

Příprava polymerních bariérových fólií

Bc. Alice Tesaříková Svobodová

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Alice TESAŘÍKOVÁ SVOBODOVÁ**

Osobní číslo: **T09628**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Technologie a management**

Téma práce: **Příprava polymerních bariérových folií.**

Zásady pro vypracování:

Na základě literární rešerže na dané téma vyberte a připravte vzorky bariérových folií, zhodnoťte jejich vlastnosti vhodnými metodami a zdiskutujte získané výsledky. V závěru práce shrňte získané informace a zkuste navrhnout postup výroby bariérové folie s lepšími užitnými vlastnostmi.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Ducháček Vratislav, Polymery, VŠCHT Praha 1999

Štěpek Jiří a kol., Polymery v obalové technice, SNTL Praha 1981

Další zdroje z impaktovaných zahraničních časopisů.

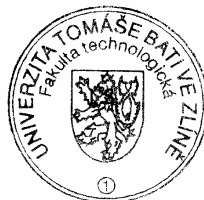
Vedoucí diplomové práce: **Ing. Dagmar Měřinská, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2011**

Termín odevzdání diplomové práce: **30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Roman Čermák
doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce požít na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédně k větší výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou, vlastnostmi a využitím polymerních bariérových folií. Je zde nastíněna problematika zlepšení bariérových vlastností, která je spojena s použitím nanoplňiv uvnitř a na povrchu polymerní matrice a současně je provedeno srovnávací hodnocení použitých nanoplňiv a polymerních materiálů. Polymerní matrice tvořily polypropylen, polyethylen, EVA a Surlyn, jako plniva byly použity organicky modifikované montmorilonity Cloisite 93A, Dellite 67 a Nanofil 5. Připravené fólie byly podrobeny testům, které byly zaměřeny na porovnání propustnosti pro plyn a vodní páru, na studium morfologie (TEM, RTG) a mechanických vlastností (tahové zkoušky, DMA).

Klíčová slova: bariérové fólie, nanokompozity, propustnost, nanoplňiva, jíly, montmorilonit

ABSTRACT

Abstrakt ve světovém jazyce

Presented diploma thesis deals with the preparation, properties and the usage of polymer barrier films. The problem of the improvement of barrier films is discussed. This problem is connected with the use of nanofiller ether in the polymer matrix or on the surface of prepared films. Together the evaluating comparison of used nanofillers is done. Polypropylene, polyethylene, EVA copolymer and Surlyn were used like polymer matrices. Organically modified montmorillonite (Cloisite 93A, Dellite 67 and Nanofil 5) were used like nanofillers. Prepared films were tested. Morphology (TEM, XRD), barrier and mechanical properties were observed.

Keywords: barrier films, nanocomposites, permeability, nanofillers, clays, montmorillonite

Ráda bych na tomto místě upřímně poděkovala Ing. Dagmar Měřínské Ph.D. za odborné vedení, poskytnuté konzultace, vlídný přístup a za řadu cenných informací, připomínek a podnětů.

Firmě SYNTHOS Kralupy a. s. za přípravu vzorků s obsahem nanoplniva, jmenovitě Ing. Radku Pjatkanovi.

Z UTB ve Zlíně pak především doc. Ing. Jiřímu Maláčovi CSc. za měření DMA, Ing. Petru Zádrapovi za měření plynopropustnosti, Ing. Miroslavu Pastorkovi za měření RTG a všem, kteří mi pomohli – Ing. Aleně Kalendové Ph.D., panu Svatopluku Mačákovi a dalším.

Ráda bych také poděkovala své rodině – rodičům (tatínkovi, který se tohoto okamžiku nedožil), dceři a zvláště pak manželovi za jejich pochopení a podporu při studiu.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně.....

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 BARIÉROVÉ FÓLIE	13
1.1 BARIÉRA NEBOLI PŘEKÁŽKA.....	13
1.2 DVOJÍ ÚČINEK OBALŮ	13
1.2.1 Ochrana proti mechanickému poškození	14
1.2.2 Ochrana před klimatickými činiteli.....	14
1.2.3 Ochrana před oxidačními změnami.....	14
1.2.4 Ochrana před pronikáním par organických látek	15
1.2.5 Ochrana před zářením	15
1.2.6 Ochrana před mikrobiálním znehodnocením	15
1.2.7 Ochrana před hmyzem a hlodavci	16
2 MATERIÁLY POUŽÍVANÉ PRO VÝROBU BARIÉROVÝCH FÓLIÍ	17
2.1 CHARAKTERISTIKA JEDNODUCHÝCH A VRSTVENÝCH BARIÉROVÝCH FÓLIÍ	17
2.2 HLAVNÍ NOSNÉ MATERIÁLY BARIÉROVÝCH FÓLIÍ	19
2.3 ADHEZNÍ MATERIÁLY	21
2.3.1 Příklady kombinace materiálů bariérových fólií	26
2.4 BARIÉROVÉ FÓLIE A JEJICH PROPUSTNOST PRO PERMANENTNÍ PLYNY, VLHKOST A VODNÍ PÁRY	27
2.4.1 Propustnost vícevrstevných materiálů.....	29
2.5 NANOKOMPOZITY	31
2.5.1 Bariérové vlastnosti polymerních nanokompozitů.....	31
2.5.2 Nanokompozity s vrstevnatými silikáty	32
2.5.3 Oxidy křemíku – budoucnost bariérových fólií.....	34
2.5.4 Biokompozity a biopolymery	34
3 TECHNOLOGIE VÝROBY	37
3.1 VÝROBA BARIÉROVÝCH FÓLIÍ KOEXTRUZNÍM VYFUKOVÁNÍM	37
3.1.1 Speciální vytlačovací hlavy	39
3.1.2 Širokoštěbinová vytlačovací hlava.....	39
3.1.3 Sdružovač proudů.....	40
3.2 VÝROBA BARIÉROVÝCH FÓLIÍ KAŠÍROVÁNÍM A LAMINACÍ.....	41
3.2.1 Kašírování suché	41
3.2.2 Kašírování pomocí vosků.....	42
3.2.3 Kašírování za tepla	42
3.2.4 Povlakování.....	42
3.3 VSTŘIKOVÁNÍ NÁNOSŮ NA VNITŘNÍ STĚNY FÓLIE	42
3.4 VÝROBA BIAXIÁLNĚ ORIENTOVANÉ FÓLIE	43
3.5 POVRCHOVÁ ÚPRAVA FÓLIÍ	45
4 METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ FÓLIÍ	46

4.1	MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI	46
4.2	MORFOLOGIE.....	47
4.2.1	SEM – skenování elektronová mikroskopie.....	47
4.2.2	TEM – transmisní elektronová mikroskopie.....	47
4.2.3	RTG – rentgenová difrakční analýza.....	47
4.3	MECHANICKÉ VLASTNOSTI	48
4.3.1	Tahové zkoušky.....	48
4.3.2	DMA - dynamická mechanická analýza.....	50
5	CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	51
II	PRAKTICKÁ ČÁST	52
6	POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ	53
6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	53
6.1.1	Použitá plniva.....	53
6.1.2	Složení směsí.....	53
6.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	54
6.2.1	Míchání a homogenizace.....	55
6.2.2	Lisování.....	56
6.2.3	Vyfukování.....	57
6.2.4	Příprava roztoku pro nános plniva na polymerní matrici.....	58
7	EXPERIMENTÁLNÍ METODY A POSTUPY	59
7.1	MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI	59
7.1.1	Propustnost pro vodní páru – gravimetrická metoda	59
7.1.2	Propustnost pro plyny.....	60
7.2	MORFOLOGIE.....	62
7.2.1	TEM	62
7.2.2	RTG.....	62
7.3	MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	63
7.3.1	Tahové zkoušky.....	63
7.3.2	DMA	64
8	VÝSLEDKY A DISKUSE	65
8.1	MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI	65
8.1.1	Propustnost pro vodní páru – gravimetrická metoda	65
8.1.2	Propustnost pro plyny.....	66
8.2	MORFOLOGIE.....	71
8.3	TEM	71
8.3.1	RTG.....	73
8.4	MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	78
8.4.1	Tahové zkoušky – vzorky s plnivem „v“	78
8.4.2	Tahové zkoušky – vzorky s plnivem „na“.....	80
8.4.3	DMA	82
ZÁVĚR	85	

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	87
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	91
SEZNAM OBRÁZKŮ	95
SEZNAM TABULEK.....	97
SEZNAM PŘÍLOH.....	98

ÚVOD

Na pomyslném žebříčku rozvoje vědy a techniky je v současné době vývoj bariérových fólií řazen na jedno z nejvyšších míst. Musíme si uvědomit, že právě bariérové fólie nacházejí významné uplatnění v kterémkoliv průmyslovém, zpracovatelském a převážně potravinářském odvětví. Přestože nejsou plasty jediným obalovým materiálem, nahrazují díky svým vlastnostem klasické materiály, jako je kov, sklo a dřevo. Z hlediska spotřeby všech fólií vyráběných v Evropě se odhaduje, že asi 75 % je používáno právě v obalovém průmyslu.

Využití bariérových fólií je spojeno převážně s ochranou výrobků, lepší skladovatelností výrobků, atraktivností a v neposlední řadě také se zachováním čerstvosti výrobku po co nejdelší dobu. Obecně lze bariérové fólie využívat jako ochranu proti klimatickým vlivům, agresivním plynům a aerosolům, proti UV záření, olejům, tukům, kyselinám a zásadám, ale také proti mikrobiálnímu napadení. Jako hlavního odběratele bariérových fólií můžeme označit potravinářský průmysl. Díky výše uvedeným vlastnostem se nejvíce využívají fóliové materiály z polyolefinů a jejich kopolymerů, polyesterů, polyamidů, polystyrénových a vinylových polymerů.

V minulosti se bariérové fólie vyráběly převážně kaširováním, laminováním a nanášením taveniny polymerů na fóliové substráty. V dnešní době převažuje ve výrobě současné soustředné vytlačování fólií označované jako koextruze, což podstatně zvyšuje produktivitu a efektivnost výroby a předpoklady pro kombinaci různorodých materiálů. K porovnání bariérových vlastností fólií slouží například měření mechanické odolnosti, stanovení propustnosti nebo porovnání morfologie a další.

Cílem diplomové práce je tak příprava vzorků s nanoplňivy uvnitř a na povrchu polymerní matrice a zhodnocení možnosti využití různých nanoplňiv pro zlepšení bariérových vlastností připravených fólií.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BARIÉROVÉ FÓLIE

1.1 Bariéra neboli překážka

Bariéra je obecné pojmenování pro jakoukoliv obtížnou překážku, hráz, zábranu, mez nebo hranici, a to jak v konkrétním, tak i přeneseném významu.

Bariérové fólie v obalovém průmyslu, konkrétně v potravinářství, tak znamenají překážku pro plyny, pachy, UV záření, oleje, tuky, aroma a mikroby. Nepropouštějí vodní páru, jsou nepromastitelné, poddajné, mají velkou odolnost proti oděru. Kromě potravin chrání bariérové fólie také stroje, výrobky přesné mechaniky, náhradní díly, zařízení, elektrická ovládání před vlhkostí a následnou korozi během jejich přepravy, popřípadě při jejich skladování. Tyto fólie jsou také vhodné i pro balení s ochranou atmosférou nebo bez ní. Dají se svařovat, lepit, potiskovat. Bariérové fólie tak našly široké uplatnění v obalovém průmyslu, zvláště v potravinářství. Nejvíce nás proto bude zajímat schopnost fólie propouštět plyny, což závisí na hustotě uspořádání jejich makromolekul a také na jejich ohebnosti.

Bariérové vlastnosti polymeru ovlivňuje výrazně jejich struktura. Materiál, který se může pochlubit bariérovými vlastnostmi, musí mít určitý stupeň polaritu, odolnost proti propustnosti plynů a vodní páry (polární skupiny umožňují polymeru absorbovat vlhkost z okolního prostředí), dobrou interakci mezi řetězci (ta omezuje jejich pohyblivost a tím snižuje propustnost) a vysokou teplotu skelného přechodu (je pravděpodobné, že jeho teplota použití bude nižší než T_g , což ovlivní jeho bariérové vlastnosti) [1-3].

1.2 Dvojitý účinek obalů

Obyčejně působí obal jako bariéra proti působení různých vlivů z vnějšku do obalu nebo naopak (např. jako zábrana proti pronikání vlhkosti, kyslíku nebo jiných plynů). Z pohledu ochrany před mechanickým poškozením můžeme chápat pevnost obalů jako zábranu proti působení tlaku, pružnost obalů respektive ochranných výplní chápeme jako ochranu proti nárazům.

Druhá skupina ochranných účinků bývá spíše doplňkem bariérových vlastností obalů. Jde především o aktivní zásahy hlavně ve formě chemických prostředků, jako jsou vysoušedla

(absorbéry) vlhkosti z obalu nebo impregnační prostředky s antioxidačním, mikrobicidním či antikoročním účinkem [1-3].

1.2.1 Ochrana proti mechanickému poškození

K mechanickému poškození fyzikálními vlivy může docházet jak u mnoha různých průmyslových výrobků, tak i u výrobků potravinářských. Mechanickému namáhání jsou vystavovány obalové materiály hlavně při dopravě, manipulaci s výrobky (nakládání, překládání atd.), ale také při skladování. Z mechanických vlivů během skladování je nejdůležitějším faktorem tlak, který působí na obaly a výrobky níže položené. Statická zatížení v takovýchto případech bývají dosti vysoká a dlouhodobá. Polymerní materiály nám ale poskytují řadu možností, jak mechanickému namáhání předcházet. Příkladem může být použití tzv. „pneumatického balení“ pomocí polštářků z plastových fólií naplněných vzduchem [2,3].

1.2.2 Ochrana před klimatickými činiteli

Vlhkost je jedním z nejdůležitějších klimatických činitelů. Propustnost obalových materiálů může být do jisté míry ovlivněna mechanickými vlivy. Vyloučíme-li poškození obalu, jde především o systematické porušování obalového materiálu při výrobě, zvláště při přehýbání obalů. Podobný problém se týká také propustnosti pro vodní páry. Sdílení vlhkosti mezi baleným výrobkem a atmosférou neprobíhá za konstantního rozdílu parciálních tlaků vodní páry vně a uvnitř obalu, ale jde o proces neustálý, kdy se rozdíl parciálních tlaků během doby skladování vyrovnává [2-4].

1.2.3 Ochrana před oxidačními změnami

Oxidační procesy můžeme považovat za nejdůležitější chemické změny, které vznikají během skladování (především potravinářských výrobků). Atmosférický kyslík je příčinou většiny oxidačních pochodů v potravinách. Proto se pomocí bariérových obalů snažíme zabránit přístupu kyslíku k potravinám. V této souvislosti je třeba připomenout propustnost

obalových materiálů nejen pro kyslík, ale i pro další permanentní plyny jako je dusík nebo oxid uhličitý, který bývá vedle vodních par plynou zplodinou některých oxidačně – redukčních pochodů. Z těchto důvodů bývají v některých případech aplikována do obalového materiálu i vhodná antioxidační činidla [2-4].

1.2.4 Ochrana před pronikáním par organických látek

Bariérová vlastnost obalu ve vztahu k pronikání par různých organických látek je velmi důležitá především jako zábrana změn chuti a vůně různých potravin, ale i při balení těkavých organických sloučenin [2-4].

Více o problematice propustnosti bariérových fólií v kapitole 2.4.

1.2.5 Ochrana před zářením

Jedním z nejvýznamnějších činitelů způsobujících degradaci plastů je sluneční záření. To způsobuje rozklad polymerů v rozmezí vlnových délek 300 – 400 nm. Ionizační záření o velké energii (především γ -záření, rentgenové záření, katodové záření β a záření α) vyvolává strukturní změny plastů. Mezi příznivé, technologicky využívané účinky patří především sterilizační účinky krátkovlnných záření γ , částečně rentgenového záření, UV záření a korpuskulárního β záření. Řada obalových materiálů tak byla studována přímo z hlediska změn způsobených sterilizačními dávkami záření. Charakteristické bariérové vlastnosti materiálů se takřka neměnily [2-4].

1.2.6 Ochrana před mikrobiálním znehodnocením

Bariérové fólie, na které jsou kladeny mikrobiologické požadavky, nesmí být zdrojem kontaminace. Obal tak plní tři základní funkce v ochraně před mikroorganismy:

- je bariérou proti mikrobiální infekci z okolního prostředí,
- má vliv na vegetaci mikroorganismů udržováním nevhodných podmínek (propustnost pro kyslík, vodní páru atd.),

- může být i nositelem aktivní antimikrobní funkce [2-4].

Aktivní mikrobní funkce obalu výrazně omezuje rozvoj mikroorganismů v balených potravinách. Komerčním antimikrobním přípravkem určeným pro aplikaci do polymerních obalových folií je Mikroban® (Mikroban Produkt Co., Velká Británie), jehož účinnou látkou je triclosan. Tento systém využívající účinků triclosanu však není v Evropě schválen pro použití v potravinářství.

Dalšími možnostmi jsou systémy, v nichž se aktivní komponenty vážou na povrch obalového materiálu pevnou kovalentní vazbou. Doposud se navrhovalo například použití enzymů přeměňujících sacharidy přítomné v potravě za vzniku peroxidu vodíku, který je sám silným mikrobicidním činidlem [3-4].

1.2.7 Ochrana před hmyzem a hlodavci

Odolnost obalového materiálu je závislá na fyziologických a morfologických vlastnostech hmyzu a na charakteru obalového materiálu. Polymerní materiály jsou dobře odolné v silnějších vrstvách. Méně odolné jsou slabší vrstvy z polyolefinů, naopak velmi odolné jsou obalové materiály z polyesterů. Aktivní ochranou před hmyzem a hlodavci může být impregnace měkkých obalů insekticidy popřípadě aplikace repelentů [4].



Obr. 1: Strečová fólie [5]

2 MATERIÁLY POUŽÍVANÉ PRO VÝROBU BARIÉROVÝCH FÓLIÍ

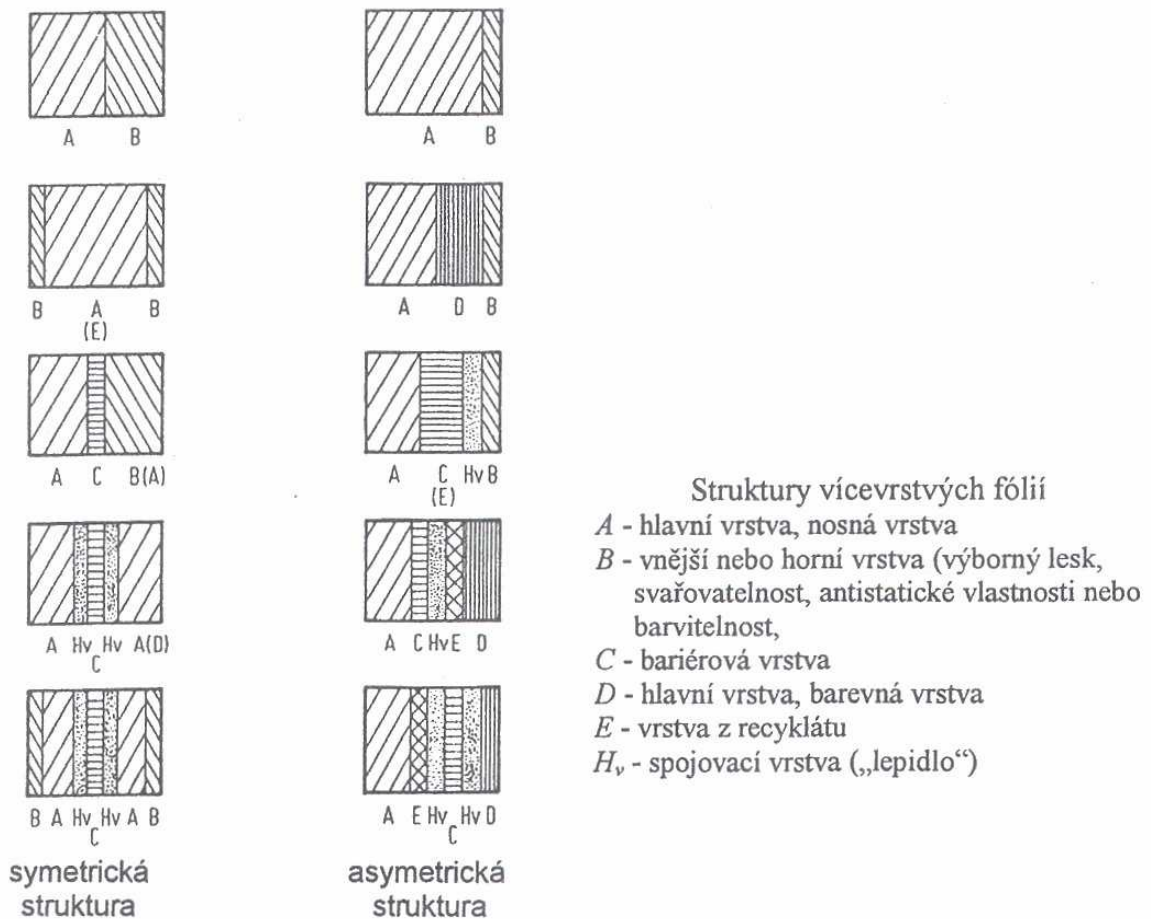
2.1 Charakteristika jednoduchých a vrstvených bariérových fólií

Fólie z polymerních materiálů jsou plošné útvary o tloušťce od 2 μm do 5 mm. Společným znakem těchto obalových materiálů jsou kromě bariérových vlastností i odolnost například proti vysokým či nízkým teplotám, průhlednost, průsvitnost, mechanická odolnost, svařovatelnost a potiskovatelnost. Vlastnosti vyžadované především obalovým průmyslem jsou často nesplnitelné pouze jedním polymerním materiálem. Jako jednoduché (homogenní) fólie se pro potravinářské i nepotravinářské aplikace používají především polyolefiny, polyvinylchlorid, polystyren, polyamidy, polyvinylalkohol a polyestery. Jednoduché polymerní fólie nemají často takové vlastnosti, aby mohly plnit všechny požadavky, které se na obalové materiály kladou. ***Kombinací dvou a více polymerů lze dosáhnout zlepšení těchto vlastností:***

- pevnosti v tahu,
- rázové houževnatosti, tažnosti, ohebnosti
- chemické a tepelné odolnosti,
- propustnosti pro vodní páru a plyny,
- povrchové úpravy a zpracovatelnosti.

Charakteristickou vlastností bariérových fólií je vedle jejich chemického složení pořadí a tloušťka jednotlivých vrstev. Pro určení pořadí jednotlivých vrstev je třeba dodržovat určité zásady. Vrstva, která je v přímém kontaktu s potravinami, musí být ze zdravotně nezávadného materiálu (PE, PP, PETP). Naopak pro nepotravinářské aplikace se mohou používat materiály na bázi PS, PVC, PVDC. Vnější vrstvy tak musí splňovat specifické požadavky, jako je odolnost proti UV záření, oděru, rozpouštědlům, olejům, vodě a dalším. Vnitřní adhezní vrstvy, mnohdy označované jako „Tie – vrstvy“, jsou většinou ionomery, kopolymery EVA, EMAA a melaminhydridů aplikované ve velmi tenké vrstvě cca 4 g/m^2 . Použití recyklátu v bariérových fóliích není vhodné z ekonomických důvodů, používá se

pouze v omezeném množství. Cena polymerních materiálů je důležitým kritériem při volbě jednotlivých vrstev fólií [3-8].



Obr. 2: Struktury vícevrstevných fólií [7]

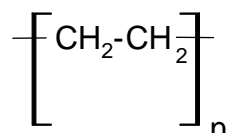
Vhodným řešením jsou fólie obsahující *více vrstev různých typů polymerů*, kdy jednotlivé vrstvy dodávají fóliím požadované, zvláště pak bariérové vlastnosti.

Celou problematiku materiálů používaných pro výrobu vícevrstevných bariérových fólií není možné popsat v jedné diplomové práci. Vytvářením a navrhováním nových struktur se zabývají konkrétní výzkumná pracoviště, a každá nově navržená fólie prochází řadou testů a zkoušek [7,8].

2.2 Hlavní nosné materiály bariérových fólií

Nosné materiály tvoří jakousi kostru neboli základ bariérových fólií. Tyto materiály by měly zajišťovat odolnost proti vodní páře a kvalitní mechanické vlastnosti. Patří mezi ně polyethylen, polyethylentereftalát a polypropylen.

Polyethylen (PE)



Obr. 3: Strukturní vzorec PE [11]

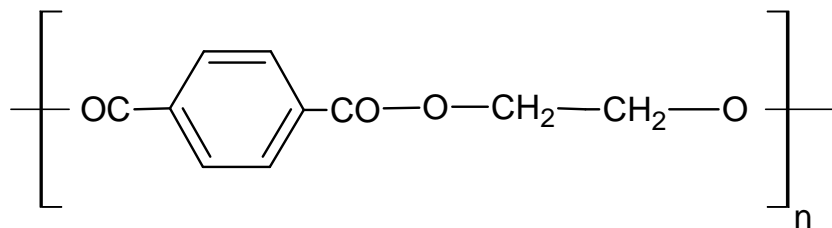
Patří mezi termoplasty, je to nejznámější polyolefin a vyrábí se polymerací ethenu. Jako první ho připravil v roce 1898 Hans von Peckmann zahříváním diazomethanu. Při výrobě polyethylenu se využívá radikálová polymerace, aniontová resp. kationtová adiční polymerace nebo i iontová koordinační polymerace (nízkotlaká a středotlaká). Dnes patří PE mezi klasický obalový materiál. Jeho fyzikálně-mechanické vlastnosti jsou závislé na relativní molekulové hmotnosti, na prostorovém uspořádání monomerních jednotek v řetězci makromolekuly a na stupni krystalizace. Polyethylenu rozlišujeme několik druhů, které se liší hlavně ve struktuře makromolekul (stupeň rozvětvení řetězce) a měrné hmotnosti, což se odráží i na jeho vlastnostech. Nejvíce se v obalovém průmyslu používají HDPE, LDPE a LLDPE.

K obecným vlastnostem polyethylenu patří:

- nízká hustota $\rho = 0,89 - 0,96 \text{ g / cm}^3$,
- nižší odolnost vůči otěru,
- teplotní stálost od -85° C do $+80^\circ \text{ C}$,
- velmi dobré elektroizolační vlastnosti,
- malá propustnost vody,

- odolnost vůči většině polárních rozpouštědel (do teploty 60° C), kyselinám, zásadám, alkoholům a olejům,
- snadná opracovatelnost [9, 11, 12].

Polyethyltereftalát (PETP)

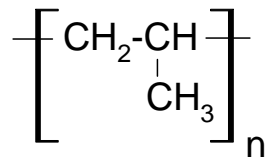


Obr. 4: Strukturní vzorec PETP [11]

Nejvýznamnější z termoplastických polyesterů je polykondenzát kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. Vyrábí se většinou dvoufázově. V první fázi se dimethyltereftalát transesterifikuje ethylenglykolem za uvolnění methylalkoholu, ve druhé fázi teprve vzniká polymer za vdestilování přebytečného ethylenglykolu.

Vlastnosti PETP:

- velmi dobrá pevnost a modul protažení,
- použití od -60° C až po +130° C,
- nasákavost 0,2 %,
- výjimečně tvarově stálý a oděruvzdorný,
- chemicky odolný s dobrou bariérou proti kyslíku a oxidu uhličitému,
- $\rho = 1,33 - 1,38 \text{ g/cm}^3$, $T_g = 72 - 81^\circ \text{ C}$, $T_m = 264^\circ \text{ C}$ [9, 11, 12].

Polypropylen (PP)

Obr. 5: Strukturní vzorec PP [11]

Polymerací polypropylenů lze získat polymer ataktický, syndiotaktický nebo izotaktický. Poslední jmenovaný se získává stereospecifickou polymerací za pomoci Ziegler-Nattových katalyzátorů. Jedná se o vysoce krystalický polymer s bodem tání okolo 170° C.

Ve srovnání s LDPE je PP:

- tvrdší, pevnější, snáší vyšší teploty,
- odolává agresivním činidlům zvláště za vyšších teplot,
- má nižší bod měknutí (150° C) než PE,
- $\rho = 0,90 - 0,91 \text{ g/cm}^3$,
- je dobře chemicky odolný, tepelně stabilní, transparentní a oděruvzdorný,
- je relativně nepropustný pro vodní páru [9, 11, 12].

Pro nepotravinářské aplikace se používají i PS, PVC, PVDC.

2.3 Adhezní materiály

Adhezní materiály se používají mezi dvěma povrchy, které jsou spojeny, a mezi kterými působí vzájemné síly (elektrické, fyzikální, chemické). Zlepšení adheze dosáhneme úpravou jedné vrstvy, čímž změním fyzikálně chemické vlastnosti a zvýšíme polaritu. Dobré adhezní vlastnosti mají dvě polární vrstvy mezi sebou. Jedním ze způsobů zvýšení adheze je oxidace části řetězců na povrchu vrstvy.

Nejčastěji se používají kopolymery ethylenu s vinylacetátem, kopolymery ethylenu s kyselinou akrylovou a methakrylovou, ionomery nebo roubované maleinanhydridy (ty slouží jako všestranný materiál pro spojování dvou nebo více různých polymerů). Nejvíce ceněná vlastnost u *bariérových* materiálů je jejich neschopnost více či méně propouštět plyny (O_2, N_2, CO_2). Nejlepší tzv. „bariérové vlastnosti“ má z uvedených materiálů **EVOH**. [7, 10, 12].

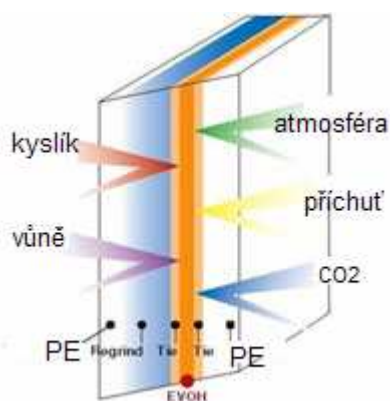
Ethylenvinylacetát (EVA, EVAC) se vyrábí radikálovou kopolymerací. Se stoupajícím obsahem vinylacetátu klesá krystalinita a v souvislosti s tím se zlepšuje průzračnost, houževnatost, flexibilita, adheze a přilnavost za tepla. Za ideální se považuje obsah vinylacetátu do 20 %. EVA se používá především v potravinářské obalové technice ve formě smrštitelných, zdravotně nezávadných fólií. Je prodáván pod obchodním označením např. Alathon, Elvax (Du Pont, USA) nebo Alkathene VJF 502 (ICI, Velká Británie) a další [7, 10-12].

Kopolymer ethylenu s vinylkarboxylovými kyselinami jako je například kyselina methakrylová (EMAA) nebo akrylová (EAA), v nichž volné karboxyly jsou převedeny na soli odvozené od kovů I. a II. skupiny, zavedla na trh firma Du Pont pod obchodním názvem Surlyn A. Jedná se o flexibilní polymery s bariérovými vlastnostmi podobnými polyethylenu, konkrétně LDPE. Mají ovšem vyšší pevnost a houževnatost, lepší přilnavost za tepla a lepší adhezi k jiným materiálům. V případě Surlynu A jde vlastně již o kopolymer ze skupiny **ionomerů** [7, 10-12].

Ionomery – výsledkem zavedení karboxylových skupin obsahujících ionty typu Na^+, Li^+, Mg^{2+} a dalších, tvořících mezimolekulové vazby, do struktury krystalického polyethylenu, je její porušení a získání transparentního polymeru. Vznikají tak materiály s větší transparentí, houževnatostí a elasticitou. Lze říci, že iontové zesílení polymerů dodává materiálu lepší užitné vlastnosti. Ionomery tak mají pochopitelně lepší adhezi k jiným materiálům, což se výhodně projevuje při jejich zpracování a potiskování.

Používají se hlavně jako teplem svařitelné vrstvy laminátů dobře odolávající olejům a tukům. Komerčně vyráběných ionomerů je několik desítek [7, 10-12].

Ethylenvinylalkohol (EVOH) – jejich kopolymery vznikají hydrolyzou ethylenvinylacetátu (EVA). Dochází zde k přeměně vinylacetátové skupiny na vinylalkoholovou. Kopolymery EVOH vynikají snadnou zpracovatelností, výbornou bariérou pro plyny, pachy a rozpouštědla. Tento kopolymer je také vysoce odolný vůči oděru, je krystalický a má vysokou pružnost v tahu a pevnost. Aby si kopolymer udržel požadované vlastnosti, je nutné přesné dodržení poměru hydrolyzovaných a nehydrolyzovaných acetátových skupin [7-12].

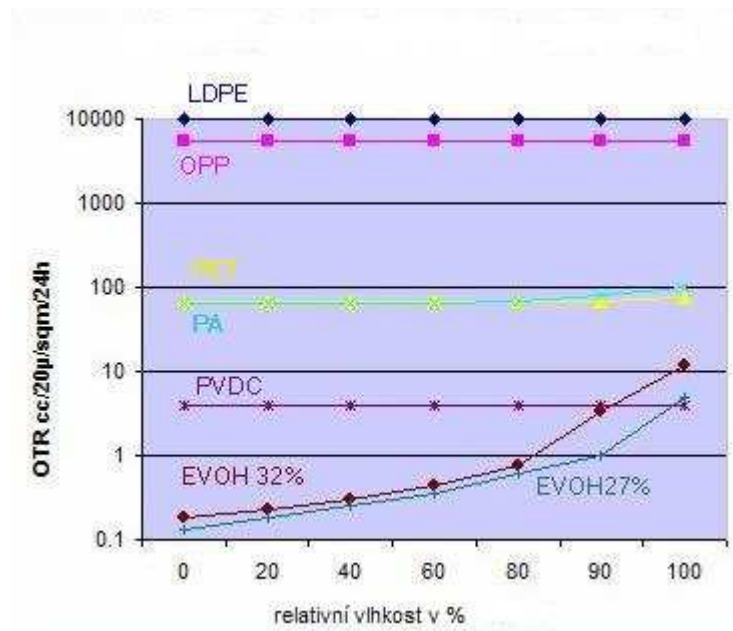


Obr. 6: Pětivrstvá bariérová fólie s EVOH [8]

Vzhledem k vynikajícím bariérovým vlastnostem, jsou široce používány EVOH fólie pro balení v ochranné atmosféře, modifikované atmosféře a pro vakuové balení. Existuje několik druhů tohoto kopolymeru, které jsou odstupňované podle obsahu ethylenu.

Vyšší obsah ethylenu (až 47 mol%) nalézá uplatnění především u smršťovacích a pružnějších fólií, kopolymery s nižším obsahem ethylenu (až k 27 mol%) splňují požadavky na vyšší bariérové vlastnosti, jak je patrné z obrázku 7. Nízká hodnota OTR tak znamená vysoké bariérové schopnosti. Čím je obsah ethylenu nižší, tím lepší jsou jejich

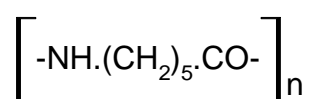
bariérové vlastnosti za sucha, ale současně je vyšší nasákavost. Ideální je koextruzní vytlačování EVOH s polyolefiny, ty chrání EVOH před vlhkostí [13, 14].



Obr. 7: Porovnání bariérových vlastností EVOH (O_2 /vlhkost) s jinými materiály[14]

Polyamidy (PA) – jsou lineární polymery obsahující v řetězcích amidové skupiny. K výrobě se využívají diaminy a dikarboxylové kyseliny nebo cyklický laktam. Na trhu se objevují PA alifatické i aromatické, alifatické jsou ale více rozšířeny. PA mají vynikající bariérové vlastnosti, mají malou propustnost pro kyslík, oxid uhličitý, aromatické látky a jsou odolné proti tukům. Polyamidy jsou zdravotně nezávadné, avšak některé PA (zvláště na základě laktamů), mají velký obsah volného laktamu. V obalové technice se proto používají převážně PA 11 a 12, které vyhovují z hlediska propustnosti pro kyslík, aromatické látky a vodní páru.

Polyamid 6

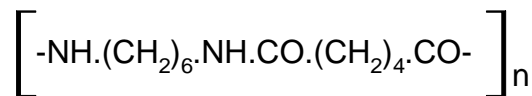


Obr. 8: Strukturní vzorec PA 6 [11]

Vlastnosti:

- tvrdý, světle žlutý polymer, dlouhodobě použitelný od - 30° C do +100° C,
- houževnatý, odolný vůči oděru, navlhavý,
- $\rho = 1,13 \text{ g/cm}^3$, $E = 2.800 \text{ MPa}$, $\sigma_p = 70 \text{ MPa}$, $\epsilon_p = 100 \%$, $T_m = 215-220^\circ \text{ C}$.

Polyamid 66

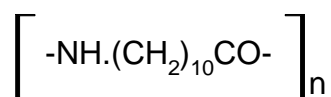


Obr. 9: Strukturální vzorec PA 66 [11]

Vlastnosti:

- neobsahuje volný monomer, má nižší navlhavost než PA 6,
- $\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$, $E = 3.000 \text{ MPa}$, $\sigma_p = 70 \text{ MPa}$, $\epsilon_p = 50 \%$, $T_m = 254^\circ \text{ C}$,
- dlouhodobě použitelný v rozsahu od -30° C až +120° C, středně houževnatý [7, 10-12].

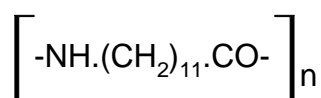
Polyamid 11 a 12



Obr. 10: Strukturální vzorec PA 11 [11]

Vlastnosti PA 11:

- $E = 1.000 \text{ MPa}$, $\sigma_p = 60 \text{ MPa}$, $\epsilon_p = 200\%$, $T_m = 185^\circ \text{ C}$,
- trvale použitelný do +120° C, málo navlhavý.



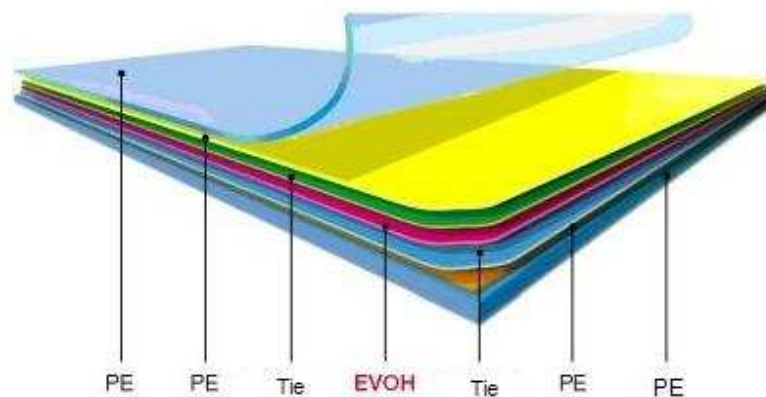
Obr. 11: Strukturální vzorec PA 12 [11]

Vlastnosti PA 12:

- $E = 1.500 \text{ MPa}$, $\sigma_p = 45 \text{ MPa}$, $\epsilon_p = 200\%$, $T_m = ?$, velmi houževnatý,
- použitelný trvale od -70° C do $+80^\circ \text{ C}$ [7, 10-12].

2.3.1 Příklady kombinace materiálů bariérových fólií

Jako ideální se jeví použití EVOH a PA ve vícevrstvých bariérových fóliích pro jejich vynikající izolační vlastnosti. Polypropylen (PP), polyethylen (LDPE, HDPE, LLDPE), PA (Nylon) a EVOH jsou materiály, které mají mezi sebou špatnou přilnavost. Proto je třeba tyto materiály spojovat speciální adhezí vrstvou, tzv. „Tie vrstvou“. Na trhu s obalovým materiálem nalezneme fólie 2 až 12-ti vrstvé.



Obr. 12: Ukázka 7- vrstvé bariérové fólie [15]

Příkladem mohou být:

- **dvojvrstvé fólie:** A/A, A/B – jen stejný základní polymer, jako prevence mikrodírek (bílá/černá) ,
- **třívrstvé fólie:**
 - *symetrické A/B/A*, musí obsahovat funkční střední vrstvu, například LDPE/HDPE/LDPE, PE/regranulát/PE (bílá/černá/bílá),

- *asymetrické A/B/C*, může mít různé povrchy, nebezpečí kroucení, například EVA/HDPE/LDPE; PE kluzný/PE barvený/PE nekluzný,
- **pětivrstvé fólie: A/B/C/B/A**, **C** – střední bariérová vrstva, například PA, EVOH, PVDC, **B** – adhezní vrstva, například ionomer nebo EVA, **A** – vnější svařovací vrstvy, například PE.

Pětivrstvé fólie PE/tie/EVOH/tie/PE a PE/tie/PA/tie/PE nebo PE/tie/EVOH/tie/PS a PP/tie/EVOH/tie/PP mají takové složení, které jim umožňuje široké použití v potravinářství, farmacii, zemědělství nebo v průmyslové výrobě [8, 13-15].

2.4 Bariérové fólie a jejich propustnost pro permanentní plyny, vlhkost a vodní páry

Charakteristickým rysem obalových materiálů na bázi polymerů je propustnost nebo-li *permeace*. Ta závisí na mnoha faktorech, jako je například struktura polymeru, stupeň změkčení atd. V praxi existují dva základní způsoby transportu plynů a par přes vrstvu polymeru. Prvním způsobem je rozpouštěcí a difúzní efekt, tzv. „aktivovaná difúze“. Druhým způsobem je transport mikroskopickými póry, tzv. „pórový efekt“. Ten u každé tenké fólie s rostoucí tloušťkou klesá. [7,10,16].

Difúze v izotropních materiálech se za stálého tlaku a teploty řídí *Fickovými zákony*. Podle 1. Fickova zákona je hustota difúzního toku látky úměrná gradientu její koncentrace.

$$J = -D \frac{\delta c}{\delta x}$$

kde J je hustota difúzního toku plynů nebo par,

D difúzní koeficient, který je obecně funkcí teploty, tlaku nebo koncentrace,

$\delta c/\delta x$ gradient koncentrace ve směru x .

Množství permeátu zadržného v jednotce objemu mezi plochami x a $x+\delta x$ vzdálenými od povrchu vystavenému vyššímu tlaku je $\delta(J)/\delta x$, a platí

$$\frac{\delta}{\delta x}(J) = -\frac{\delta c}{\delta t}$$

$$\frac{\delta}{\delta x}(J) = \frac{\delta}{\delta x}\left(-D\frac{\delta c}{\delta x}\right) = -\frac{\delta c}{\delta t}$$

kde c je koncentrace,
 t čas.

Za podmínek ustáleného stavu - $\delta c/\delta t = 0$ a $J = \text{konst.}$ Je-li gradient koncentrace nulový ($c_1 = c_2$) pak není permeace.

Pro nestacionární, jednosměrnou difúzi platí vztah:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x}\left(D\frac{\delta c}{\delta x}\right)$$

Při konstantním difúzním koeficientu dostaneme obvyklý tvar 2. Fickova zákona:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D\frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$$

Z praktického hlediska je nejdůležitější propustnost pro plyny a páry. Koeficient propustnosti (permeační koeficient) P je definován vztahem:

$$P = R\frac{L}{\Delta p} \text{ nebo } P = D.S$$

kde P je permeační koeficient [$m^2 \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$],
 R rychlost prostupu permeantu [$m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$],
 L tloušťka [cm],
 Δp tlakový rozdíl [Pa],
 D difúzní koeficient [$m^2 \cdot s^{-1}$] a S je rozpustnost plynu nebo par [m^3].

Koeficient propustnosti je součinitelem difúzního koeficientu a rozpustnosti. Tyto koeficienty charakterizují proces přenosu plynů nebo par skrze membránu z plastu. [10,16-18].

2.4.1 Propustnost vícevrstevných materiálů

O vrstvené folii se dá uvažovat jako o několika fóliích v sérii. Například celková tloušťka třívrstvé fólie se může popsat vztahem $X_T = X_1 + X_2 + X_3$. Za předpokladu ustáleného stavu je tok přes všechny vrstvy konstantní ($Q_T = Q_1 = Q_2 = Q_3$). Podobně se bude rovnat i plocha všech vrstev (A).

Dosažením do rovnice $\frac{Q}{t} = \frac{P}{X} \cdot A(\Delta p)$ získáme vztah pro mnohavrstvou fólii

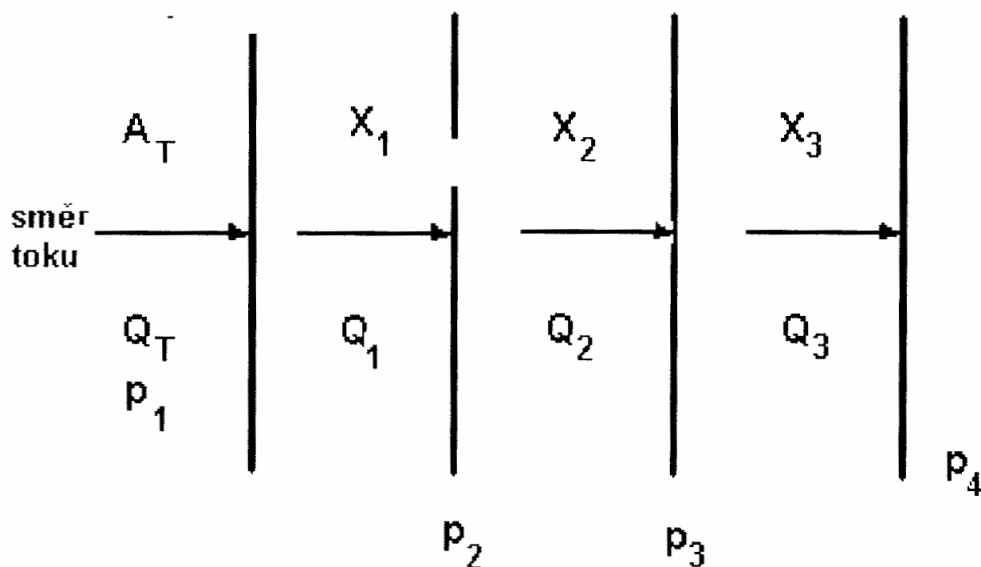
$$\frac{Q_T X_T}{t \cdot A_T \cdot P_T} = (p_1 - p_4) = \Delta p_i.$$

Protože platí $\Delta p_i = (p_1 - p_4) = (p_1 - p_2) + (p_2 - p_3) + (p_3 - p_4)$ pak

$$\frac{Q_T \cdot X_T}{t \cdot A_T \cdot P_T} = \Delta p_i = \frac{Q_T}{t \cdot A_T} \left[\frac{X_1}{P_1} + \frac{X_2}{P_2} + \frac{X_3}{P_3} \right].$$

Je-li známa tloušťka a koeficienty propustnosti každé vrstvy (za předpokladu, že koeficienty propustnosti nezávisí na tlaku), lze vypočítat propustnost vícevrstvé fólie podle

rovnice $P_T = \frac{X_T}{(X_1/P_1) + (X_2/P_2) + (X_3/P_3)}$ [16].



Obr. 13: Schéma permeace přes 3 vrstvy v sérii [16]

Tabulka 1: Koeficienty propustnosti pro vodní páru [$ml.0,1mm.m^{-2}.d^{-1}.2,37kPa^{-1}$], kyslík a poměry propustností CO_2/O_2 pro hlavní typy plastových fólií [$ml.0,1mm.m^{-2}.d^{-1}.0,1MPa^{-1}$] a hodnoty propustnosti vrstvených obalových fólií pro vlhkost [$ml.m^{-2}.d^{-1}.2,37kPa^{-1}$] a pro plyny [$ml.m^{-2}.d^{-1}.0,1MPa^{-1}$] [16]

Typ obalové fólie	Koeficient propustnosti		
	vodní pára	O_2	CO_2/O_2
Nízkohustotní polyethylen (LDPE)	0,30	1000-3300	2-6
Vysokohustotní polyethylen (HDPE)	0,30	500-1500	3-5
Polypropylen (PP)	0,40-1,50	300-1600	3-6
Polystyren (PS)	23	600-2000	3-4
Polvinylchlorid (PVC)	30-45	40-550	4-7
Polyvinylidenchlorid (PVDC)	0,04-0,50	3-8	3-4
Polyamid PA 6	17-30	10-17	2-5
Polyethylentereftalát (PETP)	1,50	13-35	3-4
Ethylenvinylalkohol (EVOH)	310	1,00	-
Laminované folie (příklady)	Propustnost		
LDPE/EVOH/LDPE (80 μm)	2,00	5,00	-
PP/EVOH/PP (100 μm)	1,00	3,00	-
PP/PET/PP (100 μm)	3,00	150,00	-
LDPE/PA/LDPE (100 μm)	10,00	35,00	-
ionomer/PA/LDPE (210 μm)	5,00	70,00	-
PET/EVOH/PA/PP (92 μm)	4,00	4,00	-
PET/PVDC (25 μm)/PP (87 μm)	0,90	1,30	-
PET/ SiO_x PET (12 μm)/PP (84 μm)	1,00	0,30	-

2.5 Nanokompozity

K přípravě polymerních nanokompozitů se používají plniva většinou anorganického původu. Nanokompozity jsou materiály, u nichž je jako plnivo použit materiál s alespoň jedním rozměrem v nanometrech. Jestliže se jedná o jeden rozměr v nanometrech, pak jde o částice ve formě listů nebo destiček. Jestliže jsou dva rozměry v nanometrech, jde o strukturu nanotubic, v případě tří rozměrů v nanometrech hovoříme o izodimenzionálních částicích [19,20].

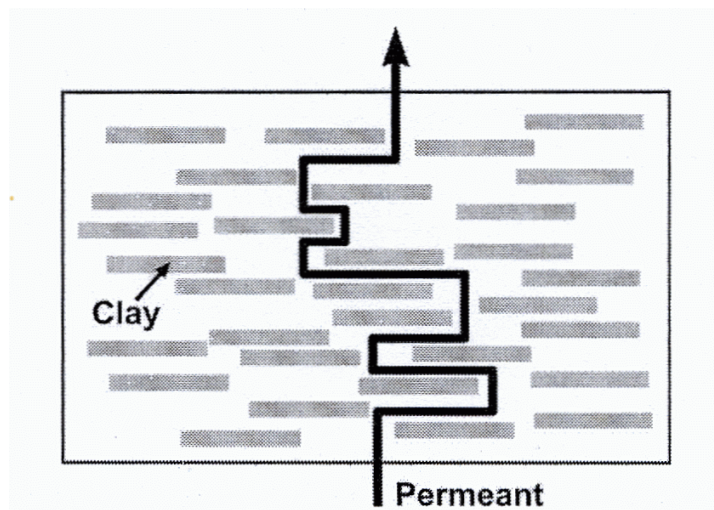
2.5.1 Bariérové vlastnosti polymerních nanokompozitů

Obalové materiály z tzv. nanokompozitů (NC) jsou polymery vázané nanokrystaly a jsou vytvořeny tak, aby z nich vznikly materiály se zdokonalenými vlastnostmi. Zavedení nanokrystalů do plastu vytvoří v materiálu jakési bludiště, ze kterého je pro molekuly kyslíku obtížné se dostat ven. Na trh už byl uveden nemalý počet obalových produktů zhotovených nebo upravených na bázi nanočástic. O širší aplikaci v celosvětovém měřítku rozhodne však zájem spotřebitelů a samozřejmě také cena. Pochopitelně jsou nanokompozity dražší než většina neplněných plastů, avšak jejich cena postupně klesá.

Většina materiálů používaných v současné době pro balení potravin je nerozložitelných, čímž je způsobena zátěž na životní prostředí. V porovnání se syntetickými polymery čelí použití biopolymerů v obalové technice (zvláště v potravinářském průmyslu) množství problémů souvisejících s jejich poměrně vysokou cenou a vyššími náklady na recyklaci. Použitím nanokompozitů v kombinaci s biopolymery se zlepší jejich antimikrobiální vlastnosti a bariérové vlastnosti. Nanokompozity nejenže chrání potraviny proti faktorům životního prostředí, ale také mají lepší vlastnosti jako obalový materiál.

Polymerní nanokompozity mají v porovnání s neplněnými polymery vyšší pevnost v ohybu, vyšší modul pružnosti, lepší bariérové vlastnosti a lepší odolnost proti hoření. Pokud jde o bariérové vlastnosti, pak přítomnost obrovského množství pasivních částic v nanokompozitech vede ke snížení difúzního koeficientu. Je předpoklad, že difúze bude závislá na vlastnostech jednotlivých fází kompozitů, na množství, tvaru, velikosti, rozdělení velikosti a na orientaci nanočástic. Podle tvaru lze plniva rozdělit na isodimenzionální částice (například pyrogenní SiO_2), vlákna (whiskery-monokrystalická

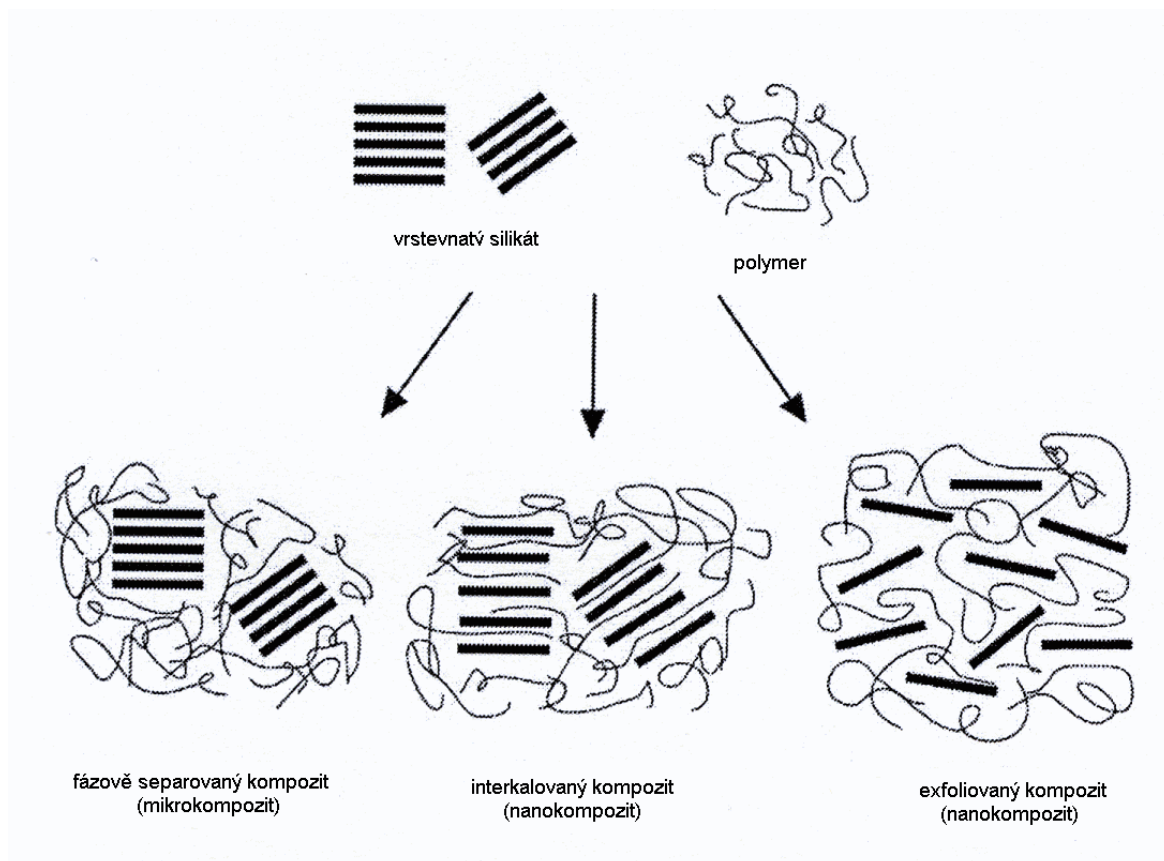
celulosová vlákna, uhlíkaté nanotrubicice) a destičkové částice (grafit, vrstevnaté silikáty). Z praktického hlediska lze uvést, že polymerní nanokompozity na bázi termoplastických polymerů (jako je například PE, PP, PA 6) se nejčastěji vyrábí procesem koextruzního vytlačování [19-22]. NC materiály vyrobené koextruzí výrazně snižují propustnost pro kyslík a oxid uhličitý v porovnání s konvenčními polymerními materiály. Studie prokázaly, že právě orientací NC materiálů se zlepšují jejich bariérové vlastnosti [23,24].



Obr. 14: Cesta permeantu nanokompozitem [22]

2.5.2 Nanokompozity s vrstevnatými silikáty

Příkladem může být použití NC polyamidů s vrstvenými silikáty nebo NC na bázi polyolefinů. Pro syntézu polyamidových NC (konkrétně PA 6 a PA 66) se nejvíce uplatňují botnatelné hydrofilní fylosilikáty, které tvoří podstatný podíl jílu – nejčastější a nejlevnější je montmorilonit (MMT). Cennou vlastností těchto NC je snížená permeabilita plynů, par a nízkomolekulárních kapalin. Hlavní příčinou je prodloužení dráhy kolem nepermeabilních vrstev vrstevnatých silikátů, zvláště jsou-li orientované rovnoběžně s povrchem vzorku. Permeabilita klesá s rostoucí koncentrací vrstevnatých silikátů, stupněm exfoliace (absorpce) a orientace. Například permeabilita kyslíku se u NC PA 6 s 2 hm% MMT sníží v porovnání s neplněným polyamidem o 44 %. Obdobou může být přidání 3 hm% vermikulitu do LLDPE a jeho propojení s maleinovým anhydridem. V tomto případě byla jako spojovací látka použit cetylpropyldimethylammonium chlorid, jehož přičiněním se sníží permeabilita pro kyslík o 18 % [23,25-27].



Obr. 15: Typy kompozitů na bázi polymer/vrstvený silikát [22]

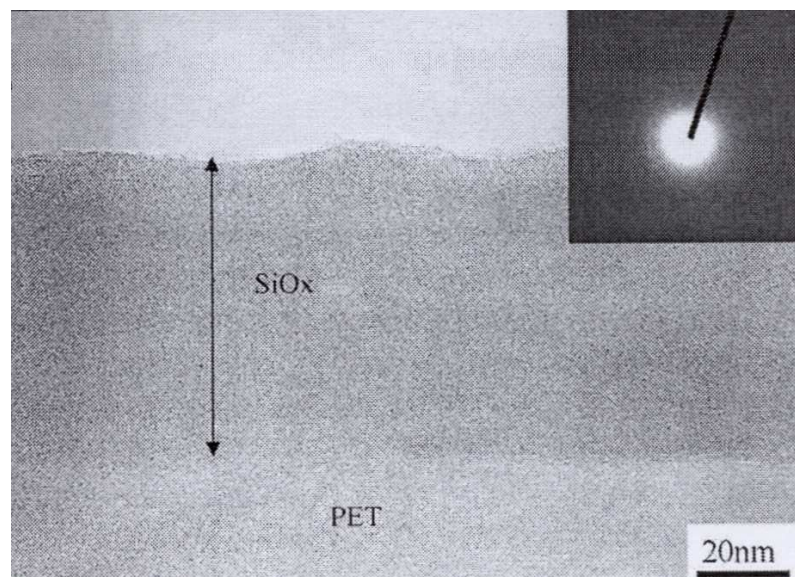
Metody syntézy nanokompozitů:

- polymerace interkalovaného monomeru ze suspenze vrstevnatých silikátů nebo organických interkalátů v daném monomeru (metoda *in situ*),
- míšení taveniny polymeru s vrstevnatými silikáty nebo organickými interkaláty je metodou dnes nejrozšířenější (vhodné reologické vlastnosti tavenin NC umožňují použití běžných zpracovatelských technologií),
- z vodného nebo organického roztoku polymeru, ve kterém je suspendován vrstevnatý silikát nebo organický interkalát [23,25-27].

Přípravou NC s vrstevnatými silikáty lze zvýšit modul pružnosti, pevnosti materiálu a snížit propustnost pro plyny. Hořlavost a tepelné vlastnosti nanokompozitů mají zvláštní význam. Kombinace výborných bariérových vlastností a transparentnosti vedlo k širšímu uplatnění polymer / MMT nanokompozitů v obalovém průmyslu [28].

2.5.3 Oxidy křemíku – budoucnost bariérových fólií

Molekulární struktura polymerních plastových fólií má podobu řetězců, které vyhlížejí jako mřížka. Čím více jsou tyto řetězce propojeny navzájem, tím lepší jsou bariérové vlastnosti. Vrstva oxidů křemíku nanesená na tuto mřížku vytváří rovnoměrný, hladký a téměř nepropustný povlak. Tím skýtá účinnou kombinovanou bariéru proti plynům, pachům a vodní páře. Jde o technologii nanášení oxidů křemíku na různé typy fólií, vhodnou také pro biodegradovatelné fólie. Vrstvy se nanášejí ve vakuu nebo formou rotačního hlubotisku (SiO_x , $x = \text{cca } 1,5 - 1,7$) a tloušťka vrstvy se pohybuje v rozmezí 30 – 50 μm . Existují i flexibilní fólie s vestavěnou bariérovou vrstvou například z EVOH, PETP nebo PVDC [27,29-31].



Obr. 16: TEM- mikroskopie vrstvy oxidu křemíku na PETP [30]

2.5.4 Biokompozity a biopolymery

Začlenění nanoplniv do bioplastů přitahuje velké množství výzkumných laboratoří majících zájem o zlepšení fyzikálních vlastností plastů a bioplastů. Jedním z hlavních cílů pro přidávání nano- nebo mikro- vláken na biopolymerní matrici je výroba fólií se zvýšenou odolností proti plynům, parám, vůním a UV záření, a to vzhledem k citlivosti mnoha potravinářských výrobků na degradaci kyslíkem a mikroby. Fólie je tak schopna

kromě bariérových vlastností zároveň poskytovat i antimikrobiální a antioxidační ochranu baleným biopotravinám.

Tak jako je možné používat na polymerní fólii nános z oxidů křemíku, je možné využívat biopolymery také na povlaky z přírodních zdrojů, jako je například škrob, kukuřičný škrob, zein (globulární bílkovina používaná při výrobě plastů) či celulóza. Těchto přírodních biomateriálů lze využít i v kombinaci s MMT. Nanášení vrstvy kukuřičného proteinu (corn-zein) na PP fólii se jeví jako dobrá alternativa pro obalový potravinářský průmysl. Propustnost pro vodní páry a kyslík se výrazně zlepšuje se stoupající koncentrací biopovlaku. Ještě lepší vlastnosti pak dosáhl corn-zein povlak měkčený glycerolem [31-34].



Obr. 17: TEM – mikroskopie PLA s 1hm% celulóзовých nanovláken [31]

Koextrudované fólie vyrobené z biopolymerů (k nejvýznamnějším patří kyselina polymléčná PLLA, poly- ϵ -kaprolaktam PKL, polyoxyethylen POE a polyvinylalkohol PVA) nabízí na trhu například britská firma Novamont. Při výrobě takovýchto fólií je možné kombinovat různé typy výchozího materiálu. Směsi PKL se škrobem vyráběné s označením Mater-Bi jsou na rozdíl od směsí polyethylen – škrob skutečně biologicky rozložitelné. Mechanická pevnost, bariérové vlastnosti, zpracovatelnost na balících strojích

a estetické vlastnosti lze ovlivňovat výběrem vhodných výchozích materiálů pro koextruzi. Tím lze získat vrstvené fólie variabilních vlastností přesně pro konkrétní účel použití.



Obr. 18: Koextrudované fólie vyrobené z biopolymerů [34]

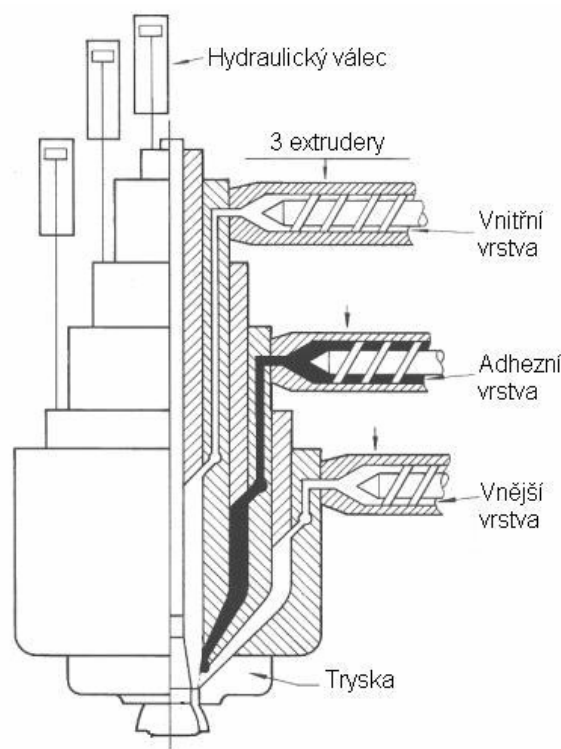
Také firma Du Pont představila již své dva biodegradovatelné materiály. BIOMAX® TPS na bázi škrobu může být vyroben až z 90 % z obnovitelných surovin. BIOMAX® PTT (polytrimetyltereftalát) je také částečně vyroben z obnovitelných zdrojů a je vhodný pro vstřikované obalové materiály, pro jejichž výrobu se dnes běžně používá PETP.

Materiály na bázi škrobu, bílkovin a chitosanu mají dobré bariérové vlastnosti pro kyslík a mohou sloužit jako alternativa konvenčních obalů, např. EVOH a PA.

Nevýhodou biopolymerů a polymerů vyrobených z obnovitelných surovin je zatím jejich vyšší cena a možný nedostatek surovin rostlinného původu, které slouží především k výživě lidí a hospodářských zvířat. Sílící tlak na ekologii, dramatický růst cen ropy i další faktory však mohou současné postavení biopolymerů v budoucnu podstatně změnit [34].

3 TECHNOLOGIE VÝROBY

Nejběžnější způsob výroby je vytlačování. Jedná se technologický postup výroby, při které je tavenina plastu kontinuálně vytlačována přes profilovací zařízení (vytlačovací hlavu) do volného prostoru. Technologie vytlačování slouží k výrobě buď konečných tvarů nebo k výrobě polotovarů. Používá se k výrobě mimo jiné fólií a desek. Tento způsob výroby využívá šnekové vytlačovací stroje, které však nepracují sami, ale jsou součástí výrobních linek [35].



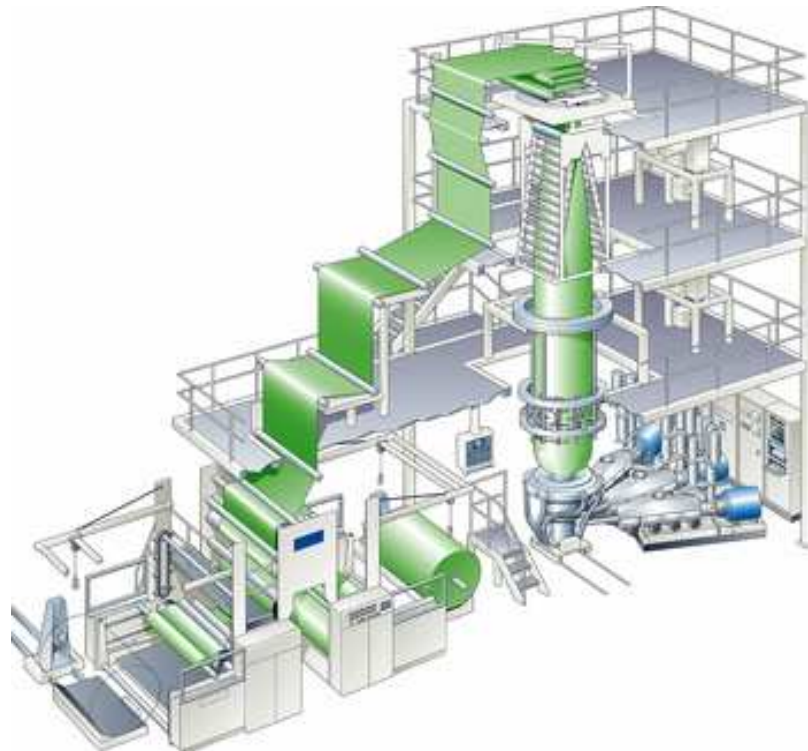
Obr. 19: Hlava pro vícevrstvé vytlačování [35]

3.1 Výroba bariérových fólií koextruzním vyfukováním

Technologie výroby fólií vyfukováním je založena na tom, že trubka s tloušťkou stěny 0,5 až 2 mm je ještě v plastickém stavu nafouknuta stlačeným vzduchem (zvětšení 2krát až 5krát) a zároveň protažena odtahovacím zařízením (až 5ti násobné podélné protažení). Vyfouknutá fólie (tloušťka stěny bývá 0,015 až 0,3 mm) je ochlazena a navinuta. Vyfukováním se vyrábějí fólie z LDPE, HDPE a PP, PVC, PA a PETP. Vyfukováním se

vyrábějí i vícevrstvé fólie o různé materiálové skladbě. Dnes se dají touto metodou vyrábět i sedmi nebo dvanáctivrstvé fólie.

Konstrukčně jsou vytlačovací hlavy pro vícevrstvé fólie velmi složité a výroba fólií na nich je také velmi náročná na dodržování technologické disciplíny. Nejčastěji se pro vyfukování vícevrstvých fólií používá varianta s horním odtahem fólie.



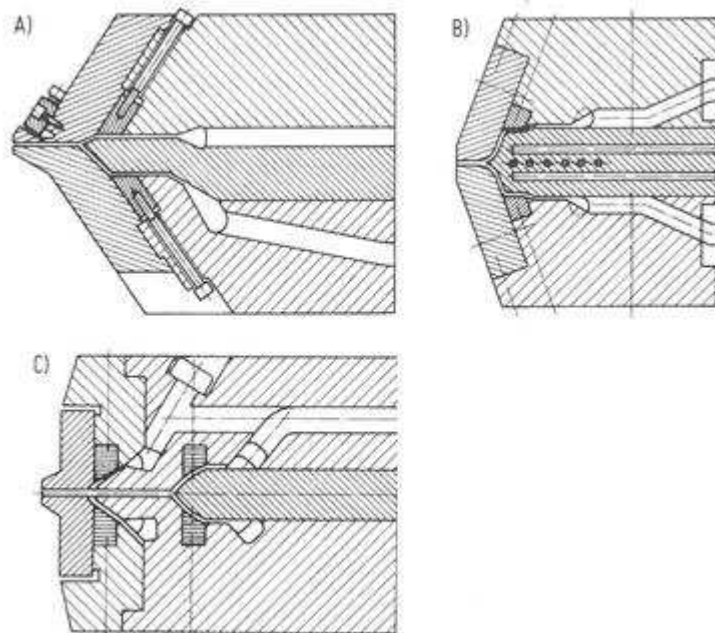
Obr. 20: Vyfukování fólií s horním odtahem [38]

Vytlačovací stroj je osazen vyfukovací hlavou. Vytlačovaná fólie se určeným přetlakem (0,15 až 1 kPa) vyfoukne a chladí vzduchem, který se přivádí chladicím prstencem a rovnoměrně ofukuje fólii po celém obvodu. Získání rovnoměrné tloušťky je podmíněno chlazením. Vzduch do rukávu fólie se přivádí přes vytlačovací hlavu (trn) a vyfouknutý rukáv se postupně ochlazuje a nakonec zplošťuje mezi skládacími deskami. Linku pak uzavírá odtahovací a navíjecí zařízení. Vzdálenost mezi odtahovými válci a vytlačovací hlavou je nastavitelná a závisí na tloušťce vyfukované fólie a typu zpracovávaného materiálu. Odtahovou rychlost je možno regulovat a tím ovlivňovat tloušťku a podélnou orientaci fólie. Na vodicím válci se může fólie jednostranně nebo oboustranně ořezávat.

Před vodící válec se někdy zařazuje zařízení na povrchovou úpravu fólie pro potiskování. Uspořádání linky umožňuje manipulaci s vytlačovacím strojem a navíjením v jedné rovině [35-37,39].

3.1.1 Speciální vytlačovací hlavy

Mezi speciální vytlačovací hlavy patří hlavy pro ostatní aplikace, jako jsou hlavy pro vícevrstvé materiály apod. Hlavy pro vícevrstvé materiály se používají u společného vytlačování, koextruze, kdy více vytlačovacích strojů je připojeno k jedné hlavě [35-37].

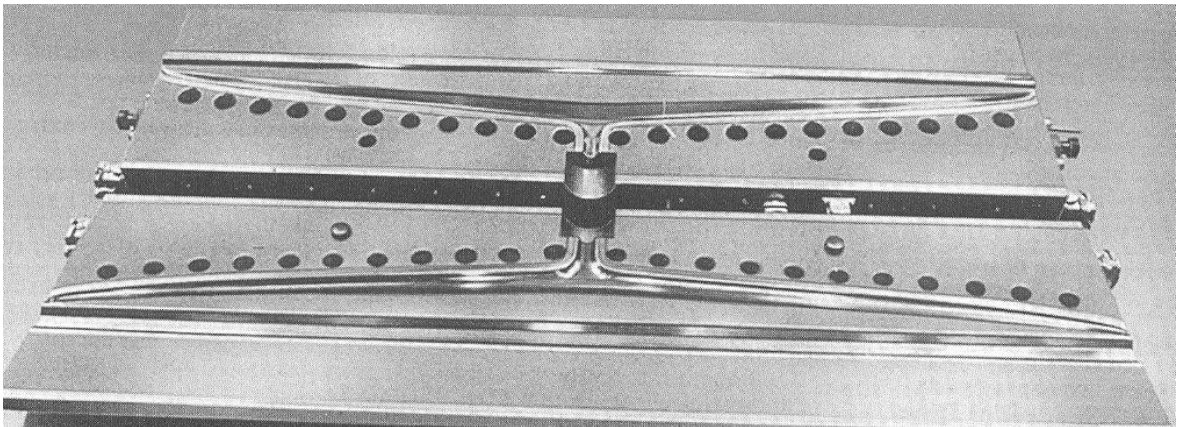


Obr. 21: Vytlačovací širokoštěrbinové hlavy pro vícevrstvé fólie A, B, C [35]

3.1.2 Širokoštěrbinová vytlačovací hlava

Širokoštěrbinové hlavy rozvádějí materiál pomocí kanálů do široké štěrbiny. Odpor toku, a tedy množství hmoty na výstupu, se řídí stavěcími šrouby. Nejčastější tvar širokoštěrbinových hlav je tvar „rybího ocasu“, který nemá mrtvé prostory, ale u kterého je

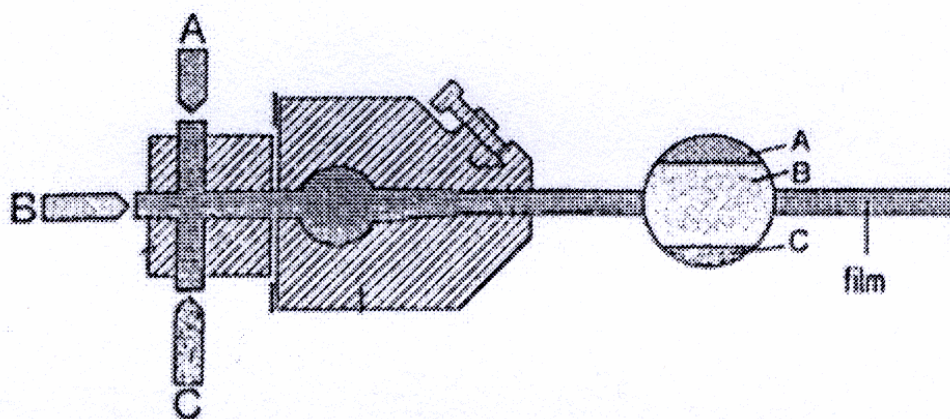
problematické nastavení při změně tokových vlastností plastu. Proto se pro vytlačování fólií používají hlavy s tvářecí lištou [35-37].



Obr. 22: Detail otevřené vytlačovací hlavy [35]

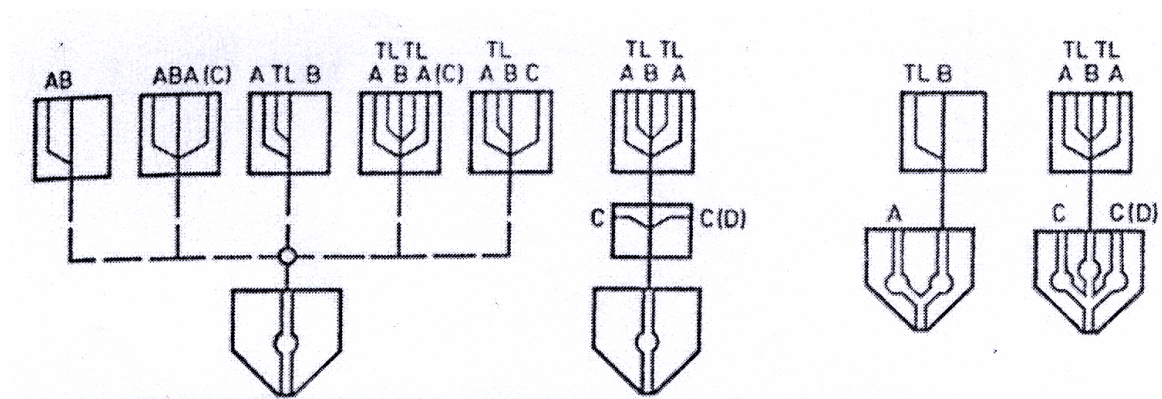
3.1.3 Sdružovač proudů

Lze použít i standardní širokoštěrbinové hlavy pro vytlačování jednotlivých struktur. Na vstupu hlavy je připojen díl sdružující proudy taveniny z jednotlivých vtačovacích strojů, spojující proudy v jeden vrstevnatý proud, který pak vstupuje do hlavy [36,40].



Obr. 23: Kombinace jednovrstvé širokoštěrbinové hlavy se sdružovačem vstupních toků A, B, C [36]

Díky laminárnímu proudění zůstává struktura vrstev zachována až do výstupu z hlavy. Je možné kombinovat i vícevrstvé hlavy se sduřovačem proudů.



Obr. 24: Schématické znázornění příkladů některých kombinací jednovrstvé a vícevrstvé širokoštěrbinové hlavy se sduřovačem proudů [36]

3.2 Výroba bariérových fólií kaširováním a laminací

Kaširování je technologie, kterou se nanáší horní vrstva materiálu na podkladový materiál, a to buď suchým kaširováním, kaširováním pomocí vosků a nebo kaširováním za tepla, s cílem zlepšit, popřípadě vhodně změnit základní vlastnosti nosného materiálu. K zabezpečení dobré soudržnosti obou materiálů se pro většinu aplikací používají lepidla, kdy tloušťka této vrstvy se rovná setině milimetru (kolem 5 g lepidla na 1 m²). Kaširováním se vrství i materiály syntetické [35,36].

3.2.1 Kaširování suché

Při metodě suchého kaširování se na plastový díl nanese vrstva lepidla ve formě roztoku nebo disperze. Po vysušení se plastový díl tlakem spojuje s dalším, například fóliovým materiálem. Možný je i opačný postup. Jako kaširovací lepidla se používají roztoky latexu, polyuretanů, apod. [35,36].

3.2.2 Kašírování pomocí vosků

Technologie kašírování pomocí vosků se používá pro spojování dvou fólií z plastů, kdy se roztavené adhezivo (vosky, parafíny, EVA apod.) nanáší na jednu fólii a ještě před ztuhnutím je na nanesenou vrstvu přitlačována druhá fólie. Následuje chlazení, oproti předchozí technologii není nutný sušící tunel [35,36].

3.2.3 Kašírování za tepla

Při kašírování za tepla se neuplatňují adheziva, ale využívá se termoplastických vlastností alespoň jednoho materiálu. Povrch jednoho materiálu se nahřeje buď teplým vzduchem nebo sálavým teplem, pak následuje spojení tlakem a ochlazení. Výhodou oproti suchému kašírování je vyšší rychlost a velmi dobrá pevnost při dlouhodobém používání [35,36].

3.2.4 Povlakování

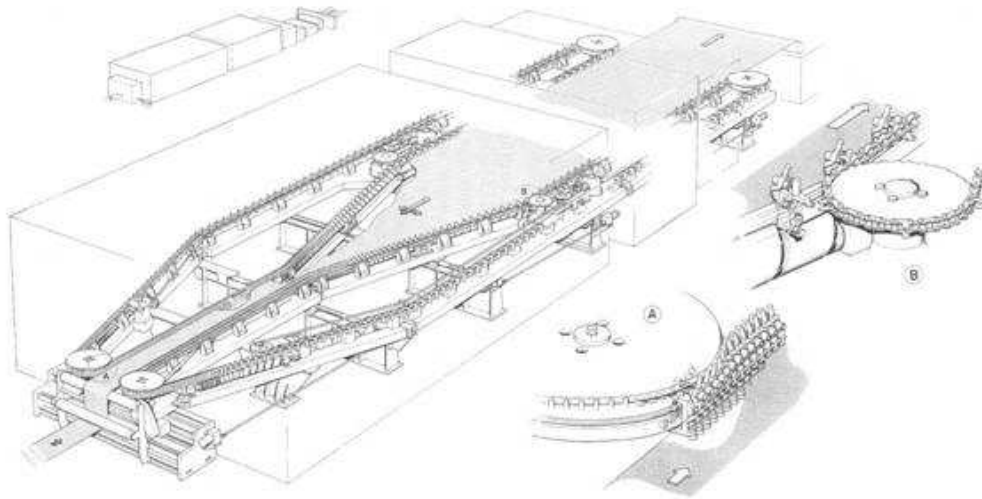
Povlaky se dají vytvářet na různých materiálech, a to jak kovových, tak i nekovových. Jejich funkce je většinou dvojitá; ochranná a dekorační. Jednou z možných technologických postupů je *laminace*, která slouží k výrobě vícevrstvých výrobků obdobně jako kašírování, kdy se na podkladový materiál laminují nejčastěji plastové fólie. Povlaky se mohou vytvářet také ponořením povlakovaného tělesa do taveniny plastu [35,37,38].

3.3 Vstřikování nánosů na vnitřní stěny fólie

Jde o technologii zvyšující bariérové a jiné užité vlastnosti materiálů nástřikem oxidů křemíku na polymerní fólii. Vrstva oxidů křemíku se vstřikuje v plynném stavu do vyfukované fólie (PETP), kde se nataví na její stěnu v nánosu 100 – 200 nm. Podobným způsobem se dá na vnitřní stěnu fólie nanést vrstva hydrogenovaného amorfního uhlíku o tloušťce 0,1 μm [38].

3.4 Výroba biaxiálně orientované fólie

Pro výrobu biaxiálně orientovaných fólií se do vytlačovací linky zařazuje za chladicí válce zařízení na biaxiální (podélný i příčný směr) dloužení fólie. Fólie je přehřátá na vhodnou teplotu, naorientována a ochlazena. Orientace je buď součástí linky nebo je samostatnou operací. Výroba biaxiálně dložených fólií se provádí buď jednostupňovým nebo dvoustupňovým procesem. Výhodou dvoustupňového procesu je možnost rozdílného dložení v podélném a příčném směru, automatizace a jednoduchost linky.

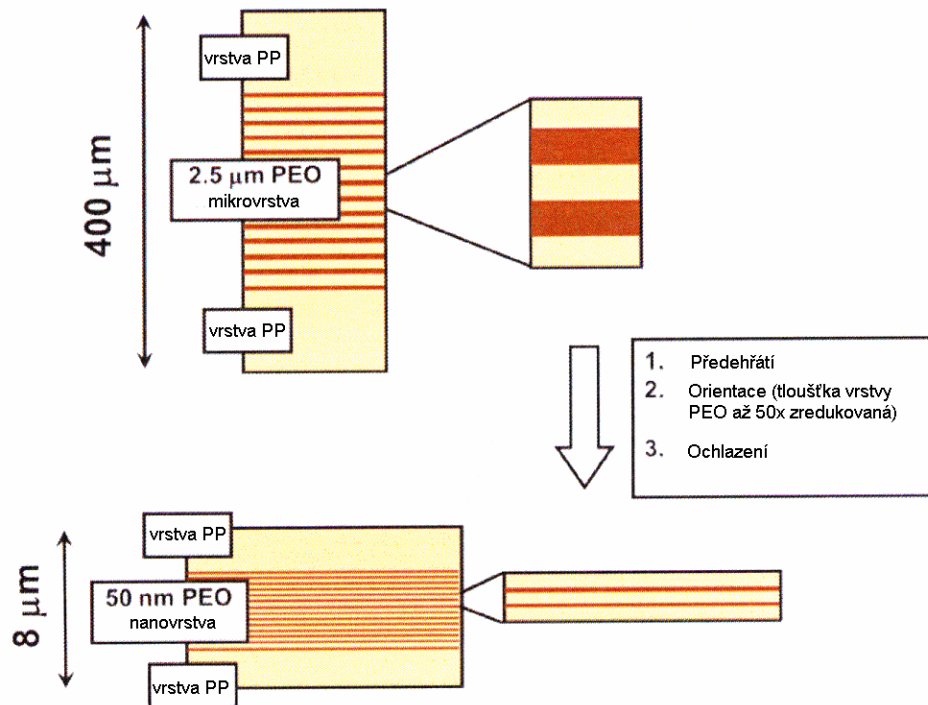


Obr. 25: Dvoustupňový proces dložení biaxiálních fólií [35]

Při jednostupňovém procesu se zvětšuje nejenom vzdálenost mezi řetězy, ale i vzdálenost mezi jednotlivými svěrkami, a tím se dosahuje biaxiálního dložení. Výhodou je izotropní struktura, bezkontaktní proces a nižší spotřeba energie [35].

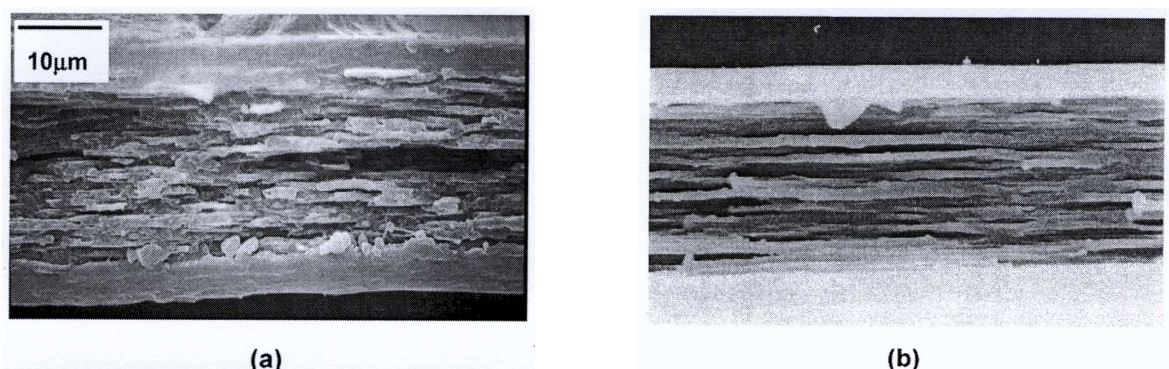
Jako příklad poslouží biaxiálně orientovaný polypropylen (BOPP). BOPP lze modifikovat začleněním polyethylenoxidových (PEO) nanovrstev do struktury polymeru. Vrstvy PP a PEO vyrobeny koextruzí se následně biaxiálně protáhnou. Takovéto protažení snižuje tloušťku vrstvy a zvyšuje orientaci PEO. Bariéra propustnosti pro kyslík se zvýší

v porovnání s BOPP, na druhou stranu je u PEO omezena bariéra proti vodní páře a relativně snížen bod tání [35,40].



Obr. 26: Schéma biaxiálního dloužení PEO [40]

Stejně tak biaxiálně orientovaná fólie PP/PVA má cca 130x lepší bariéru pro kyslík než biaxiálně orientovaný PP.



Obr. 27: SEM - Morfologie biaxiálně orientované PP/PVA fólie o tloušťce 20-25 μm , a) poměr PP/PVA = 50/50 hm% při laboratorních podmínkách, b) poměr PP/PVA = 70/30 hm% při výrobních podmínkách [41]

Propustnost takovéto biaxiálně orientované fólie je závislá na počtu a velikosti PVA destiček. Biaxiálně orientovaná PP/PVA fólie tak může nahradit BOPP potahovaný na PVDC [41].

3.5 Povrchová úprava fólií

Povrchová úprava zahrnuje řadu procesů, při nichž se zlepšuje konečný vzhled výrobků. Patří sem například **potiskování**, které zlepšuje vzhled fólií především pro obalový průmysl. Natištěný vzor musí být stálý, nesmí se stírat, praskat a odlupovat. Maximální překrytí barev je 0,02 mm.

- **Hlubotisk** – barva se na potiskovanou fólii nanáší tiskovým válcem s vyleptaným nebo vyrytým vzorem. Jedná se o nejdokonalejší způsob potiskování, který umožňuje odstupňování sytosti barev.
- **Tisk z výšky** – tiskový válec má vzor v podobě výstupků. Vyrábí se nalepením pryžových nebo zinkových štočků na ocelový válec. Barva se na výstupky nanáší přenášečím válcem, z něhož se nadbytek stírá.
- **Sítotisk** – při potiskování sítotiskem se vzor tiskne tiskovou šablonou. Ta bývá vyrobena z PA, hedvábného nebo fosfobronzového síta s 50 až 100 oky na 1 mm². Prosvětlením UV světlem osvětlená místa nánosu zesílují a stanou se nerozpustnými ve vodě [42].
- **Rastrový tisk** – při tomto typu potiskování je celý obrázek popsán pomocí jednotlivých barevných bodů (pixelů). Body jsou uspořádány do mřížky. Každý bod má určen svou přesnou polohu a barvu. Tento způsob popisu obrázků používá také např. televize nebo digitální fotoaparát. Kvalitu obrázku ovlivňuje především rozlišení a barevná hloubka. Rozmístění a počet barevných bodů obvykle odpovídají podkladu, na který se obrázek tiskne.

4 METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ FÓLIÍ

Mezi metody hodnocení kvality, které se provádí na vzorcích bariérových fólií, můžeme na prvním místě řadit zkoušky propustnosti pro plyny, vodní páry a aromatické látky, dále pak například tahové zkoušky nebo porovnání morfologie fólií.

4.1 Měření propustnosti

Propustnost fólie pro vodní páru nebo plyny má značný vliv na kvalitu baleného výrobku. Přítomnost kyslíku může vyvolat nežádoucí oxidační procesy. Nežádoucí je většinou i úbytek aromatických látek nebo kysličníku uhličitého jako inertní atmosféry.

Propustnost plastů se může stanovovat přímou i nepřímou metodou. V případě nepřímé metody se experimentálně stanoví dva parametry a třetí se dopočítá ze vztahu $P = D \cdot S$ (viz kapitola 2.4 a 2.4.1). Například metodou *Daynesovou – Barrerovou* lze stanovit P a D a pak vyčíslit S . Jinými metodami se naopak stanoví D a S a dopočítá se hodnota P . Rozpustnost plynu nebo par se obvykle stanovuje v sorpčních přístrojích měřením pohlceného rovnovážného množství plynu nebo par polymerem o známém objemu nebo hmotnosti.

Stanovení propustnosti přímou metodou spočívá v určení množství plynu nebo par \dot{Q} , které za daných stanovených podmínek projde membránou z plastu. Koeficient propustnosti se pak vypočítá ze vztahu

$$P = \frac{\dot{Q}t}{A\tau(p_1 - p_2)}$$

V přístrojích na stanovení propustnosti je uzavřená cela rozdělena membránou definované tloušťky a plochy na dvě oddělení, z nichž jedno je naplněno plynem. Plyn proniká do druhého oddělení a tam se množství prošlého plynu stanovuje ze změn jeho tlaku, objemu, hmotnosti nebo koncentrace [3,43].

Postup stanovení propustnosti pro vodní páru všemi plošnými obalovými materiály, tedy i plasty, se jednotlivé metody označují jako manometrické, volumetrické, gravimetrické nebo koncentrační. Otázce propustnosti je věnována kapitola 2.4.

4.2 Morfologie

Elektronová mikroskopie je metoda umožňující studium mikrostruktury zkoumaných objektů. Mikrostruktura je studována ve vakuu pomocí elektronového svazku, který vzniká emisí elektronů z katody, jež jsou dále urychlovány k anodě. Svazek je fokusován vhodně upraveným elektrickým, magnetickým nebo elektromagnetickým polem, aby bylo dosaženo požadovaného zvětšení. Elektronový svazek vytváří obraz interakcemi s pozorovaným preparátem. Podle fyzikální tvorby obrazu dělíme elektronovou mikroskopii na dva základní druhy, transmisní elektronovou mikroskopii TEM a skenovací elektronovou mikroskopii SEM [44].

4.2.1 SEM – skenování elektronová mikroskopie

Elektrony dopadají na pozorovaný preparát a interakcí s hmotou vyráží ze vzorku elektrony. Tyto elektrony jsou pomocí vhodného potenciálu přitahovány na detektory, které vytváří signál upravený pro zpracování v zobrazovacím systému. Zobrazovacím systémem může být obrazovka, na které se vytváří příslušný obraz vzniklý rastrováním elektronového paprsku po snímané ploše. Výsledným obrazem je snímek, který zachycuje povrchovou strukturu preparátu [44].

4.2.2 TEM – transmisní elektronová mikroskopie

Elektrony pronikají pozorovaným preparátem a interakcemi s ním jsou odchylovány od původního směru, jímž se pohyboval hlavní svazek. Většina odchýlených elektronů je pomocí clony ze svazku vyloučena. Obraz je tvořen dopadem převážně neodchýlených elektronů na zobrazovací systém. Zobrazovacím systémem může být stínítko z luminiscenčního materiálu, na kterém se vytvoří kruhový obraz [44].

4.2.3 RTG – rentgenová difrakční analýza

Při rentgenové difrakční analýze prochází elektromagnetické záření látkami, jejichž atomy, ionty nebo molekuly se dostávají do proměnného elektrického pole. Toto pole v látkách

indukuje proměnný dipólový moment, který vydává do všech směrů sekundární elektromagnetické záření o stejné frekvenci jakou má primární záření.

Pro rentgenovou difrakci se nejčastěji používají monochromatická záření o vlnové délce 0,05 – 0,25 nm. V praxi to znamená, že na dvě rovnoběžné roviny krystalů dopadají paprsky o vlnové délce λ a úhlu dopadu θ (RTG záření). Na první rovinu dopadne horní paprsek, který je odražen a dolní paprsek je odražen od druhé roviny. Dopadající paprsky musí být ve fázi. Aby tato podmínka byla splněna i po odražení, musí být vzdálenost, kterou urazí dolní paprsek, rovna celistvému násobku n vlnové délky λ dopadajícího záření, jak vyplývá z Braggovy rovnice:

$$n\lambda = 2.d.\sin\theta,$$

kde θ je úhel, pod kterým dopadají paprsky na rovinu krystalu,

d je vzdálenost mezi sousedními vrstvami krystalu [45,46,48].

4.3 Mechanické vlastnosti

Mechanickými vlastnostmi rozumíme komplex vlastností, které vykazují polymerní materiály vlivem působení vnějších sil. Zkoušky, které se používají pro hodnocení mechanických vlastností polymerních materiálů lze rozčlenit na:

- *krátkodobé* – kdy stanovení požadovaných parametrů trvá pouze několik minut; zkouška tahem a zkouška tvrdosti,
- *dlouhodobé* – ty pak podle charakteru působící síly dělíme na statické (relaxace napětí, kríповé zkoušky), dynamické (rázová a vrubová houževnatost) a deformační.

4.3.1 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky patří mezi nejpoužívanější zkušební metody. Při zkoušce tahem je zkoušený vzorek deformován jednosměrným tahem, až dojde k jeho porušení a následné destrukci. Tahové zkoušky se provádí na trhacích strojích s vhodným rozsahem tažení.

Při tahové zkoušce se měří deformace vzorku a síla nutná k deformaci. Výsledkem těchto měření bývá tahová křivka materiálu, která znázorňuje průběh zkoušky jako závislosti napětí na deformaci. Napětím se rozumí síla vztažená na počáteční průřez zkušební tělesa. Tvar tahového tělesa je charakteristický pro různé druhy polymerů.

Tahovou zkouškou lze stanovit i další veličiny charakterizující tahové vlastnosti polymerů.

Mez pevnosti v tahu (také *pevnost v tahu*) σ (v MPa) je definována jako napětí nutné k přetržení zkušební vzorku vztažené na původního průřezu zkušební tělesa S_0 :

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

Při výpočtu se vždy dosazuje maximální hodnota tahové síly F_{\max} , protože k destrukci došlo později při nižším napětí.

Poměrné prodloužení ε_l je definováno jako poměrné prodloužení zkušební tělíska v kterémkoliv stádiu měření a vyjadřuje se v procentech.

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

kde l_0 je délka pracovní části zkušební tělíska před zkouškou,

l délka pracovní části zkušební tělíska v daném okamžiku zkoušky.

Tažnost ε_t je definována poměrem prodloužení v okamžiku přetržení zkušební tělíska (v %):

$$\varepsilon_t = \frac{l_t - l_0}{l_0} \cdot 100$$

kde l_t je délka pracovní části zkušební tělíska při přetržení,

l_0 původní délka zkušební tělíska.

Poměr mezi napětím a deformací pro ideálně elastické materiály je vyjádřen Hookovým zákonem:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$$

kde ε je relativní prodloužení [MPa],

- σ normálové napětí (Youngův modul),
- E modul pružnosti.

Modul vyjadřuje schopnost materiálu odolávat deformaci. Modul pružnosti je konstanta fyzikálního rozměru napětí, která charakterizuje pružné vlastnosti látek, jako je modul pružnosti v tahu (tlaku), Youngův modul pružnosti, konstanta úměrnosti mezi poměrným prodloužením (zkrácením) a působícím napětím při namáhání vzorku [45,46,48].

4.3.2 DMA - dynamická mechanická analýza

Dynamické namáhání je třetím nejčastěji využívaným typem zatěžování vzorku při posuzování viskoelastického chování polymerů. Při dynamickém namáhání je vzorek opakovaně namáhán měnícím se napětím nebo je opakovaně deformován na určitý stupeň. Při zkoušce DMA je vzorek uchycen ve svorkách, na nichž se vyvozuje napětí sinového průběhu s určitou frekvencí ω :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

kde σ_0 je maximální amplituda,

δ fázový úhel o který se zpožďuje deformace.

Podobně jako u statických zkoušek je možné vzorek zatěžovat v tahu, tlaku ohybu nebo smyku. Průběh napětí a deformace, popřípadě jejich vzájemný vztah lze vyjádřit

$$\sigma(t) = E^*(\omega)\gamma(t)$$

kde $E^*(\omega)$ je dynamický modul pružnosti $\rightarrow E^* = E' + iE''$, kde E' (soufázový modul) představuje reálnou část komplexního dynamického modulu a je mírou elastického odporu materiálu proti deformaci, E'' (ztrátový modul) představuje imaginární část komplexního modulu, která představuje míru přenosu energie mezi molekulami.

Ztrátový faktor $\tan \delta$ charakterizuje mechanické tlumení namáhaného vzorku podílem ztrátového a soufázového modulu $\tan \delta = \frac{E''}{E'}$ [45,47,48].

5 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo nejprve vypracovat literární rešerši, na jejímž základě bylo pak úkolem:

1. připravit vzorky polymerních bariérových fólií, fólií plněných nanoplňiv a fólií s nánosem nanoplňiv na povrchu,
2. využít metod hodnocení vlastností, zvláště měření propustnosti, RTG a TEM,
3. studium změn mechanických vlastností,
4. srovnání naměřených hodnot a zjištěných vlastností v závislosti na materiálu,
5. navržení materiálu pro bariérové fólie s nejlepšími užitnými vlastnostmi.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

V úvodu praktické části diplomové práce jsou popsány výchozí složky nutné pro přípravu vybraných bariérových fólií, jejich příprava a zpracování.

Pro experiment byly použity vzorky čistých polymerních materiálů, polymerních materiálů obohacených o nanoplňiva a vzorky polymerních materiálů, u kterých byla vrstva nanoplňiva nanесena na povrch fólie.

6.1 Použité materiály

Na polymerní matrice byly použity nosné materiály PP (Borealis RB 707 CF, fy Borealis AG) a PE (Bralen RB 03-23, fy Slovnaft Petrochemicalis Bratislava), EVA (Ultra FL 00218) a Surlyn A (8940). Pro zvýšení kompatibility mezi polymerní maticí a plnivem byl použit pro PP maleinizovaný polypropylen (PP – Ma) Exxelor PO 1015, K 1909201 1 3, EXXON a pro PE maleinizovaný polyethylen (PE – Ma) AMPLIFY GR 216.

6.1.1 Použitá plniva

Jako nanoplňiva byly použity organicky modifikované montmorilonity s obchodními názvy Nanofil 5 (na trh dodává fa Súd – Chemie AG), Cloisite 93A, 30B, 10A (fa Southern Clay Products, Inc.) a Dellite 67G (fa Laviosa Chimica Mineraria S. p. A.).

6.1.2 Složení směsí

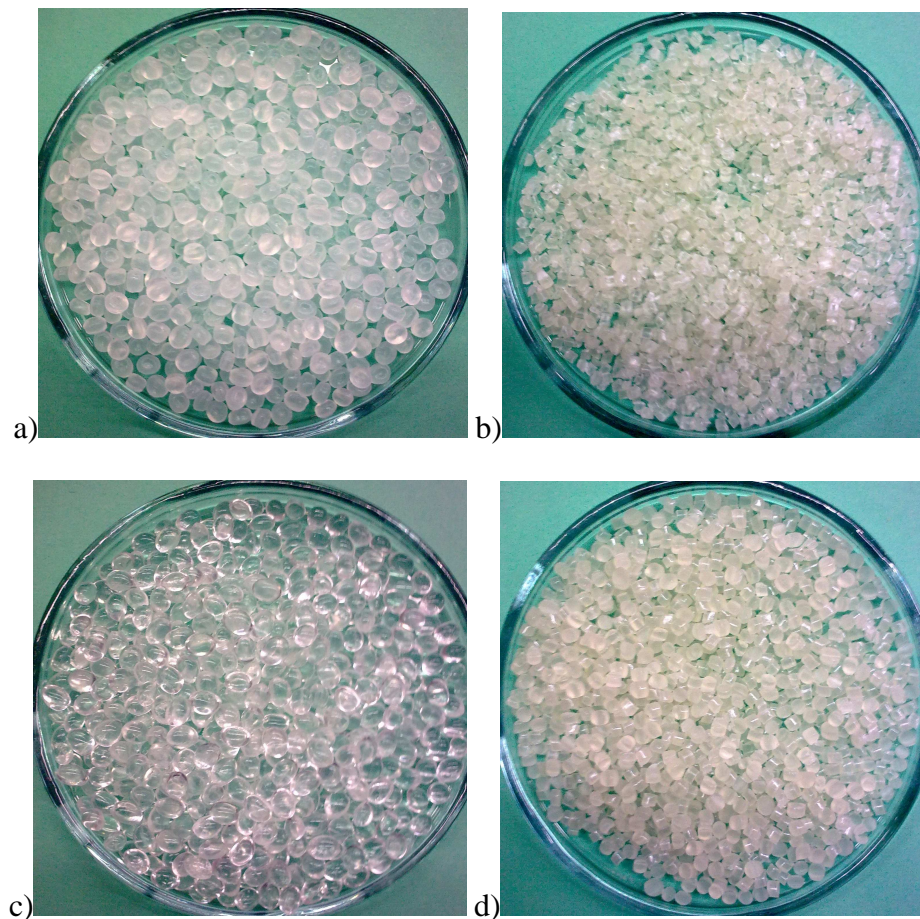
Vzorky s PP obsahovaly 5% maleinizovaného PP a 5% nanoplňiva (v jednom případě Dellite 67G a ve druhém Cloisite 93A).

Vzorky s PE obsahovaly 5% maleinizovaného PE a 5% nanoplňiva (v prvním vzorku Cloisite 93A ve druhém Cloisite 30B a ve třetím Cloisite 10A).

Vzorky s EVA (ve třech případech se jednalo o modifikovanou EVA (EVA Mo) a ve třech případech o EVA čistou – oba vzorky od firmy INVOS s. r. o , Svárov) byly obohaceny o 5% nanoplňiva a to konkrétně o Dellite 67G, Cloisite 93A a Nanofil 5.

Dva *vzorky se Surlynem A* obsahovaly v jednom vzorku 5% Dellite 67G a ve druhém 5% Cloisite 93A (Surlyn se před zpracováním sušil 48 hodin při 80° C).

Pro porovnání byly připraveny i srovnávací vzorky z čistého PP, PE, EVA a Surlynu A.



Obr. 28: Porovnání vzhledu granulí: a) čistý PP, b) PP obohacený o 5 % Cloisite 93A,
c) čistý SURLYN, d) SURLYN obohacený o 5 % Cloisite 93A

6.2 Příprava vzorků

Použité vzorky s obsahem nanoplňiv byly namíchány a homogenizovány na dvoušnekovém extruderu fy SYNTHOS Kralupy a. s. Ostatní vzorky byly připraveny a zpracovány v laboratořích fakulty technologické UTB ve Zlíně.

6.2.1 Míchání a homogenizace

Pro dispergaci plniva v polymeru byla použita automatická míchačka KLAD. Míchání probíhalo po dobu 5 minut při 10 otáčkách za minutu.

Homogenizace granulátu polymeru s příslušným plnivem probíhala v dvoušnekovém extruderu Berstдорff ZE 25, průměr šneků byl 2 x 28 mm a L/D poměr 38. Teplota na jednotlivých topných pásmech a na vytlačovací hlavě byla nastavena na 210° C pro PP a PE, 160° C pro EVA a 200° C pro Surlyn A, rychlost otáček byla 15 za minutu. Vytlačená struna byla chlazena ve vodní lázni a následně převedena pomocí nožového mlýnu zpět na granulát na přístroji Scherr SGS – 50E.



Obr. 29: Dvoušnekový extruder – homogenizace granulátu polymeru s plnivem

Takto připravený granulát byl dále použit při výrobě lisovaných desek a vyfukovaných fólií, z nichž se připravovaly zkušební vzorky.

6.2.2 Lisování

Příprava vzorků lisováním probíhala z připravených granulátů na mechanickém lisu a následné chlazení vzorků na lisu hydraulickém. Pro lisování desek byly použity rámečky o rozměru 125 x 125 x 2 mm.



Obr. 30: a) Mechanický lis, b) hydraulický lis

Tabulka 2: Podmínky lisování

Vzorky s	Navážka [g]	Teplota lisování [° C]	Předehřev [min]	Lisování [min]	Chlazení [min]
PP	31	210	4	3	7
PE	31	210	4	3	7
EVA	30	150	5	3	15
EVA Mo	30	170	5	3	15
SURLYN	30	220	6	3	7

6.2.3 Vyfukování

Na laboratorní vyfukovací lince TVR – C9S – 7EX (UTB) napojené na vytlačovací jednošnekovou jednotku BRABENDER OHG Duisburg byly z granulátu připraveny vyfukované fólie.



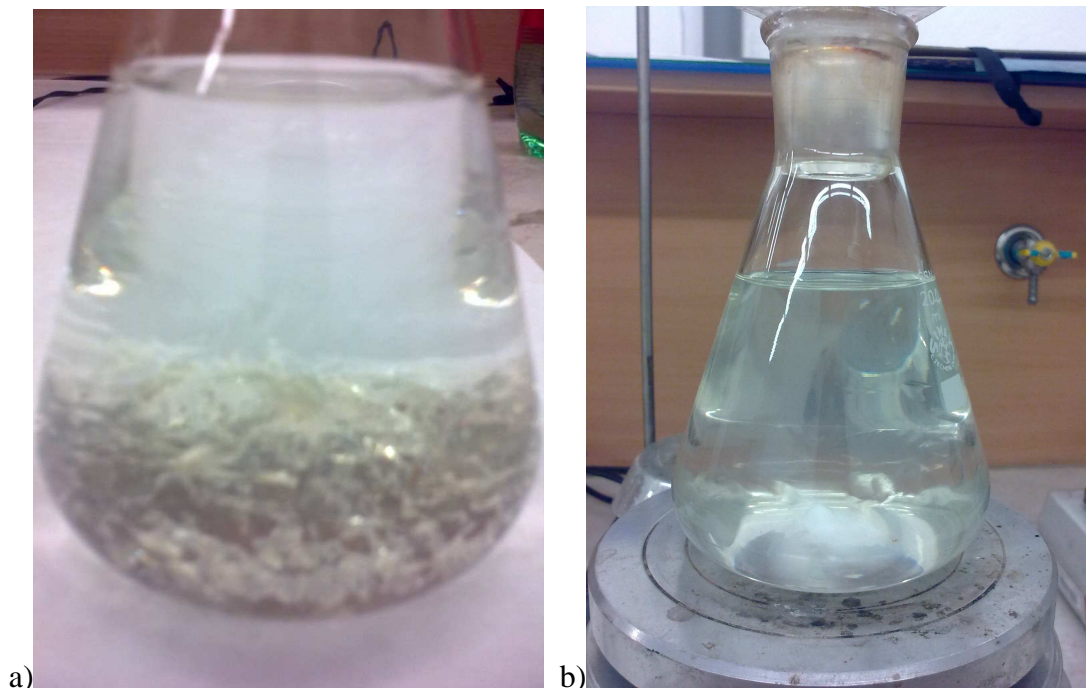
Obr. 31: a) Vytlačovací jednošnek a laboratorní vyfukovací linka, b) vyfouknutý rukáv

Tabulka 3: Podmínky vyfukování

Vzorky s	Počet ot. za minutu	1. topné pásmo [° C]	2. topné pásmo [° C]	3. topné pásmo [° C]	4. topné pásmo [° C]	Teplota na hlavě [° C]	Rychlost odtahu
PP	12	220	205	190	165	200	044
PE	12	180	165	150	120	190	044
EVA	12	200	185	170	145	180	030
EVA Mo	12	200	185	170	145	180	030
SURLYN	12	220	205	190	165	200	058

6.2.4 Příprava roztoku pro nános plniva na polymerní matrici

Pro přípravu roztoku bylo použito rozpouštědlo složené z ethylacetátu a ethanolu, které je běžnou součástí tiskařských polymerních barev používaných k potiskování fólií. Na 150 g rozpouštědla bylo přidáno 10 hm% (15 g) polyvinylbutyralu (PVB) a 5 hm% (7,5 g) nanoplňiva. Roztok se připravoval zvlášť pro nanoplňiva Cloisite 93A a zvlášť pro Dellite 67.



Obr. 32: a) Počáteční botnání PVB v roztoku, b) míchání roztoku

Připravený roztok s PVB se ponechal 24 hodin botnat a poté se po dobu 24 hodin míchal. Do takto rozmíchaného roztoku se navázilo potřebné množství nanoplňiva a taktéž se nechalo po dobu 24 hodin botnat a 24 hodin promíchávat na laboratorní třepačce.

V úvahu byla vzata hmotnost připravené fólie (Surlyn 0,8 g), na kterou se potřebovalo nanést 5 hm% nanoplňiva (0,04 g = 40mg). Dále se využila hmotnost nanoplňiva v roztoku (7,5 g = 750 mg) a z nich se vypočetlo procentuelní zastoupení plniva v roztoku. Jestliže hmotnost celého roztoku byla 100 %, pak z procentuelního zastoupení se vypočetla hmotnost, kterou bylo třeba nanést na povrch fólie. Stejným způsobem se postupovalo i u vylisovaných desek.

Vzniklá emulze byla na vzorky nanášena a roztírána pomocí skleněné tyčinky.

7 EXPERIMENTÁLNÍ METODY A POSTUPY

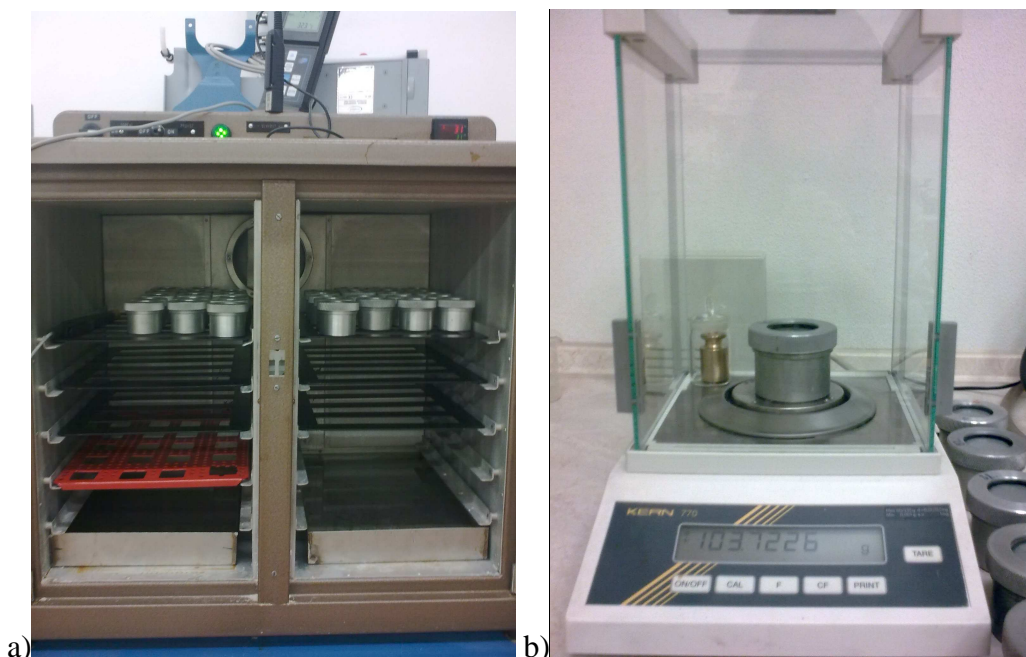
V této části diplomové práce jsou popsány experimentální metody měření a jejich jednotlivé postupy.

7.1 Měření propustnosti

Jeden z nejdůležitějších parametrů pro posuzování kvality a užitných vlastností bariérových fólií je jejich propustnost pro vodní páry a plyny.

7.1.1 Propustnost pro vodní páru – gravimetrická metoda

Z vybraných vzorků připravených fólií bylo vystříháno 5 kusů zkušebních membrán o průměru 50 mm a průměrné tloušťce 0,04 mm. Zkušební hliníkové nádobky používané pro měření propustnosti vodní páry byly naplněny 10ml destilované vody a uzavřeny víčkem s polymerní membránou uchycenou mezi dvěma těsněními. Uvnitř nádobky byl udržován nízký tlak vodní páry, destilovaná voda tak sloužila jako pohlcovač vlhkosti. Vzorky byly zváženy a uloženy do sušičky.

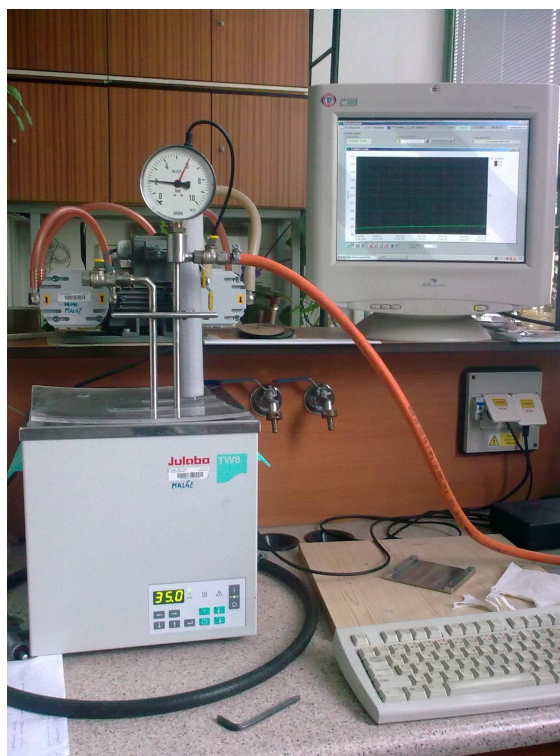


Obr. 33: a) Pohled do otevřené sušičky se vzorky, b) vážení vzorků

Pro stabilizaci vhodných podmínek jsou na dně sušičky dvě nádoby, jedna s destilovanou vodou, druhá se solným roztokem. V sušičce je monitorována teplota a vlhkost. Vzorky byly pravidelně váženy a taktéž byla zaznamenávána relativní vlhkost a teplota po dobu 6 týdnů.

7.1.2 Propustnost pro plyny

Ze všech vzorků vyfouknutých fólií byly připraveny zkušební membrány pro měření propustnosti pro plyny ve tvaru kruhu o průměru 80 mm a průměrné tloušťce 0,04 mm. Propustnost se měřila pro plyn N_2 , při tlaku 1 Bar a při teplotě $\pm 25^\circ C$, dle normy ČSN 64 01 15 – metoda konstantního objemu.



Obr. 34: Přístroj na měření propustnosti pro plyny JULABO TW8

Aparatura pro měření propustnosti plynů se skládá z komory rozdělené membránou měřeného vzorku na dvě části. Ve spodní části komory je podtlak (vakuum), ve vrchní části přetlak. Měří se přírůstek tlaku v čase difundujícího skrze měřený vzorek. Záznam měření

probíhá přes převodník tlaku na elektrický signál na PC. Ze získaných dat se určí směrnice přímky, která se použije do vzorce:

$$P = \frac{\Delta p}{\Delta t} \frac{V \cdot h}{R \cdot T \cdot A \cdot p}$$

kde P je permeační koeficient [mol/m.s.Pa],

$\Delta p/\Delta t$ přírůstek tlaku v čase v nízkotlaké komoře,

R plynová konstanta,

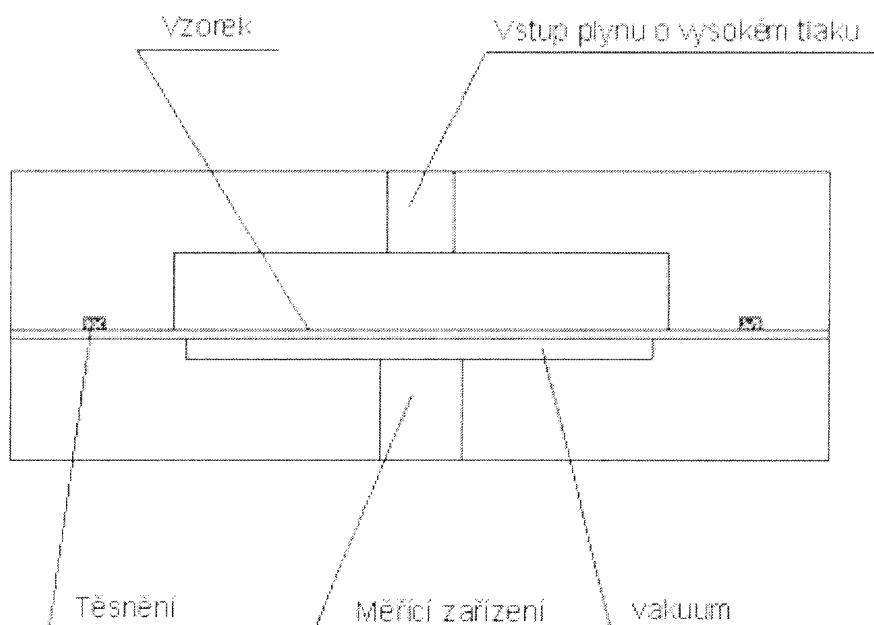
V objem nízkotlaké komory [m³],

T teplota [°C],

h tloušťka vzorku [m],

A pracovní plocha vzorku [m²],

p tlakový gradient [Pa].



Obr. 35: Schéma rozdělení komory aparatury

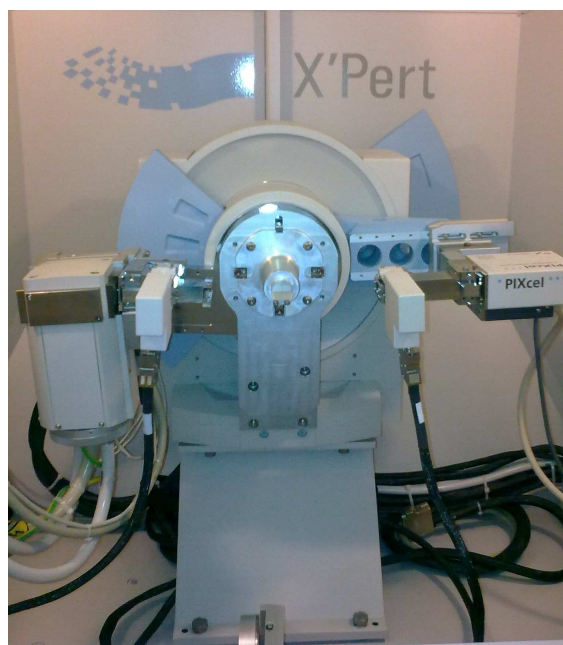
7.2 Morfologie

7.2.1 TEM

Vzorky o rozměru 40 x 20 mm připravené z vylisovaných desek byly odeslány do ÚMCH Praha, kde byla provedena TEM. Jako vzorky byly použity ultratenké řezy připravené na speciálním zařízení Ultra - cryomikrotomu LEICA při teplotě -100°C , teplotě nože -50°C a o tloušťce asi 50 nm. Transmisní elektronová mikroskopie byla provedena na zařízení JEM 200 CX při zrychleném napětí 100 kV.

7.2.2 RTG

V laboratořích FT UTB byla provedena také rentgenová difrakční analýza XRD. Použitým přístrojem byl difraktometr URD 6. Měření bylo provedeno v reflexním módu v rozsahu $0,8000 - 11,9870^{\circ} 2\theta$ při napětí 40 kV, proudu 30 mA a velikosti kroku $0,0263^{\circ}$. Informace z RTG analýzy doplněné o TEM (popřípadě i o SEM) nám poskytují informace o morfologii srovnávaných nanoplňiv s čistými materiály. Ukázka výsledného protokolu z RTG je součástí přílohy II.



Obr. 36: Difraktometr URD 6

7.3 Měření mechanických vlastností

7.3.1 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky byly měřeny na fakultě technologické UTB v Demoroom ALPHA Technologies s.r.o. na trhacím stroji TENSOMETR 2000 a tam také následně vyhodnoceny.



Obr. 37: Trhací stroj T 2000

Během tahové zkoušky byla zkušební tělesa protahována ve směru své hlavní podélné osy do jejich porušení, popřípadě do okamžiku, kdy protažení dosáhlo předem stanovené hodnoty. Podle ČSN EN ISO 527-3 (64 0604) byla použita zkušební tělíska ve tvaru oboustranné lopatky typu 5. Počet zkušebních tělísek byl 6 v každé sérii, počáteční rozpětí čelistí bylo 80 mm a nastaveny byly 2 rychlosti trhání – počáteční rychlost byla 1 mm/min do modulu 2 %, poté se rychlost zvýšila na 100 mm/min do přetržení.

Při tahových zkouškách byly měřeny a vyhodnoceny následující vlastnosti: pevnost v tahu, prodloužení při přetržení, tahový – Chor modul a napětí na mezi kluzu. Patrně malá citlivost trhacího zařízení T 2000 způsobila, že při pomalejší rychlosti 1 mm/min. nedošlo

k naměření hodnot E modulu v rozmezí 0,025 - 0,05 % (jak je dáno normou). Z toho důvodu byl zaznamenán Chor modul měřený v rozmezí modulů 2 a 5 % při vyšší rychlosti 100 mm/min. - nadefinovaný jako srovnávací (pro naše potřeby dostačující).

Tahové zkoušky byly provedeny pro porovnání vlastností materiálů obohacených o nanoplniva s materiály čistými a s materiály, kde byla nanoplniva nanesena na povrch polymerní matrice.

Naměřené veličiny jsou zpracovány v grafech pro názorné porovnání vlastností jednotlivých materiálů. Konkrétní čísla získaná a použítá pro vyhodnocení jsou součástí přílohy I a III. Příloha II obsahuje ukázkou protokolu z tahové zkoušky.

7.3.2 DMA

Měření DMA bylo provedeno ze vzorků o velikosti 50 x 10 mm připravených z předem vylisovaných desek na přístroji DMA DX04T fy RMI v laboratořích FT UTB Zlín.



Obr. 38: Přístroj pro měření DMA

8 VÝSLEDKY A DISKUSE

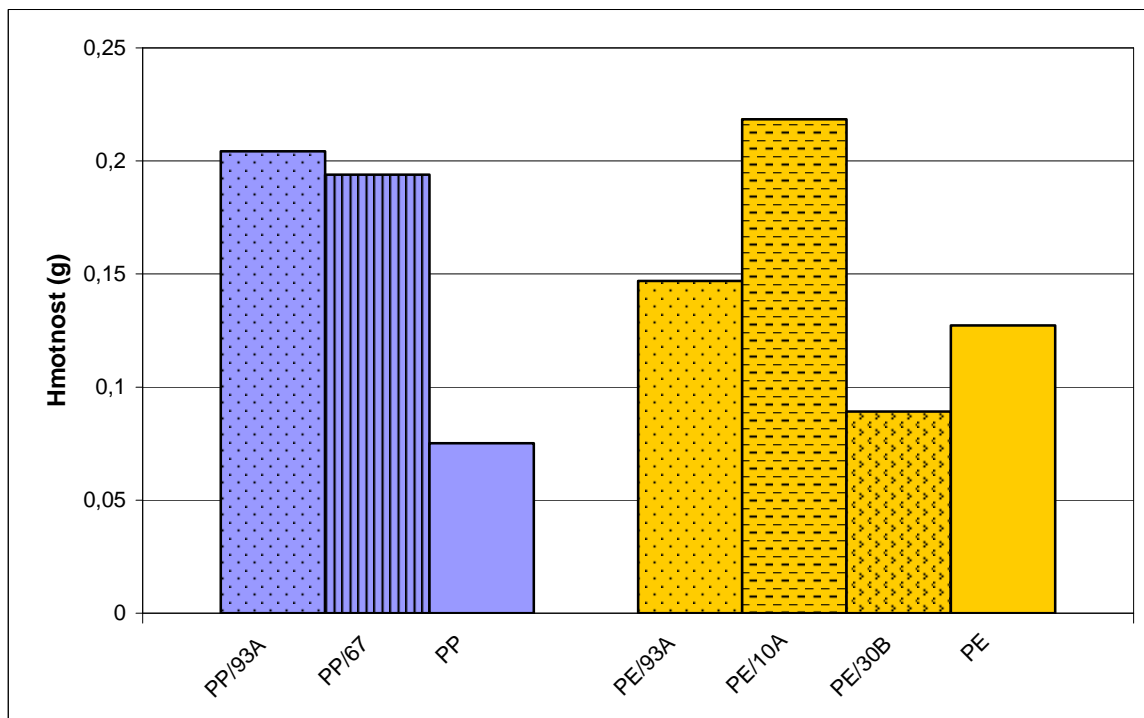
8.1 Měření propustnosti

8.1.1 Propustnost pro vodní páru – gravimetrická metoda

Zkušební hliníkové nádoby byly váženy po dobu 6 týdnů. Od šesti vybraných fólií (vzorky s polymerní matricí z PP a PE) bylo váženo po pěti vzorcích, hodnoty byly pravidelně zaznamenávány do tabulky a následně vyhodnoceny ve 4 vybraných měřeních aritmetickým průměrem pro daný vzorek fólie.

Tabulka 4: Změna hmotnosti hliníkové nádoby během experimentu

Vzorky	Tloušťka [mm]	Hmotnost hliníkové nádoby [g]				
		1. počáteční	2. po 2 týdnech	3. po 4 týdnech	4. po 6 týdnech	1.-4. rozdíl
PP/Cloisite 93A	0,075	105,2129	105,1389	105,0619	105,0189	0,2043
PP/Dellite 67	0,053	98,4052	98,3352	98,2494	98,2009	0,1940
Čistý PP	0,036	107,4868	107,4572	107,4269	107,4117	0,0751
PE/Cloisite 93A	0,052	103,4387	103,3436	103,3101	103,2918	0,1469
PE/Cloisite 30B	0,070	105,6971	105,6636	105,6298	105,6079	0,0892
PE/Cloisite 10A	0,063	101,7508	101,6697	101,5825	101,5324	0,2184
Čistý PE	0,025	103,2388	103,1887	103,1409	103,1116	0,1272
Podmínky uvnitř sušičky během experimentu.						
Vlhkost [%]		49,8	50,8	50,3	50,3	x
Teplota [° C]		32,6	31,8	32,0	30,2	x



Graf 1: Propustnost pro vodní páru - porovnání úbytku hmotnosti posuzovaných vzorků

Jak je patrné z tabulky 4 a následně z grafu 1, nejmenší propustnost pro vodní páru má čistý polypropylen a polyethylen s Cloisitem 30B. V porovnání s čistým PP oba další vzorky obohacené o plniva dosahovaly až 3x vyšší hodnoty, což je patrně způsobeno nízkým stupněm exfoliace plniva v polymerní matrici (jak můžeme vidět i na RTG grafu – viz kapitola 8.2.2). Nejvyšší hodnoty propustnosti pro vodní páru dosáhl vzorek polyethylenu s Cloisitem 10.

8.1.2 Propustnost pro plyny

Měření probíhalo na přístroji Julabo TW 8 a záznam měření probíhal přes převodník tlaku na elektrický signál na PC. Ze získaných dat tlaku a teploty se vytvořil graf, určila se lineární regrese a směrnice přímky, z níž se hodnoty použily do vzorce (viz kapitola 7.1.2).

Měření plynopropustnosti se provádělo na třech typech vzorků:

- vzorky s nanoplňivou uvnitř polymerní matrice z PP, PE, EVA, EVA Mo a Surlynu,

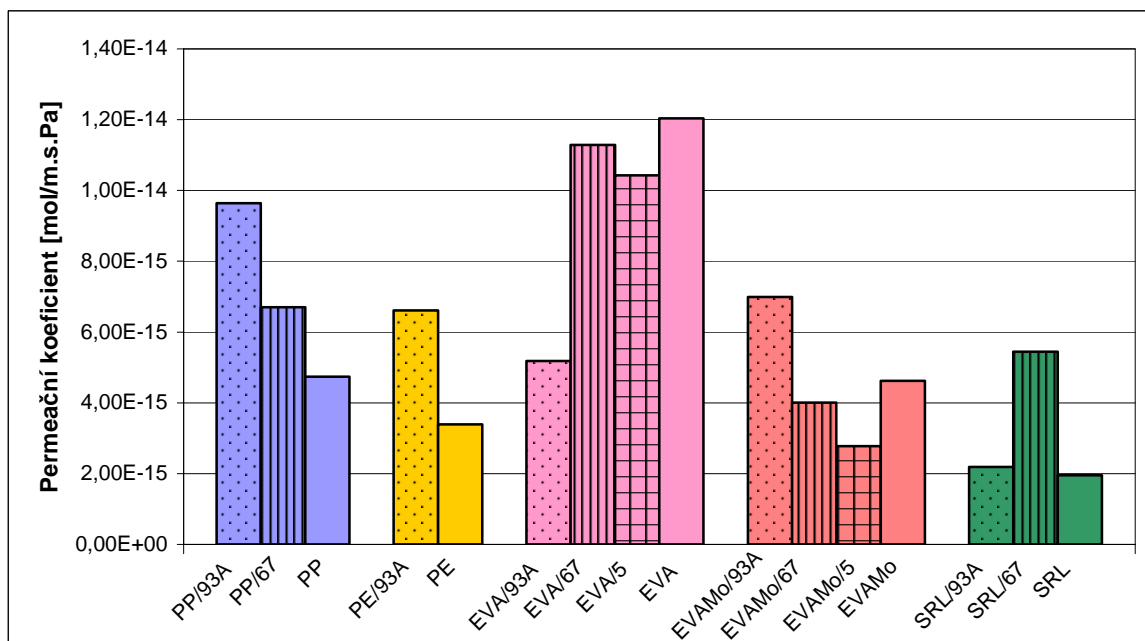
- vzorky čistých (výše uvedených) materiálů,
- vzorky s nanoplňivem nanesenými na povrch polymerní matrice.

➤ **Vzorky s plnivem uvnitř polymerní matrice**

Tabulka 5: Permeační koeficient pro propustnost N_2 - vzorky s plnivem uvnitř

Vzorek [plnivo „v“]	Tloušťka vzorku [mm]	Permeační koeficient [mol/m.s.Pa]
PP/Cloisite 93A	0,0737	$9,6384 \cdot 10^{-15}$
PP/Dellite 67	0,0527	$6,7048 \cdot 10^{-15}$
Čistý PP	0,0343	$4,7423 \cdot 10^{-15}$
PE/Cloisite 93A	0,0507	$6,6115 \cdot 10^{-15}$
Čistý PE	0,0250	$3,3931 \cdot 10^{-15}$
EVA/Cloisite 93A	0,0300	$5,1537 \cdot 10^{-15}$
EVA/Dellite 67	0,0653	$11,2880 \cdot 10^{-15}$
EVA/Nanofil 5	0,0837	$10,4240 \cdot 10^{-15}$
Čistá EVA	0,0830	$12,0400 \cdot 10^{-15}$
EVAMo/Cloisite 93A	0,0387	$6,9910 \cdot 10^{-15}$
EVAMo/Dellite 67	0,0260	$4,0101 \cdot 10^{-15}$
EVAMo/Nanofil 5	0,0153	$2,7796 \cdot 10^{-15}$
Čistá EVAMo	0,0320	$4,6211 \cdot 10^{-15}$
Surlyn/Cloisite 93A	0,0147	$2,1852 \cdot 10^{-15}$
Surlyn/Dellite 67	0,0423	$5,4436 \cdot 10^{-15}$
Čistý Surlyn	0,0133	$1,9534 \cdot 10^{-15}$

Pro lepší přehled a porovnání permeačního koeficientu hodnocených fólií jsou výsledky z tabulky 5 zpracovány do grafu.



Graf 2: Porovnání koeficientů permeace – plnivo „v“

Největší změna v propustnosti nastala u vzorků EVA, konkrétně u vzorku EVA s 5 % Cloisitu 93A se propustnost snížila o více než polovinu. Naopak u vzorků s PP a PE obohacených o nanoplňiva se plynopropustnost výrazně zhoršila, u Cloisitu 93A je téměř 2x vyšší.

Výsledky plynopropustnosti mohou být ovlivněny i rozdílnou tloušťkou fólií.

Součástí experimentu bylo připravit na vybrané fólie nanos 5 % nanoplňiva na povrch vyfouknuté fólie a porovnat jejich koeficienty propustnosti s koeficienty z tabulky 5.

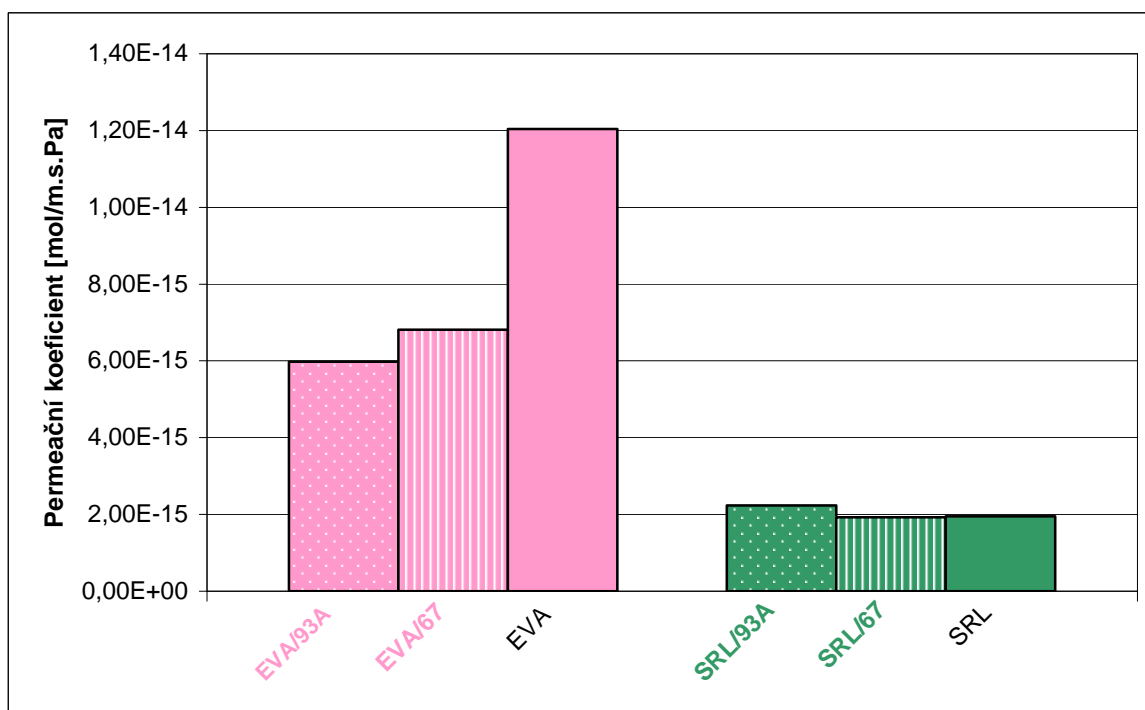
Pro experiment byly vybrány vzorky čistého Surlynu a EVA, na které bylo nanášeno 5 % nanoplňiva Cloisite 93A a Dellite 67 na povrch, a taktéž tyto vzorky byly testovány na propustnost pro N_2 .

➤ Vzorky s plnivem na povrchu polymerní matrice z čistého Surlynu a EVA

Tabulka 6: Permeační koeficient pro propustnost N_2 - vzorky s plnivem na povrchu

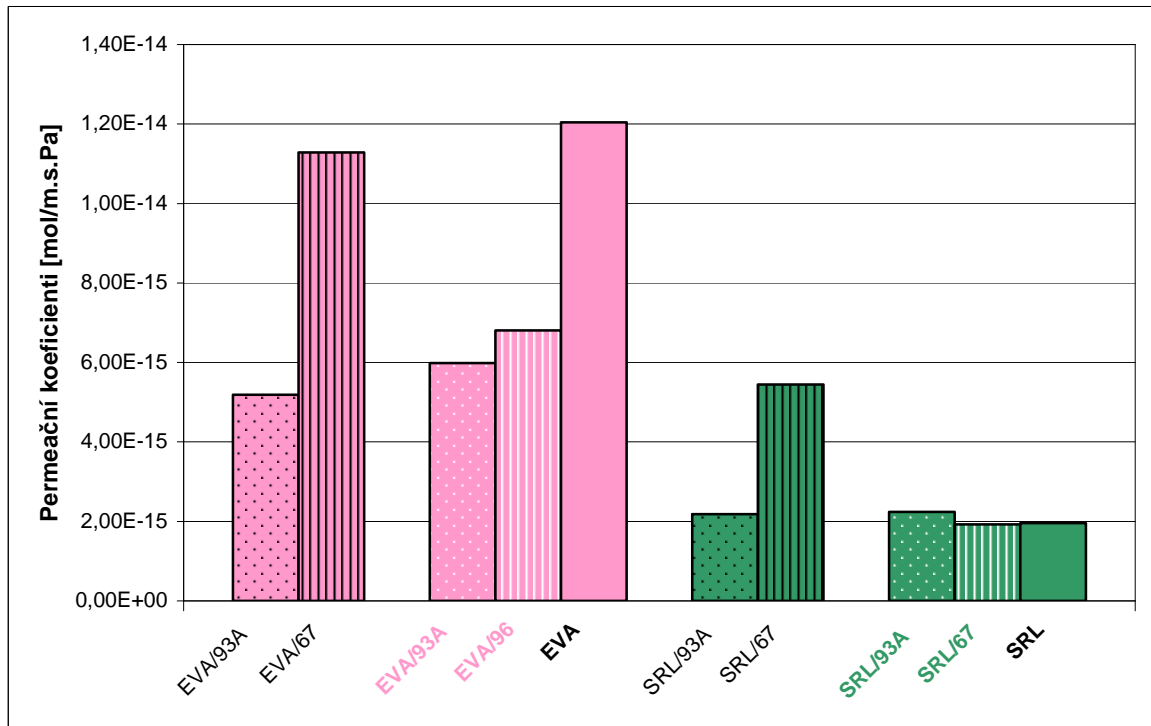
Vzorek [plnivo „na“]	Tloušťka vzorku [mm]	Permeační koeficient [mol/m.s.Pa]
Surlyn+Cloisite 93A	0,0135	$2,2365 \cdot 10^{-15}$
Surlyn+Dellite 67	0,0138	$1,9238 \cdot 10^{-15}$
Čistý Surlyn	0,0133	$1,9534 \cdot 10^{-15}$
EVA+Cloisite 93A	0,0420	$5,9811 \cdot 10^{-15}$
EVA+Dellite 67	0,0418	$6,8093 \cdot 10^{-15}$
Čistá EVA	0,0830	$12,0400 \cdot 10^{-15}$

Výsledky z tabulky 6 jsou zpracovány pro lepší přehled do grafu. U EVA s plnivem na povrchu došlo k výraznému poklesu propustnosti pro N_2 .



Graf 3: Porovnání koeficientů permeace – plnivo „na“

- Grafické porovnání vybraných vzorků s plnivem uvnitř polymerní matrice a vzorků s plnivem na povrchu polymerní matrice z čistého Surlynu a EVA



Graf 4: Porovnání koeficientů permeace – plnivo „v“ a plnivo „na“

V grafu 4 můžeme vidět, že u plniva Cloisite 93A (porovnáme – li plnivo uvnitř a na povrchu) se u měřených vzorků propustnost změnila jen nepatrně, naopak u plniva Dellite 67 naneseného na povrch došlo k poklesu koeficientu permeace téměř o polovinu u obou zkoumaných materiálů.

Lze usuzovat, že plnivo Dellite 67 použité *na povrch* matrice může lépe ovlivňovat propustnost materiálu pro plyny. Může to být způsobeno lepší distribucí a dispergací plniva, popřípadě lepší exfoliací MMT nanášeného na povrch matrice (vliv rozpouštědla).

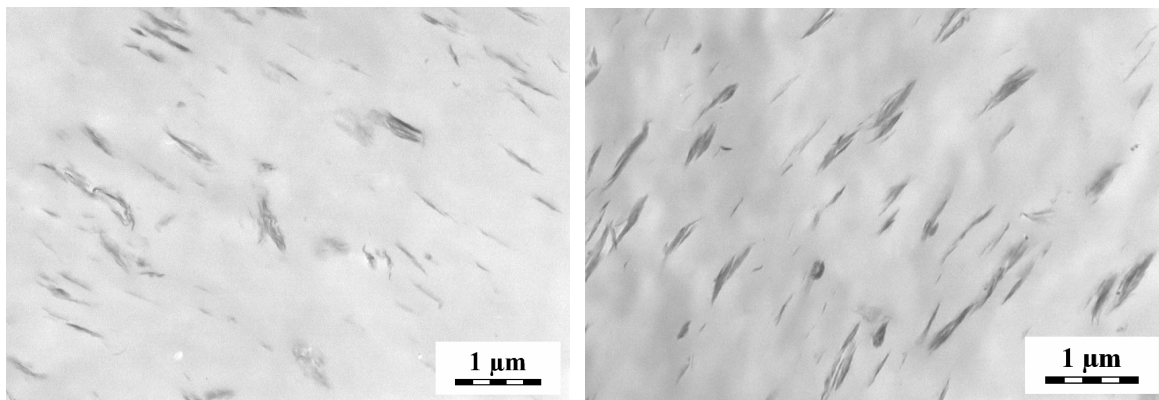
Surlyn s Dellite 67 uvnitř polymerní matrice vykazuje mnohem vyšší propustnost, pravděpodobně by bylo lepší použít pro Surlyn jiné plnivo tohoto typu.

8.2 Morfologie

Pro hodnocení morfologie připravených vzorků, tedy distribuce a úrovně interkalace či exfoliace nanoplňiva v polymerní matrici, byly použity TEM mikroskopie a RTG analýza. Pro vypovídající hodnocení je třeba použít obě techniky, neboť několikrát bylo potvrzeno, že i když RTG neprokázala přítomnost uspořádaných struktur v matrici, na snímcích z TEM či SEM byly jasně identifikovatelné neexfoliované vrstevnaté částice jílu.

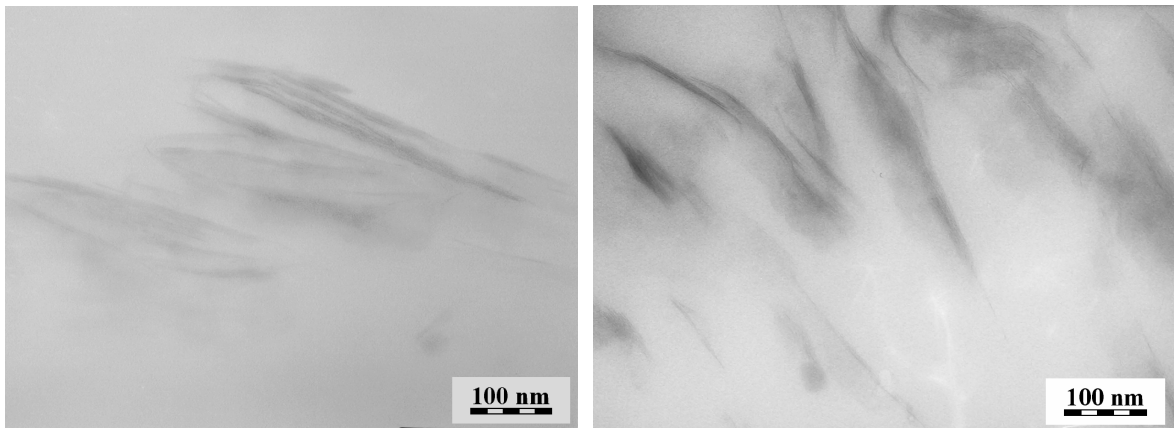
8.3 TEM

TEM snímky byly měřeny ve dvou různých zvětšeních. Menší sloužilo k zhodnocení distribuce, tedy rozmíchání plniva v polymerní matrici. Druhé, větší, bylo použito k hodnocení velikosti jednotlivých částic, tedy k posouzení, nakolik došlo k exfoliaci plniva. Na obr. 39 je možno vidět porovnání distribuce nanoplňiva v matrici Surlyn a EVA. Distribuce v obou případech je přibližně stejná, snímky však napovídají, že v případě EVA matrice exfoliace je horší.



Obr. 39: Srovnání snímků TEM - 1 μm. Vlevo obrázek Surlyn, vpravo obrázek EVA

Výše uvedené skutečnosti potvrzují snímky s větším rozlišením, kde je možno vidět, že v případě vzorků s EVA polymerem jsou částice MMT méně rozpadnuté; zůstaly ve větších aglomerátech. U obou se pohybujeme zhruba ve stovkách nanometrů.

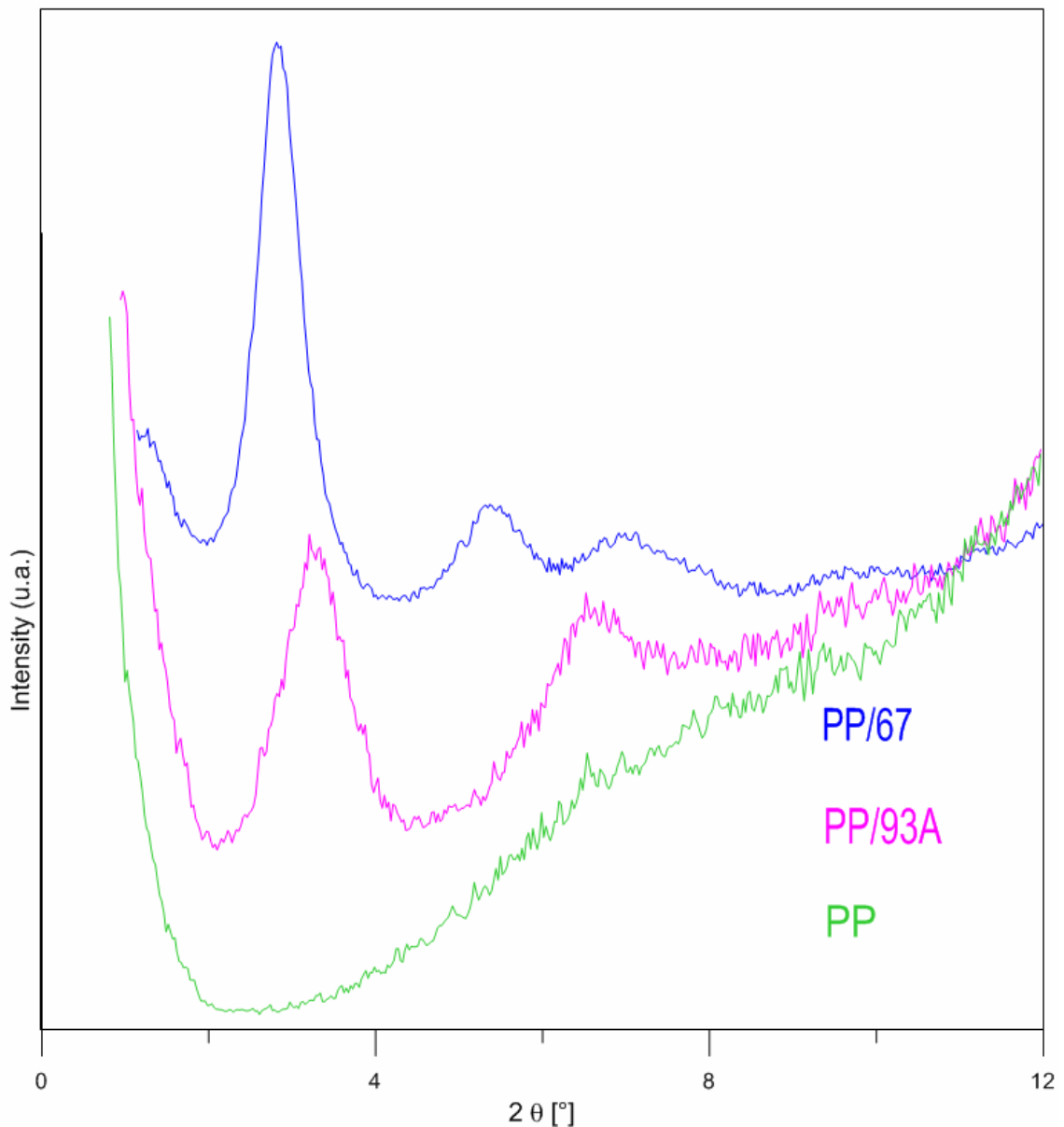


Obr. 40: Srovnání snímků TEM – 100 nm. Vlevo obrázek Surlyn, vpravo obrázek EVA

Tyto výsledky poněkud nesouhlasí s výsledky RTG analýz, jak je popsáno níže.

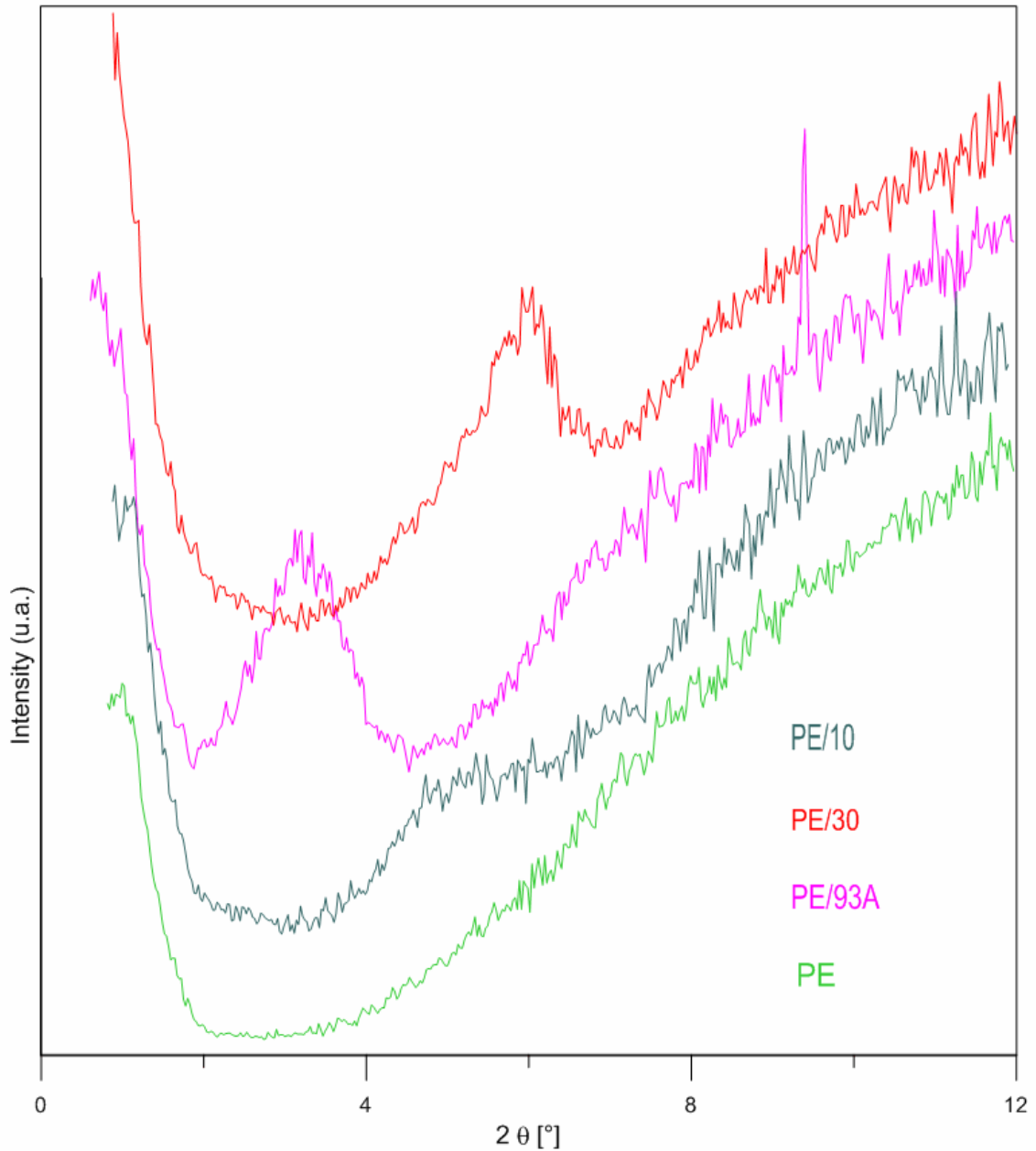
8.3.1 RTG

Metoda rentgenové difrakce u vzorků s nanoplňivou slouží k určení stupně exfoliace nanoplňiva v porovnání s materiály čistými. U většiny grafů lze pozorovat píky u vzorků s nanoplňivou, které mohou signalizovat přítomnosti aglomerátů nanoplňiva či jejich nedostatečnou distribuci. Sledovaná oblast pro důkaz přítomnosti nanoplňiv v materiálu je v okolí $7^\circ 2\theta$.



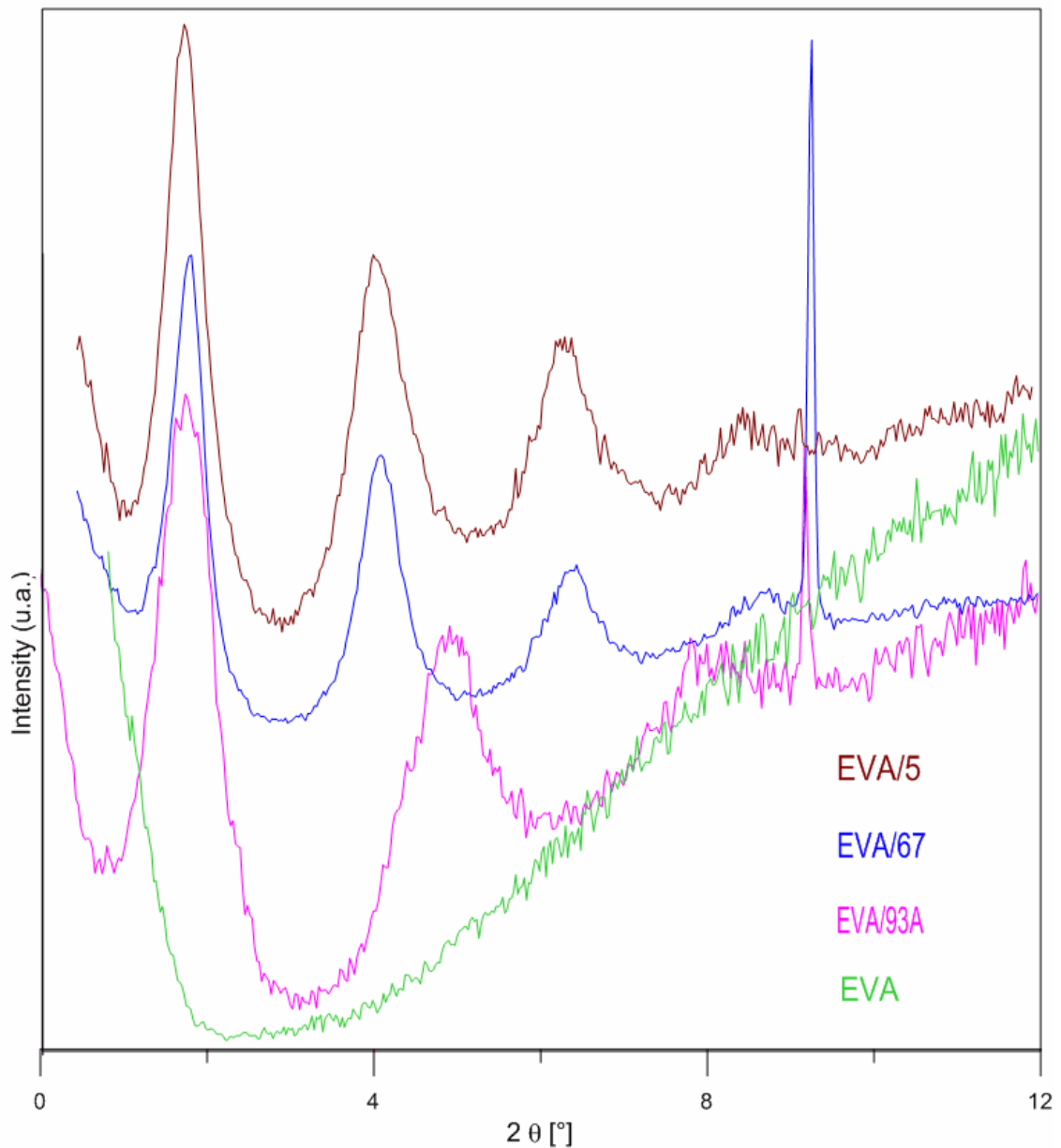
Graf 5: RTG porovnání PP s PP obohateným o plňiva

V grafu 5 můžeme vidět píky u PP s Cloisitem 93A a u PP s Dellite 67. V porovnání s čistým PP můžeme říci, že u těchto materiálů nenastal požadovaný stupeň exfoliace plniva v polymerní matrici.



Graf 6: RTG porovnání PE s PE obohaceným o plniva

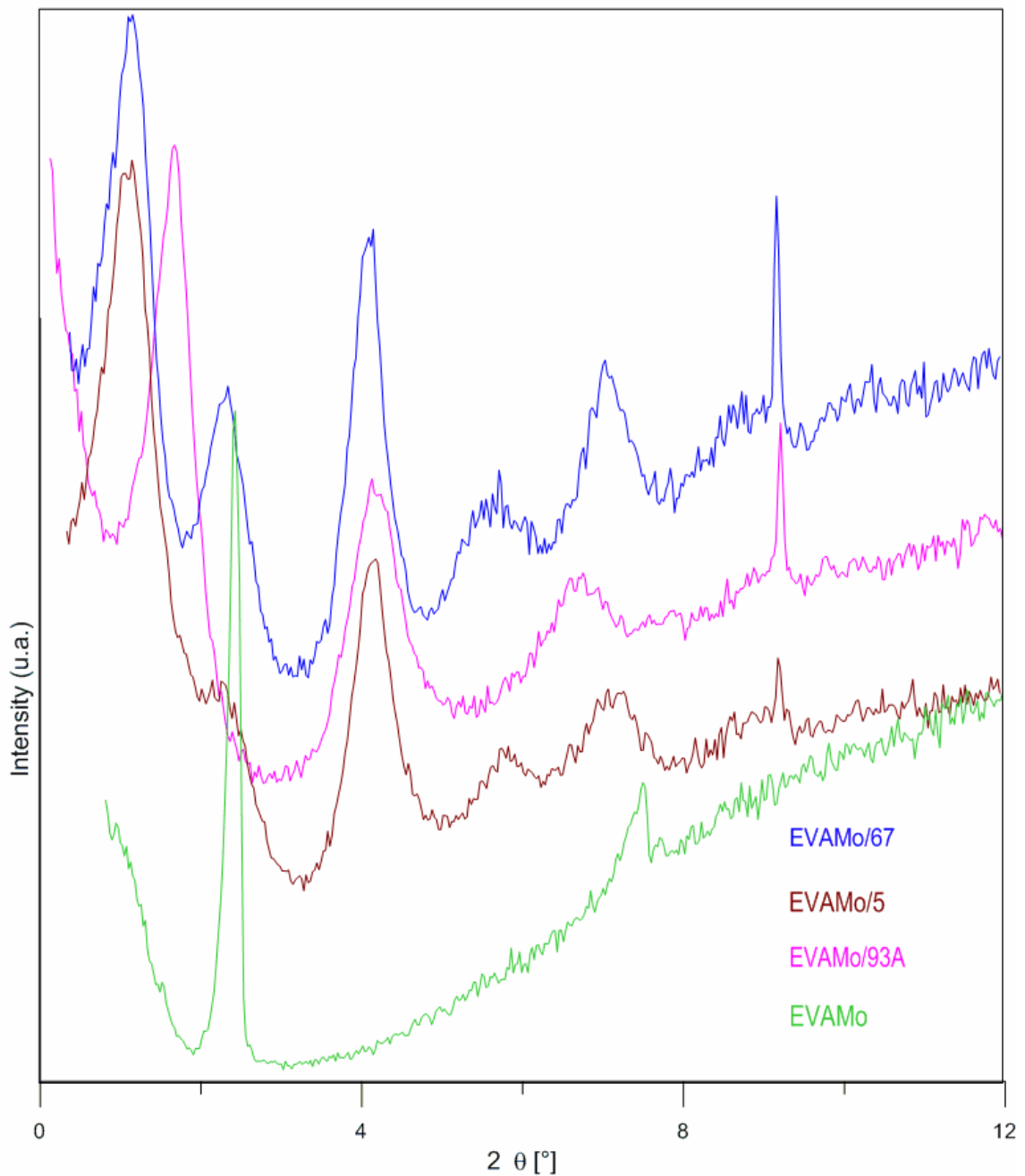
V grafu 6 porovnáváme čistý PE a PE s plnivem. Křivky vzorků PE s Cloisitem 93A a 30 ukazují píky, což značí nízký stupeň exfoliace. Pouze PE s Cloisitem 10A vykazuje v porovnání s čistým PE požadovaný stupeň exfoliace plniva v polymerní matrici.



Graf 7: RTG porovnání EVA a EVA obohacená o plniva

EVA obohacená o nanoplňiva vykazuje píky ve všech třech vzorcích s nanoplňivou. V porovnání s čistým vzorkem je patrné, že požadovaný stupeň exfoliace plniva v matrici nenastal, což bylo potvrzeno i TEM.

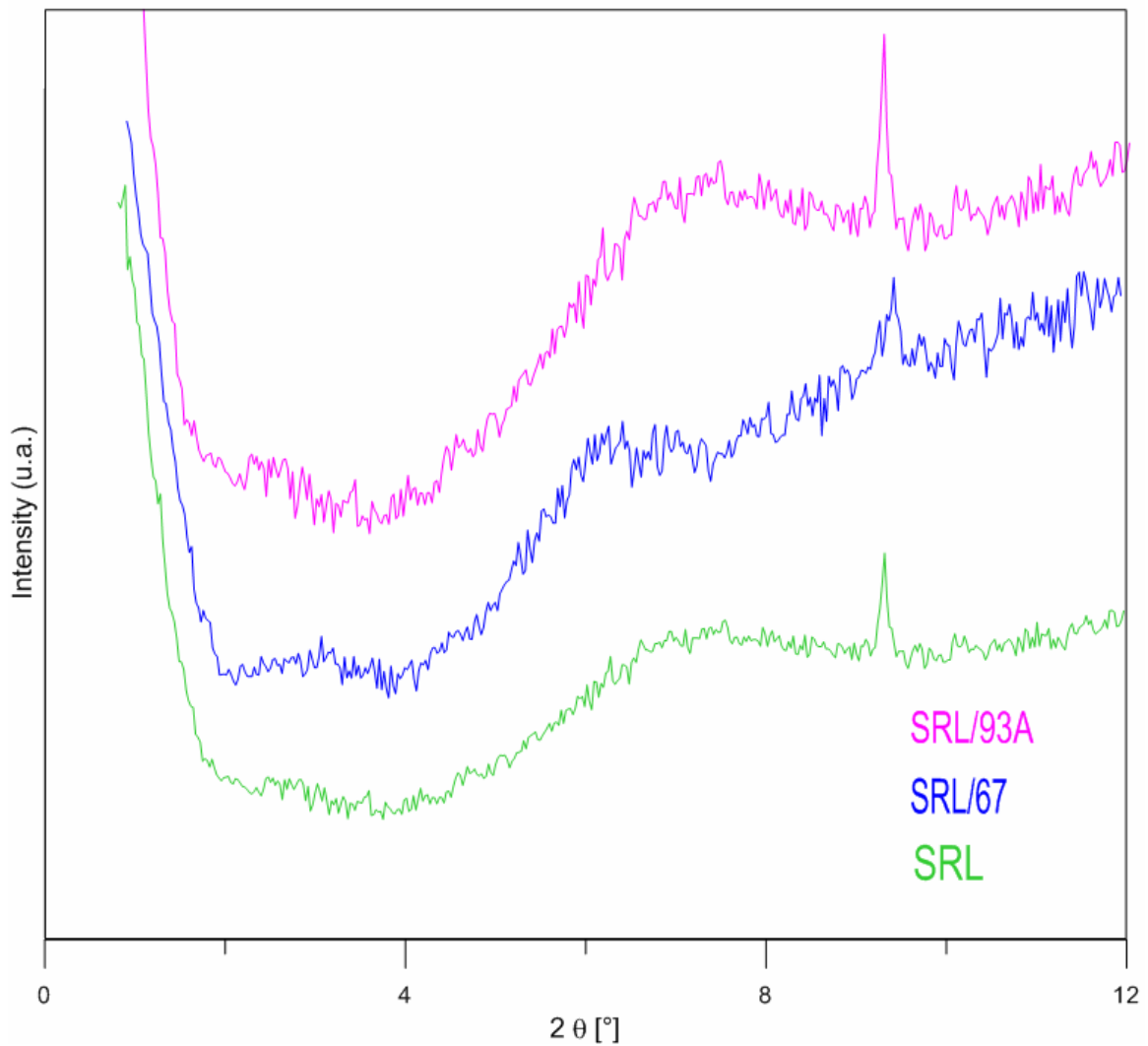
Možné vysvětlení - vyšší polarita EVA ve srovnání s PP či PE asi nahrává výraznému snížení propustnosti, i když k exfoliaci evidentně nedošlo.



Graf 8 : RTG porovnání EVA Mo a EVA Mo obohacená o nanoplňiva

Pík u 2° 2θ , který můžeme pozorovat u EVA modifikované již v čisté formě, přináší anorganickému systému použitému pro modifikaci pro úpravu zpracovatelnosti. Taktéž v tomto grafu vidíme píky ve sledované oblasti 7° 2θ , které svědčí o nízkém stupni exfoliace plniva v polymerní matici.

I přes nízký stupeň exfoliace má právě EVA Mo s plnivem lepší pevnost v tahu.



Graf 9: RTG porovnání Surlynu se Surlynem obohaceným o nanoplniva

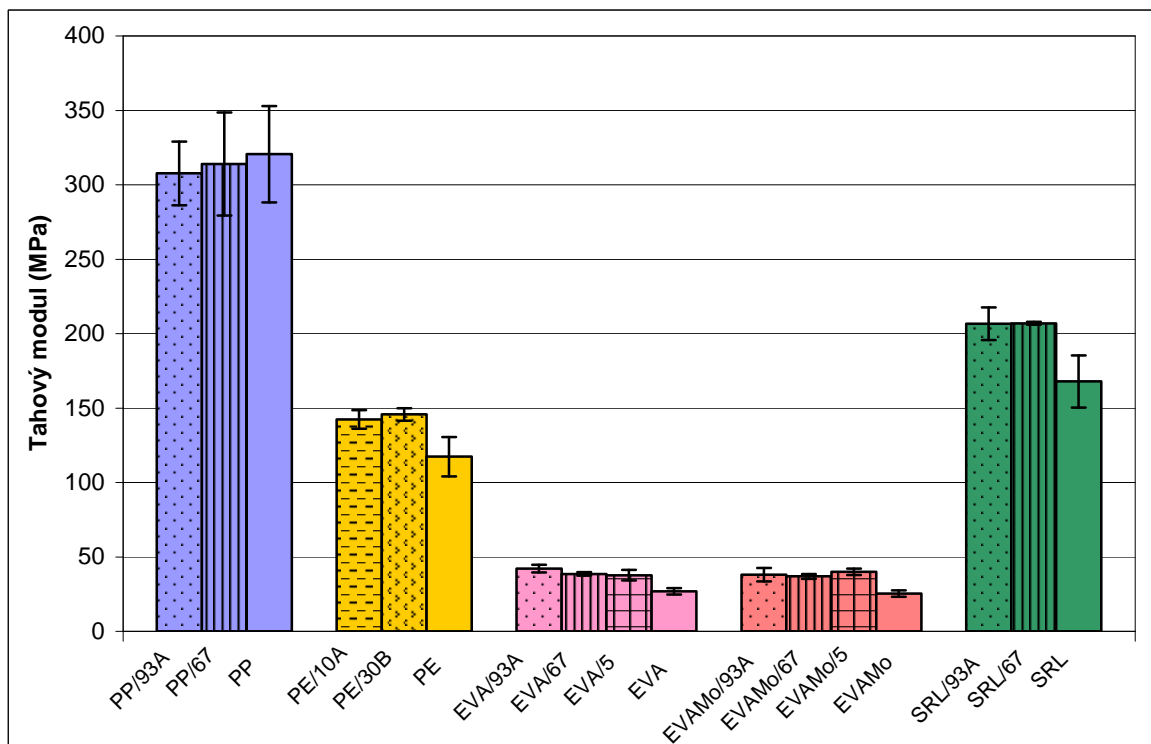
Nejlepší výsledky RTG difrakce můžeme pozorovat u Surlynu, kde jsou v porovnání s čistým vzorkem křivky obou plněných materiálů téměř totožné, bez píků. Přesto propustnost Surlynu plněného Dellitem 67 byla velmi vysoká. Toto může být vysvětleno pozorováním z TEM snímků, které nepotvrdily RTG pozorování.

Závěrem lze tedy konstatovat, že pouze u plněného Surlynu pravděpodobně nastal nejvyšší stupeň exfoliace při porovnání připravených vzorků.

Lze se domnívat, že přítomnost plniva nemá u zmiňovaných vzorků, v porovnání se vzorky čistými, výrazný vliv na pevnost v tahu. Zajímavá je ovšem skutečnost, že plněný Surlyn vykazoval horší pevnost v tahu i přes to, že podle RTG dosahuje nejvyššího stupně exfoliace – opět viz výsledky TEM.

➤ **Prodloužení v tahu** – je další sledovanou mechanickou vlastností. Jde o poměrné prodloužení odpovídající pevnosti v tahu. Největšího procentuálního prodloužení dosahovaly plněné materiály EVA a EVA Mo. Vzorky EVA s 5 % nanoplniva Cloisite 93A dosahovaly nejlepších vlastností při prodloužení v tahu. Naopak obsah plniv v PP výrazně nezhoršil tažnost tohoto materiálu.

➤ **Tahový modul** – třetí sledovanou vlastností je Chor modul měřený v rozmezí modulů 2 - 5 % při vyšší rychlosti 100 mm/min. V grafu 11 tak můžeme vidět, že Chor modul dosahoval vyšších hodnot u plněných vzorků s PE a Surlynem. U plněných vzorků s EVA a EVA Mo již není zvýšení Chor modulu tak velké.



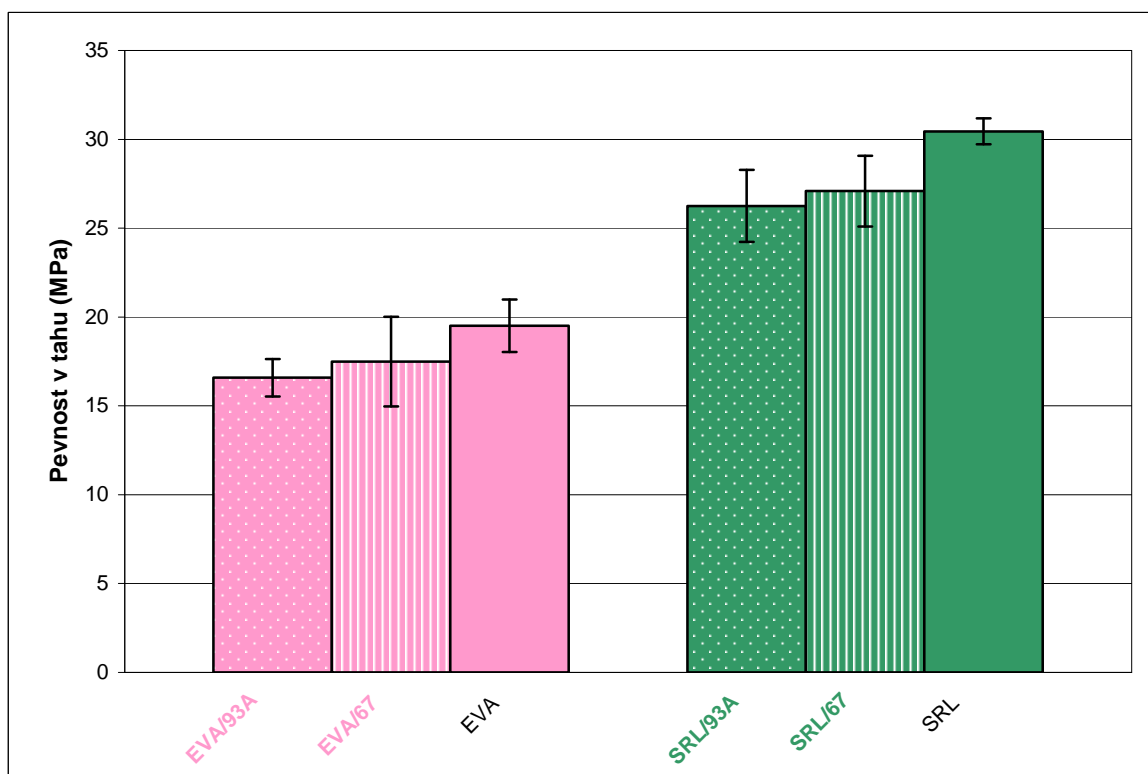
Graf 11: Tahový modul – Chor modulus

➤ **Napětí na mezi kluzu** – je čtvrtou vyhodnocovanou mechanickou vlastností. Při tomto experimentu byly vyhodnocovány pouze tři materiály: PP, PE a Surlyn. PP a PE jsou krystalické polymery, a proto vykazují při tahových zkouškách horní mez kluzu (nejvyšší je u PP plněného Cloisitem 93A). Je s podivem, že i vzorky se Surlynem vykazovaly horní mez kluzu, přestože se jedná o amorfní polymer stejně jako EVA. Pravděpodobně to může být způsobeno tím, že se jedná o kopolymer ethylenu a obsah ethylenu v Surlynu 8940 je vyšší, což způsobuje u tohoto materiálu v grafu pík. U vyhodnocovaných vzorků nebyl zjištěn rozdíl mezi materiály plněnými či neplněnými.

Závěrem lze o tahových zkouškách s plnivem uvnitř polymerní matrice říci, že plniva pozitivně ovlivnila mechanické vlastnosti EVA a EVA Mo. Naopak plněný PP výrazně ztratil své mechanické vlastnosti.

8.4.2 Tahové zkoušky – vzorky s plnivem „na“

➤ **Pevnost v tahu** – v grafu 12 můžeme pozorovat vliv plniva na povrchu polymerní matrice na zkoumanou mechanickou vlastnost.



Graf 12: Pevnost v tahu

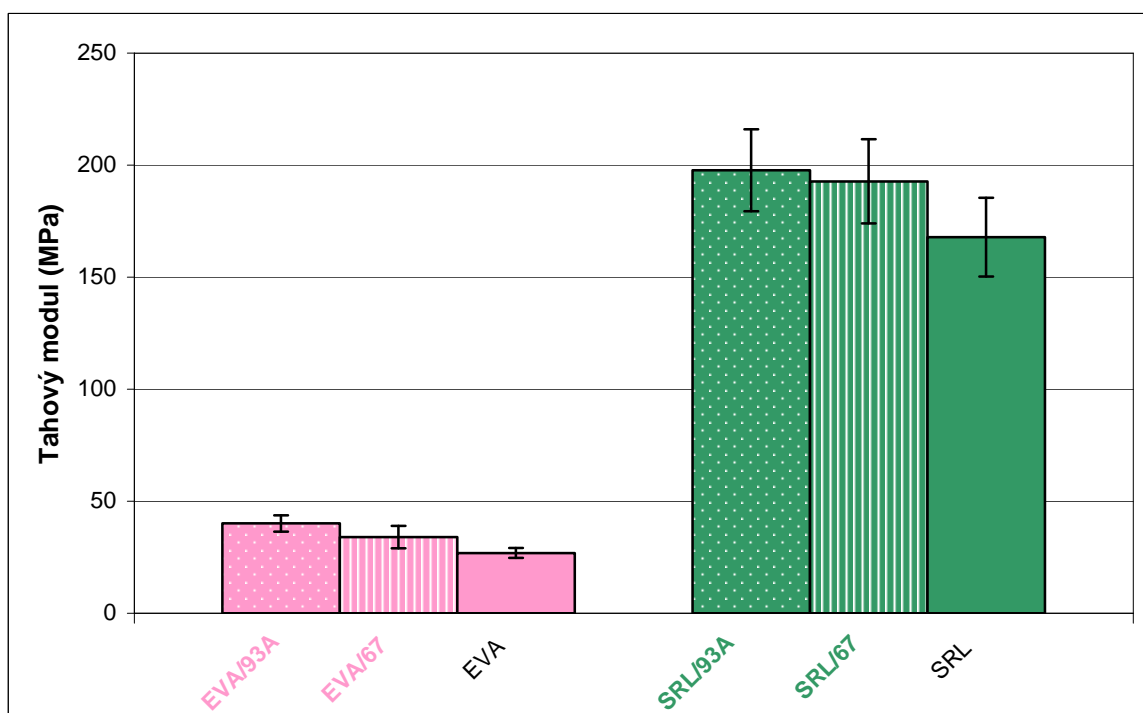
Jak je z grafu patrné, plniva na povrchu snížila pevnost v tahu u EVA i Surlynu. V porovnání s plnivem uvnitř polymerní matrice jsou výsledky EVA v tomto případě horší.

➤ **Prodloužení v tahu** – při zkouškách vykazovaly materiály s plnivem na povrchu téměř stejné hodnoty jako čistý materiál.

Nevýhodou bylo, že při tahových zkouškách se plnivo na povrchu začalo trhat dříve než zkušební lopatky. Téměř ve všech případech se povrchová vrstva trhala již při 12 % prodloužení.

Změna vlastností v případě plniva na povrchu polymerní matrice může být způsobena také narušením povrchu lopatek při nanášení vrstvy s plnivem (vliv rozpouštědla).

➤ **Tahový modul** – Chor modul je další zkouškou mechanických vlastností.



Graf 13: Tahový modul – Chor modulus

Tahový modul se u EVA s plnivem na povrchu i Surlynu s plnivem na povrchu o něco málo zlepšil. Stejná skutečnost byla pozorována i u plniv uvnitř polymerní matrice.

Závěrem lze konstatovat, že pokud plnivo dosahuje vysokého stupně exfoliace, potom na zkoumané mechanické vlastnosti nemá vliv skutečnost, zda-li je plnivo uvnitř polymerní matrice či na jejím povrchu.

8.4.3 DMA

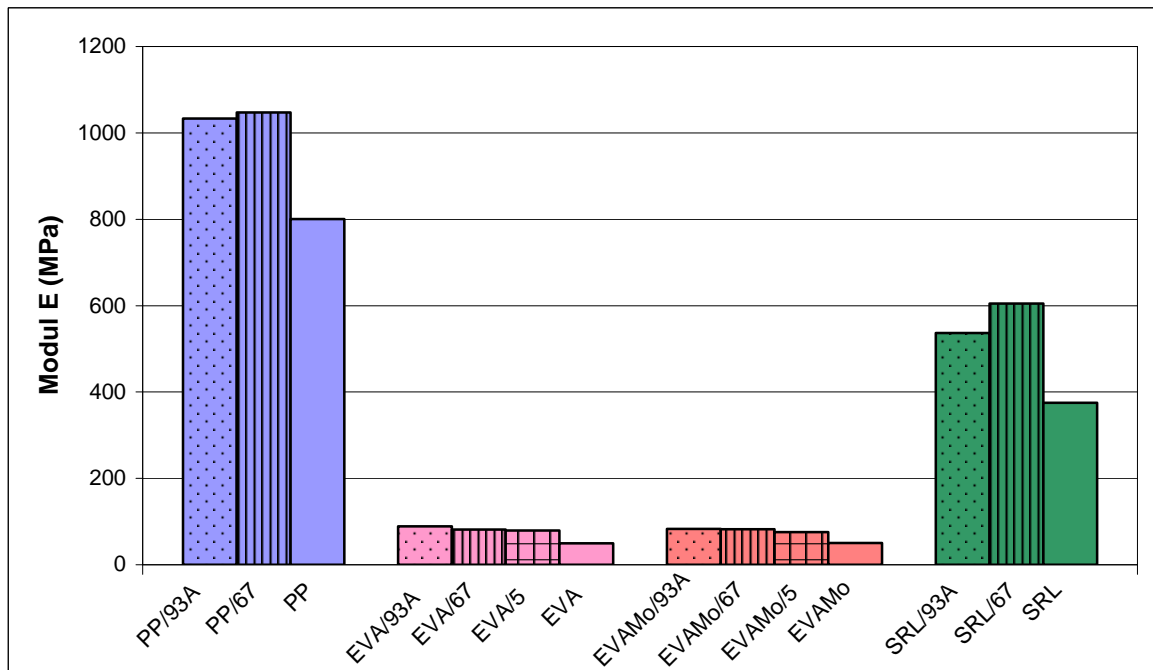
Měření DMA bylo provedeno na vzorcích z předem vylisovaných desek. Zpracované výsledky jsou pro teplotu 30° C. Hodnoty dynamického modulu pružnosti a ztrátového úhlu jsou zpracovány do tabulky 7 a následně pro lepší přehled do grafů 14 a 15.

Porovnávány byly vzorky čisté s vzorky s plnivem uvnitř polymerní matrice.

Tabulka 7: Hodnoty DMA pro zkoumané vzorky

Vzorek	Modul E (absolutní) [MPa]	Ztrátový úhel tan δ
PP/Cloisite 93A	1033,20	0,0685
PP/Dellite 67	1047,62	0,0574
Čistý PP	800,64	0,0700
EVA/Cloisite 93A	89,08	0,1181
EVA/Dellite 67	81,18	0,1327
EVA/Nanofil 5	79,19	0,1078
Čistá EVA	49,46	0,1318
EVAMo/Cloisite 93A	82,75	0,1260
EVAMo/Dellite 67	81,97	0,1046
EVAMo/Nanofil 5	75,70	0,1534
Surlyn/Cloisite 93A	536,96	0,0896
Surlyn/Dellite 67	604,82	0,0845
Čistý Surlyn	374,76	0,0895

V tabulce 7 vidíme, že nejvyšších hodnot dynamického modulu pružnosti dosahují oba plněné PP (PP/Dellite 67 a PP/Cloisite 93A). Naopak nejnižší dynamický modul pružnosti mají všechny vzorky EVA a EVA Mo. V porovnání s čistými vzorky všechna plniva zvyšují dynamický modul.

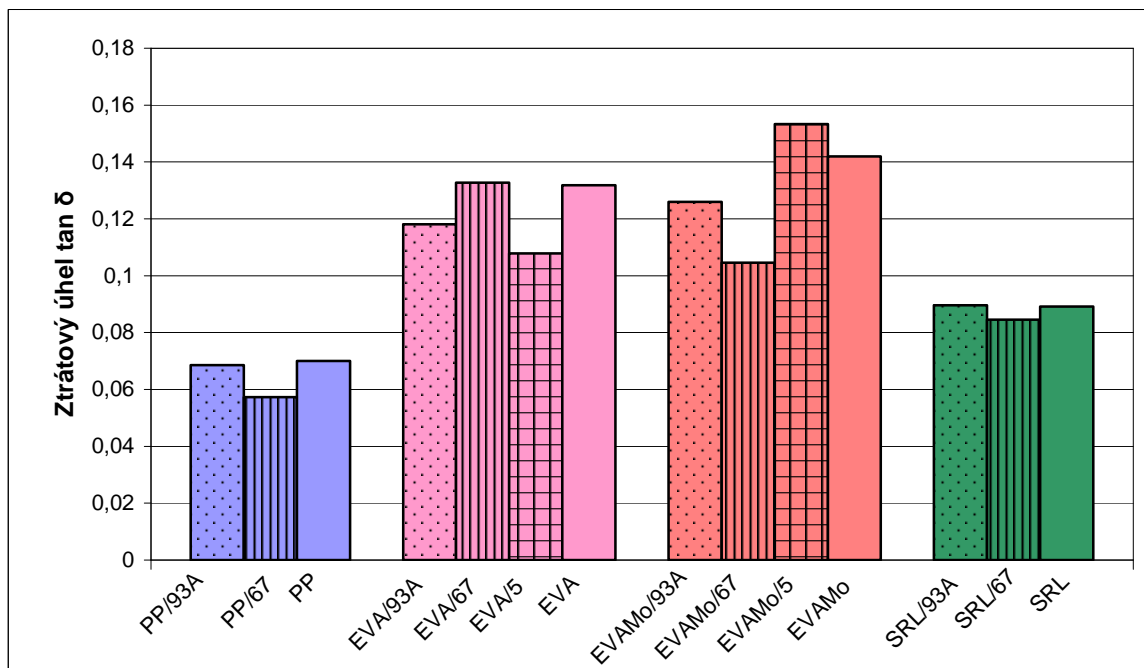


Graf 14: Porovnání dynamického modulu zkoumaných vzorků

Plnivo Dellite 67 dosahuje prakticky ve všech zkoumaných vzorcích nejvyššího dynamického modulu, nejvíce ovlivňuje modul u PP a Surlynu..

Stejnou závislost můžeme vidět i u tahového modulu, kdy plniva tahový modul zvyšují. U dynamického tahového modulu je rozdíl podstatně větší.

Opačnou závislost vidíme u ztrátového úhlu $\tan \delta$, kde nejvyšších hodnot dosáhly vzorky s EVA a nejnižších vzorky s PP. U všech zkoumaných vzorků mají skoro vždy vyšší ztrátový úhel čisté materiály bez plniv.



Graf 15: Porovnání ztrátového úhlu $\tan \delta$ u zkoumaných vzorků

Plnivo Dellite 67 u všech vzorků snižuje ztrátový úhel, nejvíce u EVA Mo a PP. Stejně se u vzorků EVA a EVA Mo chová i plnivo Cloisite 93A.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit vzorky fólií obohacených o nanoplňiva a porovnat jejich fyzikálně mechanické vlastnosti s fóliemi z čistých polymerních materiálů, které se běžně používají při výrobě bariérových fólií. Záměrem bylo také prozkoumat možnost použití nanoplňiva na povrchu fólií, což se v posledních letech stává trendem v obalové technice. Použity byly 3 typy nanoplňiv v 5 % koncentraci.

Pro experiment byly použity vzorky vyfouknutých fólií připravených na laboratorní vyfukovací lince TVR – C9S – 7EX.

Propustnost pro plyny a vodní páru je jedním z hlavních ukazatelů kvality bariérové fólie. V případě propustnosti pro vodní páru dosahovaly oba plněné vzorky PP velmi špatné výsledky, propustnost se zvýšila až 2x. U plynopropustnosti byly vzorky testovány na propustnost pro N_2 . Při porovnání koeficientů permeace je z výsledků patrné, že nejhorší vlastnosti byly opět zjištěny u plněných vzorků PP a nejlépe z experimentu vyšly plněné vzorky EVA. Zajímavé bylo zjištění, jak se změnil koeficient permeace stejných materiálů s odlišným uložením nanoplňiva. V případě použití nanoplňiva Dellite 67 na povrch polymerní matrice se propustnost fólií snížila o polovinu ve srovnání se vzorky, kde plnivo bylo zamícháno do matrice.

Jako metoda posouzení morfologie byla použita rentgenová difrakční analýza a TEM. Z výsledků bylo zjištěno, že pouze u Surlynu byla nanoplňiva dostatečně exfoliována v polymerní matrici, přesto výsledky některých zkoušek tomu neodpovídaly.

Změna mechanických vlastností byla zkoumána pomocí tahových zkoušek a DMA. Při sledování změn *pevnosti v tahu* nanoplňiva použitá u EVA nepatrně zlepšila její vlastnosti. Naopak plněný PP propadl ve všech vyhodnocovaných zkouškách. Stejně výsledky se projeví i u *prodloužení v tahu*. U *tahového modulu* se zlepšily vlastnosti u všech plněných materiálů s výjimkou plněného PP, který opět vykazoval velmi špatné hodnoty. Vzorky s nanoplňivem na povrchu snižovaly *pevnost v tahu* u všech zkoumaných vzorků, naopak *tahový modul* se zlepšil. Obecně lze říci, že testovaná nanoplňiva ve většině případů nijak nezhoršují, ale ani nezlepšují vlastnosti zkoumaných fólií. Při srovnání dynamického modulu je tomu jinak, tady nanoplňiva zkoumané vlastnosti zlepšila u všech plněných vzorků.

Závěrem můžeme konstatovat, že experimentu bylo podrobena 18 vzorků fólií připravených z pěti polymerních matric a tří typů nanoplňiv o stejné koncentraci. Přesto nebylo zaznamenáno výrazné zlepšení jejich fyzikálně mechanických vlastností, snad pouze u plněných materiálů EVA a Surlynu se některé jejich vlastnosti nepatrně zlepšily. Je také otázkou, zda použitá nanoplňiva vyhovují konkrétním materiálům, nebo zda by bylo vhodné použít jiné typy nanoplňiv. Abychom mohli s jistotou říci, že došlo k výraznému zlepšení vlastností fólií s nanoplňivou na povrchu, bylo by nutné provést více srovnávacích měření. V tomto případě jde ale o jednu z cest, kterou se může obalový průmysl ubírat.

Na základě našeho experimentu můžeme za nejvhodnější materiál pro výrobu bariérových fólií považovat kopolymer ethylenu a kyseliny methakrylové Surlyn a EVA, které lze používat jak samostatně, tak také v kombinaci s jinými polymery. Metoda použití nanoplňiv nanesených na povrch folie se jeví také jako možná cesta jejich přípravy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KRATOCHVÍL B. a kolektiv. *Úvod do studia materiálů*. [s.l.] : [s.n.], 2005. 258 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [2] HAN J. H., et al. *Intelligent packaging*. Innovations in Food Packaging. [online] 2003. s. 138-153. ISBN 0-12-311632-5.
- [3] ŠTĚPEK J. a kolektiv. *Polymery v obalové technice*. [s.l.] : [s.n.], 1981. 532 s. ISBN 04-608-81.
- [4] OBALY A OBALOVÁ TECHNIKA. *Prezentace*. [online]. 2004, [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <<http://czu.kbx.cz/4.rocnik/Obaly%20a%20obalov%20technika/P%20F8edn%20E1%20Aky/prezentace1.ppt#1>>.
- [5] EUROPAK - *Europak Chrudim s.r.o.* [online]. 2010, [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <<http://www.europack.cz>>.
- [6] ČERNÝ František. *Chemická technologie polymerů*. [s.l.] : [s.n.], 1982. 302 s. ISBN 04-609-82.
- [7] ŠMERDA J. *Svařitelnost bariérových folií*. BP, UTB 2007.
- [8] *Welcome to Skypacks -5 layer film webpage*. [online]. 2008, [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <<http://www.5layer.com/>>.
- [9] DUCHÁČEK V. *Polymery a kopolymery ethylenu v obalové technice*. Packaging, odborný časopis pro obaly, logistiku a transport. 2006. roč. 10, č. 1, s. 10-12.
- [10] URBÁNKOVÁ M. *Princip a význam bariérových vlastností plastových obalů pro potravinářské aplikace*. BP, UTB 2010.
- [11] STOKLASA Karel, *Makromolekulární chemie II. - Polymerní materiály*. Skripta UTB Zlín 2006.
- [12] DUCHÁČEK V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. [s.l.] : [s.n.], 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [13] *Barrier films & Technical films* [online]. 2009 [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <<http://barrierfilm.co.uk/Evoh%20barrier%20films.html>>.

- [14] CeeT. *High Packaging Barrier films* [online]. 2009 [cit. 2011-02-03].
Dostupný z www: <http://www.ceetuk.co.uk/high_barrier_film.html>.
- [15] PLASTECH, *Plastics@packging portal* [online]. 2007 [cit. 2011-02-10].
Dostupný z www: <http://www.plastech.pl/wiadomosci/artykul_591_2/Firma-Gasior-stawia-na-rozwoj>.
- [16] DOBIÁŠ J., ČURDA D., *Balení potravin – provizorní učební text*. [online]. 2004, [cit. 2011-02-03].
Dostupný z www: <http://www.vscht.cz/ktk/www_324/studium/B/B.pdf>.
- [17] HERNANDEZ R. J., et al. *Plastic Packaging: Properties, Processing, Applications And Regulations*. [s.l.] : Hanser Gardner Publications, 2004, 448 s. ISBN 15-6990-372-7.
- [18] LEE D. S., et al. *Food Packaging Science and Technology*. [s.l.] : CRS Press, 2008, 656 s. ISBN 08-2472-779-7.
- [19] KREJČÍ O., *PE/EVA NANOKOMPOZITY příprava, vlastnosti a použití*. BP, UTB 2006.
- [20] CASERI WR., *Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties*. *Materials Science and Technology*[online]. 2006 , vol. 22 (7), s. 807-817.
- [21] SRIDHAR L. N., *Barrier Properties of Polymer Nanocomposites*. *Industrial&Engineering Chemistry Research* [online]. 2006 , vol. 45, s. 8282-8287.
- [22] AZEREDO H. M. C., *Nanocomposites for food Packaging applications*. *Food Research International* [online]. 2009 , vol. 42, s. 1240-1253.
- [23] PUFFR R., BROŽEK J., *Nanokompozity polyamidů s vrstvenatými silikáty*. *Chemické listy* [online]. 2010 , vol. 104, s. 138-146.
- [24] JARUS D., et al. *Barrier properties of polypropylene/polyamide blends produced by microlayer coextrusion*. *Polymer* [online]. 2002, vol. 43, s. 2401-2448.

- [25] CARVALHO J. V. C. et al, *Nanocomposites –Based Polyolefins as Alternative to Improve Barrier Properties*. Journal of Applied Polymer Science [online]. 2010 , vol. 118, s. 3695-3700.
- [26] POISSON CH. et al, *Mechanical, Optical and Barrier Properties of PA 6/Nanoclay-Based Single- and Multilayer Blown Films*. Polymers & Polymer Composites.[online]. 2008 , vol. 16, 6, s. 349.
- [27] JANG W. S. et al, *Layer-by-layer assembly of thin film oxygen barrier*. Thin Solid Films [online]. 2008 , vol. 516, s. 4819-4825.
- [28] BEUNE M., *Balení potravin: Oxidy křemíku- budoucnost bariérových folií?*. Svět balení [online]. 2010 [cit. 2010-02-03].
Dostupný z www: <<http://www.svetbaleni.cz/hlavni-tema/sb-1-2010-hlavn-tma-baleni-potravin-oxidy-kremiku--budoucnost-barierovych-folii>>.
- [29] NOUR M. A., *Polymer/clay nanocomposites*. Polymery [online]. 2002 , vol. 47 (5), s. 326-331.
- [30] ZHU P. et al, *A novel process to form a silica-like thin on polyethylene terephthalate film and its application for gas barrier*. Thin Solid Films [online]. 2005 , vol. 473, s. 351-356.
- [31] SANCHEZ-GARCIA M. D., et al. *Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food packing applications*. Trend in Food Science&Technology [online]. 2008, vol. 21, s. 528-536.
- [32] TIHMINLIOGLU F., et al. *Water vapor and oxygen-barrier performance of corn-zein coated polypropylene films*. Journal of Food Engineering [online]. 2010, vol. 96, s. 342-347.
- [33] TANG X. et al, *Barrier and Mechanical properties of Starch-clay nanocomposite films*. Ceresů Chemistry [online]. 2008 , vol. 85, 3, s. 433-439.
- [34] ŠUSTR R., *Svět balení – Zelený optimismus biopolymerů* [online]. 2008. [cit. 2011-02-23]. Dostupný z www: < <http://www.svetbaleni.cz/veletrhy/sb-5-2008-veletrhy-zeleny-optimismus-biopolymeru.htm>>.

- [35] LENFELD P., *Technologie II. – Zpracování plastů* [online]. 2006. [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/obsah_plasty.htm>.
- [36] KUTA Antonín, CSc. *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. [s.l.] : [s.n.], 1999. 203 s. ISBN 80-7080-367-3.
- [37] NEEMANN. *Coexfolie* [online]. 2008. [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <<http://www.neemann.de/kompetenzen/folienextrusion-kaschierung.html>>.
- [38] PACKAGING WORLD MAGAZINE. *Sumit publishing company* [online]. 1994. [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <<http://www.packworld.com>>.
- [39] MUTSUI CHEMICALS GOUR., *Multilayer coextrusion technology* [online]. 2010. [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <<http://www.mctohcello.co.jp/english/technology/key/tasou.html>>.
- [40] LIN Y., et al. *A new method for achieving nanoscale reinforcement of biaxially oriented polypropylene film*. Polymer [online]. 2010 , vol. 51, s. 4218-4224.
- [41] JANG J., et al. *Oxygen barrier properties of biaxially oriented polypropylene/polyvinylalcohol blend films*. Polymer [online]. 2004 , vol. 45, s. 1599-1907.
- [42] KRÁLOVÁ A., KLIMÁNEK L., *Zpracování polymerů*. [s.l.] : [s.n.], 1986. 268 s. ISBN 04-610-86.
- [43] GORBACHEV B. N., et al. *Air permeability of polymers subjected to high pressures*. Mechanics of Composite Materials [online]. 1976, vol. 12, 6, s. 969-972.
- [44] ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE. *SEM a TEM*. [online]. 2006. [cit. 2011-02-03]. Dostupný z www: <http://home.pf.jcu.cz/~bilyto00/bak/1_1.htm>.
- [45] MEISSNER B., ZILVAR V. *Fyzika polymerů – struktura a vlastnosti polymerních materiálů* . SNTL Praha, 1987.
- [46] STOKLASA K. *Vlastnosti polymerních materiálů*. Skripta UTB Zlín 2007.
- [47] ŠIMEK I. *Fyzika polymérov*. Skripta SVŠT Bratislava 1984.
- [48] SCHÄTZ M., VONDRÁČEK P. *Zkoušení polymerů*. Praha : VŠCHT, 1988.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultrafialové záření
Tg	Teplota skelného přechodu [°C]
%	Procento
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
mm	Milimetr
μm	Mikrometr
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PETP	Polyethylentereftalát
PS	Polystyren
PVC	Polvinylchlorid
PVDC	Polvinylidenchlorid
EVA, EVAC	Ethylenvinylacetát
EMAA	Kopolymer ethylenu s kyselinou methakrylovou
TIE	Adhezivní vrstva
g/ m ²	Gram na metr čtvereční
g	Gram
m ²	Metr čtvereční
HDPE	Vysocehustotní polyethylen
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
g/ cm ³	Gram na centimetr krychlový

g	Gram
cm ³	Centimetr krychlový
°	Stupeň
°C	Stupeň Celsia
ρ	Hustota [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
σ_p	Pevnost v tahu [Pa]
E	Modul pružnosti [Pa]
Tm	Teplota tání [°C]
ε_p	Poměrné protažení [Pa]
O ₂	Kyslík
N ₂	Dusík
CO ₂	Oxid uhličitý
PA	Polyamid
EVOH	Ethylenvinylalkohol
Na ⁺	Sodné kationy
Li ⁺	Lithné kationy
Mg ²⁺	Hořečné kationy
mol%	Molární procenta
MPa	Megapascal
Pa	Pascal
cm	Centimetr
m	Metr
mol	Mol
J	Hustota difúzního toku plynů nebo par [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \text{Pa}^{-1} \text{s}^{-1}$]

p	Parciální tlak [Pa]
D	Difúzní koeficient [$m^2 s^{-1}$]
L	Tloušťka membrány [m]
R	Rychlost prostupu membránou [$m^3 m^{-2} s^{-1}$]
c	Molární koncentrace [$m^3 s^{-1}$]
x	Prostorová souřadnice [m]
t	Čas
P	Koeficient propustnosti látky prošlé membránou [$mol.m^{-1} Pa^{-1} s^{-1}$]
p_1, p_2	Tlaky měřené látky na stranách membrány [Pa]
S	Propustnost plynu nebo par [m ³]
s	Sekunda
m ³	Metr krychlový
kPa	Kilopascal
ml	Mililitr
mm	Milimetr
NC	Nanokompozita
SiO_2	Oxid křemičitý
A	Aktivní plocha membrány [m ²]
MMT	Montmorilonit
BOPP	Biaxiálně orientovaný polypropylen
PEO	Polyethylenoxid
PVA	Polyvinylalkohol
ČSN EN ISO	Česká technická norma
EN	Evropská technická norma
ISO	Mezinárodní technická norma

SEM	Skenování elektronová mikroskopie
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
RTG	Rentgenová difrakční analýza
DMA	Dynamická mechanická analýza
mm ²	Milimetr čtvereční
kg	Kilogram
θ	Théta
mA	Miliampér
ω	Omega
$\tan \delta$	tandel, ztrátový úhel
E*	Dynamický modul pružnosti
ε	Epsilon, relativní prodloužení
σ	Delta, normálové napětí
λ	Lambda
PP/93A	Polypropylen s plnivem Cloisite 93A
PP/67	polypropylen s plnivem Dellite 67
PE/30B	Polyetylen s plnivem Cloisite 30B
EVA/5	Eva s plnivem Nanofil 5
SRL	Surlyn

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Strečová fólie	16
Obr. 2. Struktury vícevrstevných fólií	18
Obr. 3. Strukturální vzorec PE	19
Obr. 4. Strukturální vzorec PETP	20
Obr. 5. Strukturální vzorec PP	21
Obr. 6. Pětivrstvá bariérová fólie s EVOH	23
Obr. 7. Porovnání bariérových vlastností EVOH (O_2 /vlhkost) s jinými materiály.....	24
Obr. 8. Strukturální vzorec PA 6	24
Obr. 9. Strukturální vzorec PA 66	25
Obr. 10. Strukturální vzorec PA 11	25
Obr. 11. Strukturální vzorec PA 12	25
Obr. 12. Ukázka 7-vrstvé bariérové fólie.....	25
Obr. 13. Schéma permeace přes 3 vrstvy v sérii	29
Obr. 14. Cesta permeantu nanokompositem	32
Obr. 15. Typy kompozitů na bázi polymer/vrstvený silikát.....	33
Obr. 16. TEM- mikroskopie vrstvy oxidu křemíku na PET	34
Obr. 17. TEM – mikroskopie PLA s 1hm% celulósových nanovláken.....	35
Obr. 18. Koextrudované fólie vyrobené z biopolymerů	36
Obr. 19. Hlava pro vícevrstvé vytlačování	37
Obr. 20. Vyfukování fólií s horním odtahem.....	38
Obr. 21. Vytlačovací širokoštěrbinové hlavy pro vícevrstvé folie A, B, C	39
Obr. 22. Detail otevřené vytlačovací hlavy.....	40
Obr. 23. Kombinace jednovrstvé širokoštěrbinové hlavy se sduřovačem vstupních toků A, B, C	40

Obr. 24. Schématické znázornění příkladů některých kombinací jednovrstvé a vícevrstvé širokoštěrbinové hlavy se sdružovačem proudů	41
Obr. 25. Dvoustupňový proces dloužení biaxiálních fólií	43
Obr. 26. Schéma biaxiálního dloužení PEO	44
Obr. 27. SEM - Morfologie biaxiálně orientované PP/PVA fólie o tloušťce 20-25 μ m, a) poměr PP/PVA = 50/50 hm% při laboratorních podmínkách, b) poměr PP/PVA = 70/30 hm% při výrobních podmínkách	44
Obr. 28. Porovnání vzhledu granulí: a) čistý PP b) PP obohacený o Cloisite 93A,	54
Obr. 29. Dvoušnek – homogenizace granulátu polymeru s plnivem.	55
Obr. 30. a) Mechanický lis, b) hydraulický lis.	56
Obr. 31. a) Vytlačovací jednošnek a laboratorní vyfukovací linka, b) vyfouknutý rukáv... ..	57
Obr. 32. a) Počáteční botnání PVB v roztoku, b) míchání roztoku	58
Obr. 33. Vlevo – pohled do otevřené sušičky se vzorky, vpravo – vážení vzorků	59
Obr. 34. Přístroj na měření propustnosti pro plyny JULABO TW8.	60
Obr. 35. Schéma rozdělení komory aparatury	61
Obr. 36. Difraktomert URD 6	62
Obr. 37. Trhací stroj T 2000	63
Obr. 38. Přístroj pro měření DMA.....	64
Obr. 39. Srovnání snímků TEM - 1 μ m. Vlevo obrázek Surlyn, vpravo obrázek EVA	71
Obr. 40. Srovnání snímků TEM – 100 nm. Vlevo obrázek Surlyn, vpravo obrázek EVA..	72

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Koeficienty propustnosti pro vodní páru, kyslík a poměry propustností CO_2/O_2 pro hlavní typy plastových fólií a hodnoty propustnosti vrstvených obalových fólií pro vlhkost a pro plyny	30
Tabulka 2: Podmínky lisování	56
Tabulka 3: Podmínky vyfukování.....	57
Tabulka 4: Změna hmotnosti hliníkové nádoby během experimentu.....	65
Tabulka 5: Permeační koeficient pro propustnost N_2 - vzorky s plnivem uvnitř	67
Tabulka 6: Permeační koeficient pro propustnost N_2 - vzorky s plnivem na povrchu	69
Tabulka 7: Hodnoty DMA pro zkoumané vzorky	81

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Tahové zkoušky – plnivo „v“

Příloha II: Tahové zkoušky – ukázka protokolu

Příloha III: Tahové zkoušky – plnivo „na“

Příloha IV: Ukázka RTG protokolu

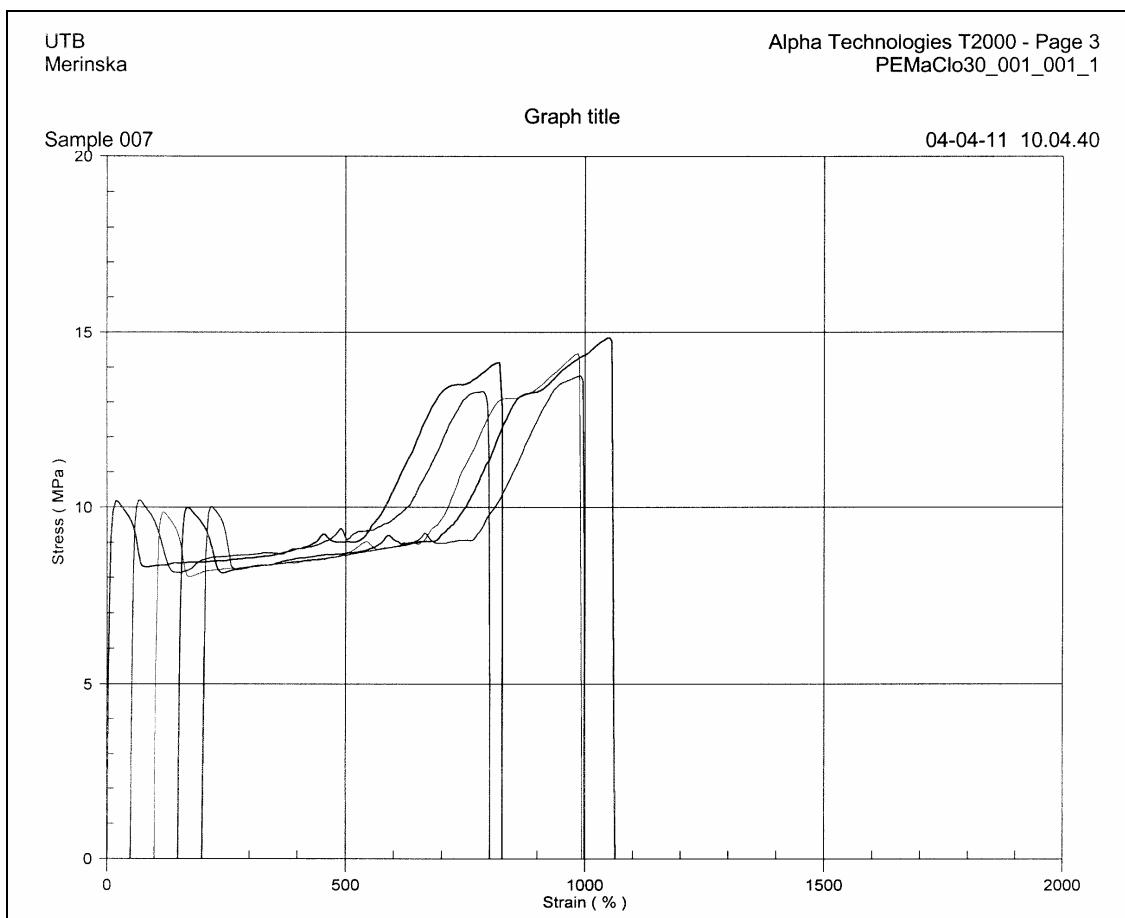
PŘÍLOHA P I: TAHOVÉ ZKOUŠKY – PLNIVO „V“

Vzorek	Napětí při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Napětí na mezi kluzu [MPa]	Tahový (Chor) modul [MPa]
PP/93A	8,601	601,08	22,34	307,67
PP/67	8,657	619,08	21,01	313,97
PP	28,592	948,48	20,32	320,57
PE/10A	13,323	862,04	9,76	142,37
PE/30B	13,261	833,74	10,08	145,74
PE	15,903	790,30	9,73	117,37
EVA/93	20,580	1171,00	0,00	42,15
EVA/67	20,071	1112,10	0,00	38,60
EVA/5	19,884	1137,90	0,00	37,71
EVA	19,51	1173,40	0,00	26,92
EVAMo/93	15,44	960,90	0,00	38,05
EVAMo/67	14,08	891,42	0,00	36,91
EVAMo/5	16,78	1024,20	0,00	39,99
EVAMo	13,97	931,14	0,00	25,43
SRL/93	22,65	461,94	13,72	206,67
SRL/67	23,14	449,78	13,36	206,97
SRL	30,45	555,94	12,75	167,85

PŘÍLOHA P II: TAHOVÉ ZKOUŠKY – UKÁZKA PROTOKOLU

UTB Merinska		Alpha Technologies T2000 - Page 1 PEMaClc30_001_001_1	
Compound:	PEMaClc30		
Batchno:	001		
Orderno:	001		
Ident. kod:	1		
Name:	Alenka		
Test Type:	tahova zkouška		
Test Name:	Merinska - multi stage E mod, chor - rea		
Test Date:	04-04-11		
Test Time:	10:04:40		
Sample 007			
Version PV7.60/MV2.06	Test code: 61004		
Serial Number: 823K1363			
Tension Multi-Stage	REANALYSIS MODE		
Number of Specimens:	5		
SPECIMEN DETAILS			
Specimen 1	Compound: PEMaClc30	Batchno: 001	Orderno: 001
Specimen 2	Compound: PEMaClc30	Batchno: 001	Orderno: 001
Specimen 3	Compound: PEMaClc30	Batchno: 001	Orderno: 001
Specimen 4	Compound: PEMaClc30	Batchno: 001	Orderno: 001
Specimen 5	Compound: PEMaClc30	Batchno: 001	Orderno: 001
Specimen details			
Width	Thickness	Area	
mm	mm	mm ²	
Specimen 1	6.0000	1.9233	11.540
Specimen 2	6.0000	1.7960	10.776
Specimen 3	6.0000	1.7527	10.516
Specimen 4	6.0000	1.7453	10.490
Specimen 5	6.0000	1.9280	11.568
Specimen results			
	Break Stress	Break Strain	Peak Stress
	MPa	%	MPa
Specimen 1	13.982	826.10	14.136
Specimen 2	11.679	748.20	13.303
Specimen 3	13.780	889.40	14.398
Specimen 4	14.322	907.40	14.853
Specimen 5	12.541	797.60	13.762
	Peak Strain	Mod @ 0.05%	Mod @ 0.25%
	%	MPa	MPa
Specimen 1	819.50	-0.656	-0.656
Specimen 2	732.50	-1.075	-0.329
Specimen 3	855.50	-0.903	-0.270
Specimen 4	899.50	-0.553	-0.393
Specimen 5	789.30	-0.822	-0.261
	Mod @ 2%	Mod @ 1%	Mod @ 5%
	MPa	MPa	MPa
Specimen 1	2.377	0.846	6.947
Specimen 2	2.805	0.807	7.080
Specimen 3	2.440	0.931	6.785
Specimen 4	2.489	0.958	6.899
Specimen 5	2.462	0.782	6.723
	Mod @ 10%	Mod @ 20%	Mod @ 50%
	MPa	MPa	MPa
Specimen 1	9.421	10.189	9.654
Specimen 2	9.566	10.201	9.640
Specimen 3	9.180	9.871	9.252
Specimen 4	9.251	10.003	9.573
Specimen 5	9.196	10.014	9.319
	Mod @ 100%	Mod @ 200%	Mod @ 300%
	MPa	MPa	MPa
Specimen 1	8.327	8.441	8.551
Specimen 2	8.143	8.608	8.700
Specimen 3	8.143	8.307	8.409
Specimen 4	8.146	8.377	8.639
Specimen 5	8.282	8.458	8.633
	Mod @ 500%	E modulus	Chor modulus
	MPa	MPa	MPa
Specimen 1	9.014	10189	152.33
Specimen 2	9.354	9731.4	142.50
Specimen 3	8.870	9163.3	144.82
Specimen 4	9.000	7998.1	147.02
Specimen 5	8.963	280.30	142.02


UTB Merinska		Alpha Technologies T2000 - Page 2 PEMaClc30_001_001_1	
Multi-specimen results			
	Break Stress	Break Strain	Peak Stress
	MPa	%	MPa
Median	13.780	826.10	14.136
Average	13.261	833.74	14.091
Range	2.643	159.20	1.550
Highest	14.322	907.40	14.853
Lowest	11.679	748.20	13.303
Std. dev.	1.111	65.585	0.593
	Peak Strain	Mod @ 0.05%	Mod @ 0.25%
	%	MPa	MPa
Median	819.50	-0.863	-0.329
Average	825.26	-0.838	-0.392
Range	167.00	0.522	0.395
Highest	899.50	0.000	0.000
Lowest	732.50	-1.075	-0.656
Std. dev.	69.049	0.217	0.162
	Mod @ 2%	Mod @ 1%	Mod @ 5%
	MPa	MPa	MPa
Median	2.462	0.846	6.899
Average	2.515	0.865	6.887
Range	0.428	0.176	0.357
Highest	2.805	0.958	7.080
Lowest	2.377	0.782	6.723
Std. dev.	0.167	0.077	0.140
	Mod @ 10%	Mod @ 20%	Mod @ 50%
	MPa	MPa	MPa
Median	9.251	10.014	9.573
Average	9.323	10.056	9.497
Range	0.330	0.402	0.187
Highest	10.201	9.654	8.327
Lowest	9.871	9.252	8.140
Std. dev.	0.139	0.189	0.090
	Mod @ 200%	Mod @ 300%	Mod @ 500%
	MPa	MPa	MPa
Median	8.441	8.633	8.900
Average	8.438	8.586	8.704
Range	0.301	0.291	0.484
Highest	8.608	8.700	9.354
Lowest	8.307	8.409	8.870
Std. dev.	0.112	0.113	0.182
	E modulus	Chor modulus	
	MPa	MPa	
Median	298.31	144.82	
Average	282.44	145.74	
Range	293.16	10.304	
Highest	373.14	152.33	
Lowest	79.981	142.02	
Std. dev.	127.50	4.189	
Ignore highest & lowest results: Disabled			



PŘÍLOHA P III: TAHOVÉ ZKOUŠKY – PLNIVO „NA“

Vzorek	Napětí při přetržení [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Tahový (Chor) modul [MPa]
EVA/93	16,58	1189,80	40,07
EVA/67	17,49	1254,30	34,26
EVA	19,51	1173,40	26,917
SRL/93	26,25	736,10	197,69
SRL/67	27,09	565,27	192,77
SRL	30,45	555,94	167,85

PŘÍLOHA P IV: UKÁZKA RTG PROTOKOLU



EVA+Cloisite 93A.xrdml

Report

Created on: 18.4.2011 13:24:56
 Operator: Administrator
 Company: Panalytical

File

File name: C:\X'Pert Data\Merinska\Kompozity 6.4.2011\EVA+Cloisite 93A.xrdml
 Checksum: 53E4D4FCEE69BDD4F1F9994C07516EB2
 File size (bytes): 5684

Time stamp

Started: 6.4.2011 14:56:12
 Finished: 6.4.2011 15:05:51
 Total time (h:m:s): 00:09:39

Comment

Configuration=Flat Sample Stage, Owner=User-1, Creation date=20.1.2009 11:12:35
 Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta), Minimum step size 2Theta:0.001; Minimum step size Omega:0.001
 Sample stage=PW3071xx Bracket
 Diffractometer system=XPERT-PRO
 Measurement program=Dujkova HIPS+nanophivo SA, Owner=User-1, Creation date=26.3.2010 9:35:43

Status

Completed

Sample

Sample type: To be analyzed


Measurement type

Single scan

Used wavelength

Intended wavelength type: K α_1
 K α_1 (Å): 1.540598

Administrator (\\PANALYTI-332\Administrator) 18.4.2011 13:25:48
 Page 1 of 4



EVA+Cloisite 93A.xrdml

K α_2 (Å): 1.544426
 K α_2 /K α_1 intensity ratio: 0.50
 K α (Å): 1.541374
 K β (Å): 1.392250

Incident beam path

Radius (mm): 240.0

X-ray tube

Name: PW3373/00 Cu LFF DK355611
 Anode material: Cu
 Voltage (kV): 40
 Current (mA): 30
 Focus: Line
 Focus type: Line
 Length (mm): 12.0
 width (mm): 0.4
 Take-off angle (°): 6.0

Mask

Name: Inc. Mask Fixed 10 mm (MPD/MRD)
 Width (mm): 6.60

Anti-scatter slit

Name: Slit Fixed 2°
 Type: Fixed
 Height (mm): 3.03


Divergence slit

Name: Prog. Div. Slit
 Distance to sample (mm): 140
 Type: Automatic
 Irradiated length (mm): 15.0
 Offset (mm): 0.00

Diffracted beam path

Radius (mm): 240.0

Administrator (\\PANALYTI-332\Administrator) 18.4.2011 13:25:48
 Page 2 of 4



EVA+Cloisite 93A.xrdml

Anti-scatter slit

Name: Prog. AS Slit
 Type: Automatic
 Observed length (mm): 20.0
 Offset (mm): 0.00

Detector

Name: PIXcel
 Type: RTMS detector
 PHD - Lower level (%): 25.5
 PHD - Upper level (%): 70.0
 Mode: Scanning
 Active length (°): 0.512

Source

Created by: Administrator
 Application SW: X'Pert Data Collector vs. 2.2h
 Instrument control SW: XPERT-PRO vs. 2.0A
 Instrument ID: 000000011053088

Comment

IL 15mm, M10, FAS none


Sample mode

Reflection

Scan

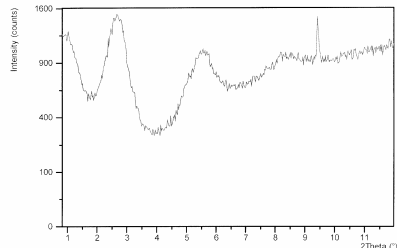
Start time stamp: 6.4.2011 14:56:12
 End time stamp: 6.4.2011 15:05:51
 Scan axis: Gonio
 Scan range (°): 0.8000 - 11.9870
 Step size (°): 0.0263
 No. of points: 426
 Scan mode: Continuous

Administrator (\\PANALYTI-332\Administrator) 18.4.2011 13:25:48
 Page 3 of 4



EVA+Cloisite 93A.xrdml

Counting time (s): 49.452



Intensity (counts)

2Theta (°)

Administrator (\\PANALYTI-332\Administrator) 18.4.2011 13:25:48
 Page 4 of 4