

Princip a význam bariérových vlastností plastových obalů pro potravinářské aplikace

Miroslava Urbánková

Bakalářská práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav technologie a mikrobiologie potravin
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Miroslava URBÁNKOVÁ**
Osobní číslo: **T07133**
Studijní program: **B 2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Chemie a technologie potravin**

Téma práce: **Princip a význam bariérových vlastností plastových obalů pro potravinářské aplikace**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Zpracujte souhrn dosavadního stavu poznání a možných perspektiv plastových obalů pro potravinářské účely.
2. Teoreticky popište transportní děje probíhající v systému potravin-obal-vnější okolí.

II. Praktická část

1. Ověření účinnosti vícevrstvých bariérových fólií pro obalové aplikace.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1]AHVENAINEN, R. Novel food packaging. Woodhead Publishing, 2003.

[2]LEE, Dong S., YAM, Kit L., PIERGIOVANNI, L. Food Packaging Science and Technology. CRC Press, 2008.

[3]HERNANDEZ, R. J., SELKE, S. E. M., CULTER, J. D. Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, And Regulations. Hanser Gardner Publications, 2004.

[4]Časopisecké a knižní zdroje dostupné prostřednictvím knihovny UTB ve Zlíně.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2010

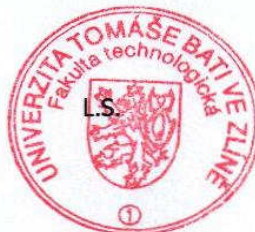
Termín odevzdání bakalářské práce:

31. května 2010

Ve Zlíně dne 15. dubna 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. Ing. Jan Hrabě, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:URBÁNKOVÁ MIROSLAVA.....

Obor:CHTP.....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně20.5.2010.....

.....Urbánková.....

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 nevýdělečně 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 požítovat 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.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně

Urbánková

Podpis studenta

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce pojednává o bariérových vlastnostech obalů používaných pro potravinářské aplikace. Hlavní důraz je kladen na transportní jevy v obalech jako je propustnost pro plyny a vodní páru nebo migrace do potravin, které mají významný vliv na kvalitu a životnost baleného produktu. Dále je zde věnována pozornost vlastnostem a zpracování polymerních obalových materiálů, které se pro balení potravin používají nejvíce. Experimentální část této práce se zabývá porovnáním bariérových vlastností několika druhů plastových fólií.

Klíčová slova: balení potravin, bariérové vlastnosti, migrace, obalové materiály, polymery, plasty

ABSTRACT

This bachelor work deals with the barrier properties of packaging used for food applications. The main emphasis is put on transport phenomenon occurring in packaging materials such as permeability to gases and water vapor, or migration of various compounds into the food, that have a significant impact on the quality and durability of the packaged product. Furthermore, high attention is paid to characteristics and processing of polymers used for food packaging production. The experimental part of this work is dedicated to gas permeability (air) comparison among various plastics films.

Keywords: food packaging, barrier properties, migration, packaging materials, polymers, plastics

Děkuji Ing. Vladimíru Sedlaříkovi, Ph.D., vedoucímu mé bakalářské práce, za odborné vedení, poskytování cenných rad, připomínek a doporučení. Děkuji mu za ochotu a čas, který mi věnoval při zpracování bakalářské práce. Poděkování patří také mým rodičům za morální podporu a pomoc během psaní práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ÚVOD DO BALENÍ POTRAVIN	12
1.1 ZÁKLADNÍ POJMY	12
1.2 DĚLENÍ OBALŮ	13
1.3 MATERIÁLY PRO VÝROBU OBALŮ	13
2 POLYMERNÍ MATERIÁLY A JEJICH ZPRACOVÁNÍ V OBALOVÉ TECHNICE	19
2.1 POLYMERNÍ MATERIÁLY	19
2.1.1 Polyolefiny	19
2.1.2 Vinylové polymery	22
2.1.3 Polyamidy.....	24
2.1.4 Polyestery	24
2.2 ZPRACOVÁNÍ POLYMERŮ	25
2.2.1 Vytlačování	25
2.2.2 Vyfukování.....	27
2.2.3 Tvarování	29
2.2.4 Laminování a nánosování.....	30
3 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI OBALU	31
3.1 PROPUSTNOST OBALU PRO PLYNY A PÁRY	31
3.1.1 Základní pojmy.....	31
3.1.2 Možnosti přestupu plynu a páry skrz obal.....	32
3.1.3 Mechanismus propustnosti plynu a páry	33
3.1.4 Faktory ovlivňující permeaci.....	34
3.1.5 Stanovení propustnosti	35
3.2 MIGRACE.....	37
3.2.1 Proces migrace – rozdělení	38
3.3 TESTOVÁNÍ MIGRACE	39
II PRAKTICKÁ ČÁST	40
4 CÍLE PRÁCE	41
5 OVĚŘENÍ ÚČINNOSTI VÍCEVRSTVÝCH BARIÉROVÝCH FOLIÍ PRO OBALOVÉ APLIKACE	42
5.1 MATERIÁL	42
5.2 PRINCIP MĚŘENÍ	43
5.3 POSTUP PRÁCE.....	44
5.4 VÝPOČTY A ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ	45
5.5 VÝSLEDKY A DISKUZE	48
6 ZÁVĚR	50

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	52
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	55
SEZNAM OBRÁZKŮ	56
SEZNAM TABULEK.....	57

ÚVOD

Zadáním bakalářské práce je teoreticky popsat princip a význam bariérových vlastností plastových obalů, které se používají pro potravinářské aplikace. Teoretická část této práce je rozdělena do tří úseků. První úsek se zabývá úvodem do balení potravin. Tato problematika je značně obsáhlá, jelikož výběr vhodného obalového materiálu závisí na mnoha faktorech, především na povaze baleného produktu. K pochopení této problematiky je nutné definovat základní pojmy obalové techniky, rozdělení obalových materiálů a jejich charakteristika.

Druhý bod bakalářské práce je věnován popisu polymerních materiálů a jejich využití v potravinářství. Nejvíce se k balení potravin používají polyolefiny, kam patří polyetylén a polypropylén, dále vinylové polymery, jako je polyvinylchlorid, polystyrén nebo polyvinylidenchlorid. Velmi často používané polymery sloužící k balení potravin jsou také polyamidy, polyestery a různé kopolymery. Je důležité také zmínit zpracovatelské procesy při výrobě obalů. Jsou zde stručně popsány technologie vstřikování, vytlačování, koextruze, vyfukování, tvarování a laminování.

Transportní jevy na rozhraní potravin – obal jsou stěžejní částí této bakalářské práce. Na obal jsou v tomto směru kladeny vysoké požadavky, neboť bariérové vlastnosti obalu, jako je propustnost pro plyny a vodní páry, mají významný vliv na kvalitu baleného produktu. Přítomnost kyslíku v potravině může způsobovat oxidační procesy, a tím poškozovat senzorické vlastnosti baleného produktu. Úbytek oxidu uhličitého v balených potravinách je také nežádoucí. V této části je teoreticky popsána i difúze a metody stanovení propustnosti obalových materiálů. U balených potravin je velmi důležité sledovat a testovat i migraci sloučenin z obalu do potraviny.

V zadání bakalářské práce bylo také vypracovat praktickou část, kde se ověřovala účinnost bariérových vlastností vícevrstvých materiálů. Použití vícevrstvých obalových materiálů je v potravinářství velmi výhodné, jelikož tyto obaly mohou balenému produktu zajistit delší trvanlivost a životnost. K porovnání bariérových vlastností jednotlivých vícevrstvých obalů slouží permeační koeficient získaný z hodnot rychlosti propustnosti, která byla změřena manometrickou metodou.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ÚVOD DO BALENÍ POTRAVIN

Problematika balení potravin je velice rozsáhlá. Je odvislá od druhu potravin a jejich požadavků na obaly. Hlavním úkolem obalových materiálů pro potravinářské aplikace je ochrana baleného výrobku před vnějšími vlivy. Tyto vlivy mohou být chemického, biologického a fyzikálně – chemického charakteru a dochází k nim jednak při skladování, dopravě ale i při distribuci [1, 2].

Tato kapitola je věnována balení potravin. Nejprve jsou zde uvedeny základní pojmy obalové techniky. Důležité je také rozdělení potravinářských obalů dle různých hledisek např. dle funkčních nebo mechanických vlastností. V kapitole jsou také popsány materiály sloužící k balení potravin jako je sklo, plasty, dřevo, papír a kovy. Jsou zde uvedeny výhody i nevýhody těchto obalových materiálů.

1.1 Základní pojmy

- obal – prostředek, který chrání potraviny před vnějšími vlivy a poškozením. Usnadňuje manipulaci a odbyt výrobků [1].
- obalový materiál – suroviny určené pro další zpracování při výrobě obalu. Materiály pro obaly musí být zdravotně nezávadné a nesmí poškozovat chuť potravin a tím ovlivňovat sensorické vlastnosti. Výběr materiálu závisí jednak na požadovaných vlastnostech obalu, na výrobku, který bude do obalu zabalen, ale i na technologii balení [2].
- obalové prostředky – zahrnují obalové materiály, obaly a pomocné obalové prostředky. Pro balení potravin je využíváno široké rozmezí materiálů. Mezi ně patří dřevo, sklo, papír, kovy, plasty nebo kombinace těchto materiálů. V dnešní době se nejhojněji používají obaly z plastu díky jejich funkčním vlastnostem (parotěsnost, voděodolnost, aj.) [1, 2].
- pomocný obalový prostředek – se využívá pro spojování, uzavírání nebo otevírání obalu, např. víčka, zátky, různé uzávěry atd. [1].

1.2 Dělení obalů

Obalové prostředky mají také různá členění. Obaly lze dělit jednak podle mechanických vlastností, jež určují způsob jejich použití nebo podle jejich funkčních vlastností.

- dle základní funkce dělíme obaly na:
 - spotřebitelské obaly – tato skupina zahrnuje obaly jako jsou láhve, misy, tuby, krabice aj.
 - přepravní obaly – slouží k usnadnění manipulace s obaly a patří sem hlavně bedny, pytle nebo plastové přepravky apod. [1].
- dle mechanických vlastností:
 - měkké obalové prostředky – do této skupiny patří měkké obalové materiály zahrnující především papír a plastové fólie.
 - polotuhé obalové prostředky – zahrnují lepenky nebo kovové či plastové fólie, z nichž se vyrábí například kelímky.
 - tuhé obalové prostředky – sem patří obaly ze skla, plastů a dřeva např. láhve, krabice či sklenice [3].
- dle funkčních vlastností:
 - ochranná – obal má za úkol chránit výrobek před vlivy okolí při přepravě, skladování a distribuci.
 - racionalizační – má za úkol vytvořit racionální manipulační jednotku přizpůsobenou hmotností, tvarem i konstrukcí požadavkům přepravy.
 - komunikační – obal je prostředkem vizuální komunikace mezi výrobcem a spotřebitelem [2].

1.3 Materiály pro výrobu obalů

Materiály pro výrobu obalů jsou velmi různorodé a mají řadu výhod i nevýhod. Podle jejich vlastností určujeme pro který typ potravin se budou používat. Pro potravinářské aplikace se používají materiály jako dřevo, sklo, papír, plasty a kovy.

Obaly ze dřeva

Obaly ze dřeva patří mezi vůbec nejstarší obalové materiály. V dnešní době má však používání dřeva sestupnou tendenci. Dřevo slouží hlavně pro výrobu beden a sudů, tedy převážně jako přepravní obal [1, 3].

Mezi hlavní výhody dřeva patří jeho relativně snadná dostupnost a vynikající textura. Výhody také spočívají ve fyzikálně chemických vlastnostech jako je pružnost, tepelně izolační vlastnosti, pevnost a nízká objemová roztažnost. Dřevo je také odolné vůči kyselinám, alkoholům, solím a minerálním olejům. Dále má dřevo schopnost tlumit vibrace, což je výhodné hlavně při přepravě [1, 3].

Nevýhodou obalů ze dřeva je jednak jejich vyšší hmotnost oproti například obalům z plastu, jejich velká nasákavost, přijímání pachů, ale také zde existuje možnost napadení dřeva škůdci.

U obalů ze dřeva stejně jako u jiných materiálů musí proběhnout zkoušení. Patří sem zkoušky rozměru a tvaru, dále se zkouší vodotěsnost nebo se provádějí tlakové zkoušky, které ověřují mechanickou odolnost [2].

Do obalů ze dřeva (beden) se balí výrobky převážně vyšší hmotnosti např. zelenina nebo ovoce. Přepravky ze dřeva však postupně nahrazují přepravky z plastu (Obrázek 1) [3].



Obrázek 1: Dřevěné obaly pro potravinářství

Obaly ze skla

Obaly ze skla patří mezi základní materiály v obalové technice (Obrázek 2). U některých výrobců se však obalové materiály ze skla nahrazují materiály z plastu (např. láhve). Skleněné obaly se používají hlavně pro výrobky tekuté či kašovitě povahy [1, 4].

Mezi výhodné vlastnosti skla patří jeho nízká pořizovací cena. Je to materiál pevný, chemicky odolný, průhledný a může být použit do mikrovlnné trouby. Vůči organickým rozpouštědlům a olejům je sklo odolné. Za pokojové teploty však neodolává kyselině fluorovodíkové. Sklo odolává vnitřním tlakům. Tvoří výbornou bariéru pro vodní páry a plyny [4, 5].

Mezi nevýhody skleněných obalů patří jejich vyšší hmotnost, například v porovnání s plasty nebo kovy. Další nevýhodou je křehkost skla [5].

Zkoušení obalů ze skla zahrnuje především zkoušky týkající se jakosti, odolnosti proti poškrábání a odolnosti proti přetlaku. Kontroluje se také rozměr a tvar skleněných obalů [2].

Obaly ze skla slouží pro balení různých nápojů jako je mléko, pivo, minerální vody apod. Dále se do skleněných obalů balí výrobky jako jsou kompoty či přesnídávky [3].



Obrázek 2: Skleněné obaly pro potravinářství

Obaly z kovu

Kovové obaly jsou jedny z nejvýznamnějších obalových materiálů a slouží k výrobě přepravních i spotřebitelských obalů. V potravinářství se na výrobu obalů z kovu používají převážně ocel a hliník (Obrázek 3). Ocel se používá spíše na výrobu plechovek, zatímco z hliníku se vyrábí převážně fólie [2, 6].

Obaly z kovu, stejně jako obaly ze skla, mají výborné bariérové vlastnosti. Jsou nepropustné pro plyny, vodní páry a vůně. Jsou tepelně odolné a také odolávají tlakům. Chrání zabalenou potravinu před negativními účinky světla. Kov je materiál recyklovatelný [7].

Hlavní a nejzásadnější nevýhodou obalů z kovu je možnost koroze, proto se při zkoušení klade velký důraz na korozní odolnost. Dále se zkouší tvrdost, pevnost a také tažnost [2].

Mezi obaly vyrobené z kovu patří tuby, plechovky, sudy nebo kovové fólie. Do plechovek se balí převážně různé nápoje nebo kompoty. Do hliníkových fólií, zvláště kombinovaných s plastem či papírem, se balí různé potraviny. Tyto fólie pak chrání výrobek před světelným zářením nebo pronikáním plynů [3].



Obrázek 3: Kovové obaly pro potravinářství

Obaly z papíru

Papír má v obalové technice velmi důležité postavení. Používá se na přepravní ale i spotřebitelské obaly. Z papírenských materiálů se vyrábí tyto druhy obalů:

- měkké obaly – pytle, sáčky, tašky
- tuhé obaly – bedny, skládací krabice (Obrázek 4), kelímky, pohárky

Hlavní surovina pro výrobu papírů je přírodního původu, a proto je výhodou obalů z papíru jejich snadná dostupnost a poměrně nízká pořizovací cena. Mezi další výhody patří možnost kombinace s plasty či kovy a především možnost recyklace. Výhodnou vlastností obalů z papíru je pevnost v tahu a pevnost v přetlaku. Vhodným zpracováním se také papír stává nepromastitelným [1, 3].

V kombinaci s plasty (především polyetylenem) slouží obaly z papíru k balení kašovitých, tekutých nebo mražených potravin. Kelímky a pohárky z papíru se dnes spíše nahrazují kelímky z plastu [3].



Obrázek 4: Papírové obaly pro potravinářství

Obaly z plastu

Obaly z plastu jsou dnes vůbec nejpoužívanější materiály pro potravinářské aplikace. Mají velmi rozmanité fyzikálně – chemické vlastnosti, a proto je jejich uplatnění v obalové technice tak široké. Plasty patří do skupiny syntetických polymerů. Polymery jsou organické makromolekulární látky získané polymerizací, polykondenzací nebo polyadící.

- Dle chování za tepla se polymery dělí na [8]:
 - termoplasty – plastický materiál, který si své vlastnosti uchovává i po zahřátí a opětovném ochlazení.
 - termosety – po zesíťování polymeru není možné další tváření.
 - termoplastické elastomery – vykazují mechanické vlastnosti jako pryže, ale lze je opakovaně termoplasticky tvarovat.

V obalové technice se spíše uplatňují termoplasty, které se mohou zpracovávat tvářením nebo tvarováním [2].

- Dle prostorového uspořádání makromolekulárních řetězců lze polymery (plasty) dělit na:
 - amorfnní – řetězce jsou chaoticky uspořádány. Jejich tepelné chování se charakterizuje teplotou skelného přechodu T_g . Do této skupiny patří polyvinylchlorid a polystyrén.
 - semikrystalické – obsahují fáze s řetězci uspořádanými do pravidelných útvarů (krystalů). Lze je charakterizovat teplotou tání T_m . Sem

patří polyetylén, polypropylén, polyamid, polyvinylidenchlorid a polyetyléntereftalát.

Teploty T_g a T_m závisí na pevnosti intramolekulárních vazeb, ohebnosti a délce řetězců molekul polymeru [9].

Mezi plasty používané pro výrobu obalů řadíme polyolefiny kam patří: polyethylén (PE) a polypropylén (PP). Další plasty používané v obalové technice jsou etylénvinylalkohol (EVOH), polyvinylchlorid (PVC), polyvinylidenchlorid (PVDC), polystyrén (PS), polyamid (PA) a polyetyléntereftalát (PET).

Důležitou vlastností této skupiny látek je jejich plasticita a elasticita. Plasticita znamená, že si materiál udrží svůj tvar i po ukončení působení vnějších sil. Plasticita umožňuje zpracovávat plasty na měkké nebo tuhé obaly technologií vstřikování, vyfukování, vytlačování či tvarování. Elastický plast se po ukončení působení vnějších sil vrací do původního stavu. Tato vlastnost je výhodná při balení do fólií [1, 8].

Mezi hlavní výhody obalů z plastu patří jejich výborná chemická odolnost, částečná nepropustnost pro plyny, jejich pevnost, pružnost, tažnost a průsvitnost. Plasty je také možno tepelně spojovat [2].

Nevýhodou plastových obalů je možnost tvorby statické elektřiny a jejich poměrně problematická likvidace či recyklace [1].

V obalové technice se plasty používají na druhy obalů jako jsou fólie, sáčky, láhve, kelímky, přepravky, misky apod. (Obrázek 5) [1].

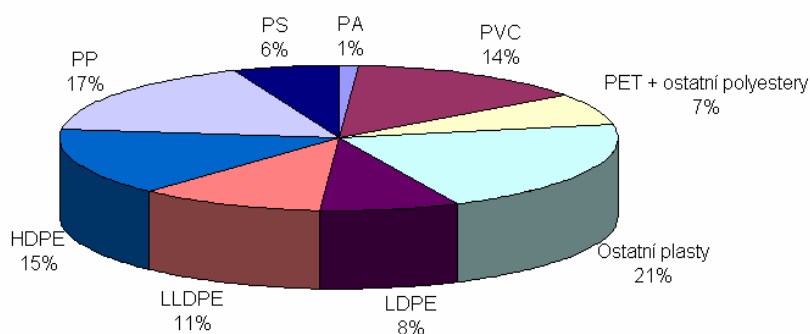


Obrázek 5: Plastové obaly pro potravinářství

2 POLYMERNÍ MATERIÁLY A JEJICH ZPRACOVÁNÍ V OBALOVÉ TECHNICE

2.1 Polymerní materiály

Tato kapitola pojednává o polymerních materiálech významných pro obalovou techniku. Hlavní surovinou pro výrobu těchto polymerů je ropa. Mezi nejčastější polymery používané pro potravinářské aplikace patří polyetylén, polypropylén, polyvinylchlorid, polystyrén, polyamid a polyetyléntereftalát. Procentuální zastoupení jednotlivých druhů plastů je zobrazeno na Obrázku 6.

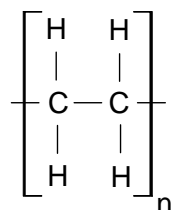


Obrázek 6: Plasty používané v obalové technice [18]

2.1.1 Polyolefiny

Olefiny jsou nenasycené uhlovodíky s dvojnou vazbou v pozici 1 ($\text{CH}_2=\text{C}\dots$). Mezi polyolefiny se řadí PP a PE. Surovina pro výrobu těchto dvou polymerů (etylén a propylén) se získává zpracováním ropy [8].

Polyetylén (PE)



Obrázek 7: Strukturální vzorec polyetylénu

Polyetylén patří do skupiny olefinů. Je to nejjednodušší homopolymer nenasyceného uhlovodíku ethylénu. Polyetylén (Obrázek 7) se vyrábí radikálovou polymerací monomerního ethylénu za vysokých tlaků nebo za přítomnosti katalyzátorů za nízkých tlaků. Pro polymeraci musí mít ethylén vysokou čistotu. Polyetylén má bílou barvu a je bez chuti a zápachu. Teplota měknutí se pohybuje okolo 100 °C. Za normálních teplot se nerozpouští v žádném rozpouštědle. Při vyšších teplotách se rozpouští např. v toluenu. Také odolává neoxidujícím kyselinám, zásadám, solím a olejům. Koncentrovaným kyselinám (dusičná, sírová) však polyetylén neodolává. PE je hořlavý a má výborné dielektrické vlastnosti. Na výrobu obalů pro potravinářský průmysl se zpracovává vstřikováním a vytlačováním [8, 10, 11, 12,].

Jelikož je polyetylén velmi propustný pro kyslík a oxid uhličitý a málo propustný pro vodní páry je vhodný pro balení výrobků jako je maso, čerstvé ovoce a zelenina. Díky odolnosti k nízkým teplotám se může použít pro balení zmražených potravin [1].

Existuje více typů PE, které se liší strukturou a větvením. Rozlišujeme lineární a rozvětvený typ polyetylénu.

- **HDPE**

Je to lineární typ PE, který je velmi tvrdý a má vysokou molekulovou hmotnost. Má také vysokou hustotu $\rho = 0,941 - 0,960 \text{ g.cm}^{-3}$. Je připraven polymerací ethylénu za nízkých tlaků. HDPE má výborné mechanické vlastnosti jako je pevnost, rázuvzdornost a tepelná odolnost. HDPE je také odolný vůči tukům a proti opotřebení. Má lepší bariérové vlastnosti než LDPE [10, 13].

Do spotřebitelských obalů z HDPE zahrnujeme misky, kelímky či tenké fólie. Ovšem z HDPE můžeme vyrobit i silnější obaly jako jsou například misky pro mražené potraviny [2].

- **LDPE**

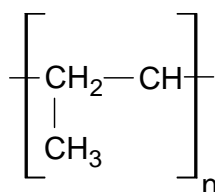
Je to rozvětvený typ polyetylénu. Oproti HDPE je měkčí a má nižší hustotu ($\rho = 0,915 \text{ g.cm}^{-3}$). Má nízkou molekulovou hmotnost a je připraven polymerací za vysokých tlaků. LDPE je tuhý, elastický a má dobré bariérové vlastnosti vůči vodní páře. Má též dobré tokové vlastnosti a snadnou zpracovatelnost. Teplota měknutí je 105 – 115 °C [8, 13].

Z polyetylénu se vyrábí fólie, spotřebitelské obaly (sáčky, láhve) na různé pokrmy a nápoje nebo obaly určené pro přepravu jako jsou kanystry či přepravky [1].

Etylénavinylalkohol (EVOH)

Kopolymery EVOH vznikají hydrolýzou ethylvinylacetátu (EVA), přičemž dochází k přeměně vinylacetátové skupiny na vinylalkoholovou skupinu. Kopolymery EVOH mají snadnou zpracovatelnost a tvoří výbornou bariéru pro plyny, vůně, pachy nebo rozpouštědla. Pro potravinářské aplikace má EVOH velký význam, neboť tvoří vynikající bariéru pro plyny. EVOH je také vysoce odolný vůči olejům, organickým výparům a aromatickým uhlovodíkům. Je také odolný vůči oděru. EVOH je krystalický, má vysokou pevnost v tahu a pružnost. V obalové technice se EVOH využívá hlavně k výrobě vícevrstevných fólií nebo vícevrstevných nádob [9].

Polypropylén (PP)



Obrázek 8: Strukturní vzorec polypropylénu

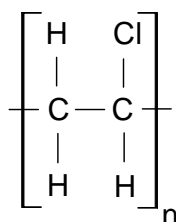
Polypropylén (Obrázek 8) je chemicky obdobný stejně jako LDPE nebo HDPE. Vyrábí se polymerací za přítomnosti specifických katalyzátorů, při níž získáváme polymer ataktický, syndiotaktický nebo izotaktický. Pro polymeraci musí být propen velmi čistý. Nejvíce pravidelný krystalický polymer vytvořený specifickými katalyzátory je izotaktický PP. Jeho metylové skupiny jsou vždy nad nebo pod jeho horizontální rovinou. Polypropylén má nižší hustotu než polyetylén ($\rho = 0,90 - 0,91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Ve srovnání s polyetylénem má polypropylén vyšší bod měknutí ($150 \text{ }^\circ\text{C}$). Je velmi dobře chemicky odolný, tepelně stabilní, transparentní a oděruvzdorný. Za normální teploty PP v nepolárních rozpouštědlech pouze botná. Neodolává však oxidujícím sloučeninám a koncentrované kyselině dusičné. Má malou odolnost proti povětrnostním vlivům a je také méně odolný vůči UV záření. Polypropylén je relativně nepropustný pro vodní páru [4, 8, 9, 14].

Zpracovává se vytlačováním, vstřikováním apod. Polypropylén používáme v obalové technice na spotřebitelské obaly jako jsou misky, kelímky nebo duté obaly. Pro výrobu láhví je PP nevhodný. V přepravních obalech se používá stejně jako PE na přepravky [2, 3].

2.1.2 Vinylové polymery

Vinylové polymery mají v obalové technice velký význam. Do této kategorie patří polymery s vinylovou funkční skupinou. Všechny vinylové polymery vznikají radikálovou polymerací vinylového monomeru. Nejvýznamnějším vinylovým polymerem je polyvinylchlorid [10, 15].

Polyvinylchlorid (PVC)



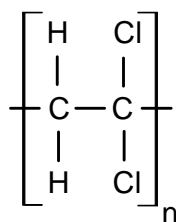
Obrázek 9: Strukturální vzorec polyvinylchloridu

PVC (Obrázek 9) se řadí mezi nejstarší syntetické termoplastické polymery. Patří do skupiny vinylových hmot. Hustota PVC je $\rho = 1,37 \text{ g.cm}^{-3}$ a bod měknutí se pohybuje okolo 85 °C. U PVC dochází při nízkých teplotách ke křehnutí. Má velmi dobré mechanické vlastnosti jako je např. pevnost v tahu. Výhodou PVC je také jeho nehořlavost. Je vysoce odolný vůči kyselinám, zásadám, minerálním olejům a alifatickým uhlovodíkům. Ve vodě je PVC nerozpustný. Botná a částečně se rozpouští v ketonech, aromatických uhlovodících a esterech. Více odolný je neměkčený PVC, jelikož přidávkem změkčovadel se zhoršuje chemická odolnost. Naopak přidávkem změkčovadel získává PVC větší ohebnost a měkčnost, což usnadňuje zpracování. Zpochybňována je ovšem jeho zdravotní nezávadnost. PVC má dobré bariérové vlastnosti. Jeho výhodou je také nízká cena [4, 8, 16, 17].

PVC se pro potravinářské aplikace zpracovává vstřikováním, vytlačováním nebo vyfukováním.

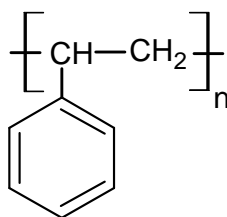
Pružná fólie z PVC se dříve často používala k balení čerstvého masa. PVC se také používalo k balení másla, ryb, drůbeže nebo čerstvého ovoce a zeleniny. Z PVC se stále vyrábí také láhve, které mohou být naplněny olejem, mlékem nebo lihovinami [18].

V současnosti se od používání PVC v potravinářství upouští v důsledku obav ze zdravotních dopadů používaných plastifikátorů na lidské zdraví.

Polyvinylidenchlorid (PVDC)

Obrázek 10: Strukturální vzorec polyvinylidenchloridu

Vlastnostmi se PVDC podobá PVC. Jeho hustota je $1,6 - 1,75 \text{ g.cm}^{-3}$ a teplota tání se pohybuje v rozmezí od $160 \text{ }^\circ\text{C}$ do $172 \text{ }^\circ\text{C}$. Využívá se spíše v kombinaci s jinými materiály. Velkou výhodou PVDC je jeho chemická odolnost a velmi malá propustnost pro plyny. PVDC je také velmi nepropustný pro vodní páry a oxid uhličitý. Vícevrstvé fólie, zvláště koextrudované s polyolefiny se používají k balení masa nebo sýrů [18, 19].

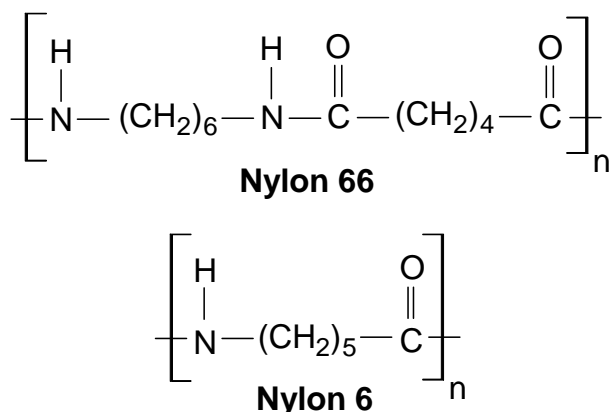
Polystyrén (PS)

Obrázek 11: Strukturální vzorec polystyrénu

Polystyrén (Obrázek 11) spolu s PVC představuje nejstarší termoplastický polymerní materiál. Vzniká radikálovou polymerací styrenu. Polystyrén má hustotu $\rho = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$. Teplota měknutí se pohybuje od $80 \text{ }^\circ\text{C}$ do $100 \text{ }^\circ\text{C}$. PS je bezbarvý, transparentní, tvrdý termoplast s poměrně vysokou pevností v tahu. Vyrábí se ve více modifikacích, nejvíce se však používá houževnatý a pěnový PS. V obalové technice se spíše uplatňuje houževnatý polystyrén. Je odolný vůči vodě, kyselinám, zásadám, alkoholům a minerálním olejům. PS se rozpouští se v esterech, ketonech a aromatických uhlovodících. Mezi jeho velmi dobré vlastnosti patří tvrdost a vysoký lesk. Jeho velkou nevýhodou je hořlavost. Má malou odolnost proti nárazu. Polystyrén má ve srovnání s polyolefiny velmi špatné bariérové vlastnosti [4, 8, 11, 13, 16].

V potravinářství se používá spíše u spotřebních obalů jako jsou podložky na maso nebo krabice na vejčička [18].

2.1.3 Polyamidy (PA)



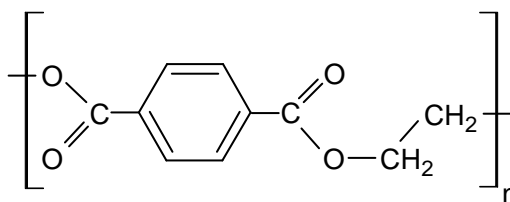
Obrázek 12: Strukturální vzorec polyamidů 6 a 66

K výrobě PA se využívají diaminy a dikarboxylové kyseliny nebo cyklický laktam. PA obsahují amidovou skupinu, díky níž mají výborné vlastnosti. Označuje se číslem, které udává počet uhlíků kyseliny a diaminu. Rozlišujeme více druhů PA. Nejčastěji se však setkáváme s PA 6 a PA 6,6 (Obrázek 12). PA jsou pevné, poměrně tuhé a houževnaté. Mají vysokou teplotu tání (250 – 260 °C). Vyznačují se vysokou pevností v tahu a odolností vůči oděru. Jejich vysoký bod měknutí způsobuje, že jsou vysoce tepelně odolné. PA jsou málo propustné pro plyny. Ovšem propustnost pro vodní páry je dosti značná. Jsou rozpustné v kyselině mravenčí a octové, v běžných organických rozpouštědlech se nerozpouštějí. PA jsou odolné vůči alkoholům, ketonům a esterům. Jsou také odolné vůči olejům a jsou stále na světle. PA jsou zdravotně nezávadné. Lze je snadno potiskovat. V obalové technice se zpracovávají především vstřikováním nebo vyfukováním [3, 4, 11, 16].

PA se pro potravinářské aplikace často používá v kombinaci s jinými plastickými materiály. Vícevrstvé fólie obsahující vrstvu PA se používají pro vakuové balení masa, sýrů nebo slaniny [18].

2.1.4 Polyestery

Polyestery jsou vysokomolekulární produkty, které v hlavním řetězci obsahují esterovou skupinu. V obalové technice jsou významné lineární polyestery, kam patří polyetylénte-reftalát [20].

Polyetyléntereftalát (PET)

Obrázek 13: Strukturní vzorec polyetyléntereftalátu

PET (Obrázek 13) je lineární polyester. Vzniká kondenzací etylénglykolu a kyseliny tereftalové. Je jedním z nejvýznamnějších plastů. Hustota PET je $\rho = 1,39\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Jeho velkou nevýhodou je jeho vysoká cena. Má výborné mechanické vlastnosti jako je pevnost, pružnost a tuhost. PET má dobrou chemickou i tepelnou odolnost. Je chemicky odolný vůči kyselinám a zásadám. PET má malou propustnost pro plyny a vodní páru [11, 13, 17, 20].

V obalové technice se PET zpracovává na výrobu fólií technologií vytlačováním. Fólie jsou velmi málo propustné pro plyny a vlhkost, a mají velmi dobrou pevnost v tahu. Tyto fólie jsou zároveň velmi pružné a to i bez přídavku změkčovadel. PET se využívá hlavně na výrobu láhví technologií vyfukováním [17].

2.2 Zpracování polymerů

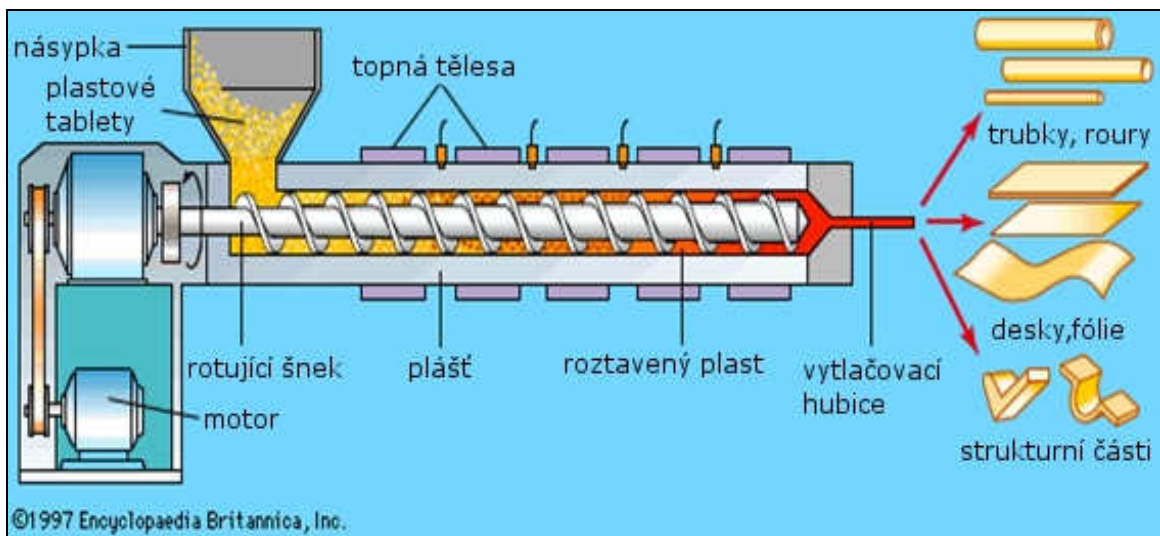
Termoplastické hmoty používané v obalové technice mají poměrně snadnou zpracovatelnost. Pro výběr zpracovatelské technologie jsou důležité jednak vlastnosti zpracovávaného polymeru, ale i požadavky na výsledný produkt. Pro zpracování se používají polymery ve formě granulí, prášku nebo polotovarů. Obaly se nejčastěji vyrábí technologií vstřikováním, vytlačováním, vyfukováním nebo tvarováním [11].

2.2.1 Vytlačování

Vytlačování je kontinuální proces zpracování termoplastických hmot, kdy získáváme polotovary nebo přímo hotové výrobky. Hmota v plastickém stavu je vytlačována vytlačovací hlavou do volného prostoru. Existují dva druhy vytlačovacích strojů : šnekové a pístové. Pro zpracování termoplastů se spíše využívá šnekových vytlačovacích strojů (Obrázek 14) [11, 16].

Proces začíná dávkováním termoplastického materiálu ve formě prášku či granulí do násypky a následně se přidávají přísady. Poté je materiál šnekem plastikován, promícháván a dopravován ke širokoštěrbinové vytlačovací hlavě. Po výstupu z vytlačovací hlavy materiál prochází chladicími válci, dále je kontrolována tloušťka a v poslední fázi se fólie navíjí na navíjecí zařízení.

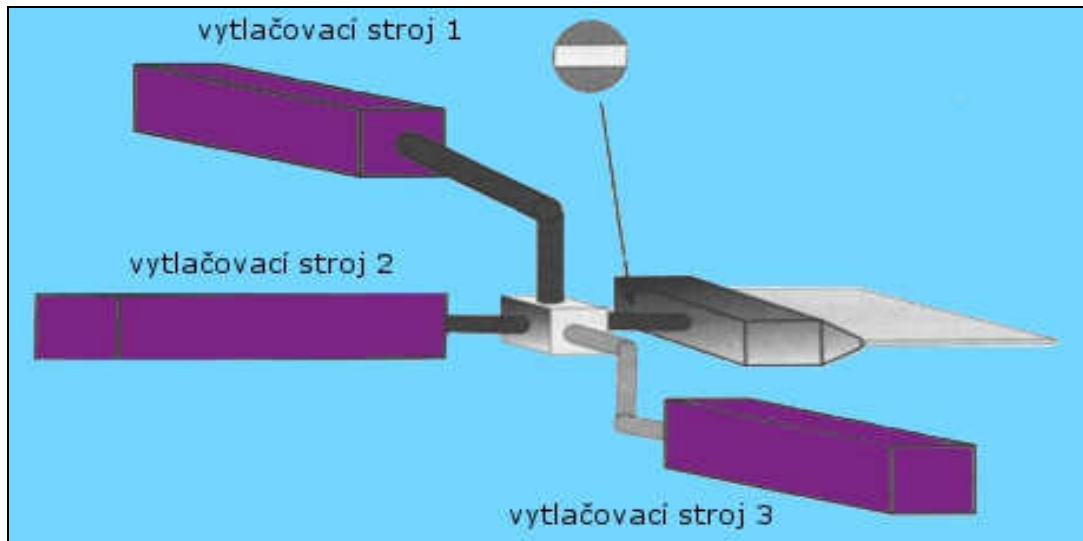
V obalové technice se využívá hlavně vytlačování plochých folií. Jako materiály pro vytlačování se používají PP, PET, HDPE, PA, PS, PVDC [21].



Obrázek 14: Schéma vytlačovacího stroje [22]

Koextruze

Koextruze je proces vytlačování kdy je více vytlačovacích strojů napojeno do jedné společné vytlačovací hlavy (Obrázek 15). Koextruzí získáváme spojení několika polymerních vrstev do jedné struktury. Každá vrstva může mít různé funkční vlastnosti a tím se zajišťuje např. zlepšení bariérových vlastností obalu. Koextruze je alternativou laminace. Ve většině případů se koextrudovaný film skládá z 3 – 7 vrstev. V některých případech se u vícevrstvých materiálů používá ke spojení dvou vrstev tzv. tie vrstva, jež plní funkci termoplastického adheziva, které pevně spojuje obě vrstvy a poskytuje celistvý vícevrstvý materiál. Tie vrstva se musí zvlášť roztavit v samostatném extruderu [18, 23].



Obrázek 15: Schéma technologického procesu koextruze [18]

2.2.2 Vyfukování

Vyfukování je technologický proces, při kterém získáváme větší duté obaly, jako jsou láhve, kanystry, tuby a nebo také fólie. Fólie se vyrábějí o tloušťce 0,015 – 0,3 mm. Vyfukováním lze získat i vícevrstvé fólie současnou koextruzí několika polymerních materiálů přes vícevrstvou vyfukovací hlavu [17, 38].

Touto technologií se zpracovávají materiály jako je LDPE, HDPE, PVC, PA, PET. Existují dva druhy vyfukování: vytlačovací vyfukování a vstříkací vyfukování. V obalové technice se spíše využívá vytlačovací vyfukování (Obrázek 16) [21].

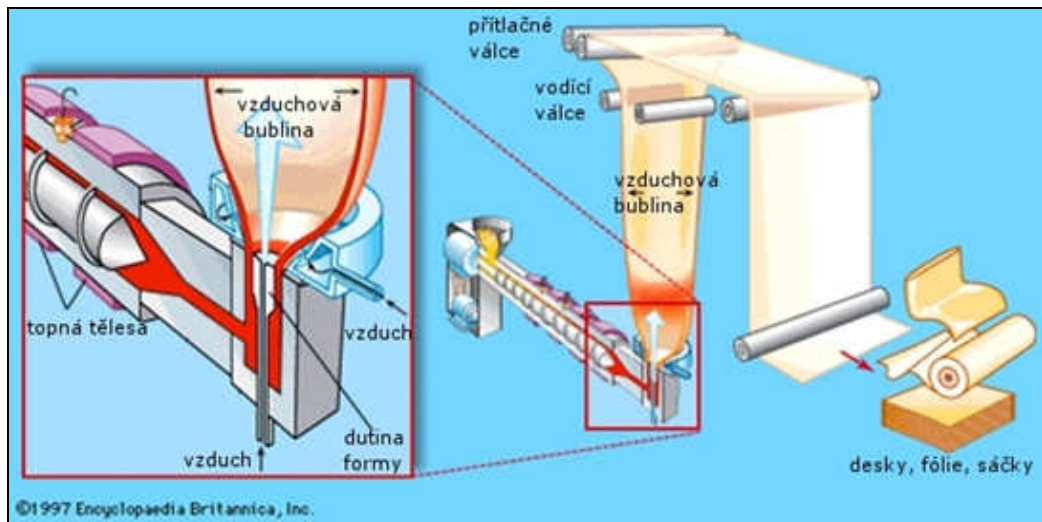
- **vytlačovací vyfukování**

Vytlačovací vyfukování je nejjednodušší a nejkonomičtější technologií pro výrobu láhví. Mohou se jím vyrobit produkty velmi rozmanitých tvarů a velikostí. Touto technologií se zpracovávají převážně LDPE, HDPE, PVC. Nevýhodami tohoto zpracování je vznik sváru, poměrně malá přesnost a velký odpad [18, 21].

Při vyfukování fólií je trubka o tloušťce stěny 0,5 – 2 mm ještě v plastickém stavu rozfouknuta stlačeným vzduchem a současně protažena odtahovacím zařízením. Dále probíhá ochlazení a navíjení. Tímto způsobem vyrobené fólie mají tloušťku stěny 0,015 – 0,3 mm.

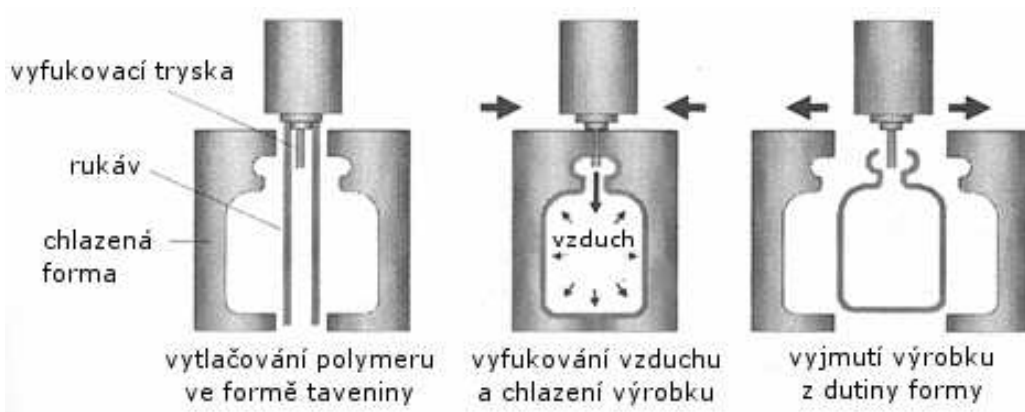
K vytlačování fólií se nejčastěji využívají pomaloběžné jednošnekové stroje. Díky definovanému chlazení vytlačené trubky a vznikajícího rukávu chladícím prstencem je dosaženo

rovnoměrné tloušťky fólie. Vyfouknutý rukáv je chlazen okolním vzduchem. V současnosti je nejrozšířenější vyfukování fólií s horním odtahem. Funkce odtahovacího zařízení spočívá v protažení fólie v podélném směru a uzavření vyfukovacího vzduchu v rukávě. Ochlazená fólie se pomocí navíjecího zařízení navíjí na trubku. Někdy bývá rukáv na okrajích rozříznut, čímž získáváme dvě fólie. Tímto způsobem vyfukování se vyrábí i vícevrstvé fólie, které se používají na balení mléka [38].



Obrázek 16: Schéma technologického procesu vyfukování [22]

Proces při výrobě PE láhví (Obrázek 17) začíná vytlačováním roztaveného polymeru ve formě rukávu. Rukáv je následně uzavřen do formy a rozfouknut stlačeným vzduchem. Tlak vzduchu je velmi malý. Výrobek se chladí ve formě a po ochlazení se výrobek z formy vyjme. Nevýhodou je vznik sváru [18, 21].



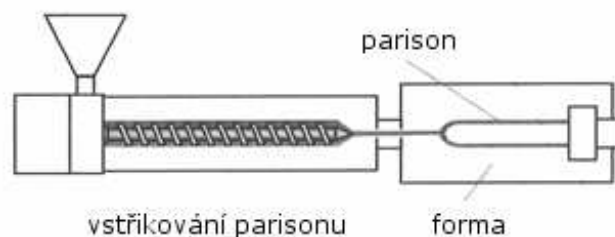
Obrázek 17: Technologie výroby láhví vyfukovacím vyfukováním [18]

- **vstříkovací vyfukování**

Vstříkovacím vyfukováním se vyrábí zejména menší lahvičky než u vytlačovacího vyfukování. U tohoto způsobu vyfukování musí být použity jen dobře tekuté taveniny [11].

Pro výrobu PET láhví (Obrázek 18) vstříkovacím vyfukováním se používá parizon, který je zhotovený technologií vstříkováním. Parizon je zahříván na teplotu blízkou teplotě tání a následně přesunut do dutiny vyfukovací formy, kde se tlakem vzduchu rozfoukne a následně ochladí. Výhodou tohoto způsobu je, že na láhvi nevzniká svár [16].

Krok 1. Vstříkování



Krok 2. Vyfukování



Obrázek 18: Technologie výroby láhví vstříkovacím vyfukováním [18]

2.2.3 Tvarování

Tvarování je technologický proces zpracování polotovarů (desky, fólie), při němž na rozdíl od tváření polotovar získává tvar bez podstatného přemístování částic uvnitř hmoty.

Při vakuovém tvarování se přehřáté polotovary tvarují za podtlaku. Rozlišujeme negativní nebo pozitivní vakuové tvarování.

- **negativní vakuové tvarování**

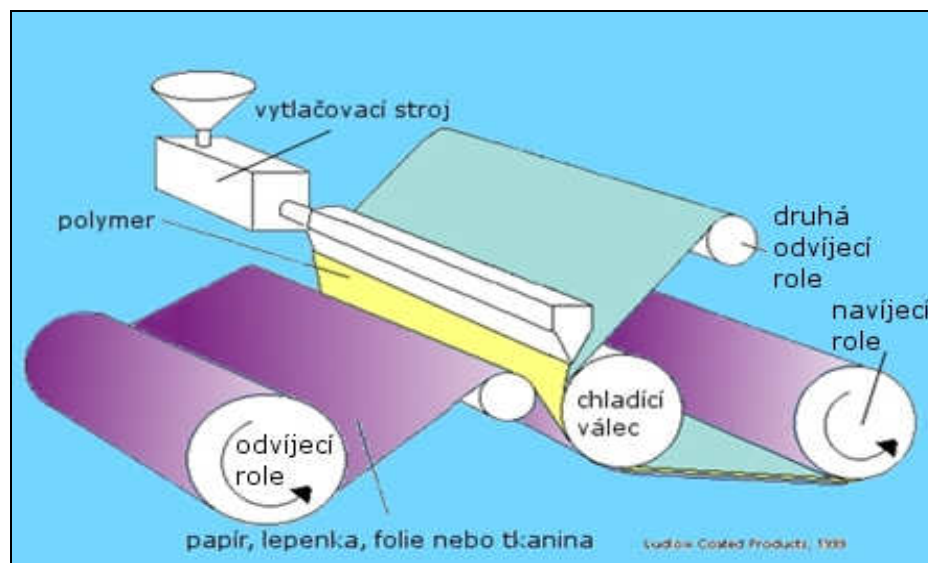
Polotovar se přehřeje na požadovanou teplotu a následně se vloží do vakuového lisu. Otvory ve formě se odsaje vzduch a polotovar přilne k formě. Fólie se chladí ve formě a pak se jen opracovávají okraje.

- pozitivní vakuové tvarování

Pozitivní vakuové tvarování je podobné negativnímu vakuovému tvarování. Rozdíl je však v tom, že při tomto způsobu tvárník vniká do předeřátého materiálu. Nevýhodou tohoto způsobu tvarování je, že vznikají velmi nerovnoměrné výrobky [17].

2.2.4 Laminování a nánosování

Samotné polymerní fólie někdy nesplňují požadované funkční vlastnosti pro obal, a proto se využívá kombinování materiálů pro zlepšení jejich vlastností, hlavně propustnosti pro plyny, vodní páry a zvýšení chemické odolnosti. Hlavním materiálem pro vrstvené filmy je polyetylén. Velmi rozšířený obalový materiál je papír s nánosem polyetylénu. Tento typ obalu např. Tetra-pak je vhodný pro potraviny, které nesmí vysychat. Schéma procesu laminování viz Obrázek 19 [3].



Obrázek 19: Schéma technologického procesu laminování

3 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI OBALU

Pro potravinářské aplikace má největší význam propustnost plyných složek skrz obal, a proto se kapitola 3.1 zabývá převážně propustností obalu pro plyny. Na druhou stranu je také důležité sledovat migraci různých sloučenin, které se mohou v obalu vyskytovat, a které mohou do zabalené potraviny migrovat, a tím poškozovat její senzorické vlastnosti (3.2).

3.1 Propustnost obalu pro plyny a páry

Životnost výrobku výrazně ovlivňuje propustnost plynů nebo páry skrz obal, ve kterém je výrobek zabalený. Ztráta vody může způsobit nežádoucí vysychání baleného produktu. Naopak vodní pára, která se dostává do obalu, způsobuje vlhkost. Za pokojové teploty vodní pára kondenzuje, a to způsobuje růst mikroorganismů na povrchu potraviny. Jestliže do obalu pronikne kyslík, může dojít k oxidaci tuků v potravinách, která vede ke změně chuti, barvy nebo nutriční hodnoty [18, 24].

3.1.1 Základní pojmy

Permeace

Permeace je pohyb permeantů (plyn, kapalina, pára) skrz obalový materiál. Tento jev může významně ovlivnit životnost baleného produktu. S pojmem permeace souvisí pojem bariérové vlastnosti. Obal s nízkými bariérovými vlastnostmi umožňuje rychlý prostup plynu skrz polymerní materiál. Obaly s vysokými bariérovými vlastnostmi se využívají u potravin citlivých na kyslík a vlhkost [18, 24].

Rychlost prostupu permeantu (R)

Udává množství permeantu, který prošel skrz plochu polymerního filmu za jednotku času. Jednotka prostupové rychlosti je $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ [25].

$$R = \frac{Q}{At} \quad (1)$$

kde Q je množství permeantu prošlého za jednotku času [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]

A je plocha [m^2]

t je čas [s]

Permeační koeficient (P)

Koncentrace permeantu spolu s tloušťkou materiálu ovlivňuje prostupovou rychlost. Permeační koeficient umožňuje srovnání různých materiálů mezi sebou [25].

$$P = R \cdot \frac{L}{\Delta p} \quad (2)$$

kde P je permeační koeficient [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]

R je rychlost prostupu permeantu [$\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]

L je tloušťka [cm]

Δp je tlakový rozdíl [Pa]

3.1.2 Možnosti přestupu plynu a páry skrz obal

Rozlišujeme dva základní způsoby, kterými plyn a pára prostupují skrz obal. Prvním způsobem je permeace. Permeace znamená prostup plynů nebo páry přes stěnu obalu. Permeace však nemusí mít vždy negativní vliv na kvalitu produktu. Existují případy, kdy permeace může naopak prodloužit trvanlivost baleného výrobku. Druhým způsobem prostupu plynu a páry je únik, při němž dochází k toku plynu a páry přes mikroskopické póry či defekty. Tyto defekty se objevují na stěnách obalu. Drážky, které také mohou být cestou úniku plynu a páry, jsou způsobeny špatným utěsněním obalu. Rychlost úniku plynu drážkami je však pomalejší než únik defekty, neboť drážky mají větší hloubku. Oběma cestám úniku by mělo být zabráněno, jelikož jsou pro obal nežádoucí [18, 24, 26].

Všechny polymerní obaly jsou propustné pro plyny a páru v různé míře. Ideální obalový materiál s perfektními bariérovými vlastnostmi, u kterého by nedocházelo k propustnosti molekul kyslíku, CO_2 , vody atd. však neexistuje. Ostatní obalové materiály jako je sklo nebo kov také nejsou zcela inertní, ačkoli mají výborné bariérové vlastnosti. Plasty jsou ve srovnání s těmito materiály méně inertní [18, 24].

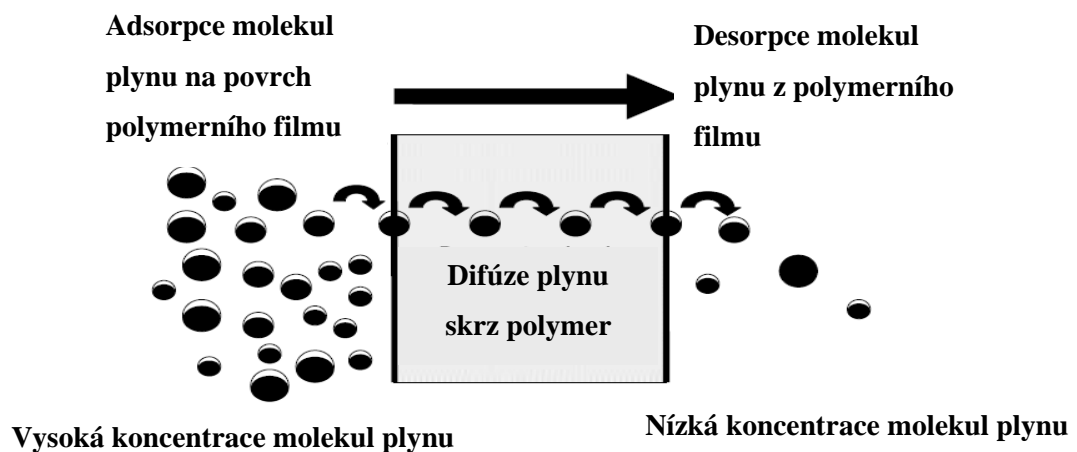
Bariérové vlastnosti polymeru ovlivňuje významně jeho struktura [18]. Za materiál s dobrými bariérovými vlastnostmi se označuje polymer, který splňuje následující požadavky:

- určitý stupeň polaritu, kterou mají nitrilové, chloridové, fluoridové nebo esterové skupiny.

- odolnost vůči permeantu – polární skupiny umožňují polymeru absorbovat vlhkost z okolního prostředí nebo z kapaliny, která je v kontaktu s polymerem.
- interakce mezi řetězci – vzájemné chemické i fyzikální působení mezi polymerními řetězci omezuje jejich pohyblivost a tím snižuje jejich propustnost.
- vysoká teplota skelného přechodu – jestliže má polymer vysokou teplotu skelného přechodu je pravděpodobné, že jeho teplota použití bude nižší než teplota skelného přechodu, a proto bude mít lepší bariérové vlastnosti [9].

3.1.3 Mechanismus propustnosti plynu a páry

Propustnost plynu a páry skrz polymerní film sestává ze tří fází (Obrázek 20). V první fázi probíhá adsorpce plynu nebo páry na povrch polymerního filmu. Zde je vyšší parciální tlak permeantu. Ve druhé fázi nastává difúze plynu nebo páry skrz polymerní film. V poslední fázi dochází k desorpci permeantu ze strany polymerního filmu, kde je nízký parciální tlak plynu a páry [7].



Obrázek 20: Transport plynu skrz polymerní film

Sorpce permeantu

Termín sorpce zahrnuje pojmy adsorpce a desorpce permeantu v polymerním filmu. Sorpční chování je klasifikováno na základě interakce mezi permeantem a polymerem nebo mezi permeantem a permeantem v polymeru a řídí se Henryho zákonem [9].

$$c = S \cdot p \quad (3)$$

kde c je koncentrace permeantu [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]
 S je koeficient rozpustnosti [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$]
 p je tlak permeantu [Pa]

Difúze permeantu

Difúze vyjadřuje pohyb molekul z místa o vysoké koncentraci do místa o nízké koncentraci. Vztah mezi rychlostí difúzního toku a koncentračním gradientem vyjadřuje 1. Fickův zákon [9, 24].

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

kde J je difúzní tok [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
 D je difúzní koeficient [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
 c je koncentrace permeantů [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$]
 x je vzdálenost ve směru difúze [cm]

Difúzní koeficient vyjadřuje schopnost látky pronikat do vnějšího prostředí. Udává množství látky, která projde jednotkovou plochou za jednotku času při jednotkovém koncentračním spádu. Jednotka difúzního koeficientu je $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Hodnoty difúzních koeficientů jsou různé pro plyny i kapaliny, a bývají stanovovány experimentálně nebo teoretickým výpočtem. Difúzní koeficient u kapalin je nižší než u plynů a řádově se pohybuje okolo $10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. U většiny plynů se řádově pohybuje kolem $10^{-5} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [27].

3.1.4 Faktory ovlivňující permeaci

Existuje několik faktorů ovlivňujících permeaci. Mezi hlavní faktory patří: chemická struktura polymeru, struktura permeantu a podmínky okolí.

- chemická struktura polymeru

Propustnost pro kyslík a oxid uhličitý snižují polární funkční skupiny jako je Cl, OH nebo CN z důvodu silné interakce polymerů. Propustnost se také snižuje v důsledku vysoké soudržné energie mezi polymerními řetězci, kterou mají polární polymery. Další vlastnost polymeru, která snižuje propustnost v důsledku rozpustnosti permeantu v polymeru je vyšší krystalinita polymeru [13, 28].

- struktura permeantu

Propustnost významně ovlivňuje velikost permeantu a její chemická příbuznost s polymerem. Větší molekuly permeantu na rozdíl od menších molekul mají menší difuzivitu, ale větší rozpustnost [18].

- okolní prostředí

Na propustnost má také velký vliv okolní prostředí.. Mezi nejdůležitější faktory okolního prostředí patří teplota. Teplota ovlivňuje propustnost plynu dle Arrheniovy rovnice [18]

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{-E_\Gamma / RT} \quad (5)$$

kde Γ je v tomto případě míra permeace vyjádřená jako P nebo R

E_Γ je aktivační energie [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R je plynová konstanta [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]

T je teplota [K]

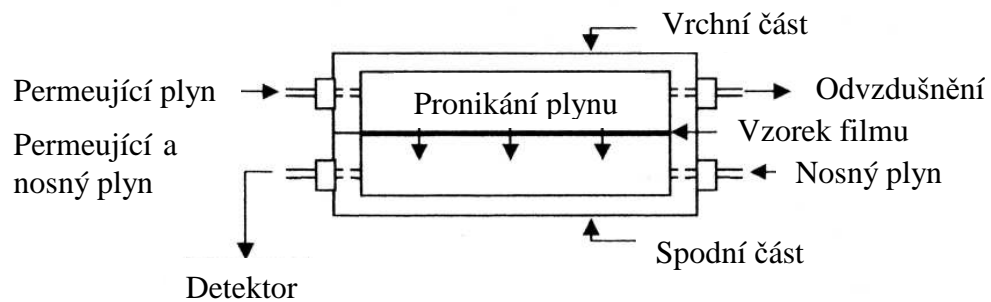
Γ_0 je konstanta úměrnosti

3.1.5 Stanovení propustnosti

Pro měření propustnosti se používá několik metod. Při izostatické a kvazi-isostatické metodě probíhá měření za konstantní teploty [18].

- Izostatická metoda

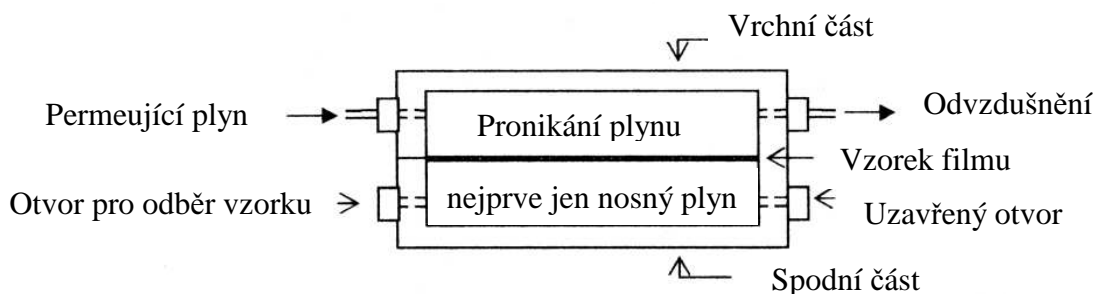
Podstatou této metody je propustnostní komora, která se skládá ze dvou válcových částí z nerezové oceli oddělených vzorkem filmu. Při izostatické metodě se využívá nepřetržitého proudění plynu, kdy na obou stranách filmu je stejná koncentrace permeantu. Schéma izostatické metody je uvedeno na Obrázku 21 [18, 24].



Obrázek 21: Měření propustnosti izostatickou metodou [24]

- Kvazi-izostatická metoda

Tato metoda se podobá metodě izostatické. Průtok nosného plynu je však ve spodní části propustnostní komory nulový. V horní části vytváří proud plynu hnací sílu pro permeující molekuly plynu k hromadění se ve spodní části komory. Pro analýzu je z úseku pro odběr vzorku odebíráno malé množství plynu. Stejné množství nosného plynu je však nutno vstříknout zpět do komory. Schéma kvazi-izostatické metody viz Obrázek 22 [24].

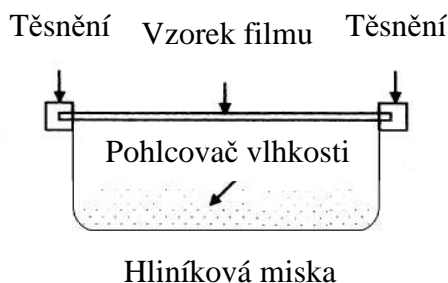


Obrázek 22: Měření propustnosti kvazi-izostatickou metodou [24]

- Gravimetrická metoda

Gravimetrická metoda slouží k měření prostupu vodní páry skrz polymerní film. Tato metoda je v podstatě jednoduchá, ale závisí na určitých podmínkách měření. Pro měření se používá hliníková miska, ve které je umístěn vzorek polymerního filmu (Obrázek 23). Uvnitř misky musí být udržován nízký tlak vodní páry, a proto se musí používat pohlcova-

če vlhkosti. Vzorek je uložen ve skříni s relativní vlhkostí kolem 90%. 100% relativní vlhkost by způsobila kondenzaci vodní páry [24, 29].



Obrázek 23: Měření propustnosti vodní páry gravimetrickou metodou [24]

3.2 Migrace

Migrace může být definována jako interakce mezi potravinou a obalem, při které dochází k uvolňování látek z plastových obalů do baleného produktu. Migrace látek z polymerního obalového materiálu do potraviny je velmi důležitý typ interakce potraviny s obalem, který musí být neustále testován, z důvodu ohrožení lidského zdraví vyplývající z migrace látek obsažených v plastech (např. monomerů, oligomerů, rozpouštědel), přídatných látek (např. změkčovadel barviv a antioxidantů) a tiskařských barev. Tyto látky se nazývají migranty a difundují skrz materiál až na povrch obalu, kde mohou při styku obalu s potravinou do potraviny přecházet. Migrace může způsobit změnu barvy nebo chuti potraviny a tím ovlivňovat jeho kvalitu. V roce 1970 byla zaznamenána migrace monomeru vinyl chloridu z polyvinylchloridu do potraviny, a zhruba ve stejném čase byl monomer potvrzen jako karcinogenní látka. Problém migrace může také nastat při použití recyklovaných plastů. Používání recyklovaných plastů je velmi výhodné z ekonomického hlediska, je však problematické z hlediska možného obsahu chemických nečistot, které pocházejí z jejich dřívějšího použití nebo při kontaktu s jinými odpady či z použité techniky recyklace. Tyto chemikálie mohou migrovat do potravin [9, 30, 31, 32, 33]

Scalping je v podstatě převrácená migrace. Jde o pohyb chemických sloučenin z potraviny do obalu. Scalping vyžaduje pro přestup vonných látek kontakt potraviny s obalem z umělé hmoty. Scalping může způsobit nežádoucí ztrátu aroma balené potraviny. Nežádoucí migrace nebo scalping by měl být co nejmenší. Ovšem v některých případech může být mi-

grace žádoucí. Například se mohou antioxidanty z obalu pomalu uvolňovat do potravin a tím zvyšovat nezávadnost baleného produktu [24, 33].

3.2.1 Proces migrace – rozdělení

K interakčním jevům dochází různými způsoby. Migrace může být rozdělena do tří skupin: nemigrující systémy, těkavé systémy a vyluhovací systémy.

- Nemigrující systémy

U nemigrujícího systému se předpokládá zanedbání migrace pro vysoké molekulové hmotnosti polymeru, některé anorganické rezidua nebo pigmenty.

- Těkavé systémy

Tento systém se vztahuje na pevné potraviny, které jsou v nepatrném kontaktu s obalem. Těkavé sloučeniny musí mít relativně vysoký tlak par při pokojové teplotě. Těkavé látky se však vždy nemusí dostat do potravin, ale mohou být odpařovány do okolního prostředí. Migrace v těkavých systémech probíhá ve třech krocích:

- 1) Difúze migrantů z obalu na rozhraní potravin – obal.
- 2) Desorpce migrantů na rozhraní potravin – obal. Netěkavé sloučeniny nebudou migrovány do potravin kvůli špatnému styku obalu s potravinami.
- 3) Adsorpce těkavých látek vyskytujících se v prostoru nad potravinou do potravin.

- Vyluhovací systém

Vyluhovací systém vyžaduje kontakt obalu s potravinami. Většinou se jedná o kapalné potraviny. Tento migrační jev zahrnuje případy migrace z plastových obalů na tekuté potraviny nebo na vlhké pevné potraviny, které jsou v přímém kontaktu s obalem. Migrace z obalu do potravin probíhá ve třech krocích:

- 1) Difúze migrantů ze stěny obalu na rozhraní potravin – obal. Tento krok bývá nejpomalším krokem migrace.
- 2) Rozpuštění migrantů na rozhraní potravin – obal. Rozpuštění závisí na slučivosti migrantů s obalem a potravinami.
- 3) Disperze nebo difúze migrantů do potravin. Migranty budou buď dispergovány do tekuté potravin nebo difundovány do pevné potravin [24].

3.3 Testování migrace

Testování migrace zahrnuje simulace reálné migrace a kvantitativní stanovení látek, které migrovaly za přesně stanovených podmínek. Obalové materiály obsahují mnoho různých typů látek, které mohou migrovat do potravin. Každá migrace do obalu je důležitá a musí být kontrolována a testována, neboť může způsobit ohrožení kvality potravin. Migrující látky mohou nejen poškozovat chuť nebo vůni baleného produktu, ale mohou ovlivňovat i jeho zdravotní nezávadnost [24, 34].

Pro testování migrace se používají potravinové simulanty. Simulanty potravin jsou kapalné nebo pevné látky o určitém složení, které musí co nejpřesněji napodobit skutečnou potravinu, aby byly výsledky co nejvíce spolehlivé. V prvním kroku je potravinový simulant vystaven styku s obalovým materiálem. Ve druhém kroku je analyzována míra a stupeň migrace do potravin [24, 34].

Analytická metoda

Ke zjištění celkové migrace do obalu se nejčastěji používá gravimetrické zkoušky. Po odpaření těkavých simulantů se suché zbytky vzorku po kontaktu s obalem zvažují a určí se rozdíl množství pevných látek, které z obalu migrovaly. Alternativní přístup, který lze použít pro stanovení celkové migrace, zahrnuje metodu měření optické hustoty kapalných simulantů v blízkosti UV oblasti. Celková migrace se také může stanovit senzoričnou analýzou. Čichová nebo chuťová analýza pevných nebo kapalných simulantů může s vysokou přesností odhalit stupeň interakce [35].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Na základě literární rešerše a úkolů stanovených v zadání bakalářské práce byly definovány následující cíle experimentální části této bakalářské práce :

- nastudování principů měření propustnosti polymerních fólií pro plyny
- zvolení vhodných vzorků i referenčních materiálů pro stanovení ověření funkčnosti bariérových vrstev ve vícevrstvých fóliích
- vlastní měření
- vyhodnocení výsledků včetně základní statistické analýzy
- korelace výsledků se složením vzorků a jejich diskuze
- přehledné zpracování

5 OVĚŘENÍ ÚČINNOSTI VÍCEVRSTVÝCH BARIÉROVÝCH FOLIÍ PRO OBALOVÉ APLIKACE

Vícevrstvé obalové materiály můžeme definovat jako řadu membrán v sérii. Některé z potravin vyžadují od obalu lepší bariérové vlastnosti než může poskytnout jednovrstvý obalový materiál, a proto se využívají vícevrstvé materiály, které mohou zajistit výrobku požadovanou trvanlivost. Pokud u obalu vyžadujeme větší bariéru pro plyny nebo páry, je výhodnější včlenit do obalu další vrstvu materiálu s výbornými bariérovými vlastnostmi než jen zvyšovat tloušťku jednovrstvé fólie. Vícevrstvé obalové materiály můžeme získat např. koextruzí, laminováním nebo nánosováním. Pro koextruzi se často používají polyamidy, polyolefiny, polyestery, polyvinylidenchlorid a nebo různé kopolymery. Pro potravinářské aplikace se obvykle využívají třívrstvé koextrudované polyolefinové fólie, které mají dobrou tuhost, pevnost, transparentnost a dobrou adhezi k lepidlům. Vrstva polyetylénu zajišťuje dobrou svařitelnost [9, 36].

5.1 Materiál

V experimentální části byly porovnávány 4 vzorky fólií jejichž charakteristiky jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1. Charakteristika materiálů

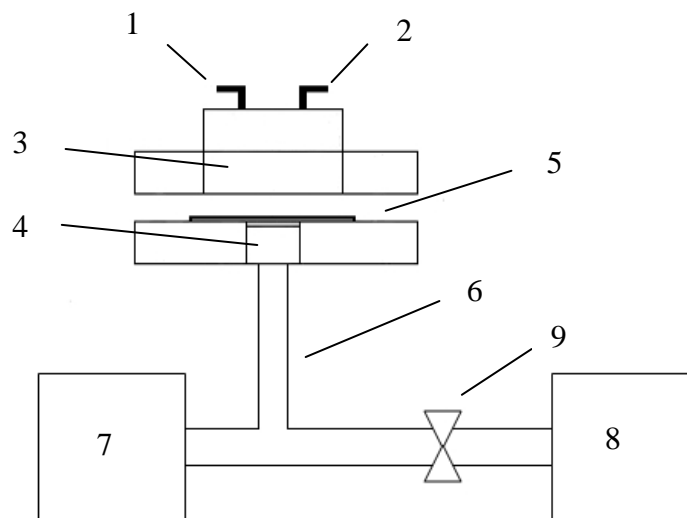
Vzorek	Popis	Tloušťka (μm)	Směrodatná odchylka
1.	Jednovrstvá fólie, vyrobená z LDPE	88,4	1,2
2.	Třívrstvá fólie, vyrobená z LDPE-PA-LDPE	151,0	1,3
3.	Pětivrstvá fólie, vyrobená z LDPE-EVA-PVDC-EVA-LLDPE	68,8	0,4
4.	Bioflex, kompostovatelná folie, výrobce FKUR, Německo	47,2	0,8

Všechny fólie byly vyrobeny ve společnosti INVOS s.r.o. Březolupy, Česká republika.

5.2 Princip měření

Všechna měření a výpočty byly prováděny na základě normy ČSN EN ISO 2556 – Stanovení rychlosti propustnosti pro plyny u fólií a tenkých desek při atmosférickém tlaku – Manometrická metoda [37].

Aparatura pro měření propustnosti plynů obsahuje dvě komory – horní a dolní, které jsou odděleny měřeným vzorkem. Podstatou této zkoušky je měření časové závislosti tlaku plynu difundujícího skrz měřený vzorek z horní komory do dolní komory. Měřením lze získat hodnoty rychlosti propustnosti nebo permeační koeficient. Pro reprodukovatelnost výsledků se měření provádí minimálně třikrát. Výsledky měření ovlivňují různé faktory jako je teplota okolního prostředí nebo vlhkost, a proto musí být tyto parametry také zaznamenány. Pro výpočet rychlosti propustnosti se využívají hodnoty lineární oblasti časové závislosti.



Obrázek 24: Schéma aparatury sloužící k měření propustnosti

1. Výstup pro měřený plyn
2. Vstup pro měřený plyn
3. Komora č. 1
4. Komora č. 2

5. Těsnění
6. Kapilára
7. Vakuometr (DR 2 Vakubrand, Německo)
8. Rotační olejová vývěva (SIEMENS 1LF7063-4AJ19-ZN50, ČR)
9. Ventil

Charakteristika měřící aparatury

Objem komory č. 1, $V_1 = 46,472 \text{ cm}^3$

Objem komory č. 2, $V_2 = 6,843 \text{ cm}^3$

Objem kapiláry, $V_k = 3,4006 \text{ cm}^3$

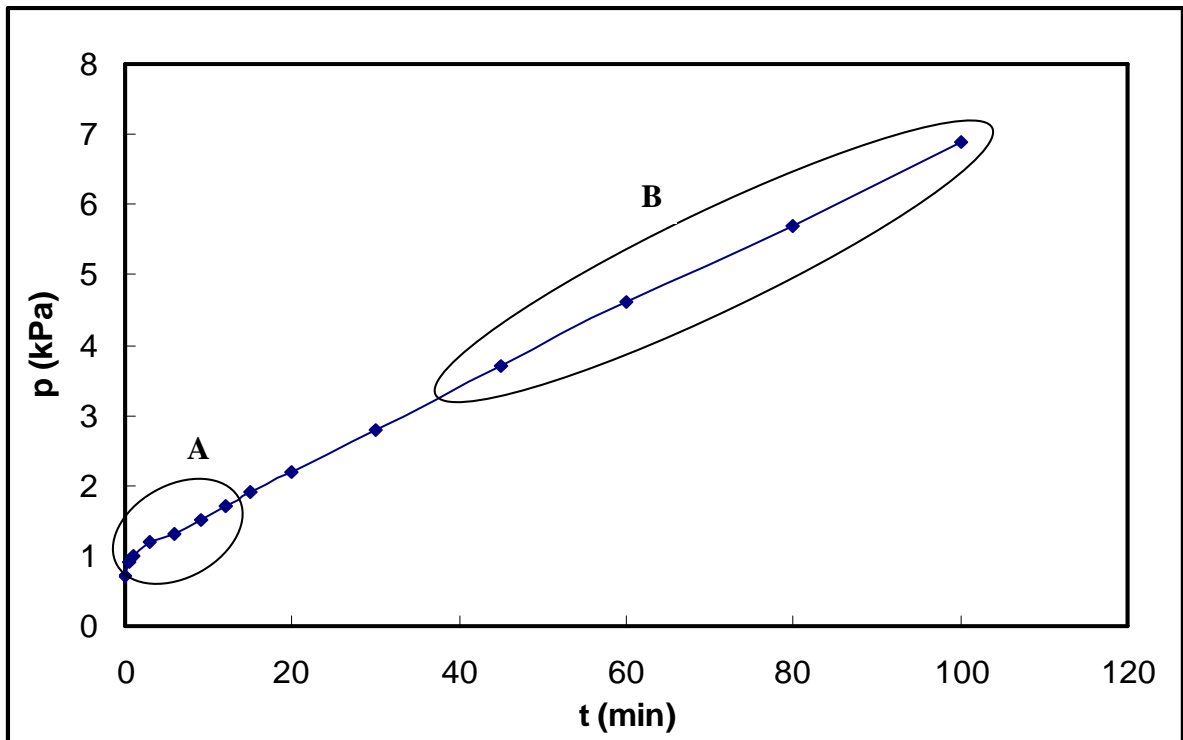
Průměr těsnění, $d = 4,8 \text{ cm}$

Měřící plyn – vzduch

5.3 Postup práce

- 1) Nejprve byla zaznamenána teplota, vlhkost a atmosferický tlak v laboratoři.
- 2) Ze vzorků fólie byly vystříženy čtverce $7 \times 7 \text{ cm}$ a na 10 místech byla změřena a zaznamenána jejich tloušťka.
- 3) Byla odejmuta vrchní část měřící komory a na ocelovou mřížku byl položen filtrační papír, měřený vzorek a nakonec těsnění.
- 4) Na těsnění byl přiložen a připevněn vrchní díl měřící komory.
- 5) Byl zapnut digitální vakuometr DR 2.
- 6) Vývěva byla uvedena do chodu a poté byl otevřen uzavírací ventil.
- 7) Na digitálním vakuometru byl sledován klesající tlak. Po ustálení hodnoty byl ventil uzavřen a byly spuštěny stopky.
- 8) V časových intervalech byly zapisovány hodnoty tlaku.

5.4 Výpočty a zpracování výsledků



Graf 1. Průběh změny tlaku v závislosti na čase u vzorku č. 2

V oblasti **A** na začátku měření propustnosti vzorku probíhá prudké zvýšení tlaku. V oblasti **B** je křivka závislosti hodnot tlaku na čase lineární. Pro výpočet rychlosti propustnosti se využívají hodnoty lineární oblasti časové závislosti.

Výpočet rychlosti propustnosti daného plynu skrze vzorek:

$$R_T = \frac{T_0}{T} \times \frac{1}{P_0} \times \frac{1}{A} \times \frac{V + V_K}{P - p} \times \frac{dp}{dt} \quad (6)$$

kde R_T je rychlost propustnosti daného plynu skrze vzorek [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]

T_0 je 273,15 K

T je teplota, při které je měření prováděno [K]

P_0 je normální atmosférický tlak $101,325 \times 10^3$ [Pa]

A je plocha pracovní oblasti vymezena vnitřním průměrem těsnění ($d=50$ mm) [cm^2]

V je objem komory č. 2 [cm^3]

V_K je objem kapilár [cm^3]

P je atmosférický tlak v čase měření [Pa]

p je tlak v komoře č. 2 v čase t [Pa]

dp/dt je směrnice přímky závislosti p na čase v bodě t [$\text{Pa} \cdot \text{min}^{-1}$]

$$A = 2\pi \cdot r = 6,28 \cdot 24 = 150,72 \text{mm}^2 = 1,5072 \text{cm}^2$$

Výpočet aritmetického průměru

Aritmetický průměr znamená součet změřených hodnot dělený jejich počtem. Výpočet aritmetického průměru se vypočítá dle rovnice:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (7)$$

kde \bar{x} je aritmetický průměr

n je počet měřených hodnot

x_i je naměřené hodnoty

Výpočet směrodatné odchylky

Směrodatná odchylka vyjadřuje, jak se hodnoty liší od průměrné hodnoty. Výpočet směrodatné odchylky se vypočítá dle rovnice:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (8)$$

kde \bar{x} je aritmetický průměr

n je počet měřených hodnot

x_i je naměřené hodnoty

s je směrodatná odchylka

Výpočet permeačního koeficientu P

$$P = R_T \times l \quad (9)$$

kde l je aritmetický průměr tloušťky vzorku [cm]

R_T je rychlost propustnosti daného plynu skrze vzorek [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]

LDPE:

$$P = 4,59 \cdot 10^{-8} \cdot 0,00884 = 4,0576 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$s = 2,5003 \cdot 10^{-12}$$

LDPE-PA-LDPE:

$$P = 3,82 \cdot 10^{-8} \cdot 0,0151 = 5,7682 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$s = 1,2813 \cdot 10^{-11}$$

LDPE-EVA-PVDC-EVA-LLDPE:

$$P = 3,93 \cdot 10^{-8} \cdot 0,00688 = 2,7038 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$s = 9,7298 \cdot 10^{-12}$$

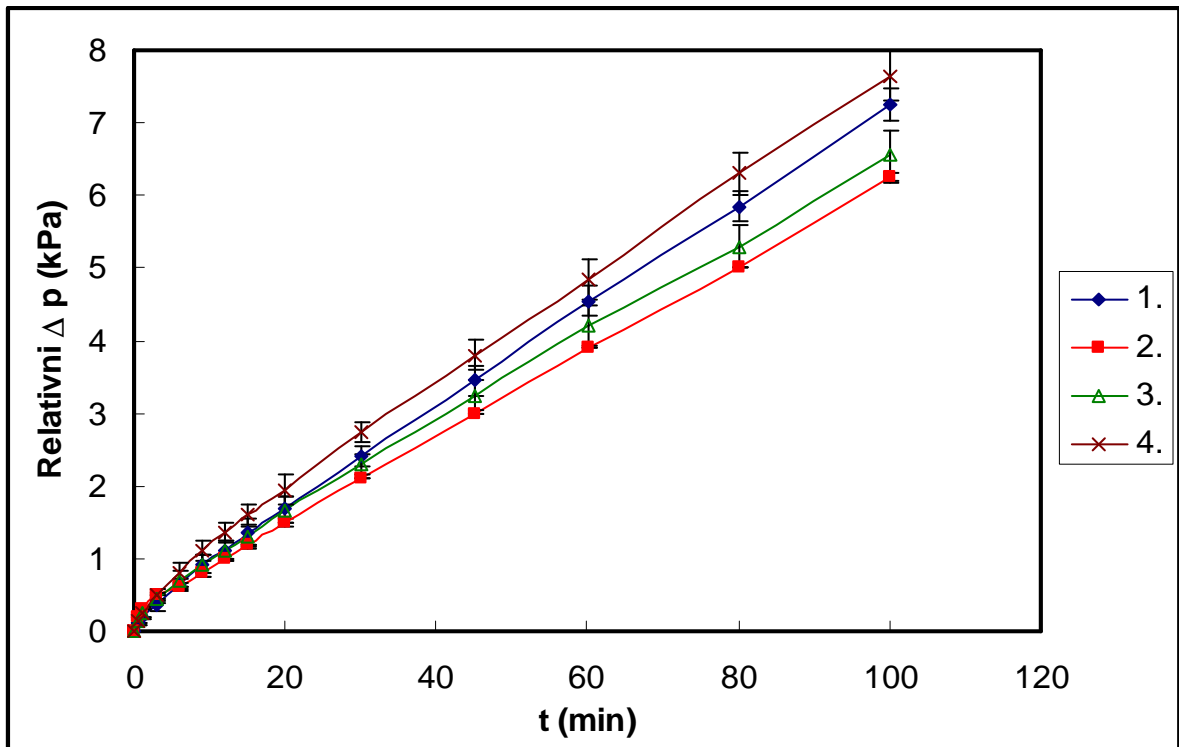
Bioflex:

$$P = 4,71 \cdot 10^{-8} \cdot 0,00472 = 2,2231 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$s = 1,4685 \cdot 10^{-11}$$

Všechna měření byla prováděna minimálně 3x. Prezentované výsledky představují aritmetický průměr, vypočítaný na základě rovnice 7. U všech výpočtů byla také stanovena směrodatná odchylka, která je vypočítána dle rovnice 8.

5.5 Výsledky a diskuze



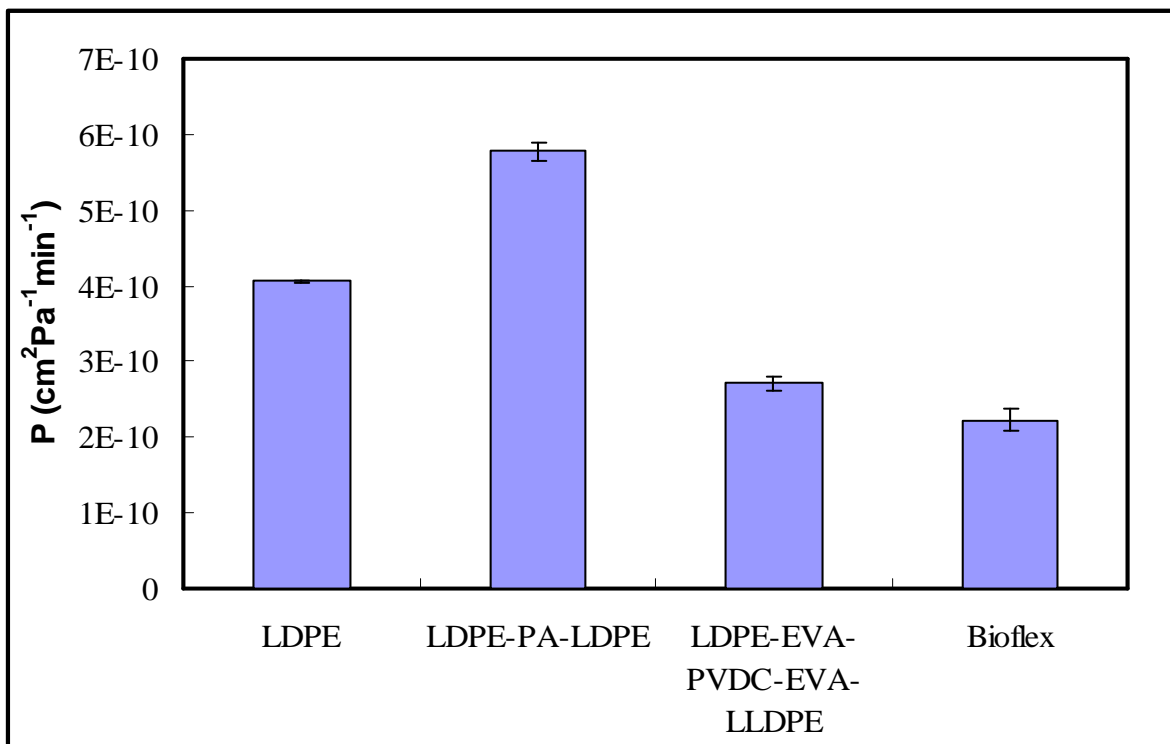
Graf 2: Porovnání časových závislostí změn tlaků (Δp) pro měřené fólie (popis vzorků viz. Tabulka 1). Chybové úsečky označují směrodatnou odchylku.

Relativní změna tlaku je vztažena na počáteční tlak v komoře č. 2, což nám umožňuje porovnávat mezi sebou měřené vzorky. Z grafu 2 je patrné, že nejvýraznější změna tlaku byla zaznamenána v případě vzorku č. 4 – Bioflex, zatímco nejmenší je možno pozorovat v případě 3-vrstvé folie (vzorek č. 2).

Tabulka 2. Hodnoty rychlosti propustnosti plynu skrze vzorek

Vzorek	$R_T \times 10^{-8}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$]	Směrodatná odchylka $\times 10^{-10}$
1.	4,59	2
2.	3,82	8
3.	3,93	1
4.	4,71	3

Hodnoty rychlosti propustnosti byly vypočítány na základě rovnice 6.



Graf 3. Porovnání permeačních koeficientů pro jednotlivé vzorky. Chybové úsečky označují směrodatnou odchylku.

Nejnižší permeační koeficient byl zaznamenán u vzorku č. 4 fólie Bioflex, z čehož vyplývá, že ze všech měřených vzorků má nejlepší bariérové vlastnosti. O něco horší bariérové vlastnosti vykazoval vzorek č. 3 pětivrstvá fólie LDPE-EVA-PVDC-EVA-LLDPE. Z měřených vzorků měl nejvyšší permeační koeficient vzorek č. 2 třívrstvá fólie LDPE-PA-LDPE, který má tudíž nejhorší bariérové vlastnosti.

Ačkoliv je v tabulce 2 pro R_T možno nalézt, že vzorek č. 2 a 4 mají nejlepší bariérové vlastnosti z pohledu R_T , graf 3 však ukazuje pravý opak pro třívrstvou fólii (vzorek č. 2). Důvodem je právě zohlednění tloušťky zkoumaného vzorku, který klade překážku k migraci plynných molekul testovaného média – vzduchu. Logicky lze usoudit, že čím větší je tloušťka vrstvy, tím jsou horší podmínky pro transport skrze vzorek. Permeační koeficient nám tedy umožňuje zohlednit a porovnat vlastnosti konkrétních obalových materiálů, což je nesmírně přínosné z hlediska použití v praxi.

6 ZÁVĚR

Na základě zadání jsem vypracovala bakalářskou práci na téma princip a význam bariérových vlastností plastových obalů pro potravinářské aplikace.

Teoretická část se nejprve zabývá rozdělením obalů z hlediska použitých materiálů. Jsou zde uvedeny materiály, které se pro obalovou techniku využívají nejvíce tedy, sklo, plasty, dřevo, papír a kovy. Je nutno uvést, že výroba plastových obalu je v současné době na velkém vzestupu, a proto jsou některé z uvedených materiálů nahrazeny právě plasty.

Dalším bodem je představení plastových materiálů, které mají své využití pro potravinářské obaly. Důležitým parametrem pro výběr vhodného obalového materiálu jsou jejich bariérové vlastnosti. Pro balení potravin, kde se nepřipouští propustnost pro kyslík, nebo vodní páry se využívají materiály, které vykazují velmi dobré bariérové vlastnosti tedy EVOH, PVDC nebo PA.

Stručný popis zpracovatelských technologií při výrobě plastových obalů je nedílnou součástí této práce. Každá technologie je vhodná pro různé druhy obalů. Např. vyfukování se spíše využívá pro větší duté obaly, zatímco vytlačováním na ploché šterbinové hlavě se vyrábí především fólie. Technologií vstřikování získáváme složitější a zároveň nejpřesnější výrobky např. uzávěry.

V této bakalářské práci byla hlavní pozornost kladena na popis transportních dějů probíhající na rozhraní potravin – obal. Jak již bylo uvedeno, v potravinářských aplikacích má velký význam propustnost obalu hlavně pro plynné složky. Nežádoucí propustnost totiž snižuje trvanlivost baleného produktu a může také ovlivnit jeho zdravotní nezávadnost. Pro zjištění propustnosti obalů pro plyny se využívá experimentálních měření. U obalů v potravinářství se také sleduje migrace složek z obalu do potravin, což může mít za následek poškození sensorických vlastností potravin.

V praktické části mé bakalářské práce bylo cílem ověřit na sestavené aparatuře účinnost bariérových vlastností vícevrstevných folií ve srovnání s jednovrstvou folií. Vícevrstvé obalové materiály mají lepší bariérové vlastnosti, a proto mohou lépe chránit balený produkt. Tyto materiály získáváme koextruzí, laminováním či nánosováním. Nejčastěji se pro vícevrstvé materiály používají PA, EVA, EVOH, PVDC nebo polyolefiny. Hodnoty propustnosti pro plyny získáváme pomocí manometrické metody, kdy je zaznamenávána změna tlaku plynu prostupujícího skrze vzorek v určitých časových intervalech. V praktické části

jsem prováděla měření se vzorky jednovrstvé fólie z LDPE, třívrstvé fólie z LDPE-PA-LDPE, pětivrstvé fólie z LDPE-EVA-PVDC-EVA-LLDPE a fólií Bioflex. Nejnižší hodnoty permeačního koeficientu vykazovala kompostovatelná fólie Bioflex, a to znamená, že z měřených vzorku má nejlepší bariérové vlastnosti. Byla také ověřena zvýšená účinnost vícevrstevných bariérových fólií. Výsledky také potvrzují, že výsledné bariérové vlastnosti vzorku nejsou jen otázkou chemické podstaty, ale i fyzikálních parametrů, především tloušťky obalového materiálu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KAČEŇÁK, I. *Obaly a obalová technika*. Bratislava : SVŠT, 1989. 179 s. ISBN 80-227-0301-X.
- [2] ČURDA, D. *Balení potravin*. Praha : SNTL, 1982. 432 s. ISBN 04-832-82
- [3] ŠTĚPEK, D. *Polymery v obalové technice*. Praha : SNTL, 1981. 532 s. ISBN 04-608-81
- [4] PAINE, F. A., PAINE, H. Y. *Packaging User's Handbook : Second Edition*. [s.l.] : Springer, 1993. 516 s. ISBN 0216932106
- [5] HANLON, J, KELSEY, R, FORCINIO, H. *Handbook of package engineering : third edition*. [s.l.] : CRC Press, 1998. 698 s. ISBN 1-56676-306-1
- [6] POTTER, N., HOTCHKISS, J. *Food Science : fifth edition*. [s.l.] : Springer, 1999. 608 s. ISBN 083421265X
- [7] HELDMAN, D., LUND, D. *Handbook of food engineering : second edition*. [s.l.] : CRC Press, 2006. 1040 s. ISBN 0-8247-5331-3
- [8] ČERNÝ, F. *Chemická technologie polymerů*. Praha : SNTL, 1982. 304 s. ISBN 04-609-82
- [9] ROBERTSON, L. G. *Food packaging Principles and Practice : second edition*. [s.l.] : CRC Press, 2006. 568 s. ISBN 0-8493-3775-5
- [10] ELIAS, H. *An Introduction to Plastics*. [s.l.] : Wiley-VCH, 2003. 409 s. ISBN 3527296026
- [11] VESELÝ, K. *Polymery*. Brno : [s.n.], 1992. 178 s. ISBN 80-02-00951-7.
- [12] SWEETING, J. O. *The Science and Technology of Polymer Films*. [s.l.] : Wiley-Interscience, 1971. 754 s. ISBN 0 471 83894 2
- [13] BROWN, W. E. *Plastic in food Packaging*. [s.l.] : CRC Press, 1992. 544 s. ISBN 0824786858
- [14] BILLMEYER Jr., F. W. *Textbook of Polymer Science*. [s.l.] : John Wiley & Sons, 1984. 578 s. ISBN 0471031968.

- [15] BOENIG, H. V. *Structure and properties of polymers*. [s.l.] : Thieme, 1973. 283 s. ISBN 3134933012
- [16] DOLEŽAL, V. *Plastické hmoty*. Praha : SNTL, 1977. 392 s. ISBN 04-605-77
- [17] KOVAČIČ, Ľ., BÍNA, J. *Plasty- vlastnosti, spracovanie, využitie*. Bratislava : Alfa, 1974. 340 s.
- [18] HERNANDEZ, R. J., SELKE, S. E. M., CULTE, J. D. *Plastics Packaging: Properties, Processing, Applications, And Regulations*. [s.l.] : Hanser Gardner Publications, 2004. 448 s. ISBN 1569903727
- [19] RYBNÍKÁŘ, F., et al. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Praha : SNTL, 1965. 420 s. ISBN 04-628-65.
- [20] MLEZIVA, J. *Polyestery jejich výroba a zpracování*. Praha : SNTL, 1964. 408 s. ISBN 04-635-64.
- [21] ŠTĚPEK, J., ZELINGER, J., KUTA, A. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha: SNTL, 1989. 638 s. ISBN 04-602-89
- [22] *Britannica.com* [online]. c2010 [cit. 2010-04-16]. The composition, structure, and properties of plastics. Dostupné z WWW:<<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/463684/plastic/82478/Blow-molding#ref=ref625197>>.
- [23] BESWICK, R. H. D., DUNN, D. J. *Plastics in Packaging - Western Europe and North America*. [s.l.] : Smithers Rapra Technology, 2002. 156 s. ISBN 1859573290
- [24] LEE, D.S., YAM, K.L., PIERGIOVANNI, L. *Food Packaging Science and Technology*. [s.l.] : CRC Press, 2008. 656 s. ISBN 0824727797
- [25] COLES, R, MCDOWELL, D, KIRWAN, M. J. *Food Packaging Technology*. [s.l.] : Blackwell, 2003. 346 s. ISBN 084939788X
- [26] CHUNG, D.H., PAPADAKIS, S.E., YAM, K.L. *A model to evaluate transport of gas and vapors through leaks*. Packag Technik Sci 16:77-86, 2003
- [27] ANDRÝSEK, P. *Dvousložková difúze - elektronický učební text* . Zlín, 2005. 62 s. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická.

- [28] PASCAL, B., *Study of some factors affecting permeability*. In: MATHLOUTHI, M. ed. *Food Packaging and Preservation*. London: Elsevier Applied Science, 1986, pp. 7-23.
- [29] MATHLOUTHI, M. *Food Packaging and Preservation*. [s.l.] : Springer, 1994. 292 s. ISBN 0834213494
- [30] GAVARA, R. and CATALÁ, R., *Mass transfer in food/plastic packaging systém, In Engiring and food for the 21st Century*, Weiti-Chanes, J., J., Barbora-Canovas, G. V. and Aguilera, J. M., Eds., CRC Press, Boca Raton, FL, 2002, chap. 33.
- [31] CAMACHO, W., KARLSSON, S. *The duality of recycled resinos of high density polyethylene (HDPE) and polypropylene (PP) separated from mixed solid waste*. *Polym Degrad Stab* 71:123-134, 2001
- [32] KATAN, L.L., *Introduction*. In: KATAN, L.L. ed. *Migration from Food Contact Materials*. London: Blackie Akademic and Professional, 1996, pp. 1-10
- [33] AHVENAINEN, R. *Novel Food Packaging Techniques*. [s.l.] : Woodhead Publishing, 2003. 590 s. ISBN 1-85573-675-6.
- [34] WATSON, H. D. *Food Chemical Safety, Volume I: Contaminants* . [s.l.] : CRC Press, 2001. 320 s. ISBN 0849312108.
- [35] CHOUDHRY, MS., LOX, F., BUEKENS, A., DECROLY, P. *Evaluation of migrational behaviour of plastic food-contact materials: a comparsion of methods*. *Packag Technik Sci* 11:275-283, 1998
- [36] Flexibilní materiály nejen pro potraviny. *Packaging* [online]. 2008, č.2, [cit. 2010-03-05]. Dostupný z WWW: <www.packaging-cz.cz>.
- [37] *Technické normy.cz* [online]. c2000-2008 [cit. 2010-03-05]. Plasty. Dostupné z WWW: <www.technickenormy.cz/tridy-norem/64-plasty/>.
- [38] KUTA, A. *Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů*. Praha: VŠCHT, 2007. 214 s. ISBN 80-7080-367-3

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyetylén
PP	Polypropylén
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidenchlorid
PET	Polyetyléntereftalát
EVOH	Etylénavinylalkohol
EVA	Etylénavinylacetát
PA	Polyamid
PS	Polystyrén
LDPE	Nízkohustotní polyetylén
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylén
HDPE	Vysokohustotní polyetylén
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota měknutí
°C	Stupeň Celsia

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Dřevěné obaly pro potravinářství	14
Obrázek 2: Skleněné obaly pro potravinářství	15
Obrázek 3: Kovové obaly pro potravinářství	16
Obrázek 4: Papírové obaly pro potravinářství	17
Obrázek 5: Plastové obaly pro potravinářství	18
Obrázek 6: Plasty používané v obalové technice	19
Obrázek 7: Strukturní vzorec polyetylenu	19
Obrázek 8: Strukturní vzorec polypropylenu	21
Obrázek 9: Strukturní vzorec polyvinylchloridu	22
Obrázek 10: Strukturní vzorec polyvinylidenchloridu	23
Obrázek 11: Strukturní vzorec polystyrénu	23
Obrázek 12: Strukturní vzorec polyamidů 6 a 66	24
Obrázek 13: Strukturní vzorec polyethylentereftalátu	25
Obrázek 14: Schéma vytlačovacího stroje	26
Obrázek 15: Schéma technologického procesu koextruze	27
Obrázek 16: Schéma technologického procesu vyfukování	28
Obrázek 17: Technologie výroby láhví vytlačovacím vyfukováním	28
Obrázek 18: Technologie výroby láhví vstřikovacím vyfukováním	29
Obrázek 19: Schéma technologického procesu laminování	30
Obrázek 20: Transport plynu skrz polymerní film	33
Obrázek 21: Měření propustnosti izostatickou metodou	36
Obrázek 22: Měření propustnosti kvazi-izostatickou metodou	36
Obrázek 23: Měření propustnosti vodní páry gravimetrickou metodou	37
Obrázek 24: Schéma aparatury sloužící k měření propustnosti	43

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Charakteristika materiálů.....	42
Tabulka 2. Hodnoty rychlosti propustnosti plynu skrze vzorek	48