

Příprava PE, PP a Surlyn plněných folií

Bc. Lukáš Paták

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Paták**
Osobní číslo: **T14474**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava PE, PP a Surlyn plněných folií**

Zásady pro vypracování:

Na základě literární rešerže na dané téma student připraví vzorky PE, PP a Surlyn folií plněných různými typy plniv o různé koncentraci, vyhodnotí vhodnými metodami jejich vlastnosti a zdiskutuje získané výsledky. V závěru práce shrne získané informace a navrhne vhodný postup výroby PE, PP, Surlyn folií s lepšími uživatelskými vlastnostmi a vybere nejvhodnější typ plniva.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

- 1.) SILVESTRE, C., DURACCIO, D., CIMMINO S., Food packaging based on polymer nanomaterials, Progress in Polymer Science, vol. 36, 2011, s. 1766-1782.
- 2.) DE AZEREDO, H. M. C., Nanocomposites for food packaging applications, Food Research International, vol. 42, 2009, s. 1240-1253.
- 3.) DUCHÁČEK V. Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití. [s.l.] : [s.n.], 2006. s. 280. ISBN 80-7080-617-6.
- 4.) Další zdroje z impaktovaných zahraničních časopisů a dle požadavků vedoucího práce

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Alice Tesaříková Svobodová

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: PATAK LUKÁŠ

Obor: IP

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 obhajoby¹⁾;
- 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. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ 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 § 60³⁾ 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, považuji 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 15.2.2016

.....
.....

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 nevdělečně 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 pořizovat 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.*

²⁴ *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 původního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

²⁵ *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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá přípravou folií z polyethylenu, polypropylenu a surlynu plněnými různými typy plniv montmorillonitů o různé koncentraci. Je rozdělena na dvě části a to část teoretickou, kde jsou stručně popsány obalová technika, jednotlivé materiály, plniva, technologie zpracování a metody hodnocení. Dále je to část praktická obsahující popis, od přípravy masterbatch směsí až po vytlačování jednotlivých folií a následné zhodnocení vlastností mechanických (tahové zkoušky), bariérových (zkoušky plynopropustnosti), strukturních (XRD), reologických (tokové křivky) a termických (DSC). Následně je diskutován vliv plniv na vlastnosti jednotlivých polymerů, je zvolena folie s nejlepšími užitnými vlastnostmi a vybrán nejvhodnější typ plniva.

Klíčová slova: folie, plnivo, PP, PE, Surlyn, obal, nanočástice, montmorillonit, 93A, 30B

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the preparation of films made of polyethylene, polypropylene and surlyn, which were filled with different kind of montmorillonite fillers at various concentrations. The thesis is divided into two parts: a theoretical part, where are briefly described packaging, individual materials, processing technology and methods of evaluation. Furthermore, it is practical part containing a description, from preparation of masterbatch blends to extrusion of each films and the subsequent evaluation of mechanical properties (tensile test), barrier properties (permeability tests), structural properties (XRD), rheological properties (flow curves) and thermal properties (DSC). Subsequently, the influence of fillers on the properties of the polymer film is discussed, then the polymer film with best utility properties and the most suitable type of filler are selected.

Klíčová slova: film, filler, PP, PE, Surlyn, packaging, nanofiller, montmorillonite, 93A, 30B

Rád bych upřímně poděkoval Ing. Alici Tesařikové Svobodové, vedoucí již mojí bakalářské a teď i diplomové práce, za odborné vedení, poskytnutí cenných rad, připomínek a vlídný přístup v průběhu celého studia. Dále bych rád poděkoval doc. Ing. Dagmar Měřínské Ph.D. za odborné konzultace, pí Jiřině Dohnalové za měření plynopropustnosti a XRD. Za finanční podporu bych rád poděkoval Interní grantové agentuře Fakulty technologické UTB ve Zlíně (IGA/FT/2015/007).

Další díky patří mé přítelkyni, Bc. Lucii Musilové, za pomoc při grafickém zpracování dat a rodině, přátelům za morální podporu.

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

OBSAH

ÚVOD	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	12
1 OBALOVÁ TECHNIKA	13
1.1 ODOLNOST OBALU VŮČI PROSTŘEDÍ	13
1.2 POLYMERY V OBALOVÉ TECHNICE.....	14
2 POLYMERY	15
2.1 POLYETHYLEN (PE).....	18
2.2 POLYPROPYLEN (PP)	20
2.3 SURLYN (SRL)	22
3 PLNIVA	24
3.1 NANOPLNIVA.....	25
3.1.1 Kompatibilita.....	26
3.2 MONTMORILLONIT	28
3.2.1 Organofilně modifikované MMT	31
4 TECHNOLOGIE VÝROBY FOLIÍ	33
4.1 TECHNOLOGIE VYTLAČOVÁNÍ.....	33
4.1.1 Technologie výroby vícevrstevných folií vytlačováním	35
4.1.2 Technologie výroby monoaxiálně a biaxiálně dlužených folií.....	36
4.2 TECHNOLOGIE VYFUKOVÁNÍ	37
4.3 TECHNOLOGIE VÁLCOVÁNÍ.....	38
5 MOŽNÉ METODY HODNOCENÍ	39
5.1 VLASTNOSTI MECHANICKÉ	39
5.1.1 Tahové zkoušky.....	39
5.1.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)	42
5.1.3 Odolnost vůči průrazu	42
5.1.4 Strukturální pevnost	43
5.2 MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI	43
5.3 MORFOLOGIE.....	45
5.3.1 Světelná mikroskopie (OM)	45
5.3.2 Elektronová mikroskopie (EM).....	46
5.3.2.1 Rastrovací neboli skenovací elektronová mikroskopie (SEM).....	46
5.3.2.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	46
5.3.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	47
5.3.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	47
5.4 REOLOGICKÉ VLASTNOSTI	48
5.4.1 Tokové křivky	49
6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	50

II	PRAKTICKÁ ČÁST	51
7	POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ	52
7.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	52
7.1.1	Použitá plniva.....	52
7.1.2	Použité složení směsí	52
7.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	53
7.2.1	Míchání směsí a příprava granulátu	53
7.2.2	Lisování desek.....	55
7.2.3	Vytlačování	56
8	POUŽITÉ ZKUŠEBNÍ METODY A JEJICH POSTUPY.....	57
8.1	MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	57
8.1.1	Tahové zkoušky.....	57
8.2	MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI	58
8.2.1	Propustnost pro plyny.....	58
8.3	VYHODNOCOVÁNÍ MORFOLOGIE.....	59
8.3.1	XRD	59
8.3.2	DSC	59
8.4	MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ	60
8.4.1	Tokové křivky	60
9	ZPRACOVANÉ VÝSLEDKY A DISKUZE.....	62
9.1	MĚŘENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ	62
9.1.1	Tahové zkoušky.....	62
9.1.1.1	Napětí na mezi pevnosti.....	62
9.1.1.2	E modul.....	64
9.1.1.3	Tažnost.....	66
9.2	MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI	68
9.2.1	Propustnost pro plyny.....	68
9.3	HODNOCENÍ MORFOLOGIE	69
9.3.1	XRD	70
9.3.2	DSC	75
9.3.2.1	LDPE.....	75
9.3.2.2	PP.....	78
9.3.2.3	Surlyn.....	81
9.4	MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ	84
9.4.1	Tokové křivky	84
	ZÁVĚR	89
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	91
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	98
	SEZNAM OBRÁZKŮ	104
	SEZNAM TABULEK.....	106
	SEZNAM PŘÍLOH.....	107

ÚVOD

Většina lidí nad obaly nepřemýšlí a prakticky je nevnímá, snad krom pár okamžiků, kdy se snaží otevřít téměř nedobytný obal na hudební sluchátka, mp3 přehrávač nebo jinou zvláště pak dobře zabalenou věc. Obalová technika je rozsáhlý obor vyvolávající zájem lidí z marketingu, logistiky, recyklace a mnoha dalších, až po samotné spotřebitele.

Nesporná výhoda obalů z plastu je jejich vysoká variabilita, což umožňuje splnění řady velice náročných potřeb. Přestože z historického pohledu jsou plasty na poli obalové techniky téměř naprostými nováčky, tvoří nejrychleji se rozšiřující sektor. Snadná dostupnost (vedlejší produkty ropného průmyslu) a oproti jiným materiálům (kov, sklo) jednodušší zpracovatelnost, která je dána především jejich nízkou teplotou tání, jsou důvodem aktuální velké oblíbenosti polymerních materiálů. Při zavádění nového druhu obalu se vždy postupuje od fáze vývoje, tj. nějakého druhu návrhu, až po výsledně nastavený výrobek, přičemž jsme schopni měnit barvu, hmotnost, hustotu, velikost, tvar, druh plastu, plniva a mnoho dalšího. V dnešní době většina lidí ví, že se na plastových obalech nachází čísla. Jednotlivá čísla značí druh polymeru a to následovně:

1) polyethylen tereftalát (PET), 2) polyethylen s vysokou hustotou (HDPE), 3) polyvinylchlorid (PVC), 4) polyethylen s nízkou hustotou (LDPE), 5) polypropylen (PP), 6) polystyren (PS) a 7) ostatní, nejčastěji polykarbonát (PC).

Obal slouží k ochraně výrobku od výrobce ke spotřebiteli. Z různých oblastí jsou na něj kladeny různé požadavky (požadavky na farmaceutické obaly pro léčiva jsou ve většině zemí regulovány zákonem). Obal by měl výrobek ochránit před poškozením, únikem obsahu nebo naopak vnikem, či kontaminací zvenčí. Jsou na něj rok od roku větší nároky na estetiku, náklady, snadnost použití, recyklovatelnost, úsporu hmotnosti, objemu, zlepšování mechanických a fyzikálních vlastností atp.

Obalová folie je velmi tenký plast, přičemž základní složkou plastu je polymer. Obvykle se polymerní filmy používají jakožto bariéry, které brání nečistotám, bakteriím, kapalinám a plynům v průchodu na druhou stranu. Tyto filmy, či folie nejsou povětšinou použity jako folie samotné, nýbrž jsou z nich vhodnou technologií připraveny nejrůznější tašky, obaly, sáčky, mohou být nanесeny na papír a kov anebo může být vyrobena vícevrstevná folie koextruzí.

Drtivou většinu dnešního trhu s polymerními obaly zabírá PE a PP a vše nasvědčuje tomu, že tomu v následujících letech nebude jinak. Flexibilním aplikacím (folie, lamináty) na trhu patří více než 40%, kdy přes 70% použito za účelem balení potravin. Zbytek je určen pro věci běžné domácí spotřeby a průmyslové aplikace [1 - 3].

Tato diplomová práce je zaměřena na polymerní folie, jejichž matrice jsou tvořeny z PE, PP a Surlynu. Srovnává vlastnosti mechanické, tokové, morfologické, termické i bariérové a to jak mezi různými polymery, tak mezi polymery ze stejných matric s různými typy plniv z řady montmorillonitů o různé koncentraci. Autor se nesnaží o obsáhnutí všech faktů a skutečností, nýbrž o vytvoření uceleného a přehledného díla, které bude za to stát číst až do konce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 OBALOVÁ TECHNIKA

Obalová technika se více, či méně vyvíjí již několik tisíc let. Známký o balení a dopravě z místa výroby na místo spotřeby jsou dochovány z pravěké Číny. Kovy, sklo a dřevo byly k ochraně výrobků lidstvem využívány od nepaměti. V dnešní době jsou tyto materiály nahrazeny právě polymery, díky jejich jedinečným vlastnostem.

Mezi účely obalů patří především:

- balení výrobku (převoz místa na místo)
- ochrana samotného výrobku (mechanická, fyzikální, chemická, biologická)
- pohodlí (lehká manipulace, přenos, vaření v obalu)
- forma sdělení informací [4, 5].

1.1 Odolnost obalu vůči prostředí

Obal by měl plnit své funkce ve třech různých prostředích:

- fyzikální prostředí (otřesy, pády, vibrace, ostré předměty)
- okolní prostředí (plyny – O₂, voda, teplota, UV, mikro/makroorganismy)
- lidské prostředí (od subjektivního vnímání až po zákonem stanovené údaje)

Při selhání obalu se zvyšují náklady, nároky spotřebitele, přičemž může dojít až k cílenému vyhýbání se výrobku ze stran zákazníků [5].

		PROSTŘEDÍ		
		Fyzikální	Okolí	Lidské
FUNKCE	Komunikace			
	Využití			
	Ochrana			

Hugh E. Lockhart, Ph.D. -

Obr. 1 Jednoduchá tabulka funkce/prostředí obalu k posouzení vhodnosti [5]

1.2 Polymery v obalové technice

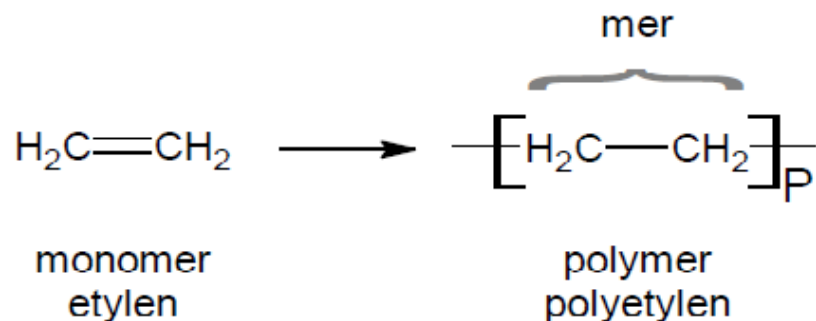
Mezi největší výhody polymerních materiálů oproti jiným běžně používaným patří:

- relativně nízká cena,
- dobrá zpracovatelnost,
- recyklovatelnost,
- nízká měrná hmotnost,
- elektrické vodivost (resp. nevodivost)
- chemická odolnost,
- všestrannost.

Obecně lze rozdělit obaly na tuhé (kontejnery, přepravky) a měkké (sáčky, pytle, folie). Až 80% celkové spotřeby všech folií tvoří folie pro potravinářský a farmaceutický průmysl. Tyto musí splňovat nejpřísnější hygienické pokyny a normy, přičemž nesmí docházet k žádné kontaminaci složkou z obalu. Nejčastěji používané jsou vícevrstevné folie připravené koextruzním vytlačováním. Jak název napovídá, jsou složeny z více vrstev a mají vynikající bariérové vlastnosti, či jiné ochranné vlastnosti. Polymerními matricemi běžných bariérových folií jsou nejčastěji PE a PP, jejich kopolymery (např. EVA), případně některé druhy polyamidů (PA) zajišťující již zmiňované bariérové vlastnosti. Mimo farmaceutický a potravinářský průmysl jsou to především folie z PVC a PS [4 – 7].

2 POLYMERY

Polymer je látka tvořená makromolekulami, ve kterých se opakují atomy nebo skupiny atomů (tzv. konstituční jednotky) navzájem spojených v tak vysokém počtu, že přidáním, či odebráním jedné nebo několika dalších konstitučních jednotek nedojde ke zdatelné změně vlastností celku. Polymer vzniká chemickou reakcí z monomeru. Monomerem může být molekula s obsahem nejméně jedné dvojně vazby nebo dvou funkčních skupin, které vzájemně reagují, čímž dávají za vznik konstituční jednotce polymeru. Největší konstituční jednotkou vznikající v průběhu polymerizace z jediné molekuly monomer je monomerní jednotka, tzv. mer [8].

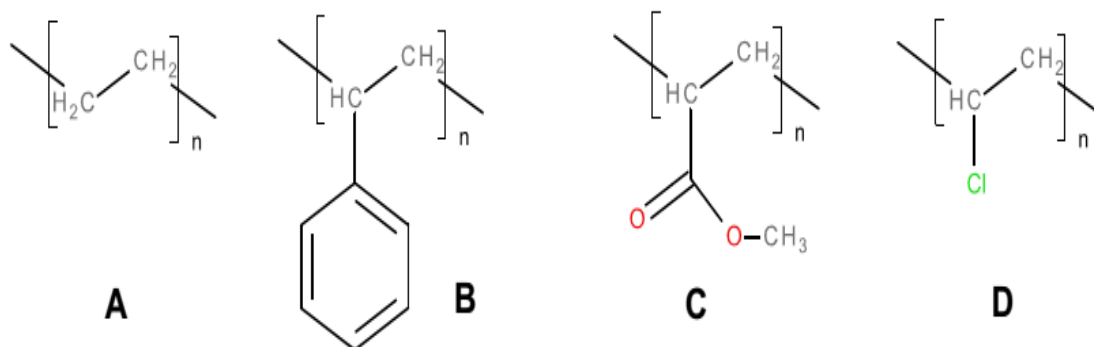


Obr. 2 Schéma vzniku polyethylenu [8]

Předpona poly- znamená mnoho, oligo- je pár, několik. Neexistuje přesný přechod mezi oligomery a samotnými polymery. Můžeme tvrdit, že do 10^3 merů jde o oligomer a nad touto hodnotou se bavíme o polymerech. U běžných typů polymerů jsou jejich řetězce složeny ze $10^4 - 10^6$ merů [8, 9].

Názvosloví polymerů:

- Procesní – dle názvu suroviny (zdroje, monomeru)
 - A) polyetylen
 - B) polystyren
 - C) polymethylakrylát
 - D) polyvinylchlorid



Obr. 3 Schematicky znázorněny různé druhy polymerů

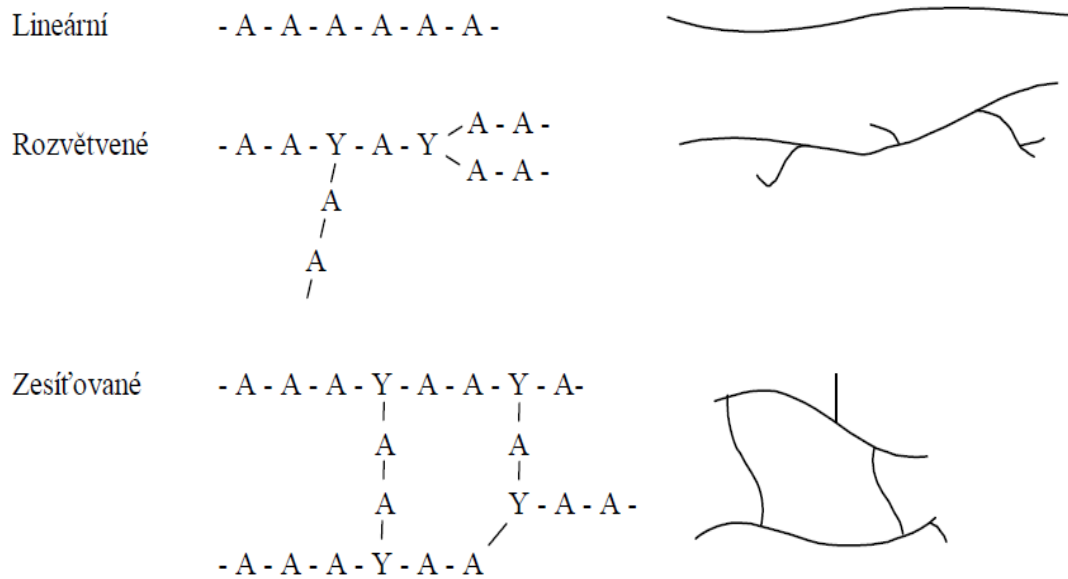
A) PE, B) PS, C) PMA, D) PVC [9]

- IUPAC – dle struktury polymeru
 - A) poly(methylen)
 - B) poly(1-fenyl-ethylen)
 - C) poly(1-methoxykarbonyl-ethylen)
 - D) poly(1-chlor-ethylen) [9]

Z hlediska přípravy polymerů rozlišujeme:

- Reakce, kdy u nenasycených monomerů dochází k otevření dvojných vazeb a monomer je poté schopen navázat se na řetězec polymeru, odtud název „řetězová polymerace“. Produkty těchto reakcí označujeme jako polymeráty. Typickými zástupci jsou polypropylen (PP), polyethylen (PE), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC), hromadně někdy označované jako „komoditní plasty“.
- Reakci funkčních skupin výchozích monomerů označujeme jako „stupňovitou polymeraci“. Pokud při reakci vzniká vedlejší nízkomolekulární látka, pak se jedná o „polykondenzaci“ a produktem je polykondenzát. Mezi nejznámějšími zástupci patří polyestery (PES), polykarbonát (PC) a polyamidy (PA). Pokud je reakce bez vzniku vedlejšího produktu, jedná se o „polyadici“. Takto vzniklé polymery bývají označovány jako polyadukty. Řadí se zde například polyepoxydy a polyuretany [8 - 10].

Polymery podle tvaru makromolekul rozdělujeme na lineární, rozvětvené a zesíťované.



Obr. 4 Schéma prostorové struktury polymerů, kde A značí dvojfunkční a Y trojfunkční jednotku [8]

Možná variabilita je poskytnuta při reakci různých monomerů, kdy se nově vznikající polymer označuje jakožto kopolymer.

Rozdělení kopolymerů z hlediska opakování jednotlivých monomerů je následující:

- statistické -X-Y-X-X-X-Y-Y-X-Y-X-Y-X-X-X-Y-
- alternující -X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-Y-X-
- blokové (sledové) -X-X-X-Y-Y-Y-X-X-X-Y-Y-Y-X-X-X-
- roubované

X-X-X-C-X-XX-C-X-X-X-C-X-X-X-
Y Y Y
Y Y Y

kde X, Y – jsou dvojfunkční jednotky (monomery),

C – je trojfunkční jednotka [8 - 10]

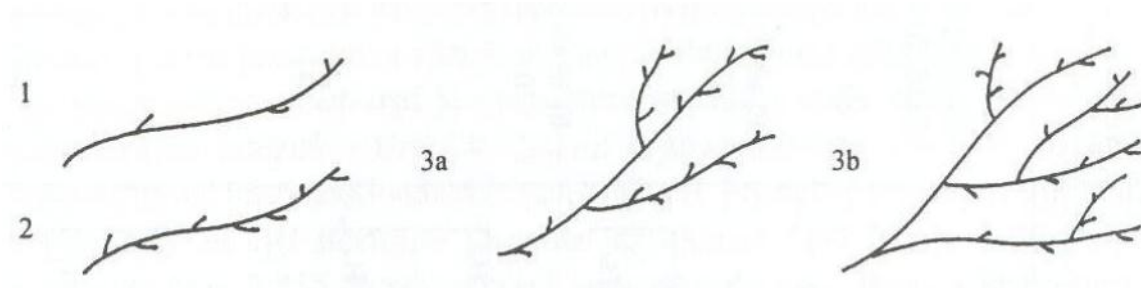
2.1 Polyethylen (PE)

PE je nejznámější a nejvíce vyráběný syntetický polymer. Celosvětová roční výroba se pohybuje okolo 85 milionů tun. Monomerem pro výrobu PE je ethylen (dle IUPAC také ethen), řadící se do skupiny alkenu. Chemickým vzorcem ethylenu je $H_2C=CH_2$, který se vyrábí z níževroucích frakcí ropy v pyrolýzních pecích. PE se řadí a je hlavním představitelem skupiny polyolefinů.

PE byl poprvé syntetizován úplnou náhodou a to již v roce 1898 Hansem von Pechmannem. Jednalo se o německého chemika zkoumajícího diazomethan. Metoda syntézy PE, konkrétněji nízkohustotního polyetylen (LDPE), která je průmyslově využívána až dodnes, byla navržena a zdokumentována až v letech 1933-1935 a to M. Perrinem, E. Fawcettem a R. Gibsonem. Tato metoda se nazývá jako vysokotlaká a to oficiálně již od roku 1939. Probíhá při teplotách okolo 150-200°C a tlacích 100-300 MPa. Iniciace probíhá za pomoci kyslíku nebo peroxidů a produktem je větvený nízkohustotní (někdy také vysokotlaký) PE (LDPE) obsahující krátké (nejčastěji butylové) a dlouhé větve.

Celý proces byl zdokonalen až při objevu Phillipsových (1951) a Ziegler-Nattových (1953) katalyzátorů. Tyto katalyzátory umožňují, aby polymerace probíhala při nízkých tlacích, tj. do 15 MPa a teploty nepřesahující 100°C. Výstupem je PE ve formě stereoregulárních makromolekul. Stereoregulární makromolekulární systém má tu výhodu, že umožňuje prostorové uspořádání jednotlivých segmentů. Lepší prostorové uspořádání znamená vyšší zastoupení krystalické fáze, což má za následek lepší fyzikálně-mechanické vlastnosti. Takto připravený PE je dnes znám jako vysokohustotní polyethylen (HDPE).

LDPE má vyšší tažnost než HDPE, naopak má nižší pevnost a modul pružnosti v tahu. Oba PE jsou krystalické, přičemž krystalinita u HDPE je vyšší (v důsledku lepšího prostorového uspořádání). Teplota tání LDPE je kvůli větvení nižší (100-110°C), než u HDPE (130-135°C). Větvení naopak zvyšuje teplotu skelného přechodu, ta je u LDPE asi -80°C a HDPE -100°C [10 – 12].



Obr. 5 Vliv struktury na hustotu 1) HDPE, 2) LLDPE, 3) LDPE a) vyroben v trubkovém reaktoru b) v autoklávu [12]

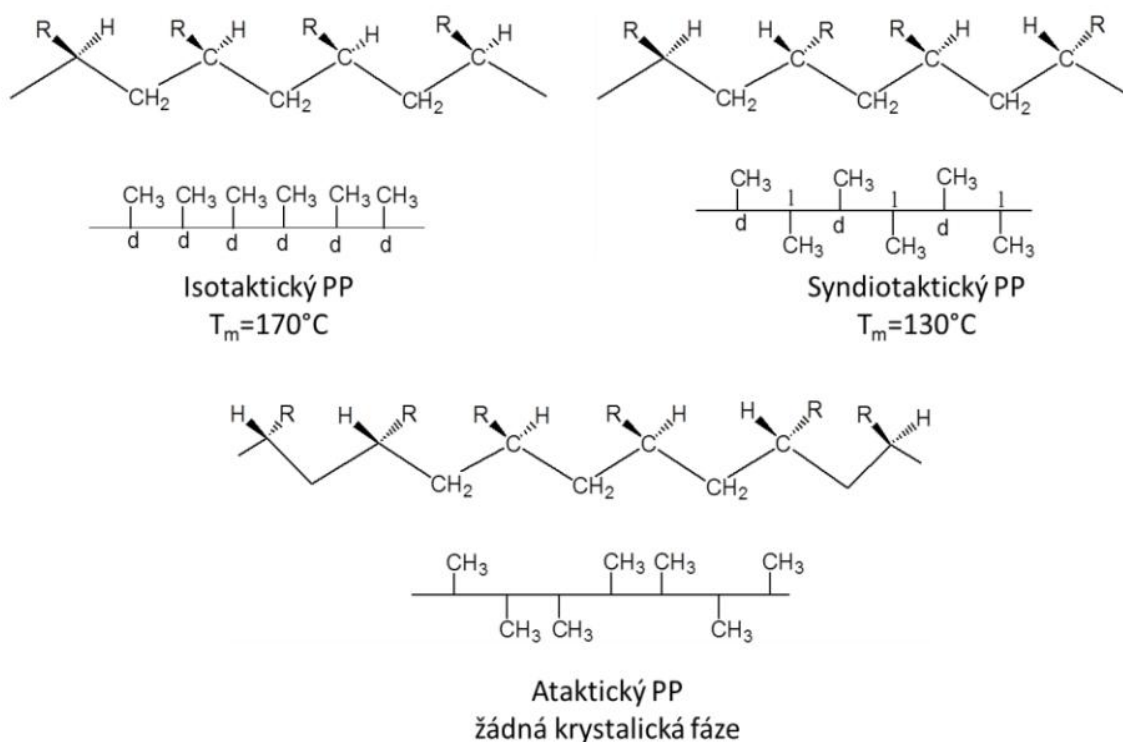
K dnešnímu dni existuje mnoho druhů PE. Jednotlivé druhy PE se liší jak prostorovým uspořádáním a samotnou délkou jednotlivých řetězců, tak makroskopickými vlastnostmi z toho plynoucími (hustota). U obalového průmyslu se největší oblibě těší LDPE a HDPE. Stále více se objevuje lineární nízkohustotní polyetylen (LLDPE). U LLDPE se dá tvrdit, že se jedná o „hybrid“ mezi LDPE a HDPE (zpracovatelnost podobná LDPE, mechanické vlastnosti podobné HDPE) [11, 12].

Typ	Zkratka	Hustota (g/cm ³)
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (Ultra-Low Density)	0,888–0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE (Low Density)	0,910–0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (Linear Low Density)	0,918–0,955
PE se střední hustotou	MDPE (Medium Density)	0,925–0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE (High Density)	0,941–0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (High Molecular Weight HDPE)	0,944–0,954 MH = 200 000–500 000
PE s ultravysokou molekulovou hmotností	UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weight HDPE)	0,955–0,957 MH = 3 000 000–6 000 000

Obr. 6 Typy PE v závislosti na hustotě [12]

2.2 Polypropylen (PP)

PP s celosvětovou výrobou okolo 55 milionů tun ročně je po PE druhým nejvíce vyráběným syntetickým polymerem. Monomerem pro výrobu je propen, ten na rozdíl od ethylenu nelze polymerovat radikálovým mechanismem a tudíž se PP vyrábí výhradně katalytickou polymerací za pomoci Ziegler-Nattových katalyzátorů, používaných i pro výrobu HDPE. Při samotné polymeraci se jednotlivé molekuly mohou zapojovat stereoregulárně a to jak v izotaktickém, tak syndiotaktickém uspořádání anebo čistě nahodile, tj. atakticky [12, 13].



Obr. 7 Typy PP v závislosti na struktuře [9]

Průmyslově nejvíce využívaný je PP izotaktický (iPP), který má modul v tahu vyšší než HDPE a jeho teplota tání se pohybuje okolo 170°C , za normálních teplot se nerozpouští v žádném rozpouštědle. Jinak je tomu u PP ataktického, jehož struktura je nahodilá, což má za následek neschopnost krystalizace. Tento druh PP není v praxi použitelný, nemá teplotu tání a již za normálních teplot je snadno rozpustný ve většině nepolárních rozpouštědel [12, 13].

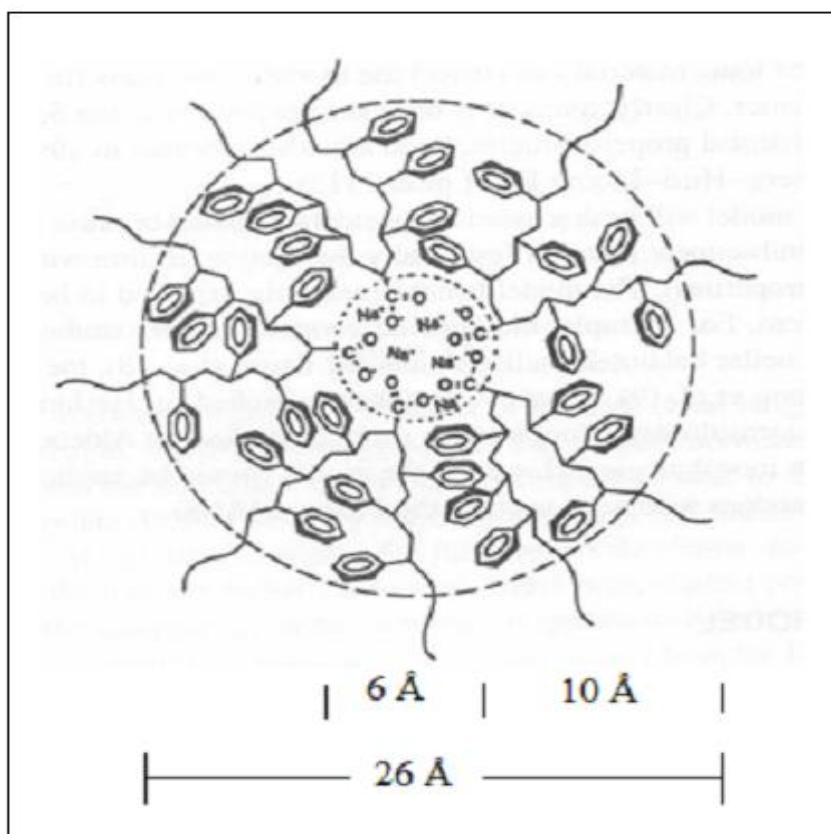
Tabulka 1: Vliv takticity polypropylenového řetězce na fyzikální vlastnosti [12]

Vlastnost	Ataktický PP	Syndiotaktický PP	Izotaktický PP
Krystalinita [%]	-	30-40	80-90
Hustota [g/cm ³]	0,850-0,90	0,800-0,910	0,920-0,940
Bod tání [°C]	-	135	170
Rozpustnost	vysoká	střední	nízká
Pevnost	velmi nízká	střední	vysoká

Jednou z hlavních nevýhod PP je jeho teplota skelného přechodu (-10°C), která značně omezuje jeho venkovní použití. Jedním z řešení je výroba houževnatého PP za pomoci ethylen-propylenového kaučuku (EPM). PP má vlastnosti konstrukčního materiálu, je hojně aplikován v automobilovém průmyslu (narázníky), domácnostech (nádoby, trubky), jakožto obalový, ale i vláknotvorný polymer [12, 13].

2.3 Surlyn (SRL)

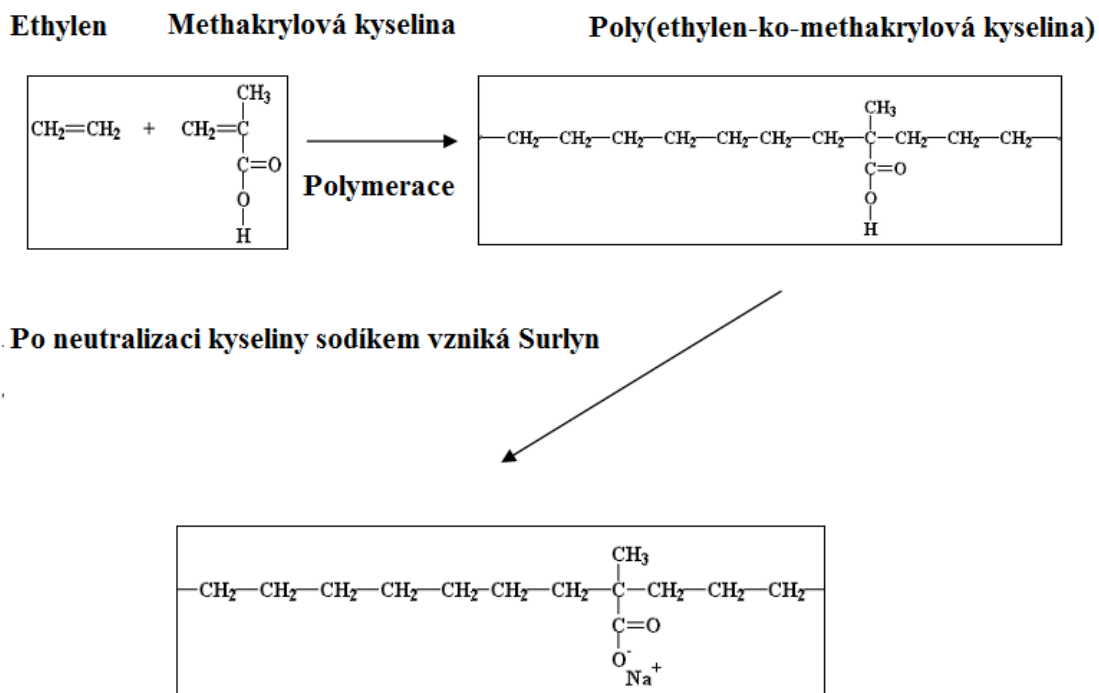
Surlyn® je obchodní název materiálů na bázi ethylenu řadící se do skupiny ionomerů. Ionomery byly původně definovány jako polymery na bázi olefinů, které obsahují relativně malé procento iontových skupin. Tyto iontové skupiny mají tendenci k natažení řetězců do různých pozic, tj. konformací, kdy převládají intermolekulární síly mezi jednotlivými řetězci, což má za následek celkovou změnu vlastností. Postupem času byly do skupiny ionomerů začleňovány další a další skupiny polymerů s iontovou povahou až do doby, kdy nebylo možné definičně rozeznat materiály patřící do skupiny ionomerů, polyelektrolytů, či případně jiné, podobné skupiny. Proto existuje definice nová, říkající, že ionomer je „polymer, jehož vlastnosti jsou důsledkem iontových interakcí v diskretních zónách materiálu, zejména v materiálech, kde obsah iontových skupin je do 15 mol %“. Ionomery jsou tudíž definovány na základě svých vlastností, nikoliv složení, což umožňuje jednodušší oddělení od ostatních skupin [14 – 17].



Obr. 8 Schematické uspořádání řetězců ionomeru

Einsenberg-Hird-More model [16]

Surlyn byl poprvé vytvořen na začátku 60. let americkou firmou DuPont. Jedná se o termo-plastický ionomer se statistickou kopolymerní strukturou, jinak také poly(ethylen-ko-methakrylová kyselina). Surlyn obsahuje 5,4 mol % methakrylové kyseliny, která byla neutralizována alkalickými kovy nebo hydroxidem zinečnatým [14 – 17].



Obr. 9 Schematicky vyjádřená reakce vzniku Surlynu® [16]

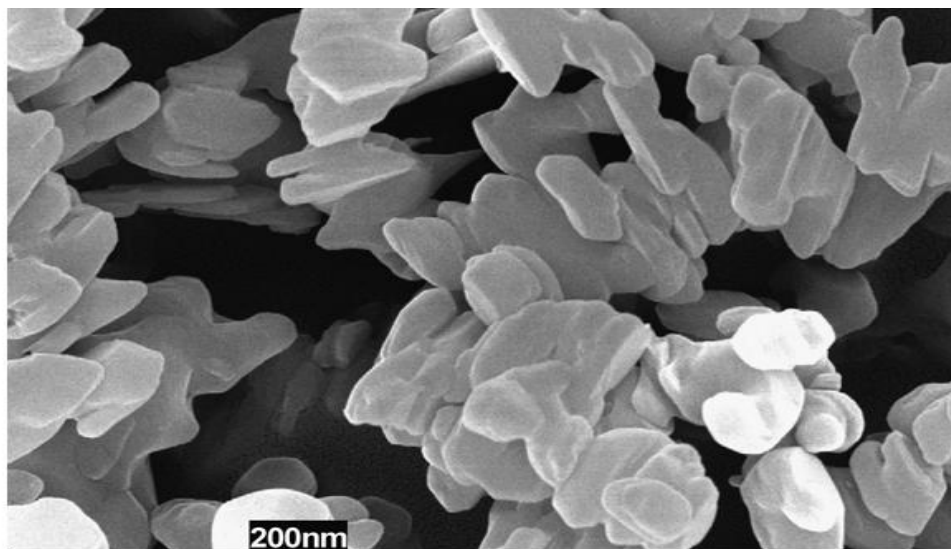
Používá se pro nejrůznější aplikace. Díky své odolnosti vůči olejům a mastnotám a transparentnosti, která je dána nízkou krystalinitou, je hojně využíván na balení potravin a kosmetiky. Jeho lepivost bývá využita u tie vrstev ve vícevrstevných foliích. Jeho vysoká pevnost a houževnatost jej činí vhodným pro sportovní aplikace (krycí vrstva golfového míčku, lyžařské boty) [16, 17].

3 PLNIVA

Plniva jsou částice různých tvarů a velikostí, které se do polymerních matric přidávají buď za účelem snížení ceny, taková jsou nazývána plniva pasivní. Pokud má plnivo vyztužující účinek a to, že zlepšuje určité vlastnosti vzniklého materiálu, pak se jedná o plnivo aktivní. Zamícháním plniva do polymerní matrice se z materiálů stává materiál kompozitní neboli kompozit. Plniva jsou rozdělována podle nejrůznějších hledisek (funkce, složení, zdroj, fyzikální, chemické vlastnosti, morfologie atp.), neexistuje obecně rozdělující schéma a jednotlivé kategorie se více či méně překrývají [18, 19].

Do polymerních matric se přidávají pro:

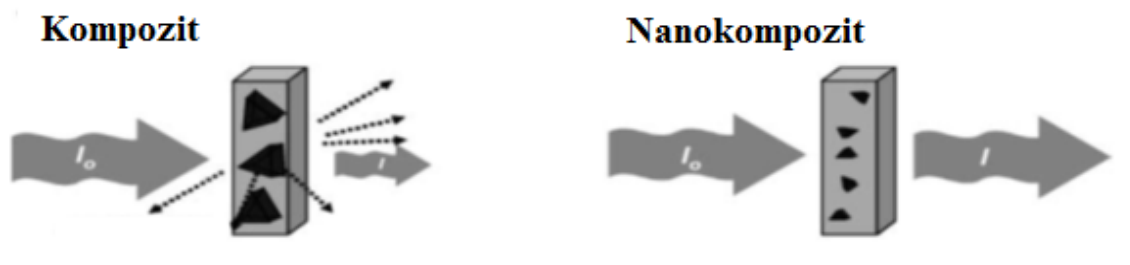
- zvýšení tuhosti,
- stabilizaci rozměrové stálosti,
- zvýšení pevnosti,
- zvýšení houževnatosti,
- snížení propustnosti pro vodní páru a plyny,
- zabránění různým typům degračním mechanismům,
- snížení ceny [18, 19].



Obr. 10 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

hydrocalcitu, syntetického aniontového nanojílů [19]

Většinou platí, že čím jsou částice menší, tím lepší jsou výsledné fyzikální vlastnosti. Je zde jen velice těžce definovatelný přechod mezi plnivými pasivními a aktivními. Mnohdy se z plniva pasivního stane aktivní jen rozmělněním jednotlivých částic na menší. Distribuce a tvar jednotlivých částic je dalším velmi podstatným faktorem ovlivňujícím výsledné vlastnosti. Můžeme nalézt částice kulovitěho tvaru, šestihranné destičky, válce nebo například vločky. Nejhojnějšímu použití se v dnešní době těší plniva ve formě nanočástic. Pro takovou částici je charakteristické, že jeden z jejich rozměrů je do 100 nm. U folií je využití zvláště pak vhodné, jelikož takto malé částice nezpůsobují případné zabarvení a folie zůstává na pohled transparentní [18 -20].



Obr. 11 Rozdíl při průchodu světla kompozitem a nanokompozitem [20]

3.1 Nanoplňiva

Termín nano se používá pro materiály měřené v hodnotách nanometrů (10^{-9} m). Nanometr je ekvivalentní miliardtině metru, tj. 80 000krát tenčí, než lidský vlas. Obecně se pohybujeme v rozsahu délek menších, než je vlnová délka světla a něco málo větším, než je velikost několika atomů.

Dle počtu měřených dimenzí se nanomateriály rozdělují do tří skupin:

- nanovstvy – 1 dimenze
- nanotrubičky – 2 dimenze
- nanočástice – 3 dimenze [21, 22]

Nanotechnologie je dnes známá jako jedna z nejvíce slibných oblastí pro technologický výzkum 21. století. Polymerní nanokompozity (PNC) zaznamenávají „boom“ ve všech průmyslových odvětvích, obalový nevyjímaje. PNC, ať už se jedná o termoplasty, termoseity nebo elastomery se plní většinou do 5 hmot. % s vysokým poměrem L/h (>300) [23, 24].

Nespornou výhodou PNC je fakt, že většinou nezlepšují jednu vlastnost kompozitu na úkor druhé. Často dochází ke zlepšení řady mechanických, termických, bariérových vlastností, přičemž kompozit má stejnou hmotnost i zpracovatelské vlastnosti jako materiál čistý [24].

Každý kompozit obsahuje tři hlavní materiálové fáze:

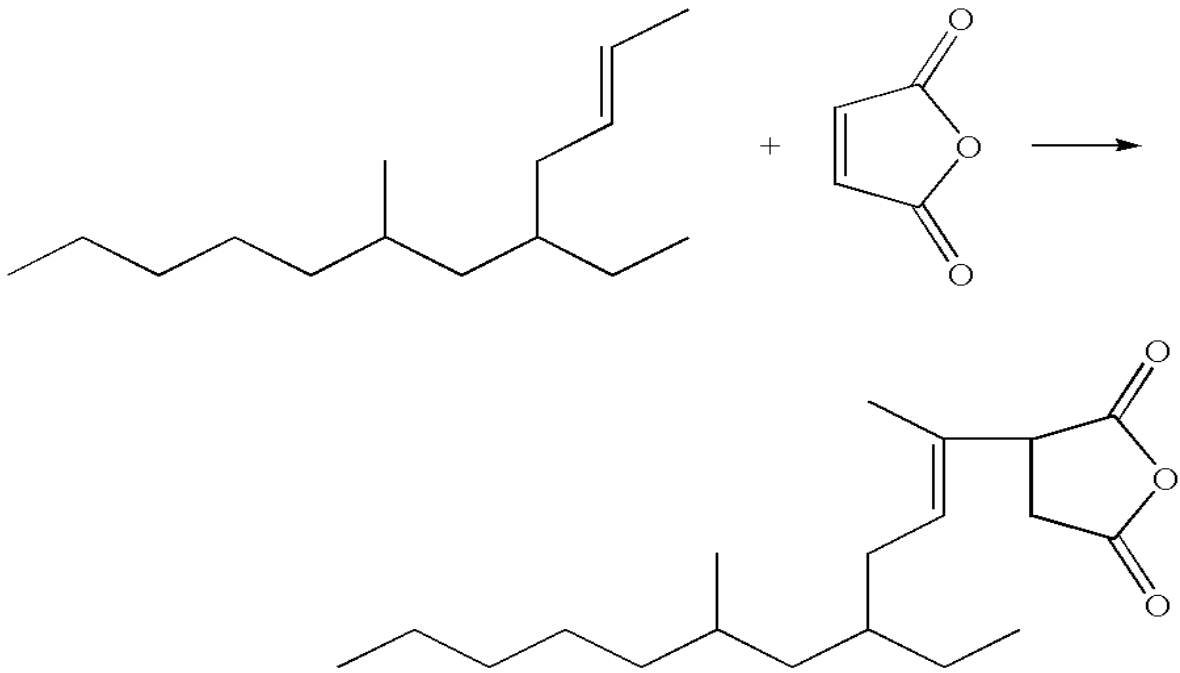
1. matrice (polymer)
2. výztuha (plnivo – vlákno, částice)
3. mezipovrchové rozhraní

Aby měl kompozit lepší vlastnosti, než jeho čistý materiálový kolega, je důležité, aby v mezipovrchovém rozhraní došlo k určité synergii, kterou označujeme jako kompatibilitu [23].

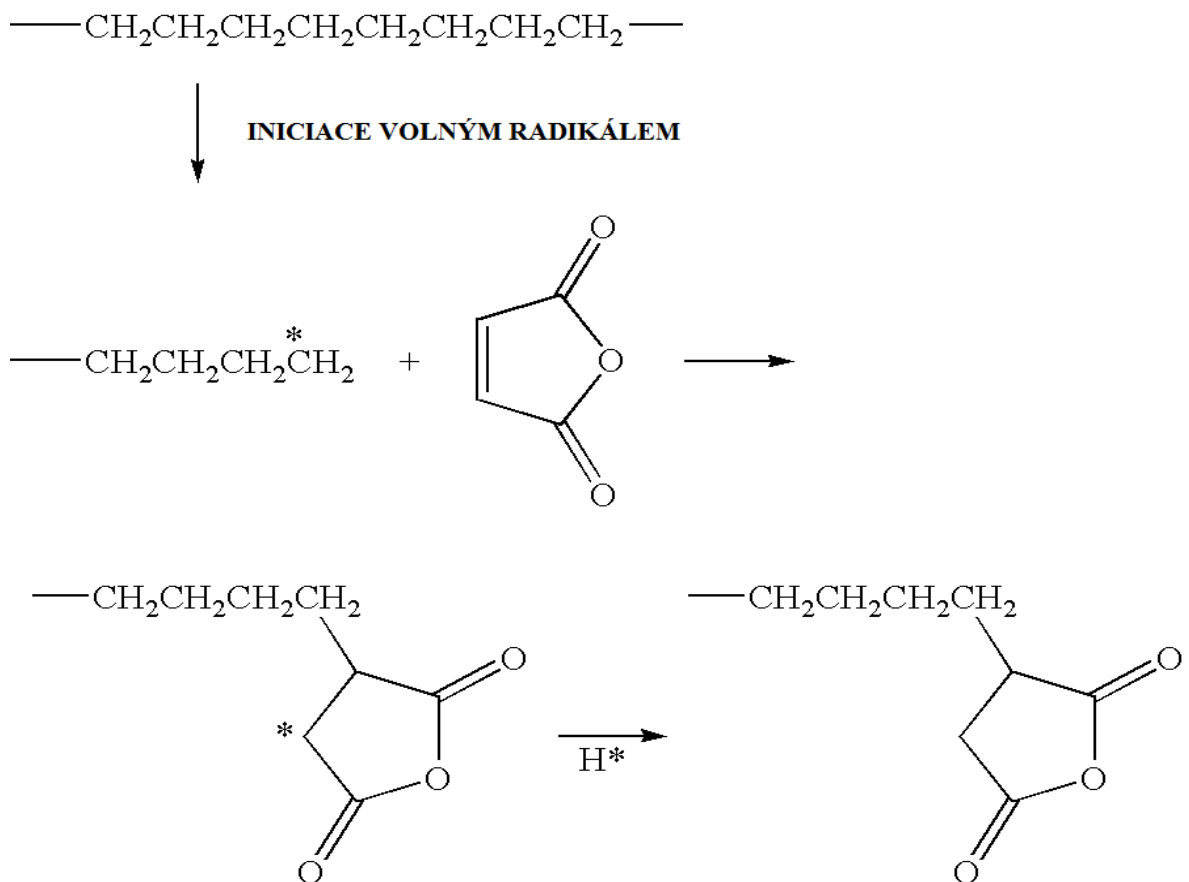
3.1.1 Kompatibilita

Kompatibilita je míra stability, kdy je jedna substance zamíchána, příp. vmíchána do substance druhé. Z makroskopického hlediska se dá tvrdit, že pokud smícháme dvě složky a ty následně drží pohromadě, jsou vzájemně kompatibilní. U polymerů s plnivem není situace takto jednoduchá. O vzájemné kompatibilitě rozhoduje nespočet faktorů, tím nejdůležitějším je polarita povrchu jednotlivých složek. Obecně můžeme polymery a plniva rozdělit na polární a napolární, přičemž platí, že vzájemně podobné látky (napolární polymer a plnivo s napolárním povrchem) budou kompatibilní. Často ovšem dochází k případům, kdy do napolárního polymeru (PE, PP) je vmícháno plnivo polární, a proto je nutno provést úpravu polymeru. Nejčastěji používané metody jsou za použití plazmatu nebo chemickou modifikací. PE a PP se běžně roubuje za pomoci anhydridů kyselin, nejpoužívanějším je anhydrid kyseliny maleinové. Existuje několik možných postupů, některé probíhají v roztoku, jiné v tavenině a vedou k rozdílnému zastoupení maleinanhydridu v takto modifikovaném polymeru [25, 26].

Možné typy reakcí adice anhydridu kyseliny maleinové na polymerní řetězec polyolefinů jsou znázorněny na obr. 12 a 13 [27].



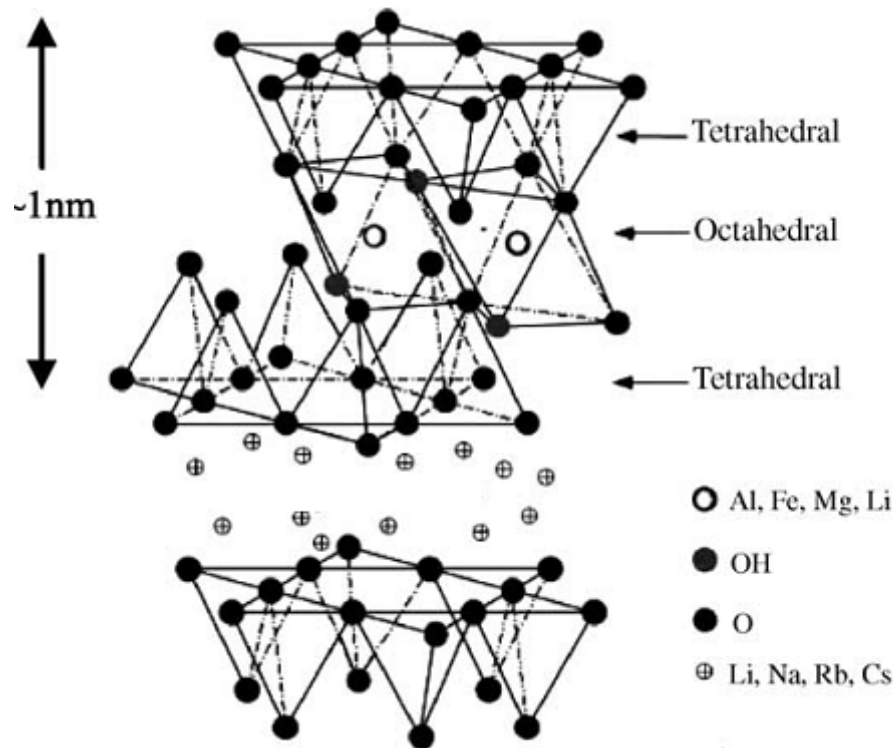
Obr. 12 Schéma reakce maleinanhridu s polyolefinem na „-enu“ [27]



Obr. 13 Schéma reakce maleinanhridu s polyolefinem za pomoci volného radikálu [27]

3.2 Montmorillonit

Montmorillonit je jílovitý materiál patřící do skupiny „2:1 vrstevnatých smektitů“, spadajících do fylosilikátů. Jejich krystalová struktura je tvořena vrstvami ze dvou tetrahedrálně natočených atomů křemíku spojených s oktahedrální vrstvou tvořenou hydroxidem hliníovým nebo hořečnatým. Tloušťka vrstvičky se pohybuje okolo 1 nm, přičemž dva ostatní rozměry se pohybují v rozsahu od 30 nm až do velikosti několika mm. Při záměně Al^{3+} za Mg^{2+} nebo Mg^{2+} za Li^+ se generuje negativní náboj, který není absolutní a mění se od vrstvy k vrstvě. Uvádí se pouze průměrný náboj na celém krystalu, který je označován jako kationtová výměnná kapacita (CEC), povětšinou uváděn v mequiv/100 g [28, 29].

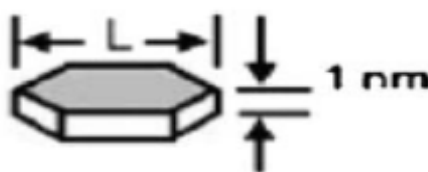


Obr. 14 Krystalová struktura 2:1 fylosilikátů [28]

Pro silikátové nanokompozity jsou důležité dvě charakteristiky. Tou první je schopnost rozdělení struktury na jednotlivé vrstvy, druhou je schopnost povrchových reakcí na základě již zmiňované iontové výměny [29, 30].

Fyzikální mixace polymeru a silikátu často nevede k nanokompozitu. Situace je podobná jako u polymerních směsí dvou rozdílných polymerů, nastává separace a tvorba diskrétních

fází. Takovéto kompozity mají špatné mechanické a termické vlastnosti. Nemodifikované montmorillonity obvykle ve své struktuře obsahují Na^+ nebo K^+ ionty, díky tomu jsou mísitelné pouze s polymery hydrofilními jako je polyethylenoxid (PEO) nebo polyvinylalkohol (PVA). Pro dosažení dobré kompatibility s jinými druhy polymerů se hydrofilní povrch silikátu musí převést na organofilní. Tohoto se dosahuje za pomoci iontové výměnných reakcí za použití primárního, sekundárního, terciálního a kvartérního alkylamonného nebo alkylfosfátového kationu. To má za následek snížení povrchové energie, kdy jednotlivé vrstvy mají tendenci oddálit se a navíc vznikají možná reaktivní centra [28 – 30].



L: 100-200 nm v případě MMT

Obr. 15 Destička MMT s uvedenými rozměry [28]

Pro potravinářství se polymerní folie plněné MMT používají především pro zlepšení bariérových a mechanických vlastností. Proto je důležité mít MMT ve formě nanočástic, které jsou v polymerní matici dobře rozdispergovány [31].

Polymer obsahující MMT může tvořit jedno z následujících morfologických uspořádání:

- ne-interkalované nanokompozity,
- interkalované nanokompozity,
- exfoliované nanokompozity,
- flokulované nanokompozity.

Jednotlivé typy morfologií se odvíjejí od síly mezifázových interakcí mezi plnivem a polymerní maticí. Pokud polymerní řetězce prostupují jednotlivé lístky MMT, avšak jednotlivé destičky drží při sobě, pak se jedná o interkalované nanokompozity. Jako flokulované nanokompozity se označují ty, u kterých došlo k interakcím mezi funkčními skupinami MMT. Exfoliované nanokompozity jsou žádané nejvíce. Tato morfologie je typická tím, že jednotlivé desky jsou od sebe odděleny a prostoupeny řetězcem polymeru. Je možno tvrdit, že se jedná o homogenní fázi [30, 31].



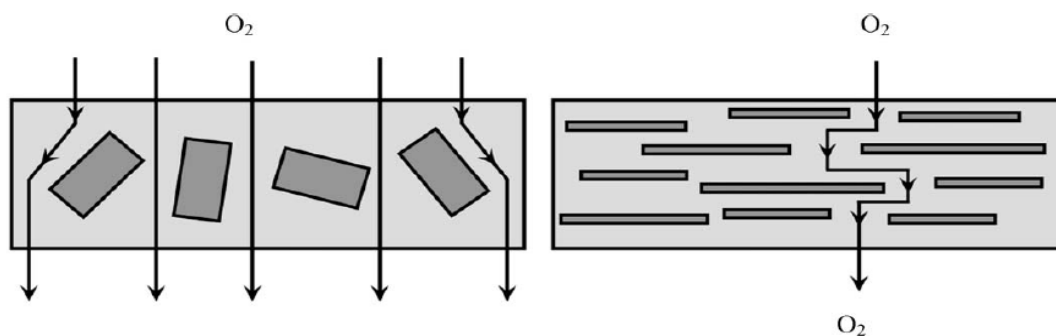
Obr. 16 Schéma možných morfologických uspořádání polymeru obsahující jílu [31]

U exfoliované morfologie se zlepšuje řada mechanických a bariérových vlastností, dále dochází ke zlepšení tepelné stability a odolnosti vůči hoření. To neplatí, pokud se nejedná o nanokompozit, viz tab. 2 [30, 31].

Tabulka 2: Rozdíly ve vlastnostech u mikro a nanokompozitů obsahujících MMT [31]

Vlastnosti	Mikrokompozit	Nanokompozit
Bariérová vlastnost	↓	↑↑↑
Youngův modul	↑	↑
Tepelná stabilita	↑	↑↑
Houževnatost	↓↓↓	↓
Cena	↓	↑
Obsah plniva	20 až 50 %	2 až 5%
Transparentnost	↓↓↓	↓

Bariérová vlastnost folií obsahujících MMT je připisována orientaci jednotlivých vrstev jílu, kdy jednotlivé destičky mají tendenci formovat se tak, aby procházející plyny měly značně zkomplikovanou difuzi materiálem a to ve smyslu prodloužení dráhy, kterou musí jednotlivé molekuly urazit. Jsou folie, které se díky tomuto principu stávají absolutně nepropustné např. pro O₂ [31, 32].



Obr. 17 Vliv orientace částic MMT na plynopropustnost [31]

3.2.1 Organofilně modifikované MMT

Existuje mnoho organofilně modifikovaných typů MMT, které se liší typem použitého organického modifikátoru, jeho obsahem, případně vzdáleností jednotlivých vrstev. Ty nejznámější jsou uvedeny v tab. 3 [33].

Přestože je Cloisite 93A již modifikovaný MMT nevykazuje nikterak dobrou kompatibilitu s matricí z čistého LLDPE, až s upraveným LLDPE za pomoci anhydridu kyseliny maleinové je dosaženo požadovaného stupně exfoliace a uniformní disperze [34].

V některých případech pro dosažení požadované morfologické struktury nestačí ani použití organicky modifikovaného MMT a polymeru se zvýšenou polaritou a proto je nutné ještě dodatečně modifikovat, již modifikovaný MMT. Cloisite 30B se modifikuje za pomoci různých povrchově aktivních látek, jmenovitě anhydridu kyseliny dodecyljantarové (DSA), oktadecylaminu (ODA), stearylalkoholu (ODOH) a kyseliny stearové (ODAc). Tato modifikace má za následek větší vzdálenost jednotlivých vrstev MMT, a tudíž, je zde díky snížení přitažlivých sil, větší pravděpodobnost exfoliace [35].

Termické, mechanické, dynamicko-mechanické a reologické vlastnosti jsou vždy odrazem stupně interkalace. Polymerní matrice s exfoliovanými lístky MMT a dobrou disperzí má vždy lepší vlastnosti, než polymerní matrice čistá nebo nevhodně plněná [36].

Tabulka 3: Různé typy organofilně modifikovaných MMT [33]

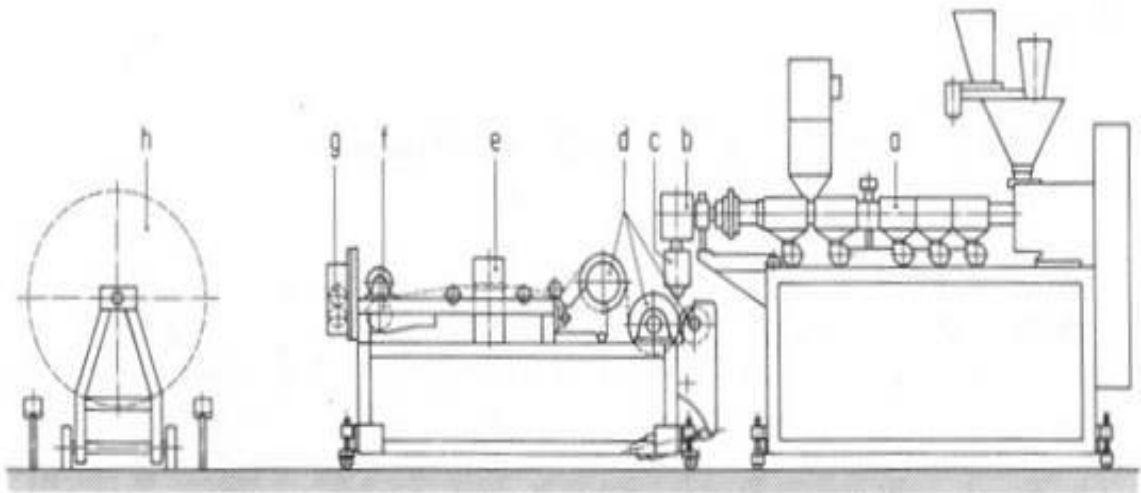
Typ jílu	Organický modifikátor	Modifikátor (meq/100g jílu)	Struktura	Ztráta hmotnosti při vznícení (%)	Mezivrstevní vzdálenost (d_{001})
Cloisite 6A (C6A)	2M2HT	140	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	45	33,4
Cloisite 15A (C15A)	2M2HT	125	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	43	31,5
Cloisite 20A (C20A)	2M2HT	95	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	38	24,2
Cloisite 25A (C25A)	2MHTL8	95	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	34	18,6
Cloisite 30B (C30B)	MT2EtOT	90	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{T} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	30	18,5
Cloisite 93A (C93A)	M2HT	90	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	37,5	23,6
Cloisite 10A (C10A)	2MBHT	125	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^+-\text{HT} \\ \\ \text{HT} \end{array}$	39	19,2

4 TECHNOLOGIE VÝROBY FOLIÍ

Plošný materiál, jehož tloušťka nepřesahuje 1 mm, se nazývá folie. Polymery ze skupiny termoplastů se nejčastěji zpracovávají technologií vytlačování, vyfukování, či speciálním způsobem (kombinace obou postupů, vícevrstevné vytlačování). Jestliže má zpracovávaný polymer zvýšenou pravděpodobnost degradace při vysokých smykových napětích, jako je tomu u PVC, pak folii připravujeme válcováním [37, 41].

4.1 Technologie vytlačování

Při procesu vytlačování dochází k nepřetržitému, tj. kontinuálnímu, způsobu výroby folií. Polymer je nejprve zplastifikován ve vytlačovacím stroji. Po plastifikaci dochází za pomoci tlaku k protlačení přes profilovací hubici, tzv. hlavu. Linka se skládá ze tří hlavních částí a to: vytlačovacího stroje, vytlačovací hlavy (pro folie širokoštěrbinové) a válců s odtahem. Schematicky znázorněná vytlačovací linka je na obr. 18 [37, 38].



Obr. 18 Schéma vytlačovací linky [37],

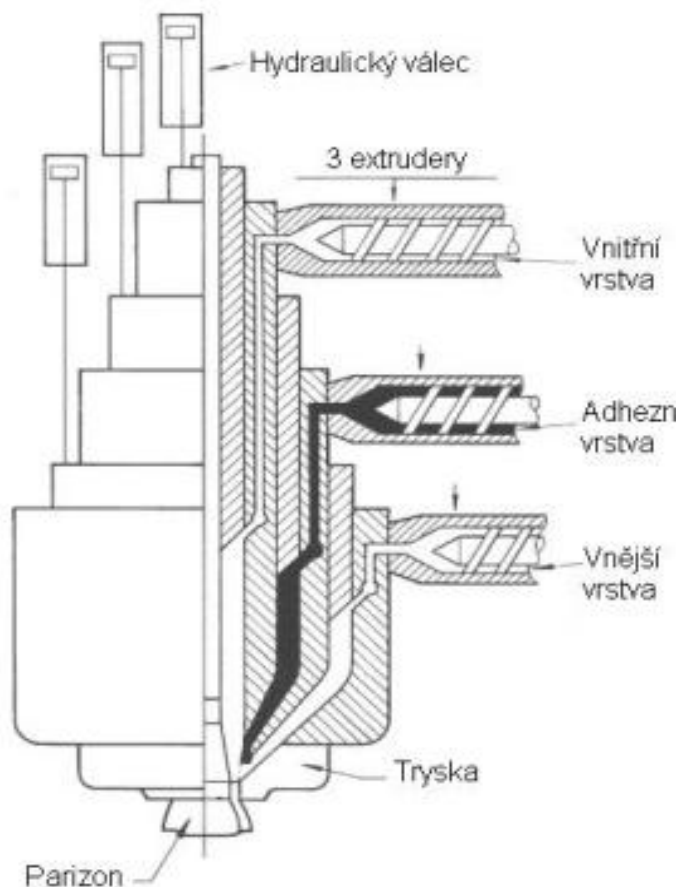
- a) šnek vytlačovacího stroje, b) adaptér, c) hubice, d) chlazení s odtahem,
e) bezkontaktní měření tloušťky, f) povrchová úprava, g) zařízení na řezání, h) navíjení

Na výslednou kvalitu, tj. soubor mechanicko-fyzikálních vlastností vznikající folie, má vliv především rychlost ochlazování. Velmi často je kromě hlavního chladicího válce použit i válec doplňkový (přítlačný). U folií do 0,2 mm tloušťky (tj. velmi tenké) postačí kontakt s hlavním chladícím válcem, přičemž u folií tlustších musí být použito chlazení oboustran-

né nebo chlazení za pomoci proudícího vzduchu. Válce bývají zpravidla leštěny a chromovány. V dnešní době existují plně automatizované linky, které si sami měří tloušťku vyrobené folie a to bezkontaktně. Na základě tloušťky je následně regulována rychlost odtahu. Materiál ve formě taveniny dostává svůj tvar ve vytlačovací hlavě, ovšem nedochází zde k plné fixaci. Je důležité, aby vytlačovací hlava zaručovala trvalý tok taveniny a nedocházelo ke vzniku mrtvých prostor, které mají za následek degradaci polymeru v daném místě. Jak už bylo zmíněno, pro vytlačování polymerních folií se zpravidla používají širokoštěbinové hlavy, které připomínají svým tvarem rybí ocas. Výstup (množství taveniny) je regulován za pomoci šroubů na hubici [37, 38].

4.1.1 Technologie výroby vícevrstevných folií vytlačováním

Proces, kdy je vyrobena folie z více polymerních vrstev v jednom stupni, se označuje jako koextruze neboli vícevrstevné vytlačování. Pokud tímto způsobem připravíme dvě vrstvy ze stejných materiálů lišící se například polymeračním stupněm (dvě folie z PE), pak jsou téměř neoddělitelně spojeny. Soudržnost vrstev u materiálů podobných (nízká polarita PE, PP) je ještě zpravidla dostačující. U polymerů velice rozdílných (nepolární PP, polární PVC) je k soudržnosti jednotlivých vrstev zapotřebí vrstvy spojovací. Taková spojovací vrstva bývá nejčastěji na bázi ionomerů. Počet vrstev folie je zpravidla úměrný počtu použitých vytlačovacích strojů a to tak, že všechny mají vyústění v jediné, velice komplexní a z hlediska konstrukce velice komplikované koextruzní vytlačovací hlavy. V obalovém průmyslu se dnes používají folie z pěti až sedmi vrstev, ale ani devíti a vícevrstevné nejsou v dnešní době problémem [37, 38].

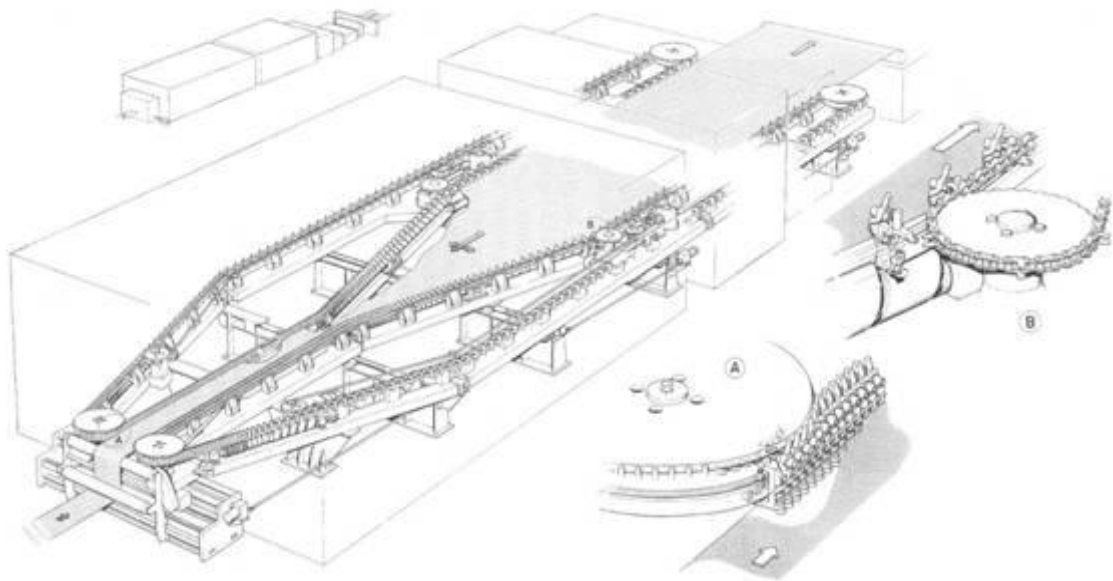


Obr. 19 Schéma vytlačovací hlavy

určené ke koextruzi [37]

4.1.2 Technologie výroby monoaxiálně a biaxiálně dložených folií

Vytlačovací linka může mít za chladicí válce zařazené dložicí zařízení, které vyrábí orientované, tj. dložené folie. Orientace takto vzniklé folie závisí striktně na typu zařazené dložicí jednotky. Podélně, nebo také monoaxiálně orientovanou folii získáme opětovnou temperací na požadovanou teplotu, přičemž stupeň orientace je určen obvodovou rychlostí odtahujících (navíjejících válců). Monoaxiálně orientovaných folií je dosaženo zlepšení mechanických vlastností v dloženém směru. Druhým typem jsou folie biaxiálně orientované. Mohou být připraveny procesem jednostupňovým nebo dvoustupňovým. Jednostupňový proces je většinou konstrukčně složitější, ale dochází zde k nemalé úspoře energie. Při dvoustupňové výrobě se již monoaxiálně orientovaná folie znovu zahřívá a je uchycena na nekonečné řetězy. Při zvětšení vzdálenosti je biaxiálně orientována. Proces je schematicky naznačen na obr. 20. Hlavní výhodou dvoustupňového procesu je konstrukční jednoduchost a možnost rozdílného dložení v podélném a příčném směru [37, 38].

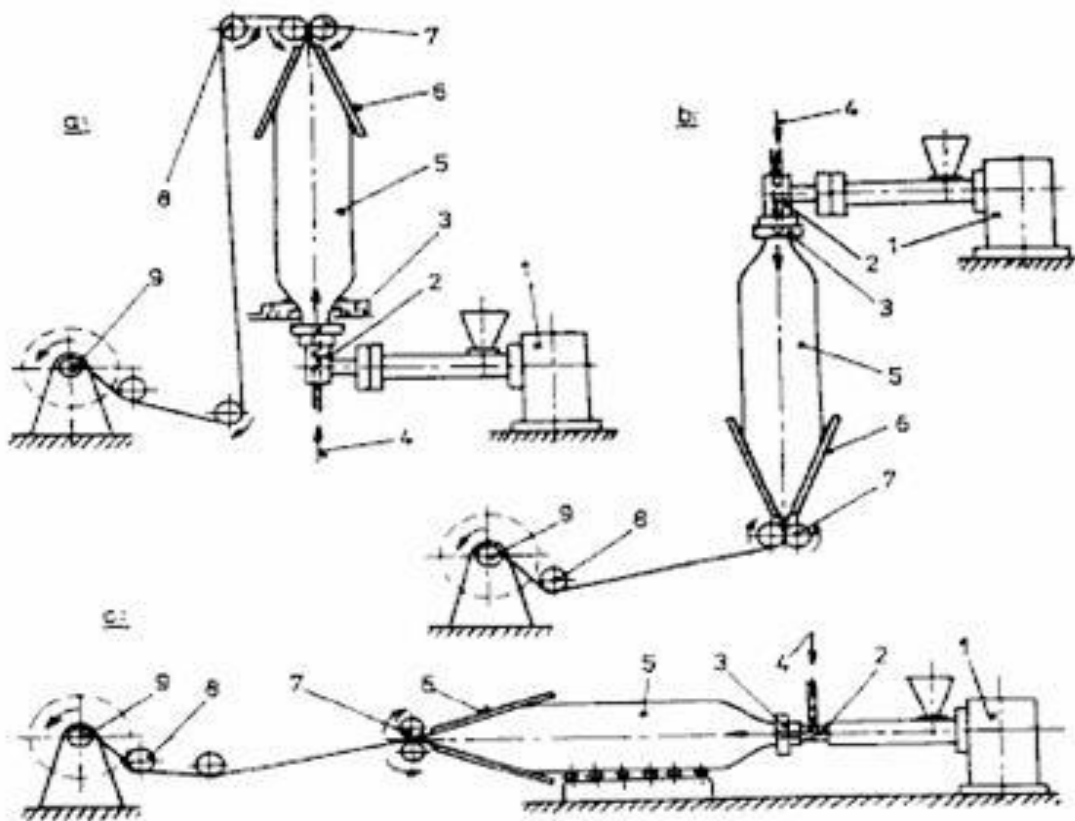


Obr. 20 Schematické znázornění biaxiálního procesu dložení ve dvou stupních [37]

4.2 Technologie vyfukování

Technologický proces, kdy je polymerní rukáv (tj. trubka, která má tloušťku stěny v rozmezí 0,5 – 2 mm) v plastickém stavu rozfouknut nejčastěji stlačeným vzduchem a zároveň protažen navíjecím zařízením, se nazývá vyfukování folií. Takto připravená polymerní folie má tloušťku stěny od 0,015 do 0,3 mm. Technologií vyfukování se zpracovávají termoplasty, jmenovitě PE (LDPE, HDPE), PP, různé druhy polyamidů (PA) a polyethylen-tereftalát (PET). Typy linek na vyfukování jsou rozděleny dle polohy odtahovacího zařízení a to na linky s

- horizontálním,
- dolním,
- horním odtahem [37, 39].



Obr. 21 Schematické znázornění linek vyfukovacích strojů [37],

a) horní odtah, b) spodní odtah, c) horizontální odtah,

1) vytlačovací stroj, 2) hubice, 3) prstenec na chlazení, 4) přetlakový vzduchu,

5) folie, 6) skládací desky, 7) odtah, 8) vodící válečky, 9) navíjecí zařízení

4.3 Technologie válcování

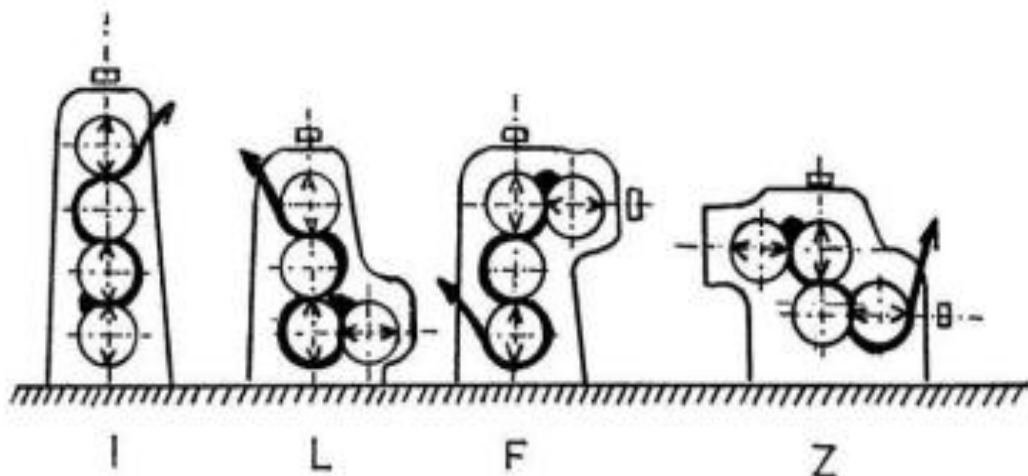
Technologií válcování nebo také kalandrování se z polymerů vyrábí folií a desky. Někdy také slouží k dodatečným úpravám jako nanášení polymerních materiálů na textilie. Válcování je zvláště pak vhodné pro polymery, u kterých není technologie vytlačování vhodná (PVC). Želatinace PVC se provádí při teplotě 170 °C na hnětacím stroji, PVC poté putuje na dvouválec ve formě zplastifikované směsi, kde je promícháván vlivem různé rychlosti válců. Dále je hmota přesunuta na válcovací linku (tzv. kalandr). Rozlišuje několik typů kalandrů a to podle počtu válců:

- dvouválcové kalandry – leštění povrchů, zdvojování folií,
- trojválcové kalandry – zpracování kaučuku, nanášení polymerů na textil,
- čtyřválcové kalandry – výroba folií.

Čtyřválcové stroje se nadále dělí dle polohy jednotlivých válců:

- typ I – nejstarší, nejméně používaný,
- typ L, typ F, typ Z.

Kdy poslední tři zmiňované jsou víceméně ekvivalentní. Každý z nich má určité výhody a nevýhody [37, 40, 41].



Obr. 22 Schéma čtyř druhů kalandrovacích zařízení [37]

5 MOŽNÉ METODY HODNOCENÍ

U folií, stejně jako jiných druhů materiálů jsou důležité vlastnosti mechanické, termické a reologické, navíc se u folií zkoumá jejich propustnost pro kyslík, dusík, oxid uhličitý a případně vodní páru a je vyhodnocována mikrostruktura, která má vliv na veličiny v makroskopickém měřítku.

5.1 Vlastnosti mechanické

Polymerní materiály se liší svou chemickou podstatou, velikostí a tvarem jednotlivých makromolekul, schopností tvořit nadmolekulární (krystalickou) strukturu. To vše, společně s teplotou a časem, má vliv na celkový soubor mechanických vlastností. Mechanické vlastnosti polymerů se dělí na ty vyjadřující:

- odpor vůči deformaci – tvrdost, mez kluzu,
- schopnost deformace – kontrakce, tažnost.

Na základě působení síly, pak rozlišujeme zkoušky:

- statické – vliv síly na těleso je rovnoměrný a klidný,
- dynamické – dochází k působení síly nárazově, v krátkých časových úsecích [42, 43].

5.1.1 Tahové zkoušky

Mezi základní zkoušky mechanických vlastností patří zkoušky tahové, kdy je zkušební těleso protahováno silou ve směru jedné osy, nejčastěji do přetržení. Výsledky tahových zkoušek dávají hrubý odhad mechanických vlastností, často určující pouze vhodnost k určitému technologickému zpracování, či jakosti materiálu. Průběh tahových zkoušek, počet, velikost a tvar vzorků je dán normou. Běžně vyhodnocované vlastnosti jsou tyto:

Napětí na mezi kluzu σ_m [MPa]

Napětí na mezi kluzu je takové napětí, při němž dochází k první trvalé deformaci. Napětí nadále neroste, ale deformace se zvětšuje. Je charakteristické pro krystalické polymery, u polymerů amorfních zcela chybí a jejich charakteristika je dána napětím na mezi pevnosti.

Napětí na mezi pevnosti σ_{pm} [MPa]

Napětí na mezi pevnosti je maximální napětí, kterého bylo dosaženo při tahové zkoušce.

Obecná rovnice pro výpočet napětí:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (1)$$

kde S_0 – počáteční plocha průřezu zkušební tělesa [mm^2],

F – tahová síla [N].

Celkové prodloužení ΔL [mm]

Celkové prodloužení je dáno rozdílem mezi původní a výslednou délkou zkušební tělesa, platí:

$$\Delta L = L - L_0 \quad (2)$$

kde L_0 – počáteční délka zkušební tělesa [mm],

L – protažená délka zkušební tělesa [mm].

Poměrné prodloužení ε

Poměrné prodloužení je dáno rozdílem mezi původní a protaženou délkou k délce původní.

Je vyjadřováno bez jednotek a platí, že:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (3)$$

kde L_0 – počáteční délka zkušební tělesa [mm],

L – protažená délka zkušební tělesa [mm].

Tažnost R [%]

Poměrné prodloužení vyjádřené v procentech (%) je tažnost a platí:

$$R = \varepsilon \cdot 100 = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (4)$$

kde L_0 – počáteční délka zkušebního tělesa [mm],

L – protažená délka zkušebního tělesa [mm],

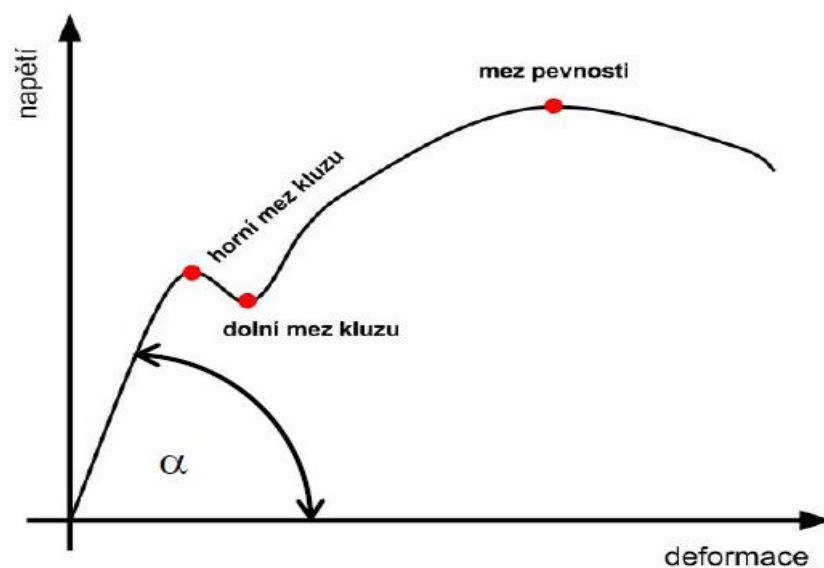
ε – poměrné prodloužení.

Modul pružnosti v tahu E [MPa]

Poměr napětí ku poměrnému prodloužení se nazývá modul pružnosti v tahu. Je to materiálová konstanta, která se liší podle druhu materiálu. Závislost mezi modulem pružnosti v tahu, tahovým napětím a poměrným prodloužením popsal Robert Hook. Proto se nazývá Hookův zákon a má tvar:

$$E = \tan \alpha = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5)$$

kde α – svíraný úhel mezi tahovou křivkou a osou deformace [42 - 45].



Obr. 23 Tahová zkouška – obecný diagram [45]

5.1.2 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Dynamická mechanická analýza se řadí mezi metody nejkompaktnější. Jednotlivé vzorky materiálu jsou vystaveny jak změnám teplotním, tak namáhání mechanickému. Mechanická energie je přenášena na vzorek ve formě vibrací s frekvencí v rozsahu 10^{-3} až 103 Hz, přičemž amplituda je volitelná. Testovaný materiál je namáhán komplexně. A to tak, že se v něm tvoří s časem proměnné napětí, které je odrazem fázové a molekulární struktury. Teplotní režimy mohou být nastaveny od -120 °C do 600 °C. Jsou testovány vlastnosti viskoelastické, kdy nejčastějšími sledovanými vlastnostmi polymerů jsou:

- teplota skelného přechodu,
- teplota tání,
- viskozita taveniny
- stupeň krystalizace
- bod měknutí
- stupeň krystalizace
- ztrátový a elastický modul.

Je možno měřit vzorky ve smyku při sendvičovém uspořádání, při namáhání v tahu, tlaku i torzi nebo třeba při tříbodovém ohybu. Výsledky z DMA mají vysokou výpovědní hodnotu a jejich užití nachází své uplatnění jak v průmyslu, tak ve výzkumu [46, 47].

5.1.3 Odolnost vůči průrazu

Při balení potravin nebo výrobků s ostrými hranami je důležitou vlastností folií jejich odolnost vůči průrazu. Zkouška na polymerních foliích se provádí dle ISO 7765-1. Jedná se o zkoušku volně padajícího předmětu. Samotné provedení je poměrně jednoduché. Zkušební tělísko je vloženo do pneumatického kruhu. Je upevněno pod stojan, odkud na těleso padá předmět, jehož tvar je dán normou (nejčastěji tvar šipky). Jednotlivé zkoušky se mohou lišit na základě výšky pádu a velikosti průměru šipky, což poskytuje určitou variabilitu. Šipka padá z držáku ze zvolené výšky, přičemž je zaznamenána síla dopadu a případné protržení zkušební folie. Pokud byla folie proražena, dráha (výška) pádu se zmenšuje. Klasická zkouška obsahuje na jednu sérii 20-25 vzorků a test končí, když právě jedna polovina

zkušebních folií byla protržena. Výsledné vlastnosti jsou vyhodnoceny na základě zvolené výšky a charakteristických rozměrů padajícího tělesa [42, 48, 49].

5.1.4 Strukturní pevnost

Strukturní pevnost materiálu definuje jeho odolnost vůči trhání. Provedení těchto zkoušek je podobné jako u zkoušek tahových. Zkouška slouží buď:

- k zjištění hodnot síly potřebné k vytvoření primární trhliny,
- sílu potřebnou k růstu (propagaci) trhliny již existující.

Metoda druhá je typická pro zkoušku polymerních folií. Zkušební těleso je naříznuto, upevněno do čelistí trhacího stroje a je zkoumán vliv napětí, resp. velikost síly potřebná k růstu trhliny [42, 50, 51].

5.2 Měření propustnosti

Jednou z nejdůležitějších vlastností každé polymerní folie určené k balení je její propustnost pro plyny (O_2 , N_2 , CO_2), vodu a ostatní aromatické látky. Největší vliv na tento proces mají dva faktory:

- vlastnosti permeantu (pronikající látky),
- vlastnosti a uspořádání makromolekul (struktura polymeru).

Transport probíhá dvěma základními způsoby:

- porézním efektem – za pomoci trhlin a pórů,
- difúzním efektem

.Výpočet pro reálné příklady, kdy polymer obsahuje velké množství permeantu, ať už ve formě kapalin nebo par je značně komplikovaný. Při uvažování značně zidealizovaného chování (platí v praxi, když je koncentrace plynů a par dostatečně nízká) dostaneme 1. Fickův zákon v následujícím tvaru:

$$Q = \frac{D \cdot (c_1 - c_2) \cdot A \cdot t}{x} \quad (6)$$

kde Q – hmotnost (množství) permeantu [kg],

D – difúzní koeficient [$m^2 \cdot s^{-1}$],

c_1 a c_2 – koncentrace na povrchu folie [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],

t – čas [s],

A – plocha folie [m^2],

x – tloušťka [m].

V praxi se místo koncentrací sledují parciální tlaky. Je to mnohem jednodušší a pro zidealizovaný stav (nízká koncentrace plynů a par) platí Henryho zákon, který říká, že podíl koncentrace ku parciálnímu tlaku vede k hodnotě koeficientu rozpustnosti.

Matematicky se dá tato definice zapsat takto:

$$c = S \cdot p \quad (7)$$

kde c – (hmotnostní) koncentrace látek v roztoku [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$],

p – parciální tlak nad roztokem [Pa],

S – koeficient rozpustnosti [$\text{s}^2\cdot\text{m}^{-2}$].

Pokud dosadíme (7) do (6) získáme:

$$Q = \frac{D \cdot S \cdot (p_1 - p_2) \cdot A \cdot t}{x} \quad (8)$$

A odtud $D \cdot S = P$ (koeficient propustnosti). Rovnice (8) pak nabývá tvaru:

$$Q = \frac{P \cdot (p_1 - p_2) \cdot A \cdot t}{x} = P_x \cdot (p_1 - p_2) \cdot A \cdot t \quad (9)$$

Podílem P a x je získána propustnost P_x , neboli permeabilita (permeance):

$$Q = \frac{P \cdot (p_1 - p_2) \cdot A \cdot t}{x} \Rightarrow P_x = \frac{Q}{(p_1 - p_2) \cdot A \cdot t} \quad (10)$$

Pro platnost těchto vztahů je důležité, aby bylo splněno následující:

- napříč tloušťky polymeru musí být závislost koncentrace a vzdálenosti lineární,
- musí se jednat o ustálený stav
- koeficient rozpustnosti a difúzní koeficient nesmí být funkcí koncentrace,
- difúze bude probíhat jen jedním směrem.

Je jen velice obtížné splnit všechny předpoklady, a proto se pro praktické účely propustnost pro plyny nevyjadřuje pomocí hodnoty difúzních koeficientů D . Hodnoty koeficientu propustnosti P a permeability P_x se stanovují experimentálně. Nejčastěji za pomoci těchto metod:

- metody při konstantním tlaku a měření změn objemu,
- metody při konstantním objemu a měření změn tlaku,
- izostatické metody (změny koncentrace),
- gravimetrické metody,
- spektrofotometrické metody (použití detekčních filmů) [52 -55].

5.3 Morfologie

Morfologie polymerů je odrazem jejich chemické podstaty a strukturních vlastností. Další vliv na ni mají kinetické faktory, z nichž nejzásadnější je teplota a čas. K hodnocení morfologie se dnes nejčastěji využívají:

- světelná mikroskopie (OM),
- transmisní elektronová mikroskopie (TEM),
- rastrovací neboli skenovací elektronová mikroskopie (SEM),
- rentgenová difrakční analýza (XRD),
- diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [56].

5.3.1 Světelná mikroskopie (OM)

Mikroskopie se zabývá aplikací optiky za účelem pozorování struktur, které nejsou viditelné pouhým okem. U člověka je rozlišovací schopnost, tedy schopnost rozlišit strukturu dvou u sebe ležících bodů asi 0,2 mm. Pro rozlišení menší struktury je zapotřebí zvětšení pozorovacího úhlu. Rozlišení světelných mikroskopie je přibližně 0,2 μm , což je dáno vlnovou délkou elektromagnetického záření, které mikroskopem prochází (proud fotonů, tj světlo). Zvětšovací schopnost je tedy asi 1000 krát lepší, než při pozorování pouhým okem. Pokud ani toto nestačí, je možnost využít mikroskopii elektronovou nebo mikroskopii atomárních sil. Nejčastěji využívané metody mikroskopie jsou:

- metoda procházející světla,
- metoda fázového kontrastu,
- ultrafialová mikroskopie,
- infračervená mikroskopie,
- polarizační mikroskopie,
- fluorescenční mikroskopie [56, 57].

5.3.2 Elektronová mikroskopie (EM)

EM můžeme označit za metodu velmi podobnou té světelné. Rozdíl je v tom, že proud procházejících částic netvoří fotony, ale elektrony. Místo čoček optických jsou zde čočky elektromagnetické. V podstatě se jedná o cívku, která vhodně tvaruje magnetické pole, které ovlivňuje dráhu elektronů. Ve své podstatě se jedná o magnety. Mezní rozlišovací schopnost je přímo úměrná vlnové délce dopadajícího záření a dostáváme se na hodnoty až okolo 0,5 nm. U nejlepších elektronových mikroskopů se jedná o zvětšení až 10 milionkrát [56, 58, 59].

5.3.2.1 Rastrovací neboli skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

U SEM se využívají zpětně odražené a sekundární elektrony, které jsou vyslány na povrch zkoumaného vzorku v úzkých svazcích. Elektrony jsou po interakci s materiálovým povrchem buď odrazeny nebo více, či méně vychýleny. Tuto skutečnost zaznamenává detektor, který na základě těchto signálů vytvoří obraz povrchu materiálu. Jak už bylo zmíněno, SEM slouží pouze k zobrazování povrchu. Tato skutečnost je dána použitím nízkého urychlovacího napětí, které je asi desetkrát nižší než u transmisní elektronové mikroskopie, přičemž se pohybujeme v rozsahu hodnot od 0,1 do 30kV. SEM je velice oblíbenou metodou, jelikož energetická náročnost stroje není tak vysoká a odpadá náročná příprava vzorků. Navíc interpretace výsledků (nejčastěji ve formě obrázků) je poměrně jednoduchá. [58, 59].

5.3.2.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

U TEM se využívá vysoce urychlených elektronů, které vzorkem prochází, díky čemu je zobrazena vnitřní struktura sledovaného vzorku. Příprava vzorků je velice náročná. Je kla-

den důraz na preciznost, tloušťka vzorku nesmí přesáhnout 100 nm, nesmí obsahovat vodu ani v nejmenším množství, jelikož přístroj pracuje ve vakuovém režimu. Urychlené elektrony potřebují vysoké množství energie, té je dosaženo za pomoci napětí od 100 do 500 kV. Rozlišujeme metody:

- přímou – buď jsou sledovány struktury zbavené vody (viry, houby, bakterie) nebo je připraven vzorek materiálu speciálním řezem
- nepřímou – sledovaný vzorek je replikou [58, 59].

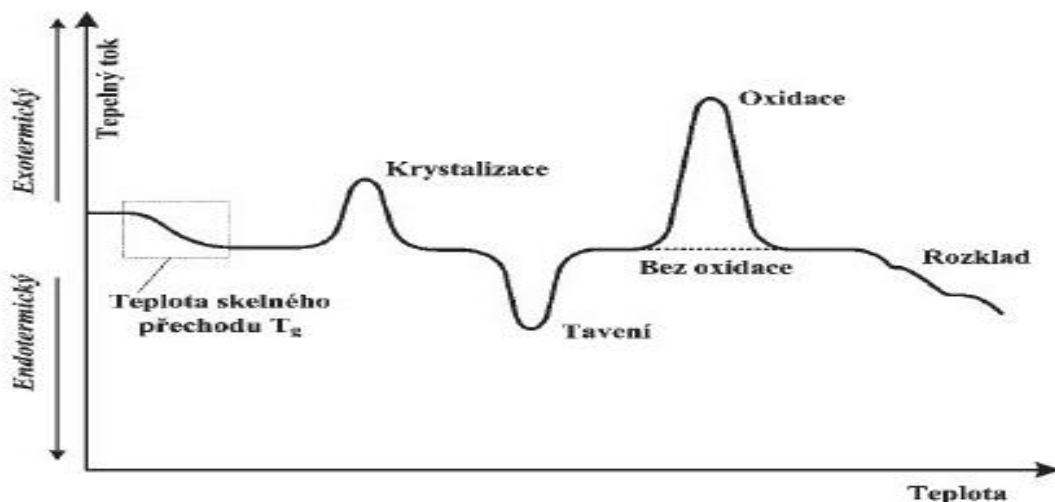
5.3.3 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Každá pevná krystalická látka se dá identifikovat za pomoci svého jedinečného difrakto-gramu. Proto se XRD řadí k základním metodám pozorujícím strukturu pevných látek. Rentgenové záření se na krystalické mřížce rozptyluje, dochází k jeho interferenci a interakci s elektrony, které se nacházejí v atomární struktuře. Vznikající difrakční obrazce mají svá minima a maxima, ta se odvíjejí od druhu atomů a druhu krystalické mřížky, ve které se nacházejí. XRD je metodou relativně jednoduchou, ale zároveň bohatou na informace. Navíc není nutné pracně připravovat vzorky jako je tomu u TEM a proto je možno měřit kvantitativně [56, 59].

5.3.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC je termoanalytická metoda založená na měření přísunu energie ve formě tepla, tak aby teploty měřeného vzorku a reference byly stejné. Metoda byla komerčně představená již v roce 1963. Princip spočívá ve dvou lineárně vyhřívaných termostatech (měřený vzorek a reference), přičemž pokud u měřeného vzorku dojde ke změně (tuhnutí, tání, skelný přechod, změna fáze), pak vzorek buď teplo uvolňuje (exotermní proces - krystalizace, oxidace) nebo spotřebovává (endotermický proces – rozklad, tání, redukce, fázové přechody). Tento energetický rozdíl mezi referenčním a měřeným vzorkem je následně přístrojem zaznamenáván. Existují dva základní typy DSC:

- s tepelným tokem (heat-flux DSC),
- s výkonovou kompenzací (power-compensation DSC) [60 – 62].



Obr. 24 Obecný záznam průběhu měření z DSC [62]

Výstupem z DSC je naměřený záznam průběhu zkoušky, nejčastěji pak závislost dQ/dt (kde Q [J] je teplo a t je čas [s]). Jedná se o kalorimetrickou křivku, tzv. termogram. Pro představu viz obr. 25 [62].

5.4 Reologické vlastnosti

Reologie je vědní obor, který popisuje vztah mezi napětím, deformací a časem. Název pochází z řeckého *Panta rei* neboli Vše plyne a je jím vyjádřena neustálá proměnlivost materiálu v průběhu času. V případě ideálně viskozních materiálů stačí pro popis Newtonův zákon, takové materiály označujeme jako newtonské kapaliny (voda, olej). Vedle newtonských kapaliny existují i takové, které se dle zjednodušeného Newtonova zákona neřídí (resp. pouze ve velmi malém rozsahu hodnot a to při velmi nízkých, či naopak velmi vysokých rychlostech smykové deformace), proto jsou označeny jako neneutronské (roztoky a taveniny polymerů, suspenze). Ty se dále dělí podle závislosti smykové viskozity na rychlosti smykové deformace na:

- pseudoplastické kapaliny,
- dilatantní kapaliny,
- binghamské kapaliny.

Pro dostatečný reologický popis si často nelze vystačit s mocninovým (též Oswald-de Waele) zákonem a je potřeba vzít v úvahu některý z reologických modelů (Carreau, Polyno-

mický, Ellisův atp.). Pro měření reologického chování se nejčastěji využívá metoda rotační reometrie. Přístroj, na kterém měření probíhá, bývá označován jako rotační reometr neboli viskozimetr. Obecně rozlišujeme dva typy:

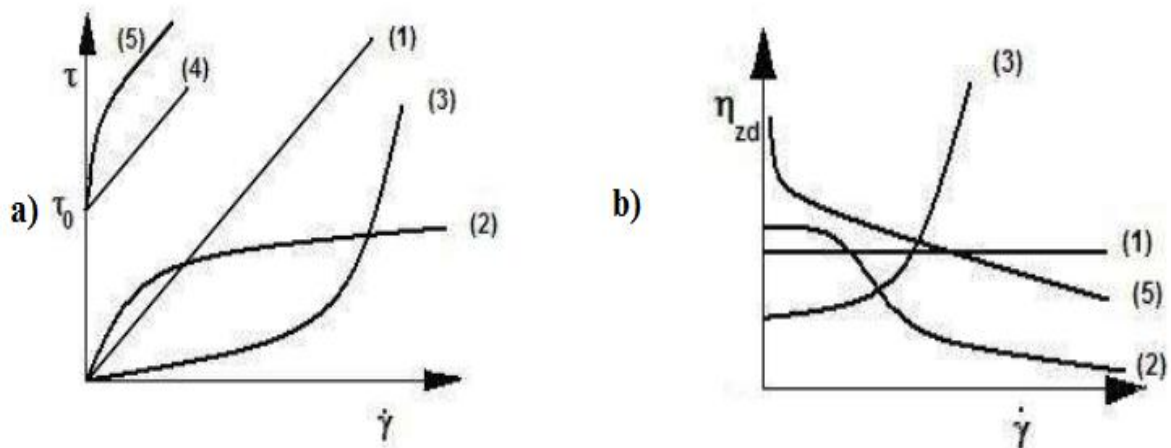
- Controlled rate (CR) reometry – zvolí se hodnoty rychlosti smykové deformace a měří se smykové napětí,
- Controlled stress (CS) reometry – zvolí se hodnoty smykových napětí a měřenou veličinou je rychlost smykové deformace.

Z hlediska geometrie jsou nejpoužívanější viskozimetry typu válec – válec, kužel – deska (příp. deska – deska) [63, 64].

5.4.1 Tokové křivky

Tokové křivky jsou jedním z možných způsobů hodnocení reologických vlastností polymerních materiálů. Jedná se o závislost smykového napětí na rychlosti smykové deformace.

Na obr. 26 a) jsou obecné tokové křivky pro kapaliny newtonské, pseudoplastické, dilatantní, Binghamovy a Herschel-Bulkley, přičemž u b) se jedná o obecnou křivku viskozitní [63, 64].



Obr. 25 a) toková křivka b) viskozitní křivka (kapaliny:

1) newtonská, 2) pseudoplastická, 3) dilatantní, 4) Binghamova, 5) Herschel-Bulkley) [64]

6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo vypracovat literární rešerši, která čtenáře seznamuje se základy obalové techniky, polymery obecně a polymery použitými v praktické části, jejich možnou technologií přípravy a možnými metodami hodnocení kvality. Z části teoretické vychází část praktická a to následovně:

- 1) připravit vzorky čistých polymerních folií a folií plněných nanoplňivy,
- 2) naměřit vlastnosti mechanické, plynopropustnost, XRD, DSC a reologické charakteristiky pro všechny vzorky,
- 3) sjednotit a porovnat výsledky naměřených hodnot,
- 4) navrhnout folie s nejlepšími užitnými vlastnostmi,
- 5) vybrat nejvhodnější typ plniva.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

V úvodu praktické části diplomové práce jsou popsány použité polymery a plniva, složení směsí, jejich zpracování a příprava folií.

Pro diplomovou práci byly použity vzorky polymerních matric obohacených o nanoplňniva. Jako reference byly použity vzorky čistých polymerních materiálů.

7.1 Použité materiály

Jako polymerní matrice byly použity materiály PE (LDPE LD 150 Series, fy ExxonMobil™), PP (Borealis PP HD204CF, fy Borealis AG) a Surlyn (Surlyn® 1857, fy DuPont™). Kompatibilita mezi polymerní matricí a plnivem byla zvýšena za pomoci maleinizovaných polymeru, jmenovitě maleinizovaný polyethylen (PE – Ma) Addcomp PRIEX® 15005, maleinizovaný polypropylen (PP – Ma) Addcomp PRIEX® 20097. Kompatibilita mezi polymerní matricí Surlynu a plnivem byla zvýšena za pomoci zinečnaté soli, Poly(ethylene-co-methacrylic acid), zinc salt – 42660, fy SIGMA-ALDRICH®.

7.1.1 Použitá nanoplňniva

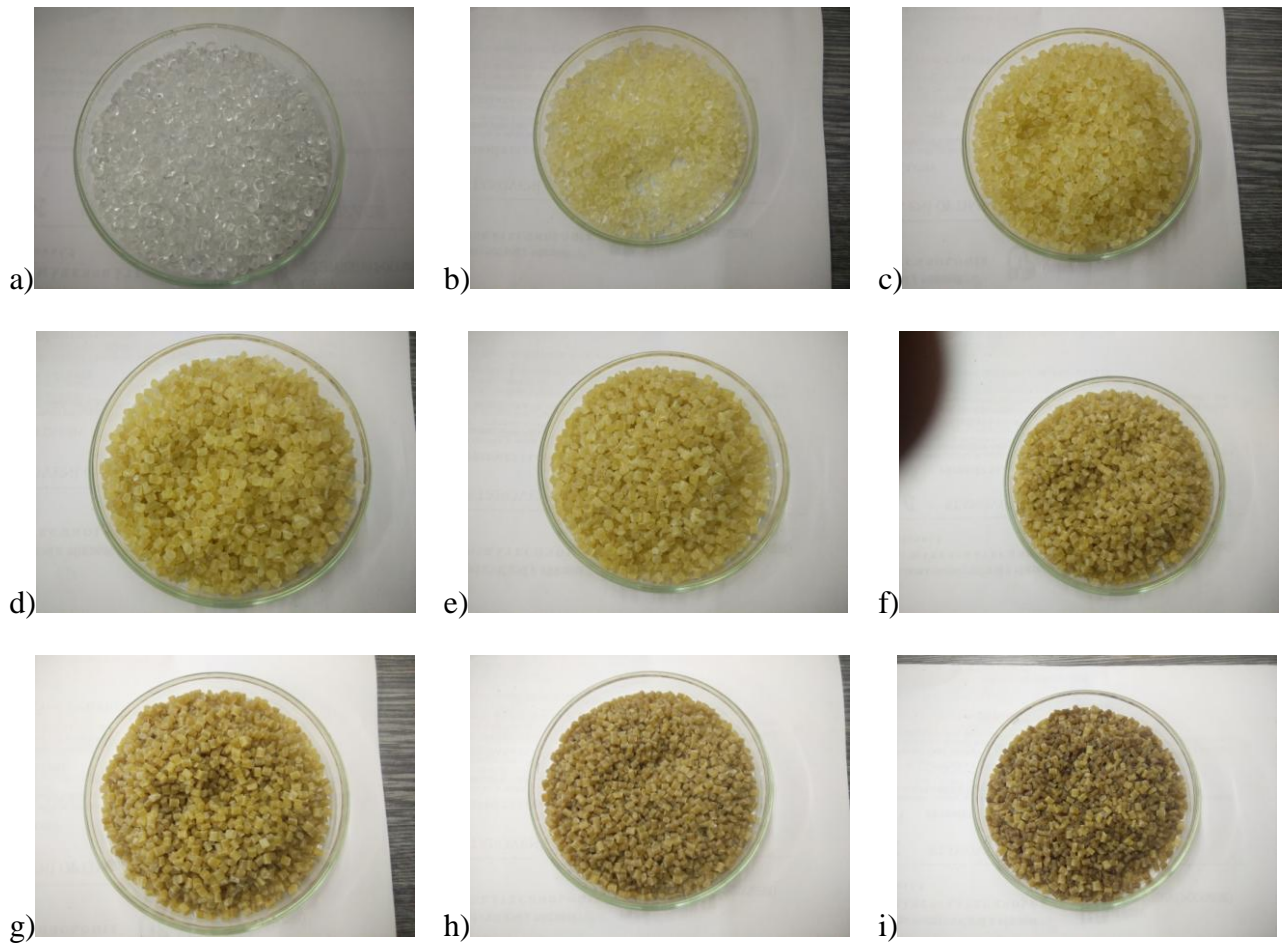
Byla použita nanoplňniva, jednalo se o organicky modifikované montmorillonity, které nesou obchodní název Cloisite® 93A a Cloisite® 30B (fy Southern Clay Products Inc.).

7.1.2 Použité složení směsí

Každá polymerní matrice (PE, PP, Surlyn) obsahovala 5 hmot. % kompatibilizátoru a 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25 a 30 hmot. % nanoplňniva Cloisitu 93A a Cloisitu 30B.

Tudíž bylo vždy připraveno 8 směsí jednoho druhu polymerní matrice a jednoho nanoplňniva. Celkově takto bylo připraveno 16 směsí pro PE, 16 směsí pro PP a 16 směsí pro Surlyn, což činí dohromady 48 směsí. Navíc bylo nutné pro porovnání připravit i vzorky z materiálů čistých. Tudíž celkové bilance činila 51 směsí.

Surlyn byl vždy před jakýmkoliv použitím (zpracováním, měřením atp.) sušen při 65° C po dobu 48 hodin.



Obr. 26 Srovnání vzhledu granulátu Surlynu s přísávkem Cloisitu 30B

a) čistý, b) 3%, c) 5%, d) 7%, e) 10%, f) 15%, g) 20%, h) 25%, i) 30%

7.2 Příprava vzorků

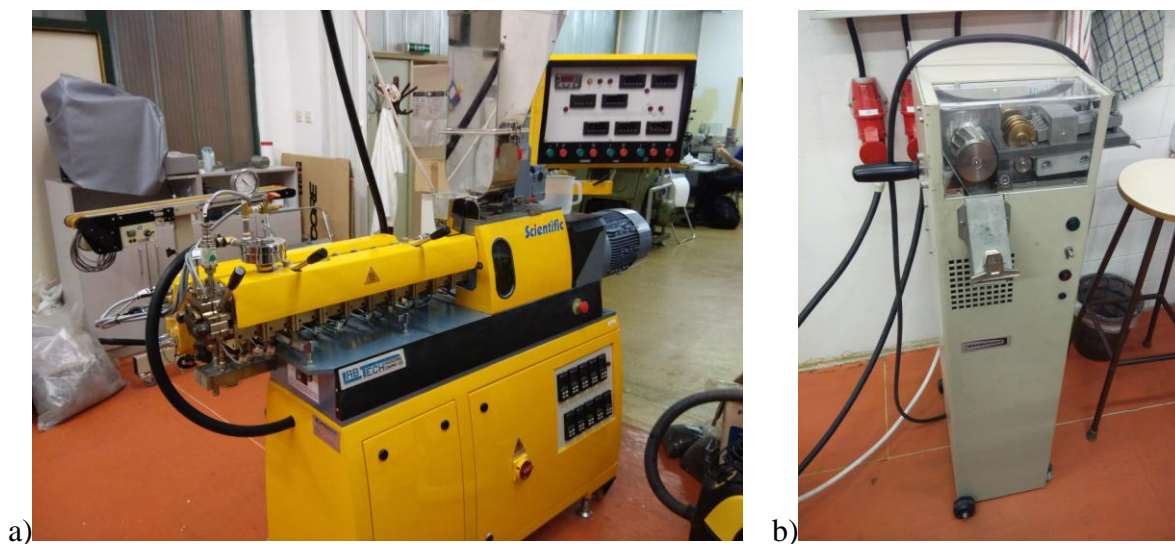
Všechny použité směsi byly namíchány a zpracovány na půdě fakulty technologické UTB ve Zlíně.

7.2.1 Míchání směsí a příprava granulátu

Pro dosažení, co nejlepší dispergace plniva v polymeru a přiblížení se reálným podmínkám průmyslové výroby byla nejprve vytvořena směs masterbatch. Směs byla zamíchána na hnětací komůrce jednotky BRABENDER po dobu 7 minut při 20 otáčkách za minutu.

Následovalo zamíchání masterbatche do polymerní matrice. Tento proces probíhal na novém dvoušnekovém extruderu fy CompuPlast s.r.o. v laboratoři fakulty technologické UTB

ve Zlíně. Teploty pro vytlačování strun PE byly zvoleny na 110 °C pod násypkou až 160 °C na hlavě, PP na 160 °C pod násypkou až 200 °C na hlavě a u Surlynu na 160 °C pod násypkou až 220 °C na hlavě. Rychlost otáček byla v rozmezí 150-180 za minutu. Struny byly opět převedeny na granulát za pomoci laboratorní granulovačky BRABENDER. Ze vzniklého granulátu byly nadále vylisovány desky a vytlačeny folie.



Obr. 27 a) Dvoušnekový extruder fy CompuPlast s.r.o. b) granulovačka BRABENDER

7.2.2 Lisování desek

Z připravených granulátu byly vylisovány desky o rozměrech 125 x 125 x 1 mm (dáno rámečkem). Samotné lisování probíhalo na mechanickém lisu a následné chlazení na lisu hydraulickém.



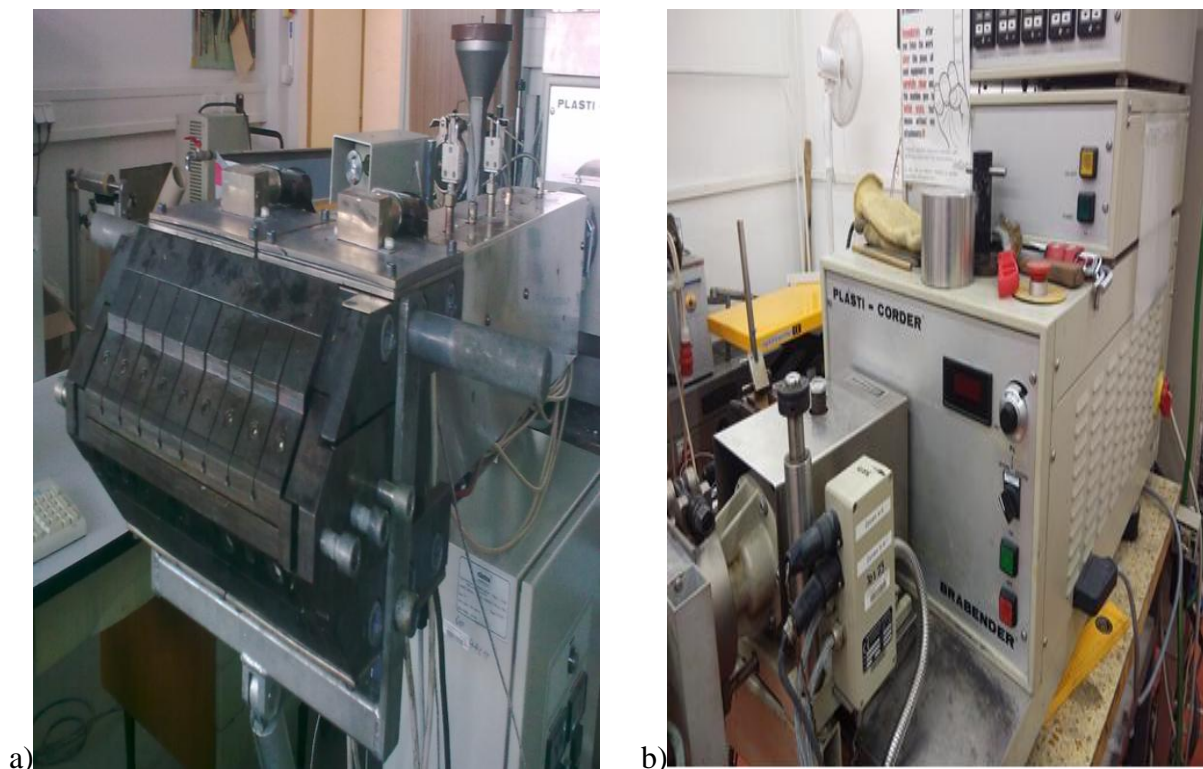
Obr. 28 a) Lis mechanický, b) lis hydraulický

Tabulka 4: Zpracovatelské podmínky při lisování

Druh polymeru	Teplota lisování [°C]	Navážka [g]	Předehřev [min]	Lisování [min]	Chlazení [min]
PE	165	17	5	5	5
PP	205	17	5	5	5
Surlyn	225	15	7	5	5

7.2.3 Vytlačování

Za pomoci jednošnekového vytlačovacího stroje BRABENDER OHG Duisburg a širokošterbinové vytlačovací hlavy byly z připravených granulátu vytlačeny polymerní folie.



Obr. 29 a) Širokošterbinová vytlačovací hlava b) BRABENDER řídicí jednotka

Tabulka 5: Zpracovatelské podmínky při vytlačování

Druh polymeru	1. topné pásmo [°C]	2. topné pásmo [°C]	3. topné pásmo [°C]	4. topné pásmo [°C]	Teplota na hlavě [°C]	Počet otáček za minutu	Rychlost odtahu
PE	110	135	145	155	165	18	50
PP	160	170	180	190	200	15	50
Surlyn	160	180	200	220	220	15	65

8 POUŽITÉ ZKUŠEBNÍ METODY A JEJICH POSTUPY

Následující část diplomové práce bude věnována experimentálním metodám měření a jejich postupům.

8.1 Měření mechanických vlastností

8.1.1 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky byly měřeny na nové budově (U15) fakulty technologické UTB ve Zlíně. Všechny byly naměřeny a vyhodnoceny za pomoci softwaru (GraphWork 6) a trhacího stroje Quasar 25 od italské firmy Galdabini Cesare (S.P.A.).



Obr. 30 Trhací stroj Quasar 25

Zkušební tělíska byla tvaru oboustranné lopatky dle ČSN EN ISO 527-3 (64 0604). Tahová zkouška probíhala vždy do porušení zkušebního tělíska. Počet zkušebních vzorků byl 6 v každé sérii, rozpětí čelistí bylo 80 mm. Pro trhání vzorku byly nastaveny dvě rychlosti trhání. Počáteční rychlost byla 2 mm za minutu, aby mohla být měřena hodnota E modulu

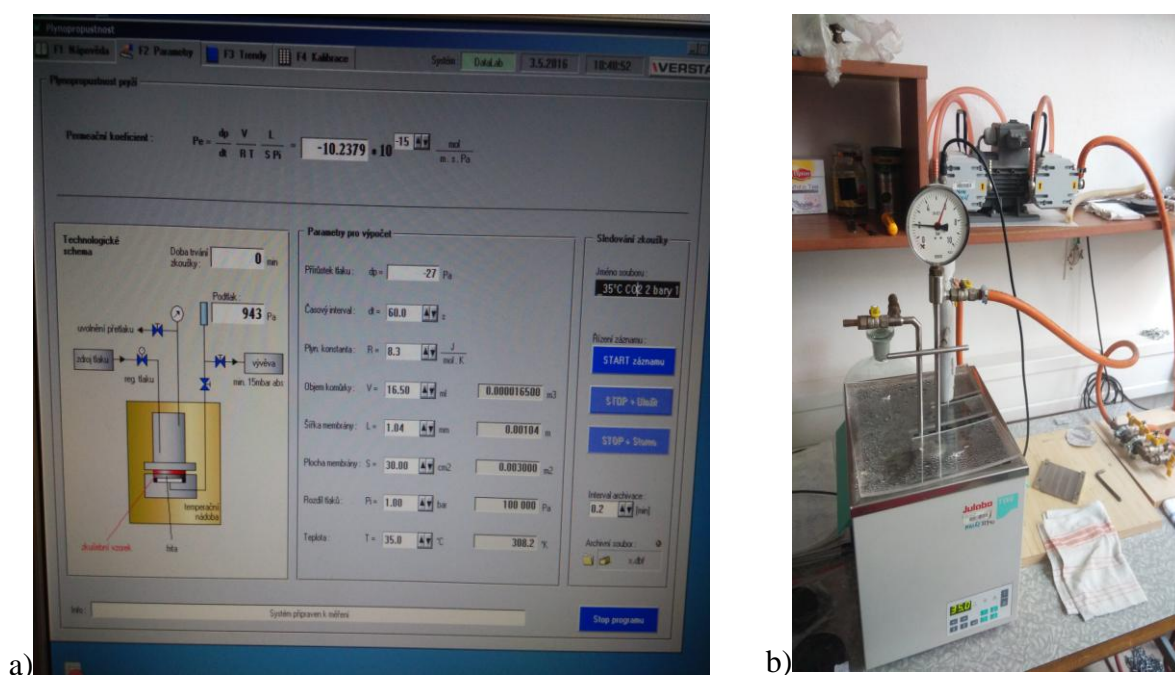
(dle normy 0,025 – 0,05%) a poté se rychlost zvýšila na 100 mm za minutu. Zvolený trhací stroj a software umí vyhodnotit nespočet tahových charakteristik. Námí vyhodnocované bylo napětí na mezi pevnosti, modul pružnosti v tahu (E modul) a tažnost.

Zkoušky na trhacím stroji byly naměřeny pro všechny typy směsí a k tomu na materiálech čistých pro srovnání. Hodnoty z tahových zkoušek byly zpracovány a vyhodnoceny graficky. Záznam z tahové zkoušky je uveden v příloze I.

8.2 Měření propustnosti

8.2.1 Propustnost pro plyny

Ze vzorků vytačených folií byly vyseknuty vzorky ve tvaru kruhu o poloměru 80 mm a tloušťce od 0,01 do 0,09 mm. Byla měřena propustnost pro plyny CO₂, O₂ a N₂. Měření probíhalo při tlaku 1 baru a teplotě ± 35 °C podle normy ČSN 64 01 15.



Obr. 31 a) Průběh měření propustnosti pro plyny b) aparatura na měření propustnosti pro plyny, JULABO TW8

Přístroj na měření plynopropustnosti je složen z komory, která je rozdělena měřeným vzorkem na dvě části. V jedné části (dolní) je podtlak, ve druhé přetlak, je měřen přírůstek tla-

ku, který je převeden přes převodník do PC softwaru. Výsledné hodnoty permeačních koeficientů jsou vypočítány dle postupu uvedeného v normě.

8.3 Vyhodnocování morfologie

8.3.1 XRD

Rentgenová difrakční analýza XRD byly provedena na rentgenovém difraktometru Philips XPertPRO s příkonem do 3 kW (fa PANalytical, Holandsko). Měření probíhalo v kontinuálním módu v rozsahu od $1,0080$ do $29,9997^\circ 2\theta$, při velikosti kroku $0,0263^\circ$ a s výstupem 1104 bodů. XRD nám poskytuje informace o morfologii vzniklé uvnitř polymerní matrice v důsledku přítomnosti nanoplňiva.

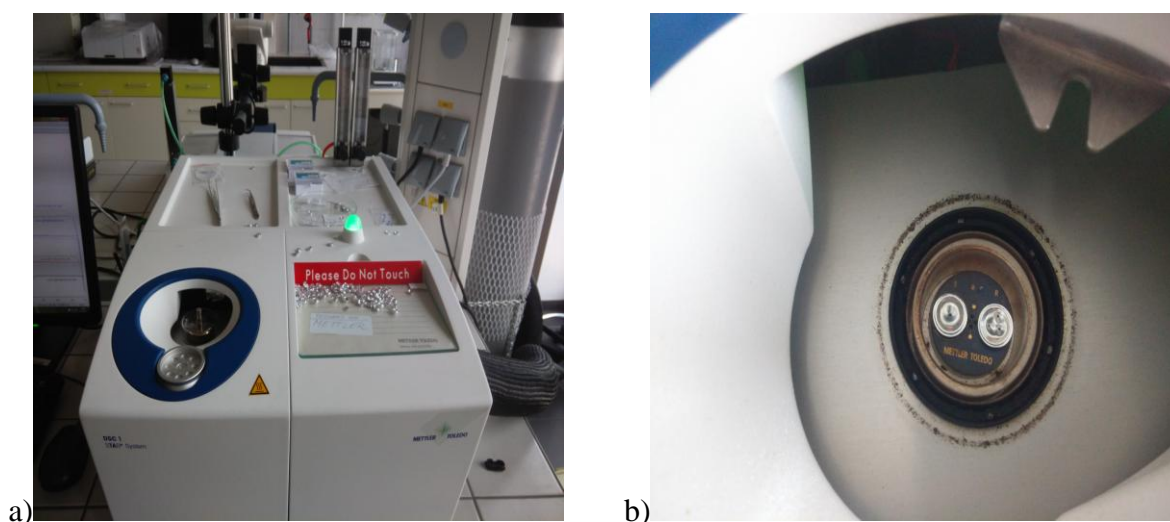


Obr. 32 Difraktometr Philips XPertPro

8.3.2 DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie byla měřena na DSC 1 (fy Mettler Toledo). Při DSC byly měřeny vzorky čistých materiálů a polymerní matrice plněné 3, 15, 30 hmot. % Cloisi-

tu 30B i 93A. Pro všechna měření byly použity hliníkové pánvičky, do kterých byl umístěn vzorek o hmotnosti v rozmezí 5 – 10 mg. Metoda měření byla vždy 1. tání, 2. krystalizace, 3. tání s teplotním gradientem 10 K za minutu. Startovací teplota při každém měření byla 25 °C a stropní se pro každý druh polymeru lišila, pro PE 150 °C, pro PP 200 °C a pro Surlyn 250 °C.



Obr. 33 a) Mettler Toledo – DSC 1 b) hliníková pánvička se vzorkem a reference

Výstupem z DSC jsou křivky, které byly vyhodnoceny za pomoci softwaru STARe Excellence Software. Byl vyhodnocen stupeň krystalizace a krystalinity, teplota krystalizace, teplota tání, entalpie krystalizace a entalpie tání, načež byly porovnány hodnoty a křivky mezi materiály čistými a plněnými. Záznam křivky se všemi metodami a vyhodnocením je uveden v příloze II.

8.4 Měření reologických vlastností

Reologické vlastnosti jsou neodmyslitelnou charakteristikou každého polymerního systému. Z tokových křivek se dá na první pohled určit změna zpracovatelských vlastností.

8.4.1 Tokové křivky

Na fakultě technologické UTB ve Zlíně byly měřeny také tokové vlastnosti připravených materiálů. Měření probíhalo na kapilární reometru Rheoflixxer (fa SWO Polymertechnik GmbH).



Obr. 34 Kapilární reometr Rheofixer

Použitá kapilára měla průměr 1 mm a délku 20 mm. Použité čidlo bylo Gefran 350 bar (případně Gefran 700 bar). Teplota měření pro PE byla 165 °C, PP 205 °C a Surlyn 220 °C. Byla předvolena rychlost smykové deformace, to na 51, 80, 131, 200, 320, 500, 800, 1260, 2000, 3200, 5000 reciprokých sekund a byl měřen tlak. Z hodnot tlaku a rychlostí smykových deformací mohla být později vypočítána viskozita polymerního systému a mohly být sestrojeny tokové křivky. Fotografie výstupu ze zaznamenávacího softwaru je uveden v příloze III.

9 ZPRACOVANÉ VÝSLEDKY A DISKUZE

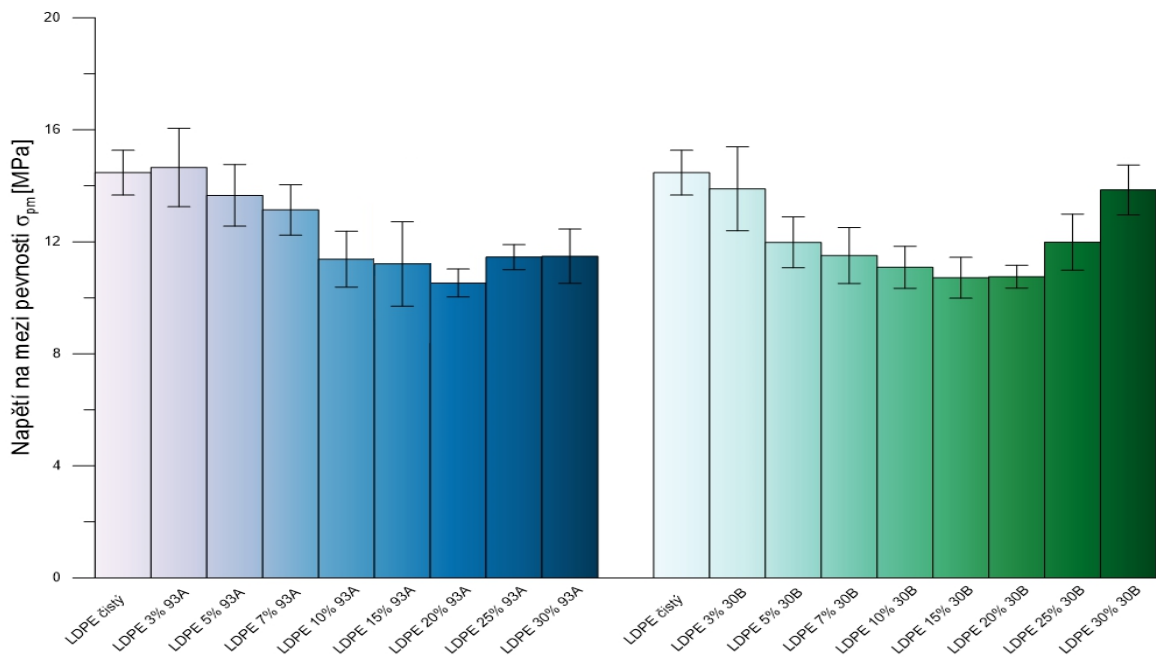
9.1 Měření mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti byly měřeny pomocí tahových zkoušek, ty byly provedeny na všech vzorcích. Slovně a graficky byly hodnoceny *napětí na mezi pevnosti, modul pružnosti v tahu (E modul) a tažnost.*

9.1.1 Tahové zkoušky

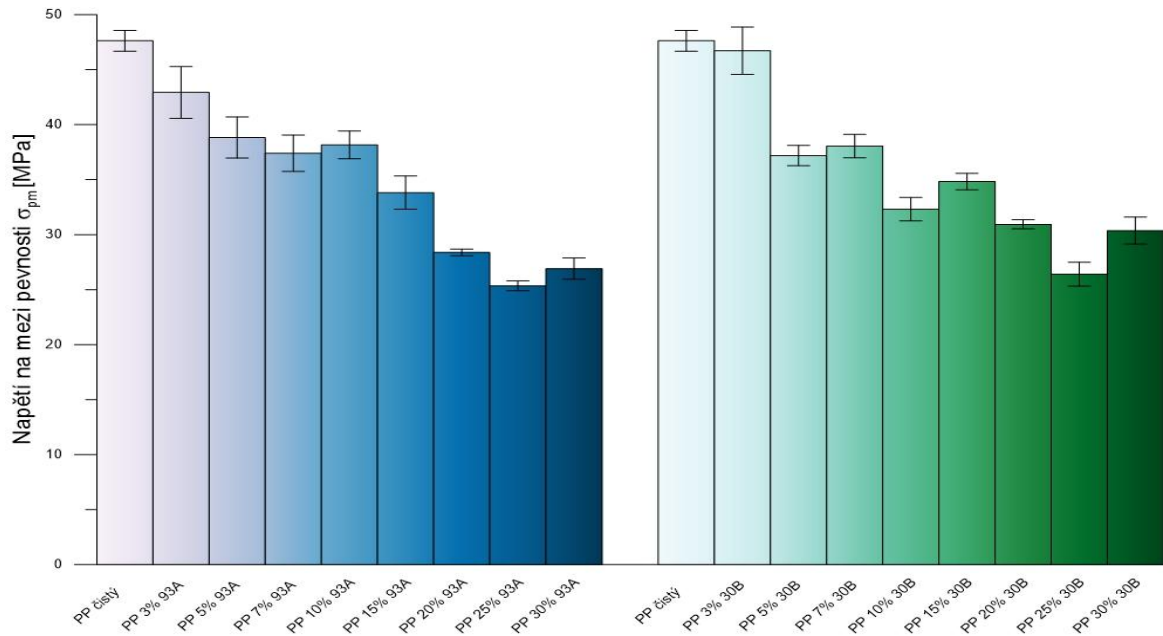
9.1.1.1 *Napětí na mezi pevnosti*

Napětí na mezi pevnosti bylo první vyhodnocovanou veličinou z mechanických vlastností. Jak můžeme pozorovat v grafu 1, přidáním nanoplňiva do polymerní matrice z LDPE se napětí na mezi pevnosti ve všech případech zhoršuje a to s trendem, kdy do 15% plnění hodnoty poměrně výrazně klesají a poté opět rostou. Bylo by zajímavé pozorovat, co by se dělo při větším, než 30%ním plnění. Výjimku tvoří pouze LDPE s 3% Cloisitu 93A, kdy je hodnota napětí na mezi pevnosti nepatrně vyšší. Ovšem jak je z grafu patrné, je zde docela velká možnost chyby měření.



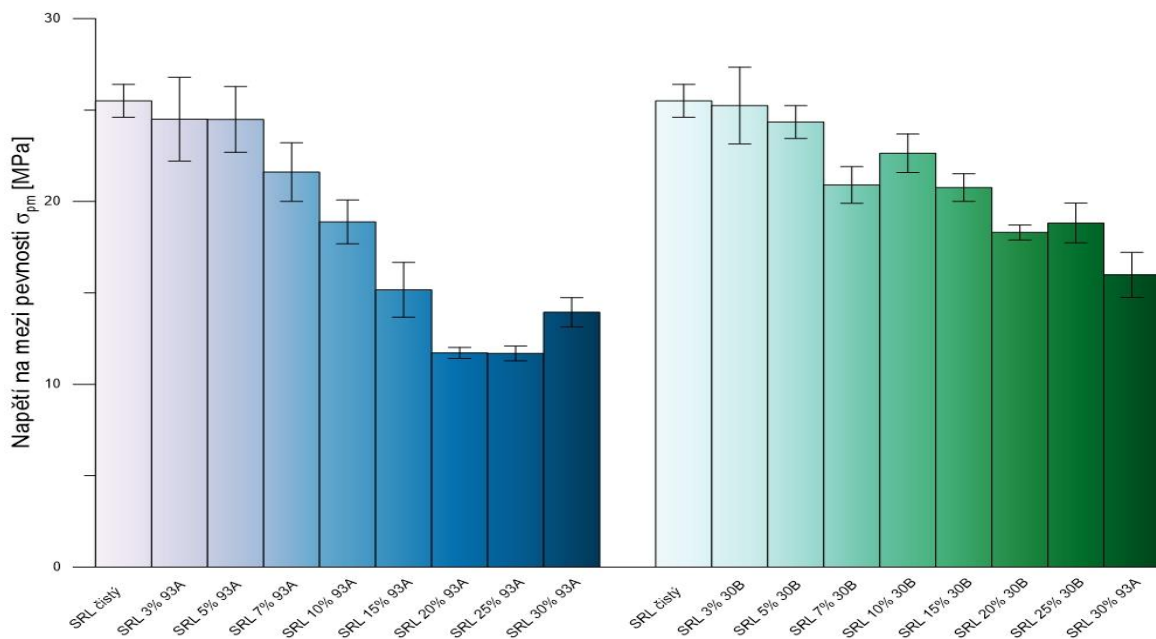
Graf 1: Srovnání napětí na mezi pevnosti σ_{pm} pro LDPE

Z grafu 2 vyplývá, že u vzorků s polymerní matricí z PP je podobný trend jako u matric z LDPE. Hodnoty napětí na mezi pevnosti jsou u všech připravených směsí horší, než jak je tomu u polymeru čistého.



Graf 2: Srovnání napětí na mezi pevnosti σ_{pm} pro PP

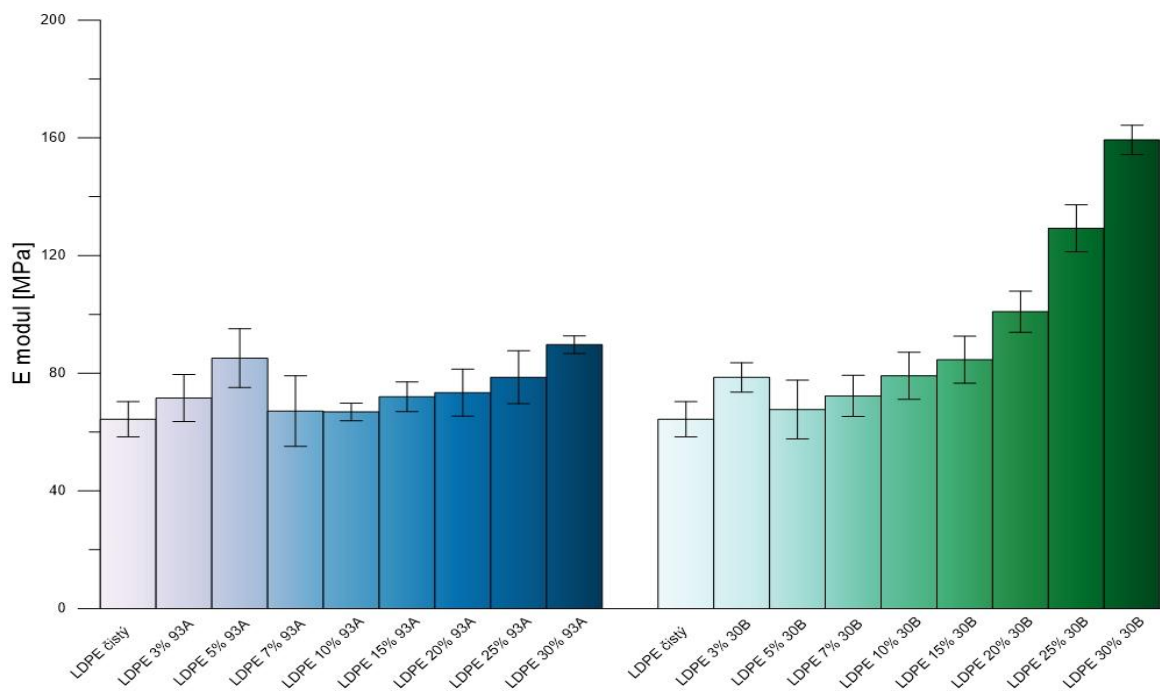
Graf 3 je pro polymerní matrici ze Surlynu. Plněním opět dochází ke zhoršení napětí na mezi pevnosti ve všech případech.



Graf 3: Srovnání napětí na mezi pevnosti σ_{pm} pro Surlyn

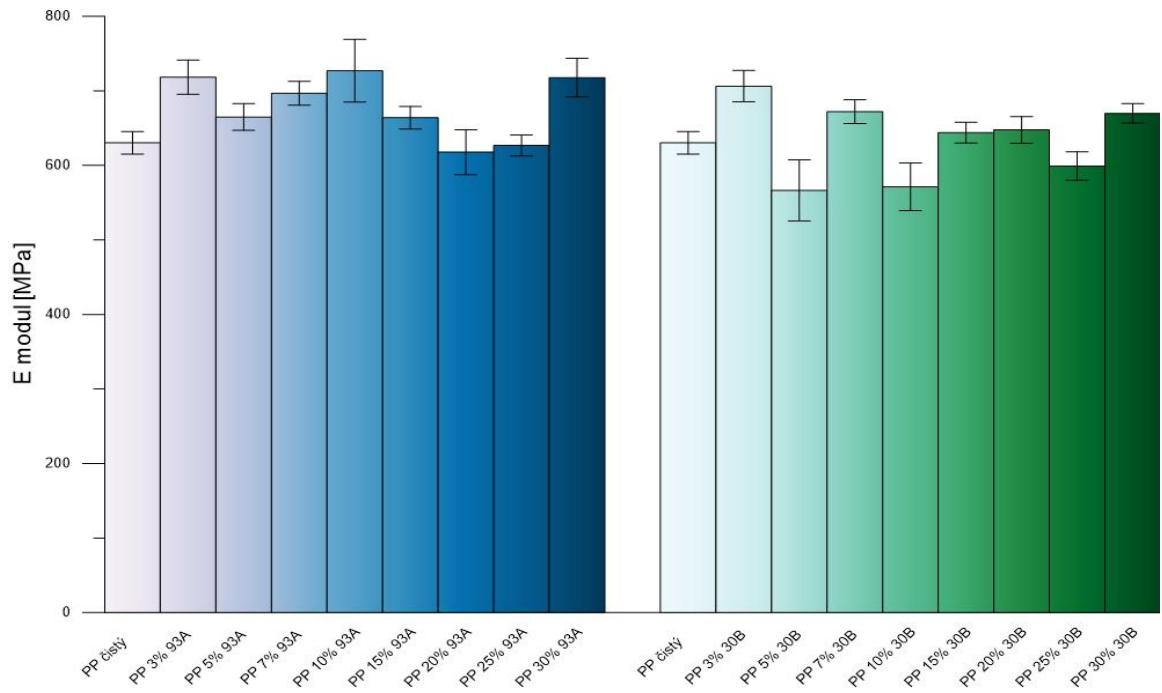
9.1.1.2 E modul

Další vyhodnocovanou veličinou byl modul pružnosti v tahu, neboli E modul. Z grafu 4 lze jednoznačně vyčíst, že hodnota E modulu roste exponenciálně se zvyšující se koncentrací plniva. Závislost je porušena pouze u třech vzorků s nízkým obsahem plniva (3 a 5% Cloisitu 93A a 3% Cloisitu 30B), které mají hodnotu E modulu o něco vyšší a tudíž z řady vyčnívají. U vzorků plněných 30% Cloisitu 30B je hodnota modulu asi 2,5krát vyšší, než je tomu u materiálu čistého.



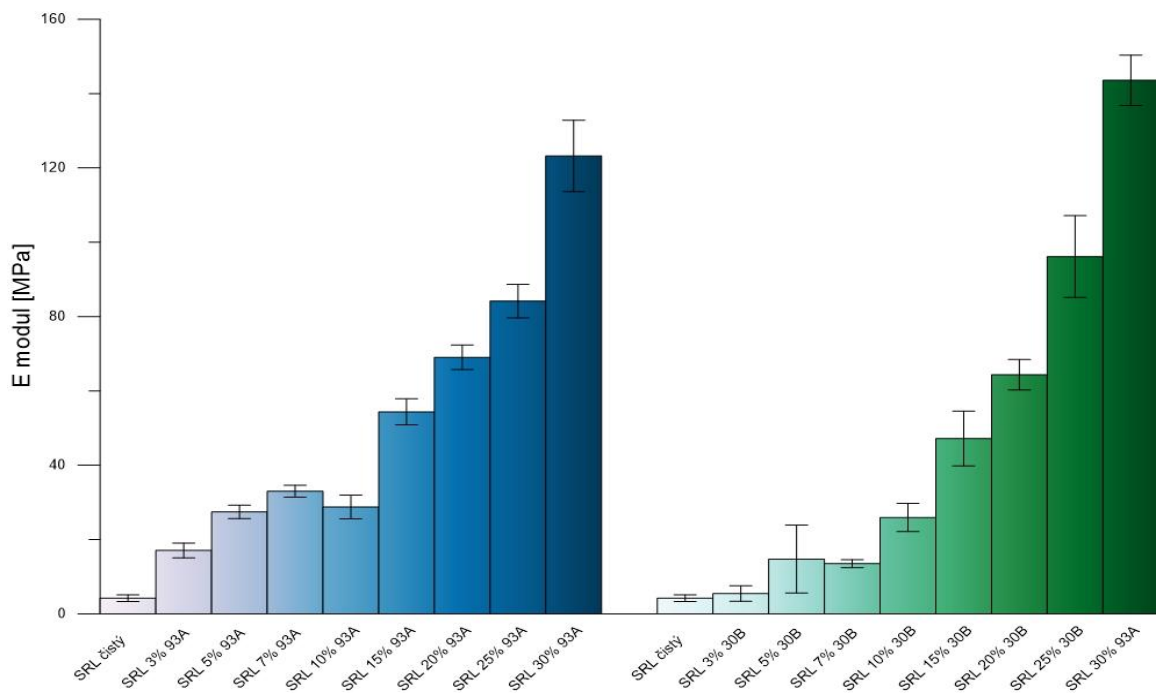
Graf 4: Srovnání E modulu pro LDPE

Graf 5 ukazuje hodnoty E modulu u vzorků z PP. Není zde jednoznačná závislost jako je tomu u LDPE a s rostoucím stupněm plnění E modul u některých vzorků roste, u jiných klesá. Za zmínku určitě stojí zvětšení E modulu v oboru nízkých hodnot plnění (3%) a to jak u Cloisitu 93A, tak Cloisitu 30B.



Graf 5: Srovnání E modulu pro PP

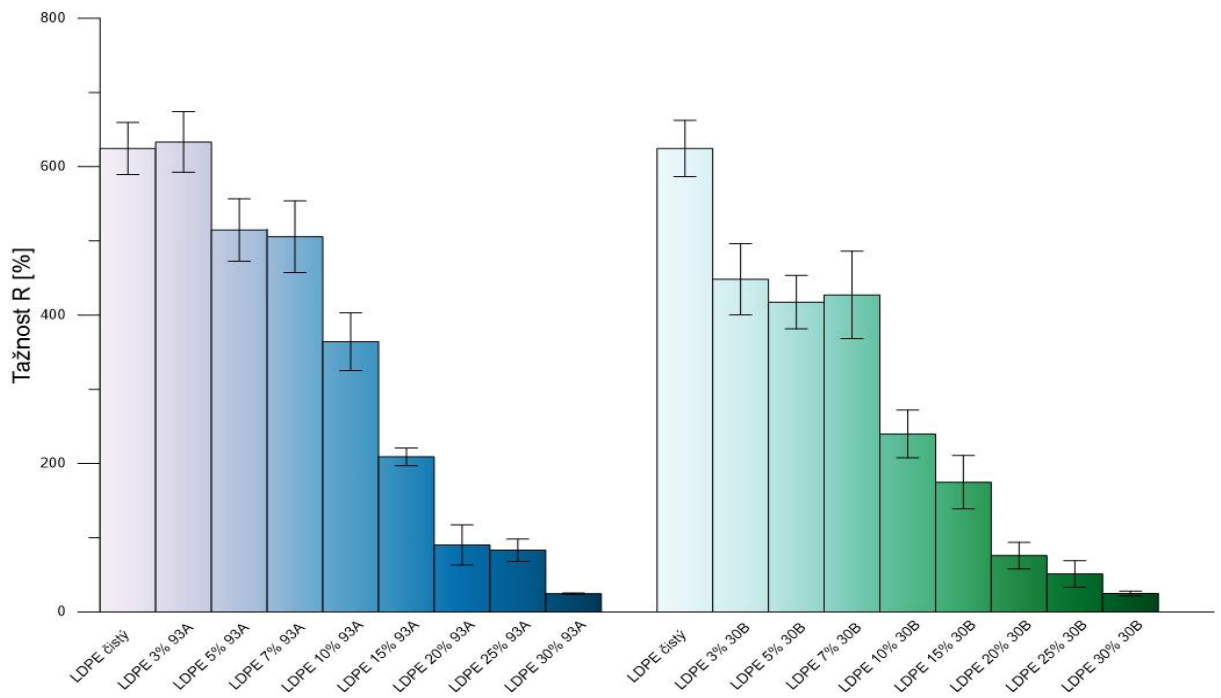
Graf 6 je pro polymerní matrici ze Surlynu. Nárůst E modulu je u vzorků s polymerní matricí ze Surlynu asi nejmarkantnější. U 30% plnění je nárůst modulu asi 25tinásobný oproti Surlynu čistému.



Graf 6: Srovnání E modulu pro Surlyn

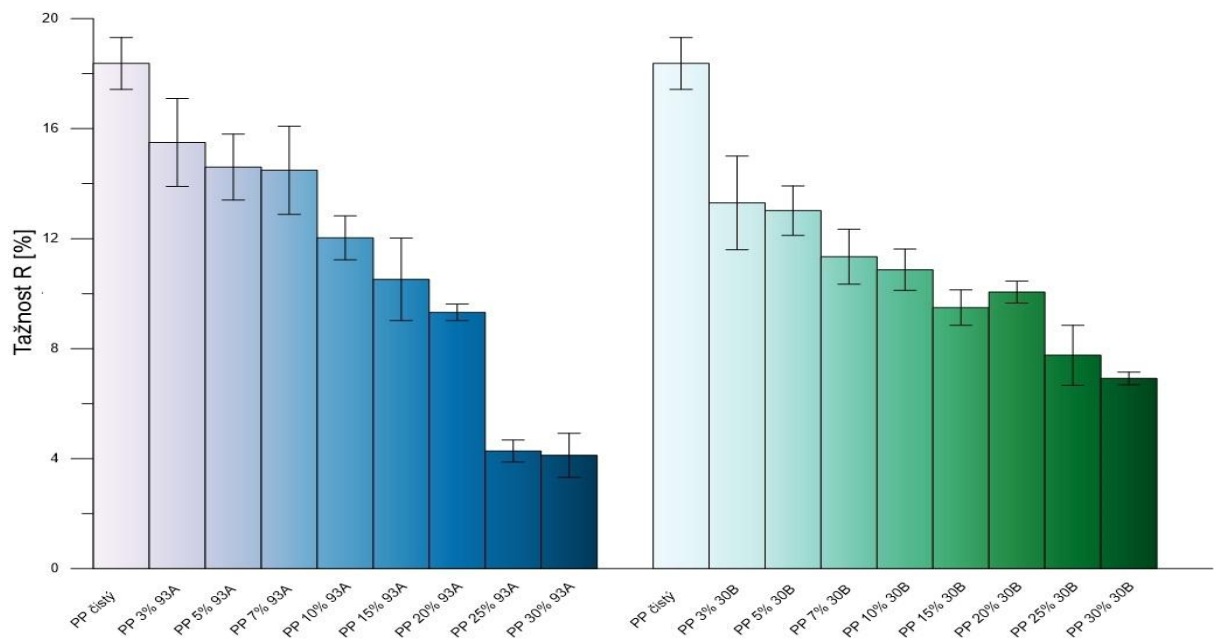
9.1.1.3 Tažnost

Poslední vyhodnocovanou veličinou byla tažnost R neboli poměrné prodloužení vyjádřené v procentech. Tažnost u polymerních matric z LDPE ve všech případech klesá. Čím vyšší je hodnota plnění nanoplnivem, tím nižší je hodnota tažnosti. Výjimku tvoří opět pouze matrice plněná 3% Cloisitu 93A.



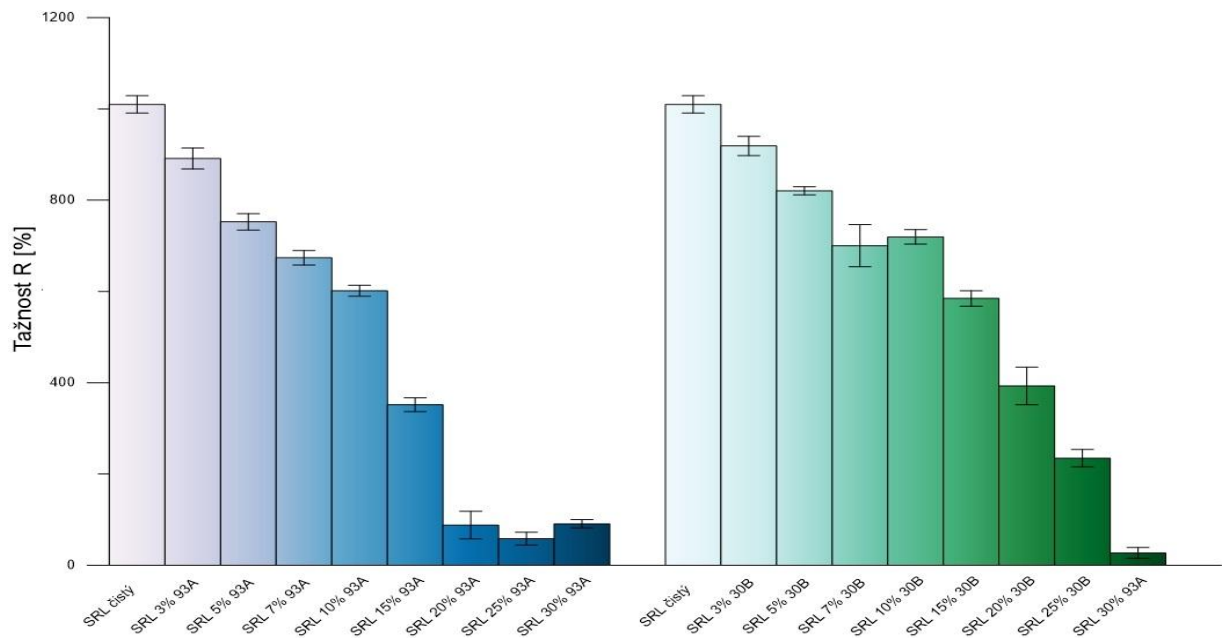
Graf 7: Srovnání tažnosti pro LDPE

Hodnoty tažností pro PP jsou uvedeny v grafu 8, přičemž ty ve všech případech klesají.



Graf 8: Srovnání tažnosti pro PP

Graf 9 srovnává tažnosti pro směsi s polymerní matricí ze Surlynu. Ve všech případech plnění se tažnost zhoršila.



Graf 9: Srovnání tažnosti pro Surlyn

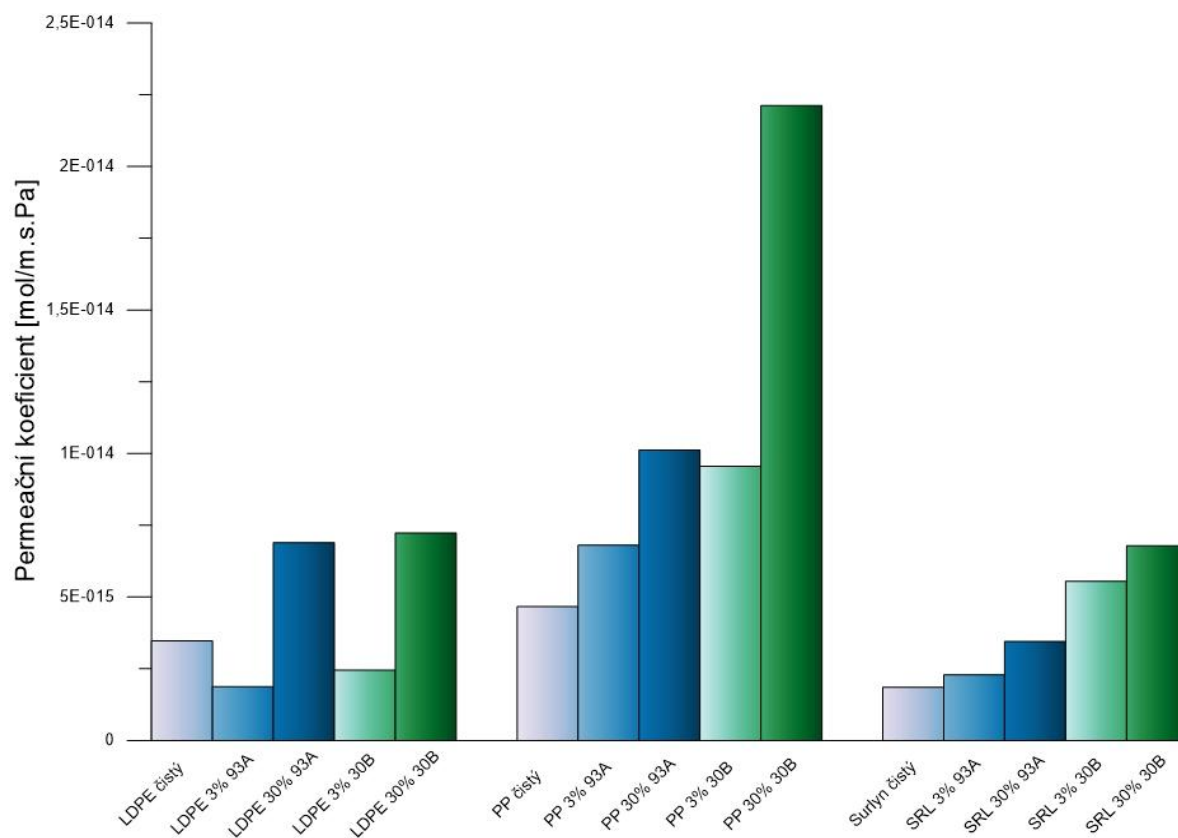
Z výsledků tahových zkoušek plyne, že *napětí na mezi pevnosti* se u všech vzorků zhoršilo. Výjimkou je pouze LDPE plněné 3% Cloisitu 93A. Obdobné tvrzení platí pro *tažnost*, se stejnou výjimkou. Naopak *modul pružnosti v tahu* se u téměř všech směsí vzorků zvětšil, jen u 5 vzorků s polymerní matricí z PP došlo ke snížení. Největší skok hodnot E modulu byl u Surlynu.

9.2 Měření propustnosti

9.2.1 Propustnost pro plyny

Propustnost pro plyny byla měřena na laboratorním přístroji Julabo TW 8. Byl měřen tlak, ze závislosti tlaku na teplotě se za pomocí lineární regrese a směrnice přímky vypočítaly hodnoty permeačních koeficientů.

Měření probíhalo na vzorcích čistých materiálů a vzorcích s nejnižším (3%) a nejvyšším plněním (30%). Byly vyhodnoceny hodnoty pro propustnost N_2 . Zbytek nebyl zatím bohužel naměřen a to z důvodu časového vytížení přístroje a obsluhy přístroje. Další výsledky budou ještě doměřeny.



Graf 10: Srovnání permeačních koeficientů propustnosti pro N_2 pro vybrané vzorky.

Tabulka 6: Hodnoty permeačních koeficientu propustnost N₂

Vzorek	Tloušťka vzorku [mm]	Permeační koeficient [mol/m.s.Pa]
LDPE čistý	0,0240	$3,4722 \cdot 10^{-15}$
LDPE 3% 93A	0,0384	$1,8744 \cdot 10^{-15}$
LDPE 30% 93A	0,0656	$6,8945 \cdot 10^{-15}$
LDPE 3% 30B	0,0497	$2,4439 \cdot 10^{-15}$
LDPE 30% 30B	0,0633	$7,2299 \cdot 10^{-15}$
PP čistý	0,0352	$4,6622 \cdot 10^{-15}$
PP 3% 93A	0,0733	$6,8042 \cdot 10^{-15}$
PP 30% 93A	0,0872	$1,0119 \cdot 10^{-14}$
PP 3% 30B	0,0562	$9,5511 \cdot 10^{-15}$
PP 30% 30B	0,0772	$2,2121 \cdot 10^{-14}$
Surlyn čistý	0,0198	$1,8542 \cdot 10^{-15}$
SRL 3% 93A	0,0245	$2,2855 \cdot 10^{-15}$
SRL 30% 93A	0,0455	$3,4555 \cdot 10^{-15}$
SRL 3% 30B	0,0278	$5,5489 \cdot 10^{-15}$
SRL 30% 30B	0,7852	$6,7854 \cdot 10^{-15}$

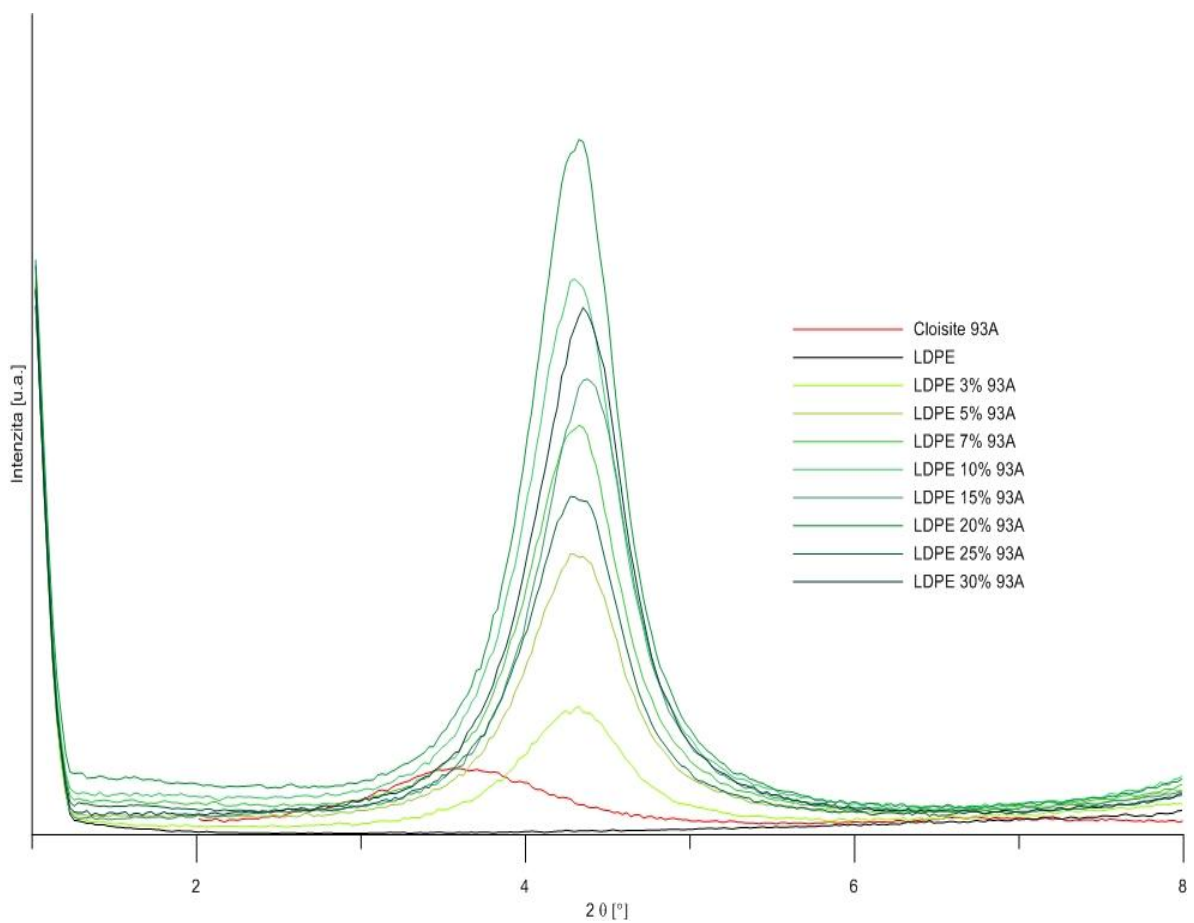
Z grafu 10 a tabulky 6 vyplývá, že ke zlepšení propustnosti pro N₂ bylo dosaženo pouze u LDPE a to jak v případě plnění 3% Cloisitem 93A, tak u 3%ního plnění Cloisitem 30B.

9.3 Hodnocení morfologie

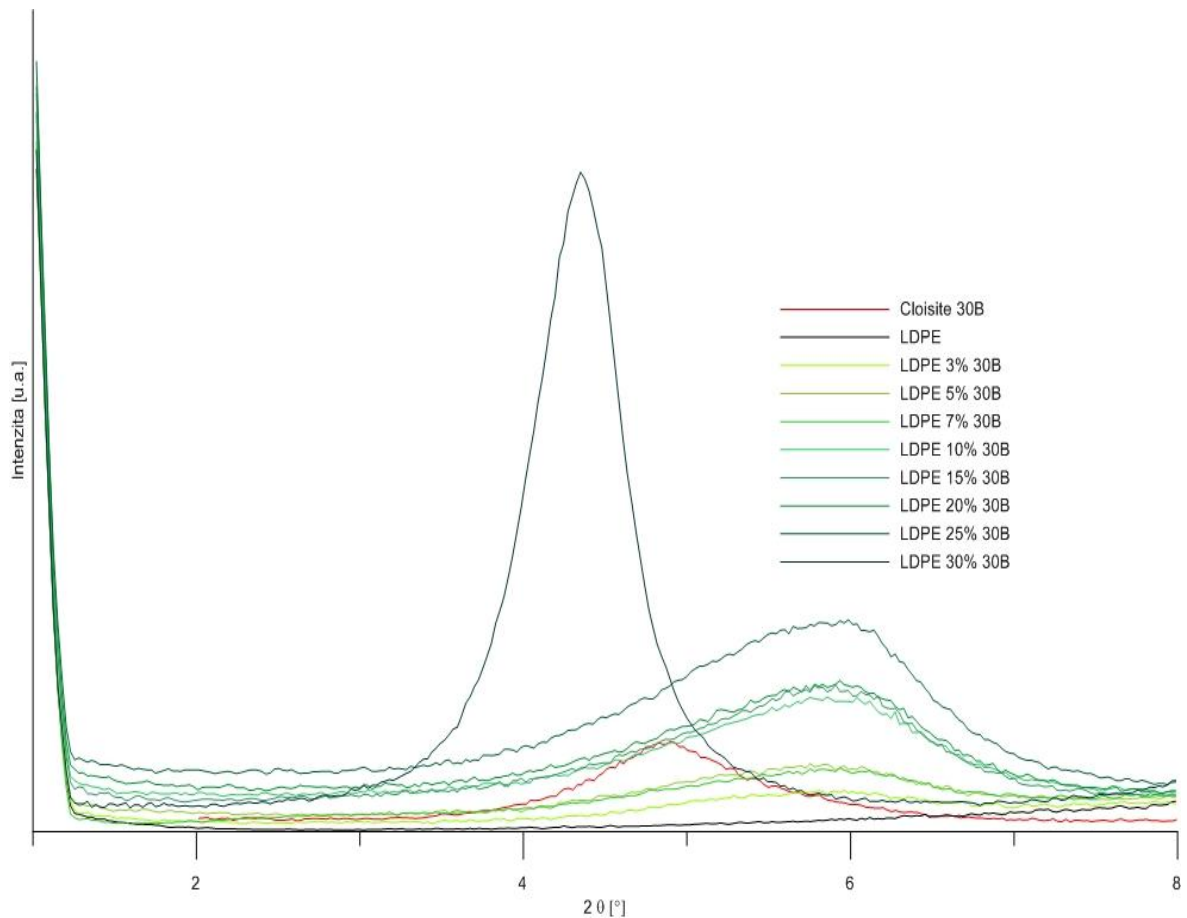
Pro hodnocení distribuce nanoplniva v polymerní matici a morfologického uspořádání MMT, tj. úrovně interkalace nebo exfoliace plniva, byla použita XRD analýza. Pro vyhodnocení stupně krystalinity a teplotních charakteristik byla použita metoda DSC.

9.3.1 XRD

XRD analýze byly podrobeny materiály čisté, plněné a samotné plnivo pro zjištění charakteristického peaku. U Cloisitu 30B se tento pík pohybuje okolo hodnoty $5^\circ 2\theta$ a Cloisitu 93A okolo $3^\circ 2\theta$. Metoda rentgenové difrakce slouží především k určení stupně exfoliace nanoplňiva v polymerní matrici. Pro přehlednost byla data do grafů zpracována jen do $8^\circ 2\theta$. U většiny připravených směsí můžeme pozorovat pík okolo hodnot charakteristického peaku nanoplňiva, což značí nedostatečnou distribuci plniva a případnou přítomnost aglomerátů plniva.



Graf 11: XRD pro LDPE a Cloisite 93A

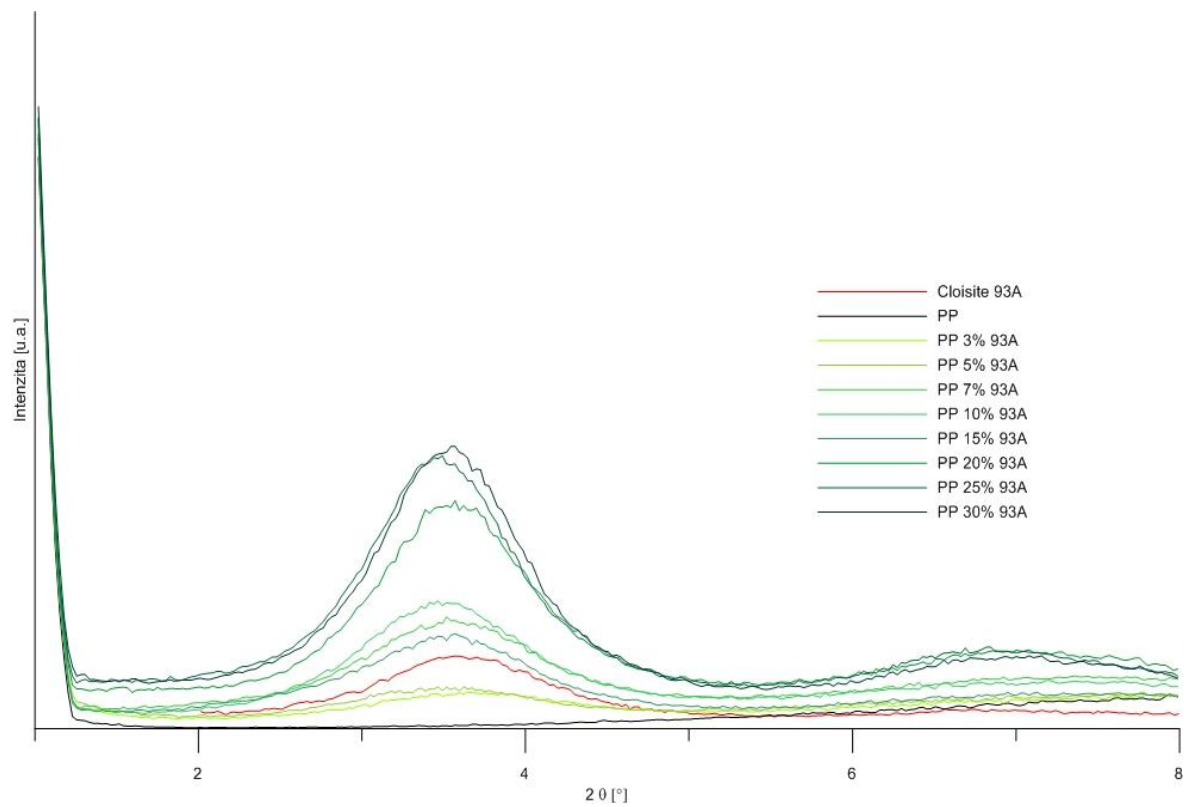


Graf 12: XRD pro LDPE a Cloisite 30B

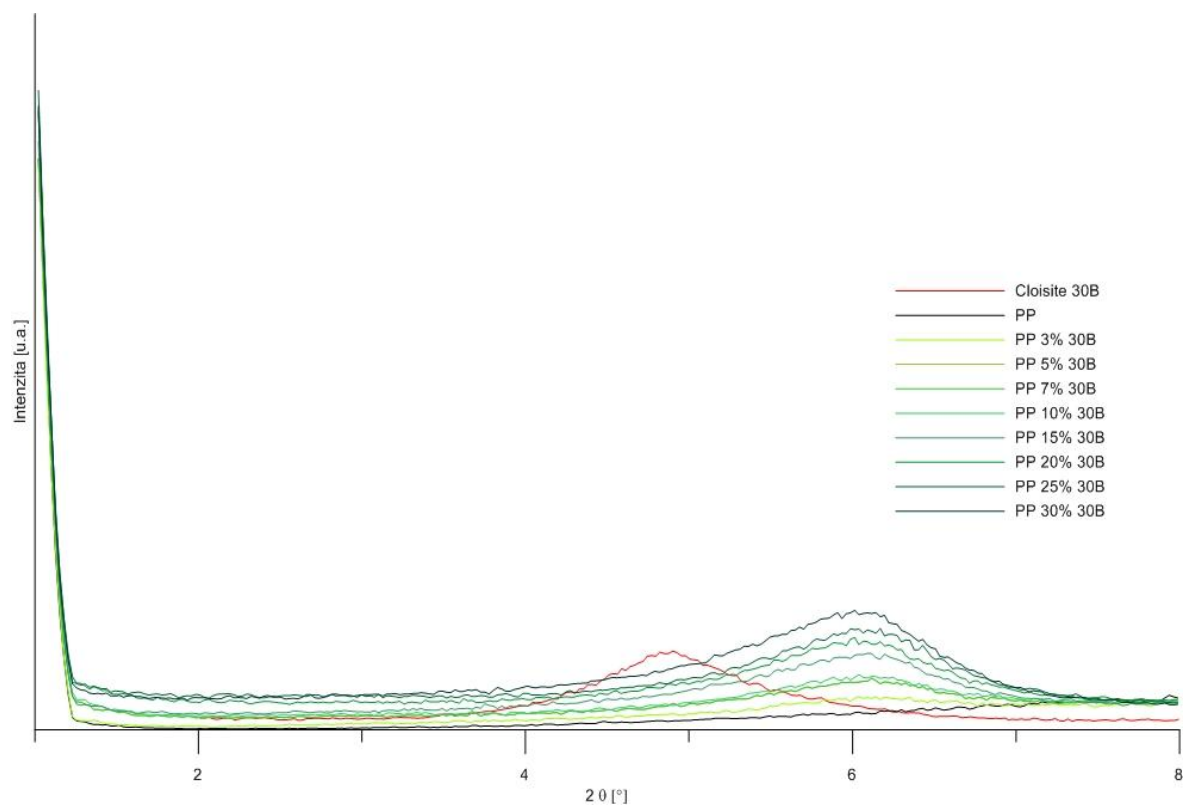
V grafech 11 a 12 můžeme vidět XRD analýzu polymerní matrice z LDPE a nanoplňiva Cloisite 93A a 30B. Červená křivka v grafech patří nanoplňivu, černá barva čistému polymeru a v zeleném spektru barev jsou vyneseny křivky plněných matic. Jak je z grafu 11 patrné u LDPE a Cloisitu 93A nenastal požadovaný stupeň exfoliace ani v jednom případě.

Z grafu 12 lze vyčíst, že u LDPE a Cloisitu 30B bylo nízkého stupně exfoliace dosaženo u vzorků s vyšším procentuálním zastoupením nanoplňiva (10%, 15%, 20%, 25% a 30% Cloisitu 30B). U 3%, 5% a 7% Cloisitu 30B bylo dosaženo určitého stupně exfoliace.

Grafy 13 a 14 jsou obdobné jako 11 a 12, přičemž zde byla polymerní matrice z PP. Při porovnání peaků mezi plnivem, čistým PP a PP plněným lze z grafu 13 říci, že požadovaný stupeň exfoliace byl dosažen při plnění 3% a 5% Cloisitu 93A. U PP plněného Cloisitem 30B bylo dosaženo dobré morfologie téměř ve všech případech. Obzvláště dobře na tom pak byly vzorky s 3%, 5% a 7% plnění Cloisitem 30B, což lze vidět v grafu 14.

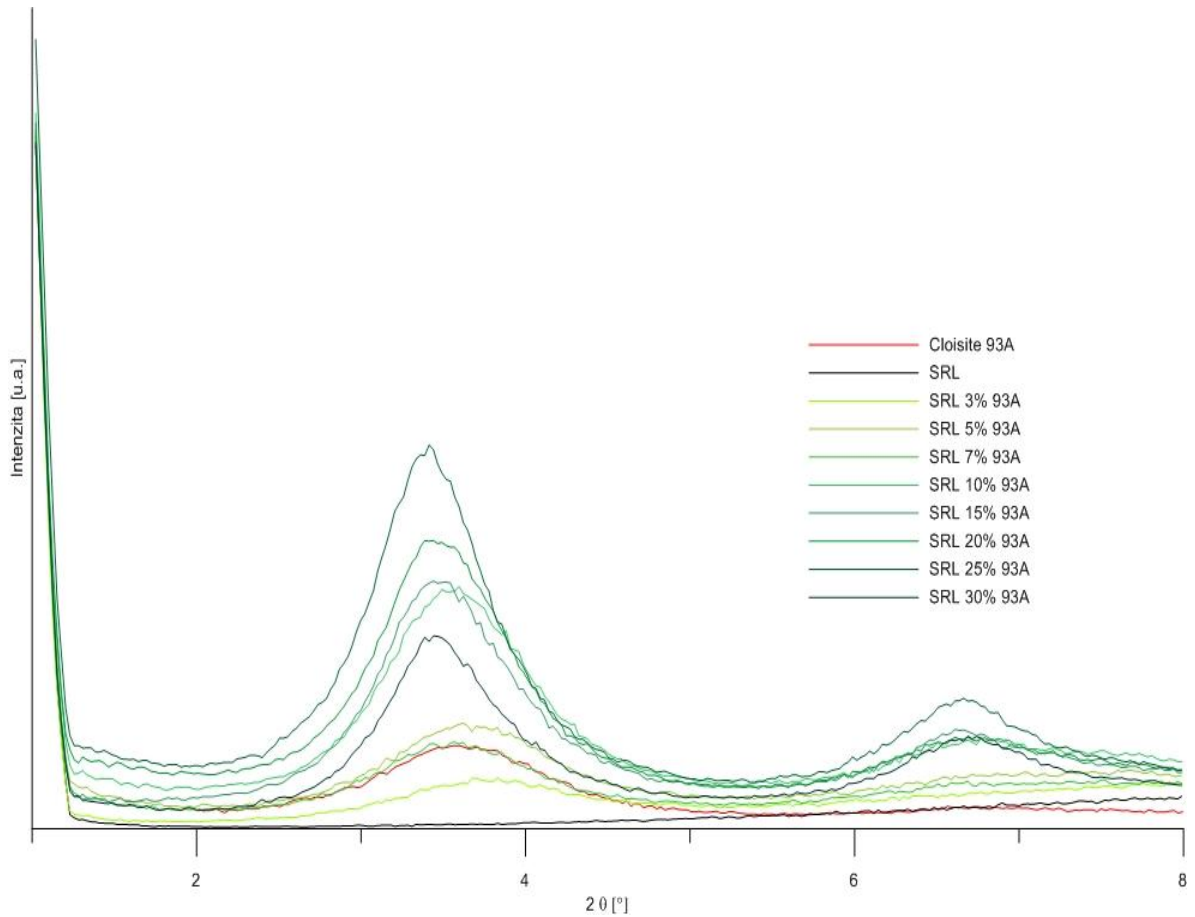


Graf 13: XRD pro PP a Cloisite 93A



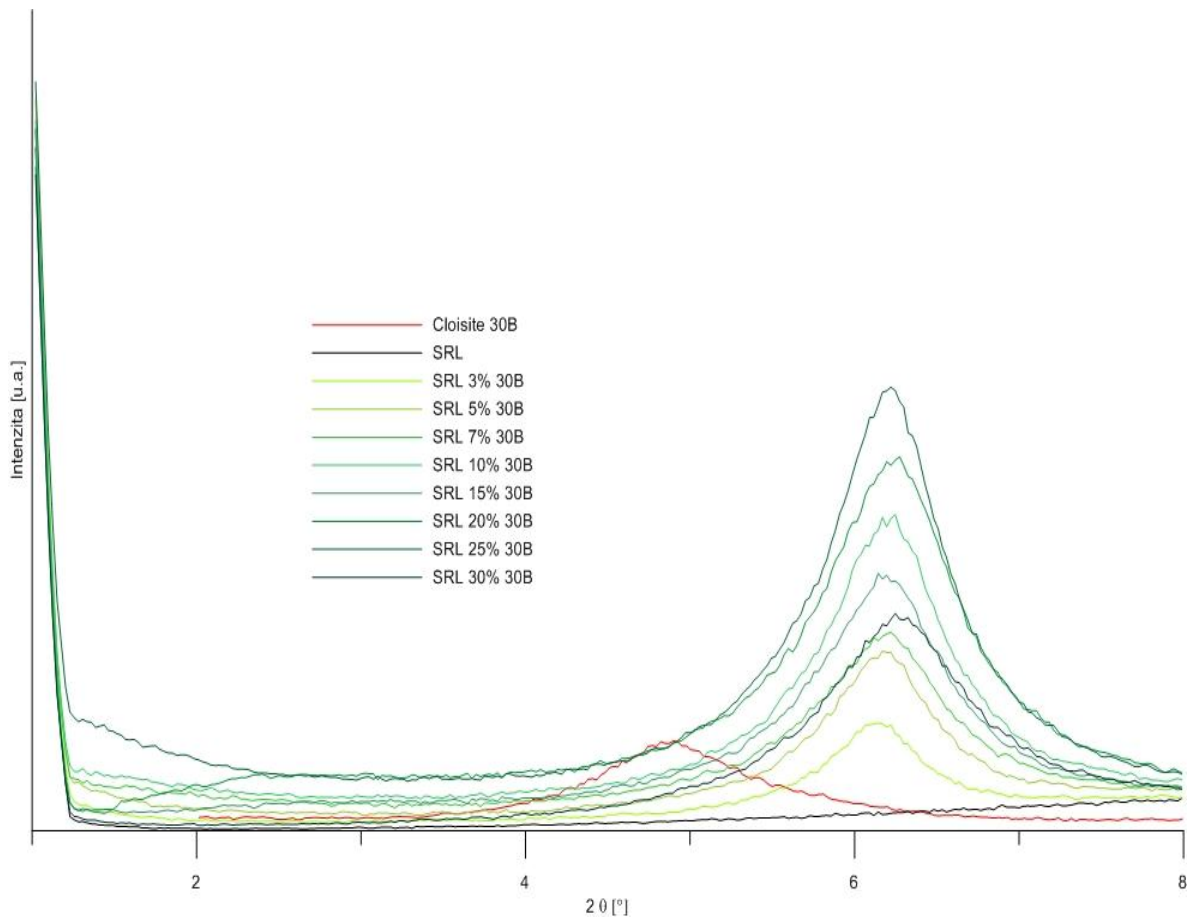
Graf 14: XRD pro PP a Cloisite 30B

Graf 15 nám ukazuje Surlyn plněný Cloisitem 93A. Dobré exfoliace bylo dosaženo pouze u vzorků s 3% plnění. Je zde navíc vidět peak v oblasti okolo $6 - 7^\circ 2\theta$, který je s největší pravděpodobností způsoben interakcí mezi použitým kompatibilizátorem a vyšším obsahem plniva Cloisitu 93A.



Graf 15: XRD pro Surlyn a Cloisite 93A

Z grafu 16 je patrné, že u Surlynu a nanoplňiva Cloisite 30B nedošlo k požadovanému stupni exfoliace ani v jednom případě.



Graf 16: XRD pro Surlyn a Cloisite 30B

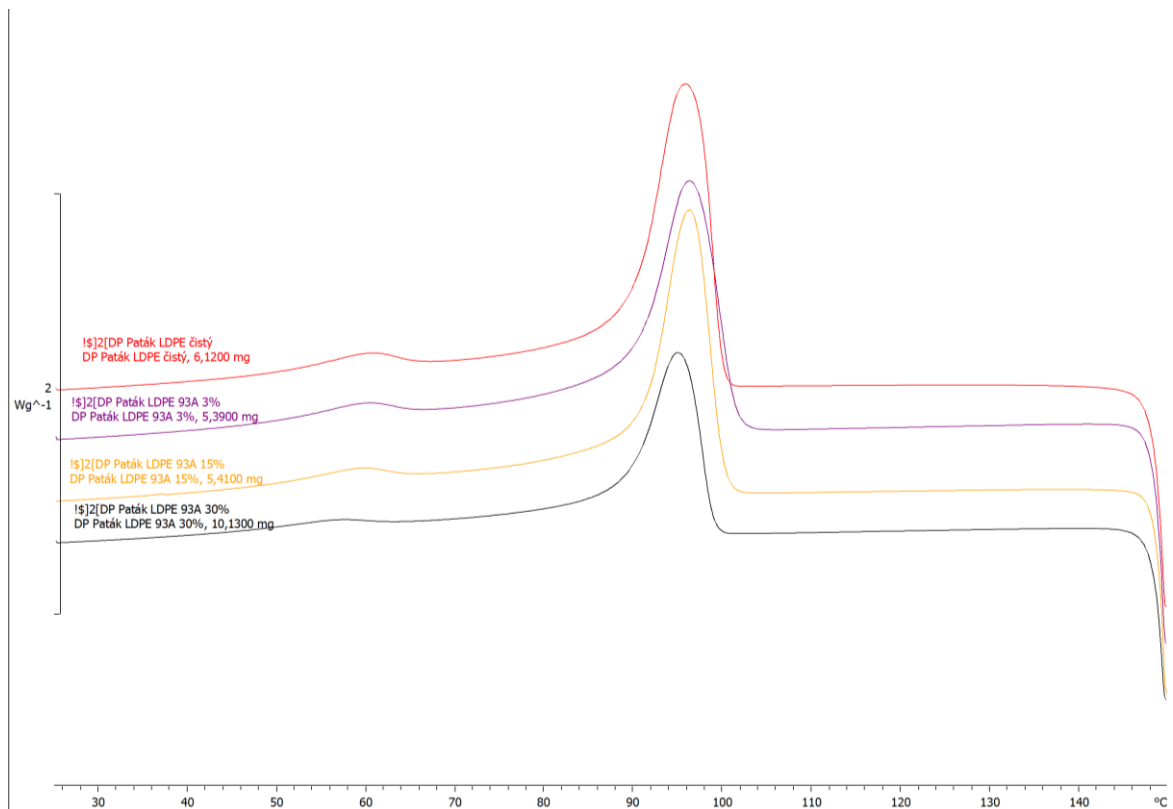
Nejlepší výsledky XRD analýzy můžeme pozorovat u vzorků plněných nízkou koncentrací Cloisitu 30B, jmenovitě pak u LDPE a PP s 3%, 5%, 7% koncentrací plnění. U Cloisitu 93A bylo dle XRD dobré morfologie dosaženo u PP s 3% a 5% plnění a Surlynu s 3%.

Závěrem může být konstatováno, že dle výsledků mechanických vlastností a propustnosti pro plyny byl očekáván vysoký stupeň exfoliace u LDPE s 3% 93A a LDPE 3% 30B, což bylo potvrzeno pouze v druhém případě. Je zajímavé, že i přes relativně dobré výsledky z XRD pro PP a Surlynu při nízkých koncentracích plnění se tyto skutečnosti neodrazilily na zkouškách propustnosti a zkouškách tahových.

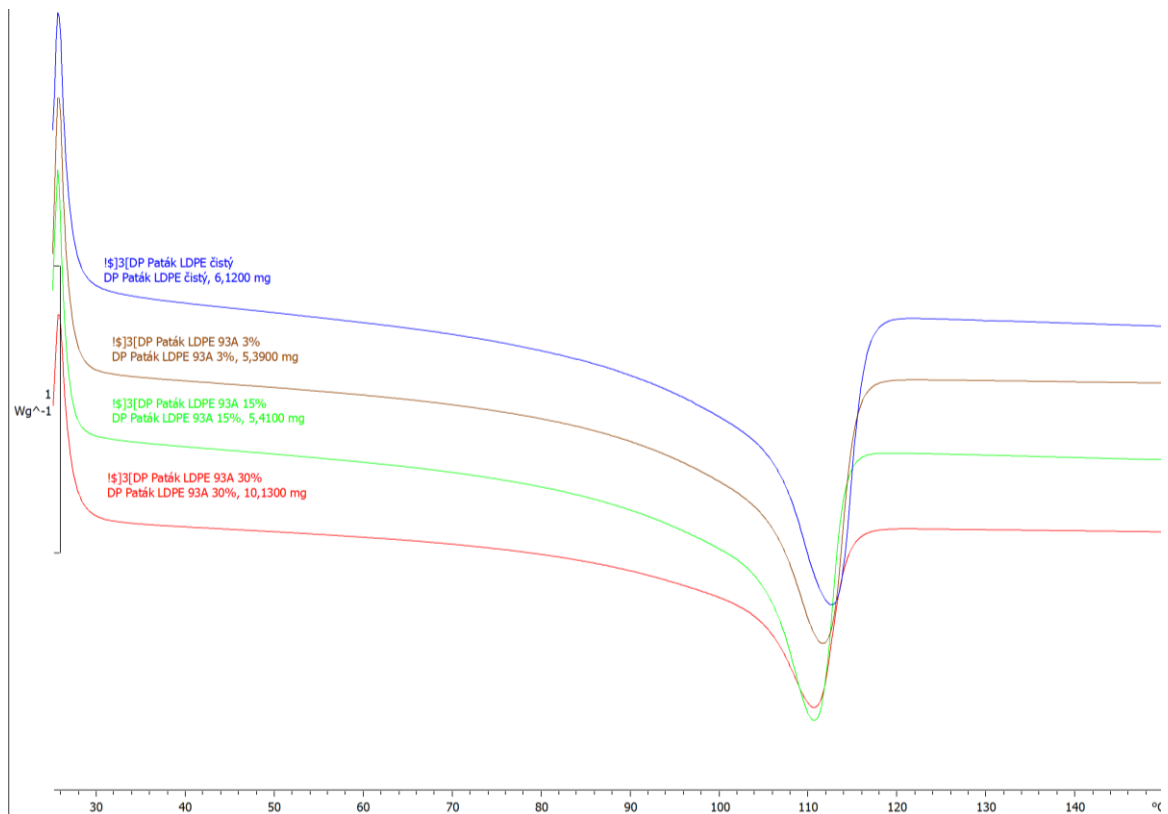
9.3.2 DSC

Při DSC byly měřeny vzorky čistých materiálů a polymerní matrice plněné 3, 15, 30 hmot. % Cloisitu 30B i 93A. Pro všechna měření byly použity hliníkové pánvičky, do kterých byl umístěn vzorek o hmotnosti v rozmezí 5 – 10 mg. Metoda měření byla vždy 1. tání, 2. krystalizace, 3. tání s teplotním gradientem 10 K za minutu. Startovací teplota při každém měření byla 25 °C a stropní se pro každý druh polymeru lišila, pro PE 150 °C, pro PP 200 °C a pro Surlyn 250 °C.

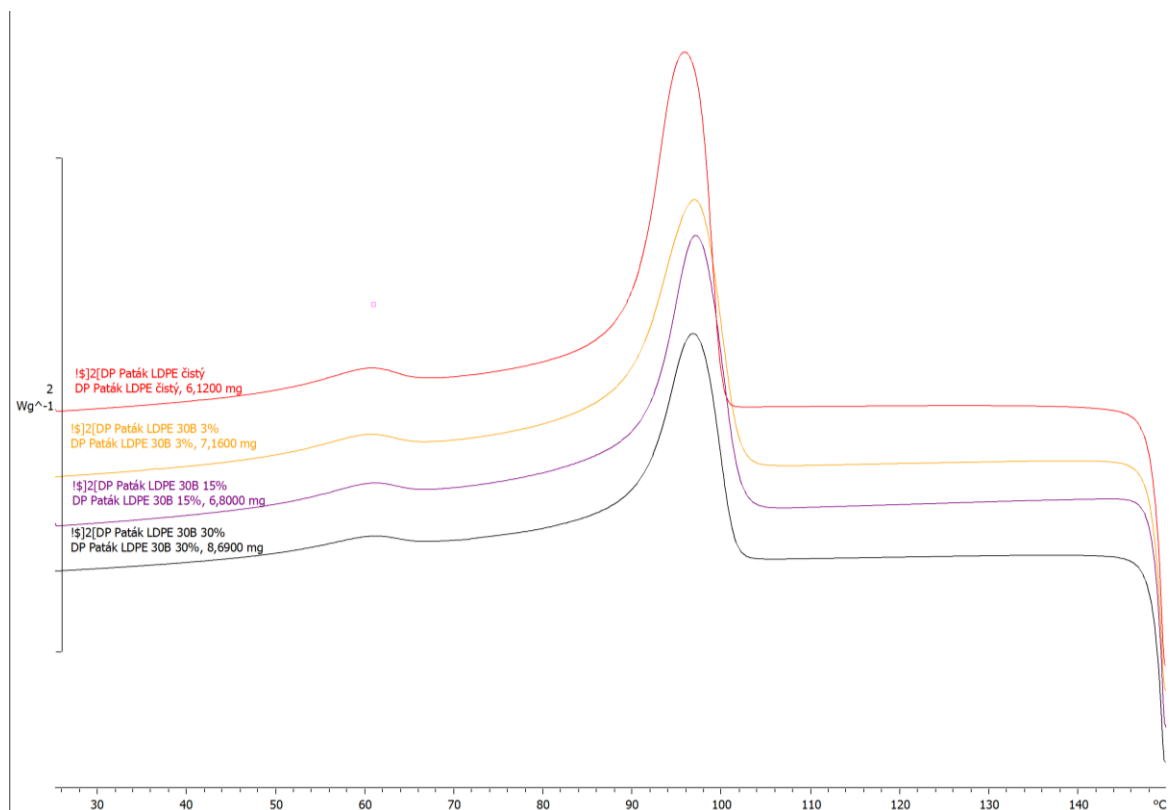
9.3.2.1 LDPE



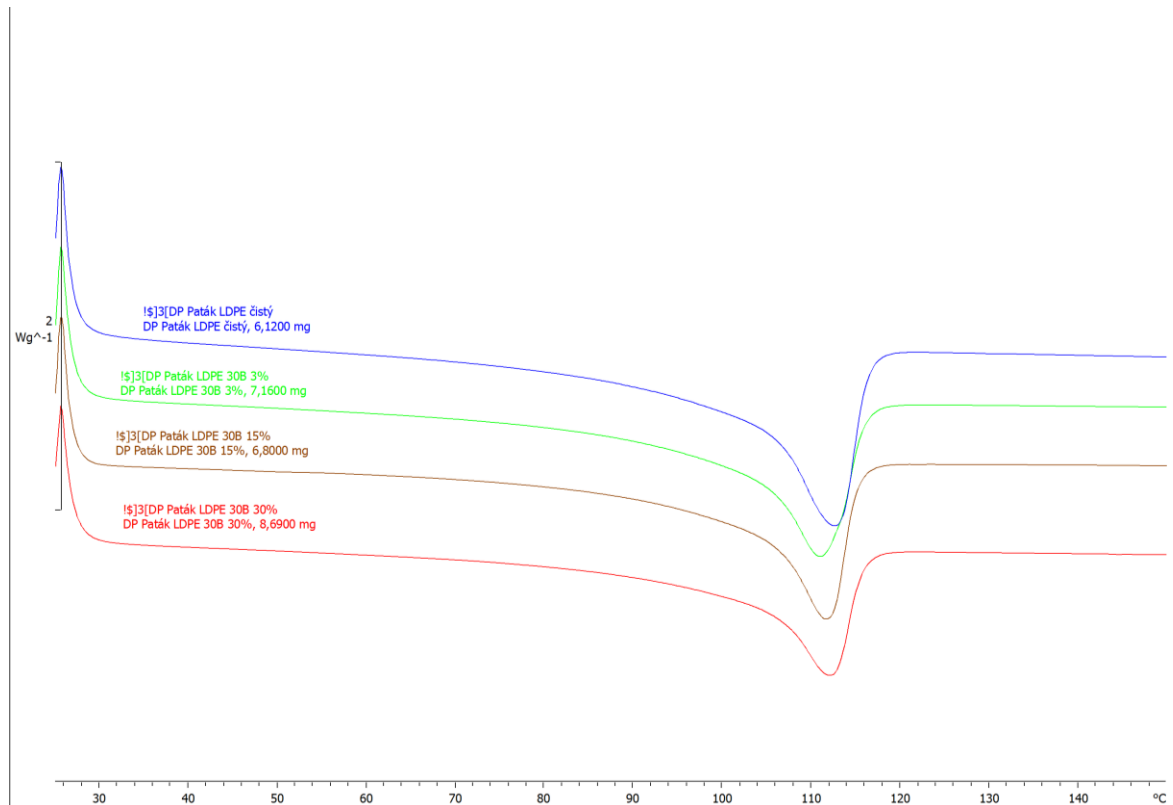
Graf 17: DSC LDPE a Cloisite 93A – krystalizace



Graf 18: DSC LDPE a Cloisite 93A – tání



Graf 19: DSC LDPE a Cloisite 30B – krystalizace



Graf 20: DSC LDPE a Cloisite 30B – tání

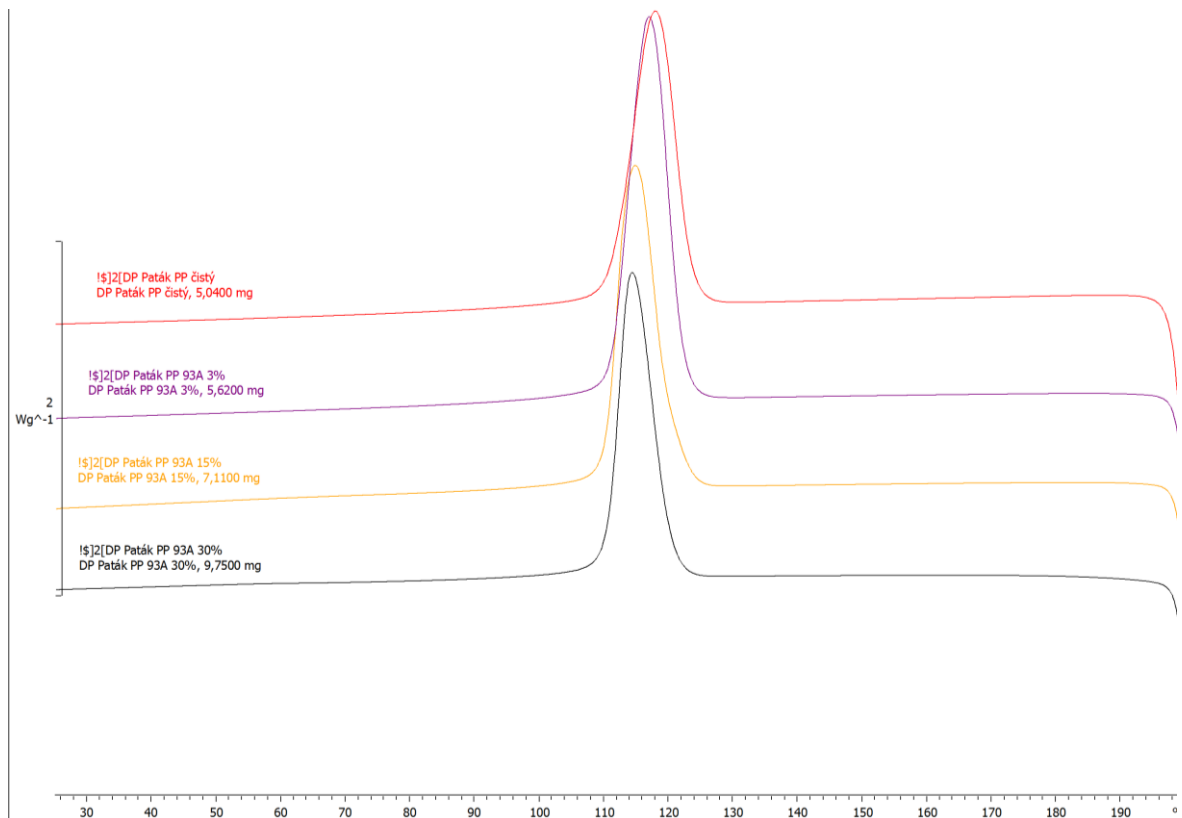
Tabulka 7: Naměřené a vypočítané hodnoty z DSC pro LDPE

Vzorek	T_c [°C]	T_m [°C]	H_c [J/g]	H_m [J/g]	X_c [%]	X_m [%]
LDPE čistý	95,88	112,52	90,74	97,97	63,06	65,64
LDPE 3% 93A	96,27	111,61	87,14	89,94	66,26	69,50
LDPE 15% 93A	96,32	110,59	77,53	85,21	61,60	63,77
LDPE 30% 93A	95,06	110,52	54,12	58,03	43,07	43,13
LDPE 3% 30B	97,02	111,04	86,52	92,01	66,63	64,53
LDPE 15% 30B	97,00	111,73	64,90	76,79	60,93	64,15
LDPE 30% 30B	96,70	112,02	60,74	69,90	50,82	53,07

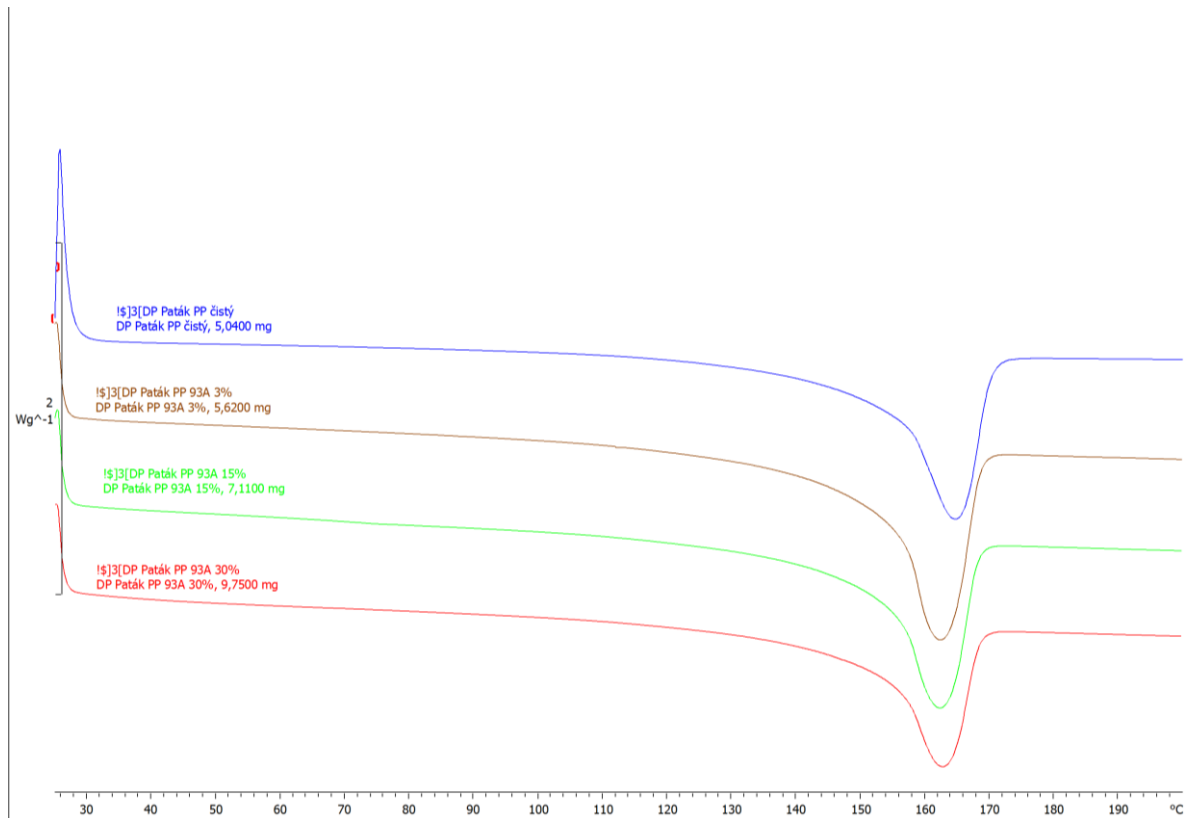
V grafech 17, 18, 19, 20 jsou záznamy z DSC pro LDPE a obě plniva Cloisite 93Aa 30B. Jedná se o krystalizační křivky a křivky tání, z nichž byly vyhodnoceny hodnoty v tabulce

7. Jedná se o teplotu krystalizace T_c , teplotu tání T_m , entalpii krystalizace H_c , entalpii tání H_m , krystalizační stupeň X_c a stupeň krystalinity X_m . Z hodnot v tabulce je patrné, že u plněného LDPE Cloisitem 93A i 30B dochází k nárůstu hodnoty teploty krystalizace, která se se zvyšující se koncentrací plniva 30B snižuje. U LDPE s 3% Cloisitu 93A dochází k nárůstu hodnot krystalizačního stupně a stupně krystalinity, u LDPE s 3% Cloisitu 30B se zvyšuje jen krystalizační stupeň.

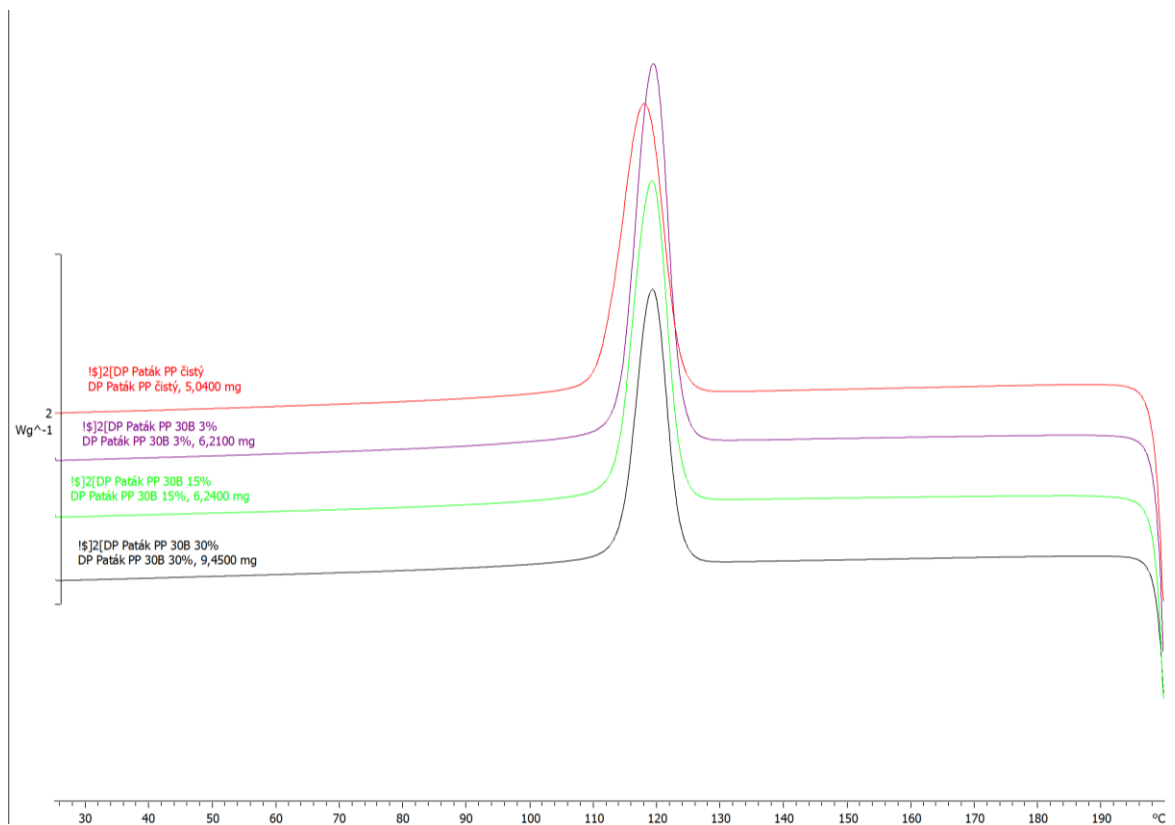
9.3.2.2 PP



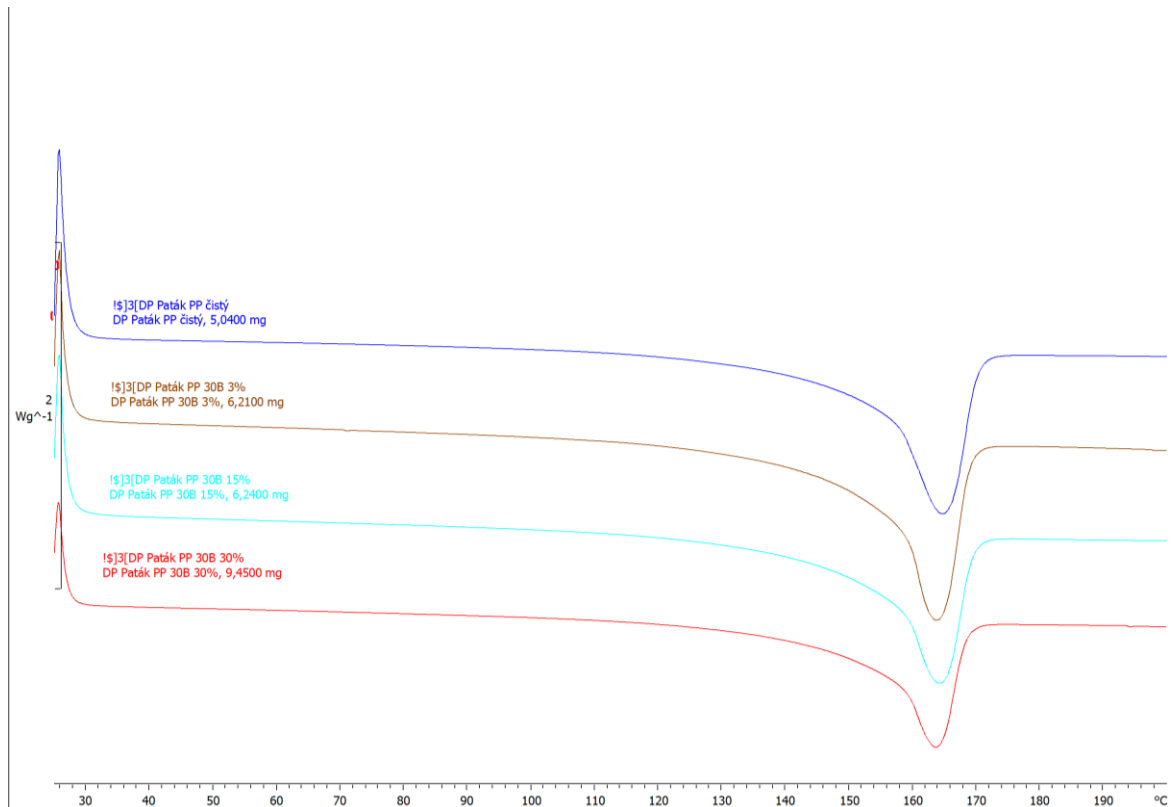
Graf 21: DSC PP a Cloisite 93A – krystalizace



Graf 22: DSC PP a Cloisite 93A – tání



Graf 23: DSC PP a Cloisite 30B – krystalizace



Graf 24: DSC PP a Cloisite 30B – tání

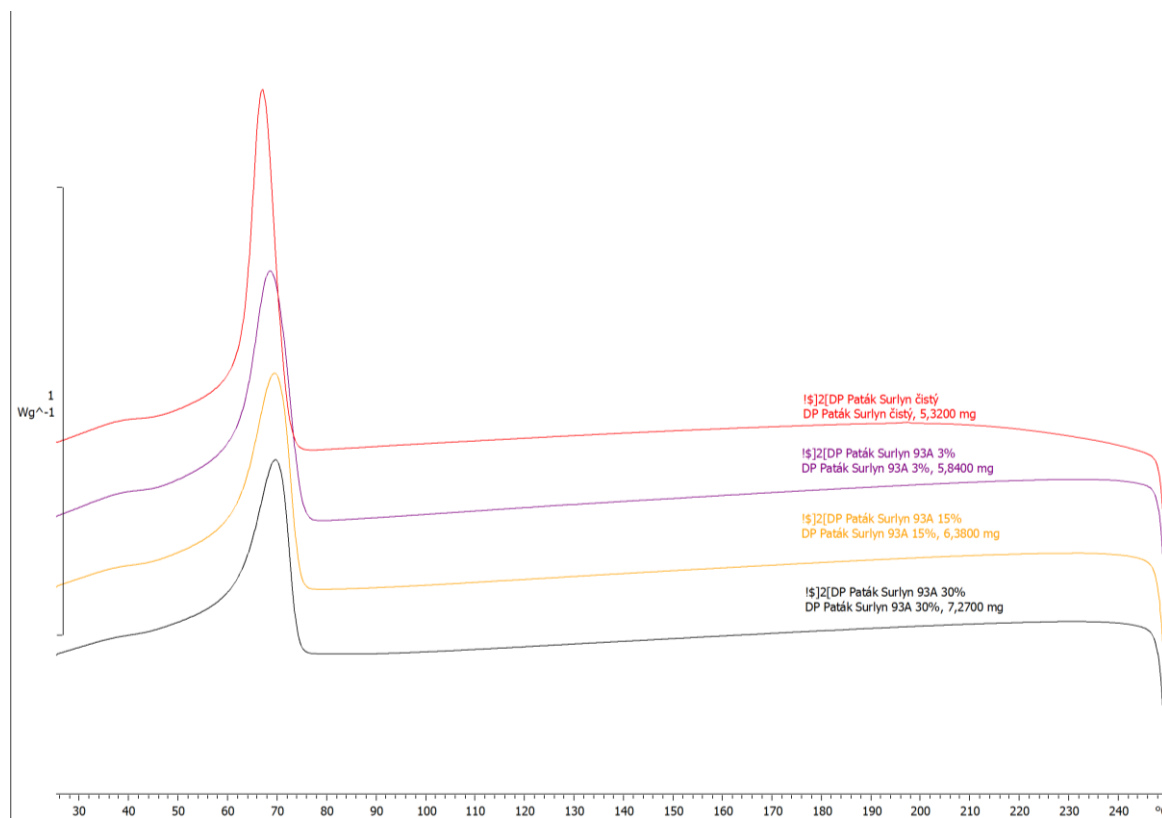
Tabulka 8: Naměřené a vypočítané hodnoty z DSC pro PP

Vzorek	T_c [°C]	T_m [°C]	H_c [J/g]	H_m [J/g]	X_c [%]	X_m [%]
PP čistý	118,01	164,61	84,71	90,99	40,05	42,77
PP 3% 93A	117,05	162,29	97,16	104,00	46,59	49,40
PP 15% 93A	114,76	162,23	87,93	98,03	40,62	42,82
PP 30% 93A	114,27	162,64	71,09	76,23	33,40	36,15
PP 3% 30B	119,41	163,82	88,02	97,13	41,96	45,88
PP 15% 30B	119,16	164,20	78,35	83,68	36,54	39,18
PP 30% 30B	119,33	163,61	61,71	69,09	29,29	32,54

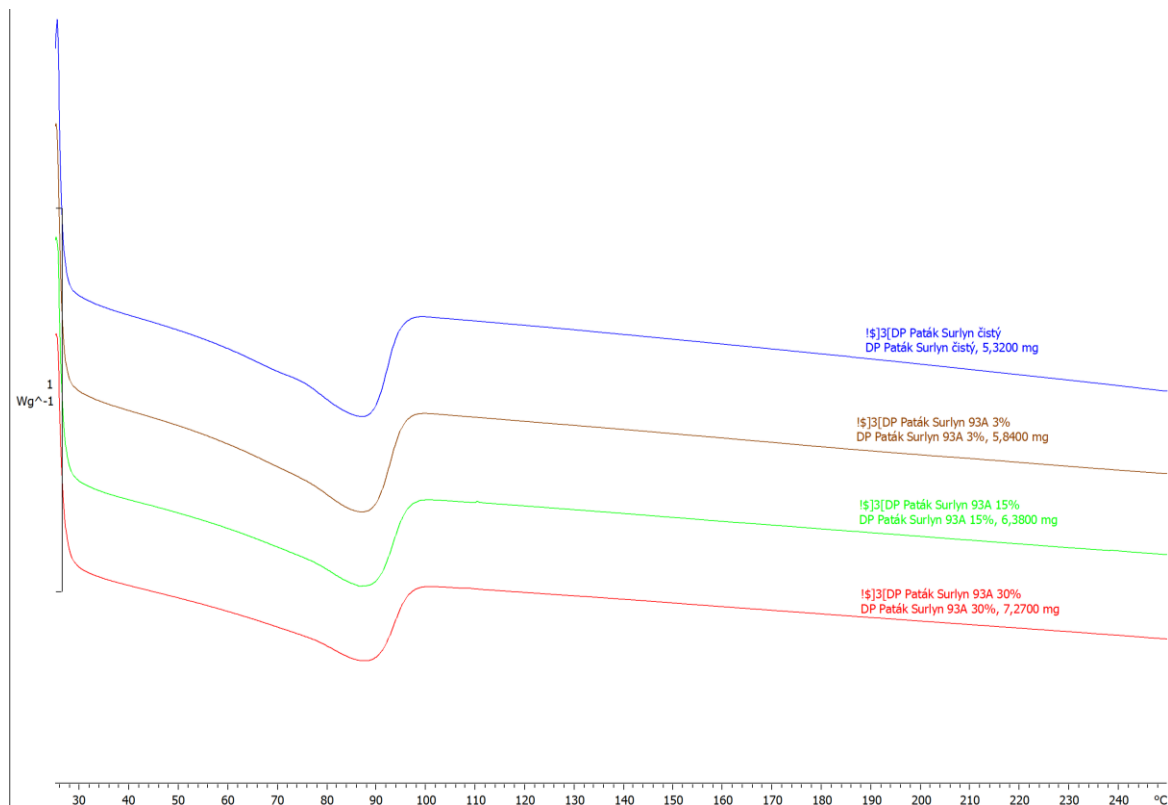
V grafech 22, 22, 23, 24 jsou záznamy z DSC pro PP a obě plniva Cloisite 93A a 30B. Jedná se o krystalizační křivky a křivky tání, z nichž byly vyhodnoceny hodnoty v tabulce

8. Z tabulky 8 vyplývá, že PP plněný Cloisitem 30B má zvýšenou teplotu krystalizace ve všech případech. U 3% plnění Cloisitem 30B se navíc zvýšily všechny ostatní zkoumané parametry. U PP s 3% a 15% Cloisitu 93A došlo k nárůstu hodnot H_c , H_m , X_c , X_m .

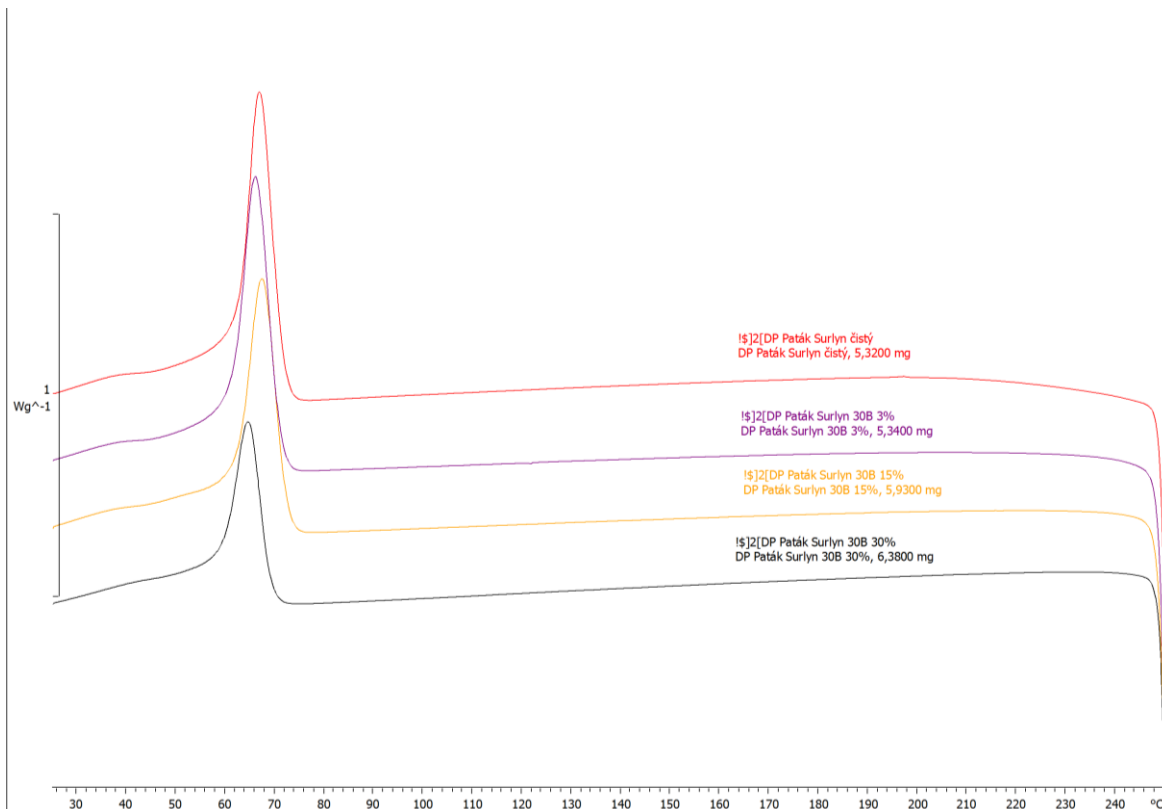
9.3.2.3 Surlyn



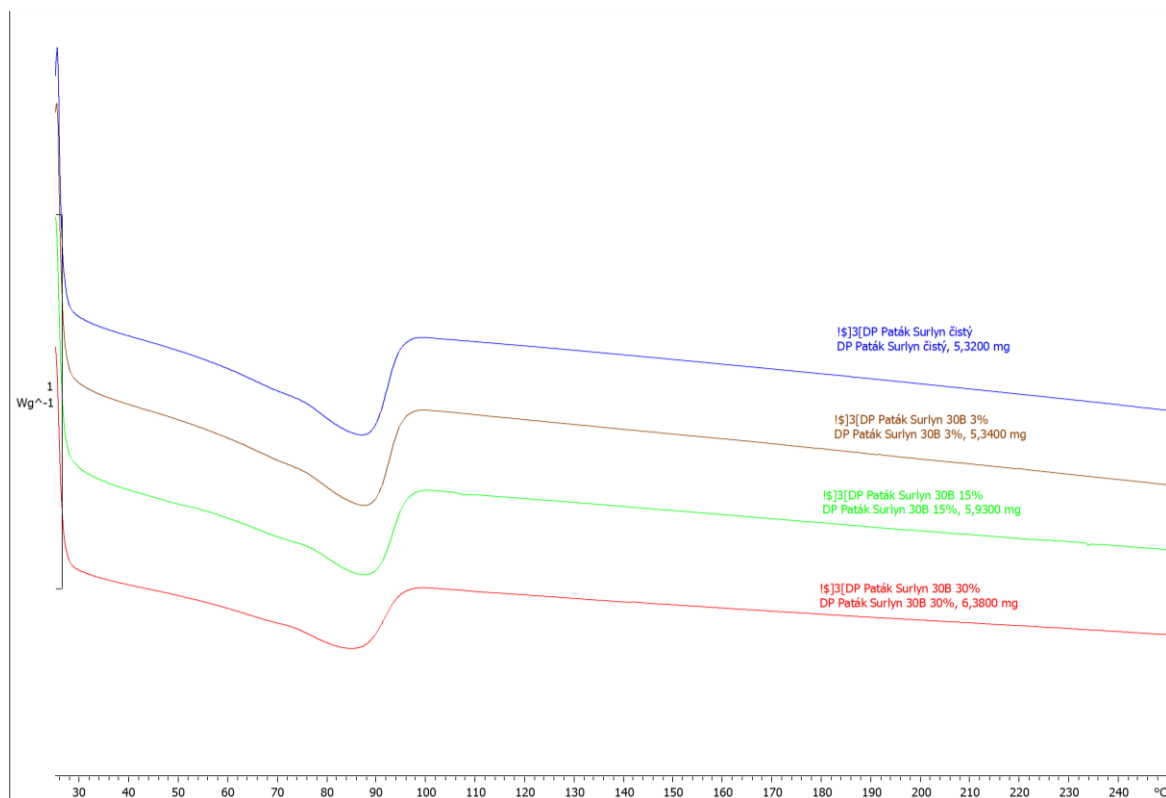
Graf 25: DSC Surlyn a Cloisite 93A – krystalizace



Graf 26: DSC Surlyn a Cloisite 93A – tání



Graf 27: DSC Surlyn a Cloisite 30B – krystalizace



Graf 28: DSC Surlyn a Cloisite 30B – tání

Tabulka 9: Naměřené a vypočítané hodnoty z DSC pro Surlyn

Vzorek	T _c [°C]	T _m [°C]	H _c [J/g]	H _m [J/g]	X _c [%]	X _m [%]
SURLYN čistý	67,03	86,72	44,76	61,16	31,90	40,58
SRL 3% 93A	68,51	86,53	43,87	61,62	32,09	46,03
SRL 15% 93A	69,33	86,54	38,90	54,86	28,42	41,06
SRL 30% 93A	69,68	86,86	33,80	52,44	24,70	37,31
SRL 3% 30B	66,19	87,04	43,72	58,51	31,96	43,77
SRL 15% 30B	67,53	87,04	41,85	59,18	29,82	40,80
SRL 30% 30B	64,66	84,05	30,39	44,65	21,76	32,45

V grafech 25, 26, 27, 28 jsou záznamy z DSC pro Surlyn a obě plniva Cloisite 93A a 30B. U Surlynu je patrný nárůst hodnot teploty krystalizace při použití plniva Cloisite 93A. U

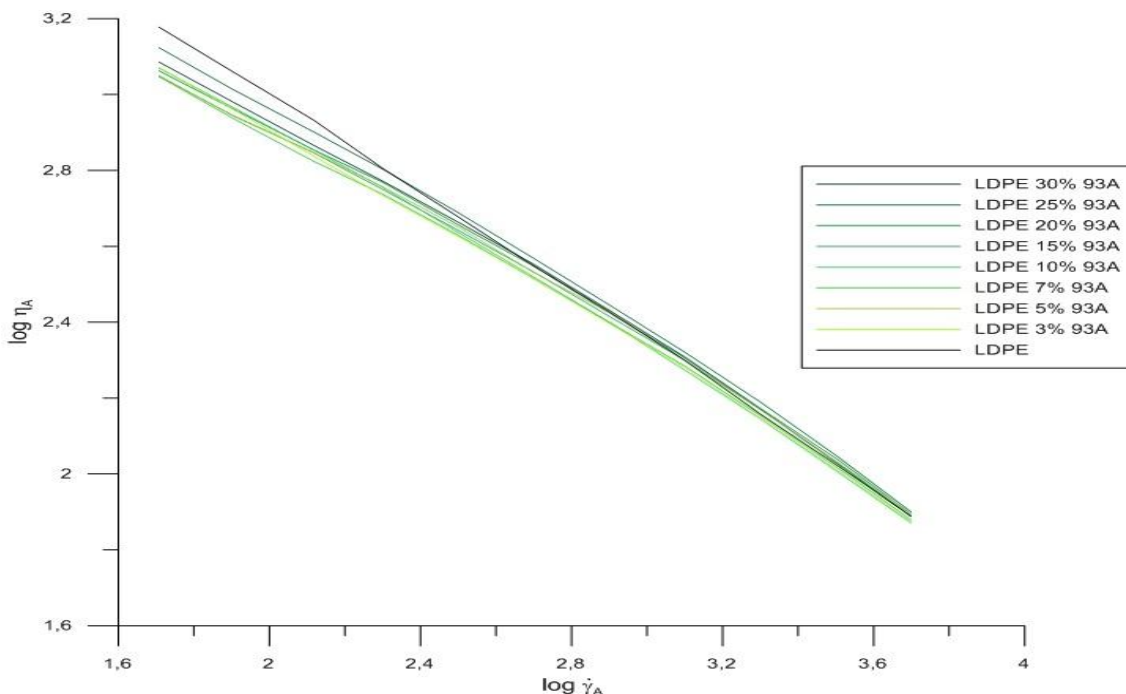
3%ního plnění dochází navíc k nárůstu hodnot entalpie tání a hodnot krystalizačního stupně a stupně krystalinity. Při plnění Cloisitem 30B je u 3%ní koncentrace zvýšena teplota tání, krystalizační stupeň i stupeň krystalinity. Je možno usoudit, že v tomto případě mohly nanočástice MMT zapůsobit jako nukleační činidlo.

Závěrem lze konstatovat, že metoda DSC potvrdila, že ke zlepšování vlastností dochází u systému s nízkým obsahem plnění. Ke zlepšování měřených vlastností, oproti čistým materiálům, docházelo u 3% plnění ve všech případech. U PP plněným Cloisitem 30B navíc došlo ke zvýšení teploty krystalizace ve všech případech, což potvrzuje výsledky z XRD.

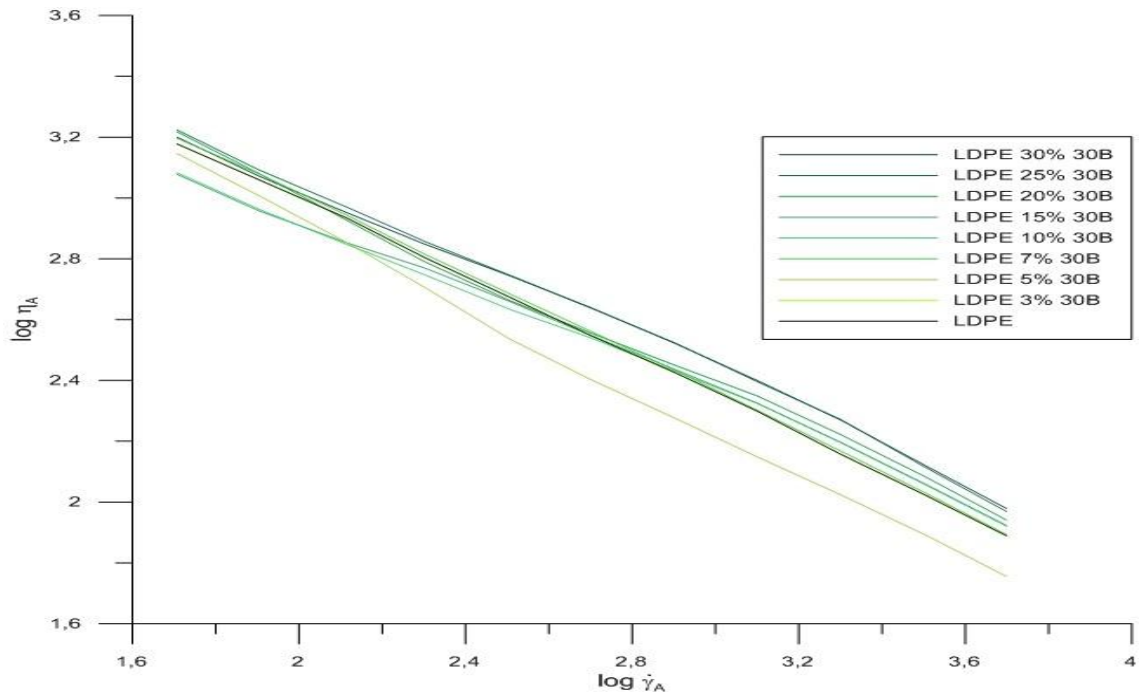
9.4 Měření reologických vlastností

9.4.1 Tokové křivky

Z naměřených hodnot tlaků a známých hodnot rychlostí smykových deformací byly nejdříve vypočítány hodnoty smykových viskozit připravených směsí. Následně byly graficky zpracovány data do podoby tokových křivek, tj. závislosti logaritmických hodnot smykových viskozit na logaritmických hodnotách rychlosti smykové deformace.

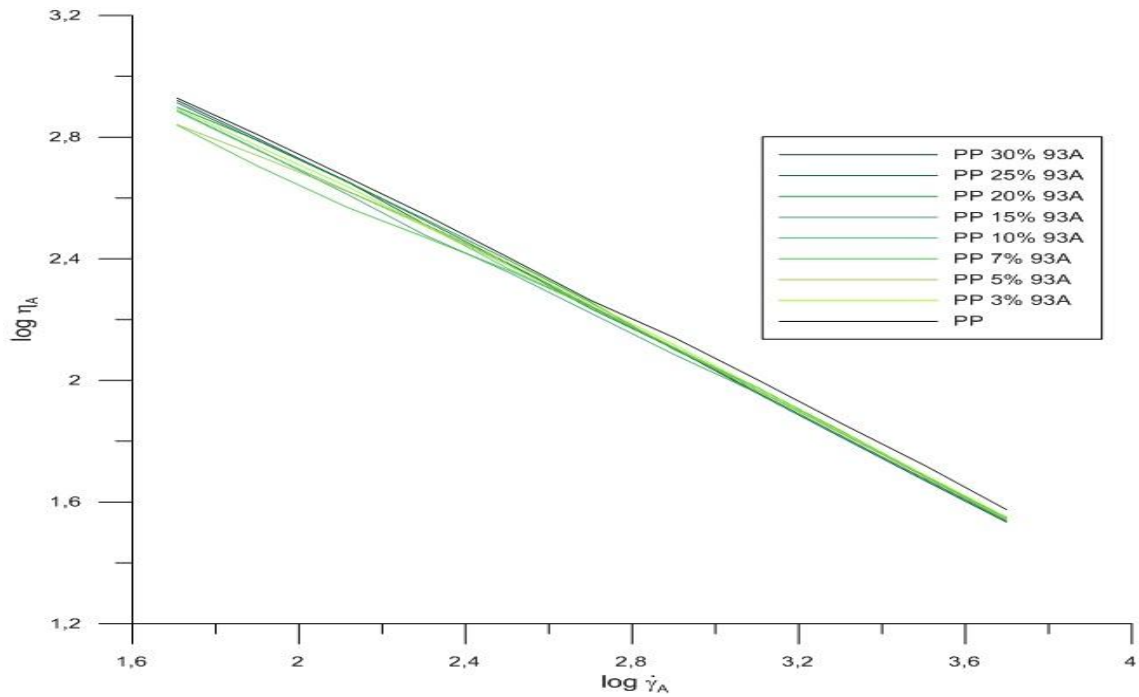


Graf 29: Grafická závislost logaritmické hodnoty smykové viskozity na logaritmické hodnotě rychlosti smykové deformace pro LDPE a Cloisite 93A

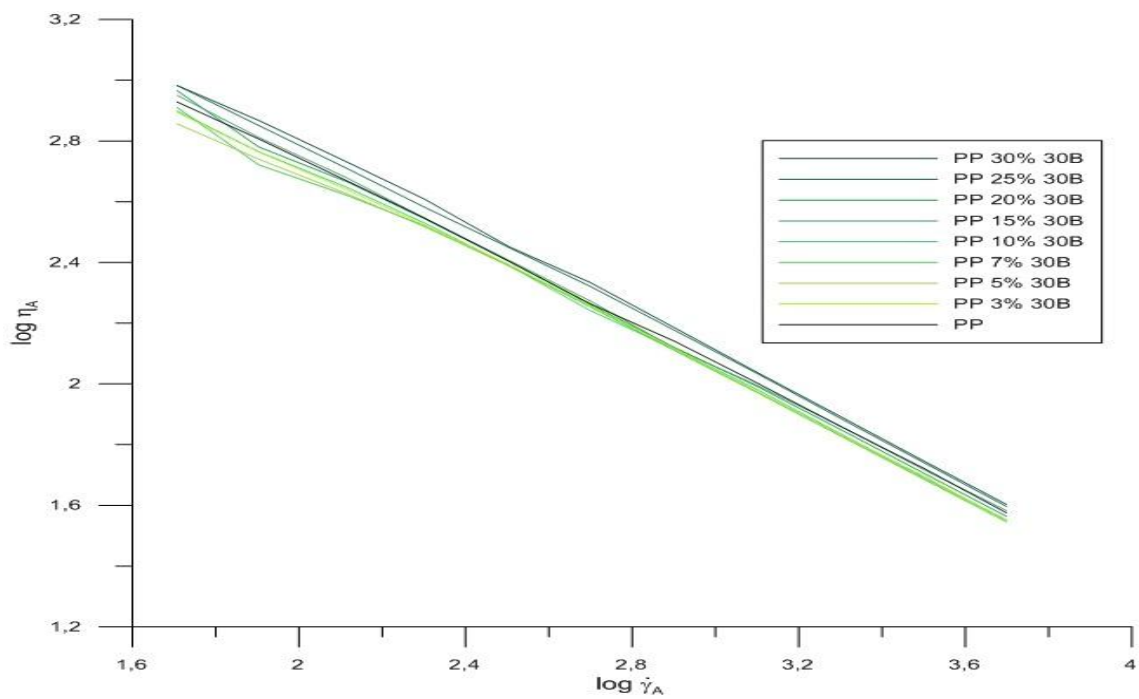


Graf 30: Grafická závislost logaritmické hodnoty smykové viskozity na logaritmické hodnotě rychlosti smykové deformace pro LDPE a Cloisite 30B

Z grafu 29 a 30 se dá konstatovat, že nanoplňivo Cloisite 93A a 30B u polymerních matric z LDPE nemá na hodnoty smykové viskozity vliv (respektive má, ale v tomto případě zanedbatelně malý). Jedinou výjimku tvoří systém LDPE s 3% Cloisitu 30B, kdy se smyková viskozita s rostoucí hodnotou rychlosti smykové deformace snižuje.

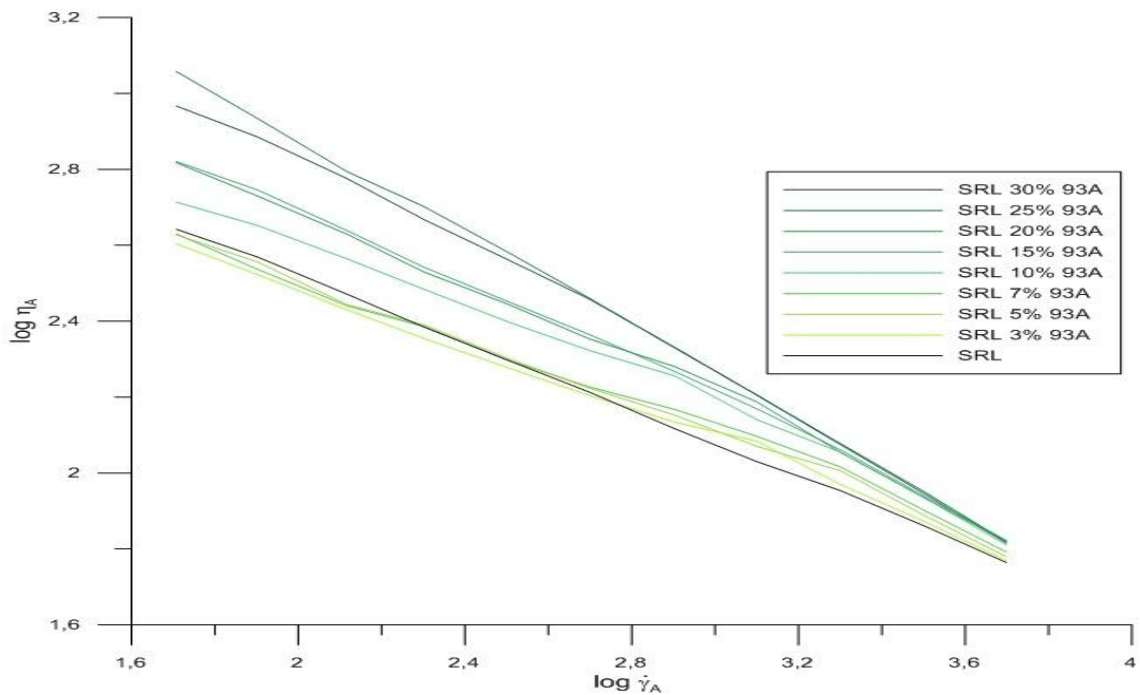


Graf 31: Grafická závislost logaritmické hodnoty smykové viskozity na logaritmické hodnotě rychlosti smykové deformace pro PP a Cloisite 93A

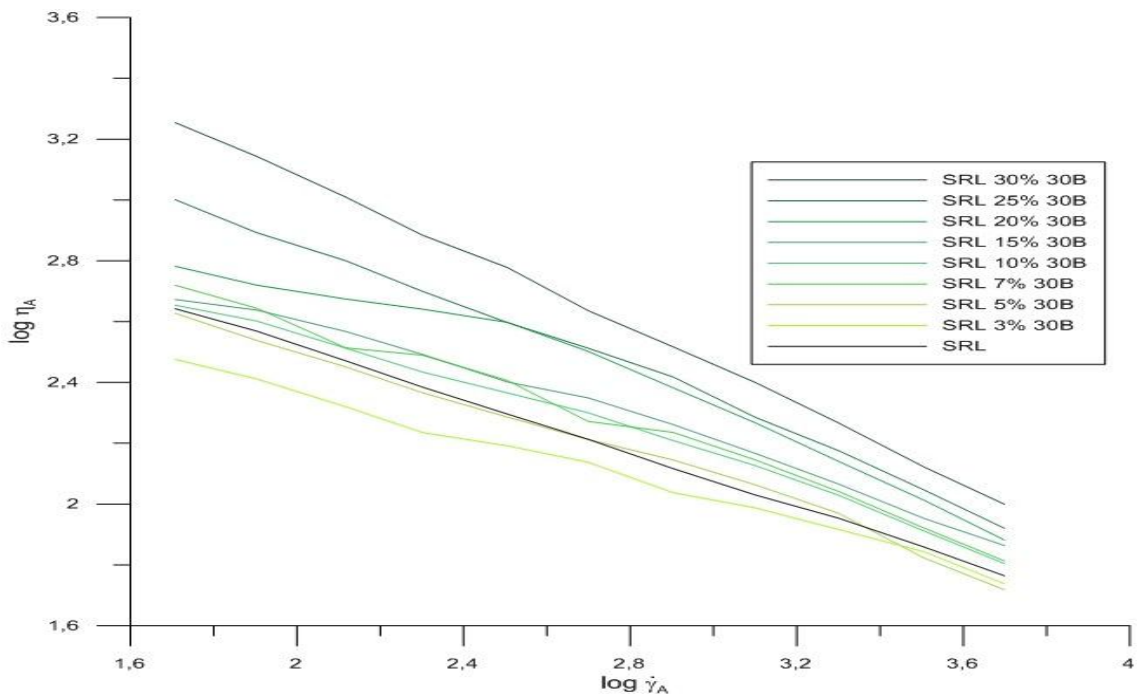


Graf 32: Grafická závislost logaritmické hodnoty smykové viskozity na logaritmické hodnotě rychlosti smykové deformace pro PP a Cloisite 30B

Z grafu 31 a 32 je zřejmé, že nanoplnivo Cloisite 93A a 30B má u polymerních matric z PP na hodnoty smykové viskozity jen velmi nepatrný vliv.



Graf 33: Grafická závislost logaritmicke hodnoty smykové viskozity na logaritmicke hodnotě rychlosti smykové deformace pro Surlyn a Cloisite 93A



Graf 34: Grafická závislost logaritmicke hodnoty smykové viskozity na logaritmicke hodnotě rychlosti smykové deformace pro Surlyn a Cloisite 30B

Grafická závislost logaritmické hodnoty smykové viskozity na logaritmické hodnotě rychlosti smykové deformace pro Surlyn a nanoplňiva je vyobrazena v grafu 33 a 34. Je na první pohled patrné, že u polymerní matrice ze Surlynu má nanoplňivo Cloisite 93A a 30B na hodnoty smykových viskozit vliv. U nanoplňiva Cloisite 93A je zvýšení hodnot smykových viskozit zřejmé už při nízkých rychlostech smykových deformací, přičemž při zvyšování rychlosti smykové deformace dochází k snižování rozdílu mezi smykovou viskozitou čistého polymeru a plněných systémů. Cloisite 30B při 3% a 5% plnění v polymerní matrici ze Surlynu smykovou viskozitu snižuje, při vyšších hodnotách je tomu naopak.

Závěrem lze říci, že nanoplňiva Cloisite 93A a 30B u matric z PP nemají vliv na tokové vlastnosti. U matric z LDPE se tokové vlastnosti zlepšují jen u použití systému se 3% Cloisitu 30B. U matric ze Surlynu dochází, kromě dvou případů (Cloisite 30B 3% a 5%) k zhoršení tokových vlastností. Tento výsledek by odpovídal zjištění z XRD, protože s rostoucí exfoliací roste viskozita systému.

ZÁVĚR

Diplomová práce měla za cíl přípravu vzorků folií z polyethylenu, polypropylenu a Surlynu plněných dvěma typy montmorillonitů, jmenovitě Cloisite 93A a Cloisite 30B, při 8 různých koncentracích (3%, 5%, 7%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%). Navíc byly připraveny folie z materiálů čistých, které byly použity ke srovnání fyzikálně mechanických vlastností.

Pro hodnocení jednotlivých vlastností byly použity vzorky, většinou vyseknuté, z desek připravených lisováním nebo folií připravených na školní, laboratorní vytlačovací lince. Fyzikálně mechanické vlastnosti byly testovány za pomoci tahových zkoušek, XRD, DSC, propustnosti pro plyny a tokovými křivkami.

Tahové zkoušky sloužily k posouzení změn mechanických vlastností a byly provedeny u všech směsí vzorků. Vyhodnocováno bylo napětí na mezi pevnosti, které se kromě jednoho (LDPE s 3% Cloisitu 93A) ve všech případech zhoršilo, E modul, který naopak u všech vzorků rostl, přičemž největší nárůst byl u plněných vzorků Surlynu. U LDPE a PP byl obzvláště dobrý nárůst v oblasti nízkých hodnot plnění (3% a 5%) a tažnost, která měla obdobné výsledky jako napětí na mezi pevnosti.

Hodnocení propustnosti pro plyny bylo provedeno pro N₂, pouze na polymerech čistých, s nejnižší koncentrací (3%) a nejvyšší koncentrací (30%), a to především z důvodu časové náročnosti a vytížení pracovního stroje. Propustnost pro dusík se nejvíce snížila u vzorků LDPE plněných 3% Cloisitu 93A, následována 3% Cloisitu 30B. U ostatních typů polymerů se plynopropustnost pro N₂ zhoršila.

K posouzení morfologie byla použita metoda XRD, která nám říká, zda došlo k dostatečné distribuci a dispergaci nanoplňiva v polymerní matici. XRD byly podrobeny všechny vzorky. K exfoliaci nanoplňiva docházelo jen v případech nízkého plnění (3%, 5%, maximálně 7%). Bylo zajímavé, že u LDPE s 3% Cloisitu 93A k exfoliaci nedošlo a přesto má jedny z nejlepších výsledků.

Další použitou metodou bylo DSC, za jejíž pomoci byl vyhodnocen stupeň krystalinity, entalpie tání a krystalizace a teplota tání a krystalizace. Pro srovnání byly měřeny polymery čisté a plněné 3%, 15% a 30%. Dalo by se říci, že u všech vzorků s nízkým obsahem (3%) plňiva došlo k zlepšení některých nebo všech vlastností.

Jako poslední byly zpracovány reologické vlastnosti a to v podobě tokových křivek. Ty byly vyhodnoceny u všech směsí. Tokové vlastnosti se zlepšily u LDPE s 3% Cloisitu 30B a Surlynu s 3% a 5% 30B.

Na závěr můžeme konstatovat, že bylo připraveno 51 typů vzorků folií připravených ze tří druhů polymerních matric a dvou typů nanoplňiv na bázi montmorillonitu s již zmiňovanou koncentrační řadou. Jednoznačně lze říci, že ke zlepšování fyzikálně mechanických vlastností docházelo u materiálů s plněním do 7 hmot. %. Je otázkou zda použité plniva, případně kompatibilizátory vyhovují jednotlivým matricím polymerů.

U polymerní matrice z LDPE docházelo ke zlepšení vlastností při všech zkouškách, proto tuto matrici hodnotím jako nejvhodnější. Zvláště pak dobrá situace je LDPE s 3%ním plněním, ať už se jedná o Cloisitem 93A nebo 30B, kdy dochází k výraznému nárůstu všech užitných vlastností. Jako nejlepší si dovolím označit folii z LDPE s 3% Cloisitu 93A, u níž přestože nedošlo k exfoliaci plniva uvnitř polymerní matrice, došlo ke zlepšení ve všech dalších měřených hodnotách. Jestli je vhodnější typ plniva montmorillonit Cloisite 30B nebo Cloisite 93A se z výsledků jednoznačně určit nedá. V praxi by záleželo na účelu aplikace folie. Z výsledků lze říci například toto: pro zlepšení zpracovatelnosti bychom použili Cloisite 30B, pro mechanické vlastnosti Cloisite 93A. Přesto si myslím, že je potřeba dalšího a podrobnějšího průzkumu především v oblasti nízkých hodnot plnění (okolo 3%) s více druhy komerčně dostupnými polymery a kompatibilizátory, přičemž v budoucnu by se směr mohl zaobírat především na zvyšování kompatibility systému.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MATHLOUTHI, M. *Food packaging and preservation: theory and practice*. Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 978-1-4613-5909-8.
- [2] EMBLEM, A. a H. *Packaging technology: fundamentals, materials and processes*. Philadelphia, PA: Woodhead Pub., 2012. ISBN 978-184-5696-658.
- [3] MCKEEN, L. W. Introduction to Use of Plastics in Food Packaging. *Plastic Films in Food Packaging*. Elsevier, 2013. DOI: 10.1016/B978-1-4557-3112-1.00001-6. ISBN 9781455731121.
- [4] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006, 278 s. ISBN 978-80-7080-617-6.
- [5] LOCKHART, H. E. A Paradigm for Packaging. *Packaging Technology and Science*, vol. 10, s. 237-252, 1997. DOI: 10.1002/(SICI)1099-1522(199709/10)10:5<237::AID-PTS395>3.0.CO;2-#
- [6] ŠTĚPEK J. a kolektiv. *Polymery v obalové technice*. 1981. 532 s. ISBN 04-608-81.
- [7] PIRINGER, O. G. *Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-352-7314-553.
- [8] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I*. Skripta UTB Zlín 2005.
- [9] MERNA, J. *Polymery*. Skripta VŠCHT Praha 2010.
- [10] PROKOPOVÁ, I. *Makromolekulární chemie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [11] DEMIRORS, M. The History of Polyethylene. s. 115. In: STROM, Thomas. *100+ Years of plastic*. American Chem. Soc., 2011, ISBN 9780841226777
- [12] MLEZIVA, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [13] HOGAN, J. P. History of Crystalline Polypropylene. *History of Polyolefins*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985, s. 103 DOI: 10.1007/978-94-009-5472-4_6. ISBN 978-94-010-8916-6.

- [14] DuPont: Miracles of science, Product grades [online]. 2016 [cit. 2016-01-22].
Dostupné z: http://www2.dupont.com/Surlyn/en_US/products/index.html.
- [15] TANT, M. R. An Overview of the Viscous and Viscoelastic Behavior of Ionomers in Bulk and Solution. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*. 1988, vol. 28, issue 1, s. 1-63 DOI: 10.1080/15583728808085374. ISSN 1532-1797.
- [16] EISENBERG, A. *Introduction to ionomers*. New York: Wiley, c1998. ISBN 0471246786.
- [17] EISENBERG, A. Polyelectrolytes and ionomers. *Polymer Bulletin*. 1990, vol. 24, issue 6, s. 671. DOI: 10.1007/BF00300165. ISSN 0170-0839
- [18] TSOU, A. H. Fillers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2002. DOI: 10.1002/0471440264.pst130.
- [19] XANTHOS, M., et al. *Functional fillers for plastics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 978-3-527-32361-6.
- [20] ALTHUES, H., et al. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*. 2007, vol. 36, issue 9, s. 1454-1465. DOI: 10.1039/b608177k.
- [21] ROCO, M. C. Nanoparticles and Nanotechnology Research. *Journal of Nanoparticle Research*. 1999, vol. 1, issue 1, s. 1-6. DOI: 10.1023/A:1010093308079. ISSN 13880764.
- [22] SABA, N., et al. A Review on Potentiality of Nano Filler/Natural Fiber Filled Polymer Hybrid Composites. *Polymers*. 2014, vol. 6, issue 8, s. 2247-2273. DOI: 10.3390/polym6082247
- [23] WAGNER, H. D., et al. Nanocomposites: issues at the interface. *Materials Today*. 2004, vol. 7, issue 11, s. 38-42. DOI: 10.1016/S1369-7021(04)00507-3. ISSN 13697021.
- [24] GACITUA, W., et al. Polymer Nanocomposites: Synthetic and Natural Fillers a Review. *Maderas. Ciencia y tecnología*. 2005, vol. 7, issue 3. DOI: 10.4067/S0718-221X2005000300002. ISSN 0718-221x.

- [25] BONGIOVANNI, R., et al. Surface Properties and Adhesion of Maleinized Polyethylene Films. *Journal of Materials Science*. vol. 33, issue 6, s. 1461-1464. DOI: 10.1023/A:1004391524045. ISSN 00222461.
- [26] GERASIN, V. A., et al. Influence of the structure of a modifier layer on the compatibility of polymers with a modified montmorillonite. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2005, vol. 78, issue 5, s. 871-877. DOI: 10.1007/s10891-006-0006-4. ISSN 1062-0125.
- [27] Cellresin Technologies, Llc. Grafted cyclodextrin. Inventors: Wood, W. E. a Beaverson, N. J. a Seethamraju, K. V. USA. US Patent 7365123 B2. 29. 4. 2008.
- [28] SINHA RAY, S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 2003, vol. 28, issue 11, s. 1539-1641. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2003.08.002. ISSN 00796700.
- [29] CHOUDALAKIS, G. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *European Polymer Journal*. 2009, vol. 45, issue 4, s. 967-984. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2009.01.027. ISSN 00143057.
- [30] PAVLIDOU, S. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science*. 2008, vol. 33, issue 12, s. 1119-1198. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.07.008. ISSN 00796700.
- [31] SILVESTRE, C., et al. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science*. 2011, vol. 36, issue 12, s. 1766-1782. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2011.02.003.
- [32] ZEHETMEYER, G., et al. Evaluation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites as food packaging material. *Polymer Bulletin*. 2012, vol. 68, issue 8, s. 2199-2217. DOI: 10.1007/s00289-012-0722-1.
- [33] OLIVARES-MALDONADO, Y., et al. Effect of organoclay structure characteristics on properties of ternary PP-EP/EVA/nanoclay blend systems. *Polymer Composites*. 2014, vol. 35, issue 11, s. 2241-2250. DOI: 10.1002/pc.22889. ISSN 02728397.
- [34] FACTOR, M. Quantitative analysis of cloisite 93A infused into linear low-density polyethylene and maleated linear low-density polyethylene in a supercritical car-

- bon dioxide medium. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, vol. 124, issue 4, s. 3329-3333. DOI: 10.1002/app.35245. ISSN 00218995.
- [35] PEILA, R., et. al. Modified organophilic montmorillonites/LDPE nanocomposites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008, vol. 91, issue 1, s. 107-111. DOI: 10.1007/s10973-007-8359-2. ISSN 1388-6150.
- [36] MALUCELLI, G., et al. Intercalation effects in LDPE/o-montmorillonites nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2007, vol. 43, issue 2, s. 328-335. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2006.11.024. ISSN 00143057.
- [37] LENFELD, P. *Technologie zpracování plastů* [online]. TU v Liberci, 2005. [cit. 2016-01-30]. Dostupné z www: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/obsah_plasty.htm>.
- [38] GILES, H., et al. *Extrusion: the definitive processing guide and handbook*. Norwich, NY: William Andrew Pub., 2005. ISBN 0815514735.
- [39] AGASSANT, J. F. *Polymer processing: principles and modeling*. New York: Distributed in the U.S.A. and Canada by Oxford University Press, 1991. s. 251-262 ISBN 0195208641.
- [40] HINGST, J. *Vinyl sign techniques*. Cincinnati, Ohio: Media Group International, 2007. ISBN 9780944094532.
- [41] *Zpracovatelské inženýrství polymerů* [online]. UTB Zlín [cit. 2016-01-30]. Dostupné z www: <<http://www.utb.cz/ft/struktura/zpracovatelske-inzenyrstvi-polymeru>>.
- [42] JENKINS, C. H., et. al. *Mechanics of materials: a modern integration of mechanics and materials in structural design*. Boston: Elsevier Academic Press, 2005. ISBN 0123838525.
- [43] ROYLANCE, D. *Mechanical properties of materials* [online]. Massachusetts Institute of Technology, 2008 [cit. 2016-02-1]. Dostupné z www: <<http://web.mit.edu/course/3/3.225/book.pdf>>.
- [44] ČSN EN ISO 527-1 (640604). *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 1: Obecné principy*. Institut pro testování a certifikaci a. s., Zlín. 2012.

- [45] Projekt č.: CZ.1.07/1.1.02/04.0004. *Tahová zkouška.pdf* [online]. SŠSE Brno, 2013 [cit. 2016-02-1]. Dostupné z www: <http://www.sssebrno.cz/files/ovmt/tahova_zkouska.pdf>.
- [46] LI, L. *Dynamic Mechanical Analysis (DMA) Basics and Beyond* [online]. PerkinElmer Inc., 2000 [cit. 2016-02-1]. Dostupné z www: <<http://depts.washington.edu/mseuser/Equipment/RefNotes/LinLiDma-SF.pdf>>.
- [47] KWAN, K. S. *Dynamical Mechanical Analysis* [online]. In: KWAN, K. S. *The Role of Penetrant Structure on the Transport and Mechanical Properties of a Thermoset Adhesive* [online]. Virginia Tech., Materials Science and Engineering, 1998 [cit. 2016-02-1], s. 170-236 . Dostupné z www: <<https://theses.lib.vt.edu/theses/available/etd-71498-94026/>>.
- [48] ISO 7765-2:1994 *Plastics film and sheeting – Determination of impact resistance by the free-falling dart method – Part 2: Instrumented puncture test*. ISO TC 61/SC 11, ANSI, 2007.
- [49] The Nuffield Foundation. *09_Impact_testing.pdf* [online]. Advanced applied science, 2008 [cit. 2016-02-2]. Dostupné z www: <http://www.nuffieldfoundation.org/sites/default/files/09_Impact_testing.pdf>.
- [50] ASTM D1004-13. *Standard Test Method for Tear Resistance (Graves Tear) of Plastic Film and Sheeting*. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- [51] HUDSON, L. R. *Product_properties_tear_resistance.pdf* [online]. O-ring Design Guide, 2015 [cit. 2016-02-2]. Dostupné z www: <<http://www.rlHUDSON.com/assets/rlHUDSON-o-ring-guide.pdf>>.
- [52] WAACK, R., et al. Permeability of Polymer Films to Gases and Vapors. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1955, vol. 47, issue 12, s. 2524-2527. DOI: 10.1021/ie50552a045. ISSN 0019-7866.
- [53] COMYN, J. Introduction to Polymer Permeability and the Mathematics of Diffusion. *Polymer Permeability*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1985, s. 1-10. DOI: 10.1007/978-94-009-4858-7_1.

- [54] ZEMAN, S. Permeability of Polymeric Packaging Materials. *Technical Sciences*. 2007, vol. 10, issue 1, s. 33-34. DOI: 10.2478/v10022-007-0004-6. ISSN 1505-4675.
- [55] SIRACUSA, V. Food Packaging Permeability Behaviour: A Report. *International Journal of Polymer Science*. 2012. DOI: 10.1155/2012/302029. ISSN 1687-9422.
- [56] MEISSNER, B., et al. *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů* [online]. VŠCHT, SNTL Praha, 1987. Dostupné z www: <<http://old.vscht.cz/pol/Fyzikapolymeru/Fyzikapolymeru.htm>>.
- [57] DAVIDSON, W. M. *Optical microscopy* [online]. The Florida State University, 2008 [cit. 2016-02-5]. Dostupné z www: <<http://www.olympusmicro.com/primer/microscopy.pdf>>.
- [58] FEI Company. *An intruduction to electron microscopy* [online]. 2016 [cit. 2016-02-5]. ISBN 978-0-578-06276-1 Dostupné z www: <http://www.nanolab.ucla.edu/pdf/Introduction_to_EM_booklet_July_10.pdf>.
- [59] FEI Company. *All you wanted to know about electron microscopy* [online]. 2006 [cit. 2016-02-5]. Dostupné z www: <<http://web.pdx.edu/~pmoeck/pdf/all%20you%20wanted%20to%20know%20about%20electron%20microscopy.pdf>>.
- [60] GREGOROVA, A. Application of Differential Scanning Calorimetry to the Characterization of Biopolymers. *Applications of Calorimetry in a Wide Context - Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry*. InTech, 2013. DOI: 10.5772/53822.
- [61] *Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry* [online]. Humboldt Universitat zu Berlin [cit. 2016-02-5]. Dostupné z www: <<http://polymerscience.physik.hu-berlin.de/docs/manuals/DSC.pdf>>.
- [62] PROSR, P., et al. *Možnosti využití strukturálních analýz při diagnostice epoxidových laminátů* [online]. RICE FEL ZČU v Plzni, 2013 [cit. 2016-02-5]. Dostupné z www: <<http://www.dps-az.cz/mereni/id:5219/moznosti-vyuziti-strukturalnich-analyz-pri-diagnostice-epoxidovych-laminatu>>.

- [63] *Tokové chování polymerních taveniny – reologické modely* [online]. UTB Zlín, 2010 [cit. 2016-02-5]. Dostupné z www: <http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_02.pdf>.
- [64] ANDERTO VÁ, J. *Reologie farmaceutických a kosmetických systémů* [online]. VŠCHT, Praha [cit. 2016-02-5]. Dostupné z www: <<http://old.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/labsvl-001/n111043-g.pdf>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

%	Procento
[g·cm ⁻³]	Gram na centimetr krychlový
[kg·m ⁻³]	Kilogram na metr krychlový
°	Stupeň
°C	Stupeň Celsia
A	Plocha [m ²]
A	Dvojfunkční monomerní jednotka
Al	Hliník
Al ³⁺	Hlinitý kationt
Bar	Jednotka tlaku [100 000 Pa]
c	Koncentrace [kg·m ⁻³]
C	Trojfunkční monomerní jednotka
C10A	Cloisite 10A
C15A	Cloisite 15A
C20A	Cloisite 20A
C25A	Cloisite 25A
C30B	Cloisite 30B
C6A	Cloisite 6A
C93A	Cloisite 93A
CEC	Kationtová výměnná kapacita
cm ³	Centrimetr krychlový
CO ₂	Oxid uhličitý
Cs	Cesium
CS	Controlled stress reometr

CR	Controlled rate reometr
ČSN	Česká technická norma
d_{001}	Mezivrstevní vzdálenost mezi destičkami montmorillonitu
D	Difúzní koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
DMA	Dynamická mechanická analýza
DSA	Anhydrid kyseliny dodecyljantarové
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
E	Modul pružnosti v tahu [MPa]
EN	Evropská technická norma
EM	Elektronová mikroskopie
EPM	Ethylen-propylenový kaučuk
EVA	Kopolymer etylenu a vinylacetátu
F	Síla [N]
F	Označení jednoho z typů čtyřválcových kalandrů
Fe	Železo
F_{\max}	Maximální hodnota tahové síly [N]
g	Gram
H_c	Entalpie krystalizace [J/g]
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
H_m	Entalpie tání [J/g]
Hz	Hertz = s^{-1}
I	Označení jednoho z typů čtyřválcových kalandrů
ISO	Mezinárodní technická norma
iPP	Izotaktický polypropylen
J	Joule [$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$]

K	Kelvinův stupeň
K ⁺	Draselný kationt
kg	Kilogram
kg·m·s ⁻²	Kilogram metr na sekundu na mínus druhou
kg·m ⁻³	Kilogram na metr krychlový
kV	Kilovolt
L	Protážená délka zkušebního tělíska [mm]
L	Označení jednoho z typů čtyřválcových kalandrů
L ₀	Počáteční délka zkušebního tělíska [mm]
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
Li	Hliník
Li ⁺	Hlinitý kationt
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
log	Dekadický logaritmus
m	Metr
m ²	Metr čtvereční
Mg	Hořčík
Mg ²⁺	Hořečnatý kationt
Min	Minuta
ml	Mililitr
mm	Milimetr
mm ²	Milimetr na druhou
MMT	Montmorillonit
MPa	Megapascal
N	Newton [kg·m·s ⁻²]

N ₂	Molekulární dusík
Na	Sodík
Na ⁺	Sodný kationt
nm	Nanometr
O	Kyslík
O ₂	Molekulární kyslík
ODA	Oktadecylamin
ODAc	Kyselina stearová
ODOH	Stearylalkohol
OH	Hydroxidová skupina
OM	Světelná mikroskopie
p	Parciální tlak [Pa]
P	Koeficient propustnosti
PA	Polyamid
Pa	Pascal = kg·m ⁻¹ ·s ⁻²
PC	Polykarbonát
PC	Počítáč
PE	Polyetylen
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylentereftalát
PMA	Polymethylakrylát
PNC	Polymerní nanokompozit
PO	Polyolefin
PP	Polypropylen
PS	Polystyren

PVA	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
P_x	Propustnost (permeabilita, permeance)
Q	Množství permeantu [kg, ml, mol]
Q	Teplo [J]
R	Tažnost [%]
Rb	Rubidium
RTG	Rentgenové záření
s	Sekunda
S	Koeficient rozpustnosti [$s^2 \cdot m^{-2}$]
S_0	Plocha průřezu zkušebního tělíska [mm^2]
SEM	Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
SRL	Surlyn
t	Čas [s]
T_c	Teplota krystalizace [$^{\circ}C$]
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
T_m	Teplota tání [$^{\circ}C$]
x	Tloušťka folie [m]
X	Dvojfunkční monomerní jednotka
X_c	Krystalizační stupeň [%]
X_m	Stupeň krystalinity [%]
XRD	Rentgenová difrakční analýza
Y	Dvoj- a troj- funkční monomerní jednotka
Z	Označení jednoho z typů čtyřválcových kalandrů
α	Úhel mezi osou deformace a tahovou křivkou

ΔL	Celkové prodloužení [mm]
θ	Théta
ε	Poměrné prodloužení
η_A	Smyková viskozita [Pa·s]
μm	Mikrometr
$\dot{\gamma}_A$	Rychlost smykové deformace [s^{-1}]
σ_m	Napětí na mezi kluzu [MPa]
σ_{Pm}	Napětí na mezi pevnosti [MPa]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Jednoduchá tabulka funkce/prostředí obalu k posouzení vhodnosti [5].....	13
Obr. 2 Schéma vzniku polyethylenu [8]	15
Obr. 3 Schematicky znázorněny různé druhy polymerů a) PE, b) PS, c) PMA, d) PVC [9]16	
Obr. 4 Schéma prostorové struktury polymerů, kde A značí dvojfunkční a Y trojfunkční jednotku [8]	17
Obr. 5 Vliv struktury na hustotu 1) HDPE, 2) LLDPE, 3) LDPE a) vyroben v trubkovém reaktoru b) v autoklávu [12]	19
Obr. 6 Typy PE v závislosti na hustotě [12]	19
Obr. 7 Typy PP v závislosti na struktuře [9].....	20
Obr. 8 Schematické uspořádání řetězců ionomeru Einsenberg-Hird-More model [16]	22
Obr. 9 Schematicky vyjádřená reakce vzniku Surlynu® [16].....	23
Obr. 10 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) hydrotalcitu, syntetického aniontového nanojílu [19].....	24
Obr. 11 Rozdíl při průchodu světla kompozitem a nanokompozitem [20]	25
Obr. 12 Schéma reakce maleinanhidridu s polyolefinem na „-enu“ [27]	27
Obr. 13 Schéma reakce maleinanhidridu s polyolefinem za pomoci volného radikálu [27]27	
Obr. 14 Krystalová struktura 2:1 fylosilikátů [28].....	28
Obr. 15 Destička MMT s uvedenými rozměry [28].....	29
Obr. 16 Schéma možných morfologických uspořádání polymeru obsahující jílu [31]	30
Obr. 17 Vliv orientace částic MMT na plynopropustnost [31].....	31
Obr. 18 Schéma vytlačovací linky [37]	33
Obr. 19 Schéma vytlačovací hlavy určené ke koextruzi [37]	35
Obr. 20 Schematické znázornění biaxiálního procesu dlužení ve dvou stupních [37]	36
Obr. 21 Schematické znázornění linek vyfukovacích strojů [37].....	37
Obr. 22 Schéma čtyř druhů kalandrovacích zařízení [37]	38

Obr. 23 Tahová zkouška – obecný diagram [45]	41
Obr. 24 Obecný záznam průběhu měření z DSC [62]	48
Obr. 25 a) toková křivka b) viskozitní křivka (kapaliny: 1) newtonská, 2) pseudoplastická, 3) dilatantní, 4) Binghamova, 5) Herschel-Bulkley) [64]	49
Obr. 26 Srovnání vzhledu granulátu Surlynu s přísávkem Cloisitu 30B a) čistý, b) 3%, c) 5%, d) 7%, e) 10%, f) 15%, g) 20%, h) 25%, i) 30%	53
Obr. 27 a) Dvoušnekový extruder fy CompuPlast s.r.o. b) granulovačka BRABENDER ..	54
Obr. 28 a) Lis mechanický, b) lis hydraulický	55
Obr. 29 BRABENDER řídicí jednotka	56
Obr. 30 Trhací stroj Quasar 25	57
Obr. 31 a) Průběh měření propustnosti pro plyny b) aparatura na měření propustnosti pro plyny, JULABO TW8	58
Obr. 32 Difraktometr Philips XPertPro	59
Obr. 33 a) Mettler Toledo – DSC 1 b) hliníková pánvička se vzorkem a reference.....	60
Obr. 34 Kapilární reometr Rheoflizer	61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vliv takticity polypropylenového řetězce na fyzikální vlastnosti [12]	21
Tabulka 2: Rozdíly ve vlastnostech u mikro a nanokompozitů obsahujících MMT [31]	30
Tabulka 3: Různé typy organofilně modifikovaných MMT [33]	32
Tabulka 4: Zpracovatelské podmínky při lisování.....	55
Tabulka 5: Zpracovatelské podmínky při vytlačování.....	56
Tabulka 6: Hodnoty permeačních koeficientu propropustnost N ₂	69
Tabulka 7: Naměřené a vypočítané hodnoty z DSC pro LDPE	77
Tabulka 8: Naměřené a vypočítané hodnoty z DSC pro PP	80
Tabulka 9: Naměřené a vypočítané hodnoty z DSC pro Surlyn	83

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I: Výstup z tahové zkoušky

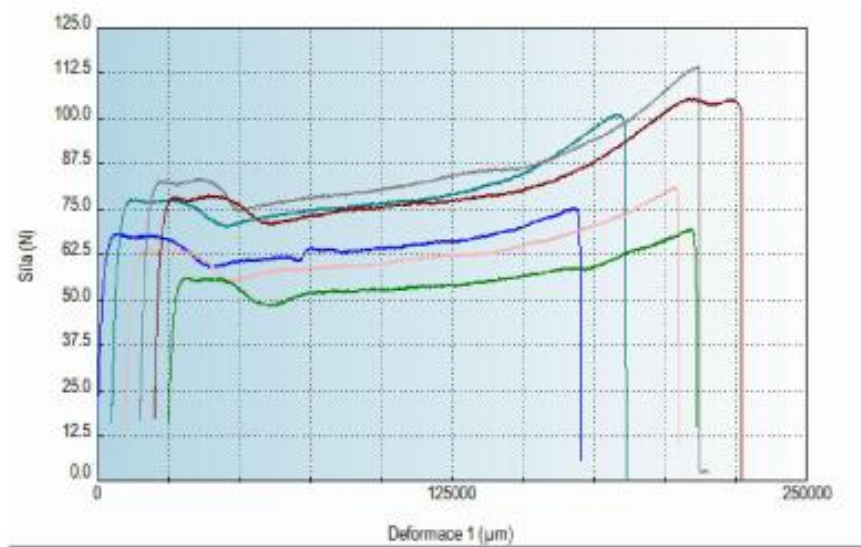
Příloha II: Výstup z DSC s vyhodnocením

Příloha III: Výstup měření na Rheoflikeru

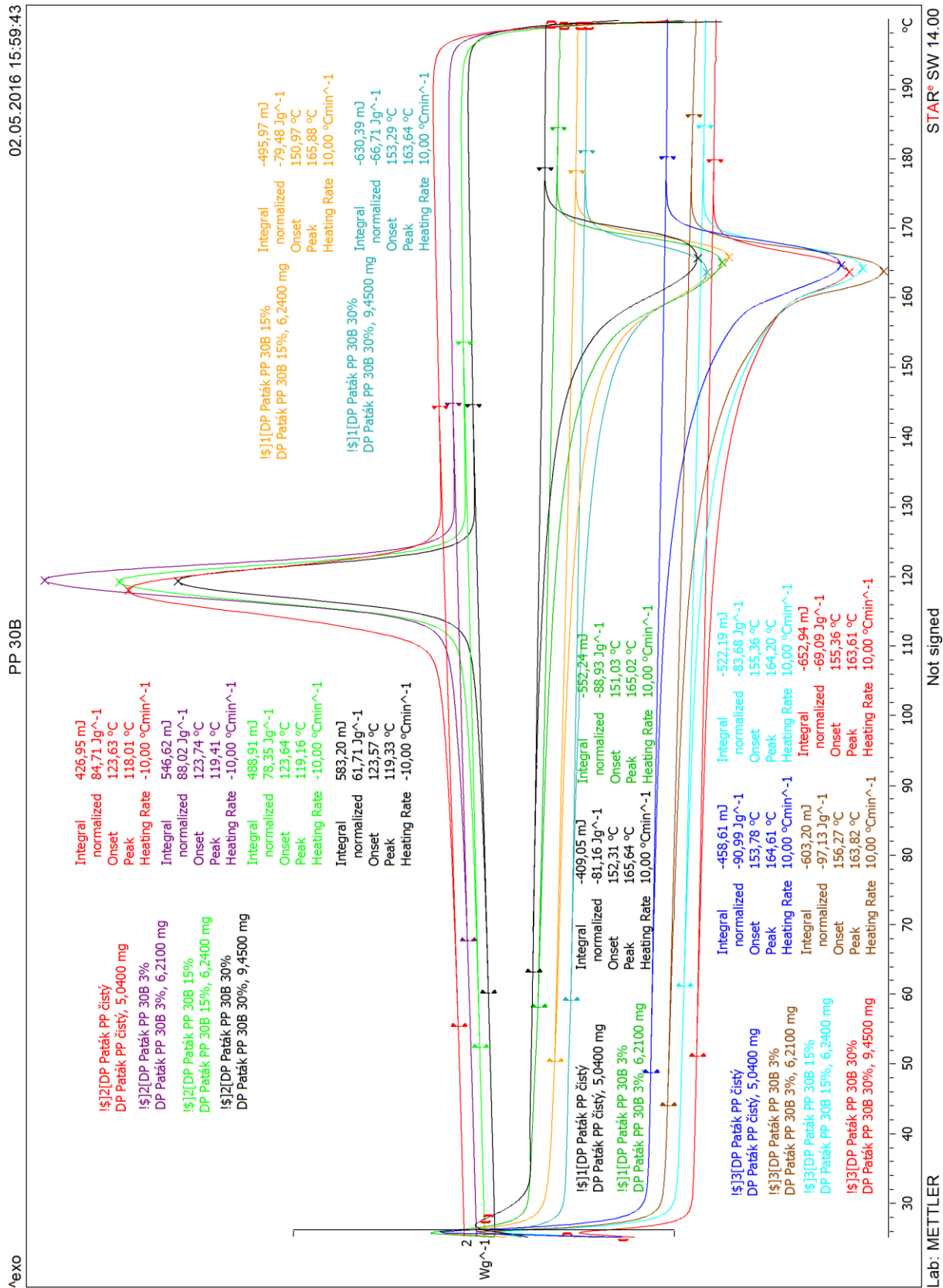
PŘÍLOHA P I: VÝSTUP Z TAHOVÉ ZKOUŠKY

LABOR MACHINE s.r.o.
Na Starém brehu 2756/7
746 01 Opava (Czech Republic)

Ft	Ft	At	Fm	Rm	E
(N)	(μm)	(%)	(N)	(N/mm ₂)	(N/mm ₂)
3.4	186119.81	620.40	69.4	9.32	46.76
-0.2	207136.59	690.46	105.3	14.15	70.37
2.2	200369.56	667.90	114.3	15.36	74.01
1.7	194803.41	649.34	81.0	13.50	82.95
0.4	181237.13	604.12	100.9	16.82	88.54
5.6	170387.27	567.96	75.2	12.53	66.82



PŘÍLOHA P II: VÝSTUP Z DSC S VYHODNOCENÍM



PŘÍLOHA P III: VÝSTUP MĚŘENÍ NA RHEOFLIXERU

