- Ogoshi, T., Chujo, Y., 2005, *Organic-inorganic Polymer Hybrids Prepared by the Sol-Gel Method*, *Composite Interfaces*, vol. 11, no. 8–9, s. 539–566.
- Okada, A., Kawasumi, M., Usuki, A., Kojima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1990, *Synthesis and Properties of Nylon-6/clay Hybrids*, *MRS Symposium Proceedings*, vol. 171, s. 45–50.
- Okada, A., Usuki, A., 1995, *The Chemistry of Polymer-clay Hybrids*, *Materials Science and Engineering: C3*, s. 109–115.
- Okada, A., Usuki, A., 2006, *Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites*, *Macromolecular Materials Engineering*, 291, s. 1449–1476.
- Okamoto, M., 2005, *Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review*, w: Mallapragada, S. i Narasimhan, B. (Eds.), *Handbook of Biodegradable Polymeric Materials and Their Applications*, American Scientific Publishers, vol. 1, s. 1–45.
- Olsnats, C., Kaivo-oja, J., 2014, *European Packaging Industry Foresight Study – Identifying Global Drivers and Driven Packaging Industry Implications of the Global Megatrends*, *European Journal of Futures Research*, 2, 39–49.
- Oniszcuk-Jastrząbek, A., 2010, *Wybrane aspekty innowacji we współczesnym przedsiębiorstwie*, *Contemporary Economy Electronic Scientific Journal*, vol. 1, iss. 1 s. 37–48.
- Oslo Manual, 2005, *Podręcznik Oslo, Zasady gromadzenia i interpretacji danych dotyczących innowacji*, Wspólna publikacja OECD i Eurostatu, Paryż, wyd. 3 (wydanie polskie: Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, Departament Strategii i Rozwoju Nauki, Warszawa 2008).
- Oszust, M., Barczak, M., Dąbrowski, A., 2012, *Mezoporowate materiały krzemionkowe – charakterystyka i zastosowanie*, w: Ryczkowski, J. (red.), *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, Biuro Projektu Internetowa Promocja Nauki, Rzeszów, s. 53–67.



- Owens, G.J., Singh, R.K., Foroutan, F., Alqaysi, M., Han Ch.-M., Mahapatra, Ch., Kim, H.-W., Knowles, J.C., 2016, *Sol-Gel Based Materials for Biomedical Applications*, Progress in Materials Science, vol. 77, s. 1–79.
- de Paiva, L.B., Morales, A.R., Díaz, F.R.V., 2008, *Organoclays: Properties, Preparation and Applications*, Applied Clay Science, 42, s. 8–24.
- Pandey, S. Mishra, S.B., 2011, *Sol-Gel Derived Organic-inorganic Hybrid Materials: Synthesis, Characterizations and Applications*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 59, 73–94.
- PaperMart, 2014, *Global Packaging Market to Reach \$975 Billion Mark by 2018*, <http://papermart.in> [dostęp: 7.02.2017].
- Pasieczna-Patkowska, S., Olejnik, T., 2012, *Badania wybranych właściwości fizykochemicznych modyfikowanych grupami aminowymi mezoporowatych materiałów krzemionkowych*, w: Ryczkowski, J. (red.), *Adsorbenty i katalizatory. Wybrane technologie a środowisko*, Biuro Projektu Internetowa Promocja Nauki, Rzeszów, s. 69–91.
- Paul, D.R., Robeson, L.M., 2008, *Polymer Nanotechnology: Nanocomposites*, Polymer, 49, s. 3187–3204.
- Pavlidou, S., Papaspyrides, C.D., 2008, *A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites*, Progress in Polymer Science, 33, s. 1119–1198.
- Pawlicka, M., 2015, *Wymagania w zakresie badania materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością – tworzywa sztuczne, część I*, nr 1, FoodLex, s. 28–32.
- Peeterbroeck, S., Alexandre, M., Jerome, R., Dubois, Ph., 2005, *Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/Clay Nanocomposites: Effect of Clay Nature and Organic Modifiers on Morphology, Mechanical and Thermal Properties*, Polymer Degradation and Stability, 90, s. 288–294.
- Pena, C., de la Caba, K., Eceiza, A., Ruseckaite, R., Mondragon, I., 2010, *Enhancing Water Repellence and Mechanical Properties of Gelatin Films by Tannin Addition*, Bioresource Technology, 101, 6836–6842.
- Penczek, S., Pretula, J., Lewiński, P., 2013, *Polimery z odnawialnych surowców, polimery biodegradowalne*, Polimery, 11–12, s. 833–958.
- Pérez-Pérez, C., Regalado-González, C., Rodriguez-Rodriguez, C.A., Barbosa-Rodriguez, J.R., Villaseñor-Ortega, F., 2006, *Incorporation of Antimicrobial Agents in Food Packaging Films and Coatings*, w: Guevara-González, R.G., Torres-Pacheco, I. (Eds.), *Advances in Agricultural and Food Biotechnology*, Research Signpost, Kerala, India, s. 193–216.
- Pierre, A.C., Pajonk, G.M., 2002, *Chemistry of Aerogels and Their Applications*, Chemical Reviews, 102, s. 4243–4265.
- Pietras, P., 2015, *Żelatynowo-siloksanowe materiały hybrydowe. Synteza, właściwości i zastosowania*, praca doktorska, Poznań.
- Pillali, S.K., Ray, S.S., 2015, *Inorganic-Organic Hybrid Polymers for Food Packaging*, w: Cirillo, G., Spirizzi, U.G., Iemma, F. (Eds.), *Functional Polymers in Food Science. From Technology to Biology*, vol. 1, Food Packaging, Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, s. 281–332.
- PlasticsEurope Polska, 2016, *Raport roczny 2015*, s. 1–50.
- PlasticsEurope, 2013, *Tworzywa sztuczne – Fakty 2013*, s. 1–39.
- PlasticsEurope, 2016, *Tworzywa sztuczne – Fakty 2016*, s. 1–38.
- PMMI (Packaging Machinery Manufacturers Institute), The Association for Packaging and Processing Technologies, 2015, *Global Packaging Landscape: Growth, Trends & Innovations*, s. 1–20.



- Popławski, W., 2006, *Wiedza w innowacyjnym przedsiębiorstwie*, Ekonomika i Organizacja Przedsiębiorstwa, nr 6, s. 3–10.
- Przybylak, M., Maciejewski, H., Marciniak, B., 2013, *Synteza i charakterystyka silseskwioxanów o strukturze niecałkowicie skondensowanych klatek*, Polimery, 58, nr 10, s. 741–747.
- Puthussery, H., Prasad, R., Gorazda, K., Roy, Ipsita, 2015, *Production, Chemistry and Properties of Biopolymers in Food Science*, w: Cirillo, G., Spirizzi, U.G., Iemma, F. (Eds.), *Functional Polymers in Food Science. From Technology to Biology*, vol. 1, Food Packaging, Scrivener Publishing LLC, Salem, Massachusetts, s. 95–125.
- Rahman, M.M., Pervez, S., Nesaa, B., Khan, M., 2013, *Preparation and Characterization of Porous Scaffold Composite Films by Blending Chitosan and Gelatin Solutions for Skin Tissue Engineering*, Polymer International, 62, s. 79–86.
- Raman, N.K., Anderson, M.T., Brinker, C.J., 1996, *Template-based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas*, Chemistry of Materials, 8, s. 1682–1701.
- Ray, S.S. (Ed.), 2013, *Clay-Containing Polymer Nanocomposites: From Fundamentals to Real Applications*, Elsevier B.V.
- Ray, S.S., Bousmina, M., 2005, *Biodegradable Polymers and Their Layered Silicate Nanocomposites: In Greening the 21<sup>st</sup> Century Materials World*, Progress in Materials Science, 50, s. 962–1079.
- Ray, S.S., Okamoto, M., 2003a, *Biodegradable Polylactide and Its Nanocomposites: Opening a New Dimension for Plastics and Composites*, Macromolecular Rapid Communication, 24, s. 815–840.
- Ray, S.S., Okamoto, M., 2003b, *Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing*, Progress in Polymer Science, 28, s. 1539–1641.
- Reisfeld, R., 2006, *Doped Polymeric Systems Produced by Sol-Gel Technology: Optical Properties and Potential Industrial Applications*, Polimery, 51, no.2, s. 95–103.
- Ren, L., Tsuru, K., Hayakawa, S., Osaka, A., 2001a, *Sol-Gel Preparation and in Vitro Deposition of Apatite on Porous Gelatin-siloxane Hybrids*, Journal of Non-Crystalline Solids, 285, s. 116–122.
- Ren, L., Tsuru, K., Hayakawa, S., Osaka, A., 2001b, *Synthesis and Characterization of Gelatin-Siloxane Hybrids Derived through Sol-Gel Procedure*, Journal of Sol-Gel Science and Technology 21, s. 115–121.
- Ren, L., Tsuru, K., Hayakawa, S., Osaka, A., 2002, *Novel Approach to Fabricate Porous Gelatin-siloxane Hybrids for Bone Tissue Engineering*, Biomaterials, 23, s. 4765–4773.
- Rhim, J.-W., Park, H.-M., Ha, Ch.-S., 2013, *Bio-nanocomposites for Food Packaging Applications*, Progress in Polymer Science 38, s. 1629–1652.
- Romero, P., Sanchez, C., 2004, *Hybrid Materials, Functional Applications. An Introduction*, w: Gómez-Romero, P., Sanchez, C. (Eds.), *Functional Hybrid Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, s. 1–14.
- Romero, R.B., Paula Leite, C.A., Goncalves, MC., 2009, *The Effect of the Solvent on the Morphology of Cellulose Acetate/Montmorillonite Nanocomposites*, Polymer, 50, s. 161–170.
- Rozporządzenie delegowane Komisji (UE) nr 1363/2013 z dnia 12 grudnia 2013 r. zmieniające rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności w odniesieniu do definicji wytworzonych nanomateriałów, Dz.Urz. UE L 343/26, z 19.12.2013.

- Rozporządzenie Komisji (WE) nr 450/2009 z dnia 29 maja 2009 r. w sprawie aktywnych i inteligentnych materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością, Dz.U. L 135 z 30.05.2009, s. 3.
- Rozporządzenie Komisji (WE) Nr 10/2011 z dnia 14 stycznia 2011 r. w sprawie materiałów i wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, Dz.Urz. UE L 12/1 z 15.01.2011.
- Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 23 grudnia 2014 r. w sprawie znakowania poszczególnych rodzajów środków spożywczych, Dz.U. 2015, poz. 29.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 3 września 2014 r. w sprawie wzorów oznakowania opakowań, Dz.U. 2014, poz. 1298.
- Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 22 października 2013 r. w sprawie przykładowego wykazu wyrobów, które uznaje się albo nie uznaje się za opakowanie, Dz.U. 2013, poz. 1274.
- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2012 r. w sprawie oznakowania opakowań substancji niebezpiecznych i mieszanin niebezpiecznych oraz niektórych mieszanin, Dz.U. 2012, nr 0, poz. 445.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniające i uchylające dyrektywy 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniające rozporządzenie (WE) nr 1907/2006, Dz.Urz. UE L 353/2 z 31.12.2008.
- Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady (UE) nr 1169/2011 z dnia 25 października 2011 r. w sprawie przekazywania konsumentom informacji na temat żywności, zmiany rozporządzeń Parlamentu Europejskiego i Rady (WE) nr 1924/2006 i (WE) nr 1925/2006 oraz uchylenia dyrektywy Komisji 87/250/EWG, dyrektywy Rady 90/496/EWG, dyrektywy Komisji 1999/10/WE, dyrektywy 200/13/WE Parlamentu Europejskiego i Rady, dyrektyw Komisji 2002/67/WE i 2008/5/WE oraz rozporządzenia Komisji (WE) nr 608/2004, Dz.Urz. UE L 304/18, z 22.11.2011.
- Rozporządzenie (WE) Nr 1935/2004 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 27 października 2004 r. w sprawie materiałów i wyrobów przeznaczonych do kontaktu z żywnością oraz uchylające dyrektywy 80/590/EWG i 89/109/EWG, Dz.Urz. UE L 338/4 z 13.11.2004.
- Rynek opakowań w Polsce*, 2011, Departament Informacji Gospodarczej, Polska Agencja Informacji i Inwestycji Zagranicznych S.A., Warszawa.
- Samiey, B. Cheng, Ch-H., Wu, J., 2014, *Organic-inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review*, Materials, 7, s. 673–726.
- Sanchez, C., Soler-Illia, G.J. de A.A., Ribot, F., Lalot, T., Mayer, C.R., Cabuil, V., 2001, *Designed Hybrid Organic-inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks*, Chemistry of Materials, 13, s. 3061–3083.
- Sanchez, C., Arribart, H., Giraud Guille, M.M. 2005, *Biomimetism and Bioinspiration as Tools for the Design of Innovative Materials and Systems*, Nature Materials, vol. 4, s. 277–288.
- Sanchez, C., Belleville, P., Popall, M., Nicole, L., 2011, *Applications of Advanced Hybrid Organic-inorganic Nanomaterials: from Laboratory to Market*, Chemical Society Reviews, 40, s. 696–753.

- Sanchez, C., Julian, B., Belleville, P., Popall, M., 2005, *Applications of Hybrid Organic-inorganic Nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry, 15, s. 3559–3592.
- Sanchez, C., Lebeau, B., Chaput, F., Boilot, J-F., 2003, *Optical Properties of Functional Hybrid Organic-inorganic Nanocomposites*, Advanced Materials, 15, no. 23, s. 1969–1994.
- Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoie, C., Boissiere, C., Nicole, L., 2010, “Chimie Douce”: A Land of Opportunities for the Designed Construction of Functional Inorganic and Hybrid Organic-inorganic Nanomaterials, C.R. Chimie, 13, s. 3–39.
- Sanchez-Garcia, M.D., Gimenez, E., Lagaron, J.M., 2007, *Novel PET Nanocomposites of Interest in Food Packaging Applications and Comparative Barrier Performance with Biopolyester Nanocomposites*, Journal of Plastic Film & Sheeting, 23, 2, s. 133–148.
- Sánchez-Ortega, I., García-Almendárez, B.E., Santos-López, E.M., Amaro-Reyes, A., Barboza-Corona, J.E., Regalado, C., 2014, *Antimicrobial Edible Films and Coatings for Meat and Meat Products Preservation*, vol. 2014, Article ID 248935, s. 1–18.
- Schreiber, R., Gareis, H. (Eds.) 2007, *Gelatine Handbook Theory and Industrial Practice*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Shapiro, L., Cohen, S., 1997, *Novel Alginate Sponges for Cell Culture and Transplantation*, Biomaterials, 18, s. 538–590.
- Shea, K.J., Loy, D.A., 2001, *Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineered Hybrid Organic-Inorganic Materials*, Chemistry of Materials, 13 (10), s. 3306–3319.
- Silvestre, C., Duraccio, D., Cimmino, S., 2011, *Food packaging based on polymer nanomaterials*, Progress in Polymer Science, 36, s. 1766–1782.
- Sionkowski, G., Kaczmarek, H., 2010, *Polimery z nanocząstkami srebra – wybrane układy – otrzymywanie, właściwości, zastosowania*, 55, nr 7–8, s. 545–551.
- Smithers Pira, 2015, *The Future of Global Packaging to 2020*, <http://www.smitherspira.com/industry-market-reports/packaging/the-future-of-global-packaging-markets-to-2020> [dostęp: 6.02.2017].
- Smithers Pira, 2016, *Future Packaging Trends 2017*, <http://www.slideshare.net/adampage1976/future-packaging-trends-2017-from-smithers-pira> [dostęp: 6.02.2017].
- Sobczak, M., Ołędzka, E., Kołodziejski, W.L., Kuźmich, R., 2007, *Polimery do zastosowań farmaceutycznych*, Polimery, 52, nr 6, s. 411–420.
- Sojkin, B., 2003, *Zarządzanie produktem*, Polskie Wydawnictwo Ekonomiczne, Warszawa.
- Sojkin, B., Małecka, M., Olejniczak, T., Bakalarska, M. (red.), 2009, *Konsument wobec innowacji produktowych na rynku żywności*, Wydawnictwo Uniwersytetu Ekonomicznego w Poznaniu, Poznań.
- Soong, S.Y., Cohen, R.E., Boyce, M.C., Chen, W., 2008, *The Effects of Thermomechanical History and Strain Rate on Antiplasticization of PVC*, Polymer, 49, s. 1440–1443.
- Srtihammaraj, K., Magaraphan, R., Manuspiya, H., 2012, *Modified Porous Clay Heterostructures by Organic-Inorganic Hybrids for Nanocomposite Ethylene Scavenging/Sensor Packaging Film*, Packaging Technology and Science, 25, s. 63–72.
- Staroszczyk, H., Pielichowska, J., Sztuka, K., Stangret, J., Kołodziejska, I., 2012, *Molecular and Structural Characteristics of Cod Gelatin Films Modified with EDC and TGase*, Food Chemistry, 130, s. 335–343.
- Stawasz, E., 1999, *Innowacje a mała firma*, Wydawnictwo Uniwersytetu Łódzkiego, Łódź, s.11, 22.

- Stora Enso Packaging Solutions, 2015a, *Viewpoint. Future of Packaging for the Millennials*, 01/2015, s. 1–8, <http://www.storaensopack.com/press-media> [dostęp: 1.02.2017].
- Stora Enso Packaging Solutions, 2015b, *Viewpoint. The Future of online Packaging*, s. 1–8, <http://www.storaensopack.com/press-media> [dostęp: 1.02.2017].
- Strawhecker, K.E., Manias, E., 2000, *Structure and Properties of Poly(vinyl alcohol)/Na+ Montmorillonite Nanocomposites*, *Chemistry of Materials*, 12, s. 2943–2949.
- Suppakul, P., Miltz, J., Sonneveld, K., Bigger, S.W., 2003, *Active Packaging Technologies with an Emphasis on Antimicrobial Packaging and its Applications*, *Journal of Food Science*, vol. 68, no. 2, s. 408–420.
- Szymczak, J., Ankiel-Homa, M., 2004, *Warstwa wizualna opakowań jednostkowych – kreatorem wizerunku produktów kosmetycznych*, *Opakowanie*, 8, część I, s. 28–30.
- Szymczak, J., Ankiel-Homa, M., 2006, *Wykorzystanie opakowań jednostkowych w działaniach reklamowych i public relations przedsiębiorstw*, *Opakowanie*, 8, część I, s. 40–44.
- Szymczak, J., Ankiel-Homa, M., 2007, *Aktualne tendencje w opakowaniach kosmetyków*, *Opakowanie*, 2, s. 8–10.
- Szymczak, J., Ankiel-Homa, M., 2009a, *Znaczenie opakowań jednostkowych w tworzeniu wyobrażeń o produkcie*, *Opakowanie*, 9, s. 26–29.
- Szymczak, J., Ankiel-Homa, M., 2009b, *Możliwości wykorzystania opakowań jednostkowych jako nośnika „sales promotions”*, *Opakowanie*, 2, s. 20–22.
- Świdarska-Środa, A., Łojkowski, W., Lewandowska, M., Kurzydłowski, K.J., 2016, *Świat nanocząstek*, PWN, Warszawa.
- Šupová, M., Martynková, G.S., Barabaszová, K., 2011, *Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review*, *Science of Advanced Materials*, vol. 3, s. 1–25.
- Tang, H., Xiong, H., Tang, S., Zou, P., 2009, *A Starch-Based Biodegradable Film Modified by Nano Silicon Dioxide*, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 113, s. 34–40.
- Tidd, J., Bessant, J., 2013, *Zarządzanie innowacjami. Integracja zmian technologicznych, rynkowych i organizacyjnych*, rozdz. 1, *Innowacyjność – czym jest i dlaczego jest ważna?*, Wolters Kluwer, s. 21–88.
- Tkaczyk, S., 2008, *Stan aktualny i trendy w opakowalnictwie*, *Opakowanie*, 12, s. 6–9.
- Tkaczyk, S., 2014, *Zgłębiać rynek opakowań*, *Recykling*, 10, <http://e-czytelnia.abrys.pl/recykling/2014-10-787/wywiad-9185/zglebiac-rynek-opakowan-18641> [dostęp: 7.02.2017].
- United States Patent Application 20160161643, *Hybrid Epoxy-acrylic with Zirconium Oxide Nanocomposite for Curable Coatings*, Appl., no. 14/908046, publication date 6/09/2016.
- Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. Prawo ochrony środowiska, Dz.U. z 2016 r., poz. 672 ze zm.
- Ustawa z dnia 13 czerwca 2013 r. o gospodarce opakowaniami i odpadami opakowaniowymi, Dz.U. z 2016, poz. 1863 ze zm.
- Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P., 1993, *Synthesis and Barrier Properties of Two-dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates*, *Chemistry of Materials*, no. 5, s. 1694–1696.
- Vaia, R.A., Teukolsky, R.K., Giannelis, E.P., 1994, *Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates*, *Chemistry of Materials*, 6, s. 1017–1022.
- Vidotti, S.E., Chinellato, A.C., Hu, G.-H., Pessan, L.A., 2006, *Effects of Low Molar Mass Additives on the Molecular Mobility and Transport Properties of Polysulfone*, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 101, s. 825–832.

- Vinu, A., Gokulakrishnan, N., Mori, T., Ariga, K., 2008, *Immobilization of Biomolecules on Mesoporous Structured Materials*, w: Ruiz-Hitzky, E., Ariga, K., Lvov, Y. (Eds.), *Bio-inorganic Hybrid Nanomaterials*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim.
- Waché, R., Klopffer, M.-H., Gonzalez, S., 2015, *Characterization of Polymer Layered Silicate Nanocomposites by Rheology and Permeability Methods: Impact of the Interface Quality*, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP Energies nouvelles, vol. 70, no. 2, s. 267–277.
- Wang, D., Sun, G., Yu, L., 2011, *Recyclability of Cellulose Acetate Butyrate (CAB) Matrix for Controllable and Productive Fabrication of Thermoplastic Nanofibers*, Carbohydrate Polymers, 83, s. 1095–1100.
- Wang, X., Jana, S., 2013, *Synergistic Hybrid Organic-Inorganic Aerogels*, ACS Applied Materials & Interfaces, 5 (13), s. 6423–6429.
- Wang, R.Z., Suo, Z., Evans, A.G., Yao, N., Aksay, I.A., 2001, *Deformation Mechanisms in Nacre*, Journal of Materials Research, vol. 16, no. 9, s. 2485–2493.
- Warczyński, R., 2013, *Rynek maszyn pakujących w Polsce*, Opakowanie, 1, s. 56–59.
- Warczyński, R., 2017, *Rynek maszyn pakujących*, Opakowanie, 1, s. 32–35.
- Wasiak, W., 2009a, *Przemysł i rynek opakowań w Polsce (ujęcie makro)*, w: Wasiak, W. (red.), *Przemysł i rynek opakowań w Polsce*, Warszawa, s. 54–61.
- Wasiak, W., 2009b, *Rynek opakowań z tworzyw sztucznych*, w: Wasiak, W. (red.), *Przemysł i rynek opakowań w Polsce*, Warszawa, s. 98–100.
- Wasiak, W., 2011, *Przemysł i rynek opakowań w Polsce w ujęciu makro*, [www.portalspozywczy.pl](http://www.portalspozywczy.pl) [dostęp: 24.06.2016].
- Wasiak, W., 2014, *Przemysł i rynek opakowań w Polsce*, Magazyn Spożywczy, 2, s. 18–21.
- Wasiak, W., 2015, *Przemysł i rynek opakowań w Polsce – Raport PIO*, OOH Magazine, kwiecień – czerwiec 2015, s. 40–41.
- Wen, L., Wilkes G.L., 1996, *Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-Gel Approach*, Chemistry of Materials, 8, s. 1667–1681.
- Wojciechowska, P., 2011, *Nanocomposites for Food Packaging Applications*, Zeszyty Naukowe. Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, nr 217, s. 74–82.
- Wojciechowska, P., 2012, *The Effect of Concentration and Type of Plasticizer on the Mechanical Properties of Cellulose Acetate Butyrate Organic-Inorganic Hybrids*, w: Luqman, M. (Ed.), *Recent Advances in Plasticizers*, InTech, Rijeka, s. 141–164.
- Wojciechowska, P., 2015, *Materiały hybrydowe – ekoinnowacje na rynku opakowań*, Przegląd Komunalny, nr 1, s. 6–7.
- Wojciechowska, P., Foltynowicz, Z., 2009, *Synthesis of Organic-inorganic Hybrids Based on Cellulose Acetate Butyrate*, Polimery, 54, nr 11–12, s. 845–848.
- Wojciechowska, P., Foltynowicz, Z., 2010, *Effect of the Nanofiller on Mechanical Properties of Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites*, Zeszyty Naukowe. Uniwersytet Ekonomiczny w Poznaniu, nr 160, s. 91–98.
- Wojciechowska, P., Foltynowicz, Z., Nowicki, M., 2013a, *Cellulose Acetate Butyrate Nanocomposites Synthesized via Sol-Gel Method*, Polimery, 58, nr 7/8, s. 543–549.
- Wojciechowska, P., Foltynowicz, Z., Nowicki, M., 2013b, *Synthesis and Characterization of Modified Cellulose Acetate Propionate Nanocomposites via Sol-Gel Process*, Journal of Spectroscopy, article ID 616159, s. 1–8.



- Wojciechowska, P., Heimowska, A., Foltynowicz, Z., Rutkowska, M., 2011, *Degradability of Organic-inorganic Cellulose Acetate Butyrate Hybrids in Sea Water*, Polish Journal of Chemical Technology, 13, 2, s. 29–34.
- Wojciechowska, P., Kozak, W., 2012, *Oxygen Transmission Rate Measurements of Organoclay Nanocomposites Using Fluorescence Quenching Method*, w: Żuchowski, J., Zieliński, R. (Eds.), *Selected Aspects of Industrial Products Quality. Wybrane aspekty jakości wyrobów przemysłowych*, Wydawnictwo Naukowe Instytutu Technologii Eksploatacji – PIB, Radom, s. 168–175.
- Wojciechowska, P., Kozak, W., 2016, *Investigation of Transmission Oxygen Rate of Hybrid Materials Using Optical Method*, Towaroznawcze Problemy Jakości, 4/49, s. 81–88.
- Wojciechowska, P., Pietras, P., Maciejewski, H., 2014, *Synthesis, Characterization, and Thermal Properties of Organic-Inorganic Hybrids Based on Gelatin and Organomodified Silicones*, Advances in Polymer Technology, vol. 33, iss. S1, s. 21459 (E1–E8).
- Wojciechowski, A., 2007, *Infrastruktura w przechowywaniu towarów*, część 5, Logistyka 4, s. 45–48.
- Wu, X., Liu, Y., Li, X., Wen, P., Zhang, Y., Long, Y., Wang, X., Guo, Y., Xing, F., Gao, J., 2010, *Preparation of Aligned Porous Gelatin Scaffolds by Unidirectional Freeze-drying Method*, Acta Biomaterialia, 6, 3, s. 1167–11677.
- Xiao-e, L., Green, A.N.M., Haque, S.A., Mills, A., Durrant, J.R., 2004, *Light-driven Oxygen Scavenging by Titania/polymer Nanocomposite Films*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, vol. 162, s. 253–259.
- Xu, J., Li, T.D., Jiang, Q.W., Qiao, C.D., Cheng, J.Y., 2013, *Microstructure Transformation of PDMS-E Grafted Gelatin Polymers Induced by SDS and SDBS*, Colloids Surf B: Bio-interfaces, 103, s. 375–380.
- Yano, S., Iwata, K., Kurita, K., 1998, *Physical Properties and Structure of Organic-inorganic Hybrid Materials Produced by Sol-Gel Process*, Materials Science and Engineering, C6, s. 75–90.
- Young, S.K., Gemeinhardt, G.C., Sherman, J.W., Storey, R.F., Mauritz, K.A., Schiraldi, D.A., Polyakova, P., Hiltner, A., Baer, E., 2002, *Covalent and Non-covalently Coupled Polyester-inorganic Composite Materials*, Polymer, 43, s. 6101–6114.
- Youssef, A.M., 2013, *Polymer Nanocomposites as a New Trend for Packaging Applications*, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 52, s. 635–660.
- Yuan, J., Dunn, D., Clipse, N.M., Newton Jr., R.J., 2008, *Permeability Study on Cellulose Acetate Butyrate Coating Film*, Drug Delivery Technology, vol. 8, no. 2, s. 46–51.
- Zanetti, M., Lomakina, S., Camino, G., 2000, *Polymer Layered Silicate Nanocomposites*, Macromolecular Materials and Engineering, 279, s. 1–9.
- Zhang, Y., Han, J.H., 2010, *Crystallization of High-amylose Starch by the Addition of Plasticizers at Low and Intermediate Concentrations*, Journal of Food Science, vol. 75, no. 1, s. N8–N16.
- Zhang, O., Zhang, Ch., Wu, L., Hu, L., Hu, R., 2011, *Antiplasticizing Effect of MOCA on Poly(vinyl chloride)*, Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition.
- Zhoe, S., Wu, L., 2015, *Transparent Organic-inorganic Nanocomposite Coatings*, w: Grossman, R.F., Nwabunma, D. (Eds.), *Functional Polymer Coatings*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.



- Zhu, Y.P., Yuan, Z.Y, 2015, *History and Classification of Non-Siliceous Hybrid Materials*, w: *Mesoporous Organic-inorganic Non-siliceous Hybrid Materials. Basic Principles and Promising Multifunctionality*, Springer – Verlag, Berlin Heidelberg, s. 7–23.
- Zalecenie Komisji z dnia 12 maja 2009 r. w sprawie wdrażania zasad ochrony prywatności i ochrony danych w zastosowaniach wspieranych identyfikacją radiową (notyfikowana jako dokument nr C(2009) 3200), Dz.U. UE L 122/47 z 16.05.2009.
- Żak, K., 2005, *Bezpieczeństwo wieczek łatwotwieralnych puszek metalowych*, *Opakowanie*, 4, s. 12–13.
- Żakowska, H., 2004, *Wytyczne do wykonywania analizy cyklu życia (LCA) opakowań i ograniczenia tej metody*, *Opakowanie* 11, s. 20–23.
- Żakowska, H., 2005, *Recykling odpadów opakowaniowych*, Centralny Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Opakowań, Warszawa.
- Żakowska, H., 2008, *Systemy recyklingu odpadów opakowaniowych w aspekcie wymagań ochrony środowiska*, Wydawnictwo Akademii Ekonomicznej w Poznaniu, Poznań.
- Żakowska, H., 2012, *Przyszłość opakowań z biotworzyw*, w: Królak, B., Makulec, L., Wasiak, W. (red.), *Przyszłość opakowań z biotworzyw. Przemysł opakowań w Polsce. Stan. Perspektywy. Oferta*, Polska Izba Opakowań, Warszawa, s. 53–61.
- Żakowska, H., 2014, *Metoda LCA w logistyce odzysku odpadów opakowaniowych*, część 1, *Logistyka Odzysku*, 2 (11), s. 27–30.
- Żakowska, H., 2016a, *Funkcje opakowań w cyklu ich życia*, *Opakowanie*, 12, s. 70–73.
- Żakowska, H., 2016b, *Ocena zawartości źródeł odnawialnych w opakowaniach poprzez system certyfikacji*, *Problemy Jakości*, 3, s. 3–8.
- Żakowska, H., 2016c, *Trendy na rynku opakowań produktów konsumpcyjnych przeznaczonych do szybkiego obrotu (FMCG)*, *Logistyka Odzysku*, 3 (20), s. 27–29.
- Żelazowska, E., Pichniarczyk, P., Zawila, J., Sacha, S., 2013, *Technologia nanoszenia nanostrukturalnych powłok na szkło opakowaniowe*, *Opakowanie*, 3, s. 16–18.

## SPIS RYSUNKÓW

1. Funkcje opakowania i środowiska, w których są pełnione .....	16
2. Przykłady znaków stosowanych na opakowaniach .....	19
3. Kody GS1 DataBar rozszerzone spiętrzone.....	21
4. Typy materiałów hybrydowych.....	47
5. Rola organofunkcyjnych trialkoksylanów w procesie zol-żel .....	49
6. Rodzaje materiałów otrzymywanych metodą zol-żel.....	52
7. Reakcje w procesie zol-żel.....	53
8. Różnice w mechanizmie reakcji zol-żel w zależności od rodzaju zastosowanego katalizatora .....	54
9. Schemat reakcji zol-żel z udziałem trialkoksylanów .....	56
10. Trialkoksylany powszechnie stosowane jako prekursorzy w procesie zol-żel ...	57
11. Obrazy SEM przekrojów poprzecznych materiałów hybrydowych na bazie octanomaślanu celulozy .....	59
12. Schemat struktury chemicznej nanokompozytów na bazie octanomaślanu celulozy.....	63
13. Podstawowe typy struktur nanokompozytów polimerowych .....	68
14. Schemat procesu wytwarzania nanokompozytów metodą polimeryzacji <i>in situ</i> .....	69
15. Schemat procesu wytwarzania nanokompozytów metodą rozpuszczalnikową .	69
16. Schemat procesu wytwarzania nanokompozytów metodą wytłaczania.....	70
17. Typy struktur silseskwioxanów .....	74
18. Schemat struktury mostkowanych polisileskwioxanów .....	76
19. Schemat syntezy hybrydowych materiałów porowatych metodą <i>in situ</i> .....	81
20. Aerożele o różnych gęstościach (od lewej): 0,13 g/cm <sup>3</sup> , 0,15 g/cm <sup>3</sup> i 0,17 g/cm <sup>3</sup> i powierzchni właściwej, odpowiednio: 996,5 m <sup>2</sup> /g, 966,1 m <sup>2</sup> /g i 835,4 m <sup>2</sup> /g, otrzymane na bazie prekursora niekonwencjonalnego (z prawej) .....	83
21. Wzory chemiczne 3-(3-glicydoksypropylo)heptametylotrisiloksanu (ES) i poli[dimetylo][metylo,3-(2,2,3,3,4,4,5,5-oktafluoropentyloksy)propylo][metylo,3-glicydoksypropylo]siloksanu (EFS).....	86
22. Obrazy SEM ukazujące różne struktury żelatyny (A, B) i organiczno-nieorganicznej hybrydy na bazie żelatyny (C, D) zamrażanych w temp. -15°C (z lewej) i za pomocą ciekłego azotu (z prawej).....	88

23. Zdjęcie TEM nanokompozytu wtrąconego na bazie octanomaślanu celulozy i krzemianu warstwowego .....	108
24. Porównanie dróg dyfuzji tlenu dla: a) konwencjonalnego kompozytu, b) nanokompozytu polimerowego z udziałem krzemianu warstwowego.....	109
25. Schemat sposobu zdyspersgowania płytek glinokrzemianu warstwowego w stosunku do kierunku dyfuzji gazów.....	110
26. Wpływ stopnia agregacji płytek nanonapełniacza w matrycy polimerowej na względną przepuszczalność nanokompozytu .....	111
27. Porównanie wartości OTR dla niemodyfikowanego CAB i nanokompozytów na jego bazie z różnym udziałem nanonapełniacza .....	112
28. Porównanie wartości OTR dla materiałów hybrydowych na bazie CAB, CAP i niemodyfikowanych polimerów .....	117
29. Obraz AFM nanokompozytu na bazie octanopropionianu celulozy.....	118
30. Porównanie parametrów WVTR i OTR dla żelatyny niemodyfikowanej oraz materiałów hybrydowych bazie żelatyny i związków krzemooorganicznych .....	119
31. Obraz SEM przekroju poprzecznego wytworu papierowego z naniesioną powłoką materiału hybrydowego.....	121
32. Obraz SEM przekroju poprzecznego wytworu papierowego z powłoką hybrydową, z naniesioną metodą CVD warstwą SiO <sub>x</sub> .....	122
33. Strefy zahamowania wzrostu dla badanych folii: z żelatyny (G0), materiału hybrydowego (H0), żelatyny z EDTA (GE), materiału hybrydowego z EDTA (HE), na podłożu mikrobiologicznym zaszczerpionym zawiesiną grzyba z gatunku <i>C. albicans</i> (ACC 10231) .....	125
34. Porównanie stopnia spęczenia żelatyny niemodyfikowanej (G0), żelatynowo-siloksanowej hybrydy (H0) oraz hybrydowego materiału aktywnego z dodatkiem EDTA (H_EDTA) .....	127
35. Eksport opakowań do poszczególnych krajów Europy w latach 2012–2013 .....	134
36. Główni uczestnicy światowego rynku opakowań w 2015 roku .....	136
37. Struktura zużycia opakowań w Polsce według przeznaczenia .....	137
38. Struktura zużycia opakowań na świecie według przeznaczenia .....	138
39. Produkcja tworzyw sztucznych w Europie i na świecie w latach 2005–2015 .....	140
40. Rynek opakowań z tworzyw sztucznych z podziałem na segmenty.....	142
41. Zestawienie najczęściej stosowanych na świecie w 2014 roku rodzajów opakowań .....	144
42. Znak potwierdzający uzyskanie certyfikatu DIN CERTCO.....	147
43. Znaki potwierdzające zawartość surowców odnawialnych w materiale.....	148
44. Znak COBRO potwierdzający zawartość surowców odnawialnych w opakowaniach i materiałach opakowaniowych .....	148
45. Podział biotworzyw na tle konwencjonalnych polimerów .....	149
46. Porównanie wielkości globalnej produkcji biotworzyw biodegradowalnych i niebiodegradowalnych (lata 2016–2021) .....	151
47. Porównanie wskaźników tempa wzrostu światowego rynku opakowań według kryterium przeznaczenia opakowań (prognoza na lata 2015–2020) .....	154

48. Porównanie rynków opakowań w różnych regionach świata z uwzględnieniem rodzaju formy konstrukcyjnej .....	156
49. Liczba publikacji z obszaru organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych w okresie 1995–2016 .....	159
50. Liczba publikacji z obszaru nanokompozytów w okresie 1995–2016 .....	160
51. Liczba patentów dotyczących organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych w latach 1990–2016.....	161

## SPIS TABEL

1. Kategorie nowych produktów według Booz, Allen, Hamilton i przykłady innowacji opakowaniowych .....	31
2. Porównanie właściwości materiałów nieorganicznych i organicznych .....	44
3. Charakterystyka materiałów hybrydowych na bazie CAB i próbek niemodyfikowanego CAB z udziałem plastifikatorów: DEP, DBP, DOP, TEC, TEA, TBC .....	61
4. Wpływ rodzaju zastosowanego silanu i warunków reakcji na wartość wymiaru podstawowego modyfikowanego bentonitu .....	67
5. Charakterystyka żelatynowo-siloksanowych materiałów hybrydowych .....	86
6. Przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych stosowanych w optyce, elektronice i elektrotechnice .....	93
7. Wybrane przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych stosowanych jako powłoki ochronne .....	95
8. Wybrane przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych stosowanych w środkach transportu, materiałach konstrukcyjnych i przemyśle tekstylnym .....	99
9. Wybrane przykłady dostępnych na rynku materiałów hybrydowych w zastosowaniach biomedycznych i kosmetycznych .....	102
10. Porównanie właściwości mechanicznych dla poliamidu (nylon 6) i nanokompozytu na jego bazie z udziałem 4,7% wag. krzemianu .....	107
11. Porównanie wartości stopnia przenikania tlenu dla nanokompozytów na bazie PET, PLA, PHBV i PHB z udziałem 5% wag. nanonapełniacza .....	113
12. Przykłady nanokompozytów polimerowych dostępnych na rynku opakowaniowym .....	115
13. Wyniki badań oceny parametrów użytkowych papieru i wytworów papierowych modyfikowanych organiczno-nieorganicznym materiałem hybrydowym .....	120
14. Opakowania zawierające nanocząstki srebra dostępne na rynku .....	123
15. Wyniki badania właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu .....	126
16. Porównanie struktury zużycia opakowań w Polsce, Europie i na świecie według materiału opakowaniowego .....	139
17. Aktywność patentowa przedsiębiorstw w zakresie organiczno-nieorganicznych materiałów hybrydowych w latach 1950–2016 .....	162

Przemysł opakowań to obecnie jeden z najprężniej rozwijających się sektorów gospodarki światowej. Rosnące wymagania stawiane współczesnym opakowaniom wpływają na zmiany ich form konstrukcyjnych i stosowanie materiałów o specyficznych parametrach, np. wysokiej barierowości, odporności termicznej i mechanicznej, co stwarza przestrzeń do rozwoju innowacji opakowaniowych. W ten nurt wpisuje się prezentowana monografia. W opinii recenzenta, dr hab. inż. H. Żakowskiej, „stanowi ona oryginalną i spójną koncepcyjnie pracę badawczą o charakterze stosowanym. [...] tematyka z tego zakresu na krajowym rynku wydawniczym jest rzadko podejmowana. Uzyskane przez Autorkę wyniki potwierdzają możliwość wykorzystania organiczno-nieorganicznych układów hybrydowych jako innowacyjnych materiałów opakowaniowych, których właściwości można modyfikować w zależności od określonych zastosowań”. Książka ma charakter nowatorski i stanowi istotny wkład w rozwój nauki.

ISBN 978-83-7417-954-6

