

Hodnocení bariérových vlastností polymerních nanokompozitu

David Pištek

Bakalářská práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: David PIŠTĚK
Studijní program: B 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Chemie a technologie materiálů
Téma práce: Hodnocení bariérových vlastností polymerních nanokompozitů

Zásady pro vypracování:

Zpracujte literární rešerši na dané téma, momentální situaci ve výzkumu a hodnocení bariérových vlastností, jaké jsou metody pro jejich hodnocení a proč jsou důležité. Aplikujte výše uvedené na obalová materiály z nanokompozitních systémů. Odhadněte pravděpodobný trend výzkumu a případně použití v praxi.



Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Obalové materiály v průmyslu

Jílové minerály, prof. Weiss

Polymery, Štěpek, Puta, Zelinger

Polymer: výroba, struktura, vlastnosti a použití, J.Mleziva, J.Šňupánek

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Dagmar Měřinská, Ph.D.**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **23. listopadu 2005**

Termín odevzdání bakalářské práce: **26. května 2006**

Ve Zlíně dne 7. února 2006


prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan




prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

Dekuji vedoucí bakalářské práce Ing. Dagmar Merínské Ph.D. za odborné vedení, poskytnuté konzultace, cenné rady, připomínky při zpracování bakalářské práce a vlídný přístup.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíne, 03. 06. 2006

.....

podpis

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá hodnocením bariérových vlastností nanokompozitu. Hlavní důraz je kladen na možnost aplikace nanokompozitu v obalovém průmyslu. Pro své jedinečné vlastnosti, díky kterým by mohly nahradit běžně používané obalové materiály, se studuje vliv nanoplňiva na zlepšení bariérových vlastností. Předpokládá se, že nanokompozity by měly mít na rozdíl od běžně používaných plastových obalových materiálů výrazně lepší bariérové vlastnosti pro plyny a páry, proto by mohly zaručit delší použitelnost a zdravotní nezávadnost potravin při menší tloušťce fólie.

abstrakt ve světovém jazyce

This Bachelor's Thesis deals with an evaluation of the barrier properties of nanocomposites. Mainly they are studied due to the possibility of nanocomposite application in a packaging industry. The influence of nanofiller on barrier properties is observed because of the possible substitution of commonly used packaging materials by the nanocomposite ones. Nanocomposites are supposed to have significantly better barrier characteristics for gas and steam. In contrast to the commonly used plastic package materials, therefore they might provide a longer usage and health food safety at the lower film thickness.

OBSAH

ÚVOD	7
1 POLYMERNÍ KOMPOZITY	9
1.1 KOMPOZITY SE SESÍTOVANOU MATRICÍ	9
1.2 KOMPOZITY S TERMOPLASTICKOU MATRICÍ	10
2.0 NANOKOMPOZITY	12
2.1 NANOPLNIVA	12
2.2 JÍLOVÉ MINERÁLY	13
2.3 PŘÍPRAVA NANOKOMPOZITU	15
2.4 KOMPOUNDACE	18
2.5 VLASTNOSTI NANOKOMPOZITU	19
3.0 FÓLIE POUŽÍVANÉ V OBALOVÉ TECHNICE.....	21
3.1 MATERIÁLY POUŽÍVANÉ NA OBALY	22
3.2 MECHANICKÉ VLASTNOSTI FÓLIÍ	23
4.0 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI	24
4.1 PROPUSTNOST POLYMERU PRO PLYNY A PÁRY	24
4.3 STANOVENÍ PROPUSTNOSTI OBALU PRO PLYNY	26
5.0 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI NANOKOMPOZITU	28
5.1 PROPUSTNOST NANOKOMPOZITU PRO PLYNY A VODNÍ PÁRY.....	28
5.1.1 Propustnost nanokompozitu pro páry rozpouštědel.....	31
5.1.2 Nanokompozit s PE matricí.....	32
5.1.3 Nanokompozit s PP matricí.....	33
5.1.4 Nanokompozit s matricí z epoxidové pryskyrice	34
5.2 SIMULACE PROSTUPU MOLEKUL NANOKOMPOZITEM.....	35
ZÁVER.....	37
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	39
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLU A ZKRATEK	41
SEZNAM OBRÁZKU	43

ÚVOD

Polymerní kompozity jsou systémy, kde je k polymeru přidáno plnivo za účelem zlepšit některé z fyzikálně mechanických vlastností nebo snížit cenu. Plniva, která jsou přidávána k polymerum, kladně ovlivňují radu charakteristik plněné polymerní matrice v porovnání s neplněnými polymery, např. snižují horlavost. Na druhé straně také mohou nepříznivě ovlivňovat některé z vlastností související např. estetickým vzhledem, jako je nepruhlednost a krehkost. Proto je v poslední době věnována velká pozornost nanokompozitům. U nich jsou k polymeru přidány anorganické částice, které mají aspoň jeden rozměr v nanometrech a tím jsou v polymerní matici pouhým zrakem neviditelné.

Jako nanoplniva jsou používány jíly, které díky svým pozoruhodným schopnostem přijímat do své krystalové struktury polymerní řetězce a rozpadnout se na destičky o tloušťce jeden nanometr nachází dnes kromě tradičního uplatnění v keramice a stavebnictví využití i v papírenství, gumárenství, výrobě plastu, farmacii, kosmetice, jako selektivní a katalyzátory. Jako nanoplnivo se nejvíce využívá montmorillonit. Ten je běžnou složkou jílových minerálů a vzniká hlavně zvetřáváním sopečných popelů a skel. Montmorillonit se musí před použitím v nanokompozitech organicky modifikovat, při této úpravě se iontovou výměnou změny charakter montmorillonitu z hydrofilního na organofilní. Tím se upraví mísitelnost nanoplniva s polymerní maticí, zvětší se mezivrstevní vzdálenost. To je důležité pro následný krok delaminaci.

Jedním z významnějších uplatnění těchto moderních polymerních nanokompozitů by mohla být obalová technika pro potravinářský průmysl. Hlavně kvůli vlastnostem, které mají lepší než neplněné plasty nebo plasty plněné jinými plnivými. Nanokompozitní fólie může být pruhledná a i při menší tloušťce má lepší bariérové vlastnosti než běžně připravená fólie.

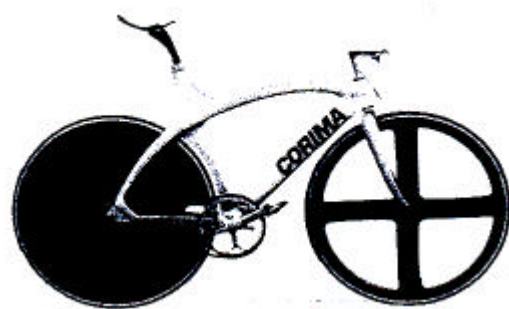
Použitím takto připravených obalových materiálů na potraviny lze prodloužit jejich životnost. Potravina není znehodnocována pronikajícími plyny, zvěncí a naopak z potraviny neuniká její aroma a další tekavé složky. Toho lze využít nejen při běžném používání potravin, ale hlavně při zásobování odlehlých míst a částečně tak vyřešit problémy s hladomorem.

Bariérové vlastnosti v obalové technice určují schopnost materiálu zabránit propustnosti plynu, vodních, organických a aromatických par. Propustnost pro molekuly pronikající látky je

závislá na několika faktorech, je to napr.: polarita polymeru, stupeň mekčení, pravidelnost usporádání atd. Dalším důležitým faktorem je celistvost membrány, protože látka může pronikat mikroskopickými póry a mikrotrhlinami. Tento nedostatek lze odstranit zvětšením tloušťky fólie. Propustnost pro plyny a páry lze určit z I. a II. Fickova zákona. Tyto zákony byly předloženy v roce 1855 a popisují difúzi hmoty.

1 POLYMERNÍ KOMPOZITY

Polymerní kompozity jsou systémy, u nichž tvoří polymer matrici, v níž je rozptýlena nepolymerní složka. Toto složení zajišťuje, že vyrobený kompozit má některé vlastnosti lepší než homopolymer, kopolymer nebo polymerní směs, ze kterých vychází. O vlastnostech u vzniklých kompozitu rozhoduje: prostorové uspořádání nepolymerního plniva, vlastnosti výchozích složek a



struktura a vlastnosti hraničních fází. (1)

Obr. 1. Aplikace vláknového kompozitu při konstrukci rámu sportovního kola (1)

Kompozity můžeme rozdělit na několik různých skupin, jak je podrobněji popsáno dále.

1.1 Kompozity se sesítovanou maticí

Polymerní matrice je reaktoplast, mohou to být polyesterové a epoxidové pryskyřice. A nepolymerní část, která zde slouží jako výztuž, jsou dlouhá vlákna. Nejpoužívanější jsou uhlíková a skleněná ve formě různých textilních tkanin.

Technologie výroby probíhá prosycováním výztuže pryskyřicí, následným vytvarováním výrobku a sesítování matrice.

Mechanické vlastnosti jsou dány orientací výztuže, která může být s jednosměrně orientovanými vlákny nebo silně anizotropní, vzniká skládáním různě orientovaných vrstev.

Přenos napětí je optimální když je soudržnost mezi vlákny a maticí velká, směr působící síly a orientace vlákna je stejná, mezní pomerné prodloužení matrice je několikanásobně větší než u vlákna.

Kompozity se sesítovanou maticí se používají, jako konstrukční materiál pro svou vysokou pevnost a tuhost, v leteckém a automobilovém průmyslu a pod. Epoxidové pryskyřice

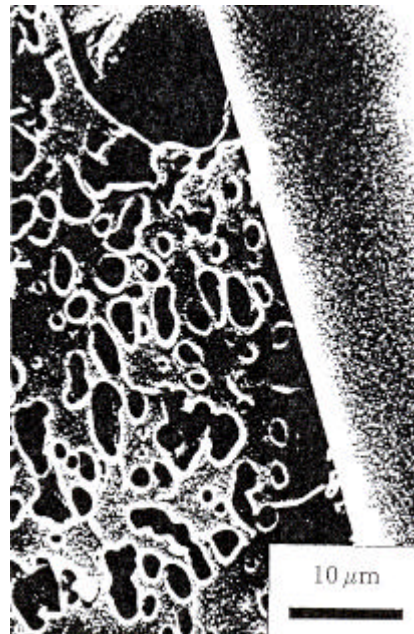
s uhlíkovými vlákny mají perfektní adhezi vlákna a matrice a proto se používají jako náhrada kovu a keramiky. (1)

1.2 Kompozity s termoplastickou matricí

Matricí je termoplast a plniva jsou typu: izometrická například skleněné kulčky; vrstevnatá, výška je rádově větší než průměr například slída nebo mastek; vláknitá mají vysoký poměr délky k průměru vlákna; nanoplňiva jsou vrstevnatá plniva s tloušťkou v jednotkách nm.

Výroba probíhá většinou mícháním plniva do polymerní matrice vtavenine, při splnění technologie výroby je dobrá dispergace plniva v matrici.

Termoplastické kompozity s částicemi nebo krátkými vlákny mají oproti homopolymeru, z něhož vychází, nižší teplotní roztažnost, vyšší tepelnou vodivost, zvýšený modul pružnosti, vyšší viskozitu taveniny, většinou nižší elasticitu, nižší horlavost, vyšší hustotu svýjimkou přídavku celulózových vláken. (1)



Obr. 2. Morfologie kompozitu s polymerní matricí a plnivem ve formě vláken (TEM) (2)

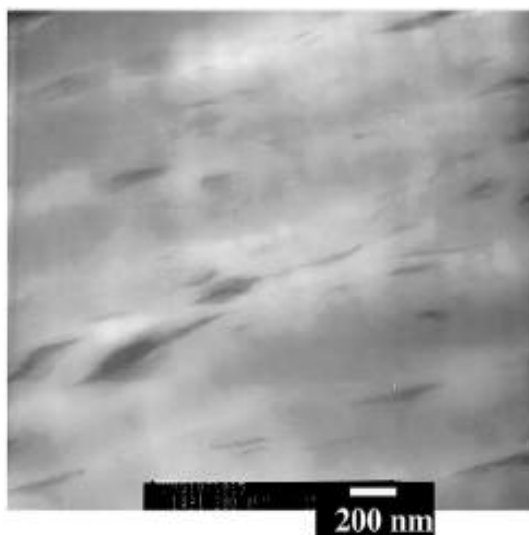
Nevýhodou těchto kompozitů je nutnost vysokého plnění plnivem pro dosažení potřebného efektu, čímž se ovlivní většinou negativně ostatní vlastnosti výsledného kompozitu. Proto se

v poslední době začínají prosazovat nanokompozity, kde je množství plniv potřebných pro dosažení potřebných vlastností okolo 2,5%(3), což znamená, že hustota polymeru se téměř nezmení.

2.0 NANOKOMPOZITY

Nanokompozity jsou poměrně nové materiály a představují aktuální trend ve výzkumu polymerních materiálů. Ve srovnání s jednosložkovými homopolymerními materiály vykazují polymerní nanokompozity už i s velmi nízkým obsahem anorganického plniva výrazné zlepšení mechanických vlastností jako jsou pevnost a tuhost, a naopak, výrazně se napr. snižuje propustnost polymerní matrice pro plyny nebo kapaliny a její horlavost.(4)

Obr. 3. Morfologie PE nanokompozitu (TEM) (5)



2.1 Nanoplňiva

Jako nanokompozitní plnivo označujeme materiál, kde má minimálně jedna složka alespoň jeden rozměr vnanometrech, což je 10^{-9} m. Nanocástice mohou být podle tvaru: izometrické; whiskery; jehlickové; nanotrubicky jsou grafitové, mají vnitřní průměr asi 5 nm, vnější asi 10 nm, mechanické vlastnosti jejich nanokompozitu jsou srovnatelné s konvenčními vlákny a plnivy, ale tokové by měly být výhodnější; destičkové neboli vrstevnaté u nichž je tloušťka v nm, délka a šířka v desetinách až celých μm , což je 10^{-6} m.

V současné době je, u nanokompozitu nejvýhodnější používat jako nanoplňivo jílové minerály, hlavně jíly – smektity nebo jíly. Z důvodu pozoruhodné schopnosti jílu přijímat do své krystalické struktury polymery. (2,3,4,6,7)

2.2 Jílové minerály

Jílové minerály patří mezi nejrozšířenější horniny zemské kůry. Tvoří podstatnou část pudního horizontu, který je zásadní pro vývoj lidstva a byl také jednou z prvních surovin, kterou se lidstvo naučilo využívat.

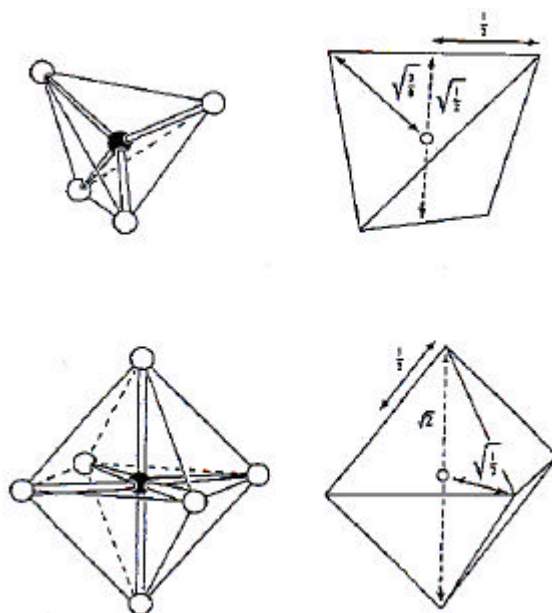
Jíl lze definovat, podle závěru nomenklaturních komisí AIPEA (Association Internationale Pour l'Étude des Argiles) a CMS (Clay Minerals Society): „Jíl je smesný přírodní materiál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při primereném obsahu vody a ztvrdne po vysušení či vypálení.“ Součástí jílu jsou především fylosilikáty, což je silikát z vrstvenou strukturou, dále jsou zde zastoupeny jiné minerály a organická hmota. Mezi minerály obsažené v jílu mohou patřit krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 , zeolity, živce, oxidy a hydroxidy železa a hliníku. Tyto příměsi mohou ovlivňovat plasticitu a konečné vlastnosti po vypálení či vysušení.

Minerály přítomné v jílech lze rozdělit podle nomenklaturní komise na:

- Jílové minerály, sem patří hlavně všechny fylosilikáty, další minerály například minerály skupiny alofánu, některé hydroxidy, oxy-hydroxidy a oxidy, tyto složky udělují jílu plastické chování a vytvrzují jíl po vysušení či vypálení. Kromě fylosilikátu jsou ostatní složky zastoupeny jen minoritně.
- Doprovodné minerály, jsou látky, které mohou být v jílech obsažené, ale nepatří mezi jílové minerály. (8)

Fylosilikáty

Fylosilikáty jsou jednou z hlavních složek jílových minerálů. Můžou mít strukturu **tetraedru** $[\text{TO}_4]^{m-}$ a **oktaedru** $[\text{MA}_6]^{n-}$. T jsou centrální kationty u tetraedru, nejčastěji je to Si^{4+} . M je centrální kationt oktaedru, může to být například: Al^{3+} , Fe^{3+} a jiné. (8)



Obr. 4. Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole). Černým kroužkem jsou vyznačené centrální kationty a prázdným anionty. (8)

Planární fylosilikáty jsou složeny z dvourozmerných sítí tetraedru. Jednotlivé vrstvy mohou být mezi sebou spojeny například systémem vodíkových vazeb tak, že vytvářejí základní jednotku struktury. Prostor mezi dvěma vrstvami je označován, jako *mezivrství*. Mezivrstevní materiál je soubor iontu a atomu, koordinacních polyedru a jiných sítí umístěných v mezivrství. (8)

Minerály skupiny smektitu

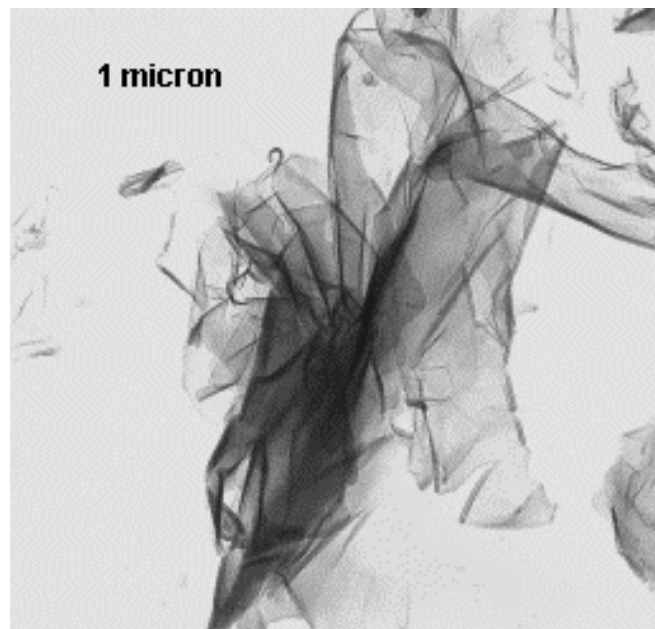
Tyto minerály jsou jedny z technicky nejvýznamnějších jílových minerálů. Jejich přesnou strukturu je problém přesně určit, protože to jsou velmi malé krystalky s často porušenou strukturou. Lze je rozdělit do jednotlivých skupin podle tetraedrické a oktaedrické substituce a to na: montmorillonit, beidellit, nontronit a volkonskoit. Technologicky nejvíce využívaný a nejrozšířenější je z nich montmorillonit a beidellit.

Montmorillonit, lze jej charakterizovat tak, že u tetraedrické pozice nedochází téměř k žádné substituci Al^{3+} za Si^{4+} . Náboj vrstvy pak vyvolává především substituce na oktaedru. Různorodost v chemickém složení montmorillonitu vedla k tomu, že se montmorillonit dělí podle výskytu a složení na několik typu. Jsou to například: typ Wyoming, typ chambers, typ otay atd.

Montmorillonit je společně s ostatními vrstvenými silikátovými jíly hydrofilní. Proto není neupravený příliš vhodný jako nanoplňivo, nedocházelo by k interkalaci mezi polymerní maticí a plnivem. Montmorillonit se musí před použitím modifikovat, to se dělá nejčastěji iontovou výměnou. Při které jsou kationy na povrchu nahrazeny malými molekulami kationu.

Beidellit je charakteristický tím, že na tetraedrické pozici dochází k substituci Al^{3+} za Si^{4+} a oktaedrická substituce R^{2+} za Al^{3+} je velmi malá .

Mezivrství smektitu, může obsahovat jak jednomocné (Na^+ , K^+) tak dvojmocné (Ca^{2+} , Mg^{2+}) kationty.(8)



Obr. 5. Morfologie montmorillonitu (TEM) (9)

2.3 Příprava nanokompozitu

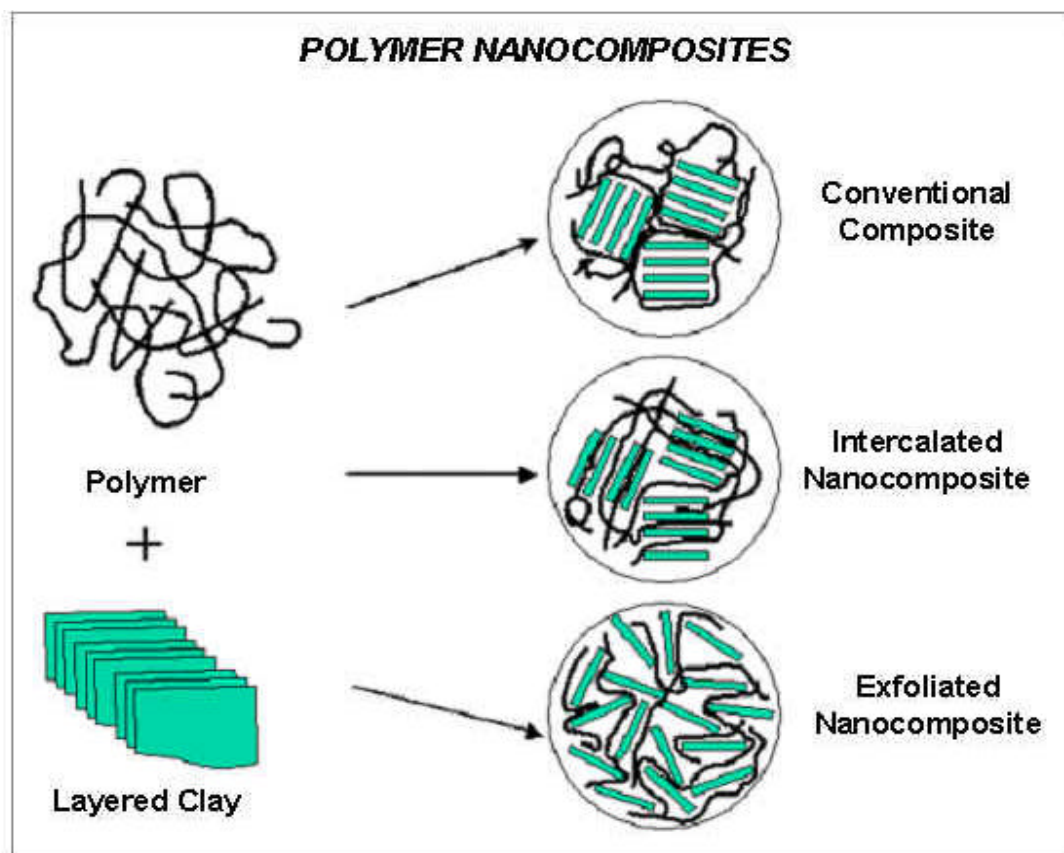
Pro dosažení požadovaných vlastností nanokompozitu je zapotřebí dosáhnout zabudování řetězcu polymeru do vrstvenaté struktury jílu. Nebo-li interkalaci polymeru do prostoru mezivrstvy. Cehož se při přípravě dosahuje několika způsoby:

- **Exfoliace – adsorpce** – v rozpouštědle v němž je polymer rozpustný a jsou v něm dispergovány jednotlivé vrstvy silikátu, rozpustíme polymer. Polymer se adsorbuje na vrstvy

silikátu, poté odstraníme rozpouštědlo srážením, nebo odparením. Tímto výrobním způsobem může vzniknout exfoliovaná (delaminovaná) struktura, při níž jsou vrstvy silikátu ve formě tenkých destiček a jsou rovnoměrně rozmístěny v polymerní matici. Nebo se může vytvořit uspořádaná mnohavrstvá (interkalovaná) struktura. Výsledná struktura závisí na použitých výchozích látkách a způsobu a rychlosti odstranění rozpouštědla, nebo způsobu polymerace. Tato metoda se používá pro vodou rozpustné polymery, při emulzní polymeraci u vodou nerozpustných polymeru (PMMA, PS), nebo emulzní polymerací, kterou byly získány interkalované struktury.

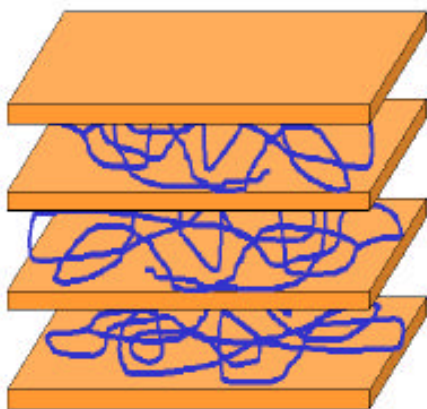
- **In situ – interkalací polymerace** – monomerem, nebo roztokem monomeru se nabobtná plnivo. Výsledná polymerace, pak probíhá přímo mezi destičkami. Vlastní polymeraci můžeme iniciovat teplem, zářením, difúzí iniciátoru nebo fixací iniciátoru do mezivrstvy. Používá se pro reaktoplasty (epoxydy) a PA.
- **Interkalace vtavenine** – vzniká přímým mícháním roztavené polymerní matrice splnivo. Polymer vniká do mezivrstev plniva a může vytvořit interkalovanou, nebo exfoliovanou strukturu. Výslednou strukturu ovlivňují parametry míchání a molární hmotnost polymeru. Tento způsob výroby vyžaduje dostatečnou kompatibilitu povrchu vrstev s polymerní maticí. Používá se pro PS, EVA, SBS, PA...
- **In situ – příprava silikátu** – vzniká ve vodném roztoku, který obsahuje stavební části silikátu a polymer. Polymer sám způsobí nukleaci a růst anorganických krystalů a zůstane uzavřen mezi rostoucími vrstvami. Tato metoda je založena na samoorganizujících silách. (2,3,4,6,7)

Struktura nanokompozitu



Obr. 6. Možné struktury polymerních nanokompozitu (10)

U konvenčních kompozitu polymerní řetězce nevniknou mezi jednotlivé vrstvy a proto nedojde k rozdispergování jednotlivých vrstev – materiál působí jako mikrokompozit. V interkalované strukture vniknou řetězce polymeru mezi jednotlivé vrstvy a tím dojde k jejich oddálení, ale bloky plniva zůstanou pohromadě (obr.7 A). Pokud dojde k úplnému oddálení a jednotlivé vrstvy se vzájemně neovlivňují vzniká exfoliovaná (delaminovaná) struktura (obr. 7 B)



Obr. 7 A. Interkalovaná struktura (11)



Obr. 7 B. Exfoliovaná struktura (11)

2.4 Kompoundace

Kompoundace je jednou z nejdůležitějších a nejsložitějších fází při přípravě nanokompozitu. V tomto kroku se smíchá předem upravený montmorillonit s polymerní matricí. Při míchání musí dojít k co největší dispergaci exfoliovaných částic plniva v polymeru, ale zároveň se musí dbát na to, aby co nejméně docházelo k degradaci vlastního polymeru a modifikovaného montmorillonitu.

Obtížná je i kompoundace nepolárních polymeru s montmorillonitem, který je běžně hydrofilní. Tyto komplikace nastávají hlavně u polyolefinu, konkrétně pak u PP a PE. Aby bylo dosaženo dobré adheze mezi polymerní matricí a plnivem, musí se montmorillonit chemicky upravit organofilizací. Polymerní matrici v podobě PP lze upravit vnesením polárních skupin do polymerního řetězce, k tomu se používá PP upravený maleinanhydridem, který pak působí jako kompatibilizátor. Těmito úpravami dojde k zlepšení mezifázové soudržnosti (afinity) mezi polymerní matricí a plnivem.

Kompoundace probíhá na rozmíchávacích zařízeních. K tomuto se používají jednošnekové nebo dvoušnekové stroje, které musí systému dodat dostatečnou energii k překonání vazebných sil mezi jednotlivými vrstvami montmorillonitu. Stupen rozdispergování

nanoplňiva v polymerní matrici určuje velikost namáhání při kompondaci. Velikost namáhání nanokompozitu je stanoveno počtem otáček nebo konstrukcí použitého stroje.

Rozložení, rozmístění a stupeň exfoliace nanoplňiv v polymerní matrici, který vzniká při kompondaci je stežejní pro výchozí vlastnosti připraveného nanokompozitu. Ke studiu tohoto rozložení se používá rentgenová difrakce (XRD) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Bariérové vlastnosti závisí na stupni plnění a exfoliavi nanoplňiva se zvyšujícím množstvím nanoplňiva se zvyšuje *klikatost* cest, které musí pronikající molekula projít. Rovnomernost rozložení nanoplňiva je důležitá pro to, aby molekuly neprocházely místem fólie s menší koncentrací plňiv nebo jinou orientací. Orientace plňiva by měla být ve všech místech fólie stejná, jako nejvýhodnější, pro co největší překážku kladenou procházejícím plynem, se jeví kolmá orientace destiček na směr toku procházející látky. (12, 13, 14)

2.5 Vlastnosti nanokompozitu

Nanokompozity mají jiné, většinou lepší vlastnosti než tradiční polymery, což je zapříčineno velmi malým přídavkem nanoplňiva. Na výsledné vlastnosti má vliv použitý polymer, nanoplňiva a způsob přípravy, který zvolíme.

Pevnost, i když se výsledky pro různé systémy liší, je většinou vyšší než u normálních kompozitu, kde je větší závislost na adhezi matrice a plňiva. Protážení při pretržení je u většiny systému lepší než pro mikrokompozity. Mikrokompozit je materiál u něhož je v polymerní matrici rozptýleno plňivo, které má alespon jeden rozměr v mikrometrech. U houževnatosti jsou nejednoznačné výsledky pro různé systémy, ale lze říct, že dochází k menšímu snížení v porovnání s mikrokompozity.

Reologické vlastnosti, které jsou důležité hlavně při zpracování polymerního systému, jsou při dynamickém namáhání a malých smykových rychlostech jako u kompozitu plněnými malými částicemi. Při vyšších smykových rychlostech, které odpovídají zpracování polymeru dojde k orientaci destiček (nanoplňiva) a viskozita je pak srovnatelná s homopolymerem.

U bariérových vlastností, konkrétně pak pro propustnost plynu a vodních par dochází již při malém množství silikátu k velkému zlepšení, zvláště když jsou destičky orientovány kolmo

na smer toku látky, v porovnání s tradičními polymerními materiály. Optické vlastnosti jsou stejné jako pro čistou polymerní matici z důvodu malé tloušťky a koncentrace nanoplňiva – nesnižuje se čírost matrice.

Nehorlavost nanokompozitu má z důvodu nehorlavosti plniv pozitivní účinky, jako u normálních kompozitů. Hustota je při malé koncentraci nanoplňiva nepatrně vyšší než u čisté matrice. (2,3,4,6,7)

3.0 FÓLIE POUŽÍVANÉ V OBALOVÉ TECHNICE

Fólii lze obecně definovat, jako plošný a zpravidla ohebný útvar, jehož tloušťka většinou nepřekročí 1 mm. Podle tloušťky a použitého materiálu se volí nejvhodnější výrobní způsob. (15)



Obr. 8. Transparentní LD PE fólie (16)

Množství používaných plastů na obaly stále stoupá, hlavně proto, že obaly z polymeru mají v porovnání s jinými používanými materiály vhodnější vlastnosti a to hlavně: polymerní obaly mají lepší ochrannou funkci takto obaleného výrobku, obalové systémy lze velmi dobře zautomatizovat z čehož vyplývá lepší ekonomičnost výroby. (17)

Výrobní způsoby pro výrobu fólií pro obaly jsou hlavně:

- válcování
- vytlačování
- vyfukování



Obr. 9. Sáčkové balení z fólií na základě laminátu PET/lak na bázi kopolymeru vinylchlorid-vinylidenchloridu. (17)

3.1 Materiály používané na obaly

Plastové obaly lze rozdelit na:

- Tuhé obaly, do této skupiny spadají duté výrobky z plastu. Tyto obaly se zhotovují většinou vyfukováním z PVC, PET, PE... o objemu od několika ml až po velkorozměrové nádoby o objemu několika tisíc litru.
- Fóliové materiály, tyto obalové materiály se zhotovují různými technologiemi, které jsou popsány výše. Jako materiál se používá nejčastěji: PE-lineární i rozvětvený, PP, PVC, PS, Celofán... (17)

Odhaduje se, že 35% celkové produkce potravin se zkazí z důvodu neodborného balení a skladování. (18) Protože asi 200 miliónu lidí (19) trpí nedostatečnou výživou, hlavně z důvodu odlehlosti kritických míst a tím pádem pomalou rychlostí zásobování. Je snaha, aby obalové materiály měly vhodné vlastnosti, hlavně propustnost pro různé plyny, tak aby se potravina dostala až ke koncovému uživateli v nezmenené formě.

3.2 Mechanické vlastnosti fólií

Mechanické vlastnosti materiálu určují schopnost materiálu odolávat mechanickému namáhání. Mechanické vlastnosti lze rozdelit na základní a speciální. Základní mechanické vlastnosti určují obecné požadavky na kvalitu materiálu, jsou měřeny klasicky definovanými charakteristikami, nevztahují se pouze k určitému typu lomového procesu a jejich charakteristiky se určují na zkušebních tělesech jednotných velikostí a tvaru. Speciální mechanické vlastnosti mají přímý vztah k lomovému procesu a jejich charakteristiky, často závisí na způsobu, kterým jsou namáhány, velikosti a tvaru zkušebního tělesa. K stanovování mechanických vlastností se používá celá řada měřících postupů. (20)

4.0 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI

Bariérové vlastnosti popisují u polymerních materiálu propustnost plynu, vodních par a organických par. Propustnost obema směry (difúzi) umožňují molekuly, které jsou v polymerní matici ve formě neusporádané sítě. (17, 21)

4.1 Propustnost polymeru pro plyny a páry

V obalové technice se kladou na obaly různé požadavky z hlediska jeho propustnosti. Propustnost, kterou má obal pro vodní páru a pro plyny má velký vliv na kvalitu a odolnost baleného výrobku. Například přítomnost kyslíku může vyvolávat oxidaci, která je u baleného výrobku nežádoucí. Proto je pro obalovou techniku propustnost obalu a jeho stanovení velmi důležitá.

Propustnost u polymeru je přenos hmoty membránou z plastu, která bývá vyvolána gradientem koncentrace, tlaku nebo teploty po obou stranách membrány. Mechanismus propustnosti je velmi složitý, závisí na charakteru membrány, okolních vlivech a na pronikající látce, která je polymerem nejdříve sorbována, pak se v něm rozpustí, difunduje membránou a desorbuje z její druhé strany. (17,19)

“Difúze vizotropních materiálech se za stálého tlaku a teploty řídí Fickovými zákony. Podle 1. Fickova zákona je hustota difúzního toku látky (i) úměrná gradientu její koncentrace $\partial c / \partial x$. Stacionární jednosměrnou difúzi ve směru koordináty x lze vyjádřit vztahem” (17)

$$i = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

kde i je množství látky prošlé kolmo jednotkovou plochou za jednotkový čas,
 D je difúzní koeficient, který je obecně funkcí teploty, tlaku nebo koncentrace,
 c je koncentrace difundující látky.

“Rozložení koncentrace difundující látky v závislosti na poloze x a case t vyjadruje 2. Fickuv zákon, který plyne ze vztahu (1) a rovnice kontinuity v nereagujících systémech:“(17)

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial i}{\partial x} = 0 \quad (2)$$

Pro obaly je nejdůležitější propustnost pro plyny a páry, protože se musí plyn, aby prošel membránou v ní rozpustit. Lze vypočítat, pokud je znám vnější tlak (p) a koncentrace difundující látky (c), rozpustnost plynu (S) podle vztahu

$$c = Sp \quad (3)$$

Koeficient propustnosti (permeability) P lze tedy definovat:

$$P = DS \quad (4)$$

Koeficient propustnosti je součinem difúzního koeficientu a rozpustnosti. Proces přenosu plynu nebo par skrze membránu zplatu tedy charakterizuje koeficient difúze a propustnosti, stejně jako rozpustnost. (17)

“Difúzní koeficient D , množství látky prošlé jednotkovou plochou za jednotkový čas při jednotkovém koncentracním gradientu, má jednotku m^2s^{-1} , obvykle však bývá vyjadrován v cm^2s^{-1} . Koeficient propustnosti (P) udává množství látky (m^3) prošlé jednotkovou plochou za jednotkový čas při jednotkovém gradientu tlaku a v soustavě SI má jednotku $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$.“(17)

“Rozpustnost plynu nebo par (S) vyjadruje množství látky vm^3 (mereno za normálních podmínek) rozpuštěné v 1 m^3 rozpouštědla (polymeru) za parciálního tlaku 1 Pa a při udané teplotě.“(17)

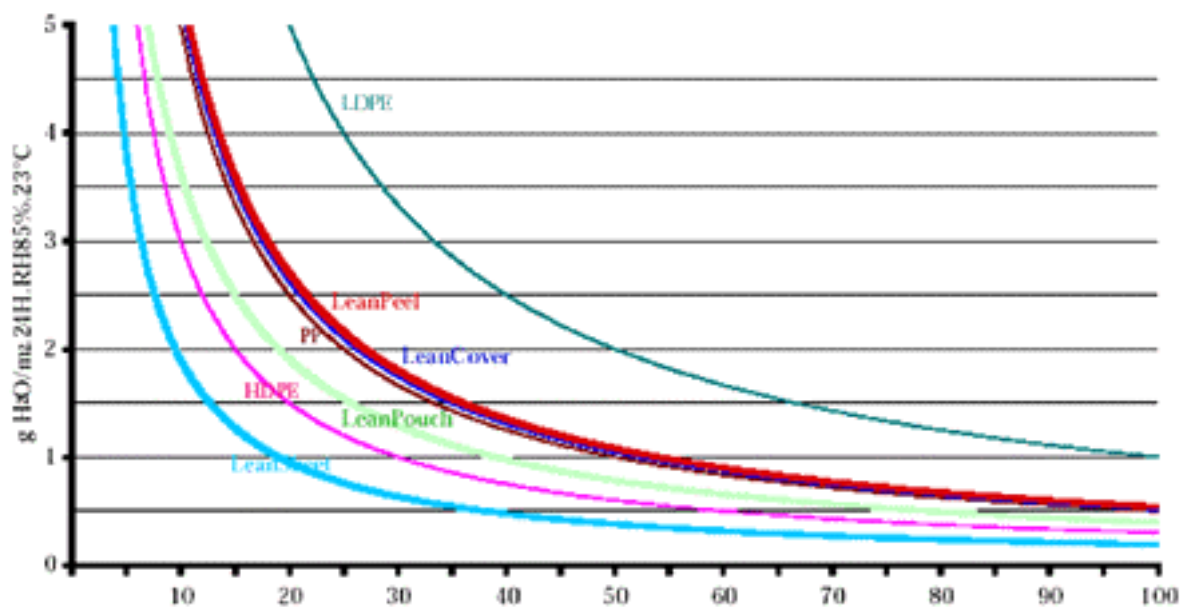
Vlastnosti pronikající látky nemají přímý vliv na propustnost. Hmotnost, forma, objem a druh difundujících molekul určují difúzní koeficient a mají vliv na hodnoty rozpustnosti. Na koeficient propustnosti má velký vliv druh a struktura polymeru. Pro plyny a páry mají největší propustnost vysokoelastické polymery typu kaučuk, nejnižší propustnost mají naopak tuhé

polymery, které mají mnoho polárních skupin a obsahují mnoho příčných fyzikálních a chemických vazeb. (17)

4.3 Stanovení propustnosti obalu pro plyny

Ke stanovení propustnosti u plastu se používá přímá a nepřímá metoda. Nepřímou metodou se experimentálně stanoví dva parametry a třetí se vypočítá ze vztahu (4). Kurčení rozpustnosti plynu nebo par se používají sorpční přístroje. Ke stanovení adsorbovaného se používá například manometrická metoda. Difúzní koeficient se stanovuje z 2. Fickova zákona.

Propustnost obalu přímou metodou se určuje množstvím plynu, které za daných podmínek projdou membránou z plastu. Následně se z experimentu vypočítá koeficient propustnosti (P). Pro stanovení se používá přístroj, jehož dve komory jsou odděleny membránou z plastu. Jedna z komor je naplněna plynem nebo parou, který proniká do druhé komory přes membránu. Množství prošlého plynu v druhé komore se určí ze změny jeho tlaku, objemu, hmotnosti nebo jeho koncentrace. Množství par, které projde obalem se stanovují na přístroji, který je složen ze zkušební misky s vysoušedlem (napr. silikagel), tato miska je přikrytá zkušebním vzorkem. Celá aparatura je umístěna v klimatizovaném prostředí. Množství par projitých vzorkem materiálu se stanoví hmotnostním přírůstkem zkušební misky. (17)



Obr. 10. Propustnost vodních par (g) v závislosti na tloušťce fólie (μm) (22)

Pri sledování propustnosti u PET, upraveného malým množstvím aromatického komonomeru pro kyslík, byla zjištěna závislost mezi rozpustností O_2 a T_g . Pri této studii byla zmapována závislost volného objemu na vzrсту teploty pri změně pohybu polymerních segmentu.

Vliv vodních par na propustnost je možný dvema způsoby. Vprvním případě dojde vlivem vody k zbobtnání fólie a tím i k zvýšení propustnosti pro plyny. Vpřípade druhém, kdy fólie vodu neabsorbuje se vytvoří na povrchu fólie vodní plyn a tím i difúzní zábrana pro pronikající plyn, dojde k snížení propustnosti pro plyny. Proto je důležité pri měření propustnosti pro plyny udávat i relativní vlhkost, pri které byl pokus proveden.

Pri měření propustnosti u kopolymeru EVA pro CO_2 a vody bylo stanoveno, že je značně závislá na obsahu vinylacetátu. Pri vyšším obsahu VA došlo zároveň i k zvýšení propustnosti pro H_2O . U CO_2 byla charakterizována empirická křivka s konstantním difúzním objemem. Ztohoto měření lze usuzovat, že kopolymery s obsahem 50 až 70% VA jsou vhodné pro materiály s vysokými požadavky na bariérové vlastnosti. (12)

5.0 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI NANOKOMPOZITU

Organicko-anorganické nanokompozitové materiály přitahují velký zájem, protože přidavek nanoplňiva hlavně organicky upraveným montmorillonitem k polymerní matici může zlepšovat nejrůznější vlastnosti vzniklého materiálu, je to hlavně vodivost, mechanická houževnatost, optická aktivita a bariérové vlastnosti pro plyny a páry. Významné zvýšení bariérových vlastností v porovnání s klasickými kompozity bylo popsáno u polyimidu, polyanilínu a polymethylmetakrylátu (23). Tato schopnost nanokompozitu je způsobena rozptylem vrstevnatých silikátů v polymerní matici. Právě proto mohou nanokompozity, najít velké uplatnění v balení potravin, u lékařských pomůcek nebo optoelektronické aplikace. (23,24,25,26)

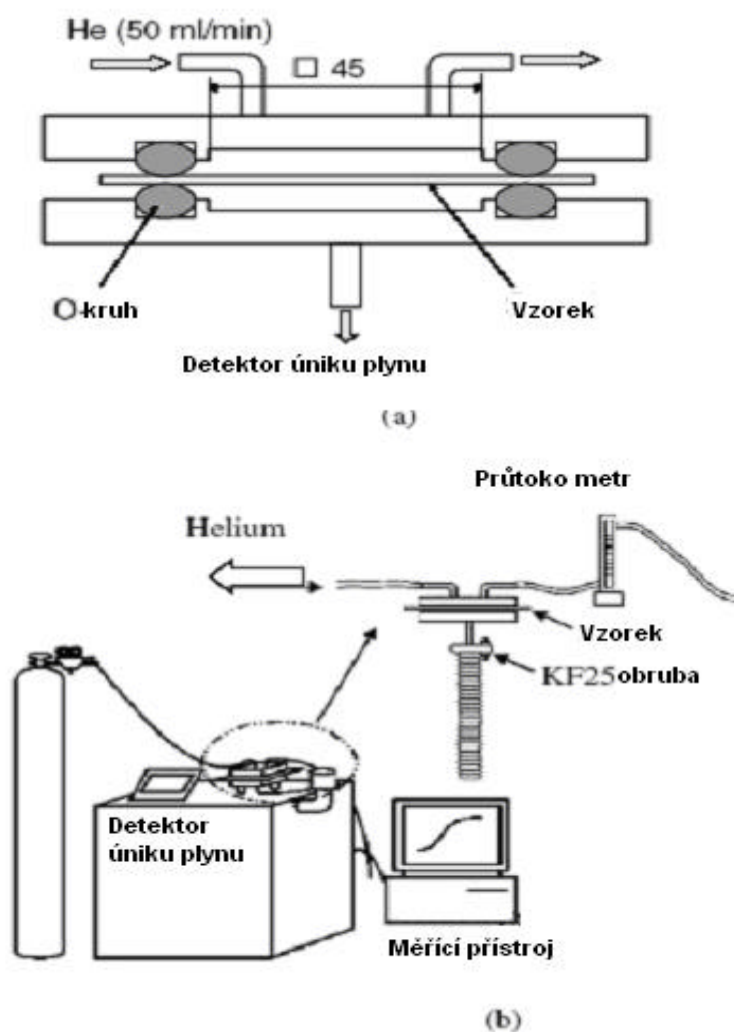
První polymerní nanokompozit byl úspěšně vyroben z polymeru, který obsahoval polární skupinu, protože polární skupina dovoluje jílovým minerálům snadnou možnost se rozptýlit. Nejlepší polyolefiny, které neobsahovaly polární skupiny, nebyly příliš zkoumány. V poslední době ale byly zkoumány metody, kterými lze vyrobit nanokompozitní materiály i z těchto polyolefinů. (5,25,27)

5.1 Propustnost nanokompozitu pro plyny a vodní páry

Schopnost nanokompozitu zabránit průniku pro plyny a páry je způsobena destičkami nanoplňiva, které vytvoří v polymerní matici delší dráhu průchodu. Molekula pronikající látky musí projít touto *klikatou* cestou, která je pro prostup plynu a par složitější než u homopolymeru. Čím je stupeň *klikatosti* větší, tím hůře prostupují molekuly nanokompozitem. Nejlepší bariérové vlastnosti pro plyny by měly být získány z plně exfoliované struktury s dostatečně dlouhými silikátovými vrstvami. Prostupnost pro kyslík nanokompozitem je asi o 15-48% (28) nižší než u homopolymeru. (25,28,29)

Hodnocením bariérových vlastností pro helium u epoxidových nanokompozitů byly připraveny dva nanokompozity. V prvním případě bylo v matici rozptýleno nanoplňivo ve formě uhlíkových nanotrubicek a ve druhém byl na nanoplňivo použit organicky upravený

montmorillonit. Měření prokázalo, že bariérové vlastnosti pro helium jsou výrazně lepší u systému, kde je jako nanoplnivo použit montmorillonit ve formě destiček. Difuzi plynu ovlivňuje výrazně množství a rozložení přidaného nanoplniva. S vyšším přidavkem montmorillonitu se výrazně snižuje difuze helia materiálem a rozpustnost plynu se zvýší mírně. (30)



Obr.11. Schematický obrázek plynové difuze (a) držák vzorku a (b) měřicí aparát.(30)

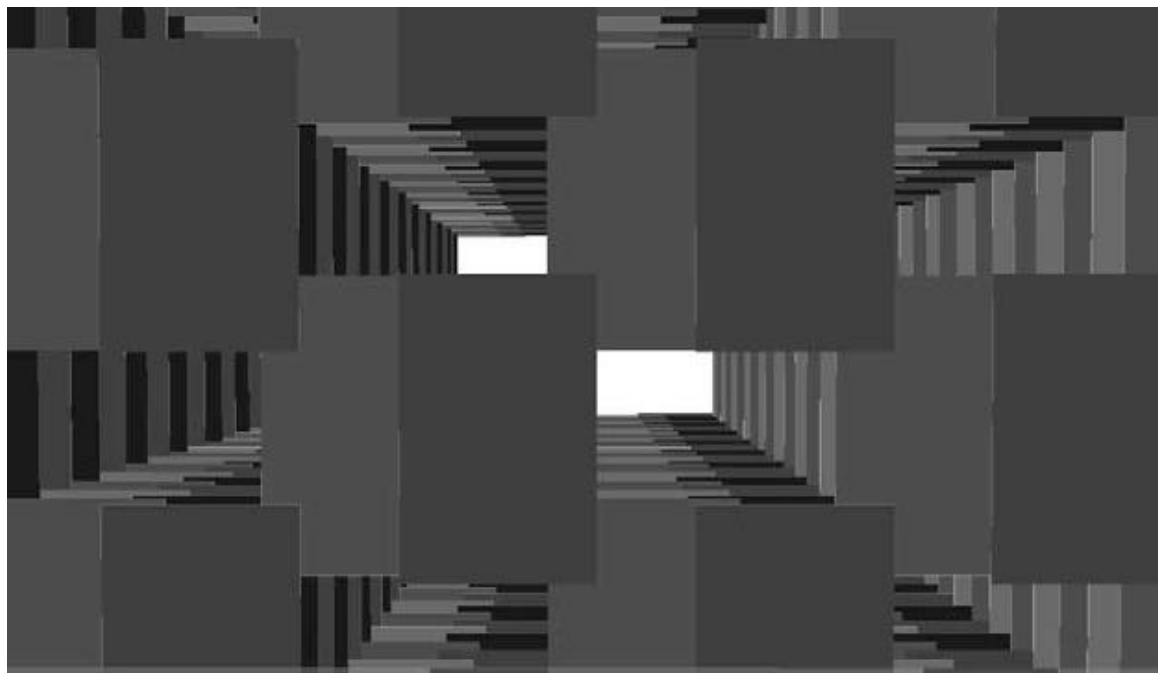
Nanokompozitová fólie vyrobena vyfukováním poly - laktidu (laktid je cyklický ester, který vzniká zahříváním hydrokyselin) (31) s přidavkem 5 hmot. % organicky upraveného montmorillonitu vykazuje v porovnání s neupraveným homopolymerem až 48% zlepšení v bariérových vlastnostech pro kyslík a až 50% zlepšení bariérových vlastností pro vodní páru.

Přídavkem nanokompozitového plniva došlo k výraznému zlepšení i tepelne degradacních vlastností a mechanických vlastností.(28)

Nanokompozit z polymerní matricí z PE a montmorillonitovým nanoplivem vykazuje nárůst bariérových vlastností plynu v porovnání s běžným PE. Při měření propustnosti nanokompozitové fólie se 7% nanopliva pro N_2 bylo zlepšení bariérových vlastností asi o 23% a u CO_2 asi o 28%. Další měření prodyšnosti bylo provedeno s 3 a 5% přídavkem nanopliva. Při tomto plnění byly získány nižší hodnoty bariérových vlastností z důvodu menší *klikatosti* toto není technický termín – buď v uvozovkách, nebo kurzívou nebo jinak říct cestu ve vzniklém nanokompozitu. (5)

Nanokompozitní materiál lze vyrobit i ve formě náterové hmoty. K tomu lze použít PET a jako nanoplivo SiO_x . I takto vyrobený nanokompozit má velmi dobré bariérové vlastnosti. Při výrobě nanokompozitových obalů zPET, který má v obalové technice nezastupitelnou úlohu, kvůli svým vhodným vlastnostem, jako je např. nízká cena a vysoká průhlednost, se jeví jako nejvhodnější přídavek 3% nanopliva ve formě montmorillonitu. (24, 32)

Butadien styrenový kaučuk s přídavkem nanopliva má menší propustnost pro plyny o 68,8% v porovnání s běžným butadien styrenovým kaučukem. Takto modifikovaného kaučuku by se dalo využít v prostorech s vysoce stlačeným vzduchem např. vnitřky pneumatik a vzduchové pružiny.(23)



Obr. 12. Model rozmístění nanoplňiva v polymerní matrici – bílá místa naznačují díry kudy mohou procházet molekuly. (33)

5.1.1 Propustnost nanokompozitu pro páry rozpouštědel

Propustnost byla zkoušena na vzorcích PP parami rozpouštědel. U PP plněného nanocásticemi byla sorpce dichlormethanu a n - pentanu menší v porovnání s PP, který nebyl plněn nanocásticemi, na tuto sorpci neměla téměř žádný vliv koncentrace nanoplňiva. Propustnost pro obe organické páry se zmenšila. V případě propustnosti par dichlormethanu došlo ke snížení až o 10 hmot. %. A u propustnosti par pro n - pentan byla propustnost snížena o 5 hmot. %. U obou případů propustností došlo tedy k zlepšení bariérových vlastností v důsledku plnění PP nanocásticemi. (34)

Při zkoušení bariérových vlastností PA6 s přidávkou organicky upraveného montmorillonitu na prostupnost par toluenu a acetonu bylo zmereno, že je 3-4 pomalejší než u neupraveného PA6. Tato schopnost nanokompozitu PA6 by mohla vést k částečnému nahrazení

PE, který mel doposud výhradní postavení u nádob na uhlovodíková rozpouštědla, kvůli svým vhodným vlastnostem: nízké hmotnosti a cene a antikorozi schopnosti. (35)

Polykaprolaktam plněný montmorillonitovým nanoplňivem má rovněž schopnost více snížit propustnost pro páry z rozpouštědel než běžný polykaprolaktam. (36)

5.1.2 Nanokompozit s PE maticí

Do lineárního polyetylenu bylo přidáno nanoplňivo v různých hmotnostních poměrech ve formě organicky upraveného montmorillonitu a PP - g - MA kompatibilizátoru. Který změnil vzdálenost jednotlivých vrstev nanoplňiva z 2,7 nm na 3,3 nm, došlo tedy k vzdálení jednotlivých vrstev.

U nanokompozitu, do kterého byly přidány 3 hmot. % montmorillonitu, došlo lepší exfoliaci a rozptýlení nanoplňiva, než u vzorku v kterém bylo přidáno 7 hmot. % . Zajímavé je, že teplota tepelného rozkladu se snižuje se stoupajícím stupněm plnění, to se ale rozchází s hodnotami, které byly naměřeny v jiných publikacích. Pevnost v tahu a modul se výrazně zvětšuje se stoupajícím obsahem jílového plňiva. Při 7% plnění došlo asi k 49% zvýšení modulu a pevnost v tahu se zvýšila asi o 15% ve srovnání s čistým polyetylenem. Nejlepších bariérových vlastností bylo dosaženo u nanokompozitu s nejvyšším stupněm plnění, tedy 7 hmot.% a to z důvodu větší *klikatosti* cesty, kterou zapříčinují nanoplňiva. Tyto vlastnosti byly testovány pomocí plynu N₂ u něhož došlo asi k 23% snížení propustnosti a CO₂ došlo asi k 28% snížení propustnosti v porovnání s čistým PE.(5)

Pro pozorování vlivu neionogenních tenzidů na exfoliaci a vlastnosti nanokompozitu byl použit na polymerní maticí lineární PE a jako nanoplňivo organicky upravený montmorillonit.

Pro měření bariérových vlastností pro kyslík byl použit nanokompozit s přísávkem 6,9 hmot.% nanoplňiva. Propustnost byla pak redukována o 55%. Při měření mechanických vlastností u tohoto nanokompozitu byl získán o 25% vyšší modul, než je u běžného HDPE, přičemž zůstala tuhost neovlivněna. Dále bylo při tomto měření prokázáno, že neionogenní

dispergační prostředky napomáhají exfoliovat montmorillonit v PE matrici, čímž se zvýší bariérové a mechanické vlastnosti. Důvodem je snížení pritažlivých sil mezi kremicitymi vrstvami a právě tato schopnost usnadňuje exfoliaci.(37)

V článku, kde zkoumali bariérové vlastnosti nanokompozitu úspěšně připravili z poly-(etylén 2,6 naftalen) PEN, který měl průměrnou molární hmotnost M_w 60 000 a organicky upraveného montmorillonitu nanokompozit.

Tento nanokompozit měl při měření bariérových vlastností pro vodní páru propustnost 4,5 a 3,3 mg/m² za den, pro nanokompozit s 1 a 3 hmot. % organicky upraveného montmorillonitu. To je v porovnání s čistým PEN, který má propustnost 11,5 mg/m² za den výrazné snížení. Mechanické a bariérové vlastnosti připraveného nanokompozitu jsou výrazně lepší než u čistého PEN.(38)

5.1.3 Nanokompozit s PP matricí

Polymerní matrice zizotaktického polypropylénu (iPP) a nanocásticemi ve formě oxidu kremitého (SiO₂) byla připravena na dvoušnekovém vytlačovacím stroji. Pro lepší exfoliaci a rozptýlení částic nanoplňiva byl přidán kompatibilizátor ve formě polypropylénu, který měl roubování maleinanhydridem (PP g MASSACHUSETTS).

Pro efektivní zlepšení bariérových a mechanických vlastností u nanokompozitu je nejdůležitější dosáhnout rovnomerného rozptýlení a dobré soudržnosti nanoplňiva spolymerní matricí. Proto je dobrá kontrola morfologie polymerního nanokompozitu jedním z nejdůležitějších parametrů. U PP je důležité rozmístění nanoplňiva i protože nanocástečky mohou sloužit, jako zárodky pro polymerní krystalizaci. U měření modulu bylo nejlepšího výsledku dosaženo při přídatku 5 hmot. % kompatibilizátoru PP - g - MA a 7.5 hmot. % nanoplňiva SiO₂. Propustnost pro kyslík a dusík se snižovala se stoupajícím obsahem kremitého plňiva. (39)

PP/EPDM (etylén propylén-dien-kaucuk) byl připraven s organicky modifikovaným montmorillonitem rozpouštěcí mísící metodou. Pomer PP a EPDM byl 50:50. EPDM působilo ve

smesi jako kompatibilizér. Montmorillonit byl dávkován v rozmezí od 3 do 7 hmot. %. Měření vzdáleností jednotlivých vrstev nanopliva bylo určeno, že vzdálenost je při 3% plnění 4,27 nm, při 5% plnění 4,14 nm a u 7% plnění nanoplivem 3,48 nm.

Bod tání nanokompozitu PP/EPDM je v podstatě stejný jako u směsi bez plniva. Ale přidáním několika procent plniva se snížila propustnost pro světlo z 26,7% pro čistý PP/EPDM až na 19,3% při přidání 3 hmot. % minerálního nanopliva. Při porovnávání bariérových vlastností nanokompozitu se 7 hmot. % nanopliva pro kyslík bylo stanoveno, že PP bez kompatibilizátoru má jen o 33,2% menší propustnost na rozdíl od PP/EPDM, který měl o 44,5% menší propustnost ve srovnání s čistým PP/EPDM. (40)

Syndiotaktický polypropylénový (sPP) nanokompozit byl připraven pomocí syntetického jílu fluorhectorite s povrchovou úpravou oktadecyl amoniovými ionty, jako kompatibilizátor byl použit iPP g- MASSACHUSETTS .

Propustnost pro páry takto vyrobeného nanokompozitu byla redukována. V případě par z dichlormetanu došlo k snížení o 10%. U propustnosti pro páry z n-pentanu došlo jen k malému snížení a to asi o 5% v porovnání s čistým sPP.(34)

5.1.4 Nanokompozit s matricí z epoxidové pryskyřice

Pro nanokompozit byla jako matrice použita epoxidová pryskyřice Epon828 a nanoplivem byl organicky upravený montmorillonit s různými povrchovými úpravami. V prvním případě to byla KH - MT - TJ2, což je kvartérním alkylaminem upravený montmorillonit, dalším byl Cloisite 20A, u něhož je pro úpravu montmorillonitu použit kvartérní amoniový iont a nakonec je I30P, což je oktadecylaminem upravený montmorillonit.

Pro určení morfologie nanokompozitu byla použita rentgenová difrakce (XRD) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM). Toto měření určilo, že při míchání pryskyřice s plnivem vznikly vzdálenosti mezi jednotlivými mezivrstvami u montmorillonitu s povrchovou úpravou KH - MT - TJ2 3,3 nm, zatímco u systému s montmorillonitem upraveným I30P je vzdálenost mezi jednotlivými mezivrstvami větší než 8 nm. Nanokompozit vyrobený z upraveného

nanoplniva Cloisite 20A má vzdálenost jednotlivých mezivrstev někde uprostřed mezi systémy s úpravou KH - MT - TJ2 a I30P. Množství přidaného nanoplniva bylo u všech systému 5 hmot.%.

Při sledování difúzí par vnanokompozitu se výsledky pro jednotlivé úpravy nanoplniv značně lišily. Naměřené výsledky byly lepší pro povrchové úpravy Cloisite 20A a I30P pro než bylo naměřeno 36% a 39% snížení difuze par. Na rozdíl od úpravy KH - MT - TJ2 u níž bylo naměřeno 19% zmenšení difuze par. Difuze se u nanokompozitu obecně snižuje se stoupajícím obsahem nanoplniva.

Propustnost se u epoxidových nanokompozitu rovněž snižuje se stoupajícím obsahem nanoplniv, což odpovídá modelům *klikatých* cest. Při měření této veličiny byly získány pro jednotlivé povrchové úpravy tyto výsledky: nejmenší snížení propustnosti pro páry bylo u KH - MT - TJ2 a to o 57%, v Cloisite 20A to byl o 66% a nejlepších hodnot bylo dosaženo u I30P v kterých došlo k 86% snížení propustnosti, v porovnání s běžnou epoxidovou pryskyřicí. Proto by byl pro bariérový materiál nejlepší nanokompozit s nanoplnivem upraveným I30P. Nanokompozit s použitím tohoto upraveného nanoplniva má rovněž výrazně vyšší hodnotu skelného přechodu.

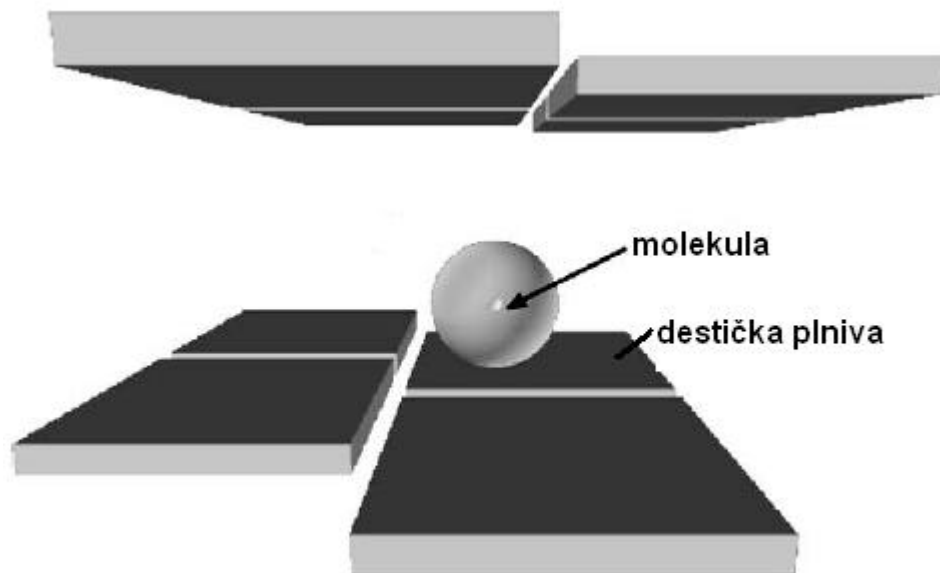
Nanoplniva s povrchovou úpravou z Cloisite 20A a I30P nabídly lepší bariérové vlastnosti pro propustnost par než KH - MT - TJ2. T o je zapříčineno většími vzdálenostmi mezi silikátovými vrstvami a větší rovnomerností rozložení. (41)

Pro měření propustnosti hélia epoxidovou pryskyřicí byl do prvního vzorku přidán k polymerní matici organicky modifikovaný montmorillonit a ve druhém případě uhlíkové nanotrubičky. Při měření bariérových vlastností na propustnost hélia u nanokompozitu byly získány lepší výsledky u systému s přísávkem nanoplniva ve formě organofilního montmorillonitu. (42)

5.2 Simulace prostupu molekul nanokompozitem

Prostup molekul nanokompozitovou fólií lze simulovat hybridní Monte Carlo metodou.

Metodou Monte Carlo je stanovován ve 2. a 3. dimenzích difúzní koeficient plynových molekul prostupujících membránou přičemž napodobuje Brownův pohyb malých molekul. Brownův pohyb je nepravidelný pohyb částic v tekutině (plynu), vyvolaný tepelným pohybem jejich molekul. (33, 43)



Obr. 13. Model molekuly pronikající látky mezi destickami (33)

Při aplikacích prostupu molekul nanokompozitem metodou Monte Carlo, se vyskytují rozdíly mezi 2D a 3D simulací. Lze usuzovat, že vyšší přesnosti se dosahuje u 2D simulace, ty jsou ale pro plnou charakteristiku 3D simulace nedostatečné. Proto bude zapotřebí zpřesnit metodu 3D simulace, aby došlo k lepšímu pochopení prostupu molekul přes nanokompozitovou fólii.(33)

ZÁVER

Hlavně kvůli velkému zájmu o nové materiály a jejich výzkumu dochází k neustálému zlepšování fyzikálně mechanických vlastností a k zlevňování výroby, a také k vypracování technologických postupu pro nové či modifikované výrobní procesy. Proto také jsou studovány nanokompozity jako velmi slibná nová třída materiálu.

Při studiu nanokompozitu se vyskytlo několik problému, jeden z nich je, jak dosáhnout vhodné exfoliace a proto se zatím používají jen při výrobě automobilu na nárazníky ve firmě Toyota. Dalším uplatněním by mohly být obaly. V obalovém průmyslu dokáže prodloužit a zaručit zdravotní nezávadnost potravin. Tato schopnost nanokompozitu je zprostředkována nanoplňivem, které dokáže vytvářet v polymerní matici *klikaté* cesty, procházející molekula musí touto cestou projít, proto se výrazně zlepšují bariérové vlastnosti. Obecně lze říct, že s vyšším stupněm plnění nanoplňivy, při zachování rovnoměrného uložení, vhodné orientace nanoplňiva a dokonalé exfoliaci, roste stupeň *klikatosti*. To má velký význam nejen u obalu pro potraviny, ale i obalu pro rozpouštědla a uhlovodíková paliva. Při použití nanokompozitu na tyto nebezpečné látky se značně snižuje stupeň pronikajících par a to má pozitivní vliv nejen na životní prostředí, ale i na zdraví lidí, kteří jsou vystaveni působení takto uskladněných nebezpečných látek. Kombinace nízkých nákladů a jeho klíčových vlastností nanokompozitu nepochybně zajistí jeho širší použití i v jiných průmyslových odvětvích.

Při recyklaci nanokompozitu spalováním za vysokých teplot zůstává po nanoplňivech malé množství keramických nečistot, které jsou dány nízkým stupněm plnění. Díky čemuž jsou méně problematické při recyklaci.

Stále je ale zapotřebí stanovit pracovní postupy při výrobě nanokompozitu, u nichž dojde k rovnoměrnému rozptýlení a plné exfoliaci nanoplňiva. Stále jsou ohlašovány nové nanocástice, které jsou schopné vytvořit nanokompozity s lepšími vlastnostmi. Jsou to například supravodivá nanoplňiva a magnetické částice, které jsou schopny exfoliace v polymerní matici.

V obalovém průmyslu pro potraviny by se měly stát nanokompozity důležitou součástí. Pro své klíčové vlastnosti, jako jsou pevnost, odolnost proti chemickým látkám mikroorganismům, UV záření a hlavně nižší propustnosti. Velmi dobré vlastnosti vykazují nanokompozity vyrobené i z běžně používaných obalových materiálů, jako jsou PE, který velmi

dobře odolává deformaci a PP, který má vysoký modul pružnosti. Nanokompozity jsou svými mechanickými vlastnostmi, většími bariérovými vlastnostmi, lepší tepelnou stabilitou a nižší horlavostí pro budoucí použití velmi perspektivním materiálem.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) Jancar, Josef; Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitu; Brno 2003
- (2) Fortelný, I.; Aplikovaná makromolekulární chemie; přednášky
- (3) Steidl, Josef; Plasty a kompozity a naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství; přednáška; Fakulta strojní CVUT v Praze
- (4) <http://www.imc.cas.cz/sympo/02polcs/poster.htm>
- (5) Joong-Hee Lee, et al.; Composites Science and Technology 65 (2005) 1996-2002
- (6) Hospodářské noviny; úterý – 7. prosince 1999; str. 27; www.pivoda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm
- (7) www.vscht.cz/main/vyzkum/svk/fcht2003.pdf
- (8) Weiss, Zdenek; Jílové minerály jejich nanostruktura a využití, Nakladatelství Karolinum Praha 2005
- (9) www.imi.nrc.ca/english/html/carrefour%5Fd%5Finformations/factsheets/nanocomposites%5Fpolymeres.htm
- (10) www.imi.nrc.ca/english/html/carrefour%5Fd%5Finformations/factsheets/pnc%5Ftech.htm
- (11) www.psrc.usm.edu
- (12) Libuše Václavková, Bariérové vlastnosti nanokompozitu typu polyolefín/jíl, Zlín 2005- Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická
- (13) Petra Honová, Nanokompozity typu polyethylen/jíl, Zlín 2005- Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně Fakulta technologická
- (14) <http://www.accelrys.com/reference/cases/studies/nanocomposites.html>
- (15) Tomis F., Plstikářská výroba, Vysoké učení technické v Brně, Zlín 1982
- (16) www.neoma.cz/obrazky/1.gif
- (17) Štepek J., Polymery v obalové technice, Nakladatelství technické literatury, Praha 1981
- (18) Kacenák I., Obaly a obalová technika, Slovenská vysoká škola technická v Bratislavě 1990
- (19) <http://jmz.ecn.cz/fnb.html>

- (20) Rybníkář F., Analýza a zkoušení plastických hmot, Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965
- (21) Meissner B., Fyzika polymeru-Struktura a vlastnosti polymerních materiálů, Nakladatelství technické literatury, Praha 1987
- (22) <http://www.sachtrade.cz/bariery.htm>
- (23) Christopher Thellen, at all; Accepted manuscript in Polymer (2005)
- (24) J. Bouchet, at all; Accepted manuscript in Surface & Coatings Technology (2005)
- (25) Michael Alexandre, Philippe Dubois; Materials Science and Engineering 28 (2000) 1-63
- (26) Fritz Huguenin, at all; Journal of Electroanalytical Chemistry 536 (2002) 37-45
- (27) Lluís Cabedo, at all; Polymer 45 (2004) 5233-5238
- (28) Z.F. Wang, at all; Polymer 46 (2005) 719-724
- (29) L. Incarnato, at all; Polymer 44 (2003) 4625-4634
- (30) Toshio Ogasawara, at all; Accepted manuscript in Composite: Part A (2006)
- (31) Lingea Lexicon 2002, ver. 4.0
- (32) Zeng Ke, Bai Yongping; Materials Letters 59 (2005) 3348-3351
- (33) Charles Swannack, at all; Journal of Membrane Science 263 (2005) 47-56
- (34) Giuliana Gorrasi, at all; Polymer 44(2003) 3679-3685
- (35) Tao Jiang, at all; European Polymer Journal 41 (2005) 459-466
- (36) Giuliana Gorrasi, at all; Polymer 44 (2003) 2271-2279
- (37) Maged A. Osman, Jörg E.P. Rupp and Ulrich W. Suter; Polymer, Volume 46, Issue 19 (2005) 8202-8209
- (38) Tzong-Ming Wu and Chuh-Yi Liu; Polymer, Volume 46, Issue 15 (2005) 5621-5629
- (39) V. Vladimirov, at all; Accepted manuscript in Composites Science and Technology (2006)
- (40) Masoud Frounchi, at all; Accepted manuscript in Journal of Membrane Science (2006)
- (41) Jang-Kyo Kim, at all; Composites Science and Technology 65 (2005) 805-813
- (42) Heuréka 1999, verze 3.0

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLU A ZKRATEK

TEM – transmisní elektronová mikroskopie

AIPEA – Association Internationale Pour l'Étude des Argiles

CMS - Clay Minerals Society

SiO₂ – oxidu křemíčitého

PMMA – polymetymetakrylát

PS – polystyren

EVA – kopolymer etylénu s vinylacetátem

SBR – butadien styrenový kaučuk

PA – polyamid

PP – polypropylen

LDPE – nízkohustotní polyetylén

XRD – rentgenová difrakce

PET – polyethylentereftalát

PVC – polyvinylchlorid

i – množství látky prošlé kolmo jednotkovou plochou za jednotkový čas

D – difúzní koeficient

c – koncentrace

p – tlak

S – rozpustnost plynu

P – koeficient propustnosti (permeability)

O₂ – kyslík

T_g – teplota skelného přechodu

CO₂ – oxid uhličitý

VA – vinylacetát

N₂ – dusík

HDPE – vysokohustotní polyetylén, lineární

PEN – poly-(etylén 2,6 naftalen)

M_w – hmotnostní molární hmotnost

iPP – izotaktický polypropylén

MA – Massachusetts

EPDM – etylén propylén-dien-kaucuk

sPP – syndiotaktický polypropylén

KH - MT - TJ2 – kvartérním alkylaminová úprava pro montmorillonit

I30P - oktadecyl aminová úprava pro montmorillonit

SEZNAM OBRÁZKU

- Obr. 1. Aplikace vláknových kompozitu při konstrukci rámu sportovního kola
- Obr. 2. Morfologie kompozitu s polymerní matricí a plnivem ve formě vláken (TEM)
- Obr. 3. Morfologie PE nanokompozitu (TEM)
- Obr. 4. Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole). Černým kroužkem jsou vyznačené centrální kationty a prázdňným anionty
- Obr. 5. Morfologie montmorillitu (TEM)
- Obr. 6. Možné struktury polymerních nanokompozitu
- Obr. 7 A. Interkalovaná struktura
- Obr. 7 B. Exfoliovaná struktura
- Obr. 8. Transparentní LD PE fólie
- Obr. 9. Sáčkové balení z fólií na základe laminátu PET/lak na bázi kopolymeru vinylchlorid-vinylidenchloridu
- Obr. 10. Propustnost vodních par (g) v závislosti na tloušťce fólie (μm)
- Obr. 11. Schematický obrázek plynové difuze (a) držák vzorku a (b) měřicí aparát
- Obr. 12. Model rozmístění nanoplňiva v polymerní matrici – bílá místa naznačují díry kudy mohou procházet molekuly.
- Obr. 13. Model molekuly pronikající látky mezi destickami