

9- Vrstvá bariérová fólie pro potravinářství

Bc. Darina Mažgútová



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav výrobního inženýrství
akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Darina Mažgútová**
Osobní číslo: **T14295**
Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**
Studijní obor: **Řízení jakosti**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **9 vrstvá bariérová fólie pro potravinářství**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujete literární studii na dané téma
2. Provedte potřebná měření
3. Porovnejte dva vzorky 9 vrstvé bariérové folie

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Dle vedoucího diplomové práce

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství


Datum zadání diplomové práce:

8. ledna 2016

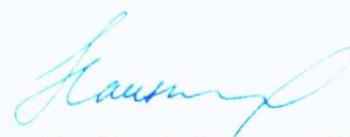
Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2016

Ve Zlíně dne 26. ledna 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



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

Příjmení a jméno: MAZÁNEKOVÁ DOBRINA

Obor: PÍŠENÍ JAKOSTI

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, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 14.5.2016

Mazánková

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 vzdělávacího 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Diplomová práce vznikla ve spolupráci s firmou Invos, která se specializuje na výrobu vícevrstvých bariérových fólií. Mezi nejnovější patří devíti vrstvá bariérová fólie. Pro její výrobu se používá různá kombinace polymerních materiálů. Fólie se používají především v potravinářském průmyslu jako obalový materiál pro speciální účely.

Teoretická část práce je zaměřena na technologii výroby tubulárních fólií, popis linky a jejích součástí. Dále jsou popsány polymerní materiály, které se pro jednotlivé fólie používají. Další kapitoly jsou zaměřeny na permeační vlastnosti, a na studium morfologie (SEM, RTG).

Cílem diplomové práce je změřit permeační vlastnosti a morfologii vybraných vzorků devíti vrstvé bariérové fólie. Praktická část je zaměřena na měření propustnosti pro plyny a vodní páru, dále pak na SEM, RTG.

Klíčová slova: vytlačování tubulárních fólií, bariérová vícevrstvá fólie, permeační vlastnosti

ABSTRACT

This thesis was created in the cooperation with the company Invos, which is specializes in the production of multilayer barrier film. Among the newest film belongs the nine-layer barrier film. For its production is use various combinations of polymer materials. The film is used mainly in the food industry as packaging material for special purposes.

The theoretical part is focused on production technology of tubular films, description lines and its components. Next are describes the polymeric materials which are used for the individual film. The next chapters have been focus on the permeation properties and to study the morphology (SEM, X-ray).

The aim of this thesis is to measure permeation properties and morphology of selected samples of the nine-layers barrier film.

The practical part is focused on the measurement of permeability of gases and water vapor, then the SEM, X-ray.

Keywords: extrusion of tubular films, the barrier laminated film, permeation characteristics.

Poděkování patří firmě Invos, za poskytnutí tématu a veškerých potřebných podkladů pro napsání diplomové práce, technologce paní Ing. Kutějové, a dalším zaměstnancům firmy,

Ing. Janu Kotěnovi, Ing. Josefu Jakubíčkovvi za měření SEM.

Ing. Petru Zádrapovi Ph.D. a Jiřině Dohnalové za měření permeačních vlastností.

Doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za provedená měření RTG, ale především za vedení, cenné rady a připomínky při psaní diplomové práce.

This work was supported by an internal grant of UTB in Zlin IGA/FT/2016/005 financed from Funds of specific academic research...

Velké poděkování patří i mé rodině za podporu během celého studia.

„Udělat věc, které se bojíte, je první krok k úspěchu.“

Gandhí

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 DĚLENÍ OBALŮ	12
1.1 ZPRACOVATELSKÉ TECHNOLOGIE POLYMERŮ NA OBALOVÝ MATERIÁL	13
1.2 VYFUKOVÁNÍ TUBULÁRNÍCH FÓLIÍ.....	13
1.2.1 Linka na vyfukování 9 vrstvé bariérové fólií.....	14
1.2.2 Popis jednotlivých částí linky	16
1.2.2.1 Vytlačovací stroje	16
1.2.2.2 Filtr taveniny (síta).....	16
1.2.2.3 Vyfukovací (vytlačovací) hlava.....	17
1.2.2.4 Vozík hlavy.....	18
1.2.2.5 Chlazení tubusu.....	18
1.2.2.6 Měřicí zařízení-řízení a kontrola tloušťky stěny fólie	20
1.2.2.7 Odtahová jednotka (věž).....	20
1.2.2.8 Dvojité navíjecí zařízení	22
1.2.2.9 Zařízení pro povrchovou úpravu ionizací.....	22
1.2.2.10 Řízení s vizualizací na dotykovém displeji	24
1.2.2.11 Kontrola.....	25
2 BARIÉROVÁ FOLIE	26
2.1 POUŽITÉ MATERIÁLY PRO VÝROBU FOLIE	26
2.1.1 Polyethylen – PE	26
2.1.2 Polyethylen s nízkou hustotou – LDPE	27
2.1.3 Lineární nízkohustotní polyetylen - LLDPE.....	28
2.1.4 Polyamidy - PA	29
2.1.4.1 PA6	30
2.1.4.2 PA66	30
2.1.5 Ethylvinilalkohol - EVOH.....	31
2.2 SPECIFIKACE VRSTEV BARIÉROVÝCH FÓLIÍ.....	31
2.2.1 Nosná vrstva.....	31
2.2.2 Adhezivní vrstva	32
2.2.3 Bariérová vrstva	32
3 PROPUSTNOST PRO PLYNY	33
3.1 PERMEACE.....	33
3.1.1 Sorpce permeantu	34
3.1.2 Difuze permeantu	34
3.1.3 Metoda konstantního objemu	35
3.1.4 Gravimetrická metoda	36
3.1.5 Kvazi-izostatická metoda	37
4 MORFOLOGIE	38
4.1 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE SEM	38
4.2 RENTGENOVÁ DIFRAKCE-RTG.....	41
II PRAKTICKÁ ČÁST	43
5 STANOVENÍ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	44
6 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY A METODY MĚŘENÍ	45

6.1	PROPUSTNOST PRO VODNÍ PÁRU	45
6.2	POSTUP MĚŘENÍ PAROPROPUSTNOSTI	45
6.2.1	Příprava vzorků	46
6.2.2	Výsledky měření změny hmotnosti.....	47
6.2.3	Výsledky měření průchodu vodních par	50
6.2.4	Zhodnocení výsledků	50
6.3	POSTUP MĚŘENÍ PLYNOPROPUSTNOSTI	50
6.3.1	Příprava vzorků	51
6.3.2	Výsledky měření PE/PA	52
6.3.3	Zhodnocení výsledků PE/PA	54
6.3.4	Výsledky měření PE/EVOH	55
6.3.5	Zhodnocení výsledků	55
7	MORFOLOGICKÁ MĚŘENÍ.....	56
7.1	PŘÍPRAVA VZORKŮ, POSTUP MĚŘENÍ	56
7.2	SEM VÝSLEDKY MĚŘENÍ	57
7.3	RTG.....	63
7.4	VÝSLEDKY MĚŘENÍ RTG	64
	ZÁVĚR	68
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	70
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	74
	SEZNAM OBRÁZKŮ	76
	SEZNAM TABULEK.....	78
	SEZNAM GRAFŮ	79
	SEZNAM PŘÍLOH.....	80

ÚVOD

V dnešní době se na pomyslném žebříčku vědy a techniky nachází vývoj bariérových fólií, které nacházejí uplatnění v mnoha odvětvích zpracovatelského, převážně pak potravinářského průmyslu.

Bariérové fólie jsou využívány pro své vlastností jako odolnost proti UV záření, klimatickým vlivům, plyny, olejům, tukům, mikrobiálnímu napadení. Fólie zabraňují průběhu škodlivých procesů, kde v prostoru, uzavřeného bariérovou fólií, vznikne ochranné mikroklima. Díky nižší propustnosti vody, vodní páry, plynům jsou bariérové fólie schopny déle uchovávat zboží v původním stavu, a jsou spojeny s lepší skladovatelností a ochranou výrobků.

Další z výhod bariérových fólií je nízká hustota a hmotnost, která se využívá při přepravě. Obal je schopen snížit celkový objem hmotnosti přepravy a zároveň zajistit dlouhodobé skladování a udržení zboží s minimální péčí o něj v původním stavu a v suchu, což opětovně snižuje náklady zboží na konzervaci a nezbytnou kontrolu při skladování zboží.

V dnešní době se bariérové fólie vyrábějí převážně vytlačováním tubulárních fólií pomocí koextruzních vytlačovacích strojů. Počet vrstev není omezen. V současnosti se vyskytují na trhu 3-11 vrstvé bariérové fólie.

Jednou z firem, která se zabývá výrobou těchto fólií je firma Invos spol. s r.o., která byla založena v roce 1991 se sídlem na Svárově, během svého působení na trhu získala řadu ocenění za své výrobky. V současnosti se firma zaměřuje na výrobu devíti vrstvé bariérové fólie, kterou dále sami zpracovávají na sáčky a tašky, s možností následného potisku. K výrobě bariérové vícevrstvé fólie používají linku dodanou Kanadskou firmou Macro.

Diplomová práce se zabývá výrobou devítivrstvé bariérové fólie, popisem linky, použitými materiály pro její výrobu. V praktické části jsou popsány metody měření permeačních vlastností a strukturou materiálu, rentgenová difrakce (RTG), skenovací elektronová mikroskopie (SEM).

Cílem práce je změřit propustnost bariérové fólie pro plyny a vodní páru u vybraných vzorků různé tloušťky.

I. - TEORETICKÁ ČÁST

1 DĚLENÍ OBALŮ

Obalový materiál lze rozdělit dle několika hledisek. Jedním z hlavních faktorů pro rozdělení obalu je použití materiálu, z něhož byl obal vyroben. Tím může být dřevo, kov, sklo, papír a v neposlední řadě plast.

Při volbě vhodného obalu je nutno přihlížet k faktorům, jako je velikost výrobku, tvar, materiál výrobku, místo uskladnění, pro jaký průmysl byl vyroben atd.

V potravinářském průmyslu se velmi osvědčily plastové obaly pro jejich mnohostranné použití a vlastnosti (nízká hmotnost, snadná zpracovatelnost, dostupnost surovin k jejich výrobě).

Tyto obaly lze vyrábět několika zpracovatelskými technologiemi: vstřikování, vytlačování, tvarování a zejména vyfukování, které budou popsány v následující kapitole. [10]



Obr. 1 Typy obalů

1.1 Zpracovatelské technologie polymerů na obalový materiál

Vstřikování

Vstřikování je způsob tváření plastů, při kterém je dávka zpracovávaného materiálu z pomocné tlakové komory vstříknuta vysokou rychlostí do uzavřené dutiny formy, kde ztuhne do finální podoby. Tlaková komora je součástí stroje a zásoba vstřikovaného materiálu se v ní v cyklech doplňuje. Tato technologie umožňuje ekonomicky produkovat kvalitní, a dostatečně přesné výrobky z velkého množství různých polymerů a pro potravinářský průmysl se touto technologií vyrábějí převážně kelímky na jogurty a lahve polyethylentereftalátu (PET), krabičky, víčka atd.[1]

Vytlačování

Vytlačování - jedná se o způsob tváření materiálu profilovým otvorem do volného prostoru. Vyráběné polotovary, se následně zpracovávají na konečný výrobek. Pro výrobu fólií se používá širokoštěrbinová vytlačovací hlava. Z takto vyrobené fólie se dále mohou vyrábět jinou technologií kelímky, víčka, tácky, sáčky...

Technologii výtlačného vyfukování lze vyrábět polotovary pro výrobu dutých výrobků, jako jsou kanystry, sudy, lahve. [1]

Tvarování

Tvarování je výrobní postup, u kterého polotovar ve tvaru desky nebo fólie mění svůj tvar bez většího přemístování částic hmoty. Tvarování se provádí za tepla a tlaku, kdy teplota tvarovaného materiálu je mezi teplotou měknutí a teplotou tavení. Tvarovaným materiálem může být deska, folie, trubka. Tvarováním za tepla lze zpracovávat pouze termoplasty. Výrobkem pak může být kelímek, víčko, krabička. Tyto výrobky mívají jednoduchý tvar. Při tomto způsobu zpracování bývá velké množství odpadu. [42,48]

Nejrozšířenější technologií pro výrobu tenkovrstvých bariérových fólií pro obalový materiál je vyfukování. Následující kapitola popisuje výrobu devíti vrstvé bariérové tubulární fólie.

1.2 Vyfukování tubulárních fólií

Vyfukování tubulárních fólií je založeno na vytlačování trubky s tloušťkou stěny 0,5-2 mm a následném rozfouknutí pomocí stlačeného vzduchu. Na začátku procesu vyfuko-

vání se do extrudéru z násypky přivádí granule polymeru. Granule jsou pomocí šneku dopravovány, homogenizovány a taveny. K homogenizaci dochází pomocí šneku umístěného v komoře šneku. Poté se polymerní tavenina vytlačuje přes kruhovou hubici do volného prostoru. Při prvním zajíždění linky je nutné konec tubusu stlačit a spojit jej s naváděcím lanem, pomocí kterého se vyvede vzhůru, ke svěřacím válcům. Ve stejnou chvíli dojde k rozfouknutí tubusu do požadované šířky. Tento proces je nutné provádět opatrně, aby nedošlo k protržení tubusu. Výsledný tubus je orientována biaxiálně.

Tubus je chlazen dvakrát-z vnější strany pomocí vzduchového prstence, a z vnitřní strany pomocí chladicího systému *IBC (Internal bubble cooling)*. K měření se používá radiační čidlo (bezdotykové nedestruktivní měření).

Po dosažení bodu zamrznutím je již tubus v tuhém stavu s konečnými mechanickými a optickými vlastnostmi. Pro stabilizaci tubusu se používá kalibrační klec. Dostatečně ochlazený tubus je složen za pomoci skládacích desek na plochou fólii, která může být dále použita v podobě rukávu, nebo jednostranně či oboustranně oříznutá. Součástí linky může být také zařízení na povrchovou úpravu kvůli pozdějšímu potisku.

Na konci každé linky je umístěno navíjecí zařízení. Tubus se navíjí na papírové dutinky.

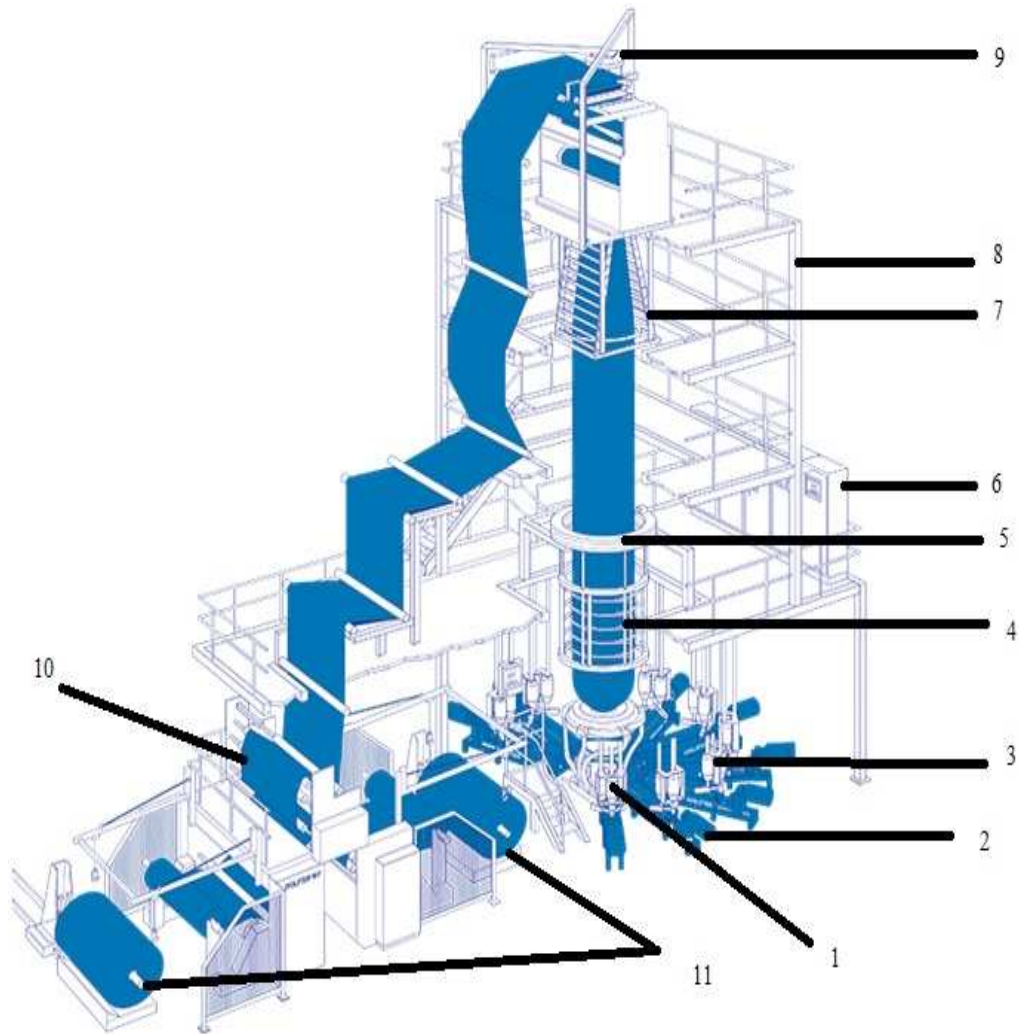
Pro výrobu vícevrstevných fólií je postup stejný, jen je užita sdružená vytlačovací hlava, ke které jsou připojeny jednotlivé extrudéry.[2,42,4,16]

1.2.1 Linka na vyfukování 9 vrstvé bariérové fólií

Linka na vytlačování 9- vrstvé bariérové folie je technologické zařízení, které produkuje fólii ze směsí nízkohustotní polyethylen (LDPE), lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE), polypropylen (PP), polyamid (PA), ethylen vinyl alkohol (EVOH), dále adhezivních polymerů, expandovaných polymerů a z napěňovacích plynů.

Tubulární fólie vytlačována stacionární hlavou směrem nahoru je skládaná, odtahována a navíjena rotačním odtahem na papírové dutinky. Rotační odtah je uložen na nosné podestě. Součástí linky je zařízení pro úpravu koronovým výbojem, sloužící k umožnění potisku.

[3,4,14]



Obr. 2 Schematické uspořádání linky

1-vyfukovací hlava, 2-vytlačovací extruderů,3-násypka,4-kalibrační koš,5-chladicí kroužek,6- řídicí systém,7-skládací desky,8-odtahovací věž,9-oscilační horní od-tah,10-sekundární odťah/rozřezávání fólie,11-navíječky fólie

Devítivrstvá linka zahrnuje:

- Devět extruderů s gravimetrickými dávkovači,
- Elektrický rozvaděč s ovládním,
- PCL - řízení s vizualizací,
- PlastControl systém pro dávkování surovin a přísad včetně měření tloušťkového profilu,
- Pneumatické nasávače polymerního granulátu,
- Vyfukovací hlava,
- Vzduchový kroužek s regulačními ventily,

- Věž s odtahovacím zařízením,
- Ionizační zařízení,
- Kalibrační koš pro tubus,
- Řízení a kontrola tloušťky stěny fólie
- Oscilační horní odtah,
- Stranové vyrovnávání fólie,
- Sekundární (střední) odtah/rozřezávání fólie,
- Navíječky fólie (dvojitě),

1.2.2 Popis jednotlivých částí linky

1.2.2.1 Vytlačovací stroje

Hlavní součástí linky je devět vytlačovacích strojů. Každý vytlačovací stroj má vlastní gravimetrické dávkování.

Čtyři základní vytlačovací stroje se šnekem Ø 63,5 mm zásobují hlavu materiálem do vrstvy A, B, H, I. Dalších 5 vytlačovacích strojů se šnekem Ø 50,8 mm dodávají materiál do vrstev C, D, E, F a G. Pouzdra všech vytlačovacích strojů jsou vybaveny vždy pěti topnými pásy. Každá zóna je vybavena ventilátorem usnadňující její chlazení. Každý stroj je vybaven systémem dopravy granulí, který provádí míchání a dodávku do extruderů v patřičném poměru. Granulát je přiváděn do násypek, které uchovávají a dávkují granulát do vstupů extruderů. Všechny jsou poháněny elektrickými DC motory (stejnoseměrné motory). Krouticí moment je přenášen přes převodovku na šnek vytlačovacího stroje. [4]

1.2.2.2 Filtr taveniny (síta)

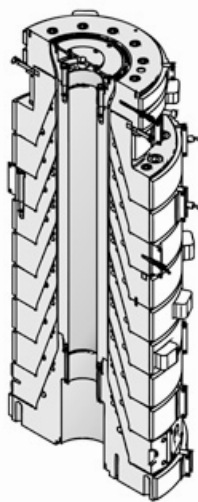
Síta se nachází mezi vytlačovacím strojem a vyfukovací hlavou a slouží k odstranění nečistot z taveniny. Vytlačovací stroje jsou vybaveny pákovým mechanismem pro výměnu sít. Síta se mění při zastavené lince a při vysokém tlaku v tavenině. K filtraci se používá kombinace 3 kusů sít na každý vytlačovací stroj. [4]



Obr.3a- pákový mechanismus výměny sít,3b- zanesená síta

1.2.2.3 Vyfukovací (vytlačovací) hlava

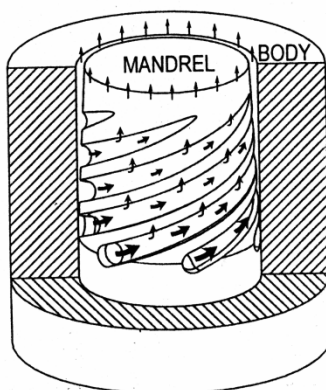
Klíčovou úlohu při procesu vyfukování má vyfukovací hlava, která zajišťuje rozvádění taveniny plastu do požadovaného tvaru tubulární fólie. Taveniny z jednotlivých vytlačovacích strojů protéká přes síta a teče do vyfukovací hlavy. Ve vyfukovací hlavě se postupně rozvádí a spojují jednotlivé toky tavenin *spirálovým mandrelem* a dopravují do kruhové výstupní štěrbině. Vystupující tubus se rozfukuje na požadovaný průměr vzduchem, přiváděným přes vyfukovací hlavu. Předpokládaný výkon až cca 300 kg/hod Světlost výstupní štěrbině je 1,5 mm. [4,14,18,28,29,30,33]



Obr. 4 Řez vyfukovací hlavou

1.2.2.3.1 Spirálový mandrel(trn)

Spirálový mandrel rozděluje tok polymerní taveniny do vhodného počtu spirálových drážek, jejichž hloubka se po směru toku neustále snižuje. Díky spirálovému mandrelu (trnu) je zajištěna dobrá distribuce taveniny na výstupu. Spirálový mandrel zajišťuje nízkou tlakovou ztrátu. Mezi velkou výhodou patří absence stokových čar, které jsou, zvláště u tubulárních fólií nežádoucí, neboť v těchto místech dochází k přetržení fólie.[5,16,17,30,33]



Obr. 5 Spirálový mandrel

1.2.2.4 Vozík hlavy

Vozík hlavy trvale nese vyfukovací hlavu. Součástí konstrukce je rozvod chladícího vzduchu se vstupy připojenými na chladicí kroužek. Vozík slouží k nastavení hlavy do osy vyfukování fólie a k manipulaci s hlavou při její montáži a demontáži. [4]

1.2.2.5 Chlazení tubusu

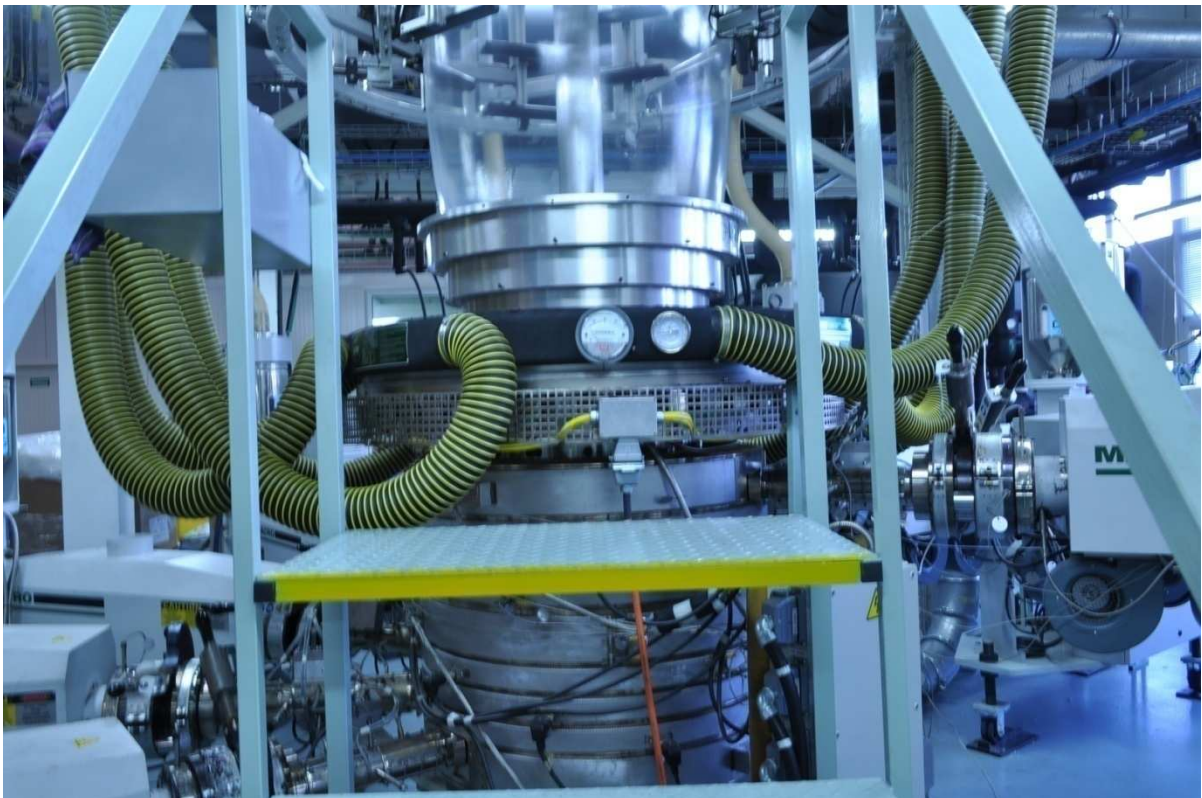
Chlazení slouží k ochlazení vyfukované taveniny vystupující z vyfukovací hlavy. Vnější chlazení fólie zajišťuje ventilátor umístěný na plošině a zásobovaný chlazeným vzduchem o teplotě 15 – 25 °C z kompresorovny. Vyfukovací hlava je opatřena zařízením pro vnitřní chlazení vyfukované fólie IBC pro zvýšení účinnosti chlazení a tím výkonu linky. Výměnu vzduchu vnitřního chlazení zajišťují dva ventilátory. [4]

1.2.2.5.1 Vzduchový kroužek

Vzduchový kroužek zajišťuje rovnoměrné rozvádění a regulaci průtoku chladícího vzduchu podél vyfukované fólie. Kroužek je umístěn na osazení vyfukovací hlavy a skládá se z tělesa kroužku opatřeného systémem pro rozvod vzduchu a chladících hubic pro chlazení výstupní štěrbinu hlavy. Chladící kroužek obsahuje ventily, které jsou napojeny na řídicí jednotku, a na základě změřeného profilu kroužek otevírá a zavírá ventily, aby byl zajištěn co nejlepší tloušťkový profil fólie. Kroužek ochlazuje tedy tubus, aby získal lepší rozměrovou stabilitu a rovnoměrnou tloušťku stěny. [4]

1.2.2.5.2 IBC systém vnitřního chlazení tubusu

Vnitřní chlazení tubusu - IBC (Internal bubble cooling) slouží k chlazení tubusu z vnitřní strany prostřednictvím foukání ochlazeného vzduchu na vnitřní obvod tubusu. Jedná se o systém tzv. talířů, na nichž je umístěna trubka. Přes talíře se do tubusu fouká studený vzduch, který se přes horní konec komínu vnitřního chlazení odsává, aby se regulovalo množství vzduchu. [4,28]





Obr. 6a vzduchové talíře systému chlazení IBC, 6b-vnitřní komín chlazení IBC

1.2.2.6 Měřicí zařízení-řízení a kontrola tloušťky stěny fólie

Měřicí zařízení obsahuje uzavřené zdroje záření s nuklidem. Radioaktivní látka je hermeticky uzavřena v nepropustném pouzdře, které zabraňuje jejímu rozptýlu do okolí. Uzavřený zdroj je zdrojem záření gama. Zařízení slouží k měření tloušťkového profilu fólie a na základě měření odesílá údaje přes systém do vzduchového kroužku, který otevírá a zavírá regulační ventily, čímž ovlivňuje proudění vzduchu kroužkem, a tím vyrovnává tloušťkový profil po celém obvodu. Měřicí zařízení je umístěno na rotačním podstavci, který zajišťuje, že se měřicí zařízení může pohybovat podél obvodu tubusu. Zařízení je opatřeno záklopkou, která je v případě nečinnosti zavřená, aby nedocházelo k úniku radiace. [4]

1.2.2.7 Odtahová jednotka (věž)

Odtahová jednotka slouží k odtahování vyfukovaného tubusu z vyfukovací hlavy. Ve spodní části věže je koš se stavitelným průměrem pro rozměrovou stabilizaci tubusu

opatřený čidly, které při změně rozměru automaticky rozevírají a stahují koš, a současně měří šířku tubusu. Součástí odtahové jednotky jsou skládací desky s bočními klíny. Skládací desky slouží ke skládání tubulární fólie na plošný útvar. Odtahová jednotka včetně skládacího zařízení vykonává oscilační pohyb, aby se na návínou vyrovnaly případné tloušťkové rozdíly. Odtah je ve výšce 15 m. [4]



Obr. 7 Skládací desky

1.2.2.8 Dvojité navíjecí zařízení

Linka je vybavena navíječkami, které slouží k navíjení tubusu. Na hřídeli je upnuta papírová nebo plastová dutinka. Navíječky umožňují navíjení fólie ve formě tubusu, polotubusu nebo jednoduché fólie. Navíječka táhne fólii a navíjí do rolí.

Navíjecí zařízení má následující základní části: rám stroje, vodící válečky, boční rozřezávací a ořezávací zařízení, odtahovací válce, dvě samostatné navíjecí jednotky se zařízením pro zakládání dutinek, příčným řezáním fólie a zvedáním návinů. Lze nastavit automatický řez a výměnu návinu. [4]

1.2.2.9 Zařízení pro povrchovou úpravu ionizací

Ionizační zařízení slouží k úpravě povrchu tubusu před potiskem *koronovým výbojem* a má za úkol zvýšení povrchového napětí fólie tak, aby se zlepšila adheze potiskovacích hmot. Provádí se oboustranná ionizace. Povrchové napětí 44 dyn/cm [4]

1.2.2.9.1 Úprava povrchu pomocí koronového výboje

Tato metoda se používá pro úpravu povrchového napětí fólie z polymeru, hliníkových fólií, papíru a kartonu před potiskováním, laminováním nebo povlakováním. Tato úprava povrchu zvyšuje přilnavost mezi vrstvami při laminování, přilnavost povlaků a inkoustů k materiálu. Typ úpravy povrchu závisí na několika faktorech:

- Intenzita koronového výboje
- Rychlost pohybu materiálu
- Druh modifikovaného materiálu
- Fyzikální vlastnosti povrchu
- Teplotě a vlhkosti okolí

Vzájemná přilnavost dvou materiálů závisí na několika faktorech, jako je polarita povrchů, která umožňuje mechanickou a částečně chemickou přilnavost.

Princip koronového výboje

Koronový výboj je vytvářený pomocí ionizace vzduchu mezi dvěma elektrodami. Na elektrody je přiváděno vysoké napětí a výboj proudu o vysoké frekvenci na

fólii vytváří ve stejný okamžik světélkující záření. Napětí potřebné pro penetraci atmosférického vzduchu a pro vytvoření vodivé plasmy je závislé na šířce vzduchové mezery mezi elektrodami. Když napětí dosáhne určité hodnoty, vzduch je ionizovaný a stává se vodičným, zatím co napětí prudce poklesne. Tak vzniká svítivý oblouk s charakteristickou fialovou barvou. Vzniklé kyslíkové a dusíkové radikály a omezené elektrony jsou urychlovány v elektrickém poli a předávají svoji energii na povrch polymeru.

Vytvářené ionty penetrují povrch až do hloubky 10 mikrometrů v závislosti na jejich kinetické energii. Tyto ionty atakují polymerní řetězce na povrchu materiálu a reakcí vznikají peroxidy, ketony, karboxyly a jiné sloučeniny.

Polymery jsou tak upravovány oxidačními procesy. Metoda koronového výboje je účinná a ekonomická.

Pro korónový výboj se používají různé elektrody:

- Elektrody s břity
- Drátové elektrody
- Elektrody tvaru U
- Křemíkové a keramické elektrody (nejrozšířenější)

Elektrody se skládají z vnitřního vodiče a jsou opatřeny keramickým dielektrikem pro získání rovnoměrného výboje. Jedna nebo dvě strany fólie jsou upraveny při jednom průchodu, záleží na způsobu pohybu upravované fólie přes válce. Křemíkové a keramické elektrody lze použít pro vodivé i nevodivé materiály. Při návrhu koronového zařízení je třeba vzít v úvahu vytváření ozonu, který lze přeměnit na kyslík pomocí katalyzátoru.

Cílem korónové úpravy je zvýšit přilnavost povrchu modifikovaného materiálu. Je měřen stupeň úpravy, vyjádřený jako intenzita přilnavosti, nebo povrchové napětí získané na upravené fólie. Chemické změny na povrchu způsobené oxidací mohou být sledovány pomocí spektrální analýzy.

Povrchové napětí je nejvhodnější hodnota pro ohodnocení stupně úpravy a pro předpověď charakteristik přilnavosti. Hodnota je definovaná jako fyzikální práce vyžadovaná pro zvýšení velikosti plochy nebo posunutí hranice plochy na jednotku plochy. Hodnota je vyjádřena v jednotkách dyn/cm.

Jednou z metod pro určení povrchového napětí je metoda založená na sadě testovacích kapalin s různým povrchovým napětím, které jsou aplikovány na zkoušený povrch

pomocí měkkého kartáčku. Jestliže aplikovaná kapalina vydrží na povrchu stabilní nejméně dvě vteřiny, je povrch napětí zkoušeného materiálu stejné jako povrchové napětí kapaliny. Jestliže film plave na povrchu nebo se stahuje, znamená to, že povrchové napětí je vyšší nebo nižší. Přesná hodnota se potom určí s odpovídající testovací kapaliny. [44]

1.2.2.10 Řízení s vizualizací na dotykovém displeji

Slouží k automatickému řízení procesu vytlačování, jeho kontrole a evidenci provozních dat. Systém zabezpečuje automatické gravimetrické zásobování vytlačovacích strojů surovinami a dávkování přísad (barevných koncentrátů), dále průběžné měření tloušťkového profilu vyfukované fólie kapacitním snímačem včetně vizualizace a záznamu dat.



Obr. 8 Řídící systém

1.2.2.11 Kontrola

- a) kontrola rozměrů tubusu - šířky
 - tloušťky
- b) kontrola probarvení a barevného odstínu fólie
- c) kontrola rozsahu povrchové úpravy koronovým výbojem podle výrobního předpisu
(průvodky výroby)
- d) kontrola hmotnosti návinů
- e) kontrola funkčnosti měřícího zařízení [4]

2 BARIÉROVÁ FOLIE

Bariérové fólie v obalovém průmyslu, převážně pak potravinářství, znamenají překážku pro různé plyny, UV záření, pachy, prach, tuky atd. Tyto fólie mají za úkol nepropouštět vodní páry, tuky, vykazují velkou odolnost proti oděru. [11]

Tento typ fólie lze použít nejen pro potraviny, ale také pro ochranu strojních součástí, které je nutno chránit před nečistotami a vlhkem. Takto vyrobená fólie se může následně potiskovat, lepit svařovat.

Vlastnosti polymeru, které se používají k výrobě bariérových fólií, značně ovlivňuje jejich struktura. Tyto polymery vykazují vysoký stupeň polarizace, odolnosti proti propustnosti plynů, vodním parám, mají velmi dobrou interakci mezi řetězci, vysokou teplotu skelného přechodu.

Vlastnosti bariérových fólií ovlivňuje pořadí jednotlivých vrstev jejich tloušťka a také chemické složení. Při určování pořadí jednotlivých vrstev je třeba dodržovat několik zásad. Vrstva, která je v přímém kontaktu potravinami musí být vyrobena ze zdravotně nezávadného polymeru (PE, PP, PETP). Vrstva, která tvoří vnější část fólie, musí splňovat specifické požadavky, mezi které bezesporu patří UV záření, oděruschopnost, odolnost proti rozpouštědlům, olejům, vodě a mnoha dalším aspektům. [6,14,15,20,40,42]

2.1 Použité materiály pro výrobu folie

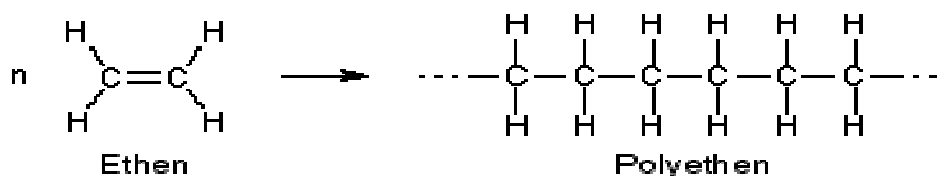
2.1.1 Polyethylen – PE

Patří do skupiny polyolefinů, které patří mezi nejvíce vyráběné polymery. Důvodem jsou levné suroviny k výrobě (ropa, zemní plyn), snadná zpracovatelnost a v neposlední řadě specifické užité vlastnosti.

PE je vyráběn různými postupy a tvoří širokou škálu produktů s rozmanitými vlastnostmi, ty jsou výsledkem rozdílů v míře krátkého větvení polymerních řetězců a tím i v obsahu krystalické fáze a rozdílů v molekulové hmotnosti jednotlivých typů PE: Produkty s různým stupněm krystalinity se liší hustotou, a právě hustota se stala základem pro třídění polyetylenů. Základními typy jsou LDPE, HDPE, LLDPE. Rozdíly ve tvaru polymerních řetězců tří základních typů jsou důsledkem různých polymeračních mechanismů a kopolymerace s α -olefiny.

Obecné vlastnosti PE

- hustota 890-960 kg/m³
- teplota použití -85°- +80°C
- malá propustnost vody
- nízká odolnost proti oděru
- dobré elektroizolační vlastnosti
- snadná opracovatelnost
- odolnost vůči polárním rozpouštědlům, kyselinám, zásadám, olejům[7,9,19,41,42]



Obr. 9 Vzorec PE

2.1.2 Polyethylen s nízkou hustotou – LDPE

LDPE se vyrábí radikálovou polymerací při vysokých teplotách a extrémně vysokých tlacích. Je to měkký, pevný a ohebný druh polyetylenů vzhledem k jeho vysoce rozvětvené struktuře. Hustota LDPE je mezi 915-935 kg/m³.

V dnešní době se používají dva postupy výroby – polymerace v autoklávech a v trubkových reaktorech. Autokláv pracuje adiabaticky. Trubkový reaktor je chlazen vodním pláštěm. Rozsah výrobního tlaku autoklávu je mezi 100-220MPa a u trubkového reaktoru mezi 200-350MPa. Oba uvedené typy reaktorů vyrábí produkty s rozdílnou molekulovou strukturou a jsou používány v různých aplikacích dle výrobku. Aby byly modifikovány aplikační vlastnosti polymeru, jsou měněny různé iniciační systémy a činidla přenosu řetězce. Typickým iniciátorem je kyslík nebo organický peroxid. Pro kontrolu rozložení molární hmotnosti vyráběných polymerů jsou přidávány do nástřiku monomeru polární modifikátory nebo alifatické uhlovodíky. Provozní tlak je kontrolován ventilem na výstupu

z reaktoru. Protože se směs s etylenu a polymeru ohřívá díky redukci tlaku, je reakční směs chlazená ve výměníku tepla na výstupu z reaktoru. Polymer a nezreagovaný plyn jsou oddělovány v prvním separátoru pracujícím při 20-25 MPa. Nezreagovaný plyn je poté chlazen chladící vodou v sérii chladičů. [7,19,32]



Obr. 10 Molekulární struktura LDPE.

2.1.3 Lineární nízkohustotní polyetylen - LLDPE

Lineární nízkohustotní polyetylen má nízkou krystalinitu vzhledem k velkému počtu krátkých řetězců. Z toho důvodu má nízkou hustotu (méně než 940kg/m^3). LLDPE se používá k výrobě ohebných ale i pevných produktů. Často je používán v kombinaci s jiným typem PE k výrobě tenkých, ale i vícevrstevných fólií. Díky vysoké pevnosti dobře drží tvar. [7,32]

Výroba LLDPE

- V roztoku- v roztoku je polymer rozpuštěn ve směsi rozpouštědlo komonomer. Obvykle je obsah polymeru v reaktoru pro výrobu z roztoku udržován mezi 10-30%.hm. Uhlíkovodíkové rozpouštědlo C6-C9 je běžně používané ředidlo při výrobě z roztoku. Jako komonomery jsou používány α -olefiny v řadě od propylenu k 1decenu. Výroba v roztoku je velmi vhodná pro vytváření kopolymerů na bázi vyšších α -olefinů, jako 1hexen a 1oktenu. Pro výrobu v roztoku mohou být použity jako katalyzátory Zigler-Natta a tak katalyzátory ba bázi metalocenů.
- V plynné fázi-ethylenu s homopolymerem se vodík přivádí do spodní části reaktoru s fluidním ložem, do kterého se vstříkuje katalyzátor. Polymerace probíhá při 60-100°C a tlaku 22 barů. Polymerní částice jsou udržovány ve fluidním stavu pomocí proudu plynu. Polymer opouští reaktor jako bílý prášek a odtud je poslán do odplynovače.kde se odstraní nezreagované olefiny. Výhody této výroby jsou nízké náklady a nízká provozní teplota. [7,19,32,42]



Obr. 11 Molekulární struktura LLDPE

2.1.4 Polyamidy - PA

PA jsou lineární polymery obsahující amidové skupiny-CONH-. Polyamidy patří mezi tzv. konstrukční plasty, používané především k výrobě namáhaných technických součástí. Vynikají vysokou mechanickou pevností při statickém a dynamickém namáhání, nízkým tečením při dlouhodobém zatížení a používání v širokém rozsahu teplot. Vyrábí se několik druhů polyamidů, které se liší svým chemickým složením a způsobem výroby, ale jejich základní vlastnosti se podobají. Označují se čísly, které charakterizují počet uhlíků výchozích sloučenin. Vyrábí se čtyřmi způsoby:

- Polykondenzace dikarboxylových kyselin a diamidů
- Polykondenzací α -aminokarboxylových kyselin
- Polymerací cyklických laktas
- Polykondenzací dichloridů aromatických dikarboxylových kyselin s aromatickými diamidy

Polyamidy mají vynikající bariérové vlastnosti, velmi malou propustnost pro kyslík, oxid uhličitý, aromatické látky, odolné proti tukům. Jsou zdravotně nezávadné. Polyamid je silně hygroskopický- schopnost absorpce vlhkosti. [7,34,48]

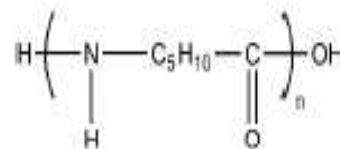
2.1.4.1 PA6

Monomerem pro výrobu je kyselina 6-aminokapronová. Vyrábí se dvěma způsoby:

- **Aminová polymerace** laktas probíhá dostatečně rychle při teplotách nad 150°C. Pro iniciaci se užívají alkalické kovy. Technologie výroby byla zjednodušena katalýzou reakce komplexními sloučeninami, jejichž reakcí s laktanem vzniká iniciátor bez vedlejších zplodin., které inhibují polymeraci.
- **Hydrolytická polymerace** kaprolaktanu je stupňovitou polymerací-zvláštní typ polyadice. Vzniká polykaprolaktam přes stupeň kyseliny 6-aminokapronové. Jako aktivátor se používá krom vody i dalších přípravků (kyselce reagující látky, které působí jako katalyzátor hydrolyzy nebo jako stabilizátor molekulové hmotnosti vznikajícího polymeru.

Vlastnosti PA6

- Hustota 1130kg/m³
- Tvrdý, světle žlutý polymer
- Teplota použití -70° až +100°C
- Houževnatý, odolný vůči UV záření, oděru, navlhavý[34,39,42,43,48]



Obr. 12 Vzorec PA6

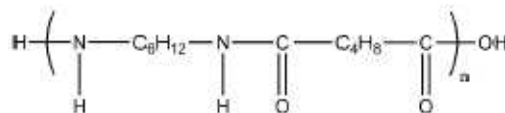
2.1.4.2 PA66

Vyrábí se polykondenzací s monomerů kyseliny adipové a hexametylendiaminu. Polymerace probíhá ve dvou stupních.

V prvním stupni vzniknou krystalické nylonové soli z množství ekvimolárních diaminů a kyselin. V druhém stupni se zahříváním roztoku soli a metanolu na teplotu 220-230°C vytvoří oligomer rozpustný ve vodě a po jejím odstranění dojde k dokončení polykondenzace. Následný produkt je pak pomocí dusíky vytlačen z autoklávu a následně zgranulován. Polyamid 66 se vyrábí s vysokým polymeračním stupněm, má vyšší teplotu tání, větší pevnost a menší navlhavost.

Vlastnosti PA66

- Hustota 1140kg/m³
- Neodolává kyselinám a alkáliím
- Teplot\ použití -80° až +120°C
- Vyšší teplota tání, vyšší pevnost, nižší navlhavost než PA6[34,43,46]



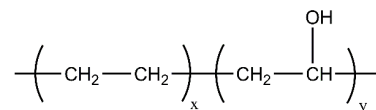
Obr. 13 Vzorec PA66

2.1.5 Ethylenvinilalkohol - EVOH

Vyrábí se hydrolýzou polyvinylacetátu. Kopolymery EVOH mají snadnou zpracovatelnost a tvoří výbornou bariéru pro plyny, vůně, pachy a rozpouštědla. V potravinářství má EVOH velký význam, neboť tvoří velkou bariéru pro plyny, je odolný pro oleje, aromatické uhlovodíky, organické výpary. EVOH je krystalický, vykazuje vysokou pevnost v tahu a pružnost.

Vlastnosti EVOH

- Odolný vůči olejům a parám organických látek
- Váže přísady a lepidla dobře spojuje jednotlivé vrstvy
- Výborná pevnost, houževnatost a průzračnost
- Vysoké bariérové vlastnosti vůči plynům, především kyslíku, odolnost proti zápachu[7,12,13,19,35,42]



obr. 14 vzorec EVOH

2.2 Specifikace vrstev bariérových fólií

2.2.1 Nosná vrstva

Nosná vrstva tvoří základ bariérových fólií. V případě bariérových fólií použitých v potravinářském průmyslu musí nosný materiál vykazovat zdravotní nezávadnost. Dále použité materiály zajišťují odolnost proti vodní páře, výborné mechanické vlastnosti a dobrou svařitelnost. Nosnou vrstvou u vybraných vzorků tvoří LDPE. [48]

2.2.2 Adhezivní vrstva

Adhezivní vrstva „tzv. Tie vrstva“, se používá mezi dvěma materiály, které mají mezi sebou špatnou přilnavost. Mezi materiály se špatnou přilnavostí patří např. PA nebo EVOH, proto je nutno tyto materiály mezi sebou spojovat pomocí speciální adhezivní vrstvy. Jako adhezivní vrstva je použit LLDPE. [48]

2.2.3 Bariérová vrstva

Bariérová vrstva tvoří překážku pro průchod plynů (O_2, CO_2) a pro vodní páru. Schopnost propouštět plyny závisí na hustotě uspořádání makromolekul. Polymery s lineární strukturou bez polárních skupin jsou propustnější než vysokomolekulární látky s trojrozměrnou strukturou. Mezi polymery, které tvoří bariéru, patří PA, EVOH. [48]

3 PROPUSTNOST PRO PLYNY

Charakteristickou vlastností bariérových fólií je propustnost pro permanentní plyny, páry organických látek, vlhkost, která se může měnit v rozsahu několika řádů. Snadnost pronikání látek vrstvou polymeru je závislá na řadě faktorů, z nichž nejdůležitější je struktura polymeru-vlastnosti a uspořádání makromolekul a parametry permeantu, tj. pronikající látky.

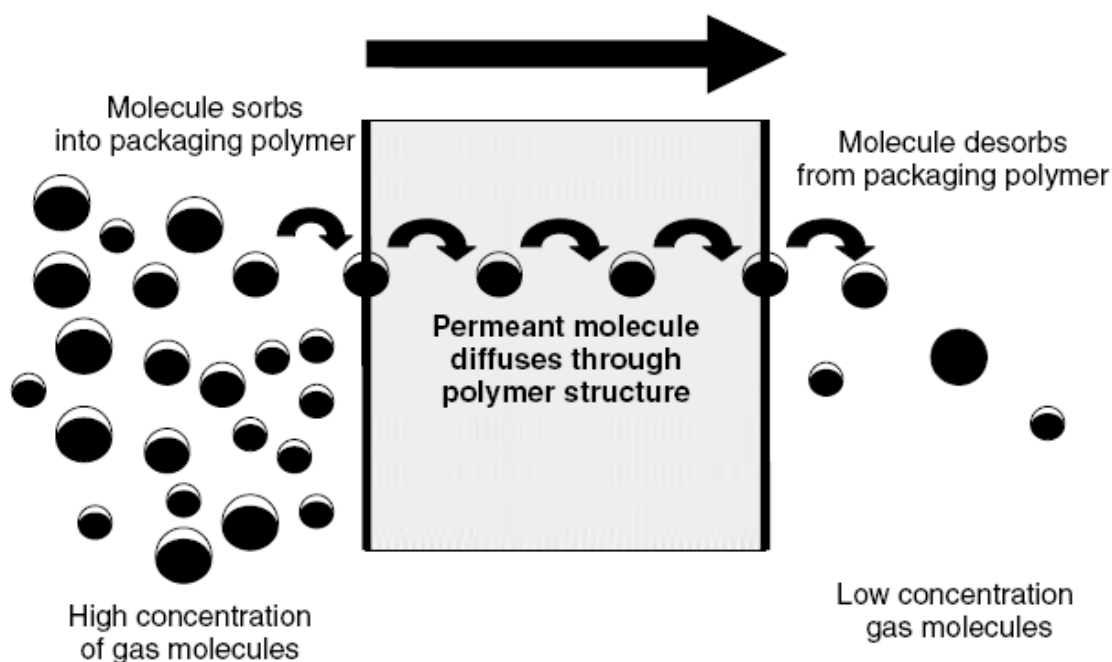
Při pronikání látek vrstvou polymeru se uplatňují dva druhy transportu:

- 1) Pórovitý efekt- transport mikroskopickými póry, trhlinami, atd.
- 2) Rozpouštěcí a difuzní efekt- princip aktivované difúze

Pórovitý efekt ovlivňuje propustnost každé tenké fólie, s rostoucí tloušťkou rychle klesá, až je jeho vliv zcela eliminován. Propustnost probíhá na principu aktivované difúze, kdy se pronikající látka sorbuje na povrch obalového materiálu, rozpouští se v něm a v důsledku koncentračního gradientu proniká difusí polymerní matricí až k povrchu na druhé straně, kde se resorbuje do okolí. [36,45,46]

3.1 PERMEACE

Prostup molekul plynů či jiných látek skrze daný materiál. Jedná se o difuzní proces, jehož hnací silou jsou rozdílné koncentrace plynů na obou stranách tělesa.



Obr. 15 Model permeace plynu

Rychlost prostupu permeantu je mírou bariérových vlastností daného obalového materiálu. Tato rychlost je definována:

$$R \frac{Q}{At}$$

Kde Q-je definováno jako množství prošlého permeantu, které prošlo plochou vzorku A za čas t.

Tloušťka materiálu společně s koncentracemi permeantu ovlivňuje rychlost prostupu. Na základě těchto poznatků byl zaveden permeační koeficient P, který kompenzuje vliv tloušťky l, tlakového rozdílu Δp a umožňuje srovnání různých materiálů mezi sebou.

Výpočet permeačního koeficientu

$$P=R*\frac{l}{\Delta p} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$$

[8,36,45,46]

3.1.1 Sorpce permeantu

Je-li permeantem plyn pak při měření propustnosti sledujeme jeho parciální tlak na obou stranách obalového materiálu než koncentraci v povrchových partiích polymeru. Pro dostatečně nízké koncentrace, platí pro koncentraci látek v roztoku a její tenzi par nad hladinou Henryho zákon. [8,31]

$$c=S*p$$

kde	c	koncentrace permeantu ($\text{mol}*\text{cm}^{-3}$)
	S	koeficient rozpustnosti ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}.\text{Pa}^{-1}$)
	p	tlak permeantu (Pa)

3.1.2 Difuze permeantu

Vyjadřuje pohyb molekul z místa o vysoké koncentraci do místa o nízké koncentraci. Vyjadřuje množství látky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním spádu. Vztah mezi oběma rychlostmi difuzního toku a koncentračním gradientem je vyjádřen pomocí 1. Fickova zákona

$$J=D\frac{\delta c}{\delta x}$$

Kde	J	difuzní tok ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
	D	difuzní koeficient ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
	c	koncentrace permeantu ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
	x	vzdálenost ve směru difuze (cm)

Propustnost závisí nepřímo úměrně na tloušťce obalové fólie. Roste-li tloušťka obalového materiálu, propustnost se nule jen asymptoticky a od určité hranice je zvyšování tloušťky s ohledem na propustnost neekonomické. Pro vrstvené obalové materiály neidentifikované struktury je propustnost jediný možný způsob charakteristiky bariérových vlastností.

Pro stanovení propustnosti se používá několik principů, a to metody založené na měření vzrůstu tlaku, postupy založené na změnách koncentrace, metoda konstantního objemu, použití detekčních filmů a metody gravimetrické. [36,37,38,45]

3.1.3 Metoda konstantního objemu

Metoda stanovení permeability kompozitní membrány metodou konstantního objemu/ proměnného tlaku je založena na použití aparatury. Hlavními částmi aparatury jsou permeační cela, manometry pro dva rozsahy měřených tlaků a soustava ventilů umožňujících plnění aparatury a vlastní permeační měření.

Měření začíná nastavením výchozího tlaku otevřením ventilu S_1 , S_2 , S_4 . Po vyrovnaní požadovaného výchozího tlaku je uzavřen ventil S_1 a v čase $t=0$ je otevřen ventil S_3 . Ve zvolených časových intervalech se pak zaznamenává údaj o tlaku. Na straně permeátu je tlak udržován konstantní, atmosférický nebo snížený.

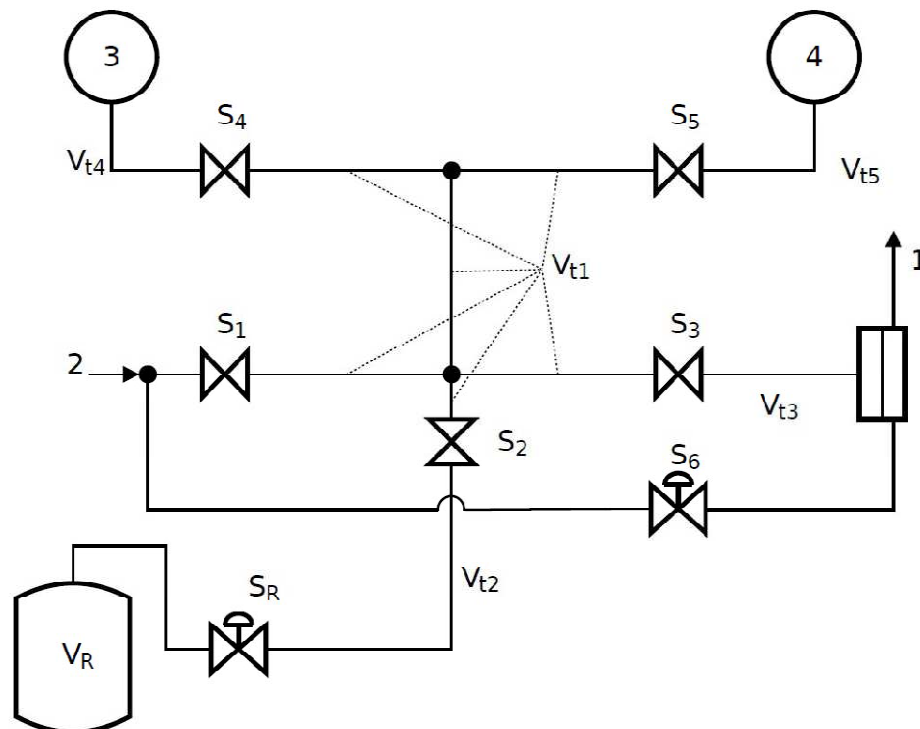
Při ideálním stavovém chování plynné složky, lze z bilance této látky v prostoru s vyšším tlakem použít rovnici:

$$-\frac{d\Delta p}{dt} = \frac{PjRTSm}{VLM} \Delta p = \beta i \Delta p \qquad \beta i = \frac{PiRTSm}{VLM}$$

Kde	Δp	okamžitý tlakový rozdíl,
	P_i	propustnost membrány pro složku i ,
	V	celkový objem prostoru s vyšším tlakem,
	LM	tloušťka membrány,

- SM plocha membrány,
 R univerzální plynová konstanta
 T absolutní teplota.

Z rovnice vyplývá, že tlak vstupuješ straně permeantu a je udržován konstantní, celkový objem V lze dle potřeby upravovat použitím různě velkých objemů. [27,37]



Obr. 16 Schéma permeační aparatury metoda konstantního objemu

1 – permeační cela, 2 – vstup plynu, 3 – manometr pro rozsah tlaků do 150 kPa, 4 – manometr pro rozsah tlaků do 2,5 MPa, V_{t1} – V_{t5} objemy jednotlivých sekcí, S_1 – S_5 , uzavírací ventily, S_R, S_6 – redukční a regulační ventily, V_R – zásobník permeátu

3.1.4 Gravimetrická metoda

Slouží k měření prostupu vodní páry skrz polymerní film, závisí na určitých podmínkách měření. Pro měření se používá hliníková miska, do které se umístí vzorek polymerní fólie. Uvnitř misky je nutné udržovat nízký tlak vodní páry, a proto se používá pohlcovač vlhkosti. Vzorek fólie se uloží do skříně kde je relativní vlhkost 90%, při 100% relativní vlhkosti by došlo ke kondenzaci vodní páry. [38]



Obr. 17 Měření propustnosti gravimetrickou metodou

3.1.5 Kvazi-izostatická metoda

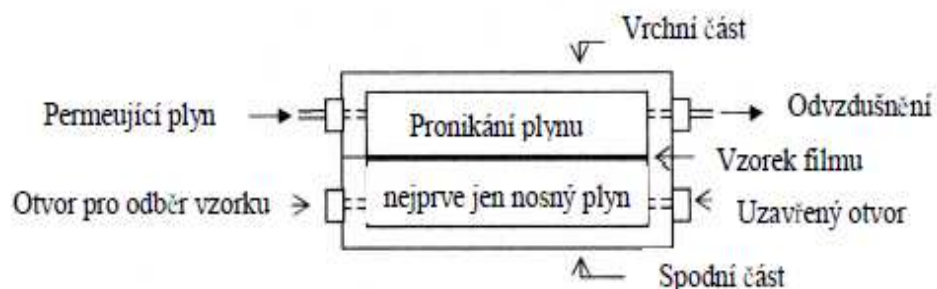
Využívá stálý tok za účelem udržení stálé koncentrace penetrantů jen na vstupní straně membrány a umožňují akumulaci penetrantu na výstupní straně membrány. Akumulace je omezena na velmi nízké koncentrace, rozdíl mezi parciálními tlaky penetrantu se blíží konstantě. Při předem stanovených počátečních podmínkách (konstantní koncentrace penetrantu C na vstupní straně membrány a nulová koncentrace penetrantu na výstupní straně), lze zapsat pomocí vzorce:

Kde q celková hmotnost penetrantu, který pronikne skrze jednotku plochy membrány v čase t

D koeficient difúze,

L tloušťka membrány

C koncentrace penetrantu na vstupní straně membrány [36,42]



Obr. 18 Měření propustnosti kvazi-izostatickou metodou

4 MORFOLOGIE

Zkoumání struktury krystalických polymerů. Tavenina polymerů představuje spleť neuspořádaných makromolekul, které po ochlazení vytvoří řadu krystalických oblastí, obklopených oblastmi s méně dokonalou mřížkovou strukturou až oblastmi zcela neuspořádanými-amorfními. Z toho vypívá, že jedna makromolekula může zasahovat do několika krystalických i neuspořádaných oblastí. Vzhledem k plynulé řadě přechodových struktur je obtížné určit strukturu polymeru a to amorfní nebo krystalickou. Tvorba krystalizačních zárodků- nukleace- je velmi rychlá. Na začátku krystalizačního procesu probíhá většina molekul několika stabilními krystalizačními zárodky, které mohou, vzhledem k velkému zapletení řetězců a velkému množství krystalizačních center vyrůst jen v malé krystalky. Výsledkem krystalizace jsou kulovité dvojlomé, symetrické sférolity. Jejich velikost a počet závisí na podmínkách krystalizace.

Sférolity se skládají z paprskovitě uspořádaných fibril nebo lamel. Sférolity začínají růst z krystalických jehliček nejprve do délky, na koncích se větví a vytváří snopkovité útvary a následně kulaté sférolity. Orientaci molekul polymeru ve fibrilách je možné určit dle znaménka dvojlomu sférolitu. Největší hodnota indexu lomu je podél řetězce molekuly. V jednotlivých fibrilách nebo lamelách jsou řetězce makromolekul uspořádány kolmo na podélnou osu fibril. Průměr a výška fibril je menší než délka molekul polymeru, uvažujeme o způsobu, jakým jsou molekuly ve fibrilách uspořádány. Makromolekuly jsou vzhledem ke své délce mnohonásobně složeny, aby nepřesahovaly výšku lamely. Pravidelná výška lamel souvisí s velikostí krystalizačního zárodku kritické velikosti. Tím lze vysvětlit závislost výšky lamel na teplotě krystalizace a závislost teploty tání sférolitů na teplotě krystalizace, při níž vznikly. [8,21,22]

4.1 Skenovací elektronová mikroskopie SEM

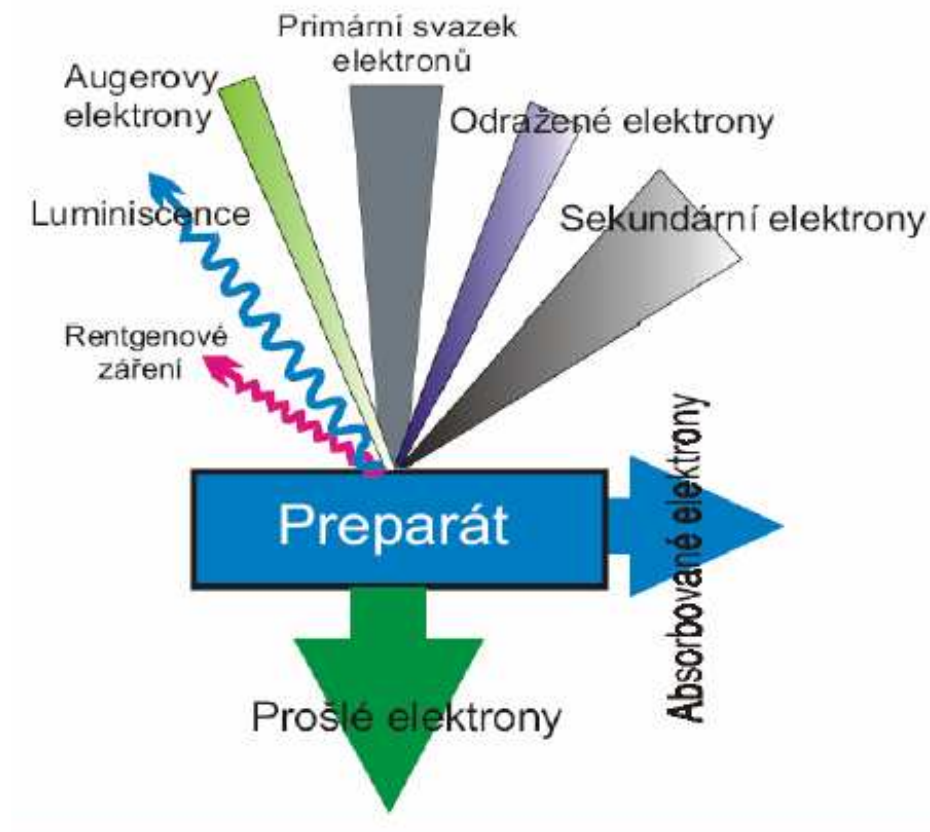
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) slouží k pozorování povrchů nejrůznějších objektů. Je ho možné považovat za analogii světelného mikroskopu v dopadajícím světle. Na rozdíl od něj je výsledný obraz tvořen pomocí sekundárního signálu odražených nebo sekundárních elektronů. Předností SEM je velká hloubka ostrosti v porovnání se světelným mikroskopem, dále pak v komoře preparátu vzniká při interakci urychlených elektronů s hmotou vzorku kromě výše zmíněných signálů ještě řada dalších, např. RTG záření.

U SEM se detekují signály, které primární svazek elektronů uvolní nad povrch preparátu, a není třeba soustavy čoček, které u transmisní elektronové mikroskopie (TEM) tvoří zobrazovací systém ve spodní části tubusu. Místo toho je SEM vybaven detektory sekundárních odražených elektronů a elektronikou na zesílení a zpracování signálů a tvorbu obrazu. Zdrojem elektronů je ve špičce tubusu stejně jako u TEM nejčastěji žhavé wolframové vlákno. Rozlišovací schopnost přístrojů se pohybuje od 10-15 nm.

Primární elektrony jsou urychleny potenciálem mezi katodou a anodou, která má ve svém středu kruhový otvor, kudy prolétají primární elektrony do soustavy elektromagnetických čoček. Hlavním úkolem soustavy elektromagnetických čoček je co nejvíce zmenšit průměr svazků elektronů, které dopadají na povrch preparátu. Důležitou součástí elektrooptického systému je stigmatátor, pomocí kterého se koriguje astigmatismus elektromagnetických čoček. Zkoncentrovaný paprsek primárních elektronů je před dopadem na povrch preparátu rozpoříván vychylovacími cívkami tak, že pokryje řádky-rastruje-malou plochu. Pro fotografický záznam se vybírá co nejpomalejší rychlost přeběhu, kdy získání jednoho obrazu může trvat od 30 do 120 s. [47]

Tvorba obrazu SEM

Získání obrazu je založeno na interakci primárního svazku s povrchem prohlíženého objektu, to přináší informaci o fyzikálních a chemických vlastnostech zkoumaného objektu, které lze využít, pokud je mikroskop vybaven detekčním čidlem, které dokáže tento signál zachytit. K zobrazení se využívá sekundárních elektronů, vzhledem k jejich nízké energii se z vyvýšenin na povrch preparátu dostane do detektoru více sekundárních elektronů a výsledkem je vyšší intenzita signálu z detektoru a tím světlé místo na obrazovce, z prohlubenin je tomu naopak-tím se získá topografický kontrast, který nám umožní zobrazení v mnohonásobném zvětšení povrchu vzorku. Produkce odražených vzorků závisí na středním atomovém čísle vzorku-jako světlé oblasti se budou na obrazovce jevit místa s vyšším středním atomovým číslem (tvořena těžšími prvky) naopak jako tmavá místa se budou jevit oblasti s lehkými prvky-možnost prvkové analýzy. [47]



Obr. 19 Interakce vzorku a elektronů

Detekce sekundárních a odražených elektronů

Je prostředníkem mezi dějem odehrávajícím se při interakci primárních elektronů s povrchem preparátu, při kterém dochází k uvolnění sekundárních elektronů, a obrazovku mikroskopu, na kterou přenáší informace získané zachycením sekundárních elektronů o topografickém kontrastu preparátu.

Záznam obrazu-fotografický nebo digitální obraz

Příprava preparátu pro SEM

- povrch by neměl obsahovat cizorodé částice
- stabilní ve vakuu
- vykazovat stabilitu při ozáření elektronovým paprskem
- produkce dostatečného množství požadovaného signálu
- při expozici primárním elektronům by nemělo docházet k jeho nabíjení [47]

4.2 Rentgenová difrakce-RTG

Rentgenová difrakce (RTG) je elektromagnetické vlnění o vlnových délkách 0,1 nm až 100 pm. Svojí vlnovou délkou leží mezi ultrafialovým a gama zářením.

RTG záření vzniká při dopadu fotonu s dostatečnou energií na atomy určitého prvku. Na vnitřních elektronových hladinách dojde k vyražení elektronu a k okamžitému zaplnění této vakance elektronem z vyšší energetické hladiny, to je provázeno vyzářením energetického kvanta ve formě RTG záření. K výrobě RTG záření se na přístrojích používá RTG lampa s antikatomami zhotoveny z Cu, Co, Fe, W.

Pro studium krystalových struktur se využívá difraktované rentgenové záření. K difrakci dochází na elektronech, které jsou obsaženy v atomových obalech jednotlivých prvků struktury. Difrakce rentgenového záření je fyzikální jev, který si lze představit jako konstruktivní interferenci rentgenových vln po ohybu primárního rentgenového záření na elektronech difrakujícího atomu a dochází k němu pouze při splnění přesně definovaných podmínek.

Rentgenová mikrodifrakční analýza mikroskopických množství práškových vzorků nebo analýza kompaktních vzorků ve formě různorodých nepravidelných tvarů a na nich vybraných míst, kde je pro získání korektního difrakčního záznamu nutné zmenšit ozařované místo.

Rentgenová difrakční analýza na práškových difraktometrech v Brag-Brentálově uspořádání vyžaduje pro analýzu rovinný polykrystalický vzorek (vzorek tvořen krystality o velikosti jednoho mikrometru). Pro práškové vzorky je nutno dosáhnout jemnosti pudru čehož dosáhneme rozetřením v achátové či korundové misce. V případě kompaktních vzorků je krystalinita dána způsobem výroby, kterou nejsme schopni ovlivnit.

Množství vzorků je v případě prášků cca 50-200mg, které zaplní vybrání v držáku vzorku o ploše cca 20x15mm, tloušťka závisí na absorpci RTG záření ve vzorku. Při nedostatečném množství práškového vzorku, je nutno vzorek nanést na speciální monokrystalové destičky (Si destičky-minimalizují pozadí a nedávají žádné reflexe)

Analýzu kompaktních vzorků je nutno provádět z rovne plochy vzorků (při nedodržení dojde k posunutí poloh difrakčních linií a tím k nesprávné interpretaci difrakčního záznamu). Vzorky, které nesplňují podmínky rovne plochy, musíme upravit a to buď vhodným oříznutím (je-li to možné), a pokud to technicky není možné (tvrdý vzorek, špatně opracovatelný, vzorek nesmíme poškodit, opracování by vzorek změnilo) je třeba ozařované místo zmenšit čímž se přiblíží ideálu rovinného vzorku. Zmenšení ozařované plo-

chy vzorku, malé množství ozařovaného vzorku vede ke snížení absolutní intenzity signálu.

Zdrojem rentgenového záření je RTG lampa, ze které vychází primární paprsek, který můžeme upravit na monochromatu. Toto záření dopadá na vzorek umístěný ve středu goniometru, který se otáčí konstantní rychlostí. Svazek dopadá pod určitým úhlem a má definovanou vlnovou délku. Najde-li se ve struktuře rovina s mezi-rovinou vzdáleností, která splní Braggovu rovnici, dojde ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření, které je zaznamenáno detektorem. Detektor se pohybuje kolem vzorku dvojnásobnou rychlostí a zaznamenává úhel difraktovaného záření.

Difrakční RTG záznam znázorňuje závislost intenzity difraktovaného záření na poloze detektoru. Poloha detektoru na ose x je vyjádřena ve stupních 2θ , intenzita difraktovaného záření na ose y obvykle počtu pulsů za vteřinu nebo absolutním počtem detekovaných pulsů. Pokud je splněna Braggova rovnice pro určitou osnovu strukturních rovin, dojde k zesílení difraktovaného záření, což se v záznamu projeví různě významným maximem. Poloha difrakčního maxima závisí na celkové symetrii struktury a jejich periodách identity. Intenzita difrakčního maxima pak závisí na typech prvků, které obsazují jednotlivé strukturní pozice, protože každý prvek rozptyluje RTG záření jiným způsobem. [23,24,25,26]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 STANOVENÍ CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

1. Vypracovat literární studii zaměřenou na výrobu 9 vrstvé bariérové fólie a použité materiály pro jejich výrobu
2. Provedení měření paropropustnosti 9 vrstvé bariérové fólie složené z vrstev LLDPE/LDPE, LLDPE/LDPE, LLDPE/adhezivní vrstva, PA, PA, PA, LLDPE/adhezivní vrstva, LLDPE/LDPE, LLDPE/LDPE. Pro měření byly použity vzorky o tloušťce 90,120,150,165,220 mikrometru.
3. Provedení měření plynopropustnosti u vybraných vzorku 9 vrstvé bariérové fólie. Pro měření byla použita fólie tloušťky 90,120,150,165,220 mikrometru složena z vrstev LLDPE/LDPE, LLDPE/LDPE, LLDPE/adhezivní vrstva, PA, PA, PA, LLDPE/adhezivní vrstva, LLDPE/LDPE, LLDPE/LDPE.
a dále 9 vrstvá fólie o tloušťce 40 mikrometru složena z vrstev LDPE/LLDPE, LDPE/LLDPE, LLDPE/ADMER, PA, EVOH, PA, LLDPE/ADMER, LLDPE/LDPE+2,5% ADITIVA, LLDPE/LDPE.
4. Provést morfologická měření na SEM, RTG
5. Srovnání výsledků měření

6 EXPERIMENTÁLNÍ POSTUPY A METODY MĚŘENÍ

Měření paropropustnosti byla provedena dle normy DIN 53122 a plynopropustnosti O₂ dle normy DIN 53380. Obě měření byla provedena v laboratořích University Tomáše Bati.

6.1 Propustnost pro vodní páru

Metoda založena na zkoumání přestupu vodních par přes zkoumaný vzorek. Rychlost průchodu vodních par se vypočítá pomocí metody nejmenších čtverců regresní analýzy změny hmotnosti jako funkce času z lineární oblasti grafu. Pro výpočet se používá rovnice:

$$WVT = \frac{G}{t \cdot A}$$

Kde WVT - průchod vodních par (g/hod*m²)

t - doba trvání zkoušky (hod)

A - plocha testovaného vzorku (m²)

G - rozdíl hmotnosti na počátku a na konci měření

Permeabilita vodních par je definována jako časová rychlost průchodu par přes jednotku plochy materiálu, jednotku tloušťky indukovanou jednotkou rozdílu tlaku par mezi dvěma specifickými povrchy, během rovnovážných podmínek teploty a vlhkosti.

6.2 Postup měření paropropustnosti

Z bariérových fólií o tloušťkách 90,120,150,200,220 mikrometrů byly vyseknuty zkušební vzorky o průměru 4 cm v množství 4 kusů od každé tloušťky bariérové fólie. Hliníkové nádoby používané pro měření propustnosti pro vodní páru byly naplněny 100 ml destilované vody. Vzorky měřené bariérové fólie byly vloženy mezi dvě pryžová těsnění a pomocí víčka uchycena k hliníkové nádobce. Takto připravené nádoby s 20 vzorky se nejprve zvážily na laboratorních vahách a poté se vložily do sušičky dnem vzhůru. Do spodní části sušičky se umístila nádoba s destilovanou vodou. Sušička byla nastavena na teplotu 32°C a relativní vlhkost vzduchu 50°C. Všechny vzorky byly pravidelně váženy po dobu 6 týdnů, než se naměřené hodnoty ustálily.



Obr. 20 a-sušička, b-hliníková nádobka

6.2.1 Příprava vzorků

Z vybraných vzorků bariérových fólií byly vyseknuty vzorky o průměru 4 cm pro měření paropropustnosti. K vyseknutí vzorků byl použit vysekávací lis a vysekávací forma o průměru 4 cm. Z fólií vybraných tloušťek 90,12,150,165,220 mikrometrů byly vyseknuty vždy 3 vzorky daných průměrů.

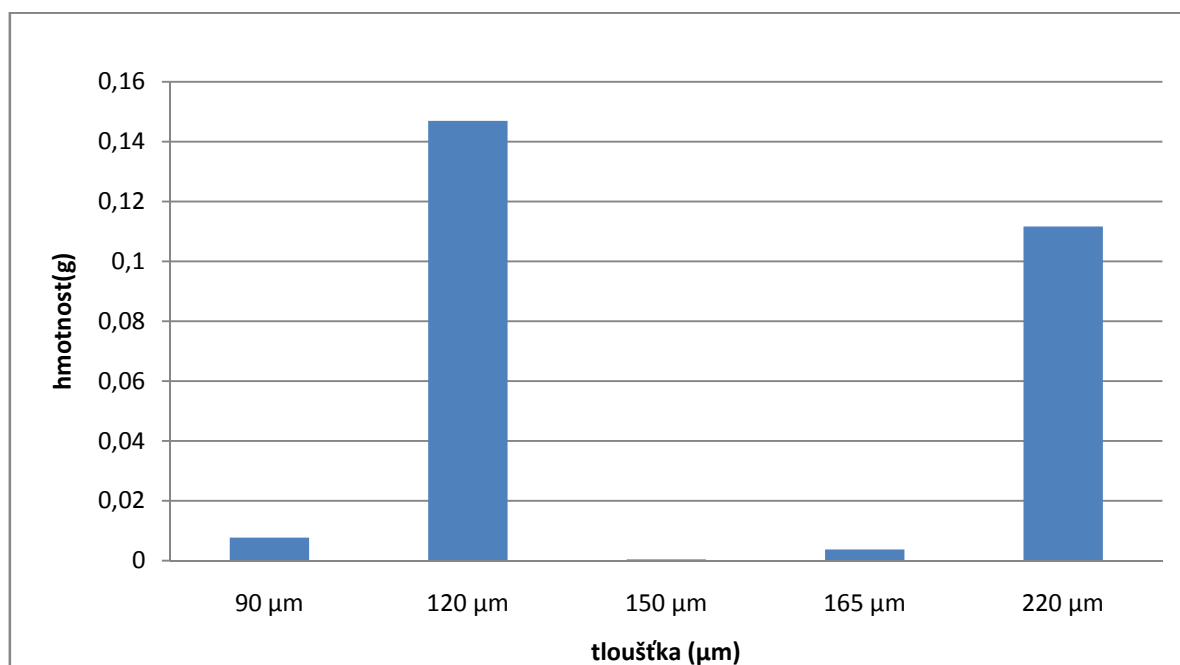


Obr. 21 Vysekávací lis

6.2.2 Výsledky měření změny hmotnosti

Vzorek	Tloušťka vzorku (μm)	Hmotnost hliníkové nádoby s měřeným vzorkem (g)				
		Výchozí hmotnost vzorku	Hmotnost (g) po 1 týdnu	Hmotnost (g) po 3 týdnech	Hmotnost (g) po 6 týdnech	hmotnostní rozdíl měření (g)
PE/PA	90	110,366	110,3613	110,3592	110,3583	0,0077
PE/PA	120	105,4409	105,3152	105,2968	105,2939	0,147
PE/PA	150	100,8274	100,8182	100,8279	100,8278	0,0004
PE/PA	165	106,1797	106,1759	106,1757	106,176	0,0037
PE/PA	220	108,9842	108,8336	108,8733	108,8725	0,1117
Technologické podmínky sušičky při měření						
Vlhkost vzduchu (%)		49,6	49,8	50,3	50,1	X
Teplota ° (C)		32	32,6	31,7	32,3	x

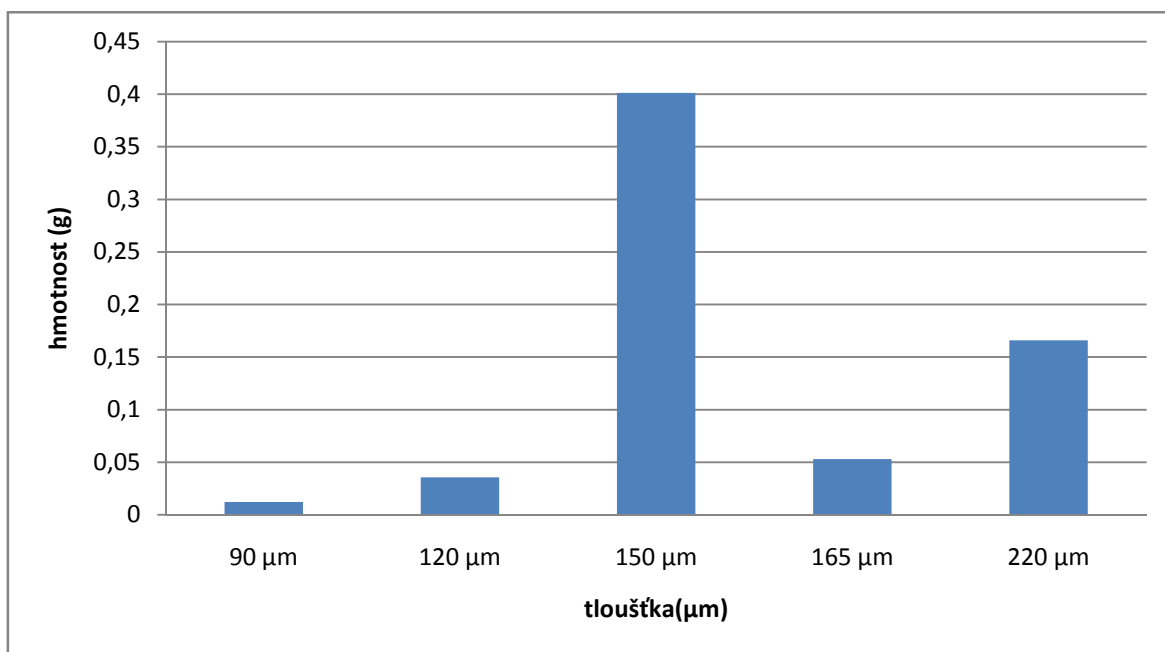
Tab. 1 Měření paropropustnosti vzorků 1



Graf. 1. Grafické znázornění úbytku váhy měřených vzorků 1

Vzorek	Tloušťka vzorku (μm)	Hmotnost hliníkové nádoby s měřeným vzorkem (g)				
		Výchozí hmotnost vzorku	hmotnost (g) po 1 týdnu	hmotnost (g) po 3 týdnech	Hmotnost (g) po 6 týdnech	hmotnostní rozdíl měření (g)
PE/PA	90	107,9716	107,9601	107,9594	107,9594	0,0122
PE/PA	120	108,6019	108,5715	108,5657	108,5662	0,0357
PE/PA	150	103,4783	103,01987	103,0776	103,077	0,4013
PE/PA	165	109,3339	109,2815	109,2809	109,2808	0,0531
PE/PA	220	96,8675	96,7154	96,7005	96,7009	0,1666
Technologické podmínky sušičky při měření						
Vlhkost vzduchu (%)		49,6	49,8	50,3	50,1	X
Teplota ° (C)		32	32,6	31,7	32,3	X

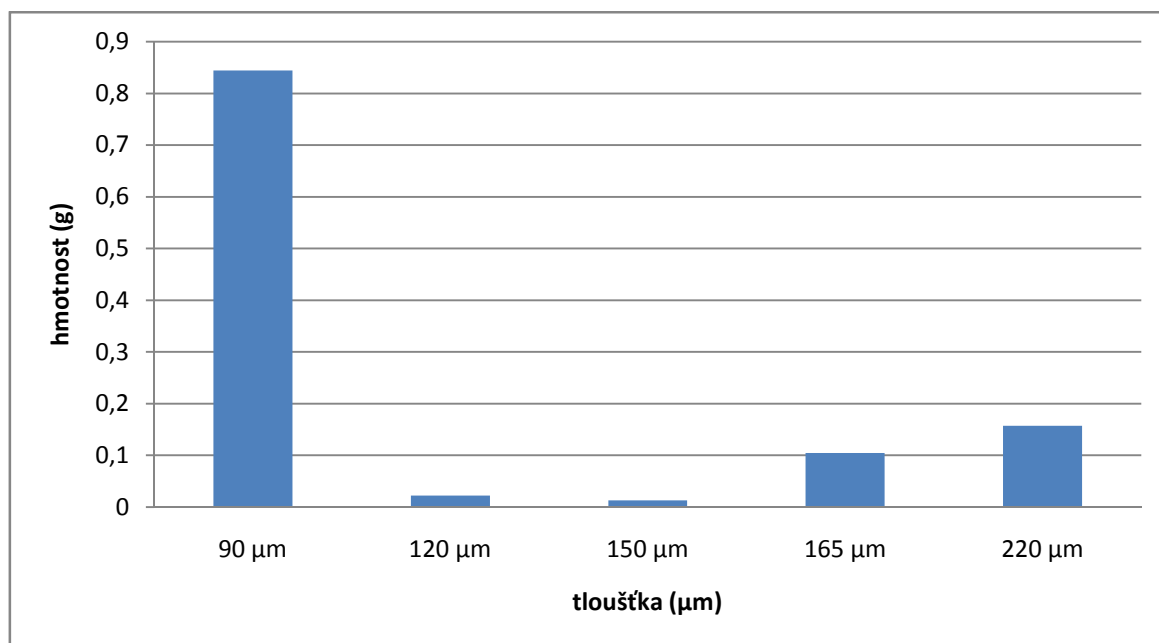
Tab. 2 Měření paropropustnosti vzorky 2



Graf. 2. Grafické znázornění úbytku váhy měřených vzorků 2

Vzorek	Tloušťka vzorku (μm)	Hmotnost hliníkové nádoby s měřeným vzorkem (g)				
		Výchozí hmotnost vzorku	Hmotnost (g) po 1 týdnu	Hmotnost (g) po 3 týdnech	Hmotnost (g) po 6 týdnech	hmotnostní rozdíl měření (g)
PE/PA	90	107,1435	106,3523	106,3009	106,2992	0,8443
PE/PA	120	105,8518	105,8327	105,8299	105,8296	0,0222
PE/PA	150	103,9957	103,9839	103,9833	103,9829	0,0128
PE/PA	165	108,3663	108,264	108,2623	108,2616	0,1047
PE/PA	220	110,981	110,8274	110,8241	110,824	0,157
Technologické podmínky sušičky při měření						
Vlhkost vzduchu (%)		49,6	49,8	50,3	50,1	X
Teplota ° (C)		32	32,6	31,7	32,3	X

Tab. 3 Měření paropropustnosti vzorků 3



Graf. 3. Grafické znázornění úbytku váhy měřených vzorků 3

6.2.3 Výsledky měření průchodu vodních par

tloušťka vzorku (μm)	Vzorky 1 WVT(g/hod.m ²)	Vzorky 2 WVT(g/hod.m ²)	Vzorky 3 WVT(g/hod.m ²)
90	6,08E-05	9,63E-05	6,66E-03
120	1,16E-03	2,82E-04	1,75E-04
150	3,16E-06	3,17E-03	1,01E-04
165	2,92E-05	4,19E-04	8,26E-04
220	8,82E-04	1,31E-03	1,24E-03

Tab. 4 Měření průchodnosti vodních par WVT(g/hod.m²)

6.2.4 Zhodnocení výsledků

Z měření vyplývá, že nejmenší váhový úbytek vykazuje tloušťka fólie 150 μm dále fólie 90,120,165,220 μm . Měřili se vždy tři vzorky každé tloušťky. Anomálie v grafu 1 u tloušťky 120 μm byla způsobena vadným těsnění, proto byl zde váhový úbytek podstatně větší než u dalších dvou vzorků stejné tloušťky. V grafu 2 u tloušťky 150 μm došlo během měření k poškození fólie, proto je zde hodnota daleko vyšší. V grafu 3 bylo u vzorku tloušťky 90 μm během měření zjištěná rýha na měřeném vzorku.

6.3 Postup měření plynopropustnosti

Z fólie byl vyseknut vzorek o průměru 9 cm. Takto připravený vzorek se vloží do testovací komory přístroje. Vzorek se usadí mezi horní a spodní část pomocí svorek tak, aby vznikly dvě samostatné části, kde bude docházet k pronikání měřeného plynu přes testovanou fólii. Před samotným měřením je potřeba vytvořit vakuum. Zkušební plyn (v našem případě se jednalo o kyslík) se natlačí do horní části komory pod tlakem 2 bary, tím vznikne přetlak, naopak ve spodní části komory vznikne podtlak. Měření je založeno na principu konstantního objemu, kdy kyslík přechází z horní části komory přes měřený vzorek fólie, do spodní části komory. Ve spodní části komory se nachází čidlo, které nám zaznamenává nárůst tlaku za jednotku času při konstantní teplotě, která byla nastavena na 25°C.příslušný software, který je součástí měřicího zařízení, vypočítá hodnoty koeficientu permeability. Pro výpočet byl použit vzorec:

$$Pe = \frac{dp}{dt} * \frac{V}{RT} * \frac{L}{Spi}$$

Kde: Pe- permeační koeficient (mol/m.s.Pa)

V- objem nízkotlaké komory (m³)

R- plynová konstanta

T- teplota v Kelvinech

L- šířka membrány (m)

S- plocha vzorku (m²)

Pi- rozdíl tlaku (Pa)

$\Delta p/\Delta t$ - přírůstek tlaku v čase v nízkotlaké komoře

Pro měření byl použit přístroj zkonstruovan Doc. Maláčem a Ing. Konečným dle normy ČSN64 0115. Zařízení pro měření plynopropustnosti pracuje na principu konstantního objemu v souladu s normou DIN 53380. Teplota všech měření byla nastavena na 25°C. rozdíl tlaku mezi horní a dolní částí komory byl 3 bary. Doba měření byla 2 hodiny, kdy 0,5 hodiny trval predehřev a samotné měření 1,5 hodiny. Měření všech vzorků se provádělo dvakrát, přičemž druhé měření je mnohem přesnější. K měření plynopropustnosti byl použit kyslík.

6.3.1 Příprava vzorků

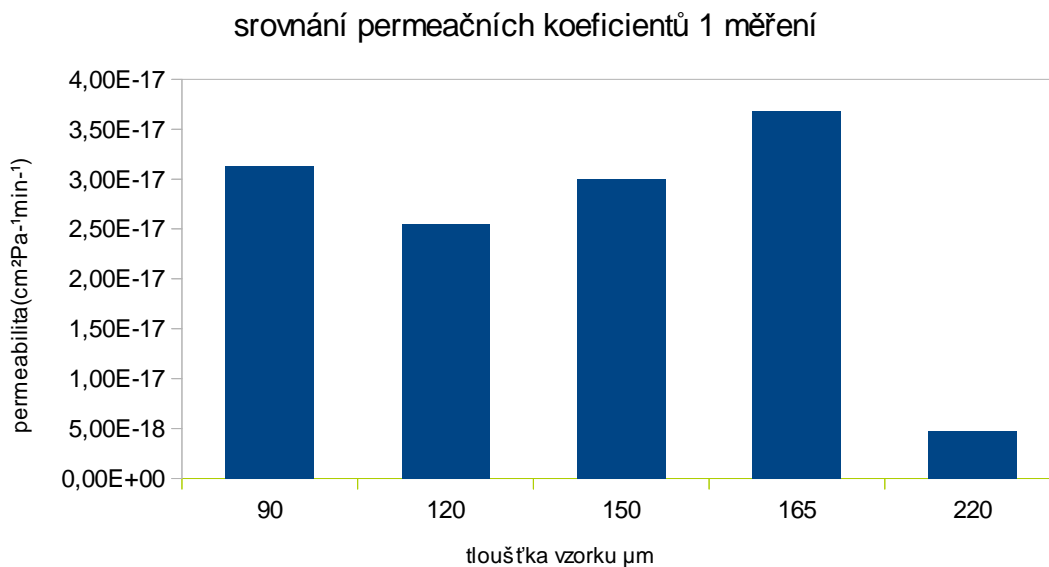
Z vybraných vzorků 9 vrstvé bariérové fólie byly vyseknuty vzorky o průměru 9 cm proměření plynopropustnosti. K vyseknutí vzorků byl použit vysekávací lis a vysekávací forma o průměru 9 cm. Z fólií vybraných tloušťek byly vyseknuty vždy 4 vzorky daných průměrů.

6.3.2 Výsledky měření PE/PA

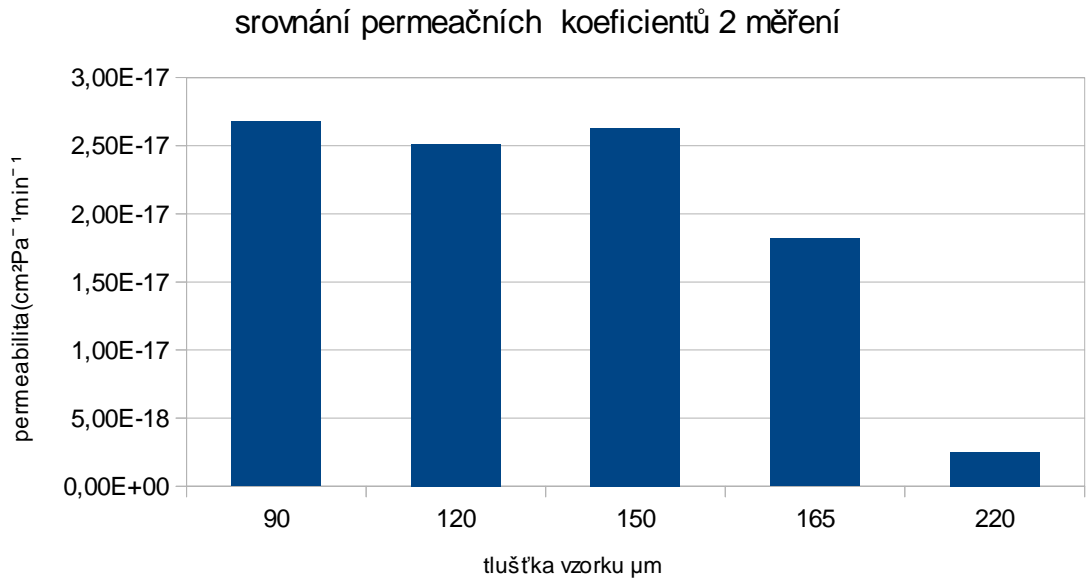
Vzorek	Tloušťka vzorku (mm)	Permeační koeficient propustnost pro O ₂					
		Teplota měření °(C)	Měřený plyn	delta p (barr)	Měření 1	Měření 2	Průměr mol/m.s.Pa
PE/PA	0,09	25	O ₂	3	$3,12732 \cdot 10^{-17}$	$2,67599 \cdot 10^{-17}$	$2,90166 \cdot 10^{-17}$
PE/PA	0,12	25	O ₂	3	$2,54734 \cdot 10^{-17}$	$2,51124 \cdot 10^{-17}$	$2,52929 \cdot 10^{-17}$
PE/PA	0,15	25	O ₂	3	$3,0009 \cdot 10^{-17}$	$2,62812 \cdot 10^{-17}$	$2,81451 \cdot 10^{-17}$
PE/PA	0,165	25	O ₂	3	$3,67985 \cdot 10^{-17}$	$1,81794 \cdot 10^{-17}$	$2,7489 \cdot 10^{-17}$
PE/PA	0,22	25	O ₂	3	$4,77411 \cdot 10^{-18}$	$2,50208 \cdot 10^{-18}$	$3,63809 \cdot 10^{-18}$

Tab.5.Měření plynopropustnosti PE/PA

Pro lepší přehlednost a srovnání permeačních koeficientů obou provedených měření materiálu PE/PA jsou výsledky zpracovány graficky.

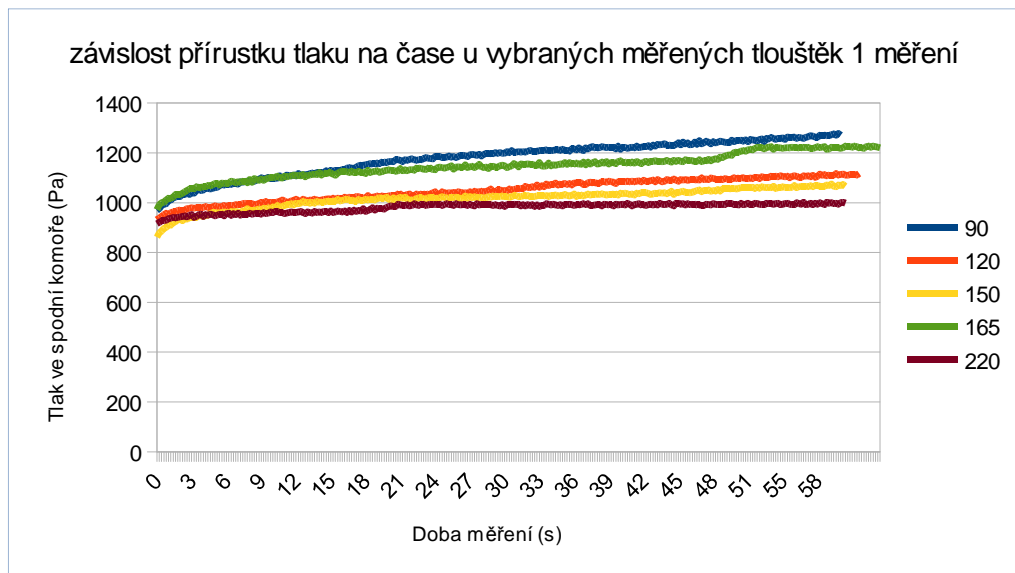


Graf. 4 Grafické znázornění permeačních koeficientů 1 měření

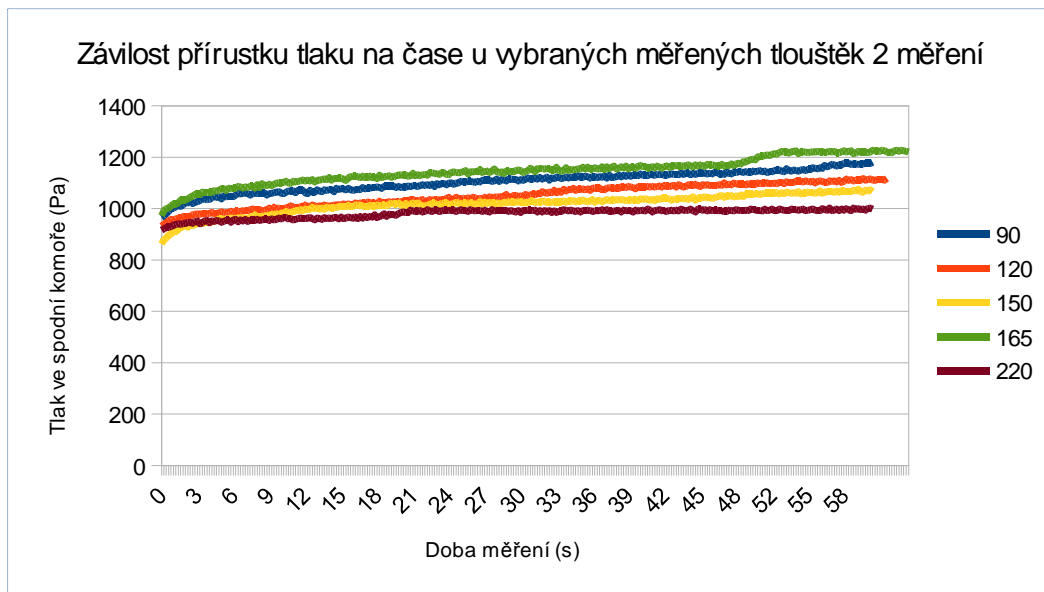


Graf. 5 Grafické znázornění permeačních koeficientů 2 měření

Grafické znázornění závislosti přírůstků tlaku na čase pro první a druhé měření materiálu PE/PA.



Graf 6 Závislost přírůstku tlaku na čase 1 měření



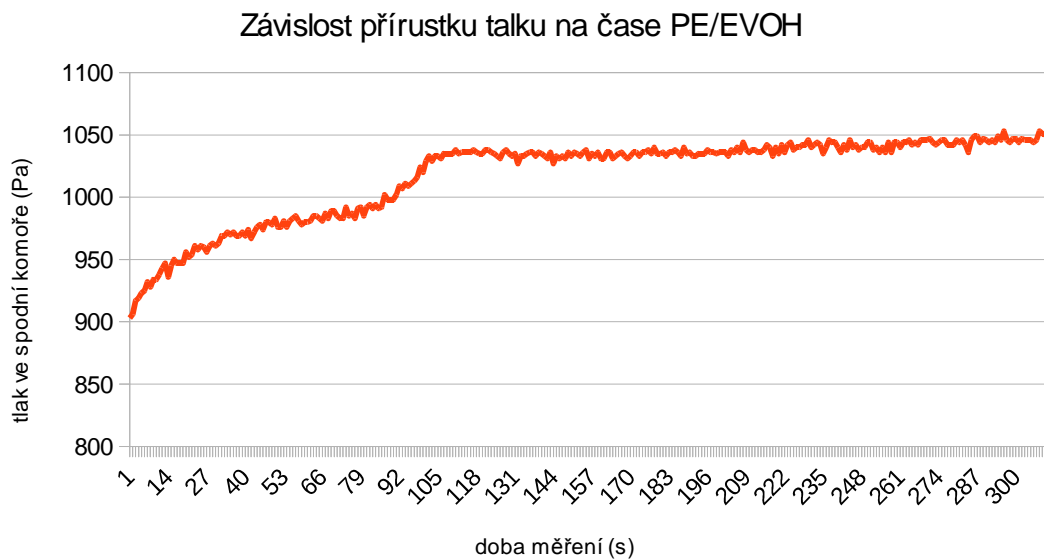
Graf 7 Závislost přírůstku tlaku na čase 2 měření

6.3.3 Zhodnocení výsledků PE/PA

Nejnižší koeficient permeability vykazuje vzorek tloušťky 220 μm . Pokud by doba měření byla u tohoto vzorku prodloužena, koeficient permeability by byl stejná jako u ostatních vzorků. Rozdílná tloušťka 9 vrstvé bariérové fólie PE/PA ovlivní koeficient permeability jen nepatrně. Je to způsobenou stejným obsahem adhezní vrstvy ve všech testovaných vzorcích.

U všech měřených vzorků přístroj zaznamenal přírůstek tlaku ve spodní části komory v čase. Jak je vidět z grafů 1 a 2 měření, rozdíly v propustnosti u všech vzorků s rozdílnou tloušťkou, vykazují jen nepatrné rozdíly, což je způsobeno stejným poměrem jednotlivých použitých materiálů při výrobě devítivrstvé bariérové fólie. Materiály s nízkou propustností mají malý úhel stoupání jak je patrné z grafu, naopak materiály s velkou plynopropustností mají úhel stoupání větší-přímka je strmější.

6.3.4 Výsledky měření PE/EVOH



Graf. 8 Závislost přírůstku tlaku na čase PE/EVOH

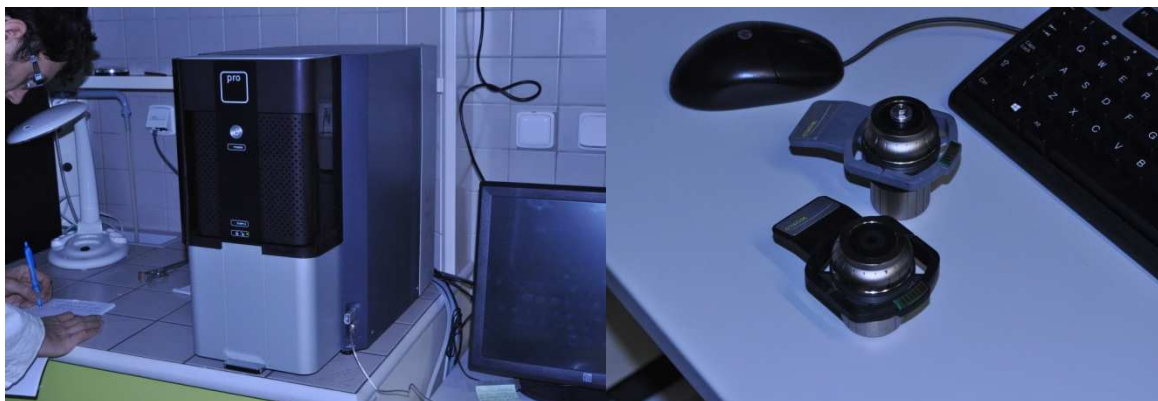
Materiály s nízkou propustností mají malý úhel stoupání jak je patrné z grafu, naopak materiály s velkou plynopropustností mají úhel stoupání větší-přímka je strmější. V tabulce je vypočítaný permeační koeficient, který je nižší než permeační koeficient u fólií PE/PA.

6.3.5 Zhodnocení výsledků

V případě plynopropustnosti pro O_2 byly analyzovány dva vzorky. Jeden tvořen kombinací materiálů PE/PA a druhý tvořen kombinací PE/EVOH. Obě měření byla provedena za stejných podmínek dle normy DIN 53380. Z tabulek je patrné, že materiál PE/EVOH má lepší permeační vlastnosti než materiál PE/PA.

7 MORFOLOGICKÁ MĚŘENÍ

Skenovací elektronová mikroskopie byla provedena na zařízení PHENOM PRO od firmy Phenom-World B.V. (Eindhoven).



Obr. 22 a- PHENOM PRO, b- držák vzorků

7.1 Příprava vzorků, postup měření

Ze vzorků 9 vrstvé bariérové fólie se na plastové podložce za pomoci nože vyřezal čtverec 1x1cm. Do držáku vzorku se vložil pásek z vodivé uhlíkové fólie. Na takto připravenou uhlíkovou fólii se položí vzorek vybrané fólie. Takto připravený vzorek se vložil do držáku vzorku a poté umístil do přístroje. Snímací kamera zobrazí vzorek ve vysokém rozlišení.

Postup při leptání:

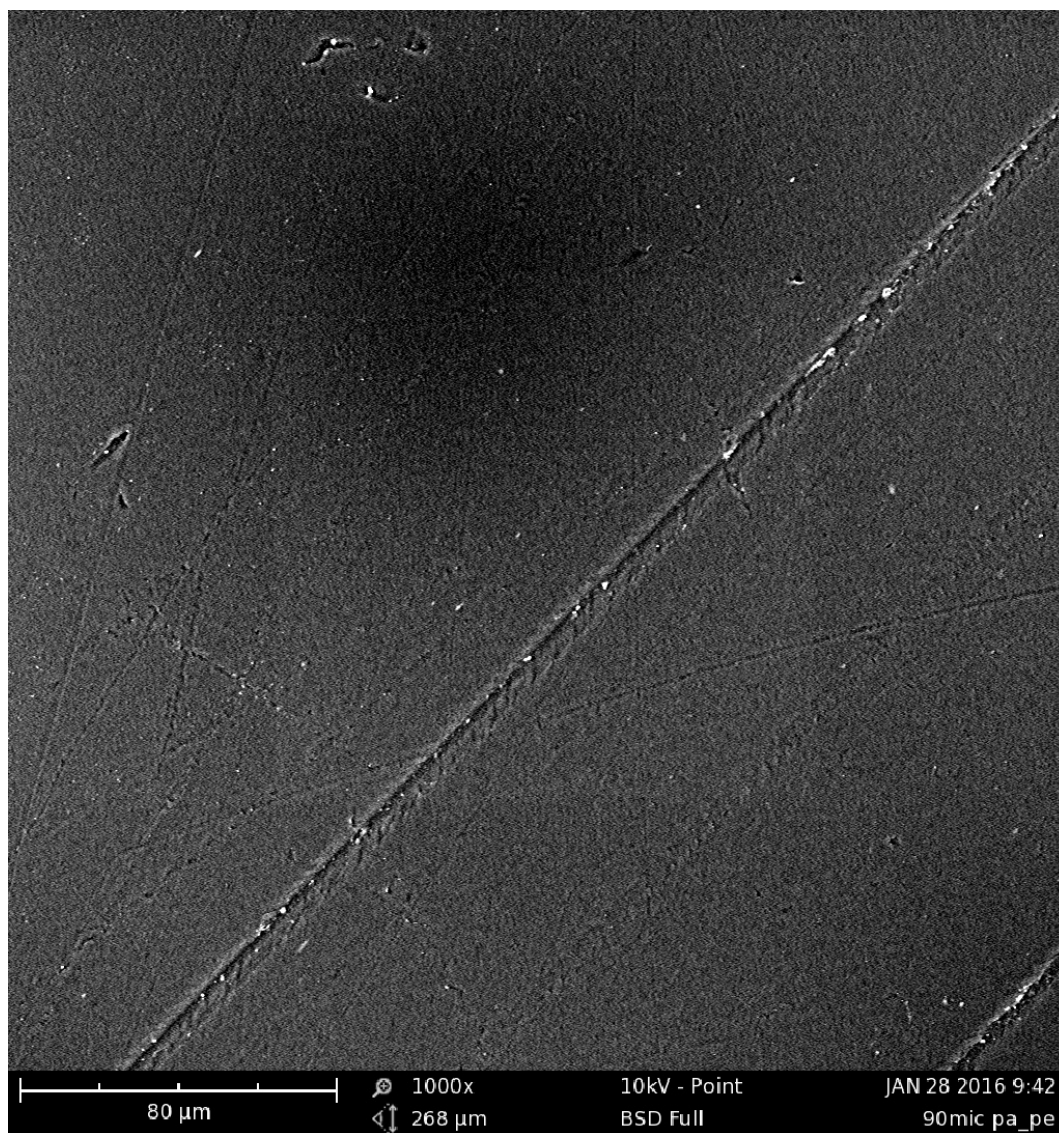
1. KMnO_4 se rozetře na prášek, který se za stálého míchání po malých částech přidává do H_3PO_4
2. Vzorek pro leptání se nejprve odmastí-opláchnutí v acetonu
3. Doba leptání je od 1min. -10 min. pod hladinou za míchání při pokojové teplotě
4. Vzorky se osuší pomocí filtračního papíru
5. Promytí v tekoucí vodě
6. 5 min. v H_2O_2
7. Omytí vodou+ aceton

7.2 SEM Výsledky měření

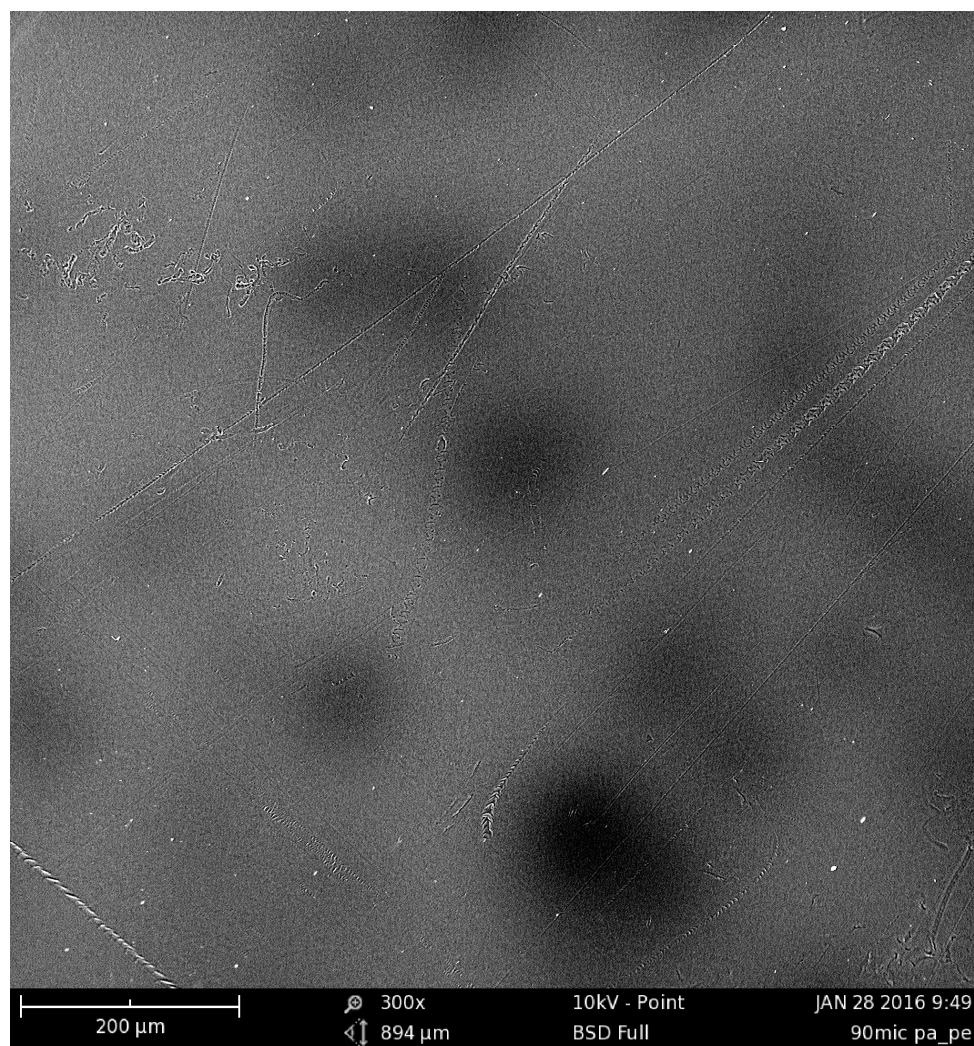
Snímky SEM slouží pro ilustraci případných krystalických struktur. Pro odstranění části amorfni oblasti a pro zvýšení kontrastu bylo provedeno selektivní leptání. Vzorek tloušťky 220 μm byl selektivně leptán pomocí 1% roztokem KMnO_4 v 85% H_3PO_4 .

Dále jsou zde snímky granulí tří vybraných materiálu, které se používají pro výrobu 9 vrstvé bariérové folie.

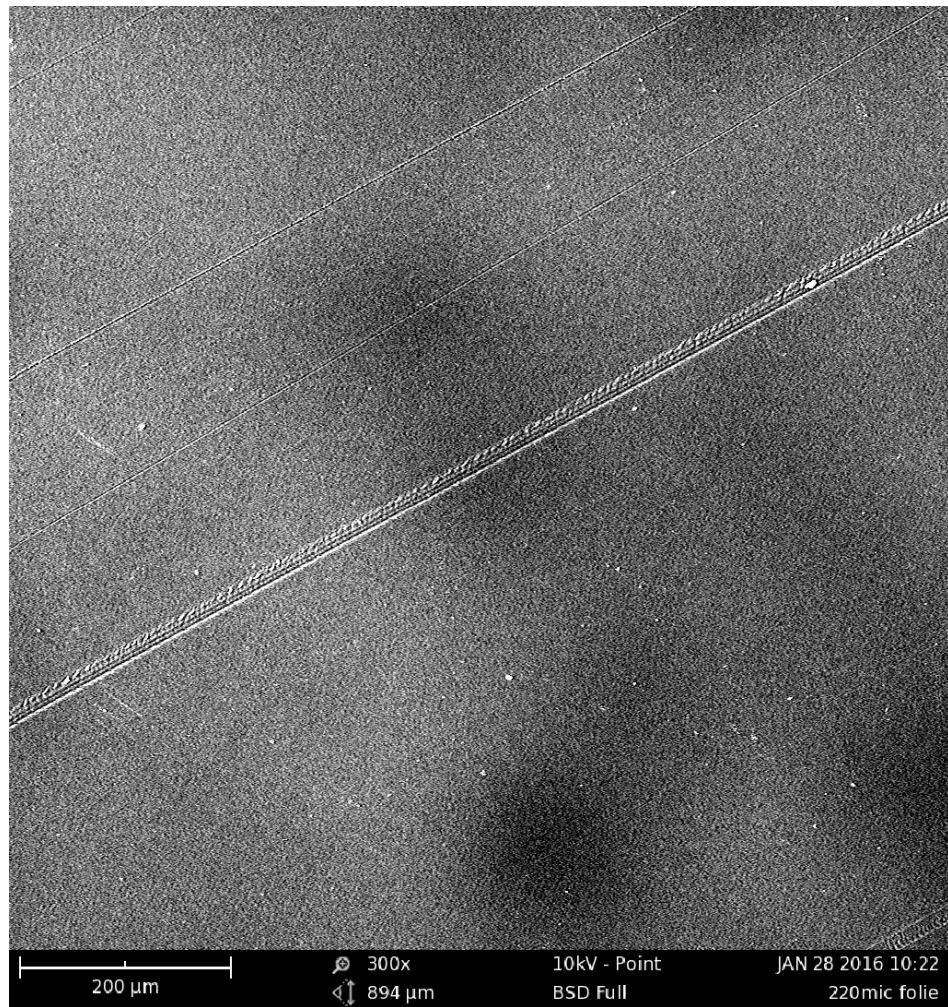
Ze snímků nejsou na jeho povrchu rozpoznatelné výrazné mikroskopické struktury. Při zvětšení rozlišení docházelo ke křápatění fólie v důsledku nabíjení folie elektrickým proudem, které neumožňovalo detailnější snímky. Na vzorcích jsou viditelné nepatrné rýhy způsobené vytlačovací hlavou



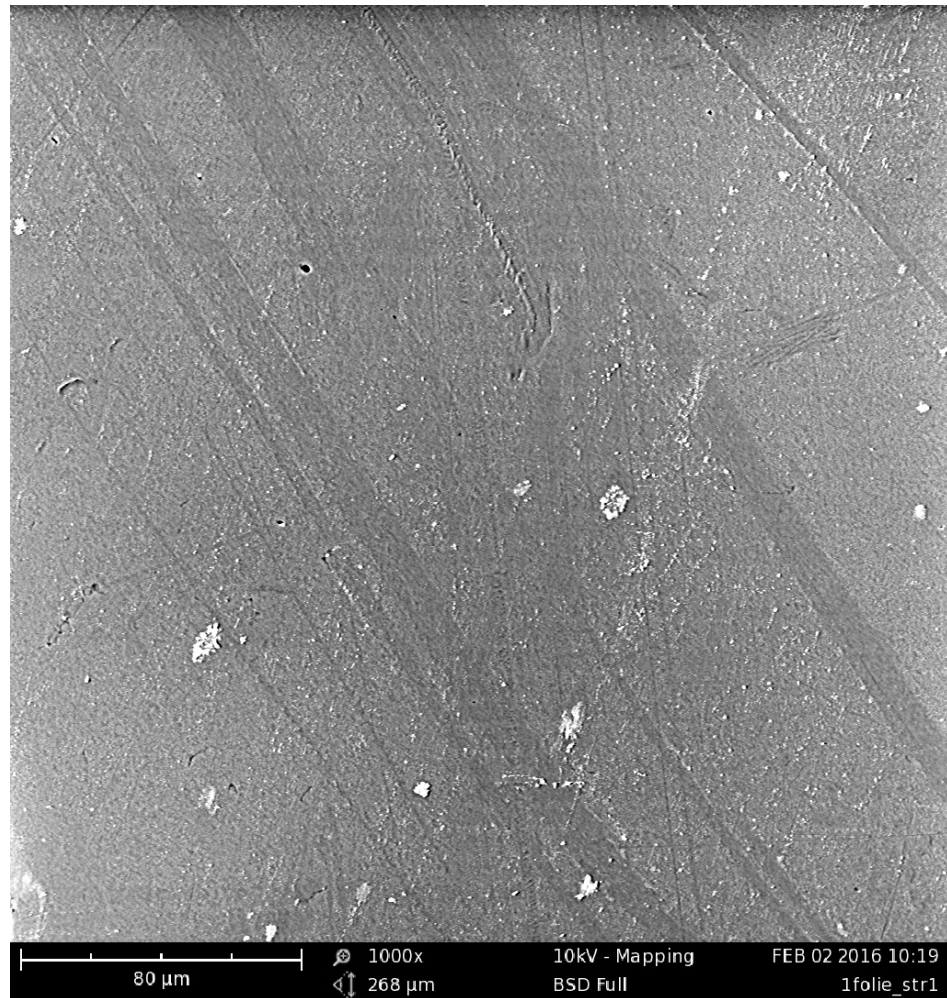
Obr.23 Vzorek 90 μm. při rozlišení 80 μm.



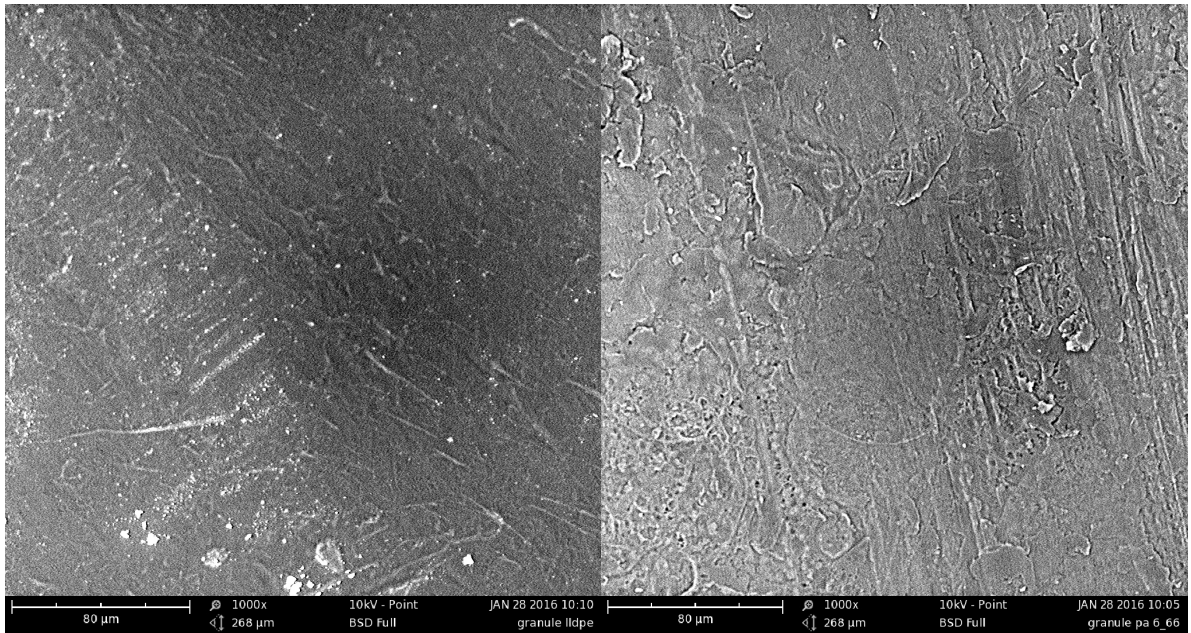
Obr. 24 Vzorek 90 μm při rozlišení 200 μm



Obr. 25 Vzorek 220 µm. při rozlišení 200 µm



Obr. 26 Vzorek 220 μm při rozlišení 80 μm po naleptání



Obr. 27 Granule a-LLDPE, b- PA6-66



Obr. 28 Granule PE

7.3 RTG

Rentgenová difrakce byla provedena na přístroji XpertPRO od firmy PANalytical (Holandsko). Měření bylo provedeno při napětí 40kV a proudu 30 mA. Z RTG difrakčních záznamů jsme získali informace o krystalinitě jednotlivých materiálů použitých při výrobě 9 vrstvé bariérové fólie. Hodnota krystalické fáze je podíl plochy krystalických reflexů vůči celkové ploše difrakce.

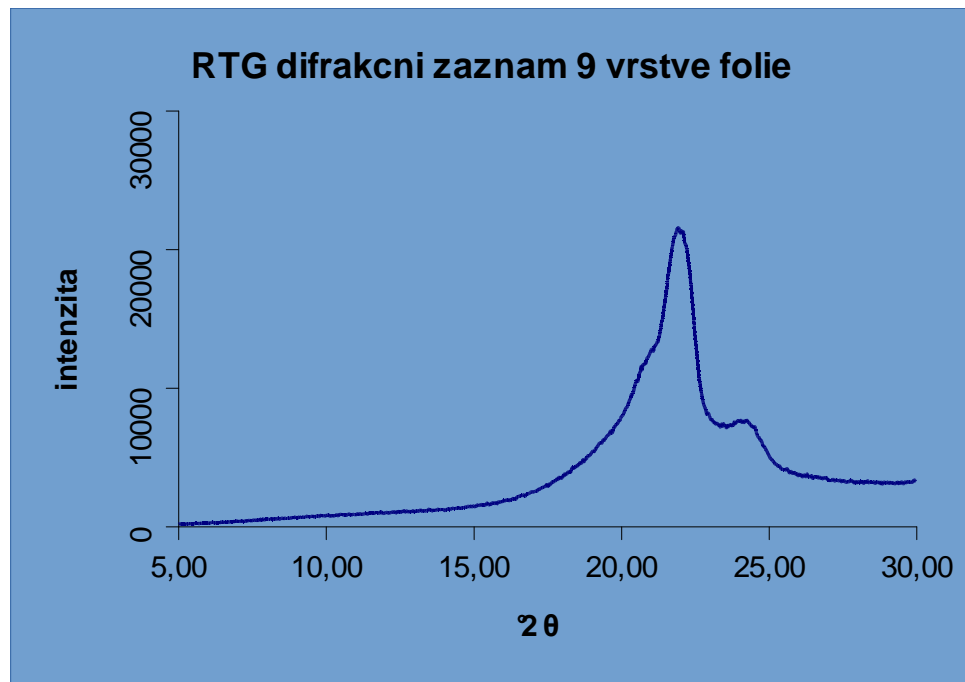
Vysoké procento krystalinity nám v podstatě zaručuje nízké hodnoty koeficientu propustnosti



Obr. 29 RTG difraktometr

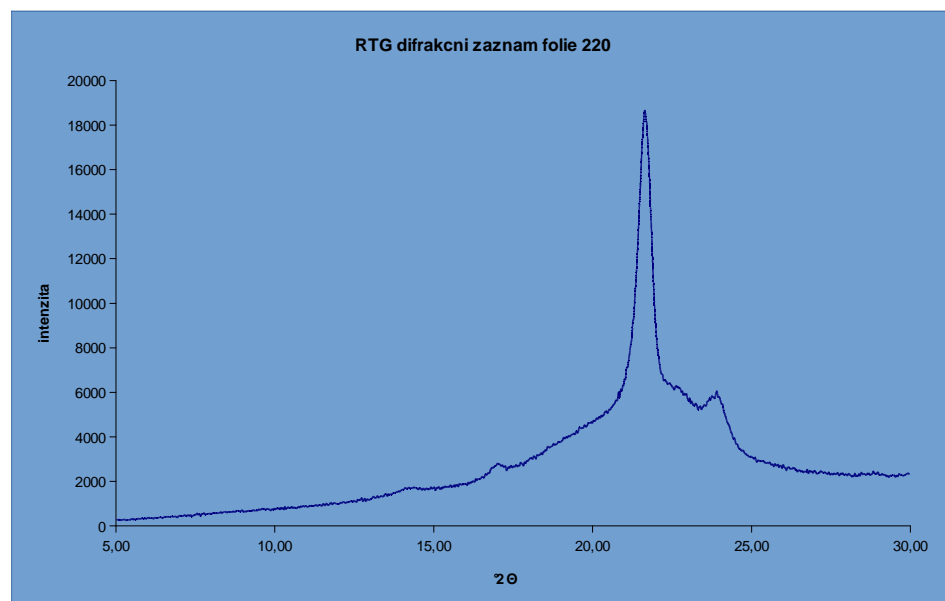
7.4 Výsledky měření RTG

Devítivrstvá bariérová fólie PE/EVOH tloušťka 40 μm krystalinita 58,8 %



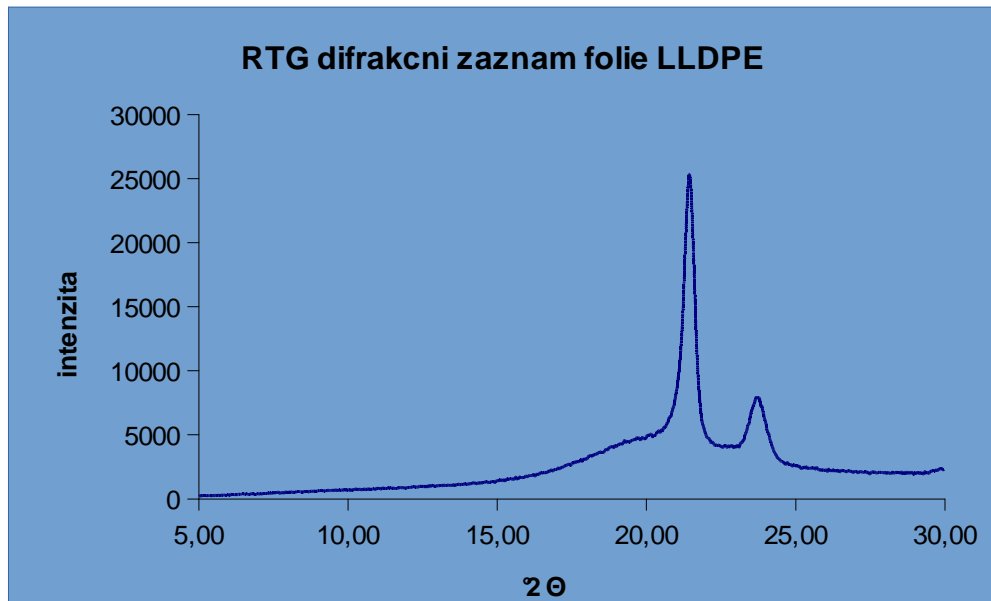
Graf. 10 Difrakční spektrum fólie PE/EVOH

Devítivrstvá bariérová fólie PE/PA 220 μm krystalinita 41,8%



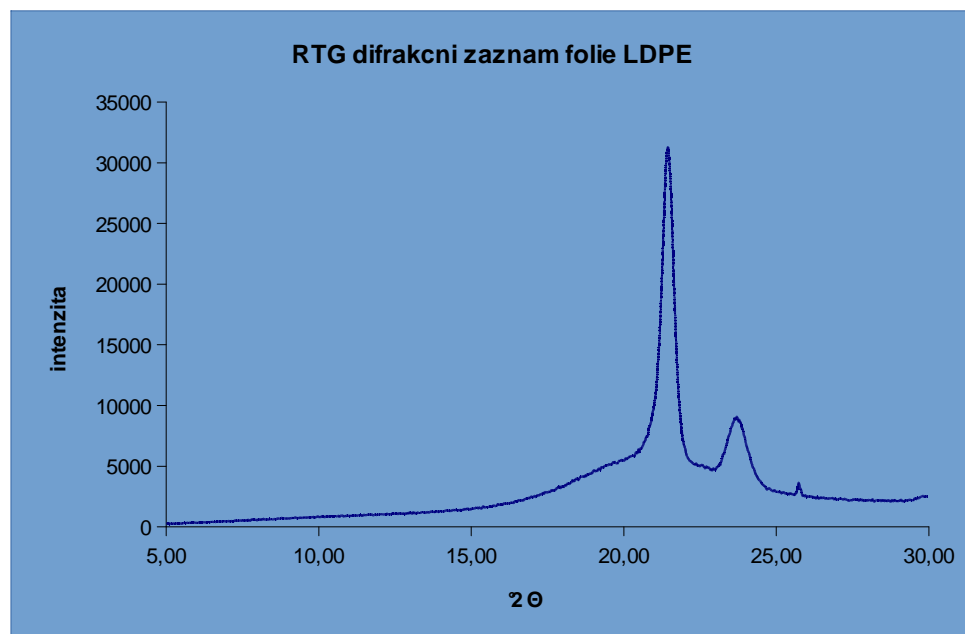
Graf. 11 Difrakční spektrum fólie PE/PA

Difrakční záznam LLDPE použitého při výrobě fólie PE/PA 37,42



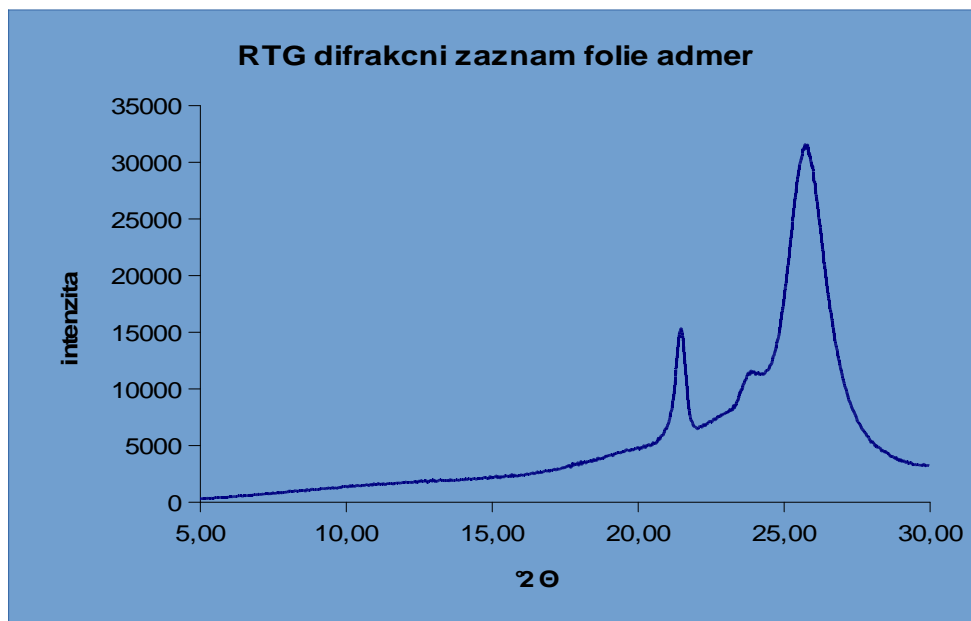
Gaf. 12 Difrakční spektrum LLDPE

Difrakční záznam LDPE použitého při výrobě fólie PE/PA s krystalinitou 42,5%



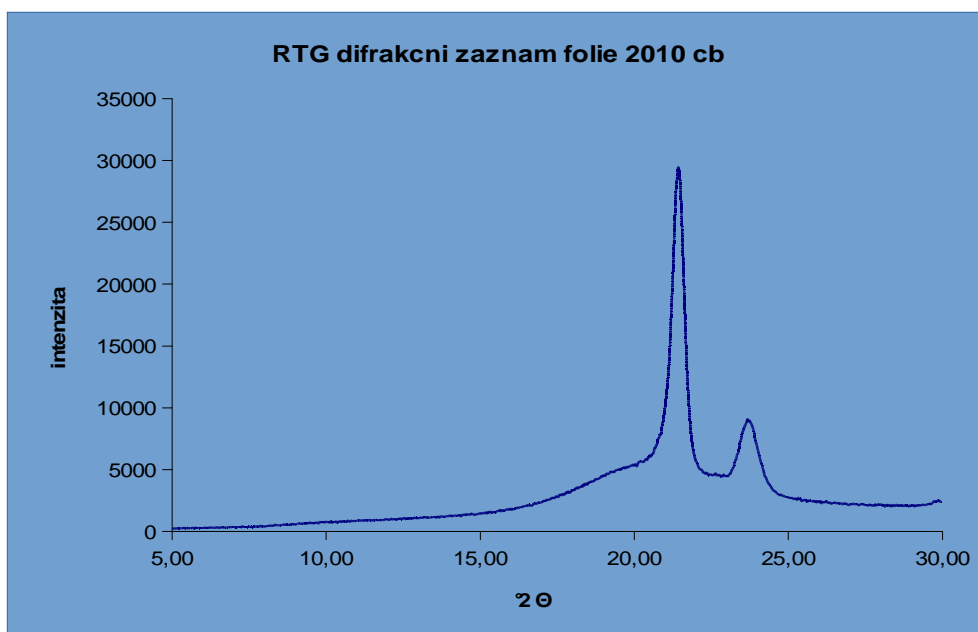
Gaf. 13 Difrakční spektrum LDPE

Difrakční záznam LLDPE(admer) použitého při výrobě fólie PE/PA s krystalinitou 50,9%



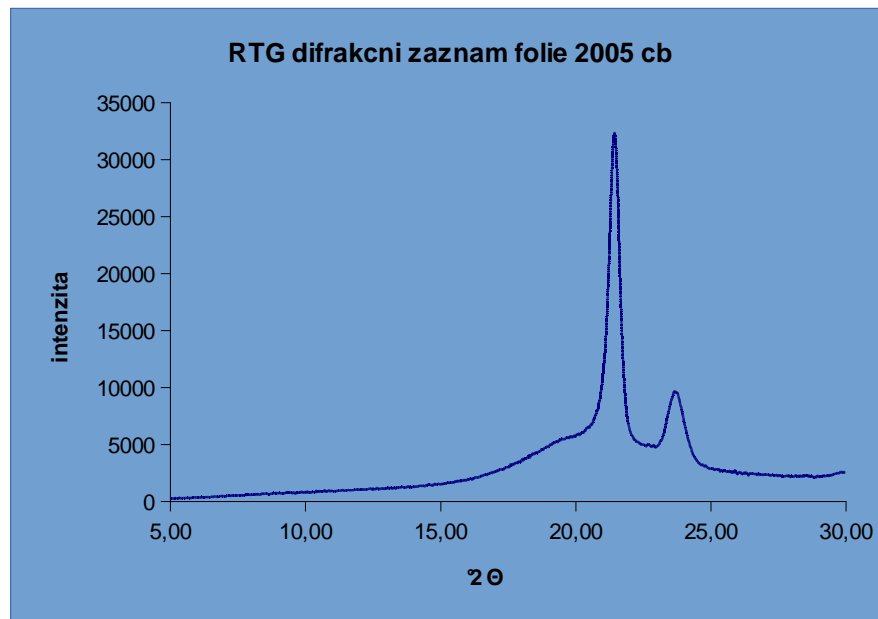
Gaf. 14 Difrakční spektrum ADMER

Difrakční záznam LLDPE použitého při výrobě fólie PE/PA s krystalinitou 41,17%

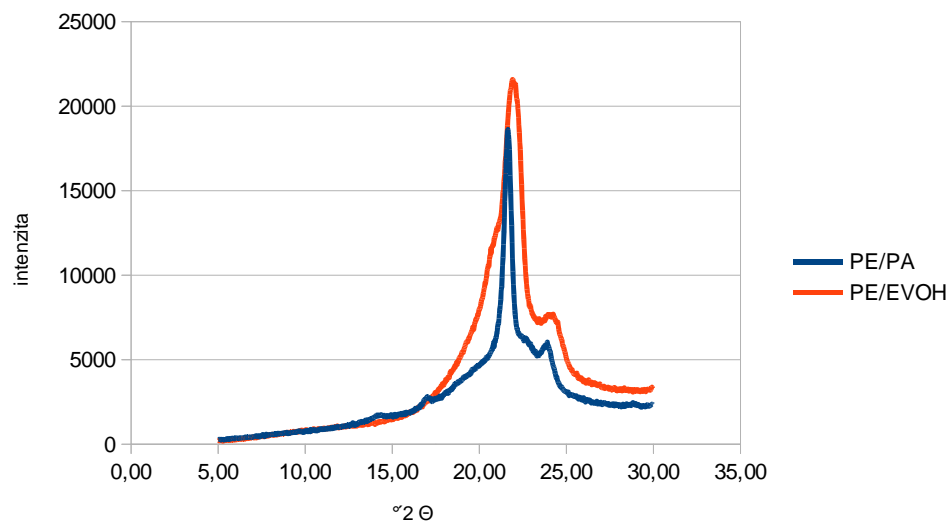


Gaf. 15 Difrakční spektrum LLDPE 2010cb

Difrakční záznam LLDPE použitého při výrobě fólie PE/PA s krystalinitou 41,21%



Graf. 16 Difrakční spektrum LLDPE 2005 cb



Graf 17 Difrakční spektrum PE/EVOH a PE/PA

Pomocí analýzy RTG jsme určily %obsah krystalinity u dvou vzorků 9 vrstvé bariérové fólie jejíž bariérovou část tvořil PA, a EVOH.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo změření permeačních vlastností 9 vrstvé bariérové fólie používané převážně v potravinářském průmyslu.

Teoretická část diplomové práce se zabývá výrobou vícevrstevných bariérových fólií. V této části práce je popsána linka pro jejich výrobu. Dále jsou zde popsány materiály, které se při výrobě 9 vrstvé bariérové fólie používají. Vícevrstvé bariérové fólie se používají převážně v potravinářském průmyslu. Důležitou kapitolu tvoří propustnost pro plyny. V následující kapitole jsou popsány morfologická měření.

Praktická část se zabývá měřením paropropustnosti fólie PE/PA a plynopropustnosti fólie PE/PA a fólie PE/EVOH.

Měření paropropustnosti fólie PE/PA probíhalo po dobu 6 týdnů, kde se v pravidelných intervalech zaznamenával úbytek hmotnosti. Z naměřených hodnot se pak vypočítal koeficient permeability. Výsledky ukázaly, že rozdíl v hodnotách koeficientu nebyl velký. Nejmenší váhový úbytek vykázal vzorek tloušťky 150 μm , druhý nejmenší pak tloušťka fólie 90 μm , největší úbytek váhy vykázal vzorek tloušťky 220 μm .

Pro měření plynopropustnosti byly vzorky testovány na O_2 . Tato metoda byla použita pro dva druhy 9 vrstevných fólií, kdy v prvním případě bariéru tvoří PA, v druhém případě EVOH.

U vzorku PE/PA nejnižší koeficient permeability vykazuje vzorek tloušťky 220 μm , při delší době měření by koeficient vykazoval stejnou hodnotu jako u zbylých vzorků. Rozdílná tloušťka fólie PE/PA ovlivní koeficient permeability jen nepatrně. Je to způsobeno stejným obsahem adhezní vrstvy ve všech testovaných vzorcích.

U všech měřených vzorků přístroj zaznamenal přírůstek tlaku ve spodní části komory v čase. Rozdíly v propustnosti u všech vzorků s rozdílnou tloušťkou, vykazují jen nepatrné rozdíly, což je způsobeno stejným poměrem jednotlivých použitých materiálů při výrobě devítivrstvé bariérové folie.

U vzorků PE/EVOH má podstatně nižší hodnotu permeačního koeficientu, což je patrné i z grafu závislosti nárůstu tlaku na čase.

Jako metoda posouzení morfologie byla použita RTG difrakce a SEM.

Z RTG difrakce jsme získali informace o krystalinitě jednotlivých materiálů použitých při výrobě 9 vrstvé bariérové fólie. Hodnota krystalické fáze je podíl plochy krystalických reflexů vůči celkové ploše difrakce.

Snímky SEM slouží pro ilustraci případných krystalických struktur. Pro odstranění části amorfni oblasti a pro zvýšení kontrastu bylo provedeno selektivní leptání. Ze snímků nejsou na jeho povrchu rozpoznatelné výrazné mikroskopické struktury.

Propustnost pro vodní páry a plyny značně ovlivňuje podíl materiálu tvořící bariérovou vrstvu ve vícevrstvé fólii. Jak je z výsledků patrné má EVOH lepší bariérové vlastnosti než PA.

Vzhledem k vyšší ceně EVOH by bylo vhodné najít optimální podíl materiálu PA tak, aby se permeační koeficient při použití PA co nejvíce přiblížil permeačnímu koeficientu při použití EVOH.

Podíl PA by měl zaručovat shodné vlastnosti jako kopolymer EVOH, nebo se těmto vlastnostem co nejvíce přiblížit, tak aby bylo docíleno při nižších pořizovacích nákladech dostatečné kvality.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] [Http://www.ksp.tul.cz](http://www.ksp.tul.cz). *Ksp.tul* [online]. [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/04.htm
- [2] KOLAŘÍK, roman. *Modeling of film blowing process for non-newtonian fluids by using variational principles = Modelování procesu vyfukování fólií pro nenewtonské kapaliny s využitím variačního počtu*. zlín tomáš bata university, 2012. Disertační práce.
- [3] Manuál k lince firmy Macro
- [4] Vnitřní informace, pracovní předpisy poskytnuté technologem firmy INVOS
- [5] Boco. *Www.boco.cz* [online]. Pardubice, 2010 [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: <http://www.boco.cz/cs>
- [6] GAJZLEROVÁ, veronika. *Polymerní fólie s multifunkčními užitnými vlastnostmi*. zlín, 2014. Bakalářská práce. UTB.
- [7] MLEZIVA, josef a jaromír ŠNUPÁLEK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2000. ISBN 8085920727.
- [8] RYBNIKÁŘ, František a František RYBNIKÁŘ. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, 418 s.
- [9] LAPČÍK, Lubomír a Miroslav RAAB. *Nauka o materiálech II*. Vyd. 2. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2004, 133 s. ISBN 8073182297.
- [10] WAGNER, John R. *Multilayer flexible packaging: [technology and applications for the food, personal care and over-the-counter pharmaceutical industries]*. 1st ed. Oxford: Elsevier William Andrew, 2010, xviii, 258 s. ISBN 9780815520214.
- [11] INVESTIGATION OF MULTILAYER BARRIER FILMS FOR FOOD PACKAGING
Gregory Pigeon & Matthew Burke
University of Massachusetts Lowell, Plastics Engineering Department, Lowell, MA /U.S. Army Natick
Soldier Research, Development, and Engineering Center, Natick, MA 01760
- [12] *Odborná škola* [online]. Štětí [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: http://www.odbornaskola.cz/joomla/images/stories/barirov_vlastnosti_kopolymeru_ethylenovinylalkoholu_evoh.pdf

[13] *Barrierfilm* [online]. 2014 [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: <http://www.barrierfilm.co.uk/Evoh%20barrier%20films.html> Na uvedeném odkaze se nachází popis polymeru EVOCH a grafické porovnání s jinými polymery.

[14] *Blow head for producing blown tubular film* [online]. 2007, 2010 [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US7811073>

[15] *Blow head for producing blown tubular film* [online]. 2007, 2010 [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: <http://www.buypolythenebags.co.uk/>

[16] [Http://www.google.com/patents/EP0163010B1?cl=en&hl=cs](http://www.google.com/patents/EP0163010B1?cl=en&hl=cs) [online]. [cit. 2016-04-05].

[17] [online]. [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: http://www.eta-kunststofftechnologie.de/pdf-Dateien/Downloads/98_EN_New-Spiral-Mandrel-Dies.pdf

[18] [online]. [cit. 2015-11-21]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=jiKCIB8NZRAC&pg=PA172&lpg=PA172&dq=spiralov%C3%BD+trn+mandrel&source=bl&ots=AxwLcY_5lg&sig=eQu5iKn73e1K4Bs48WgGCiSm2U&hl=cs&sa=X&ved=0CCQQ6AEwATgKahUKEwjy5NaLmsTHAhUCsxQKHZUhDyA#v=onepage&q&f=false

[19] DUCHÁČEK V., *Polymery, vlastnosti, zpracování, použití*. [s.l.]:[s.n.], 2006. 280s. ISBN 80-7080-617-6

[20] ŠUSTR R., *Svět balení – Zelený optimismus biopolymerů* [online]. 2008. [cit. 2011-02-23]. Dostupný z [www: < http://www.svetbaleni.cz/veletrhy/sb-5-2008-veletrhy-zeleny-optimismus-biopolymeru.htm >](http://www.svetbaleni.cz/veletrhy/sb-5-2008-veletrhy-zeleny-optimismus-biopolymeru.htm).

[21] *Metody analýzy povrchů: elektronová mikroskopie a difrakce*. 1. praha: academia, 1996. ISBN 8085920727.

[22] BOROVEC, zdeněk. *Elektronová mikroskopie a elektronová difrakce*. 1. praha: státní pedagogické nakladatelství, 1985. ISBN 8085920727.

[23] [Http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_5_2_metody_strukt/kap_5_2_metody_strukt.htm) [online]. [cit. 2016-03-28].

[24] [Http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf) [online]. [cit. 2016-03-28].

[25] [Http://old.vscht.cz/clab/RTG/index.html](http://old.vscht.cz/clab/RTG/index.html) [online]. [cit. 2016-03-28].

- [26] [Http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_10_889-901.pdf) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [27] KONEČNÝ, petr. *MĚŘENÍ plynopropustnosti polymerů metodou konstantního objemu*. ISBN 0322-7340.
- [28] [Http://www.macroeng.com/taperpack-die.php](http://www.macroeng.com/taperpack-die.php) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [29] *Home > Key Technologies > Coextrusion Dies > MacroPack-TP Die* [online]. [cit. 2016-03-28].
- [30] [Http://www.macroeng.com/9-layer-blown-film-line.php](http://www.macroeng.com/9-layer-blown-film-line.php) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [31] [Http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_08_619-624.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_08_619-624.pdf) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [32] [Http://www.petroleum.cz/vyrobky/lldpe.aspx](http://www.petroleum.cz/vyrobky/lldpe.aspx) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [33] [Https://translate.google.cz/translate?hl=cs&sl=en&u=http://www.icis.com/resources/news/2007/11/06/9076161/polyethylene-linear-low-density-lldpe-uses-and-market-data/&prev=search](https://translate.google.cz/translate?hl=cs&sl=en&u=http://www.icis.com/resources/news/2007/11/06/9076161/polyethylene-linear-low-density-lldpe-uses-and-market-data/&prev=search) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [34] [Http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24386/valenta_2013_dp.pdf?sequence=1](http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24386/valenta_2013_dp.pdf?sequence=1) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [35] [Http://www.odbornaskola.cz/joomla/images/stories/barirov_vlastnosti_kopolymeru_et_hylenvinylalkoholu_evoh.pdf](http://www.odbornaskola.cz/joomla/images/stories/barirov_vlastnosti_kopolymeru_et_hylenvinylalkoholu_evoh.pdf) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [36] [Http://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007691/Propustnost+pro+kysl%C3%ADk.pdf](http://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007691/Propustnost+pro+kysl%C3%ADk.pdf) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [37] [Http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_03_214-218.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_03_214-218.pdf) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [38] [Http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_08_619-624.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_08_619-624.pdf) [online]. [cit. 2016-03-28].
- [39] ŠTĚPEK J. a kolektiv. *Polymery v obalové technice*. [s.l.] : [s.n.], 1981. 532 s. ISBN 04-608-81.
- [40] ŠMERDA J. *Svařitelnost bariérových folií*. BP, UTB 2007.
- [41] 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.

[42] URBÁNKOVÁ M. *Princip a význam bariérových vlastností plastových obalů pro potravinářské aplikace*. BP, UTB 2010.

[43] STOKLASA K. *Vlastnosti polymerních materiálů*. Skripta UTB Zlín 2007.

[44] [Http://www.lontech.cz/files/novinky/uprava-povrchu-folie-koronou.pdf](http://www.lontech.cz/files/novinky/uprava-povrchu-folie-koronou.pdf) [online]. [cit. 2016-03-28].

[45] GAJZLEROVÁ, Veronika. *Polymerní fólie s multifunkčními užitnými vlastnostmi*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/30828>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Měřínská, Dagmar.

[46] JAŠEK, Petr. *Studium bariérových vlastností vůči plynům u polypropylenů s odlišnou molekulární strukturou*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/28587>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav výrobního inženýrství. Vedoucí práce Babayan, Vladimír.

[47] [Http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html](http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html) [online]. 2001 [cit. 2016-04-05]. Dostupné z: <http://www.paru.cas.cz/lem/book/Podkap/7.0.html>

[48] TESAŘÍKOVÁ SVOBODOVÁ, Alice. *Příprava polymerních bariérových fólií*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/17854>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Měřínská, Dagmar.

[49] ZÁDRAPA, Petr. *Srovnání kompozitních a nanokompozitních materiálů na bázi Surlyn/jíl*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2006, 143 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/1873>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Kovářová, Lucie.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultrafialové záření.
RTG	Rentgen.
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie.
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
IBC	Internal bubble cooling
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
PP	Polypropylen
PET	Polyethylentereftalát
PA	Polyamid
EVOH	Ethylenvinilalkohol
Cu	Měď
Co	Kobalt
Fe	Železo
W	Wolfram
Si	Křemík
Kg/hod	Kilogram/hodina
°C	°Celsia
m	metr
N/m	Newton/metr
dyn/cm	Dyn/centimetr
Kg/m ³	Kilogram/metr ³
MPa	Megapascal

μm	mikrometr
s	sekunda
mg	miligram
mm	milimetr
tj.	to je
a.t.d.	a tak dále
t.z.v.	tak zvaný
O ₂	kyslík
CO ₂	oxid uhličitý
Obr.	obrázek
Tab.	tabulka

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Typy obalů.....	12
Obr. 2. Schématické uspořádání linky.....	15
Obr. 3.a –pákový mechanismus výměny, b-zanesená síta.....	17
Obr. 4. Řez vyfukovací hlavou.....	17
Obr. 5. Spirálový mandrel.....	18
Obr. 6. a – vzduchové talíře systému IBC, b- vnitřní komín chlazení IBC.....	20
Obr. 7. Skládací desky.....	21
Obr. 8. Řídící systém.....	24
Obr. 9. Vzorec PE.....	27
Obr. 10. Molekulární struktura LDPE.....	28
Obr. 11. Molekulární struktura LLDPE.....	29
Obr. 12. Vzorec PA6.....	30
Obr. 13. Vzorec PA66.....	31
Obr. 14. Vzorec EVOH.....	31
Obr. 15. Model permeace plynu.....	33
Obr. 16. Schéma permeační aparatury metoda konstantního objemu.....	36
Obr. 17. Měření propustnosti gravimetrická metoda.....	37
Obr. 18. Měření propustnosti kvazi-izostatická metoda.....	37
Obr. 19. Interakce vzorku a elektronů.....	40
Obr. 20. a- sušička, b- hliníková nádobka.....	46
Obr. 21. Vysekávací lis.....	46
Obr. 22. a- PHENOM PRO, b- držák vzorků.....	55
Obr. 23 Vzorek 90 μm při rozlišení 200 μm.....	57
Obr. 24. Vzorek 90 μm při rozlišení 200 μm.....	58
Obr. 25. Vzorek 220 μm. při rozlišení 200 μm.....	59

Obr. 26. Vzorek 220 μm při rozlišení 80 μm po naleptání.....	60
Obr. 27. Granule a- LLDPE,b- PA6-66.....	61
Obr. 28. Granule PE.....	61

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Měření paropropustnosti 1.....	47
Tab. 2. Měření plynopropustnosti 2.....	48
Tab. 3. Měření plynopropustnosti 3.....	49
Tab. 4. Měření průchodnosti vodních par.....	50
Tab. 5. Měření plynopropustnosti PE/PA.....	51
Tab. 6. Měření plynopropustnosti PE/EVOH.....	55

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Grafické znázornění úbytku váhy měřených vzorků 1.....	47
Graf 2 Grafické znázornění úbytku váhy měřených vzorků 2.....	48
Graf 3 Grafické znázornění úbytku váhy měřených vzorků 3.....	49
Graf 4 Grafické znázornění permeačních koeficientů 1 měření.....	52
Graf 5 Grafické znázornění permeačních koeficientů 2 měření.....	53
Graf 6. Závislost přírůstku tlaku na čase 1 měření.....	53
Graf 7. Závislost přírůstku tlaku na čase 2 měření.....	54
Graf 8. Grafické znázornění permeačních koeficientů PE/EVOH.....	55
Graf 9. Závislost přírůstku tlaku na čase PE/EVOH.....	56
Graf 10. Difrakční spektrum fólie PE/EVOH.....	64
Graf 11. Difrakční spektrum fólie PE/PA.....	64
Graf 12. Difrakční spektrum LLDPE.....	65
Graf 13. Difrakční spektrum LDPE.....	65
Graf 14. Difrakční spektrum ADMER.....	66
Graf 15. Difrakční spektrum LLDPE 2010 cb.....	66
Graf 16. Difrakční spektrum LLDPE 2005 cb.....	67
Graf 17. Difrakční spektrum PE/EVOH a PE/PA.....	67

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1. Normy DIN 53380-4, DIN 53122-1

Carbon dioxide permeability (infrared absorption method) after DIN 53380-4 / DIN 53380-I



Description:

Testing method for determining carbon dioxide transmission rate of plastic films and hollow parts (other testing media and sample materials on request).

Result Unit:

Films:

Area related carbon dioxide permeability in $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$;

Based on the thickness: permeability coefficient in $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$.

Hollow part related Films: area related oxygen permeability in $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$;

Based on the thickness: permeability coefficient in $\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$.

Hollow part related oxygen permeability in $\text{cm}^3/(\text{d} \cdot \text{bar})$. Length related oxygen permeability in $\text{cm}^3/(\text{m} \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ for tubes.

Declaration of cm^3 at normal condition according to DIN 1343: volume of the gas at 273,15 K (0 °C) and 101325 Pa (1 atm).

Permeability in $\text{cm}^3/(\text{d} \cdot \text{bar})$.

Length related oxygen permeability in $\text{cm}^3/(\text{m} \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ for tubes.

Declaration of cm^3 at normal condition according to DIN 1343: volume of the gas at 273,15 K (0 °C) and 101325 Pa (1 atm).

(Related) Standards:

DIN 53380-1,

DIN 53380 2,

DIN 53380-3. Methods for the determination of gas permeability,

ISO 1399:1983: Elastomers, determination of gas permeability, test with constant volume,

ISO 2872:1977: Testing of rubber, determination of gas permeability, test with constant pressure.

Test method:

The test sample is mounted in a permeation cell to form the barrier between two chambers.

One chamber is flushed with carbon dioxide. The permeated gas is transported to the detector by a stream of carrier gas which flushes the second chamber. With hollow parts or tubes the carrier gas flushes the inner volume and the testing media surrounds it.

Detection limit:

Range of the norm: approx. 0,05 or 5000 $\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{bar})$ for films or 0,0005 to 50 $\text{cm}^3/(\text{d} \cdot \text{bar})$ for hollow parts. Please contact us for your differing requirements.

Required specimen:

For testing please send us a sheet of the approximate size of a sheet of paper (DIN A4, 210*297 mm). For non flat specimens, please contact us. Scope of the standard: 50 cm^2 active area of the samples. The specimens shall be uniform in thickness, representative for the material and free of pinholes and folds. On request we measure your sample thickness according to DIN 53534. We recommend the measurement of

Test conditions:

Temperature and gas pressure are not regulated by the standard. Mecadi's possible testing temperatures:

Standard - 50 °C up to +150 °C, other temperatures on request.

Temperature tolerance possible with Mecadi equipment:

Better than +/- 0,1 °K (target: +/- 0,01 °K)

Experience shows that +/- 1°K tolerance leads to permeation rate scattering up to 20 %.

Mecadi's possible testing pressures:

Standard: Until 100 bar, others on request.

Please contact us for information on special effects and requirements for the samples at high pressures. Also possible are temperature profiles (nonisothermic measurements) for the determination of morphology changes and the influence of media and pressure to polymer properties. Based on this method, Mecadi offers further examination to determine gas solubilities (sorption and desorption), diffusion coefficients and the measurement of break through times through barriers.

Furthermore, interactions between media and polymer can be investigated. Thus the predictions according resistance, physical and chemical reactions under process conditions can help in the selection process of materials. For safety reasons, Mecadi does not conduct the detection of the the permeate with a mercury filled u-tube (scope of the standard) but an electronic pressure transducer (constant volume). Please contact us if you need standard conform detection.

Copyright © Mecadi GmbH, www.mecadi.com

Water vapor permeability (gravimetric) after DIN 53122-1 / DIN 53122-A

The logo for Mecadi, consisting of the word "Mecadi" in a sans-serif font inside an oval border.

Description:

Testing method applicable to nearly all materials (e.g. plastic and polymer films, paper, cardboard, textiles with or without coating).

Result Unit:

WVTR (water vapour transmission rate) in $\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$

The norm proposes the following climates:

- A - 23 °C 90 %r.h.;
- B - 38 °C 90 %r.h.;
- C - 25 °C 75 %r.h.;
- D - 23 °C 85 %r.h.;
- E - 20 °C 85 %r.h.;

We will test with other climate conditions on your request. Please contact us for information on special effects and requirements for the samples at high pressures.

Also possible are temperature profiles (nonisothermic measurements) for the determination of morphology changes and the influence of media and pressure on polymer properties. Based on this method, Mecadi offers further examination to determine gas solubilities (sorption and desorption), diffusion coefficients and the measurement of break through times through barriers.

Furthermore, interactions between media and polymer can be investigated. Thus the predictions according resistance, physical and chemical reactions under process conditions can help in the selection process of materials.

Copyright © Mecadi GmbH, www.mecadi.com

Required sample dimension: we perform the preparation of the samples for you. For different test gases and type of samples we use differently sized samples. If you want to conduct the cutting of the specimens yourself, please contact us for the required dimensions. For sensitive coating test, it sometimes makes sense to prepare first the support followed by the coating. Please inform us, if your samples tend to mechanical failure under applied pressure (of the test gas or the sealings).

Testing medium:

Water or water vapour.

Test conditions:

The norm proposes the following climates:

- A - 23 °C 90 %r.h.;
- B - 38 °C 90 %r.h.;
- C - 25 °C 75 %r.h.;
- D - 23 °C 85 %r.h.;
- E - 20 °C 85 %r.h.;

We will test with other climate conditions on your request. Please contact us for information on special effects and requirements for the samples at high pressures.

Also possible are temperature profiles (nonisothermic measurements) for the determination of morphology changes and the influence of media and pressure on polymer properties. Based on this method, Mecadi offers further examination to determine gas solubilities (sorption and desorption), diffusion coefficients and the measurement of break through times through barriers.

Furthermore, interactions between media and polymer can be investigated. Thus the predictions according resistance, physical and chemical reactions under process conditions can help in the selection process of materials.

Copyright © Mecadi GmbH, www.mecadi.com