

Testování stability polymerních folií vystavených účinkům teplotních gradientů

Markéta Kadlečková

Bakalářská práce
2015

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Markéta Kadlečková**
Osobní číslo: **T12317**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Testování stability polymerních folií vystavených účinkům teplotních gradientů**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Osvojte si používání speciálního zařízení pro definované nastavení a udržování teplotních gradientů.
3. Otestujte stabilitu vybraných polymerních folií s ohledem na množství uvolňovaných reziduí do vodných roztoků v důsledku působení teplotního gradientu.
4. Výsledky měření přehledně diskutujte v závěrečných kapitolách bakalářské práce a proveďte jejich kritické zhodnocení.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Allen N.S., Edge M. Fundamentals of polymer degradation and stabilization, Springer, 1992, ISBN 1851667733
2. Brundle, C. R., Evans, Ch. A. jr. Wilson, S. Encyklopedia of materials characterization, surfaces, interface, thin films. Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9
3. Rybníkář F., Ditrych Z., Klácel Z., Ordelt O.: Analýza a zkoušení plastických hmot. SNTL, Praha 1965
4. Temenoff, J.S.: Biomaterials: The Intersection of Biology and Materials Science, Rice University, 2009, ISBN-13: 9780130097101

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Antonín Minařík, Ph.D.**
Ústav fyziky a mater. inženýrství

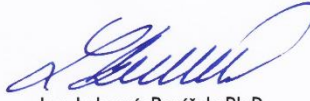
Datum zadání bakalářské práce: **16. ledna 2015**

Termín odevzdání bakalářské práce: **25. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně

.....

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

(1) Vysoká škola nevydělečně 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.

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

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

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

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-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

Byl studován vliv teplotních gradientů a z nich plynoucích organizovaných proudění kapaliny na uvolňování povrchově aktivních látek do vodných či fyziologických roztoků z folií LDPE a HDPE používaných v různých průmyslových odvětvích. Složení porovnávaných vzorků bylo zkoumáno pomocí FTIR-ATR spektroskopie a diferenciální skenovací kalorimetrie. Folie byly podrobovány teplotním gradientům po dobu 24 hodin a výsledné výluhy byly testovány s ohledem na změnu povrchového napětí pomocí dynamické Wilhelmyho metody, UV-VIS spektroskopii a prvkové analýzy určující obsah uhlíku a dusíku. Bylo zjištěno, že vliv na výluh z daného typu folie má střední teplota a velikost teplotního gradientu, který determinuje vznik a intenzitu Rayleigh-Bénardova samo-organizovaného proudění kapaliny.

Klíčová slova: polyetylen, aditiva, organizované proudění, Rayleigh-Bénardova konvekce, teplotní spády

ABSTRACT

The effects of a self-organized liquid flow on the release of surfactant additives from LDPE or HDPE industrial films into water or saline solutions were studied. The composition of used films was investigated using FTIR-ATR spectroscopy and differential scanning calorimetry (DSC). Said films were subjected to temperature gradients for 24 hours and the resulting extracts were tested with respect to the change in surface tension using Wilhelmy method, UV-VIS spectroscopy and element analysis determining the amount of carbon and nitrogen. Experimental results indicate that the composition of water extracts is influenced by a mean size temperature and the temperature gradient, which determine the creation and intensity of Rayleigh-Bénard self-organized liquid flow.

Klíčová slova: polyethylene, additives, organised liquid flow, Rayleigh-Bénard convection, temperature gradients

V první řadě bych chtěla poděkovat vedoucímu práce Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D za pomoc a cenné připomínky při jejím vypracování. Dále patří dík doktorandům Ústavu fyziky a materiálového inženýrství – Elišce, Honzovi a Erikovi, za podnětné rady a pomoc v laboratoři. A v poslední řadě děkuji rodičům a příteli za podporu po celou dobu studia.

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYETYLEN	11
1.1 VLASTNOSTI.....	11
1.2 VÝROBA LDPE A HDPE.....	12
1.2.1 Příprava monomeru	12
1.2.2 Polymerace	13
1.2.3 Granulace	16
1.3 VÝROBA LDPE A HDPE FOLIÍ	16
1.3.1 Vytlačování	16
1.3.2 Vyfukování.....	18
1.3.3 Lití.....	19
2 ADITIVA	20
2.1 ADITIVA UPRAVUJÍCÍ ELEKTRICKÉ VLASTNOSTI	20
2.1.1 Antistatika a ESD	21
2.1.1.1 Migrující antistatika a ESD.....	21
2.1.1.2 Permanentní antistatika a ESD	22
2.1.1.3 Vodivá plniva.....	22
2.1.2 Pohlcovače elektromagnetického vlnění.....	22
2.2 ANTIOXIDANTY (AO).....	22
2.2.1 Primární antioxidanty.....	23
2.2.1.1 Fenolické antioxidanty.....	23
2.2.1.2 Bezfenolické antioxidanty	23
2.2.1.3 Alternativní antioxidanty	24
2.2.2 Sekundární antioxidanty.....	24
2.2.2.1 Fosfitové antioxidanty	25
2.2.2.2 Thioesterové antioxidanty.....	25
2.3 ULTRAFIALOVÉ ABSORBÉRY A STABILIZÁTORY.....	26
2.3.1 Deriváty benzofenonu	26
2.3.2 Deriváty kyseliny salicylové	27
2.3.3 Deriváty benzotriazolu	27
2.3.4 Stericky stíněné aminy	27
2.4 RETARDÉRY HOŘENÍ (RH).....	27
2.4.1 Halogenové RH	28
2.4.2 Minerální RH	28
2.4.3 Bobtnající fosforové RH	29
2.5 BARVIVA	29
2.5.1 Bílá barviva	29
2.5.2 Černá barviva	29
2.5.3 Kovová barviva	29
2.5.4 Perleťové pigmenty a zvýrazňovače barev	30
2.5.5 Ostatní barevné pigmenty	30
2.6 ZPRACOVATELSKÉ PŘÍSADY	30
3 DEGRADACE	32

3.1	OXIDACE	32
3.2	FOTOLÝZA.....	33
3.3	FOTOOXIDACE.....	34
3.4	TERMOOXIDACE	35
3.5	DEGRADACE POLYMERU V PŘÍTOMNOSTI VODY	35
3.6	TEPELNÁ DEGRADACE	36
3.7	MECHANICKÁ DEGRADACE	37
II PRAKTICKÁ ČÁST		38
4	MATERIÁLY A METODY	39
4.1	MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE	39
4.1.1	Materiály	39
4.1.2	Chemikálie	39
4.2	METODY.....	40
4.2.1	Zařízení pro generaci teplotních gradientů.....	40
4.2.1.1	Popis zařízení.....	40
4.2.1.2	Princip funkce zařízení – Rayleigho-Bénardovo konvektivní proudění 40	
4.2.1.3	Příprava vzorků.....	41
4.2.2	Měření povrchového napětí.....	42
4.2.3	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	43
4.2.4	FTIR-ATR spektroskopie.....	43
4.2.5	UV-VIS spektrofotometrie.....	44
4.2.6	Prvková analýza	45
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	46
5.1	IDENTIFIKACE FOLÍ POMOCÍ FTIR-ATR SPEKTROSKOPIE A DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	46
5.2	IDENTIFIKACE VODNÝCH VÝLUHŮ POMOCÍ UV-VIS SPEKTROSKOPIE A PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE S HMOTNOSTNÍM SPEKTROMETREM	49
5.3	VÝSLEDKY MĚŘENÍ POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ VODNÝCH A FYZIOLOGICKÝCH VÝLUHŮ.....	51
ZÁVĚR		62
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		63
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		67
SEZNAM OBRÁZKŮ		70
SEZNAM TABULEK.....		72

ÚVOD

Polymerní obalové materiály jsou svou širokou škálou použití a zejména levnou přípravou používané ve všech průmyslových odvětvích. Hlavním představitelem materiálu používaného pro tyto aplikace, kterému je v rámci této práce věnována pozornost, je nízko-hustotní a vysoko-hustotnímu polyetylen. Zásadním faktorem pro použití tohoto typu materiálu v medicínských či potravinářských aplikacích je jeho předpokládaná netoxicity a sterilita.

Teoretická část práce je věnována výrobě a zpracování různých typů polyetylenů a to s ohledem na nezbytnost a výběr různých aditiv, která se do tohoto materiálu přidávají pro zlepšení zpracovatelských a užitných vlastností. Tato problematika je rozebírána s ohledem na možnosti uvolňování těchto aditiv v čase za různých podmínek, což může znehodnotit obsah folie nebo způsobit její degradaci.

Praktická část se v první řadě zabývá identifikací použitých folií pomocí FTIR-ATR spektroskopie a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Jsou zde porovnávány vybrané vzorky určené k farmaceutickým či potravinářským účelům, ale i obalové folie s univerzálním použitím. Dále je zde popisován způsob přípravy vodných či fyziologických výluhů z těchto folií za různých teplot a teplotních gradientů. Takto připravené roztoky jsou dále rozebírány s ohledem na změny jejich povrchové aktivity, absorpci UV-VIS záření a celkovou přítomnost uhlíku či dusíku.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYETYLEN

Nízko-hustotní polyetylen (LDPE)

Nízko-hustotní polyetylen je světově nejvíce používaný obalový materiál. Patří do skupiny olefinů a řadíme jej mezi termoplasty. Díky jeho větvené struktuře disponuje některými vlastnostmi (např. průhledností, flexibilitou, svařovatelností či jednoduchostí zpracování), přičemž míra těchto vlastností závisí především na molekulové hmotnosti, distribuci a větvení polymeru.

LDPE je univerzální i co se týče jeho zpracování. Je adaptabilní pro vyfukování folií, lití, vytlačování a vstřikování. Právě folie jsou nejvíce využívanou formou LDPE. Produkty z LDPE zahrnují nádoby a obaly pro potravinářský, farmaceutický a oděvní průmysl, parní bariéry, zemědělské folie nebo domácí potřeby. [1]

Jedna makromolekula v obsahuje asi 4 000 – 40 000 uhlíkových atomů. Na každých 1000 atomů připadá cca 20 vedlejších větví. Právě vedlejší řetězce brání těsnému přiblížení makromolekul, což způsobuje jeho nízkou hustotu. LDPE je amorfni polymer s cca 50% podílem krystalické fáze. [2]

Vysoko-hustotní polyetylen (HDPE)

Vysoko-hustotní polyetylen se vyznačuje vysokou krystalinitou, což způsobuje jeho tvrdost a malou ohebnost. Jeho hustota se díky minimu postranních řetězců pohybuje okolo $0,960 \text{ g/cm}^3$. Používá se nejčastěji pro přepravky, kontejnery, potrubí nebo folie. [3]

1.1 Vlastnosti

Nízko-hustotní polyetylen

Nízko-hustotní polyetylen můžeme charakterizovat dobrou rázovou houževnatostí, odolností vůči olejům, chemickou odolností, svařovatelností a hlavně nízkou cenou (cca 1,3 €/kg). [4] Jeho lepší průhlednost na rozdíl od vysoko-hustotního polyetylen (HDPE) je zapříčiněna nižším procentem krystalické fáze. [1]

Neodolává koncentrovaným kyselinám (sírové, dusičné, chromsírové, fosforečné a volným halogenům). Při normální teplotě (25 °C) je nerozpustný v obvyklých rozpouštědlech. Při vystavení povětrnostním vlivům rychle křehne, tvrdne a zhoršují se jeho mechanické a elektrické vlastnosti v důsledku degračních procesů.

V rozmezí teplot -50 až 85 °C je stálý. Spojování lepením je obtížné a proto se především svařuje (sálavým teplem, nebo elektrickým impulsem). Při teplotách nad 130 °C dochází ke smršťování, čehož se využívá při výrobě smršťitelných folií.

LDPE folie jsou nepropustné ve vodě a minimálně propustné pro vodní páru, kyslík, tuky či aromatické látky. [5]

Vysoko-hustotní polyetylen

Má oproti LDPE více krystalické fáze, která může obsahovat 67 % z celkové hmotnosti polymeru. Má vyšší teplotu tání, která se pohybuje okolo 131 °C a proto je vhodný pro potravinářské aplikace, kde se pracuje s bodem varu vody, jako je například výroba folie, tzv. tlačenkového střeva. Jeho molekulová hmotnost je asi 136 300 g/mol.

Je tvrdší a méně ohebný než LDPE právě díky jeho poměrně vysoké krystalinitě. [3]

1.2 Výroba LDPE a HDPE

1.2.1 Příprava monomeru

Etylen je základní průmyslovou surovinou a zároveň také jednou z nejdůležitějších chemických surovin vůbec. Jako takový není obsažen v surové ropě ani zemním plynu. [6, 7] Je to bezbarvý plyn, nasládlé chuti, slabě rozpustný v alkoholech či éterech. [8]

Získává se krakováním, což je rozklad uhlovodíků s delším řetězcem na kratší uhlovodíky.

Termické krakování neboli pyrolýza je v podstatě ohřev uhlovodíkových surovin (etan, propan a další) na vysokou teplotu v přesně daném reakčním čase, který nepřesahuje 1 sekundu. V nasycených uhlovodících jsou uhlíkové atomy vázány jednoduchou, sigma vazbou. Dodáváním energie se ohřívají molekuly a zvyšují se vibrace sigma vazeb mezi uhlíky natolik, že při teplotě kolem 500 °C disociují.

Tento proces lze provést v tenké trubce, do které musíme v krátkém čase dodat velké množství tepelné energie.

Obvyklá konstrukce pyrolýzního reaktoru se skládá z trubkového reaktoru (tzv. pyrolýzní vlásenka) uloženého v peci. Pyrolýzní vlásenka je soustava trubic, jejichž průměr je 6 až 12 cm a jejich délka se pohybuje od 50 do 90 m. [6]

Reaktor pracuje po omezenou dobu (pracovní perioda), která se udává na 20 – 45 dní v závislosti na kvalitě suroviny a tzv. ostrosti štěpení, která se přizpůsobuje charakteru suroviny.

- Vysoká ostrost – vysoká teplota, nízké ředění a zatížení surovinou.
- Nízká ostrost – nižší teplota, vyšší ředění při vysokém nástřiku suroviny.

Materiálem pyrolýzní pece jsou speciální chrom-niklové oceli, odolávající povrchové teplotě, která dosahuje až 1100 °C.

Protože se vnitřní povrch vlásenky zanáší koksovými usazeninami, efektivní objem reaktoru klesá, zhoršuje se přestup tepla a roste tlaková ztráta a tím i selektivita na výsledný etylen a propylen. Proto se musí po uplynutí pracovní periody usazený koks vypálit.

Na výstupu reaktoru jsou umístěny chladiče, které mají za úkol ochladit produkt vystupující z reaktoru na teplotu 450-630 °C, tím se zastaví štěpení alkanů a kondenzace vzniklých alkenů. Dále následuje dělení produktů pyrolýzy na čisté produkty.

V sekci dělení plynů se v systému destilačních kolon dělí uhlovodíky dle počtu uhlíků v molekule. V demetanizeru se oddestiluje metan, v deetanizeru - etan, acetylen a etylen, dále následuje depropanizer a debutanizer.

Frakce C₂ (etan, acetylen, etylen) se nejprve zbaví acetyleny, jenž je v etylenu nežádoucí, pomocí selektivní hydrogenace v plynné fázi. Tím přechází na etylen a získaná etanová-etylenová směs se poté destiluje. Destilační zbytek – etan, se vrací na začátek procesu jako nástřik do pyrolýzní pece. Výsledný destilát, etylen, získaný v čistotě 99,99 % se používá pro další zpracování. [6]

1.2.2 Polymerace

Polyetylen (PE) rozlišujeme podle různých kritérií. Prvním kritériem byl postup výroby a rozlišovali jsme tak nízkotlaký a vysokotlaký polyetylen. Toto rozdělení však později přestalo postačovat, protože se podařilo připravit polymer s vlastnostmi nízkotlakých za vysokého tlaku a naopak. Proto se zavedla klasifikace polyetyleny podle hustoty, která je zároveň i mírou linearity a s tím spojené krystalinity polymeru. Ovšem hranice mezi základními typy nelze zcela přesně určit, protože hustota polymeru se nemění skokem, ale postupně. Z tohoto důvodu se nabídl jako nejlepší řešení dělit polyetylen podle rozvětvení makromolekul. [9]

Odtud tedy dělíme:

- Lineární PE - typ o vysoké hustotě HDPE (High Density PE)
- Rozvětvený PE - typ o nízké hustotě LDPE (Low Density PE)

Kromě těchto se můžeme setkat s dalšími typy, jako jsou [9] :

- LLDPE - lineární PE o nízké hustotě (Linear Low Density PE)
- MDPE - lineární PE o střední hustotě (Medium Density PE)
- UHMWPE - PE s velmi vysokou molekulovou hmotností (Ultra High Molecular Weight PE)

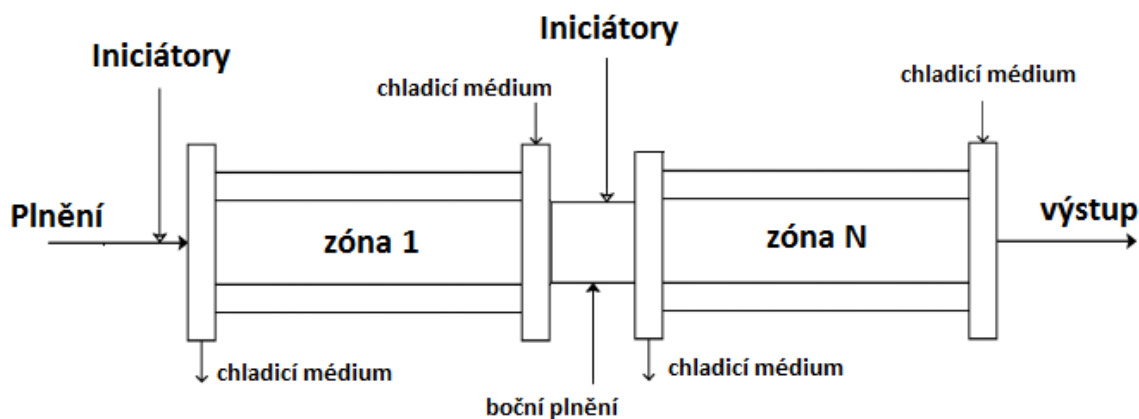
Výroba LDPE

Poprvé byla tato metoda provedena roku 1930 společností ICI (Imperial chemical industries), kde zjistili, že etylen může být při zahřívání za vysokého tlaku a minimální přítomnosti kyslíku převeden na bílý roztok. Řízením reakčních podmínek je možné zvolit průměrnou velikost molekuly a rozložení velikostí kolem tohoto průměru. [10]

Polymerace v trubkovém reaktoru se provádí v plynné fázi za vysoké teploty (130-300 °C) a tlaku (200-350 MPa). Etylen a komonomer jsou kopolymerovány radikálovým mechanismem za přítomnosti peroxidů jako iniciátorů. [11]

Typický trubkový reaktor (obr. 1) můžeme popsat jako trubku rozličného průměru a délky. Může být prázdná nebo může obsahovat vrstvu částic. Tato vrstva může být nehybná, sesuvná či fluidní a částice jsou reaktantem, katalyzátorem nebo jsou inertní. [12]

Je to více zónové zařízení s předem definovanou sekvencí reakčních zón a chlazením jehož celková délka se pohybuje v rozmezí od 0,5 – 2 km a vnitřní průměr nepřesahuje 80 mm. [11]



Obr. 1 – Schéma trubkového reaktoru.

Polymer a nezreagovaný plyn jsou oddělovány v prvním separátoru pracujícím při 25-30 MPa. Nezreagovaný plyn se vrací do nástřiku (recykluje) a polymer je z reaktoru vytlačován ve formě taveniny, granuluje se, smíchává s antioxidantem, opět se granuluje. Ve druhém stupni míchání se mohou přidávat barviva a jiná aditiva. Celková konverze v trubkovém reaktoru na polymer je až 36 %. [11, 12]

Polymerace v autoklávu probíhá analogicky s tím rozdílem, že rozsah výrobního tlaku se pohybuje v rozmezí 100 – 210 MPa a reaktor pracuje adiabaticky. Konverze na polymer je zhruba do 20 %. [3]

Trubkový reaktor a autokláv vyrábějí produkty o rozdílné molekulové hmotnosti, proto se využívají podle toho, k jaké další aplikaci bude výsledný polymer použit. [3, 12]

Stupeň polydisperzity polymeru z trubkového reaktoru $\frac{M_w}{M_n} = 3 - 4$

Stupeň polydisperzity polymeru z autoklávu $\frac{M_w}{M_n} \sim 14$

Pro kontrolu rozložení molární hmotnosti vyráběného polymeru se do nástřiku přidávají polární modifikátory (aldehydy, ketony či alkoholy) nebo alifatické uhlovodíky. Provozní tlak je kontrolován ventilem na výstupu reaktoru. [3]

Jelikož se směs etylenu a vzniklého polymeru zahřívá, tak se reakční směs chladí pomocí výměníku tepla na výstupu z reaktoru. Jednotlivé modifikace aplikačních vlastností polymeru jsou měněny různými iniciačními systémy a činidly přenosu řetězce (modifikátory). Typickými iniciátory jsou organické peroxidy nebo kyslík. [3]

Výroba HDPE

Vysoko-hustotní polyetylen se může vyrábět několika způsoby [12]:

- a) Suspenzní postup – provádí se jako srážecí polymerace v rozpouštědle monomeru, ve kterém je výsledný polymer nerozpustný (např. hexan). Procesní podmínky: teplota 60-75 °C, tlak do 4 MPa, chlazení a míchání, Ziegler-Nattovy katalyzátory.
- b) Monomer se v plynné fázi přidává do roztoku v reaktoru, kde polymeruje a výsledný polymer vypadává z roztoku ve formě zrn.
- c) Roztokový postup – monomer s polymerem se rozpouští ve společném rozpouštědle (teplota 150-240 °C, tlak 3-6 MPa) – polymerací se zvyšuje viskozita. Proháněním vodní parou se ze systému odstraní monomer i rozpouštědlo. [12]

1.2.3 Granulace

Granulace neboli zrnění je konečným stupněm přípravy většiny plastů, zejména termoplastů. Tímto procesem převádíme polymerní směs na tzv. granulát. Granule jsou oblé nebo hranaté částice s velikostí několika milimetrů. Tento tvar je ideální pro plnění násypky vytlačovacích strojů, protože umožňuje pravidelný přísun materiálu, aniž by přilnul ke stěně násypky, jako se tomu stává u prášku. Dalšími výhodami jsou velká sypná hmotnost a snadnější mísení s přísadami. [9]

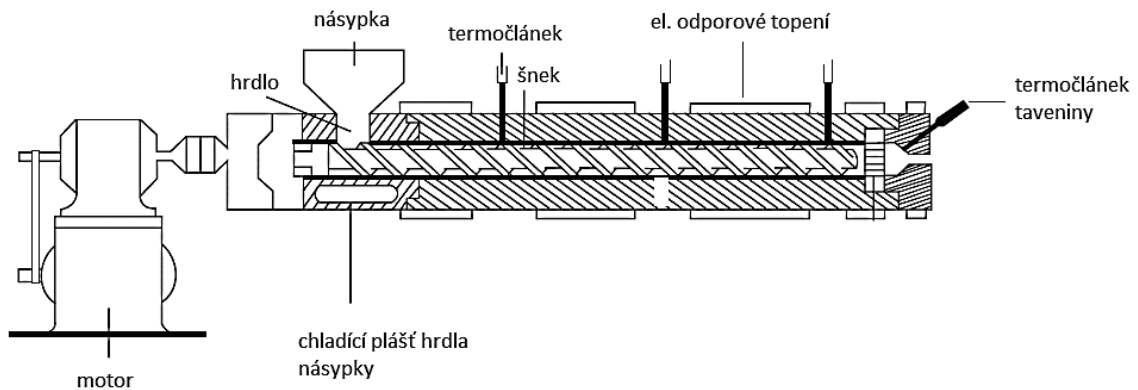
Principem většiny granulovacích strojů je vytlačování materiálu ve formě struny či pásky a dále řezání této struny na stejnoměrné kousky. Při granulaci za studena jsou vytlačené struny polymeru ochlazeny ve vodní lázni a po odstranění přebytečné vody se sekají na granule. Nevýhoda je v možném slepování či lámání jednotlivých strun. Výkon takovéto linky se pohybuje kolem 2000 kg/h. [13]

1.3 Výroba LDPE a HDPE folií

1.3.1 Vytlačování

Prvním krokem při výrobě folií vytlačováním je převedení tuhého polymeru do taveniny, což probíhá v extrudéru (obr. 6). Smyslem extrudéru je transformovat pevný plast

do tekuté fáze za použití teploty a tlaku. Tavenina je dále dopravována k dalším fázím procesu, které zahrnují přidávání aditiv. Konečná směs musí být uniformní složením i teplotou. [1]



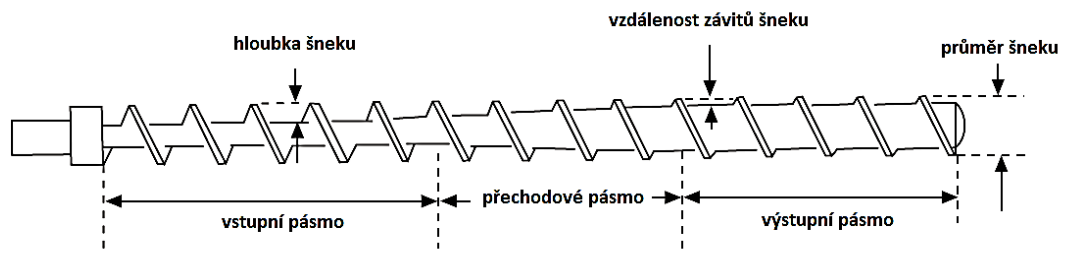
Obr. 2 – Schéma extrudéru. [14]

Ve vstupním pásmu se dopravují granule dále do vytlačovacího stroje. Aby doprava polymeru probíhala směrem vpřed, je nutné, aby bylo vyvinuto dostatečné tření mezi válcem a surovinou.

V přechodovém pásmu probíhá tavení polymeru. Šnek (obr. 3) již není konstantního průměru – rozšiřuje se. Hloubka kanálů generuje tlak na polymer a tlačí taveninu proti stěně válce. Po překročení teploty tání dojde k roztavení polymeru a na povrchu válce vytvoří vrstva taveniny, která po překročení určité tloušťky, která je silnější než je vůle mezi kanály šneku a válcem, vytvoří zásobník taveniny.

Výstupní pásmo se vyznačuje konstantním průměrem šneku, který je odpovědný za dopravu roztaveného materiálu, v nejlepším případě v již uniformní podobě, do vytlačovací hlavy.

Vytlačovací hlava slouží k tváření polymeru do požadovaného tvaru. Většinou bývá hlava širokoštěrbinová a vytlačovaný pás je dále odtahován tříválcovým chladicím strojem. Délku chladicí dráhy lze měnit polohou vytlačovací hlavy k chladicímu válci. [1]

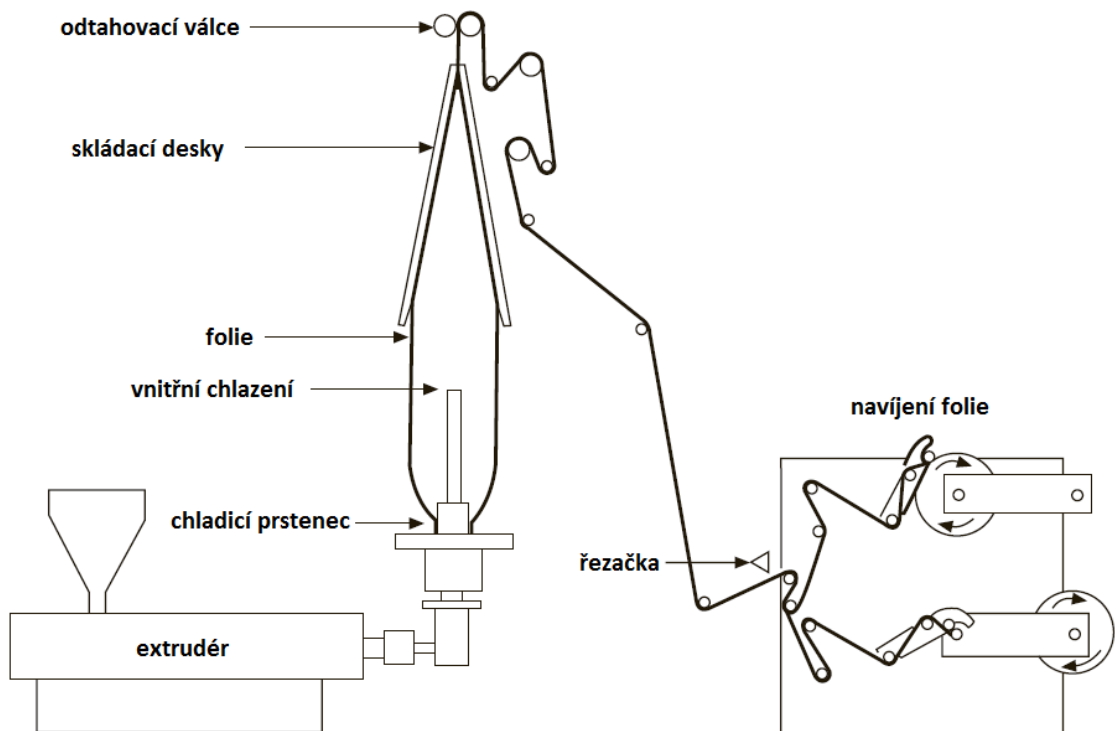


Obr. 3 – Schéma části extrudéru – šnek. [14]

1.3.2 Vyfukování

Vyfukování je další fází po výstupu materiálu z extrudéru. Tavenina je tlačena přes prstencovou hubici, výsledná trubka je nafouknuta vzduchem na bublinu, která je chlazená.

Folie je dále roztahována v podélném i obvodovém směru. Míra a množství jednotlivého roztahování určuje výslednou orientaci folie. Vnitřní tlak vzduchu rozšiřující bublinu je dodáván přes trn, který je součástí vytlačovací hlavy extrudéru. [1]



Obr. 4 – Schéma vyfukovací linky [14]

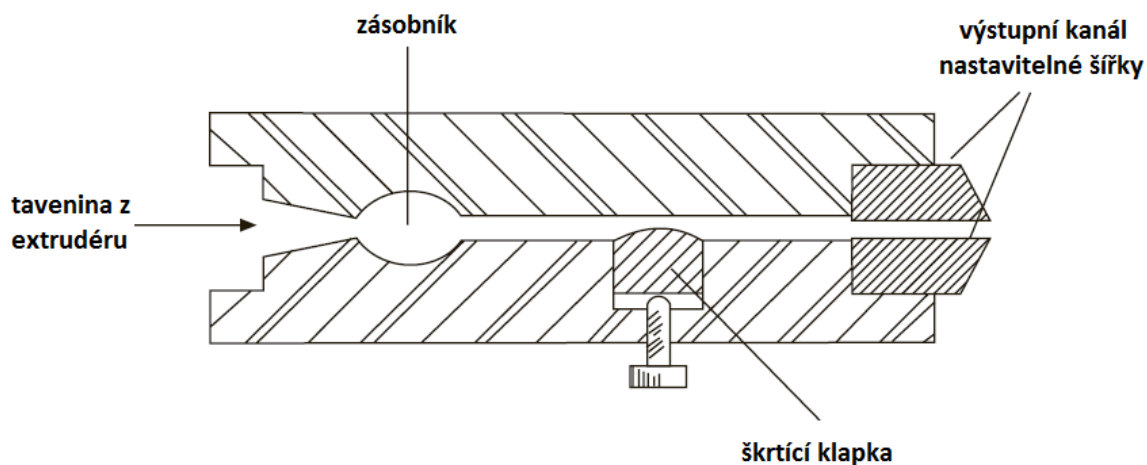
Cesta folie přes vyfukovací věž (obr. 4) je doprovázena různými vodícími zařízeními. Folie rozfukováním a chlazením přechází z roztaveného stavu na polo-pevný, ale přesto stále zůstává lehce deformovatelná. V této fázi je orientace folie neměnná. Jakmile je folie dostatečně ochlazená začne se pomocí válců skládat.

Vyfukované folie mají nižší kvalitu než lité folie z hlediska průhlednosti a uniformity. Za to je z velké části zodpovědné pomalejší chlazení, které způsobuje větší stupeň krystalické fáze a zároveň vznik větších krystalů, které způsobují matnost. [1]

1.3.3 Lití

Principem je lití filmotvorného polymeru v podobě taveniny na velkou plochu.

Tavenina je sbírána z extrudéru do temperovaných zásobníků (obr. 5) roztaveného polymeru. Rychlost proudu taveniny je možné optimalizovat pro jednotlivé procesy pomocí škrťací klapky, která upravuje průtok kanálu. Dále pokračuje do výstupního kanálu, který je ve formě štěrbiny a je širší a tenčí než výsledný produkt. Z výstupního kanálu se tavenina lije na nekonečný kovový pás a pokračuje do sušárny, kde se odpaří případná rozpouštědla či přebytek vody. Výsledná folie se poté vine na navijecí válec. [1]



Obr. 5 – Licí linka. [14]

2 ADITIVA

Pojem „pří sada“ (aditivum) používáme k označení materiálu, který je dispergován v polymerní matri ci a nemá výraznější vliv na molekulární strukturu polymeru. [15]

Požadavky kladené na jednotlivé výrobky jsou tak různorodé, že není možno uvažovat o používání čistých polymerů, ale jen o jejich upravených formách pomocí dalších látek – přísad, které jsou zapracovány do polymerní matrice a tvoří tak společně polymerní směs. [9, 15]

Současný trh se žene za nízkonákladovými aplikacemi polyolefinů, jako jsou zejména obalové materiály. Aditiva většinou pochází stejně jako polyolefiny z ropy a tomu odpovídá i cena, která je často výrazně vyšší než cena samotného polyolefinu. I přesto tyto přísady mohou zajistit důležitý synergický efekt, který přidává hodnotu konečnému produktu natolik, že se náklady dostatečně kompenzují. [16]

Koncentrace přísad se obvykle udává v hmotnostních dílech přísady připadajících na 100 hmotnostních dílů polymeru a označuje se dsp (dí lů na sto polymerů). [9]

2.1 Aditiva upravující elektrické vlastnosti

Většina polymerů je nevodivá, a tak se např. při navíjení a odvíjení folií může vlivem tření generovat elektrostatický náboj. Ten se poté stává zdrojem mnoha nežádoucích jevů, jako například lnutí materiálu, jeho špinění či přeskakování jisker. [9, 17, 18]

O velikosti tohoto náboje rozhoduje hodnota povrchového odporu polymerního materiálu. Mezní hodnota je cca $10^{10} \Omega$. Je-li povrchový odpor vyšší než mezní hodnota, materiál má tendenci se elektricky nabíjet. Pokud je hodnota povrchového odporu nižší, elektrostatický náboj se stačí dostatečně rychle odvádět. Povrchový odpor u polyetylenu je $10^{13} \Omega$, což naznačuje, že tento materiál se bude elektrostaticky nabíjet.

Nejvýznamnějším opatřením proti elektrostatickému nabíjení polymerních materiálů je zvýšení jejich vodivosti. Za tímto účelem se do polymerní směsi přidávají antistatické prostředky – antistatika. [9]

2.1.1 Antistatika a ESD

Některá aditiva pouze chrání před vznikem statické elektřiny na povrchu plastu, jiná poskytují kompletní elektrostatické vybití (electrostatic discharge – ESD) využívané hlavně v obalech pro elektroniku.

Tyto látky jsou buď silně hydrofilní, nebo mají elektricky vodivou strukturu. V jejich molekulách se kromě uhlíku může vyskytovat také dusík, fosfor nebo síra. [9]

Antistatika obsahují nerozpustná, migrační aditiva, která se po krátkém čase dostanou na povrch plastu, kde ho mohou chránit tak, že částečně hydrofilní molekuly na sebe naváží vodu. Nevýhodou může být změna estetických a zpracovatelských vlastností a tím omezení použitelnosti produktu v některých průmyslových oblastech (např. potravinářský).

Antistatika se mohou z výrobku uvolňovat, vzhledem k jejich slabému vázání k povrchu a proto nezajišťují tak permanentní ochranu.

Tato antistatika můžeme dále dělit na iontová (kationtová/aniontová) nebo neiontová. V polyolefinech se nejčastěji setkáváme s neiontovými.

Polyolefinová antistatika jsou voskovité látky, které nejsou kompatibilní s polymerem a pokud se nahromadí na povrchu, stanou se hygroskopickými. [16]

2.1.1.1 Migrující antistatika a ESD

Migrující antistatika a ESD potřebují dostatek času k tomu, aby mohla migrovat k povrchu produktu, kde jsou schopna vázat vzdušnou vlhkost a tím snižovat statickou elektřinu. Potřebná doba k migraci se pohybuje v řádu dnů i týdnů. Rychlost migrace může být ovlivněna také teplotou či přítomností dalších aditiv.

Zvýšený obsah antistatik na povrchu může zapříčinit jejich krystalizaci nebo jejich nežádoucí odloučení. [16]

2.1.1.1.1 Glycerol monostearát

Často používané antistatikum, které se používá pro krátkodobou antistatickou stabilizaci (cca 2 měsíce). Využívá se při zpracovávání polymeru ke snížení vzniku statické elektřiny a tím spojené přitahování nečistot k povrchu polymeru. [16]

2.1.1.2 *Permanentní antistatika a ESD*

Tato antistatika či ESD tvoří vodivé polymery nebo polymery schopné odvádět elektrický náboj. Výhodou těchto velkých molekul je jejich vyšší odolnost zajišťující dlouhodobý antistatický efekt bez hromadění se na povrchu polymeru čímž lze předejít jejich sedření z výrobku. Obvykle mají dobrou tepelnou stabilitu a nejsou ovlivňovány vzdušnou vlhkostí. [19]

2.1.1.3 *Vodivá plniva*

Ve vysokých koncentracích vytváří plniva v polymeru stabilní síť, která umožňuje elektrický tok skrz polymer. Tuto vodivost podmiňuje vzájemný kontakt, dobrá vodivost plniva a také tvar jeho částic. Částice s vysokým poměrem délek stran mají větší šanci dotyku. Typická aditiva jsou vločkovité kovy nebo vodivá vlákna.

Saze jsou levný a poměrně snadno zpracovatelný materiál, který má vlastnosti ESD. Nevýhodou sazí je ovšem jejich sytá barva, která tak omezuje možnosti další pigmentace polymeru. [16, 19]

2.1.2 *Pohlcovače elektromagnetického vlnění*

Pohlcovače elektromagnetického vlnění se nejčastěji používají jako aditiva do ochranných obalů pro elektronická zařízení. Pro tato zařízení se obvykle polyolefiny nepoužívají vyjma polypropylenu, který se díky nízké ceně využívá pro obaly k ochraně citlivé elektroniky.

Nejčastější forma aditiva pro stínění elektromagnetického vlnění jsou vodivá vlákna či plniva. [16]

2.2 *Antioxidanty (AO)*

Látky, které zpomalují tepelně-oxidační stárnutí polymeru, nazýváme antioxidanty. V případech, kdy se přidávají pouze v koncentraci desetin dsp a jsou použity až v závěrečných fázích výroby (např. při sušení) nebo při skladování, kdy je do polymeru přidá výrobce a ne zpracovatel, se označují pojmem stabilizátory.

Antioxidanty můžeme dělit podle účinku na látky, které zabraňují vzniku řetězové reakce a na látky, které přerušují řetězovou autooxidační reakci. [9]

Primární AO – reagují s radikály (zabraňují vzniku řetězové reakce).

Sekundární AO – reagují s hydroperoxy vznikajícími při procesu autooxidace (přerušují řetězovou reakci).

Některé látky zastávají úlohu primárních i sekundárních antioxidantů zároveň. [9]

2.2.1 Primární antioxidanty

Primární AO jsou donory vodíkového atomu pro volné radikály a tím je stabilizují. Ztrátu vodíkového atomu se AO samy stávají radikálem, ale tyto jsou mnohem stabilnější a brání řetězové reakci (mohou reagovat s dalšími radikály za vzniku stabilní látky). Obdobně působí primární AO na produkty autooxidace včetně alkoxy a peroxy radikálů.

Některé primární AO zprostředkovávají stabilitu při tavicím procesu, jiné prodlužují dobu životnosti polymeru. Výběr vhodného AO začíná již v počátcích výrobního procesu polymeru a závisí na jeho pozdějším způsobu zpracování a použití. [19]

2.2.1.1 Fenolické antioxidanty

Jsou tvořeny molekulou s reaktivní hydroxylovou skupinou, která je připevněna k fenolickému kruhu v místě, kde je stericky kryta uhlovodíkovými jednotkami spojenými se sousedními uhlíkovými atomy kruhu. Tato struktura dovoluje molekule darovat vodíkový atom z OH skupiny a tím se mění na stabilní, neaktivní radikál, který brání vzniku nových radikálů polymeru. Vyšší aplikační či výrobní teploty vedou k vzniku AO s vyšší molekulovou hmotností (od 200 do 1000 g/mol), s přidavkem do polymeru dosahující až 0,5% celkové hmotnosti polymeru.

Jelikož jsou fenolické AO samo-oxidující, mohou se při určitých situacích projevat viditelné změny jako například žloutnutí způsobené dlouhým zpracováním, vystavováním oxidu dusíku nebo gama záření. Za vyšších teplot mohou fenoly reagovat s kyslíkem za vzniku peroxy radikálů, které způsobují degradaci a také mohou reagovat se zbytky katalyzátorů z procesu polymerace. [20]

2.2.1.2 Bezfenolické antioxidanty

Bezfenolické antioxidanty poskytují stejné výhody jako AO na fenolické bázi, ale bez hrozby žloutnutí. Často jsou založeny na bázi aminů, které pohlcují volné radikály a jsou označovány také jako tzv. stíněné aminové světelné stabilizátory (hindered amine

light stabilizers - HALS). Mají vysokou molekulovou hmotnost a jsou tak účinné při dlouhodobé tepelné stabilitě. HALS mohou také být oproti fenolickým AO účinnější při nízkých teplotách. Ovšem při studii procesu stárnutí bylo zjištěno, že postupně snižují mechanické vlastnosti polymeru. Jakmile HALS molekula zoxiduje a ztratí reaktivní vodík z aminové skupiny, výsledný nitroxid (nitroxylový radikál) přerušuje autooxidační cyklus sérií reakcí. V těchto reakcích nitroxylové skupiny částečně regenerují, dokud neztratí svou schopnost pohlcovat radikály.

AO založené na bázi laktonů nebo hydroxylaminů jsou „lapače“ volných radikálů a ať už se použijí s fenolickými AO nebo bez nich, redukují nežádoucí zabarvení výsledných produktů. Stabilizace pomocí laktonů je velmi účinná, díky možnosti vazby odštěpeného vodíku, který se naváže přímo na uhlíkově centrované radikály, což snižuje počet primárních AO, které by jinak byly potřebné ke stabilizaci peroxy radikálů (ROO•). [16, 19]

2.2.1.3 Alternativní antioxidanty

Alternativní antioxidanty zajišťují například zpracovatelskou stabilitu taveniny. Nejznámější je přírodní nebo syntetický vitamín E (aktivní forma α -tokoferolu). Vitamín E je rychle působící fenolický AO, který je schopen stabilizace díky komplikovanému reakčnímu mechanismu, který je analogický jeho reakcím v živém organismu.

Je dražší než ostatní fenolické AO, ale používá se v menších koncentracích (pod 0,025 % celkové hmotnosti polymeru).

Vitamínu E je díky své struktuře mnohem účinnějším „lapačem“ radikálů než jiné fenolické AO. Odolává typickým teplotám používaným při tavení PE a PP. Jeho projev – žloutnutí je však stejný nebo o něco vyšší než u ostatních fenolických AO. Tuto nevýhodu můžeme potlačit přidáním sekundárních fosfitů. [20]

2.2.2 Sekundární antioxidanty

Autooxidační reakce vytváří hydroperoxy (ROOH), což jsou relativně nestálé látky, které musí být pomocí AO redukovány do stabilnější alkoholové formy.

Sekundární AO rozkládají tyto látky tím, že přijímají kyslík z ROOH. V kombinaci s primárními antioxidanty vzniká synergický efekt – díky společné interakci značně zvyšují ochranu polymeru. [16, 18]

2.2.2.1 Fosfitové antioxidanty

Fosfitové antioxidanty podporují stabilitu při procesu tavení polymeru tím, že akceptují kyslík z hydroperoxidů, za vzniku fosfátů a stabilních alkoholů. Nevýhodou je, že jsou náchylné k hydrolýze za vzniku kyselin, které způsobují změny v toku taveniny, korozi nebo selhání funkce ostatních aditiv. Proto se různé druhy fosfitů připravují v objemných molekulách, které chrání fosforový atom před hydrolýzou.

Nejlepších výsledků dosahují v kombinaci s primárními AO, kdy zajišťují zachování vlastností taveniny a barevnosti polymeru i přes opakující se procesy zpracovávání. Tím se sníží celková spotřeba dražších primárních AO. Sekundární fosfitové a primární fenolické antioxidanty mohou být kombinovány jako suché směsi, které usnadňují manipulaci a plnění násypky extrudéru. [21]

2.2.2.2 Thioesterové antioxidanty

Thioesterové AO jsou sekundární AO na bázi síry a často se při kombinaci s primárními AO označují jako thiosynergické. Stejně jako fosfitové AO přetváří reaktivní peroxidové skupiny na stabilnější alkoholové a tím podporují dlouhodobou tepelnou stabilizaci polymeru. [16, 20]

Faktory ovlivňující výběr antioxidantů

Při rozhodování o tom, která aditiva budou přidána do procesu, se často dělají kompromisy mezi požadovaným výsledným efektem a cenou.

Tato rozhodnutí ovlivňuje několik faktorů:

- Základní aplikační požadavky – očekávané zpracovávání, servisní teploty, jestli je AO potřebný více pro stabilitu taveniny nebo dlouhodobou tepelnou stabilitu (či oboje), jestli bude produkt v kontaktu s potravinami, ale také jaké požadujeme výsledné užité vlastnosti (barevnost, zápach).
- Typ (PP, PE, atd.) a konečné zpracování polyolefinu (deska, folie, vstřikovaný výrobek atd.).
- Interakce s ostatními aditivy.
- Fyzikální podoba aditiva (kapalina, prášek, atd.) a fáze, ve které se přidává do zpracovávacího procesu. [16]

2.3 Ultrafialové absorbéry a stabilizátory

Jako světelné stabilizátory se používají aditiva, která mají schopnost absorbovat ultrafialové (UV) záření. UV záření má dostatečně velkou energii k tomu, aby mohlo zapříčinit degradaci polymeru.

UV záření má největší vliv na výrobky, které se vyskytují na přímém slunečním svitu (výrobky pro venkovní použití). Může způsobovat žloutnutí či jiné barevné změny, ztrátu lesku, praskání, a pokud UV záření projde např. obalem potravin či nápoje, může změnit jejich nutriční hodnoty.

Degradace způsobená UV zářením se odvíjí od přítomnosti UV absorbéru (chromoforů) ve směsi s polymerem. Nejvíce problematická není absorpce UV záření samotným polymerem, ale s jeho aditivou jako jsou katalyzátory, pigmenty nebo organické molekuly obsahující dvojnásobné vazby. Energie UV záření je dostatečně velká pro disociaci dvojnásobné vazby za vzniku radikálů, které by tak započaly autooxidační cyklus (popsaný výše v kapitole Antioxidanty), který může vyústit buď v štěpení řetězců (PP) nebo síťování (PE).

Foto-oxidace probíhá zejména na povrchu nechráněného polyolefinu, ale pokud není UV záření blokováno žádnými prvky v polymeru, může proniknout až do vnitřní struktury. Tyto děje mohou způsobit zvýšenou krystalizaci polymeru, která zapříčiní vznik dutin. Ty mohou zapříčinit křehnutí, praskání a ztrátu lesku výrobku. [16, 22]

Základní požadavky pro UV absorbéry:

- Nesmějí propouštět, ale absorbovat UV záření (vlnová délka 300 – 400 nm).
- Absorbované záření musejí přeměnit na energeticky chudší záření, které polymeru neškodí, např. dlouhovlnné (tepelné), jehož energie musí být pod hodnotou, která by způsobila degradaci.
- Musejí být odolné vůči UV záření, tzn. aby absorbovaly UV záření bez jakékoli další změny.
- Nesmí mezi nimi, dalšími aditivou a polymerem docházet k nežádoucím chemickým reakcím. [16]

Látky, které splňují tyto požadavky, dělíme podle chemické struktury na:

2.3.1 Deriváty benzofenonu

Benzofenon (difenylylketon) není sám o sobě dobrým světelným stabilizátorem.

Používaným derivátem je hydroxybenzofenon, který je schopen absorbovat až 10% UV záření. Každý další –OH substituent zvětšuje absorpční oblast o 10 nm a substituent –OR (alkoxy) o 5 nm. Počet atomů uhlíků v alkoxylové skupině určuje snášenlivost světelného stabilizátoru s polymerem. [18, 19]

2.3.2 Deriváty kyseliny salicylové

Nejsou tolik používané, protože absorbují UV záření jen v úzkém rozsahu vlnových délek a to od 290 nm do 320 nm a při delším styku se zářením se mění jejich struktura. [16]

2.3.3 Deriváty benzotriazolu

Mají vysokou absorpční schopnost, která navíc v oblasti vlnových délek 400 nm prudce stoupá. [16]

2.3.4 Stericky stíněné aminy

Označovány jako HALS (Hindered amine light stabilizers). Řadíme mezi ně např. deriváty piperidinu nebo piperazinu. Výhodou je velmi dobrá účinnost, ale jsou značně těkavé a nejsou příliš snášenlivé s polymery - mají sklony k „vykvétání“ na povrchu.

HALS jsou relativně drahé, ale pro efektivní stabilizaci jsou potřeba pouze malé koncentrace (méně než 1 % z celkové hmotnosti polymeru).

Mechanismus stabilizace závisí na počáteční oxidaci HALS do formy, která zasahuje do propagace degradace.

Molekula HALS se oxiduje reakcí s hydroxyperoxidem za vzniku nitroxylového radikálu (NO•).

Nitroxylový radikál reaguje s polymerním či jiným radikálem, tím jej deaktivuje a vzniká alkoxyamin (NOR).

NOR reaguje s peroxyradikálem (ROO•), vzniká nový nitroxylový radikál, který se vrací na začátek propagace. [19, 22, 23]

2.4 Retardéry hoření (RH)

RH (také zhášedla) se používají při výrobě plastů, u kterých je nebezpečí požáru obzvláště kritické. Jsou to například dopravní pásy, obalová technika či materiály používané ve stavebnictví.

Nevýhodou je, že velmi často interagují s jinými aditivami a mají negativní vliv na fyzikální vlastnosti materiálu.

Hoření je rychlá, exotermní reakce a její mechanismus se dá pospat následovně:

- Iniciace nastává obvykle překročením teploty 320 °C (u polyolefinů), která rozkládá polymer za vzniku hořlavých plynů.
- Z těchto plynů se teplem uvolní vodíkový radikál ($H\bullet$), který reaguje s molekulami kyslíku.
- Vznikají radikály $O\bullet$ a $HO\bullet$, které exotermně reagují s oxidem uhelnatým.
- Vznikající teplo a více $H\bullet$ zahajují řetězovou reakci způsobující hoření (pokud není přerušena retardéry hoření).

RH pracují analogicky s tepelnými či světelnými stabilizátory – reagují se vznikajícími radikály nebo potlačují vznik látek propagujících oxidaci. [19, 24]

2.4.1 Halogenové RH

Halogenové RH obsahují atomy bromu či chloru, které působí jako „lapače“ radikálů. Hoření přeruší tím, že nahradí vodíkový a hydroxylový radikál radikálem halogenovým.

Za vysoké teploty štěpí halogenový RH halogenový radikál, který reaguje s polyolefinem za vzniku halogenvodíku. Halogenvodík reaguje s $H\bullet$ a $HO\bullet$ za vzniku halogenového radikálu, který se vrací na počátek.

Nevýhodou je vznik kyselin, které nepříznivě ovlivňují chování HALS a často „vykvétají“ na povrch polymeru. [16, 24]

2.4.2 Minerální RH

Kvůli nevýhodám halogenových RH se začaly používat minerální RH na bázi hořčíku a hliníku.

Tyto RH se při zvýšené teplotě (200-340 °C) rozkládají za vzniku vody, inertních plynů a oxidů kovů. Tato reakce je endotermní a je tedy schopna pohltit teplo z případného hoření a voda, která ředí spaliny, pomáhá utlumit reakci. Oxidy jsou schopny vytvořit na povrchu polymeru izolační protipožární vrstvu. [16]

Pro dostatečnou efektivitu je nutná vysoká koncentrace těchto aditiv, což ovlivňuje celkové náklady a mechanické vlastnosti (snížení houževnatosti, zhoršení vlastností toku taveniny). [16, 24]

2.4.3 Bobtnající fosforové RH

Fosforové RH na bázi fosfátových solí se za tepla rozkládají za vzniku pěny, která izoluje hořící místo od zbytku polymeru. Tyto RH jsou efektivnější než halogenové RH, protože lépe redukuje vznik kouře a nevznikají žádné vedlejší korozivní produkty. [24]

2.5 Barviva

Jsou to barevné prášky, které jsou nerozpustné v polymeru. Výrobku dodávají barevný odstín a kryvost. Dělí se podle složení na anorganické, organické a práškové kovy.

Použití různých typů barviv se řídí podle způsobu použití konečného výrobku (dlouhodobá aplikace nebo pouze krátkodobý balicí materiál). [9, 16]

2.5.1 Bílá barviva

Nejčastěji používaným bílým barvivem je oxid titaničitý, který odráží veškeré viditelné světlo a produkt se tak stává bílým a opakním. U výrobků, které jsou vystaveny UV záření, se TiO_2 povrchově upraví tak, aby při procesu degradace nebyl reaktivní s polymerem ani s fenolickými AO. Povrchová úprava může být např. vrstva silikagelu s vrstvou oxidu hlinitého, který chrání TiO_2 před reakcí s radikály při procesu degradace. TiO_2 je zároveň i slabým UV stabilizátorem. [25, 26]

2.5.2 Černá barviva

Černá barviva pohlcují veškeré viditelné světlo. Nejdůležitějším černým barvivem jsou saze, které chrání výrobek před UV zářením. Jejich nevýhodou je schopnost pohlcovat infračervené záření za současného zahřívání výrobku. [26]

2.5.3 Kovová barviva

Výrobky, které se vyznačují kovovým leskem, působí hodnotně a trvanlivě. Proto se do plastů přidávají kovová barviva, která napodobí kovový vzhled.

Používaná kovová barviva jsou hliníkové vločky, které mají nízkou specifickou hmotnost a dodají výrobku lesk. Používají se do zemědělských PE folií, kde odrážejí světlo. Obvyklá velikost Al vloček je 5-650 μm .

Výhodou kovových pigmentů je jejich odolnost vůči podmínkám při zpracování polyolefinů. Nevýhodou hliníkových vloček je možnost jejich deformace kvůli vysokému

smykovému tření, kdy se mohou ohnout, polámat nebo podlehnout oxidaci. Proto jsou obvykle potaženy oxidem hlinitým. [27]

2.5.4 Perleťové pigmenty a zvýrazňovače barev

Perleťové pigmenty jsou obvykle vločky slídy nebo vysoce leštěného hliníku, které velmi dobře odráží světlo. K vytvoření dokonalého efektu je potřeba, aby byly vločky pigmentů orientovány rovnoběžně s povrchem výrobku. Malé částice poskytují jemný lesk, větší částice třpyt. Perleťové pigmenty se obvykle kombinují s barevnými pigmenty.

Optické rozjasňovače, jako jsou fluorescenční bělicí činidla, pracují na principu přeměny absorbovaného UV záření na viditelné světlo. Fosforescenční aditiva pracují na obdobném principu, ale po odstranění světelného zdroje stále žluto-zeleně září. [26]

2.5.5 Ostatní barevné pigmenty

Pro získání dobrých výsledků celkového obarvení výrobku je nutné dokonalé rozptýlení pigmentu v polymeru. Podle hodnoty indexu lomu pigmentu se poté výrobek stává buď barevným a neprůhledným nebo barevným s nadále zachovanou průhledností.

Často používané jsou anorganické pigmenty, které jsou založeny na kovových inertních sloučeninách, které poskytují vysokou tepelnou stabilitu a odolnost proti UV záření.

Červená a hnědá – oxidy železa, pro červené zbarvení se také používá kadmium.

Žlutá a oranžová – sulfid kademnatý v kombinaci se selenem a zinkem, žlutou barvu poskytuje chroman olovnatý, který s kombinací siřičitanů a molybdenanů vytváří oranžové zbarvení, nevýhodou je toxicita.

Zelená – oxidy kovů, vhodné pro venkovní aplikace.

Modrá – Ultramarínová modř - Na a Al silikátové komplexy, které jsou však nestálé v kyselém a zásaditém prostředí. Kobaltová modř – $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ je stálejší, ale dražší. Berlínská modř – hexakyanoželeznatan amonný reakcí s železitými ionty, se používá pro barvení LDPE tašek. [26]

2.6 Zpracovatelské přísady

Tyto přísady usnadňují zpracovávání polymeru tím, že například snižují povrchové tření, usnadňují vyfukování nebo teplené tváření.

Maziva usnadňují zpracovatelský proces snížením součinitele smykového tření, ale mohou zlepšovat i různé vlastnosti výrobku jako je vzhled, tepelná, světelná či povětrnostní stabilita. Pro modifikace vlastností se mohou různé typy maziv kombinovat. Jejich dávkování se obvykle pohybuje od 0,5 – 3 dsp. [9]

Podobná aditiva jako maziva jsou **antiblokační činidla**, která zabraňují přilnutí vrstev polyolefinu k sobě. Mohou být organické (amidy) i anorganické. Minerální AB (oxid křemičitý, mastek) vytvářejí na folii drsný povrch a tím zabraňují vzájemné přilnavosti.

Separační činidla usnadňují vyjímání výrobků z forem (výlisky, výstříky, lamináty).

Změkčovadla zlepšují ohebnost, tvárnost, vláčnost polymeru a snižují teplotu zesklnění a viskozitu taveniny tím, že zvyšují vnitřní pohyblivost makromolekulárních řetězců.

Tepelné stabilizátory jsou látky usnadňující tvarování za tepla. Jejich teploty měknutí a rozkladu jsou velmi blízké a řadíme mezi ně homo/kopolymery vinylchloridu. Při jejich volbě je potřeba brát ohled na ostatní přítomná aditiva v polymeru. Musí se dobře snášet s polymerem, nesmí být vyluhovatelná ve vodě a měla by být netoxická. [9]

3 DEGRADACE

Polymery jsou známé svou vysokou odolností vůči korozi, proto se velmi často používají jako ochrana méně odolných materiálů jako je dřevo nebo kov.

Nicméně i přesto k degradaci polymerů dochází a je nezbytné znát příčiny a průběh, aby se tomuto problému dalo předcházet.

Degradace polymerů je nežádoucí změna vlastností, ke které může dojít při jejich zpracovávání, skladování a používání. Projevuje se změnou struktury nebo molekulové hmotnosti polymeru. [9, 28, 29]

3.1 Oxidace

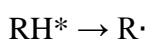
Vzdušný kyslík způsobuje degradaci polymeru i za běžné teploty. Toto oxidační stárnutí se projeví až po dlouhé době (10 a více let). Ovšem za zvýšené teploty se tento děj výrazně urychluje a dochází k tzv. tepelně-oxidačnímu stárnutí, kterému nejvíce podléhají nenasycené uhlovodíky. [9]

V polymerech nastává proces autooxidace tvorbou volných radikálů. Autooxidace je kruhový, řetězový děj. Tato degradace je vždy nežádoucí, vyjma případu, kdy je materiál záměrně navržen k autodegradaci po uplynutí jeho doby použití.

Polyolefiny jsou náchylné k degradaci volnými radikály díky štěpení jejich polymerních řetězců, nebo zesíťování řetězců. Tyto reakce vedou ke změně molekulové hmotnosti, její distribuce, mechanických vlastností a vzhledu.

Změna molekulové hmotnosti v polymeru může také vyvolat změny užitných vlastností, jako jsou barva, chuť a pach. Jelikož je vystavení kyslíku největší na povrchu plastového výrobku, oxidace způsobuje jeho popraskání. [9, 16, 30]

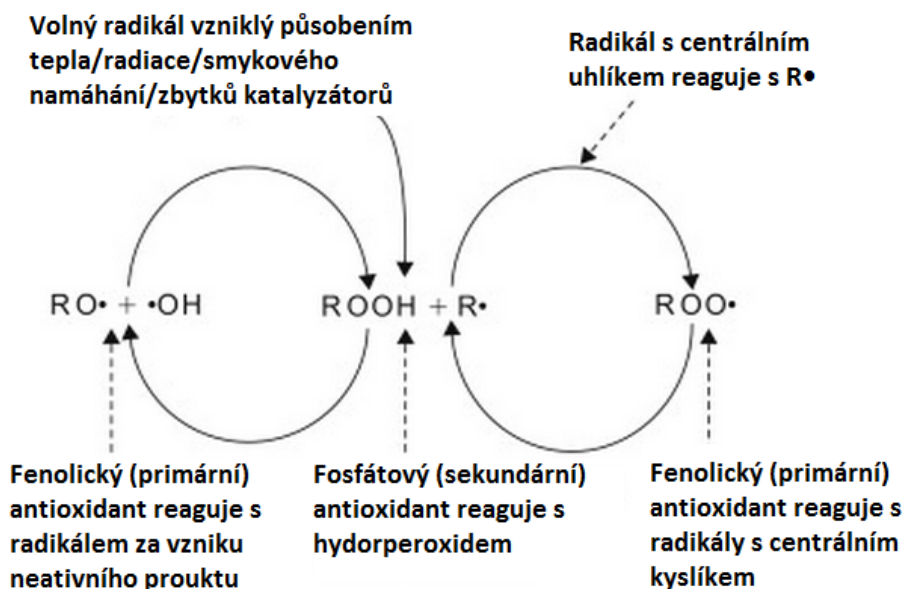
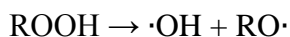
Teplo, světlo, smyk nebo zbytky katalyzátoru mají tendenci štěpit z polymerního řetězce vodík a vedou tak k vytvoření alkylového radikálu:



S volným radikálem se poté kombinuje kyslík za vzniku další reaktivní skupiny, obsahující peroxy radikály a hydroperoxy a další produkty (H_2O , H_2 , H_2O_2).



Tyto hydroperoxy (ROOH) jsou reaktivní a vytváří nové radikály jako například hydroxy a alkoxy skupiny. [16]



Obr. 6 – Zjednodušená vizualizace autooxidačního cyklu polymeru. [16]

Propagace vede k štěpení řetězce nebo síťování. Když jsou například alkylové radikály v těsné blízkosti, mohou se mezi sebou kombinovat a vzniká tak síť, která zvyšuje viskozitu. A opačně také mohou být makromolekulární řetězce štěpeny, tím se sníží jejich molekulová hmotnost a zvýší se tok taveniny. Tato destabilizace má dopad na index toku taveniny a tento efekt se obvykle zesiluje zvyšujícím se počtem extruzí polymeru. [9, 16]

3.2 Fotolýza

UV záření zastupuje vlnovou délku 290 – 400 nm. Tvoří cca 5 % dopadajícího slunečního záření a je jednou z hlavních příčin degradace polymerů. Fotooxidace může probíhat v exteriéru (působením Slunce), ale i v interiéru (zářivkové zdroje). Polymery vystavené účinkům UV záření mění poměrně rychle své vlastnosti. [9, 16]

UV záření iniciuje štěpení vazeb v polymeru, ale i reakce s jinými látkami, např. kyslíkem (fotooxidace). Jakmile dopadne sluneční záření na povrch, může být z části odraženo, rozptýleno nebo pohlceno. Právě pohlcená část způsobuje v polymeru nežádoucí změny. Schopnost absorpce záření polymerem je závislá na vlnové délce záření a struktuře

polymeru. Tudíž každý polymer v závislosti na jeho složení absorbuje určitou vlnovou délku světla.

Absorpcí UV záření makromolekulou vlastně došlo k absorpci energie. Tato energie se spotřebovává na přechod molekuly do excitovaného stavu.

Absorbovala-li makromolekula UV záření – absorbovala tedy energii. Většina absorbované energie se spotřebovává na přechod makromolekuly do nestabilního excitovaného stavu (vyšší energetický stav). Přebytku energie se makromolekula může zbavit několika způsoby:

- může energii předat jiné molekule při srážce, která se tím excituje
- může se postupně vrátit na původní energetickou hladinu reemitací přebytku energie v oblasti delších vlnových délek (viditelné světlo nebo teplo). To se projeví fluorescencí, fosforescencí nebo tepelnou změnou
- může dojít k molekulovému přesmyku a zbytek energie se uvolní jako teplo
- může vyvolat změny vibračních stavů elektronů, atomů a molekul
- může dojít k roztržení vazby

Energie, kterou molekula absorbovala, nemusí způsobit reakci v místě absorpce, ale může být vedena podél řetězce a způsobit štěpení vazeb s nižší disociační energií, než má funkční skupina, která energii absorbovala.

U většiny polymerů UV záření neproniká hluboko do materiálu. Proto se fotolýza projeví především na povrchu polymeru.

Fotolýza probíhá radikálovým mechanismem, při němž z polymeru vznikají radikály, které snadno reagují s kyslíkem. [29, 31]

3.3 Fotooxidace

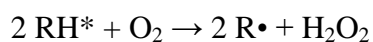
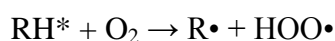
Současné působení UV záření a kyslíku výrazně urychluje degradaci polymerů. Kyslík je při působení světelného záření absorbován rychleji. Absorbovaná energie nemusí postačovat k disociaci vazeb molekuly, ale může uvést makromolekulu do stavu, kdy je s kyslíkem reaktivní. [9, 28]

Fotooxidační mechanismus je téměř totožný s oxidačním mechanismem. [16]

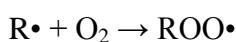
3.4 Termooxidace

Pokud je polymer vystaven vyšší teplotě (100 °C) a kyslíku, podléhá termooxidaci. Vysoká teplota působí jako katalyzátor a významně urychluje vznik radikálů. Mechanismus termooxidace je radikálový a lze jej popsat obdobně jako oxidaci.

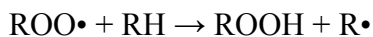
Iniciace: Působením vysokých teplot za přítomnosti kyslíku vzniká z polymeru RH^* odtržením vodíku v aktivované poloze radikál $P\bullet$:



Propagace: Vzniklý radikál $R\bullet$ reaguje velmi rychle s kyslíkem za tvorby peroxidového radikálu:

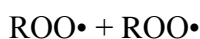


Peroxidový radikál $POO\bullet$ reaguje s jinou makromolekulou polymeru $P-H$, přičemž vzniká radikál $P\bullet$ a hydroperoxid $POOH$, tato reakce určuje rychlost termooxidace:



Rozpad hydroperoxidu na alkoxylový a hydroxylový radikál ($PO\bullet$ a $\bullet OH$) pak probíhá jako vedlejší reakce: $ROOH \rightarrow RO\bullet + \bullet OH$

Terminace: Rekombinací vzniklých radikálů vznikají neaktivní produkty.

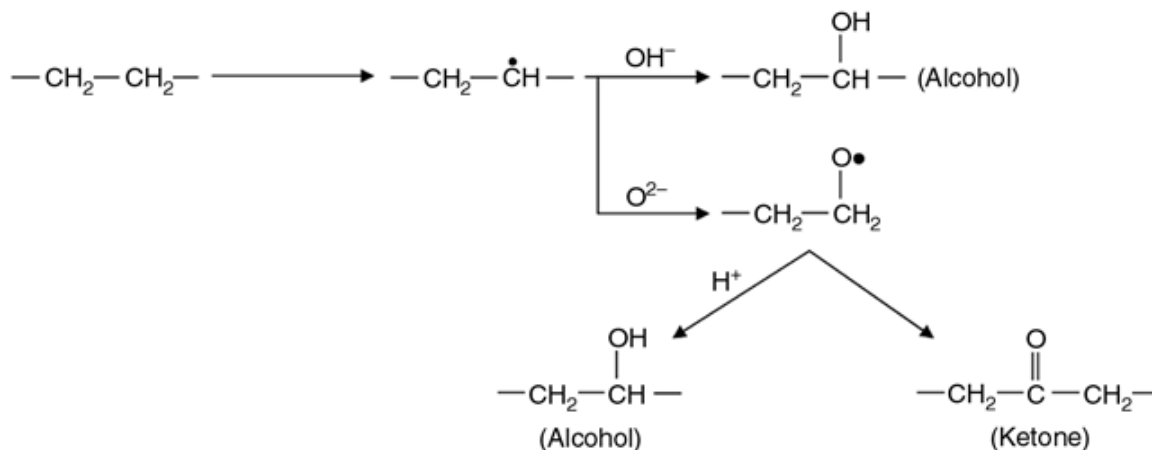


Polyolefiny se za normální teploty oxidují pomalu, ale teplota, záření a podobné tuto reakci urychlují. Termooxidační stabilita klesá v řadě: polyetylen, polypropylen, polyizobutylen, protože terciární uhlíkové atomy jsou k oxidaci nejcitlivější. [29, 32]

3.5 Degradace polymeru v přítomnosti vody

Široké uplatnění polyolefinů je také v rozvodech pitné vody – vodovodní potrubí. V několika studiích byla zjištěna extrakce aditiv z polyolefinů. [33, 34]

Voda je klíčovým prvkem při uvolňování a rozpouštění antioxidantů v polyolefinu, ale také při hydrolytické degradaci. Voda disociuje na ionty OH^- a H^+ , kdy OH skupina může reagovat s polymerem za vzniku alkoholů nebo ketonů. [33, 34]



Obr. 7 – Mechanismus hydrolytické degradace LDPE. [33]

Interakce vody s polymerem může zapříčinit „vymývání“ antioxidantu. Pokud v polymeru klesne koncentrace antioxidantu, začne docházet k termo-oxidaci polyolefinu a jeho následné degradaci. [35-38]. Například zesíťovaný polyetylen vykazoval dvojnásobně kratší termo-oxidační životnost ve vodném prostředí než na vzduchu. [38]

Byl proveden výzkum degradace LDPE v přítomnosti stojaté vody po dobu jednoho roku, kde byl zjištěn pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie výskyt:

Kyslíku – který poukazuje na oxidaci polyetylenu

Dusíku – přičítán přítomnosti HALS antioxidantů (stericky stíněné aminy), které se časem uvolňují do vody

Přítomnost dusíku byla zjištěna i ve vzorku polyetylenu, který nebyl stabilizován antioxidanty. Předpokládá se, že jeho výskyt je důsledkem rozpuštěného plynného dusíku ze vzduchu. [33]

3.6 Tepelná degradace

Zvýšená teplota může měnit polymer dvěma způsoby.

Polymer měkne a po dostatečném zvýšení kinetické energie překoná přitažlivé síly natolik, že se mění struktura polymeru a stává se z něj tavenina. [3]

Některé makromolekulární látky se mohou štěpit na nízkomolekulární produkty až monomery aniž by se změnila jejich struktura – nastává **depolymerace**. Obvyklý průběh depolymerizace se děje řetězovou reakcí, kdy se monomer začne uvolňovat od konců řetězců. Mezi takovéto látky patří zejména polymetylmetakrylát či polytetrafluoretylen.

Destrukce nastává u látek, které snadno odštěpují reaktivní skupiny. Můžou uvolňovat, v závislosti na jejich složení, nízkomolekulární látky jako je např. voda nebo chlorovodík. [3]

Organické makromolekuly, jsou stabilní pouze pod určitou teplotou, která je pro ně limitní. Obvykle je tato teplota v rozmezí 100-200 °C (speciální případy mají limitní teplotu o pár stovek stupňů vyšší). V případě, že teplota přesáhne 1000 °C, nastává rozpad molekuly na malé části (radikály, ionty, atd.). Citlivost polymerů na teplo pramení z jejich organického složení. Atomy jsou spojeny kovalentní vazbou, jejíž energie je omezená. Disociační energie kovalentní vazby v základním stavu je od 150 – 400 kJ. [28]

3.7 Mechanická degradace

Při mechanickém namáhání (válcování, hnětení, mletí) dochází k degradaci a zkracování polymerních řetězců. Mechanická degradace může probíhat radikálově, ale i iontově v případech, kdy jsou v makromolekule méně pevné iontové vazby nebo je jejich pevnost snížena polaritou prostředí. [9, 39]

Rychlost degradace při mechanickém namáhání je závislá na frekvenci pohybu, teplotě, přítomnosti kyslíku, aditivech na složení a struktuře polymeru.

Vystavíme-li makromolekulární látku při působení chemikálií či kyslíku současně i mechanickému namáhání, degradační účinek prudce stoupá a nastává koroze za napětí. To se projevuje vznikem drobných trhlin, které se zvětšují, a může dojít k praskání výrobku. Nejvíce se projevuje v namáhaných částech, např. ohybech. [9]

Koroze za napětí je také ovlivněna kvalitou zpracování polymeru. Příliš vysoká teplota společně s napětím ve vytlačovacím stroji může způsobit degradaci výrobku již při zpracovávání. Zvláště nebezpečné je např. rychlé ochlazení výrobku či přílišné napětí při tvářecím procesu, které způsobuje vnitřní pnutí výrobku, který má poté mnohem větší sklon k degradaci. [39]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 MATERIÁLY A METODY

4.1 Materiály a chemikálie

4.1.1 Materiály

Měření byla provedena u pěti PE folií od různých výrobců.

Tabulka 1 – přehled použitých vzorků

Název	Typ folie	Vzhled	Použití
Vzorek 1	Univerzální obal 1	Průhledná folie s uzávěrem, opatřena červeným pruhem	Univerzální (LDPE)
Vzorek 2	Univerzální obal 2	Průhledná folie s uzávěrem, opatřena bílým pruhem	Univerzální (LDPE)
Vzorek 3	Farmaceutický obal	Matná, lesklá folie s poměrně vysokou tloušťkou stěny	LDPE folie používaná k balení farmaceutických materiálů, s farmaceutickým atestem
Vzorek 4	Recyklovaný obal	Matná, bez lesku, mačkává	Folie z recyklovaného LDPE, vyrobena vyfukováním
Vzorek 5	Potravinářský obal	Matná, bez lesku	HDPE folie určená k balení potravin (tlačěnka), s potravinářským atestem

4.1.2 Chemikálie

Voda vyznačující se vysokou čistotou (ultračistá) a odporem 18,2 MΩ.cm, z přístroje Direct-Q ® 3UV water purification system

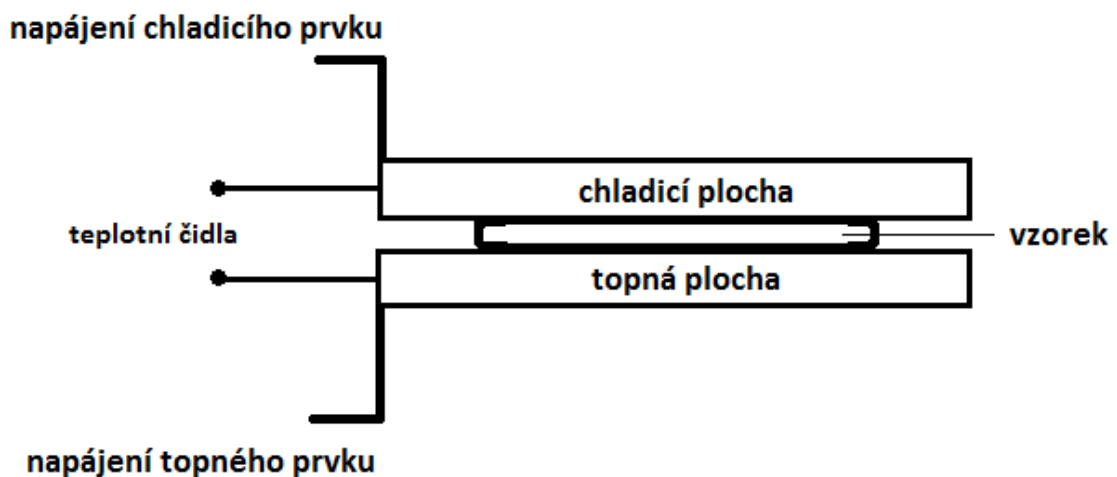
Chlorid sodný BioXtra – Sigma-Aldrich, čistota 99,5 %

4.2 Metody

4.2.1 Zařízení pro generaci teplotních gradientů

4.2.1.1 Popis zařízení

Pro generaci definovaných teplotních spádů sloužících k cílenému působení na kapalinu uzavřenou ve studovaný PE foliích bylo na Ústavem fyziky a materiálového inženýrství, Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně vyvinuto a zkonstruováno speciální zařízení. Toto zařízení se skládá z několika samostatných podjednotek tvořených topnými/chladicími plochami s definovaně rozloženou teplotou, antivibračního odrušení od okolí a ventilátorů výměníků tepla, regulačního a kontrolního systému tvořeného multikanálovým regulátorem a počítačovým softwarem. Zjednodušené schéma výkonové části zařízení je uvedeno na Obr. 8.



Obr. 8 – Schéma zařízení pro generaci teplotních gradientů.

4.2.1.2 Princip funkce zařízení – Rayleigho-Bénardovo konvektivní proudění

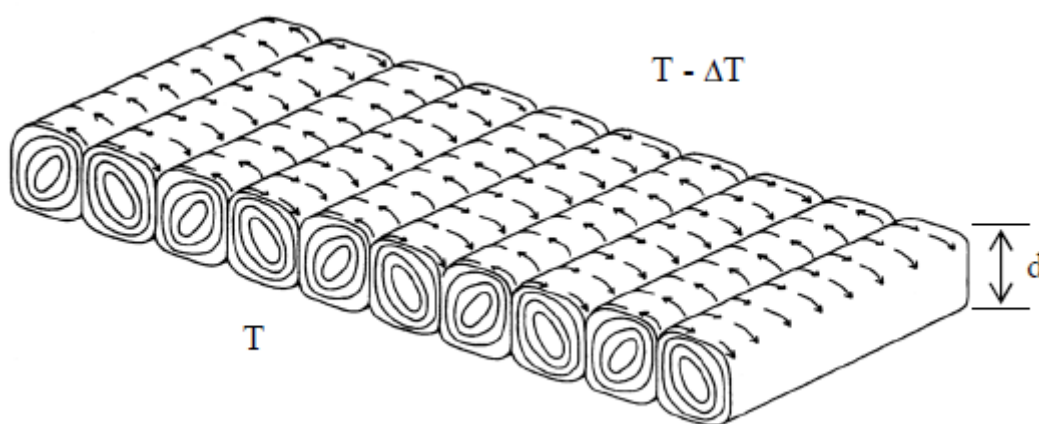
Rayleigh-Bénardova konvekce nebo také Rayleigh-Bénardovo vertikální proudění vzniká u vrstvy kapaliny vystavené teplotnímu gradientu bez přítomnosti fázového rozhraní.

Pokud je překročen určitý horizontální teplotní gradient, dojde ve vrstvě kapaliny ke změně konduktivního vedení tepla na konvektivní spojené s přenosem hmoty, pozorujeme tzv. Rayleigh-Bénardovu konvekci. [40, 41]

Kritickým parametrem určujícím vznik této konvektivní nestability je velikost Rayleighova čísla daného vztahem (1) :

$$Ra = \frac{a g \Delta T d^3}{\kappa \nu} \quad (1)$$

kde a je koeficient objemové teplotní roztažnosti, g – gravitační konstanta, ΔT – změna teploty, d – tloušťka kapaliny, κ – koeficient teplotní vodivosti a ν – kinematická viskozita kapaliny



Obr. 9 – Rayleigh-Bénardova konvekce v kapalině uzavřené mezi dvěma vodivými deskami. [39]

Vznik tohoto proudění, dvou proti sobě rotujících válců kapaliny, je řízen poklesem hustoty kapaliny u teplejší stěny nádoby, která je vztlakovou silou hnána vzhůru, kde se ochladí a znovu klesá dolů. [40]

4.2.1.3 Příprava vzorků

Každá PE folie byla upravena svařením jejich okrajů tak, aby objem 60 ml roztoku odpovídal celkové výšce vzorku $d = 0,7$ cm. Po nadávkování kapaliny byla folie uzavřena opět metodou svařování tak, aby se v něm nevyskytovaly žádné bubliny.

Takto připravené a označené roztoky ve zkoumaných foliích byly vloženy na topnou plochu. Následně byl vzorek zatížen chladicí plochou tak, aby zde nevznikla žádná vzduchová mezera.

Nastavená teplota jednotlivých topných a chladících ploch byla snímána teplotními čidly a zaznamenávána do PC po celou dobu vystavení vzorku teplotnímu gradientu.

Po 24 hodinách byl vzorek vyjmut ze zařízení a skladován před následným měřením při 4 °C.

4.2.2 Měření povrchového napětí

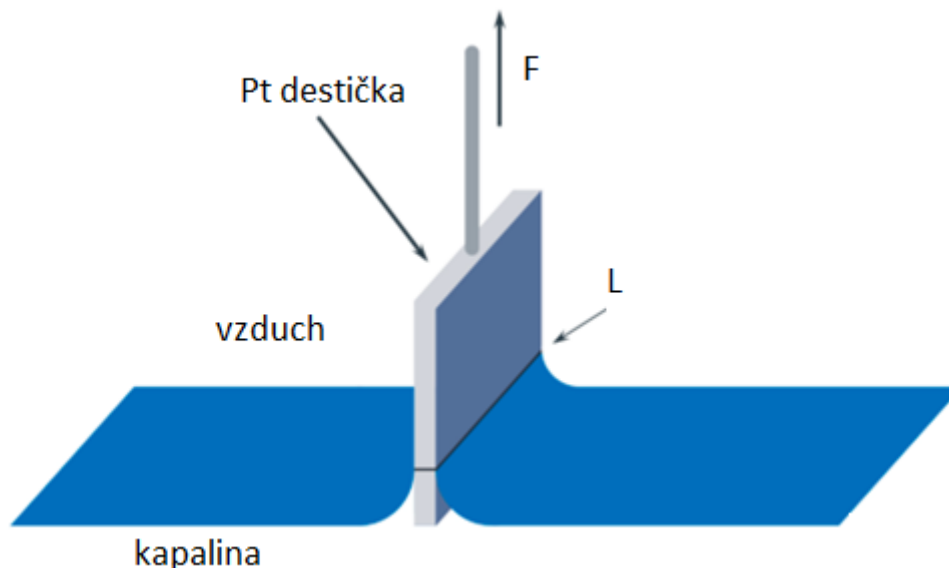
Všechny vzorky byly studovány z pohledu změny povrchového napětí v čase za konstantní teploty na přístroji *Processor Tensiometer, Krüss K12 od společnosti KRÜSS GmbH*.

Pro měření byla zvolena destičková Wilhelmyho metoda, která je založena na vážení platinové destičky, jejíž hmotnost se mění v čase působením vztlínání kapaliny, se kterou je destička v kontaktu. Pokud známe mezifázové napětí kapaliny γ , můžeme určit úhel smáčení θ ze změny hmotnosti destičky o obvodu L , dané silou F , která je nutná k vyvážení velmi přesných vah. [42]

Síla působící na částečně ponořenou destičku je dána vztahem (2):

$$F = L \cdot \gamma \cdot \cos\theta - S \cdot d \cdot g \cdot \rho \quad (2)$$

Kde je L – obvod destičky, γ – mezifázové napětí kapaliny, θ – kontaktní úhel, S – plocha destičky, d – hloubka ponoření, g – gravitační zrychlení, ρ – hustota



Obr. 10 – Schéma Wilhelmyho metody. [42]

Z hlediska vyloučení detekce povrchových látek uvolněných do roztoků z použitých skleněných nádob pro měření a manipulace s roztoky, bylo veškeré sklo postupně omýváno v kyselině sírové, kyselině chlorovodíkové a v peroxidu, následně bylo opláchnuto ultračistou vodou a etanolem. Po této proceduře se sklo nechalo sterilizovat při teplotě 120 °C po dobu 20 minut.

Platinová destička byla před každým měřením opláchnuta ultračistou vodou a etanolem, poté se destička řádně vyžihala v plameni.

Před každým měřením vodný výluhů byla ověřována čistota použitého skla změřením povrchového napětí ultračisté vody, kdy při 23 °C byla střední hodnota povrchového napětí 73,79 mN/m a při 37 °C byla střední hodnota povrchového napětí vody 71,86 mN/m.

Vzorky vodných výluhů byly odebírány mikropipetou přímo z folie do předem zkontrolované Petriho misky o objemu 4 ml, měření změn povrchového napětí bylo prováděno po dobu 180 s.

4.2.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC se využívá při studiu fázových přechodů (stanovení teploty skelného přechodu, teploty tání). Vzorek je ohříván za neustále zaznamenávané rychlosti tepelného toku – měříme tepelný tok potřebný k udržení izotermních podmínek.

Používají se dvě metody měření, kdy první metoda zaznamenává tepelný tok, při kterém je referenční a zkoumaný vzorek umístěn v jednodemorové peci a podléhají společnému ohřevu/chlazení. Při této metodě se měří rozdíl teplot mezi vzorky za konstantního tepelného toku.

V druhé metodě, „porovnávací“, používáme dvě menší pece. Vzorky jsou zahřívány na stejnou teplotu a měříme příkon (tepelný tok), který potřebujeme k udržení stejné teploty.

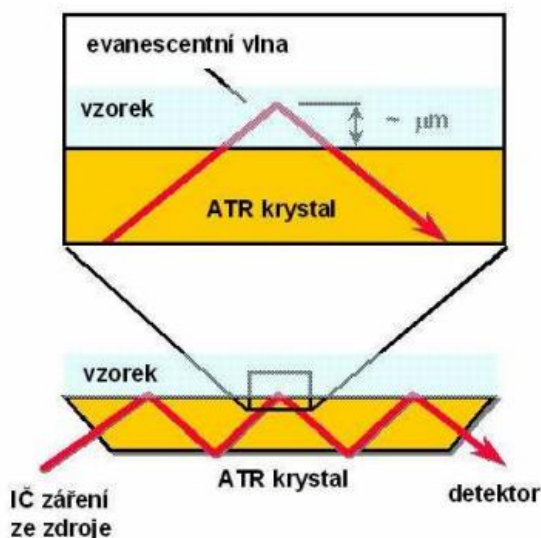
Výsledkem experimentu je křivka, která se liší u amorfních a semi-krystalických polymerů. U amorfního polymeru má křivka tvar S, kdy vyznačuje přechod mezi skelným a kaučukovitým stavem. U semi-krystalických polymerů můžeme pozorovat teplotu skelného přechodu a teplotu tání, při chlazení se objeví exotermický pík, který náleží krystalizaci. [43]

4.2.4 FTIR-ATR spektroskopie

Technika zeslabeného úplného odrazu (ATR – Attenuated Total Reflection) je založena na principu jednoduchého či vícenásobného úplného odrazu infračerveného záření na fázovém rozhraní vzorku a měřicího krystalu (viz obr. 11). Na krystal se nanese vzorek, který musí být v dokonalém kontaktu s ATR krystalem, aby mohlo záření dostatečně

proniknout do vzorku. Na krystal je přiveden svazek paprsků soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu splnil podmínku pro úplný odraz.

Průnik záření do vzorku je jen v jednotkách μm , takže můžeme charakterizovat pouze tenké povrchové vrstvy vzorku.



Obr. 11 – Princip FTIR-ATR spektroskopie. [44]

ATR je rychlou a účinnou metodou měření infračerveného spektra, která má výhodu, oproti transmisnímu měření v kvěťce, v jednoduché přípravě vzorku. [44]

4.2.5 UV-VIS spektrofotometrie

UV-VIS spektrofotometrie je analytická metoda, která umožňuje popis struktury látek na základě elektronového přeskočení v molekulách díky energii dodané absorpcí elektromagnetického záření v rozsahu UV a viditelné části spektra.

Absorpce světla v látce probíhá tak, že foton dodá molekule energii, která způsobí excitaci elektronu. Molekula se přebytečné energie zbaví tím, že ji předá molekulám rozpouštědla za vzniku tepla.

UV-VIS spektrometry mohou být jednopaprskové nebo dvoupaprskové. Základními částmi jednopaprskového spektrometru jsou – zdroj světla, monochromátor, měřicí prostor a detektor. Jako zdroj se nejčastěji používá wolframové vlákno (300-2500 nm) a pro UV oblasti deuteriové výbojky (190-400 nm). Polychromatické záření prochází přes monochromátor a dále prochází vzorkem. Roztoky vzorků o přesné koncentraci

se plní do kyvet s optickou dráhou 1 cm. Jako detektory jsou používány fotonásobiče, fotodiody nebo CCD detektory (charge-coupled device). [45]

4.2.6 Prvková analýza

Stanovení obsahu uhlíku ve vzorku

Tato metoda je založena na principu katalytické oxidační spalovací techniky při vysoké teplotě (až 720 °C), kdy se organický uhlík konverguje na oxid uhličitý. Vzniklý CO₂ je následně detekován pomocí nedisperzního infračerveného (NDIR) snímače. Stanovení koncentrace uhlíku může proběhnout v širokém rozsahu (4 µg/l až 30 000 mg/l).

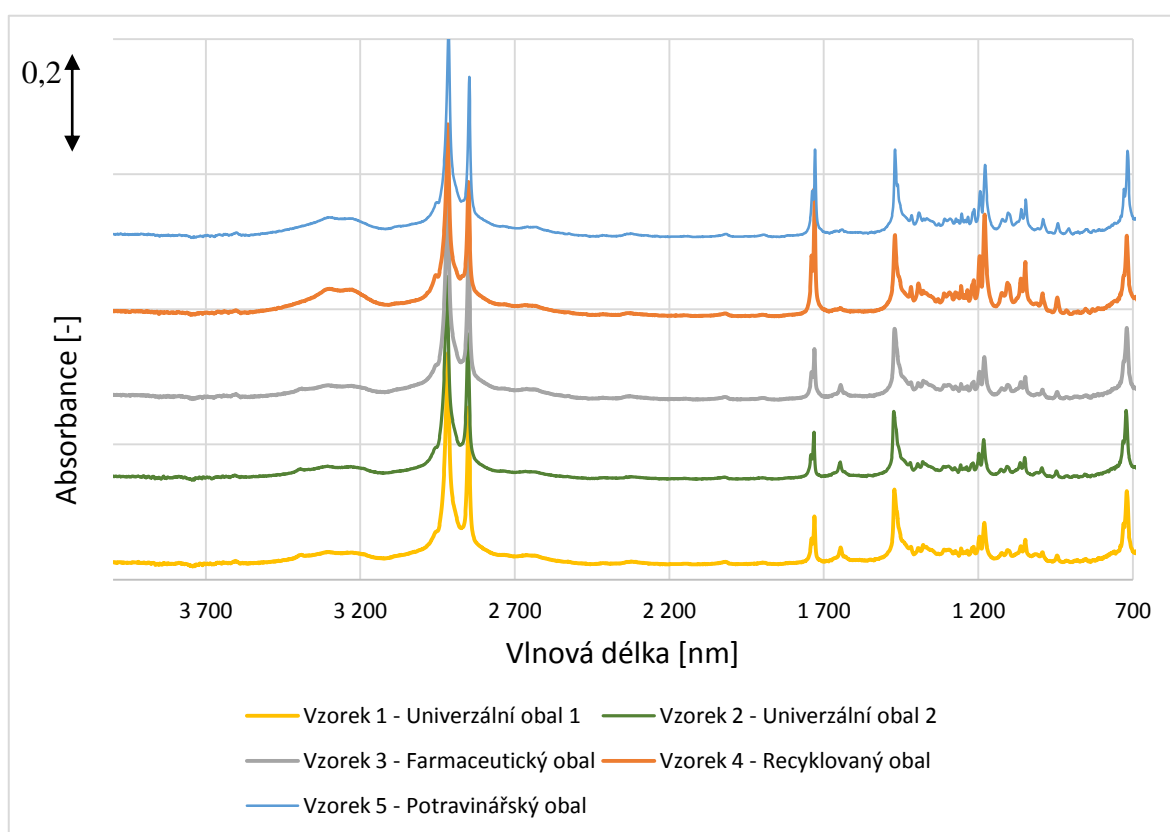
Stanovení obsahu dusíku ve vzorku

Měření obsahu dusíku probíhá pomocí chemiluminiscenční reakce. Vzorek je spalován na oxid dusnatý (NO) a oxid dusičitý (NO₂). Reakční produkty reagují s ozonem a NO₂ se dostává do vybuzeného stavu. Při přechodu do základního stavu se energie uvolňuje jako světlo. [46]

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

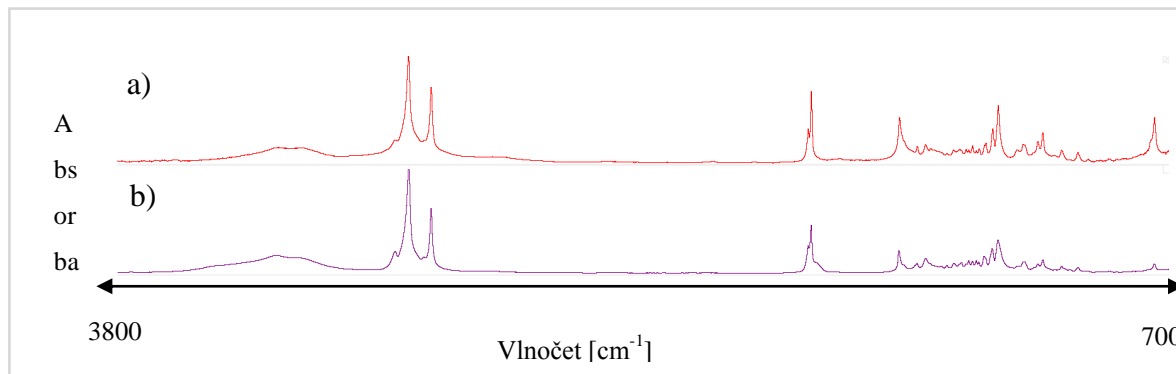
5.1 Identifikace folií pomocí FTIR-ATR spektroskopie a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Byla provedena FTIR-ATR spektroskopie vnitřních stran vzorků PE folií na přístroji Nicolet™ iS5 Spectrometer, iD5 ATR firmy Thermo Scientific.



Obr. 12 – FTIR-ATR spektra všech typů vzorků PE folií.

Výsledná FTIR spektra vzorků, viz. Obr. 12, se neshodují s charakteristickým spektrem čistého PE. Porovnáním získaných spekter se spektroskopickou databází od firmy Thermo Scientific (viz. Obr. 13), bylo zjištěno s 88,8 % shodou, že se jedná o spektrum charakteristické pro glycerol monostearát, používaný jako antistatikum při zpracování tohoto typu folií (viz kapitola 2.1.1 Migrující antistatika a ESD) nebo také jako nosiče stabilizátorů.



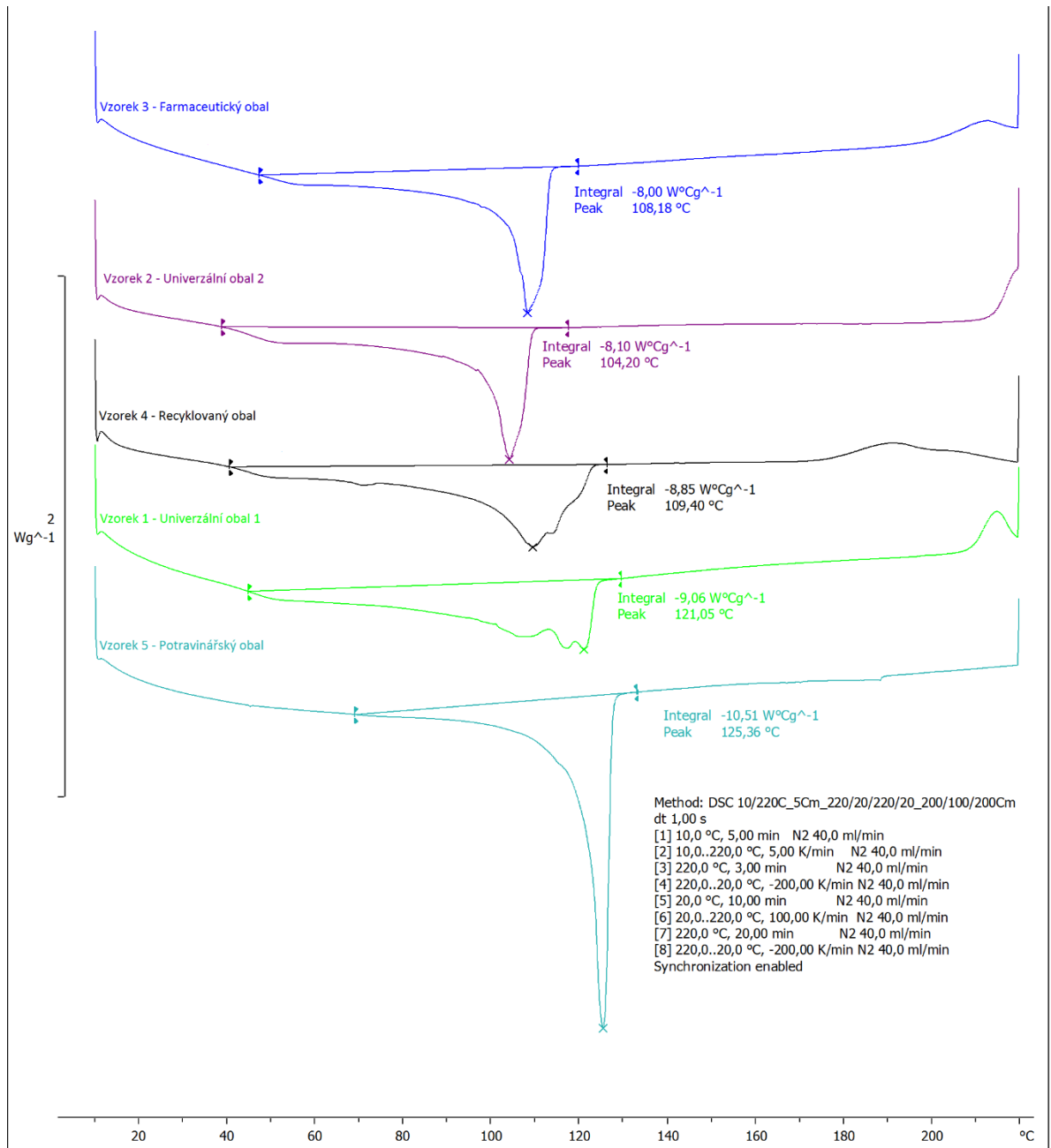
Obr. 13 – a) FTIR spektrum vnitřní strany folie Vzorku 4 – recyklovaný obal, b) FTIR spektrum glycerol monostearátu z databáze od firmy Thermo Scientific.

Výsledky z DSC, viz Obr. 14, neukazují jasně přítomnost glycerol monostearátu jako data z FTIR, viz obr. 12 a 13. Výjimkou je Vzorek 4 – recyklovaný obal, kde lze pozorovat malý endotermní pík při 70 °C. U ostatních srovnávaných vzorků 1 až 3 tento pík není jednoznačně pozorovatelný. Nicméně stejně jako vzorek 4, tak vzorky 1 až 3 se vyznačují skokovým poklesem DSC křivky okolo 40 °C, což může být spojeno s rekrystalizací a táním nízkomolekulárních frakcí obsažených v daném vzorku.

Z hlediska identifikace PE folie se v případě vzorku 3 (farmaceutický obal) a vzorku 2 (univerzální obal 2) jedná o čistý LDPE. Vzorek 1 (univerzální obal 1) a vzorek 4 (recyklovaný obal) obsahují širší spektrum materiálů, tj. jak LDPE, tak HDPE. Zatímco vzorek 5 (potravinářský obal) je tvořen čistě HDPE, čemuž odpovídá jak tvar, tak i poloha píku při 125 °C.

Z hlediska korelace výsledků z DSC se změnami povrchové aktivity příslušných vodných výluhů si systematicky odpovídají výsledky s ohledem na uvolňování stabilizátorů, respektive jejich nosičů. Pík charakteristický pro přítomnost těchto látek v porovnávaných foliích můžeme pozorovat u vzorku 4 (recyklovaný obal) při cca 190 °C, pro vzorek 3 (farmaceutický obal), při 210 °C a pro vzorek 1 (univerzální obal 1) při 215 °C. Zajímavou skutečností je korelace těchto výsledků nejen se změnami povrchové aktivity vodných výluhů, ale i s identifikací množství přítomného dusíku pomocí prvkové analýzy.

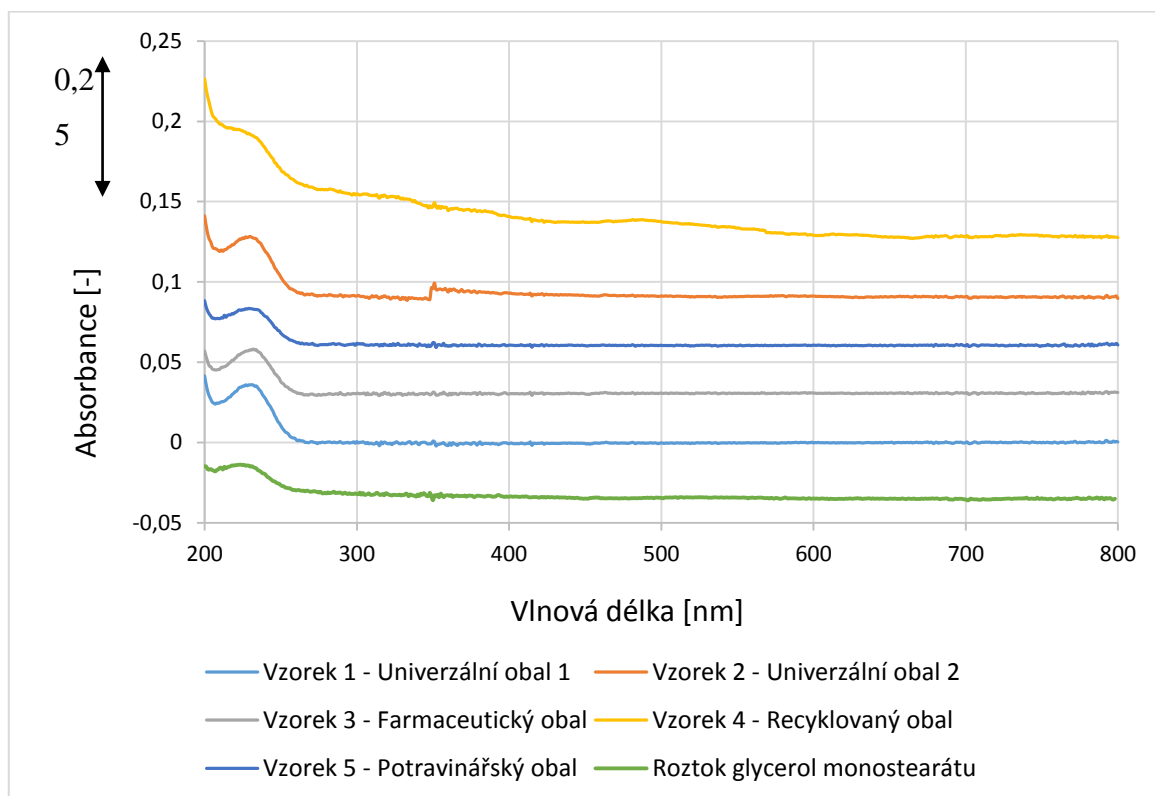
Z hlediska nastavení měření pomocí DSC, byla použita rychlost ohřevu 5 °C/min. Měření probíhala v atmosféře dusíku s průtokem 40 ml/min.



Obr. 14 – Výsledky z charakterizace srovnávaných PE folii pomocí DSC. Data exportovaná ze softwaru pro DSC značky Mettler Toledo typ TGA/DSC1 Star System.

5.2 Identifikace vodných výluhů pomocí UV-VIS spektroskopie a plynové chromatografie s hmotnostním spektrometrem

Výsledky z měření UV-VIS spekter na přístroji Varian CARY 300 Conc UV-Visible Spectrophotometer vodných výluhů z porovnávaných PE folií, připravených při nastavené maximální teplotě 65 °C a teplotním rozdílem 40 °C po dobu 24 hodin jsou uvedeny na obr. 14. Vzhledem k výsledkům získaným z FTIR-ATR, kde byla detekována přítomnost glycerol monostearátu, byl připraven vodný roztok této látky jako srovnávací vzorek pro UV-VIS. Bylo použito 5 mg glycerol monostearátu na jeden litr vody. Dispergace této látky probíhala při 65 °C. Porovnání absorpčních píků pro tuto látku s příslušnými vodnými výluhy znovu potvrzuje přítomnost glycerol monostearátu ve vodných výluzích porovnávaných PE folií.



Obr. 15 – Výsledky z měření UV-VIS spekter vodných výluhů srovnávaných PE folií a referenčního vzorku.

Velikost ploch pod píky z UV-VIS systematicky odpovídají nižší či vyšší povrchové aktivitě vodných výluhů.

Tabulka 2 – přehled výsledků prvkové analýzy pro vodné výluhy porovnávaných PE folií

Popis vzorku		Koncentrace mg/l	
Název	Typ vzorku / folie	Uhlík	Dusík
Vzorek 1	Univerzální 1	5,86 ± 0,03	0,23
Vzorek 2	Univerzální 2	2,15 ± 0,02	0,18
Vzorek 3	Farmaceutický	1,45 ± 0,06	0,22
Vzorek 4	Univerzální recyklovaný	4,23 ± 0,11	0,27
Vzorek 5	Potravinářský	0,75 ± 0,05	0,19
Voda	Ultračistá	0,03	0,02

Prvková analýza obsahu organického uhlíku a dusíku byla provedena na přístroji *Total organic carbon analyzer TOC-L*, od firmy *Shimadzu*.

Zvýšený obsah dusíku ve vodných výluzích z PE folií naznačuje předpoklad přítomnosti dusíkatých aditiv, která se uvolnila z polymeru. Dle dostupných zdrojů [33] se nabízí vysvětlení, že zvýšený obsah dusíku mohou vykazovat uvolněné antioxidanty, stíněné aminy – HALS (více v kapitole 2.3.4 Stericky stíněné aminy). Zvýšené hodnoty přítomného dusíku rovněž odpovídají výsledkům z DSC pro píky objevující se kolem 200 °C, jak bylo diskutováno výše.

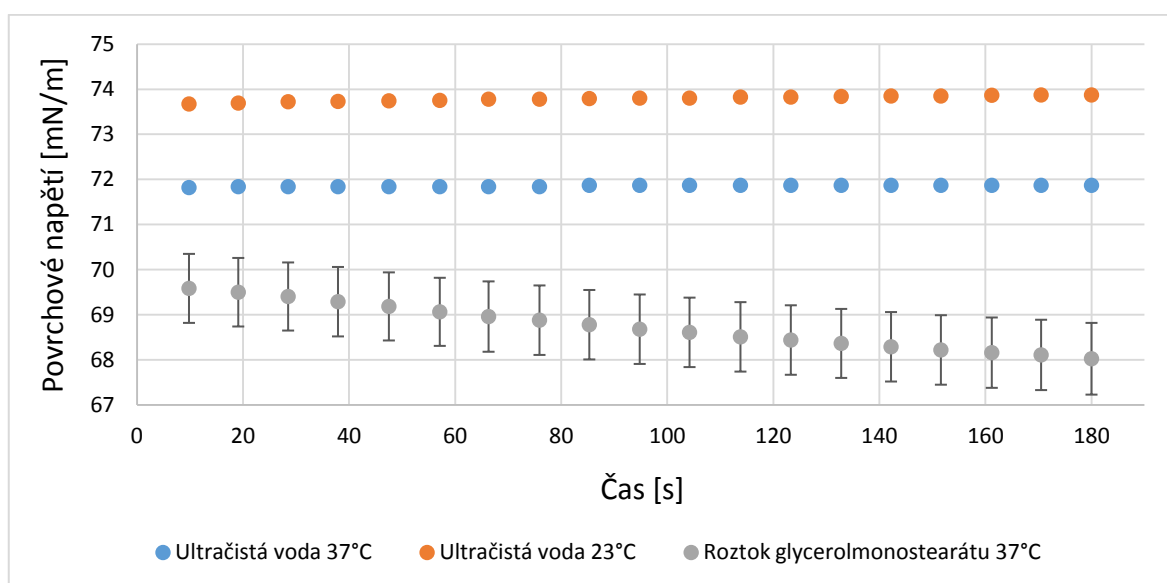
Za vyšší obsah uhlíku je s nejvyšší pravděpodobností zodpovědná přítomnost fenolických antioxidantů [35-37], nebo glycerol monostearátu.

5.3 Výsledky měření povrchového napětí vodných a fyziologických výluhů

Srovnávacím standardem z hlediska studia změn povrchové aktivity vodných výluhů z vzorků PE byla ultračistá voda a roztok glycerol monostearátu. Obr. 16 ukazuje průběh změn povrchového napětí pro čistou vodu měřenou při dvou rozdílných teplotách.

Ultračistá voda	Povrchové napětí σ [mN/m]	
Teplota měření	Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Změna hodnoty σ v časovém intervalu 10 až 180 s
23 °C	73,75	0,05
37 °C	71,84	0,20

Roztok glycerol monostearátu	Povrchové napětí σ [mN/m]	
Teplota měření	Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Změna hodnoty σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp. H ₂ O
23 °C	69,07 ± 0,76	-3,80

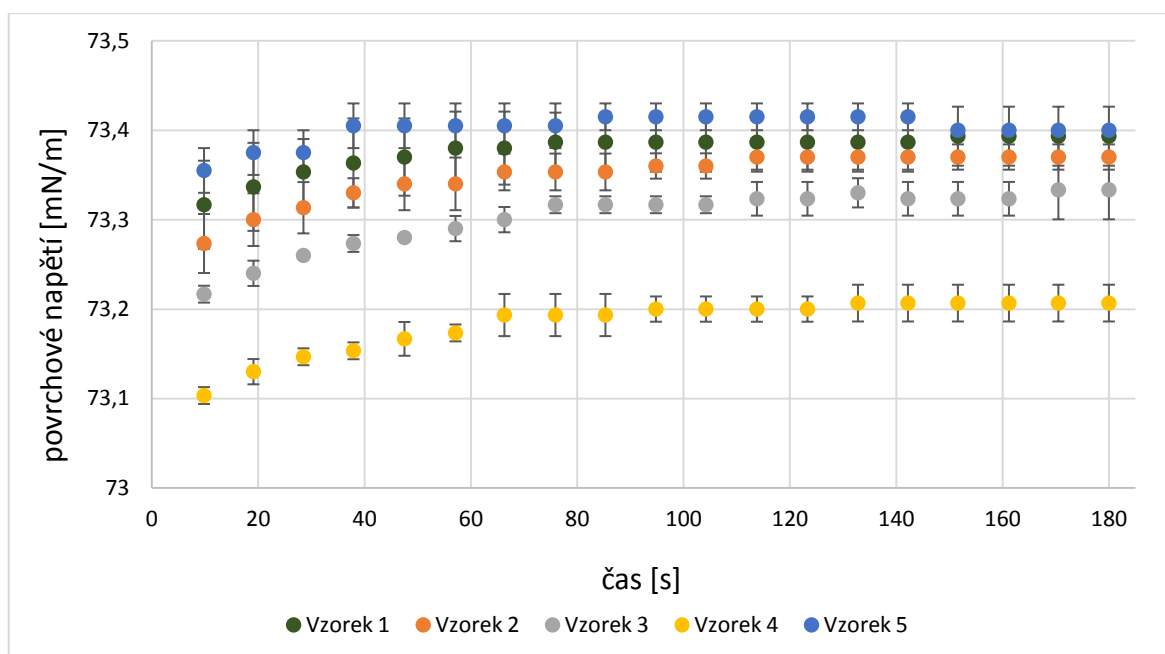


Obr. 16 – Výsledky z měření a porovnání změn povrchové aktivity jednotlivých vzorků ultračisté vody (tabulka nahoře). Výsledky z měření povrchového napětí ultračisté vody při 23 °C a 37 °C a roztoku glycerol monostearátu při 37 °C (graf dole).

Na obr. 16 je vidět, že se stoupající teplotou měření klesá povrchové napětí vody. S časem hodnoty povrchové aktivity zůstávají konstantní nebo mírně rostou, což je s největší pravděpodobností způsobené chybou použitého měřicího zařízení nebo spíše drobnými odchylkami teplot temperační lázně.

Maximální teplota zahřívání folie s H ₂ O [°C]	23
Teplotní gradient při zahřívání [°C]	0
Čas zahřívání [hod.]	24
Teplota měření změn povrchové aktivity [°C]	23

Popis vzorků		Povrchové napětí σ [mN/m]	
Název	Typ folie	Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozpouštědлу
Vzorek 1	Univerzální 1	73,38 ± 0,04	-0,28
Vzorek 2	Univerzální 2	73,34 ± 0,03	-0,30
Vzorek 3	Farmaceutický	73,29 ± 0,01	-0,34
Vzorek 4	Univerzální recyklovaný	73,17 ± 0,01	-0,46
Vzorek 5	Potravinářský	73,41 ± 0,03	-0,27



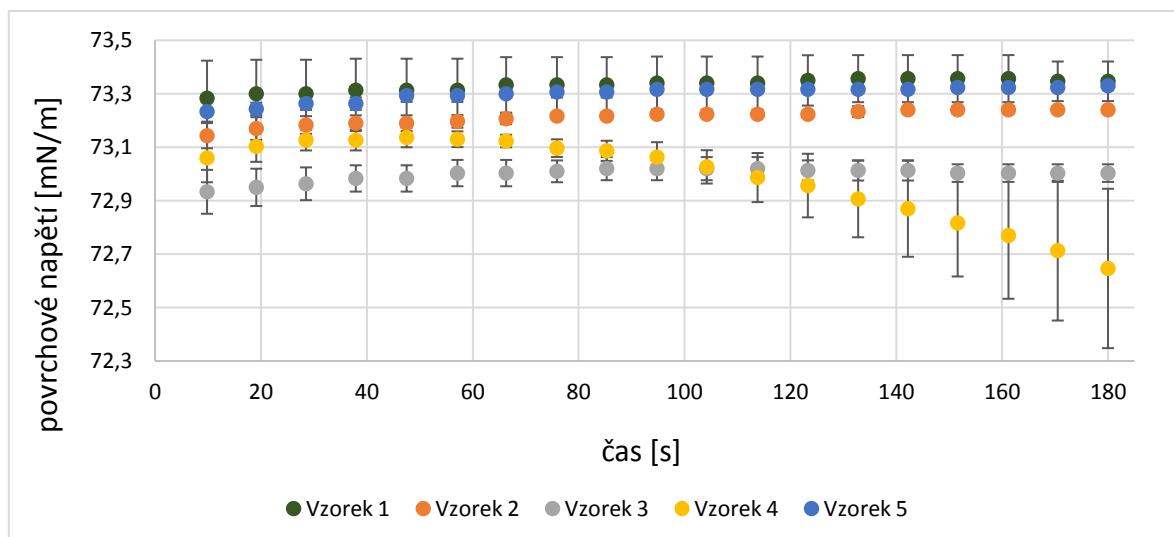
Obr. 17 – Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotě 23 °C s nulovým teplotním gradientem (graf dole).

Z obrázku je patrné, že při teplotě 23 °C s nulovým teplotním gradientem se do vodných výluhů neuvolňuje téměř žádná povrchově aktivní rezidua. Celkové poklesy povrchového napětí o max. 0,5 mN/m jsou zanedbatelné oproti hodnotám 70x vyšším hodnotám diskutovaným níže.

Poznámka: Pro zjednodušení a přehlednost jsou veškeré tabulky s hodnotami a popisy vzorků uvedeny u příslušného obrázku a označeny číslem tohoto obrázku.

Maximální teplota zahřívání folie s H ₂ O [°C]	40
Teplotní gradient při zahřívání [°C]	0
Čas zahřívání [hod.]	24
Teplota měření změn povrchové aktivity [°C]	23

Název	Typ obalu	Povrchové napětí σ [mN/m]	
		Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
Vzorek 1	Univerzální 1	73,31 ± 0,12	-0,32
Vzorek 2	Univerzální 2	73,20 ± 0,02	-0,43
Vzorek 3	Farmaceutický	73,00 ± 0,05	-0,67
Vzorek 4	Univerzální recyklovaný	73,13 ± 0,03	-1,02
Vzorek 5	Potravinářský	73,29 ± 0,02	-0,34

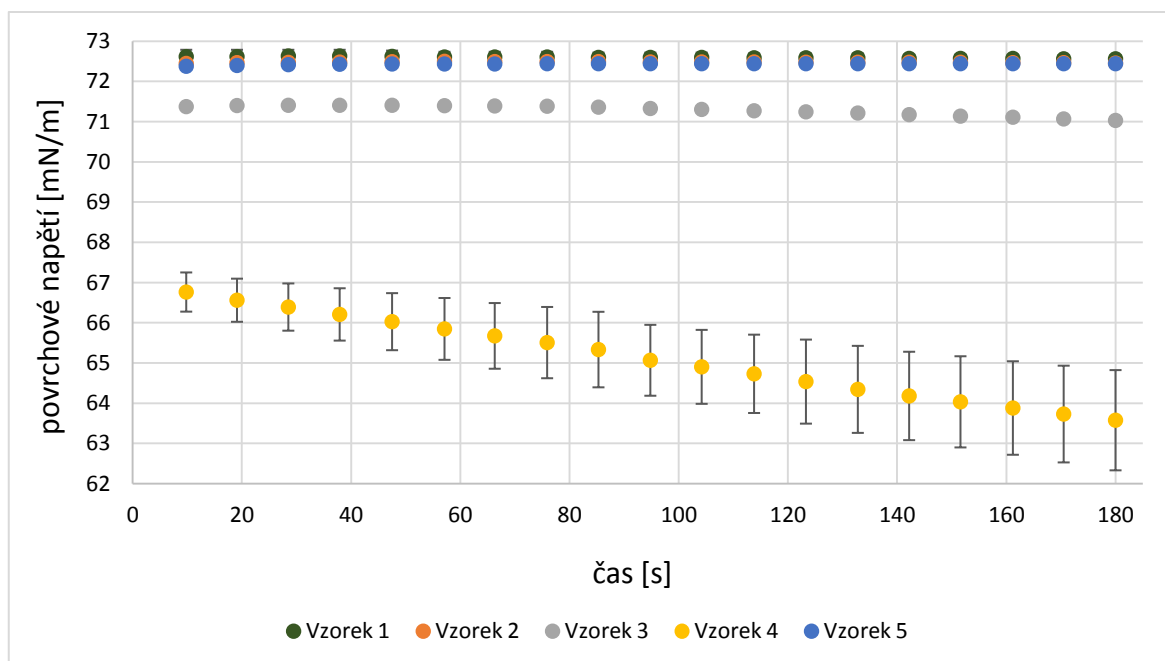


Obr. 18 – Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotě 40 °C s nulovým teplotním gradientem (graf dole).

Při zahřívání H₂O ve foliích při teplotě 40 °C s nulovým teplotním gradientem, začal Vzorek 4 – recyklovaný obal vykazovat mírně zvýšenou změnu povrchové aktivity. Ostatní vzorky nevykazovaly příliš rozdílné chování z hlediska změn povrchové aktivity oproti datům získaným pro teplotu 23 °C, viz. srovnání obr. 17 a 18.

Maximální teplota zahřívání folie s H ₂ O [°C]	50
Teplotní gradient při zahřívání [°C]	0
Čas zahřívání [hod.]	24
Teplota měření změn povrchové aktivity [°C]	23

Název	Typ obalu	Povrchové napětí σ [mN/m]	
		Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
Vzorek 1	Univerzální 1	72,61 ± 0,13	-1,11
Vzorek 2	Univerzální 2	72,50 ± 0,03	-1,21
Vzorek 3	Farmaceutický	71,40 ± 0,04	-2,64
Vzorek 4	Univerzální recyklovaný	65,85 ± 0,77	-10,09
Vzorek 5	Potravinářský	72,44 ± 0,01	-1,23

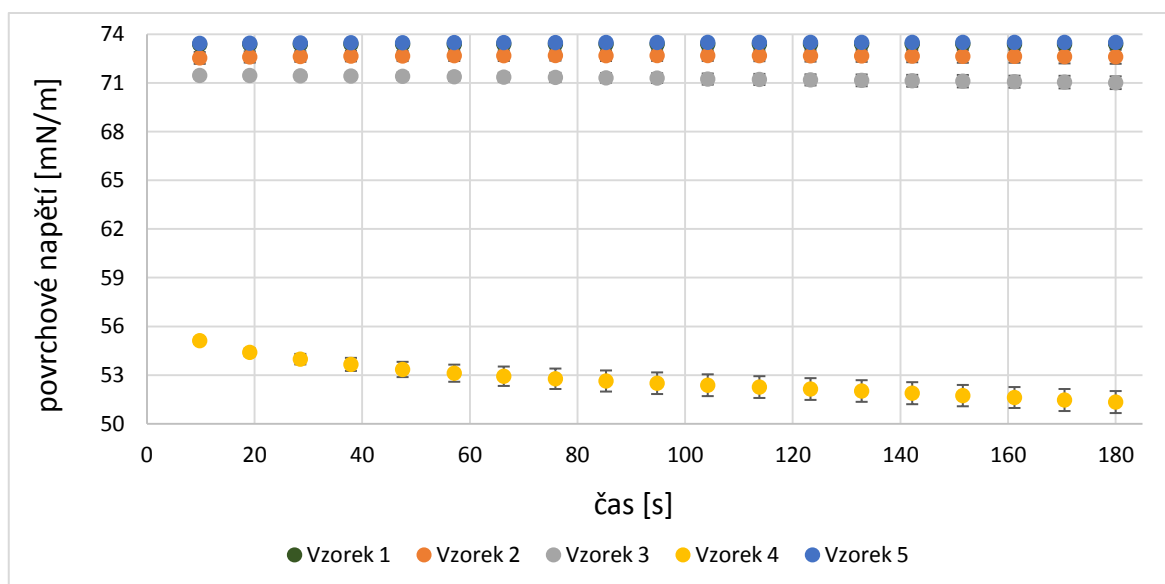


Obr. 19 – Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotě 50 °C s nulovým teplotním gradientem (graf dole)

Při zahřívání H₂O ve foliích při teplotě 50 °C s nulovým teplotním gradientem se již u vzorku 4 – recyklovaný obal projevuje významný nárůst povrchové aktivity. Hned za ním následuje vzorek 3 – farmaceutický obal vykazuje zvýšenou povrchovou aktivitou oproti všem ostatním vzorků. Nutno podotknout, že všechny vzorky oproti výše uvedené diskutované teplotě 40 °C vykazují mírně zvýšenou povrchovou aktivitu, viz. Obr. 18 a 19. Z toho plyne, že mezi 40 a 50 °C leží hraniční teplota pro uvolňování nízkomolekulárních látek, jak naznačují rovněž výsledky z DSC.

Maximální teplota zahřívání folie s H ₂ O [°C]	60
Teplotní gradient při zahřívání [°C]	0
Čas zahřívání [hod.]	24
Teplota měření změn povrchové aktivity [°C]	23

Název	Typ obalu	Povrchové napětí σ [mN/m]	
		Hodnota σ odečtená v čase 60s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
Vzorek 1	Univerzální 1	73,39 ± 0,05	-0,28
Vzorek 2	Univerzální 2	72,68 ± 0,33	-1,06
Vzorek 3	Farmaceutický	71,38 ± 0,25	-2,65
Vzorek 4	Univerzální recyklovaný	53,12 ± 0,53	-22,32
Vzorek 5	Potravinářský	73,49 ± 0,12	-0,17

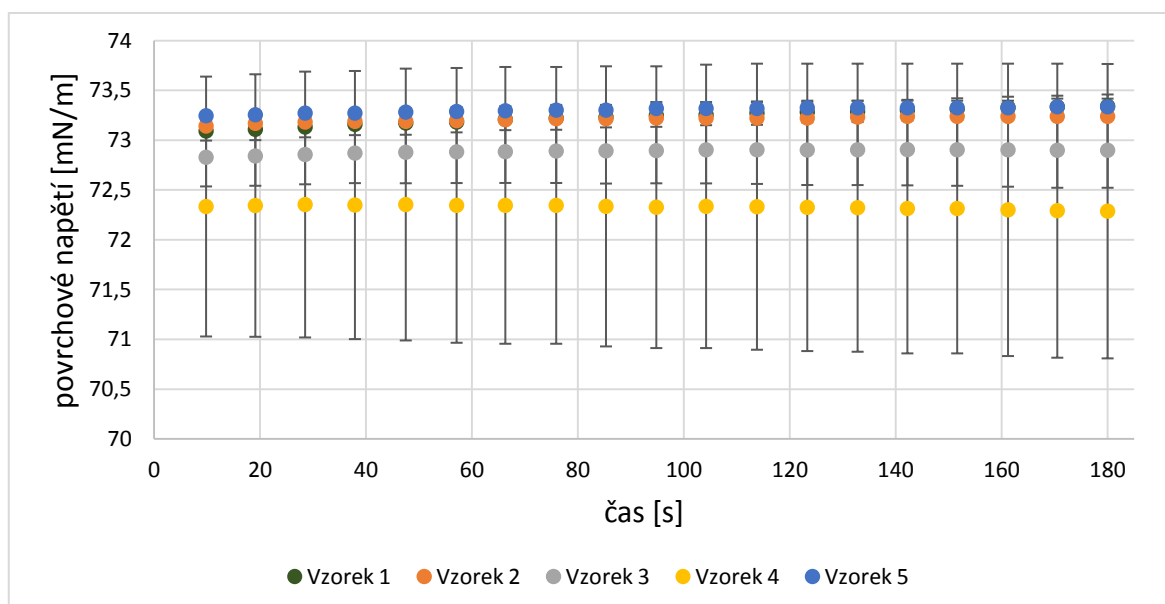


Obr. 20 – Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotě 60 °C s nulovým teplotním gradientem (graf dole)

V případě zorku 4 – recyklovaná folie můžeme při zvýšení teploty o dalších 10 °C, tj. z 50 °C na 60 °C, pozorovat další růst povrchové aktivity, což je úzce spojeno s uvolňováním dalších nízkomolekulárních látek z polymerní matrice. Zatímco ostatní vzorky nevykazují výraznější změnu povrchové aktivity, ba naopak se více blíží čistému rozpouštědлу.

Maximální teplota zahřívání folie s H ₂ O [°C]	40
Teplotní gradient při zahřívání [°C]	15
Čas zahřívání [hod.]	24
Teplota měření změn povrchové aktivity [°C]	23

Název	Typ obalu	Povrchové napětí σ [mN/m]	
		Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
Vzorek 1	Univerzální 1	73,18 ± 0,10	-0,33
Vzorek 2	Univerzální 2	73,20 ± 0,02	-0,43
Vzorek 3	Farmaceutický	72,88 ± 0,31	-0,77
Vzorek 4	Univerzální recyklovaný	72,35 ± 1,38	-1,38
Vzorek 5	Potravinářský	73,29 ± 0,04	-0,33

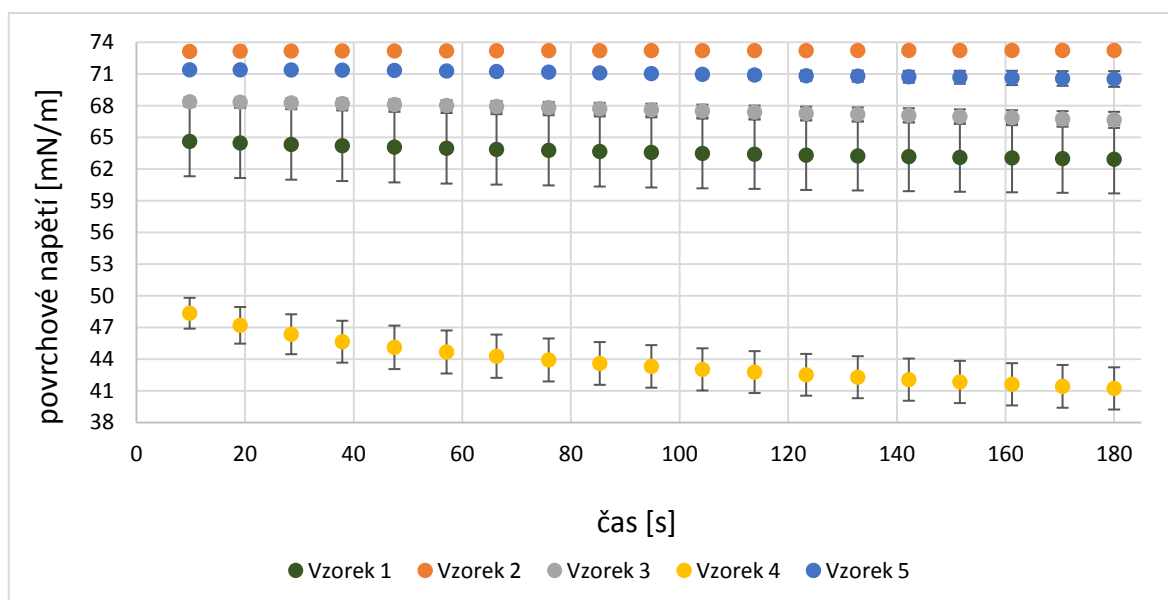


Obr. 21 – Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených za teploty 40 °C s teplotním gradientem 15 °C (graf dole).

V dalších krocích experimentu byly zkoumané typy folií umístovány do speciálně zkonstruovaného zařízení a vystavovány účinkům teplotního gradientu. Při relativně nízké teplotě 40 °C ve spodní části zkoumaných vzorků a teplotě 25 °C v její horní části vykazuje mírně zvýšenou povrchovou aktivitu pouze vzorek 4 – recyklovaná PE folie. Nicméně tato hodnota byla zjištěna s relativně velkou chybou, jak lze pozorovat na obrázku 21. Tato chyba ve skutečnosti není tak velká jak se zdá vzhledem k rozsahu osy pro povrchové napětí.

Maximální teplota zahřívání folie s H ₂ O [°C]	65
Teplotní gradient při zahřívání [°C]	40
Čas zahřívání [hod.]	24
Teplota měření změn povrchové aktivity [°C]	37

Název	Typ obalu	Povrchové napětí σ [mN/m]	
		Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
Vzorek 1	Univerzální 1	63,97 ± 3,34	-8,89
Vzorek 2	Univerzální 2	73,20 ± 0,02	1,42
Vzorek 3	Farmaceutický	68,03 ± 0,50	-5,79
Vzorek 4	Univerzální recyklovaný	44,68 ± 2,04	-30,59
Vzorek 5	Potravinářský	71,29 ± 0,11	-1,29

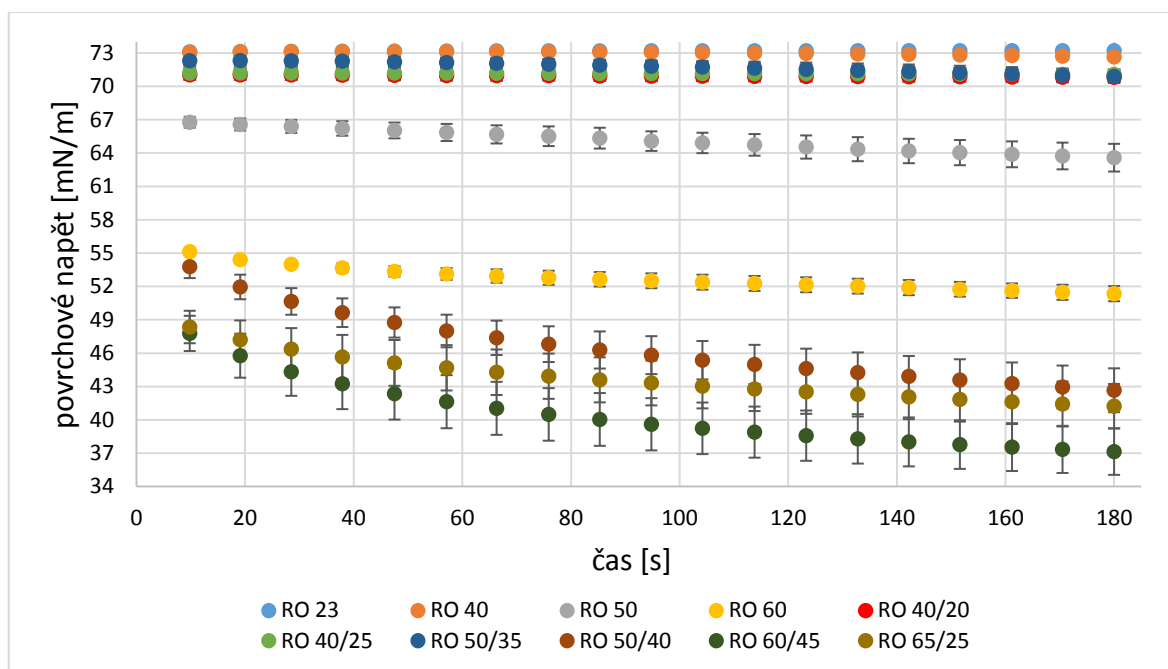


Obr. 22 – Parametry přípravy vodných výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných vodných výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity srovnávaných vzorků připravených při maximální teplotě 65 °C s teplotním gradientem 40 °C (graf dole).

Je patrné, že vyšší střední teplota a tomu odpovídající teplotní gradient způsobuje razantní uvolňování reziduí způsobujících nárůst povrchové aktivity vodného výluhu, vyjma vzorku 2 – univerzální obal a vzorku 5 – potravinářský obal, viz. obr. 22. Z porovnání těchto výsledků s předešlými, viz. Srovnání obr. 21 a 22, jasně plyne vliv střední hodnoty teploty a teplotního gradientu na uvolňování nízkomolekulárních frakcí ze zahřáté polymerní matrice vystavené intenzivnímu proudění kapaliny.

Doba modifikace [hod]	24
teplota měření [°C]	23

Recyklovaný obal (RO)	Nastavené teploty [°C]	Povrchové napětí σ [mN/m]	
		Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
		23	$73,17 \pm 0,01$
40	$73,13 \pm 0,03$	-1,02	
50	$65,85 \pm 0,77$	-10,09	
60	$53,12 \pm 0,53$	-22,32	
40/25	$71,18 \pm 0,24$	-2,60	
40/20	$70,97 \pm 0,21$	-2,86	
50/40	$47,99 \pm 1,74$	-31,01	
50/35	$72,14 \pm 0,41$	-2,79	
60/45	$41,63 \pm 2,39$	-36,53	
65/25	$44,68 \pm 2,04$	-30,59	

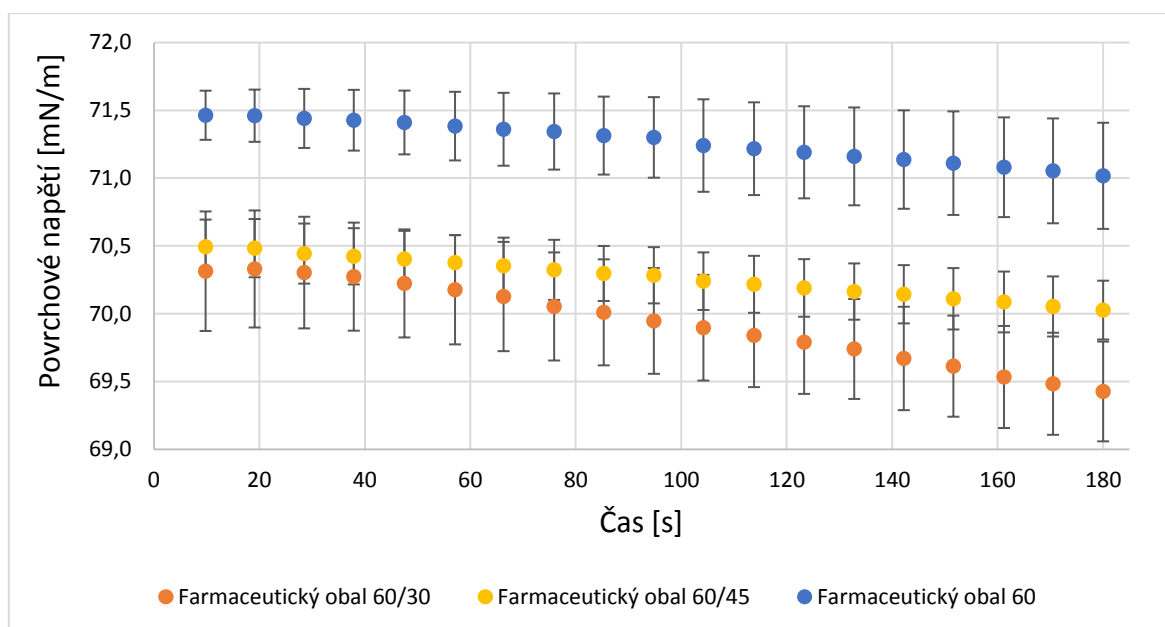


Obr. 23 - Parametry přípravy vodných výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných vodných výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity recyklovaného obalu (graf dole).

Obr. 23 porovnává získané výsledky pro vzorek 4 – recyklovaný obal. Z tohoto srovnání je opět jasně vidět vliv střední teploty a teplotního gradientu na změnu povrchové aktivity uvolněných látek do vodného výluhu.

Doba modifikace [hod]	24
teplota měření [°C]	23
Maximální nastavená teplota [°C]	60

Název	Povrchové napětí σ [mN/m]	
	Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
Farmaceutický obal 60	$71,38 \pm 0,25$	-2,65
Farmaceutický obal 60/45	$70,38 \pm 0,20$	-3,64
Farmaceutický obal 60/30	$70,18 \pm 0,40$	-4,24

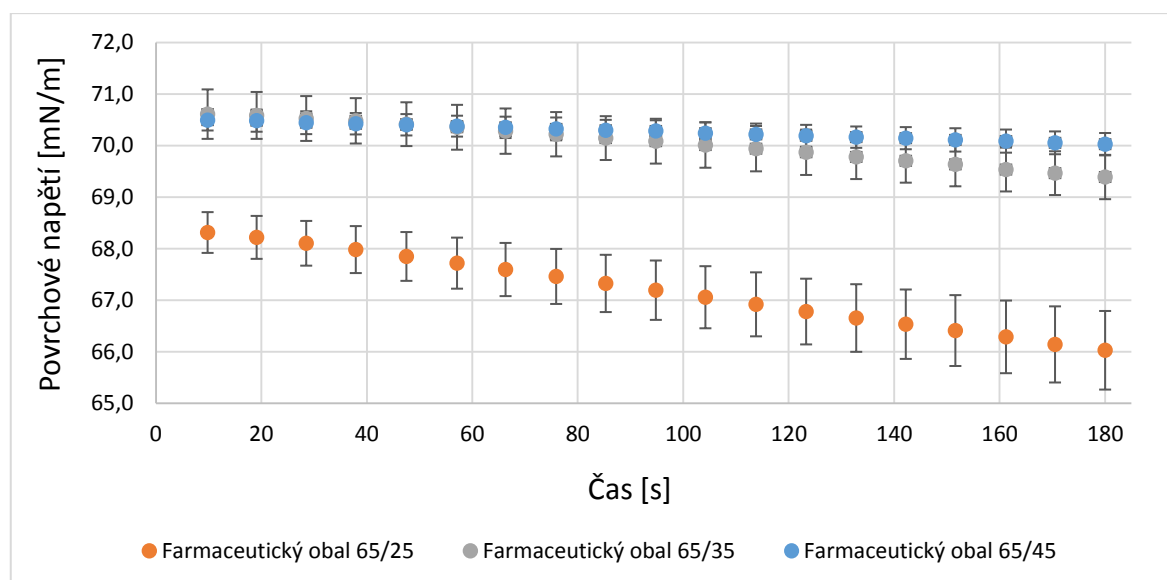


Obr. 24 - Parametry přípravy vodných výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných vodných výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity farmaceutického obalu při **maximální nastavené teplotě 60 °C** (graf dole).

Výsledky uvedené na obr. 24 a 25 shrnují změny povrchové aktivity vodných roztoků pro vzorek 3 – farmaceutický obal. Z těchto výsledků plyne, že při přiměřeně velkém teplotním gradientu není dominantní vliv střední teploty roztoku. To znamená, že i při snižující se střední teplotě (zvyšujícím se teplotním spádu) v roztoku roste míra uvolňování povrchově aktivních látek do vodných výluhů.

Doba modifikace [hod]	24
teplota měření [°C]	37
Maximální nastavená teplota [°C]	65

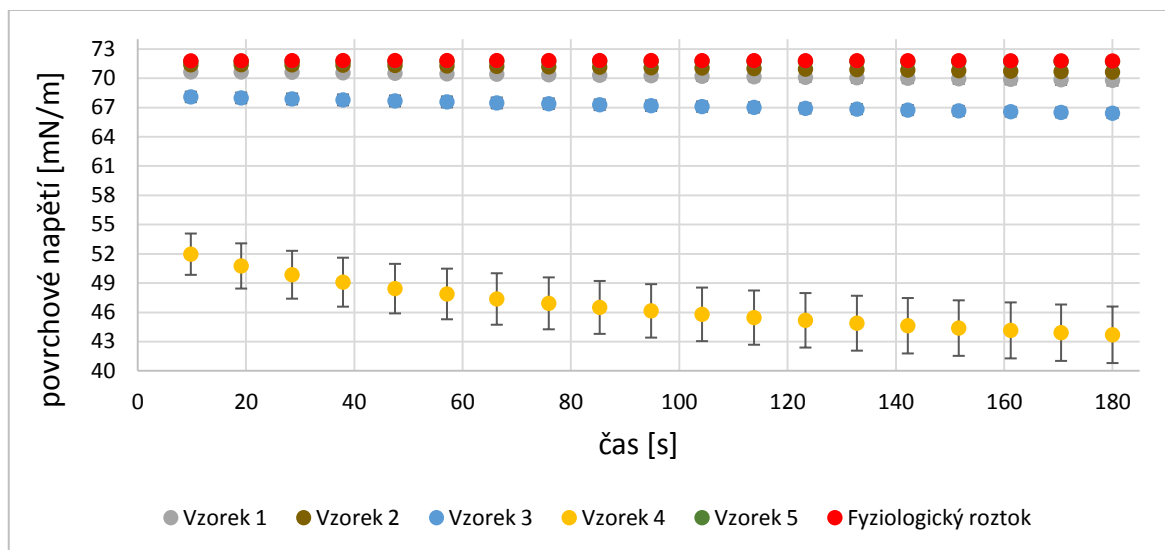
Název	Povrchové napětí σ [mN/m]	
	Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
Farmaceutický obal 65/45	$70,38 \pm 0,20$	-1,75
Farmaceutický obal 65/35	$70,36 \pm 0,44$	-2,39
Farmaceutický obal 65/25	$67,72 \pm 0,50$	-5,75



Obr. 25 - Parametry přípravy vodných výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných vodných výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity farmaceutického obalu při **teplotním gradientu 25 °C** (graf dole).

Doba modifikace [hod]	24
teplota měření [°C]	37
změna teplotního gradientu [°C]	40

Název	Typ obalu	Povrchové napětí σ [mN/m]	
		Hodnota σ odečtená v čase 60 s	Střední hodnota změny σ v časovém intervalu 10 až 180 s oproti čistému rozp.
Fyziologický roztok	-	$71,81 \pm 0,12$	-
Vzorek 1	Univerzální 1	$70,45 \pm 0,38$	-2,00
Vzorek 2	Univerzální 2	$71,26 \pm 0,02$	-1,15
Vzorek 3	Farmaceutický	$67,57 \pm 0,55$	-5,37
Vzorek 4	Recyklovaný	$47,88 \pm 2,60$	-28,08
Vzorek 5	Potravinářský	$71,73 \pm 0,16$	-0,07



Obr. 26 - Parametry přípravy fyziologických výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných fyziologických výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity všech vzorků připravených při **teplotním gradientu 40 °C** (graf dole).

V porovnání výsledků čistého fyziologického roztoku můžeme říci, že Vzorek 5 – Potravinářský nevykazoval žádnou přítomnost povrchově aktivních látek. Malý nárůst povrchové aktivity ukázal Vzorek 1 – Univerzální 1 a Vzorek 2 – Univerzální 2.

Vzorek 3 – Farmaceutický vykazoval změnu povrchové aktivity a Vzorek 4 – recyklovaný ukázal razantní nárůst, který prokazuje masivní uvolnění reziduí snižujících povrchové napětí. Test s fyziologickým roztokem byl proveden záměrně s ohledem na zamýšlenou aplikaci tohoto typu obalu jako nádoby pro rozpouštění biopolymerních systémů.

ZÁVĚR

V souladu s cílem práce byl studován vliv teploty a teplotního gradientu a z něj plynoucího organizovaného Rayleigh-Bénardova proudění na uvolňování reziduí z polyetylenových folií používaných pro různé aplikace (farmaceutické, potravinářské, univerzální – balení vzorků, atd.).

Prvním krokem bylo provedení analýzy složení pěti druhů folií. Každá folie byla vnitřní stranou podrobena FTIR-ATR spektroskopii, která odhalila (mimo polyethylenu) s 88,8% shodou přítomnost glycerol monostearátu, který se běžně přidává do polymeru jako antistatikum. Jako další metoda pro ověření složení folií byla použita diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), ze které byla zjištěna přítomnost stabilizátorů, respektive jejich nosičů, a upřesněno složení jednotlivých folií, kdy Univerzální obal 2 a Farmaceutický obal byly označeny jako čisté LDPE, Univerzální obal 1 a Recyklovaný obal jako směs LDPE a HDPE a Potravinářský obal jako čistý HDPE.

Z takto ověřených folií byly při různých maximálních teplotách a teplotních gradientech připraveny vodné a fyziologické výluhy, které byly primárně posuzovány z hlediska změn jejich povrchové aktivity, respektive povrchové aktivity uvolňovaných látek z PE. Z výsledků obecně vyplývá, že po překročení dané minimální teploty nad 40 °C bez a za přítomnosti teplotního gradientu lze pozorovat zvýšené uvolňování povrchově aktivních látek do vodných roztoků v závislosti na typu porovnávaných vzorků PE.

Obecně lze říci, že nejvíce povrchově aktivních látek uvolňoval do vodného roztoku Recyklovaný obal, následoval Farmaceutický obal a poté Univerzální obal 1. Univerzální obal 2 pouze mírně ovlivňoval povrchové napětí vodných roztoků jak při vyšší maximální teplotě, tak gradientu. Potravinářský obal může být označen jako nejstabilnější, což je dáno jednak uspořádáním a typem polymerních řetězců, tepelnou stabilitou a rovněž minimem aditiv vzhledem k jeho faktické aplikaci při vaření potravin.

Vybrané vodné výluhy, připravené na zařízení generujícím teplotní gradienty, byly analyzovány pomocí UV-VIS spektroskopie. Výsledky získané touto metodou korespondují se změnami povrchového napětí jednotlivých výluhů, kde ve většině případů vyšší hodnota absorpance odpovídá větší změně povrchového napětí, což souvisí s větším podílem uvolněných reziduí do vodných výluhů. Z porovnání spekter UV-VIS bylo zjištěno, že spektrum glycerol monostearátu se shoduje se spektry studovaných vodných výluhů.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SELKE, S.E., John D CULTER a Ruben J HERNANDEZ, *Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations*. 2nd ed., 2004, Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, ISBN: 1569903727.
- [2] *Polyethen (Polyethylene)*. Industry, T.E.C. 2014 [cit. 2015-03-28]; Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polyethene.html>.
- [3] *PE a PP*, Ústí nad Labem: Univerzita J. E. Purkyně.
- [4] NAYLOR, L., *LDPE*. Chemical Business, 2014. vol. 285, (no. 2335).
- [5] NOVPLASTA. *LDPE folie*. 2011 [cit. 2015-04-11]; Dostupné z: <http://www.novplasta.cz/ldpe-folie.html>.
- [6] PALIV, V. *Zpracování ropy*. [cit. 2015-03-28]; Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-51.aspx>.
- [7] *Cracking and related refinery processes*. Industry, T.E.C., 2014 [cit. 2015-03-28]; Dostupné z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/process-es/cracking-isomerisation-and-reforming.html>.
- [8] RAFF, R.A.V.a.J.B.A., *Polyethylene*. 1956, New York: Interscience publishers, ISBN: 9781114197633.
- [9] DUCHÁČEK, V., *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vydání, 2006, Praha: Vydavatelství VŠCHT. 278 s., ISBN: 80-7080-617-6.
- [10] LEPOUTRE, P. *The Manufacture of Polyethylene*. [cit. 2015-03-28]; Dostupné z: <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/polymers/10J.pdf>.
- [11] ZAVALA, V.M.B., Lorenz T, *Large-scale Parameter Estimation in Low-density Polyethylene Tubular Re-actors*. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2006. vol. 45 (no. 23): 7867-7881 s.
- [12] STOKLASA, K., *Makromolekulární chemie II: Polymerní materiály*. Skriptum. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [13] LENFELD, P., *Technologie II*. 1. vydání, 2005, Liberec: Technická univerzita v Liberci. 138 s., ISBN: 80-7372-037-x.
- [14] EMBLEM, A.a.H.E., *Packaging technology: fundamentals, materials and processes*. 2012, Philadelphia: Woodhead Pub. 579 p. , ISBN: 1845696654.
- [15] MASCIA, L., *The role of additives in plastics*. 1st ed., 1974, New York: Wiley, ISBN: 0470574100.

- [16] TOLINSKI, M., *Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO*. 1st ed., 2009, Oxford: William Andrew Publishing, ISBN: 9780815520511.
- [17] Corporation, P. *Processing Guide: OnCap Additives for Film Processing*. 2008 [cit. 2015-03-27]; Dostupné z: <http://www.polyone.com/en-us/Pages/default.aspx>.
- [18] FLICK, E.W., *Plastics Additives, 1 an Industry Guide*. 3rd ed. 2001, Burlington: Elsevier, ISBN: 9780815518624.
- [19] MURPHY, J., *Additives for plastics handbooks*. 2nd ed., 2001, New York, USA: Elsevier Science Ltd., ISBN: 1856173704.
- [20] NOGUCHI, N., N. Etsuo, *Phenolic Antioxidants*. Free Radical Biology and Medicine, 2000. vol. 28 (no. 10): 1538-1546 p.
- [21] NERI, C., S. COSTANZI, R.M. RIVA, R. FARRIS a R. COLOMBO, *Mechanism of action of phosphites in polyolefin stabilisation*. Polymer Degradation and Stability, 1995. vol 49, s. 65-69
- [22] DESAI, S.M., Jitendra K. PANDEY, R.P. SINGH a Jan F. RABEK, *A novel photoadditive for polyolefin photostabilization: hindered amine light stabilizer*. Macromolecular Symposia, 2001. vol 169: 121-128 p.
- [23] GIJSMAN, P., *New Synergists for Hindered Amine Light Stabilizers*. Polymer, 2002. vol. 43(no. 5): 1573-1579 s.
- [24] GIBSON, J., *Flame Retardant*. ECN-European Chemical News, 2004. vol. 81.
- [25] MAILE, F.J.P., Gerhard; REYNDERS, Peter, *Effect Pigments-past, Present and Future*. Progress in Organic Coatings, 2005. vol. 54(no. 3): 150-163 s.
- [26] *'Advantage' Colorants for Polyolefins*. Additives for Polymers, 1995(no. 66).
- [27] WHEELER, I., *Metallic Pigments in Polymers*. 1981, New York: Oxford University Press. 227 p.
- [28] SCHNABEL, W., *Polymer degradation: principles and practical applications*. 1981, New York: Oxford University Press. 227 p., ISBN: 0195207394X.
- [29] KUČEROVÁ, I., *Koroze a degradace polymerních materiálů Ústav chemické technologie restaurování památek*.
- [30] SALVALAGGIO, M.B., Roberto; FORNAROLI, Marco; FANUTTI, Sergio; PALMERY, Stefano; BATTISTEL, Ezio. , *Multi-component Analysis of Low-density Polyethylene Oxidative Degradation*. Polymer Degradation and Stability, 2006. vol. 91(no. 11): 2775-2785 s.

- [31] MLEZIVA, J.a.J.Š., *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vydání, 2000, Praha: Sobotáles. 537s., ISBN: 8085920727.
- [32] CROMPTON, T.R., *Thermo-oxidative degradation of polymers*. 1. vydání, 2010, Shrewsbury: Ismithers, ISBN: 9781615836505.
- [33] MASSEY, S.A., A; RJEJ, A; ROY, D., *Action of Water in the Degradation of Low-density Polyethylene Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Express Polymer Letters, 2007. vol. 1(no. 8): 506-511 s.
- [34] *Oxidative degradation of high density polyethylene pipes exposure to drinking water disinfectants*. Inc, E.S. 2009; Dostupné z: <http://hdpeoxidation.com/>.
- [35] GEDDE, U.V., J; LEIJSTROM, H; IFWARSON, M. , *Long-term Properties of Hot-water Polyolefin Pipes – a Review*. Polymer Engineering and Science, 1994. vol. 34(no. 24): 1773-1787 s.
- [36] BERTOLDO, M.C., Francesco, *Water Extraction and Degradation of a Sterically Hindered Phenolic Antioxidant in Polypropylene Films*. Polymer, 2004. vol. 45(no. 26): 8751-8759 s.
- [37] BROCCA, D.A., E; MOSBæk, H. , *Identification of Organic Compounds Migrating from Polyethylene Pipelines into Drinking Water*. Water Research. Vol. 36(no. 15): 3675-3680 s.
- [38] HENRY, J.L., Ascencion L. RUAYA a Andrew GARTON., *The kinetics of polyolefin oxidation in aqueous media*. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1992. vol. 30(no. 8): 1693-1703 s.
- [39] GEUSKENS, G., *Degradation and stabilisation of polymers*. 1975, London: Applied Science Publishers. 203 p., ISBN: 08-533-4639-9.
- [40] COLINET, P., J LEGROS a Manuel G VELARDE, *Nonlinear dynamics of surface-tension-driven instabilities*. 1st ed. 2001, New York: Wiley-VCH. 512 p., ISBN: 35-274-0291-8.
- [41] CHANDRASEKHAR, S., *Plasma physics, hydrodynamic and hydromagnetic stability, and applications of the tensor-virial theorem*. International series of monographs on physics. 1989, Chicago: University of Chicago Press. 585 p., ISBN: 02-261-0097-9.
- [42] GmbH, K. *Wilhelmy plate method*. [cit. 2015-05-05]; <http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/wilhelmy-plate-method/>.
- [43] WUNDERLICH, B., *Thermal analysis*. 1990, Boston: Academic Press. 450 p., ISBN: 0127656057.

-
- [44] ROEGES, N.P., *A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures*. 1994, New York: Wiley. 340 p., ISBN: 04-719-3998-6.
- [45] MISRA, P.a.M.A.D., *Ultraviolet spectroscopy and UV lasers*. Practical spectroscopy. 2002, New York: Marcel Dekker. 569 p., ISBN: 0824706684-.
- [46] SHIMADZU. *TOC Analyzers*. 2014; <http://www.shimadzu.com/>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

FTIR-ATR	Fourier transform infrared spectroscopy – Attenuated total reflectance
UV-VIS	Ultraviolet – visible
LDPE	Nízko-hustotní polyetylen
HDPE	Vysoko-hustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízko-hustotní polyetylen
MDPE	Polyetylen o střední hustotě
UHMWPE	Polyetylen o vysoké molekulové hmotnosti
ICI	Imperial Chemical Industries
Dsp	Dílů na sto polymerů
ESD	Electrostatic discharge
AO	Antioxidant
OH	Hydroxylová skupina
HALS	Hindered amine light stabilizers – stíněné aminy
ROO·	Peroxy radikál
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
ROOH	Hydroperoxid
-OR	Alkoxy substituent
NO·	Nitroxylový radikál
NOR	Alkoxyamin
RH	Retardér hoření
H·	Vodíkový radikál
OH·	Hydroxylový radikál
TiO ₂	Oxid titaničitý

Al	Hliník
CoO·Al ₂ O ₃	Kobaltová modř
AB	Antiblokační činidla
RH*	Polymerní řetězec
R·	Alkylový radikál
O ₂	Kyslík
RO·	Alkoxy radikál
HOO·	Perhydroxylový radikál
H ₂ O ₂	Peroxid
OH ⁻	Hydroxylový anion
H ⁺	Vodíkový kation
<i>a</i>	Koeficient objemové teplotní roztažnosti
<i>g</i>	Gravitační konstanta
ΔT	Změna teploty
<i>d</i>	Tloušťka
κ	Koeficient teplotní vodivosti
<i>v</i>	Kinematická viskozita
Pt	platina
<i>F</i>	Síla
<i>L</i>	Obvod
γ	Mezifázové napětí kapaliny
θ	Kontaktní úhel
<i>S</i>	Plocha
ρ	Hustota
CCD	Charge-coupled device

NDIR	Nedisperzní infračervený snímač
NO	Oxid dusnatý
NO ₂	Oxid dusičitý
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
TOC-L	Total organic carbon analyzer
σ	Povrchové napětí
Rozp.	Rozpouštědlo
RO	Recyklovaný obal

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 – Schéma trubkového reaktoru.</i>	15
<i>Obr. 2 – Schéma extrudéru. [14]</i>	17
<i>Obr. 3 – Schéma části extrudéru – šnek. [14]</i>	18
<i>Obr. 4 – Schéma vyfukovací linky [14]</i>	18
<i>Obr. 5 – Licí linka. [14]</i>	19
<i>Obr. 6 – Zjednodušená vizualizace autooxidačního cyklu polymeru. [16]</i>	33
<i>Obr. 7 – Mechanismus hydrolytické degradace LDPE. [33]</i>	36
<i>Obr. 8 – Schéma zařízení pro generaci teplotních gradientů.</i>	40
<i>Obr. 9 – Rayleigh-Bénardova konvekce v kapalině uzavřené mezi dvěma vodivými deskami. [39]</i>	41
<i>Obr. 10 – Schéma Wilhelmyho metody. [42]</i>	42
<i>Obr. 11 – Princip FTIR-ATR spektroskopie. [44]</i>	44
<i>Obr. 12 – FTIR-ATR spektra všech typů vzorků PE folií.</i>	46
<i>Obr. 13 – a) FTIR spektrum vnitřní strany folie Vzorku 4 – recyklovaný obal, b) FTIR spektrum glycerol monostearátu z databáze od firmy Thermo Scientific.</i>	47
<i>Obr. 14 – Výsledky z charakterizace srovnávaných PE folií pomocí DSC. Data exportovaná ze softwaru pro DSC značky Mettler Toledo typ TGA/DSC1 Star Systém.</i>	48
<i>Obr. 15 – Výsledky z měření UV-VIS spekter vodných výluhů srovnávaných PE folií a referenčního vzorku.</i>	49
<i>Obr. 16 – Výsledky z měření a porovnání změn povrchové aktivity jednotlivých vzorků ultračisté vody (tabulka nahoře). Výsledky z měření povrchového napětí ultračisté vody při 23 °C a 37 °C a roztoku glycerol monostearátu při 37 °C (graf dole).</i>	51
<i>Obr. 17 – Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotě 23 °C s nulovým teplotním gradientem (graf dole).</i>	52
<i>Obr. 18 – Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotě 40 °C s nulovým teplotním gradientem (graf dole).</i>	53

- Obr. 19 – *Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotě 50 °C s nulovým teplotním gradientem (graf dole)*..... 54
- Obr. 20 – *Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotě 60 °C s nulovým teplotním gradientem (graf dole)*..... 55
- Obr. 21 – *Parametry úpravy vzorků (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity (druhá tabulka) a srovnání výsledků měření povrchové aktivity všech vzorků připravených za teploty 40 °C s teplotním gradientem 15 °C (graf dole)*..... 56
- Obr. 22 – *Parametry přípravy vodných výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných vodných výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity srovnávaných vzorků připravených při maximální teplotě 65 °C s teplotním gradientem 40 °C (graf dole)*..... 57
- Obr. 23 - *Parametry přípravy vodných výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných vodných výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity recyklovaného obalu (graf dole)*..... 58
- Obr. 24 - *Parametry přípravy vodných výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných vodných výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity farmaceutického obalu při maximální nastavené teplotě 60 °C (graf dole)*..... 59
- Obr. 25 - *Parametry přípravy vodných výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných vodných výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity farmaceutického obalu při teplotním gradientu 25 °C (graf dole)*..... 60
- Obr. 26 - *Parametry přípravy fyziologických výluhů (první tabulka), porovnání změn povrchové aktivity získaných fyziologických výluhů (druhá tabulka) a grafické srovnání změn povrchové aktivity všech vzorků připravených při teplotním gradientu 40 °C (graf dole)*..... 61

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1 – přehled použitých vzorků</i>	39
<i>Tabulka 2 – přehled výsledků prvkové analýzy pro vodné výluhy porovnávaných PE folií.....</i>	50