TARTU ÜLIKOOL

Füüsika instituut

Kent Gregor Mahla

Nanosavil baseeruvate hapnikubarjääride valmistamine termopolümeeridele

Bakalaureusetöö (6 EAP)

Füüsika, keemia ja materjaliteadus

Juhendajad:

Sven Lange, PhD ja Kristjan Saal, PhD

Tartu 2025

Lühikokkuvõte

Pealkiri: Nanosavil baseeruvate hapnikubarjääride valmistamine termopolümeeridele

Toidutööstuses kasutatavad gaasibarjäärkiled ei võimalda luua taaskasutatavaid kilepakendeid, kuna nende koostises olevad erinevad polümeerid sulaolekus ei segune, mistõttu esineb sellistes materjaldes tahkumisel faasisegragatsioon. Töö eesmärgiks on uurida ning lihtsustada PAM ja loodusliku nanosavi kiht kihi haaval sadestamise tehnoloogiat monompolümeersete kilede loomiseks, millel on piisav gaasibarjäär toidutööstuses kasutamiseks, kuid mida on samaaegselt võimalik sulatusmeetodil taaskasutada. Töö käigus analüüsiti erinevaid barjääri pealekandmise ja kuivatamise meetodeid ning valmistati katsekiled, millel viidi läbi hapniku läbilaskvuse (OTR) mõõtmised. Esialgsed tulemused näitavad, et juba väheste kihtide arvu korral on võimalik saavutada sobiv gaasibarjäär. Lisanduvalt SEM ja valgusmikroskoobi analüüsi abil kinnitati sadestatud PAM-nanosavi olemasolu ja kvaliteet. Parimaks osutus ja tööstuses realistlikult rakendatavaks hinnatud meetodiks osutus kummirulli, sooja õhuvoo ning infrapunalambi koostöös kilede valmistamine. Töö käigus tuvastati, et valmistatud kilede peamine probleem on nende välimus, mille parendamine on üks edasisi uurimisvaldkondi.

Võtmesõnad: Ficki difusiooni teooria, hapniku läbilaskvus (OTR), polüakrüülamiid (PAM), nanosavi, kiht-kihi sadestus, taaskasutus.

CERCS: T430 - Toiduainete ja jookide tehnoloogia, T270 – Keskkonnatehnoloogia, reostuskontroll T150 – Materjalitehnoloogia.

Abstract

Title: Development of nanoclay-based oxygen barrier coatings for thermopolymers

Gas barrier films, used in the food industry, do not allow the creation of recyclable plastic packaging, as their different polymers in their composition do not mix in the molten state, leading to phase segragation upon solidification. The aim of this study is to investigate and simplify the layer-by-layer deposition technology of PAM and natural nanoclay onto monomaterial polymer films, in order to develop films with sufficient gas barrier properties for food industry applications that can also be recycled using melt- processing. During the study, various methods for barrier layer application and drying were analyzed and test films were produced, on which oxygen transmition (OTR) measurements were performed. Preliminary results show that even with a low number of deposited layers, a suitable gas barrier can be achieved. Additionally, SEM and optical microscopy confirmed the presence and quality of the deposited PAM-nanoclay structure. The most suitable and industrially feasible method was found to be film production using rubber roller in combination with a warm air flow and infrared lamp. The study also identified that the main drawback of the fabricated films is their appearance, is one of the key topics for further research.

Keywords: Fick's diffusion theory, oxygen transmisiion rate (OTR), polyacrylamide (PAM), nanoclay, Layer-by-layer deposition, recyclability.

CERCS: T430 - Food and drink technology, T270 – Environmental technology, pollution control, T150 – Material technology.

Sisukord

Lühikokkuvõte **2**

Abstract **3**

1. Sissejuhatus **6**

2. Temaatika ülevaade **7**

2.1. Kilepakendid toidutööstuses 7

2.2. Difusiooni teooria 7

2.2.1. Ficki difusiooni teooria 7

2.2.2. ISO standard difusioonivoo mõõtmiseks 8

2.3. Kile hapnikubarjääri parendamine 10

2.4. Kilepakendite taaskasutamise probleem 11

2.5. Polümeer-nanosavi gaasibarjääri struktuuri kiht-kihi sadestamise tehnoloogia 11

2.5.1. Kiht-kihi haaval sadestamise tehnoloogia ülevaade 11

2.5.2. Elektrostaatika roll struktuuri moodustamisel 12

2.5.3. Difusiooni teepikkused polümeer-nanosavi struktuuris 13

3. Eksperimentaalne barjäärkilede valmistamine **15**

3.1. Katseobjektide valmistmaine 15

3.1.1. Katsete ettevalmistamine 15

3.1.2. Katsekile märgamine 16

3.1.3. Kuivatamine 17

3.1.4. Muud katsetused 17

3.2. Eksperimentaalsed tulemused ja nende analüüs 18

3.2.1. Visuaalsed ülesvõtted 18

3.2.1.1. Ülesvõtted SEM-ga 18

3.2.1.2. Ülesvõtted valgusmikroskoobiga 22

3.2.1. Gaasi läbilaskvuse mõõtmised 23

4. Kokkuvõte **26**

5. Kirjanduse loetelu 27

6. Lihtlitsents..... 29

1. Sissejuhatus

Toiduainetööstuses kasutatakse kilepakendeid, et hoida toiduained puhtana, pikendada nende säilivust ning hoida värskust. Kasutatavad pakendid varieeruvad struktuuriliselt, välimuselt, läbipaistvuselt ning üleüldiselt peavad olema vastupidavad ja vastama toiduaine pakendamise vajadustele. Kuigi toiduaine pakendid on väga erinevad, siis üldjuhul on nende üks peamine omadus toidu säilimise tagamiseks hapnikubarjääri tekitamine. Hapniku juuresolek on põhiline põhjus toiduaine riknemise kiirenemisele, mistõttu keskendutakse enamuses selle difusiooni pidurdamisele.

Laialdaselt kasutusel olevad polüeteentereftalaat (PET) ja polüetüleen (PE) kilematerjalid on enda odavuse ja mehaaniliste omaduste tõttu tüüpilised toiduainepakendi materjalid. Eelnevatel kiledel on aga puhtal kujul madal hapnikubarjäär, mida erinevate meetoditega parendatakse. Tänapäeval kasutusel olevad barjääri loomise meetodite tulemusel on aga toodetavad pakendid raskesti taaskasutatavad. Parendatud barjääriga kilede taaskasutamine ei tasu tootmises enda kalliduse ja spetsialiseeritud keerukuse tõttu enamasti ära. Selle põhjuseks on seesuguste kilede koostis, milles peab hapniku barjääri tekitamiseks olema arvestataval hulgal teisi polümeere. Peamisel taaskasutamise viisil, milleks on sulatamine, ei segune lisandid põhimaterjaliga ja tulemuseks tekib halbade füüsiliste ja barjääriomadustega kile. Seetõttu on toidutööstuses heade struktuuriliste omadustega ja taaskasutatavad pakendid suure huvi all.

Sellistele tingimustele vastavat pakendit on võimalik luua kiht-kihi haaval polümeer-nanosavi sadestamise tehnoloogia abil. Kahjuks on aga tehnoloogia veel liiga keerukate aspektidega, et see oleks tootmise lihtsust ja robustsust nõudvates tingimustes rakendatav. Käesoleva töö eesmärk on välja pakkuda tehnoloogia lihtsustusi, neid järele proovida ning hinnata, kas välja töötatud meetodid on realistlikult rakendatavad tootmistingimustes. Töö raames pakutakse välja erinevaid barjääri pealekandmise ja kuivatamise meetodeid. Välja töötatud meetodite põhjal valmistatakse katsekiled, mille peal teostatakse hapniku läbilaskvuse mõõtmised. Kilepindasid uuritakse SEM ja valgusmikroskoobi all, et kinnitada sadestunud kihi olemasolu ja hinnata selle kvaliteeti.

2. Temaatika ülevaade

2.1. Kilepakendid toidutööstuses

Tihti säilitatakse toiduained kilepakendites, kus toode on hermeetiliselt suletud vaakumisse või lämmastiku ja süsihappegaasi keskkonda. Kuna hapniku juuresolek kiirendab toidu riknemist, siis kilepakendi esmane eesmärk on olla kaitsebarjäär hapniku vastu. Sestap on toidutööstuses kergesti töödeldavad, elastsed ja läbipaistvad gaasibarjäärid suure huvi all. Selleks otstarbeks on termopolümeeride hulgast kõige laialdasemas kasutuses polüpropüleen (PP) ja polüetüleen (PE), mis omakorda jaguneb madaltihe polüetüleeni (LDPE) ja lineaarse madaltihe polüetüleeni (LLDPE) vormideks [1]. Eelnevaid kasutatakse nende heade tööstuslikele omadustele, mis teevad nendest väga kuluefektiivse toormaterjali – hea termiline stabiilsus, keemiline vastupidavus, vormitavus, voolavus ja nende mitmesugused tüübid erinevate tihedustega [2,3]. PE-kiledel ei ole aga piisav hapnikubarjäär, mis võimaldaks pakendis pikaajaliselt hoida modifitseeritud gaasikeskkonda [4].

2.2. Difusiooni teooria

2.2.1. Ficki difusiooni teooria

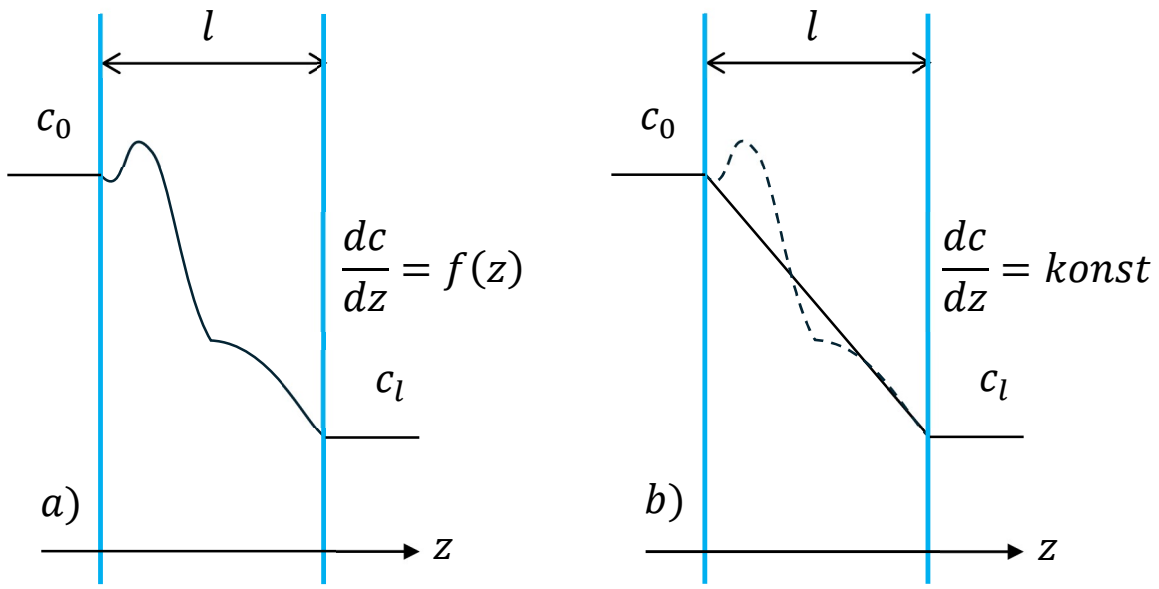
Difusioon on iseeneslik protsess, mille käigus aineosakesed liiguvad juhusliku soojusliikumise tõttu kõrgematest osarõhu piirkondadest madalamate osarõhu piirkondadesse. Toidupakendite kontekstis on tegemist mehhanismiga, mille takistamine on toidu kvaliteedi hoidmiseks ja säilimiseks hädavajalik. Difusiooni kirjeldamiseks leidub mitmeid teooriaid, aga üks põhilisi fundamentaalsemaid teooriaid on Ficki difusiooni seadused. Töö kontekstis on kõige asjakohasem ainult Ficki esimene seadus, mis kirjeldab difusioonivoogu J läbi membraani paksusega l kahe erineva kontsentratsiooniga keskkonna vahel c_0 ja c_l (vt joonist 1a.). Teooria kehtimise eeldused on, et difusioon toimub ainult ühes suunas, tasakaalustunud tingimustel ja kontsentratsiooni gradient ei sõltu ajast [5 − 6, 14]:

$$J = D\left(-\frac{dc}{dz}\right) \tag{1}$$

kus J on difusioonivoog $\left(\frac{mol}{m^2\,s}\right)$, D on barjääri materjalist sõltuv difusiooni koefitsient $\left(\frac{m^2}{s}\right)$ ja $\frac{dc}{dz}$ on membraani läbiva gaasi kontsentratsiooni gradient pikki z-telge $\left(\frac{mol/m^3}{m}\right)$.

Eelnev seos kirjeldab detailselt difundeeruva aine kontsentratsiooni muutuste iseärasusi membraani sisemuses. Reaalsuses võib membraani sisemuses leiduda tahtmatuid või tahtlikke heterogeensusi ning kontsentratsiooni muutust kirjeldav võrrand võib osutuda matemaatiliselt äärmiselt keerukaks (vt joonist 1a.). Kuna aga praktikas on kile sisemuses toimuva uurimine keeruline ja olulisem on kirjeldada üldist struktuuri, siis mõõtmiste joaks teostatakse tihti lihtsustus. Eeldatakse, et kontsentratsiooni gradient $\frac{dc}{dz}$ on üldjoontes konstantne. Nõnda lähendatakse see järgneva seosega $\frac{dc}{dz} \approx \frac{c_0 - c_l}{l}$ (vt joonist 1b.). Lisanduvalt eeldatakse, et $c_0 > c_l$ ja seega saadakse Ficki esimene seaduse lihtsustuseks järgnev [5]:

$$J = D\frac{c_0 - c_l}{l} \tag{2}$$



Joonis 1. a) Ficki difusiooni teooria keerukas kontsentratsiooni profiil membraanis ja b) selle lihtsustus.

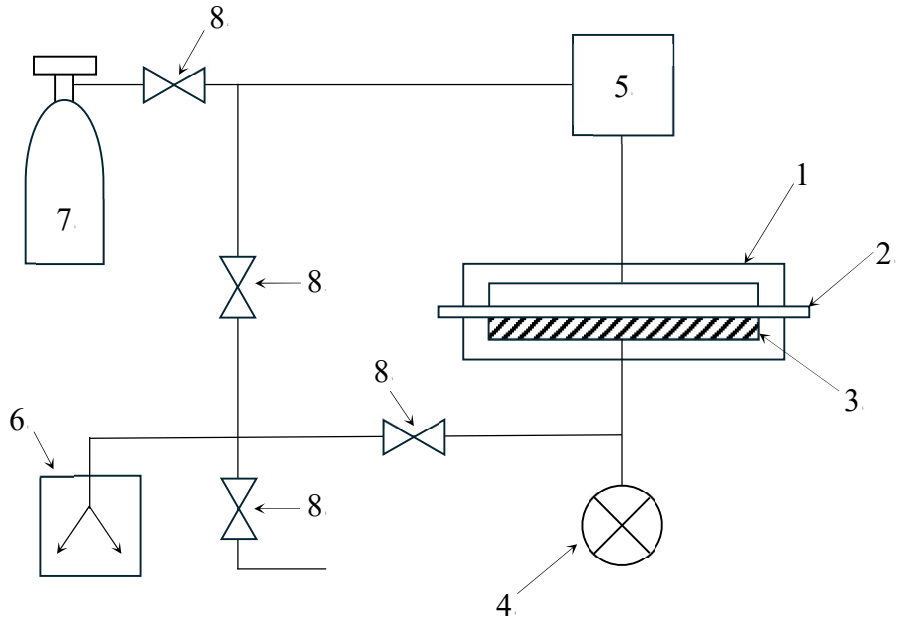
2.2.2. ISO standard difusioonivoo mõõtmiseks

Polümeerkilede difusioonivoo mõõtmiste jaoks defineeritakse rahvusvahelise ISO 15105-1 standardiga termin „gaasi läbilaskvus“ (*Gas Transmition Rate* - **GTR**). Tegemist on praktiliselt mõõdetava parameetriga, mis on tasakaalustunud katsetingimustel võrdne Ficki difusioonivooga. Standardiga defineeritud mõõteseade koosneb kahest hermeetiliselt suletud kambrist, mille vahele paigutatakse katseobjekt (vt joonist 2.). Mõlemad kambrid vakumiseeritakse. Seejärel luuakse esimesse kambrisse huvi pakkuva gaasi abil 1 atm rõhk. Teises kambris jälgitakse difundeeruva gaasi osarõhu ajalist muutust. GTR arvutatakse

valemist, mis on saadud ideaalgaasi olekuvõrrandi ajalise tuletise ja normeerimise tulemusel [ISO 15105-1]:

$$\mathrm{GTR} = \frac{V_{c_l}}{RTp_0S}\frac{dp}{dt} \tag{3}$$

kus V_{c_l} on kile läbinud gaasi ruumala (L), R on universaalne gaasikonstant $\left(\frac{\mathrm{L\,Pa}}{\mathrm{K\,mol}}\right)$, T on absoluutne temperatuur (K), p_0 rõhk esimeses kambris (Pa), S on katsekile pindala (m^2) ja $\frac{dp}{dt}$ rõhu muutuse kiirus teises kambris $\left(\frac{\mathrm{Pa}}{\mathrm{s}}\right)$.



Joonis 2. ISO 15105-1 standardiga defineeritud mõõteseadme skeem. 1. Katsekamber, 2. Katseobjekt, 3. Filterpaber, 4. Rõhusensor, 5. Gaasi juurdevoolu kontroller, 6. Vaakumpump, 7. Gaasiballoon, 8. Ventiil.

Toidutööstuses on aga kõige suurema huvi all hapniku läbilaskvus (*Oxygen Transmition Rate* – **OTR**). Tegemist on GTR täpsustusega, mida tähistatakse kui O_2GTR, kus huvitutakse ainult hapniku osarõhu muutusest. OTR on hapniku ruumala V (cm^3), mis difundeerub läbi kile ühikulisest pinnatükist S (m^2) ühikulisest ajaühiku jooksul t (24 h) [ISO 15105-1]:

$$O_2\mathrm{GTR} = \mathrm{OTR} = \frac{V_{c_l}}{S \cdot t} \tag{4}$$

Konkreetne tulemus ja Ficki difusiooni teooria on seotud järgnevalt:

$$O_2GTR = J \rightarrow \frac{V_{c_l}}{S \cdot t} = D\frac{c_0 - c_l}{l} \quad (5)$$

2.3. Kile hapnikubarjääri parendamine

Valmistoote kilepakendi täpset ehitust arvestamata, on konkreetses kontekstis kõige esmatähtsam omadus selle OTR. Kui barjäär on madal, siis pole pakend toiduainetööstuses kasutatav. Toiduainetööstuses peetakse heaks barjääriks OTR-i, mis jääb alla 10 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$. Toiduainetööstuses kasutavate kuni 100 µm küündivate LDPE kilede OTR jääb aga >1 000 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$, mis on ebapiisav kõrget barjääri nõudvate rakenduste jaoks [4]. Põhikile hapnikubarjääri parendamiseks on peamiselt kolm tehnoloogiat.

Hea füüsilise struktuuri, aga ebapiisava hapnikubarjääriga põhikile, saab katta mõne metallioksiidiga. Erinevad räni-, alumiinium- ja tinaoksiidid tekitavad juba väikese kihi paksuse korral (10-60 nm) läbipaistva ja vaakumiks piisava hapnikubarjääri. Selle meetodi puuduseks on aga, et tekkinud kattekiht on ebaühtlane, põhikile ja sadestatud kihi vahel on halb haakuvus ning pakendi painutamisel on praod kerge tekkima. [7]

Teiseks meetodiks on mitmest polümeerist kokku liimimisel toodetavad mitmekihilised pakendid. Iga üksikkiht keskendub vähemalt ühe puuduse leevendamisele, et summaarselt valmiks soovitud omadustega pakend. Näiteks EVOH-kile, millel on hea hapnikubarjäär, aga kehvad mehaanilised ja niiskustaluvuse omadused, liimitakse LDPE-kihtide vahele, mille tulemuseks saadakse pakendi tugev ja elastne struktuur koos hea hapnikubarjääriga. Oluline on, et kõik monokihid oleksid liimimisel omavahel sedasi kokkusobivad, et ei toimuks kilekihtide eraldumist. [8]

Viimaseks meetodiks kasutatakse hapniku korjavate materjalide lisamist kahe monokihi vahele. Konkreetne pakend koosneb tihti kolmest kihist, mille pealmine ja alumine kiht võib olla samast materjalist ja on peamiselt mõeldud esmaseks barjääriks ning struktuuri andmiseks. Keskmise kihi eesmärk on olla põhiline barjäärikiht, kus OTR-i alandatakse mööduvate hapniku molekulide keemilise sidumise abil. Hapniku korjaja materjaliks kasutatakse väga erinevaid ained alates anorgaanilistest metalsetest pulbritest kuni ensüümideni. Kiht võib olla konkreetse paksusega monokiht pakendi materjalis, aga samuti kasutatakse põhimaterjalisse kontrollimatut puistamist ning ka eraldi toiduaine keskkonda juurde lisatava väikeste pakikese kujul. Meetod on hea viis kuivatatud toiduainete või kuivainete kuivuse hoidmiseks. Lisakiht on võimeline taastama modifitseeritud keskkonna tasakaalu. Puuduseks on, et kõrge niiskussisaldusega

toitainete korral, nt värske liha, vähendab vesi lisakihi efektiivsust ja aktiivse korjamise perioodi pikkust. Lisaks on vaja likvideerida oht, et vahekihi reageerimisprotsessides ei eralduks toitainesse kahjulikke aineid, mis teeb nende väljatöötamise ja tootmise kalliks. [9]

2.4. Kilepakendite taaskasutamise probleem

Mitmekihiliste pakendite tähelepanuväärsemaks puuduseks on, et kilepakendit on ülessulatamisel keeruline taaskasutada. Kõikide eelnevalt kirjeldatud meetodite puhul lisatakse põhikilele oluline kogus teist tüüpi materjali. Üldjoontes on mittepolümeersete lisandite korral PE tüüpi põhikile kristallstruktuur ja omadused mõjutatud, kui lisandi osakaal massist on ~10 % lähedal. Kõrgemate kontsentratsioonide korral esineb selle materjali jahtumisel erinevate polümeeri faaside eraldumine [10, 11]. Faasi segregatsiooni põhjustavad mitmed aspektid alates sulamistemperatuuride erinevusest ja polümeeride üksteise segunematusest kuni polümeerikettide temperatuuri tõttu lagunemise ja tiheduste erinevusteni [12]. Tulemuseks saadav kile ei oma ühegi monokihi häid omadusi. Materjal on rabe, väga madala gaasi- ja veeaurubarjääriga ning korduva taaskasutamisega süvenevad probleemid veelgi.

2.5. Polümeer-nanosavi gaasibarjääri struktuuri kiht-kihi sadestamise tehnoloogia

2.5.1. Kiht-kihi haaval sadestamise tehnoloogia ülevaade

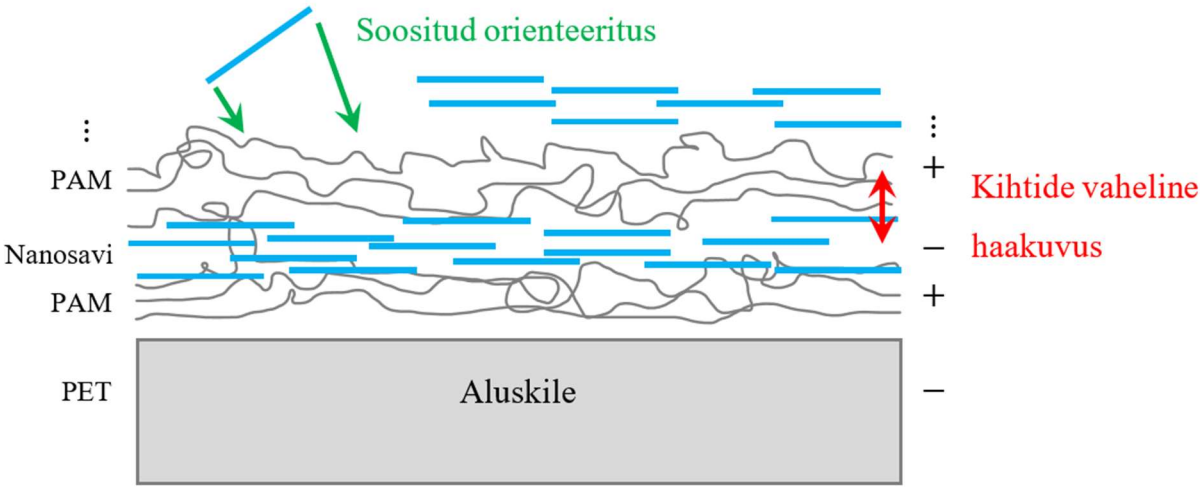
Kiht-kihi haaval sadestamise tehnoloogia on meetod, kus põhikile gaasibarjäär luuakse kordamööda erinevate pinnalaengutega materjalide sadestamise abil. Tegemist on tehnoloogiaga, mis võimaldab luua õhukesi, korrapäraseid, painutamist kannatavaid, kõrge orienteerituse ja gaasibarjääriga läbipaistvaid kihilisi struktuure. Tehnoloogia lihtsuse ja robustsuse tõttu on see leidnud rakendust mitmetel erinevatel aladel. Toidupakendite uurimise kontekstis on konkreetne meetod kasutusel polümeer-nanosavi gaasibarjääri loomiseks. Eelnevatest teadustöödest on teada, et selle meetodi eeliseks on, et juba mõne kihiga katmisel on OTR vähenemise mõju muljetavaldav. Näiteks materjali algse OTR-i väärtust 4500 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$ suudeti vähendati kõigest 3-9 kihi abil 73,16-3,66 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$ juurde. [3] Kuna gaasibarjääri tekitajaks kasutatakse looduslikku nanosavi, siis on selle kasutamine sobilik toidutööstuses. Siiani on kirjeldatud nanosavi struktuuri kiht-kihi haaval loomist pigem pikkade ja vigadele tundlikute protseduuride abil. Vajadus näiteks lahuste pH kontrollimiseks, põhikile pesemiseks erinevate kemikaalidega ning lisanduvaks koroonatöötlemiseks, on suuremahulises tootmises

keerukas rakendada [3,13]. Seega on tehnoloogia ennast juba tõestanud, aga vaja on katsetada ja hinnata robustsemaid kiht-kihi haaval sadestamise lahendusi, mis oleksid realistlikult rakendatavad ka tootmises.

2.5.2. Elektrostaatika roll struktuuri moodustamisel

Sadestamise olulisemaks aspektiks on aluskihi ja vesilahuses olevate laetud osakeste vaheline elektrostaatiline vastastikmõju. Töös kasutatud nanosavi on enda mineraalse koostise tõttu negatiivselt laetud ning struktuuri loomisel lisatakse iga selle kihi vahele täitepolümeerina positiivse pinnalaenguga polüakrüülamiidi katioone (PAM). Nõnda sadestub negatiivse pinnalaenguga savi positiivselt laetud PAM-pinnale, mis omakorda võimaldab taaskord uuesti sadestada nanosavi kihi (vt joonis 3.). Vesilahusest sadestumise ajal orienteerivad elektrostaatilised jõud nanosavi liistakud põhikilega paralleelseks. Tulemuseks saadakse liistakute struktuur, mis on analoogne telliskiviseinale – tihedalt kokku pakitud, korrapärane ja kõrge orienteeritusega. [17, 18]

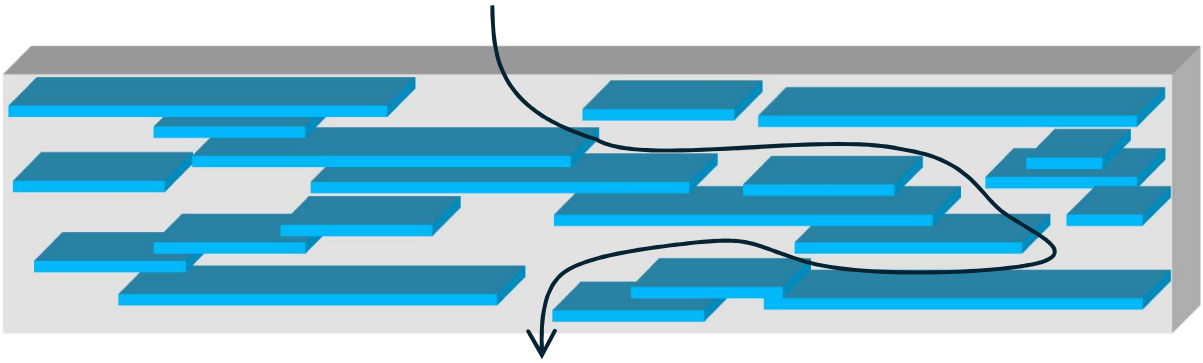
Elektrostaatilistest jõududest tulenevate eeliste kasutamine nõuab, et sadestatavad aineosakesed oleksid võimalikult vabad ja ei moodustaks üksteise külge kleepunud klastreid. Viimane saavutati piisava segamise ja materjali valikuga. Nimelt on PAM üks vähestest polümeeridest, mis on vees vähemalt vähesel määral lahustuv. Samuti valiti nanosavi, mida on eraldi töödeldud hüdrofiilsuse parendamiseks. Pärast struktuuri moodustumist on PAM-vahekihil lisanduvalt eesmärk käituda „liimina“. Vaheldumisi sadestatud kihtide omavahelised elektrostaatilised jõud suurendavad kattestruktuuri haakuvust, mis hoiab nanosavi kihte koos, takistades nende lahti koorumist ja tagab, et struktuur oleks võimeline taluma mehaanilist käsitlemist (vt joonis 3.). Seega on nanosavi ülesandeks peamiselt barjääri moodustamine. PAM soodustab liistakute orienteerumist ja hoiab laminaadi struktuuri koos. Elektrostaatika võimaldab omakorda nanosavi liistakuid tihedalt kokku pakkida ja vähendada kogu summaarse barjääri paksust.



Joonis 3. Elektrostaatiliste jõudude olulisus kiht-kihi sadestamisel – orienteerituse ja haakuvuse parendamine.

2.5.3. Difusiooni teepikkused polümeer-nanosavi struktuuris

Puhtas homogeenses polümeerikiles on difusiooni koefitsient ja gradient konstantsed ning gaasiosakeste trajektooride teekonnad sirgjoonelised. Nanosavi liistakute diameeter jääb paarisaja nm vahemikku, paksus 1 nm ümbrusesse ning neid võib lähendada gaasiliselt läbimatu materjaliga [15, 16]. Seetõttu on difundeeruvad osakesed sunnitud liistakutest ümber triivima, liikudes enamasti pikki liistakute pinda (vt joonis 4.). Tegemist on tehnoloogia edukuse kahe kõige olulisema aspektiga. Esiteks, tänu elektrostaatiliselt liistakute tihedale kokkupakitusele, muutuvad difusiooni teepikkused väga pikaks. Pikemad teekonnad põhjustavad paremat barjääri. Teiseks eeliseks on, et selliste õhukeste plaatjakujuliste osakestega pinna katmine on väga efektiivne, mis nõuab ainult vähese lisandi lisamist. See võimaldab kõigest mõne PAM-nanosavi kihi abil luua kõrge barjääriga struktuur, mis on ka taaskasutatav tänu lisandi vähesele kogusele. Käesoleva töö raames on pakendi OTR-i kõige määravamaks parameetriks difusiooni teepikkused, sest õhukese barjäärkihiga on ülejäänud parameetritega keerukas mõju avaldada.



Joonis 4. Gaasiosakeste takistatud difusioonitrajektoor nanosavi liistakute vahel.

3. Eksperimentaalne barjäärkilede valmistamine

Töö praktiline osa hõlmas endas mitmel erineval meetodil kommertsiaalsetele aluskiledele barjäärstruktuuri valmistamist ning valminud komposiitkilede karakteriseerimist. Kilematerjal saadi AS Estiko-Plastarist. Eksperimente alustati kilede lahuses märgamisest ja infrapunalambiga kuivatamisest ning hiljem liiguti rull-aplikaatoriga katmise ja sooja õhuvooga kuivatamisele. Kilesid analüüsiti nii SEM kui ka optilise mikroskoobiga selgitamaks kiledele ladestunud barjäärkihi paksust ja homogeensust. Lisaks viidi läbi katsetused kile OTR väärtuse väljaselgitamiseks.

3.1. Katseobjektide valmistmaine

Järgnevalt on kirjeldatud etapiviisiliselt kiht-kihi haaval sadestusmeetodi rakendamist katseobjektide valmistamiseks. Üldistatult hõlmas katsekile süntees järgmist kolme etappi, mida rakendati 3 korda:

1. katse ettevalmistamine;
2. katsekile märgamine;
   2.1. esimene kord PAM ja teine kord nanosavi vesilahuses;
3. katsekile kuivatamine;
   3.1. iga märjatud kilepinna pooled eraldi;

Töö käigus varieeriti ja katsetati iga sammu jaoks erinevaid meetodeid.

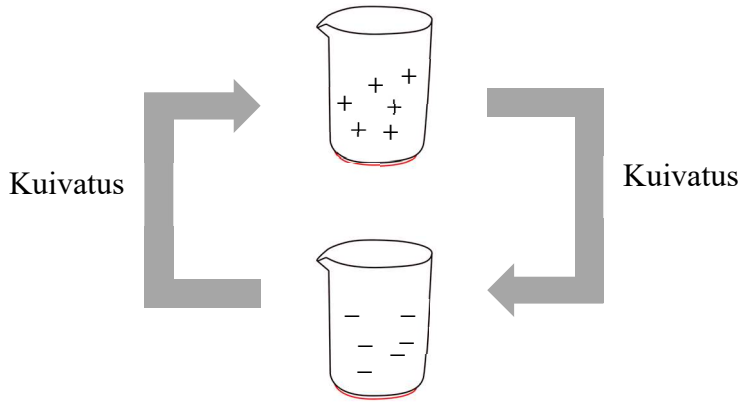
3.1.1. Katsete ettevalmistamine

Lahused: Kõikide katsete jaoks valmistati kahte ümarkolbi massi järgi 0,2 % nanosavi ja PAM lahused. Konkreetne lahuse kontsentratsioon otsustati varasema kogemuse ja teiste tööde kaalutlustel. Kõrgemate kontsentratsioonide korral kasvab vedeliku viskoossus järsult ning kiht-kihi sadestamise meetodil ei saavutata enam korralikult orienteeritud õhukesi nanosavi kihte. Esimese lahuse tegemiseks kasutati Nanocor 1.28E BR nanosavi pulbrit. Viimane on puhastatud ja töödeldud naturaalne savi, mille liistakute pind on muudetud hüdrofiilseks, et vees lahustuvust suurendada. Teiseks lahuseks kasutati Sigma-Aldrich PAM 92560. Nanosavi ja PAM-i madala vees lahustuvuse tõttu hoiti esmakordsel lahuse tegemisel neid kuumutavas magnetsegajas mitu päeva ning korduval lahuse kasutusel pandi need alati vähemalt 24 h enne katset segajasse tagasi.

Katsekiled: Katsekilede jaoks kasutati AS Estiko-Plastari tööstuslikke koroonatöödeldud polüeteentereftalaat (PET) kilematerjali. Iga katse alguses lõigati põhikile rullist kolm 10x30 cm katseobjekti. Nende hapra olemuse tõttu kinnitati need paberklambritega teflonist raamile. Iga katsekilede partii koosnes kolmest kilest, sest gaasibarjääri mõõtva mõõteriista töö spetsiifika nõudis tehniliselt kolme preparaadi samaaegset mõõtmist.

3.1.2. Katsekile märgamine

Kile märjati vaheldumisi PAM-i ja nanosaviga ning iga märgamise vahele jäi pinna kuivatamise protsess. Alati alustati märgamist positiivselt laetud PAM-st, et viimane seoks end negatiivselt laetud põhikile PET-ga, sest sedasi soodustatakse negatiivselt laetud nanosavi liistakute parimasse orientatsiooni sadestumist (vt joonis 5.).



Joonis 5. Katsekile valmistamise protsessi tsükkel.

Sukeldamine: Hõlpsamaks sukeldamiseks valati lahused esmaste katsete jaoks plastvannidesse. Teflonraamile kinnitatud kiled sukeldati lahusesse, lasti seista 3 min, eemaldati vannist, raputades suurema üleliigse vedeliku maha. Konkreetne meetod eeldab, et sadestamise ajal lastakse kilel lahuses seista, et PAM ja nanosavi kihtide vahelistel elektrostaatilistel jõududel oleks aega mõjuda. Sukeldamise suurimaks probleemiks on, et põhikile märgamise asemel ujutatakse see suure üleliigse koguse veega üle, mis pikendab kuivamisperioodi. Lisaks võimaldab suur veekiht kuivamise ajal moodustada piisku, mis lahust lokaalselt kontsentreerivad, soodustades sedasi materjali ebaühtlast ladestumist. Konkreetne meetod on andnud küll parima gaasibarjääri tulemuse (vt tabelist 1.), aga kuna järgmist kihti ei saa peale kanda enne kui eelmine kiht on täielikult ära kuivanud, siis on kuivatamise pikk periood sobimatu tööstuslikus tootmises. Seega otsiti asjaolu jaoks paremaid alternatiive. Kile pikale kuivamisele leiti kaks lahendust – vee asemel kiiremini kuivava lahusti kasutamine või õhujoa abil üleliigse vee eemaldamine.

Rullkatmine: Alternatiivselt viidi lahuseid aluskilele, kasutades tööstuslaboris kvaliteedi kontrolli jaoks spetsiaalselt valmistatud kummirulli seadeldist. Katsete jaoks oli kummirull piisav lähendus tootmistingimustele, kus sarnaselt kaetakse kile märjatud rullide abil. Sealsetes tingimustes on aga suurte katmiskiiruste tõttu vajalik ANILOX-võllid. Eelnevad on mõeldud selleks, et printimise ajal kanda kilepinnale täpne õhuke kogus värvainet kontrollitult ja ühtlaselt. Viimased omadused saavutatakse rulli pinnal µm skaalas olevate kannude struktuuri abil, mis värvaine ülekandmise ajal seda hoiustavad. Kummirulliga katmine likvideeris edukalt üleujutamise probleemi, kus kilepinda ainult märjati piisava koguse vesilahusega. Rulli kasutatavates katsetes kanti lahus ainult kile ühele poolele ja teine pool jäeti katmata, et vältida kahepoolse katmise korral rullimise ajal teisele poole kantud PAM-nanosavi struktuur kahjustamist.

3.1.3. Kuivatamine

Infapunalamp: Kuivatamiseks kasutati infrapunalampi. Algselt paigutati see teflonraamil rippuvast kuivavast kilest 20 cm kaugusele, et vältida kile sulamist, aga hilisemates katsetes liigutati 10 cm kaugusele. Katsetes võeti aluseks, et pärast igat märgamist kuivatatakse iga märjatud kile pool umbkaudselt 5 min. Kuna taheti teada, kui lühikeseks on võimalik kuivamisperioodi vähendada, siis kuivatamine lõpetati, kui kile oli silmnähtavalt kuiv. Katsetes selgus, et kuivamisperiood kihtide arvu kasvades järjest kiireneb, vähenedes kuni 2 minutini.

Soe õhuvoog: Ühe kilede partii jaoks katsetati kuivamist kiirendada sooja õhuvooga eelkuivatusega. Õhuvooga eemaldati kilepinnalt üleliigne veekiht ja piisad. Esimeste kihtide eelkuivatus kestis 1,5 min, millele järgnes 30 s infrapunalambi kuivatus. Hilisemate kihtide korral ei vähenenud eelkuivatuse pikkus märgatavalt.

3.1.4. Muud katsetused

Nanosavi gaasibarjääri kinnitamine: Pärast esimesi katseid nanosaviga tehti kontrollkatse. Taheti saada kindlust, et just nanosavi on see, mis tekitab gaasibarjääri. Katse teostati täpselt samamoodi nagu siiani sukeldamise ja infrapunalambi meetodil traditsiooniks oli kujunenud, aga ära jäeti nanosaviga märgamine. Tulemused kinnitasid nanosavi olulisust gaasibarjääri tekkimisele.

Põhikile muutmine: Lisanduvalt taheti kontrollida PAM-nanosavi struktuuri võimekust väga halva gaasibarjääriga kilel. Nõnda teostati katse, kus kasutati põhikileks orienteeritud

polüpropüleeni (OPP), mille algne OTR väärtus on umbes 5 000 $\frac{cm^3}{m^2 24h}$. Barjäär osutus ka sellisel juhul efektiivseks, vähendades OTR-i 37,0-kordselt ning saadi kinnitust, et barjääri tekitaja on PAM-nanosavi struktuur.

3.2. Eksperimentaalsed tulemused ja nende analüüs

3.2.1. Visuaalsed ülesvõtted

Katseobjektide valmistamise järgselt oli esmalt võimalik hinnata kilede kvaliteeti osaliselt läbi visuaalse vaatluse. Täheldati, et katmise ning kuivatamise ebaütlused põhjustavad kile pinnale valgeid laike, mille eemaldamiseks või ennetamiseks töö raames lahendust ei leitud. (vt joonis 6.). Täheldatud ebaühtlused on tingitud eelkõige sellest, et aluskilel kuivav vesilahus tilgastus pindpinevuse tõttu, mis põhjustas kuivamise ajal ebaproportsionaalselt tilkade sees nii PAM kui nanosavi kontsentratsiooni kasvamise. Selline dünaamika oli jälgitav eelkõige esmaste kihtide sadestamise ajal, kui PET pind oli katmata.

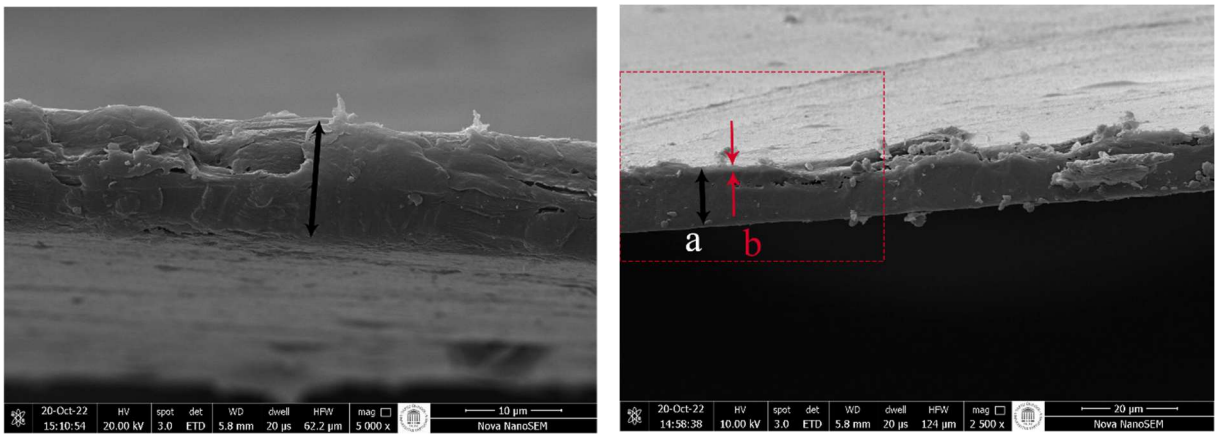
Joonis 6. Kile katmisel kile pinnale tekkinud valged laigud.

3.2.1.1. Ülesvõtted SEM-ga

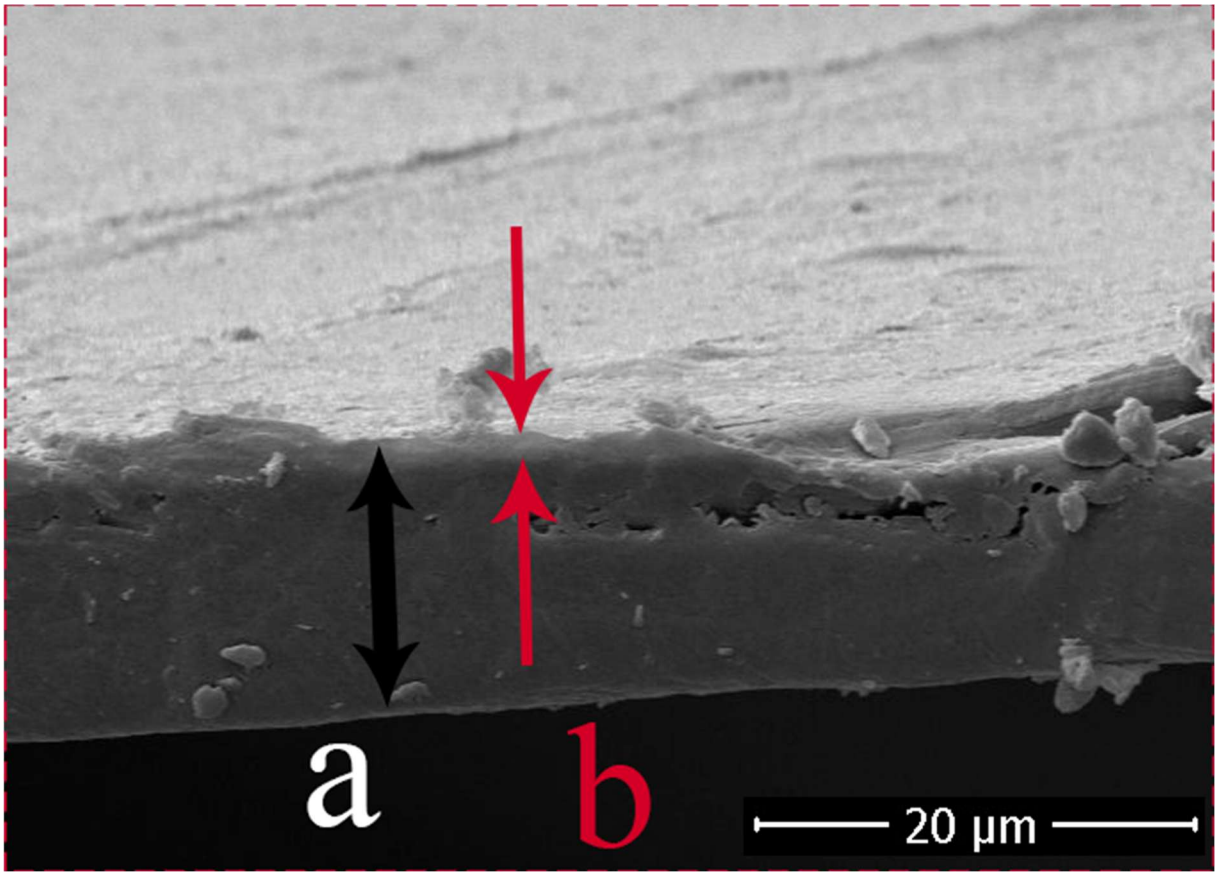
Selleks, et karakteriseerida nanosavi struktuuri teket, selle paksust ja homogeensust, tehti ülesvõtted SEM-i ja valgusmikroskoobiga. SEM-i ülesvõtete nähtavuse parandamiseks kaeti polümeerist preparaadid kuni 5 nm paksuse kullakihiga, et vähendada pindade laadumist. Vaatluste eesmärgiks oli hinnata struktuuride paksusi, nanosavi liistakute orientatsiooni ja

materjali ristlõiget. Uuritavad kiled olid PAM-nanosavi struktuuriga kaetud ainult ühelt poolt kummirulli ja infapunalambi meetodi abil.

Jooniselt 7 on näha, et kile alumine nanosaviga katmata pind ja pealmine kaetud pind, on sarnased. Kilepind ei muutu katmise tagajärjel olulisel määral. Lisanduvalt saame kinnitust kile erinevate struktuuride paksuste kohta. Pildilt mõõtes saadi kile kogupaksuseks 11,5±0,3 µm (joonis 7a.). Kile lõikepinna ülemine äär on ülesse paindunud, mis teeb mõõtmised ebatäpseks. Joonise 7 parempoolselt pildilt on punaste nooltega täpsustatud vahemik, kus ristlõikel on nähtav kontrasti erinevusega piirkond. Joonisel 8 on punase punktiirjoonega piiritletud ala suuremalt esitatud ning kontrastse kihi paksuseks on 0,9±0,4 µm. Kui arvestada, et algse PET põhikile paksus peaks olema 10 µm, siis võib eeldada, et pildilt võiks olla nähtav PAM-nanosavi struktuuri paksus. Samas pole selge, milles täpsemalt koosneb eristuva kontrastsusega piirkond, sest kontrasti allikaks on antud juhul hajunud elektronid, mille interaktsioon nanosavi kihi ja polümeerist aluskihiga pole üheselt selge. Siiski langeb antud tulemus kokku varasemate tööde kolmekihiliste struktuuri paksustega [3].

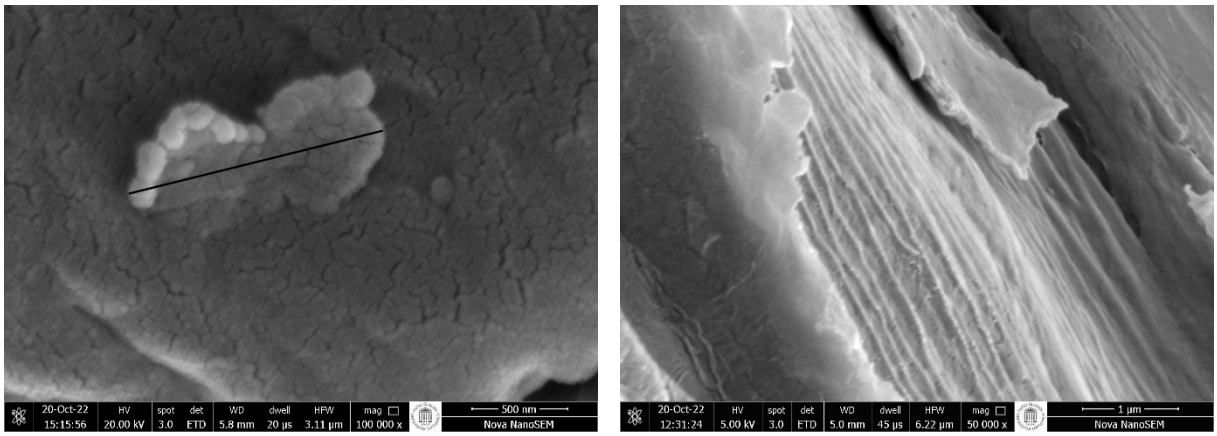


Joonis 7. Kile ristlõike jäädvustused kahest eri asukohast ning kile alumise katmata ja pealmise kaetud pinna karakteristika. a) Materjali kogupaksus. b) Kile ristlõikel märgatav kontrastse ala paksus.



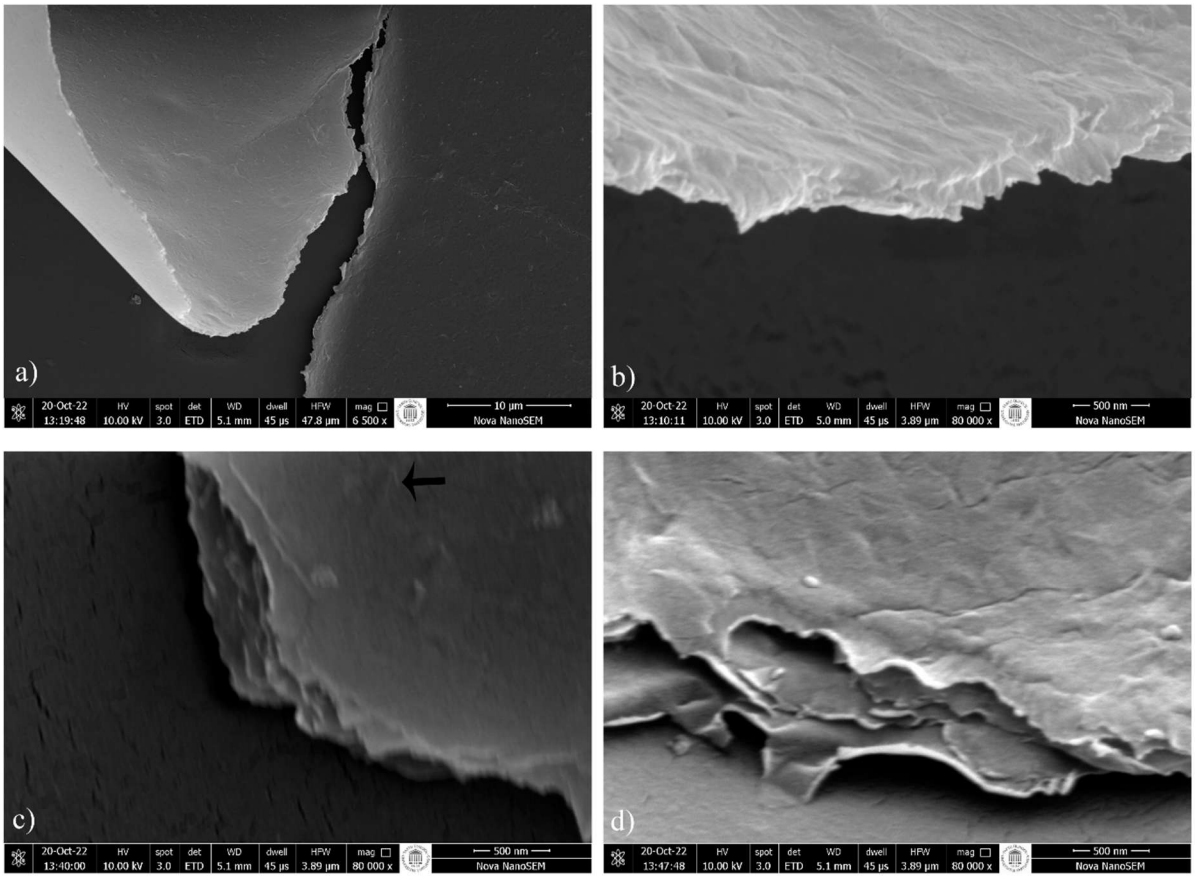
Joonis 8. Joonis 7 punane piirkond suurendatult. a) Materjali kogupaksus. b) Kile ristlõikel märgatav kontrastse ala paksus.

Struktuuri lähemal uurimisel otsiti infot ka üksikute nanosavi liistakute paiknemise kohta. Jooniselt 4 on näha umbes 1,47 µm laiune PAM-nanosavi moodustis, mis ulatub struktuuri kattepinnast välja. Tõenäoliselt ei ole tegemist üksiku nanosavi liistakuga, vaid mitme kokkukleepumisel tekkinud klastriga. Teiselt pildilt on näha samuti plaatja kujuga moodustist, mis paikneb pinna peal. Tähelepanuväärne on, et tabatud liistakute orienteeritus ja paiknemine on erandkorraline ning üldjoontes on pind korrapäevane ilma väljaulatuvate liistakuteta. Eraldiseisvate moodustiste plaatjas kuju vihjab aga kinnitusele, et tehnoloogia on võimeline looma paralleelseid õhukesi struktuure.



Joonis 9. SEM-pilt ebatavaliselt asetsevast PAM-nanosavi materjalist.

Valmistati ka teine preparaat, mida rebiti, et paljastada ja eraldada kile struktuuri erinevaid kihte. Eesmärgiks oli saada infot eraldiseisva nanosavi struktuuri kihi paksuse kohta. Selleks prooviti valmistatud kile murda nii, et sellel paiknev nanosavi struktuur irduks alusest lahti ja eelistatult ka murduks. Sedasi oleks võimalik struktuuri visuaalne jälgimine ja karakteriseerimine ilma aluspolümeerita. Joonisel 10 on näha rebendi kaugvõte ning selle pinnal tekkinud erinevad deformeerunud pinnad. Joonisel 10b on näha eraldunud nanosavi struktuuri kiht üksikult. Kilel esines aga kohti, kus põhikile ise rebenes kihiliseks struktuuriks (pildid c ja d). Lisanduvalt on pildil c potentsiaalselt nähtav kahe struktuuri pinna üksteise kattumise koht. Isegi kui liistakute ja kihtide paiknemise kindlakstegemine oli ebamäärane, siis üldjoontes on näha, et kogu struktuuri ulatuses leidub ainult horisontaalne orienteeritus. Ei leidu ühtegi ebaefektiivselt paiknevat ega orienteeritud liistakut. Nanosavi on edukalt fikseeritud PAM-i segusse ning isegi deformatsioonil säilib struktuur. Vastav tehnoloogia on võimeline kindlustama kõrgelt orienteeritud, korrapärast, paralleelset ja stabiilset struktuuri ilma suuremate defektideta. Lisanduvalt võimaldasid need ülesvõtted hinnata ka eraldunud nanosavi struktuuri paksust. Arvestades pildi mõõtkava on näha, et struktuuride paksused on umbkaudselt 500 nm suurusjärgus või sellest õhemad. See tulemus viitab, et kas valminud savi struktuurid varieeruvad umbkaudselt kuni 2 korda paksuses või pole esialgne 0,9±0,4 µm paksuse hinnang usaldusväärne.

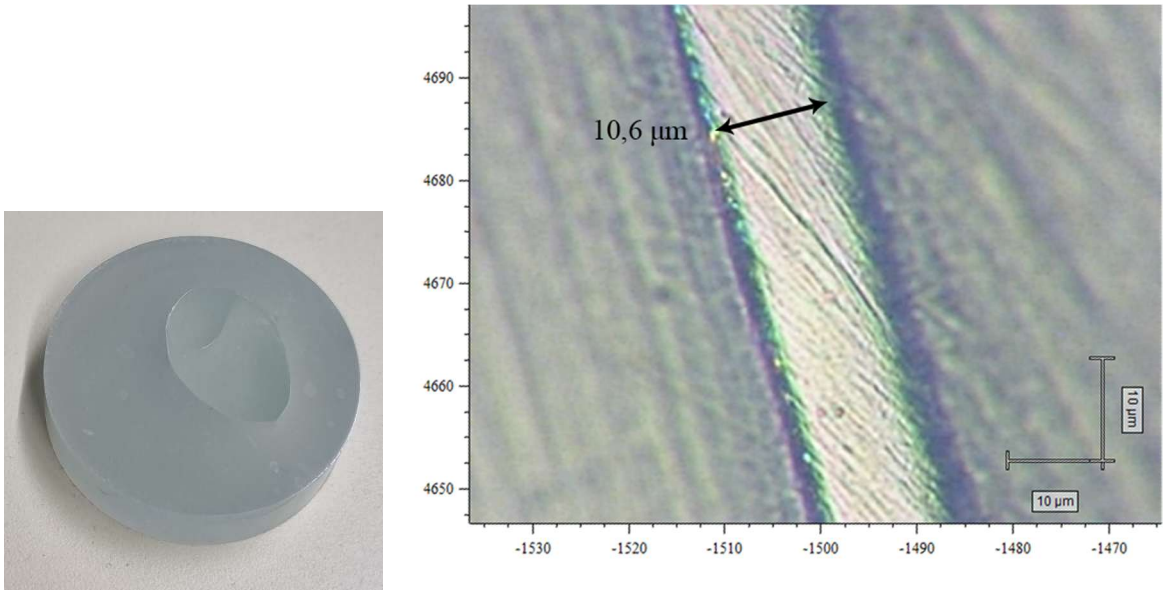


Joonis 10. Kile erinevad rebimispinnad. a) Rebendi kaugvõte. b) Väljaveninud pind. c) Üldine horisontaalse orienteeritusega struktuur. d) Venitatud ja eraldatud kihtidega struktuur.

3.2.1.2. Ülesvõtted valgusmikroskoobiga

Valgusmikroskoobi analüüsiks fikseeriti katsekiled epoksiidiliimi sisse (Joonis 11.). PET põhikile katmiseks kasutati sukeldamise ja infapunalambi meetodit. Eesmärgiks oli täpsemalt mõõta kile struktuuride üldiseid paksuseid.

Kromaatilise aberratsiooni tõttu on aga erinevate kihtide piirjooned väga ebamäärased ning takistas arvestava mõõtmise tegemist. Jäädvustus on aga kasutatav vähemalt SEM-i piltide kontrolliks. Kui eeldada SEM-i piltidelt saadud suuruste tõesust – kile paksus 10,6$\pm$0,4 µm ja nanosavi struktuur 500-900 nm ja need pildile kanda, siis on näha, et põhikile paksus sarnaneb ja kattub vähemalt määramatuse piires. Teisalt tuleb arvestada, et antud ülesvõtte korral mängib rolli mikroskoobi vähene teravussügavus, mis pilti moonutab.



Joonis 11. Epoksiidliimi fikseeritud kile preparaat ja valgusmikroskoobiga kile jäädvustus.

Mõõdetud PAM-nanosavi struktuuri paksused on tehnoloogiliselt asjakohaselt kasutatavad töös seatud eesmärkide täitmiseks. Kui lisamaterjali paksus jääb tegelikkuses keskmiselt SEM analüüsist leitud alumise hinnangu 500 nm juurde, siis on lisanduv võõrmaterjali osakaal kilematerjalis umbkaudselt 5 %, mis võimaldaks toota sulatusmeetodil uusi kilesid, ilma oluliste omaduste muutusteta ja võimalike faasieraldumisteta.

3.2.1. Gaasi läbilaskvuse mõõtmised

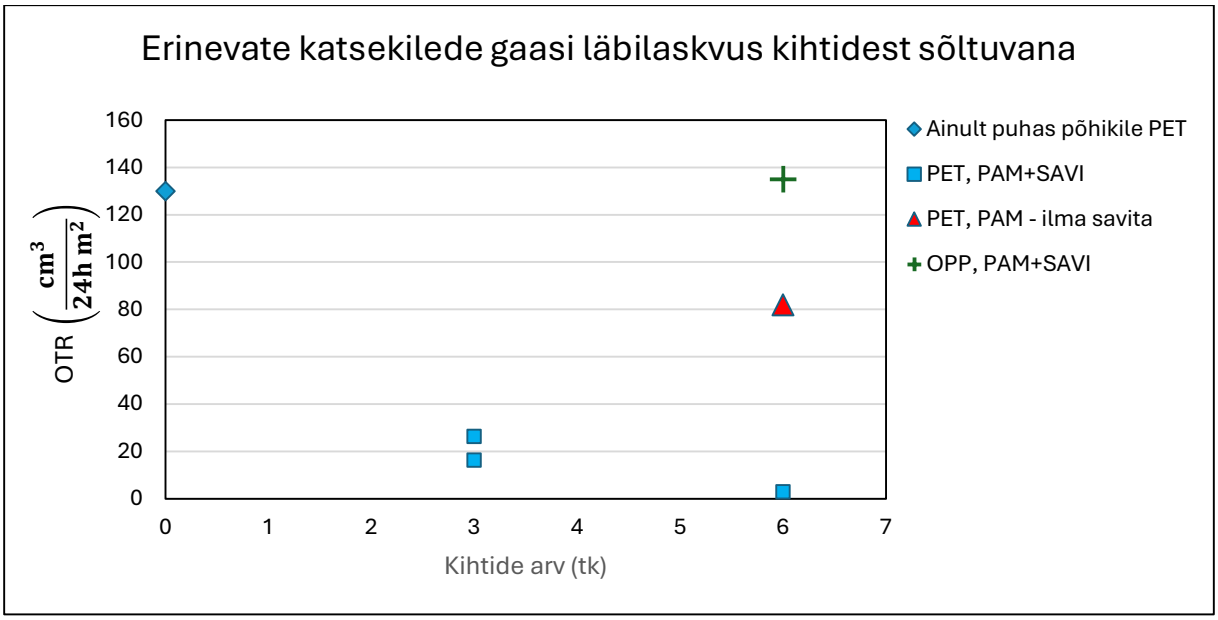
Selleks, et veenduda, kas valmistatud barjäärikiled piiravad piisaval määral gaasi difusiooni, teostati koostöös AS Estiko-Plastar-ga OTR analüüsid. Mõõtmisteks kasutati Labthink VAC-V2 gaasi läbilaskvuse testrit, mis allub rahvusvahelise ISO 15105-1 standardile. Tegemist on mõõtmismeetodiga, kus materjalist O_2 läbimise osakaalu määramiseks tekitati ühele poole katsekile 1 atm O_2 rõhk ja teisele poole <20 mbar vaakum. Mõõtmise kestel jälgiti vaakumruumi rõhu ajalist muutust, millest arvutati OTR.

Töös kasutatud PET põhikile paksus oli 10 µm ja algne OTR 130 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$. Alternatiivse põhikile OPP paksus oli 20 µm ja algne OTR ~5 000 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$. Tabelist 1 ja jooniselt 12 on esitatud töös valminud barjäärkilede OTR väärtused. Eelnevalt mainitud kontrollkatseks kasutatud puhta PAM-ga kaetud PET-kile, ei erinenud oluliselt puhta PET-kile OTR väärtusest – vähenemine oli 1,6 korda. Kui PAM-kihtide vahele oli sadestatud ka nanosavi kihid, siis vähenes difusioon oluliselt. Edasiselt kasutame normaliseeritud OTR väärtusi, kus eeldame lineaarset seost PAM-nanosavi kihtide arvu ja barjääri vahel. Nõnda lineaarselt skaleeritud OTR tulemused, arvestavad eksperimentides loodud katsekilede erineva kihtide arvuga. Mõõtmistest näeme, et

parim tulemus on saadud sukeldusmeetodi abil. Barjääri parendamine 45,1-kordselt on märkimisväärne. Samuti on oluline absoluutne barjääri suurus 2,9 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$, mida peetakse toiduainetööstuses kõrgbarjääri lähedaseks <1 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$. Tuleb aga silmas pidada, et vastav meetod pole sobiv tööstuslikuks rakenduseks, kuna tootmises olevate kiiruste tõttu ei ole aluskile pikaajaline leotamine kergesti realiseeritav. Vaadeldes rullkatmisega teostatud katseid, on barjääri paranemised väiksemad – 10,0 ja 16,0 kordne. Kuna aga töö on alles esmane katsetus protsessi täiustamiseks, siis võib väita, et sellel meetodil on oluline potentsiaal rakenduseks. Oluline on välja tuua ka palju poorsema ja kõrge difusiooni koefitsiendiga aluskilematerjali OPP mõõtmised. Nimelt selle 135 $\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}$ ehk 37-kordne parenemise tulemus on tähelepanuväärne ja viitab, et nanosavi struktuur võib sobida ka väga halbade barjääriomadustega kilede otse pakenditeks kasutamiseks.

Tabel 1. Erinevate katsekilede OTR tulemused.

Jkn	**Põhikile**	**Kattev kiht**	**Märgamise viis**	**PAM-Nanosavi kihtide arv** (tk)	**OTR** $\left(\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}\right)$	**Normeeritud OTR** $\left(\frac{cm^3}{m^2\ 24\ h}\right)$	**Normeeritud OTR suhe esialgsega**
1.	OPP	PAM+nanosavi	Sukeldamine ja IP	6	135	135	37,0
2.	PET	PAM	Sukeldamine ja IP	6	82	82	1,6
3.	PET	PAM+nanosavi	Rullkatmine ühelt poolt ja IP	3	26,4	13,2	10,0
4.	PET	PAM+nanosavi	Rullkatmine ühelt poolt, soe õhuvoog ja IP	3	16,3	8,2	16,0
5.	PET	PAM+nanosavi	Sukeldamine ja IP	6	2,9	2,9	45,1



Joonis 12. Erinevate meetoditega loodud katsekilede OTR PAM-nanosavi kihtide arvust sõltuvana.

4. Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö käigus otsiti toidutööstuses sobivale kiht kihi haaval sadestamise PAM-nanosavi tehnoloogia lihtsustusi ning hinnati iga meetodi rakendatavust tööstustingimustes. Meetodite hindamiseks valmistati nende abil katsekiled, mille peal teostati hapniku läbilaskvuse (OTR) mõõtmised. Vastavad esmased kvantitatiivsed tulemused näitavad, et lihtsustustele vaatamata on gaasibarjäär PET kiledel võimeline juba mõne kihi korral tekitama sobiva barjääri. Parimaks hinnatud ja tööstuses rakendatavaks meetodiks on kummirulli, sooja õhuvoo abil eelkuivatuse ning infapunalambi koostööl kilede valmistamine. Lisanduvalt teostati katsekiledel SEM ja valgusmikroskoobi uuringud, mis näitasid, et sadestava struktuuri paksus jääb 500 nm kuni 900 nm vahele, mis võimaldab kasutada sellist meetodit tööstuslike monokilede valmistamiseks, mis on sulatusmeetodil taaskasutatavad, kuna barjäärkile massi osakaal põhikile suhtes on piisavalt madal <10 %.

Töö käigu selgus, et valmistatud kilede suurimaks probleemiks on välimus, mis olekski edasise uurimise põhieesmärk. Välja selgitada meetod, mis võimaldab luua sama hea gaasibarjääriga kile, mis on aktsepteeritava visuaalse välimusega. Selliseid tulemusi võib aidata saavutada geeli moodustajate kasutuselevõtt. Lisanduvalt on vaja kontrollida valmistatud kilede taaskasutatavust ja täiustada meetodit, et minimeerida PAM-nanosavi struktuuri paksust ning täpsemalt uurida kile sisemuses olevaid struktuure.

5. Kirjanduse loetelu

[1] Plastics Europe. „Plastics - the Facts 2022“. Vaadatud: 10. jaanuar 2025. Leitav: https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/.

[2] D. Malpass. (2010). „Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes“. Scrivener Publishing.

[3] C. F. Ayuso, A. A. Agüero, J. A. P. Hernández, A. B. Santoyo ja E. G. Gómez. „High Oxygen Barrier Polyethylene Films“. *Polymers and Polymer Composites*, kd 25, nr 8, lk 571–582, 2017. doi: 10.1177/096739111702500802.

[4] Poly Print kodulehel. „Oxygen Transmission Rate“. Vaadatud: 29. detsember 2023. Leitav: https://www.polyprint.com/understanding-film-properties/flexographic-otr/.

[5] E. L. Cussler. (2009). „Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems (3rd ed.)“. Cambridge: Cambridge University Press.

[6] A. Fick. „Ueber diffusion“. *Annalen Der Physik Und Chemie*, nr 170(1), 59-86, 1855. doi: 10.1002/andp.18551700105.

[7] B. M. Henry, H. E. Assender, A. G. Erlat, C. R. M. Grovenor, G. A. Briggs, T. Miyamoto ja Y. Tsukahara. „Gas barrier properties of transparent metal oxide coatings on PET film“. *Society of Vacuum Coaters, 47th Annual Technical Conference Proceedings,* lk 609-614, 2024.

[8] G. E. Viacava, M. R. Ansorena, N. E. Marcovich. „Multilayered films for food packaging“. *Nanostructured Materials for Food Packaging Applications*. lk 447-475, 2024. doi: 10.1016/B978-0-323-99525-2.00011-6.

[9] A. Dey ja S. Neogi. „Oxygen scavengers for food packaging applications: A Review“. *Trends in Food Science & Technology*, nr 90, 2019. doi: 10.1016/j.tifs.2019.05.013.

[10] A. Ammar, A. Elzatahry, M. Al-Maadeed, A. M. Alenizi, A. F. Huq ja A. Karim. „Nanoclay compatibilization of phase separated polysulfone/polyimide films for oxygen barrier“. *Applied Clay Science*, nr 137, lk 123-134, 2017. doi: 10.1016/j.clay.2016.12.012.

[11] E. Z. E. Zawawi, A. H. Noor Hafizah, A. Z. Romli, N. Y. Yuliana ja N. N. Bonnia. „Effect of nanoclay on mechanical and morphological properties of poly(lactide) acid (PLA) and polypropylene (PP) blends“. *Materials Today: Proceedings*, nr 46, lk 1778-1782, 2021. doi: 10.1016/j.matpr.2020.07.612.

[12] S. Coveney. (2014). „Fundamentals of Phase Separation in Polymer Blend Thin Films“. University of Shffeld Department of Physics and Astronomy.

[13] F. B. Dhieb, E. J. Dil, S. H. Tabatabaei, F. Mighri ja A. Ajji. „Effect of nanoclay orientation on oxygen barrier properties of LbL nanocomposite coated films“. *RSC Advances*, Nr 9(3), lk 1632-1641, 2019. doi: 10.1039/C8RA09522A.

[14] A. Paul, T. Laurila, V. Vuorinen ja S. V. Divinski. (2014). „Fick's Laws of Diffusion“. *Thermodynamics, Diffusion and the Kirkendall Effect in Solids*, lk 115-139. doi: 10.1007/978-3-319-07461-0_3.

[15] F. Annabi-Bergaya. „Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications”. *Microporous and Mesoporous Materials - MICROPOROUS MESOPOROUS*, Nr 107(1), lk 141-148, 2008. doi: 10.1016/j.micromeso.2007.05.064.

[16] D. R. Paul ja L. M. Robenson, „Polymer Nanotechnology: Nanocomposites”. *Polymer*, nr 49(15), lk 3187-3204, 2008. doi: 10.1016/j.polymer.2008.04.017.

[17] M. A. Priolo, K. M. Holder, T. Guin ja J. C. Grunlan. „Recent Advances in Gas Barrier Thin Films via Layer-by-Layer Assembly of Polymers and Platelets”. *Macromolecular Rapid Communications,* nr 36(10), 2015. doi: 10.1002/marc.201500055.

[18] Y. Yang, L. Bolling, M. A. Priolo ja J. C. Grunlan. „Graphene: Super Gas Barrier and Selectivity of Graphene Oxide-Polymer Multilayer Thin Films”. *Advanced materials*, nr 25(4), 2013. doi: 10.1002/adma.201202951.

6. Lihtlitsents

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kent Gregor Mahla,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) minu loodud teose **Nanosavil baseeruvate hapnikubarjääride valmistamine termopolümeeridele,** mille juhendaja on Sven Lange, PhD ja Kristjan Saal, PhD, reprodutseerimiseks eesmärgiga seda säilitada, sealhulgas lisada digitaalarhiivi DSpace kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
2. Annan Tartu Ülikoolile loa teha punktis 1 nimetatud teos üldsusele kättesaadavaks Tartu Ülikooli veebikeskkonna, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace kaudu Creative Commonsi litsentsiga CC BY NC ND 4.0, mis lubab autorile viidates teost reprodutseerida, levitada ja üldsusele suunata ning keelab luua tuletatud teost ja kasutada teost ärieesmärgil, kuni autoriõiguse kehtivuse lõppemiseni.
3. Olen teadlik, et punktides 1 ja 2 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
4. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei riku ma teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse õigusaktidest tulenevaid õigusi.

Kent Gregor Mahla

30.05.2025.