

Aplikace přírodních látek v obalových foliích a metody jejich hodnocení

Lukáš Paták

Bakalářská práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lukáš Paták**
Osobní číslo: **T11460**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Aplikace přírodních látek v obalových foliích
a metody jejich hodnocení**

Zásady pro vypracování:

Student vypracuje literární rešerzi na dané téma, na základě zjištěných skutečností vybere a navrhne přírodní látky, které je možné použít v obalových foliích spolu s vhodnými polymerními matricemi. Zdiskutuje možné metody hodnocení jejich přípravy a vlastností. Součástí práce může být i nástin výhod či nevýhod použití přírodních látek ve foliích používaných v obalovém průmyslu.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1)ŠTĚPEK J. a kolektiv. Polymery v obalové technice. [s.l.] : [s.n.], 1981. 532 s. ISBN 04-608-81.

2)DUCHÁČEK V. Polymery ? výroba, vlastnosti, zpracování, použití.. [s.l.] : [s.n.], 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.

3)Další zdroje z impaktovaných zahraničních časopisů a dle požadavků vedoucího práce

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Alice Tesaříková Svobodová

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

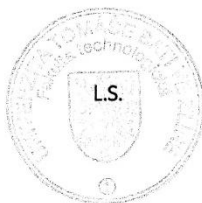
10. ledna 2014

Termín odevzdání bakalářské práce:

28. května 2014

Ve Zlíně dne 7. února 2014


doc. Ing. Román Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

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

.....

²⁾ 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 nevydávalečně 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 nahlázení 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.

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odjírá-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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá aplikací přírodních látek v polymerních matricích a jejich následné použití jako obalových folií. Jsou zde uvedeny nejčastěji používané polymerní materiály sloužící jako obalový materiál, tedy polyetylen, jeho kopolymery, polypropylen, polyvinylchlorid a polyamidy. Další pozornost je směřována na vhodná přírodní plniva klasických velikostí, ale i nanočástic a metodu in situ. V práci je popsána metoda enkapsulace a její možné použití pro obalové folie. Nakonec jsou uvedeny jednotlivé metody a technologie zpracování a výroby folií a metody hodnocení jejich vlastností a kvality.

Klíčová slova: folie, plnivo, in situ, enkapsulace, přírodní, obal, nanočástice

ABSTRACT

The bachelor thesis deals with the application of natural substances in polymer matrices and their subsequent use as packaging films. The most commonly used polymeric materials used as packaging materials are listed, namely polyethylene, its copolymers, polypropylene, polyvinyl chloride and polyamides. Further attention is directed to the suitable natural fillers with conventional particles size, but also in form of nanofillers and the method in situ. This thesis describes the method of encapsulation and its possible use for packaging films. In the conclusion, there are listed various methods and technologies of processing and producing polymeric films and the methods of evaluation of their properties and quality.

Keywords: film, filler, in situ, encapsulation, natural, packaging, nanofillers

Rád bych poděkoval Ing. Alici Tesařikové Svobodové, vedoucí mé bakalářské práce, za odborné vedení, poskytnutí cenných rad, připomínek a vlídný přístup. Poděkování patří také mé rodině, přítelkyni a přátelům za morální podporu.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYMERY	11
1.1 OBALOVÁ TECHNIKA	13
1.2 POLYMERY V OBALOVÉ TECHNICE	13
1.2.1 Polyetylen (PE).....	14
1.2.2 Kopolymery etylenu s jinými monomery	15
1.2.3 Polypropylen (PP)	16
1.2.4 Polyamidy (PA).....	17
1.2.5 Polyvinylchlorid (PVC)	18
2 PLNIVA.....	19
2.1 UHLIČITAN VÁPENATÝ	20
2.2 MONTMORILLONIT	21
2.3 IN SITU METODA	25
3 ENKAPSULACE.....	27
3.1 ESENCIÁLNÍ OLEJE.....	29
4 TECHNOLOGIE VÝROBY FOLIÍ.....	32
4.1 VYTLAČOVÁNÍ.....	32
4.1.1 Vytlačování vícevrstevných folií.....	34
4.1.2 Výroba orientovaných (dloužených) folií	35
4.2 VYFUKOVÁNÍ.....	36
4.3 VÁLCOVÁNÍ.....	37
5 METODY HODNOCENÍ.....	38
5.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	38
5.1.1 Tahové zkoušky.....	38
5.1.2 Měření strukturální pevnosti	41
5.1.3 Měření odolnosti vůči průrazu	41
5.1.4 Dynamická mechanická analýza (DMA).....	42
5.2 MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI	42
5.3 MORFOLOGIE	44
5.3.1 Elektronová mikroskopie (EM).....	44
5.3.1.1 Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM)	45
5.3.1.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	45
5.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	45
ZÁVĚR	47
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	48
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	54
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	59
SEZNAM TABULEK	61

ÚVOD

Plasty tvoří nedílnou součást našeho každodenního života. Hlavní průmyslová odvětví na nich závisí, ať už se jedná o auta, letadla, elektronická zařízení, textilie, nábytek, věci běžné domácí spotřeby, šperky, boty nebo oblečení, všechny obsahují větší, či menší množství polymerů.

Použití plastů v obalové technice je stejně tak rozšířené, od běžně používaných plastových lahví a uzávěrů pro nejrůznější typy nealkoholických nápojů, až po obalové folie na nejrůznější cukrovinky, uzeniny, šroubky, textilie nebo folie určené k ochraně dotykových displejů novodobé elektroniky. Při pohledu na historický vývoj obalové techniky, dospějeme k závěru, že plasty jsou na tomto poli nováčky, přesto tvoří nejrychleji expandující sektor obalových materiálů. Až na přelomu druhé poloviny dvacátého století došlo k masovému využívání polymerů a to především díky relativně levnému polyetylenu. Polymery se začaly těšit velké pozornosti především díky své snadné dostupnosti (z vedlejších produktů ropného průmyslu), snadné zpracovatelnosti (měknou při daleko nižších teplotách než kovy a sklo a je relativně snadné jim udat určitý tvar) a schopnosti přizpůsobit jejich vlastnosti na míru, což vede k celé řadě aplikací na trhu.

Obalový průmysl není jediný využívající polymerní materiály, ale určitě patří mezi ty významnější. Evropská agentura AMI uvádí, že spotřeba plastů v obalovém průmyslu v roce 2007 byla něco málo přes 18 milion tun, což je dvakrát tolik než v roce 1987. Z těchto 18 milionů tun tvoří 58% tuhé obalové materiály (láhve, tuby, uzávěry) a 42% flexibilní aplikace (folie, lamináty). Není divu, že 70% všech plastových obalů se používá pro jídlo a pití, přičemž zbytek připadá na balení věcí běžné domácí spotřeby (kosmetické, farmaceutické, hygienické) a řadu dalších průmyslových výrobků (průtažné a smršťitelné folie).

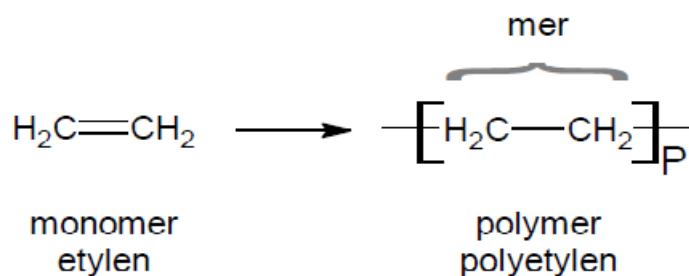
Ve srovnání s jinými obalovými materiály jsou plasty obecně lehčí, snadněji se formují do výsledných tvarů a jsou velmi univerzální. Tato všestrannost je z velké části zodpovědná za jejich aplikační růst. De facto se dá s lehkou nadsázkou říct, že na každý problém spojený s balením výrobku existuje řešení ve formě vhodně zvoleného plastu [1].

Aplikace obalových materiálů a obalový průmysl obecně je velmi široká oblast. A i když si to neuvědomujeme k jejímu vývoji a rozvoji dochází prakticky každý den. A proto tato bakalářská práce neobsahuje všechna fakta, ale spíše tvoří určitý přehled z především aktuálních a relevantně hodnotných zdrojů.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY

Označení polymery zahrnuje velkou skupinu materiálů vznikající spojením velkého počtu opakujících se částí – merů. Mery vznikají spojováním výchozích molekul – monomerů. Při spojení malého počtu jednotek se takové látky nazývají oligomery, při velkém počtu výchozích jednotek se jedná o polymery. Přesný přechod mezi oligomery a polymery není jednoznačně definovaný, ovšem existuje nepsané pravidlo, kdy do 10^3 merů se jedná o oligomer a nad 10^3 merů o polymer. Typické polymerní řetězce se skládají z $10^4 - 10^6$ merů, a proto se také označují jako makromolekuly [2, 3].

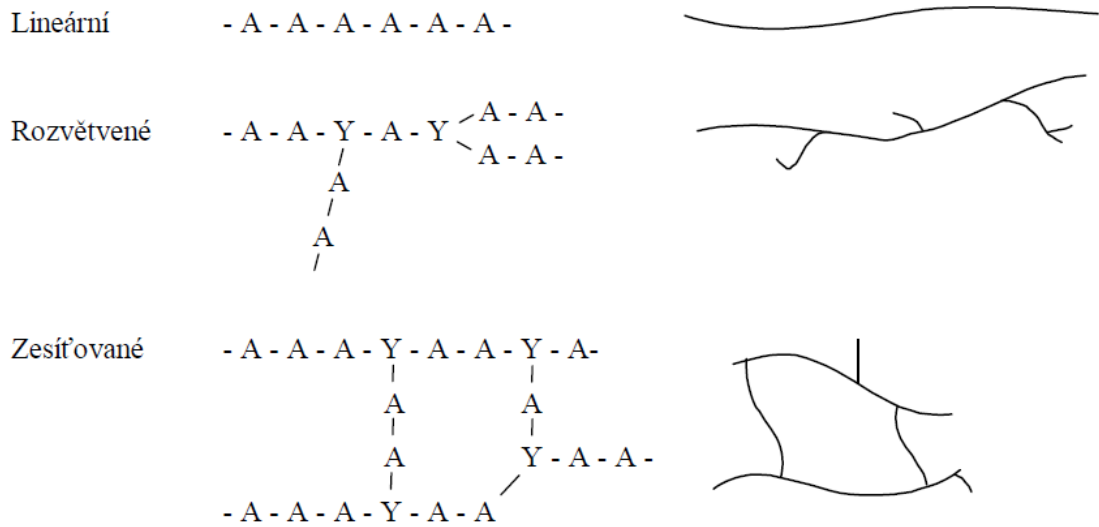


Obr. 1 Schéma vzniku polyetylenu [2]

Polymery se připravují:

- Řetězovou polymerací, kde se nenasycené monomery napojují na řetězec v důsledku otevírání dvojných vazeb. Takto vzniklé polymery se obecně označují jako polymeráty. Nejznámějšími zástupci jsou polyetylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC), polystyren (PS), které bývají označovány jako komoditní plasty.
- Stupňovitou polymerací, kde k reakci dochází pomocí funkčních skupin jednotlivých monomerů. Při vzniku vedlejší nízkomolekulární látky se tato reakce nazývá polykondenzace a výsledný produkt polykondenzát. Nejtypičtější zástupci jsou polyamid (PA), polyester (PES), polykarbonát (PC). Při polyadici tvorba vedlejší nízkomolekulární látky odpadá. Výsledné polymery se označují jako polyadukty. Nejznámějšími zástupci jsou polyuretany a polyepoxydy [3].

Podle tvaru makromolekul rozdělujeme polymery na lineární, rozvětvené a zesíťované.



Obr. 2 Schématické znázornění prostorové struktury, kde A je dvojfunkční a Y trojfunkční jednotka [2]

Další variabilita polymerů vychází z možnosti reakce různých monomerů. Takto vzniklé polymery se označují jako kopolymery.

Kopolymery rozdělujeme dle opakování jednotlivých monomerů na:

- Statistické -A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-B-A-A-A-B-
- alternující -A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-
- blokové (sledové) -A-A-A-B-B-B-A-A-A-B-B-B-A-A-A-
- roubované

$$\begin{array}{c}
 A - A - A - Y - A - A - Y - A - A - A - Y - A - A - A - \\
 | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 B \quad \quad \quad B \quad \quad \quad B \\
 | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 B \quad \quad \quad B \quad \quad \quad B
 \end{array}$$

kde A, B – jsou dvojfunkční jednotky (monomery),

Y – je trojfunkční jednotka [2].

1.1 Obalová technika

Obalová technika existuje od pradávna, a vždy souvisí s oddělením místa výroby a místa spotřeby. Lidé od nepaměti používali dřevo, sklo a kovy k ochraně svých výrobků. Ovšem dnes je většina těchto materiálů nahrazena polymery, díky jejich schopnosti přizpůsobení na míru.

Hlavní úlohou obalů je:

- ochrana před znehodnocením výrobku – ochrana mechanická, fyzikální, chemická anebo biologická,
- vytvoření racionální manipulační jednotky,
- prostředek komunikace [4].

1.2 Polymery v obalové technice

Polymery mají oproti ostatním běžně užívaným obalovým materiálům tyto výhody:

- nízkou měrnou hmotnost,
- výborné zpracovatelské vlastnosti,
- chemickou odolnost,
- odolnost vůči korozi,
- jsou to elektrické izolanty.

Běžně rozlišujeme obalové materiály:

- tuhé – láhve, přepravky, kontejnery,
- měkké – sáčky, folie, pytle.

Z nichž největšího významu nabývají obalové folie určené pro potravinářský a farmaceutický průmysl, tvořících až 80% celkové spotřeby všech folií. Takovéto folie musí splňovat přísné hygienické normy. Za normálních podmínek se nesmí uvolňovat žádná složka obalu v množství, které by jakkoliv poškodilo nebo znehodnotilo chráněný výrobek. V praxi se většinou používají vícevrstevné folie s bariérovými vlastnostmi, folie plněné nebo jejich kombinace. Polymerní matrice těchto folií jsou nejčastěji polyolefiny (PO), jejich kopolymery (např. s vinylacetátem (EVA)) a polyamidy (PA) zajišťující bariérové vlastnosti, přičemž v poslední době se začínají stále více uplatňovat biodegradabilní polymery na bázi

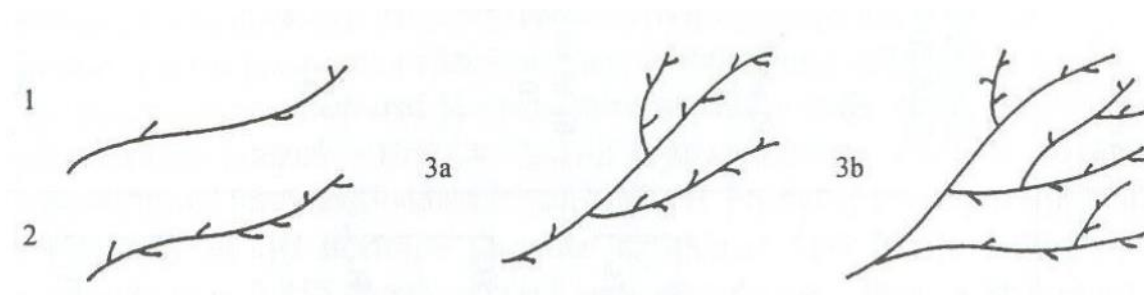
kyseliny polymléčné (PLA). Mimo potravinářský a farmaceutický průmysl mají největší zastoupení folie vyrobené z PVC a PS [4 - 7].

1.2.1 Polyetylen (PE)

PE je nejznámější a nejvíce používaný plast s roční celosvětovou výrobou okolo 90 milionů tun. PE patří do skupiny polyolefinů. Monomerem pro výrobu je etylen (IUPAC ethen) tj. alken s chemickým vzorcem $H_2C=CH_2$. Historie PE sahá až do roku 1898, kdy byl poprvé náhodně syntetizován německým chemikem Hans von Pechmannem při zkoumání diazomethanu [8, 9].

Průmyslově využívaná metoda pro syntézu nízkohustotního polyetylenu (LDPE) byla objevena a popsána až mezi léty 1933-1935 R. Gibsonem, E. Fawcettem a M. Perrinem. A od roku 1939 je známá jako průmyslová vysokotlaká metoda přípravy PE. K dalšímu zdokonalení došlo po objevu Phillipsových (1951) a Ziegler-Nattových (1953) katalyzátorů, kdy polymerace probíhá za relativně nízkých tlaků a teplot a přináší PE ve formě stereoregulárních makromolekul, což umožňuje prostorové uspořádání jednotlivých segmentů a takový PE je dnes známý jako vysokohustotní (HDPE) [8, 9].

V dnešní době existuje mnoho druhů PE lišících se především délkou, prostorovým uspořádáním jednotlivých řetězců a z toho plynoucími makroskopickými vlastnostmi. Pro obalový průmysl mají největší význam LDPE, HDPE a lineární nízkohustotní polyetylen (LLDPE), což je polymer se zpracovatelností podobnou LDPE a mechanickými vlastnostmi HDPE [8, 10].



Obr. 3 Struktura PE a její vliv na hustotu (1) HDPE, (2) LLDPE, (3) LDPE a) výroba v trubkovém reaktoru b) v autoklávu [10]

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. 4 Rozdělení PE podle hustoty [10]

1.2.2 Kopolymery etylenu s jinými monomery

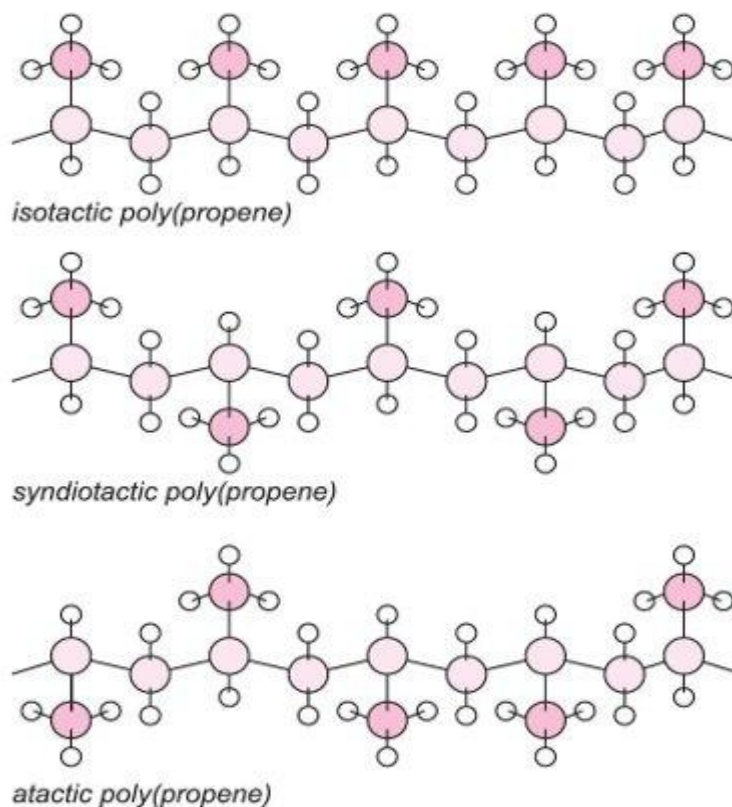
Kopolymery etylenu s polárními monomery (vinylacetát, ethylakrylát, vinylkarboxylové kyseliny atd.) se vyrábějí radikálovou vysokotlakou polymerací. Čím je obsah etylenu menší, tím menší je krystalinita výsledného polymeru, ale na druhou stranu vzrůstá ohebnost [5, 6].

Etylen-vinylacetátový kopolymer (EVA) se používá v potravinářském obalovém průmyslu na výrobu smršťitelných zdravotně nezávadných filmů a folií. EVA obsahuje většinou 10 až 40 hmot. % vinylacetátu, vlastnostmi má blízko k elastomerním materiálům, přesto se dá zpracovávat jako běžné termoplasty [12].

Kopolymer etylenu s methakrylovou kyselinou zavedla na trh firma DuPont pod názvem Surlyn A. Paří do skupiny ionomerů, jejichž volné karboxyly jsou ve formě solí odvozených od kovů I. a II. skupiny periodické tabulky prvků. Tyto ionty jsou schopné vytvářet mezimolekulové vazby, čímž dochází k lokálnímu zesítnění. Takovýto materiál má vyšší houževnatost, elasticitu a malou rozpustnost, avšak na rozdíl od permanentního zesítnění (kovalentní vazbou) se zachovává jeho termoplasticitu, proto se tento materiál může zpracovávat podobně jako ostatní termoplasty (vytlačování, lisování, vstřikování atd.). Další výhodou ionomerů je jejich adheze k jiným materiálům. Na rozdíl od PE zde není problém s potiskováním, lepením nebo nanášením na kovové foliové materiály [6].

1.2.3 Polypropylen (PP)

PP je termoplastický polymer patřící do skupiny polyolefinů. Polymerací propylenu můžeme získat PP izotaktický, syndiotaktický nebo ataktický.



Obr. 5 Struktura polypropylenového řetězce [11]

Tabulka 1: Vliv struktury polypropylenového řetězce na vlastnosti [10]

Vlastnost	Izotaktický PP	Syndiotaktický PP	Ataktický PP
Hustota [g/cm^3]	0,920-0,940	0,800-0,910	0,850-0,90
Krystalinita [%]	80-90	30-40	-
Bod tání [$^{\circ}\text{C}$]	170	135	-
Rozpustnost v uhlovodících	Nízká	Střední	Vysoká
Pevnost	Vysoká	Střední	Velmi nízká

Ataktický PP je měkká, špatně využitelná látka. Ovšem PP izotaktický (iPP), získaný stereospecifickou polymerací s pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů, je krystalický plast s bodem tání okolo 170 °C. PP odolává agresivní činidlům lépe než polyetylen. Při teplotě nad 80 °C se podobně jako PE rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících. PP se obdobně jako PE zpracovává vyfukováním, vytlačováním, vstřikováním nebo případnou kombinací těchto postupů. V obalové technice se PP uplatňuje především ve formě folií, vláken, vázacích pásků a kontejnerů [6, 10].

1.2.4 Polyamidy (PA)

PA jsou polymery, které mají ve svém řetězci zabudované atomy dusíku. Ve skutečnosti se jedná o „syntetické bílkoviny“ obsahující peptidovou vazbu $-\text{CO}-\text{NH}-$. Jsou to produkty polykondenzace. V technickém měřítku se používají hlavně tyto dva postupy:

- polykondenzace aminokyselin nebo jejich cyklických amidů (laktamů)
polykaprolaktam = polyamid 6 (PA-6)
poly(ω -aminoundeakanová) = polyamid 11 (PA-11)
polymer laktamu kyseliny 12-aminododekanové = polyamid 12 (PA-12)
- polykondenzace alifatických diaminů s dikarboxylovými kyselinami
hexametylendiamin + kyselina adipová = polyamid 66 (PA-66)
hexametylendiamin + kyselina sebaková = polyamid 610 (PA-610)

Uvedená čísla označují počet atomů uhlíku v molekule výchozí suroviny.

Většina polyamidů, díky pohyblivosti řetězových skupin $-\text{CH}_2-$ a snadné tvorbě vodíkových můstků snadno krystalizuje. Z toho vyplývá jejich vysoká teplota tání a značná odolnost vůči rozpouštědlům. Polyamidy se rozpouštějí jen v silně polárních sloučeninách, jako jsou fenoly a koncentrované kyseliny. Jsou to bílé, někdy lehce nažloutlé houževnaté materiály s velice dobrými mechanickými vlastnostmi. Tvoří vlákna, dají se lehce svařovat a potiskovat. V obalovém průmyslu našly velké uplatnění ve formě folií. Jejich hlavní nevýhoda je, že jsou relativně drahé ve srovnání s ostatními běžně užívanými plasty. V obalové technice se používají především PA-11 a PA-12, jelikož jsou prakticky nepropustné pro kyslík, aromatické látky a hlavně pro vodní páru, na rozdíl od PA-6, který je silně hygroskopický a dokáže přijmout až 12% vlhkosti [5, 6, 13].

1.2.5 Polyvinylchlorid (PVC)

PVC je nejznámějším a nejvýznamnějším z vinylových polymerů. Monomerem pro polymeraci je vinylchlorid, za pokojové teploty bezbarvý plyn s bodem varu $-13,7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Vinylchlorid je silně mutagenní a karcinogenní látka. Výroba PVC je levná, dá se zpracovávat téměř všemi zpracovatelskými postupy, přičemž má relativně dobré mechanické vlastnosti a hlavně chemickou odolnost. Může se vyrábět polymerací suspenzní, emulzní a blokovou, ale převážná část světové produkce je založena na polymeraci suspenzní. Obchodní typy PVC jsou charakterizovány hodnotami K (v rozmezí od 55 do 85).

Hodnota K se vypočítá ze závislosti viskozity roztoku lineárního polymeru na jeho koncentraci:

$$\log \frac{\eta_c}{\eta_o} = \left(\frac{75k^2}{1 + 1,5kc} + k \right) c \quad (1)$$

kde η_c – viskozita roztoku polymeru,

η_o – viskozita rozpouštědla,

c – koncentrace [g/cm^3],

k – Fikentscherova konstanta, o níž platí: $1000k = K$.

Vysokomolekulární produkty se mohou změkčovat. Pro výrobu vysoce měkčených výrobky (koženky, folie) se používá PVC o hodnotách K nad 70, u neměkčeného zboží (láhve) se užívá PVC s hodnotami K do 60. Neměkčené PVC má dobré bariérové vlastnosti. Je téměř nepropustné pro kyslík, dusík a CO_2 . Ovšem propustnost pro vodní páru je zde zhruba dvakrát větší než u PE. Bariérové vlastnosti se silně zhoršují při měkčení, což samozřejmě ovlivňuje způsob jeho použití v obalové technice. Zdravotní a fyziologická nezávadnost výrobků z PVC je závislá na způsobu přípravy, obsahu zbytkového monomeru a případném druhu použitých změkčovadel. V dnešní době se nepoužívají PVC folie pro potravinářské a farmaceutické účely [5, 6, 10].

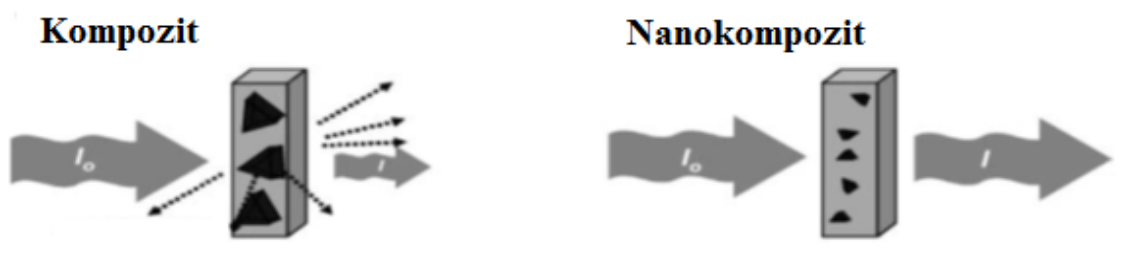
2 PLNIVA

Plniva jsou částicové materiály, většinou dostupné ve formě prášků nebo masterbatch směsí, které zvyšují kompatibilitu mezi polymerní maticí a samotným plnivem. Přidáním plniva do polymerní matrice se takový materiál nazývá kompozit. Plniva se do polymerních matic přidávají k zlepšení fyzikálních vlastností nebo ke snížení nákladu na výrobu polymeru. Jsou většinou rozdělována do kategorií podle jejich složení, funkce, zdroje nebo morfologie, ovšem neexistuje jednoznačně určující schéma pro jednotlivé kategorie, protože ty se navzájem více či méně překrývají. Podle chemického složení a jejího vlivu na výsledné fyzikální vlastnosti kompozitu většinou rozdělujeme dvě kategorie:

- pasivní plniva - slouží především ke snížení ceny,
- plniva aktivní - zlepšující určité vlastnosti.

Ve většině komerčních polymerů se plniva používají ke zvýšení tuhosti, rozměrové stálosti, pevnosti, houževnatosti, odolnosti vůči tepelné deformaci, snížení propustnosti pro plyny a vodní páru a v neposlední řadě ke snížení ceny. Existuje zde určitá úměra mezi velikostí částic a zlepšením fyzikálních vlastností. Ve většině případů platí, že čím menší jsou použité částice, tím lepší jsou výsledné vlastnosti. A proto neexistuje přesný přechod mezi plnivými pasivními a aktivními, jelikož při snížení velikosti jednotlivých částic se z plniva pasivního může stát plnivo aktivní. Další vliv na výsledné vlastnosti má tvar a distribuce jednotlivých částic. Tvar částic se různí, jsou známá plniva tvořící pravidelné geometrické útvary (koule, šestihranné destičky, válce) až po čistě nahodilé útvary připomínající například vločky [14, 15].

Pro polymerní folie mají největší význam nanoplniva, jelikož ve většině případů takto malé částice nesnižují transparentnost a nezpůsobují případné zabarvení folie [16].

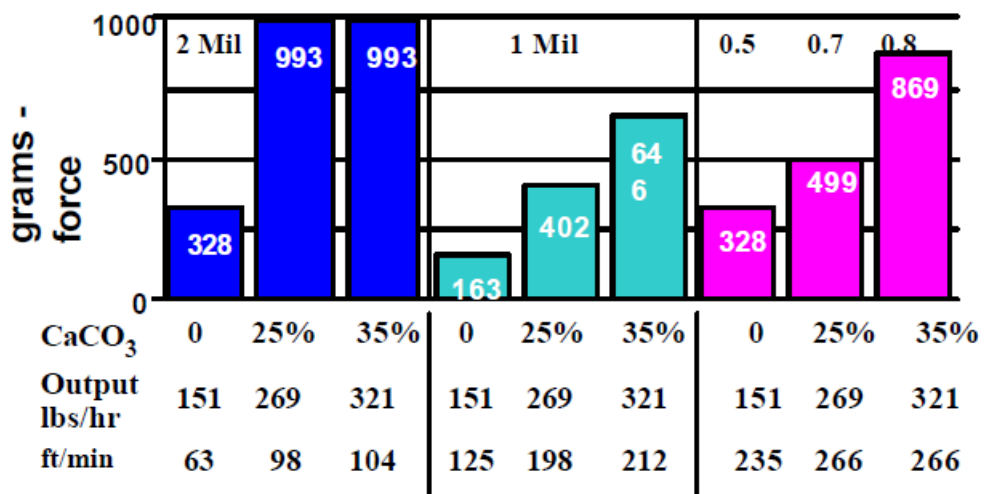


Obr. 6 Srovnání intenzity elektromagnetického záření procházejícího kompozitem a nanokompozitem [16]

2.1 Uhličitan vápenatý

Uhličitan vápenatý (CaCO₃) je bílá krystalická látka, jedná se o jeden ze tří nejvíce zastoupených přírodních minerálů na světě. CaCO₃ se používá jako plnivo do kompozitních materiálů především pro zvýšení produktivity a mechanických vlastností. Díky vysoké teplotní vodivosti a nízké tepelné kapacitě je dosaženo toho, že výsledný kompozit se při zpracování rychleji zahřeje na požadovanou teplotu (nedochází k lokálnímu přehřívání a s tím spojenou teplotní degradaci materiálu) a spotřeba energie, nejčastěji ve formě tepla, je tak nižší. Největšího použití se těší u polyolefinů, kde při použití vhodného kompatibilizátoru dochází k zlepšení vlastností mechanických, vodivostních i bariérových.

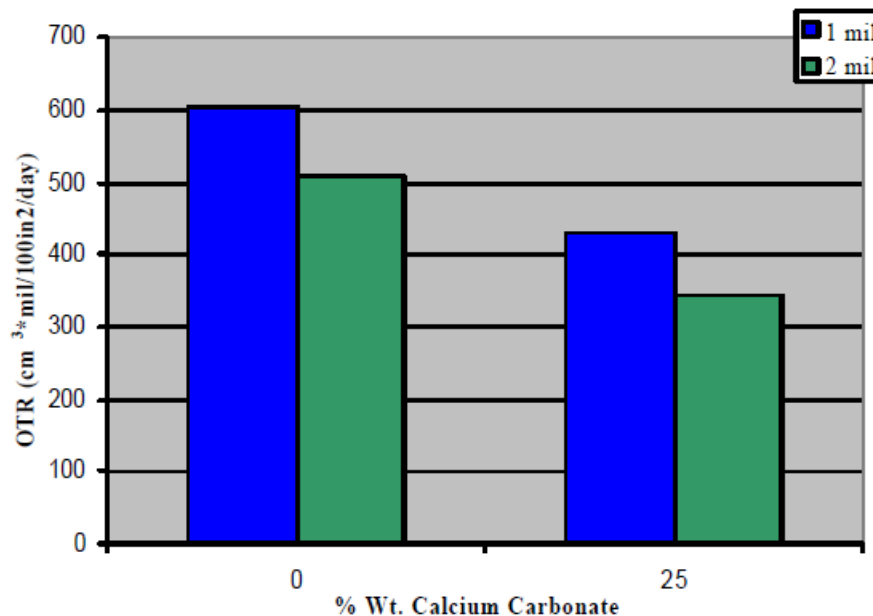
Zvýšená rázová houževnatost je důsledkem změny morfologie polymerní matrice v okolí částic CaCO₃. Polymerní matrice z LLDPE a HDPE vykazují až trojnásobně vyšší rázovou houževnatost při použití 35 hmot. % CaCO₃.



Obr. 7 Rázová houževnatost LLDPE

plněného CaCO₃ s různými kompatibilizátory [18]

Zvýšené zastoupení CaCO_3 zlepšuje také bariérové vlastnosti folií. U folií, jejichž matrice je tvořena z LLDPE, HDPE dochází ke snížení propustnosti vodní páry, kyslíku i oxidu uhličitého [17-19].

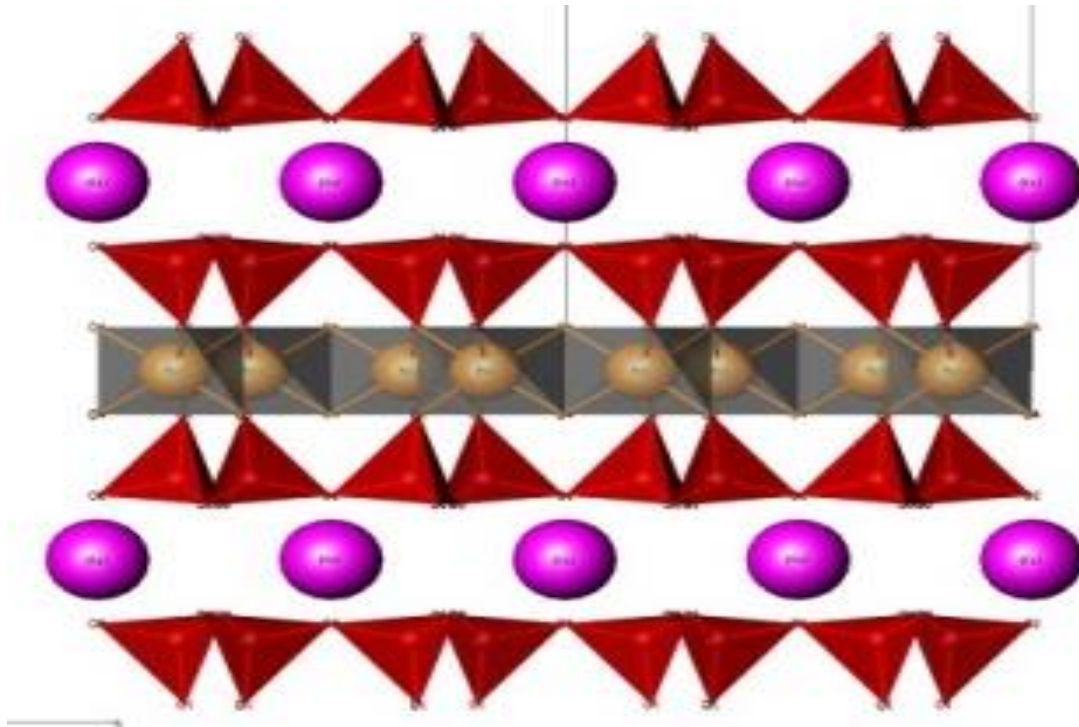


Obr. 8 Propustnost LLDPE folií pro kyslík v závislosti na hmot. zastoupení CaCO_3 a druhu použitého kompatibilizátoru [18],
OTR (oxygen transmission rate) = přenosová rychlost kyslíku

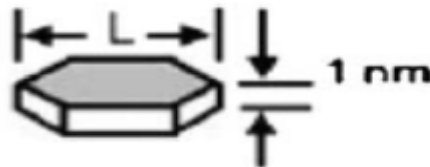
Budoucnost CaCO_3 je ve formě nanoplniv. Takto připravené nanokompozity vykazují ještě lepší vlastnosti, již při velmi nízkém obsahu nanočástic [20, 21].

2.2 Montmorillonit

Montmorillonit (MMT) je minerál patřící do skupiny jílovitých materiálů. Podle mineralogie patří do skupiny smektitů, což je jedna z nejdůležitějších skupin fylosilikátů. Chemické složení je vyjádřeno obecným vzorcem $\text{M}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, kde M označuje možné mezivrstevní kationty (K, Na, Ca). Jsou charakteristické svojí vrstevnatou strukturou, tvořící „2:1 sandwich“ [22].



Obr. 9 Vrstevnatá struktura smektitů (červené tetraedrické vrstvy propojené fialovými mezivrstevními kationty a šedé dioktaedrické vrstvy) [22]



L: 100-200 nm v případě MMT

Obr. 10 Schématicky nakreslená destička MMT [23]

Polymerní folie obsahující nanosilikáty se používají především v potravinářství. Aby se dosáhlo lepších fyzikálních vlastností je zapotřebí, aby MMT byl dobře dispergován v polymerní matrici a netvořil případné aglomeráty. Dispergaci ovlivňuje faktor entalpický a faktor entropický. Pro dobrou dispergaci je důležité, aby převládal faktor entalpický, čehož je dosaženo v případě, že je interakce polymer-silikát dostatečně vysoká. U polárních polymerů je této skutečnosti dosaženo, díky vysoké povrchové energii jílovitých materiálů, která má tendenci přitahovat polární skupiny polymerů.

U polymerů obsahujících MMT rozeznáváme čtyři druhy morfologické uspořádání:

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

Výskyt těchto morfologií je silně závislý na síle mezifázových interakcí mezi polymerní maticí a plnivem. Interkalované uspořádání vzniká, když jednotlivé desky MMT drží při sobě, přičemž jednotlivé lístky jsou prostoupeny řetězci polymerů. Při interakci mezi koncovými atomy MMT může dojít k flokulacím. Exfoliovaná morfologie je taková, kde jsou jednotlivé desky jílu od sebe odděleny, z makroskopického pohledu se jedná o homogenní fázi [23, 24].



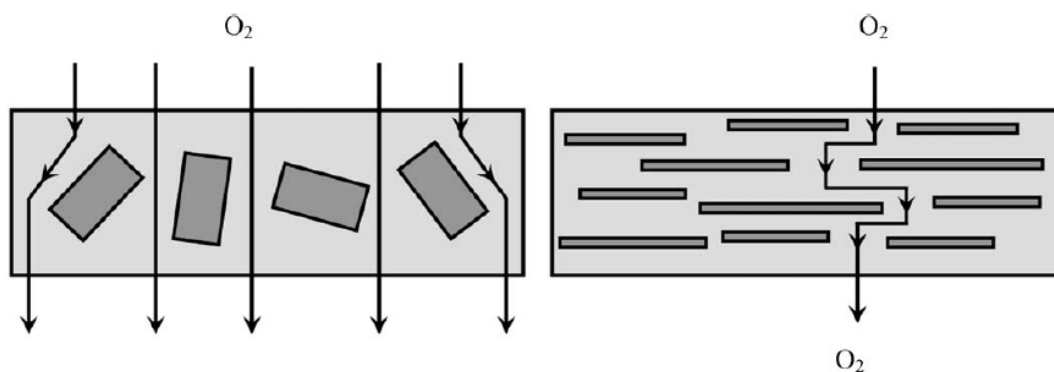
Obr. 11 Schéma morfologického uspořádání polymerní matrice obsahující MMT [23]

Polymerní folie obsahující vhodný typ MMT, v ideálním případě tvořící exfoliovanou morfologii, mají lepší většinu mechanických a bariérových vlastností. Přítomnost jílu může dále ovlivnit tepelnou stabilitu a odolnost vůči hoření. Je velice důležité, aby jílovitá plniva měla rozměry v nanometrech (viz. Tabulka 2) [23 - 25].

Tabulka 2: Vlastnosti folií obsahující MMT ve formě mikro- a nano- částic [23]

Vlastnost	Mikrokompozit	Nanokompozit
Youngův modul	↑	↑
Houževnatost	↓↓↓	↓
Bariérové vlastnosti	↓	↑↑↑
Tepelná stabilita	↑	↑↑
Transparentnost	↓↓↓	↓
Cena	↓	↑
Běžný obsah plniva	20-50%	2-5%

Hlavní výhodou použití polymerních folií obsahujících nanočástice MMT v obalovém průmyslu jsou jejich bariérové vlastnosti. Je dokázáno, že se jednotlivé částice jílu mohou orientovat tak, aby tvořily pro plyny bariéru, která snižuje celkovou propustnost až o 75%. MMT obsahující velký podíl kationtů sodíku dokáže v polymerní matici z rozvětveného polyetyleniminu vytvořit bariéru, která snižuje propustnost pro O_2 až o 100% [26].



Obr. 12 Schéma orientace částic MMT a vliv na propustnost (dráhu molekul) [23]

2.3 In situ metoda

In situ je metoda, při které se polymerní (nano)plnivo přidává do monomerů před samotnou polymerací. Tímto způsobem se může docílit téměř dokonalé distribuce částic v polymerní matrici. Většinou je použita metoda procesů sol-gel, které je omezená na kovy, případně některé oxidy a sulfidy. Největšího užití se má u částic stříbra (Ag), oxidu zinečnatého (ZnO) a oxidu titaničitého (TiO₂) [27].

ZnO je bílá práškovitá látka, nerozpustná ve vodě. V obalovém průmyslu se používá především kvůli svým antibakteriálním účinkům a zvyšování odolnosti vůči ultrafialovému záření (UV) v polymerních matricích z LDPE, PP a PVC [27].

Novou metodou přípravy je nanášení částic ZnO na částice minerálního zeolitu při míchání zeolitu s octanem zinečnatým. iPP obsahující takto připravené částice má větší odolnost vůči UV záření i lepší antibakteriální vlastnosti oproti čistému iPP i iPP plněného částicemi obyčejného ZnO [28].

TiO₂ a Ag se podobně jako ZnO používají kvůli svým antibakteriálním účinkům a to jak zvlášť, tak i společně. Ag je známé svou toxicitou vůči široké škále mikroorganismů, kromě toho částice stříbra poskytují některé zpracovatelské výhody, například zvýšení teplotní stability kompozitu. Ag ve formě nanočástic je účinnější než při použití částic o velikosti v mikronech, této skutečnosti je dosaženo díky většímu povrchu a tudíž dochází k lepší interakci s mikrobiálními buňkami. Antibakteriální vlastnosti jsou připisovány různým mechanismům účinku:

- adheze k povrchu mikrobiálních buněk následná degradace buněčných membrán a s tím spojená zvýšená propustnost pro další látky,
- penetrace bakteriální buňky a následné poškození DNA,
- uvolnění Ag⁺ iontů, které následně interagují s biologicky aktivními částmi buněk.

Díky těmto mechanismům se můžou nanočástice stříbra jevit jako potenciálně nebezpečné pro člověka, což bylo vyloučeno pomocí vápenatých silikátů, které byly použity jako adsorbenty Ag⁺ iontů z roztoku. Naměřené hodnoty prokázaly, že se nanočástice Ag mohou používat ve foliích určených jak pro potravinářské tak i farmaceutické účely.

TiO₂ se používá jako plnivo kvůli svým antibakteriálním a desinfekčním účinkům a jelikož zvyšuje řadu mechanických vlastností folií. Folie z PE plněné nanočásticemi TiO₂ mají lepší pevnost v tahu a prodloužení při přetržení. Další zlepšení je pozorováno v odolnosti vůči foto-oxidační degradaci materiálu. Ovšem byly pozorovány i vlastnosti, které se zhoršily. Především se jednalo o propustnost pro vodní páru, která vzrostla asi o 1/3.

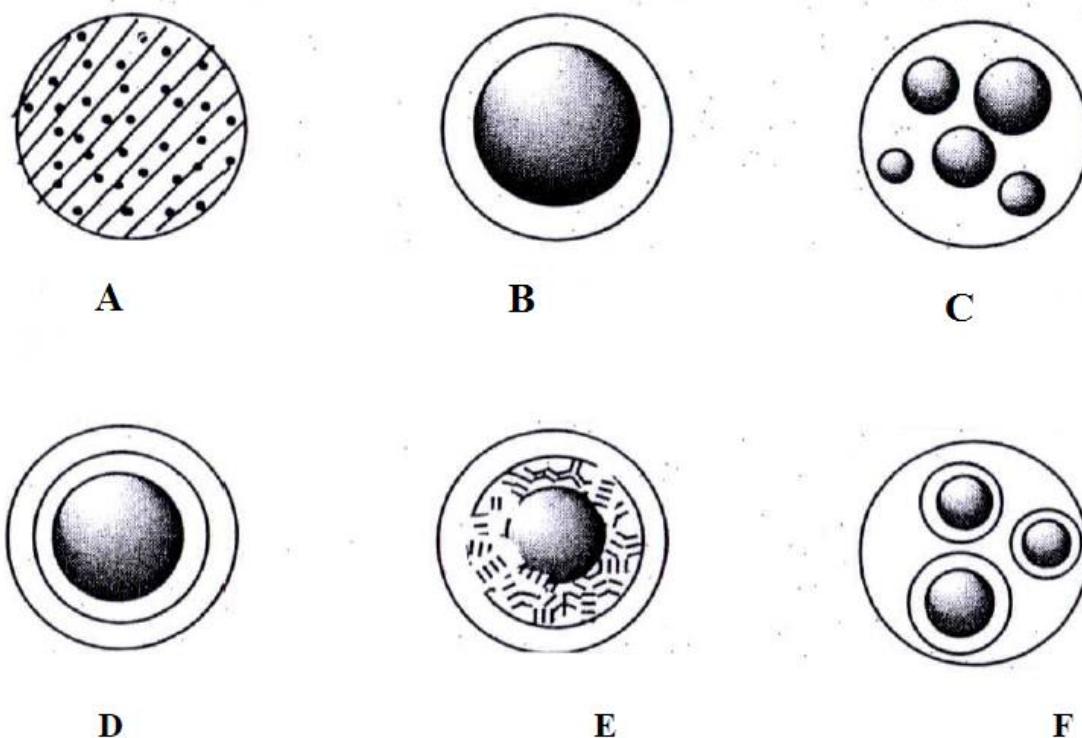
Budoucností potravinářských a farmaceutických folií je v kombinaci výše zmiňovaných plniv, případně zmenšování a zlepšení distribuce jednotlivých částic [27, 29, 30].

3 ENKAPSULACE

Enkapsulace patří mezi nejnovější procesy vylepšování polymerních materiálů. Enkapsulací, v kontextu s polymery, se rozumí proces, kterým se obalují molekuly, částice nebo kapky přírodním nebo syntetickým polymerem. Výsledná velikost enkapsulovaných částic se pohybuje od nanometrů až po milimetry. Částice se skládají z jádra a obalu, přičemž jádro je tvořeno aktivní substancí, nejčastěji vonnou látkou, vitamíny, barvivy nebo antibakteriálními látkami. Takto upravené materiály nám poskytují mnoho zlepšujících vlastností:

- zvýšení stability vůči okolí (např. oxidaci, foto-oxidaci),
- ochrana okolního prostředí (např. vůči „zapáchajícím“ látkám),
- možnost mísení hydrofobních a hydrofilních materiálů,
- přeměna tekutin a lepkavých látek na sypké prášky.

Mezi největší výhody enkapsulovaných materiálů je možnost regulace uvolňování enkapsulovaných částic. Aktivní komponenty z jádra se mohou uvolňovat v řádu několika minut, ale i v řádech měsíců. Vše závisí na typu použitých výrobních procesů, polymerních matic, jádra i obalu enkapsulované látky. Spuštění procesu uvolňování aktivních látek může být docíleno pomocí různých principů, z nichž největšího významu nabývají tahové a tlakové působení, změna pH, působení enzymů, zahřátí a difúze [31, 32].



Obr. 13 Morfologie enkapsulovaných částic [32]

Typ vznikající morfologie částic je určen metodou přípravy a je třeba vždy zvolit vhodnou metodu podle očekávané aplikace a metody uvolnění aktivních látek z jádra. Ve většině případů vzniká jeden z typů morfologie z obrázku 13. Typ „A“ je označován jako monolitický, kde aktivní komponenta je rovnoměrně bodově rozdělena v polymerní matici. „B“ je jednojaderný kapsule s dobře odděleným jádrem a obalem. „C“ představuje vícejaderný typ. „D“ znázorňuje dvoustěnnou kapsuli. „E“ je dvoujaderný typ, přičemž jedno jádro obaluje jádro druhé. „F“ je speciální případ, kdy se uvnitř jedné makrokapsule vyskutují další enkapsulované mikrokapsule.

Pro mikroenkapsulaci nejsou vhodné všechny polymery. Základním kritériem bývá schopnost polymeru adsorbovat se na aktivní látku tvořící jádro, musí zde vzniknout určitá kompatibilita. Té bývá nejčastěji dosaženo pomocí iontových, hydrofobních nebo vodíkových můstků. Příklady vhodných a na enkapsulaci testovaných polymerních matic jsou v tabulce 3 a 4 [31 - 33].

Tabulka 3: Příklady přírodních polymerních matic vhodných k enkapsulaci [32]

Typ polymeru	Příklady
přírodní polymery	
polysacharidy	algináty, agarózy, celulóza, arabská guma, cyklodextriny, chitosan, pektin, škrob
deriváty celulózy	etyl-, methyl-, karboxymetyl-, hydroxypropyl-celulóza, acetáty celulózy
proteiny	želatina, albumin, kasein, glutin, fibrinogen
polyhydroxykyseliny	polyhydroxyalkanoáty (PHA)

Tabulka 4: Příklady syntetických polymerních matric vhodných k enkapsulaci [32]

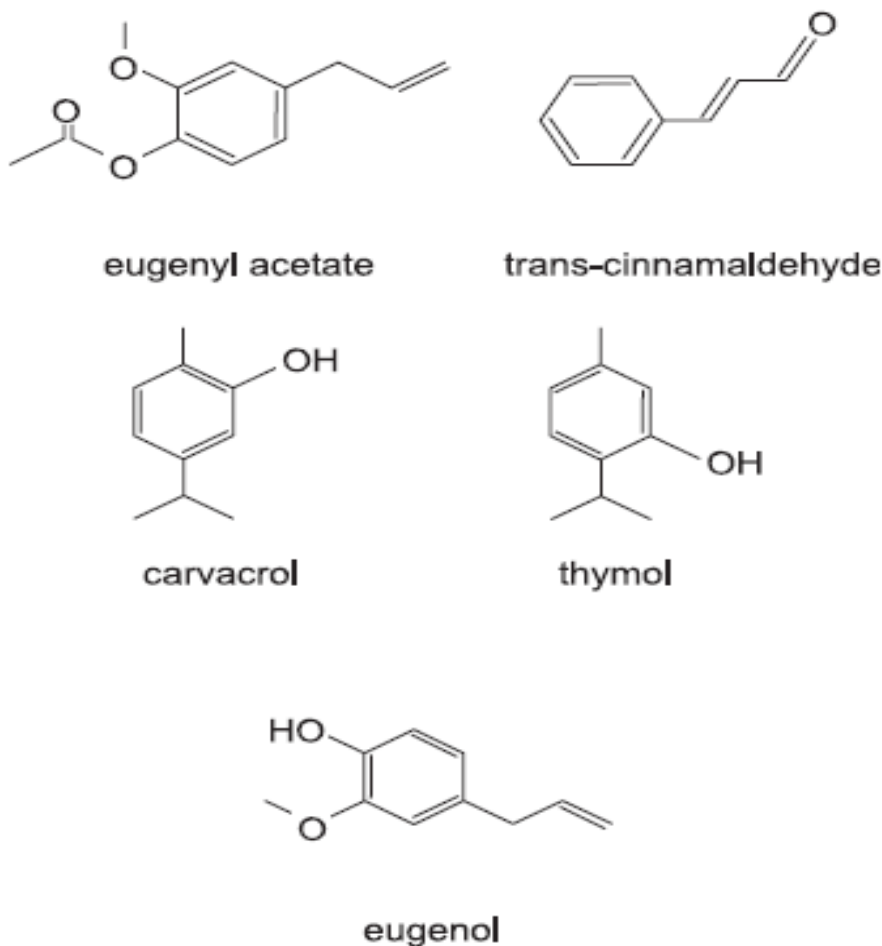
Typ polymeru	Příklady
syntetické polymery	
polykondenzáty	polyuretany, polymočoviny, fenolové pryskyřice, aminopryskyřice, epoxidové pryskyřice, silikony
polyestery	PET
polyhydroxidové kyseliny	polylaktáty, polyglykoláty, polykaprolaktany a jejich kopolymery
polyanhydridy	různé polyanhydridy lineárních, cyklických a aromatických kyselin
polyamidy	PA-6, PA-10, polylysin
vinylové polymery	Polystyren, polyalkylamidy

Dalším určujícím kritériem je účel výsledného použití. Polymery použité k výrobě mikrokapsulí pro potravinářské účely nesmí být toxické a zdravotně závadné, v zemědělském průmyslu musí být především ekologické. Polymerní obal musí rovněž vykazovat určité fyzikální vlastnosti, důležitá je především stabilita, elasticita, pevnost a schopnost být nadále zpracován. Dále se musí brát ohled na těžké molekuly, které jsou schopné difundovat materiálem a mohou dále působit jako potenciální rozpouštědla se schopností zbarvení, zakalení nebo dokonce zhoršení mechanických vlastností. Ve výsledku by se u obalových folií mohlo stát, že dojde k tak kritickému poškození materiálů, které by přinášelo spíše negativní výsledky procesu enkapsulace [31, 32].

3.1 Esenciální oleje

Antibakteriální, antimykotické, antitoxické, antiparasitické a insekticidní účinky esenciálních olejů (EO) a jejich derivátů jsou dlouhodobě známé. Mezi nejsledovanější komponenty EO patří karvakrol, thymol, eugenol, perillaldehyd, cinnamaldehyd a kyselina skořicová s minimální inhibiční koncentrací mezi $0,005 \mu\text{l} \cdot \text{ml}^{-1}$ in vitro. Antibakteriální účinek EO je připisován jejich hydrofobní povaze, díky které jsou schopny interagovat s lipidy

v buněčných membránách a mitochondriích bakterií. Takto zasažené části se stávají více propustné, což vede k úniku obsahu jednotlivých bakteriálních buněk a ty umírají. EO jsou více aktivní při nízkých hodnotách pH, nízké teplotě a při nízké hladině kyslíku [34].

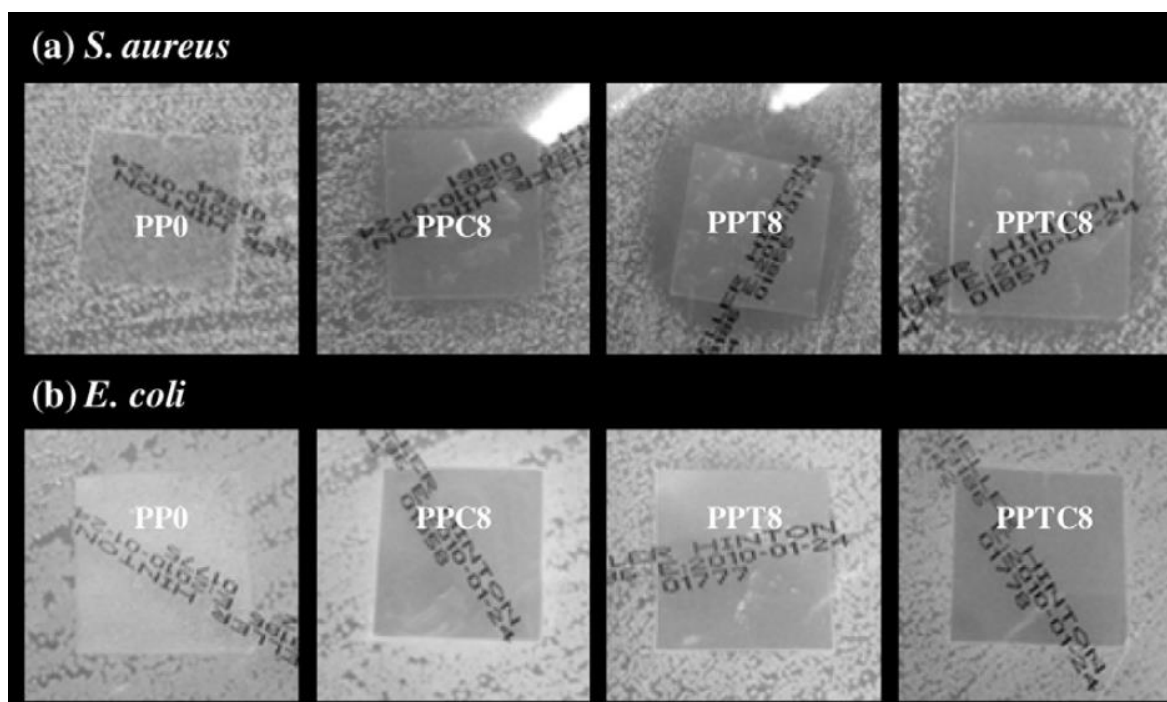


Obr. 14 Strukturní vzorce vybraných látek obsažených v EO [34]

Použití EO v obalových materiálech bylo značně omezené, případně nemožné. Až po objevení a zdokonalení procesů enkapsulace se staly jednou z nejzkoumanějších a nejslibnějších možností v oblasti aktivního chránění výrobku.

Karvakrol (C) a thymol (T) jsou monoterpenové fenoly se sumárním vzorcem $C_{10}H_{14}O$, jsou vzájemnými izomery. C se získává většinou ve formě bílé až nažloutlé viskózní kapaliny z dobromyslu obecného nebo vybraných druhů rostlin z čeledi hluchavkovitých (tymián obecný). EO tymiánu obsahuje až 80% karvakrolu. T se obdobně jako C získává ze silic dobromyslu, tymiánu a mateřídoušky obecné. Hlavní rozdíl je v tom, že T je za pokojové

teploty bílá krystalická látka. Jejich relativně příjemná vůně a antiseptické vlastnosti jsou známy po staletí. C a T mají prokazatelné inhibiční účinky na růst kolonií nejznámějších bakterií znehodnocující potraviny, tj. *Escherichia coli* (O157:H7), *Staphylococcus aureus*, *Listeria innocua*, *Saccharomyces cerevisiae* a *Aspergillus niger*. Folie PP obsahující C a T má oproti čistému PP zvýšenou odolnost vůči oxidační degradaci a již zmíněné antibakteriální vlastnosti. Na druhou stranu dochází k poklesu hodnot modulu pružnosti, snížené krystalinitě a větší propustnosti pro O₂ [31, 35, 36].



Obr. 15 Antibakteriální vlastnosti folie z PP obsahující 8 hmot. % C a T
vůči a) *S. aureus* b) *E. coli* [36]

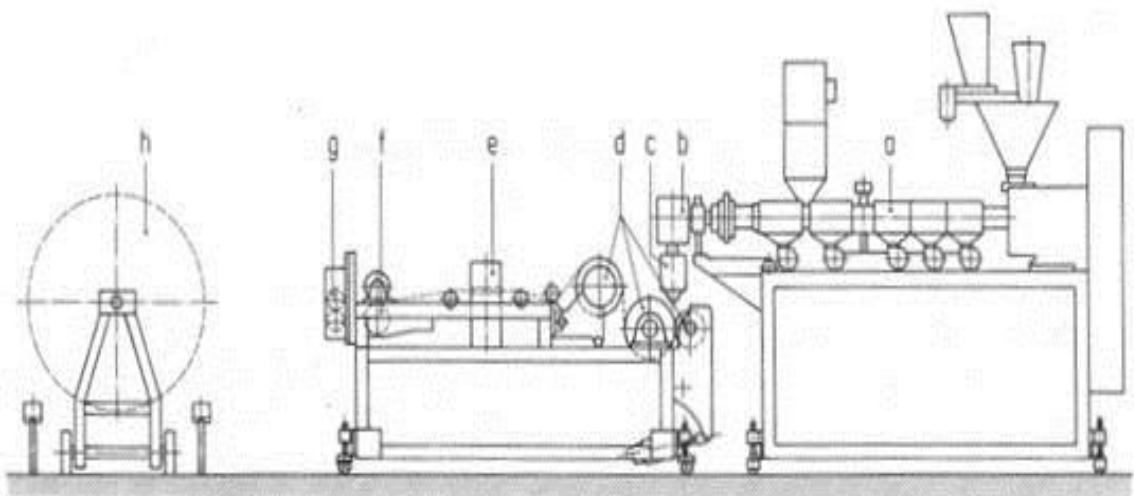
Antibakteriální vlastnosti folií se zkoumají různými způsoby. Jeden z možných způsobů je vložení vzorků do bakteriální kolony. C a T difunduje z PP na povrch, kde ničí a následně inhibuje růst bakteriálních zárodků (viz. Obr. 15). Největší inhibice je pozorována u vzorku obsahujícího 8 hmot. % T (šedý okruh okolo vzorku) [36].

4 TECHNOLOGIE VÝROBY FOLIÍ

Pojmem folie se označuje plošný materiál o tloušťce nepřesahující jeden milimetr. Většina polymerních termoplastů se zpracovává na folie vytlačováním, vyfukováním, kombinací obou postupů nebo speciálním způsobem jednoho z postupů (vícevrstevné vytlačování). Polymery, u kterých je zvýšená pravděpodobnost degradace a s ní spojená toxicita (PVC) se folie připravují pomocí válcování [5, 37, 38].

4.1 Vytlačování

Vytlačování je nepřetržitý (kontinuální) způsob výroby folií, při kterém je zplastifikovaný polymer vytlačen z tlakové komory profilovacím zařízením, tzv. hubicí (hlavou). Linka na vytlačování je schématicky znázorněná na obr. 16, skládá se z vytlačovacího stroje, širokoštěrbinové vytlačovací hlavy a válců s odtahem.



Obr. 16 Schématické znázornění vytlačovací linky [37],

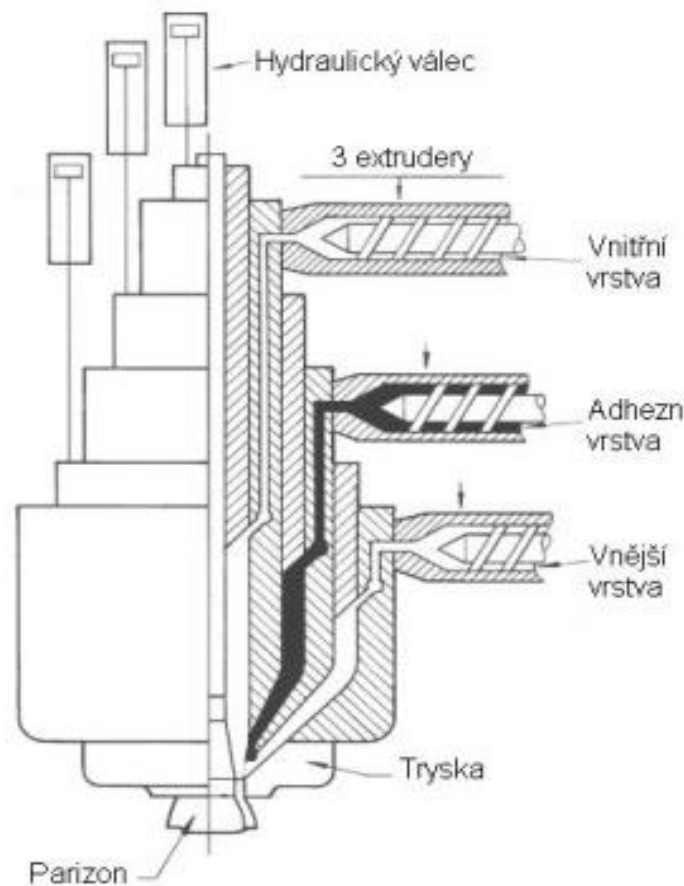
- a – vytlačovací stroj, b – adaptér, c – vytlačovací hlava, d – chladicí válec s odtahem,
e – měření tloušťky, f – úprava povrchu, g – řezací zařízení, h – navíjení

Výsledná rychlost ochlazování folie má vliv na kvalitu, tj. mechanické a optické vlastnosti. Proto se kromě hlavního chladicího válce používají válce přítlačné, přičemž povrch válců bývá leštěn nebo chromován. U velmi tenkých folií (do 0,2 mm tloušťky) stačí kontakt

s chladícím válcem. U tlustších folií bývá použito oboustranné chlazení, případně chlazení vzduchem. U automatizovaných linek dochází po ochlazení k bezkontaktnímu měření tloušťky a podle toho se uzpůsobuje rychlost odtahu. Definitivní, ale nezafixovaný tvar získává materiál ve vytlačovací hlavě. Profil hlavy musí být takový, aby zaručoval trvalý tok taveniny. Pokud by existovaly tzv. mrtvé prostory, může docházet k lokálnímu přehřívání a následné degradaci polymeru. Pro polymerní folie se používají širokoštěrbínové hlavy, kde množství taveniny na výstupu je regulováno pomocí šroubů. Nejčastější tvar připomíná tvar „rybího ocasu“ [37, 38].

4.1.1 Vytlačování vícevrstevných folií

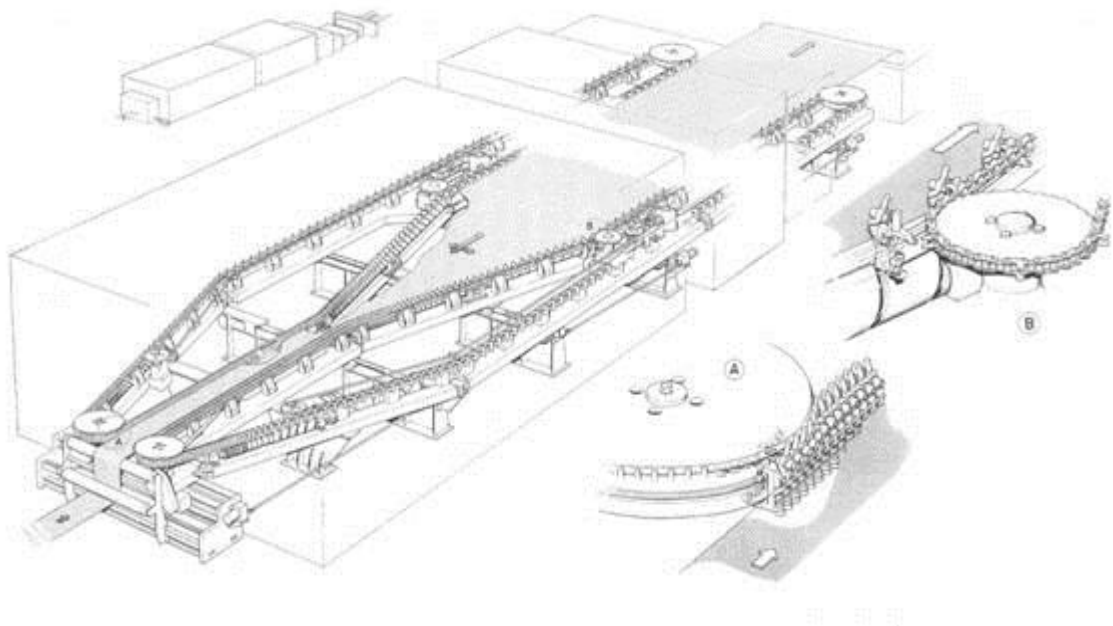
Vícevrstevné vytlačování neboli koextruze je jednostupňový proces výroby folií z více druhů na sobě ležících vrstev polymerů. V případě dvou téměř stejných materiálů, například dvě vrstvy PE jsou tyto materiály spojeny neoddělitelně. U chemicky podobných materiálů (PE a PP) je soudržnost vrstev ještě relativně dobrá, ovšem u vrstev z velmi rozdílných polymerů (polární PA a nepolární PE) dochází ke spojení jen velmi obtížně. Nejčastěji je potřeba zanesení mezivrstvy vhodného pojidla, většinou na bázi ionomerů. Počet použitých materiálů je roven počtu použitých vytlačovacích šneků, přičemž všechny ústí do jediné hlavy. V dnešní době se běžně používají pětivrstvé folie, ovšem ani sedmivrstvé materiály nejsou výjimkou [37].



Obr. 17 Schématické znázornění hlavy pro vícevrstevné vytlačování [37]

4.1.2 Výroba orientovaných (dloužených) folií

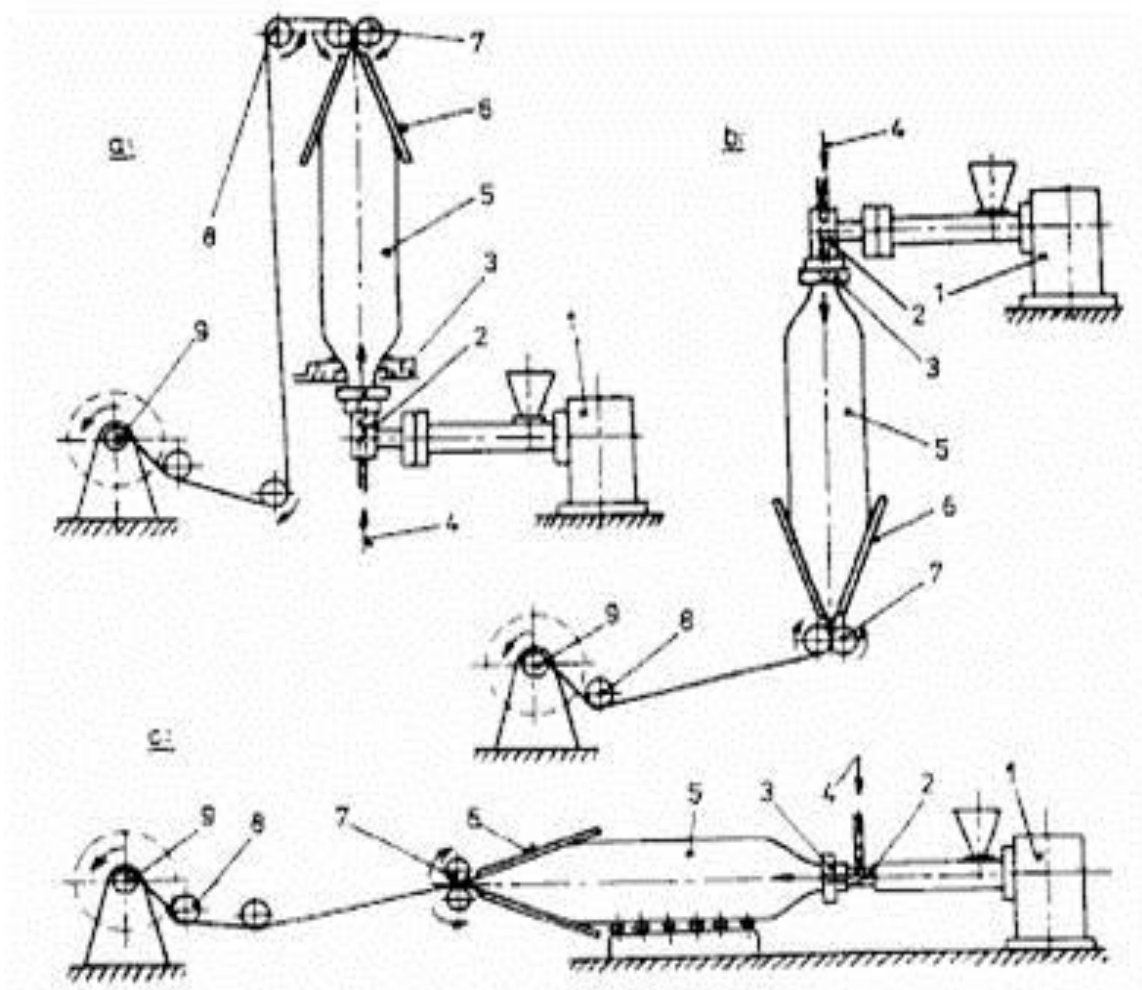
Orientované folie se vyrábí pomocí dlouhícího zařízení zařazeného do vytlačovací linky za chladicí válce. Výsledná orientace zaleží na typu zařazené dlouhící jednotky, přičemž můžeme získat monoaxiálně (podélně) nebo biaxiálně (podélně i příčně) orientovanou folii. Při monoaxiálním dlužení je polymerní folie znovu zahřátá (temperována) a stupeň orientace je dán obvodovou rychlostí navíjecích válců. Takto připravené folie mají lepší mechanické vlastnosti ve směru dlužení. Biaxiálně orientované folie se připravují jednostupňovitým nebo dvoustupňovitým procesem. Při dvoustupňovém procesu se temperovaná monoaxiálně orientovaná folie uchycuje do svěrek umístěných na nekonečných řetězech. Při zvětšování vzdálenosti mezi jednotlivými řetězy dochází k biaxiální orientaci folie. Výhodou dvoustupňové metody je možnost rozdílného dlužení v příčném i podélném směru a konstrukční jednoduchost takovýchto linek. Výhoda jednostupňovitého procesu spočívá především v úspoře energie [37].



Obr. 18 Schéma dvoustupňovitého procesu dlužení [37]

4.2 Vyfukování

Vyfukování folií je technologický proces, při kterém je trubka s tloušťkou stěny 0,5 až 2 mm ještě v plastickém stavu nafouknuta stlačeným vzduchem a zároveň protažena odtahovacím zařízením. Výsledná vyfouknutá folie má tloušťku stěny v rozmezí 0,015 až 0,3 mm. Vyfukováním se vyrábějí především folie z LDPE, HDPE, PA, PP a PET. Existují tři typy linek pro vyfukování folií. Ty se liší především polohou odtahovacího zařízení a to na linku s horním, dolním a horizontálním odtahem [37, 38].



Obr. 19 Schéma výrobních linek pro vyfukování folií [37],

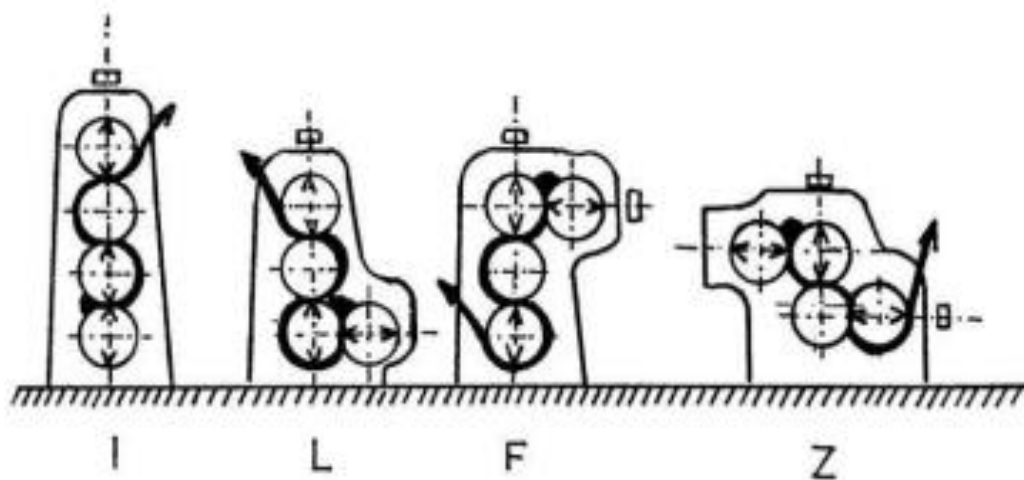
a – horní odtah, b – spodní odtah, c – horizontální odtah,

1 – vytlačovací stroj, 2 – hlava, 3 – chladič prstenec, 4 – vstup přetlakového vzduchu,

5 – folie, 6 – skládací desky, 7 – odtahovací válce, 8 – vodící válečky, 9 – navíjení

4.3 Válcování

Válcování neboli kalandrování je způsob tváření polymerů pro výrobu folií, desek a nanášení polymerů na textilie. U termoplastů jako je PVC, jeho kopolymerů a různých směsí PE se procesem válcování připravuje výsledný produkt. PVC se želatinuje při teplotě okolo 170 °C nejčastěji ve hnětacím stroji, plastifikovaná směs poté přichází na dvouválec, kde je promíchávána vlivem nestejněměrné obvodové rychlosti válců a odtud hmota putuje na válcovací linku (kalandr). Dvouválcové kalandry slouží především ke zdvojování folií a k leštění jejich povrchů. Trojválcové kalandry slouží k nanášení směsí polymerů na textil nebo ke zpracování kaučuků. Pro výrobu folií se nejvíce uplatňují čtyřválcové systémy, které se rozdělují podle polohy válců na čtyři typy. Typ I je nejstarší, v dnešní době již nepoužívaný, jelikož tyto stroje byly relativně vysoké a konstrukční provedení značně omezovalo možnost nastavení mezery mezi prostředními válci. S typy L, F a Z se můžeme běžně setkat, přičemž každý disponuje určitými výhodami i nevýhodami [5, 37, 38].



Obr. 20 Schématické znázornění kalandrů typu I, L, F a Z [5]

5 METODY HODNOCENÍ

U všech materiálů a obalových folií nevyjímaje jsou důležité jejich výsledné vlastnosti a tudíž i metody, kterými se tyto vlastnosti zkoumají a hodnotí. U obalových folií jsou to především mechanické vlastnosti, zkoušky hodnotící propustnost pro vodní páru, kyslík, oxid uhličitý a případné další plyny znehodnocující obalený výrobek. Dále jsou nezbytné metody zkoumající mikrostrukturu a její vliv na makroskopické veličiny.

5.1 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti polymerů jsou odrazem jejich chemického složení, tvaru a velikosti jednotlivých makromolekul, nadmolekulární struktury (krystalické, amorfní) a jsou většinou závislé na teplotě a času. Některé mechanické vlastnosti vyjadřují odpor materiálu vůči deformaci (mez kluzu, tvrdost), jiné vyjadřují jeho deformační schopnost (tažnost, kontrakce). Podle působení síly na zkušební těleso rozdělujeme mechanické zkoušky na:

- statistické – působení zatížení je klidné a rovnoměrné,
- dynamické – síly působí nárazově ve zlomkách sekund [39, 40].

5.1.1 Tahové zkoušky

Tahové zkoušky patří ke zkouškám mechanických vlastností, pomocí kterých jsou určovány základní mechanické veličiny používané k hodnocení jakosti materiálu a obecnému posouzení vhodnosti k určitým technologickým operacím. Zkouška spočívá v deformaci zkušebního tělíska tahovým zatížením obvykle do přetržení. Nejčastěji sledované mechanické vlastnosti jsou:

Napětí na mezi kluzu σ_K [MPa]

Při tomto napětí se objevuje první trvalá deformace, přičemž deformace se nadále zvětšuje bez dalšího růstu napětí. Napětí na mezi kluzu se vyskytuje u polymerů krystalických, pro polymery amorfní je nejčastěji jediným charakteristickým bodem mez pevnosti.

Napětí na mezi pevnosti σ_P [MPa]

Je maximální dosažené napětí v průběhu tahové zkoušky.

Pro výpočet napětí platí obecná rovnice:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2)$$

kde S_0 – je původní průřez zkušebního tělíska [mm^2],

F – je tahová síla (například pro napětí na mezi pevnosti platí, že $F = F_{\max}$, což je maximální hodnota tahové síly) [N].

Celkové prodloužení ΔL [mm]

Je rozdíl mezi výslednou a původní délkou zkušebního tělíska a platí, že:

$$\Delta L = L - L_0 \quad (3)$$

kde L – je protažená délka tělíska [mm],

L_0 – je počáteční délka tělíska [mm].

Poměrné prodloužení ε

Je rozdíl mezi protaženou a původní délkou k původní délce. Nejčastěji je vyjádřeno bez jednotek. A platí pro něj vztah:

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

kde L – je protažená délka tělíska [mm],

L_0 – je počáteční délka tělíska [mm].

Tažnost R [%]

Je poměrné prodloužení vyjádřené v %. Platí pro něj vztah:

$$R = \varepsilon \cdot 100 = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (5)$$

kde L – je protažená délka tělíska [mm],

L_0 – je počáteční délka tělíska [mm],

ε – je poměrné prodloužení.

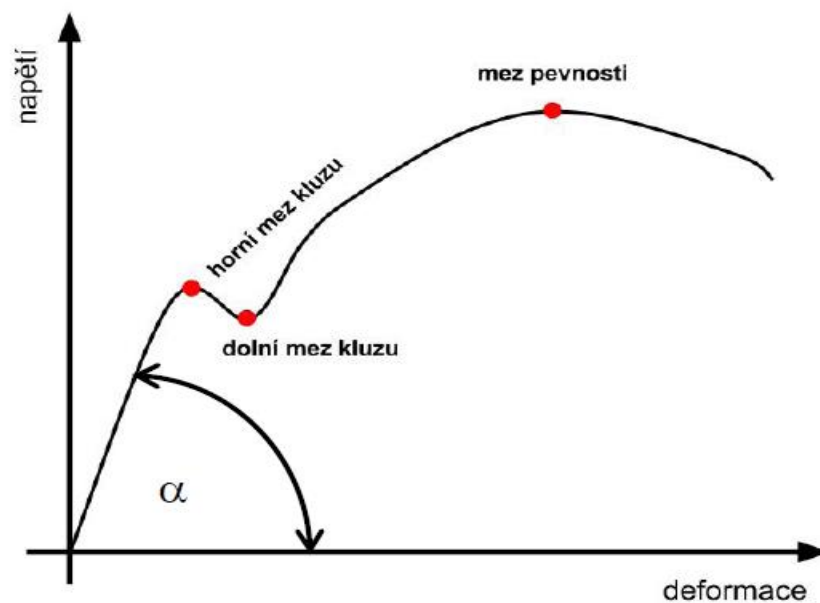
Modul pružnosti v tahu E [MPa]

Je poměr mezi napětím a poměrným prodloužením. Je závislý na druhu materiálu a jedná se o materiálovou konstantu. Zákon závislosti mezi modulem pružnosti, napětím a poměrným prodloužením objevil Robert Hook a proto je dnes známý jako Hookův zákon.

Pro modul pružnosti platí:

$$E = \tan \alpha = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (6)$$

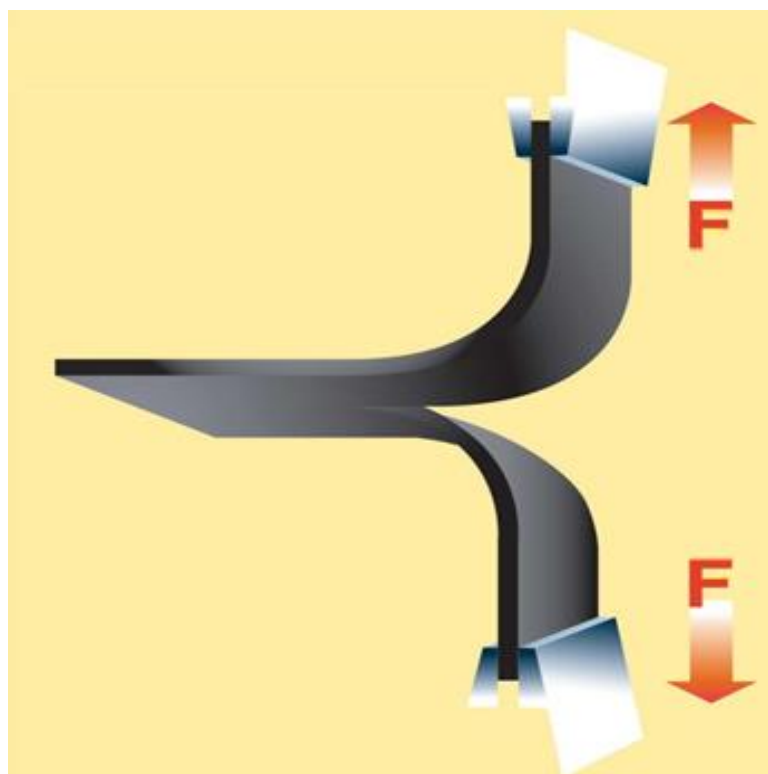
kde α – je úhel mezi osou deformace a výslednou tahovou křivkou [39 - 41].



Obr. 21 Obecný diagram tahové zkoušky [41]

5.1.2 Měření strukturní pevnosti

Odolnost vůči trhání neboli strukturní pevnost se provádí obdobně jako tahové zkoušky. Mohou sloužit jednak ke zjištění síly potřebné pro vznik primární trhliny nebo také k propagaci (růstu) již předpřipravené trhliny (řezu). U folií se nejčastěji uplatňuje metoda druhá, kdy je zkušební tělísko naříznuto a je sledován vliv koncentrace napětí a velikost síly k dalšímu šíření trhliny. Na obr. 23 můžeme vidět obecné znázornění připraveného vzorku, styl uchycení a směr působení sil pro měření odolnosti vůči propagaci trhliny [42].



Obr. 22 Schéma měření strukturní pevnosti [42]

5.1.3 Měření odolnosti vůči průrazu

Odolnosti proti průrazu je důležitá u folií používaných jako obalový materiál na potraviny nebo při balení výrobků, které mají ostré hrany. U polymerních folií se nejčastěji provádí dle ASTM D1079 a ISO 7765-1, což je zkouška volně padajícího předmětu (nejčastěji ve tvaru šipky). Variabilitu zkoušky poskytuje průměr padajícího tělesa a dráha (výška) pádu. Metoda provedení je relativně jednoduchá, zkušební těleso je pevně upnuto v pneumatickém kruhu pod stojan, kde je umístěn padající předmět. Padající šipka s definovaným prů-

měrem se umístí na držák do předem zvolené výšky. Poté je zaznamenávána síla při dopadu a zda folie byla, či nebyla protržena. Pokud je zkušební tělísko proraženo, dochází ke zmenšení dráhy pádu nebo naopak. Jedna série testu většinou obsahuje 20 až 25 vzorků a test je ukončen, když právě polovina zkušebních těles náraz vydrží a druhá polovina je protržena. Na základě výšky a charakteristiky tělesa jsou vyhodnoceny výsledné vlastnosti [43].

5.1.4 Dynamická mechanická analýza (DMA)

DMA patří mezi instrumentálně nejkomplicovanější metody termické analýzy. Vzorky materiálu jsou vystaveny jednak teplotním změnám, ale taky mechanickému namáhání ve formě vibrací s volitelnou frekvencí v rozsahu od 10^{-3} do 103 Hz a volitelnou amplitudou. Tento druh namáhání vytvoří v materiálu časově proměnné napětí související s fázovou a molekulární strukturou daného materiálu. DMA tedy testuje viskoelastické vlastnosti materiálu při zvoleném teplotním režimu (od -120 °C do 600 °C). Touto metodou se dají stanovit nejrůznější charakteristiky polymerů, ať už jde o teplotu skelného přechodu, teplotu tání, stupeň krystalizace, bod měknutí, viskozitu taveniny, elastický a ztrátový modul atp. Různé další nástavce pro DMA umožňují měření vzorků v torzi, smyk v sendvičovém uspořádání, namáhání v tlaku i tahu, 3-bodový ohyb a další. Spektrum užití je skutečně široké a výsledky jsou aplikované jak ve výzkumu, tak v průmyslu [44].

5.2 Měření propustnosti

Propustnost pro plyny, aromatické látky a vodu je charakteristickou vlastností polymerních obalových materiálů. Snadnost pronikání látek polymerem je závislá na řadě faktorů, z nichž největší význam nabývá:

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

Rozlišujeme dva základní typy způsobu transportu:

- pórovitý efekt – transport je zde uskutečňován pomocí pórů a trhlin v materiálu,
- rozpouštěcí (difúzní) efekt.

V praxi se setkáváme s řadou rozlišných chování, zvláště pak v případech, kdy polymerní vrstva obsahuje větší množství kapaliny nebo par. Uvažováním ideálního chování, které v praxi platí s velkou přesností při nízkých koncentracích plynů a par dostáváme 1. Fickův zákon ve tvaru:

$$Q = \frac{D \cdot (c_1 - c_2) \cdot A \cdot t}{x} \quad (7)$$

kde Q – je množství permeantu [kg],

A – je plocha [m²],

t – je čas [s],

x – je tloušťka folie [m],

c_1 a c_2 – jsou koncentrace u povrchu folie [kg·m⁻³],

D – je difúzní koeficient [m²·s⁻¹].

Při studiu propustnosti plynu je mnohem pohodlnější sledovat jeho parciální tlaky než koncentraci. Pro velmi nízké koncentrace platí Henryho zákon mezi koncentrací látky v roztoku a tenzí par nad hladinou tohoto roztoku:

$$c = S \cdot p \quad (8)$$

kde c – je koncentrace látky v roztoku [kg·m⁻³],

p – je parciální tlak nad roztokem [Pa],

S – je koeficient rozpustnosti [s²·m⁻²].

Po dosazení (8) do (7) získáváme:

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

Kde součin $D \cdot S$ je P , neboli koeficient propustnosti. Rovnice (9) nabývá tvar:

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

Přičemž podíl P/x se nazývá propustnost P_x (permeability, permeance):

$$Q = \frac{P \cdot (p_1 - p_2) \cdot A \cdot t}{x} \Rightarrow P_x = \frac{Q}{(p_1 - p_2) \cdot A \cdot t} \quad (11)$$

Všechny uvedené vztahy platí, pokud jsou splněny následující předpoklady:

- ustálený stav,
- závislost koncentrace a vzdálenosti je napříč celé tloušťky polymeru lineární,
- difúze probíhá pouze jedním směrem,
- difúzní a koeficient rozpustnosti nejsou funkcí koncentrace.

V praxi v mnoha případech tyto předpoklady neplatí a to je důvodem, proč propustnost pro praktické účely není vyjadřována pomocí difúzního koeficientu D a hodnoty P a P_x jsou stanovovány experimentálně. Experimentálních metod stanovení propustnosti je mnoho, z nichž nejpoužívanější jsou:

- metody založené na měření změn tlaku při konstantním objemu,
- metody založené na změnách koncentrace (izostatické),
- metody založené na měření změn objemu při konstantním tlaku,
- použití detekčních filmů (spektrofotometrické metody),
- metody gravimetrické [45].

5.3 Morfologie

Morfologická struktura polymerů je dána jejich strukturními vlastnostmi, ale i kinetickými podmínkami jako je teplota nebo doba chlazení při výrobě. Nejpoužívanější metody k hodnocení morfologie polymerů jsou skenovací nebo někdy také rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), transmisní elektronová mikroskopie (TEM), rentgenová difrakční analýza (RTG) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) [46, 47].

5.3.1 Elektronová mikroskopie (EM)

EM je metoda velice podobná klasické světelné mikroskopii. Hlavním rozdílem je to, že použité částice nejsou fotony, ale elektrony a čočky jsou nahrazeny čočkami elektromagnetickými. Takovéto čočky jsou ve skutečnosti relativně jednoduchými cívkami vytvářejícími vhodně orientované magnetické pole. Hlavní výhodou EM oproti mikroskopii světelné je jejich rozlišovací schopnost. Ta je dána podstatně kratší vlnovou délkou elektronů a proto výsledné zvětšení může být až milionkrát větší než u optické mikroskopie [46, 47].

5.3.1.1 Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie (SEM)

SEM je metoda sloužící k zobrazení povrchu materiálů. K zobrazení dochází pomocí sekundárních nebo zpětně odražených elektronů namířených v úzkých svazcích na určitou část zkoumaného vzorku. Urychlené elektrony z paprsku interagují s povrchem materiálu a jsou poté různě vychýleny nebo odraženy. Jednotlivé cykly zaznamenává detektor, který je z těchto signálů schopen vytvořit výsledný obraz. Urychlovací napětí použité na urychlení elektronů je řadově desetkrát menší než u TEM a pohybuje se okolo 0,1 až 30 kV. Díky relativně nízké spotřebě energie, lehké přípravě vzorků a ve většině případů snadné interpretaci výsledných obrazů je metoda SEM velmi rozšířenou metodou [46, 47].

5.3.1.2 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

U metody TEM dochází k zobrazení vnitřní struktury na základě prošlých elektronů. Kvůli této skutečnosti musí mít urychlené elektrony dostatečně velkou energii, a proto se používá napětí okolo 100 až 400 kV. Další nároky jsou kladeny především na přípravu vzorku. Tloušťka by neměla přesahovat 100 nm. Vzorek nesmí obsahovat vodu, jelikož přístroj obsahuje vakuum a ta by se začala uvolňovat, což by vedlo ke srážkám molekul vody s urychlenými elektrony a celé měření by se značně zkomplikovalo. Vzorky pro TEM se připravují dvěma metodami:

- metoda přímá – do mikroskopu je vložen vzoreček zbavený vody, buď jsou pozorovány malé objekty (suspenze virů, bakterie) nebo větší objekty, které byly předem připraveny speciálními metodami řezů, přičemž tloušťka nepřesahuje již zmiňovaných 100 nm,
- metoda nepřímá – sledovaným objektem je replika vzorku [46, 47].

5.3.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

XRD patří k základním metodám určení struktury pevných látek. Každá krystalická látka má jedinečný difraktogram, s jehož pomocí jsme schopni látku identifikovat. Metoda je založena na interakci rentgenového záření (RTG) s elektrony v atomární struktuře látky. Díky uspořádání atomů dochází po rozptylu a interferenci RTG ke vzniku difrakčních obrazců. Tyto obrazce obsahují maxima a minima, jejichž uspořádání závisí na druhu atomů a jejich uspořádání v prostoru. Metoda je jednoduchá a informačně bohatá. Na rozdíl od

TEM zde odpadá pracná příprava vzorků, a tudíž se nabízí možnost kvantitativního měření [47, 48].

ZÁVĚR

Na základě zadání byl vypracován rešeršní přehled o polymerních foliích a přírodních látkách v nich aplikovaných, jejich vlastnostech, možnostech jejich zpracování a metodách hodnocení.

Bakalářská práce pojednává o přírodních látkách, jakožto plnivech do polymerních matric, popisuje vybraná plniva, jejich základní rozdělení, význam a použití v obalových materiálech. Pozornost je věnována především uhličitanu vápenatému (CaCO_3), jeho charakteristickým vlastnostem a přírodnímu výskytu, dále montmorillonitu, jeho chemické struktuře, vlivu a použití v obalovém průmyslu a v neposlední řadě i esenciálním olejům, jako dalším možným přírodním materiálům, které mohou být používány v obalových foliích. Jedna kapitola je zaměřena na relativně novou metodu v oblasti balení - enkapsulaci. Bakalářská práce také popisuje a charakterizuje folie, jejich parametry, jednotlivé technologie přípravy a zabývá se metodami hodnocení jejich vlastností a kvality.

Osobně si myslím, že polymerní materiály tvoří nejsledovanější a nejdynamičtěji rozvíjející se část obalového průmyslu. Spotřeba polymerů v této oblasti neustále roste a s největší pravděpodobností tomu nebude jinak ani v následujících desetiletích. Důvodem tohoto růstu je právě ona, řekněme neomezená variabilita vlastností a z toho plynoucí široká možnost jejich použití. Současný rozvoj, vývoj a studium již není (ve většině případů) zaměřeno na hledání nových druhů polymerů, (i když by bylo při nejmenším fascinující nalezení „absolutně univerzální látky“, která by uspokojila všechny druhy dnes kladených požadavků, respektive jednotlivé vlastnosti by byly lehce definovatelné a nastavitelné jen například technologií výroby), ale spíše na studium již dostatečně prozkoumaných plastů s novými druhy příměsí. K aktuálním trendům patří především plniva ve formě nanočástic, kdy takto připravené nanokompozity mají většinou nesrovnatelně lepší vlastnosti oproti materiálům plněnými stejnými látkami, ovšem s větší velikostí částic a vyšší koncentrací plnění. S největší pravděpodobností se tato oblast bude nadále zabývat především zmenšováním velikostí částic používaných jako plniva do polymerních matric, zlepšováním dispergace těchto částic a zvyšováním kompatibility mezi částicemi a polymerní maticí. Dle mého názoru, je také metoda enkapsulace velice slibnou a možnou cestou dalšího vývoje obalových polymerních folií, ovšem vše záleží na poptávce a množství uvolněných financí pro další výzkum.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] EMBLEM, Anne a Henry EMBLEM. *Packaging technology: fundamentals, materials and processes*. Philadelphia, PA: Woodhead Pub., 2012. ISBN 978-184-5696-658.
- [2] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie I*. Skripta UTB Zlín 2005.
- [3] REUSCH, William. *Virtual Textbook of Organic Chemistry* [online]. Michigan State University, 1999 [cit. 2014-03-04]. Dostupné z www: <<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/intro1.htm>>.
- [4] DOBIÁŠ, Jaroslav a Dušan ČURDA. *Balení potravin – provizorní učební text*. [online]. 2004, [cit. 2014-03-04]. Dostupné z www: <http://www.vscht.cz/ktk/www_324/studium/B/B.pdf>.
- [5] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006, 278 s. ISBN 978-80-7080-617-6.
- [6] ŠTĚPEK J. a kolektiv. *Polymery v obalové technice*. [s.l.] : [s.n.], 1981. 532 s. ISBN 04-608-81.
- [7] JAMSHIDIAN, Majid, et al. Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*. 2010, vol. 9, issue 5, s. 552-571. DOI: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x. Dostupné z www: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x>>.
- [8] BANER, A. L. a Otto G. Piringer. *Plastic packaging: interactions with food and pharmaceuticals*. 2nd ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-352-7314-553.
- [9] DEMIRORS, Mehmet. The History of Polyethylene. s. 115. DOI: 10.1021/bk-2011-1080.ch009. Dostupné z www: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-2011-1080.ch009>>.
- [10] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.

- [11] *Polypropylene.html* [online]. 2014, [cit. 2014-03-04]. Dostupné z www: <<http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polypropene.html>>.
- [12] SCARASCIA-MUGNOZZA, Giacomo, et al. PLASTIC MATERIALS IN EUROPEAN AGRICULTURE: ACTUAL USE AND PERSPECTIVES. *Journal of Agricultural Engineering*. 2012-06-22, vol. 42, issue 3, s. -. DOI: 10.4081/jae.2011.3.15. Dostupné z www: <<http://www.j.agroengineering.org/index.php/jae/article/view/28>>.
- [13] BASCHEK, G., et al. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures. *Polymer*. 1999, vol. 40, issue 12, s. 3433-3441. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00560-6. Dostupné z www: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386198005606>>.
- [14] TSOU, Andy H. a Walter H. WADDELL. Fillers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley, 2002-07-15. DOI: 10.1002/0471440264.pst130. Dostupné z www: <<http://doi.wiley.com/10.1002/0471440264.pst130>>.
- [15] Xanthos, Marino. *Functional fillers for plastics* [online]. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 978-3-527-32361-6. [cit. 2014-03-12]. Dostupné z www: <http://www.wiley-vch.de/books/sample/3527323619_c01.pdf>.
- [16] 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. Dostupné z www: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=b608177k>>.
- [17] RUIZ, A. F. *Film Physical Property Effects of Low-Level Calcium Carbonate Addition to LLDPE* [online]. Heritage Plastics, Inc., [cit. 2014-03-14]. Dostupné z www: <<http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2004/19-5ruiz.pdf>>.
- [18] ROUSSEL, D. M., et al. *The Use of Calcium Carbonate in Polyolefins Offers Significant Improvement in Productivity* [online]. Omya, Inc. [cit. 2014-03-14]. Dostupné z www: <<http://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2006/06-3rousselv1.pdf>>.
- [19] SIDDHARTHA, R. Calcium carbonate's polymer promise. *Industrial minerals*. [online]. 2009, s. 40-43. [cit. 2014-03-14]. Dostupné z www: <<http://www.slideshare.net/SiddharthaRoy11/pg-40-43-sf-plastics-12-11caco3>>.

- [20] ZHANG, Ling, et al. Mechanical properties of PVC/nano-CaCO₃ composites. *Journal of Materials Science*. 2005, vol. 40, issue 8, s. 2097-2098. DOI: 10.1007/s10853-005-1244-0. Dostupné z www: <<http://link.springer.com/10.1007/s10853-005-1244-0>>.
- [21] HUANG, Z., et al. Physical and mechanical properties of nano-CaCO₃/PP composites modified with acrylic acid. *Plastics, Rubber and Composites*. 2004, vol. 33, issue 8, s. 343-352. DOI: /10.1179/174328904X22314. Dostupné z www: <<http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/174328904X22314>>.
- [22] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. [cit. 2014-03-16]. Dostupné z www: <http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm>.
- [23] SILVESTRE, Clara, 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. Dostupné z www: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670011000311>>.
- [24] ZEHETMEYER, Gislene, 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. Dostupné z www: <<http://link.springer.com/10.1007/s00289-012-0722-1>>.
- [25] WANG, Ya-Chi, et al. Self-assembled clay films with a platelet–void multilayered nanostructure and flame-blocking properties. *Scientific Reports*. 2013-9-10, vol. 3. DOI: 10.1038/srep02621. Dostupné z www: <<http://www.nature.com/doi/finder/10.1038/srep02621>>.
- [26] PRIOLO, A. M., et al. Transparent Clay–Polymer Nano Brick Wall Assemblies with Tailorable Oxygen Barrier. *ACS Applied Materials*. 2010-01-27, vol. 2, issue 1, s. 312-320. DOI: 10.1021/am900820k. Dostupné z www: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/am900820k>>.

- [27] SILVESTRE, Clara a Sossio CIMMINO. *Ecosustainable polymer nanomaterials for food packaging: innovative solutions, characterization needs, safety and environmental issues* [online]. Ausg. Zeist: Taylor, 2013[cit. 2014-03-18]. ISBN 90-042-0737-6. Dostupné z www: <<http://books.google.cz/books?id=LX7RARAg4wYC&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>>.
- [28] JIANG, J., et al. Ultraviolet resistance and antimicrobial properties of ZnO-supported zeolite filled isotactic polypropylene composites. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, vol. 97, issue 6, s. 833-838. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.046. Dostupné z www: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012001358>>.
- [29] DE AZEREDO, C. M. H., et al. Nanocomposites in Food Packaging – A Review. *Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites* [online]. [cit. 2014-03-18]. Dostupné z www: <<http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/14374.pdf>>.
- [30] XING, Yage, et al. Effect of TiO₂ nanoparticles on the antibacterial and physical properties of polyethylene-based film. *Progress in Organic Coatings*. 2012, vol. 73, 2-3, s. 219-224. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2011.11.005. Dostupné z www: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944011003444>>.
- [31] ZUIDAM, J. N. a V. NEDOVIĆ. *Encapsulation technologies for active food ingredients and food processing*. New York: Springer, 2010. ISBN 978-144-1910-080.
- [32] WIENER, Jakub, Josef DEMBICKÝ a Eva DVOŘÁKOVÁ. *Enkapsulace v textilní technologii* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, 2007 [cit. 2014-04-1]. Dostupné z www: <<http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/publikace/enkap.pdf>>.
- [33] DEMBICKÝ, Josef. *Enkapsulace – návod k laboratorní úloze* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní [cit. 2014-04-1]. Dostupné z www: <www.ft.tul.cz/depart/ktc/dokumenty/fut/FUT-6.doc>.

- [34] BURT, Sara. Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review. *International Journal of Food Microbiology*. 2004, vol. 94, issue 3, s. 223-253. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2004.03.022. Dostupné z www: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0168160504001680>>.
- [35] GUARDA, Abel, et al. The antimicrobial activity of microencapsulated thymol and carvacrol. *International Journal of Food Microbiology*. 2011, vol. 146, issue 2. DOI: 10.1016/j.ijfoodmicro.2011.02.011. Dostupné z www: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S016816051100078X>>.
- [36] RAMOS, Marina, et al. Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging. *Journal of Food Engineering*. 2012, vol. 109, issue 3, s. 513-519. DOI: 10.1016/j.jfoodeng.2011.10.031. Dostupné z www: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0260877411005814>>.
- [37] LENFELD, Petr. *Technologie zpracování plastů* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní, [cit. 2014-04-3]. Dostupné z www: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/obsah_plasty.htm>.
- [38] *Zpracovatelské inženýrství polymerů* [online]. UTB Zlín [cit. 2014-04-3]. Dostupné z www: <<http://www.utb.cz/ft/struktura/zpracovatelske-inzenyrstvi-polymeru>>.
- [39] KAPLANOVÁ, Marie. *Polymerní materiály používané v polygrafii.ppt* [online]. Moderní technologie v polygrafii 2006/2007 [cit. 2014-04-5]. Dostupné z www: <http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Mechanicke%20vlastnosti%20polymeru.ppt>.
- [40] *Základní mechanické vlastnosti polymerů a jejich hodnocení* [online]. Praha: VŠCHT, 2012 [cit. 2014-04-5]. Dostupné z www: <www.vscht.cz/ipl/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>.
- [41] Odborné vzdělání s moderní technikou (OVMT). *Tahová zkouška.pdf* [online]. Projekt č.: CZ.1.07/1.1.02/04.0004 [cit. 2014-04-5]. Dostupné z www: <http://www.sssebrno.cz/files/ovmt/tahova_zkouska.pdf>.

- [42] HUDSON, L. R. *Tear resistance* [online]. O-Ring design & materials guide [cit. 2014-05-17]. Dostupné z www: <<http://www.rludson.com/O-Ring%20Book/selecting-physical6.html>>.
- [43] *Impact Resistance of Plastic Film by the Free-Falling Dart Method* [online]. Intertek Plastics Technology Laboratories [cit. 2014-05-17]. Dostupné z www: <http://www.ptli.com/testlopedia/tests/Drop_Dart_D1709.asp>.
- [44] KUČERNÍK, Jiří. *Termická analýza – dynamická mechanická analýza (DMA)* [online]. ChemPoint, 2011 [cit. 2014-04-5]. Dostupné z www: <<http://www.chempoint.cz/kucerik-3>>.
- [45] *Stanovení propustnosti obalových materiálů pro kyslík* [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2014-04-5]. Dostupné z www: <www.vscht.cz/ktk/www_324/lab/navody/propustkys.pdf>.
- [46] ULBRICH, Pavel. *Mikroskopie.pdf* [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2014-04-5]. Dostupné z www: <http://www.vscht.cz/nmr/mol_model_bioinfo/lekce/mikroskopie.pdf>.
- [47] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů* [online]. Praha: VŠCHT [cit. 2014-04-5]. Dostupné z www: <<http://www.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>>.
- [48] MÁSILKO, Jiří. *Rentgenová difrakční analýza na práškových vzorcích* [online]. ChemPoint [cit. 2014-04-5]. Dostupné z www: <<http://www.chempoint.cz/rentgenova-difracni-analyza-na-praskovych-vzorcich>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

%	Procento
[$\mu\text{l}\cdot\text{ml}^{-1}$]	Mikrolitr na mililitr
[$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Gram na centimetr krychlový
°	Stupeň
°C	Stupeň Celsia
μl	Mikrolitr
A	Plocha [m^2]
A, B	Dvojfunkční monomerní jednotky
Ag	Stříbro
Ag^+	Kation stříbrný
Al	Hliník
c	Koncentrace [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
C	Karvakrol
Ca	Vápník
CaCO_3	Uhličitan vápenatý
cm^3	Centrimetr krychlový
CO_2	Oxid uhličitý
D	Difúzní koeficient [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
DMA	Dynamická mechanická analýza
DNA	Deoxyribonukleová kyselina
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
E	Modul pružnosti v tahu [MPa]
EM	Elektronová mikroskopie
EMR	Elektromagnetické záření

EO	Esenciální oleje
EVA	Kopolymer etylenu a vinylacetátu
F	Síla [N], Označení jednoho z typů čtyřválcových kalandrů
F_{\max}	Maximální hodnota tahové síly [N]
g	Gram
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
Hz	Hertz = s^{-1}
I, L, Z	Označení tří typů čtyřválcových kalandrů
iPP	Izotaktický polypropylen
K	Konstanta charakterizující PVC, Draslík
k	Fikentscherova konstanta
kg	Kilogram
$kg \cdot m \cdot s^{-2}$	Kilogram metr na sekundu na minus druhou
$kg \cdot m^{-3}$	Kilogram na metr krychlový
kV	Kilovolt
L	Protážená délka zkušebního tělíska [mm]
L_0	Původní délka zkušebního tělíska [mm]
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen
log	Dekadický logaritmus
M	Obecné vyjádření mezivrstevních kationtů montmorillonitů
m	Metr
m^2	Metr čtvereční
Mg	Hořčík
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
nm	Nanometr
O	Kyslík
O157:H7	Označené bakterie Escherichia coli
O ₂	Molekulární kyslík
OH	Hydroxidová skupina
OTR	Přenosová rychlost kyslíku
p	Parciální tlak [Pa]
P	Koeficient propustnosti
PA	Polyamid
Pa	Pascal = kg·m ⁻¹ ·s ⁻²
PA-11	Polyamid 11
PA-12	Polyamid 12
PA-6	Polyamid 6
PA-610	Polyamid 610
PA-66	Polyamid 66
PC	Polykarbonát
PE	Polyetylen
PES	Polyester
PET	Polyethylentereftalát
PHA	Polyhydroxyalkanoáty

PLA	Polymléčná kyselina
PO	Polyolefin
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluoretylen
PVC	Polyvinylchlorid
P_x	Propustnost (permeabilita, permeance)
Q	Množství permeantu [kg, ml, mol]
R	Tažnost [%]
RTG	Rentgenové záření
s	Sekunda
S	Koeficient rozpustnosti [$s^2 \cdot m^{-2}$]
SEM	Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie
Si	Křemík
T	Thymol
t	Čas [s]
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
TiO ₂	Oxid titaničitý
UV	Ultrafialové záření
x	Tloušťka folie [m]
XRD	Rentgenová difrakční analýza
Y	Trojfunkční monomerní jednotka
ZnO	Oxid zinečnatý
α	Úhel mezi osou deformace a tahovou křivkou
ΔL	Celkové prodloužení [mm]
ε	Poměrné prodloužení

η_c	Viskozita roztoku polymeru
η_o	Viskozita rozpouštědla
σ_K	Napětí na mezi kluzu [MPa]
σ_P	Napětí na mezi pevnosti [MPa]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Schéma vzniku polyetylenu [2].....	11
Obr. 2 Schématické znázornění prostorové struktury, kde A je dvojfunkční a Y trojfunkční jednotka [2].....	12
Obr. 3 Struktura PE a její vliv na hustotu (1) HDPE, (2) LLDPE, (3) LDPE a) výroba v trubkovém reaktoru b) v autoklávu [10]	14
Obr. 4 Rozdělení PE podle hustoty [10]	15
Obr. 5 Struktura polypropylenového řetězce [11]	16
Obr. 6 Srovnání intenzity elektromagnetického záření procházejícího kompozitem a nanokompozitem [16]	19
Obr. 7 Rázová houževnatost LLDPE plněného CaCO_3 s různými kompatibilizátory [18].	20
Obr. 8 Propustnost LLDPE folií pro kyslík v závislosti na hmot. zastoupení CaCO_3 a druhu použitého kompatibilizátoru [18]	21
Obr. 9 Vrstevnatá struktura smektitů (červené tetraedrické vrstvy propojené fialovými mezivrstevními kationty a šedé dioktaedrické vrstvy) [22]	22
Obr. 10 Schématicky nakreslená destička MMT [23]	22
Obr. 11 Schéma morfologického uspořádání polymerní matrice obsahující MMT [23] ...	23
Obr. 12 Schéma orientace částic MMT a vliv na propustnost (dráhu molekul) [23]	24
Obr. 13 Morfologie enkapsulovaných částic [32]	27
Obr. 14 Strukturní vzorce vybraných látek obsažených v EO [34]	30
Obr. 15 Antibakteriální vlastnosti folie z PP obsahující 8 hmot. % C a T vůči a) S. aureus b) E. coli [36]	31
Obr. 16 Schématické znázornění vytlačovací linky [37]	32
Obr. 17 Schématické znázornění hlavy pro vícevrstvé vytlačování [37]	34
Obr. 18 Schéma dvoustupňového procesu dloužení [37]	35
Obr. 19 Schéma výrobních linek pro vyfukování folií [37]	36
Obr. 20 Schématické znázornění kalandrů typu I, L, F a Z [5]	37

Obr. 21 Obecný diagram tahové zkoušky [41]	40
Obr. 22 Schéma měření strukturní pevnosti [42]	41

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vliv struktury polypropylenového řetězce na vlastnosti [10]	16
Tabulka 2: Vlastnosti folií obsahující MMT ve formě mikro- a nano- částic [23]	24
Tabulka 3: Příklady přírodních polymerních matric vhodných k enkapsulaci [32]	28
Tabulka 4: Příklady syntetických polymerních matric vhodných k enkapsulaci [32]	29