

Studium bariérových vlastností vůči plynům u polypropylenů s odlišnou molekulární strukturou

Bc. Petr Jašek

**Diplomová práce
2014**



**Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická**

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr Jašek**
Osobní číslo: **T12593**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Výrobní inženýrství**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Studium bariérových vlastností vůči plynům
u polypropylenů s odlišnou molekulární strukturou**

Zásady pro vypracování:

Příprava literární rešerše k diplomové práci na dané téma.

**Příprava folie s několika druhy polypropylenů s odlišnou molekulární strukturou procesem
vyfukování.**

Měření bariérových vlastností vůči různým plynům takto připravených folií.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. H.F. Mark, Encyclopedia of polymer science and technology, 3rd ed., Wiley-Interscience, N.J., 2004.
2. J. Comyn, Polymer permeability, Elsevier Applied Science, London, 1985.
3. L.K. Massey, Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials, 2nd ed., William Andrew Inc., 2003.
4. W.J. Nauta, Stabilization of low density closed cell polyethylene foam. Ph.D. thesis, University of Twente, Eindhoven, 2000.
5. B. Flaconneche, J. Martin, M.H. Klopffer, Transport properties of gases in polymers: Experimental methods, Oil Gas Sci Technol, 56 (2001) 245-259.
6. J. Krohn, R. Tate, D. Jordy, Factors affecting the permeability of PE blown films, Antec'97 – Plastics Saving Planet Earth, Conference Proceedings, Vols 1 – 3, (1997) 1654-1658.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Vladimír Babayan, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 31. 1. 2014



.....

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). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

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

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

ABSTRAKT

Předkládaná diplomová práce se zabývá přípravou a studiem bariérových vlastností pro plyny u fólií na bázi (1) čistých polypropylenů (PP) lišící se navzájem molekulovou strukturou, (2) směsi těchto PP s přídavkem glycerol monostearátu (GMS). Všechny fólie byly připraveny vyfukováním a jejich bariérové vlastnosti byly stanoveny pro čtyři plyny a to kyslík, vzduch, oxid uhličitý a propan. Bylo zjištěno, že fólie připravená z lineárního PP o vysoké molekulové hmotnosti vykazuje nejlepší bariérové vlastnosti pro všechny testované plyny, což je přisuzováno vysoké krystalinitě ve srovnání s ostatními fóliemi. Na druhou stranu fólie připravená z rozvětveného PP vykazovala po přídavku GMS jisté zlepšení bariérových vlastností zatímco bariérové vlastnosti fólií na bázi lineárních PP se zhoršily.

Pro správnou interpretaci výsledků získaných z měření bariérových vlastností a lepší pochopení mechanismů ovlivňující transportní vlastnosti plynů ve sledovaných vzorcích byly tyto také charakterizovány pomocí rozptylu rentgenového záření, FTIR spektroskopie a dielektrické relaxační spektroskopie v oblasti nízkých frekvencí.

Klíčová slova: bariérové vlastnosti, koeficient propustnosti, polypropylen, glycerol monostearát.

ABSTRACT

The presented diploma thesis deals with preparation and investigation of gas barrier properties of foils based on (1) pure polypropylenes with different molecular structures, (2) blends of the same polypropylenes with the glycerol monostearate (GMS). All foils were prepared through the film blowing process and their barrier properties were tested for four gases such as oxygen, air, carbon dioxide and propane. It was found that the foil prepared from high molecular weight linear polypropylene demonstrates the best barrier properties for all tested gases, which was ascribed to its higher crystallinity as compared with other foils. On the other hand, the foil based on the branched polypropylene demonstrated noticeably improved barrier properties after being blended with GMS whereas barrier properties of foils based on linear polypropylenes deteriorated.

With the view of proper interpretation of the results obtained from the measurements of barrier properties and understanding the mechanisms affecting gas transport properties in the investigated samples, the latter were also characterized via X-ray diffraction, FTIR spectroscopy and low-frequency dielectric relaxation spectroscopy.

Keywords: gas barrier properties, permeability coefficient, polypropylene, glycerol monostearate.

Úvodem bych velice rád poděkoval panu Ing. Vladimíru Babayanovi Ph.D. za jeho vlídnost, podporu, komentáře, vedení, a za cenné a poskytnuté informace bez kterých by tato práce nemohla vzniknout. Mé poděkování patří také panu Ing. Miroslavu Pastorkovi za provedení rentgenové analýzy, a také bych chtěl také poděkovat panu Ing. Jakubovi Sedlákovvi za provedení analýzy FTIR.

Dále bych chtěl velice rád poděkovat rodině a všem blízkým za podporu a pochopení a podporu při studiu.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně.....

.....
Podpis diplomanta

Obsah

ÚVOD.....	1
ČÁST TEORETICKÁ	2
1. ZÁKLADY PROPUSTNOSTI U POLYMERŮ.....	2
1.1 Mechanismus transportu penetrantů v hustých polymerech	5
1.2 Faktory ovlivňující propustnost, difuzivitu a rozpustnost.....	7
1.2.1 Volný objem	7
1.2.2 Teplota.....	10
1.2.3 Chemická struktura.....	11
1.2.4 Krystalinita	11
1.2.5 Orientace řetězce	13
1.2.6 Koncentrace (nebo parciální tlak) penetrantů.....	14
1.2.7 Vlhkost	14
1.3 Postupy měření přenosu	15
2. CHEMICKÁ STRUKTURA A VLASTNOSTI BARIÉROVÝCH POLYMERŮ	16
2.1 Vysoce bariérové polymery.....	16
2.1.2 Nitrilové polymery	17
2.1.3 Kopolymery vinylidenchloridu	17
2.1.4 Polyamidy.....	17
2.1.5 Polyestery	18
2.1.6 Tekuté krystalické polymery	18
2.1.7 Polyhydroxy-amino étery	19
2.1.8 Polychlorotrifluoroetylen	19
2.2 Středně bariérové polymery	20
2.2.1 Polyestery	20
2.2.2 Polyamidy.....	20
2.2.3 Polyvinylchlorid	21
2.2.4 Polyolefiny	22
3. POLYPROPYLEN	23
4. ZPRACOVÁNÍ PP VYFUKOVÁNÍM.....	25
4.1 Vyfukování fólií	25
ČÁST PRAKTICKÁ	27
5. STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	27
6. MATERIÁLY	28
7. PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	29
7.1 Příprava vzorků z čistého polypropylénu	29
7.1.1 Vyfukování fólií z čistých polypropylenů.....	29
7.2 Příprava vzorků (směsi) PP+GMS	31
7.2.1 Míchání a granulace	31
7.2.2 Sušení	32

7.2.3	Vyfukování fólií z připravených směsí	32
8.	CHARAKTERIZACE VZORKŮ	33
8.1	Měření plynopropustnosti.....	33
8.2	Rentgenová strukturní analýza	35
8.3	Infračervená spektroskopie.....	35
8.4	Dielektrická relaxační spektroskopie	37
9.	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	39
10.	ZÁVĚR.....	56
	Seznam literatury	57
	Seznam použitých symbolů a zkratek	60
	Seznam grafů	62
	Seznam obrázků	62
	Seznam tabulek	62

Úvod

Bariérové polymery lze obecně definovat jako makromolekuly, které mají schopnost výrazně omezit průnik plynů, výparů a kapalin. Vzhledem k tomu, že všechny polymery do jisté míry omezují průchod penetrantů a bariérové vlastnosti polymerů v souvislosti s různými penetranty závisí na množství faktorů, je obtížné vytvořit výstižnou, objektivní definici. V praktickém slova smyslu však definice bariérového polymeru závisí na požadavcích konečného použití, a materiál, který tvoří dostatečnou bariéru pro použití v praxi lze v takovém případě pokládat za bariérový polymer.

Polymery nacházejí široké uplatnění v potravinářském, nápojovém a dalších obalových průmyslových odvětvích jako alternativa k tradičním materiálům jako např. sklo, papír a kov. Klíčovou vlastností skla a kovů jako obalového materiálu je, že působí jako úplná bariéra vůči plynům a výparům. Polymery sice mají řadu žádoucích vlastností, mezi něž patří pružnost, tuhost, nízká hmotnost, tvárnost a možnost potišnění, na druhé straně však plyny a výpary do určité míry propouštějí. Levný recyklovatelný polymerový materiál, který působí jako vysoce účinná bariéra vůči každému plynu nebo výparu a má přitom dobré mechanické, tepelné a optické vlastnosti není bohužel k dispozici. Volba bariérového polymeru pro konkrétní aplikaci je proto většinou kompromisem mezi propustností, mechanickými a estetickými vlastnostmi, přičemž se současně bere v úvahu ekonomická stránka a možnosti recyklace.

Část teoretická

1. ZÁKLADY PROPUSTNOSTI U POLYMERŮ

Koeficient propustnosti, nebo jednoduše propustnost, charakterizuje ustálený stav masového transportu molekul penetrantu přes polymery. V případě husté polymerové membrány je propustnost P definována jako molární tok penetrantu skrze polymer vzhledem k pevně dané souřadnicové soustavě N_A normalizované tloušťkou fólie L a rozdílem mezi parciálními tlaky na vstupní (p_2) a výstupní (p_1) straně membrány [1]:

$$P = \frac{N_A L}{(p_2 - p_1)} \quad 1.1$$

Propustnost lze tedy vypočítat vynásobením množství penetrantu (hmoty nebo molů) tloušťkou a vydělením plochou, časem a tlakem. V literatuře se pro uvádění propustnosti plynů a vodní páry používá několik různých jednotek. Tabulka 1–1 uvádí převodní faktory pro několik jednotek propustnosti, včetně jednotky SI·(mol·m)/(m²·s·Pa), která se většinou upřednostňuje v technických encyklopediích.

Transport penetrantu přes polymery je popsán pomocí takzvaného rozpustnostně-difuzního modelu [1]. Podle tohoto modelu dochází k propustnosti přes plochou desku nebo membránu ve třech krocích: difúze penetrantu proběhne na vstupní straně membrány (tj. strana s vysokým parciálním tlakem nebo s vysokou termodynamickou aktivitou), prostoupí membránou a desorbuje na výstupní straně membrány (tj. strana s nízkým parciálním tlakem nebo s nízkou termodynamickou aktivitou). Krokem k omezení rychlosti v tomto procesu je difúze přes membránu. V jedné dimenzi probíhá difúze penetrantu přes polymer za normálních okolností v souladu s Fickovým zákonem

$$N_A = -D \frac{dC}{dx} \quad 1.2$$

kde D je efektivní koeficient difúze pro penetrant v polymeru a dC/dx je místní koncentrační gradient penetrantu.

Tabulka 1-1 Tabulka převodních faktorů pro koeficient propustnosti [2].

Daná jednotka	K získání							
	Barrer	$\frac{cc \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cm \cdot Hg}$	$\frac{cc \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot atm}$	$\frac{cc \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot Pa}$	$\frac{mol \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cm \cdot Hg}$	$\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$	$\frac{cc \cdot mil}{100 in^2 \cdot day \cdot atm}$	$\frac{cc \cdot 20 \mu m}{m^2 \cdot day \cdot atm}$
Barrer	1	$1,00 \times 10^{-10}$	$7,60 \times 10^{-9}$	$7,501 \times 10^{-14}$	$4,461 \times 10^{-15}$	$3,346 \times 10^{-16}$	$1,668 \times 10^2$	$3,283 \times 10^3$
$\frac{cc \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cm \cdot Hg}$	$1,000 \cdot 10^{10}$	1	76	$7,501 \cdot 10^{-4}$	$4,461 \cdot 10^{-5}$	$3,346 \cdot 10^{-6}$	$1,668 \cdot 10^{12}$	$3,283 \cdot 10^{13}$
$\frac{cc \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot atm}$	$1,316 \cdot 10^8$	$1,316 \cdot 10^{-2}$	1	$9,869 \cdot 10^{-6}$	$5,870 \cdot 10^{-7}$	$4,403 \cdot 10^{-8}$	$2,195 \cdot 10^{10}$	$4,320 \cdot 10^{11}$
$\frac{cc \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot Pa}$	$1,333 \cdot 10^{13}$	$1,333 \cdot 10^3$	$1,013 \cdot 10^5$	1	$5,948 \cdot 10^{-2}$	$4,461 \cdot 10^{-3}$	$2,224 \cdot 10^{15}$	$4,377 \cdot 10^{16}$
$\frac{mol \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cm \cdot Hg}$	$2,241 \cdot 10^{14}$	$2,241 \cdot 10^4$	$1,703 \cdot 10^6$	16,810	1	$7,501 \cdot 10^{-2}$	$3,738 \cdot 10^{16}$	$7,359 \cdot 10^{17}$
$\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$	$2,988 \cdot 10^{15}$	$2,988 \cdot 10^5$	$2,271 \cdot 10^7$	$2,241 \cdot 10^2$	13,330	1	$4,984 \cdot 10^{17}$	$9,81 \cdot 10^{18}$
$\frac{cc \cdot mil}{100 in^2 \cdot day \cdot atm}$	$5,996 \cdot 10^{-3}$	$5,996 \cdot 10^{-13}$	$4,557 \cdot 10^{-11}$	$4,497 \cdot 10^{-16}$	$2,675 \cdot 10^{-17}$	$2,007 \cdot 10^{-18}$	1	19,680
$\frac{cc \cdot 20 \mu m}{m^2 \cdot day \cdot atm}$	$3,046 \cdot 10^{-4}$	$3,046 \cdot 10^{-14}$	$2,315 \cdot 10^{-12}$	$2,285 \cdot 10^{-17}$	$1,359 \cdot 10^{-18}$	$1,019 \cdot 10^{-19}$	$5,080 \cdot 10^{-2}$	1

Tabulka 1–2 Tabulka převodních faktorů rychlosti přenosu vodní páry (RPVP) [2].

Daná jednotka	K získání		
	$\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s}$	$\frac{g \cdot mil}{100 in^2 \cdot day}$	$\frac{g \cdot cm}{m^2 \cdot day}$
$\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s}$	1	$3,95 \cdot 10^9$	$1,55 \cdot 10^8$
$\frac{g \cdot mil}{100 in^2 \cdot day}$	$2,53 \cdot 10^{-10}$	1	$3,94 \cdot 10^{-2}$
$\frac{g \cdot cm}{m^2 \cdot day}$	$6,45 \cdot 10^{-9}$	25,4	1

Pokud parciální tlak a koncentrace penetrantu na výstupní straně membrány jsou zanedbatelné v poměru k hodnotám na vstupní straně, lze s využitím Fickova difúzního zákona (rovnice 1.2) vyjádřit propustnost jako produkt efektivního difúzního koeficientu D a koeficientu rozpustnosti S [1]:

$$P = D \cdot S \quad 1.3$$

Podle rovnice 1.2, difúzní koeficient je kinetický pojem označující tok penetrantu přes polymerní membránu vyvolaný koncentračním gradientem [1]. U difúzních koeficientů se jako jednotka používá (délka)²/čas a často se vyjadřují v cm²/s. Rozpustnost je termodynamický faktor, který spojuje rovnovážnou koncentraci penetrantu v polymeru, C , s parciálním tlakem penetrantu působícím na povrch polymerů, p [1]:

$$C = S \cdot p \quad 1.4$$

Když jsou dotyčnými penetranty výpary, kapaliny nebo tuhé látky, parciální tlak je často nahrazen aktivitou penetrantu. V případě ideálního plynu se aktivita penetrantu rovná poměru parciálního tlaku penetrantu a tlaku jeho nasyceného výparu [1]. V případě neideálních systémů musí být při odhadu aktivity penetrantu použity termodynamické modely [3].

Difúzní proces penetrantů v polymerech lze obecně rozdělit do dvou kategorií: fickovská difúze (ta, která se řídí Fickovým difúzním zákonem) a nefickovská difúze. Penetranty v elastomerech a při nízkých aktivitách i ve skelných polymerech se za normálních okolností vyznačují fickovským chováním [4]. Typickým znakem fickovské difúze u tenké polymerové

membrány, na jejíž obě strany působí stálý parciální tlak penetrantu, je zvýšení hmotnosti způsobené absorpcí penetrantu. U kinetiky transportu penetrantu řízené fickovskou difúzí v ploché membráně, jejíž tloušťka L je mnohem menší než šířka nebo délka, je čas vyžadovaný na dosažení stabilního stavu ve stálém experimentu (t_{ss}) dán rovnicí [4]:

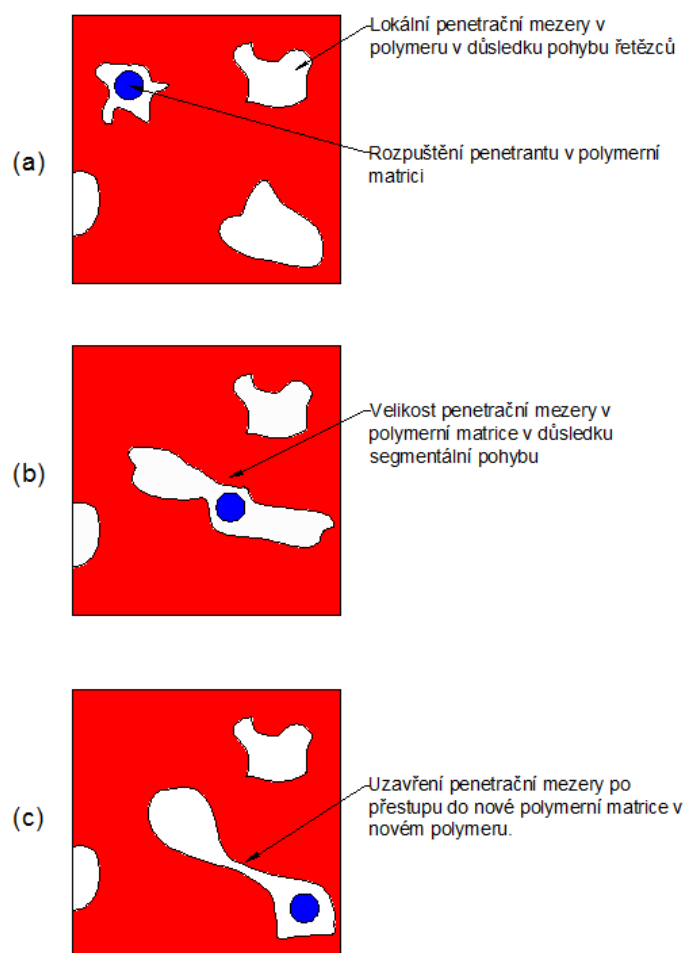
$$t_{ss} = \frac{L^2}{6D} \quad 1.5$$

U skelných polymerů může dojít k odchylce od fickovského chování. Obecně se má za to, že tyto odchylky vznikají v důsledku konečného poměru reorganizace polymerní struktury v reakci na penetranem zapříčiněném zvětšení objemu během sorpčně-difúzního procesu [5]. Příkladem chování takzvané nefickovské difúze je sorpce penetrantu do polymeru ve dvou fázích, počáteční fáze je fickovského typu, po ní následuje dlouhotrvající, pomalý postup směrem ke konečné rovnovážné sorpční hodnotě [6]. V takových případech může být čas požadovaný k dosažení ustáleného transportu mnohem delší než jeho předpokládaná délka vycházející z rovnice 1.5. Tento typ difúzního chování se často projevuje v případech, kdy se organické výpary při relativně vysoké aktivitě sorbují do amorfních skelných polymerů [2]. Například toluenové výpary vykazují fickovské difúzní chování, u amorfních poly(vinylchloridových) (PVC) membrán při aktivitě do 0,4 a při vyšších aktivitách vykazují nefickovské chování [7].

1.1 Mechanismus transportu penetrantů v hustých polymerech

Krokem omezujícím rychlost difúze penetrantů je vytvoření přechodných „mezer“ v polymerové matici pomocí segmentové dynamiky polymerů v místní stupnici s využitím několika polymerových řetězců [8]. Molekuly penetrantů vibrují uvnitř lokálních dutin v polymerové matici při mnohem vyšších frekvencích, než je frekvence pohybu polymerového řetězce potřebná k vytvoření mezery, která je dostatečně velká, aby mohla pojmout penetrant. Tyto kroky jsou schematicky znázorněny na obrázku 1–1. Na obrázku 1–1a je molekula penetrantu rozpuštěná v matici polymeru. Penetrant vibruje v mezeře nebo v dutině o molekulárním měřítku v matici polymeru za velmi vysoké frekvence (cca 10^{12} vibrací/s) [8]. Molekuly polymeru nezabírají celý objem polymerového vzorku. Vzhledem k nedostatkům při balení a pohybu polymerového molekulárního řetězce je část objemu v polymerové matici prázdná nebo „volná“ a tento takzvaně prázdný objem se nestále přerozděluje jako důsledek namátkového, tepelně stimulovaného molekulárního pohybu polymerních segmentů [1].

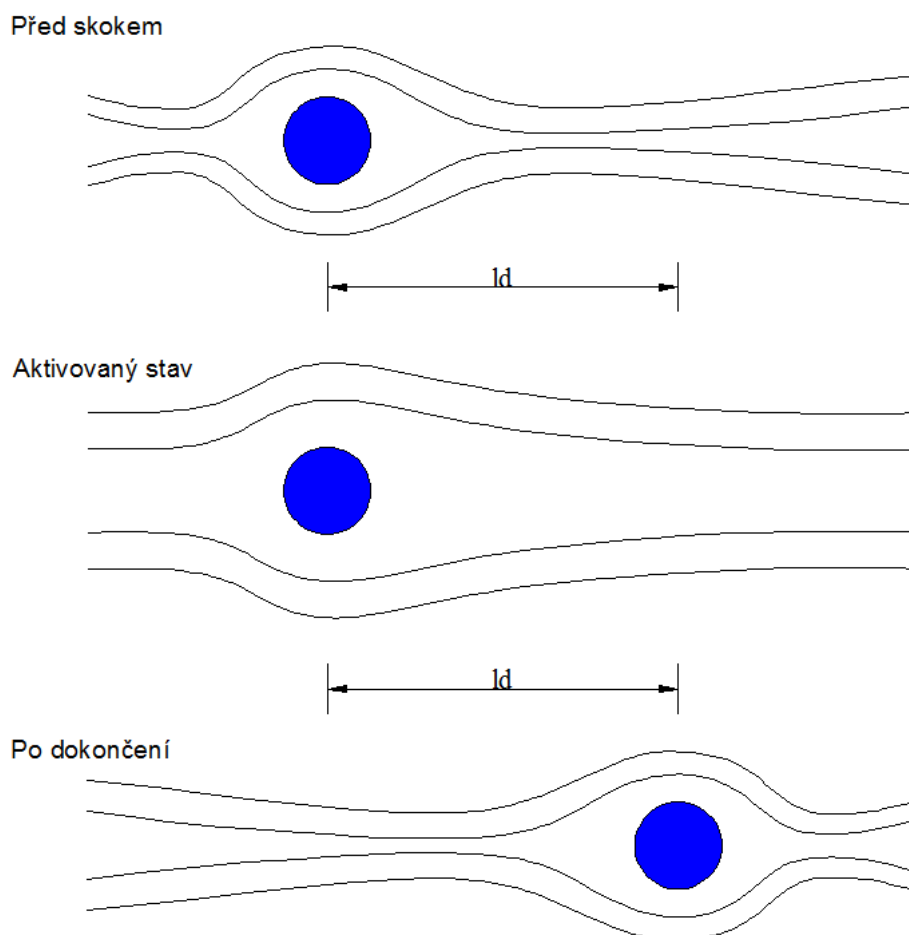
Na obrázku 1–1b místní segmentový pohyb polymerů otevřel spojovací kanál mezi dvěma elementy s volným objemem v polymerní matici a molekula penetrantu může v důsledku svého vlastního Brownova pohybu prozkoumat celý průchod mezi počátečním elementem s volným objemem, který je obsazen, a druhým elementem s volným objemem, který je pomocí otvoru v přechodné mezeře spojen s polymerní maticí. Místní segmentový pohyb polymerových segmentů uzavírá spojení mezi dvěma elementy s volným objemem. Jak ukazuje obrázek 1–1c, pokud penetrant opustí svou původní pozici a mezera v polymerní matici je uzavřena, penetrant uvízne v jiném elementu s volným objemem v polymerní matici a uskuteční difúzní krok. Proces znázorněný na obrázku 1–1, při němž dochází k transportu penetrantů v polymerech, se nazývá mechanismus „Rudého moře“ [8].



Obrázek 1–1 Schematické zobrazení mechanismu transportu penetrantu v polymerech [2].

Na obrázku 1–2 je vidět schéma dvou polymerních řetězců, u nichž probíhá koordinovaný místní segmentový pohyb jako důsledek namátkových, tepelně stimulovaných pohybů polymerních řetězců za účelem vytvoření dostatečně velké mezery mezi polymerními

řetězci, která by umožnila průchod molekuly penetrantu z jednoho elementu s volným objemem do jiného [9].



Obrázek 1–2 Schematické zobrazení polymerního řetězce před, během a po difúzním kroku penetrující molekuly [2].

1.2 Faktory ovlivňující propustnost, difuzivitu a rozpustnost

1.2.1 Volný objem

Závislost transportních vlastností penetrantu na skládání řetězců polymerů je často popsána s využitím korelací zahrnujících *frakční volný objem* (FVO) polymerů. FVO je frakce objemu polymerů, která je k dispozici k usnadnění transportu penetrantu, a nezahrnuje objem obsazený molekulami polymeru a objem v polymerní matici, který jinak není k dispozici pro transport penetrantu. Často se odhaduje za použití metod skupinové kontribuce. Jedna z metod pro odhad FVO je založena na následující rovnici [1]:

$$FVO = \frac{V - V_0}{V} \quad 1.6$$

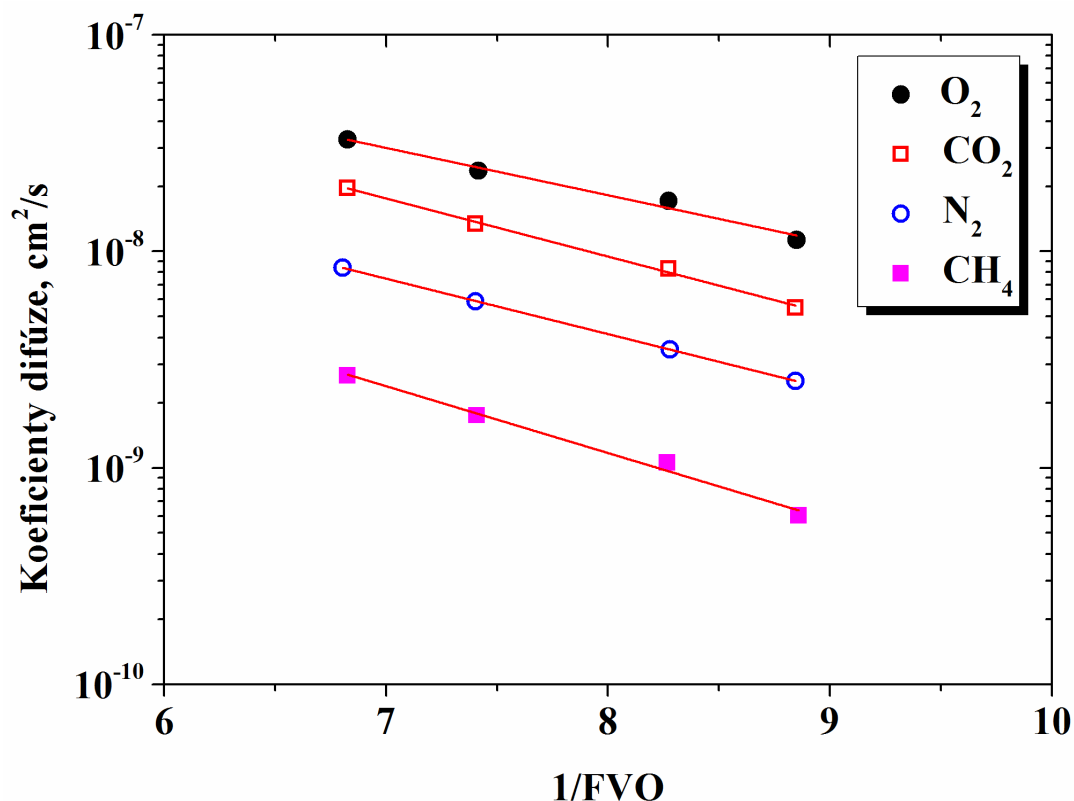
kde V je specifický molární objem a V_0 je takzvaný obsazený objem, který není k dispozici pro usnadnění transportu penetrantu. Obsazený objem se obvykle odhaduje Bondiho metodou pomocí následující rovnice [10]:

$$V_0 = 1,3 V_w \quad 1.7$$

kde V_w je van der Waalsův objem molekuly. Dobrý odhad V_w lze získat z poloměrů vazeb, van der Waalsových poloměrů konstitučních atomů a geometrických faktorů. Poloměry vazeb jsou téměř konstantní od jedné molekuly k druhé, protože tatáž chemická vazba bude mít vždy stejný poloměr. Závislost difúzních koeficientů na FVO lze vyjádřit následovně [11]:

$$D = A \exp\left(\frac{-B}{FVO}\right) \quad 1.8$$

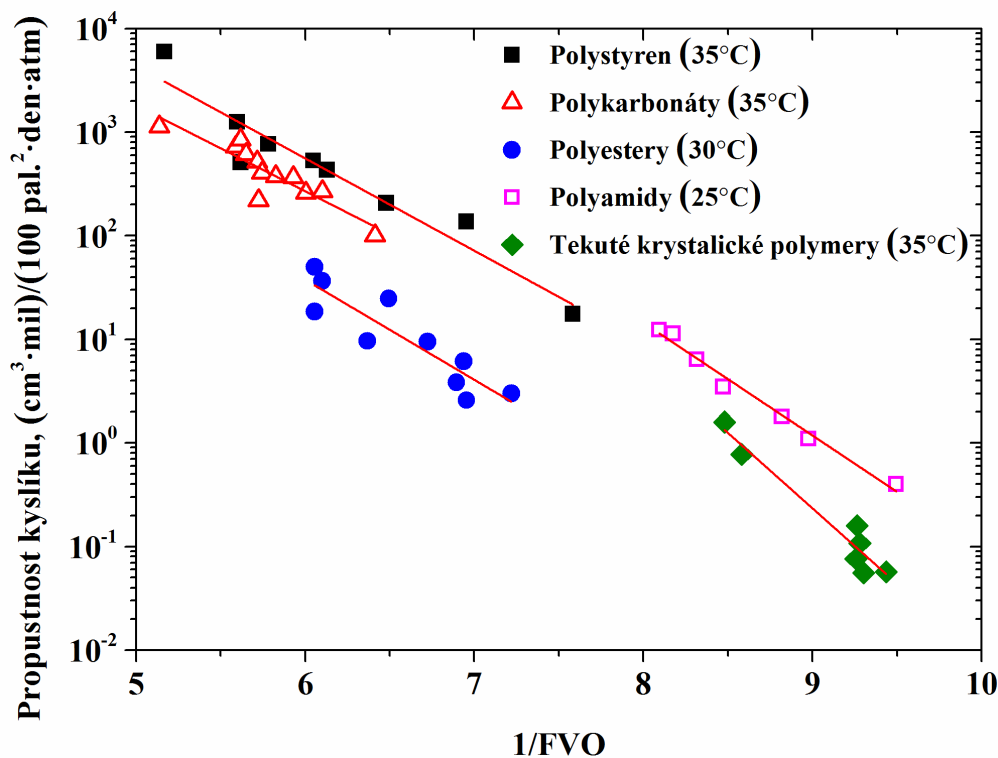
kde A a B jsou empirické konstanty. Čím je FVO vyšší, tím větší je difúzní koeficient. Graf 1–1 znázorňuje vliv volného objemu na koeficient difúze u substituovaných polysulfonů [12].



Graf 1–1 Závislost difúzního koeficientu na inverzní hodnotě FVO u substituovaných polysulfonů.

Závislost rozpustnosti na FVO je obvykle menší, než je tomu v případě difuzivity, zvláště u amorfních polymerů [13]. U propustnosti tudíž často platí podobná závislost na volném

objemu jako u difuzivity penetrantů. Byly provedeny pokusy korelovat FVO polymerů s propustností plynu [14, 15]. Jak je patrné z grafu 1–2 [15] existuje téměř lineární korelace mezi logaritmem koeficientu propustnosti kyslíku a převrácenou hodnotou FVO pro několik skupin amorfních, skelných a vysoce bariérových kapalných krystalických polymerů.



Graf 1–2 Závislost propustnosti kyslíku na inverzní hodnotě FVO pro vybrané skupiny polymerů.

Mnohé bariérové polymery jsou skelné materiály, protože jejich teplota použití je nižší než jejich teplota skelného přechodu. U skelných polymerů, což jsou nerovnovážné materiály, lze do jisté míry upravit volný objem zpracováním vzorku [16]. Například vyšší rychlost ochlazování tvoří volný objem ve skelném stavu a naopak. Účinnějším způsobem, jak upravit volný objem, je změnit chemickou strukturu, například přidáním nebo odstraněním postranní skupiny páteře polymeru [16]. Přítomnost polárních skupin s nízkým specifickým objemem může snížit volný objem (a následně difúzní koeficienty penetrantů) usnadněním efektivnějšího skládání polymerních řetězců v důsledku silnější interakce mezi nimi [16]. Například bariérové polymery, polyakrylonitril (PAN) a poly(vinyl alkohol) (PVOH), mají polární postranní skupiny, které mají za následek silné energetické interakce mezi polymerními řetězci, účinné skládání polymerních řetězců, nízký volný objem a následně nízké koeficienty propustnosti.

1.2.2 Teplota

Závislost propustnosti a difuzivity na teplotě se obvykle modeluje za použití Arrheniových rovnic, které mají následující podobu [1]:

$$P = P_0 \exp\left(\frac{-E_p}{RT}\right) \quad 1.9$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right) \quad 1.10$$

kde E_p a E_D představují aktivační energii pro průnik a difúzi a P_0 a D_0 jsou předexponenciální faktory. Vliv teploty na rozpustnost se obvykle vyjadřuje van't Hoffovým vztahem [1]:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right) \quad 1.11$$

kde S_0 je předexponenciální faktor a ΔH_S je teplo sorpce penetrantu v polymeru. Vzhledem k tomu, že ustálená prostupnost je produktem difuzivity a rozpustnosti, lze aktivační energii průniku definovat jako souhrn aktivační energie difúze a tepla sorpce [1]:

$$E_p = E_d + \Delta H_S \quad 1.12$$

E_d je vždy pozitivní; ΔH_S je často pozitivní u lehkých plynů (například H_2 , O_2 a N_2), ale může být negativní u větších, více rozpustných penetrantů (například C_3H_8 a C_4H_{10}). U polymerů jako například nízkohustotní polyetylén (LDPE) a poly (vinyl chlorid) (PVC), je E_p vždy pozitivní [1]. Propustnost se proto zvyšuje se zvyšující se teplotou.

Při teplotách, jejichž hodnoty se velmi liší od přechodných teplot (např. teplota skelného přechodu a bodu tání) se uplatňuje Arrheniova rovnice (rovnice 1.10), a při známé aktivační energii difúze, E_D , lze při jakékoli teplotě odhadnout difúzní koeficient penetrantu v polymeru. V případech, kdy E_D není uveden, jej lze odhadnout za použití známé korelace mezi D_0 a E_D [17]:

$$\ln D_0 = a \frac{E_D}{RT} - b \quad 1.13$$

kde a a b nezávisí na typu penetrantu. Parametr a nezávisí na typu polymeru a má univerzální hodnotu 0,64, b má hodnotu 9,2 [$-\ln(10^{-4}\text{cm}^2/\text{s})$] pro elastomery a 11,5 [$-\ln(10^{-5}\text{cm}^2/\text{s})$] pro skelné polymery (tj. polymery pod T_g) [2]. Rovnice 1.13 se často označuje jako rovnice „lineární volné energie“. Podobný vztah mezi D_0 a E_D se sleduje u viskozity organických kapalin, tavených solí a kovů [18] a u kinetiky chemických reakcí prvního řádu [19], což jsou rovněž aktivované procesy popsané Arrheniovou rovnicí.

1.2.3 Chemická struktura

Přítomnost polárních skupin na nebo v polymerních řetězcích často zvyšuje tuhost řetězce, což může vést ke zvýšení teploty skelného přechodu a zlepšit mechanické vlastnosti, a také zvýšit hustotu skladování řetězců [1]. Tradiční bariérové polymery, například PAN se, částečně v důsledku omezené pohyblivosti řetězců kvůli přítomnosti polárních skupin, vyznačují velmi nízkou propustností plynů. Interakce řetězců lze kvantifikovat z hlediska hustoty kohezivní energie (HKE), přičemž HKE výrazně ovlivňuje difúzi penetrantů. HKE polymeru je druhá mocnina jeho parametru rozpustnosti a charakterizuje sílu přitažlivosti (nebo interakce) mezi polymerními řetězci. Lze jej odhadnout za použití metody skupinové kontribuce [2]. U jednoduchého modelu difúze penetrantu v polymerech je aktivační energie pro difúzi přímo úměrná HKE polymeru [20]. Na základě tohoto modelu a lineární rovnice volné energie [21] by se měl logaritmus difúzních koeficientů penetrantu snížit lineárně se zvyšujícím se HKE. Závislost rozpustnosti relativně nepolárních penetrantů na HKE je obvykle nižší než závislost difúzi na HKE těchto penetrantů na difuzivitě, logaritmus propustnosti se tudíž lineárně snižuje se snižující se hodnotou HKE.

Difuzivitu a tedy i propustnost penetrantů lze také snížit přidáním substituentů do polymerního řetězce za účelem snížení flexibility řetězce. Objemné postranní skupiny nebo rigidní vazby, například aromatické skupiny, snižují flexibilitu řetězce a následně redukují difúzní koeficienty penetrantů. Pružné vazby, například skupiny éterů nebo metylenů, působí přesně opačně [1].

1.2.4 Krystalinita

Zvyšující se krystalinita polymeru obvykle snižuje prostupnost plynů [13]. Krystalinita ovlivňuje jak koeficient rozpustnosti, tak difúzní koeficient. U většiny sledovaných polymerů krystalické oblasti, které jsou mnohem hustší a lépe uspořádané než amorfni oblasti, zabraňují

sorpci penetrantů, čímž snižují rozpustnost penetrantů. Mimoto, přítomnost nepropustných krystalitů v polymerové matici působí jako bariéra vůči difúzi, čímž se zvyšuje délka difúzní dráhy a v některých případech rigidita řetězce, což rovněž snižuje difúzní koeficienty [13]. Ačkoli rozměr, tvar a orientace krystalů obvykle nemá výrazný vliv na rozpustnost v polymerech, mohou mít tyto faktory velký význam pro difúzi penetrantů. Vliv krystalinity na difúzi penetrantů lze vyjádřit s použitím následujícího modelu [22]:

$$D = \frac{D_a}{\tau\beta} \quad 1.14$$

kde D_a je koeficient difúze penetrantu v amorfním polymeru, τ je faktor geometrické impedance (tj. zakřivení) a β je faktor řetězové imobilizace. Nepropustné krystalické oblasti nutí penetranty, aby po zakřivené dráze prošly prostupnými amorfními oblastmi. Tento účinek je vyjádřen faktorem τ , což je poměr průměrné vzdálenosti, kterou urazí molekula penetrantu, a tloušťky vzorku [23]. τ může být komplexní funkcí krystalického obsahu, stejně jako rozměru, tvaru u a orientace krystalu [24]. Krystaly mohou rovněž omezit segmentální mobilitu v důsledku působení jako fyzikální příčné vazby. Tento účinek je zahrnut ve faktoru β a většinou je výraznější u elastomerů jako např. Polyetylen (PE). U skelných polymerů jako např. PET, představuje vrozená tuhost páteře řetězce větší impedanci vůči mobilitě řetězce než krystality a tudíž β je rovno jedne

$$S = S_a \cdot \phi_a \quad 1.15$$

kde S_a je koeficient rozpustnosti v amorfních oblastech polymeru a ϕ_a je objemová frakce amorfní fáze. Tento model vychází z předpokladu, že rozpustnost v krystalické oblasti je nulová, a že přítomnost krystalitů nezmění koeficient rozpustnosti v amorfní fáze. V případě polymerů používaných pro výrobu bariérových obalů je předpoklad nulové rozpustnosti v krystalických oblastech většinou přesný [25]. Druhý předpoklad, že rozpustnost v amorfní fáze nezávisí na krystalickém obsahu, obvykle neplatí, zvláště v případě skelných polymerů, organizace struktury jejichž amorfní fáze může být výrazně ovlivněna běžnými postupy zpracování (např. orientací, natažením, žiháním a kontaktem s krystalizačními činidly) [24, 26-28]. Nejjednodušší a nejběžněji používaný model vlivu krystalinity na ustálenou propustnost je nicméně založený na uvedených předpokladech a je vyjádřen následujícím vztahem:

$$P = S_a \cdot \phi_a \cdot \frac{D_a}{\tau\beta} \quad 1.16$$

Vliv krystalinity je výraznější u faktoru zakřivení τ než u faktoru imobilizace řetězce β [29]. Nejpoužívanější aproximací u skelných polymerů pro τ a β je $\tau = \phi_a^{-1}$ a $\beta = 1$. Dosadíme-li tyto hodnoty do výše uvedené rovnice, dostaneme $P = P_a \phi_a^2$, kde P_a je propustnost amorfni fáze.

U určitých polymerů jednoduchý předpoklad dvoufázového modelu neplatí. Například poly(4-metyl-1-penten) (PMP), což je silně propustný polymer, má krystalickou strukturu o velmi nízké hustotě, molekuly penetrantu tudíž mohou sorbovat do jeho krystalické fáze [25]. V případě PET se ukázalo, že přítomnost krystalických oblastí zvýšila koncentraci sorpčních bodů v amorfni oblastech, které zůstaly v polymeru po krystalizaci [22]. Tento jev u PET byl podrobněji rozebrán v jiných pracích [30, 31]. Uvádí se [24], že vystavení amorfniho polymeru PET vlivu silně sorbujícího penetrantu o vysoké aktivitě má za následek krystalizaci vyvolanou penetrantem. Tento proces ovlivňuje u PET rozpustnost penetrantů v amorfni fázi, výsledkem čehož je výrazné zvýšení celkové rozpustnosti se zvýšenou krystalinity. Například rozpustnost acetaldehydu v PET se v důsledku krystalinity (36 hm. %) vyvolané penetrantem zvýšila o více než 300 % [24]. Tento účinek se připisuje tvorbě mikro dutin v polymeru, které jsou vedlejším produktem krystalizace vyvolané penetrantem [24]. Důkaz tvorby mikro dutin v PET v důsledku působení vlivu silně sorbujících penetrantů je uveden ve studiích, které zkoumaly úpravu rozpouštědel za účelem zlepšení barvitelnosti PET vláken [26], a ve studiích, které se zabývaly studiem účinků krystalizujících kapalin na morfologii PET [27, 28]. Bylo například uvedeno, že absorpce barvy v PET vláknech byla při působení dimethylformamidu (DMF) čtyřikrát až pětkrát vyšší než v případě vláken, na něž tato látka nepůsobila [26]. Koeficient difúze barvy byl rovněž o dva řády vyšší u vzorků, na něž působil DMF než u těch, na které nepůsobil [32].

1.2.5 Orientace řetězce

Natahování polymerní membrány může zlepšit její mechanické vlastnosti a za určitých podmínek také vlastnosti bariérové. Dosažený stupeň orientace řetězce závisí na poměru natahování a dalších podmínkách zpracování [13]. Orientace je většinou určena dvojlomností a vyjadřuje ji Hermansova orientační funkce f [2]:

$$f = \frac{1}{2} (3\cos^2 \theta - 1) \quad 1.17$$

kde θ je průměrný úhel mezi osou polymerního řetězce a směrem natahování.

Propustnost se se zvyšující se orientací může buď zvýšit, nebo snížit, v závislosti na způsobu deformace a fyzikálních procesech, k nimž dochází během orientace [13]. Neprostupné polymerové krystaly se během deformace mohou orientovat do plošných struktur a tento proces

obecně snižuje difuzivitu penetrantů zvýšením zakřivení [13]. Natahování semikrystalických polymerů navíc zlepšuje bariérové vlastnosti v důsledku krystalizace vyvolané zatížením a orientace zbývající amorfni fáze.

1.2.6 Koncentrace (nebo parciální tlak) penetrantů.

Vliv koncentrace penetrantů na rozpustnost, difuzivitu a následně propustnost se liší v závislosti na systému penetrant-polymer. Elastomery a skelné polymery za normálních okolností vykazují jen malou nebo nevykazují žádnou závislost rozpustnosti, difuzivity a propustnosti lehkých plynů jako H_2 , N_2 a O_2 na koncentraci [2]. Zvýšení propustnosti je často způsobeno zvýšením rozpustnosti penetrantu se zvyšujícím se tlakem v kombinaci se zvýšením difuzivity se zvyšujícím se tlakem [1].

1.2.7 Vlhkost

Absorpce vody může u bariérových polymerů zvýšit či snížit propustnost plynů, případně na ni nemá žádný vliv [33]. Zvýšením relativní vlhkosti (RV) z 0 % na 50 % se zvýší propustnost kyslíku u celofánu (regenerovaná celulóza) řádově o jeden stupeň, a je-li celulóza vystavena 90 % RV, neřadí se už nadále mezi třídu vysoce bariérových polymerů v důsledku dalšího zvýšení propustnosti řádově o více než jeden stupeň [33]. Při balení jídla, které vyžaduje ochranu vůči vnikání kyslíku, je celofán potažen nebo laminován vodní bariérou, například polyolefiny [33]. Při zvýšené RV ztrácejí bariérové vlastnosti i jiné hydrofilní bariérové polymery, s výjimkou určitých amorfni polyamidů. Je to důsledek toho, že voda působí jako změkčovač a zvyšuje volný objem polymerů [34]. Avšak při nízké nebo mírně zvýšené RV vykazují polyamidy a PET se zvyšující se RV mírně zlepšené bariérové vlastnosti [33]. Tato reakce se dá vysvětlit tím, že molekuly vody nezpůsobí zvětšení objemu polymeru, ale namísto toho obsadí některá místa ve volném objemu, což se projeví snížením propustnosti jiných plynů. Kopolymery VDC, akrylonitrilové kopolymery a polyolefiny nevykazují žádný vliv RV na propustnost plynů [35].

1.3 Postupy měření přenosu

Určení propustnosti, rozpustnosti a difuzivity vyžaduje přímé nebo nepřímé měření přenosu hmoty za řízených podmínek. Propustnost bariérových polymerů může být určena přímo měřením změny tlaku nebo jiného fyzikálního důkazu o přenosu, nebo nepřímo, užitím indikátoru průniku, například chemické reakce prostupujícího plynu s jinou látkou. Upřednostňované metody měření závisí na třídě penetrantu: lehké plyny, vodní pára, kondenzovatelné páry, potravinové příchutě a aromatické složky [34].

Existují dvě základní metody pro měření propustnosti: izostatické a kvaziizostatické. Izostatické metody pracují se stálým tokem na obou stranách polymerní membrány za účelem poskytnutí stálých koncentrací penetrantů. Kvaziizostatické metody využívají stálý tok za účelem udržení stálé koncentrace penetrantů jen na vstupní straně membrány a umožňují akumulaci penetrantu na výstupní straně membrány. Tato akumulace se však omezuje na velmi nízké koncentrace, proto lze říci, že rozdíl mezi parciálními tlaky penetrantu se blíží konstantě [34]. Při specifikovaných počátečních podmínkách (koncentrace v membráně se jednotně rovná nule) a okrajových podmínkách (konstantní koncentrace penetrantu C na vstupní straně membrány a nulová koncentrace penetrantu na výstupní straně), lze tuto situaci popsat níže uvedeným matematickým vzorcem [36]:

$$q = \frac{DC}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) - \frac{2LC}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{L^2} \right) \quad 1.18$$

kde q je celková hmotnost penetrantu, který pronikne skrze jednotku plochy membrány v čase t , D je koeficient difúze, L je tloušťka membrány a C je koncentrace penetrantu na vstupní straně membrány. Když se dosáhne rovnovážného stavu, hodnota t je natolik vysoká, že exponenciální činitel je zanedbatelný a výše uvedený vzorec se zredukuje na:

$$q = \frac{DC}{L} \left(t - \frac{L^2}{6D} \right) \quad 1.19$$

2. CHEMICKÁ STRUKTURA A VLASTNOSTI BARIÉROVÝCH POLYMERŮ

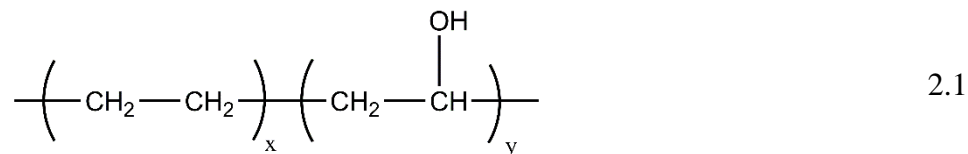
Bariérové polymery lze obecně klasifikovat jako vysoce bariérové, středně bariérové a nízké bariérové polymery, v závislosti na tom, do jaké míry omezují průchod plynů jako O₂ nebo CO₂ a vodní páry. Hranice v rámci tohoto členění, ač poněkud arbitrární, jsou založeny na tom, jak bariérové vlastnosti polymeru ovlivňují skladovatelnost balených výrobků.

2.1 Vysoce bariérové polymery

Vysoce bariérovými polymery se obecně rozumí polymery, které vykazují vysokou odolnost vůči průchodu plynů.

2.1.1 Kopolymery na bázi etylen-vinyl alkoholu

Všeobecná struktura pryskyřice etylen-vinyl alkohol (EVOH) je následující [37]:



Pryskyřice EVOH jsou nepravidelné kopolymery etylenu a vinyl alkoholu tvořené hydrolyzou kopolymerů etylen vinyl acetátu [37].

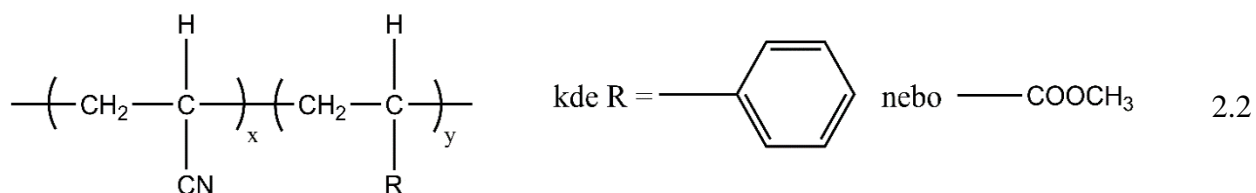
Při nízké nebo střední relativní vlhkosti představují kopolymery EVOH výbornou bariéru proti plynům. Hydroxylové skupiny (OH) výrazně přispívají ke zvýšení hustoty řetězové kohezivní energie a ke zlepšení bariérových vlastností, tudíž platí, že čím je větší frakce OH skupin, tím je nižší propustnost [37].

OH skupiny jsou rovněž zodpovědné za hydrofilní povahu polymeru. Čím je vyšší procentuální podíl jednotek vinyl alkoholu, tím výraznější je vliv vlhkosti na bariérové vlastnosti kopolymerů EVOH ve vztahu k plynům [33]. Naopak, vysoký podíl etylénových jednotek zvyšuje odolnost vůči vlhkosti a snižuje podíl propustnosti pro vodní páry.

U většiny komerčních aplikací se používá EVOH ve vícevrstvé struktuře s bariérou proti vlhkosti a/nebo strukturními vrstvami na každé straně; typickým příkladem jsou vícevrstvé lahve s polypropylenem na kečup [35].

2.1.2 Nitrilové polymery

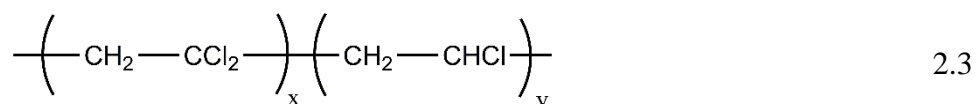
Obecná struktura nitrilových kopolymerů je znázorněna níže [37]:



Jsou to účinné bariéry vůči kyslíku a vyznačují se vysokou odolností vůči tuku a oleji, pevností a tuhostí. Využití nitrilových polymerů pro aplikace, kde dochází ke kontaktu s potravinami je omezena kvůli možnému přesunu toxické složky akrylonitrilového monomeru [35].

2.1.3 Kopolymery vinylidenchloridu

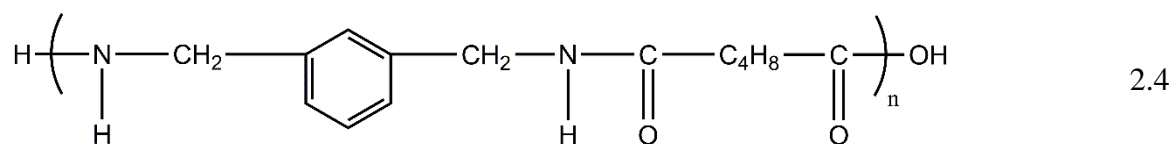
Kopolymery vinylidenchloridu (VDC) s vinyl chloridem a akrylonitrilem patřily mezi první polymery, které našly široké uplatnění. Nejvýznamnější vlastností kopolymerů VDC je jejich chemická odolnost a mimořádně nízká propustnost vůči plynům a vodní páře [2]. Struktura nejrozšířenějšího vinylidenchloridu – kopolymeru vinyl chloridu, je znázorněna níže:



kde x je 85–90 mol %.

2.1.4 Polyamidy

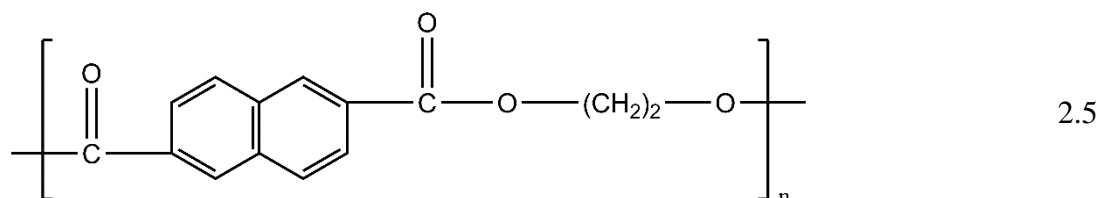
Obvyklé polokrystalické polyamidy (PA) (nylon-6, nylon-6,6, atd.) používané v potravinových obalech mají středně bariérové vlastnosti vůči plynům; jejich bariérové vlastnosti ovlivňuje vlhkost [37]. Existují však polyamidy zvláštní třídy s lepšími bariérovými vlastnostmi vůči plynům. Vysoce bariérovými vlastnostmi se vyznačuje polyamid MXD-6 (rovnice 2.4), vyvinutý v sedmdesátých letech dvacátého století. Vzniká reakcí *m*-xylylenediaminu a kyseliny adipové [35]:



Ve srovnání s běžnými nylony se vyznačuje zlepšenou průhledností a lepšími mechanickými, tepelnými a bariérovými vlastnostmi. Má lepší bariérové vlastnosti než nylon-6 a PET při všech vlhkostech a při 100 % relativní vlhkosti je lepší než EVOH. Bariérové vlastnosti MXD-6 zůstávají do relativní vlhkosti 70 % poměrně stálé [35].

2.1.5 Polyestery

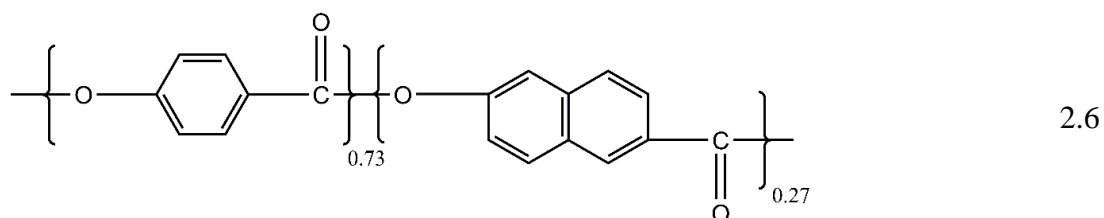
Nejrozšířenějším zástupcem skupiny polyesterů používaných k balení potravin a nápojů je PET. PET se však vyznačuje středními bariérovými vlastnostmi vůči plynům a vodní páře. Polyetylen naftalátu (PEN) představuje mnohem vyšší bariéru vůči plynům a vodní páře než PET a lze jej klasifikovat jako vysoce bariérový polyester. PEN je homopolymer dimethyl-2,6-naphthalene dikarboxylátu (NDC) a etylenglykolu [38]:



Tento polymer má díky tuhé struktuře polymerní páteře tvořené dvojitými kroužky ve srovnání s PET vyšší mechanickou pevnost, tepelnou stabilitu a lepší bariérové vlastnosti.

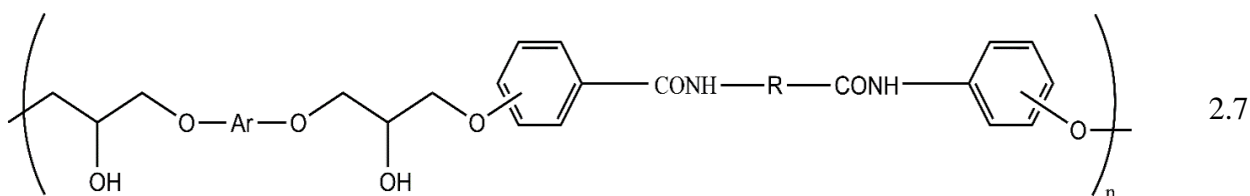
2.1.6 Tekuté krystalické polymery

Tekuté krystalické polymery (TKP), s hlavním řetězcem vykazují vynikající tepelnou a chemickou odolnost a vysoce bariérové vlastnosti, jimž se stávající bariérové polymery téměř nevyrovnají [13, 38, 39]. TKP jsou velmi účinně zhuštěné, vysoce orientované a často polokrystalické materiály. Komerčně dostupné TKP jako např. Vectra (rovnice 2.6) a Xydar jsou aromatické kopolyestery s výrazně vyšším stupněm řetězové orientace než typické polyestery jako např. PET [40].



2.1.7 Polyhydroxy-amino étery

Polyhydroxy-amino étery (PHAE) jsou v současné době největší skupinou vysoce bariérových termoplastů na epoxidové bázi. Obecná chemická struktura PHAE s obsahem amidů, tvořených reakcí bisfenolů s obsahem amidů s aromatickými diglycidylovými étery [41], je znázorněna níže:



kde R může být $-(\text{CH}_2)_n$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) nebo aromatická skupina.

Tyto polymery jsou amorfní, s hodnotami T_g v rozmezí od 90 do 133 °C. Na páteři řetězce se vyskytují jak amidové, tak hydroxylové části molekuly.

Přítomnost aromatických skupin mezi skupinami amidů v polymerní páteři může mít za následek vysokou hodnotu T_g a dobré bariérové vlastnosti. Bylo rovněž zjištěno, že přítomnost *m*-fenylenových jednotek namísto *p*-fenylenových jednotek může snížit propustnost O_2 (až o 30–40 %) zvýšením účinnosti vázání řetězce u polymeru [41].

2.1.8 Polychlorotrifluoroetylen

Polychlorotrifluoroetylen (PCTFE) je elastický termoplast vyrobený z fluorovaných a chlorovaných pryskyřic. Jeho chemická struktura je znázorněna níže:



Klíčovou vlastností tohoto polymeru je jeho vysoká optická čírost a vynikající bariérové vlastnosti vůči vlhkosti [42].

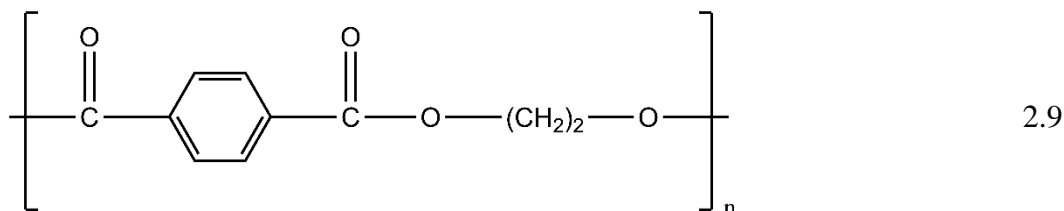
2.2 Středně bariérové polymery

Polymery spadající do této kategorie zahrnují polyestery, polyolefiny, polyvinylchlorid, polystyren, a určité polokrystalické polyamidy. Polymery zahrnuté v tomto oddíle jsou za normálních okolností běžněji dostupné, produkuje je více výrobců a jsou levnější než speciální bariérové pryskyřice popsané v předešlém oddíle.

2.2.1 Polyestery

Polyestery představují třídu rozmanitých bariérových plastů. Z komerčního hlediska je zdaleka nejvýznamnějším zástupcem této skupiny PET. Je velmi rozšířený v obalovém průmyslu v rámci balení potravin a nápojů, především sycených nealkoholických nápojů [43].

PET je lineární termoplast vyrobený z etylen glykolu a kyseliny tereftalové nebo z etylen glykolu a dimethyl-tereftalátu. Struktura PET je znázorněna níže:

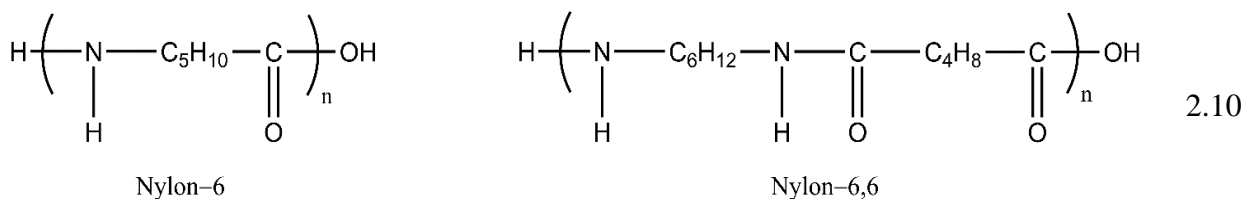


PET se díky dobrému poměru fyzikálních, mechanických a bariérových vlastností, zpracovatelnosti a tvárnosti a také díky ekologickým a toxikologickým vlastnostem používá při výrobě mnoha tuhých nádob na potraviny a nápoje [2].

Má střední bariérové vlastnosti vůči lehkým plynům, ale prokazuje se jako dobrá bariéra vůči příchutím a aroma složkám. Jeho bariérové vlastnosti lze zlepšit zvýšením krystalinity a orientace [2].

2.2.2 Polyamidy

Tato kategorie středních bariérových polymerů zahrnuje nylon-6 a nylon-66. Nylon-6 vzniká polymerizací kaprolaktamu a nylon-66 vzniká reakcí hexametylenediaminu a kyseliny adipové [37]. Jejich chemická struktura je znázorněna níže:



Obecně platí, že nylony mají dobré bariérové vlastnosti vůči plynům a aromátům, ale špatné bariérové vlastnosti vůči vlhkosti [35].

Ve srovnání s orientovanými PET vykazují biaxiálně orientované nylony lepší bariérové vlastnosti vůči plynům, jsou měkké a odolné proti propíchnutí; PET jsou naproti tomu tužší a působí jako lepší bariéra vůči vlhkosti [37]. Nylony jsou v obalovém průmyslu méně rozšířené než polyolefiny nebo PET a většinou se používají ve formě foukaných lahví.

2.2.3 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid, známý také jako vinyl nebo PVC, vzniká při polymeraci vinil chloridu při teplotách o rozsahu 38–71°C při nízkém tlaku a za přítomnosti volných radikálů [37]. Jeho chemická struktura je znázorněna níže:



PVC je mnohostranně použitelný polymer, který lze vyvinout tak, aby splňoval požadavky v mnoha použitích v obalovém průmyslu a dalších odvětvích [2]. Jeho vlastnosti lze v mnoha směrech upravit přidáním komonomerů, změkčovadel a dalších přísad. Při použití ve formě tuhého plátu nebo lahve je potřebná jen malá úprava, ale má-li PVC sloužit jako bariérová folie ve formě ohebného obalu, je nutné přidat změkčovadla [2]. Zvýšení pružnosti řetězce změkčeného PVC má rovněž za následek snížení jeho bariérových vlastností, především kvůli vyšším difuzním koeficientům ve změkčené folii.

2.2.4 Polyolefiny

PE a PP jsou dva z nejrozšířenějších polymerů v obalovém průmyslu v rámci balení potravin a nápojů. Tyto polymery nacházejí využití ve formě folií, vyfukovaných plastových nádob, potahů, přílnavých obalů a uzávěrů [2]. Jsou k dispozici v široké škále typů a tříd. Přestože mají ve srovnání s mnoha jinými bariérovými polymery mnohem vyšší propustnost vůči plynům, působí jako dobrá bariéra vůči vlhkosti. PE, jehož struktura je znázorněna níže, byl jedním z prvních olefinických polymerů, který našel komerční využití v obalovém průmyslu:



Klasifikuje se na základě hustoty. LDPE může být snadno zpracován roztavením a má dobré bariérové vlastnosti vůči vlhkosti. Jedná se o polokrystalický polymer, pro nějž je typická krystalinita v rozsahu 40 %. PE o střední hustotě (MDPE) je pevnější, tužší a má lepší bariérové vlastnosti než LDPE. PE o vysoké hustotě (HDPE) je v zásadě nevětvený a je nejpevnějším a nejtuzším polymerem v této skupině. Vykazuje lepší bariérové vlastnosti vůči vlhkosti a plynům než LPDE a MPDE.

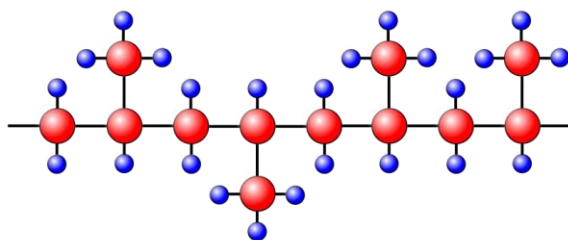
PP, jehož chemická struktura je znázorněna níže, vzniká při katalytické polymeraci propylenu při vysoké teplotě a tlaku [2]:



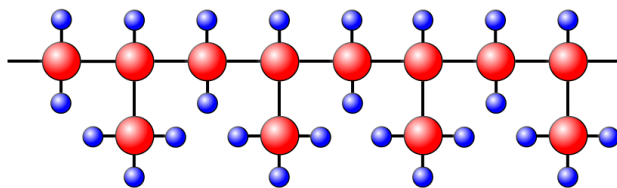
3. POLYPROPYLEN

PP je jeden z ekonomicky nejdůležitějších termoplastických materiálů. Polypropylen je používán v extrémně široké škále aplikací, ať už průhledný nebo zbarvený pigmenty, jako jsou obaly na potraviny, tkaniny, automobilové součásti, lékařské přístroje a spotřební zboží. Vlastnosti polypropyleny jsou určeny použitou polymerací a použitými katalyzátory. Základní jednotka PP se skládá ze tří uhlíků a šesti vodíkových atomů.

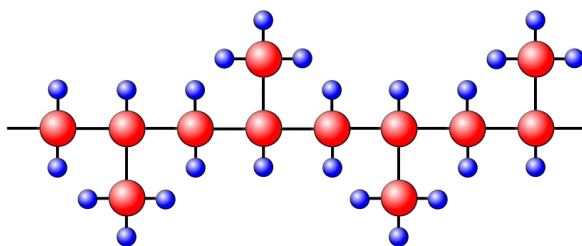
V závislosti na prostorovém uspořádání methylových CH_3 skupin k hlavnímu uhlíkovému $-\text{C}-\text{C}-$ řetězci rozlišuje se mezi ataktickým PP (aPP) s nepravidelným uspořádáním skupin CH_3 (obr. 3–1), izotaktickým PP (iPP) s CH_3 skupinami na jedné straně uhlíkového řetězce (obr. 3–2) a syndiotaktickým PP (sPP) se střídavým uspořádáním skupin CH_3 (obr. 3–3). Ataktický polypropylen má velmi nízkou teplotu tání a je prakticky nežádoucím produktem. Vzdávající takticita (pravidelnost CH_3 uspořádání) vede ke vzrůstu stupně krystalinity, teploty tání, pevnosti a tvrdosti.



Obrázek 3–1 Ataktický polypropylen.



Obrázek 3–2 Izotaktický polypropylen.



Obrázek 3–3 Syndiotaktický polypropylen.

Izotaktický polypropylen se v současné době těší velkému zájmu průmyslu a je masově vyráběn (tabulka 3–1). Výroba syndiotaktického PP je doposud omezená – v poslední době stala možnou díky pokroku ve výzkumu metallocenových katalyzátorů [44].

Většina komerčních polypropylenů je izotaktická a má střední stupeň krystalinity (stupeň krystalinity je 40 % až 60 %) LDPE a HDPE.

Komerční iPP má bod tání okolo 160–166 °C, syndiotaktický PP s krystalinitou 30 %, má teplotu tání kolem 130 °C.

Rychlost toku taveniny (MFR), nebo index toku taveniny (MFI) je měřítkem molekulové hmotnosti PP. Toto opatření pomáhá určit, jak snadno se roztavená surovina bude vstříkována v průběhu zpracování. Polypropylen s vyšším MFR naplní vstříkovací formu snadněji při vstříkování nebo vyfukování [44].

Tabulka 3–1 Vlastnosti iPP.

	Teplota tání	Hustota	Mez pevnosti v tahu	Modul pružnosti <i>E</i>
Polypropylen	~ 170°C	0,905–0,912 g/cm ³	34–38 MPa	1 100–1 500 Mpa

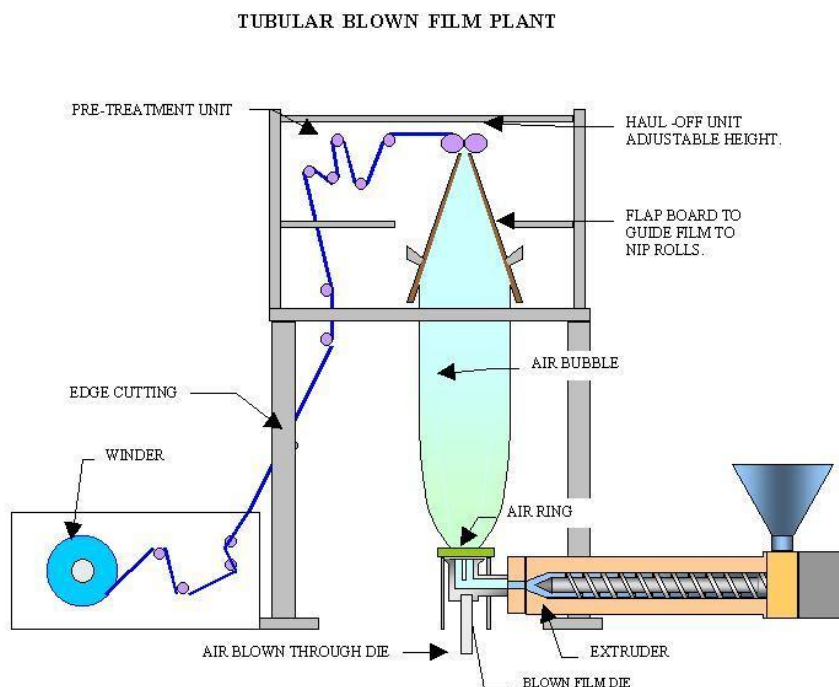
Výhody polypropyleny jsou:

- Dobré konstrukční vlastnosti
- Nízká cena
- Snadná zpracovatelnost
- Velmi dobrá chemická odolnost
- Vysoká tuhost
- Zdravotně nezávadný

4. ZPRACOVÁNÍ PP VYFUKOVÁNÍM

4.1 Vyfukování fólií

Vyfukování fólií je jedním ze dvou hlavních procesů používaných pro výrobu fólií. Fólie jsou obvykle definovány jako materiály s tloušťkou menší než 0,254 mm, i když vyfukované fólie mohou být vyrobeny až na 0,5 mm. Proces foukaných fólií se používá k výrobě široké škály výrobků, od jednoduchých jednovrstvých filmů pro pytle do velmi složitých vícevrstevných struktur používaných v obalech potravin.



Obrázek 4–1 Schéma vyfukovací linky.

Technologie výroby fólií vyfukováním je založena na tom, že trubka s tloušťkou stěny 0,5 až 2 mm je ještě v plastickém stavu nafouknuta stlačeným vzduchem (zvětšení 2 krát až 5 krát) a zároveň protažena odtahovacím zařízením (až pětinasobné podélné protažení). Vyfouknutá fólie, o běžné tloušťce stěny 0,015 až 0,3 mm, je ochlazena a navinuta. Vyfukováním se vyrábějí fólie z LDPE, HDPE a PP, PVC, PA a PET. Vyfukováním se vyrábějí i vícevrstvé fólie o různé materiálové skladbě. Dnes se vyrábějí až sedmivrstvé fólie. Konstrukčně jsou vytlačovací hlavy pro vícevrstvé fólie velmi složité a také výroba fólií na nich je velmi náročná na dodržování technologické disciplíny. V současnosti se na trhu objevilo konstrukční řešení, umožňující s jedním vytlačovacím strojem vyrábět vícevrstvé fólie [45].

Nejčastěji se používá varianta s horním odtahem fólie. Vytlačovací stroj je osazen vyfukovací hlavou. Vytlačovaná fólie se určeným přetlakem (0,15 až 1 kPa) vyfoukne a chladí vzduchem, který se přivádí chladicím prstencem a rovnoměrně ofukuje fólii po celém obvodu. Získání rovnoměrné tloušťky je podmíněné bezproblémovým chlazením. Vzduch do rukávu se přivádí přes vytlačovací hlavu. Vyfouknutý rukáv se postupně ochlazuje a zplošťuje mezi skládacími deskami a uzavírá odtahovacími válci. Vzdálenost mezi odtahovými válci a vytlačovací hlavou je nastavitelná a závisí na tloušťce vyfukované fólie a typu zpracovávaného materiálu. Odtahovací válce jsou obvykle opatřeny vrstvou vodivé pryže, aby bylo možno odvádět statický elektrický náboj. Odtahovou rychlost je možno regulovat a tím ovlivňovat tloušťku a podélnou orientaci fólie. Na vodícím válci se může fólie jednostranně nebo oboustranně ořezávat. Před vodícím válcem se někdy zařazuje zařízení na povrchovou úpravu fólie pro potiskování. Na konci linky se umísťuje navíjecí ústrojí. Uspořádání linky umožňuje manipulaci s vytlačovacím strojem a navíjením v jedné rovině. Nevýhodou je složitější zavádění fólie a horší chlazení v důsledku působení tepla od vytlačovací hlavy, které se zvyšuje jak úpravami pro chlazení rukávu z vnějšku, tak i z vnitřku. Konstrukčně se účinnost chlazení zvyšuje, např. vodou chlazenými deskami nebo prstenci umístěnými vně rukávu, chlazením chladicího vzduchu nebo odsáváním ohřátého vzduchu z vnitřku rukávu [45].

ČÁST PRAKTICKÁ

5. STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Předkládané práce si klade za cíl následující:

- Příprava fólií z polypropylenů s různou molekulovou strukturou pomocí vyfukování.
- Studium bariérových vlastností takto připravených fólií pro různé plyny.
- Ověření možnosti zlepšit bariérové vlastnosti PP pro plyny pomocí přidavku nízkomolekulárního aditiva na bázi esterů mastných kyselin jako např. glycerol monostearát.
- Interpretace mechanismů ovlivňujících transportní vlastnosti pro plyny ve zkoumaných vzorcích.

6. MATERIÁLY

Pro výrobu polypropylenových fólií byly použity následující materiály:

Polypropyleny

TIPPLEN K693 – lineární isotaktický polypropylén s indexem toku taveniny 2 g/10 min (TVK Plc., Maďarsko).

BE52 – lineární isotaktický polypropylén s vysokou molekulovou hmotností a indexem toku taveniny 0,25 g/10 min (Borealis, Rakousko).

Daploy WB 130HMS – rozvětvený polypropylén s vysokou pevností taveniny a indexem toku taveniny 2,1 g/10 min (Borealis, Rakousko).

Aditivum

Glycerol monostearát (GMS) (Milestat 129 – V/ 1013).

Testovací plyny

- Technický vzduch
- Kyslík
- Oxid uhličitý
- Propan

7. PŘÍPRAVA VZORKŮ

7.1 Příprava vzorků z čistého polypropylénu

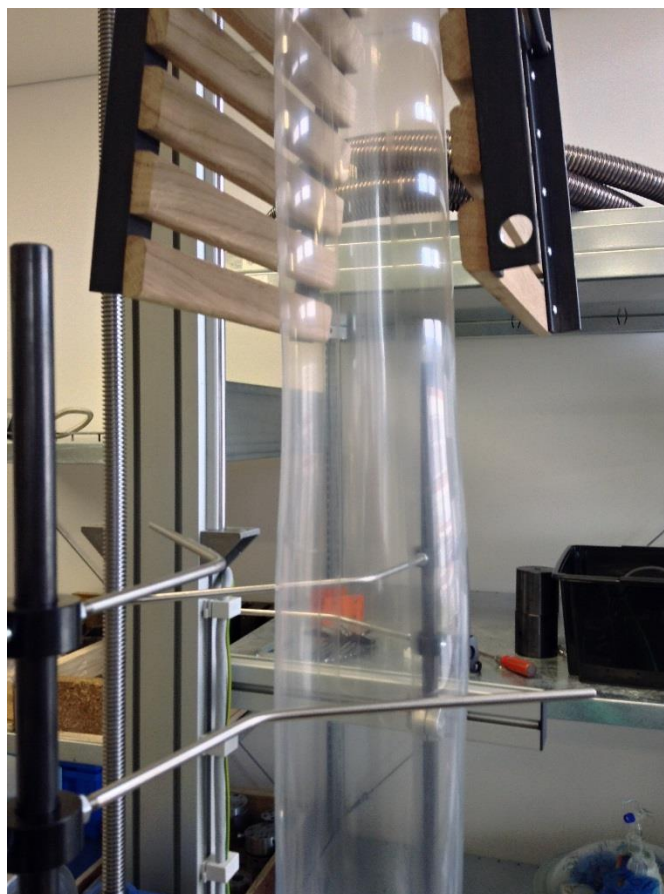
První sada vzorků byla připravena z granulí čistého polypropylénu za pomoci procesu vyfukování.

7.1.1 Vyfukování fólií z čistých polypropylenů

Vzorky fólií byly připraveny na laboratorní vyfukovací lince sestávající z odtahové věže napojené na vytlačovací jednošnekovou jednotku BOMATIC EB 25.



Obrázek 7-1 Laboratorní linka pro vyfukování.



Obrázek 7–2 Rukáv vyfukované fólie.

Procesní parametry vyfukování jsou shrnuty v tabulce 7–1.

Tabulka 7–1 Procesní parametry vyfukování.

Teplotní zóny vytlačovací jednotky	Daploy WB 130HMS	BE52	Tipplen K693
	Nastavená teplota	Nastavená teplota	Nastavená teplota
Zóna č. 1	180°C	180°C	180°C
Zóna č. 2	190°C	210°C	190°C
Zóna č. 3	200°C	220°C	200°C
Zóna č. 4	205°C	230°C	205°C
Zóna č. 5 (vyfukovací hlava)	205°C	230°C	205°C
Rychlost šneku	25,8 ot. /min	27,5 ot/min	25,8 ot. /min
Odtahová rychlost	3,05	3,5	3,05

7.2 Příprava vzorků (směsi) PP+GMS

7.2.1 Míchání a granulace

Pro přípravu druhé sady vzorků bylo k jednotlivým typům polypropylénu přidáno aditivum GMS, a to v hmotnostním poměru 98 % (PP) a 2 % (GMS). Složky byly homogenizovány zamícháním na dvoušnekovém vytlačovacím stroji Brabender (Brabender GmbH & Co) napojeným na vodní lázeň pro chlazení vytlačovaných strun polymeru (obr. 7–3). Ochlazené struny byly následně granulované (obr. 7–4).



Obrázek 7–3 Dvoušnekový vytlačovací stroj.



Obrázek 7–4 Granulace.

Procesní parametry procesu míchání jsou uvedeny v tabulce 7–2.

Tabulka 7–2 Procesní parametry při míchání a granulaci.

Dvoušnekový vytlačovací stroj – Brabender GmbH & Co.	
Teplotní zóny:	Nastavená teplota
Zóna č. 1	180°C
Zóna č. 2	195°C
Zóna č. 3	195°C
Zóna č. 4	205°C
Zóna č. 5	210°C
Zóna č. 6 (hlava)	210°C
Rychlost šneku	22,5 ot. /min
Teplota chladicí vody	25°C
Odtahová rychlost	3,00

7.2.2 Sušení

Po přípravě granulátu byly všechny vzorky usušeny v sušící peci Memmert. Teplota sušení byla stanovena na 50 °C po dobu 3 hodin.

7.2.3 Vyfukování fólií z připravených směsí

Připravené směsí byly následně zpracovány na laboratorním vyfukovacím stroji za stejných podmínek jak bylo popsáno v kapitole 7.1.1.

8. CHARAKTERIZACE VZORKŮ

8.1 Měření plynopropustnosti

Bariérové vlastnosti připravených fólií pro plyny byly sledovány na přístroji k testování plynopropustnosti VAC-V1 (obr. 8–1).

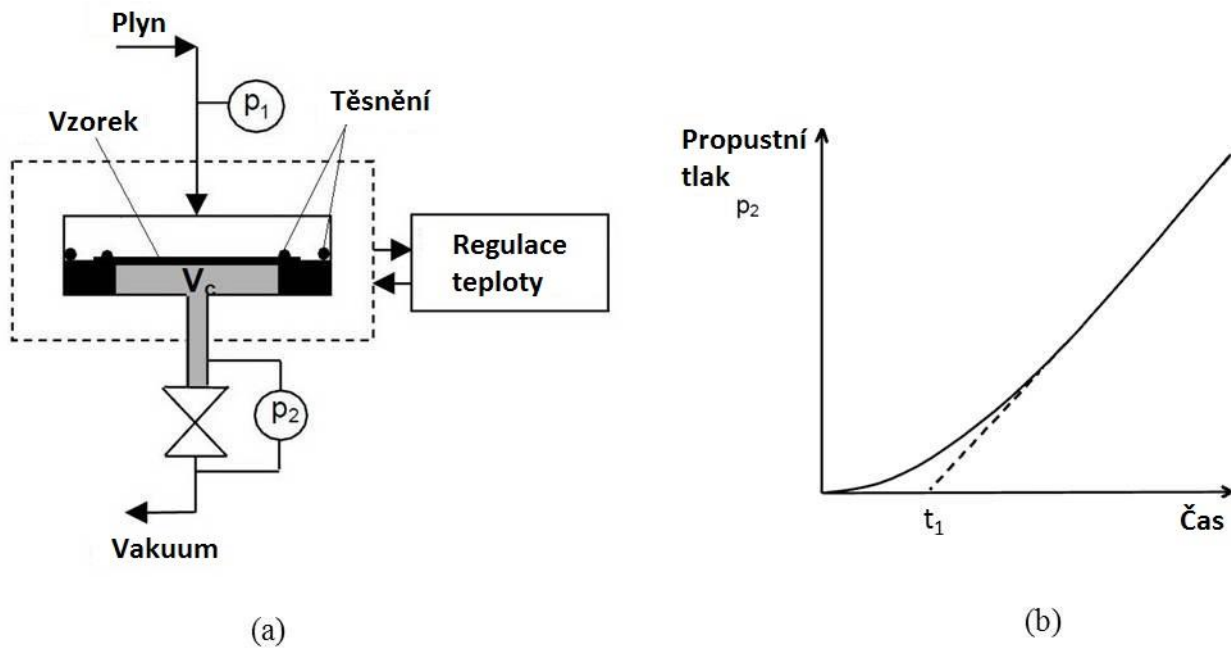


Obrázek 8–1 Přístroji pro měření plynopropustnosti (VAC-V1).

Vzorky fólií o průměru 97 mm byly připraveny za použití nože na vzorky. Koeficienty propustnosti pro různé fólie byly stanoveny v tzv. experimentu s časovou prodlevou. Při této metodě je vzorek upevněn svorkami ve zkušební komoře tak, aby byl prostor, kde dochází k pronikání, rozdělen testovanou fólií na dvě samostatné části (obr. 8–2a). Obě strany fólie, jak ta, na níž je plyn přiváděn, tak strana, na kterou plyn přechází, jsou zbaveny všech molekul plynu. V čase $t = 0$, se zkušební plyn o tlaku p_1 (0,1 MPa) aplikuje na horní stranu fólie. Vzhledem k rozdílu tlaku zkušební plyn prostupuje vzorkem na stranu s nižším tlakem, což má za následek změnu tlaku v tomto prostoru. Průchod plynu je stanoven měřením tlaku p_2 jako funkce času v kalibrovaném objemu V_C na výstupní straně vzorku. *GTR*, neboli rychlost přenosu plynu (objem plynu, který pronikne přes jednotku plochy vzorku za jednotku času při konstantní teplotě a tlakovém spádu), lze vypočítat podle následujícího vzorce:

$$GTR = \frac{V_c \cdot V_m}{RTA} \cdot \frac{dp_2}{dt} \quad 8.1$$

kde V_m je molární objem při standardní teplotě a tlaku, T je zkušební teplota, A je plocha účinného přenosu, dp_2/dt je kolísání tlaku na straně s nízkým tlakem za jednotku času po ustálení prostupu, R je plynová konstanta. Jednotka pro GTR je $[\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot \text{den} \cdot 0,1 \text{ MPa}]$.



Obrázek 8–2 (a) – schéma sestavy pro měření propustnosti; (b) – nárůst p_2 v závislosti na čase.

Za předpokládaného GTR lze koeficient propustnosti získat pomocí následujícího vztahu:

$$P = GTR \cdot l \quad 8.2$$

V ustáleném stavu, tj. je-li dp_2/dt konstantní, koeficient difúze D permeantu lze získat z průsečíku časové osy lineární extrapolací křivky závislosti tlaku na čase $p_2 = 0$ (obr. 8–2b). U fólii, jejíž tloušťka L je mnohem menší než její šířka nebo délka, je čas potřebný k dosažení ustáleného stavu prostupu při experimentu dán vztahem:

$$t_1 = \frac{L^2}{6D} \quad 8.3$$

Známe-li t_1 a L , lze difúzní koeficient snadno vypočítat ze vztahu 8.3. Jednotka koeficientu difúze je $[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$. Koeficient rozpustnosti S se vztahuje k P a D prostřednictvím následujícího výrazu:

$$S = P / D [\text{cm}^3 / \text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}] \quad 8.4$$

8.2 Rentgenová strukturní analýza

Difrakční spektra byla naměřena na přístroji PANalytical X'Pert PRO (Holandsko) s goniometrem theta-theta, $\text{CuK}\alpha$ zářením (0.1542 nm) a polovodičovým detektorem PIXcel (obr. 8–3). Všechná měření byla provedená při pokojové teplotě v reflexním módu, při napětí a proudu 40 kV / 30 mA, s automatickým nastavením clon v rozsahu úhlů 5–50° (2θ) a krokem 0,0263°, doba snímání 47,94 s na krok.



Obrázek 8–3 Aparatura pro měření rozptylu rentgenova záření (PANalytical X'Pert PRO).

8.3 Infračervená spektroskopie

Zkráceně *IR spektroskopie*, je spektroskopická metoda analytické chemie patřící mezi metody elektromagnetické spektroskopie. Je to kvalitativní metoda, která poskytuje velice

přesnou identifikaci izolované látky. V určitých případech ji lze využít i pro kvantitativní analýzu vzorku.

Podle energie použitého infračerveného záření rozlišujeme IR spektroskopii ve vzdálené (vlnová délka 20 – 1000 μm), střední (2,5 – 20 μm) a blízké oblasti (0,8 – 2,5 μm).

V našem případě bylo využito následující experimentální zařízení: FTIR spektrometr Nicolet 6700 (Thermo Scientific, USA, obr. 8–4)



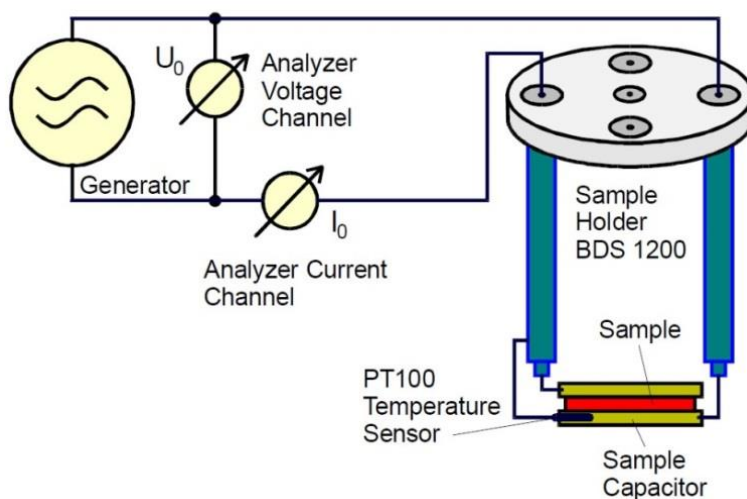
Obrázek 8–4 FTIR spektrometr (Nicolet 6700).

ATR modul (nástavec) se 45° úhlem dopadajícího záření a diamantovým krystalem. Rozsah standartního měření pokrývá střední infračervenou oblast od 4000 do 400 cm^{-1}). Při vlnové délce $\lambda = 1000 \text{ cm}^{-1}$ a předpokládaném indexu lomu měřeného materiálu ($n_2 = 1,50$) lze z rovnice 8–5 spočítat hloubku penetrace IČ záření vzorkem $d_p = 2,01 \mu\text{m}$. Metodou tedy získáváme informace o povrchu daného materiálu.

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi \cdot (n_1^2 \cdot \sin^2 \theta - n_2^2)^{1/2}} \quad 8.5$$

8.4 Dielektrická relaxační spektroskopie

Princip měření dielektrické permitivity materiálu je uveden na obr. 8–5. Vzorek se ve většině případů vloží mezi dvě elektrody, čímž se vytvoří kondenzátor naplněný měřeným vzorkem.



Obrázek 8–5 Schéma impedančního analyzátoru včetně elektrodového systému se vzorkem.

Na tento kondenzátor je přivedeno elektrické napětí sinusového průběhu s amplitudou U_0 o dané frekvenci f , které vyvolá ve vzorku tok elektrického proudu se stejnou frekvencí. Obecně je proud a napětí fázově posunuto o úhel φ .

Poměr mezi amplitudami napětí (U_0) a proudu (I_0) stejně jako velikost fázového posunu závisí na elektrických vlastnostech měřeném materiálu (permitivita a vodivost) a také na geometrii vzorku. Pro snazší výpočet a zápis rovnic je výhodné použít komplexní proměnné.

$$U(t) = U_0 \cos(\omega t) = \operatorname{Re}[U^* e^{i\omega t}] \quad 8.6$$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) = \operatorname{Re}[I^* e^{i\omega t}] \quad 8.7$$

kde

$$U^* = U_0 \quad 8.8$$

a

$$I^* = I' + iI''; I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2}; \operatorname{tg} \varphi = \frac{I''}{I'} \quad 8.9$$

Pro vzorek s lineární elektromagnetickou odezvou je impedance kondenzátoru spojena s dielektrickými vlastnostmi vzorku

$$Z^* = Z' + iZ'' = \frac{U^*}{I^*} \quad 8.10$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad 8.11$$

kde ε' a ε'' jsou reálná a imaginární část komplexní dielektrické permitivity, C_0 je kapacita prázdného (bez vzorku) kondenzátoru.



Obrázek 8–6 Celkový pohled na aparaturu (včetně chladicího systému) pro měření dielektrických vlastností materiálů.

Teplotně-frekvenční závislost komplexní dielektrické permitivity čistých PP fólií a PP fólií, které obsahují 2 hm. % příslušné stabilizační látky byly naměřeny pomocí širokopásmového impedančního analyzátoru (Novocontrol, Německo, obr 8–6).

Měřicí cela s pozlacenými paralelními elektrodami o průměru 20 mm byla umístěna do kryostatu a měření bylo provedeno v inertní atmosféře dusíku ve frekvenčním rozsahu 0,1 až 10^6 Hz v teplotním rozmezí od 25 °C do 120 °C s krokem 5 °C.

9. VÝSLEDKY A DISKUZE

V první fázi byly změřeny bariérové vlastnosti u fólií vyrobených z čistých polypropylenů. Je třeba uvést, že pro získání spolehlivých výsledků měření je nutné přesně odhadnout tloušťku fólie. Proto byla digitálním mikrometrem změřena tloušťka každé fólie v 10 různých bodech a pro výpočet koeficientů P , D a S byla použita hodnota aritmetického průměru z 10 měření. Výsledky měření tloušťky jsou uvedeny v tabulce 9–1.

Tabulka 9–1 Naměřené hodnoty tlouštěk fólií připravených z čistých polypropylénu

Počet měření	Daploy WB 130 HMS	BE 52	Tipplen K693
	Tloušťka [μm]	Tloušťka [μm]	Tloušťka [μm]
1.	160	48	43
2.	170	52	39
3.	160	44	38
4.	190	44	41
5.	130	50	42
6.	160	46	40
7.	140	44	38
8.	140	51	43
9.	160	45	41
10.	120	42	45
Průměr	153	47	41

Jak vyplývá z tabulky 9–1, fólie vyrobená z polypropylenu Daploy WB 130HMS má daleko větší tloušťku oproti fóliím vyrobeným z polypropylenů BE52 a Tipplen K693. Je to tím, že na rozdíl od ostatních dvou polypropylenů, které mají lineární molekulovou strukturu, je Daploy WB 130HMS rozvětvený polypropylen a tato rozvětvená molekulová struktura tomuto

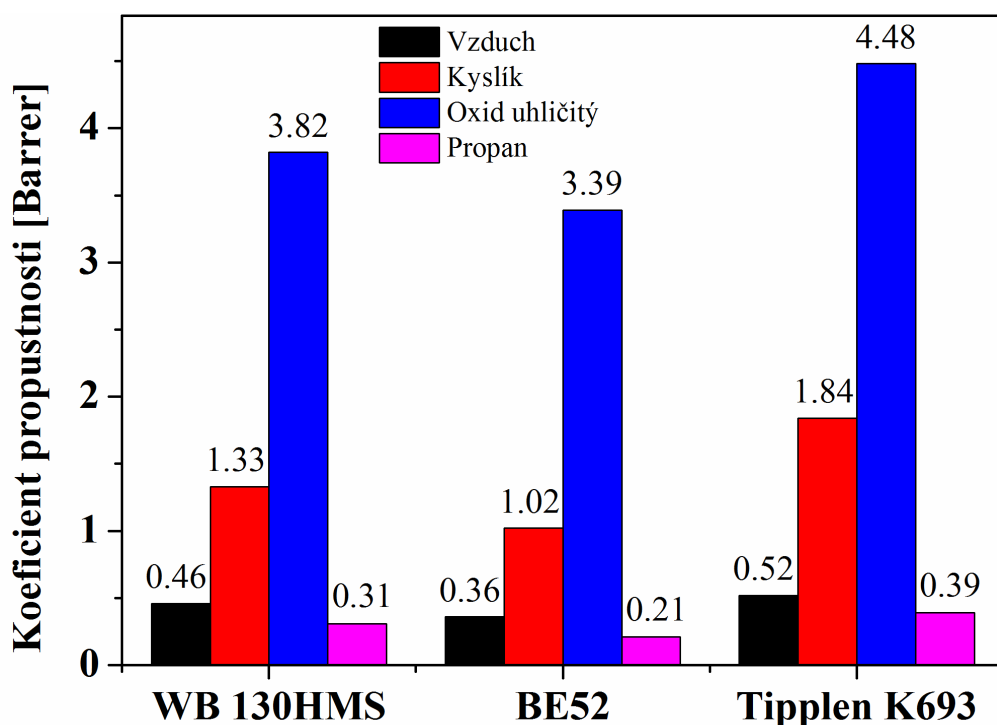
polymeru zajišťuje vysokou pevnost taveniny. Proto je poměrně obtížné z tohoto materiálu vytvořit fólii o tloušťce menší než 100 μm pomocí vyfukování.

Výsledky měření plynopropustnosti čistých polypropylenů jsou souhrnně uvedeny v tabulce 9–2.

Pro lepší porovnání výsledků jsou koeficienty propustnosti různých polypropylenů rovněž uvedeny v grafu 9–1. Pro usnadnění byly původní jednotky koeficientu propustnosti [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0,1 \text{ MPa}$] převedeny na barrery (viz tabulku převodních faktorů pro koeficient propustnosti v sekci 1).

Tabulka 9–2 Koeficienty propustnosti, difúze a rozpustnosti pro fólie připravené z čistého polypropylenů.

Testovací plyn	Koeficienty propustnosti (<i>P</i>), difúze (<i>D</i>) a rozpustnosti (<i>S</i>)	WB 130HMS	BE52	Tipplen K693
Vzduch	<i>P</i> [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,1 \text{ MPa}$]	$4,60 \cdot 10^{-11}$	$3,62 \cdot 10^{-11}$	$5,24 \cdot 10^{-11}$
	<i>D</i> [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$1,93 \cdot 10^{-7}$	$1,57 \cdot 10^{-7}$	$1,51 \cdot 10^{-7}$
	<i>S</i> [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]	$2,39 \cdot 10^{-4}$	$2,30 \cdot 10^{-4}$	$3,48 \cdot 10^{-4}$
Kyslík	<i>P</i> [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,1 \text{ MPa}$]	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$1,02 \cdot 10^{-10}$	$1,84 \cdot 10^{-10}$
	<i>D</i> [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$3,66 \cdot 10^{-7}$	$3,27 \cdot 10^{-7}$	$3,94 \cdot 10^{-7}$
	<i>S</i> [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]	$3,64 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$4,67 \cdot 10^{-4}$
Oxid uhličitý	<i>P</i> [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,1 \text{ MPa}$]	$3,82 \cdot 10^{-10}$	$3,39 \cdot 10^{-10}$	$4,48 \cdot 10^{-10}$
	<i>D</i> [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$1,75 \cdot 10^{-7}$	$1,19 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-7}$
	<i>S</i> [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]	$2,18 \cdot 10^{-3}$	$2,86 \cdot 10^{-3}$	$4,07 \cdot 10^{-3}$
Propan	<i>P</i> [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,1 \text{ MPa}$]	$3,10 \cdot 10^{-11}$	$2,13 \cdot 10^{-11}$	$3,88 \cdot 10^{-11}$
	<i>D</i> [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$2,73 \cdot 10^{-7}$	$1,33 \cdot 10^{-7}$	$2,94 \cdot 10^{-7}$
	<i>S</i> [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]	$1,13 \cdot 10^{-4}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$



Graf 9–1 Srovnání koeficientů propustnosti fólií připravených z čistého polypropylenu.

Z tabulky 9–2 a grafu 9–1 jednoznačně vyplývá tento trend: všechny tři polypropyleny vykazují nejvyšší hodnoty koeficientu propustnosti pro oxid uhličitý a následuje kyslík, vzduch a propan. Tento jev lze vysvětlit takto; z různých metod popisu velikostí molekul je pro transportní jev nejvhodnější přístup nazývaný „kinetický průměr“ molekul. Kinetický průměr odráží nejmenší efektivní rozměr dané molekuly. Je snadné si představit, že daná molekula může mít více než jeden rozměr charakterizující její velikost, pokud molekula nemá kulový tvar. Například molekula kyslíku je dvojitomová molekula (dva atomy spojené chemickou vazbou nebo vazbami) a má spíše válcovitý tvar podobný tvaru maličké fazole. „délkový“ rozměr válcového tvaru je tedy větší než menší hodnota průměru „v pase“ tohoto válcového tvaru. U transportních jevů mají molekuly s nejmenším kinetickým průměrem lepší schopnost permeace danou bariérou.

Kinetické průměry molekul zkušebních plynů použitých v našich experimentech jsou uvedeny v tabulce 9–3 [46]. Vzhledem k tomu, že atmosférický vzduch se skládá přibližně ze 78 % z molekul dusíku a 21 % molekul kyslíku, budeme se při charakterizaci transportního jevu prostupu vzduchu polymerní fólií odkazovat na kinetické průměry molekul těchto plynů.

Tabulka 9–3 Kinetické průměry molekul plynů

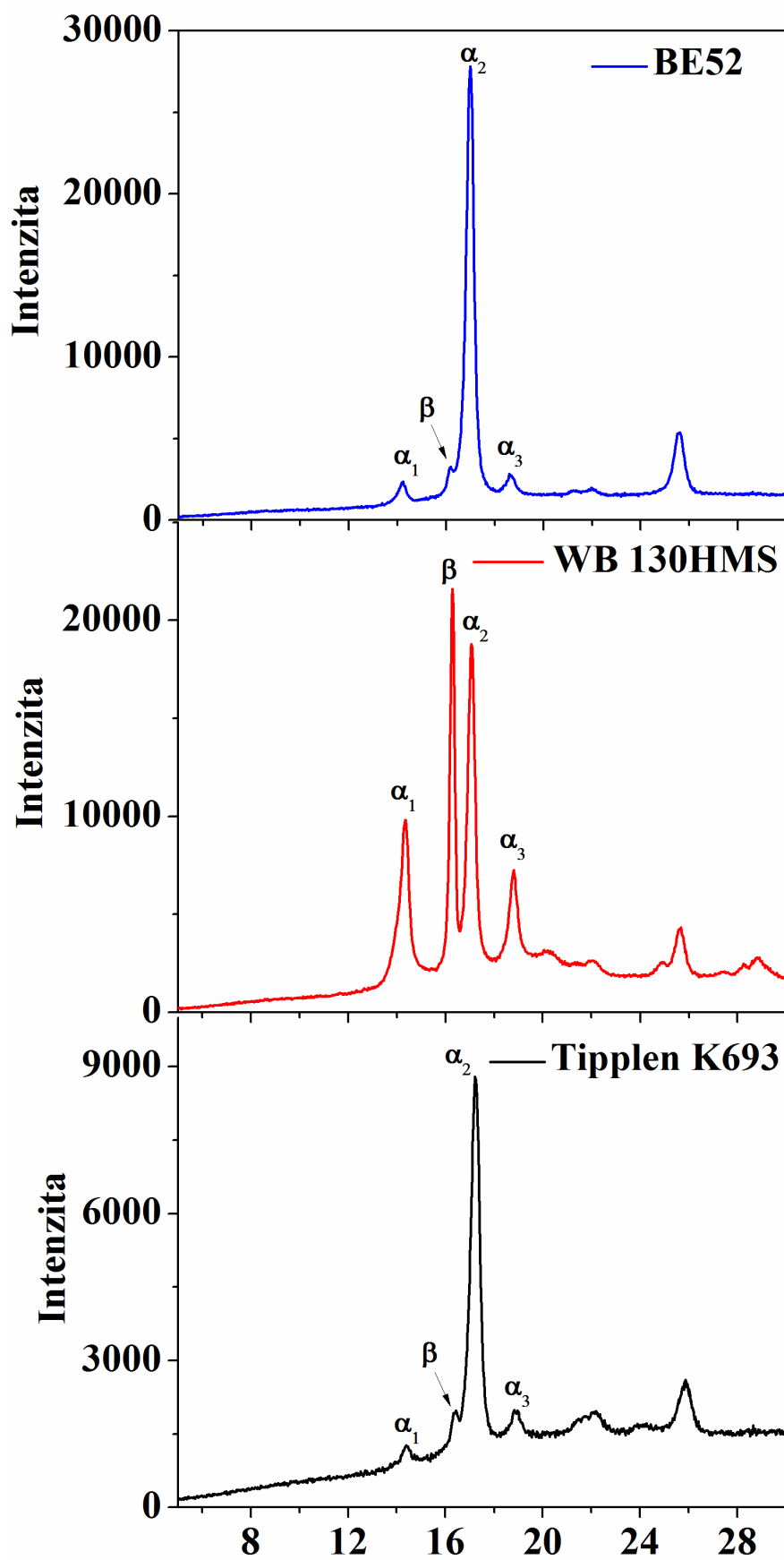
Plyny	Kinetický průměr [Å]
Oxid uhličitý	3,30
Kyslík	3,46
Dusík	3,64
Propan	4,30

Z tabulky 9–3 vyplývá, že hodnoty kinetických průměrů plynů dobře korelují s naměřenými hodnotami koeficientů propustnosti. Konkrétně oxid uhličitý má nejmenší kinetický průměr, a tedy nejsnáze prostupuje všemi testovanými polypropyleny, z čehož vyplývá vysoká hodnota koeficientu propustnosti. Molekula kyslíku má druhý nejmenší kinetický průměr, a proto je její koeficient propustnosti druhý největší po oxidu uhličitém. Stejný logický trend pozorujeme i v případě vzduchu a propanu.

Nicméně samotným rozdílem kinetických průměrů molekul nelze vysvětlit tak obrovské rozdíly mezi koeficienty propustnosti oxidu uhličitého a zbývajících použitých zkušebních plynů. Dalším faktorem, který přispívá k vysoké hodnotě koeficientu propustnosti oxidu uhličitého ve srovnání s jinými plyny, je jeho lepší rozpustnost ve všech testovaných polypropylenech. Z tabulky 9–2 vyplývá, že koeficient rozpustnosti oxidu uhličitého ve všech polypropylenech je o jeden řád vyšší než koeficienty rozpustnosti kyslíku, vzduchu a propanu.

Ze získaných výsledků je rovněž zřejmé, že fólie vyrobená z polypropylenu BE52 má nejlepší bariérové vlastnosti ve srovnání s fóliemi vyrobenými z polypropylenů WB 130HMS a Tipplen K693. Předpokládá se, že nejpravděpodobnějším důvodem je rozdíl v krystalinitě fólií.

Krystalinita jednotlivých fólií byla analyzována měřeními rozptylu rentgenového záření, přičemž difrakční rentgenogramy jsou znázorněny v grafu 9–2.



Graf 9-2 Difrakční spektra fólií připravených z čistých polypropylenů

V rentgenových difrakčních spektrech znázorněných v grafu 9–2 můžeme rozlišit dvě krystalografické fáze, jednodlonnou α a trigonální β . Difrakční píky α odpovídají úhlům $2\theta = 14,2^\circ$, $17,0^\circ$ a $18,8^\circ$ a difrakční pík β odpovídá úhlu $2\theta = 16,2^\circ$. Je vidět, že pík β fáze je nejvýraznější u fólie vyrobené z rozvětveného polypropylenu Daploy WB 130HMS.

Obsah krystalické fáze (K) v jednotlivých fóliích byl vypočten jako poměr plochy krystalických píků (A_K) k celkové ploše pod difrakční křivkou (A_T):

$$K = \frac{A_K}{A_T} \cdot 100 [\%] \quad 9.1$$

Výsledky výpočtů jsou uvedeny v tabulce 9–4.

Tabulka 9–4 Obsah krystalické fáze ve fóliích

Vzorek	Krystalinita, %
BE52	56,72
WB 130HMS	51,34
Tipplen K693	41,23

Výsledky z tabulky 9–4 přiměřeně dobře korelují s výsledky koeficientů propustnosti. Jak vyplývá z tabulky 9–4, fólie vyrobená z polypropylenu BE52 má nejvyšší obsah krystalické fáze, což v zásadě vysvětluje nejnižší hodnoty koeficientů propustnosti (lepší bariérové vlastnosti) této fólie ve srovnání s ostatními dvěma fóliemi. Naproti tomu fólie vyrobená z polypropylenu Tipplen K693 je charakterizována nejnižším obsahem krystalické fáze, a oproti fóliím BE52 a Daploy WB 130HMS tedy vykazuje nejslabší bariérové vlastnosti.

Ve druhé fázi byly studovány bariérové vlastnosti fólií připravených ze směsí polypropylenů s aditivem GMS. Stejně jako v předchozím případě, pro měření propustnosti byla tloušťka fólie měřena v deseti různých místech (tabulka 9–5). Je třeba poznamenat, že přidavek GMS zlepšil zpracovatelnost všech tří polypropylenů během procesu vyfukování filmu, tj. vyfukovaný „rukáv“ byl více stabilní a to pomohlo získat fólie s menšími tloušťkami.

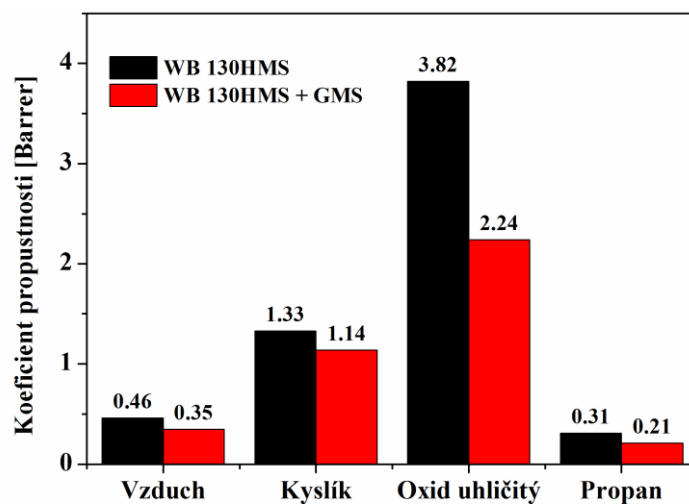
Tabulka 9–5 Tloušťky fólií připravených ze směsi polypropylénu s GMS

Počet měření	Daploy WB 130 HMS + GMS	BE 52 + GMS	Tipplen K 693 + GMS
	Tloušťka [μm]	Tloušťka [μm]	Tloušťka [μm]
1.	70	21	30
2.	69	19	32
3.	65	16	47
4.	68	18	41
5.	52	19	45
6.	66	15	31
7.	62	13	34
8.	68	15	35
9.	58	17	29
10.	72	15	34
Průměr	65	17	36

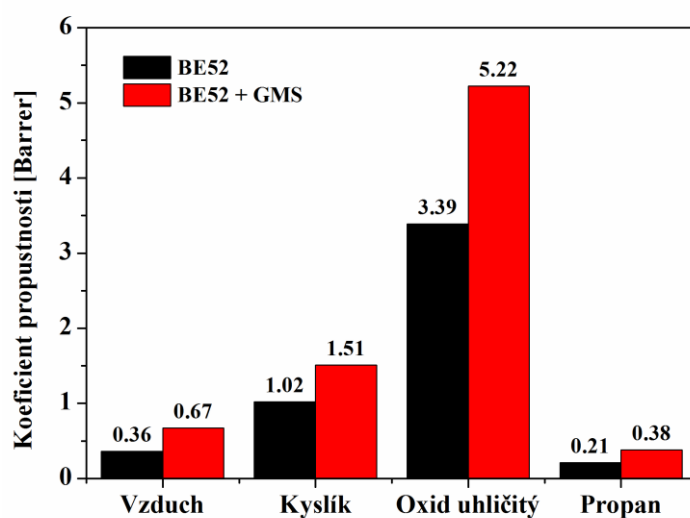
Výsledky měření bariérových vlastností jsou shrnuty v tabulce 9–6. Porovnání koeficientů propustnosti fólií připravených z čistého polypropylénu a fólií s aditivem GMS je znázorněno na grafu 9–3.

Tabulka 9–6 Koeficienty propustnosti, difúze a rozpustnosti u fólií připravených ze směsi polypropylénu s GMS

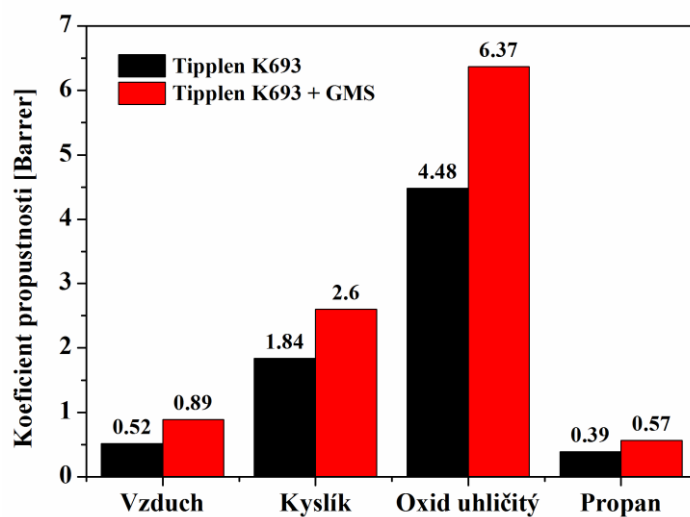
Testovací plyn	Koeficienty propustnosti (P), difúze (D) a rozpustnosti (S)	WB 130HMS + GMS	BE52 + GMS	Tipplen K693 + GMS
Vzduch	P [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h } 0,1 \text{ MPa}$]	$3,45 \cdot 10^{-11}$	$6,65 \cdot 10^{-11}$	$8,85 \cdot 10^{-11}$
	D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$1,69 \cdot 10^{-7}$	$4,72 \cdot 10^{-7}$	$4,93 \cdot 10^{-7}$
	S [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]	$2,04 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$1,80 \cdot 10^{-4}$
Kyslík	P [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h } 0,1 \text{ MPa}$]	$1,14 \cdot 10^{-10}$	$1,51 \cdot 10^{-10}$	$2,60 \cdot 10^{-10}$
	D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$2,60 \cdot 10^{-7}$	$4,84 \cdot 10^{-7}$	$8,13 \cdot 10^{-7}$
	S [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]	$4,38 \cdot 10^{-4}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$
Oxid uhličitý	P [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h } 0,1 \text{ MPa}$]	$2,24 \cdot 10^{-10}$	$5,22 \cdot 10^{-10}$	$6,37 \cdot 10^{-10}$
	D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$0,91 \cdot 10^{-7}$	$1,83 \cdot 10^{-7}$	$2,60 \cdot 10^{-7}$
	S [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]	$2,47 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$2,45 \cdot 10^{-3}$
Propan	P [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h } 0,1 \text{ MPa}$]	$2,14 \cdot 10^{-11}$	$3,75 \cdot 10^{-11}$	$5,69 \cdot 10^{-11}$
	D [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	$2,97 \cdot 10^{-8}$	$2,66 \cdot 10^{-7}$	$3,47 \cdot 10^{-7}$
	S [$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cmHg}$]	$7,22 \cdot 10^{-4}$	$1,41 \cdot 10^{-4}$	$1,64 \cdot 10^{-4}$



(a)



(b)



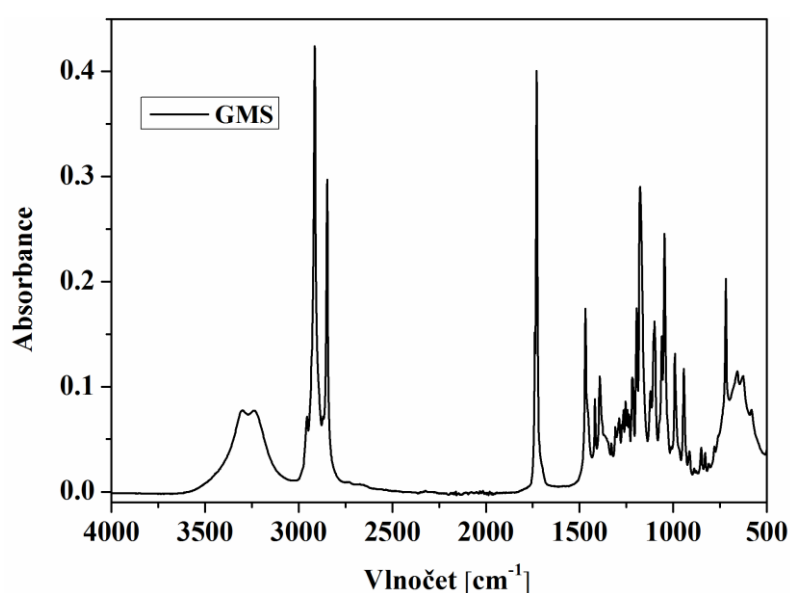
(c)

Graf 9–3

(a), (b), (c) – Srovnání koeficientů propustnosti fólií připravených z čistých polypropylenů s fóliemi připravenými ze směsi polypropylenů s GMS.

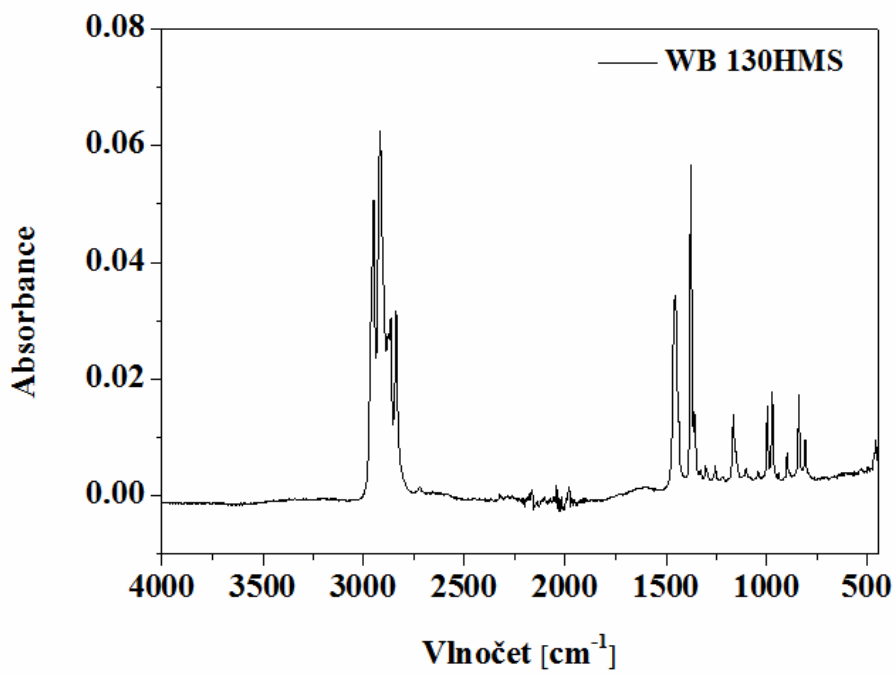
Jak je patrné z tabulky 9–6 a grafu 9–3, GMS zlepšil bariérové vlastnosti pouze jednoho polypropylenu, kterým je rozvětvený polypropylen Daploy WB 130HMS. V případě dvou lineárních polypropylenů BE52 a Tipplen K693, přidáním GMS se naopak bariérové vlastnosti zhoršily. Tento jev lze vysvětlit následujícím způsobem. Má se za to, že pracovní mechanismus nízkomolekulárních přísad, jako je GMS, je založen na oddělení fází přísady a polymeru, a v ideálním případě by měla přísada migrovat na povrchu polymeru během procesu vyfukování fólií, kde vytvoří krystalickou vrstvu. Tato vrstva přísady snižuje pronikání plynů do polymeru, což zvyšuje její bariérové vlastnosti [47]. V našem případě se předpokládá, že tvorba krystalické vrstvy GMS na povrchu fólie se vyskytuje pouze u polypropylenu Daploy WB 130HMS, zatímco v případě dalších dvou polypropylenů přísada nachází v objemu polymerní matrice.

K prokázání této myšlenky, fólie vyrobené z čistého polypropylenu a fólie s GMS byly analyzovány pomocí FTIR spektroskopie a dielektrické relaxační spektroskopie. Pro lepší interpretaci výsledků, byla také provedena FTIR analýza samotné přísady GMS. Výsledky FTIR analýzy jsou uvedeny na grafech 9–4 – 9–7.

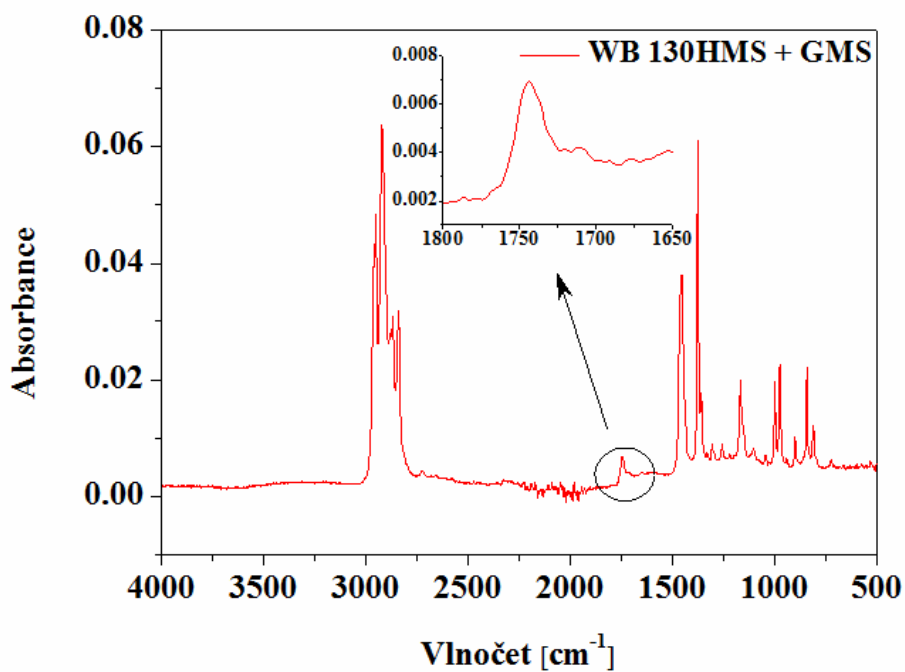


Graf 9–4 FTIR spektrum GMS.

Několik absorpčních píků mohou být jasně identifikovány z FTIR spektra GMS, které které jsou způsobeny vibracemi následujících skupin: kývavá vibrace CH_2 skupiny při 719 cm^{-1} , C–O–C vibrace na vlnočtu 1175 cm^{-1} , deformační vibrace CH_2 skupin na vlnočtech od 1370 cm^{-1} do 1450 cm^{-1} , vibrace C = O skupiny na 1730 cm^{-1} , symetrické a asymetrické vibrace CH_2 skupin respektive na vlnočtech 2850 cm^{-1} a 2915 cm^{-1} , symetrické a asymetrické vibrace CH_3 skupiny na vlnočtech 2870 cm^{-1} a 2956 cm^{-1} , vibrace O–H skupin na vlnočtech 3237 cm^{-1} a 3300 cm^{-1} .

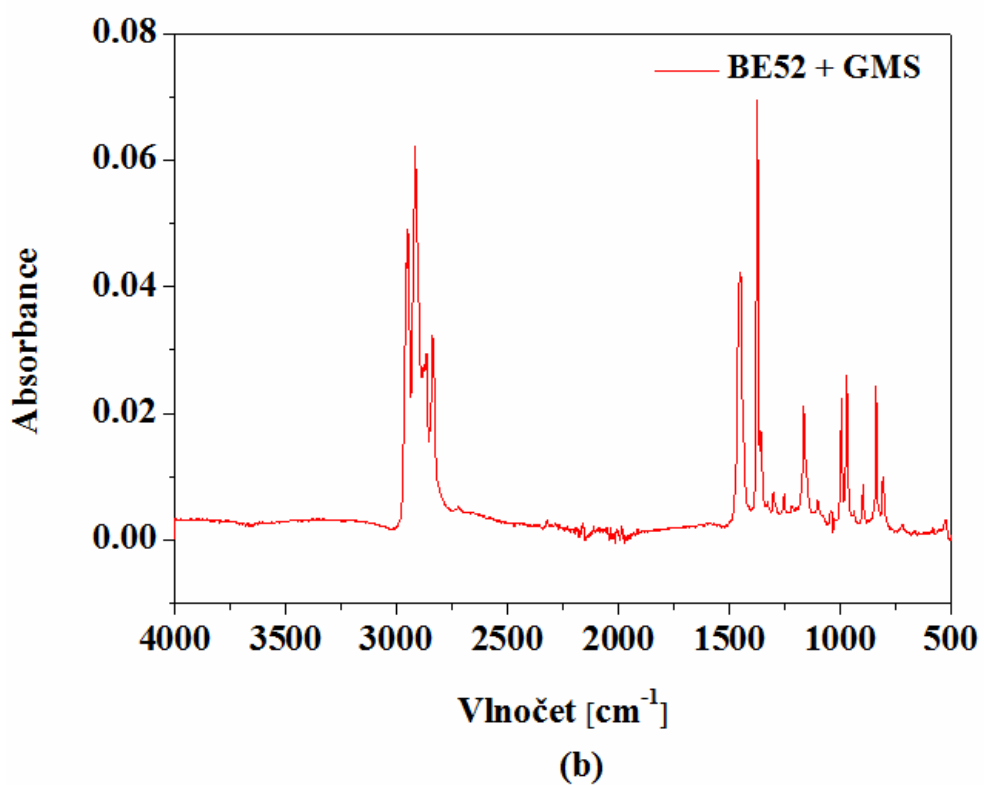
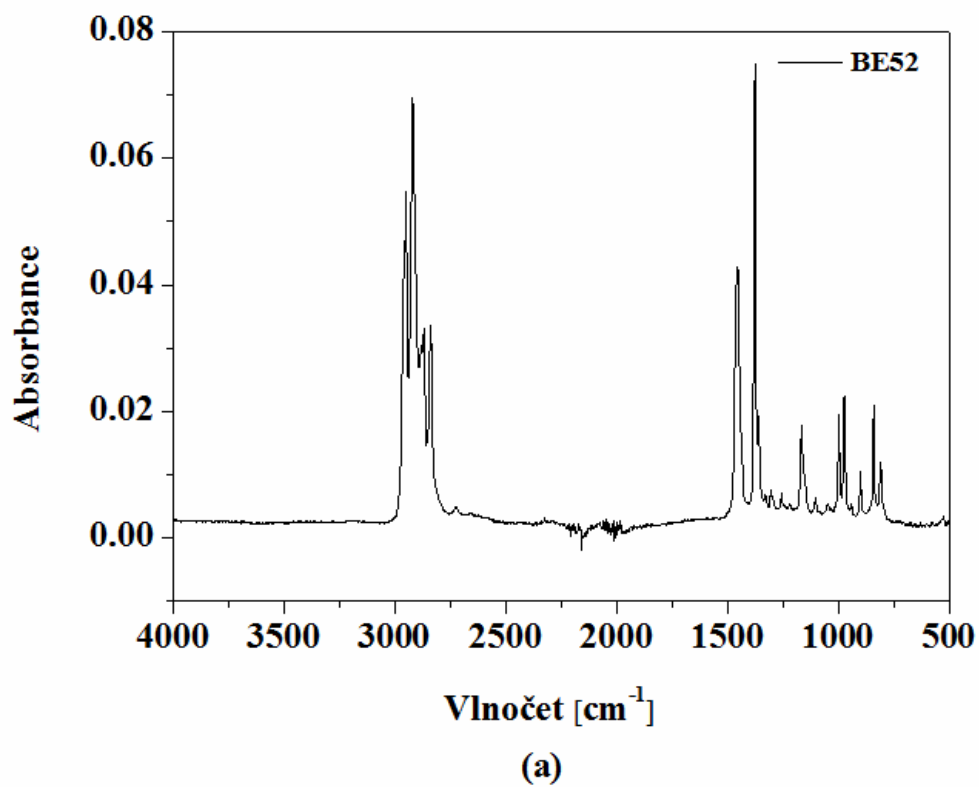


(a)

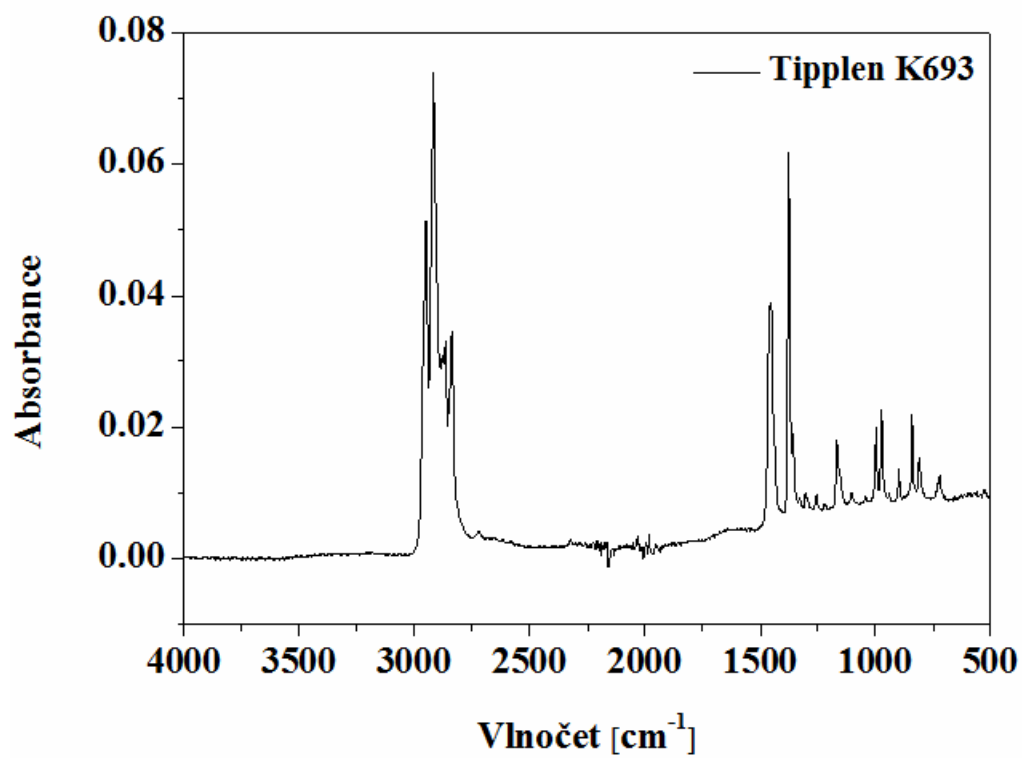


(b)

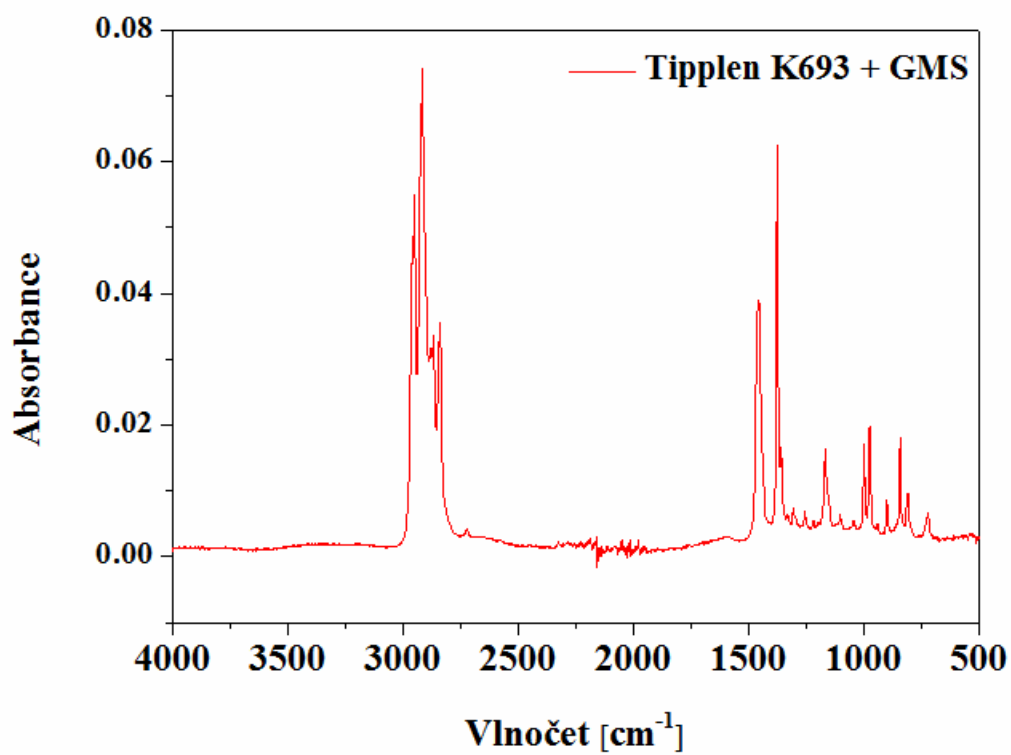
Graf 9–5 FTIR spektrum polypropylenové fólie WB 130HMS (a) čisté (b) směsi s 2 hm. % GMS.



Graf 9–6 FTIR spektrum polypropylenové fólie BE52 (a) čisté (b) směsi s 2 hm. % GMS.



(a)



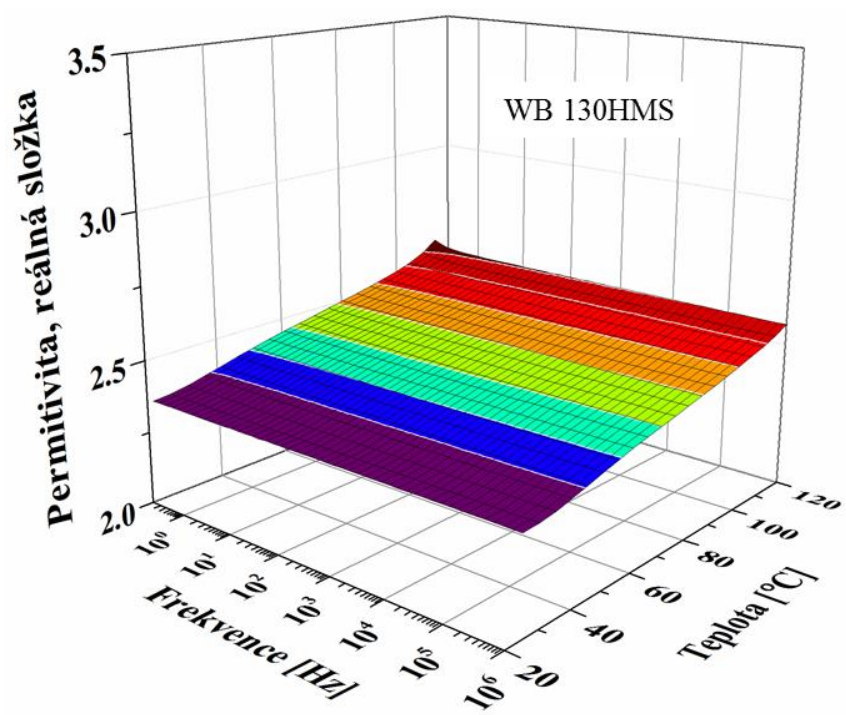
(b)

Graf 9-7 FTIR spektrum polypropylenové fólie Tipplen K693 (a) čisté (b) směsi s 2 hm. % GMS.

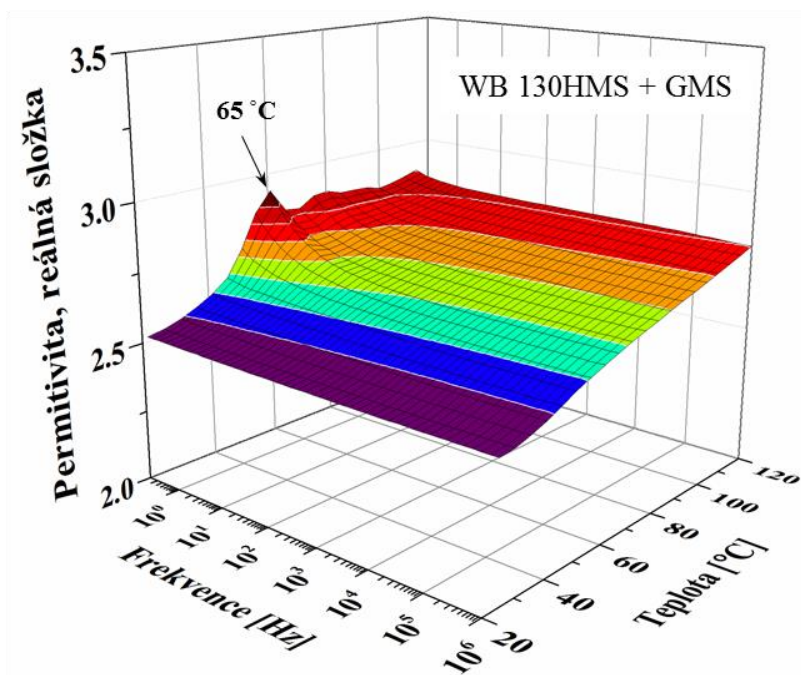
Ve FTIR spektru čistého polypropylenu jsou identifikovány následující absorpční pásy: deštníková vibrace CH_3 na vlnočtu 1375 cm^{-1} , deformační vibrace CH_3 a vějířovité vibrace CH_2 skupin na vlnočtu 1454 cm^{-1} , symetrické a asymetrické vibrace CH_2 skupin respektive na vlnočtech 2838 cm^{-1} a 2917 cm^{-1} , symetrické a asymetrické vibrace CH_3 skupin respektive na vlnočtech 2865 cm^{-1} a 2950 cm^{-1} .

Z porovnání FTIR spekter čistých polypropylenových fólií s FTIR spektrami fólií připravených ze směsí polypropylenů s GMS je jasně vidět, že v případě BE52+GMS a Tipplen K693+GMS přísada není přítomna na povrchu fólie, protože FTIR spektra těchto polypropylenů a jejich směsí s GMS vypadají stejně. Naopak, srovnání FTIR spektra polypropylenu WB 130HMS s WB 130HMS+GMS (graf 9–5), ukazuje na přítomnost jednoho dalšího absorpčního píku (1730 cm^{-1}) ve směsi v důsledku vibrací karboxylové skupiny GMS. Tato skutečnost, nám svědčí o přítomnosti GMS na povrchu fólie.

Výsledky dielektrické spektroskopie čistých polypropylenových fólií a fólií s GMS jsou uvedeny v grafech 9–8 – 9–10. Jak je patrné z uvedených výsledků, fólie vyrobené z čistých polypropylenů neprokazují prakticky žádnou závislost reálné části dielektrické permitivity na frekvenci a teplotě. Nicméně, situace není stejná pro fólie obsahující GMS, kde je účinek přísady zřejmý. První změna v permitivitě fólií obsahujících GMS je pozorována při teplotě asi $35\text{ }^\circ\text{C}$. Při této teplotě se přísada stává mírně vodivá. S rostoucí teplotou se vodivost GMS zvyšuje což vede k posílení mezifázové polarizace. Tento polarizační efekt je výraznější při nízkých frekvencích (nižší než 10 Hz). Reálná část permitivity dosahuje své maximální hodnoty pro všechny fólie obsahující GMS při teplotě okolo $65\text{ }^\circ\text{C}$. Tato teplota odpovídá teplotě tání GMS [48]. Lze konstatovat, že v tomto okamžiku se aditivum taje, čímž se zvyšuje mobilita vodivých iontů v polymerní matici, což vede k maximální mezifázové polarizaci. Po této teplotě permitivita postupně klesá na původní hodnotu. Tento jev se dá vysvětlit následujícím způsobem; při vyšší teplotě se rozpustnost GMS v amorfní fázi polymerní matrice zvyšuje. Toto v kombinaci s nižší krystalinitou polymeru při vyšších teplotách vede k rozpouštění přísady v polymeru, což způsobuje zmizení mezifázové polarizace.



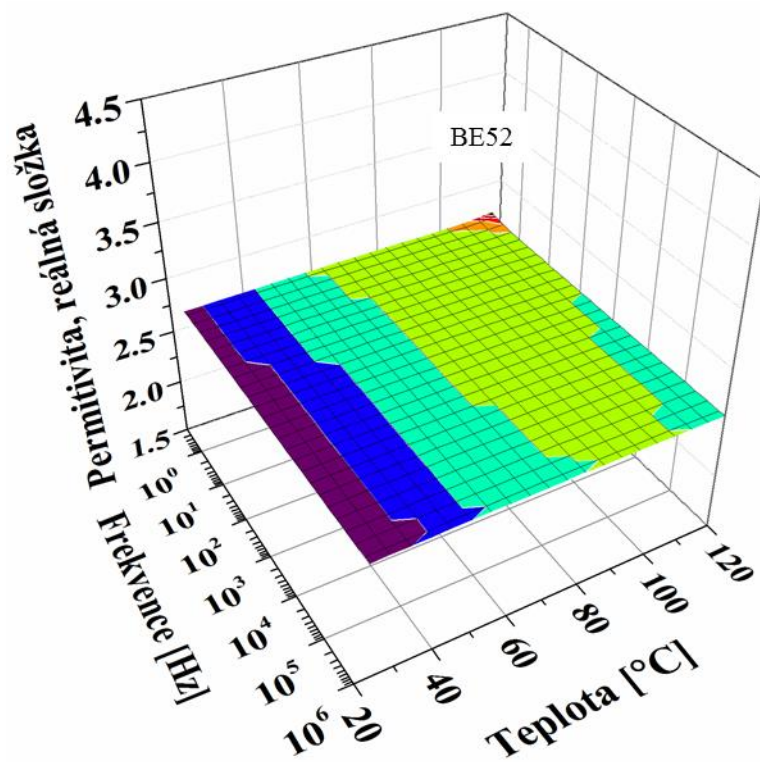
(a)



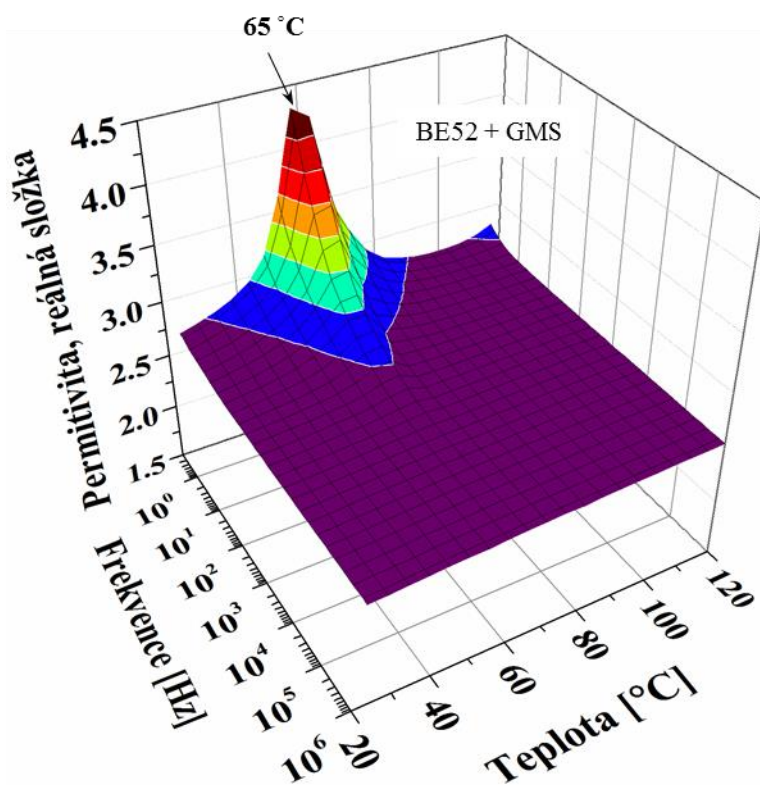
(b)

Graf 9–8

Frekvenčně–teplotní závislosti reálné složky permitivity polypropylenové fólie WB 130 HMS (a) čistě; (b) směsi s 2 hm. % GMS.

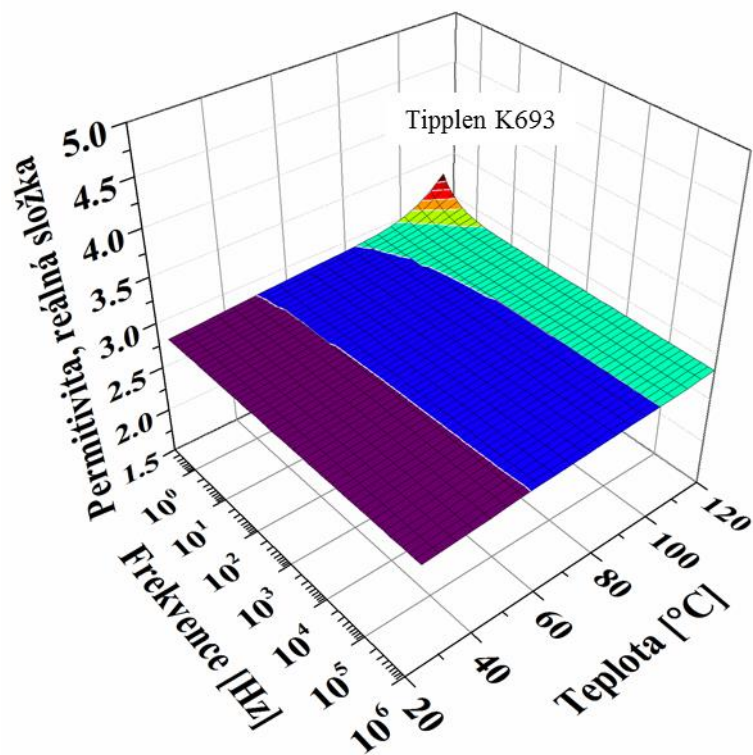


(a)

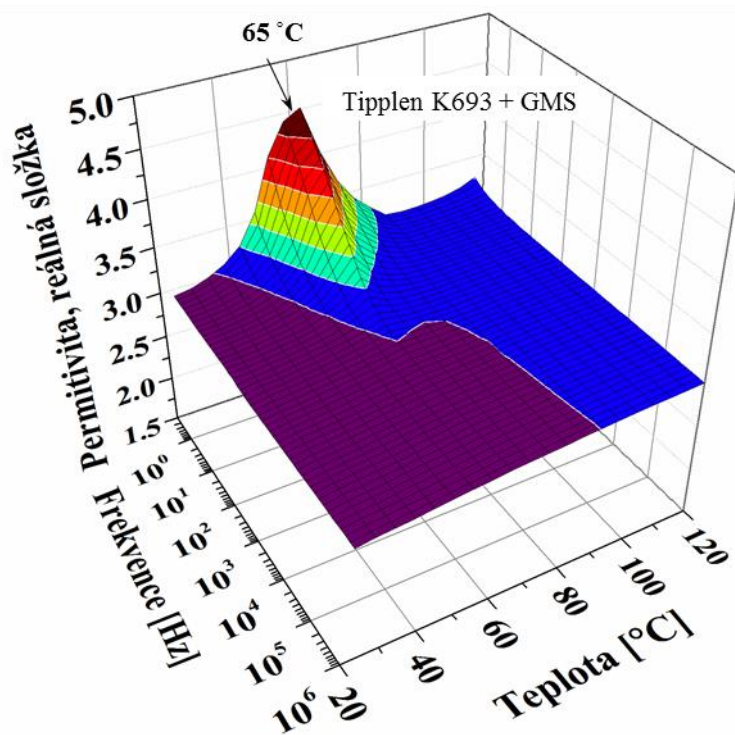


(b)

Graf 9–9 Frekvenčně–teplotní závislosti reálné složky permitivity polypropylenové fóli BE52 (a) čisté; (b) směsi s 2 hm. % GMS.



(a)



(b)

Graf 9–10 Frekvenčně–teplotní závislosti reálné složky permitivity polypropylenové fóli Tipplen K693 (a) čistý; (b) směsi s 2 hm. % GMS.

Srovnání píků objevujících se na frekvenčně-teplotní závislosti reálné části permitivity při 65 °C ukazuje, že píky jsou intenzivnější v případě směsí BE52+GMS a Tipplen K693+GMS ve srovnání se směsí WB 130HMS+GMS. Píky s větší intenzitou značí silnější příspěvek daného polarizačního mechanismu v tomto případě mezifázové polarizace. Ta bude tím silnější, čím větší bude efektivní rozhraní polymer-aditivum. Snadno nahlédneme, že efektivní plocha rozhraní polymer-aditivum bude větší, pokud aditivum bude rozptýleno v objemu polymeru než pokud by bylo přítomno pouze na povrchu polymeru v podobě tenké vrstvy.

Tudíž výsledky dielektrické spektroskopie spolu s výsledky FTIR spektroskopie potvrzují, že tvorba GMS vrstvy na povrchu polypropylenové fólie se uskutečnila pouze v případě rozvětveného polypropylenu WB 130HMS, což vedlo ke zlepšení jeho bariérových vlastností.

10. ZÁVĚR

V teoretické části diplomové práce je čtenář seznámen se základy propustnosti v polymerech. V této části práce jsou také popsány mechanismy transportu penetrantů a faktory ovlivňující bariérové vlastnosti polymerů. Dále je zmíněna chemická struktura a vybrané vlastnosti několika vysoce a středně bariérových polymerů. Závěrečná kapitola teoretické části je zaměřena na celkový popis polypropylenu a hlavní techniky, které jsou v současné době využívány v průmyslu pro zpracování tohoto materiálu.

Praktická část práce se zabývá přípravou a studiem bariérových vlastností fólií na bázi polypropylenů s odlišnou molekulovou strukturou. Zde byly analyzovány dvě sady vzorků: (1) fólie připravené z čistých polypropylenů a (2) fólie připravené ze směsi stejných polypropylenů s glycerol monostearátem. Všechny fólie byly připraveny vyfukováním a jejich bariérové vlastnosti byly zkoumány pro vzduch, kyslík, oxid uhličitý a propan. U všech fólií byl pozorován následující společný trend: koeficient propustnosti klesal od nejvyšší hodnoty pro oxid uhličitý přes kyslík a vzduch až po nejnižší hodnotu naměřenou u propanu. Tyto rozdíly v koeficientech propustnosti byly vysvětleny z hlediska rozdílu v kinetických průměrech molekul zkušebních plynů, jakož i v různé rozpustnosti jednotlivých plynů v polypropylenu. Analýzy výsledků měření bariérových vlastností čistých polypropylenových fólií ukázaly, že lineární polypropylen o vysoké molekulové hmotnosti (BE52) má lepší bariérové vlastnosti ve srovnání s dalšími dvěma polypropyleny (Daploy WB 130HMS a Tipplen K693). To je přisuzováno vysoké krystalinitě tohoto materiálu ve srovnání s ostatními fóliemi, což bylo potvrzeno pomocí rozptylu rentgenového záření.

V případě fólií připravených ze směsi polypropylenů s GMS bylo zlepšení bariérových vlastností pozorováno pouze u rozvětveného polypropyleny (Daploy WB 130HMS), zatímco bariérové vlastnosti dvou lineárních polypropylenů se zhoršily. Tato skutečnost, byla vysvětlena následovně; v případě rozvětveného polypropyleny se na povrchu vyfukované polymerní fólie vytvořila tenká vrstva z GMS zabraňující transportu molekul penetrantů skrze fólii. Přítomnost GMS vrstvy byla potvrzena pomocí FTIR a dielektrické relaxační spektroskopie. V případě lineárních polypropylenů ke tvorbě GSM vrstvy na povrchu fólie nedošlo.

Seznam literatury

- [1] GHOSAL, K., FREEMAN, B.D. Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polym Advan Technol* 1994, vol. 5, no. 11, p. 673-697.
- [2] MARK, H.F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3rd ed.: Wiley-Interscience, 2004. 198-263 p. ISBN 0471275077.
- [3] REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. *The properties of gases and liquids*. New York: McGraw-Hill, 1988. 230 p.
- [4] CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2nd ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. 414 p. ISBN 0198533446.
- [5] ROGERS, C.E. Permeation of gases and vapors in polymers. In: J. Comyn (Ed.) *Polymer Permeability*, London: Elsevier Applied Science, 1988, p. 11-69, ISBN 0412538202.
- [6] MCDOWELL, C.C., FREEMAN, B.D., MCNEELY, G.W. Acetone sorption and uptake kinetic in poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 1999, vol. 40, no. 12, p. 3487-3499.
- [7] BERENS, A.R. Sorption of Organic Liquids and Vapors by Rigid Pvc. *J Appl Polym Sci* 1989, vol. 37, no. 4, p. 901-913.
- [8] MULLER-PLATHE, F. Permeation of polymers — a computational approach. *Acta Polym* 1994, vol. 45, no. 4, p. 259-293.
- [9] KOROS, V.J., HELLUMS, M.W. In: J.I. Kroschwitz (Ed.) *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1990, p. 724.
- [10] BONDI, A. Van der Waals volumes and radii. *J Phys Chem* 1964, vol. 68, no. 3, p. 441-451.
- [11] COHEN, M.H., TURNBULL, D. Molecular transport in liquids and glasses. *J Chem Phys* 1959, vol. 31, no., p. 1164-1169.
- [12] GHOSAL, K., CHERN, R.T., FREEMAN, B.D., SAVARIAR, R. The effect of aryl nitration on gas sorption and permeation in polysulfone. *J Polym Sci Pol Phys* 1995, vol. 33, no. 4, p. 657-666.
- [13] WEINKAUF, D.H., PAUL, D.R. Effects of structural order on barrier properties. In: W.J. Koros (Ed.) *Barrier Polymers and Structures*, Washington, D. C.: American Chemical Society, 1990, p. 60-91, ISBN 9780841217621.
- [14] LEE, W.M. Selection of barrier materials from molecular-structure. *Polym Eng Sci* 1980, vol. 20, no. 1, p. 65-69.
- [15] WEINKAUF, D.H., PAUL, D.R. Gas-transport properties of thermotropic liquid-crystalline copolyesters .2. The effects of copolymer composition. *J Polym Sci Pol Phys* 1992, vol. 30, no. 8, p. 837-849.

- [16] SINGH, A., KOROS, W.J. Permeation processes in barriers and membranes: differences and similarities In: *Permeation processes in barriers and membranes: differences and similarities. Polymers, laminations & coatings conference*, San Francisco: TAPPI Press, 1998, p. 361-372, ISBN 0898527198.
- [17] AMERONGEN, G.J. The permeability of different rubbers to gases and its relation to diffusivity and solubility. *J Appl Phys* 1946, vol. 17, no., p. 972-985.
- [18] BARRER, R.M. The viscosity of pure liquids. II. Polymerised ionic melts. *Trans Faraday Soc* 1943, vol. 39, no., p. 48-59.
- [19] LEFFLER, J.E. The enthalpy-entropy relationship and its implications for organic chemistry. *J Org Chem* 1955, vol. 20, no. 9, p. 1202-1231.
- [20] MEARES, P. The diffusion of gases through polyvinyl acetate. *J Am Chem Soc* 1954, vol. 76, no. 13, p. 3415-3422.
- [21] KWEI, T.K., ARNHEIM, W. Linear free-energy relationship in diffusion of gases through polymer films. *J Chem Phys* 1962, vol. 37, no. 8, p. 1900.
- [22] MICHAELS, A.S., VIETH, W.R., BARRIE, J.A. Solution of gases in polyethylene terephthalate *J Appl Phys* 1963, vol. 34, no. 1, p. 1-12.
- [23] MICHAELS, A.S., VIETH, W.R., BARRIE, J.A. Diffusion of gases in polyethylene terephthalate *J Appl Phys* 1963, vol. 34, no. 1, p. 13-20.
- [24] SERAD, G.E., FREEMAN, B.D., STEWART, M.E., HILL, A.J. Gas and vapor sorption and diffusion in poly(ethylene terephthalate). *Polymer* 2001, vol. 42, no. 16, p. 6929-6943.
- [25] PULEO, A.C., PAUL, D.R., WONG, P.K. Gas sorption and transport in semicrystalline poly(4-methyl-1-pentene). *Polymer* 1989, vol. 30, no. 7, p. 1357-1366.
- [26] WEIGMANN, H.D., SCOTT, M.G., RIBNICK, A.S., REBENFELD, L. Interactions of non-aqueous solvents with textile fibers .7. Dyeability of polyester yarns after heat and solvent-induced structural modifications. *Text Res J* 1976, vol. 46, no. 8, p. 574-587.
- [27] JAMEEL, H., WALDMAN, J., REBENFELD, L. The effects of orientation and crystallinity on the solvent-induced crystallization of poly(ethylene-terephthalate) .1. Sorption-related and diffusion-related phenomena. *J Appl Polym Sci* 1981, vol. 26, no. 6, p. 1795-1811.
- [28] JAMEEL, H., NOETHER, H.D., REBENFELD, L. The effects of orientation and crystallinity on the solvent-induced crystallization of poly(ethylene-terephthalate) .2. physical structure and morphology. *J Appl Polym Sci* 1982, vol. 27, no. 3, p. 773-793.
- [29] MICHAELS, A.S., PARKER, R.B. Sorption and flow of gases in polyethylene. *Journal of Polymer Science* 1959, vol. 41, no. 138, p. 53-71.

- [30] SEKELIK, D.J., STEPANOV, E.V., NAZARENKO, S., SCHIRALDI, D., HILTNER, A., BAER, E. Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci Pol Phys* 1999, vol. 37, no. 8, p. 847-857.
- [31] QURESHI, N., STEPANOV, E.V., SCHIRALDI, D., HILTNER, A., BAER, E. Oxygen-barrier properties of oriented and heat-set poly(ethylene terephthalate). *J Polym Sci Pol Phys* 2000, vol. 38, no. 13, p. 1679-1686.
- [32] WEIGMANN, H.D., SCOTT, M.G., RIBNICK, A.S., MATKOWSKY, R.D. Interactions of non-aqueous solvents with textile fibers .8. Mechanism of dye diffusion in solvent-treated polyester yarns. *Text Res J* 1977, vol. 47, no. 11, p. 745-754.
- [33] BROWN, W.E. *Plastics in food packaging: properties, design and fabrication*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992. 292 p. ISBN 0824786858.
- [34] HERNANDEZ, R.J., SELKE, S.E.M., CULTER, J.D. *Plastics packaging: properties, processing, applications, and regulations*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, Inc., 2000. 425 p. ISBN 1569903034.
- [35] STRUPINSKY, G., BRODY, A.L., A twenty-year retrospective on plastics: oxygen barrier packaging materials, in: *Polymers, laminations & coatings conference*, TAPPI Press, San Francisco, Calif., 1998, pp. 119-140.
- [36] VIETH, W.R. *Diffusion in and through polymers: principles and applications*. New York: Oxford University Press, 1991. 330 p. ISBN 1569901066.
- [37] ROBERTSON, G.L. *Food packaging: principles and practice*. New York: Marcel Dekker, Inc., 1993. 670 p. ISBN 0824701755.
- [38] MORSE, P.M. PEN: The new polyester. *Chem Eng News* 1997, vol. 75, no. 45, p. 8-9.
- [39] MIRANDA, N.R., WILLITS, J.T., FREEMAN, B.D., HOPFENBERG, H.B. Organic vapor sorption and transport in a thermotropic liquid-crystalline polyester. *J Membrane Sci* 1994, vol. 94, no., p. 67-83.
- [40] LUSIGNEA, R. High-barrier packaging with liquid crystal polymers. *Tappi J* 1997, vol. 80, no. 6, p. 205-212.
- [41] BRENNAN, D.J., WHITE, J.E., HAAG, A.P., KRAM, S.L., MANG, M.N., PIKULIN, S., BROWN, C.N. Poly(hydroxy amide ethers): New high-barrier thermoplastics. *Macromolecules* 1996, vol. 29, no. 11, p. 3707-3716.
- [42] ERICKSON, W. New coextruded PCTFE-based moisture barrier films for high performance packaging. In: *Polymers, laminations & coatings conference*, San Francisco, Calif.: TAPPI Press, 1998, p. 355-360.
- [43] DELASSUS, P.T., CLARKE, D.L., COSSE, T. Barrier coating cuts Co₂ loss in small pet bottles. *Mod Plast* 1983, vol. 60, no. 1, p. 86-88.

- [44] www.petroleum.cz [online]. c2014 [cit. 2014-04-16]
- [45] www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/06.htm [online]. c2014 [cit. 2014-04-16]
- [46] YAMPOLSKII, Y.P., PINNAU, I., FREEMAN, B.D. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Chichester: Wiley & Sons Ltd, 2006. 466 p. ISBN 9780470853450.
- [47] BOUMA, R.H.B., NAUTA, W.J., ARNAUTS, J.E.F., VANDENBOOMGAARD, T., STEUTEN, J.M., STRATHMAN, H. Foam stability related to polymer permeability .1. Low molecular weight additives. *J Appl Polym Sci* 1997, vol. 65, no. 13, p. 2679-2689.
- [48] BARSEMA, J.N., BOSTOEN, C.L., JANSEN, R.H.S., MULDER, M.H.V., NAUTA, W.J., STEEMAN, P.A.M., WESSLING, M. Analysis of cell-stabilizing additives in low-density polyethylene foams using low-frequency dielectric spectroscopy. *Macromolecules* 2003, vol. 36, no. 18, p. 6817-6823.

Seznam použitých symbolů a zkratk

Symbol	Veličina
A	Empirická konstanta
a	Empirická konstanta
A_K	Plocha krystalických píků
A_T	Celková plocha pod difrakční křivkou
B	Empirická konstanta
b	Empirická konstanta
C	Koncentrace penetrantu v polymeru
C_0	Kapacita prázdného (bez vzorku) kondenzátoru
D	Koeficient difuze
D_a	Koeficient difúze penetrantu v amorfním polymeru
d_p	Hloubka penetrace IČ záření
E_D	Aktivační energie pro difuzi
E_p	Aktivační energie pro průnik
f	Hermansova orientační funkce
I_0	Amplituda proudu
K	Obsah krystalické fáze
L	Tloušťka fólie
N_A	Pevně daná souřadnicová soustava
n_2	Indexu lomu
P	Koeficient propustnosti
P_a	Koeficient propustnosti v amorfním polymeru
p_1, p_2	Parciální tlak
q	Celková hmotnost penetrantu

S	Koeficient rozpustnosti
S_a	Koeficient rozpustnosti v amorfním polymeru
T_g	Teplota skelného přechodu
t_{ss}	Čas dosažení stabilního stavu
U_0	Amplituda napětí
V	Specifický molární objem
V_w	Van der Waalsův objem molekuly
Z^*	Komplexní impedance
Z'	Reálná složka komplexní impedancí
Z''	Imaginární složka komplexní impedancí
aPP	Ataktický polypropylen
DMF	Dimetylformamid
EVOH	Etylen-vinyl alkohol
FTIR	Infračervená spektroskopie
FVO	Volný frakční objem
GMS	Glycerol monostearát
GTR	Rychlost přenosu plynu
HDPE	Polyetylén o vysoké hustotě
HKE	Hustota kohezivní energie
iPP	Izotaktický polypropylen
LDPE	Polyetylén o nízké hustotě
MDPE	Polyetylén o střední hustotě
MFI	Index toku taveniny
MFR	Rychlost toku taveniny
NDC	Dimethyl-2,6-naphthalene dikarboxylát
PA	Polyamid
PAN	Polyakrylonitril
PE	Polyetylén
PEN	Polyethylennaftalát
PET	Polyethylentereftalát
PP	Polypropylen
PCTFE	Polychlorotrifluoroetylen
PHAE	Polyhydroxy-amino étery
PVC	poly (vinyl chlorid)
PVOH	poly(vinyl alkohol)
RV	Relativní vlhkost
TKP	Tekuté krystalické polymery
VDC	Vinylidenchlorid
ε'	Reálná složka permitivity
ε''	Imaginární složka
ΔH_s	Sorbční teplo penetrantu
ω	Frekvence
θ	úhel
λ	Vlnová délka
τ	Faktor geometrické impedance
β	Faktor řetězové imobilizace
ϕ_A	Objemová frakce

Seznam grafů

Graf 1–1	Závislost difúzního koeficientu na inverzní hodnotě FVO u substituovaných polysulfonů.....	8
Graf 1–2	Závislost propustnosti kyslíku na inverzní hodnotě FVO pro vybrané skupiny polymerů.....	9
Graf 9–1	Srovnání koeficientů propustnosti fólií připravených z čistého polypropylenu.....	41
Graf 9–2	Difrakční spektra fólií připravených z čistých polypropylenů.....	43
Graf 9–3	(a), (b), (c) – Srovnání koeficientů propustnosti fólií připravených z čistých polypropylenů s fóliemi připravenými ze směsi polypropylenů s GMS.....	46
Graf 9–4	FTIR spektrum GMS.....	47
Graf 9–5	FTIR spektrum polypropylenové fólie WB 130HMS (a) čisté (b) směsi s 2 hm. % GMS.....	48
Graf 9–6	FTIR spektrum polypropylenové fólie BE52 (a) čisté (b) směsi s 2 hm. % GMS.....	49
Graf 9–7	FTIR spektrum polypropylenové fólie Tipplen K693 (a) čisté (b) směsi s 2 hm. % GMS.....	50
Graf 9–8	Frekvenčně–teplotní závislosti reálné složky permitivity polypropylenové fólie WB 130 HMS (a) čisté; (b) směsi s 2 hm. % GMS.....	52
Graf 9–9	Frekvenčně–teplotní závislosti reálné složky permitivity polypropylenové fólie BE52 (a) čisté; (b) směsi s 2 hm. % GMS.....	53
Graf 9–10	Frekvenčně–teplotní závislosti reálné složky permitivity polypropylenové fólie Tipplen K693 (a) čisté; (b) směsi s 2 hm. % GMS.....	54

Seznam obrázků

Obrázek 1–1	Schematické zobrazení mechanismu transportu penetrantu v polymerech	6
Obrázek 1–2	Schematické zobrazení polymerního řetězce před, během a po difúzním kroku penetrující molekuly	7
Obrázek 3–1	Ataktický polypropylen.....	23
Obrázek 3–2	Izotaktický polypropylen.....	23
Obrázek 3–3	Syndiotaktický polypropylen.....	23
Obrázek 3–7	Schéma vyfukovací linky.....	25
Obrázek 8–1	Přístroje pro měření plynopropustnosti (VAC-V1).....	33
Obrázek 8–2	(a) – schéma sestavy pro měření propustnosti; (b) – nárůst p_2 v závislosti na čase...	34
Obrázek 8–3	Aparatura pro měření rozptylu rentgenova záření (PANalytical X'Pert PRO).....	35
Obrázek 8–4	FTIR spektrometr (Nicolet 6700).....	36
Obrázek 8–5	Schéma impedančního analyzátoru včetně elektrodového systému se vzorkem.....	37
Obrázek 8–6	Celkový pohled na aparaturu (včetně chladicího systému) pro měření dielektrických vlastností materiálů.....	38

Seznam tabulek

Tabulka 1–1	Tabulka převodních faktorů pro koeficient propustnosti.....	3
Tabulka 1–2	Tabulka převodních faktorů rychlosti přenosu vodní páry (RPVP).....	4
Tabulka 3–1	Vlastnosti iPP.....	24
Tabulka 7–1	Procesní parametry vyfukování.....	30
Tabulka 7–2	Procesní parametry při míchání a granulaci.....	32
Tabulka 9–1	Naměřené hodnoty tloušťek fólií připravených z čistých polypropylenů.....	39
Tabulka 9–2	Koeficienty propustnosti, difúze a rozpustnosti pro fólie připravené z čistého polypropylenu.....	40

Tabulka 9–3	Kinetické průměry molekul plynů.....	42
Tabulka 9–4	Obsah krystalické fáze ve fóliích	44
Tabulka 9–5	Tloušťky fólií připravených ze směsi polypropylénu s GMS	45
Tabulka 9–6	Koeficienty propustnosti, difúze a rozpustnosti u fólií připravených ze směsi polypropylénu s GMS	45