

Bariérové vlastnosti nanokompozitů typu polyolefín/jíl

Libuše Václavková





UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ
Fakulta technologická

Ústav: Polymerních materiálů a technologie Školní rok : 2004/2005

Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů

Obor: Polymerní materiály a technologie

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

pro Libuši Václavkovou

téma Bariérové vlastnosti nanokompozitů typu polyolefin/jíl

Zásady pro vypracování :

Proveďte literární rešerši na dané téma, zhodnoťte dosavadní stav výzkumu a užívané metodiky hodnocení a zkuste odhadnout příští směr výzkumu.

Seznam odborné literatury : dle doporučení vedoucí bakalářské práce

Vedoucí diplomové práce : Ing. Dagmar Měřínská, Ph.D.

Datum zadání bakalářské práce :

Datum odevzdání bakalářské práce :

L.S.

Doc.Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

Doc.Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan

Ve Zlíně dne _____

Děkuji vedoucí bakalářské práce Ing. Dagmar Měřínské, Ph.D. za odborné vedení poskytnutí konzultací, cenné rady a připomínky při zpracování bakalářské práce.

Rodině za trpělivost, morální a finanční podporu.

Souhlasím s tím, že s výsledky mé práce může být naloženo podle uvážení vedoucího bakalářské práce a ředitele ústavu. V případě publikace budu uvedena jako spoluautor.

Prohlašuji, že jsem na celé bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 03. 06. 2005

.....

podpis

ABSTRAKT

Abstrakt česky

Cílem předkládané práce bylo zmapovat současnou situaci v oblasti přípravy nanokompozitních polymerních materiálů založených na polyolefinické matrici a určených pro aplikaci v obalovém průmyslu.

Studium polyethylenových nanokompozitů a možnost jejich použití v obalovém průmyslu se rozšířilo zejména v poslední době. Důvodem zájmu o tyto typy materiálů v obalové technice je schopnost nanoplňiva vytvořit v polymerní matrici takové uspořádání, kde částice např. montmorillonitu vytvoří překážky v cestě pronikajícím plynu, tím prodlouží jeho cestu a tím zlepší bariérové vlastnosti. Zejména jsou hodnoceny propustnosti pro plyny – kyslík, oxid uhličitý, dusík a vodní páry.

Z provedené studie se dá vyvodit, že tyto typy nanokompozitních materiálů se budou stále více uplatňovat v praxi, protože se zachováním transparentnosti můžeme dosáhnout významného zlepšení vlastností s nižším plněním.

Abstrakt ve světovém jazyce

The aim of this work was to evaluate the current situation in an area of nanocomposites based the polyolephines, which could be used in a packaging industry.

A study of PE nanocomposites and an use it in the packaging industry has been developed recently. The reason of this interest is the ability of nanofiller to create in a polymer matrix such arrangement, where the particles of montmorillonite make a barrier to the gas permeability, to longer the way for it and due to it is possible to improve the barrier properties. The main evaluated permeabilities are these for oxygen, carbon dioxide, nitrogen and water vapours.

Based on the study, it is possible to say, that this types of the nanocomposite materials will be widely used as a package materials, because with the keeping of a transparency we can reach the better properties using the lower loading.

OBSAH

1. ÚVOD.....	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	9
2.1. Polyolefiny	9
2.1.2. Polyethylen (PE).....	9
2.1.3. Polypropylen (PP)	11
2.1.4. Poly-1-buten	14
2.1.5. Poly-4-methyl-1-penten (PMP).....	14
2.2. Jíly	15
2.2.1. Fylosilikáty	16
Planární fylosilikáty	17
Tetraedrická síť	17
Oktaedrická síť	18
Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí	20
2.2.2. Montmorillonit	21
Organofilizace	22
Ion-výměnná metoda (mokrá metoda)	22
Ion-dipólová metoda.....	23
2.2.3. Nanokompozity	24
2.2.4. Výroba fólií	27
Válcované fólie.....	27
Vytlačované fólie	29
Vyfukované fólie	31
Lité fólie	32
Řezané fólie	34
Výroba smrštitelné fólie	35
2.2.5. PE a PP fólie.....	36
2.3. Bariérové vlastnosti.....	37
2.3.1. Teorie propustnosti.....	38
2.3.2. Propustnost plynů	39
2.3.3. Propustnost aromatických látek.....	42
2.3.4. Nanokompozity v obalové technice	42
3. PRAKTICKÁ ČÁST.....	44
4. ZÁVĚR.....	48
5. POUŽITÁ LITERATURA	49

1. ÚVOD

Definicí jílu se vědci zabývali již v šestnáctém století. Dlouhou dobu se problém řešil až počátkem roku 1995 a po usnesení komise AIPE byl jíl rozdělen na jílové minerály a doprovodné látky. Důvodem zájmu o jílové minerály je schopnost přijímat do své krystalické struktury organické látky. Druhý, neméně významný důvod zájmu o tyto minerály, je možnost získat z nich v polymerní matrici „lístky“ plniva s nanorozměry a velkým aspektálním poměrem. Toto umožňuje dosáhnout zlepšení vlastností nanokompozitních materiálů s mnohem nižším plněním ve srovnání s běžnými typy plniv. Součástí jílu tedy bývají fylosilikáty s vrstvenou strukturou. Kromě nich mohou být v jílech obsaženy i jiné minerály. Nejvíce používaný vrstvený jílový minerál je montmorilonit, převážně používaný jako nanoplivo. Aluminosilikátové destičky o tloušťce 1nm a plošném rozměru 0,5-1 nm jsou základním morfologickým elementem nanopliva. Vhodná úprava polárního polymeru a jílu přináší úpravu vzájemné snášenlivosti a zvýšení mezivrstevné vzdálenosti. To závisí na organofilizaci, tj. úpravě vrstevnatého materiálu (MMT) pomocí organických látek. Dalším důležitým činitelem ovlivňujícím konečný výsledek je kompondace, tj. míchání polymeru a upraveného jílu (MMT). K dosažení lepší mísitelnosti montmorilonitu s polymerní matricí vyžaduje MMT speciální chemickou modifikaci, aby se změnil hydrofilní charakter na organofilní pomocí organofilizace. (1,2)

Polymerní nanokompozity spolu s jílovými minerály představují aktuální trend v materiálovém výzkumu. Nacházejí uplatnění především v obalové technologii pro potravinářský průmysl. Kompozitní materiál je složen z více složek. Jejich vlastnosti se navzájem doplňují a dotvářejí fyzikální vlastnosti konečného produktu. Předpona nano charakterizuje velikost materiálu v nano jednotkách. Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem je složen s jílových částic, ty jsou interkalovány polymerním řetězcem, obaleny a stmeleny polymerní matricí. (3,4)

Bariérové vlastnosti jsou především důležité v obalové technologii. Jedná se převážně o propustnost plynů, vlhkosti a organických par, které jsou důležitým parametrem v potravinářském průmyslu. K tomu abychom zabránili průchodu permeatu (pronikající látky) se používají vrstvené materiály. Propustnost je závislá na různých faktorech např. na struktuře a stupni změkčení polymeru apod. V praxi jsou důležité dva základní principy transportu hmoty vrstvou obalového materiálu. První je pórový efekt,

jde o transport mikroskopickými póry či trhlinami. U dostatečně tenké fólie rychle klesá s rostoucí tloušťkou až je eliminován. Systémy, kdy polymerní vrstva obsahuje větší množství kapalin nebo rozpuštěných par, mají podstatně odlišné chování od průběhu při nízkých koncentracích plynů a par. V druhém případě se jedná o rozpouštěcí a difúzní efekt tj. aktivovaná difúze čili propustnost. V roce 1855 Adolf Fick předložil zákon o difúzi hmoty jako analogii Fourierova zákona o sdílení tepla a Ohmova zákona vedení elektřiny. Na poměrech difúzi jsou založeny jeho dva zákony. V roce 1866 Graham objevil propustnost zahrnující rozpuštění penetrantu a dále prostup difúzní membránou podobně jako vrstvou kapaliny. (5)

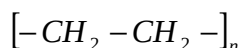
Struktura polymeru má vliv na průchod molekul materiálem. Přítomnost funkčních skupin má nestejný vliv na plyny a vodní páru. Polymery obsahující polární OH skupinu vykazují výborné bariérové vlastnosti pro plyn, ale špatné pro vodu. Naopak nepolární polymery mají výborné bariérové vlastnosti pro vodu. Obecně bariérové vlastnosti jsou podmíněny stupněm polarit (přítomnosti -OH, -CN, -COOH skupin apod.), tuhostí makromolekulární sítě, inertností polymeru k permeatu, pravidelné uspořádání řetězce, symetrii molekul, vyšší stupeň krystalinity, orientace makromolekul, propustnost amorfních polymerů pod T_g a vlivem změkčení. Přídavkem nanoplňiva do polymerní matrice vznikne mnohonásobná překážka podobající se labyrintu, čím znesnadňuje přímou difúzi plynů nebo vodních par v polymeru. (6)

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Polyolefiny

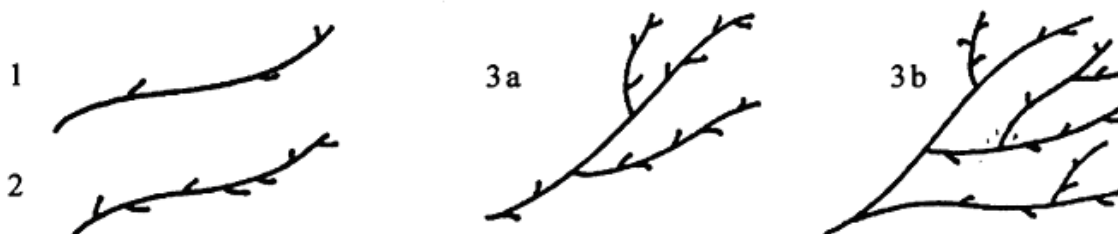
Polyolefiny jsou největší skupinou vyráběných syntetických polymerů, hlavní zásluhu na tom mají dva polymery a to polyethylen a polypropylen, jejichž spotřeba byla velká. Důvodem jsou jednak levné petrochemické suroviny, zemní plyn ropa, z nichž jsou monomery získávány krakováním a rektifikací, jednak specifické vlastnosti polyolefinů a jejich snadná zpracovatelnost různými technologickými postupy. (7)

2.1.2. Polyethylen (PE)



Obr. 1. strukturní vzorec polyethylenu (8)

Základní strukturou je uhlovodíkový řetězec, který nemá žádné substituenty. PE je vyráběn různými postupy a tvoří širokou škálu produktů s různými zpracovatelskými i užitnými vlastnostmi. Rozmanitost vlastností je výsledkem rozdílů v míře krátkého větvení polymerních řetězců a tím i v obsahu krystalické fáze a rovněž rozdílů v molekulové hmotnosti jednotlivých typů PE. Produkty s různým stupněm krystalinity se liší hustotou a právě hustota polymeru, spolu s charakterizací tvaru řetězce, se stala základem pro třídění polyethylenů. Základními typy jsou LDPE, HDPE a LLDPE, MDPE a UHMWPE. Rozdíly ve tvaru polymerních řetězců tří základních typů jsou důsledkem různých polymeračních mechanismů a kopolymerace s α -olefiny.(7)



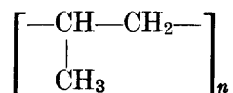
Obr.2. Typy PE: 1- HDPE, 2- LLDPE (krátké větvení), 3 – LDPE (dlouhé a krátké větvení) (3)

PE je tuhá látka, v tenkých vrstvách nebo filmech ohebná, elastická, téměř průhledná. Na omak má voskovitý charakter. Všechny PE mají vysokou krystalinitu. Teplota tání se pohybuje mezi 105 °C až 136 °C. Má vysokou houževnatost a tažnost, je velmi stálý proti chemickým činidlům a za normální teploty se nemění účinkem H_2SO_4 , HCl , HNO_3 i HF . Jeho stálost je omezená proti oxidačním činidlům. Za normální teploty se nerozpouští v žádném rozpouštědle, při teplotách nad 50°C se většina typů PE rozpouští v aromatických nebo chlorovaných uhlovodících či v dekalinu. LDPE se při teplotách nad 70°C úplně rozpouští v p-xylynu, HDPE se rozpouští nad 100°C. Svými dielektrickými vlastnostmi a nízkou hustotou se PE podobá alkalickým uhlovodíkům. Polyethylen nepropouští vodní páru a je mrazuvzdorný. Absorbuje tuky, uhlovodíky, aminy, ketony i jiné kapalné organické sloučeniny, které jim zvolna difundují. Podléhá studenému toku a má sklon k praskání pod napětím. Nestabilizovaný PE patří mezi plasty s nízkou odolností proti povětrnosti, zejména proti slunečnímu záření. Rychlost fotooxidačního odbourávání stoupá s koncentrací terciálních uhlíků v řetězcích a klesá s rostoucí krystalinitou, poněvadž k fotooxidaci dochází hlavně v amorfních oblastech polymeru. Pevnost v tahu klesne v našich klimatických podmínkách na polovinu asi za 10 měsíců při jeho vystavení povětrnosti. Antioxidanty v PE mají vysokou stabilizační účinnost proti tepelné oxidaci. Jedno procento vhodného absorbentu UV-záření zvýší u fólií tloušťky 0,4 mm životnosti z 1 roku na 10 let. Nejúčinnějším stabilizátorem PE jsou saze. Odolnost proti povětrnosti se zvyšuje přidávkou 2% ZnO . Stabilita proti oxidaci se naopak snižuje přítomností kovů schopných oxidace a redukce. Způsob přípravy ovlivňuje strukturu, rozsah větvení, molekulovou hmotnost a distribuci molekulových hmotností, přičemž rozmezí hustot a index toku taveniny, které jednotlivé výrobní technologie umožňují dosáhnout, jsou odlišné. Nejširší možnosti produkce různých PE poskytuje fluidní Unipol proces, roztokové postupy jsou omezeny v oblasti hodnot indexu toku pod 1g/10 min, suspenzní technologie naopak neposkytují PE s indexem toku vyšším než 100g/10min a s nízkou hustotou. Zásadní rozdíl mezi jednotlivými komerčními typy PE je ve stupni krystalinity. S tím souvisí i hustota polymeru a molekulová hmotnost, která ovlivňuje jeho index toku. Komerční polyethyleny tak tvoří celou škálu produktů s charakteristickými obecnými vlastnostmi.

Výhodnými charakteristikami PE jsou: nízká cena, snadná zpracovatelnost, výborné elektroizolační vlastnosti, velmi dobrá chemická odolnost, tuhost a vláčnost i při nízkých teplotách, průhlednost tenkých fólií, nízká permeabilita vodních par, zdravotní nezávadnost. Použitelnost PE je omezena: nízkým bodem měknutí, sklonem

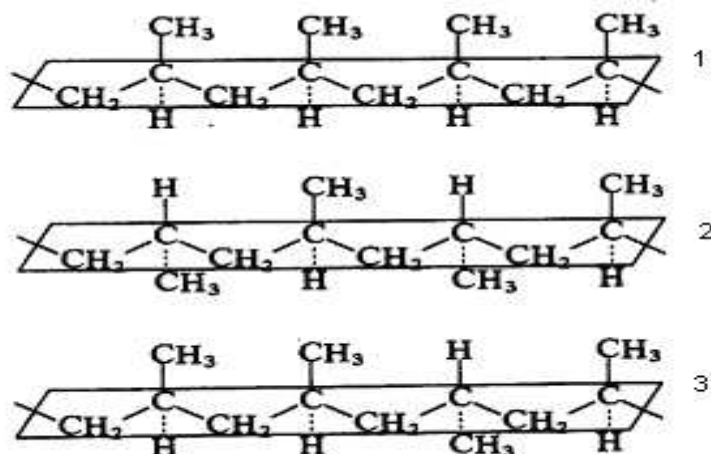
nízkomolekulárních typů k praskáním pod napětím, sklonem k oxidaci, základem materiálu v tlustších vrstvách, voskovitým vzhledem a nízkou odolností proti poškrábání, nízkou pevností v tahu, vysokou propustností plynů a hořlavostí. (7,9)

2.1.3. Polypropylen (PP)



Obr.3. Strukturní vzorec polypropylenu (8)

Nízkomolekulární produkty se získávají jen radikálovou nebo kationtovou polymerací. Teprve od roku 1954 zjistil G. Natta, že některé katalyzátory Zeiglerova typu jsou schopny polymerovat propylen na vysokomolekulární polymery s pravidelnou strukturou, s vysokým bodem tání a dobrými mechanickými vlastnostmi. Od té doby se polypropylen stal významným polymerem s mnohostranným použitím. Natta zdůvodnil rozdíly ve vlastnostech různých polypropylenů prostorovým uspořádáním substituentů. Stechiometrickou strukturou polypropylenu můžeme znázornit tzv. plánární formou *trans*. *Izotaktický* PP má všechny methylskupiny na stejné straně této roviny, kdežto *syndiotaktický* PP je má nad rovinou a pod ní. *Ataktický* polypropylen má statistickou distribuci konfigurace. Stereoregularita PP se určuje na základě nerozpustnosti izotaktického PP ve vroucím heptanu. Ataktický a stereoblokový PP jsou ve vroucím heptanu rozpustné. Podíl PP nerozpustného ve vroucím heptanu se označuje jako index izotakticity a udává se v hmotnostních. %. Výroba stereospecifického PP probíhá mechanismem koordinační polymerace a jeho obdobou výroby PE na Zieglerových katalyzátorech.



Obr. 4. Struktura polypropylenu 1- izotaktický,
2- syndoitaktický, 3- ataktický (7)

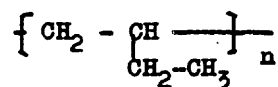
Pro zvláknování a většinu dalších aplikací je požadován index izotakticity, který musí být vyšší než 95. Polypropylen je krystalický polymer o stupni krystalinity 60 až 75 %. Vzhledem ke své krystalinitě je PP neprůhledný. Bod tání čistého izotaktického PP je 176 °C, má nízkou hustotu. Podobně jako polyethylen má izotaktický PP v podstatě nepolární strukturou, vykazuje výborné elektroizolační vlastnosti v široké oblasti frekvencí. Také chemická odolnost PP je podobná jako u PE. Botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Rozpouští se v chlorovaných a aromatických uhlovodících při 90°C. Dobře odolává vroucí vodě a sterilizaci vodní parou. Tepelná použitelnost je krátkodobě do 135°C, dlouhodobě 100°C. Má lepší odolnost vůči korozi za napětí, vyšší pevnost v tahu a v tlaku, vyšší tvrdost a vyšší odolnost proti oděru, křehkost má při teplotách pod 0°C. Mezi nežádoucí vlastnosti se řadí větší citlivost vůči oxidaci, zejména na malé povětrnostní odolnosti a menší propustnost pro plyny.

Vlastnosti PP závisejí na izotakticitě, molekulové hmotnosti a stupni polydisperzity. PP má ve srovnání s PE podstatně nižší povětrnostní odolnost. U nestabilizovaného vzorku dochází již po několika týdnech na slunci ke křehnutí a praskání. Fólie tloušťky 0,5 mm, pokud nejsou stabilizovány, mají po měsíci vystavení povětrnosti nulovou pevnost v tahu. Životnost PP stabilizovaného absorberů UV-záření v kombinaci s antioxidanty na slunci není ani pět let. Nejlepší ochranou proti atmosférickému stárnutí je přídavek sazí. PP má značně menší sklon ke korozi pod napětím než ostatní polyolefiny, má vyšší tvrdost a pevnost v ohybu, ale nižší rázovou houževnatost než HDPE. Krystalická struktura PP se

dá významně ovlivnit podmínkami při zpracování. Velmi rychlým ochlazením taveniny PP lze získat vysoce transparentní tenkostěnné výrobky. Rychlým ochlazením vznikají sférolity malých průměrů a rozdíl indexu lomu krystalické a amorfni fáze je malý. S rostoucím průměrem sférolitů klesá rázová houževnatost a stoupá tuhost. Zvýšení houževnatosti, transparency a flexibility lze tedy dosáhnout snížením stupně krystalinity. Příkladem takového snížení stupně krystalinity kopolymeru propylenů s ethylenem o obsahu ethylenů do 5%. Podstatný pokles teploty křehnutí pozorujeme u blokových kopolymerů.

PP lze použít na výrobky, u nichž je žádaná tuhost, mechanická pevnost a dobré elektroizolační vlastnosti. V automobilovém průmyslu se např. uplatňují vstřikované dílce z PP na přístrojové desky, ventilátory aj. Ve spotřebním průmyslu se PP uplatňuje jako součásti vysavačů, ventilátorů, sušičů na vlasy, mixérů, hraček, kufrů aj. Odolnost vůči sterilizačním teplotám umožňuje použít polypropylen na dílce injekčních stříkaček aj. Trubky mají dobrou chemickou odolnost a jsou vhodné pro kanalizační odpady v chemickém průmyslu. Fólie, zejména dvousměrně orientované, mohou v obalové technice konkurovat celofánu. Používají se pro balení potravin a pro výrobu varných sáčků. Stále významnější, i když náročná, je aplikace polypropylenů na výrobu kondenzátorů. Zavádějí se i zpěněné typy PP pro strukturní lehčené dílce. Široká je i aplikace PP při výrobě textilních vláken. Polypropylenová vlákna mají mechanickou pevnost srovnatelnou s vlákny polyamidovými, jsou elastická a schopná absorbovat deformační energii. Odolávají kyselinám i zásadám. Vzhledem ke své nepolární struktuře se špatně barví. Polypropylenová stříž se používá do potahových látek, kobereců, všívaných a vpichovaných podlahovin, dekoračních látek a technických tkanin. Hedvábí z polypropylenů slouží pro výrobu pletenin pro spodní a svrchní ošacení, ponožek a punčoch. Polypropylenový materiál se používá na výrobu nitě, ty jsou vynikajícím šicím materiálem. Významné je použití polypropylenových pásků. (7,9)

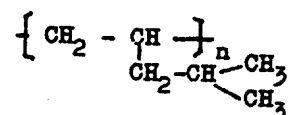
2.1.4. Poly-1-buten (PB)



Obr. 5. Strukturní vzorec PB. (9)

Poly-1-buten patří k novým typům plastů. Výroba PB pod označením VESTLEN BT byla zavedena v roce 1960 v SRN. Polymerace probíhá v rozpouštědle za přítomnosti Zieglerových-Nattových katalyzátorů. Vzniká většinou izotaktický polymer. Obchodní PB má velmi vysokou molekulovou hmotnost, ta ve spojení s krystalinitou je příčinou mimořádné odolnosti poly-1-buten proti korozi za napětí a tečení. To umožňuje ve srovnání s PE a PP zmenšit tloušťku stěn trubek z tohoto materiálu. Filmy z PB mají vysokou odolnost proti přetržení. Pod zatížením odolávají dlouhodobě teplotě asi do 93°C. Chemické odolnosti a elektroizolační vlastnosti jsou podobné jako u ostatních polyolefinů. Výhodnou vlastností je odolnost vůči praskání pod napětím. Poly-1-buten snese větší plnění než PE a PP, aniž by došlo k jeho křehnutí. Je snášlivý s PP ve všech poměrech, snášlivost s PE má omezenou. Zpracovává se obdobně jako ostatní polyolefiny v rozmezí 190°C až 280°C. Používá se pro výrobu fólií na těžké pytle. Jako přísada do PE snižuje praskání pod napětím. Ve světě se předpokládá rychlý růst jeho výroby a spotřeby. (7,9)

2.1.5. Poly-4-methyl-1-penten (PMP)



Obr.6. Strukturní vzorec PMP. (9)

Monomer se připravuje dimerací propylenu při teplotě 135°C až 165 °C s draslíkem na grafitu jako katalyzátorem. Dále se pak polymeruje Zeiglerovým-Nattovým systémem. Obchodní produkt je převážně izotaktický, stupeň krystaliniky je přes 40%, b.t. krystalů je 245°C. Základní vlastnosti PMP jsou podobné jako u ostatních polyolefinů. Má

mimořádně nízkou hustotu a vysokou teplotu tání, pro kterou lze použít krátkodobě až do teploty 150°C. Podobně jako PP má PMP terciární uhlíky v řetězci, a proto je citlivý na fotooxidační degradaci a nelze jej doporučit pro vnější použití, pokud není stabilizován. Pod T_g je spíše křehký. PMP se zpracovává technologiemi běžnými pro polyolefiny. Uplatňuje se v osvětlovací technice, kde se využívá jeho rozměrové stálosti, skelné průzračnosti a vyšší tepelné odolnosti. Má stejný koeficient roztažnosti jako voda za normální teploty, a proto je vhodný materiál pro pipety a odměrné laboratorní sklo a zdravotnické nádoby na roztoky. Postraní řetězec je příčinou vysoké propustnosti plynů a PMP je schopen oddělit dusík od kyslíku v důsledku velkého rozdílu v permeabilitě těchto dvou plynů. V průmyslu se PMP používá k výrobě plastových forem pro reaktoplasty jako jsou polyuretany, epoxidy nebo animoplasty i pro výrobu kontaktních čoček. Používá se též k tepelně odolné povrchové úpravě drátů a kabelů. (7,9)

2.2. Jíl

Podle závěrů nomenklaturních komisí AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) a CMS (Clay Minerals Society) „je jíl směsný přírodní minerál, primárně složený z jemně zrnitých minerálů, který je obecně plastický při přiměřeném obsahu vody a ztvdne po vysušení či vyplavení.“

Podle nomenklaturní komise lze minerály přítomné v jílech rozdělit na:

1. Jílové minerály

Zde se jedná o fylosilikáty minerály a organické hmoty. Mezi minerály mohou patřit krystalické i nekrystalické modifikace SiO_2 a skupiny minerálů alofánu, živce a reolitu, oxidy či hydroxidy železa a hliníku. Hydroxidy a oxidy udělují jílu plasticitu, která se po vysušení či vypálení vytvrzuje.

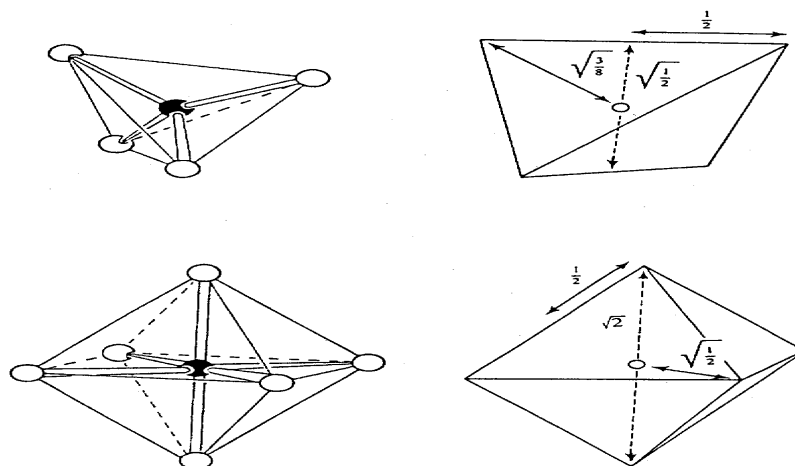
2. Doprovodné látky

Do této skupiny jsou zahrnuty jílové minerály obsažené v jílech, ale nepatří mezi jílové látky.

Z toho vyplývá, že mezi jílové minerály mohou patřit i jiné látky než-li jsou fylosilikáty. Komise AIPEA zařadila jílové minerály do skupiny fylosilikátů, které obsahují spojitě dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů. Ty jsou vázány dvojrozměrnými periodickými sítěmi oktaedrů a skupinami kationtů s koordinační sférou nebo samostatnými kationty.(1)

2.2.1. Fylosilikáty

Jde o slůžku patřící mezi jílové minerály. Dělí se na planární fylosilikáty, jejichž struktura obsahuje dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů $[TO_4]^{m-}$ a oktaedrů $[MA_6]^{n-}$. Jako T jsou označeny centrální kationty např.: Al^{3+} , Fe^{3+} a Ge^{3+} , jako M např.: Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} a Li^+ a atomů A některé anionty O^{2-} , OH^- a F^- .



Obr. 7. Schéma tetraedru (nahore) a oktaedru (dole). Černý kroužek označuje centrální kationty a prázdný anionty. (1)

Další skupinou jsou neplanární fylosilikáty, v jejichž struktuře dochází k narušení planární fylosilikátové struktury. (3)

Na chemickém složení polyedrů (centrální kationt a aniont) je závislá především meziatomární vzdálenost. Jelikož v poslední době došlo k rozšíření izomorfních substituentů v polyedru fylosilikátu, hodnotí se přímě stanovení chemického složení jako průměrné. Pro charakterizaci tetraedru se často používá průměrná hodnota mezatomární vzdálenosti $d(T-O)$. Na meziatomární velikosti se odráží míra deformace tetraedrů ve fylosilikátových strukturách a také velikost vazebných úhlů $O-T-O$, např.: velikost pro pravidelný tetraedr je $109^{\circ}28'$. U oktaedrů lze hodnotit míru deformace pomocí vazebných délek či úhlů, ve strukturách fylosilikátů pomocí dvou různých úhlů zploštěných a protitočných. Úhel ψ se vyjadřuje zploštěním. Pro ideální oktaedr je hodnota $54,73^{\circ}$ a ve fylosilikátech se pohybuje mezi $56,3^{\circ}$ a $62,6^{\circ}$. Úhlem δ je vyjádřeno protitočení a znázorňuje protitočení spodní trojce atomů vzhledem k horní trojici.

Další důležitou veličinou pro charakterizaci je průměr fiktivních iontových poloměrů, které hodnotí krystalochemické poloměry v polyedrech fylosilikátů. Lze je získat resp. vypočítat z fiktivních iontových poloměrů pro centrální kationt polyedru.

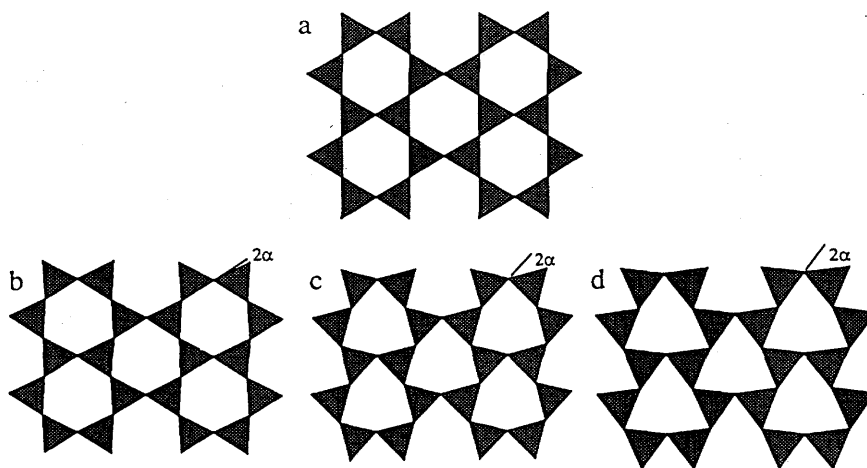
Vhodná veličina je tzv. efektivní koordinační číslo $EcoN$. Standardní koordinační číslo je definováno jako počet atomů nebo iontů vázaných na centrální atom. Na rozdíl od toho efektivní koordinační číslo dovoluje při výpočtu zohlednit velikost jednotlivých vazebních délek. (1, 3)

Planární fylosilikáty

Obsahují spojitě dvojrozměrné sítě teraedrů o složení T_2O_2 , kde $T = Si, Al, \dots$. Vrstvy vznikají spojením sítě tetraedrickými a oktaedrickými kationty. Některé vrstvy mohou být spojeny mezi sebou vodíkovými vazbami nebo skupinami kationtů s koordinační sférou či samostatnými kationty. Dohromady vytváří základní jednotku struktury. Prostor mezi dvěma vrstvami se označuje jako mezivrstva. (1, 3)

Tetraedrická síť

Jde o dvojrozměrné periodické sítě tetraedrů, v nichž jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy a čtvrtý vrchol směřuje na libovolnou stranu kolmo na rovinu sítě tetraedrů. V ideálním případě mají hexagonální symetrii. Nejčastějším centrálním atomem bývá Si^{4+} , ale může být také Al^{3+} , Fe^{3+} nebo Ge^{3+} .



Obr.8. Ditrigonalizace tetraedrické sítě vyjadřované úhlem rotace tetraedrů α .(1)

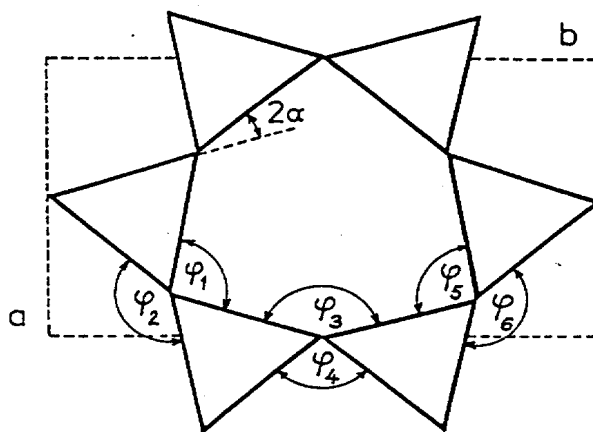
Při velkých rozdílech ve velikostech tetraedrů bude substituce v tetraedrech sítě spojena s určitým pnutím. Většinou substituci struktury fylosilikátů vykazuje hliník za

křemík, avšak ta nepřesahuje 50%. Rotací tetraedrů dochází k desymetrizaci nebo k ditrigonalizaci, a tím se celá síť deformuje. Hodnota ditrigonalizace je vyjadřována úhlem rotace tetraedrů α .

$$\alpha = \frac{\sum \alpha_i}{6}$$

$$\alpha_i = \frac{|120^\circ - \varphi_i|}{2}$$

$$i = 1, 2, \dots, 6$$

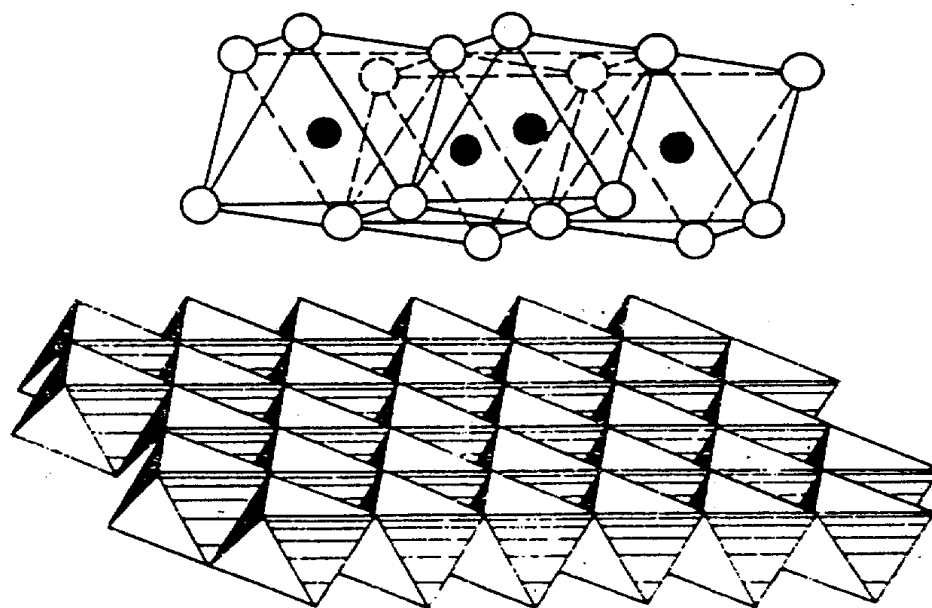


Obr.9. Výpočet úhlu rotace tetraedrů α v tetraedrické síti (1)

Tetraedrická síť však neexistuje samostatně ve struktuře fylosilikátů. Je vždy spojena se sítí oktaedrů přes rovinu vrcholových tetraedrických kyslíků. To je také hlavní příčinou ditrigonalizace tetraedrické sítě. Ditrigonalizace vede ke snížení laterálních rozměrů tetraedrické sítě např. redukce parametr základní buňky. Velikost úhlu rotace tetraedrů může být ovlivněna rozměrem tetraedrické sítě, také dalšími faktory např.: vlivem silového pole mezivrstevných kationtů, distribuce Al^{3+} či Fe^{3+} a vodíkové vazby mezi vrstvami. (1)

Oktaedrická síť

Druhý základní stavební prvek struktury fylosilikátů je síť oktaedrů, které spolu sdílí nejen vrcholy, ale také polovinu hran.



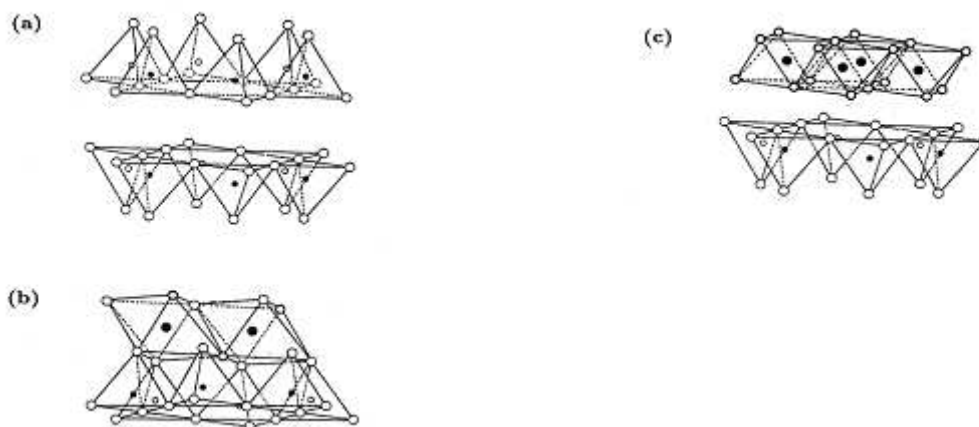
Obr.10.Oktaedrická síť v atomární (nahoře) a v polyedrickém (dole) obrazci. (1)

Centrální kationty oktaedrů jsou nejčastěji Al^{3+} , Fe^{3+} a Mg^{2+} . V uspořádání oktaedrů můžeme označit jednu trojici aniontů za spodní a druhou za horní. Společnou hranu tvoří sousední aniony oktaedru, jeden patří dolní aniontové trojici a druhý horní trojici. Hlavní pozice oktaedrů v síti mohou být obsazeny stejnými nebo různými kationty a také mohou zůstat neobsazeny. Podle způsobu obsazení se rozdělují do tří skupin: homooktaedrická, nesooktaedrická a heterooktaedrická. Tyto sítě mohou být však rozlišeny jen strukturní analýzou fylosilikátů. Na první pohled jsou definice jednoduché, ale v praxi jsou obtížně proveditelné. Oktaedrické sítě mohou být také rozloženy podle obsazení oktaedrických kationtů. V oktaedru jako anionty O^{2-} , OH^- , Cl^- , anebo F^- . Fylosilikátové sítě jsou vždy deformované způsobem obsazení oktaedrických pozic a kvalitou kationtů. Tyto faktory mohou ovlivnit velikost oktaedrů a tím i deformaci.

Další rozdělení oktaedrických sítí je podle relativní velikosti oktaedru. Rozdělení sítě na tři základní typy, typ I představuje stejně velké oktaedry, typ II čtyři různá uspořádání u niž jsou dva oktaedry stejně velké a typ III různá uspořádání s odlišnou velikostí oktaedrů. (1)

Vzájemná vazba tetraedrických a oktaedrických sítí

Obecně lze říci, že ve strukturách fylosilikátu může docházet buď ke spojení dvou tetraedrických sítí, nebo ke spojení tetraedrické a oktaedrické sítí.



Obr.11. Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě. a) dvě tetraedrické sítě spojené přes roviny bazálních kyslíků, b) oktaedrická a tetraedrická síť spojená přes kyslíkové atomy, c) oktaedrická a tetraedrická síť spojená přes bazální kyslík. (1)

1. Spojení dvou tetraedrických sítí realizované mezi bazálními kyslíky těchto sítí (obr. 5a)

- přímo pomocí slabých van der Waalsových sil,
- pomocí kationtů, které spolu s bazálními kyslíky vytváří koordinační polyedry a vzniklé vazby mají iontový charakter,
- pomocí kationtů s hydratačními obaly a vzniklé vazby jsou podstatně slabší, neboť řídicím faktorem je zde interakce mezi bazálními kyslíky a hydratačními obaly pomocí vodíkových vazeb.

2. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě přes společnou rovinu kyslíkových atomu s charakteristickou polarizovanou kovalentní vazbou. Toto spojení se vyskytuje u všech fylosilikátu a tím dochází ke vzniku dvou typu strukturních jednotek, označovaných jako vrstvy:

- Vrstvy 1:1, které vznikají, pokud má oktaedrická a tetraedrická síť jednu společnou rovinu kyslíkových atomu. Nesdílené kyslíkové atomy tetraedru vytváří rovinu tzv. bazálních kyslíků.

- Vrstvy 2:1, které vznikají, pokud má oktaedrická síť a jí přilehlé tetraedrické síť společné dvě roviny kyslíkových atomů. Jde tedy o spojení jedné oktaedrické a dvou tetraedrických sítí s obrácenou polaritou

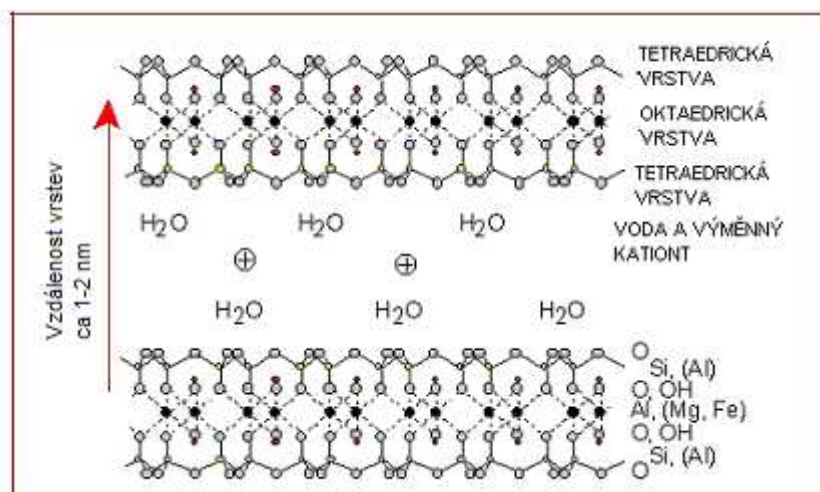
3. Spojení oktaedrické a tetraedrické sítě a to mezi bazálními kyslíky tetraedrické sítě a rovinou aniontů OH sítě oktaedrické (obr. 5c).

Popsané způsoby spojení sítí tedy vytvářejí předpoklady pro kladení sítí na sebe a to ve směru kolmém na tyto síť. Je nutno podotknout, že síť mohou být jedna oproti druhé odlišně orientované. Vrstvení stejných typů sítí můžeme vybudovat různé struktury (periodické nebo neperiodické ve směru jejich kladu). Tento jev se nazývá polytypismus. (1,2)

2.2.2.Montmorillonit

Jako nanoplniva se převážně používají jílové minerály a to hlavně montmorillonit. Ten je složen z přírodních smektitů. Jeho mezivrství je složeno z kationtů několika druhů, ty můžou ovlivnit vlastnosti smektitů.

Je velmi důležité, aby byla mezivrstva obsazena jedním druhem kationtu. Sycením vodného roztoku, jeho chloridů nebo dusičnanů lze zajistit požadované vlastnosti smektitu. V tomto případě jde o obsazení heteroiontové mezivrstvy a tedy jde o převahu výměnného kationtu v mezivrstvě. Struktura montmorillonitu je tvořena dvěma křemičitými tetraedrickými sítěmi, které obklopují jednu oktaedrickou. Tetraedrická síť vykazuje minimální míru substituce. Náboj vrstvy je tedy vyvolán převážně oktaedrickou substitucí. (2,3,10)



Obr.12. Struktura Montmorillonitu (11)

Organofilizace

Jedná se o úpravu vrstevného materiálu MMT za pomoci organických látek.

Pomocí organických látek při interkalacím procesu je možno zvýšit afinitu povrchu MMT k polymerní matici a zároveň zvýšit vzdálenost mezi vrstvami. Tím se sníží energie potřebná pro rozpad MMT na jednotlivé destičky a to je krok, který napomáhá následné exfoliaci v polymerní matici. Pro tento proces jsou popsány dvě základní metody interkalace. První je ion- výměnná metoda. Ta je založena na schopnosti přitahovat kladný iont a udržet jej ve stejném stavu. Druhá - ion- dipólová metoda - je relativní, princip záleží na organo- dipólové látce a na kladném iontu v mezivrstvě. Po interkalaci se vzdálenost vrstvy zvyšuje. Hodnota tohoto zvětšení závisí na druhu organické látky a na její koncentraci.(2)

Ion-výměnná metoda (mokrá metoda)

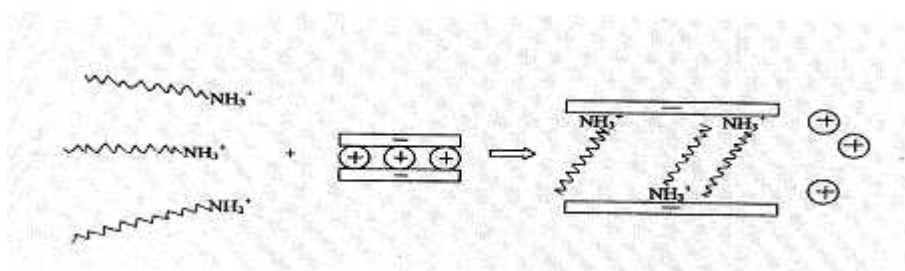
Při této reakci se využívá schopnosti montmorillonitu vsřebávat kationty a udržet je ve stavu, který umožňuje jejich výměnu. Nevýhodou je vytvoření soli na povrchu produktu, po ukončení se proto musí promývat. Důležitým parametrem pro charakterizování interkalárních vlastností je ion-výměnná kapacita. Hodnota se udává v miliequivalentech na 100g. U montmorillonitu se užívá v rozsahu od 80 do 150 meq/100g.

Při této metodě se většinou montmorillonit nasytí NH_4^+ nebo Ba^{2+} a jejich množství se stanoví konduktometrickou titrací. Konečná interkalace ovlivňuje stupeň MMT, hlavně částečný rozptýl, který může ovlivnit konečné velikost nanokompozitu.

Montmorillonit s alkylamoniovými ionty s dlouhým řetězcem může být rozptýlen v polárních organických kapalinách a vytvářet gelové struktury s vyšším množstvím kapaliny. U alkylamoniových iontů je velmi snadná interkalace mezi vrstvy



kde n se pohybuje od 1 do 18. Velikost alkylového řetězce resp. jeho délka ovlivňuje vlastnosti konečného nanokompozitu.



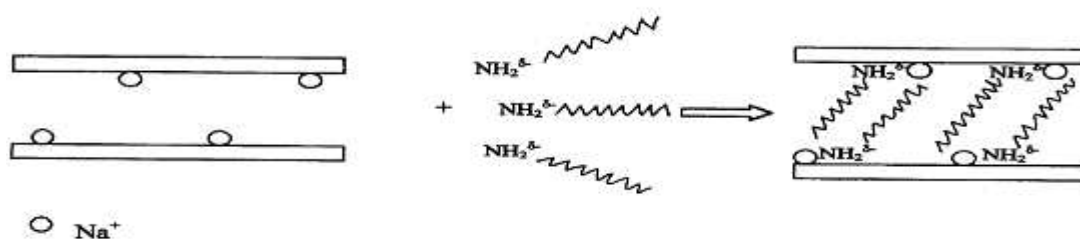
Obr.13. Organofilizace jílu metodou ion- výměnnou reakcí.(2)

Hustota náboje vrstvy jílu udává kationtovou výměnu. V mezivrstvě jílu mohou vznikat jednoduché vrstvy, dvojité vrstvy, pseudomolekulární vrstvy a parafínový typ monovrstev uspořádání molekul interkalantu. Na základě toho se volí vhodné modifikační činidla a komputační procesy.(2,3)

Ion-dipólová metoda

Metoda je založena na organickém molekulovém dipólu, který působí společně s mezivrstvou kladného iontu příslušného křemičitého povrchu. Při této metodě nevznikají vedlejší produkty. Interkalanty jsou v tomto případě organické sloučeniny s alkylovými řetězci a polární skupinou.

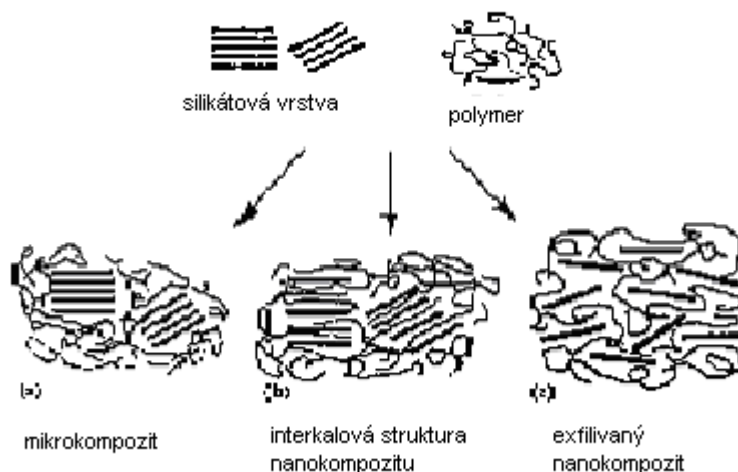
Nanokompozity vyrobené touto metodou vykazují zlepšení modulu a bariérových vlastností. Čistota jílu je důležitým faktorem pro použití nanokompozitu v průmyslu. (2)



Obr.14. Metoda ion- dipólová (2)

2.2.3. Nanokompozity

Nanokompozity jsou materiály, kde alespoň jeden rozměr je v nanometrech. Většinou se jedná o vrstevnaté materiály, kde tloušťka je v nanometrech, šířka a délka je v desetínách až v celých μm . Na podmínkách přípravy a na složkách vznikají tři typy kompozitů.



Obr.15. Tři typy kompozitních materiálů. (12)

První typ je tradiční mikrokompozit. U druhého typu se jedná o intervalovou strukturu, natažené polymerní řetězce jsou interkalovány mezi vrstvy. Dále jsou výjimečné svou uspořádanou strukturou pravidelně se střídajících polymerních a anorganických vrstev. Třetí případ je exfoliovaný (delaminovaný) nanokompozit, silikátové vrstvy tvoří

tenké destičky a jsou rovnoměrně dispergovány v polymerní matrici. Nanokompozity je možné připravit hydrolytickou polymerací v přítomnosti vhodného modifikovaného montmorillonitu. Dalším způsobem přípravy je zamíchání upraveného plniva do taveniny polymeru na vhodném kompoundačním zařízení. Nanokompozity patří k nejvyhledávanějším materiálům v polymerní technologii v poslední době. Mezi jejich přednosti patří příznivý poměr hmotnosti a ceny, zlepšení mechanických vlastností (zvýšení pevnosti, tuhosti, tvrdosti), odolnost proti hoření (zabraňují vzplanutí, při hoření neodkapávají), tepelná stabilita, nepropustnost kapalin, O_2 , CO_2 a vodních par, tenkostěnost apod. Toto lze dosáhnout s mnohem nižším plněním ve srovnání s konvečními typy plniv. Zajímavé je zvýšení bariérových vlastností bez ztráty průhlednosti materiálu. Následkem je co nejdokonalejší rozvrstvení a homogenizování extrémně tenkých šupinek nanoplniva v polymeru. Vznikne mnohonásobná překážka podobající se labyrintu, tím znesnadňuje přímou difúzi plynů nebo vodních par v polymeru. Pro zvýšení modulu pružnosti a zachování tažnosti je důležitý nanokompozit na bázi PP. Jde o směs izotaktického PP s nanoplnivem, kde nanoplnivo tvořil MMT. Přípravu může ovlivnit vhodné dodání kompatibilizátoru. Ve většině případech se uplatňuje PP roubovaný maleinanhydridem nebo kyselinou akrylovou. Takto modifikovaný kompatibilizátor může napomoci rozvrstvování částic MMT v polymerní matrici. Nanokompozit na bázi PE lépe odolává plastické deformaci a vykazuje lepší bariérové vlastnosti. Pro výrobu takového materiálu je zapotřebí rozvětvený, nízkohustotní polyethylen. Polymerní nanokompozit s jílovým minerálem představuje v současné době další trend v materiálovém výzkumu. Je složen z jílových částic, které jsou interkalovány polymerními řetězci, obaleny a stmeleny polymerní matricí. Vysoký stupeň interkalace vzdaluje silikátové vrstvy a tudíž nelze mluvit o pravidelném uspořádání. Závěrečný nanokompozit je tvořen z úplně rozorientovaných silikátových vrstev, které plavou v polymerní matrici. Tento druh materiálu svými mechanickými vlastnostmi (pevnost, tvrdost, pružnost), větší tepelnou stabilitou a nižší hořlavostí je perspektivní jako konstrukční materiál nižší plnění

Švédská firma Polyekin AB, Ystad v roce 2003 uvedla na trh nanokompozit na bázi PP pod obchodním názvem SCANCOMP. Jedná se o materiál s vysokou tuhostí a odolností proti poškrábání. Dále nanokompozit PA6 plněný nanoplnivem pod názvem SCANCOMP PA. Tento druh materiálu se může využít vzhledem ke své vysoké houževnatosti např. i při výrobě v palivových nádržích. (4,11,12,13,14,15,)

2.2.4. Kompoundace

Jedná se o důležitý krok přípravy nanokompozitu, smíchání upraveného montmorillonitu s polymerem. Při tomto procesu by se měly částičky montmorillonitu dokonale homogenizovat a současně během míchání by mělo být dosaženo co největší úrovně exfoliace organofilizovaného plniva, ale nesmí dojít k degradaci jak polymeru, tak interkalantu, jenž obsahuje montmorillonit. Velké komplikace může přinést různý hydrofobní charakter u některých nepolárních polymerů a montmorillonitu. Toto se týká hlavně polyolefinů, zejména polypropylenu a polyethylenu. Důležitá je chemická úprava polypropylenové matrice, aby došlo k dobré snášenlivosti k ostatním složkám. Pro takovou to úpravu MMT je vhodné použití organofilizace, která už byla zmíněna. Řetězec polypropylenu lze upravit pomocí vnesení polárních skupin do polymerního řetězce. Tím se zlepši mezifázová afinita mezi polymerem a montmorillonitem. Hlavní přidávaná složka, kompatibilizátor může změnit průběh kompoundačního procesu. Na vlastnostech kompatibilizátoru závisí dosažený stupeň interkalace popř. exfoliace. Avšak vyšší obsah může zhoršit vlastnosti nanokompozitu. Proto se musí zvážit správný přídavek upraveného maleinanhydridu nebo methyl-metakrylátu do polypropylenu. Exfoliace znamená stav, kdy rozptýl částiček MMT je stejnoměrně distribuován v polymerní matrici. „Delší řetězce kompatibilizátoru s vyšší polární skupinou zajistí vyšší exfoliaci“(2). Kompoundace je velmi důležitá k přípravě nanokompozitu. Je důležité překonat energii, která poutá vrstvy MMT. Pomocí organofilizace se energie sníží. K tomu to procesu je vhodné použití kompoundačního zařízení, kterým dosáhneme vyššího stupně exfoliace jednotlivých složek. Většinou se používá jednošnekového nebo dvoušnekového zařízení. Pro překonání energie vazebných sil mezi stěnami montmorillonitu je zapotřebí většího namáhání v systému při kompoundaci. Pro dokonalé míchání je také důležitá teplota stroje, ta musí být vyšší než teplota tání polymeru. Zvýšením otáček, popřípadě zvolením vícešnekového stroje např. dvoušnekového, lze docílit dokonalé kompoundace a překonání vazebné energie. Zvýšením tření a smykové síly lze dosáhnout vyššího počtu exfoliovaných částic. Ty se svými rozměry blíží k nanorozměrům. (3,2,10)

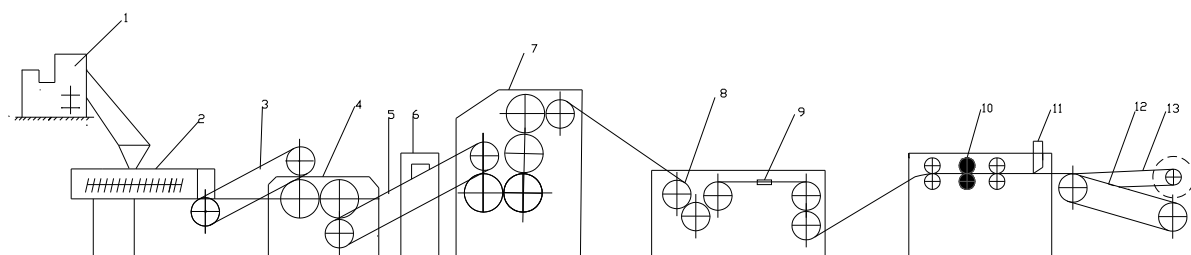
2.2.4. Výroba fólií

Obalový materiál tvoří důležitou funkci v různých průmyslových odvětvích. Nejčastěji používaný potravinářský obal je formou fólie. Technologie výroby fólií závisí především na požadované tloušťce a na druhu materiálu. V tabulce jsou shrnuty zpracování fólií jejich tloušťka a materiál.

	Tloušťka [μm]	materiály
válcování	40 - 1000	PVC, ABS
vytlačování	50 - 1000	PVC, PE, PP, PS
vyfukování	5 - 300	rPE, IPE, PP, PA
lití	50 - 600	PC, deriváty celulózy
srážení	5 – 60	celofán
řezání	100 - 1000	celuloid, PTFE

Válcované fólie

Válcováním se vyrábějí fólie z neměkčeného a měkčeného PVC, používá se suspenzní i emulzní polymer. U PVC je důležitá viskózní hodnota (K hodnota), tepelná stabilita, obsah nečistot, velikost částic, těkavé složky apod. Výrobní linka na výrobu fólie z PVC je na obr.15 (16)



Obr.16. Linka na fólie z neměkčeného PVC.

1- fluidní míchačka, 2- KO hnětič, 3,5-pásový dopravník, 4- dvouválec, 6- detektor kovů, 7-čtyřválec, 8-chladička, 9- měření tloušťky, 10- kotoučové nože, 11- příčné řezací ústrojí, 12- stahovací stůl, 13-navíjení

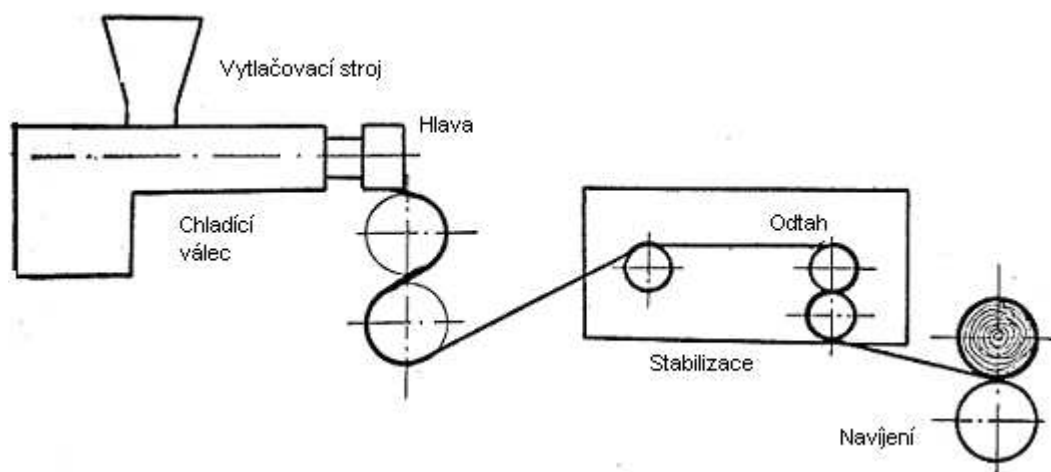
Tato linka zpracovává sypkou směs neměkčeného PVC, která se připravuje v fluidní míchačce.. Dále se směs plastifikuje v KO-hnětiči a v podobě horkých tablet se dopravuje pásovým dopravníkem na dvouválec. Dopravník prochází přes elektronický detektor, ten reaguje na kovové částičky. Čtyřválec o rozměrech $\varnothing 700 \times 1840$ mm je uspořádán ve tvaru písmene L. Válce mají samostatné hnací jednotky, průhyb je prováděn protimomentem. Velikost posledního skluzu mezi válci se řídí automaticky impulsy od bezdotykového snímače. V čtyřválci je umístěna výměňková stanice sloužící pro temperování válců horkou vodou. Válcové ústrojí je dále rozděleno na dvě části vodou chlazených válců mezi kterými je umístěno ústrojí pro měření tloušťky fólie. Tažný a stříhací stroj má několik párů tažných válců, ty jsou k sobě přitlačovány pneumaticky nebo mechanicky. Kotoučovými noži se fólie ořezává na požadovanou šířku. Pro požadovanou délku je v lince zavedeno příčné řezací ústrojí, které je ovládáno hydraulicky.

Vzniklý odpad ořezaných okrajů se může drtit nebo se odvádí zpět do zásobovacího dvouválce. Požadovaná délka je určována elektrickými impulsy od hnací jednotky tažných válců. Pokud požadujeme stříhat fólie na archy je stahovací stůl také v činnosti. Menší archy se ukládají přímo na stole, větší na paletě. Při ukládání na paletu je vhodné napomáhat ukládání stlačeným vzduchem, ten vytváří nosný polštář pod každým archem. Pokud požadujeme fólie v pásech, použijeme rozřezávací ústrojí s několika páry kotoučových nožů. Pomocí navíjecího ústrojí rozřezané pásy odebírají na navíjecí hřídele. Všechny hnací motory v lince jsou stejnosměrné, proto k výrobní lince přísluší energetická stanice s měničem a nouzovým zdrojem elektrického proudu. (17)

Vytlačované fólie

Tímto způsobem se vyrábějí fólie z PE, PP, hPS, ABS, PA. Polymery jsou většinou stabilizovány. Fólie vytlačená na šnekovém vytlačovacím stroji lze dále zpracovávat na těchto zařízeních: na chladícím válci, na lešticí stoličce, na kalandru, ve vodní lázni. Za použití chladícího válce je velmi rozšířena výroba fólií zvláště při přípravě orientovaných fólií z PP a PETP. Polymer je plastikován vytlačovacím strojem prochází soustavou filtrů a dále vytlačován širokoštěrbínovou hlavou. V některých případech velkoplošných filtrů vznikají tlakové ztráty. Ty vyrovnává zubové čerpadlo. Vytlačovaná fólie je chlazená na povrchu chladícího válce a zachovává tak svou amorfni strukturu.

Schéma takovéto výrobní linky je na obr 17. (16)



Obr.17. Výroba vytlačovaných fólií. (16)

Vytlačování stroje jsou jednošnekové, hlavy jsou většinou s příčnou nebo podélnou štěrbinou. Místo chladících válců je možno použít i chlazení ledovou vodní lázní. Stírací zařízení nebo ofukovací trysky jsou zařazeny za chladícím zařízením, slouží k odebrání vody. Rovnoměrné chlazení přispívá ke kvalitě vyrobené fólie. Pokud se vytlačuje souběžně jde vytlačovat dva materiály jednou štěrbinou. Požadovaných vlastností fólie lze docílit správnou kombinací použitého materiálu. Pro orientaci je do linky zabudováno zařízení, které kontroluje polohu materiálu po šířce i délce. (16)

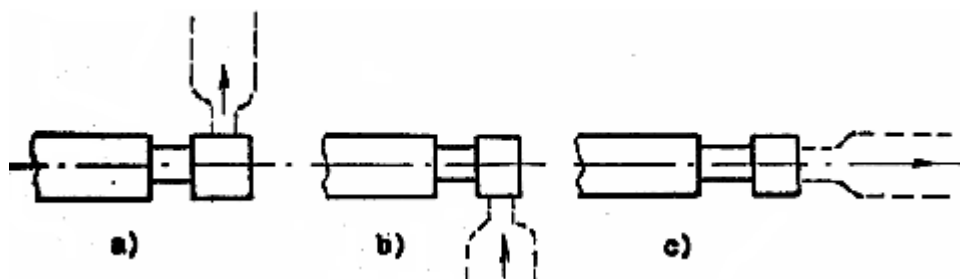
Velmi rozšířená je výroba fólie za použití chladicího válce zvláště při přípravě orientovaných fólií. Vytlačovacím strojem je polymer plastifikován, prochází soustavou filtrů a je vytlačován přes širokoštěrbinovou hlavu. Chladicí zubová čerpadla vyrovnávají vzniklé tlakové ztráty. Fólie je na povrchu chlazená chladícím válcem. Známé jsou dva způsoby dloužení. V první způsobu jde o dloužení monoaxiálním, kde předehřátá fólie je dloužena. Rychlostí válců dosáhneme požadovaného dloužení. Další je biaxiální dloužení, fólie jsou dlouženy na zařízení jednostupňového nebo dvou stupňového procesu. Na páscech nebo řetězech jsou umístěny svěrky. Ty zachycují okraje předehřáté fólie. Jednostupňovým se zvětšuje vzdálenost mezi řetězy a vzdálenost mezi jednotlivými a tím lze dosáhnout biaxiálního dloužení. Dále se měří tloušťka a pak se fólie navíjí. (18)

Vyfukované fólie

Touto metodou se vyrábějí především fólie z polyolefinů. Jde o vytlačování tenkostěnné hadice, která ihned po výstupu z hlavy zvětšuje průměr mírným přetlakem vzduch a teprve pak nastane chlazení. Trubka o tloušťce stěny 0,5 – 2 mm je vytlačována na šnekovém vytlačovacím stroji s vyfukovací hlavou. Dále je nafouknuta stlačeným vzduchem a zároveň protažena odtahovacím zařízením. (16)

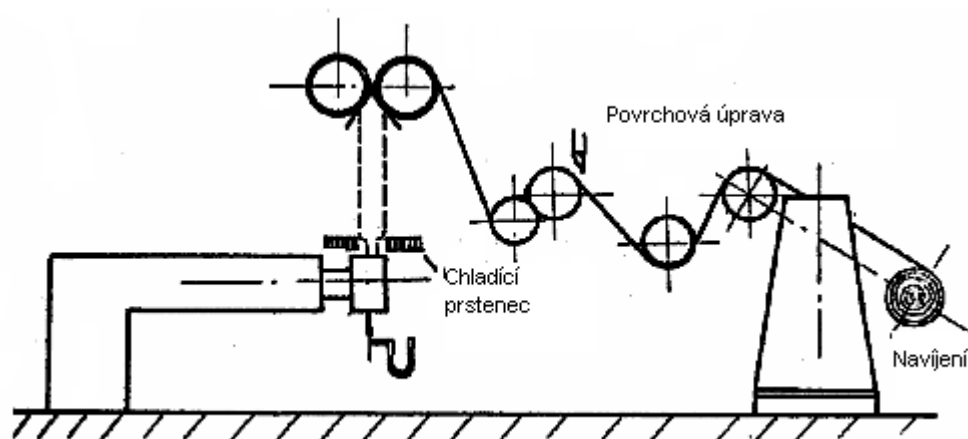
Uspořádání odtahu :

- a) vyfukování s horním odtahem
- b) vyfukování spodním odtahem
- c) vyfukování s horizontálním odtahem



Obr.18. Uspořádání odtahů. (16)

Bližší popis způsobů odtahu fólií. První je horním odtahem. Trubka plastu nafukována vzduchem hnáný otvorem v hlavě stroje o nepatrném přetlaku. Rovnoměrnou tloušťku a průměr fólie zajišťuje chlazení. Vyfouknutý rukáv je chlazen okolním vzduchem. Výkonnost linky zvyšuje vnitřní chlazení vzduchem. Výhodou takového zařízení, že jeho důležité části jsou snadno dostupné pro obsluhu. Nevýhodou je, že vyfouknutý rukáv je ohříván teplem stoupajícím z hlavy. Druhý způsob je vyfukování spodním odtahem. Mezi kladnou stránku této metody lze zahrnout dokonalejší chlazení proudícího vzduchu, materiál můžeme chladit i vodou. Za nevýhodu bývá pokládáno nekontinuální protahování vyfukujícího rukávu vlastní silou. Třetí způsob odtahu je vodorovné odtahování. Používá se pro vyfukování dostatečně tuhých fólií. Výhodou je použití přímé hlavy a jeho snadná obsluha. Za nevýhodu může být považováno, že vyfukovaná fólie musí být podpírána válečky. (18)

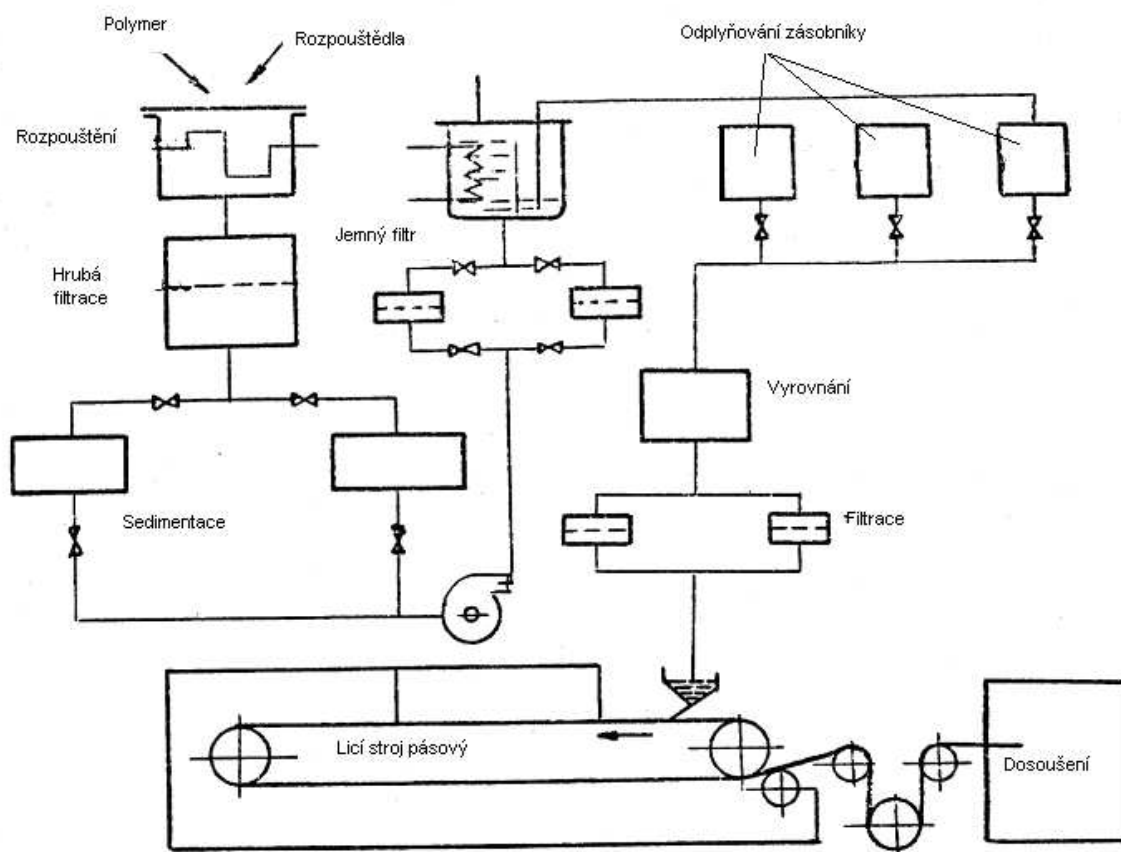


Obr.19. Linka na výrobu vyfukovaných fólií – horním odtahem. (16)

Vytlačovací hlavy s prstencovou šterbinou mají průtokové průřezy s ohledem na rovnoměrný výtok taveniny, chlazení je zde vnitřní i vnější. Tloušťku fólie regulujeme rychlostí odtahovacího zařízení. Povrch fólie se upravuje pro potisk ožehnutím plamene nebo chlorací. (16)

Lité fólie

Z dobře rozpustných polymerů se vyrábějí lité fólie, mají však špatné zpracovatelské vlastnosti, protože použité polymery jsou připravované roztokovou polymerací. Hlavně se jedná o deriváty celulózy a PC.

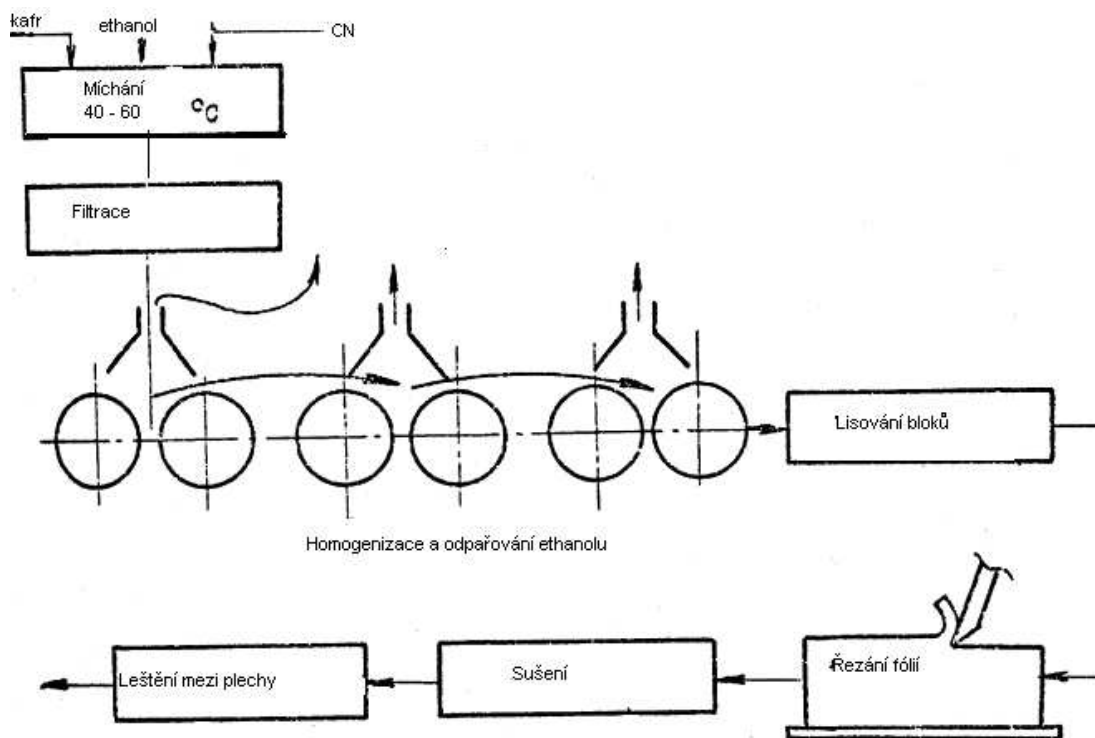


Obr.20.Výroba odlévaných fólií (16)

Postup záleží na přípravě roztoku a na vlastním odlévání. Často se odlévá na pás nebo buben, v obou případech je povrch upraven odlitou podložní vrstvou. Na tu se odlévá fólie. Podložní vrstva tedy musí vykazovat dobrou pevnost a pružnost, odolnost proti rozpouštědlům a musí mít dostatečnou adhezi k podkladu. Odlitá vrstva na podložním podkladu se tedy suší. Tento proces ovlivňuje teplotní i koncentrační pole. Odlévané fólie mají velice dobré optické vlastnosti a mechanické vlastnosti, které nejsou závislé na odběru zkušebního tělíska.(16)

Řezané fólie

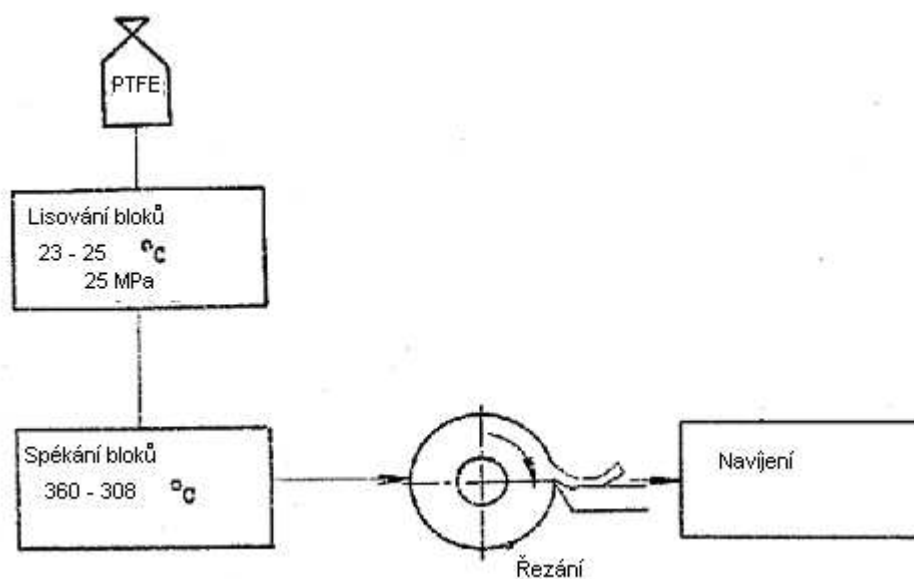
Uplatňuje se jen u materiálů, kde jiné postupy mají určitá omezení. Nejčastěji se takovým způsobem vyrábí řezané fólie z celuloidu a PTFE. Celuloid je nitrát celulózy měkčený kafrem..



Obr.21. Výroba řezaných fólií.(16)

Za zvýšené teploty se míchá připravená směs v uzavřených míchačkách za přídavku ethanolu, směs se dále filtruje na síťových filtrech, tím se odstraní nerozpuštěné podíly. Filtrová směs se dále hněte na dvouválcích, kde se homogenizuje a zbavuje se větší části ethanolu, směs se poté lisuje do bloků za zvýšené teploty. Po ochlazení se boky ořežou na řezačkách. Připravené fólie se ukládají do dřevěných ráků v sušárně, kde se odstraní poslední zbytky ethanolu. Vysušené fólie se leští za tepla mezi plechy v etážových lisech, dále se formátují a připravují k expedici.

Při výrobě fólií z PTFE jde o výrobu bloků a vlastního řezání (obr.22)



Obr. 22. Výroba fólií z PTFE. (16)

Prášková ingredience se lisuje při pokojové teplotě na bloky a při tom se objem zmenší asi na $\frac{1}{4}$. Při teplotě $360^{\circ}\text{C} - 380^{\circ}\text{C}$ se bloky spékají, pak se ochladí. Blok ve směru tlaku se mírně zvětší. Řezání fólie závisí na tloušťce fólie. Vyhlazení fólií probíhá při mírně zvýšené teplotě. (16)

Výroba smršťitelné fólie

Nejpoužívanější materiálem pro tuto speciální výrobu je PE. Důležité je zde vyfukování, které je voleno tak, aby se v nich fixovalo zbytkové pnutí, které při novém ohřevu způsobí jejich smrštění. (16)

2.2.5. PE a PP fólie

Fólie patří mezi jedny z nejvíce používaných materiálů v potravinářství. Jejich struktura je rozdílná, závisí na požadavcích spotřebitele. PE fólie jsou jedny z nejčastěji vyráběných materiálů, hlavně se používá vysokohustotní a nízkohustotní PE. Výroba fólií probíhá především válcováním, vyfukováním a vytlačováním (viz předchozí stránky). Výhodná je pro PE výroba smršťovací fólie. Hlavním kritériem pro její úspěšnost je nízká cena a vhodné mechanické vlastnosti. Vlastnosti PP fólie se vykazují velkou transparentí, fyzikálně mechanickým vlastnostmi, výbornou tepelnou odolností a poměrně nízkou propustností pro plyny. Takový to materiál je vhodný v obalové technice pro potravinářský průmysl. (18)

Například pro balení čerstvého masa je výběr obalové fólie dán vhodným materiálem a technikou balení. Důležitá je v tomto případě také propustnost např. vodních par, která má značný vliv na vzhled zabalené potraviny. Obal zde musí splňovat kritéria ochranná, prezentační a hygienická. V oblasti balení čerstvého masa se stala velkou novinkou PP fólie. Ta svou transparentí a lesklým povrchem se vyrovnává fólii z PET. Při použití nekvalitní fólie dochází k nedostatečným bariérovým vlastnostem a k difúzi CO_2 . Proto se používají vícevrstvé fólie. Při spékání fólie dochází k poškození bariérových vlastností, proto musí být obal co nejrychleji zchlazen na 0°C . Pro balení v ochranné atmosféře, kde se používá směs plynů (např. 70 – 80 % O_2 , 20 – 30 % CO_2 , 10 % N_2). Zde je vhodnější použít vícevrstvé fólie s dobrými bariérovými vlastnostmi. (20)

Polyethylen je významný pro svou snadnou zpracovatelnost na fólie. Řadí se mezi levný obalový materiál. Fólie se zpracovávají vytlačováním a vyfukováním. Polyethylenový materiál se vyznačuje velkou nepropustností pro vodní páru a zároveň velkou propustností pro kyslík, oxid uhličitý a aromatické látky. Proto je vhodný k balení čerstvé zeleniny a ovoce. Zvláštní druh PE fólie je využit pro balení chleba, masa, textilu a mražených jídel. Velkou hustotou se vyznačují sáčky z lineárního polyethylenu, jenž se používají pro balení těstovin, luštěnin a především na rýži. Velmi tenká fólie z lineárního polyethylenu se uplatňuje jako náhrada hedvábného papíru. (19)

Výroba polypropylenových fólií je stejná jako pro polyethylen. Polypropylen se využívá k výrobě smršťovitých filmů. Nízká hustota a velká plošná výtěžnost patří k velmi výjimečným vlastnostem PP. K balení chleba, pečiva, těstovin, sušeného ovoce, cukrovinek, tabáku apod. se využívá sáčků z neorientovaného PP. (19)

Dále se fólie z nanokompozitního materiálu může vyrábět vyfukováním. Pro velmi tenkou tloušťku takto vyráběný materiál vykazuje nízkou pevnost, křehkost a lepkavost. Taková fólie není vhodná jako obalový materiál.(21)

Nanokompozitní fólie z PP a PE se vyrábí stejně podobným způsobem jako fólie z PP a PE. Výhodou nanokompozitních materiálů je dosažení stejných nebo dokonce lepších mechanických vlastností jako je pevnost, tuhost, tvrdost apod. s menší tloušťkou materiálu. Fólie z nanokompozitního materiálu jsou významné v obalovém průmyslu stejně jako fólie z PE a PP. Důvodem je již zmíněný efekt tvorby jakéhosi „labyrintu“, který znesnadní průchod plynů přes nanokompozitní fólii.

2.3. Bariérové vlastnosti

Pod tímto pojmem si lze představit u polymerních materiálů zabránění prostupu nežádoucích molekul plynu. V polymerní matici jsou molekuly uspořádány do sítě. Přes síť v neuspořádaném tvaru mohou prostupovat molekuly plynu oběma směry. Tento přechod popisuje difúze (propustnost). Závisí na struktuře, stupně krystalinity a orientaci makromolekul a také na vlastnostech permeatu (pronikající látky) na jeho koncentraci, chemických parametrech apod.

Při neustálém pohybu segmentů polymerních řetězců, se mění konfigurační změny a vytváří v polymeru dutinky. Ty jsou pak zaplňovány difúzní látkou, poněvadž se poloha molekul neustále mění. Tvorby dutinek při pohybu molekul způsobí propustnost, která je závislá na pohyblivosti molekul. Více ohebné makromolekuly, lépe propouští plyny. Látky s lineární strukturou a s malým postraním řetězci mají větší propustnost než polymery vysoce krystalické. Na propustnost materiálu může mít vliv i změkčovadla. Při větším množství polárních nebo objemových skupin v molekule s vysokou krystalinitou nebo s orientací polymerů s nižší teplotou i propustnost. A však ta je ovlivněna i rozpustností plynů. (5,22)

2.3.1. Teorie propustnosti

Je vysvětlována kombinací rozpouštění a difúzí. Plyn v polymeru se nejdříve rozpustí a pak difunduje k menší koncentraci. Pro balení některých výrobků je nejlepší kombinace velké propustnosti CO_2 a O_2 a malé H_2O . Propustnost je tedy důležitým parametrem určující vhodnost daného materiálu. Je mírou transportu pronikající látky plochou daného materiálu a je nepřímo úměrná tloušťce materiálu. Struktura polymeru, interkalace mezi pronikajícími látkami a polymerem a teplota ovlivňují propustnost polymerního materiálu. Hodnoty propustností jsou v praxi často označovány jako hustota toku. Ta se využívá pro popis pronikání vlhkosti nebo organických látek a je definována jako množství permeatu prošlé plochou za určitou dobu. Hustota toku se používá pro porovnání materiálu za stejných podmínek, které byly při popisu výsledku stanoveny. (5)

Poměry difúzí vystihují Fickovy zákony. První Fickův zákon vyjadřuje difúzní poměry tedy vztah mezi hustotou a koncentrací difundující látky, při niž je konstantní gradient vyjadřuje:

$$I = -D (\delta c / \delta x)$$

Ve složitějších poměrech, kdy se difúzní koncentrace mění v určitých vrstvách a gradient je závislý na čase, pojednává druhý Fickův zákon:

$$(\delta c / \delta t)_x = -D(\delta^2 c / \delta x^2)_t$$

Rozpustnost materiálu je důležitá pro propustnost a závisí na teplotě. Problém zjišťování propustnosti nastane při určení difúzního proudu z koncentračního spádu. Ten se nedá přímo měřit. Častěji se určuje rozpustnost difundujícího filmu. (22,23)

2.3.2. Propustnost plynů

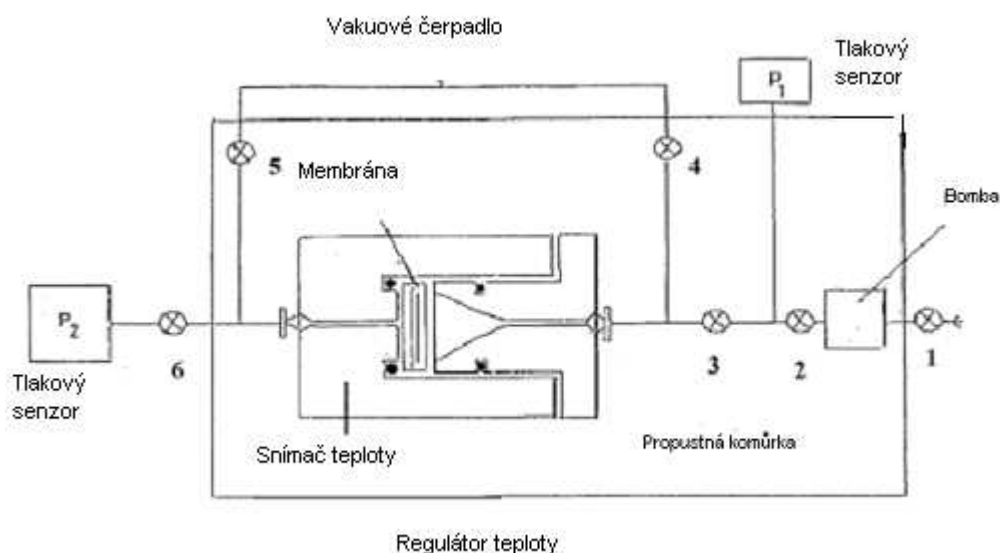
Propustnost materiálu můžeme v určité míře ovlivňovat mechanickými vlivy. Pokud vyloučíme náhodné poškození obalu, jde především o systematické porušování obalového materiálu tvarováním a přehýbáním při výrobě obalů. Problém tvoří propustnost pro vodní páru. Membránová separace je jedním z měření propustnosti plynů. Používá pro stanovení koeficientu propustnosti a difúze par organických látek v polymerních membránách. Jedná se o vliv teploty na separační vlastnosti vybraných membrán. Koeficientem propustnosti bariéry se rozumí pravděpodobnost průchodu nosiče bariérou, závisí na tvaru energie elektronu $E_B(r)$, poloze energetické hladiny E_E a na efektivní hmotnosti nosiče m^* , je vyjádřen vztahem:

$$P_B = \exp\left(-\frac{2}{n}\sqrt{2m^*}\right) \int_{r_1}^{r_2} \sqrt{E_B - E_E} dr = \exp(-2\rho_0 a)$$

Kde α představuje mezimolekulární síly, r_1 a r_2 označují místa vstupu nosiče bariéry a místa výstupu z ní a ρ je faktor, který lze definovat pomocí prostorového rozložení vlnové délky.

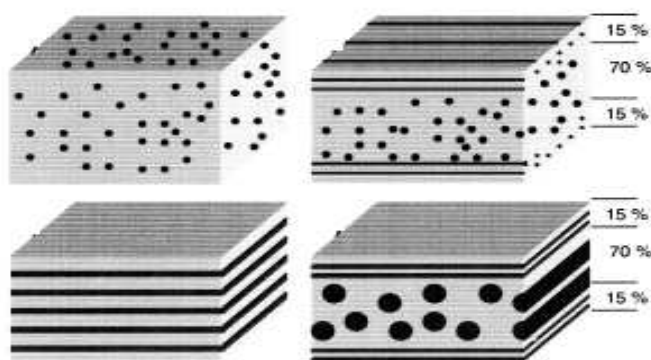
Pro zjištění propustnosti plynů slouží zařízení na obr 22. Měření probíhá přes membránu o velikosti $1,77 \text{ cm}^2$ a tloušťce 220-400 μm . Měření probíhá při vakuu

(10^{-4} mbar). Aby se získalo potřebné vakuum, musí být uzávěry 3 – 6 otevřeny a uzávěr 2 zavřený. Bomba obsahuje plyn, který se po otevření uzávěru 4 a 5 a otevření uzávěru 2 vhání do regulační nádoby přes tlakový senzor P1, který nám měří vstupní tlak, dále pokračuje přes membránu. Prošlý vzduch po otevření uzávěru 6 se měří tlakovým senzorem P2. (24)



Obr.23. Zařízení pro měření propustnosti plynů (24)

Atmosférický kyslík se účastní oxidačních pochodů v potravinách, a proto lze mnoha nežádoucím oxidačním změnám předejít ochranným obalem potravin, který zabraňuje přístup kyslíku. Účinnost obalu bývá někdy zvyšována odstraňováním kyslíku z obalu evakuací nebo vytěsněním inertním plynem. Zábrana kyslíku může vyvolat porušení normálních oxidačně – redukčních pochodů a vznik nežádoucích zplodin v potravinách. To může vést až k znehodnocení zboží, hlavně u čerstvého masa, zeleniny a ovoce. Propustnost materiálů pro kyslík se vyjadřuje objemem plynů, který projde materiálem o určité ploše a tloušťce za určitou dobu.



Obr.24.Struktury směsi PP a PA pro propustnost plynů. (25)

A. Polyakova a spol. (25) studovali bariérové vlastnosti O_2 na polyethylen tereftalátu, upravený malým množstvím aromatických komonomerů, kde byla zjištěna korelace mezi rozpustností O_2 a T_g . Studie prozkoumaly návaznost volného objemu na vzrůstu teploty při změně pohybu polymerních segmentů. Komonomer byl redukován kyslíkovým rozptylem z amorfního PET s upravenou strukturou. Z gauche konformerů byla omezena rozpustnost O_2 a tím se snížila T_g . (26)

Propustnost H_2O a CO_2 je založena na stejném principu. Vodní pára ovlivňuje propustnost dvěma způsoby. První je v případě, že voda způsobuje zbobtnání fólií, účinkem se podobá změkčovadlům. Tento účinek vede ke zvýšení propustnosti pro plyny. V druhém případě jde o fólie, které vodu neabsorbují, ale na povrchu tvoří vodní plyn a difúzní zábranu pronikajícímu plynu, tím snížíme propustnost. Pro přesnější udání hodnot propustnosti se udává i relativní vlhkost, při které byla propustnost stanovena. (18)

Měření proběhlo na materiálu EVA. Prostup molekul plynů CO_2 a vody přes tento druh filmu závisí na obsahu vinylacetalu. Při zvýšení vodní složky a obsahu VA se zvýšila i propustnost H_2O . V případě CO_2 byla charakterizovaná empirická křivka s konstantním difúzním koeficientem. Výsledný pozitivní plastifikační efekt byl modelován exponenciální interkalací s difúzním koeficientem. Negativní plastifikační efekt byl obstarán vodní difúzí skrz polyolefiny. Difúzní koeficient roste při zvýšení volného

objemu s koncentrací, shlukování molekuly H_2O je snižován. Z výzkumu lze usoudit, že směsi EVA s 50% a 70% VA jsou vhodnými kandidáty pro kvalitní bariérové vlastnosti. (27)

2.3.3. Propustnost aromatických látek

Bariérová ochrana proti pronikání aromatických látek je především důležitá pro změnu chuti a vůně potravin. Zvláště u těch, které obsahují velmi malý podíl těkavých složek. Důležitá je nepropustnost pro aromatické látky např. u různých druhů koření, kde je omezena absorpce cizích pachů. Nebezpečí přijímání cizích pachů je zvláště výrazné u potravin s větším obsahem tuků, poněvadž značná část těkavých vonných látek je v tucích rozpustná. Zvláště intenzivně působí na tuky vůně koření, parfémů, kávy atd. (19)

2.3.4. Nanokompozity v obalové technice

Obal má význam při různých ochranách baleného výrobku (např. při mechanickém poškození, trvanlivosti výrobku atd.) Důležitá je také jeho estetická stránka (bariérové možnosti, potiskování, povrchová úprava, průhlednost apod.) na širokou škálu obalových materiálů jsou kladeny požadavky hlavně v potravinářském průmyslu na ochranu konzumního zboží. Pro funkci obalu je důležitá pevnost, nepropustnost pro vodu a vodní páru, tuky a prach, odolnost proti chemikáliím a mikrobům, odolnost slunečního záření atd. V zásadě je účinek obalů dvojího druhu. Působí jako bariéra proti působení různých vlivů z vnějšku do obalu, ale i jako zábrana průchodu světelných paprsků nebo jiného záření. V případě ochrany před mechanickým poškozením je možné chápat pevnost obalů jako zábranu proti působení tlaku nebo pružnosti obalů popř. ochranné výplně. V druhé skupině ochrany jde především o aktivní zásahy, hlavně v formě některých chemických prostředků, jako jsou vysoušedla k odstranění vlhkosti z obalu nebo impregnační prostředky s účinkem antioxidačním, mikrobicidním apod. Hlavní skupiny vlivů před nimiž obal chrání náplň jsou vlivy mechanické, klimatické a biologické. Dalším důvodem pro výrobu obalových materiálů z plastu je jednoduchá a kvalitní zpracovatelnost na balících strojích. (19)

Škrob jílový nanokompozity, neobvyklý svou rozkladovou schopností byl zkoumán pro potravinářský průmysl. Taková to směs materiálu má dobrou interkalaci. Jílové složky dodávají materiálu kvalitnější mechanické vlastnosti. Škrobová část vykazovala pozitivní reakci s jílem. Taková to směs se po různých zkoumání jeví jako dokonalý materiál pro balení potravin. (28)

3. PRAKTICKÁ ČÁST

V této části jsou uvedeny pro názornost výsledky hodnocení propustnosti PE nanokompozitních materiálů pro plyny (O_2 a CO_2) dle normy ČSN 640115.

Příprava vzorků pro měření propustností plynů (CO_2 a O_2)

Z předem připraveného granulátu byly vytlačované fólie na vytlačovacím stroji Brabender s plochou hubicí. Výroba proběhla za podmínek viz. Tabulka 2

Teploty jednotlivých pásem					Další podmínky
Výstupní šnek	Pásmo 4	Pásmo 3	Pásmo 2	Pásmo 1	Otáčky
185 °C	185 °C	170 °C	140 °C	110 °C	28 (ot/min)

Popis vzorků:

Byly použity 4 vzorky obsahující PE jako polymerní matici s přísadkou 3% Nanofilu.

1. čistý PE
2. PE + 3% Nanofil 5
3. PE + 3% Nanofil 8
4. PE + 3% Nanofil 9

Použité zkušební zařízení:

Pro měření propustnosti byla použita aparatura, která se skládala z tlakového snímače- typ LMP 150, výrobce TESLA Rožnov p.R.). Dále byly použity tlakové lahve s plyny O_2 a CO_2 .

Podmínky pro měření jednotlivých plynů jsou uvedeny v tabulce 3 .

Stanovené veličiny	pro O ₂	pro CO ₂
Teplota	25 °C	25 °C
Přetlak plynu	0,4 - 0,6 MPa	0,4 - 0,6 MPa
Pracovní plocha	12,57 cm ₂	50,27 cm ₂
Vnitřní průměr aparatury	40 mm	80 mm
Doba natlakování před měřením	24 - 96 hod.	24 - 96 hod.

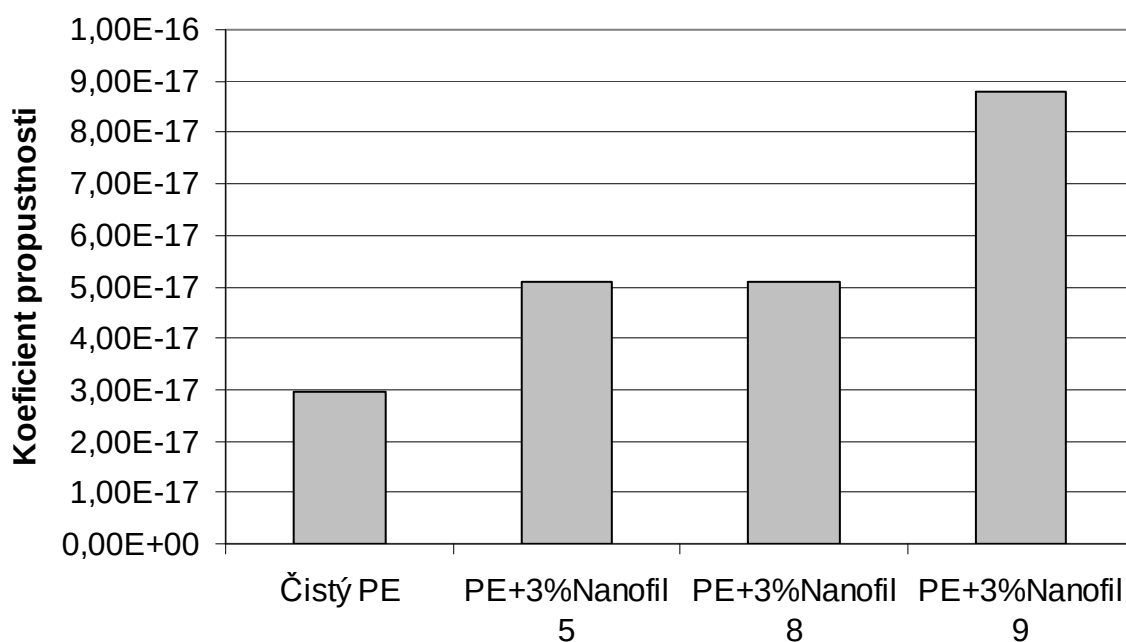
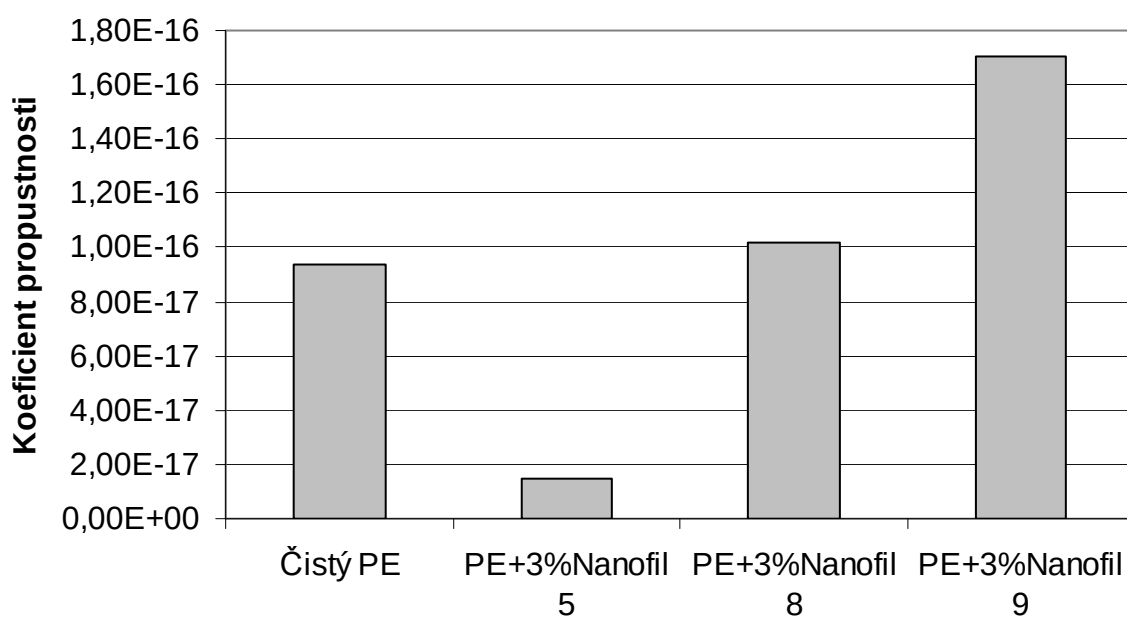
Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 4.

Vzorek	propustnost O ₂		propustnost CO ₂	
	l (mm)	Q (m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹)	l (mm)	Q (m ² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹)
čistý PE	0,1114	2,96.10 ⁻¹⁷	0,1101	9,391.10 ⁻¹⁷
PE+3%Nanofil 5	0,1221	5,119.10 ⁻¹⁷	0,1215	1,480.10 ⁻¹⁷
PE+3%Nanofil 8	0,0991	5,109.10 ⁻¹⁷	0,0991	1,019.10 ⁻¹⁶
PE+3%Nanofil 9	0,1387	8,807.10 ⁻¹⁷	0,1391	1,705.10 ⁻¹⁶

Pozn.

l (mm).....Naměřená tloušťka

Q (m².Pa⁻¹.s⁻¹).....Koeficient propustnosti

Graf č 1: Propustnost O₂ pro PE + Nanofil**Graf č.2: Propustnost CO₂ pro PE+ Nanofil**

Diskuse výsledků:

Výsledky měření propustností plynů CO_2 a O_2 jsou uvedeny v tabulce č.4, kde jsou doplněny naměřené tloušťky zkoumaných materiálů. Stanovení propustnosti O_2 v grafu č.1, je patrná vysoká propustnost u všech směsí. Tyto typy nanoplniv zřejmě nejsou vhodné do obalových materiálů, kde je nutno dosáhnout nepropustnost pro kyslík.

Z grafu č.2 je zřejmé, že nízkou propustnost CO_2 ve srovnání s neplněným PE má PE s přídavkem 3% Nanofilu 5. U ostatních směsí jde o vysokou propustnost. Z výsledků lze soudit, že směs PE + 3% Nanofilem 5 má dobrou bariérovou vlastnost pro plyn CO_2 . Tento druh materiálu by bylo možné využít v obalovém průmyslu, v aplikaci, kde bude požadována nepropustnost právě pro CO_2 .

4. ZÁVĚR

Nanokompozitní polymerní materiály se stávají vyhledávaným materiálem na trhu. Liší se vlastnostmi jednotlivých ingrediencí. Předností jejich využití je nízká hmotnost, lepší mechanické vlastnosti, tepelná stabilita, nepropustnost plynů a vodních par a jejich ekonomická stránka. Pro vytvoření vhodného nanokompozitu je důležité znát typ nanoplniva a určit vhodné dávkování. Dále kvalita produktu záleží na správném technologickém postupu.

Monomorilonit je jílové plnivo. Aby tuto funkci mohl splňovat, musí se upravit organofilizací. Při této operaci se pomocí organických látek při interkalárním procesu zvýší afinita povrchu MMT k polymerní matici také se zvětší mezivrstevná vzdálenost. Organofilizaci můžeme rozdělit na ion-dipólovou metodu a na ion-výměnnou metodu. Dalším krokem může být úprava polymerní matrice polyolefinů (PP roubovaný maleinanhydridem nebo kyselinou akrylovou či PE). Pro zpracování polyolefinů (PP a PE) s MMT je důležitým krokem compoundace.. Ta zajistí, aby došlo k dobrému smíchání polymerní matrice a ostatních složek. Dále nám ovlivňuje stupeň interkalace (exfoliace) a homogenitu. Proto je nutné zvolit podmínky pro zpracovaný materiál tak, aby byl dosažena co nejlepší exfoliace použitého plniva.

Pro potravinářský průmysl obalové technologie jsou důležité bariérové vlastnosti. Jde především o propustnost plynů, vlhkosti a v některých případech par organických látek. K zabránění průchodu molekul plynů je vhodné využití vrstevnatých materiálů. Propustnost je závislá na struktuře přísavky změkčovadla apod. U struktury je důležitá přítomnost funkčních skupin. Výborné bariérové vlastnosti vykazují polymery obsahující OH skupinu, tedy polární polymery, hlavně u propustnosti pro plyny. Nepochární polymery na rozdíl od polárních mají výborné bariérové vlastnosti pro vodu.

Propustnost je charakterizována kombinací rozpouštění a difúzí. V polymeru se nejdříve plyn rozpustí a pak difunduje. Aby se znesnadnilo průchodu plynů nebo vodních par do polymeru, přidává se nanoplnivo. Po přísavce vznikne mnohonásobná překážka podobající se bludišti, které znesnadní průchod.

V potravinářském průmyslu jsou nanokompozitní materiály důležitou součástí obalového průmyslu. Důležitá je pevnost, nepropustnost, odolnost proti chemickým látkám a mikroorganismům a odolnost proti UV záření. Dobré bariérové vlastnosti vykazuje nanokompozit na bázi PE, který lépe odolává deformaci. Důležitý je také nanokompozit na bázi PP pro svůj vysoký modul pružnosti. Svými mechanickými vlastnostmi, větší tepelnou stabilitou a nízkou hořlavostí zároveň s dobrými bariérovými vlastnostmi jsou perspektivním materiálem.

V praktické části této práce je uveden příklad propustností plynů CO_2 a O_2 v uvedených materiálech. Z dosažených výsledků je zřejmé, že u směsi vzorku PE+3%Nanofil 5 došlo ke snížení propustností CO_2 , avšak propustnost pro O_2 byla výrazně vysoká. U ostatních směsí propustnost vzrostla u obou plynů. Z těchto výsledků lze říci, že v případě směsi PE+3%Nanofil 5 by bylo možné ji použít v případě požadavku nepropustnosti pro oxid uhličitý. Pro obecněji platné hodnocení by bylo nutné hodnotit širší škálu měření jak v počtu vzorků, tak v počtu hodnocených vlastností.

5. POUŽITÁ LITERATURA

- (1) WEISS, KUŽVART: Jílové minerály jejich struktura a použití, Karolinum Praha, v tisku
- (2) MĚŘÍNSKÁ D.: Polymer nanocomposite based on organophilized clays, FT UTB 2002
- (3) ŠKRABALOVÁ L.: Nanokompozitní materiály polyolefin – jíl (Diplomová práce). Zlín 2003 – Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická
- (4) <http://www.pi-voda.cz/vzdelavani/technika/jilyvtechnologiich.htm>
- (5) přednáška Plastko 2005. Ing. Císař, Fatra Napajedla
- (6) Doc. Ing. JAROSLAV DOBIÁŠ, CSc: Texty k přednáškám z předmětu Balení potravin, <http://www.vscht.cz/ktk/wwwroot/staff/dobias/baleni.pdf>
- (7) MLEZIVA JOSEF: Polymery: výrobní struktura, vlastnosti a použití, 537s., ISBN 80-85920-72-7
- (8) MĚŘÍNSKÝ V., Materiály pro výrobu obuvi, STNL Praha 1977, 269s, 04-814-77
- (9) RYBNÍKÁŘ F., Makromolekulární chemie II, Ediční středisko VUT Brno, 91s., 55-55511-87
- (10) KUBIŠOVÁ H.: PE – jíl nanokonpozit v obalové technologii (Bakalářská práce). Zlín 2004 – Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická
- (11) <http://www.vscht.cz/main/vyzkum/svk/fcht2003.pdf>
- (12) FORTELNÝ; Přednášky z předmětu aplikované makromolekulární chemie
- (13) Nové materiály, technologie a výrobky-Plasty a kaučuk č 7-8, 2004
- (14) Nové materiály, technologie a výrobky- Plasty a kaučuk, č 12, 2003
- (15) Nové materiály, technologie a výrobky-Plasty a kaučuk, č 2, 2003
- (16) TOMIS F., Plastikářská výroba (interní skripta), Zlín 1982, 98s.
- (17) TOMIS F., RULÍK F., Gumářenské a plastikářské stroje II, SNTL Praha 1981, 214s. 05-105-81
- (18) ŠTĚPÁNEK J., ZELINGER J.; Technologie zpracování a vlastnosti plastů, 637s., 04-602-89
- (19) ŠTĚPEK JIŘÍ A KOL.: Polymery v obalové technice, SNTL, Praha 1981, 530s. 04-608-81
- (20) D. JARUS, A.HILTNER, E. BAER; Polymer 43 (2002)2401-2408
- (21) DAHN KATZEN, ESTHY LEVY, ZITZHAK MASTAI: Applied Surface Science(2005), www.elsevier.com/locate/apsusc
- (22) ŠTĚPEK J. Zpracování plastických hmot, SNTL Praha 1966, 197s. 04-605-66
- (23) B.MEISSNER, V.ZILVAR: Fyzika Polymeru, SNTL/ALFA Praha 1987, 306 s., 04-634-87
- (24) M.F.LAGUNA, M.L. CERRADA, R. BENAVENTE, E.PÉREZ; Journal of Membrane Science 212 (2003) 167-176
- (25) D. JARUS, A.HILTNER, E. BAER; Polymer 43 (2002)2401-2408
- (26) POLYAKOVA A., LIU R.Y.F., SCHIRALDI D.A., HILTNER A., BAER E.; Journal of Polymer Science: Part B.: Polymer Physics, vol. 39, 1900-1910 (2001)
- (27) STEPHANE MARAIS, YUICHI HIRATA, DOMINIQUE LANGEVIN, CORINNE CHAPPEY, TRONG Q. NUGUYEN, MICHEL METAYER; Mat Res Innovat (200) 6: 79-88
- (28) MAURIZIO AVELLA, J.J. DE VLIEGER, M. E ERRICO, SABINE FISHER, P. VACCA, M.G. VOLPE : Food chemistry, www.elsevier.com/locate/foodchem

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

MMT – montmorillonit

PE - polyethylen

LDPE - polyethylen nízkohustotní, rozvětvený

HDPE – polyethylen vysokohustotní, lineární

LLDPE – polyethylen lineární, nízkohustotní

MDPE – polyethylen střední hustoty

UHWPE – polyethylen s vysokomolekulární hmotností

PP – polypropylen

PB – poly-1- buten

PMP – poly -4-methyl-1-penten

b.t. – bod tání

T_g – teplota skelného přechodu

T – tetraedrický kationt

A – aniont

O – kyslík

E_{coN} – efektní koordinační číslo

PVC – polvinylchlorid

PS – polystyren

rPE – rozvětvený polyethylen

lPE – lineární polyethylen

PA – polyamid

PC – polykarbonát

PTFE – polytetrafluorethylen

P_E – koeficient propustnosti

E_B (r) – energie elektronu

E_E – poloha energetické hladiny

m^* - efektní hmotnost nosiče

r_1, r_2 - vstupní a výstupní nosiče bariéry

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Strukturní vzorec polyethylenu.....	9
Obr. 2. Typy PE.....	9
Obr. 3. Strukturní vzorec polypropylenu.....	11
Obr. 4. Struktura polypropylenu.....	11
Obr. 5. Strukturní vzorec PB.....	13
Obr. 6. Strukturní vzorec PMP.....	14
Obr. 7. Schéma tetraedrů a oktaedrů.	15
Obr. 8. Ditrigonalizace tetraedrické sítě vyjadřované úhlem rotace tetraedrů α	17
Obr.10. Oktaedrické sítě v atomárním a polyedrickém obrazci.....	18
Obr.11. Spojení tetraedrické a oktaedrické sítě.....	19
Obr.12. Struktura montmorillonitu.....	20
Obr.13. Organofilizace jílu metodou ion-výmennou reakcí.....	22
Obr.14. Metoda ion-dipólová.....	23
Obr.15. Tři typy kompozitních materiálů.....	23
Obr.16. Linka na fólie z neměkčeného PVC.....	27
Obr.17. Výroba vytlačovaných fólií.....	29
Obr.18. Uspořádání odtahů.....	30
Obr.19. Linka na výrobu vyfukovaných fólií- horním odtahem.....	31
Obr.20. Výroba odlévaných fólií.....	32
Obr.21. Výroba řezaných fólií.....	33
Obr.22. Výroba fólií z PTFE.....	34
Obr.23. Zařízení pro měření propustnosti plynů.....	39
Obr.24. Struktury směsi PP a PA pro propustnost plynů.....	40

