

Plynopropustnost tenkých polymerních fólií

Bc. Michal Laczko

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. Michal Laczko**
Osobní číslo: **T12505**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Řízení jakosti**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Plynopropustnost tenkých polymerních fólií**

Zásady pro vypracování:

V teoretické části student vypracuje rešerši na téma bariérových vlastností polymerních fólií v souvislosti s jejich uplatněním v každodenním životě, dále měřením a vyhodnocováním plynopropustnosti, a to vše s důrazem na fyzikální a chemické povrchové úpravy fólií zlepšující bariérové vlastnosti.

Praktická část se bude věnovat bariérovým vlastnostem tenkých PET fólií s cílem zlepšit plynopropustnost povrchovými úpravami, zejména plazmováním a nanášením tenkých polymerních vrstev a následním měřením permeability pro vybrané plyny.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle zadání vedoucího.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Miroslav Pastorek

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

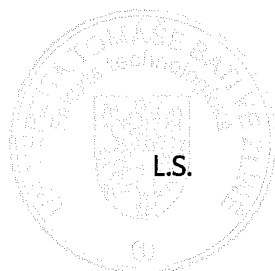
10. února 2014

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá zkoumáním vlivů různých povrchových úprav a laminací PET folií, zejména na jejich bariérové vlastnosti, konkrétně propustnosti pro kyslík. Nízká propustnost folií pro kyslík je významná v mnohých odvětvích průmyslu, protože zabraňuje oxidačním procesům, prodlužuje tak použitelnost a expirační dobu baleného výrobku. Teoretická část je zaměřena na obecné vlastnosti PET, plynopropustnost folií, požadavky pro kvalitní bariérové nánosy a metodami hodnocení bariérových vlastností. Praktická část pak zahrnuje charakterizaci povrchových úprav mikroskopickými metodami, metodou měření kontaktního úhlu, infračervenou spektroskopií a měření propustnosti pro kyslík.

Klíčová slova: PET fólie, bariérové vlastnosti, plynopropustnost, propustnost pro kyslík, povrchové úpravy.

ABSTRACT

The diploma thesis is focused on investigation of influence of miscellaneous surface modifications and lamination of PET foils, in particular their barrier properties to oxygen permeability. The low permeability of foils to oxygen is important in many industries, because it prevents the oxidation process and extends the applicability and expiration date of the packaged product. The theoretical part is focused on general properties of PET, gas permeability of films, the requirements for high quality barrier coatings and methods for assessing of barrier properties. The practical part includes infrared spectroscopy and microscopic characterization of surface, the method of contact angle measurement and measurements of oxygen permeability.

Keywords: PET foils, barrier properties, gas permeability, permeability to oxygen, surface modifications.

Poděkování

Na tomto místě bych upřímně rád poděkoval především panu Ing. Miroslavu Pastorkovi za trpělivé vedení, věcné připomínky a cenné rady poskytnuté při vedení diplomové práce.

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

OBSAH

ÚVOD	5
I TEORETICKÁ ČÁST	6
1 POLYETHYLENTEREFTALÁT	7
1.1 HISTORIE	7
1.2 VLASTNOSTI PET	7
1.2.1 Základní vlastnosti PET	8
1.2.2 Další vlastnosti PET	11
1.3 VÝROBA POLYETHYLENTEREFTALÁTOVÝCH FÓLIÍ A VLÁKEN	13
2 PLYNOPROPUSTNOST	14
2.1 HISTORIE	15
2.2 VYUŽITÍ PLYNOPROPUSTNOSTI V PRAXI.....	15
2.3 PROSTUP LÁTEK MEMBRÁNOU POLYMERU	16
2.3.1 Proces permeace	16
2.3.2 Proces difuze	17
2.3.3 Rozpustnost	17
3 FÓLIE S BARIÉROVÝMI VLASTNOSTMI	20
3.1 BARIÉRA PROTI DIFÚZI PERMEANTŮ	20
3.2 JEDNOTLIVÉ ÚČINKY OBALŮ	20
3.2.1 Poškození – mechanické	21
3.2.2 Poškození – klimatičtí činitelé	21
3.2.3 Poškození – oxidační změny	22
3.2.4 Poškození – párami a oxidačními látkami	22
3.2.5 Poškození – zářením	22
3.2.6 Poškození – mikrobiální.....	23
3.2.7 Poškození – hmyzem, hlodavci.....	23
4 METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ FÓLIÍ	24
4.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	24
4.2 KONTAKTNÍ ÚHEL.....	25
4.2.1 Měření na přisedlé kapce.....	26
4.2.1.1 Aplikace tangentské metody na přisedlé kapce	27
4.3 PLYNOPROPUSTNOST	28
4.3.1 Metoda konstantního objemu	28
4.3.1.1 Zkušební zařízení	28
4.3.1.2 Zkušební tělesa.....	30
4.3.1.3 Postup zkoušky	30
4.3.1.4 Vyhodnocení měření	31
5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE	32
II PRAKTICKÁ ČÁST	33
6 POUŽITÉ MATERIÁLY	34

7	VÝSLEDKY ZKOUŠEK A DISKUZE	36
7.1	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ.....	36
7.1.1	Popis měření.....	36
7.1.2	Příprava vzorku	36
7.1.3	Naměřené výsledky a diskuze	36
7.2	KONTAKTNÍ ÚHLY	38
7.2.1	Příprava vzorku	39
7.2.2	Použitá kapalina	39
7.2.3	Popis měření.....	40
7.2.4	Naměřené výsledky a diskuze	41
7.2.5	Mapování úhlů	45
7.2.5.1	Podstata měření.....	45
7.2.5.2	Příprava vzorku.....	45
7.2.5.3	Naměřené výsledky a diskuze.....	46
7.3	MIKROSKOPICKÉ METODY ANALÝZY POVRCHU	48
7.3.1	Popis měření.....	48
7.3.2	Naměřené výsledky a diskuze	48
7.4	STANOVENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI	50
7.4.1	Podstata měření	50
7.4.1.1	Použitý plyn	51
7.4.1.2	Příprava vzorku.....	51
7.4.2	Popis měření.....	51
7.4.3	Naměřené výsledky a diskuze	52
8	ZÁVĚR.....	55
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58
	SEZNAM OBRÁZKŮ	61
	SEZNAM TABULEK.....	63

ÚVOD

Vývoj bariérových fólií se v poslední době řadí na jedno z nejvyšších míst pomyslného žebříčku rozvoje vědy a techniky. Je nutné si uvědomit jejich význam zejména použití pro jakoukoliv průmyslovou výrobu od zpracovatelského průmyslu, až po průmysl potravinářský, kde bariérové fólie nabývají na největší významnosti. Ačkoli nejsou plasty jediným dostupným materiálem pro použití v obalovém odvětví, tak právě díky svým specifickým vlastnostem se dostaly před klasické, dříve používané materiály, mezi které patřily zejména sklo, kov, papír, dřevo a textil. Nynější odhady uvádějí, že cca 75% spotřeby veškerých fólií vyráběných v rámci EU nachází své uplatnění právě v obalovém průmyslu.

Tyto bariérové fólie jsou využívány zejména na ochranu výrobku při skladování, expedici a v následném prodeji. Taktéž dodávají balenému výrobku atraktivnost. V neposlední řadě musíme zmínit velice významnou funkci, kterou je zachování čerstvosti po co možná nejdelší dobu. Z obecného hlediska můžeme shrnout funkce bariérových fólií, které jsou používány zejména jako ochrana proti agresivním plynům, UV záření, klimatickým vlivům, aerosolům, kyselinám a zásadám, tukům, olejům, a také jako ochrana proti mikrobiálnímu napadení. Významnou roli v budoucích aplikacích hraje zejména použití příslušných nanoplňiv na povrchu i uvnitř polymerní matrice, které zlepšují jednotlivé bariérové vlastnosti daných fólií. Jak již bylo zmíněno, hlavním odběratelem bariérových fólií je zejména potravinářský průmysl, kde našly uplatnění fólie z polymerů, kterými jsou polyestery, polyolefiny a jejich kololymery, polyamidy, vinylové a polystyrenované polymery.

Schopnost jednotlivých fólií propouštět plyn je v mnoha aplikacích také velmi sledovanou veličinou, která zastává velice významnou roli pro jejich budoucí použití v daném odvětví.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYETHYLENTEREFTALÁT

Polyethylentereftalát běžně označován zkratkou PET patří do skupiny lineárních polyesterů. V této skupině zaujímá výsadní postavení, a to právě pro jeho vlastnosti, které vybočují z řady obdobných polyesterů. Díky těmto vlastnostem je polymer předurčen zvláště pro výrobu vláken a dále pak pro výrobu tenkých polymerních fólií. Na druhou stranu disponuje dalšími vlastnostmi, které zapříčiňují to, že se s tímto polymerem nepotkáme při výrobě laků, výlisků, apod. [1, 2]

1.1 Historie

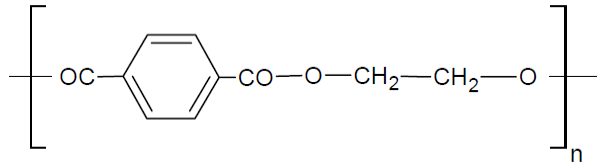
V roce 1940 angličtí vědci Whinfield a Dickson přišli s teorií přípravy vláknových polyesterů kombinací výchozích látek kyseliny tereftalátové a etylénglykolu. Mohli tak připravit vysoce symetrický vláknotvorný polyester. Tato teorie se ukázala být správná a už při prvním pokusu byl získán nový polymer, jenž byl dloužitelný za studena. Současně se přišlo rovněž na to, že tímto způsobem získaný polyethylentereftalát má i jiné vhodné vlastnosti požadované od surovin pro výrobu vláken. [1]

Ve snaze o zavedení výchozí suroviny, polyethylentereftalátu do průmyslové výroby, posléze i jeho zpracování na vlákna, se stále naráželo na řadu technologických potíží, díky kterým byla skutečná výroba zavedena teprve v roce 1950. Velký úspěch ve výrobě tohoto materiálu se uskutečnil v roce 1963, kdy světová výroba polyethylentereftalátových vláken překročila celkové množství 250 000 tun ročně. [1]

1.2 Vlastnosti PET

Polyethylentereftalát se jak svými vlastnostmi, tak svým použitím nápadně liší od všech zbylých polyesterů. Příčinou je zejména dokonalá symetrie jeho molekul, díky které je možná vysoká krystalinita vysokomolekulárního polyesteru. Mimo jiné mají na výsledné vlastnosti vliv také mezimolekulové síly, vyvolané indukčním efektem dipólového momentu benzenového jádra. Krátké řetězce střídající aromatická jádra, jsou pak jasným předpokladem značné tuhosti materiálu. [1, 2]

Struktura PET je na obr. 1.



Obr. 1. Strukturální vzorec PET [1]

1.2.1 Základní vlastnosti PET

Nejvýznamnější charakteristickou vlastností polyethylentereftalátu je jeho průměrná molekulová hmotnost. S ní souvisí řada dalších vlastností tohoto materiálu, což se dá vyjádřit dvěma způsoby. Pomocí polykondenzačního stupně, tj. průměrného počtu základních stavebních jednotek, opakujících se v molekule, kdy mezi polykondenzačním stupněm (P) a molekulovou hmotou (M) je závislost:

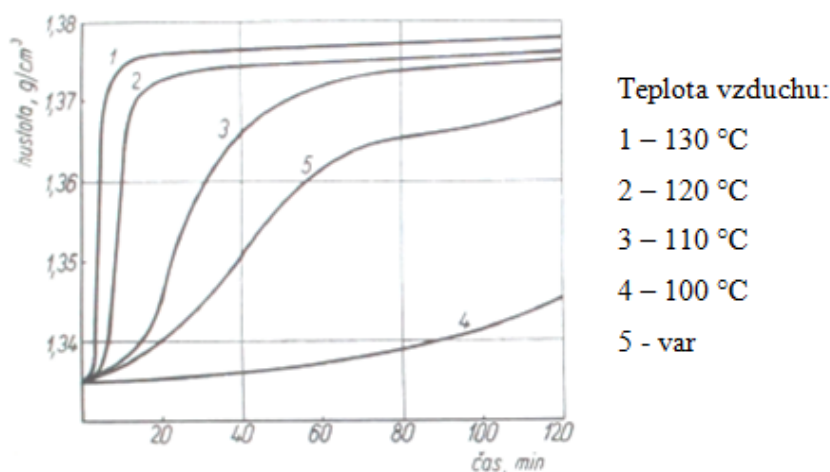
$$M = 192,164 \cdot P \quad (1)$$

Častěji se ovšem můžeme setkat s jejím odvozením pomocí limitního viskozitního čísla (η), jež souvisí s polykondenzačním stupněm tohoto materiálu, a to tímto způsobem:

$$[\eta] = 3,044 \cdot 10^{-2} \cdot P^{0,685} \quad (2)$$

Na výrobu vláken a fólií potřebujeme polyethylentereftalát s limitním viskozitním číslem 0,65 až 0,72. Na molekulové hmotě je úzce závislá absolutní viskozita taveniny polyethylentereftalátu, jež je dále navíc závislá na použité teplotě. [3]

K nejvýznamnějším vlastnostem polyethylentereftalátu řadíme bezpochyby jeho specifickou schopnost krystalizace. Viz. obr. 2. [1]

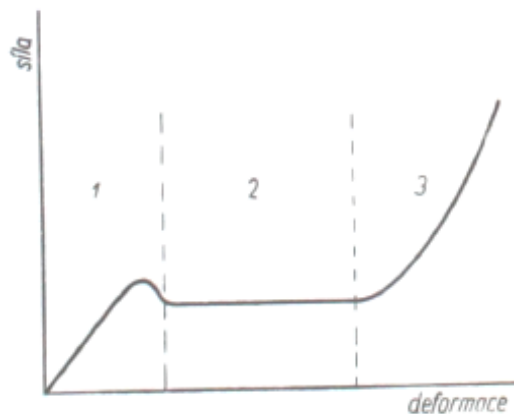


Obr. 2. Průběh krystalizace polyethylentereftalátu při zahřívání na vzduchu a ve vroucí vodě [1]

Tento děj nastává v rozmezí teploty skelného přechodu a bodu tání polyethylentereftalátu, kdy vlivem kohezních sil dochází k pohybu makromolekul a jejich pohybové možnosti vedou ke vzniku pozvolna narůstajících krystalických center. Průběh krystalizace se nijak zvlášť neodlišuje od krystalizace ostatních polyesterů. Rychlost je poměrně malá, takže kupříkladu rychlým ochlazením z teploty odpovídající jeho bodu tání na teplotu skelného přechodu jí můžeme docílit v plně amorfním stavu. Vyhříváním vzniklé krystality jsou velmi stabilní a bylo prokázáno, že k rozpadu krystalových zárodků dochází až vysoko nad bodem tání polyethylentereftalátu. Rychlost krystalizace vedle teploty ovlivňuje i molekulová hmotnost, kopolyesterifikace, působení botnadel apod. Jak je tomu zároveň u jiných vysokomolekulárních látek schopných krystalizace, také zde je výsledná struktura tvořena směsí krystalitů a amorfního podílu. Tento podíl ovšem může v tomto případě dosáhnout až 80% z celkové hmoty. Je možné jej sledovat za pomoci měření hustoty, absorpce infračervených paprsků, popřípadě vyhodnocením rentgenogramů.

Na orientaci uspořádání molekul má značný vliv již zmiňovaná krystalizace. Při orientaci dochází vlivem přeskupení molekul k deformaci mechanickou silou v jednom či více směrech za spoluúčasti přeskupení molekul takovým způsobem, že převážná většina

vláknitých molekul následuje směr této deformace. Vliv deformace závislé na síle potřebné k jejímu uskutečnění znázorňuje Obr. 4, na kterém jsou patrné tři absolutně odlišující se fáze deformace. [1, 2]



Obr. 3. Vliv deformační síly v jednotlivých fázích [1]

Fáze 1

Je odrazem elasticity neorientovaného materiálu a její maximum určuje sílu, která je nutná k zahájení deformace a má nevratný charakter. Dosáhne-li se této síly, nastane v jednom z bodů materiálu plastická deformace nevratného charakteru. Charakteristický pro tuto fázi je vznik tzv. krčku způsobeného přeskupením molekul. Porušení zejména kohezních sil uvnitř makromolekul doprovází vznik tepla, jež prostupuje do dalších částí neorientovaného materiálu, kde následně vyvolává plastické deformace charakterizované v diagramu fází 2.

Fáze 2

Z makroskopického hlediska můžeme projevy této fáze popsat jako postupné vytažování tenčího vlákna z krčku původního neorientovaného materiálu.

Fáze 3

Tuto fázi, která následuje bezprostředně po plastické deformaci, lze ji nazvat jako tzv. fázi směsnou. V jejím rámci nastává vedle plastické i deformace elastická, a její konec je zapříčiněn přetržením materiálu.

Zmiňovaný průběh dloužení lineárních vláknitvorných polyesterů je charakteristický pouze pro deformace při teplotách nižších, než je teplota skelného přechodu. Nad tímto bodem už nemá materiál ve fázi 1 maximum. Síla potřebná pro plastickou deformaci je podstatně menší a v průběhu deformace nedochází ke vzniku krčku. [1, 2]

1.2.2 Další vlastnosti PET

Z vlastností polyethyltereftalátu je také zajímavý jeho vysoký bod tání ve srovnání s alifatickými polyestery. Tento polymer vláknitvorného charakteru taje při teplotách kolem 255 °C a přesto, že je jeho polydisperzita značná, tak je bod tání neobvykle ostrý. Tato ostrost bodu tání je odrazem vysoké krystalinity daného polymerního materiálu.

Nápadnou vlastností zmiňovaného materiálu je jeho velká chemická stálost, a to jak k alkáliím, tak ke kyselinám. Tato vlastnost je důsledkem jeho velmi kompaktní struktury bránící vnikání molekul do hmoty polyethyltereftalátu. Díky tomu je možné, aby docházelo k reakcím s esterovou vazbou pouze na povrchu materiálu.

Vliv alkálií a určitých kyselin na vlákna polyethyltereftalátu je uveden v Tab. 1. Závislost je dána ztrátou mechanických vlastností materiálu vlivem působení daných látek. [1-3]

Z těchto důvodů velice dobře odolává materiál slunečnímu svitu a povětrnostním vlivům. S chemickou stálostí velice úzce souvisí problémová rozpustnost polyethyltereftalátu, která s rostoucí molekulovou hmotou klesá. Proto je tedy nutné při rozpouštění podporovat celý proces zvýšením teploty. Jako rozpouštědla jsou používány zejména fenoly, formamid a nitrobenzén, který se ředí chlorovanými uhlovodíky. [3, 4]

Tab. 1. Odolnost polyethylentereftalátových vláken vůči chemickým vlivům [2]

Chemikálie	Koncentrace [%]	Teplota [°C]	Doba působení [h]	Ztráta pevnosti [%]
H ₂ SO ₄	30	60	24	47
HNO ₃	60	60	24	33
HCl	30	60	24	31
H ₃ PO ₄	90	80	24	33
CH ₃ COOH	100	80	72	36
NaOH	10	80	4	46
NH ₃	63	50	24	40

Malá rozpustnost a kompaktní struktura zapříčiňuje malou navlhavost tohoto materiálu, která se za obvyklých podmínek pohybuje kolem 0,4%. I přes tuto vlastnost můžeme o polyethylentereftalátu mluvit jako o hygroskopickém materiálu. Sorpce vody je totiž velmi rychlá, až do rovnovážného stavu.

Další zajímavostí tohoto materiálu je malá elektrická a tepelná vodivost. Proto se používá i jako základní materiál na výrobu vláken a elektroizolačních materiálů. K výhodám v rámci jeho elektroizolačních funkcí připadá také i jeho velká tepelná stálost.

V tabulce č. 3 jsou pro úplnost uvedeny další důležité vlastnosti polyethylentereftalátu, potřebné pro jeho zpracování a následné použití. [3, 4]

Tab. 2. Vlastnosti polyethylentereftalátu [1]

Bod tání [°C]	255 - 264
Teplota přechodu II. řádu [°C]	73
Hustota amorfního PET [g/cm ³]	1 330 – 1 335
Hustota krystalického PET [g/cm ³]	1,36 – 1,40
Tepelná vodivost [cal/s . cm grad]	1,31 . 10 ⁻⁴ (40°C)
Koeficient objemové roztažnosti [cm ³ /grad]	3,7 . 10 ⁻⁴ (90 – 190 °C)
Teplo tání [cal/g]	20,7
Index lomu rovnoběžného k ose vlákna	1,725
Index lomu kolmo na osu vlákna	1,537
Dielektrická konstanta	4,5 – 5,0

1.3 Výroba polyethylentereftalátových fólií a vláken

Jak již bylo několikrát v této práci zmíněno, prioritními výrobky z polyethylentereftalátu jsou převážně fólie a vlákna. Až na drobné výjimky je totiž k získání požadovaných mechanických vlastností potřeba orientovaných struktur. Zpravidla převládá výroba polyethylentereftalátových vláken, kdy nejlépe využíváme vlastností právě tohoto materiálu. Při výrobě fólií je v neposlední řadě také využito dobrých elektroizolačních vlastností. Samotná výroba fólií a vláken je v podstatě shodná. Rozdíly plynou pouze z konečné formy finálního výrobku a ze způsobů orientace.

Výroba polyethylentereftalátové fólie je od výroby vláken odlišná pouze způsobem formování a následující nezbytnou plošnou orientací. V praxi se vyrábějí kruhovou nebo plochou tryskou. Požadované orientace se docílí průtahem za vyšší teploty ve směru šířky i délky rozměrů fólie. Podobně jako je tomu u vláken, je i zde nezbytné závěrečné tepelné ustálení. [3, 4]

2 PLYNOPROPUSTNOST

Otázkou permeace vodních par a plynů se spoustu let zabývá několik oborů. Můžeme zmínit, například pro nás zajímavý, obalový průmysl, ale také geologie, stavebnictví, gumárenství, medicínu apod. V této práci se však budeme zabývat plynopropustností zejména polymerních obalových materiálů.

Prostup vodních par a plynů skrze tenké membrány polymerních materiálů nazýváme obecným pojmem plynopropustnost. Z chemického hlediska můžeme tento proces nazvat jako průchod molekul (plynu, vodních par) přes pevnou látku. Schopnost materiálu tyto molekuly propouštět, či nepropouštět hraje velice významnou roli v jeho dalším použití. Zejména v obalovém průmyslu je tato vlastnost pro budoucí použití daného materiálu velice významná.

Zde na příkladech jsou uvedeny jednotlivé žádané vlastnosti permeačních materiálů v praxi. Například v potravinářském průmyslu je nutné, aby si maso uvnitř obalu zachovávalo svou vlhkost, aby bylo zabráněno jeho osychání. Zároveň je nezbytné, aby mělo dostatečné množství kyslíku, který je důležitý pro uchování delší trvanlivosti. Dále pak můžeme zmínit zábranu průniku vodních par obalovým materiálem, tak aby nedošlo k případné korozi baleného materiálu v rámci přepravy a skladování strojírenských výrobků. [6]

Jednou z nejzákladnějších vlastností pro jednotlivé typy aplikací polymerních fólií je, aby byl polymerní materiál schopný co nejvíce odolávat prostupu plynu přes membránu. Z toho hlediska je právě znalost bariérových vlastností jednotlivých polymerních materiálů nezbytnou nutností. V závislosti na těchto vlastnostech pak hodnotíme jeho budoucí využití, případně pak jeho optimalizaci. Zejména složení polymerních materiálů rozhoduje o schopnosti daného materiálu propouštět plyny. Je nutné brát v potaz typ polymeru, podíl krystalické a amorfnní fáze, teplotu, plnivo a stupeň plnění. Správnou kombinací těchto vlastností polymerního materiálu je možné navrhnout výrobek, který bude vyhovovat všem na něj kladeným vlastnostem. V závislosti na všem výše zmíněném musíme brát zřetel také na cenu, která musí být pro trh akceptovatelná. [7]

2.1 Historie

Poprvé se o propustnosti plynů a vodních par zmiňují vědecká zkoumání již z 18. století. Francouzský fyzik Antoinne Nollet se tehdy zabýval studiem lahví s vínem, které byly opatřeny uzávěrem z močového měchýře prasete. Poznatkem z jeho zkoumání bylo, že měchýř se vydouvá směrem z lahve. Celý proces zopakoval nyní tak, že láhev s vodou opatřil znovu měchýřem a ponořil ji do vína. V závislosti na tomto pokusu se utvrdil ve své myšlence, jelikož tentokrát se měchýř vydouval směrem dovnitř láhve. Tímto pokusem se mu podařilo prokázat prostup látky z oblasti s vysokou koncentrací do oblasti s nízkou koncentrací.

První vědecká zkoumání o propustnosti par pochází z roku 1826. Tehdy anglický vědec Charles Graham zkoumal ztrátu oxidu uhličitého na podobném principu s lahvemi zazátkovanými opět měchýřem z prasete. Na jeho poznatky navázal o 5 let později profesor fyziologie a medicíny John Kearsley Mitchwell. V roce 1856 profesor Henry Darcy přišel s lineárním zákonem o propustnosti vody přes porézní média. Dnes se s jeho zákony můžeme setkat jako se základními pojmy v hydrogeologii. [6]

2.2 Využití plynopropustnosti v praxi

Se schopností využívat bariérové vlastnosti polymerů se setkáváme v potravinářském, konkrétně v obalovém průmyslu. Zde je využíváno bariérových vlastností zejména pro balení potravin, vlivem odolnosti a ochrany před vlivy z venčí.

Jednotlivé bariérové materiály musí v takovém případě splňovat celou řadu konkrétních podmínek a požadavků. Budeme-li jmenovat ty nejvýznamnější, tak nesmí být toxické a musí splňovat podmínky chemické odolnosti vůči chemikáliím obsaženým v potravinách. Dále musíme zmínit vysokou průrazovou odolnost, nízkou schopnost propouštět kapaliny, plyny, páry, dobrou zpracovatelnost a odpovídající transparentnost.

Nelze ovšem všechny tyto vlastnosti vyžadovat pouze po jednom materiálu. S ohledem na tuto skutečnost je v dnešní době nezbytné vyrábět obalové materiály jako několikavrstvé fólie, kde každá jednotlivá vrstva plní svou specifickou funkci. Často můžeme v této souvislosti slyšet o použití těchto základních polymerních materiálů: polyethy-

lentereftalát, polyetylen, polypropylen. Pro obaly využívané mimo potravinářský průmysl pak polyvinylchlorid, polyvinylidenchlorid a polystyren. [6, 7]

2.3 Prostup látek membránou polymeru

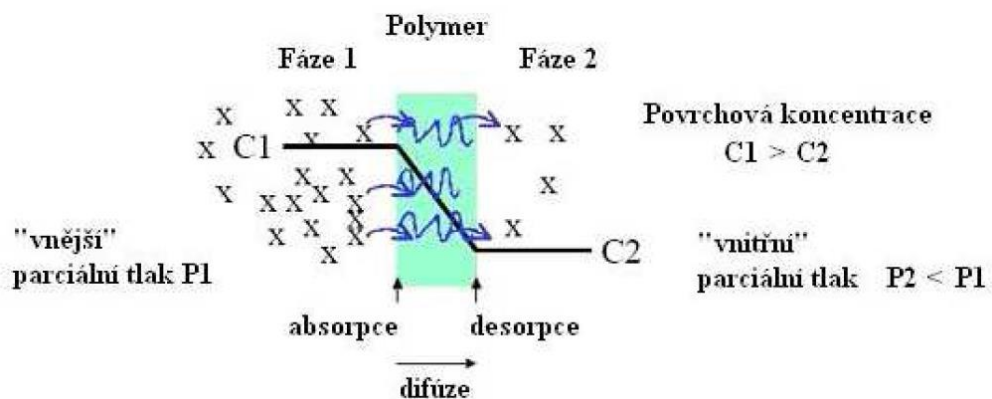
2.3.1 Proces permeace

Základní proces vedoucí k průniku látky skrz materiál je difúze, s níž souvisí pojem tzv. permeace. Laicky můžeme tento děj popsat jako průnik molekul nízkomolekulární látky (par, rozpouštědel a plynů) dvěma prostory o odlišné koncentraci, jež jsou odděleny polymerní membránou. Při permeaci sledujeme tři na sobě nezávislé děje. První z nich je rozpuštění a následná absorpce molekul látky, jež se nachází na povrchu membrány. Druhý děj spočívá v difuzi molekul polymerem ve směru koncentračního gradientu a třetím závěrečným dějem je desorpce, neboli odpaření z povrchu materiálu. [8-10]

Na Obr. 4 můžeme schematicky vidět průběh permeace, který je za ustáleného stavu vyjádřen rovnicí:

$$Q = \frac{P \cdot \Delta p \cdot A \cdot t}{x} \quad (3)$$

- kde: Q – množství pronikajícího permeantu [cm^3]
 P – koeficient permeability [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$]
 A – plocha, kterou permeant proniká [cm^2]
 t – čas permeace [s]
 Δp - tlakový gradient na stranách membrány [Pa]
 x - tloušťka membrány [cm]



Obr. 4. Proces permeace a difúze [8]

2.3.2 Proces difuze

Difuze je v polymerní vrstvě daleko pomalejší, ale zároveň rozhodující fází v rámci rychlosti permeace látek v prostupu polymerní membránou. Chceme-li detailněji studovat permeaci, je nutné věnovat velkou pozornost právě difuzi. Celá problematika spočívá v tom, že difuze je ovlivněna mnoha faktory, kterými jsou například teplota, velikost difundující molekuly, stupeň zesíťování polymeru, stabilita koncentračního spádu na jedné i druhé straně membrány aj. K popisu děje je používán difúzní koeficient D , který ukazuje, jakou rychlostí prostupuje permeující látka skrz membránu. Můžeme ho tedy nazvat jako míru pohybu permeující molekuly v polymerní fázi. Závislost mezi koncentračním gradientem a rychlostí difúzního toku vyjadřuje 1. Fickův zákon. [11]

Dle 1. Fickova zákona je hustota difúzního toku látky (i) úměrná gradientu její koncentrace $\partial c / \partial x$. Stacionární jednosměrnou difúzi ve směru koordináty x lze vyjádřit následujícím vztahem. [6]

$$i = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4)$$

kde: i – hustota difúzního toku - množství látky prošlé kolmo jednotkovou plochou za jednotku času [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

D - difúzní koeficient, který je funkcí teploty, tlaku nebo koncentrace [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

c - koncentrace difundující látky [mol]

Difúzní koeficient D vyjadřuje množství prošlé jednotkovou plochou za jednotkový čas při jednotkovém koncentračním gradientu a má jednotku $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Obvykle však bývá vyjadřován v $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. [6]

2.3.3 Rozpustnost

Rozpustnost par, nebo plynů (S) vyjadřuje množství látky v m^3 (měřeno za normálních podmínek) rozpuštěné v 1 m^3 rozpouštědla (polymeru) za parciálního tlaku 1 Pa a při konkrétní teplotě. [12]

U polymerních materiálů definujeme propustnost jako přenos hmoty membránou, kterou vyvolává gradient koncentrace teploty a tlaku na obou koncích membrány. Detailně

je mechanismus velmi složitý a je závislý na mnoha faktorech. Mezi ně můžeme zmínit např. charakter membrány, vlivy okolí a vlastnosti pronikající látky, která je nejdříve absorbována, následně se v něm rozpustí, difunduje a desorbuje s opačnou stranou. [12, 13]

Koeficient propustnosti též nazýván jako koeficient permeability (P) nám udává účinnost obalů odolávat pronikání vodní páry a množství vodní páry v gramech, která projde plochou materiálů o velikosti 1m^2 při tloušťce $0,1\text{ mm}$ za 1 den při působení předem daného tlaku. S tímto můžeme současně koeficient permeability vyjádřit jako součinitel difúzního koeficientu a propustnosti. Tento vztah charakterizuje prostup plynů a par skrz plastovou membránu. [14]

Obecná definice koeficientu propustnosti P , který se dá odvodit z rovnice:

$$\frac{[\text{množství}] \cdot [\text{tloušťka}]}{[\text{plocha}] \cdot [\text{čas}] \cdot [\text{rozdíl tlaků}]} \Rightarrow \text{ml} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{0,1MPa}^{-1} \quad (5)$$

Dále, vztah mezi koeficientem propustnosti a rychlostí prostupu permeantů, je následující:

$$P = R \cdot \frac{L}{\Delta p} \quad (6)$$

kde: P – koeficient permeability [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]

R – rychlost prostupu permeantů [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$], $R = \frac{Q}{A \cdot t}$

L – tloušťka membrány [cm]

Δp – tlakový rozdíl [Pa]

Ze vztahu koeficientu propustnosti P je patrné, že z hlediska praktického určení propustnosti plynů skrz obalový materiál se bere prošlé množství plynu, jakožto funkce rozdílu tlaků, nikoliv však koncentrací. Předpokládá se však, že v průběhu difúzního procesu se celý děj ustaluje do stavu dokonalé rovnováhy mezi koncentrací v materiálu, ve kterém proces probíhá s parciálním tlakem plynu.

Následně platí vztah:

$$P = \frac{\Delta c}{\Delta p} \cdot D \quad (7)$$

kde: $\frac{\Delta c}{\Delta p} = S$ – konstanta propustnosti, proto $P = S \cdot D$.

3 FÓLIE S BARIÉROVÝMI VLASTNOSTMI

3.1 Bariéra proti difúzi permeantů

Řekneme-li o materiálu, že má bariérové vlastnosti, myslíme tím, že odolává propouštění vodních par a plynů. V potravinářském průmyslu, kde nás především zajímají bariérové fólie, pak můžeme říci, že je to odolnost vůči prostupu látkám, jako jsou třeba prach, plyny, oleje, mikroby, aroma, tuky, UV záření. Dále můžeme říci, že bariérové fólie jsou odolné vůči propustnosti vodní páry, nepromastitelné, odolné proti otěru, poddajné atd. Tyto fólie nám mohou také sloužit jako ochranný materiál např. pro přesné výrobky jemné mechaniky, stroje, zařízení, náhradní díly a jejich skladování, ovládací prvky strojů jako ochranu před vlhkostí, popřípadě korozí jednotlivých součástí strojů a zařízení. Jednotlivé typy bariérových fólií můžeme použít na balení jak v ochranné atmosféře, tak mimo ni. Lze je velice snadno potiskovat, svařovat, lepit, a právě proto se s bariérovými fóliemi setkáváme zejména v obalovém průmyslu převážně v potravinářství, kde se nejvíce setkáváme s jejich uplatněním. S ohledem na toto využití nás nejvíce zajímají vlastnosti, jako je neschopnost propouštět plyny, jež se odvíjí od hustoty uspořádání jednotlivých makromolekul v souvislosti s jejich ohebností. Struktura rovněž velice významně ovlivňuje bariérové vlastnosti polymeru. [15-17]

3.2 Jednotlivé účinky obalů

Obal působí zpravidla jako ochrana proti vnějším, nebo vnitřním vlivům, jako jsou např. nemožnost pronikání kyslíku, vlhkosti. Ze strany ochrany před poškozením mechanického charakteru pak můžeme na pevnost obalů pohlížet jako na zábranu proti působení tlaku, pružnost obalů, pak jako ochranu proti nárazům apod.

Další částí ochranných účinků bariérových fólií, respektive jejich vlastností, bývá spíše určitým doplňkem. Mluvíme zejména o aktivním podílení se na ochraně proti chemickým prostředkům, jakými jsou třeba vysoušedla vlhkosti z obalů, popřípadě prostředky určené k impregnaci s antikorozními či antioxidačními účinky. [15-17]

3.2.1 Poškození – mechanické

Stejně jako u řady průmyslových výrobků, tak i v potravinářství se setkáváme s možností poškození jednotlivých částí fólií možnými fyzikálními vlivy, čili mechanickým poškozením. Konkrétně jsou těmto vlivům vystavovány zejména fólie, jenž plní funkci obalového materiálu, a to zejména při skladování a manipulaci s výrobky jako je nakládání, případně překládání. Vezmeme-li v potaz například skladování jednotlivých výrobků ve fóliích, pak nejsledovanějším faktorem bude vzhledem k mechanickým vlivům tlak. Právě ten bude působit na jednotlivé obaly výrobků, které jsou uloženy v nižších místech, zatímco výše položené nebudou tolik namáhány tímto činitelem. Přesně v těchto případech musíme počítat s dlouhodobým a dosti vysokým statickým zatížením, kterému je třeba předcházet. A právě polymerní materiály přesně tohle dovolují. Jako ideální příklad můžeme zmínit laicky často nazývané „bublínkové fólie“, tzv. pneumatikové balení. Jednotlivé polštářky plněné vzduchem nám potom tlumí tlakovou sílu vyvíjenou na jednotlivé výrobky. [16, 17]

3.2.2 Poškození – klimatické činitele

K nejdůležitějším klimatickým činitelům řadíme bezesporu vlhkost. V souvislosti s propustností jednotlivých fólií musíme zmínit také vnější mechanické vlivy, které mají rovněž nezanedbatelný vliv na schopnostech obalového materiálu propouštět jednotlivé látky. Zanedbáme-li mechanické poškození obalového materiálu, pak musíme zmínit zejména jednotlivé porušování obalů už při výrobě, a to jednotlivým překládáním a ohýbáním obalů. S obdobným problémem se potýkáme u propustností vodních par. Problémem zůstává zejména sdílení vlhkosti mezi atmosférou a baleným výrobkem, jež zpravidla neprobíhá za rovnovážného rozdílu parciálních tlaků vodních par uvnitř a vně obalu. Tento proces můžeme nazvat jako neustálený, kdy se jednotlivé rozdíly parciálních tlaků vyrovnávají v průběhu doby skladování. [16-18]

3.2.3 Poškození – oxidační změny

Za nejpodstatnější změny chemického charakteru můžeme u potravinářských výrobků považovat jednotlivé oxidační procesy vznikající právě v průběhu skladování. Právě atmosférický kyslík je v potravinách příčinou jednotlivých pochodů tohoto charakteru. Bariérové fólie mají za úkol čelit přístupu tohoto kyslíku. Je potřeba zmínit propustnost jednotlivých obalů nejen pro kyslík, ale i další plyny, jako je třeba oxid uhličitý nebo dusík, jež je zplodinou jednotlivých oxidačně redukčních procesů. Právě díky nim jsou v mnoha případech fólie upravovány pomocí aplikace jednotlivých oxidačních činidel. [16-18]

3.2.4 Poškození – párami a oxidačními látkami

V rámci skladování, balení jednotlivých organických látek a sloučenin, je použití obalů nezbytnou nutností. Funkce obalů nám zabráňuje průniku par, které by mohly být nežádoucí pro místa, kde se tyto látky skladují. Konkrétně v potravinářském průmyslu hovoříme o zábraně vůně a chuti jednotlivých potravin. [16-18]

3.2.5 Poškození – zářením

Sluneční záření patří k významným činitelům, které mají nežádoucí účinky zejména na polymerní výrobky a to tak, že způsobují jejich degradaci. Rozklad jednotlivých polymerních částic se děje zejména ve vlnových délkách 300 – 400 Nm. Další jednotlivé typy ionizačního záření, jako jsou např. rentgenové záření, záření α , γ záření a katodové záření β . Právě ty vyvolávají ve strukturách polymeru nežádoucí změny. Máme zde ovšem druhy záření, které vyvolávají technologicky příznivé účinky, proto se v praxi velice často využívají. Jedná se o UV záření, rentgenové záření, krátkodobé sterilizační zařízení γ a korpuskulární záření β . Jednotlivé obalové materiály jsou v této souvislosti přímo kontrolovány na změny způsobené vystavením vlivům jednotlivých druhů záření. [16-18]

3.2.6 Poškození – mikrobiální

Požadujeme-li po jednotlivých druzích bariérových fólií, aby zajišťovaly ochranu před mikrobiologickými činiteli, pak nesmí být tyto fólie zdrojem kontaminace. Jednotlivé fólie pak plní tyto funkce:

- působí jako překážka pro mikrobiální vlivy, které mohou pramenit z působení vnějšího prostředí,
- vlivem nastolení nevhodných podmínek, jako jsou nepropustnost vodních par či kyslíku, kladně ovlivňuje vznik vegetace mikroorganismů,
- lze upravit fólii různými antimikrobními činiteli a tak zvýšit jejich funkci vůči těmto vlivům. [16-18]

Mezi jednotlivé antimikrobní činitele používané při výrobě bariérových fólií řadíme zejména látku tricilos, kterou vyrábí Anglická firma Mikroban®. Takto upravený obalový materiál není ovšem pro země Evropské unie schválen pro využívání v potravinářském průmyslu. Mezi další možnosti, jak jednotlivé fólie upravovat, patří systém použití aktivní komponenty, která je reprezentována pevnou kovalentní vazbou, jež je vázána na povrch fólie. V dnešní době se mluví také o použití enzymů, které mají za úkol přeměnit sacharidy přítomné v potravě za současného vzniku peroxidu vodíku. Ten je sám o sobě velice silným činidlem, jež má funkce rovněž antimikrobiálního charakteru. [16, 18]

3.2.7 Poškození – hmyzem, hlodavci

Morfologické a fyziologické vlastnosti hmyzu přímo souvisí s odolností používaných obalových materiálů. Vůči těmto vlivům mohou být fólie výrazně odolné a to zejména v silnějších vrstvách. Menší schopnost odolávat mají obalové materiály vyrobené z polyolefinů, naopak velmi vysokou odolnost vykazují fólie vyrobené z polyesterů. Bránit se před těmito škůdci nám umožňuje napuštění obalových materiálů impregnačními látkami, popřípadě využití možností aplikace repelentů. [18]

4 METODY HODNOCENÍ VLASTNOSTÍ FÓLIÍ

Znalost jednotlivých bariérových vlastností materiálů, ze kterých se výrobek skládá, je klíčový pro jeho správnou funkčnost a uplatnění v praxi. Pro většinu polymerních výrobků (materiálů) jsou tyto vlastnosti závislé zejména na jejich složení. Právě zde se projevuje samotný typ polymeru, druh, množství plniva, podíl amorfnní nebo krystalické fáze materiálu. Jednotlivé kombinace těchto parametrů umožňují navrhnout výrobek, který bude bez problému odpovídat kladeným nárokům. [19, 20]

4.1 Infračervená spektroskopie

Díky pokroku v oblasti výpočetní techniky se od 80 let minulého století setkáváme čím dál častěji s využitím infračervených spektrometrů. Tyto přístroje fungují na bázi interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Přístroje fungující na tomto principu využívají matematické metody Fourierovy transformace, aby bylo možné získat požadovaný spektrální záznam. V procesu samotného měření je nezbytné, aby dopadal vždy celý svazek záření na příslušný detektor. [21]

Infračervená spektroskopie je analytická technika, která se zaměřuje na strukturní charakteristiku a identifikaci organických sloučenin, případně také pro stanovení anorganických látek. Jejím principem je pohlcování infračerveného záření v průběhu průchodu skrz vzorek, v rámci kterého dochází ke změně vibračně-rotálních energetických stavů molekul v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výstupem je pak infračervené spektrum, jež nám graficky zobrazuje funkční závislost energie. Tento výstup bývá vyjadřován v jednotkách absorbance (A) nebo v procentech transmitance (T) vzhledem k vlnové délce dopadajícího záření. Propustnost, jinými slovy transmitance je poměr intenzity propuštěného záření prostřednictvím vzorku vztaženého k intenzitě záření, které vychází ze zdroje. [21]



Obr. 5 Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FT-IR spektrometr) [22]

Zdrojem infračerveného záření je elektromagnetické záření o vlnových délkách od 0,78 – 1000 mm, které odpovídá rozsahu vlnočtů $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$.

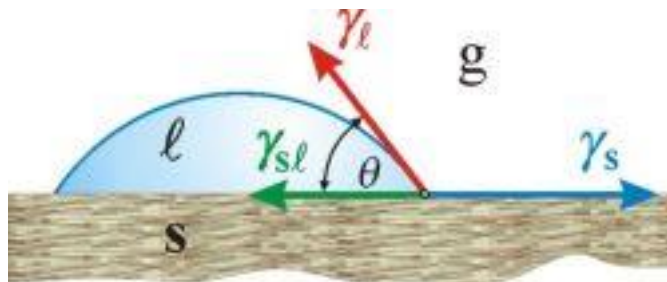
Absorpční pásy, jejichž vrcholy se vyskytují v rozmezí $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, se používají pro funkční identifikaci skupin (N-H, -OH, CH_3 , C=O aj.). Ty, jejichž rozmezí se nacházejí v rozmezí $1500 - 400 \text{ cm}^{-1}$ nazýváme oblastí otisků prstu - fingerprint region. Díky „Search programům“ a knihovnám s digitalizovanými infračervenými spektry lze rozpoznat neznámou látku. [21]

4.2 Kontaktní úhel

Tato metoda je jednou z mála měřitelných metod, kdy lze přímo měřit vlastnosti na rozhraní pevná látka/plyn/kapalina. Kontaktní úhel je výsledek interakce kapaliny společně s pevnou látkou. V případě, že se zařízení nachází v klidové poloze, tak nám vzniká statický kontaktní úhel. V případě opačném, tj. že poloha zařízení se nachází v pohybu, vzniká úhel dynamický. Je-li látka homogenní, pevná, rovinná a nedeformovaná, můžeme říci, že jsme docílili tzv. stabilní rovnováhy. Teprve pak lze formovat kontaktní úhel. V případě, že je pevná látka heterogenní, nachází se celý systém ve stavu metastabilním. V takovém případě je kontaktní úhel metastabilní.

Pro stanovení tohoto úhlu můžeme použít dva typy měření. Přímé geometrické měření, nebo nepřímé geometrické, do kterého spadá tenziometrická metoda, případně metody založené na geometrické analýze tvaru menisku.

Kontaktní úhel definujeme jako úhel mezi povrchem kapky a tečnou, která je vedena v místě střetu kapky s plochou materiálu. Na (obr. 2) je vysvětlen princip měření kontaktního úhlu mezi kapkou a povrchem pevné látky. [23, 24]



Obr. 6 Kontaktní úhel [23]

S – pevná látka

g – plyn

l – kapalina

γ_l a γ_s – povrchové napětí kapaliny/tuhé látky

γ_{sl} - mezifázová energie: tuhá látka – kapalina

θ – kontaktní úhel

Závislost mezi jednotlivými mezifázovými energiemi a kontaktním úhlem je vyjádřen Youngovou rovnicí:

$$\gamma_l \cdot \cos \Theta = \gamma_s - \gamma_{sl} \quad (8)$$

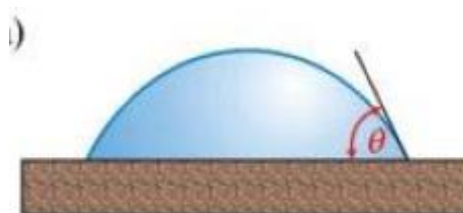
4.2.1 Měření na přisedlé kapce

Při aplikaci této metody se využívá kapek, popřípadě vzduchových bublin na povrchu zkoumaného materiálu. V literatuře se s touto metodou setkáváme pod názvem metoda přisedlé kapky nebo bublinová metoda. Výhodou je, že při aplikaci těchto dvou metod není nutné znát hustotu kapaliny ani povrchového napětí. [24]

4.2.1.1 Aplikace tangentové metody na přisedlé kapce

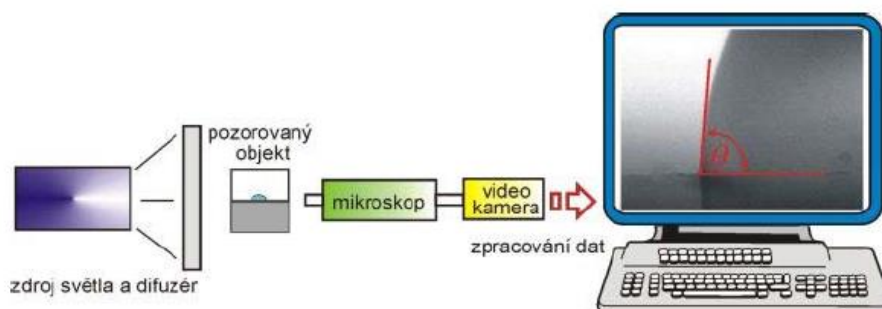
Tato metoda využívá stanovení úhlu přímo z profilu kapky umístěné na zkoumaném materiálu. Kontaktní úhel je dán tangentou k profilu kapky v bodu styku se zkoumaným materiálem.

Na obrázku (Obr. 3) máme názornou ukázkou přisedlé kapky k povrchu tuhé látky. Při aplikaci této metody je nutné použití mikroskopu s goniometrických okulárem, díky kterému máme možnost úhel přímo odečíst na fotografii kapky. Nevýhodou této metody je však její přesnost. Ta je vysoce závislá na zkušenostech laboranta. [25]



Obr. 7 Přisedlá kapka [23]

Použije-li se v rámci této metody videokamera se schopností zaznamenání obrazu kapky a následná digitalizace prostřednictvím PC, lze při vyhodnocování dosáhnout přesnosti kontaktního úhlu okolo 1° . [24]



Obr. 8 Vyhodnocení úhlu pomocí digitálního zařízení [23]

4.3 Plynopropustnost

Míra propustnosti plastů je podstatnou veličinou pro posuzování jakosti materiálů a výrobků, jako jsou tomu v našem případě právě fólie. Naměřené hodnoty se dále používají v rámci studia transportních vlastností materiálu ve vztahu k jejich struktuře. Rychlost nám pak charakterizuje samotný materiál. [26]

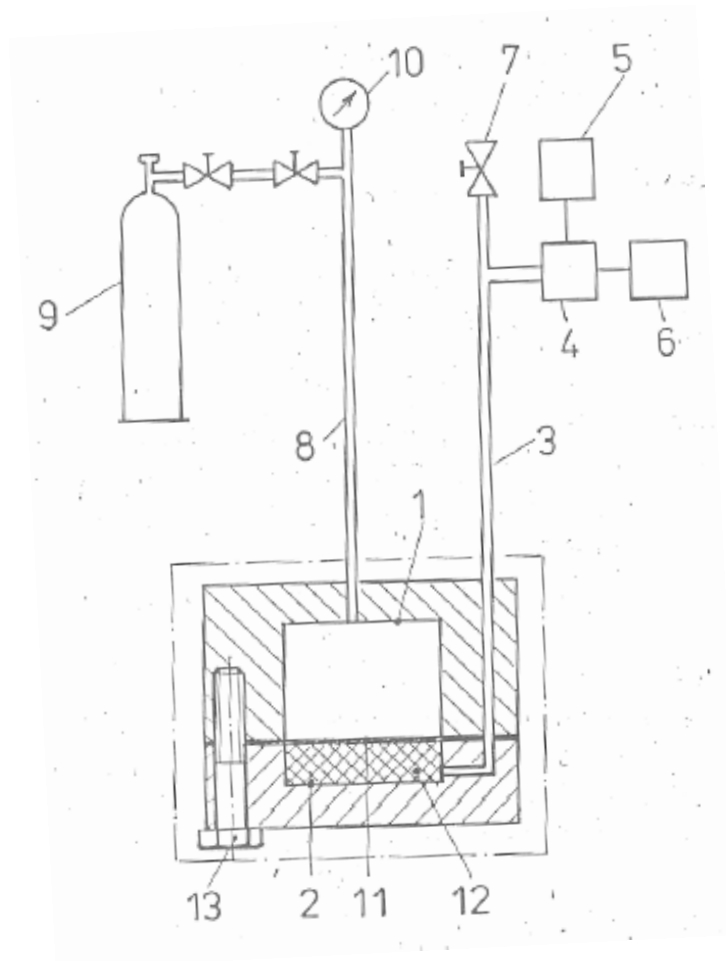
4.3.1 Metoda konstantního objemu

Dle normy ČSN 64 0115 je možné stanovit plynopropustnost pryží a plastů metodou konstantního objemu. Tuto metodu lze využít v rámci měření propustnosti 10^{-20} až 10^{-15} $\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Samotná podstata této metody nám umožní zjistit množství plynu, který prošel zkušebním materiálem, který odděluje vysokotlaká a nízkotlaká část zkušební aparatury. Metoda zaznamenává prošlý tlak dvěma způsoby:

- 1) Vizualně za pomoci tlakoměru U (metoda A),
- 2) automaticky za pomoci polovodičového snímače tlaku společně s registračním zařízením (metoda B).

4.3.1.1 Zkušební zařízení

Zkušební zařízení potřebné pro provedení zkoušky je schematicky znázorněno na Obr. 6. Jednotlivé části jsou popsány v tabulce nacházející se pod tímto schématem. Ke schématu je potřeba dodat, že samotná tlustostěnná kovová aparatura má doporučený vnitřní průměr 40mm a skládá se ze dvou komor. Komora vysokotlaká se plní zkušebním plynem v rozsahu přetlaku od 100 kPa až po 800 kPa a od nízkotlaké komory je oddělena zkušebním tělesem, v našem případě tedy fólií, která je na nízkotlaké straně podložena porézní podložkou a obě strany komory jsou spojeny pomocí šroubu. [26]



Obr. 9 Schéma zařízení pro měření plynopropustnosti metodou konstantního objemu [26]

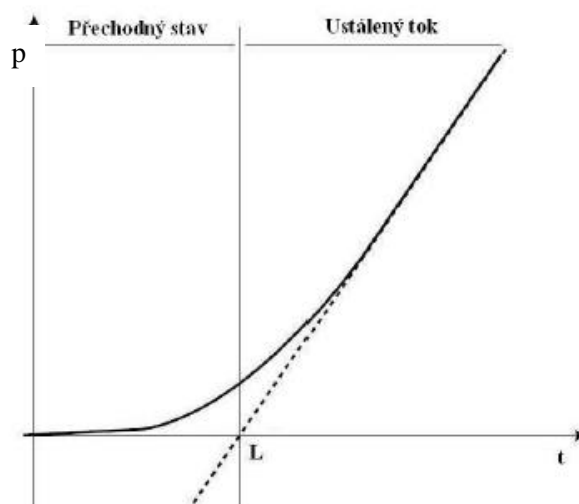
- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| 1) vysokotlaká komora | 7) odzdušňovací ventil |
| 2) nízkotlaká komora | 8) spojovací trubice |
| 3) odváděcí trubice | 9) tlaková láhev |
| 4) polovodičový tlakový snímač | 10) tlakoměr |
| 5) zdroj konstantního proudu | 11) zkušební těleso |
| 6) zapisovač | 12) porézní podložka |
| | 13) spojovací šroub |

4.3.1.2 Zkušební tělesa

Zkušební těleso je kruhového tvaru o tloušťce do 2,0 mm a průměru 55 mm. Maximální tolerovaná odchylka tloušťky v místě zkušebního tělesa od průměrné tloušťky může být 10%. Zkouší se dvě zkušební tělesa, která se zhotovují vyřezáním ze vzorku příslušné fólie. Je důležité, aby povrch zkušebních těles byl bez viditelných vad. [26]

4.3.1.3 Postup zkoušky

Vysokotlaká komora, na kterou navazuje tlakoměr a tlaková láhev se po propláchnutí plynem evakuuje pro dosažení co nejnižšího tlaku v nízkotlaké komoře, zpravidla několik hodin. Po evakuaci se zaplní vysokotlaká komora plynem na předem zvolený přetlak. Kohout na odvzdušnění na odváděcí trubici se uzavře a zaznamenává se nárůst tlaku na tlakovém čidle ve spodní části. Jakmile se získá přímkový záznam, tak se odvzdušní vysokotlaká i nízkotlaká část aparatury a vzorek se vyjme z měřicího prostoru. Je důležité, aby celé měření probíhalo pokud možno za konstantní teploty. [26]



Obr. 10 Závislost tlaku plynu na čase
v nízkotlaké komoře [26]

4.3.1.4 Vyhodnocení měření

Ze závislosti tlaku na čase se z přímkové části určí směrnice $\Delta p/\Delta t$. Tato hodnota se dosadí do rovnice:

$$G = \frac{Q}{b} \quad \text{kde} \quad Q = K \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t} \cdot \frac{b \cdot T_0 \cdot p_a}{A \cdot p \cdot T \cdot p_0} \quad (9)$$

kde: G – rychlost transmise plynu [$\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

Q – koeficient propustnosti pro plyny [$\text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]

b – tloušťka materiálů [m]

K – přístrojová konstanta [$\text{m}^3 \cdot \text{Pa}^{-1}$]

p_0 – 101325 Pa

p_a – barometrický tlak [Pa]

T – teplota zkoušky [K]

T_0 – 273,15 K

A – pracovní plocha zkušební tělesa [m^2]

$\Delta p/\Delta t$ - přepočítaná směrnice

Výsledkem je aritmetický průměr naměřených hodnot ze dvou zkušebních těles. [25]

5 STANOVENÍ CÍLŮ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je zhodnotit bariérové vlastnosti různých PET fólií upravené anorganickými povrchovými nánosy, metalizací anebo laminací s dalšími fóliemi. Pro charakterizaci povrchu jsou využity následující metody:

- Mapování statických kontaktních úhlů,
- měření infračervených spekter povrchů metodou ATR,
- mikroskopické metody jako rastrovací elektronový mikroskop (SEM) a mikroskopie atomárních sil (AFM).

Výsledky těchto měření jsou diskutovány s výsledky měření propustnosti pro kyslík s cílem zjistit jejich schopnost ovlivnit bariérové vlastnosti neupravené PET fólie.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ MATERIÁLY

Pro jednotlivá měření byly použity biaxiálně orientované PET fólie dodané externí firmou, nastříhané na formát A4. Popis fólií je v Tab. 1. Tyto fólie se přímo použili pro měření a charakterizaci bez dalších dodatečných povrchových úprav.

Tab. 3. Charakterizace vzorků biaxiálně orientovaných PET fólií

Název vzorku	Popis
PET	běžná biaxiálně orientovaná PET fólie tloušťky 12 μm , zdravotně nezávadná
PET_AIO _x _1	biaxiálně orientovaná PET fólie tloušťky 12 μm , s externě nánosovanou vrstvou oxidu hliníku (AlO _x) z jedné strany*
PET_AIO _x _2	biaxiálně orientovaná PET fólie tloušťky 12 μm , s externě nánosovanou vrstvou oxidu hliníku (AlO _x) z jedné strany*
PET_MET3	biaxiálně orientovaná PET fólie tloušťky 12 μm , probarvená ve hmotě, jednostranně pokovená na hodnotu 3 O.D.
PET_MET2,5	biaxiálně orientovaná PET fólie tloušťky 12 μm , probarvená ve hmotě, jednostranně pokovená na hodnotu 2,5 O.D.
PET_LAM	laminovaná fólie ve složení: biaxiálně orientovaná PET fólie tloušťky 12 μm pokovená na hodnotu 2,5 O.D. / lepidlo / polyethylenová fólie tloušťky 60 μm

*fólie PET_AIO_x_1 a PET_AIO_x_2 jsou konkurenční od různých výrobců

PET fólie se běžně povrchově upravují pokovením pro zlepšení bariérových vlastností, protože je to často levnější než laminace nebo koextruze. Napařená vrstvička kovu, nejčastěji hliníku, dokáže dostatečně efektivně snížit propustnost pro plyny a vodní páry již ve vrstvě několik desítek nm. Tato úprava má nevýhodu v tom, že fólie pokovením ztratí kompletně transparentnost (pokovená strana má stříbrný vzhled), proto se vyvíjí i další techniky, které umožňují zachovat transparentnost fólie a současně zlepšit bariérové vlastnosti. K nim patří i vytvoření keramického nánosu oxidů, jakými jsou např. SiO_x a AlO_x. Tloušťka takovéto keramické vrstvičky je přibližně 10 nm, co je skoro ¼ tloušťky hliníkové vrstvy pokovených fólií o optické hustotě 2,5 O.D. [27]

Pro naše měření určené fólie s vrstvou AlO_x jsou transparentní (na rozdíl od pokovených fólií) a podle předpokladu by měly mít lepší bariérové vlastnosti než běžná PET fólie.

Všechny PET fólie obsahují určité množství siliky (SiO_2) o velikostech částic cca. 1-10 μm . Tyto částice jsou kluzné činidlo, tj. zabraňují (omezují) vzájemné slepování fólií tím, že vytvoří na povrchu fólie výstupky, a omezují tak adhezi povrchů fólií po celé ploše.

Testované fólie se běžně používají k výrobě potravinářských obalů, fólie PET_MET2,5 a PET_MET3 se mohou použít i pro dekorační a tepelně izolační aplikace, případně i jako jedna z vrstev ve vícevrstvých obalových fóliích. Souhrn vybraných vlastností je v Tab. 4.

Tab. 4. Vybrané vlastnosti testovaných PET fólií

Vzorek	Mez pevnosti v tahu [MPa]	Poměrné prodloužení při přetržení [%]	Smrštění, nejvíce [%]	Propustnost pro vodní páru, nejvíce [$\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$]
PET	210	90	2	35
PET_ AlO_x _1*	200	80-90	2	4
PET_MET3	200	70	3	-----
PET_MET2,5	200	70	3	-----
PET_LAM	38-40	75-80	-----	1
Zkouška podle	ČSN EN ISO 527-3 rychlost posuvu 100mm/min		ASTM D 1204-08, 150 °C, 15 min	ISO 15106-1:2003, 38 °C, 90 % RV

* Ke druhe fólii PET_ AlO_x _2 nebylo možné získat dané údaje

7 VÝSLEDKY ZKOUŠEK A DISKUZE

7.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Cílem zkoušky je identifikace a strukturní charakterizace přiložených vzorků fólií na základě absorpce infračerveného záření v rámci průchodu záření vzorkem. Při provedení této zkoušky dochází ke změně energetického stavu molekul závislých na změně dipólového momentu molekul. Výstupem je následně infračervené spektrum graficky zobrazující závislost energie vyjádřené v jednotkách absorpce (A) závislé na vlnové délce působícího záření.

7.1.1 Popis měření

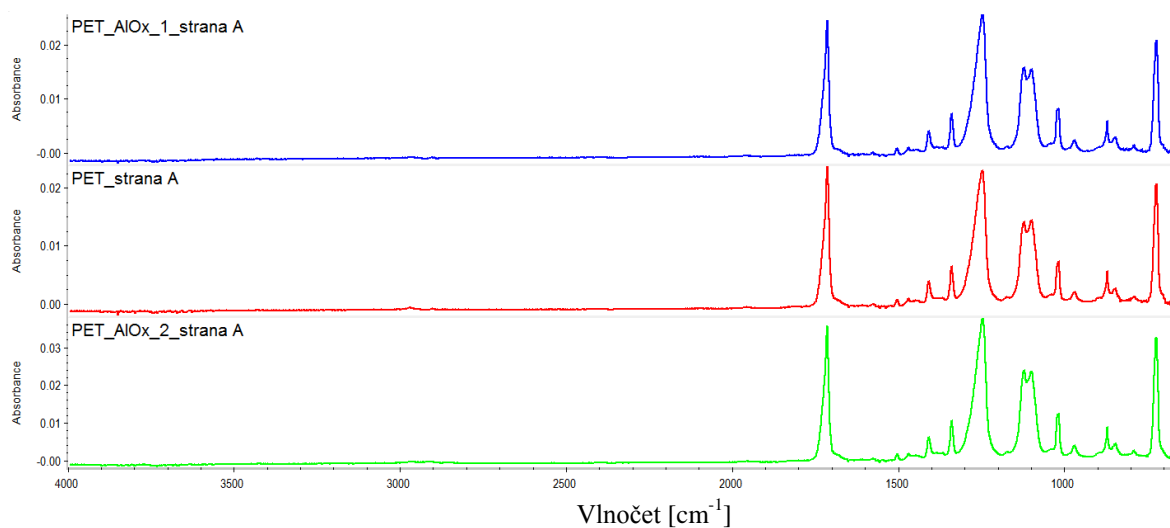
Infračervené spektra povrchů fólií byly změřené na přístroji FTIR Nicolet 6700 technikou ATR na Ge krystalu při rozlišení 2 cm^{-1} a počtu skenů 64, v rozsahu $4000\text{--}680\text{ cm}^{-1}$. U každé fólie bylo změřené spektrum z obou stran, označené jako strana A a strana B.

7.1.2 Příprava vzorku

Z testovaných vzorků fólií jsme si nastříhali 2 čtverečky o rozměrech cca $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ abychom mohli provést dané měření vždy pro obě strany fólie. S fóliemi bylo zacházeno v rukavicích, tak abychom vyloučili zkreslení výsledků vlivem znečištěného povrchu.

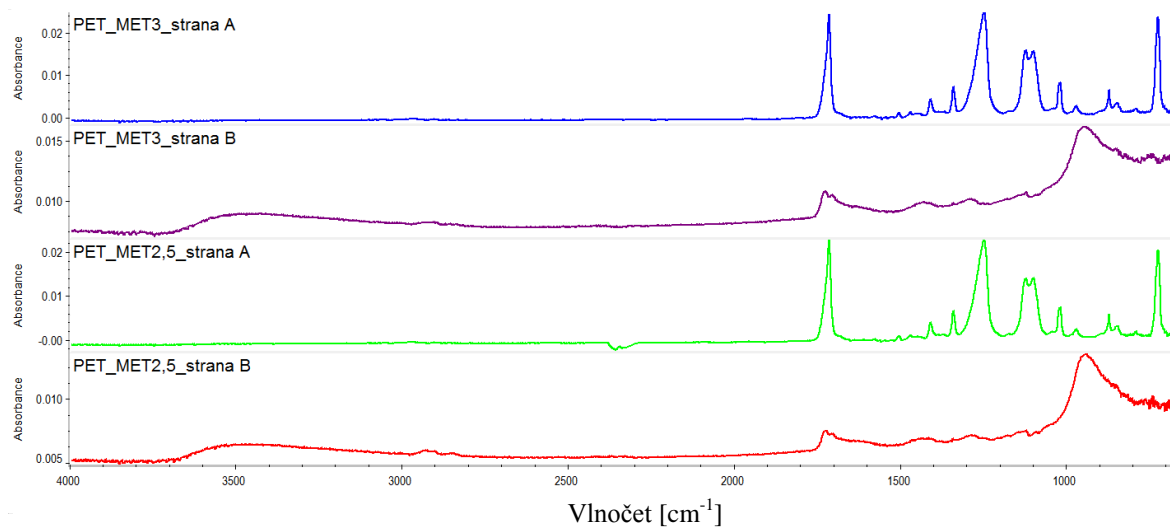
7.1.3 Naměřené výsledky a diskuze

Na Obr. 11 jsou spektra běžné PET fólie spolu s fóliemi s AlO_x nánosem. Spektra fólií s AlO_x nánosem mají stejné spektra jako PET, které se shoduje i se záznamem z databáze. Spektra z obou stran těchto fólií jsou stejné, nános AlO_x není patrný ani na jedné z nich, co může být způsobené velmi tenkou vrstvou nánosu, která se ve spektrech neprojevuje. Metoda FTIR ATR tedy není celkem vhodná na zkoumání chemického složení u takto tenkých vrstev AlO_x .



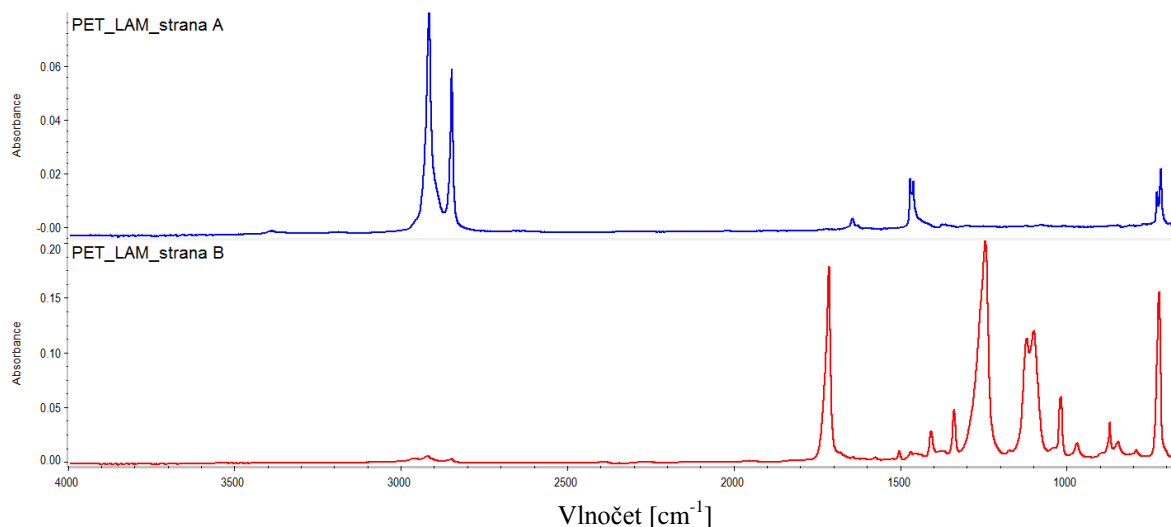
Obr. 11 FTIR spektra PET a PET s AlO_x nánosem ze strany A

Na druhou stranu, pokovená strana fólie vykazuje značný rozdíl ve spektrech oproti čistému PET (Obr. 12). Tato strana pravděpodobně silně absorbuje záření, a proto výsledné spektrum je nevýrazné a je těžké výsledky porovnat se záznamy z databáze. Obě fólie PET_MET2,5 a PET_MET3 vykazují ze strany A klasické spektrum PET, ale z pokovené strany B jsou spektra odlišná, navzájem však stejná. Fólie PET je probarvená tak, aby výsledné spojení s pokovenou vrstvou vytvořil lesklý zlatý vzhled na straně A, barvivo se ale ve spektru neprojevuje.



Obr. 12 FTIR spektra PET_MET2,5 a PET_MET3 ze strany A a B

Na Obr. 13 jsou spektra posledního vzorku, laminovaného z pokovené PET fólie a PE fólie. Rozdíly ve spektrech obou polymerních fólií jsou značné a je jasné vidět, že označená strana A je strana s PE fólií (shoduje se z databází), zatímco strana B je klasické spektrum PET fólie. Z výsledku je možné usuzovat, že pokovení PET fólie musí být na vnitřní straně mezi laminovanými foliemi.



Obr. 13 FTIR spektra laminované PET_LAM ze strany A a B

7.2 Kontaktní úhly

Kontaktní úhel u materiálů měříme, abychom zjistili, zda je či není daný materiál dobře smáčivý (hydrofilní), respektive nesmáčivý (hydrofobní).

Pro naše účely jsme si vybrali metodu měření kontaktního úhlu statickým způsobem. Tato metoda se nejčastěji využívá pro měření pevných látek za použití videosystému a počítačového softwaru. Podstatou je kapnutí určitého množství roztoku na čistý a hladký povrch fólie. Následně se pozoruje, jakým způsobem se kapka na povrchu fólie rozprostře. Vyhodnocení je odrazem kvality použitého videosystému, který nám kapku zvětší a díky použitému počítačovému softwaru pak můžeme jednotlivé kontaktní úhly vyhodnotit.



Obr. 14 Statická metoda – puštěné kapky [23]

7.2.1 Příprava vzorku

Z jednotlivých vzorků fólií jsme si nastříhali vždy 2 pásky o rozměrech 1 cm x 10 cm, abychom mohli provést dané měření 10x a výsledky statisticky vyhodnotit. S fóliemi bylo zacházeno v rukavicích, tak abychom vyloučili zkreslení výsledků vlivem znečištěného povrchu.

7.2.2 Použitá kapalina

Zvolená měřicí kapalina pro stanovení povrchového napětí jednotlivých vzorků byla zvolena demineralizovaná voda. Vlastnosti demineralizované vody jsou uvedeny v Tab. 2. Obecné pravidlo pro volbu kapaliny pro tuto zkoušku je, že zvolená smáčecí kapalina nesmí nijak reagovat s povrchem fólie, protože v takovém případě by naměřené výsledky byly zkreslené a k dalšímu vyhodnocování tedy nepoužitelné.

Tab. 5. Vlastnosti demineralizované vody

Kapalina	Hustota ρ [g/cm ³]	Viskozita H [MPa.s]	Povrchové napětí γ [mN/m]	Disperzní podíl γ^d [mN/m]	Polární podíl γ^p [mN/m]
demineralizovaná VODA	0,998	1,002	72,8	26,0	46,8

7.2.3 Popis měření

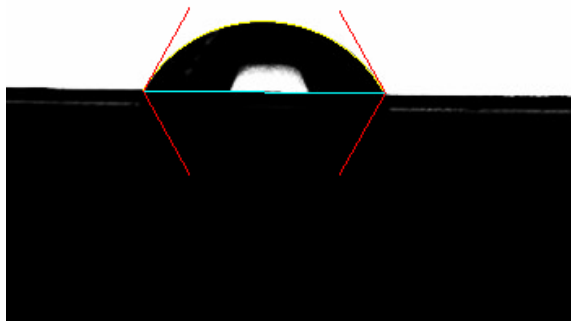
Přístroj pro měření kontaktních úhlu je na Obr. 15. Jedná se o přenosný laboratorní goniometr sloužící k měření kontaktních úhlů smáčení kapalin na tuhých površích metodou sedící kapky. Zařízení lze aplikovat pro rychlou identifikaci změn ve struktuře a chemickém složení povrchových vrstev. Zařízení funguje na principu precizního snímání úhlu ustanoveného na rozhraní kapalina/plyn/tuhá fáze. Kapka na tuhém substrátu je osvětlena difúzním světlem a obraz je snímán kamerou s objektivem.



Obr. 15. Stolní zařízení pro měření mapování úhlů

Kapky kapaliny byly na povrch fólie nanášeny mikropipetou o objemu 3 μ l. Měření se provedlo 10 x pro jednotlivou stranu dané fólie. Výsledky měření byly zpracovávány pomocí programu Fta32 a zaznamenány do programu Microsoft Office Excel.

Program Fta32 umožňuje velice rychlé počítačové vyhodnocení kontaktního úhlu za použití kamery. Pomocí něho je možné zjistit hodnoty kontaktního úhlu, který se dá matematicky propočítat na povrchové napětí. Příklad vyhodnocení kontaktního úhlu je na Obr. 8.



Obr. 16. Vyhodnocení nanesené kapky na povrchu studovaného materiálu pomocí programu Fta32

7.2.4 Naměřené výsledky a diskuze

Statisticky vyhodnocené výsledky jsou v Tab. 6. U všech folii se měřili obě strany, označené jako strana A a strana B. Tyto výsledky jsou zobrazené ve sloupcových grafech na Obr. 17. Kontaktní úhly byly přepočteny na povrchové napětí podle zjednodušeného vzorce a jsou také uvedeny v Tab.6.

$$\chi_{sv} = \left[\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sqrt{72,8}}{2} \right]^2 \quad (10)$$

kde: χ_{sv} - je povrchové napětí pevného povrchu (fólie) [mN/m]
72,8 - je povrchové napětí demineralizované vody [mN/m]
 θ je kontaktní úhel mezi pevným substrátem a kapalinou v °

Tab. 6. Výsledky měření kontaktních úhlů PET fólií a jejich přepočet na povrchové napětí

Název	Kontaktní úhel průměr [°]	Kontaktní úhel sm. odch. [°]	Povrchové napětí průměr [mN/m]	Povrchové napětí sm. odch. [mN/m]
PET_strana A	72,26	±2,42	30,99	±1,91
PET_strana B	76,64	±2,44	27,60	±1,84
PET_AIO _x _1 strana A	66,56	±6,31	35,61	±5,13
PET_AIO _x _1 strana B	65,21	±6,58	36,71	±5,36
PET_AIO _x _2 strana A	26,74	±10,67	64,36	±6,46
PET_AIO _x _2 strana B	70,31	±2,53	32,53	±2,02
PET_MET3_strana A	67,01	±3,67	35,15	±2,96
PET_MET3_strana B	64,84	±6,48	37,03	±5,25
PET_MET2,5_strana A	66,81	±3,10	35,37	±2,52
PET_MET2,5_strana B	41,22	±6,97	55,67	±5,31
PET_LAM_strana A	97,42	±4,27	13,91	±2,47
PET_LAM_strana B	78,48	±4,87	26,29	±3,61

Obecně platí, že se snižujícím se kontaktním úhlem narůstá povrchová energie a tedy i smáčivost a hydrofilita.

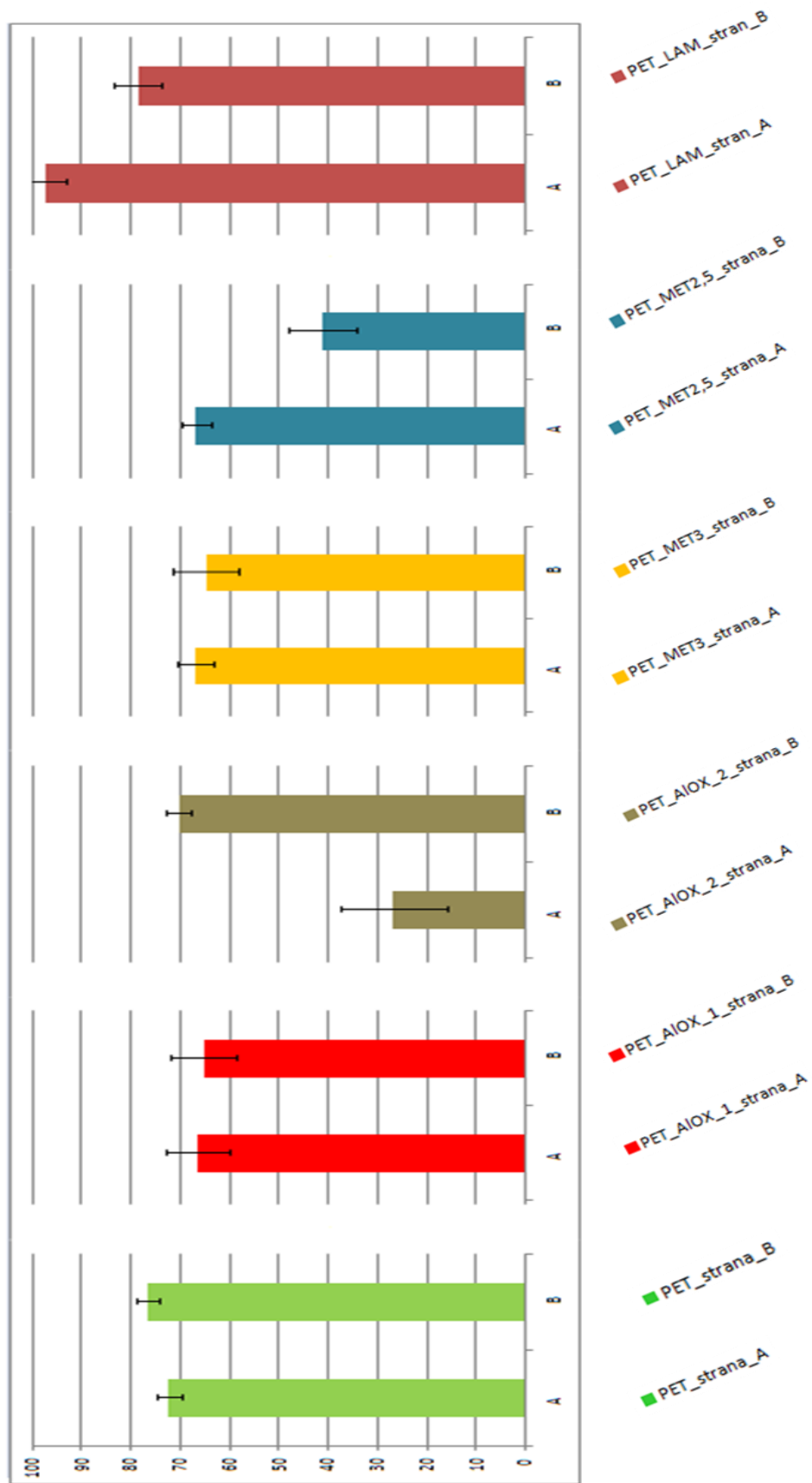
Z prováděných měření jsme zjistili, že některé materiály vykazují značnou odlišnost povrchu na straně A a na straně B. Tato odlišnost může být dána příslušnou úpravou povrchu nánosem, ale může být částečně způsobená i externími vlivy, jako jsou znečištěný povrch, nedokonale rovný povrch, špatné nanesení kapky apod.

Kontaktní úhel běžné neupravené PET se pohybuje standardně kolem hodnoty 70° (když je kapalina voda). Obě strany PET vykazují velmi podobné hodnoty. Čerstvý nános AIO_x obecně snižuje kontaktní úhel a tato skutečnost se projevila zejména u vzorku PET_AIO_x_2 na straně A, kde můžeme předpokládat vrstvu AIO_x. Kontaktní úhel na této straně má ale veliký rozptyl, což může být způsobené nerovnoměrnou vrstvou nánosu a měnícím se povrchovým složením, které je možné při technologiích nanášení takovýchto tenkých vrstev často pozorovat. Fólie PET_AIO_x_1 má povrchové napětí téměř totožné s PET, a to s obou stran. Na druhou stranu, směrodatná odchylka je podstatně větší, což může opět naznačovat nerovnoměrným vlastnostem povrchu.

Podobné odchylky je možné pozorovat u dvojice pokovených fólií. Zatímco PET_MET3 má kontaktní úhel z obou stran blízký PET, vzorek PET_MET2,5 vykazuje ze strany B, to znamená na straně pokovení (podle výsledku FTIR), výrazný pokles kon-

taktního úhlu, zase ale s výrazným rozptylem hodnot. Důvod může být podobný jako v případě AlO_x nánosu, další faktor který může hrát roli je i z kterého místa fólie je vzorek pro stanovení odebrán a jestli není povrchově kontaminovaný.

Výrazný rozdíl v kontaktních úhlech vykazuje poslední vzorek, PET_LAM. Strana A má výrazně větší kontaktní úhel a nízké povrchové napětí, což souhlasí s výsledky FTIR měření. Strana A je PE fólie, u které je známé, že má nízkou smáčivost oproti vodě, a tedy i kontaktní úhel je větší a povrchové napětí menší. Strana B má pak hodnoty stejné jako PET fólie, což také souhlasí s výsledky FTIR analýzy.



Obr. 17 Graficky znázorněné výsledky měření kontaktních úhlů PET fólií

7.2.5 Mapování úhlů

Cílem této zkoušky bylo zmapovat povrch polymerní fólie, abychom mohli na základě zjištěných výsledků posoudit, zda má povrch fólie ve všech místech stejné povrchové vlastnosti a rovnoměrný, neporušený nános. Předmětem zájmu byli již pouze dva typy fólie s AlO_x nánosem, které by měli mít podobné bariérové vlastnosti a vykazovali při měření kontaktních úhlů velký rozptyl hodnot. Konkrétně se jedná o fólie PET_ AlO_x _1 a PET_ AlO_x _2.

7.2.5.1 Podstata měření

Pro účely této zkoušky byla použita metoda měření kontaktního úhlu statickým způsobem. Princip této metody je zmíněn již v předešlé části a měření probíhá obdobně v rámci jednotlivých sektorů příslušné fólie. Vzorek fólie je rozdělen na jednotlivé kvadranty, do jejichž středu se kapou kapky demineralizované vody v předepsaném objemu 4 μl . Jednotlivé kvadranty se pak postupně vyhodnocují pomocí počítačového softwaru Fta32 a zaznamenávají do programu Microsoft Office Excel. Nezbytnou důležitostí při provádění této zkoušky je, aby bylo jednotlivé měření v rámci příslušných kvadrantů zachováno obdobně zaznamenání v programu Microsoft Office Excel, tak aby výsledný graf odpovídal struktuře povrchu zkoumané fólie.

7.2.5.2 Příprava vzorku

Z přiloženého vzorku fólie jsme si skalpelem oddělili dva čtverce o rozměrech 11 cm x 11 cm. Dva z důvodu mapování obou stran fólie. Příslušný čtverec byl oddělen tak, aby na jednotlivých stranách byla vůle pro přilepení testovaného vzorku na vzorek pomocné folie, kde byla předem předtištěná šachovnice o rozměrech 11 cm x 11 cm vždy po 10 sloupcích a 10 řádcích o jednotlivých rozměrech polí 1 cm x 1 cm. Tato šachovnice byla následně skalpelem upravena na 10 shodných pásků o rozměrech 10 cm x 1 cm. Tato úprava byla provedena v rámci snadnější manipulace s testovaným vzorkem fólie v průběhu provádění zkoušky. S fóliemi bylo po celou dobu úprav zacházeno v rukavicích, tak abychom vyloučili zkreslení výsledků vlivem znečištěného povrchu.

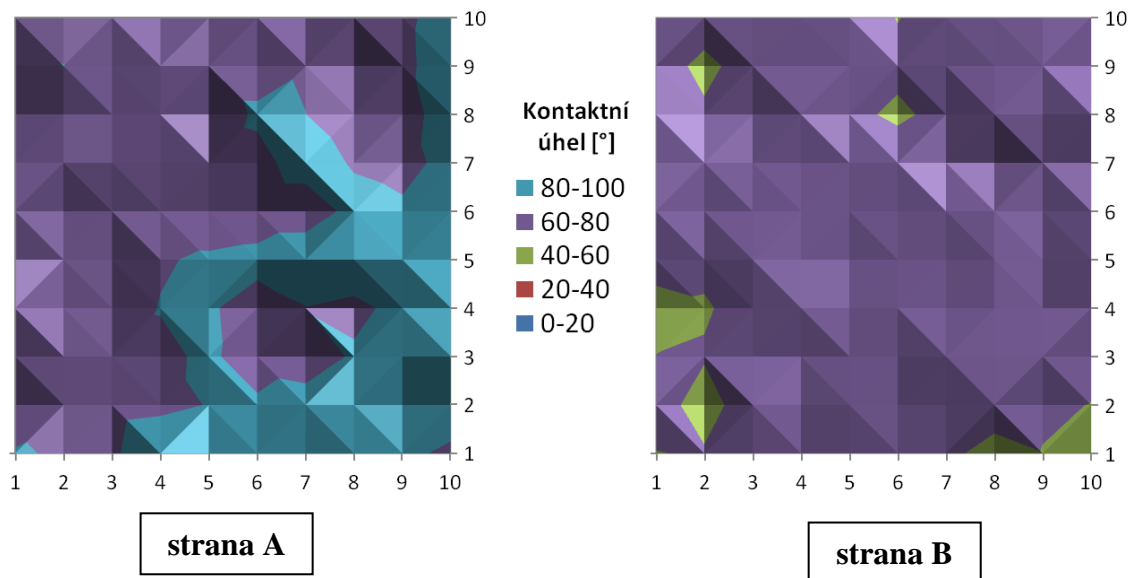
7.2.5.3 Naměřené výsledky a diskuze

Na Obr. 18 a 19 jsou povrchové grafy znázorňující plochu 10x10 cm u PET_ AlO_x _1 a 2 z obou stran. Strany fólií jsou shodné s předcházejícím měřením kontaktních úhlu a s FTIR analýzou. Protože na každou plošku byla kápnuta jen jedna kapka, tyto výsledky jsou bez statistického vyhodnocení.

Je známo, že tenká keramická vrstva AlO_x je snadno otíratelná a křehká, láme se již při deformaci 2%, a teda při nešetrné manipulaci s fólií je možné nános poškodit, což může mít za následek i odchylky v jednotlivých měřeních. O lehké otíratelnosti nánosů svědčí i to, že fólie opatřené nánosem AlO_x se bez zbytečných manipulací rovnou laminují nebo dále napařují tak, aby se překryl nános další odolnější vrstvou a nedal se poškodit. Taková fólie má pak díky neporušenému nánosu vysoké bariérové vlastnosti. [27]

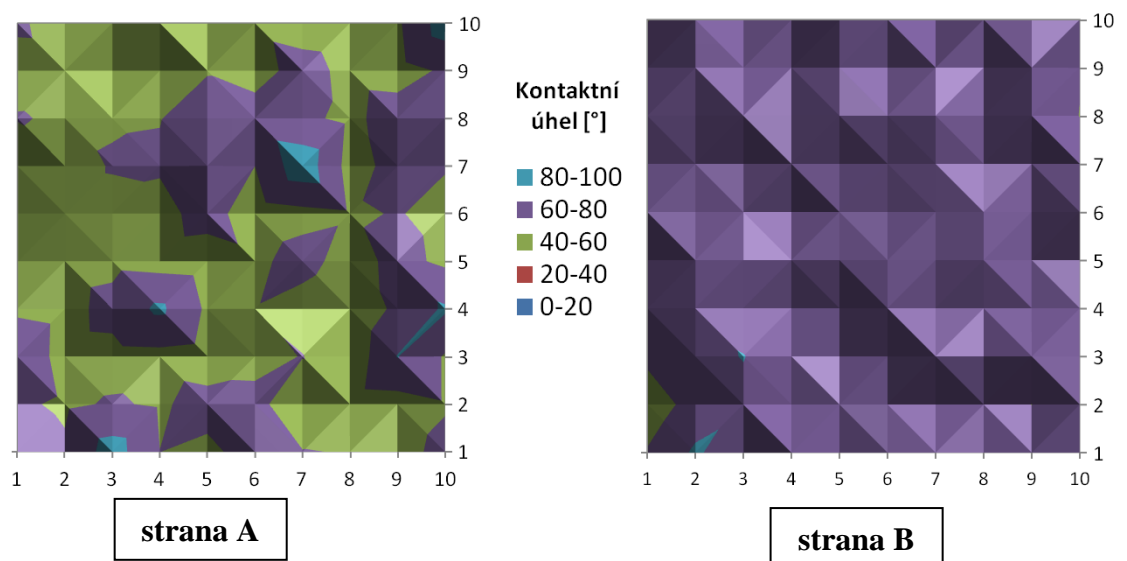
Základní fólie s nánosem AlO_x proto můžou vykazovat značné odchylky v měřeních. K těmto odchýlkám může přispívat i aktivace povrchu plazmou při technologiích nanášení, nebo znečištění organickými látkami apod.

Mapování povrchu PET_ AlO_x _1 vykazuje podobné vlastnosti ze strany A a B, což je taky v souladu s předchozím statistickým měřením kontaktních úhlů. Povrch má podobné hodnoty jako běžné PET fólie, což může značit absenci AlO_x nánosů. Navíc strana A obsahuje určité místo s kontaktními úhly většími než má PET, což může být způsobené organickým znečištěním povrchu, případně dalšími zmíněnými efekty. Jistou roli v mapování můžou sehrát i částice kluzného činidla.



Obr. 18. Povrchové mapy kontaktních úhlů fólie PET_AIO_x_1 ze strany A a B.

Fólie PET_AIO_x_2 vykazuje ze strany A nepravidelné mapy kontaktních úhlu nižší než 60°, zatímco strana B má poměrně konstantní hodnoty blízké PET. Nižší úhel na straně A je pravděpodobně způsobený nánosem AlO_x, ale jak je vidět, tento nános není kompaktní a obsahuje množství poruch. Můžeme tedy konstatovat, že fólie PET_AIO_x_2 je skutečně jednostranně upravená nánosem, a to ze strany A. Na této straně jsou vidět i mapy s kontaktním úhlem větším než 80°, co může být způsobené již zmíněnými efekty.



Obr. 19. Povrchové mapy kontaktních úhlů fólie PET_AIO_x_2 ze strany A a B

7.3 Mikroskopické metody analýzy povrchu

7.3.1 Popis měření

Snímky povrchu byly udělané metodou rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) a mikroskopie atomárních síl (AFM), a to na vzorcích PET_AIO_x_1 a 2 pro zjištění povrchových odlišností na obou stranách fólie.

Obrázky povrchu SEM metodou byly nasnímány přístrojem Vega Tescan s detektorem sekundárních elektronů a při napětí 10 kV.

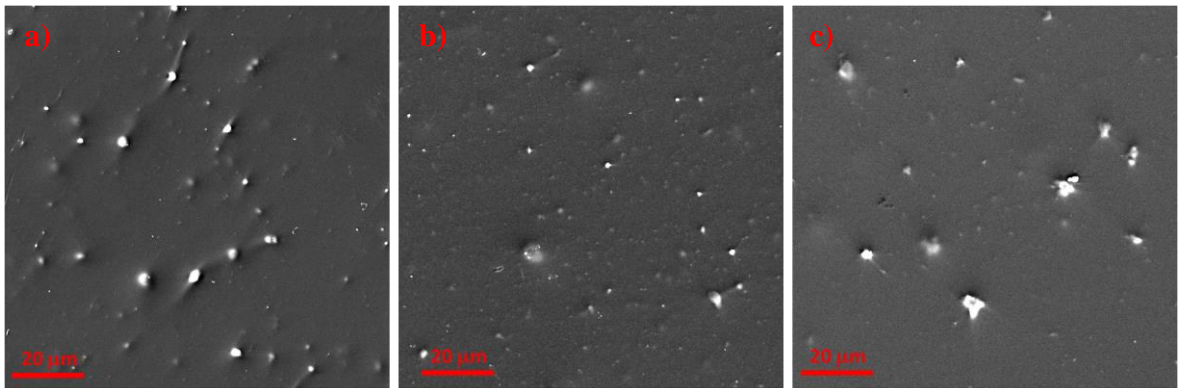
Topologie povrchu byla nasnímaná na AFM mikroskopu BRUKER Dimension icon with ScanAsyst. Snímaná plocha u všech snímků byla 20x20 μm.

7.3.2 Naměřené výsledky a diskuze

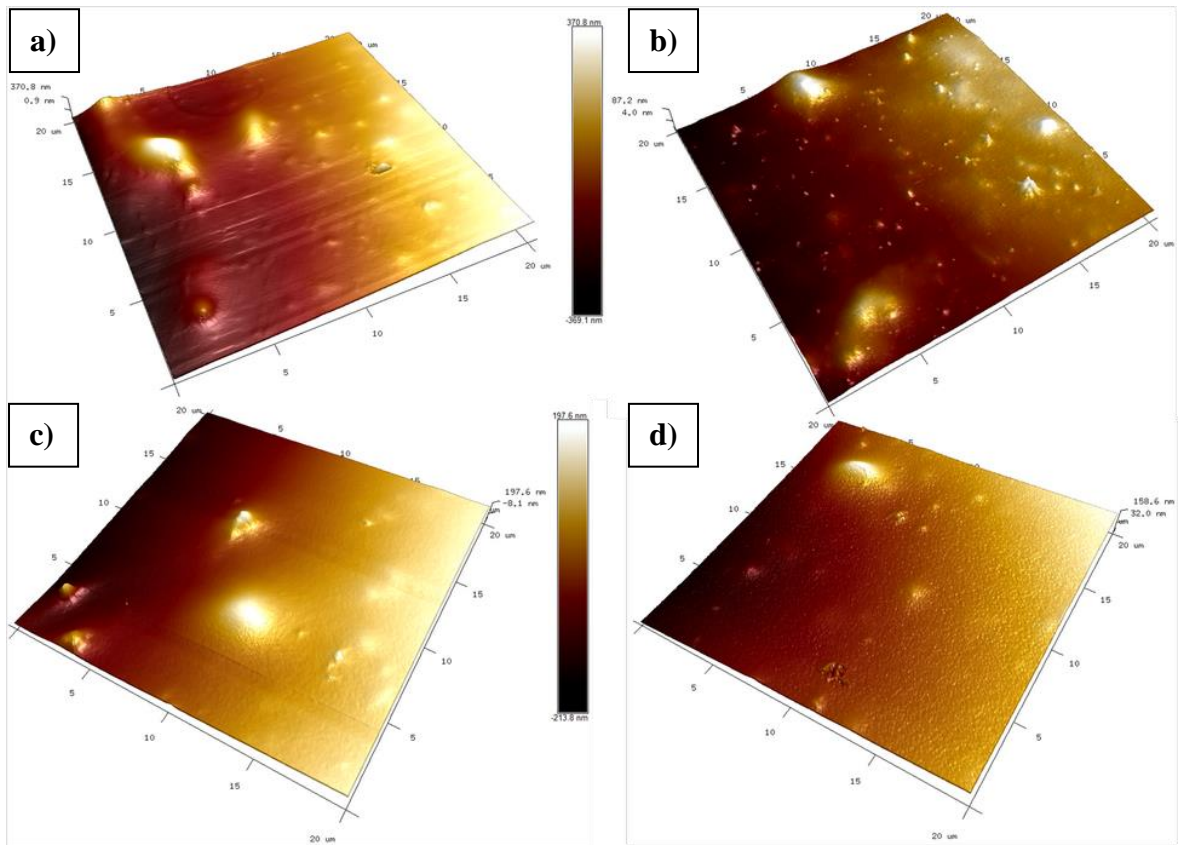
Na Obr. 20 jsou snímky z SEM mikroskopu PET fólie a vybrané snímky fólií s AlO_x nánosem. Snímky PET_AIO_x_1 a 2 s obou stran byly podobné, proto jsou na Obr. 20 pouze snímky, na kterých je předpokládán nános AlO_x. Na všech snímcích jsou vidět částice siliky jako kluzného činidla. Protože SEM mikroskop snímá jen velmi malou oblast, není možné s určitostí zjistit přesnou distribuci velikosti částic siliky. Nicméně, podle snímku to vypadá, že fólie PET_AIO_x_1 má více mikroznou strukturu oproti PET_AIO_x_2.

Samotný nános není na snímcích viditelný i kvůli jeho malé tloušťce. Je ale možné, že ovlivňuje „ostrot“ povrchu, hlavně povrchu siliky. Vytvoření nánosu na povrchu siliky způsobí její větší splynutí s povrchem a částice se zdá méně viditelná. Při porovnání snímku a) se snímky b) a c) jsou vidět méně výrazné povrchy siliky na vzorcích s nánosem a naopak výrazný povrch částic v běžné fólii PET. Podle mého názoru, tyto rozdíly nejsou ale tak výrazné, aby mohly potvrdit přítomnost nánosu AlO_x na fóliích.

Na Obr. 21 jsou výsledky topografie AFM a fólií s nánosem s obou stran na ploše 20x20 μm. I na těchto snímcích jsou patrné vystouplé částice siliky. Stejně jako v případě SEM analýzy by se dalo říci, že plnivo ve fólii PET_AIO_x_1 je více mikroznné a malé částičky siliky vystupují v krátkých rozestupech podstatně výrazněji z povrchu. Snímky a) a c) jsou strany A a vykazují jinou topografii než strany B. Povrch vypadá být hladší, což může být důsledkem nánosu, jako v případě snímků ze SEM.



Obr. 20. SEM snímky fólií: a) PET strana A, b) PET_AIO_x_1 strana A, c) PET_AIO_x_2 strana A



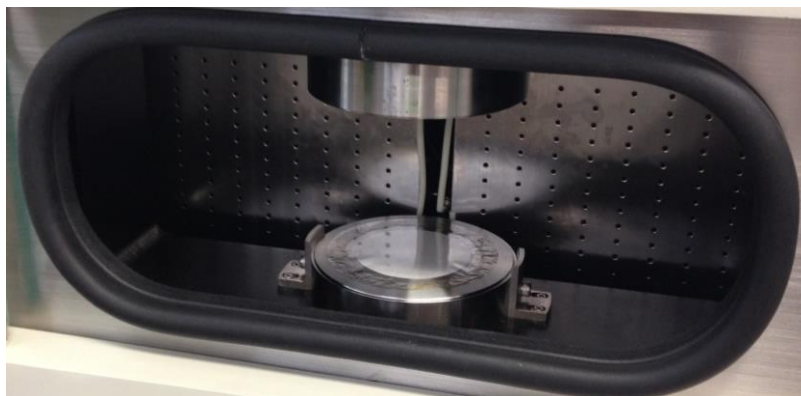
Obr. 21. Snímky fólií PET s AlO_x nánosem z AFM mikroskopu, plocha 20x20 μm, vystouplý povrch má světlejší barvu: a) PET_AIO_x_1 strana A, b) PET_AIO_x_1 strana B, c) PET_AIO_x_2 strana A, d) PET_AIO_x_2 strana B

7.4 Stanovení plynopropustnosti

Můžeme říct, že každý polymerní materiál je schopen propouštět plyny, či vodní páry. Tato vlastnost je zapříčiněna vlivem mezimolekulárních mezer, obsahem mikrotrhlinek, různou porozitou daných materiálů a jejich společná kombinace. Právě z těchto důvodů se měří propustnost jednotlivých polymerů pro páry a plyny.

7.4.1 Podstata měření

Zkušební vzorek zkoušené fólie se vloží do testovací komory přístroje. Vlivem usazení vzorku mezi horní a spodní čelist přístroje nám vznikne bariéra, která oddělí zkušební prostor na dvě od sebe oddělené komory. Před samotným procesem měření je nutné, aby byl zkušební prostor několik hodin (8 – 12h) evakuován z důvodů vytvoření vakua, které je nezbytné pro samotný proces měření. Následně se do horní části komory natlačí zkušební plyn (v našem případě je zkušební plyn kyslík) pod tlakem 0,1 MPa a vznikne přetlak, naopak na protější spodní straně nám vznikne podtlak. Na principu tlakového gradientu přechází kyslík z horní části komory, skrze fólii do části spodní. Tam se také nachází tlakové čidlo, které zaznamenává rychlost přirůstajícího tlaku. Na základě rychlosti přirůstajícího tlaku nám pak příslušný software, který je součástí měřicího zařízení vypočítá hodnoty, jako je například rychlost prostupu plynu, koeficient permeability apod. Stručný náčrt schématu zařízení je na Obr. 22.



Obr. 22. Komora zařízení pro měření plynopropustnosti fólií

7.4.1.1 Použitý plyn

Zvolený permeační plyn pro zhotovení dané zkoušky byl kyslík. Vlastnosti kyslíku jsou v Tab. 7.

Tab. 7. Některé vlastnosti plynného kyslíku

Plyn	Hustota ρ [kg/m ³]	Molární objem V_m [m ³ /mol]	Tepelná vodivost λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	Teplota tání t [°C]	Teplota varu t [°C]
Kyslík [O]	1,429	$17,36 \cdot 10^{-6}$	0,02658	-218,79	-182,95 °C

7.4.1.2 Příprava vzorku

Potřebný kruhový vzorek o průměru 9 cm byl vyseknutý speciálním vysekávacím nožem a byl umístěn na spodní komoru. Pod vzorek se umístil filtrační papír menších rozměrů. Tloušťka vzorku byla různá, nejčastěji 12 μm . Každá fólie byla změřena několikrát.

7.4.2 Popis měření

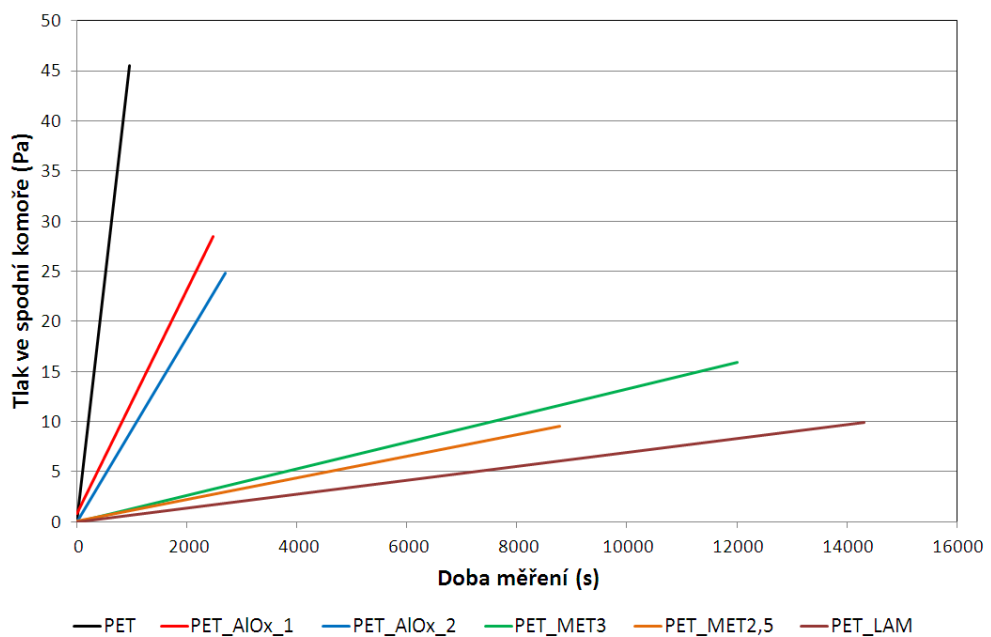
Přístroj pro měření plynopropustnosti je na Obr. 8. Je to přístroj PERME VAC-V1 od společnosti Labthink. Zařízení měří propustnost na manometrickom principu (metoda rozdílného tlaku), a to v souladu s mezinárodními normami ASTM D1434, ISO 15105-1 a ISO 2556. Tlak v prostoru vysokotlaké komory před začátkem měření je cca. 103 kPa. Ve spodní komoře, která je oddělena zkoušeným vzorkem fólie, je podtlak 17 Pa. Všechna měření byla provedena při teplotě 31 °C a při okolní vlhkosti cca. 15,57 %RV. Testovací plyn byl kyslík.



Obr. 23. Zařízení pro měření plynopropustnosti polymerních fólií

7.4.3 Naměřené výsledky a diskuze

Na Obr. 24 jsou vybrané změřené křivky pro všechny fólie. Přístroj zaznamenává přírůstek tlaku ve spodní komoře v čase. Platí, že čím má materiál větší plynopropustnost (větší permeabilitu), tím je přímka strmější a směrnice větší. Z tohoto obrázku je vidět, že je značný rozdíl v propustnosti mezi běžnou neupravenou a upravenou PET fólií.



Obr. 24. Závislost přírůstku tlaku ve spodní komoře na čase pro vybrané vzorky testovaných fólií

Celkové výsledky jsou pak v Tab. 8. Některé vzorky byly změřené 2x, některé vícekrát. Veličina GTR (gas transmission rate) je rychlost prostupu plynu. GTR vynásobené tloušťkou vzorku a přepočtené na příslušné jednotky dává koeficient permeability, který se často vyjadřuje v jednotkách Barrer. Jednotky GTR je vhodné porovnávat pouze za předpokladu, že mají fólie stejnou tloušťku.

Běžná fólie PET vykazuje hodnoty permeability a GTR shodné s jinou literaturou. Z výsledků je jasně vidět, že úprava fólie nánosem AlO_x snižuje koeficient permeability o řád. Laminace s PE fólií taky snižuje o řád, ale pokovení fólií je nejúčinnější – snižuje koeficient permeability o dva řády. Pokovení je obecně jedna s nejúčinnějších bariérových úprav, která se využívá ve velkém měřítku. Na druhou stranu je ale vidět, že fólie s nánosem a s pokovením vykazují velký rozptyl hodnot permeability, co může souviset s nedokonalým pokrytím fólie, nerovnoměrnou tloušťkou nánosu, poruchami a vadami v nánosu a dalšími odchylkami způsobené různými faktory ke kterým dochází již při výrobě nánosu, manipulaci, mechanickém namáhání, stárnutí apod. U fólií s AlO_x nánosem je nerovnoměrnost a nestálost nánosu částečně potvrzena v předcházejících testech. I když laminovaná PET_LAM snižuje plynopropustnost jen o řád, výsledky nejsou bez velkého rozptylu a její bariérové vlastnosti jsou stabilnější

Tab. 8. Výsledky měření plynopropustnosti PET fólií

Vzorek	Tloušťka [μm]	GTR [$\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot 0,1\text{MPa}$]	Koeficient permeability [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$]	Koeficient permeability [Barrer]
PET (1)	12	128,2	$1,75 \cdot 10^{-15}$	$1,75 \cdot 10^{-5}$
PET (2)	12	124,3	$1,42 \cdot 10^{-15}$	$1,42 \cdot 10^{-5}$
PET (3)	12	129,3	$1,62 \cdot 10^{-15}$	$1,62 \cdot 10^{-5}$
PET_AIO _x _1 (1)	12	36,0	$4,93 \cdot 10^{-16}$	$4,93 \cdot 10^{-6}$
PET_AIO _x _1 (2)	12	9,9	$1,37 \cdot 10^{-16}$	$1,37 \cdot 10^{-6}$
PET_AIO _x _1 (3)	12	31,4	$4,30 \cdot 10^{-16}$	$4,30 \cdot 10^{-6}$
PET_AIO _x _1 (4)	12	11,9	$1,63 \cdot 10^{-16}$	$1,63 \cdot 10^{-6}$
PET_AIO _x _2 (1)	12	10,5	$1,45 \cdot 10^{-16}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$
PET_AIO _x _2 (2)	12	23,9	$3,29 \cdot 10^{-16}$	$3,29 \cdot 10^{-6}$
PET_AIO _x _2 (3)	12	8,2	$1,12 \cdot 10^{-16}$	$1,12 \cdot 10^{-6}$
PET_MET3 (1)	13	1,9	$2,89 \cdot 10^{-17}$	$2,89 \cdot 10^{-7}$
PET_MET3 (2)	12	3,3	$4,56 \cdot 10^{-17}$	$4,56 \cdot 10^{-7}$
PET_MET2,5 (1)	13	2,7	$4,08 \cdot 10^{-17}$	$4,08 \cdot 10^{-7}$
PET_MET2,5 (2)	12	2,3	$3,19 \cdot 10^{-17}$	$3,19 \cdot 10^{-7}$
PET_LAM (1)	75	1,6	$1,39 \cdot 10^{-16}$	$1,39 \cdot 10^{-6}$
PET_LAM (1)	72	1,9	$1,54 \cdot 10^{-16}$	$1,54 \cdot 10^{-6}$

8 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit jednotlivé bariérové vlastnosti poskytnutých vzorků PET fólií opatřených metalizovanými, laminovanými a anorganickými povrchovými nánozy.

Provedená měření postupně prokázala předpokládanou fyzikální i chemickou odlišnost jednotlivých povrchů vzorků opatřených příslušnými povrchovými úpravami.

Již v prvním prováděném měření byly výsledky pokovených stran fólií PET_MET2,5 a PET_MET3, které byly podrobeny testování za pomoci metody infračervené spektroskopie oproti standardně používanému materiálu PET bez úprav silnou absorpcí infračerveného záření. Obě fólie měly z pokovené strany obdobná spektra. Příslušnou zkouškou se nám také podařilo zjistit, že přidané barvivo u materiálu PET_MET2,5 a PET_MET3 se ve spektrech neprojevuje. Tenký nános AlO_x se na druhou stranu na fóliích vůbec neprojevuje, pravděpodobně kvůli jeho malé tloušťce.

Další zařazenou zkouškou, která měla potvrdit odlišnost jednotlivých nánosovaných stran fólie, bylo měření kontaktních úhlů, kdy se zjišťuje, zdali je materiál více či méně hydrofilní či hydrofobní. U tohoto měření se nám výrazná odlišnost projevila pouze u materiálu PET_LAM ze strany A, jejíž povrch je z materiálu PE. Všeobecně známá vlastnost tohoto materiálu je nízká smáčivost vzhledem k vodě, což nám naše měření potvrdilo hodnotami vysokých kontaktních úhlů.

Další rozdíly ukázaly fólie PET_ AlO_x _2 ze strany A a PET_MET2,5 ze strany B, u kterých byly naopak naměřené nižší kontaktní úhly, což je pravděpodobně způsobeno nanosenou tenkou vrstvou, ale roli mohou hrát i další externí faktory. Navíc výsledky naměřené u těchto povrchů vykazují značnou odchylku, což může být způsobeno nerovnoměrnou povrchovou úpravou.

Z důvodu rozdílných hodnot kontaktních úhlů u fólií s nánosem AlO_x , které naznačují, že nános na jednotlivých fóliích nemusí být rovnoměrný, se jako následující měření zařadila metoda mapování kontaktních úhlů. V rámci tohoto měření, se nám podařilo zjistit, že jednotlivé povrchy opatřené úpravou nemají nános provedený rovnoměrně. Zejména u materiálu PET_ AlO_x _2 ze strany A jsme zjistili velké rozdíly v jednotlivých místech povrchu, které se pohybovalo pod hodnotu nižší než 60° . Tato skutečnost může být příčinou nesprávného provedení úpravy povrchu fólie, případně následnou špatnou manipulací, kte-

rá povrch fólie může natolik poškodit, že fólie následně postrádá požadované vlastnosti. U materiálu PET_ AlO_x _1, který po provedení měření vykazoval obdobné vlastnosti z obou stran, je těžké určit, která ze stran je upravená nánosem AlO_x . U tohoto materiálu po provedení této zkoušky vzhledem k výsledku měření obdobného materiálu není možné konstatovat, která strana byla upravena nánosem a jestli na měřeném vzorku nebyl nános odstraněn externími vlivy.

Dalším zařazeným testem v rámci zkoumání jednotlivých povrchu fólií bylo podrobení vzorků mikroskopickým metodám SEM a AFM. Zde se nám u jednotlivých materiálů podařilo prokázat přítomnost siliky, která se přidává v rámci výroby fólií, z důvodu následné manipulace, aby se jednotlivé fólie k sobě tolik nelepily. Zkouška nám ukázala, že povrchy fólie PET_ AlO_x _1 mají mikroznější strukturu než PET_ AlO_x _2 a než klasické povrchy PET bez úprav. Jistý důkaz o pokrytí povrchu nánosem může být ostrost povrchu siliky, která se při nanesení tenké vrstvy stává více matná. Oba vzorky fólie s nánosem vykazují mírně matnější povrch než běžná PET.

Poslední, ale velice významnou zkouškou bylo posouzení plynopropustnosti jednotlivých nánosovaných, či nenánosovaných stran materiálů. Zde se velice významně projevují jednotlivé povrchové úpravy a laminace fólií, které mají významný vliv na jejich bariérové vlastnosti. Komplexně nám měření ukázalo jasný pokles propustnosti mezi fóliemi opatřené danou úpravou oproti fólii PET, čili bez úprav. Z testování vzorků je zřejmé, že nám úprava povrchu AlO_x nánosem sníží celkovou propustnost o řád. Pokovená fólie, v rámci tohoto měření shledaná jako nejučinnější dokonce o řády dva. Jediným problémem u používání těchto fólií může být nedokonalé pokrytí povrchu vrstvou, zejména AlO_x , což nám ukazuje široká škála rozptylu permeability u jednotlivých měření, což jsme potvrdili již u předchozích testů. Materiál PET_LAM nám sice snižuje propustnost pouze o řád, ale na druhou stranu má pravděpodobně stabilnější bariérové vlastnosti. Je tedy na zvážení zákazníka, zdali bude volit v rámci svého použití vyšší odolnost materiálu proti propouštění povrchu kyslíkem a riskuje tak nestálost vlastností spojené s nedokonalostí provedeného nánosu, nebo zdali usoudí, že mu stačí nižší odolnost proti propouštění, ale bude se moci na vlastnosti tohoto materiálu více spolehnout.

Zmíněné rozdílné chemické a fyzikální vlastnosti PET fólií, které jsou zapříčiněny příslušnou povrchovou úpravou, umožňují širší škálu použití oproti PET fóliím klasickým, běžně používaným. Samotné tenké vrstvy na površích nemusí být z hlediska mechanických vlastností odolné, což často vede k různým problémům. Proto se tyto vrstvy často chrání další vrstvou, laminací anebo koextruzí, aby se omezilo zhoršení bariérových vlastností. Proto se často jako bariérové fólie pro balení potravin používají vícevrstvé fólie složené z polymerů v různých kombinacích, které mohou být i povrchově upravované.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, Josef. *Polyestery, jejich výroba a zpracování*. 2., přeprac. a rozš. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1978, 503 s.
- [2] STOKLASA Karel, *Makromolekulární chemie II. - Polymerní materiály*. Skripta UTB Zlín 2006.
- [3] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s.
- [4] DUCHÁČEK V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. [s.l.] : [s.n.], 2006. 280 s. ISBN 80-7080-617-6.
- [5] CROMPTON, T. *Analýza plastů*. 1. vyd. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1989, 734 s.
- [6] McKEEN, L.W. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, 3 rd ed., Elsevier Inc., 2012. ISBN 978-1-4377-3469-0.
- [7] KONEČNÝ, P.: *Měření plynopropustnosti polymer metodou konstatního objemu*. Plasty a kaučuk, 2009, vol. 46, s. 324-327.
- [8] TESÁŘÍKOVÁ SVOBODOVÁ, A.: *Příprava polymerních bariérových fólií*. Diplomová práce, FT UTB Zlín, 2011
- [9] Food Contact Polymeric Materials. review report, RAPRA Technology Ltd., 1992, ISSN 0889-3144.
- [10] KLOPFER, M.H., FLACONNECHE, B.: Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review. Oil & Gas Science and Technology, 2001, vol. 56, no. 3, pp. 223-244
- [11] ČURDA, Dušan. *Balení potravin*. 1. vyd. Praha: SNTL/ALFA, 1982, 428 s.
- [12] Štepek J., *Polymery v obalové technice*, Nakladatelství technické literatury, Praha 1981
- [13] DUCHÁČEK V. *Polymery a kopolymery ethylenu v obalové technice*. Packaging, odborný časopis pro obaly, logistiku a transport. 2006. roč. 10, č. 1, s. 10-12.

- [14] KADLEC, Pavel, Karel MELZOCH a Michal VOLDŘICH. *Co byste měli vědět o výrobě potravin? Technologie potravin*. 1. vyd. Ostrava: Key Publishing, 2009, 536 s. Monografie (Key Publishing). ISBN 978-80-7418-051-4.
- [15] KRATOCHVÍL B. a kolektiv. *Úvod do studia materiálů*. [s.l.] : [s.n.], 2005. 258 s. ISBN 80-7080-568-4.
- [16] URBÁNKOVÁ M. *Princip a význam bariérových vlastností plastových obalů pro potravinářské aplikace*. BP, UTB 2010.
- [17] ČURDA, Dušan. *Balení potravin*. 1. vyd. Praha: SNTL/ALFA, 1982, 428 s.
- [18] HAN J. H., et al. *Intelligent packaging. Innovations in Food Packaging*. [online] 2003. s. 138-153. ISBN 0-12-311632-5.
- [19] ŠTĚPEK J. a kolektiv. *Polymery v obalové technice*. [s.l.] : [s.n.], 1981. 532 s. ISBN 04-608-81.
- [20] OBALY A OBALOVÁ TECHNIKA. Prezentace. [online]. 2004, [cit. 2011-02-03]. Dostupný z [www](http://czu.kbx.cz/4.rocnik/Obaly%20a%20obalov%20E1%20technika/P%20F8edn%20E1%20Aky/prezentace1.ppt#1): <<http://czu.kbx.cz/4.rocnik/Obaly%20a%20obalov%20E1%20technika/P%20F8edn%20E1%20Aky/prezentace1.ppt#1>>.
- [21] KONEČNÝ, Petr. Measurement of gas permeability in polymers via constant volume method. *Plasty a kaučuk*. 2009, vol. 46, iss. 11-12, s. 324-327. ISSN 0322-7340.
- [22] DataPhysics Instruments GmbH: [www stránky firmy online](http://www.dataphysics.de/english/produkte.htm). cit. 2010- 4-10. Dostupný z WWW: <<http://www.dataphysics.de/english/produkte.htm>>
- [23] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: Co je co v povrchové a koloidní chemii – výkladový slovník. VŠCHT Praha [Online]. 2005. [Cit. 2010-3-8] □. Dostupný z WWW: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_povrchove_energie_pevnych_latek.html>

- [24] Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [online]. [cit. 2005-02-10]
Dostupný z URL: <<http://lms.vscht.cz>>
- [25] VIKOVÁ, Martina. *Technická univerzita* [online]. 2009 [cit. 2014-06-3]. Povr -
chové napětí kapalin. Dostupné z WWW:
<http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/11smac3.pdf>
- [26] ČSN 64 0115. *Stanovení propustnosti plastů a pryží pro plyny: Metoda konstantního objemu*. Praha: Vydavatelství norem, 13.5.1991.
- [27] STRULLER C. F., KELLY P. J., COPELAND N. J. a LIAUW C. M. Aluminum oxide barrier layers on polymer web. Manchester Metropolitan University and Bobst Manchester Ltd., Dostupný z www:
<<http://www.convertquarterly.com/Portals/1/files/matteucci-awards/Struller-2012-Aluminum-oxide-barrier-layers-on-polymer-web-abstract.pdf>>

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Strukturální vzorec PET [1]</i>	<i>8</i>
<i>Obr. 2. Průběh krystalizace polyethylentereftalátu při zahřívání na vzduchu a ve vroucí vodě [1]</i>	<i>9</i>
<i>Obr. 3. Vliv deformační síly v jednotlivých fázích [1]</i>	<i>10</i>
<i>Obr. 4. Proces permeace a difúze [8]</i>	<i>16</i>
<i>Obr. 5. Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FT-IR spektrometr) [22]</i>	<i>25</i>
<i>Obr. 6. Kontaktní úhel [23]</i>	<i>26</i>
<i>Obr. 7. Přisedlá kapka [23]</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 8. Vyhodnocení úhlu pomocí digitálního zařízení [23]</i>	<i>27</i>
<i>Obr. 9. Schéma zařízení pro měření plynopropustnosti metodou konstantního objemu [26]</i>	<i>29</i>
<i>Obr. 10. Závislost tlaku plynu na čase v nízkotlaké komoře [26]</i>	<i>30</i>
<i>Obr. 11. FTIR spektra PET a PET s AlO_x nánosem ze strany A</i>	<i>37</i>
<i>Obr. 12. FTIR spektra PET_MET2,5 a PET_MET3 ze strany A a B</i>	<i>37</i>
<i>Obr. 13. FTIR spektra laminované PET_LAM ze strany A a B</i>	<i>38</i>
<i>Obr. 14. Statická metoda – puštěné kapky [23]</i>	<i>39</i>
<i>Obr. 15. Stolní zařízení pro měření mapování úhlů</i>	<i>40</i>
<i>Obr. 16. Vyhodnocení nanesené kapky na povrchu studovaného materiálu pomocí programu Fta32</i>	<i>41</i>
<i>Obr. 17. Graficky znázorněné výsledky měření kontaktních úhlů PET fólií</i>	<i>44</i>
<i>Obr. 18. Povrchové mapy kontaktních úhlů fólie PET_AlO_x_1 ze strany A a B</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 19. Povrchové mapy kontaktních úhlů fólie PET_AlO_x_2 ze strany A a B</i>	<i>47</i>
<i>Obr. 20. SEM snímky fólií: a) PET strana A, b) PET_AlO_x_1 strana A, c) PET_AlO_x_2 strana A</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 21. Snímky fólií PET s AlO_x nánosem z AFM mikroskopu, plocha 20x20 μm, vystouplý povrch má světlejší barvu: a) PET_AlO_x_1 strana A, b) PET_AlO_x_1 strana B, c) PET_AlO_x_2 strana A, d) PET_AlO_x_2 strana B</i>	<i>49</i>
<i>Obr. 22. Komora zařízení pro měření plynopropustnosti fólií</i>	<i>50</i>
<i>Obr. 23. Zařízení pro měření plynopropustnosti polymerních fólií</i>	<i>52</i>

*Obr. 24. Závislost přírustku tlaku ve spodní komoře na čase pro vybrané vzorky
testovaných fólií..... 52*

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Odolnost polyethyltereftalátových vláken vůči chemickým vlivům [2]</i>	12
<i>Tab. 2. Vlastnosti polyethyltereftalátu [1]</i>	12
<i>Tab. 3. Charakterizace vzorků biaxiálně orientovaných PET fólií.....</i>	34
<i>Tab. 4. Vybrané vlastnosti testovaných PET fólií.....</i>	35
<i>Tab. 5. Vlastnosti demineralizované vody</i>	39
<i>Tab. 6. Výsledky měření kontaktních úhlů PET fólií a jejich přepočet na povrchové napětí.....</i>	42
<i>Tab. 7. Některé vlastnosti plynného kyslíku.....</i>	51
<i>Tab. 8. Výsledky měření plynopropustnosti PET fólií</i>	54