

Vliv přísad biopolymerů na paropropustnost materiálů pro potravinářské obaly

Bc. Roman Mikšík

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav analýzy a chemie potravin
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Roman MIKŠÍK
Osobní číslo: T11062
Studijní program: N2901 Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Technologie, hygiena a ekonomika výroby potravin
Forma studia: kombinovaná

Téma práce: Vliv přísad biopolymerů na paropropustnost materiálů pro potravinářské obaly

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Na základě rešerže vyberte vhodné obalové materiály pro potravinářský průmysl.
2. Teoreticky popište bariérové vlastnosti potravinářských obalů.

II. Praktická část

1. Experimentálně připravte vzorky polymerů.
2. Vyhodnoťte a porovnejte sledované vlastnosti.
3. V závěru zdiskutujte možné využití připravených materiálů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. **DUCHÁČEK, V.**, Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6
2. **ŠTEPEK, J.**, a kol. Polymery v obalové technice. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981. 532 s. ISBN 678-621-798-1
3. **MLEZIVA, J.**, Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2013

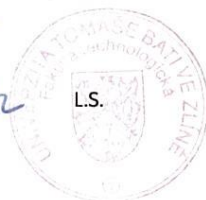
Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Miroslav Fišera, CSc.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 10. 05. 2013



¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

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

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jim 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 přihlídně k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Tato diplomová práce v teoretické části shrnuje dostupné informace o obalových materiálech pro potravinářský průmysl a zabývá se charakteristikou, názvoslovím, vlastnostmi i souvisejícími aspekty jejich použití. Experimentální část obsahuje studii vlivu přísad na změnu paropropustnosti pro vodní páru experimentálně vytvořených polymerních fólií. Polymerní fólie tvořil polyvinylalkohol a jako přísady byly použity škrob, prebiotická vláknina, celulóza a psyllium. Polymerní fólie byly následně podrobeny mechanickým zkouškám, infračervené spektroskopii a srovnávacím testům pro zjištění paropropustnosti jako hlavní zkoumané vlastnosti.

Klíčová slova: Potravinářské obaly, polymerní fólie, paropropustnost.

ABSTRACT

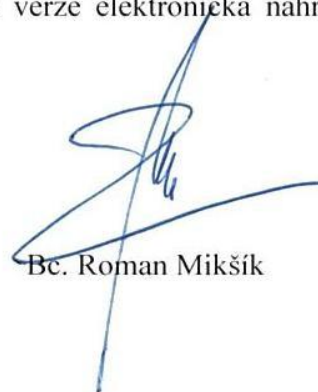
This diploma thesis summarizes available information about packaging supplies for food-processing industry and is concerned with characteristics, terminology, properties other aspects of usage. Experimental part is focused on the influence of selected additives on the water vapour permeability of prepared polymer films. Polymer films were cast from polyvinylalcohol and starch, prebiotic dietary fibre, cellulose and psyllium were used as additives. Mechanical properties of prepared polymer films were tested, in next, infra-red spectroscopic characterisation was performed and water vapour permeability was measured as the main investigated material property.

Keywords: Food wraps, polymer films, water vapour permeability.

Děkuji doc. Ing. Ivo Kuřítkovi, Ph.D. za pomoc a odborné vedení při zpracování mé diplomové práce.

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

Ve Zlíně 10. 05. 2013



Bc. Roman Mikšík

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 OBECNÝ ÚVOD DO OBALOVÉ TECHNIKY	12
1.1 VÝVOJ BALENÍ	12
1.2 ZÁKLADNÍ FUNKCE BALENÍ	13
1.3 EKONOMIKA BALENÍ POTRAVIN.....	14
1.4 OBECNÉ POŽADAVKY NA OBAL	14
1.4.1 Požadavky spotřebitelů na obal.....	14
1.4.2 Požadavky obchodu na obal.....	15
1.4.3 Požadavky na obal z hlediska přepravy a skladování	15
1.4.4 Legislativní požadavky na obal.....	15
2 OBALOVÉ PROSTŘEDKY PRO BALENÍ POTRAVIN	17
2.1 DŘEVO	18
2.2 PAPÍR	18
2.3 TKANINA	19
2.4 KOVY	20
2.5 SKLO	20
2.6 PLASTY	22
2.6.1 Vlastnosti plastů	22
2.6.2 Polymery používané v obalové technice.....	24
2.6.2.1 Deriváty přírodních makromolekulárních látek.....	24
2.6.2.2 Syntetické polymery	25
2.6.3 Zkoušky vlastností obalů z plastů	29
2.7 POŽIVATELNÉ OBALY	29
2.8 LEPIDLA A LEPENÍ V OBALOVÉ TECHNICE	30
3 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI OBALŮ	32
3.1 OCHRANA POTRAVIN OBALEM.....	32
3.1.1 Ochrana proti mechanickému poškození	32
3.1.2 Ochrana před klimatickými činiteli.....	33
3.1.3 Ochrana před oxido-redukčními změnami.....	33
3.1.4 Ochrana před změnami teploty	34
3.1.5 Ochrana před zářením	34
3.1.6 Ochrana proti mikrobiálnímu znehodnocení.....	34
3.1.7 Ochrana před hmyzem a hlodavci.....	34
3.2 PROPUSTNOST BARIÉROVÝCH OBALŮ PRO PLYNY A VODNÍ PÁRY	35
3.2.1 Propustnost a koeficient propustnosti	36
II PRAKTICKÁ ČÁST	40
4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	41
5 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA POLYMERŮ	42
5.1 POUŽITÉ MATERIÁLY	42
5.2 PŘÍPRAVA VZORKŮ POLYMERŮ.....	44
5.2.1 Příprava zásobního roztoku nosného polymeru	45

5.2.2	Příprava roztoků pro vzorky polymerů	45
5.2.3	Příprava a výroba polymerních fólií	46
6	EXPERIMENTÁLNÍ METODY A POSTUPY	48
6.1	TAHOVÉ ZKOUŠKY	48
6.1.1	Metodika měření tažnosti	48
6.1.2	Měření	49
6.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	51
6.3	MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI PRO VODNÍ PÁRU - GRAVIMETRICKÁ METODA	51
6.3.1	Gravimetrická metoda	51
6.3.2	Měření propustnosti gravimetrickou metodou	53
7	VÝSLEDKY A DISKUSE	56
7.1	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	56
7.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	56
7.3	MĚŘENÍ PROPUSTNOSTI PRO VODNÍ PÁRU - GRAVIMETRICKÁ METODA	60
	ZÁVĚR	70
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	72
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	74
	SEZNAM OBRÁZKŮ	76
	SEZNAM TABULEK.....	77
	SEZNAM GRAFŮ	78

ÚVOD

Tato diplomová práce se v teoretické části zabývá rešeršní studií obalových prostředků pro potravinářský průmysl, které zejména za posledních třicet let prošly značným vývojem. Studovaná oblast je natolik rozsáhlá, že byly popsány jen základní materiály a jejich vlastnosti pro použití v potravinářství. V praktické části byl zkoumán vliv biopolymerů jako aditiv na paropropustnost polymerních fólií. Uvedená vlastnost je jedna z nejdůležitějších sledovaných parametrů, která ovlivňuje údržnost potravin.

Obaly a obalové materiály jsou v dnešní době téměř nezbytnou součástí potravinářských výrobků. Spotřebitel se prostřednictvím obalu dostává do prvního kontaktu s výrobkem, obchodní sféra v obalu spatřuje důležitou pomůcku prodeje a při manipulaci a skladování se stává prostředkem ochrany. To vše vede ke zvyšování zájmu o obalovou techniku a potřebám její inovace. Vzhledem k technologickému vývoji v různých oblastech průmyslových materiálů, můžeme očekávat obdobný trend i v materiálech, které jsou využívány pro potravinářský průmysl.

Klasické obalové materiály jako jsou sklo, dřevo, papír, textilie, atd. jsou postupně nahrazovány polymerními materiály. V mnohých vlastnostech jsou polymerní materiály srovnatelné s klasickými, mají ale celou řadu vlastností, které převyšují dříve používané obaly v potravinářství. Rozsah využívání jednotlivých materiálů je diferencovaný a pro konstrukci moderních obalů potravin je charakteristická kombinace obalových materiálů dle jejich specifických vlastností.

Typickými zástupci kombinace materiálů pro své funkční vlastnosti jsou bariérové fólie. Jejich využití je především spojováno s vyšší ochranou potravin v oblasti skladování a údržnosti po co nejdélejší možnou dobu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 OBECNÝ ÚVOD DO OBALOVÉ TECHNIKY

V potravinářské praxi téměř neexistuje výrobek, který by nepotřeboval obal. Obal především chrání výrobek před vnějšími vlivy, uchovává jeho jakost, zaručuje jeho originalitu a umožňuje jeho skladování a přepravu. Obal o výrobku informuje, dělá mu reklamu a prodává ho. Úroveň balení odpovídá výši životního standardu [1] a [2].

S obalovou technologií je spojena i ekonomika balení. Snižováním nákladů na balení se dosahuje úspor vedoucích k vyšším ziskům [1].

Obaly, tak jako většina vyprodukovaných věcí kolem nás, mají také své negativní stránky. Jde především o negativní vliv na životní prostředí. Po nákupu výrobku, poté co obal splnil své funkce, končí obal jako odpad. V komunálním odpadu tvoří obaly velkou část objemu, a proto je třeba řešit i tuto otázku. Trendem obalové techniky je tedy obal zajímavý (atraktivní), ale levný, s dokonalými ochrannými vlastnostmi a minimálně zatěžující životní prostředí [1], [2], [3] a [4].

1.1 Vývoj balení

Lidé se zabývali otázkou balení potravin odpradáвна. Balení bylo podporováno především vývojem dělby práce a v souvislosti s tím i zvyšující se směnou zboží. Balení souviselo s oddělením místa výroby a místa spotřeby. Nejprve se jednalo o produkty dopravované na velkou vzdálenost, například sůl a koření [2].

Teprve v 19. století můžeme u potravin mluvit o průmyslovém rozvoji balení. V té době se dostává do rukou spotřebitele výrobek po menších dávkách, balený přímo v továrně. Současně dochází k rozvoji výroby různých druhů obalových materiálů, k novým postupům při výrobě obalů, k postupné mechanizaci a posléze automatizaci výroby. Dochází také k rozvoji konzervačních metod, s kterými souvisela potřeba dokonalejších obalů pro potraviny [2] a [4].

Průmyslový rozvoj konzervárenství začíná v době napoleonských válek, kdy vzrostla potřeba dlouhodobého uchování potravin. Roku 1810 byla vynalezena termosterilace potravin v uzavřených nádobách. Počátkem 20. století se objevují další metody - zmrazování a použití chemických činidel [1].

K rozšíření použití papíru a lepenky k průmyslovým účelům přispěl vynález chemického zpracování dřeva způsobem natronovým (1857) a sulfitovým (1886). Zpracování

celulózy ve druhé polovině 19. století zaznamenala velké úspěchy a pro obalovou techniku byla velmi důležitá výroba celofánu [1] a [2].

K rozvoji syntetických makromolekulárních látek dochází mezi světovými válkami a v obalové technice se začaly uplatňovat až po druhé světové válce. Výroba obalů z plastických materiálů dala možnost skloubit náročné požadavky ochranné i ekonomické [2].

Sledovat vývoj jednotlivých typů obalů a způsobů balení by znamenalo probírat se nesčítelným množstvím patentů a zlepšení. Nové objevy v technologii různých materiálů se brzy projeví v obalové technice, vývoj byl však živelný. K systematickému studiu vlastností výrobků a možností jejich ochrany obalem dochází až ve 2. polovině 20. století, objevila se tak nová rozsáhlá odborná disciplína, která vychází z fyziky, fyzikální chemie, biologie a technologie potravin [1] a [3].

1.2 Základní funkce balení

Význam balení stoupá s tím, jak se vzdaluje místo a čas balení od místa a času spotřeby potravin. Změna techniky v oblasti oběhu zboží (manipulace, skladování, doprava, prodej) vyvolává potřebu odpovídajícího způsobu balení. Naopak vývoj nových obalových prostředků zase umožňuje zdokonalovat oběh zboží. Obaly potravin plní následující funkce [2], [3] a [5]:

- Chrání výrobek před znehodnocením, chrání potraviny před vnějšími mechanickými, chemickými, fyzikálními a biologickými vlivy a to aktivní nebo pasivní formou.
- Vytváří racionální manipulační jednotku, která je přizpůsobena svou hmotností, tvarem i konstrukcí požadavkům přepravy, obchodu a spotřebitele.
- Je prostředkem vizuální komunikace a tato funkce se uplatňuje především ve vztahu mezi výrobcem a zákazníkem. Výrobce má tak další možnost sdělit zákazníkovi potřebné informace o výrobku.

Výše uvedené funkce nebývají u všech obalů stejně významné. Rozdíl je především mezi obaly přepravními, u kterých je kladen důraz především na funkci manipulační a ochrannou a obaly spotřebitelskými, kde se dostává do popředí funkce komunikační a ochranná [2] a [4].

Nové způsoby manipulace, skladování, dopravy a formy prodeje vyvolává potřebu odpovídajících způsobů balení a vývoj nových obalových prostředků, které v případě potravin zvýší uchování nutričních a dietetických hodnot [2].

1.3 Ekonomika balení potravin

Pojem balení potravin zahrnuje operace, při kterých se výrobek dávkuje (tj. odměřuje nebo váží) a plní do obalů, dále všechny operace související s přípravou, použitím a manipulací s obaly [1] a [3].

Podíl těchto operací v celkovém výrobním procesu se v průměru pohybuje kolem 50 % (vyjádřeno ve spotřebě času na jednotku výrobku), často i 80 % (např. u některých nápojů). Poměr času potřebného pro balení k celkovému výrobnímu času závisí na druhu výrobku a na druhu obalu. Obecně tvoří náklady na obal zhruba 7 - 10 % ceny výrobku, v potravinářství vlivem zvýšených nároků na obal 10 - 15 %. Nejde ovšem jen o výši nákladů, ale také o jejich efektivní využití. Snížení nákladů na balení tedy vede ke značným úsporám. Faktory ovlivňující ekonomiku balení [1] a [2]:

- Volba obalového materiálu (s ohledem na cenu).
- Velikost obalu.
- Vratnost obalu.

1.4 Obecné požadavky na obal

Obaly jsou důležitým pojítkem jak s výrobou, tak se spotřebou zboží uloženého uvnitř obalu. Každý článek ve spotřebitelském řetězci má na obal určité požadavky, které se z části kryjí a z části rozcházejí [2].

1.4.1 Požadavky spotřebitelů na obal

Skladba spotřebitelů ovlivňuje nároky na velikost obalu. Hrubé dělení spotřebitelů je na malospotřebitele a velkospotřebitele. Snaha pro určení správných dávek potravin vede ke studiu početního rozvrstvení spotřebitelů, např. zjištění průměrného počtu členů rodiny. Dávky balených potravin vycházejí ze zaokrouhlených hmotnostních a objemových jednotek. Základní požadavky spotřebitele na obal [1], [3], [5] a [6]:

- Zaručení původní kvality výrobku.
- Uchování výrobku pokud možno co nejdéle.

- Snadná manipulace s potravinou.
- Snadné vyprazdňování obalu.
- Možnost tepelně upravovat pokrmy v obalu.
- Informace o obsahu obalu (dle platné legislativy).

1.4.2 Požadavky obchodu na obal

U některých potravin (např. ovoce a zelenina) vyvstává otázka, zda se mají balit v místě výroby (resp. produkce) nebo až v obchodní části prodejního řetězce. Někdy se nejedná o pouhé balení, ale i o jiné předběžné úpravy, např. praní nebo loupání. Balicí proces se pak kombinuje s výrobou polotovarů. Základní požadavky obchodu na obal [2] a [4]:

- Upoutání pozornosti zákazníka (estetický dojem).
- Reklama.
- Sdělení zákazníkovi (doprovodné informace).

1.4.3 Požadavky na obal z hlediska přepravy a skladování

Hmotnost, objem, tvar, pevnost, mechanická pevnost, odolnost proti povětrnostním vlivům, atd. jsou jedny z nejdůležitějších vlastností obalu z hlediska přepravy a manipulace [2] a [3].

1.4.4 Legislativní požadavky na obal

Nařízení a předpisy vztahující se k problematice balení potravin je možno rozdělit do několika základních skupin [2].

Obecné požadavky na obaly potravin jsou v zákonech formulovány tak, aby nemohlo dojít k znehodnocení potravin bez otevření nebo poškození obalu, jaké mají být povinné údaje na obalu, atd. K dalším povinnostem výrobce obalů pak patří povinnost zpětného odběru použitých obalů. Zákony vztahující se k obecným požadavkům na obaly potravin [1] a [7]:

- Zákon č. 110/1997 Sb. O potravinách a tabákových výrobcích.
- Zákon č. 477/2001 Sb. O obalech.

Zdravotní požadavky na obaly potravin jsou legislativně ošetřeny tak, aby nedocházelo k možnosti kontaminace potravin složkami obalu v důsledku migrace nebo koroze obalového materiálu [1].

- Zákon č. 258/2000 Sb. O ochraně veřejného zdraví.

Likvidace obalového odpadu je povinnost legislativou dána, která se týká nejen výrobce, ale i dovozců a osob uvádějících balené zboží na trh [1].

- Zákon č. 185/2001 Sb. O odpadech.

Technická normalizace souvisí s uplatňováním českých technických norem. Pro dovozce a výrobce vyplývá povinnost vydávat tzv. prohlášení o splnění podmínek uvedení obalu na trh [1].

- Zákon č. 22/1997 Sb. O technických požadavcích na výrobky.

Legislativa dále upravuje požadavky na značení obalů a identifikaci obalových materiálů. To má napomoci ke správnému zacházení s použitými obaly, jejich třídění a usnadnění opětovného využití, regenerace a recyklace. Značení pro identifikaci obalových materiálů se sestává z identifikačního kódu (číselný nebo písmenný kód a grafické značky). Grafická značka sestává ze tří šipek ve tvaru rovnostranného trojúhelníku. Volba varianty a velikosti značky je libovolná [1] a [3].

Ostatní předpisy pojednávají především o ochraně práv spotřebitelů [1].

- Zákon č. 34/1996 Sb. O ochraně spotřebitele.

2 OBALOVÉ PROSTŘEDKY PRO BALENÍ POTRAVIN

Pod pojmem obalové prostředky rozumíme obalové materiály a obaly z nich vyrobené, ale patří sem i obalové prostředky, které doplňují funkci obalů (lepidla, těsnící hmoty, výplně, atd.). Rozlišujeme tyto druhy obalových materiálů [2]:

- Dřevo.
- Papír a lepenku.
- Tkaniny.
- Kovy.
- Sklo.
- Plasty.
- Poživatelné látky.

V mnoha případech je obal tvořen nejen výše uvedenými materiály, ale i jejich kombinací. Pro dnešní obalovou techniku je charakteristická velká spotřeba papíru a lepenek (z celkového objemu spotřeby obalových materiálů je to 40 - 50 % dle hmotnosti), kovů a plastů. U spotřeby dřeva dochází k výraznému snížení, spotřeba skla a tkanin také klesá. Důležité je podotknout, že význam jednotlivých obalových materiálů není dán vždy jenom jejich kvantitativním zastoupením [2], [4], [8] a [9].

Dělení obalů podle funkce:

- Spotřebitelské (např. sklenice, sáčky, krabice, plechovky, tuby, misky, atd.).
- Skupinové (sdružuje určitý počet spotřebitelských obalů).
- Přepavní (např. bedny, sudy, pytle, demižony, žoky, atd.).

Dělení obalů podle mechanických vlastností:

- Měkké (papíry, fólie z plastů, kovů nebo tkanin, kombinace těchto materiálů).
- Polotuhé (lepenky, tuhé fólie z kovů a plastů).
- Tuhé (sklo, kovy, plasty, lepenky a dřevo).

Dělení obalů podle funkčních vlastností:

- Ochranná.
- Racionalizační.
- Komunikační.

2.1 Dřevo

Pro svou dostupnost a snadnou zpracovatelnost patří dřevo k nejstarším obalovým materiálům. V dnešní době má však používání dřeva sestupnou tendenci, a to z důvodů především finančních [2], [4] a [9].

Výhody dřeva:

- Snadná opracovatelnost.
- Dobré fyzikálně chemické vlastnosti.
- Pružnost.
- Dobré tepelně izolační vlastnosti.
- Nízký koeficient tepelné roztažnosti.
- Dobrá chemická odolnost (kyseliny, soli, alkoholy).

Nevýhody dřeva:

- Velká hmotnost.
- Nasákavost.
- Špatná odolnost vůči škůdcům a mikroorganismům.
- Anizotropní povaha - rozdílné mechanické vlastnosti podle směru vláken.
 - Ve směru vláken - odolnost v tahu a tlaku.
 - Kolmo na vlákna - odolnost na stříh a ohyb.

Na vlastnosti dřeva se bere ohled i při výrobě obalů. V potravinářství je použití dřeva typické pro speciální obaly imitující tradiční použití a luxusní obaly. Hlavní typy obalů ze dřeva:

- Měkké dřevo (převážně smrk a jedle) - bedny, sudy, vědra, košíky, krabičky, palety.
- Tvrdé dřevo (dub, buk, modřín) - transportní sudy, ležácké sudy, velkoobjemové kádě, soudky na tučné potraviny.
- Korek - zátky [2] a [4].

2.2 Papír

Papír a papírenské výrobky jsou v současnosti nejrozšířenějším obalovým materiálem. Více jak 50 % světové spotřeby obalových materiálů připadá právě na papír a lepenku. Je to způsobeno relativně dobrou dostupností suroviny (nízká cena), širokým sor-

timentem obalů včetně možnosti impregnace a kombinací s plasty, možnost recyklace papírových odpadů [2], [3], [4] a [8].

Papírenské výrobky byly označovány podle plošné hmotnosti:

- Papír $< 150 \text{ gm}^{-2}$
- Karton $150 - 250 \text{ gm}^{-2}$
- Lepenka $> 250 \text{ gm}^{-2}$

Dnes již výše uvedené označení není platné. V rámci světového sjednocení výrazů pro papírenské výrobky došlo v České republice k nové kategorizaci [1]:

- Papír $< 225 \text{ gm}^{-2}$
- Lepenka $> 225 \text{ gm}^{-2}$

Vlastnosti papíru jako pevnost v tahu, pevnost v průtlaku, nepromastitelnost, odolnost proti rozmáčení, atd. jsou dány výchozí surovinou, ale do velké míry je lze ovlivnit výrobním postupem. V kombinaci s plasty se papírové obaly používají pro balení tekutých, kašovitých nebo mražených potravin [2], [3] a [9].

2.3 Tkanina

Obaly z tkanin patří díky svým vlastnostem k osvědčeným a stále používaným obalům v potravinářském průmyslu. Výhody tkanin:

- Velká pevnost, ohebnost a poddajnost.
- Nízká hmotnost.
- Prodyšnost [2].

Surovinou pro výrobu obalových tkanin bývají hlavně juta, koudel (zejména lněná), bavlna, spřádaný papír (nejlépe sulfátový), někdy kombinovaný s ostatními druhy příze, tkaniny z proužků plastů (větší pevnost, menší hmotnost, odolnost vůči vlhku a mikrobům) [2].

Pytle jsou určeny pro náplně o hmotnosti 25 - 100 kg. Je vyžadována prodyšnost a současně pevnost i ve vlhkém prostředí (např. brambory na poli). Nevýhodou může být pronikání práškovité náplně tkaninou, popř. uvolňování vláken příze do obsahu pytle. Tyto vady lze odstranit kombinací tkaných pytlů s papírem nebo s plasty. Kombinace s plasty chrání obsah pytle i před změnami vlhkosti [1].

Žoky se používají pro lisované materiály (bavlna, seno, peří, chmel, tabák, aj.). Bývají určeny pro větší hmotnost náplně než pytle a manipuluje se s nimi pomocí manipulační techniky [1].

Velkoprostorové pytle a skládací kontejnery z plastových tkanin mají objem mezi 0,5 - 2 m³. Na rozdíl od žoků jsou většinou vybaveny dalšími konstrukčními prvky pro snadnější manipulaci, např. závěsným popruhovým košem, vyprazdňovacím otvorem apod. [1].

Spotřebitelské obaly (síťky) umožňují kontakt s atmosférou, neovlivňují dýchání potravin. Netkaná síťovina je vhodná pro balení potravin o menší hmotnosti (ovoce, zelenina, cukrovinky, atd.) [2].

2.4 Kovy

Kovy jsou významným obalovým materiálem pro výrobu spotřebitelských přepravních obalů různých velikostí, počínaje kovovými fóliemi a tubami, přes plechovky z jemných materiálů až po konve, sudy a velkoobjemové kontejnery [1], [3], [8] a [9].

Výhody kovů:

- Velká pevnost a odolnost.
- Výborné bariérové vlastnosti.
- Dobrá tepelná vodivost.
- Recyklovatelnost.

Nevýhody kovů:

- Možná koroze (při zkoušení velký důraz na korozní odolnost).

Pro potravinářské účely se používají obaly z oceli a hliníku s různými povrchovými úpravami. Cín byl dříve používán jako samostatný obalový materiál (staniol), v současné době se užívá převážně jen na povrchovou ochranu ocelových plechů. Chrom a zinek slouží jako ochrana ocelových plechů nebo kovových přepravních obalů. Užití olova se v současné době minimalizuje a nahrazuje se svařováním plechů [1], [3], [4] a [10].

2.5 Sklo

Sklo je osvědčeným obalovým materiálem a některé své výhody neztratilo ani ve srovnání s materiály novějšími. O fyzikálních a chemických vlastnostech skla rozhoduje

už složení skelné hmoty. Kvalitu hotových obalů mohou ohrozit některé závady vzniklé při tavení skla nebo při jeho tvarování. Rozsah vad je stanoven normami pro obalové sklo [2] [3] a [9].

Tepelná odolnost skla je definovaná jako rozdíl teplot, které obal musí vydržet při prudkém ochlazení. Obaly určené pro sterilaci musí vydržet změnu teploty o 40 °C. Nápojové obaly musí vydržet změnu teploty o 35 °C. Důležitý je směr výkyvů teploty. Sklo je mnohem citlivější na ochlazování než na ohřívání. Je to dáno tím, že při ochlazování se sklo stahuje a je tedy namáháno v tahu, kdy je méně odolné než v tlaku, který vzniká při zahřívání [1] a [4].

Pevnost skla v tlaku a v tahu patří mezi velmi sledované hodnoty, které jsou důležité pro manipulaci a skladování. Skleněné obaly jsou odolné ke kolmému zatížení (až 1000 kg), což umožňuje jejich stohování [2].

Soudržnost skla je hlavně ovlivněna povrchovým napětím. Nános vrstvy oxidu (nejčastěji titanu nebo cínu) vytváří tenkou vrstvu, která zaplní mikrotrhliny a zpevní povrch obalu. Obaly potažené plasty (PE, PVC) zvýší odolnost proti nárazům. Ve srovnání s oxidy je odolnost u PVC vyšší o 40 % a u PE až o 70 %. Vrstva plastu tlumí náraz svou elasticitou, pokud se láhev rozbije, zadržuje střepy [2].

Chemická odolnost je u skla vzhledem k ostatním obalovým materiálům výborná, ale přesto může docházet ke korozi skla. Kritériem chemické odolnosti skla je výluh skelné drtě po 5 hodinovém varu v destilované vodě. Podle hmotnosti výluhu je sklo rozděleno do pěti hydrolytických tříd [2].

Barevné obalové sklo se používá v případech, kdy chceme odfiltrvat záření (světlo), které je v některých případech pro uchování potravin nežádoucí. Sklo se barví přídavkem různých sloučenin podle požadované barvy: zelené sklo - sloučeniny železa a chromu, hnědé sklo - sloučeniny železa s manganem a uhlíkatými látkami (grafit, koks), modré sklo - sloučeniny kobaltu a mědi [2] a [9].

Výhody skla:

- Dostupnost surovin.
- Omyvatelnost.
- Odolnost vůči teplotám.
- Tvrdost a pevnost v tlaku.

- Opakované použití obalů.
- Recyklovatelnost.
- Dobré bariérové vlastnosti.
- Chemická odolnost.

Nevýhody skla:

- Velká hmotnost.
- Křehkost.
- Nižší odolnost vůči teplotním změnám [12].

2.6 Plasty

Jsou nejrychleji se rozvíjející skupinu obalových prostředků v současnosti. Hlavní skupinou jsou obaly na bázi polymerů. Množství polymerních obalových materiálů používaných při balení potravin je velmi rozsáhlé a zahrnuje materiály, které se co do užitečných vlastností velmi liší. Některé vlastnosti těchto látek jsou však pro ně charakteristické, odlišují je od ostatních obalových materiálů a jsou základem obalů potravin, ať již jako konstrukčních materiálů nebo funkčních povlaků (impregnace papírenských výrobků, laky na kovových obalech, atd.) [3], [4] a [11].

2.6.1 Vlastnosti plastů

Plasty byly dříve používány jen jako náhrada za tradiční obalové materiály, v posledních zhruba dvaceti letech se však využívají zejména pro jejich specifické vlastnosti. V obalové technice se používají polymerní materiály všech typů, tj. materiály přírodní, modifikované (polosyntetické) či syntetické, termoplasty (vlastnosti si uchovává i po zahřátí a opětovném ochlazení), termosety (po zesíťování polymeru není možné další tvarování), termoplastické elastomery (vlastnosti jako pryže, ale lze je opakovaně termoplasticky tvarovat), atd. Pro polymerní materiály je charakteristická možnost úpravy jejich vlastností ve velmi širokém rozmezí, a to již při přípravě polymeru (polymerací, polykondenzací či polyadící), a dále při výrobě konkrétních obalových materiálů (fólie, lahve, misky, atd.). Rozmanité vlastnosti plastů pak umožňují i velmi širokou škálu možných aplikací od výroby plastových obalů až po využití při povrchové úpravě obalů z materiálů jiných (papíru, kovů či skla) [3], [4], [6], [13] a [14].

Vlastnosti plastů jsou ovlivněny třemi hlavními faktory:

- Chemickou strukturou.
- Molekulovou hmotností.
- Fázovou strukturou (stupněm krystalinity).

Při aplikaci polymerních obalových materiálů je důležité brát v úvahu to, že čím větší pravidelnost ve struktuře, tím tužší, tepelně odolnější a méně propustná je příslušná forma polymeru. Z toho důvodu je nutné v praxi ovlivňovat vlastnosti polymerních obalových prostředků úpravou stupně krystalinity změkčením a orientací plastu [4] a [15].

Plasticita polymerů za vyšších teplot umožňuje relativně snadné tvarování a zpracování těchto materiálů na fólie nebo duté obaly [4].

Základní způsoby tvarování plastů při výrobě obalových prostředků [2] a [16]:

- Vyfukování - výroba dutých obalů (lahví) ve formě s přívodem stlačeného vzduchu.
- Extruzní vyfukování - výroba fólií ve tvaru bezešvého rukávu.
- Vstřikování - tekutý polymer se vstřikuje do formy za kontrolovaného chlazenutí.
- Termoplastické tvarování - teplem změkklé fólie jsou vtlačovány přetlakem do forem.
- Válcování - na vyhřívaných válcích jsou válcovány plošné tvary.
- Lisování - výroba termosetů v lisech s kontrolovanou teplotou.
- Lití fólií - tepelně odolné plasty jsou roztírány na hladkém vyhřívaném válci.

Významné vlastnosti polymerů v obalové technice:

- Plasticita.
- Pružnost.
- Mechanická, chemická a tepelná odolnost.
- Elektrické vlastnosti.

Plasticita polymerních materiálů umožňuje tepelné spojování (svařování) obalových materiálů. Tato vlastnost je specifickým rysem plastů a ty jsou často i z tohoto důvodu nanášeny na povrch jiných materiálů (kovů, papíru, atd.) laminováním nebo aplikací termoplastických laků. Svařování plastů se provádí zahřátím a stlačením spojovaných materiálů k sobě za dodržení požadovaných parametrů (tj. teploty, tlaku a doby působení) [4] a [15].

Způsoby ohřevu spojovaných materiálů:

- Kondukčním ohřevem (svařování probíhá v čelistech s odporovým drátem).
- Ultrazvukem.
- Vysokofrekvenčním ohřevem (lze použít pro dostatečně polární polymery).

Pružnost (elasticita) je další z významných vlastností polymerů (poskytuje ochranu proti mechanickým rázům). Velkou pružností vynikají mezi polymery zejména tzv. elastomery [16].

Chemická odolnost závisí na typu polymerního materiálu. Z hlediska balení potravin je chemická odolnost dobrá, a proto se polymerní materiály velmi často aplikují jako ochranné povlaky na jiné materiály (konzervové laky, impregnace papíru, atd.) [17].

Fyzikálních vlastností polymerů jsou zejména zastoupeny mechanickými parametry, tepelnými charakteristikami (teplota tání, teplota skelného přechodu), bariérovými vlastnostmi (propustnost pro vodní páru, permanentní plyny, aromatické látky), atd. [15].

Při manipulaci s polymerními materiály vzniká tzv. povrchový odpor, charakterizující schopnost materiálu hromadit na svém povrchu elektrický náboj a to následkem mechanických vlivů při manipulaci. Obecně, je-li hodnota povrchového odporu větší než $10^{11} \Omega$, bude se materiál nabíjet elektrostatickým nábojem (přitahování prachu, nebezpečí vzplanutí, elektrické výboje ohrožující obsluhu, atd.). Možným řešením je antistatická úprava (snížení povrchového odporu nánosem vodivějšího materiálu) [2].

2.6.2 Polymery používané v obalové technice

2.6.2.1 Deriváty přírodních makromolekulárních látek

Celulóza je polymer běžně se vyskytující ve velkém množství v pletivech rostlin. Odtud se také získává a v obalové technice se používá zejména při výrobě papíru. Pro výrobu obalů se také používají i jiné formy celulózy (celulóza je v pozmeněném stavu) [1].

Nejrozšířenější skupina obalů z derivátů celulózy jsou obaly na bázi celofánu (regenerované celulózy). **Celofán** se vyrábí z celulózy působením hydroxidu sodného za vzniku alkaliceleulózy, která dále reaguje se sirouhlíkem. Působením sirouhlíku vzniká xantogenát celulózy, který je ve vodě rozpustný (roztok viskózy). Protlačováním viskó-

zy do srážecích lázní se uvolňuje sirouhlik a vzniká fólie (celofán). Celofán je tedy regenerovaná celulóza, která nemá již vláknitou strukturu. Je hydrofobický a v závislosti na vlhkosti mění své mechanické vlastnosti (protahuje se, měkne, nerozpouští se). Uvedené změny jsou reversibilní. Vzhledem k hydrofobicitě není významnou bariérou pro vlhkost a je nutné celofán lakovat (např. nitrocelulóзовými laky). V suchém stavu je celofán výbornou bariérou proti pronikání plynů a par aromatických látek. V případě zvlhnutí propustnost razantně stoupá. Celofán není termoplastický, proto je nutné ho lepit nebo se opatřuje vrstvou termoplastického laku [1].

V obalové technice se používají i deriváty celulózy zejména její estery (nitráty, acetáty) nebo ethery (methylcelulóza, karboxymethylcelulóza, atd.). Uvedené deriváty celulózy se většinou používají pro výrobu laků a lepidel. Karboxymethylcelulóza nachází uplatnění ve formě hydrokoloidů při přípravě požitelných obalů [2].

Použití dalších přírodních polymerů (polysacharidy, bílkoviny, kaučuk) je omezené a využívají se zejména jako suroviny při výrobě lepidel pro jedlé obaly, popř. jako aditivní látky do syntetických polymerů. Uplatnění mají v balení potravin pouze klišovková střeva vyrobená z rekonstituovaného kolagenu [4] a [16].

2.6.2.2 *Syntetické polymery*

Do této skupiny patří velký počet syntetických makromolekulárních látek. Hlavní surovinou pro výrobu těchto polymerů je ropa [2] a [18].

Termoplasty:

- Polyolefiny (polyetylen a polypropylen).
- Sloučeniny vinylové, akrylové pryskyřice.

Termosety:

- Polyestery.
- Epoxidové pryskyřice.
- Fenolformaldehydové pryskyřice a aminoformaldehydové pryskyřice.
- Silikony.

Polyolefiny tvoří zhruba 1/4 světové produkce plastů a jsou to v obalové technice velmi běžně používané polymery. Mezi polyolefiny řadíme jen polymery, jejichž mole-

kula je tvořena pouze uhlovodíkovým řetězcem. Významné jsou polyethyleny a polypropylen [1] a [19].

Polyethyleny (PE)

Vysokotlaký PE (LDPE) - rozvětvená struktura polyethylenu, nízká molekulová hmotnost s nižší hustotou ($< 0,940 \text{ g.cm}^3$, obvykle $0,915\text{-}0,920 \text{ g.cm}^3$). Je tuhý, elastický a má dobré bariérové vlastnosti vůči vodní páře [1] a [19].

Nízkotlaký PE (HDPE) - lineární struktura, větší molekulovou hmotnost s vyšší hustotou ($> 0,940 \text{ g.cm}^3$, obvykle $0,945\text{-}0,950 \text{ g.cm}^3$). Má výborné mechanické vlastnosti, tepelnou odolnost a je také odolný vůči tukům. Bariérové vlastnosti jsou lepší než u LDPE [1] a [20].

Lineární PE (LLDPE) - je přechodnou formou s nižší hustotou mezi výše uvedenými typy. Hlavní použití je při výrobě smrštitelných a průtažných fólií [19].

PE ultra nízké hustoty (ULDPE) - má velmi nízkou hustotu ($< 0,900 \text{ g.cm}^3$) a proto je obzvlášť propustný pro plyny a aromatické látky.

Využití polyethylenů v obalové technice je následující: HDPE - varné sáčky, přepravky, sudy, kontejnery, lahve. LDPE - fólie měkčí než z HDPE, svařovatelná vrstva na laminovaných obalových materiálech. LLDPE - smrštitelné a průtažné fólie. ULDPE - balení čerstvého ovoce a zeleniny [1] a [20].

Kopolymery polyethylenu

Ethylvinylacetátový kopolymer (EVA) - často nahrazuje měkčený PVC. Dobré vlastnosti při nízkých teplotách. Používá se při výrobě průtažných a smrštitelných fólií [1].

Ethylvinylalkohol (EVOH) - velmi dobré bariérové vlastnosti proti pronikání plynů a aromatických látek. Vzhledem k dobré tepelné stabilitě se využívá hlavně pro výrobu obalů tepelně sterilovaných potravin. Velká propustnost pro vlhkost je eliminována vrstvením materiálů pro vodu nepropustných (zejména polypropylenem) [18] a [21].

Polypropylen (PP) - je chemicky obdobný s HDPE, ale má nižší hustotu ($0,90\text{-}0,91 \text{ g.m}^{-3}$). Díky uspořádané struktuře je mechanicky odolnější, méně propustný a tepelně stálější než HDPE. PP se v obalové technice používá nejen jako fólie, ale i ve formě misek a kelímků. Pro výrobu lahví se nehodí, protože je tříštivý [1] a [22].

Vinylové polymery

Polyvinylchlorid (PVC) - se řadí mezi nejstarší syntetické termoplastické polymery. Má velmi dobré mechanické vlastnosti, je nehořlavý, vysoce odolný vůči kyselinám, zásadám minerálním olejům a alifatickým uhlovodíkům. Bariérovými vlastnostmi i tepelnou stabilitou je podobný polystyrenu. Větší odolnost má neměkčený PVC, protože přidáním změkčovadel se zhoršuje chemická odolnost. Obsah změkčovadel se různí, obecně neměkčený PVC obsahuje do 5 % změkčovadel, měkčený PVC až 40 %. Změkčování PVC je v dnešní době zpochybňováno vzhledem k užití v potravinářské technologii a to s ohledem na možnost kontaminace potravin změkčovadly [15], [18] a [21].

Polyvinylidenchlorid (PVdC) - má podobné strukturní vlastnosti jako PVC. Symetrická molekula tohoto polymeru podmiňuje výborné bariérové vlastnosti jak pro plyny a aromatické látky, tak pro vodní páry. Využívá se hlavně u vícevrstvých fólií a jako základ tepelně svařovatelných laků aplikovaných při povrchových úpravách kovových (hliníkových) fólií nebo papírových výrobků. Značné množství obalových materiálů používaných při balení potravin jsou kopolymery s PVC [2] a [19].

Polystyren (PS) - v kombinaci s polyolefiny a polyvinylchloridem jsou nejpoužívanější plasty. Polystyren má ve srovnání s polyolefiny velmi špatné bariérové vlastnosti pro plyny a páry organických látek. Je však dobrou bariérou vůči vlhkosti. Teplota měknutí se pohybuje od 80°C do 100°C. V důsledku nízké tepelné stability je křehkost a tříštivost PS. Ta se omezuje modifikací PS (kopolymer s akrylonitrilem nebo butadienem, hnětení PS s butadienem, styrenovým kaučukem, atd.), která je podstatou tzv. houževnatého PS. Charakteristickým znakem PS je výborný lesk, průzračnost a čírost. Nevýhodou PS je jeho hořlavost [20] a [21].

Polyvinylacetát (PVAC) a polyvinylalkohol (PVOH) - tyto vinylové polymery se používají většinou ve formě kopolymerů s polyolefiny nebo PVC. Další možností je jejich aplikace do nátěrů a potravinářských lepidel [2] a [20].

Akrylové polymery

Polymethylmetakrylát (PMMA) a polyakrylonitril (PAN) - jejich použití v obalové technice vzhledem k ceně a vlastnostem PAN je omezeno jen využitím ve formě kopolymerů, nátěrů a potravinářských lepidel. Z důvodu toxicity PAN musí být všechny obalové materiály určené pro kontakt s potravinami testovány na jeho zbytkový obsah [1] a [21].

Dusíkaté polymery

Polyamidy (PA) - tyto polymery vznikají polykondenzací nejčastěji aminokyselin a jejich amidů nebo polykondenzací alifatických diaminů s dikarboxylovými kyselinami. Polyamidy mají velmi dobré mechanické vlastnosti, a proto se využívají pro povrchovou úpravu laminovaných fóliových materiálů, které chrání před mechanickým poškozením. PA vynikají tepelnou odolností (snášejí teploty až do 200°C), což má za následek, že nejsou svařitelné. Bariérové vlastnosti nejsou tak dobré jako u EVOH a PVdC. V obalové technice se převážně používají na výrobu varných sáčků, pečicích fólií, umělých střev na masné výrobky a na vnější vrstvy vícevrstevných fóliových materiálů [16], [19].

Polyuretany (PUR) - podle jejich vlastností je řadíme jako přechod mezi amidy a estery a bývají někdy označovány polyesteramidovými hmotami. Vyrábí se polyadice různých diisokyanátů, glykolů či vyšších alkoholů. Použití v obalové technice mají především jako formy nátěrů, lepidel, pevných nebo měkkých hmot. Jsou stále vůči vodě, zředěným kyselinám a alkáliím. Mechanicky jsou odolné vůči oděru [20].

Polyestery

Polyethylentereftalát (PET) - vzniká kondenzací ethylenglykolu a kyseliny tereftalové. Má výborné mechanické vlastnosti jako jsou pevnost, pružnost a tuhost. V obalové technice se zpracovává ve formě fólií jednomateriálových i laminovaných. Využívá se pro výrobu misek a obalů pro potraviny ohříváné v obalu. Při výrobě PET lahví se používá technologie vyfukováním. U vrstvených fólií zajišťuje vrstva PET mechanickou ochranu proti oděru nebo bariéru proti průniku plynů či aromatických látek. PET má velmi nízký obsah extraktivních látek, což z něj činí velmi vhodný materiál v obalové technice [21].

Polykarbonáty (PC) - jsou to estery kyseliny uhličitě s bisfenoly, nejčastěji dianem. Je možné použít PC podobně jako PET, jsou ale propustnější, lépe se zpracovávají. Jejich nevýhodou je vyšší cena [1].

Polyethylnaftalát (PEN) - má podobnou strukturu jako PET, ale místo kyseliny tereftalové je základem polymeru kyselina naftalen 2,6-dikarboxylová. Vlastnosti PEN jsou v mnoha ohledech lepší než PET, ale náklady na výrobu jsou vyšší. Vzhledem ke svým výborným bariérovým vlastnostem se převážně používá pro výrobu nápojových lahví, do kterých jsou baleny výrobky citlivé na oxidaci (např. pivo) [2] a [17].

Termosety - jsou poslední skupinou polymerních látek používaných v obalové technice. Jedná se o materiály, které zesítním ztratily termoplasticitu. Využívanými materiály jsou epoxidové pryskyřice (EP), fenolformaldehydové pryskyřice (FFP) a aminoformaldehydové pryskyřice, atd. V praxi využíváme termosety ve formě skelných laminátů pro konstrukci technologických nádob a v potravinářském průmyslu jsou na bázi termosetových polyesterů založeny i některé vypalovací konzervové laky [2] a [20].

Tabulka 1: Orientační přehled funkčních vlastností nejvýznamnějších polymerních obalových materiálů (+ - malá, ++ - střední, +++ - velká) [3] a [4]

Polymer	Propustnost pro		Tepelná stabilita	Mechanická odolnost
	plyny a aromatické látky	vlhkost		
Polyethylen (PE)	+++	+	+	+
Polypropylen (PP)	+++	+	++	++
Polystyren (PS)	+++	++	+	+
Polyvinylchlorid (PVC) - měkčený	+++	++	+	+
Polyvinylidenchlorid (PVdC)	+	+	++	-
Polyestery (PET, PC, PEN)	++	+	+++	+++
Polyamidy (PA)	++	+++	+++	+++
Celofán - suchý	+	+++	+++	++
Ethylenvinylalkoholový kopolymer (EVOH)	+	+++	++	-

2.6.3 Zkoušky vlastností obalů z plastů

Obaly z plastů je nutné kvalitativně kontrolovat. Nejběžnější typy zkoušek jsou na mechanické vlastnosti (pevnost v tahu a tlaku), svařovatelnost a optické vlastnosti obalových materiálů (čiřost, lesk, barva, atd.) [1] a [3].

Z hlediska ochranné funkce obalů v potravinářství patří k důležitým charakteristikám polymerních obalových materiálů propustnost pro plyny, vodní páru a aromatické látky. Užití obalů pro kontakt s potravinami se hodnotí na základě migračních testů. Pro identifikaci neznámých polymerů se používá spektrometrie v infračervené oblasti. Je možné hodnotit i způsob hoření a charakter produktů hoření nebo rozpustnost v organických rozpouštědlech [2] a [4].

2.7 Poživatelné obaly

Vedle běžných obalových materiálů se v potravinářství používají i obaly, jejichž vlastností je poživatelnost. Chemicky jsou tyto látky velmi různorodé, za základ mají tři hlavní skupiny živin - glycidy, bílkoviny a lipoidní látky. Kromě uvedených základních skupin je možné do poživatelných materiálů zařadit některé látky syntetické [1].

Sacharidy a látky jim podobné - výroba povlaků z jednoduchých cukrů, mají ale omezenou použitelnost z důvodu jejich hydroskopičnosti a výrazně sladké chuti. Uplatnění mají ve speciálních případech (např. glazování proslazeného ovoce apod.). Kromě jednoduchých cukrů lze využít i amylosy ve formě fólií nebo povlaků. Amylosové filmy mají dobrou odolnost proti organickým rozpouštědlům, tukům a slabším kyselinám. Jejich paropropustnost je podobná celofánu. Jako jedlé obaly slouží i algináty, které se získávají z mořských řas. Potah z alginátů na vnitřní stěně umělých klišovkových střev zajistí lepší loupateľnost [4] a [5].

Bílkoviny - nejběžnější použití má želatina a to nejčastěji ve formě kapslí ve farmácii [2].

Klišovková střeva - používají se jako náhrada střev přírodních. Získávají se rozvlákněním hovězí kůže (vepřová střeva mají vysoký obsah nežádoucího tuku) [2].

Lipoidní látky - jsou to látky, které vychází z lipidů a látek jim příbuzných. Jedná se většinou o látky hydrofobní, odolné proti vodě a poměrně málo propustné pro vodní páru. Vosky jsou přírodní látkou z uvedené skupiny, které se volně vyskytují jako povlaky na listech a plodech. V potravinářství se používají jako povlaky (nástříky) na sýry, zmrazené výrobky, maso, ovoce, zeleninu. Ze syntetických materiálů, které jsou požitelné, je možno uvést polyvinylalkohol, který se aplikuje ve formě fólií nebo povlaků [1] a [2].

Poživatelné obaly je možné využívat stejně jako standardní spotřebitelské obaly, které chrání potravinu před vlivy okolí. Druhou funkční vlastností je možnost konzumace obalů i s potravinou, a to buď v původním stavu, nebo po tepelné úpravě (např. párky) [1].

2.8 Lepidla a lepení v obalové technice

S lepením se v obalové technice setkáváme velmi často a to při kaširování (tj. slepování dvou a více vrstev obalových materiálů), dále při výrobě papírových sáčků, při uzavírání naplněných obalů a etiketování obalů [3] a [20].

Jako lepidel se využívá látek, které mají dobrou adhezi k lepenému materiálu a dobrou kohezi (soudržnost), aby nedošlo k porušení spoje ve vrstvě samotného lepidla [1] a [2].

Dělení lepidel podle chemického složení:

- Organická lepidla (rostlinná, živočišná a syntetická).
- Anorganická lepidla (vodní sklo).

Dělení lepidel podle principu tuhnutí ve spoji:

- Lepidla tuhnoucí vlivem vsáknutí a odpaření rozpouštědla.
- Lepidla tuhnoucí následkem chemické reakce.
- Lepidla tavná.
- Lepidla přilnavá.

3 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI OBALŮ

Bariéra je z obecného hlediska pojmenování pro jakoukoliv překážku, zábranu, mez nebo hranici, a to jak v konkrétním, tak i přeneseném významu. V potravinářském průmyslu znamenají překážku proti mechanickému poškození, odolnost proti klimatickým činitelům, ochranu před oxido-redukčními změnami v potravině, ochranu před změnami teplot a záření, ochranu před mikrobiálním znehodnocením. Bariérové obaly jsou výborné také jako překážka pro plyny, pachy, tuky a vodní páru [2], [22] a [23].

3.1 Ochrana potravin obalem

Ochranná funkce je jednou ze základních funkcí obalu. Nároky na ochranu potravin před znehodnocením při skladování, dopravě a distribuci jsou mnohem vyšší než u ostatních výrobků, kde se jedná především o ochranu před mechanickým poškozením. U potravin může docházet k nežádoucím změnám a to mikrobiologickým, nemikrobiologickým a chemickým. Podíl obalu na uchovatelnosti výrobku lze vyjádřit koeficientem ochranné účinnosti obalu, který je definován vztahem [3], [4] a [6]:

$$K = \frac{D_b}{D_n}$$

- K - koeficient údržnosti.
- D_b - údržnost baleného výrobku.
- D_n - údržnost nebaleného výrobku.

3.1.1 Ochrana proti mechanickému poškození

K mechanickému poškození balených potravin dochází především u výrobků kusovité konzistence nebo menších balení ve skupinovém obalu. U zpracovaných výrobků s inhibovanými metabolickými změnami, nemá většinou mechanické poškození baleného výrobku vliv na jeho skladovatelnost. V případě poškození obalu, kdy dochází ke ztrátě jeho integrity, jsou pak důsledky takového poškození mnohem závažnější i v případě produktů opracovaných [3] a [22].

Z mechanických vlivů, které působí během skladování zboží, jsou vibrace a rázy. Aby nedocházelo k poškození uvedeným typem mechanického namáhání, musí být balený výrobek fixován (výplně, PE fólie s bublinkami, polyesterové drti, atd.). Funkce fixace je absorbovat kinetické energie rázu [2] a [3].

3.1.2 Ochrana před klimatickými činiteli

Obecně je vlhkost jedním z nejdůležitějších klimatických činitelů, který má přímý vliv na rychlost procesů snižující kvalitu výrobku.

Vzhledem k nutnosti ochrany potravin před změnami vlhkosti se uplatňují i aktivní prvky balení. Aktuálně používané systémy ovlivňující vlhkost balené potraviny vně obalu lze rozdělit na systémy absorbující baleným produktem uvolňovanou vodu (podložky v baleních porcovaného masa, drůbeže, atd.) nebo na systémy regulující vlhkost na povrchu baleného výrobku [2].

K aktivním obalům řadíme i obalové materiály s antikondenzační úpravou. Funkčnost obalu zajišťuje úprava povrchového napětí, polarity, vnitřní strany obalové fólie. Takto upravené obaly se v současné době používají pro velkou část chlazených potravin balených v modifikované atmosféře (MA) [1] a [4].

Pokud se jedná o materiály nepropustné pro vlhkost, vyjma absolutních bariér, tj. skleněných a kovových obalů se využívají i bariéry na bázi polymerů, zejména vrstvy polyolefinů, popř. PVC [4].

3.1.3 Ochrana před oxido-redukčními změnami

Během skladování vznikají procesy, které přímo ovlivňují kvalitu potravin. Nejenom změny vlhkosti, ale také oxido-redukční změny potravin lze zásadním způsobem ovlivnit bariérovými vlastnostmi použitého obalu. Oxido-redukční změny jsou v obecné rovině nejdůležitější chemické změny potravin. V současné obalové technice se využívá k minimalizování ztrát nutričně a senzory významných složek potravin v důsledku oxidačních reakcí následující základní opatření [1], [14] a [19]:

- Snížení kontaktu potraviny s atmosférickým kyslíkem (bariérové vlastnosti obalu).
- Úpravou atmosféry uvnitř obalu pasivním způsobem.
- Úpravou atmosféry uvnitř obalu aktivním způsobem - řízená atmosféra (CA).
- Úpravou atmosféry uvnitř obalu aktivním způsobem - modifikovaná atmosféra (MA), vakuové balení.
- Balení v ochranné atmosféře.

Samotná úprava atmosféry nemůže významněji prodloužit skladovatelnost neúdržvaných potravin. Je-li však aplikována jako doplněk klasických metod konzervace potra-

vin, stává se často významným faktorem prodloužení uchovatelnosti kvality skladovaných potravin.

3.1.4 Ochrana před změnami teploty

Teplo se přenáší stěnou obalu do potraviny a naopak. Samovolné vyrovnávání teplot s okolní atmosférou bývá někdy spojeno s nepříznivými účinky na potravinu. Obal potravin je možno považovat za tepelný odpor, jehož hodnota je dána tepelnou vodivostí a tloušťkou použitého materiálu. V potravinářství jde především o tepelnou izolaci u přepravních obalů. Používají se hlavně materiály s nízkou tepelnou vodivostí [2].

3.1.5 Ochrana před zářením

V potravinářské technologii se může uplatnit ať příznivě nebo nepříznivě elektromagnetické záření různého druhu vlnových délek (především záření: γ , Roengenovo, UV paprsky, viditelné infračervené, korpuskulární, α záření, atd.). Příznivé a tedy technologicky využitelné záření je v případech sterilace obalů a potravin, omezení klíčivosti (například u brambor), tvorba vitamínu D, zjišťování množství a stavu náplní u konzerv, atd. Naproti tomu jsou známy nepříznivé účinky prakticky všech druhů záření. Jde především o oxidačně-redukční změny potravin. U obalů potravin je důležitá propustnost pro daný typ záření (nízká hustota obalového materiálu a malá tloušťka) a odolnost k záření. Z obalových materiálů dobře vyhovuje jako bariéra proti záření PET a PE (důležitou roli hrají přísady polymerů a jejich barevnost) [1] a [2].

3.1.6 Ochrana proti mikrobiálnímu znehodnocení

Kontaminace mikroorganismy bývá hlavní příčinou různých forem znehodnocení potravin. Obal je hlavní bariérou, která odděluje výrobek od vnějšího prostředí a zároveň sám nesmí být zdrojem kontaminace. Z hlediska kontaminace je důležité zabezpečit správné skladování obalů. Obal má dále vliv na vegetaci mikroorganismů udržováním nevhodných podmínek (propustnost pro kyslík, vodní páru, atd.). Další funkcí obalu je aktivní antimikrobní funkce [4] a [22].

3.1.7 Ochrana před hmyzem a hlodavci

Obalové materiály a jejich odolnost jsou závislé na fyziologii a morfologii hmyzu. Odolnost přírodních materiálů je podmíněna a zvyšuje se tloušťkou obalového materiálu.

lu. Polymerní obalové materiály jsou dobře odolné také v silnějších vrstvách (vysokou odolnost má PVdC a polyestery) [1].

Je vhodné kombinovat obalové materiály s aktivní ochranou proti působení hmyzu, která spočívá v použití insekticidů impregnující měkké obaly (papíry, lepenky) nebo jejich části (uzávěry pytlů, atd.). Velmi důležité vlastnosti insekticidů jsou jejich dlouhodobá účinnost a hygienická nezávadnost [1].

Hlodavci, kteří škodí na uskladněných potravinách, nejsou u nás zastoupeni mnoha druhy, ale jejich výskyt je značný. Ke zlepšení ochranné schopnosti obalů se používá, obdobně jako u hmyzu, impregnace chemickými prostředky s toxickým nebo repelentním účinkem na hlodavce [1].

3.2 Propustnost bariérových obalů pro plyny a vodní páry

Potravinářské obaly musí splňovat kromě běžných požadavků kladených na obaly potravin vhodné mechanické vlastnosti, hygienickou nezávadnost, stabilitu vůči působení potravin i prostředí během zpracování i skladování, vhodný vzhled, snadnou svařovatelnost u plastů, nenákladnou likvidaci použitých obalů, atd. [3] a [4].

Typickými obaly, které se používají, téměř dvě století jsou plechovky a sklenice. Dosahované bariérové vlastnosti uvedeného obalového materiálu jsou prakticky dokonalé a při dobré konstrukci uzávěru lze zajistit konstantní složení atmosféry v obalu po dobu i několika let [2] a [3].

Během posledních třiceti let došlo k významnému rozvoji fóliových obalů na bázi plastů. Vzhledem k tomu, že ne všechny jsou dostatečně účinné jako překážka vzhledem k pronikání plynů a vodní páry, je nutné k dosažení požadované propustnosti obalů kombinovat několik materiálů. Pro zamezení pronikání vlhkosti jsou účinné již poměrně slabé vrstvy polyolefinů (velmi často LDPE) nebo polyvinylidenchloridu (PVdC) [1] a [21].

Pro své bariérové vlastnosti je v současnosti stále více využíván etylenvinylalkohol jako materiál s vysokým odporem vůči pronikání plynů i par aromatických organických látek v kombinaci s plasty s výbornými bariérovými vlastnostmi vůči vlhkosti, nejčastěji s polyethylenem či polypropylenem. Běžné jsou ale i kombinace s dalšími materiály, např. polyamidem, polyesterem, atd. Jednotlivé vrstvy jsou vzájemně spojeny adhesními činidly a vyráběné lamináty jsou tvořeny až devíti vrstvami [3] a [4].

Posledním typem polymerních materiálů s vynikajícími bariérovými vlastnostmi jsou polymerní materiály s tekutými krystaly (Liquid Crystal Polymers - LCP) často na bázi polyesterů [1].

V současnosti jsou na trhu nabízeny i bariérové, velmi málo propustné smrštitelné fólie, umožňující rozšíření klasického balení do smrštitelných materiálů i na oblast ochrany potravin před pronikáním plynů, změnou aroma atd., i když třeba jen jako přídatná bariéra pro zlepšení parametrů stávajícího obalu [2].

V obalové technice pro potravinářský průmysl nejsou žádané jen materiály s ideálními absolutními bariérovými vlastnostmi, ale také obaly a materiály částečně propustné pro různé druhy plynů nebo aromatických látek. Použití takových obalů může být žádoucí a závisí na účelu použití a charakteru balené potraviny. V těchto případech je žádoucí, aby bylo možné připravit materiál s permeabilitou podle požadavků odvozených z charakteru baleného obsahu.

3.2.1 Propustnost a koeficient propustnosti

Koeficient propustnosti (permeační koeficient - P) charakterizuje ochrannou účinnost obalu proti pronikání vodní páry a udává, kolik vodní páry v gramech projde materiálem o tloušťce 0,1 mm za 1 den plochou 1 m² při daném tlaku a jednotlivé materiály jsou vztaženy ke stejné tloušťce. Zároveň je permeační koeficient součinitelem difúzního koeficientu a propustnosti. Vztahem koeficientů je charakterizován proces přenosu plynů a par skrze plastovou membránu [3], [4].

Koeficient propustnosti (P) je definován vztahem:

$$P = R \cdot \frac{L}{\Delta p}$$

- P - permeační koeficient [m².s⁻¹.Pa⁻¹].
- R - rychlost prostupu permeantu [m³.m⁻².s⁻¹].
- L - tloušťka [cm].
- Δp - tlakový rozdíl [Pa].
- D - difúzní koeficient [m².s⁻¹].
- s - rozpustnost plynu nebo par [m³].

Často se udává koeficient P pro vodní páru v jednotkách:

$$P [\text{g}\cdot 0,1\text{mm}\cdot \text{d}\cdot 1\cdot \text{m}^{-2}\cdot 2,37\text{kPa}^{-1}]$$

Z definice koeficientu propustnosti P je patrné, že pro praktické určení propustnosti plynů obalovým materiálem se uvažuje prošlé množství plynu jako funkce rozdílu tlaků a nikoliv koncentrací. Přitom se předpokládá, že podle Henryho zákona během difúzního procesu se ustaluje dokonalá rovnováha mezi parciálním tlakem páry, respektive plynu, a jeho koncentrací v materiálu, ve kterém difúze probíhá. Následně platí vztah [3], [4]:

$$P = \frac{dc}{dp} \cdot D$$

- $\frac{dc}{dp} = s$ - konstanta propustnosti.

Následně tedy platí vztah mezi uvedenými konstantami:

$$P = D \cdot s$$

Propustnost (permeace) je charakteristickým rysem obalových materiálů a udává, kolik vodní páry v gramech projde materiálem za 1 den plochou 1m^2 při daném tlaku, přičemž materiál může být složen z několika vrstev. Tloušťka materiálu a propustnost jsou nepřímo úměrné, od určité hranice je však zvyšování tloušťky materiálu s ohledem na propustnost neekonomické. Pro vrstvené materiály známého složení (známý materiál jednotlivých vrstev, popř. jejich tloušťka) můžeme propustnost zjistit součtem převrácených hodnot [1], [3], [4].

Rychlost prostupu látky (permeantu) je definován vztahem:

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

- Q - množství prošlého permeantu za jednotku času [$\text{m}^3\cdot \text{s}^{-1}$].
- A - plocha [m^2].
- t - čas [s].

Výpočet propustnosti vrstvené fólie (třívrstvá fólie):

$$\frac{1}{P_x} = \frac{1}{P_{x1}} + \frac{1}{P_{x2}} + \frac{1}{P_{x3}}$$

- P_x - propustnost celé fólie.
- P_{x1-3} - propustnost jednotlivých fólií.

Difúze je děj, při kterém dochází k pohybu molekul z místa o vysoké koncentraci do místa o nízké koncentraci. Vztah mezi rychlostí difúzního toku a koncentračního gradientu je vyjádřen dle 1. Fickova zákona [2].

1. Fickův zákon - hustota difúzního toku látky je úměrná zápornému gradientu její koncentrace:

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

Pro jednosměrnou difúzi platí vztah:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \cdot \left(D \cdot \frac{\delta c}{\delta x} \right)$$

Při konstantním difúzním koeficientu platí vztah:

$$\frac{\delta c}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 c}{\delta x^2}$$

- J - difúzní tok roztoku plynů nebo par.
- D - difúzní koeficient, který je obecně funkcí teploty, tlaku nebo koncentrace.
- δc - gradient koncentrace [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-4}$].
- $\delta c / \delta x$ - gradient koncentrace ve směru x .
- c - koncentrace.
- t - čas.

Propustnost obalových materiálů je ovlivněna zejména strukturou polymeru (stupněm krystalinity, orientací molekul, přítomností funkčních skupin, stupněm změkčení, atd.), vlastnostmi permeantu (chemickým složením, koncentrací, atd.) a okolními podmínkami (teplota, celkový tlak, možnost sorpce permeantu, atd.). Pro stanovení propustnosti obalových materiálů se využívá řada metod, které mohou být podle principu rozlišeny na:

- Metody manometrické založené na měření vzrůstu tlaku v evakuovaném prostoru daného objemu, do něhož proniká permeant přes testovaný materiál.

- Metody založené na změnách koncentrace v důsledku pronikání permeantu (izostatické metody).
- Metody založené na změnách objemu (udržován konstantní tlak).
- Metody založené na použití detekčních filmů (permeant reaguje po průchodu testovaným materiálem s činidlem obsaženým v detekčním filmu a výsledná změna barvy je měřena spektrofotometricky).
- Gravimetrické metody typické pro stanovení propustnosti pro vlhkost v uzavřených celách s vhodným sorbentem (silikagel, CaCl_2 , atd.) [3] a [4].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo na základě literární rešerše zhodnotit obalové materiály pro potravinářský průmysl, vybrat polymerní matrici a skupinu biopolymerních přísad a následně posoudit, jaký mají vliv na paropropustnost fólií.

Jako modelová matrice byl vybrán polyvinylalkohol (PVA), který má obecně malou propustnost, a proto na něm lze očekávat výrazné účinky přísad, pokud nějaké mají. Dalším důvodem je relativně snadná příprava směsí s vhodnými přísadami a následná dobrá schopnost materiálu tvořit fólie při použití techniky odlévání z roztoku. Jako přísady byly vybrány „rozpustná“ vláknina, škrob (bramborový, jako částice a gel), psyllium, celulóza.

Výše uvedené zadání lze rozložit do následujících úkolů:

1. Experimentálně připravit vzorky fólií.
2. Provést měření mechanických a fyzikálních vlastností.
3. Vyhodnotit a porovnat sledované vlastnosti.
4. Diskutovat pozorované efekty.

5 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA POLYMERŮ

5.1 Použité materiály

Polyvinylalkohol 6-98 (výrobce - Sigma-Aldrich Chemie GmbH) dále jen PVA - je rozpustný ve vodě. Jeho rozpustnost závisí na obsahu nehydrolyzovaného polyvinylacetátu, střední molekulové hmotnosti a na teplotě. Polymer s obsahem vyšším než pět procent vinylacetátových jednotek se rozpouští ve vodě už při teplotách nad 65 °C. Čím větší je jeho molekulová hmotnost, tím menší je jeho rozpustnost. V olejích není rozpustný ani při vyšších teplotách. Z kyselin odolává organickým, ve vodných roztocích anorganických kyselin a jejich soli přechází při teplotě nad 160 °C na viskózní až nerozpustnou hmotu. Je málo termoplastický. Lze jej použít za teploty od -50 do 130 °C, nad 200 °C se rozkládá. Svým chováním v mnohém připomíná želatinu. Proto se používá např. v potravinářství pro výrobu ovocného želé, atd.

α Cellulose (výrobce - Sigma-Aldrich Chemie GmbH) dále jen celulóza - látka tvořící stěnu rostlinných buněk. Základem je glukosa ve formě polysacharidu, který však lidský organismus nedokáže trávit a glukosu zužitkovat. Proto se řadí k vlákninám potravy. Celulóza má makromolekulární polydisperzní povahu, počet stavebních glukózových jednotek (spojených β -glykosidovou vazbou) kolísá v širokých mezích. Ve vodě a organických rozpouštědlech se nerozpouští, v kyselinách při zvýšené teplotě hydrolyzuje. Volné skupiny -OH tvoří vodíkové vazby zvyšující pevnost výrobků. Je základní látkou několika významných materiálů (papír, vata, viskóza, vlákna, atd.).

Škrob (Solamyl - jemný bramborový škrob, výrobce Natura a.s.) - je zásobní polysacharid s vysokou molekulovou hmotností, vytvářený rostlinami. Upravený škrob je většinou používán ve formě bílého prášku. Vlastnosti škrobu jsou využívány v potravinářství pro zahušťování, lepení, želírování, barvení, bránění krystalizaci, atd. Pro zvýšení specifických fyzikálních a chemických vlastností se vyrábí modifikované škroby.

Psyllium indická vláknina (rozemleté osemení jitrocele indického 98 % čistoty, výrobce ASP CZECH s.r.o.) - je výborným zdrojem vlákniny, která na sebe váže vodu a až 40x zvětší svůj objem, vytvoří měkký gel, který ve své absorpční schopnosti výrazně pokračuje ještě v trávicím ústrojí, což napomáhá odstraňovat toxické látky z těla a za-

braňuje tak jejich příliš dlouhému setrvání ve střevě. Psyllium zpomaluje vstřebávání sacharidů v tenkém střevě a snižuje riziko vzniku cukrovky a rakoviny tlustého střeva. Složení ve 100 g, energetická hodnota 12 kJ: bílkoviny proteiny 0,3 g, sacharidy – uhlohydráty 0,2 g, tuky 0,1 g, vláknina 84,5 g, minerály 3,5 g.

Prebiotická vláknina (výrobce Valosun a.s.) dále jen vláknina - funkční potravina, která pozitivně ovlivňuje celkový zdravotní stav organismu tím, že selektivně podporuje růst a aktivitu zdravých prospěšných bakterií střevní mikroflóry. Nestravitelná část potravy, reguluje střevní pH. Snížením pH se zvyšuje rozpustnost minerálů, zejména vápník a hořčík, a tím zvyšuje jejich biodostupnost. Složení v dávce 8 g: 4 g inulin, 4 g fruktooligosacharidy.

Inulin - dlouhá řada molekul fruktózy (jednoduchý cukr podobný glukóze), která je zdrojem energie pro symbiotické střevní bakterie. Inulin má prebiotický efekt. Prebiotikum - nestravitelná složka potravin, která podporuje růst nebo aktivitu střevní mikroflóry a zlepšuje tak zdravotní stav konzumenta.

Fruktooligosacharidy - nejsou významné jako výživa pro lidské tělo, ale spíše slouží jako potrava pro bakterie ve střevech, které štěpí složité molekuly jednodušší mastné kyseliny. Ty vytvářejí nepříznivé kyselé prostředí pro mnoho nežádoucích bakterií, které v případě přemnožení dokázaly způsobit nepříjemné průjemy a záněty střevní stěny. Posilují střevní bakterie, zvýhodňují je v konkurenčním boji se škodlivými střevními bakteriemi.



Obrázek 1: Balení surovin a přísad a) Prebiotická vláknina, psyllium a škrob, b) α Cellulose a polyvinylalkohol.



Obrázek 2: Suroviny a přísady - polyvinylalkohol, škrob, α Cellulose, prebiotická vláknina a psyllium.

Silikagel (výrobce ABSORTECH Europe GmbH) dále jen desikant - je zastoupen především v amorfní formě SiO_2 . Je chemicky neutrální a odolný vůči většině kyselin, je však citlivý vůči zásaditým látkám. Silikagel je používán především ve formě granulátu a kuliček, což vede k příznivé tlakové ztrátě a minimálnímu otěru u dynamických sušících procesů.

5.2 Příprava vzorků polymerů

Cílem bylo vytvořit experimentálně polymerní fólie o rozměru 200x100 mm a tloušťce 0,1 mm. Fólie vznikla odpařením vody z připraveného roztoku polymeru (včetně přísad), který byl nanesen do silikonové formy. Následně byly fólie použity pro sérii pokusů.

Před přípravou roztoků polymerů bylo diskutováno o možnostech použitelné koncentrace PVA a použitých přísad (aditiv), které měl polymer obsahovat. Byly zvoleny koncentrace pro míchání výsledného polymerního roztoku následovně: roztok 10 hm% PVA a roztok 10 hm% přísady ve směsném poměru 9:1 (PVA : přísada), viz. tabulka 2.

5.2.1 Příprava zásobního roztoku nosného polymeru

Důvodem pro vytvoření zásobního roztoku 10 % PVA bylo zjednodušení a standardizace přípravy jednotlivých vzorků polymerů. Pro přípravu 10 % roztoku bylo použito granulované PVA, které bylo rozdispergováno v destilované vodě. Následně byla disperze zahřívána na 150 °C po dobu 2,5 h a to za stálého míchání při 150 ot./min., do úplného rozpuštění polymeru. Pro míchání všech roztoků a směsí byla použita magnetická míchačka - Heidolph MR Mei-Standard od dodavatele MERCI s.r.o. Výsledný roztok byl viskózní bez viditelných šupinek (granulí) PVA. Následně byl roztok ochlazen ve vodní lázni na 25 °C.



Obrázek 3: Míchání zásobního roztoku PVA.

5.2.2 Příprava roztoků pro vzorky polymerů

Před přípravou jednotlivých vzorků polymerů byl vytvořen přehled viz. tabulka 3.

Tabulka 2: Seznam vzorků polymerů a jejich složení.

Název vzorku	Polymer	Přísada	Poměr v roztoku (PVA : přísada)
PVA	roztok PVA (10%)		10 : 0
ŠN	roztok PVA (10%)	roztok škrobu bez tepelné úpravy (10%)	9 : 1
ŠR	roztok PVA (10%)	roztok škrobu po tepelné úpravě (10%)	9 : 1
CE	roztok PVA (10%)	roztok celulózy (10%)	9 : 1
RV	roztok PVA (10%)	roztok vlákniny (10%)	9 : 1
PSY	roztok PVA (10%)	roztok psyllia (10%)	9 : 1

Jednotlivé roztoky pro výrobu vzorků polymerů byly připravovány ve dvou fázích:

Fáze 1. - v daném množství vody byla rozdispergována přísada za stálého míchání po dobu tří minut. Jednotlivé navážky jsou uvedeny v tabulce č. 3. Efekt byl následující: škrob - bílá disperze, celulóza - bílá rychle sedimentující disperze, vláknina - bílý koloid, psyllium - došlo k nabobtnání a částečnému zgelování roztoku. Odlišný postup byl u vzorku ŠR, kdy roztok škrobu byl po dobu jedné minuty uveden do varu (100 °C). Roztok byl viskózní a průhledný.

Fáze 2. - bylo provedeno slítí roztoku 10 % přísady s roztokem 10 % PVA (zásobní roztok) v poměru viz tabulka č. 2. Výsledný roztok byl míchán po dobu čtyř minut, aby došlo k jeho úplné homogenizaci. Pomocí ultrazvukové lázně byly vypuzeny vzduchové bublinky, které případně vznikly při míchání roztoku.

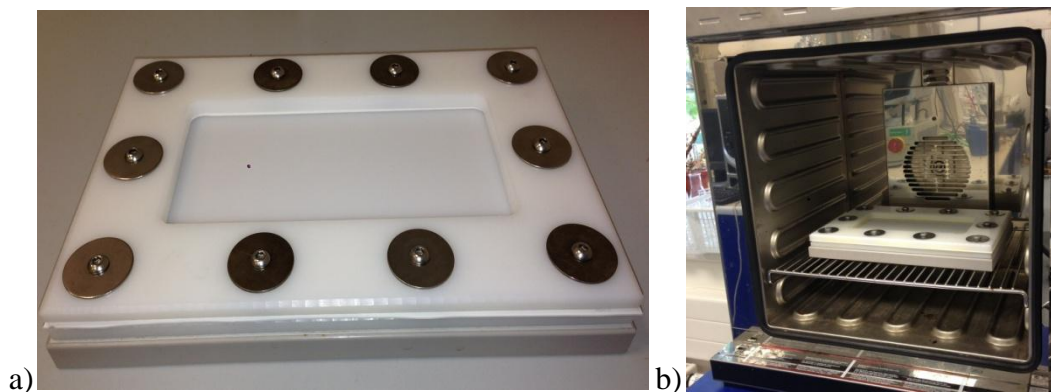
Tabulka 3: Navážky jednotlivých složek roztoků polymerů, přepočteny na přípravu jedné fólie.

Popis vzorku	Složení vzorku	Hmotnost PVA (g)	Hmotnost 10% roztoku PVA (g)	Hmotnost přísady (g)	Voda (g)	Hmotnost roztoku 10% přísada(g)
PVA	PVA 100%	2,538	25,380	0,000	0	0,000
ŠN	PVA 90% ŠN 10%	2,284	22,842	0,254	2,284	2,538
ŠR	PVA 90% ŠR 10%	2,284	22,842	0,254	2,284	2,538
CE	PVA 90% CE 10%	2,284	22,842	0,254	2,284	2,538
RV	PVA 90% RV 10%	2,284	22,842	0,254	2,284	2,538
PSY	PVA 90% PSY 10%	2,284	22,842	0,254	2,284	2,538

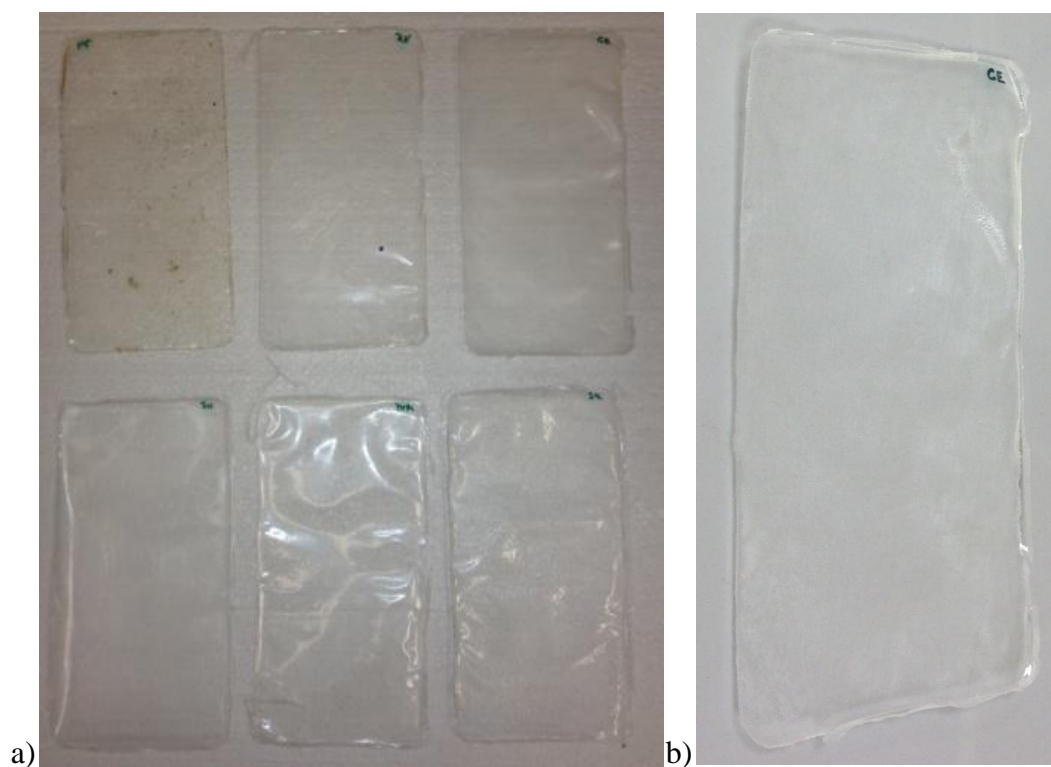
5.2.3 Příprava a výroba polymerních fólií

Navážený roztok polymeru s přísadou byl nanesen do odlévací (PE) formy tak, aby roztok ve formě vytvořil souvislou homogenní vrstvu o požadované tloušťce. Každý vzorek byl připraven ve třech identických provedeních. Následně byly formy

s polymerem vloženy do sušárny Memmert UNB 400 při teplotě 25 °C po dobu 24 hod. Po odpaření vody byly fólie vyjmuty z forem, označeny a uskladněny tak, aby nemohly dále vysychat nebo přijímat vzdušnou vlhkost. Každá polymerní fólie měla určenu horní a spodní stranu dle toho, jak byla umístěna v silikonové odlévací formě, ze které byla vyjmuta. Horní strana byla v kontaktu se vzduchem a její povrch byl méně hladký než spodní strany, která byla v kontaktu se silikonovou formou.



Obrázek 4: a) Forma pro odlévání polymeru b) Forma s polymerem v sušárně.



Obrázek 5: a) Fólie polymerů 200x100 mm vyjmuté z formy po sušení b) Fólie polymeru s přísadou celulózy.

6 EXPERIMENTÁLNÍ METODY A POSTUPY

6.1 Tahové zkoušky

6.1.1 Metodika měření tažnosti

Tahové zkoušky patří mezi běžně používané metody zkoušení obalových materiálů. Při zkoušce tahem dochází k působení sil jednosměrným tahem na vzorek materiálu, až dojde k jeho porušení a následné destrukci. Během zkoušky se sleduje vztah mezi působící silou a jí odpovídající deformací. Z naměřených hodnot se pak určí mechanické hodnoty. Za základní mechanické hodnoty se považují mez pevnosti, mez kluzu a tažnost. Tahové zkoušky se provádí na trhacích strojích s vhodným rozsahem tažení. Výsledkem těchto měření bývá tahová křivka materiálu, která znázorňuje průběh zkoušky jako závislosti napětí na deformaci. Napětím se rozumí síla vztažená na počáteční průřez zkušební tělesa. Tvar tahového tělesa je charakteristický pro různé druhy polymerů.

Pevnost v tahu σ je definována jako napětí nutné k přetržení zkušební vzorku vztažené na původní průřez zkušební vzorku S_0 a vyjadřuje se v [MPa].

Vztah pro výpočet pevnosti v tahu:

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

- F - maximální hodnota dosažené síly před destrukcí vzorku [N].
- S_0 - průřez zkušební vzorku [mm].

Poměrné prodloužení ε_l je definováno jako prodloužení zkušební vzorku v kterémkoliv stádiu měření a vyjadřuje se v procentech.

Vztah pro výpočet poměrného prodloužení:

$$\varepsilon_l = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0}$$

- l_0 - počáteční délka zkoušeného vzorku polymeru [mm].
- l - délka zkoušeného vzorku polymeru v daném okamžiku zkoušky [mm].
- Δl - poměr prodloužení k původní délce vzorku l_0 .

Tažnost ε_u je definována poměrem prodloužení v okamžiku přetržení zkoušeného vzorku a vyjadřuje se v procentech.

Vztah pro výpočet tažnosti:

$$\varepsilon_u = \frac{l_u - l_0}{l_0} \cdot 100$$

- l_0 - počáteční délka zkoušeného vzorku polymeru [mm].
- l_u - délka zkoušeného vzorku polymeru při přetržení [mm].

Hookův zákon vyjadřuje normálové napětí, které je přímo úměrné relativnímu prodloužení. Platí vztah:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

- σ - normálové napětí [Pa].
- ε - relativní prodloužení [nemá jednotku].
- E - konstanta úměrnosti = Youngův modul pružnosti (modul pružnosti v tahu) [Pa].

6.1.2 Měření

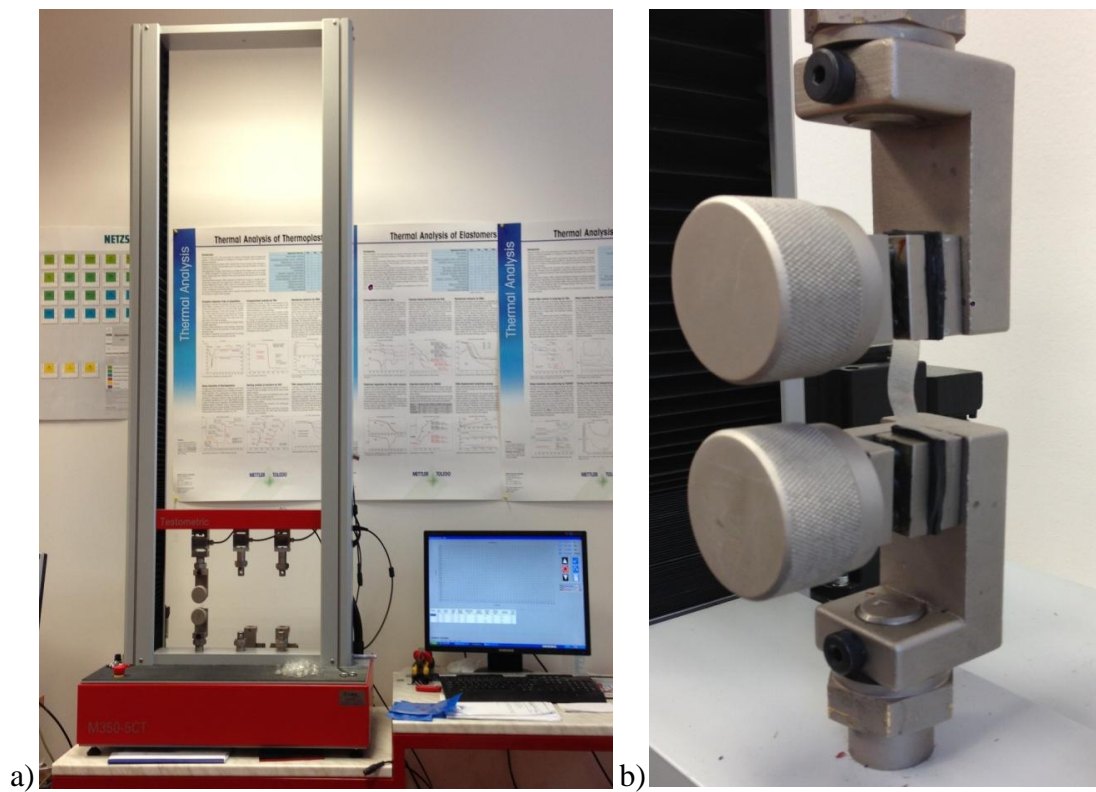
Z experimentálně vytvořených polymerních fólií byly dle normy ČSN EN ISO 527-3 (64 0604) vyseknuty vzorky (tělíska) pro tahové zkoušky. Zkušební vzorky mají tvar oboustranné lopatky. Od každého zkoušeného polymeru bylo vyseknuto 10 zkušebních tělísek, a to na vysekávacím stolním lisu od výrobce POLYMERTEST.

Tahové zkoušky byly provedeny v laboratořích UTB U11 na zkušebním stroji pro tahové zkoušky M350-5CT od výrobce Labor machine s.r.o. Při tahové zkoušce byla zkušební tělesa protahována ve směru své hlavní podélné osy do jejich přetrhnutí. Rozteč trhacích čelistí byla nastavena na 35 mm a rychlost trhání byla 100 mm/min.

Tahové zkoušky měly za cíl srovnání mechanických vlastností jednotlivých vzorků polymerů a zjistit vliv přísad na zkoušené vlastnosti.



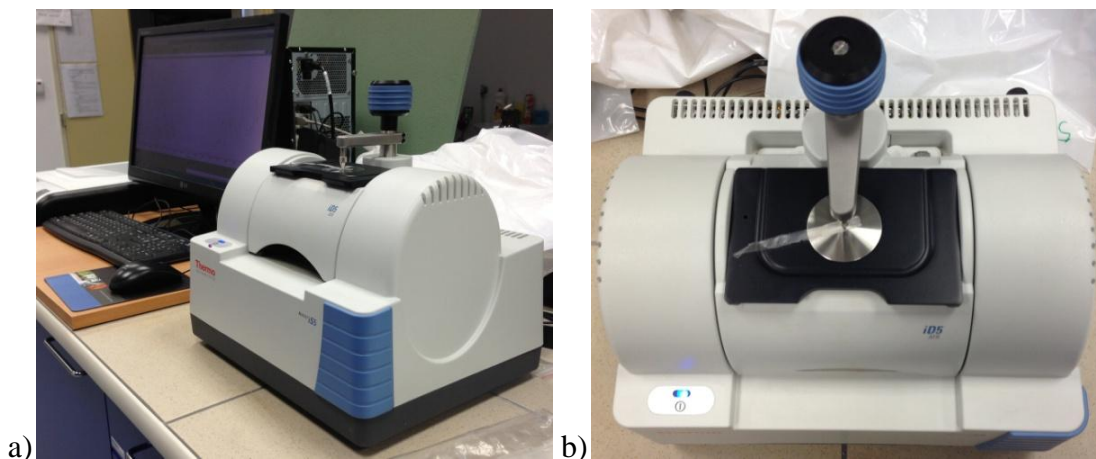
Obrázek 6: a) Vysekávací stolní lis b) Vysekávací matrice zkušebního tělíška.



Obrázek 7: a) Zkušební stroj pro tahové zkoušky b) Čelisti zkušebního stroje se zkoušeným vzorkem.

6.2 Infračervená spektroskopie

Jedná se o nedestruktivní metodu, která poskytuje informaci o složení zkoumaného vzorku. Infračervená spektroskopie byla použita pro analýzu přísady a výsledné polymerní fólie. Měření bylo prováděno na zařízení NICOLET iS5 od výrobce Thermo SCIENTIFIC. Použili jsme metodou ATR o 64 scanech.



Obrázek 8: a) Zařízení pro měření infračerveného záření NICOLET iS5 b) Horní pohled na stejné zařízení s uchyceným měřeným vzorkem fólie.

6.3 Měření propustnosti pro vodní páru - Gravimetrická metoda

6.3.1 Gravimetrická metoda

Pro stanovení propustnosti (pro vodní páru) experimentálně připravených polymerů byla vybrána gravimetrická metoda. V praxi se často používá označení stanovení propustnosti pro vlhkost jako hustota toku vyjádřená vztahem:

$$J = \frac{Q}{A \cdot t} = \frac{P \cdot \Delta p}{x}$$

V případě námi prováděných měření použijeme odvozený vztah:

$$P = \frac{Q}{t} \cdot \frac{x}{A \cdot \Delta p}$$

$$\Delta p = p_w \cdot (R_{h1} - R_{h2})$$

- J - hustota toku permeantu (hmotnostního, molárního, objemového).

- Q - množství permeantu (kg, ml, mol).
- A - plocha.
- t - čas.
- P - koeficient propustnosti.
- Δp - gradient parciálních tlaků permeantu přes obalový materiál.
- x - tloušťka obalové fólie.
- p_w - tlak nasycených par při teplotě experimentu.
- R_{h1} - relativní vlhkost v klimatizační skříni.
- R_{h2} - relativní vlhkost nad desikantem.

Pro výpočty chyb ve využití gravimetrické metody jsme použili následující vztahy:

Standardní chyba:

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}}$$

Směrodatná odchylka:

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

- \bar{x} - aritmetický průměr.
- n - počet měřených hodnot.
- x_i - naměřené hodnoty.
- s_x - standardní odchylka.
- s - směrodatná odchylka.

Gravimetrická metoda stanovuje propustnost obalových materiálů pro vlhkost a pro svou jednoduchost a instrumentální náročnost je v praxi velmi rozšířena. Metoda ale poskytuje výsledky dostatečně přesné pro popis obalových materiálů určených pro balení potravin. Dále uvedená metoda odpovídá požadavkům ČSN 770332 - Stanovení tenkých plošných materiálů pro vodní páru gravimetrickou metodou.

6.3.2 Měření propustnosti gravimetrickou metodou

Z vytvořených polymerních fólií byly vystříhány kruhové membrány o průměru 55 mm a to ve třech provedeních od každého sledovaného vzorku. Do připravených kovových misek byl vložen desikant a následně byla kruhová fólie přilepena na kovovou misku. Použito bylo lepidlo inertní pro vodu a vodní páru. Spoj misky s polymerní fólií, byl pro lepší utěsnění opatřen vrstvou vosku v parafínové lázni. Jednotlivé vzorky byly označeny, zváženy a přesunuty do klimatizační komory s ustálenými podmínkami. Pro uvedené měření byly zvoleny podmínky v klimatizační skříni od výrobce TT ANGELANTONI TESTTECHNOLOGIES stejné jako pro mírný klimatický pás tj. 25 °C a 75 % relativní vlhkost. Zajištěna byla také cirkulace vzduchu z důvodu identických teplotních a vlhkostních podmínek pro všechny vzorky. Ve stanovených intervalech byly vzorky vyjímány z klimatizační skříně a váženy na analytických vahách Radwag XA52/X od výrobce RADWAG. Vážení a sledování přírůstků hmotnosti probíhalo po dobu 72 hodin.

Měřena byla i tloušťka polymerních fólií standardizovaným mikrometrem (s rozsahem měření 0 - 25 mm a minimální měřenou hodnotou 0,001 mm) a to před a po ukončení sledování přírůstku hmotnosti. Měření bylo prováděno na sedmi místech zkoumané polymerní fólie.



Obrázek 9: Vzorky polymerů na misce s desikantem připravené k vážení (boční pohled).



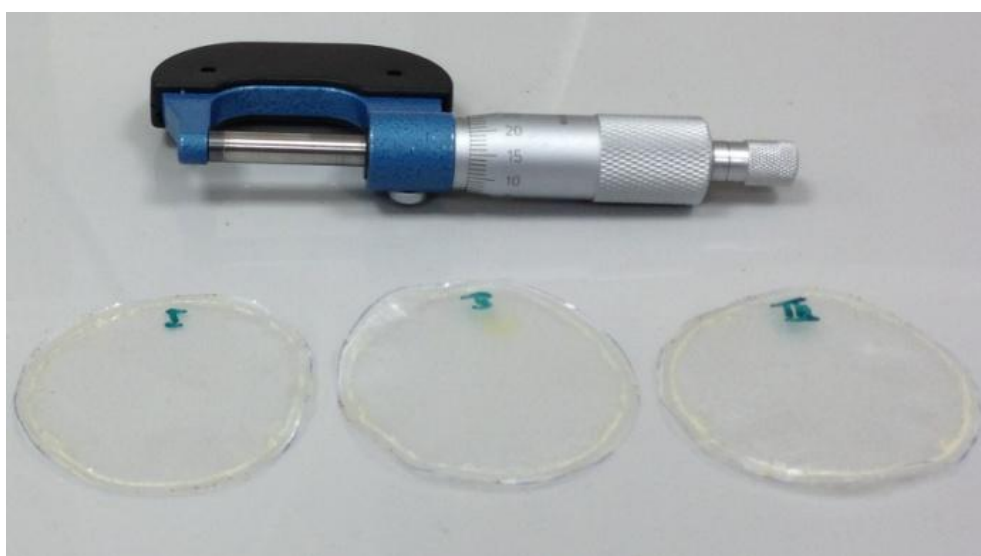
Obrázek 10: Vzorčky polymerů na misce s desikantem připravené k vážení - CE, RV, PSY, ŠN, PVA, ŠR (kolmý pohled).



Obrázek 11: a) Váhy pro vážení přírůstku hmotnosti b) Klimatizační komora.



Obrázek 12: Vzorke polymerů uložené v klimatizační komoře.



Obrázek 13: Vzorke fólií polymerů určené k měření tloušťky.

7 VÝSLEDKY A DISKUSE

7.1 Mechanické vlastnosti

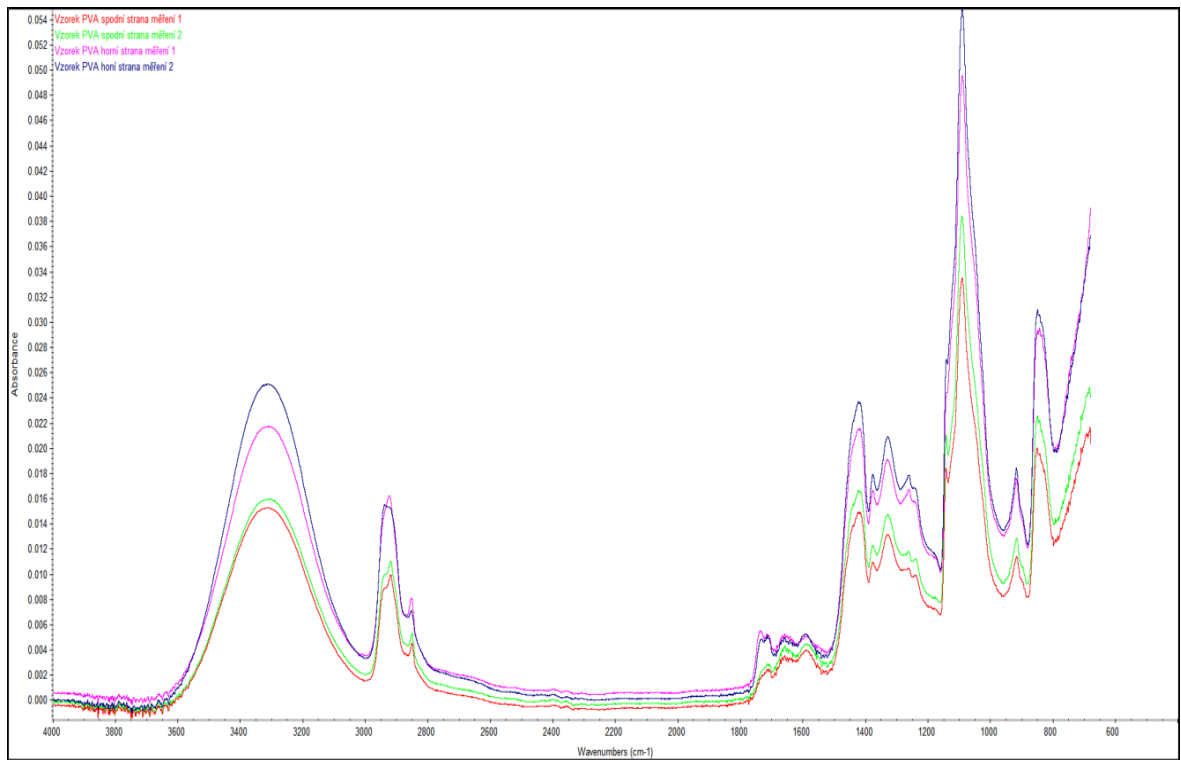
Z testovaných mechanických vlastností vytvořených polymerních fólií byly vybrány data pro Youngův modul a napětí při mezi kluzu. Každý materiál byl měřen na deseti vzorcích. Průměr měřených hodnot byl zaznamenán v tabulce 4. U vzorků ŠN, ŠR, CE a RV nebyl prokázán vliv na zhoršení sledovaných fyzikálních vlastností vzhledem k etalonu (vzorek PVA - bez přísad). Přísady použité ve výše uvedených vzorcích je možné použít i do jiných polymerních materiálů. Bude záležet jen na množství přísady a ekonomice výroby takto připravených obalových materiálů. Přísada psyllia u vzorku PSY způsobila i přes významné zvětšení materiálu zhoršení vlastností. Větší tloušťka fólie byla způsobena bobtnáním a strukturou přísady. Přestože byl vzorek konzistentní, tak velké částice přísady dostatečně ovlivnily měřené tažné vlastnosti. Takto připravená fólie není vhodná pro použití jako standardní obalový materiál, u kterého by se očekávaly vysoké požadavky na mechanické vlastnosti. Na druhou stranu by strukturou a vzhledem byla přísada vhodná pro glazování určitých druhů potravin nebo při výrobě tzv. farmářských výrobků.

Tabulka 4: Hodnoty měření tažnosti.

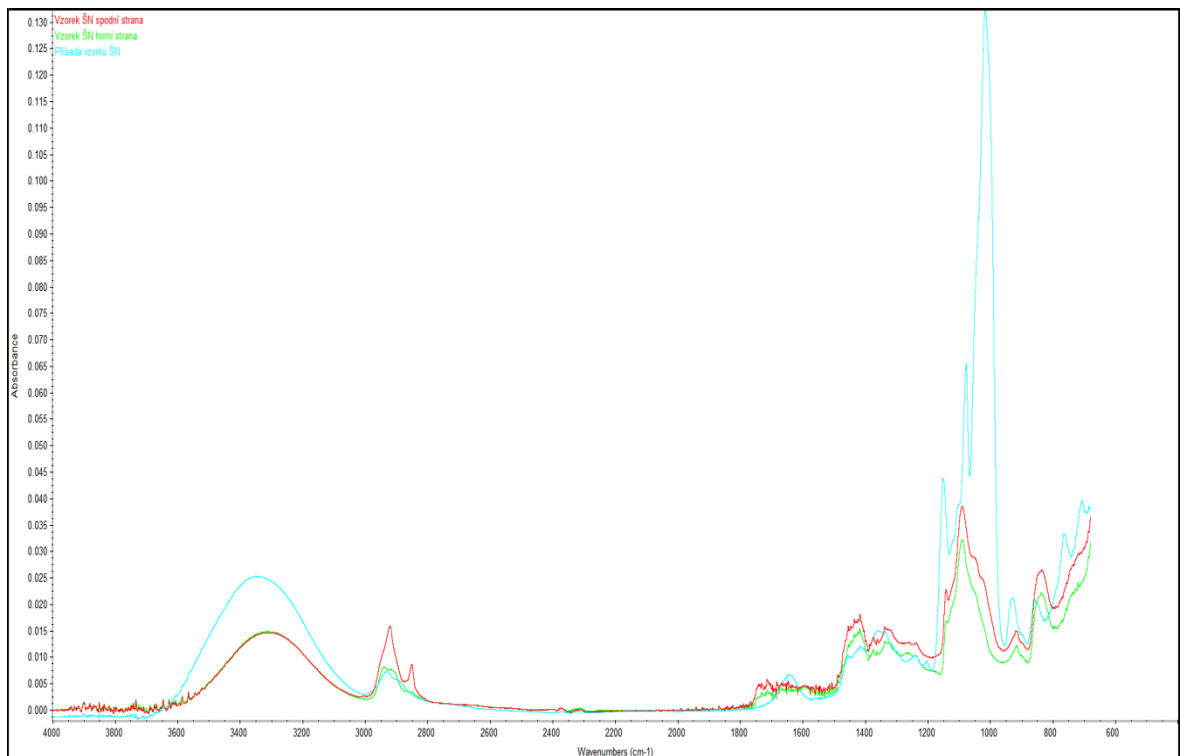
Vzorek	Tloušťka vzorku (mm)	Směrodatná odchylka	Youngův modul (Mpa)	Směrodatná odchylka	Napětí při mezi kluzu	Směrodatná odchylka
PVA	0,111	0,009	1300	150	40	5
ŠN	0,105	0,008	1400	160	41	5
ŠR	0,126	0,004	1200	160	34	3
CE	0,134	0,014	1300	200	34	6
RV	0,105	0,019	1200	180	34	4
PSY	0,231	0,029	600	140	15	3

7.2 Infračervená spektroskopie

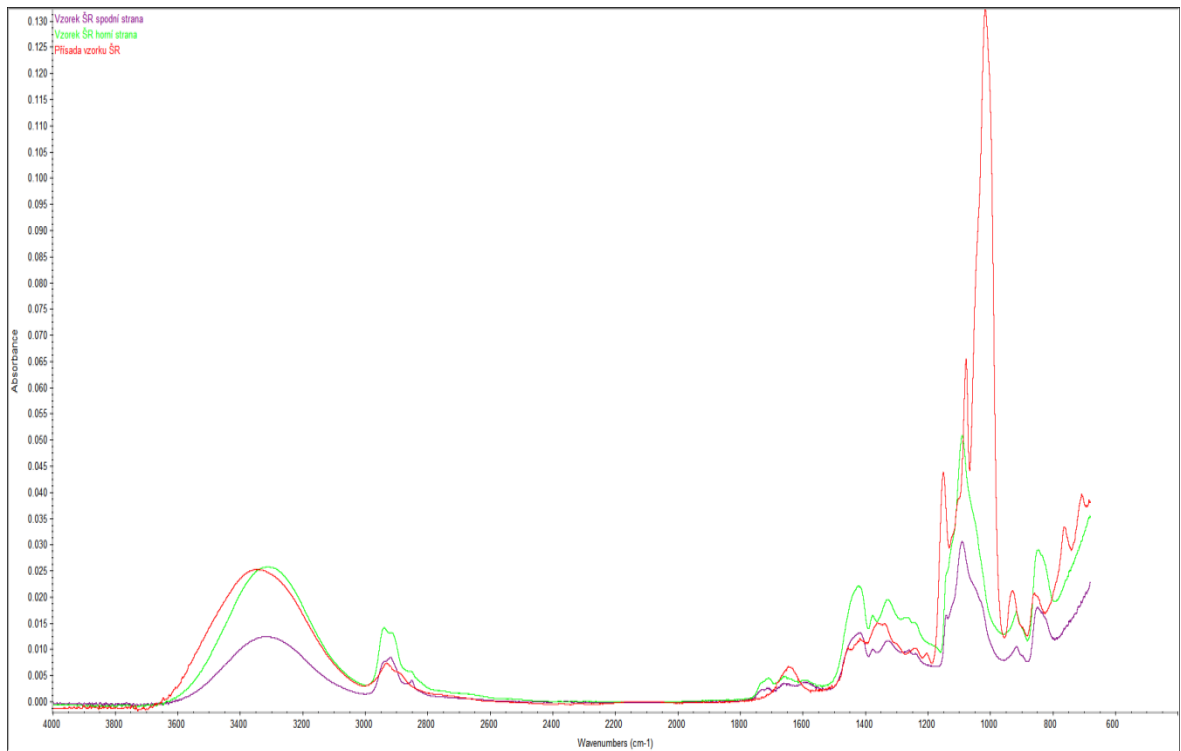
Jednotlivé vzorky byly měřeny metodou ATR o 64 scanech. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v grafech 1 - 6.



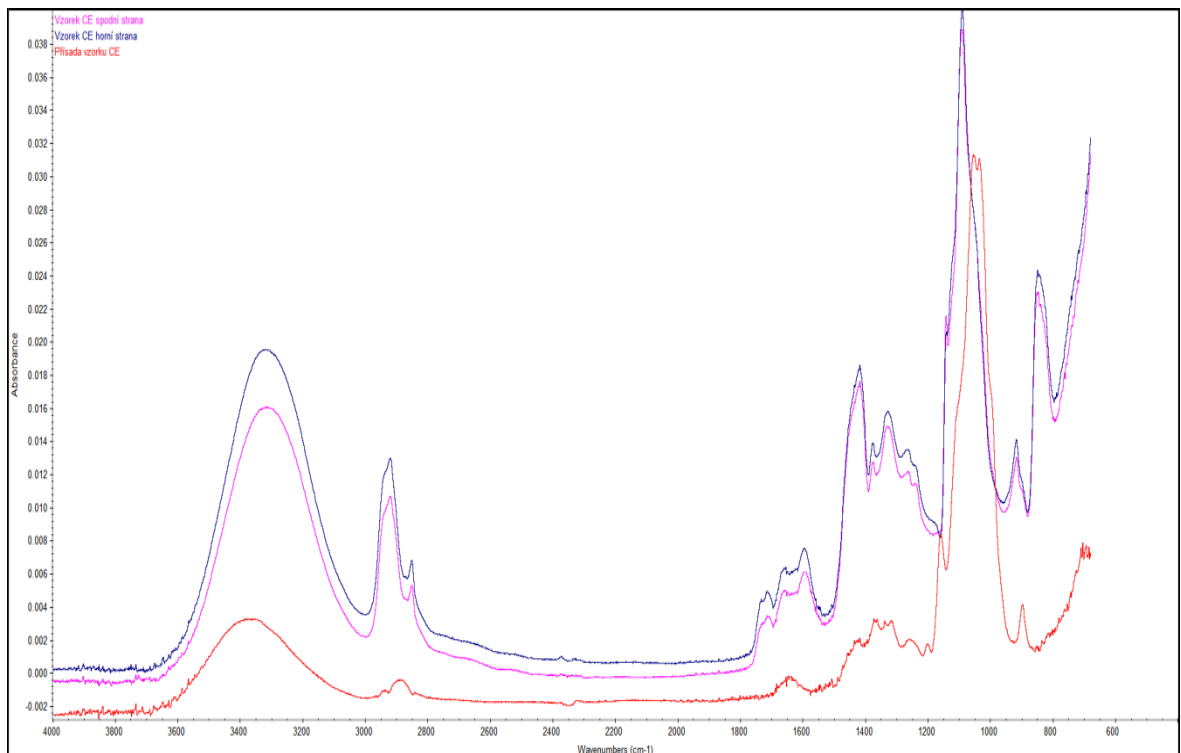
Graf 1: Vzorek PVA - měření 2x spodní strana a 2x horní strana.



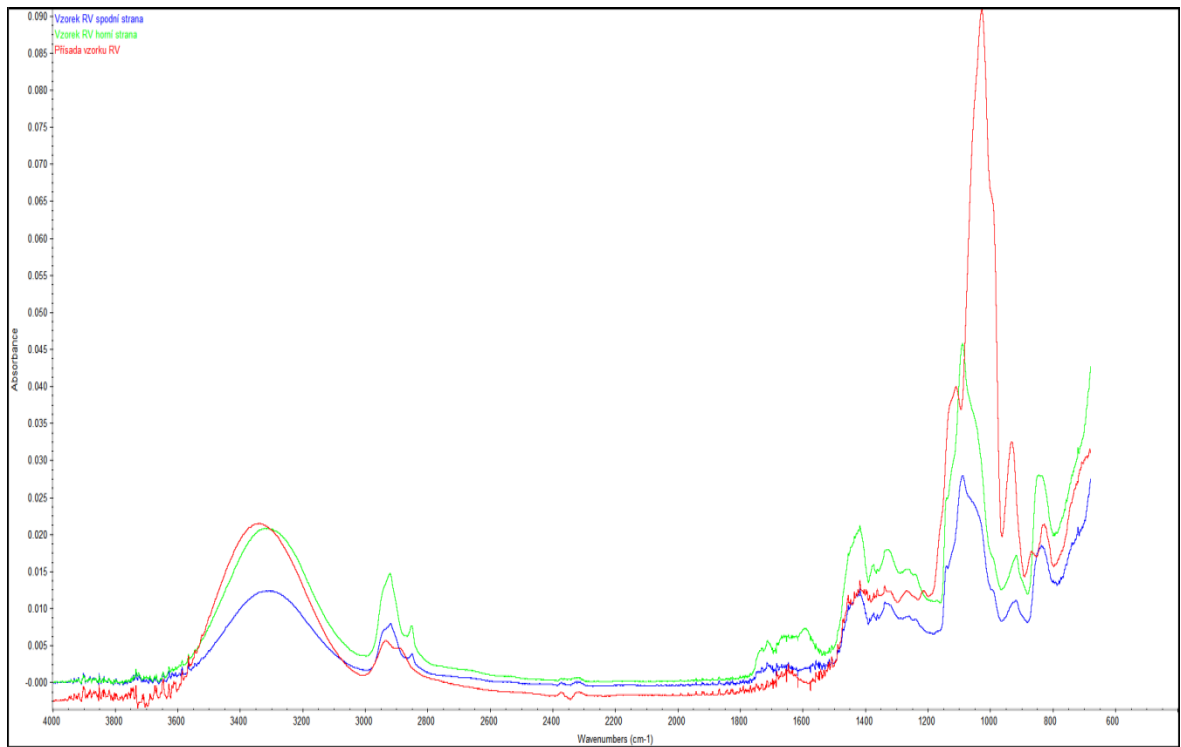
Graf 2: Vzorek ŠN - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.



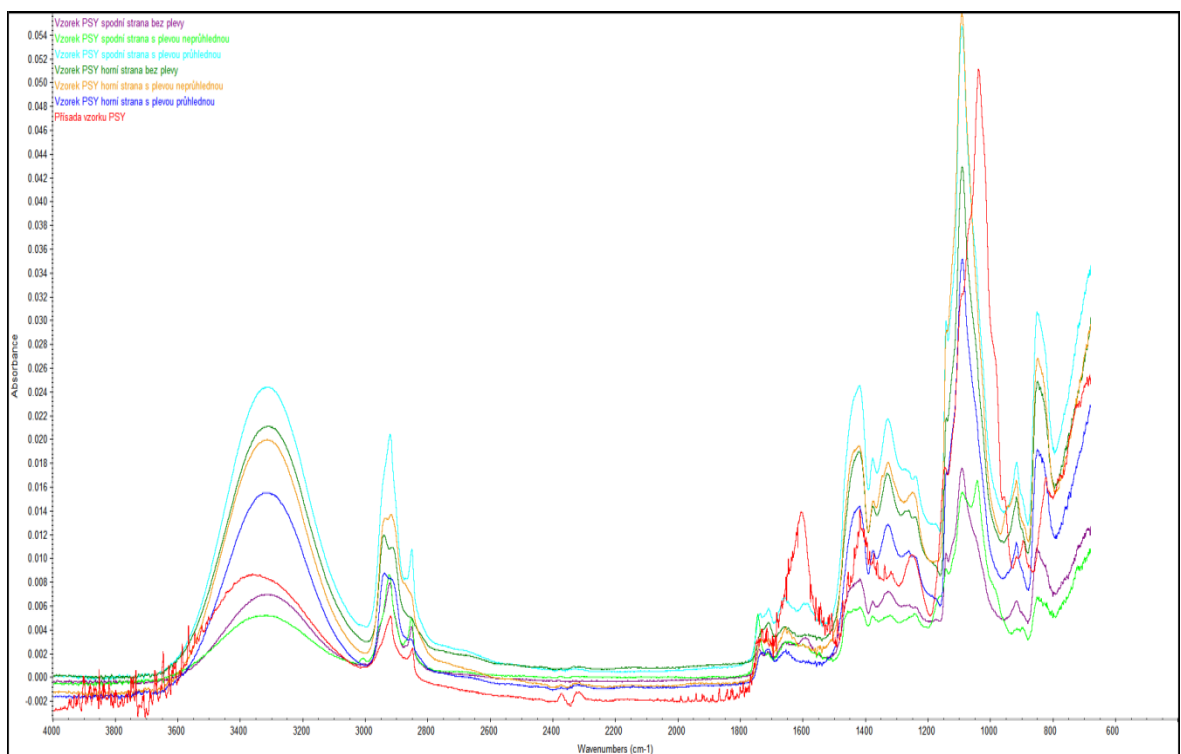
Graf 3: Vzorek ŠR - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.



Graf 4: Vzorek CE - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.



Graf 5: Vzorek RV - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.



Graf 6: Vzorek PSY - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.

Absorpční infračervená spektra byla změřena jak pro čisté přísady, tak pro jejich směsi v připravených materiálech. S výjimkou očekávatelné, leč nespecificky manifestované interakce prostřednictvím vodíkových můstků, nebyly pozorovány chemické změny a spektra tak připomínají prostou sumu složek. Oproti směsím je u čistého PVA mírně větší pík při vlnočetu cca 1140 cm^{-1} , který je tím lépe vyvinut, čím větší je krystalinita daného měřeného PVA. Otázka vlivu krystalinity matrice na paropropustnost nebyla v rámci použitých metod a časového intervalu řešení diplomové práce zodpovězena a zůstává dobrou výzvou pro další pokračování zkoumaného úkolu. Uplatnili by se metody DSC a XRD.

Další pozorovanou odlišností byly nepatrné rozdíly mezi horní a spodní stranou materiálu, které lze přičíst na vrub rozdílnému vývoji uspořádání polymeru na povrchu hladiny vysychajícího roztoku a na dně odlévací formy. Tyto dva povrchy se však bohužel odlišují i drsností, a proto nelze vyloučit, že se uplatní rozdílnost kvality kontaktu měřeného povrchu s povrchem germaniového krystalu, což omezuje možnost interpretace sledovaných rozdílů.

7.3 Měření propustnosti pro vodní páru - Gravimetrická metoda

Kovové misky s desikantem a vzorkem fólie byly váženy po dobu 72 hodin v předem stanovených intervalech. Hodnoty měření byly zaznamenány v tabulce 5. Hodnoty měření byly odečteny od počáteční váhy vzorku. Každý vzorek byl připraven ve třech provedeních - I, II a III.

Tabulka 5: Průběh vážení vzorků v mg.

Vzorek	Průběh měření (mg)										
	16.04. 7.00h	16.04. 16.00h	17.04. 7.00h	17.04. 15.00h	17.04. 21.00h	18.04. 7.00h	18.04. 14.30h	18.04. 21.00h	19.04. 7.00h	19.04. 15.00h	19.04. 21.30h
PVA I	0,00	5,84	7,93	9,47	9,53	11,47	12,33	13,18	14,38	15,64	16,20
PVA II	0,00	4,91	8,82	10,57	11,34	13,70	15,40	17,15	18,75	20,43	21,94
PVA III	0,00	4,94	8,34	9,94	10,63	12,51	14,28	16,00	17,26	18,73	19,97
ŠN I	0,00	5,78	16,32	18,49	20,32	23,91	27,43	27,38	31,30	33,84	36,18
ŠN II	0,00	5,52	14,67	15,88	16,84	18,99	23,01	24,90	31,15	36,83	42,69
ŠN III	0,00	6,29	15,36	16,32	17,18	19,21	21,20	20,83	22,65	24,41	25,03
ŠR I	0,00	7,40	12,91	13,55	14,96	16,56	19,21	19,34	20,88	22,22	23,52
ŠR II	0,00	5,14	11,49	12,76	14,65	16,87	20,52	22,15	26,74	30,31	33,73
ŠR III	0,00	5,18	12,33	13,94	15,48	18,28	21,23	22,72	25,28	27,44	29,63
CE I	0,00	7,67	7,46	7,17	8,02	7,01	5,65	5,94	6,76	6,83	5,87
CE II	0,00	8,14	11,25	12,86	16,02	18,31	17,98	17,90	17,36	13,39	10,73
CE III	0,00	9,15	11,78	12,63	14,95	16,37	16,20	17,37	19,40	19,97	20,47
RV I	0,00	5,97	13,98	14,24	15,98	19,89	20,63	22,58	24,76	25,51	26,23
RV II	0,00	7,27	17,47	19,22	22,49	27,00	29,26	32,69	36,55	38,24	40,21
RV III	0,00	5,27	14,00	14,20	16,06	18,86	19,93	22,05	24,64	25,30	25,96
PSY I	0,00	5,81	10,68	12,39	14,26	15,67	16,94	19,06	22,36	24,47	25,89
PSY II	0,00	5,97	10,19	12,05	13,66	15,11	16,51	18,69	21,98	24,31	25,45
PSY III	0,00	5,47	10,04	11,81	13,71	14,96	16,12	18,12	21,57	23,04	24,06

V tabulce 6 byly zaznamenány měřené tloušťky jednotlivých vzorků polymerních fólií, které byly přilepeny na kovových miskách s desikantem. Nebyla prokázána změna tloušťky polymerní fólie po provedeném kondicionování vzorků v klimatizační komoře. V tabulce 7 pak byla vypočtena průměrná tloušťka měřených vzorků fólií.

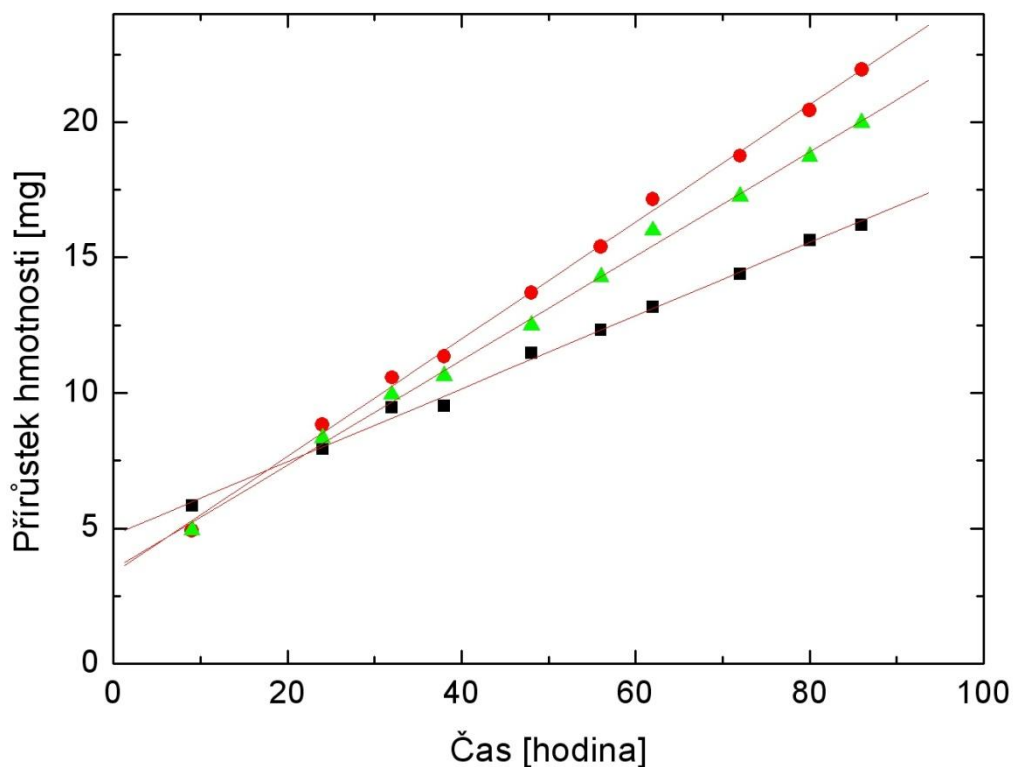
Tabulka 6: Tloušťky jednotlivých vzorků polymerních fólií v mm.

Vzorek	Měření 1 (střed)	Měření 2	Měření 3	Měření 4	Měření 5	Měření 6	Měření 7
PVA I	0,16	0,14	0,11	0,13	0,12	0,13	0,14
PVA II	0,08	0,09	0,11	0,09	0,09	0,04	0,08
PVA III	0,09	0,11	0,11	0,09	0,11	0,09	0,09
ŠN I	0,08	0,09	0,09	0,09	0,11	0,09	0,09
ŠN II	0,11	0,12	0,10	0,10	0,10	0,13	0,13
ŠN III	0,10	0,09	0,10	0,10	0,08	0,09	0,10
ŠR I	0,15	0,14	0,13	0,17	0,18	0,14	0,15
ŠR II	0,14	0,13	0,13	0,11	0,13	0,14	0,14
ŠR III	0,15	0,15	0,12	0,13	0,11	0,13	0,09
CE I	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,11	0,10
CE II	0,12	0,12	0,12	0,12	0,09	0,08	0,12
CE III	0,14	0,18	0,18	0,12	0,09	0,11	0,15
RV I	0,12	0,07	0,09	0,09	0,08	0,11	0,11
RV II	0,07	0,05	0,09	0,07	0,05	0,05	0,05
RV III	0,09	0,08	0,07	0,06	0,08	0,12	0,11
PSY I	0,20	0,11	0,23	0,23	0,17	0,23	0,16
PSY II	0,18	0,20	0,20	0,23	0,15	0,16	0,18
PSY III	0,17	0,21	0,22	0,19	0,22	0,17	0,19

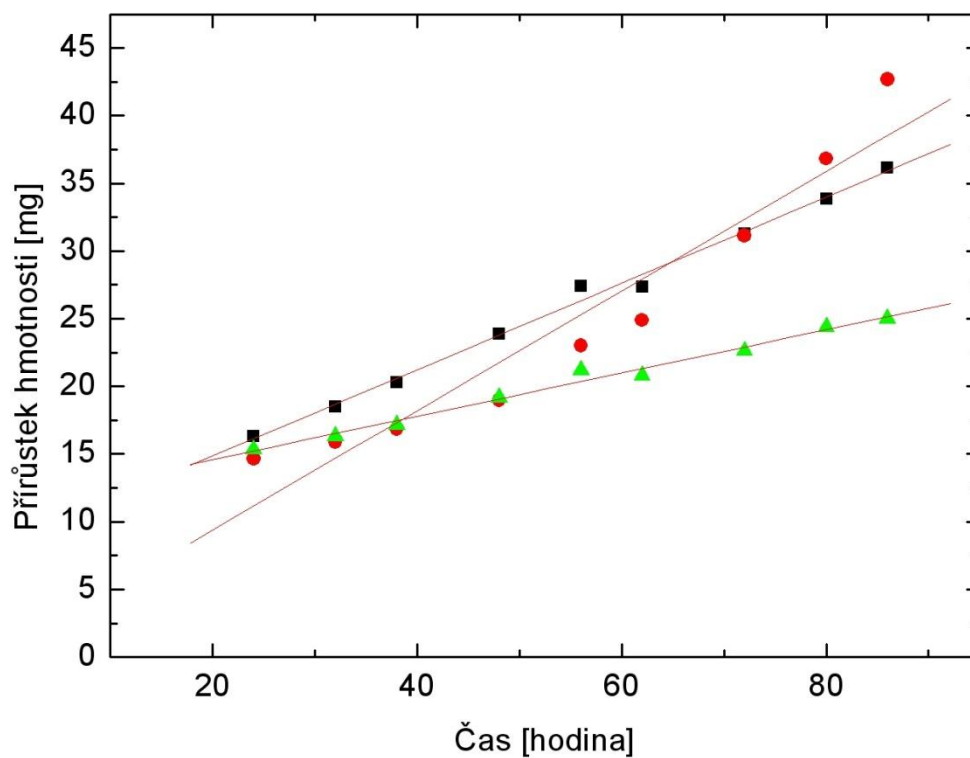
Tabulka 7: Průměrná tloušťka polymerních fólií v mm.

Vzorek	Průměrná tloušťka vzorku (mm)	Standardní chyba
PVA I	0,133	0,006
PVA II	0,083	0,008
PVA III	0,099	0,004
ŠN I	0,091	0,003
ŠN II	0,113	0,005
ŠN III	0,094	0,003
ŠR I	0,151	0,007
ŠR II	0,131	0,004
ŠR III	0,126	0,008
CE I	0,096	0,003
CE II	0,110	0,007
CE III	0,139	0,013
RV I	0,096	0,007
RV II	0,061	0,006
RV III	0,087	0,008
PSY I	0,190	0,017
PSY II	0,186	0,010
PSY III	0,196	0,008

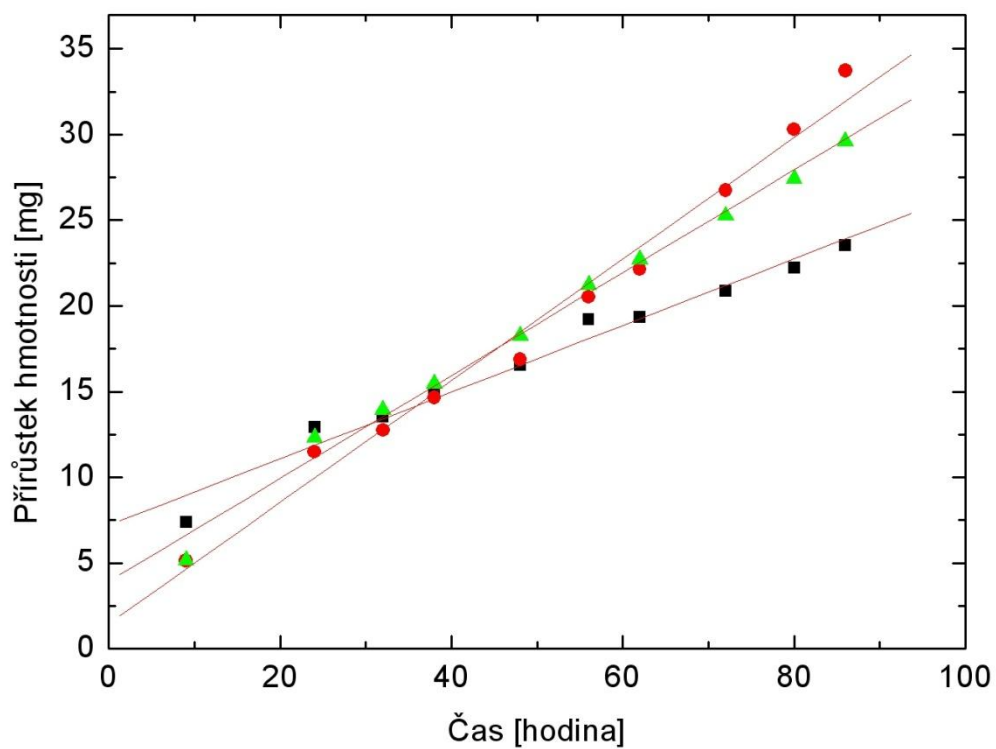
V aplikaci Origin Pro 7 byla naměřená data hmotnostních přírůstků přenesena do grafické podoby viz. graf 7 - 12. Pro zpřehlednění grafického vyjádření byla legenda grafu popsána slovně: čtverec - daný vzorek I, kolečko - daný vzorek II, trojúhelník - daný vzorek III.



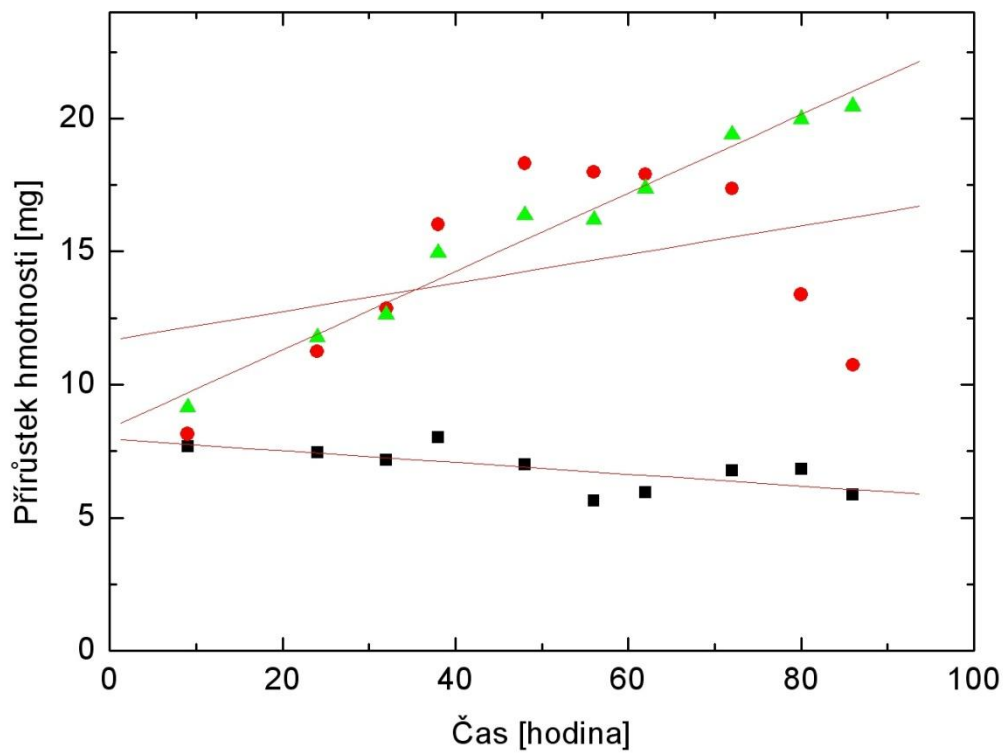
Graf 7: Vzorek PVA - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.



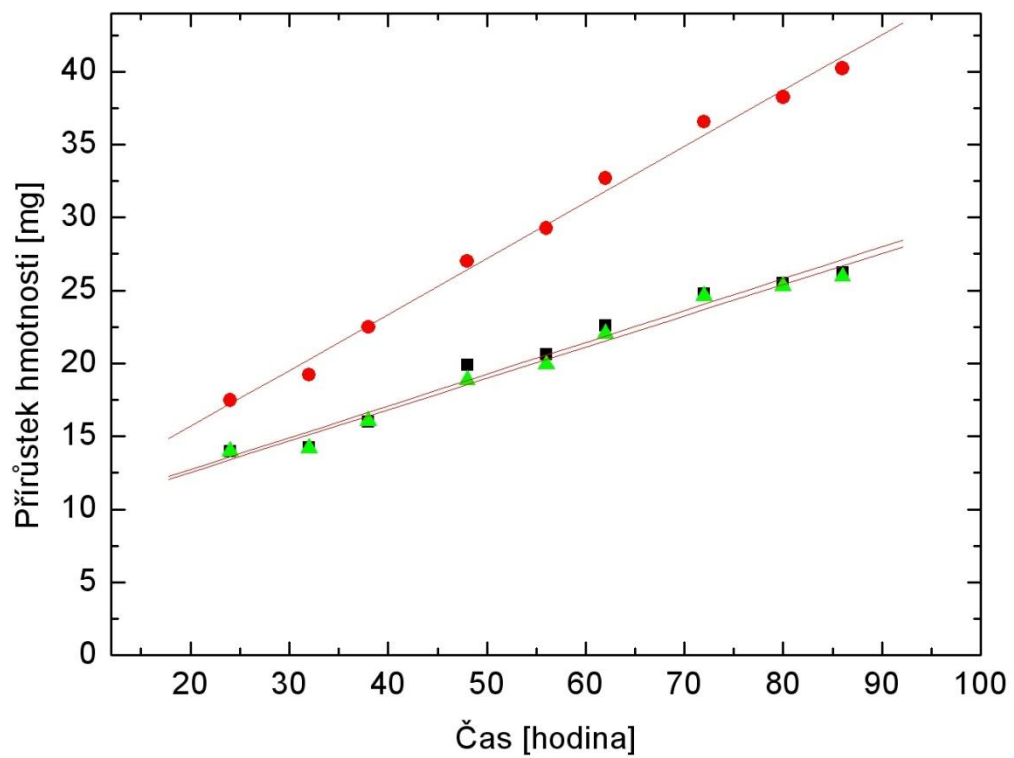
Graf 8: Vzorek ŠN - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.



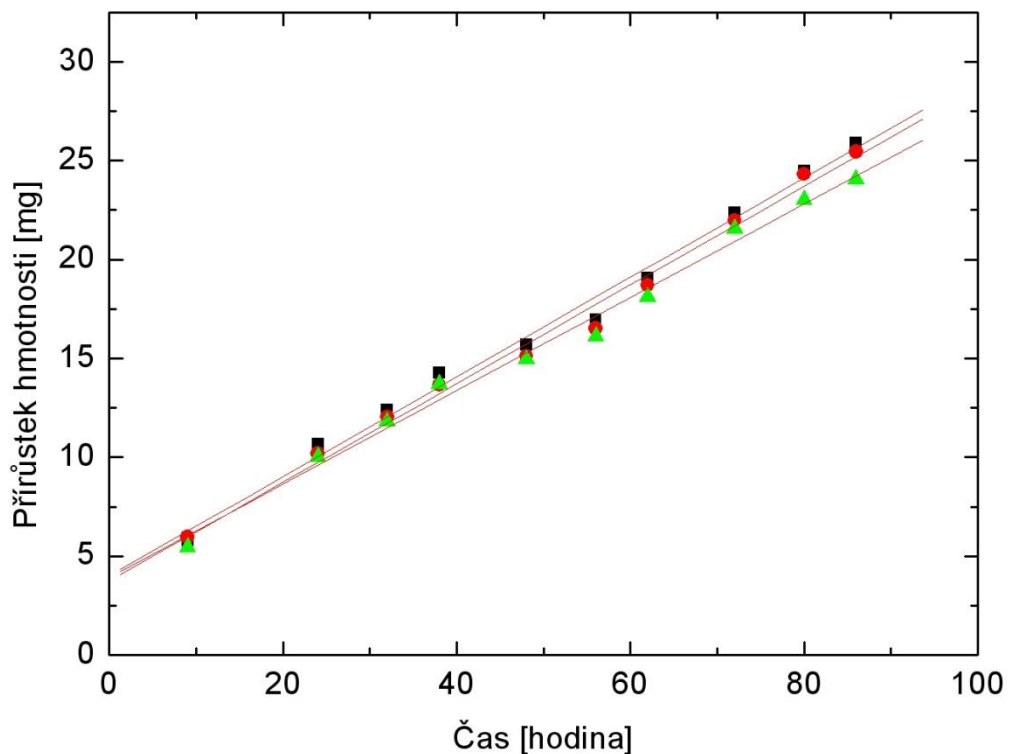
Graf 9: Vzorek ŠR - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.



Graf 10: Vzorek CE - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.



Graf 11: Vzorek RV - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.



Graf 12: Vzorek PSY - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.

Vzhledem k naměřeným hodnotám a následnému grafickému vyjádření byl vzorek CE považován za zmatečný. Nepodařilo se zjistit, co bylo možnou příčinou snižování hmotnosti vzorku CE I a CE II. Pro další výpočty byl použit jen vzorek CE III, což výrazně snižuje hodnoty tohoto vzorku. K malé deviaci došlo i u vzorku ŠN II, který ale byl následně do výpočtů zahrnut. U ostatních vzorků byl sledován lineární nárůst hmotnosti, který je následně vyjádřen i směrnici propustnosti a koeficientem prostupnosti permeantu přes polymerní fólii.

Z naměřených přírůstků hmotnosti byla vypočítána směrnice propustnosti jednotlivých vzorků polymerních fólií. Pro výpočet byly také zahrnuty chyby (pomocí vzorce o šíření chyby): chyba průměru měřeného vzorku - 0,001, chyba plochy - 0,00006, chyba tlaku - 0,01 a chyba R_h - 0,005. Velikosti směrnic WVP (Water Vapour Permeability) jsou vyhodnoceny v tabulce 8. Vzhledem k rozdílným měřeným jednotkám byla směrnice přepočítána na propustnost g/den. Vzorky CE I a CE II nebyly vzhledem ke zmatečnosti měřených hodnot počítány.

Tabulka 8: Směrnice propustnosti vodní páry (WVP).

Vzorek	Směrnice WVP (g/den)	Standardní chyba (g/den)
PVA I	0,00324	0,00007
PVA II	0,00519	0,00009
PVA III	0,00462	0,00009
ŠN I	0,00765	0,00022
ŠN II	0,01060	0,00110
ŠN III	0,00383	0,00016
ŠR I	0,00467	0,00026
ŠR II	0,00851	0,00037
ŠR III	0,00720	0,00023
CE I	-	-
CE II	-	-
CE III	0,00353	0,00020
RV I	0,00523	0,00032
RV II	0,00921	0,00030
RV III	0,00515	0,00027
PSY I	0,00604	0,00020
PSY II	0,00598	0,00020
PSY III	0,00567	0,00020

Pro výpočet koeficientu WVP (dále jen koeficient), byly stejně jako u směrnice propustnosti přepočteny měřené hodnoty a koeficienty jsou vyjádřeny v hodnotách ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{den}\cdot\text{kPa}$) v tabulce 9.

Tabulka 9: Hodnoty koeficientů WVP pro jednotlivé měření a průměrný koeficient WVP pro vzorek polymerní fólie s přísadou.

Vzorek	Koeficient WVP (g.mm/m ² .den.kPa)	Standardní chyba koeficientu WVP (g.mm/m ² .den.kPa)	Průměr koeficientů WVP (g.mm/m ² .den.kPa)	Standardní chyba koeficientů WVP (g.mm/m ² .den.kPa)	Chyba celková (g.mm/m ² .den.kPa)	Průměrný koeficient WVP (g.mm/m ² .den.kPa) po zaokrouhlení s celkovou chybou
PVA I	0,07617254	0,00498	0,07769195	0,00151	0,00755	0,08 ± 0,01
PVA II	0,07618421	0,00817				
PVA III	0,08071911	0,00496				
ŠN I	0,12397702	0,00776	0,13332385	0,04294	0,05554	0,13 ± 0,06
ŠN II	0,21193256	0,02570				
ŠN III	0,06406198	0,00432				
ŠR I	0,12519462	0,01035	0,16129035	0,02109	0,03346	0,16 ± 0,03
ŠR II	0,19823746	0,01340				
ŠR III	0,16043897	0,01336				
CE I	-	-	0,02894653	0,02895	0,03905	0,09 ± 0,04
CE II	-	-				
CE III	0,08683958	0,01010				
RV I	0,08868158	0,00916	0,08944831	0,00600	0,01575	0,09 ± 0,02
RV II	0,10020935	0,01104				
RV III	0,07945401	0,00905				
PSY I	0,20324501	0,02145	0,19890081	0,00217	0,01880	0,20 ± 0,02
PSY II	0,19687564	0,01502				
PSY III	0,19658178	0,01342				

Výpočet koeficientu WVP probíhal v několika krocích:

- *Krok 1* - byly vypočteny koeficienty příslušných vzorků a jejich standardní chyby.
- *Krok 2* - byly vypočteny průměrné koeficienty daných vzorků a jejich standardní chyby.
- *Krok 3* - byla vypočtena celková chyba.
- *Krok 4* - průměrný koeficient byl zaokrouhlen a byla mu přiřazena zaokrouhlená celková chyba.

Výsledkem je koeficient WVP udávající rychlost prostupu permeantu (vodní páry) přes danou experimentálně vytvořenou polymerní fólii v g/den.

Průměrný koeficient u vzorku CE nebylo možné vypočítat z výše uvedených důvodů zmatečných hodnot měření a proto hodnota celkového koeficientu vzorku CE je převzata jen z měření vzorku CE III.

S ohledem na výše uvedené výsledky měření a výpočty WVP bylo konstatováno, že polymerní fólie vykazovaly různé výsledky paropropustnosti dle druhu přísady, která byla do polymeru (PVA) přimíchána viz. tabulka 9. Nejnižší propustnost pro vodní páru měla fólie PVA bez přísad (etalon). Vyšší propustnost vykazovaly fólie s přídavkem přísad, které byly v polymeru rozdispergovány, ale nepodléhaly dalším změnám. Nejvyšších koeficientů WVP dosahovaly fólie s přísadami, které byly přidány do polymeru částečně gelovité nebo jako roztok (mikrogel).

ZÁVĚR

Na základě zadání byl vypracován rešeršní přehled obalových materiálů využívaných v potravinářském průmyslu. Nastíněn byl vývoj, ekonomika a obecné požadavky obalů určených pro potravinářství. Následně byly popsány tradičně využívané materiály, jako jsou dřevo, papír, tkanina, kovy, sklo a v poslední době moderní obalový materiál - plasty. Využití plastů má své kladné i záporné stránky. Nejčastěji jsou plasty využívány pro své téměř dokonalé bariérové vlastnosti ve formě různých polymerů nebo v kombinaci s jinými materiály v bariérových fóliích. Obecně jsou plasty v potravinářství na vzestupu v možnostech využití. Tradiční materiály ale budou mít stále své zastání, ať při výrobě dlouhodobě konzervovaných výrobků nebo pro skladování a prodej specifických potravin.

Cílem praktické části bylo zkoumání vlivu přísad biopolymerů na fyzikální a mechanické vlastnosti experimentálně připravených polymerních fólií z PVA, který je vodorozpustný a požitelný, byť nestrávitelný, a používá se jako běžná přísada v potravinářských obalech. Přísady, které byly vybrány, jsou běžně dostupné a mají uplatnění buď jako doplněk stravy nebo jsou obsaženy přímo v potravinách (v nativní nebo modifikované formě). Jejich požitelnost je předurčuje i pro možné uplatnění při výrobě různých jedlých obalových materiálů.

Mechanické vlastnosti byly zkoumány měřením tažnosti připravených vzorků z jednotlivých polymerních fólií. Pro srovnání vlastností k etalonu (vzorek PVA - polymerní fólie 10 % PVA bez přísady) byla vybrána měření pevnosti v tahu a napětí při mezi kluzu. Přísady obsažené ve vzorcích ŠN, ŠR, CE a RV neměly zásadní vliv, ať pozitivní či negativní na sledované mechanické vlastnosti. Nebyla ovlivněna ani předpokládaná tloušťka fólie. Pouze vzorek PSY vykazoval téměř dvojnásobné zvětšení tloušťky z důvodu bobtnání jitrocelových plev přísady a zároveň výrazné snížení Youngova modulu pružnosti. Z uvedeného důvodu byl vzorek PSY vyhodnocen jako nevhodný tenkostěnný obalový materiál namáhaný v tahu, pokud by nebylo požadováno větší (snadnější) protažení fólie při daném napětí, než u předchozích materiálů. Přísadu vzorku PSY by bylo vhodné využít pro vzhledové obalové materiály potravin (glazované vrstvy, posyp masových výrobků, tzv. farmářské výrobky, atd.).

Propustnost pro vodní páru (WVP - Water Vapour Permeability) byla měřena pomocí gravimetrické metody. Výsledkem měření bylo, že nejnižšího koeficientu WVP dle očekávání dosáhl vzorek PVA. Ostatní vzorky dosahovaly vyšších nebo stejných hodnot WVP, a to dle druhu přísady, která byla do polymeru přimíchána. Vyšší propustnost vykazovaly fólie s přidavkem přísad, které byly v polymeru rozdispergovány. Nejvyšších koeficientů WVP dosahovaly fólie s přísadami, které byly přidány do polymeru částečně gelovité nebo jako roztok (mikrogel), takže mohla vzniknout směs materiálů až na molekulární úrovni. Přídavek psyllia vedl ke zvýšení WVP 2,5 krát, přídavek škrobu po tepelné úpravě ke zvýšení WVP 2 krát. Dispergování škrobových zrn v PVA matrici vedlo sice k cca 1,5 krát zvýšení WVP, ale zároveň vzrostla variabilita vzorku natolik, že standardní chyba v určení koeficientu je téměř 50 %, takže se v rámci intervalu chyby hodnoty WVP od hodnoty pro čistý PVA významně neodlišují. U ostatních materiálů nebyl pozorován efekt na WVP žádný, případně se odhalilo, že rozptýlení plniva v PVA matrici vedlo k nereprodukovatelným a částečně zmatečným výsledkům - mikrokrytalické celulózy.

Závěrem můžeme konstatovat, že vybrané přísady, až na výjimku ve vzorku PSY, neovlivnily mechanické a fyzikální vlastnosti a měly pozitivní vliv na zvýšení WVP, a pokud tvořily čiré disperze, měly pozitivní vliv sledovaných vzorků. Přídavek mikrokrytalické celulózy vedl k nestandardním výsledkům v oblasti WVP. Vzhledem k uvedeným faktům je využití uvedených přísad velmi variabilní, umožňuje podstatné zvýšení propustnosti vodní páry a záleží na použité technologii finálního zpracování přísad do obalových prostředků a ekonomice takto vyrobených obalů.

Pro pokračování další práce na zkoumané tematice lze doporučit ověření vlivu krystalinity PVA matrice metodami XRD a DSC. Pokud by měly být hledány další efektivní přísady lze vyvodit požadavek, aby tvořily pokud možno pravé roztoky nebo byly velmi dobře dispergovatelné ve vodě (mikrogelu) a mísily se s PVA. Naopak použití částicových přísad pro metodu odlévání doporučit nelze.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SMEJTKOVÁ, Andrea a Jaroslav DOBIÁŠ. Obaly a obalová technika. 1. vyd. Praha: Česká zemědělská univerzita, 2004, 126 s. ISBN 80-213-1315-3.
- [2] ČURDA, Dušan. Balení potravin. 1. vyd. Praha: SNTL/ALFA, 1982, 428 s.
- [3] KADLEC, Pavel, Karel MELZOCH a Michal VOLDŘICH. Co byste měli vědět o výrobě potravin? Technologie potravin. 1. vyd. Ostrava: Key Publishing, 2009, 536 s. Monografie (Key Publishing). ISBN 978-80-7418-051-4.
- [4] KADLEC, Pavel, Karel MELZOCH a Michal VOLDŘICH. Procesy a zařízení potravinářských a biotechnologických výrob. 1. vyd. Ostrava: Key Publishing, 2012, 494 s. Monografie (Key Publishing). ISBN 978-80-7418-086-6.
- [5] HADRAVOVÁ, Zdenka, Ladislav LÍBAL a Josef Chládek. Obaly v potravinářských prodejnách se samoobsluhou. 1. vyd. Praha: Vydavatelství obchodu, 1962, 65 s.
- [6] HAN, Edited by Jung H. Innovations in food packaging. San Diego, Calif: Elsevier Academic, 2005. ISBN 01-231-1632-5.
- [7] Zákon č. 110/1997 Sb. o potravinách a tabákových výrobcích a o změně a doplnění některých souvisejících zákonů, §2, odst. a. In Sbíрка zákonů ČR 1997, částka 38 (1997).
- [8] RŮŽIČKA, Jindřich. Technologie balení I pro třetí ročník SPŠG: Stud. obor obalová technika. 1. vyd. Praha: SPN, 1988, 168 s.
- [9] ZELENÝ, Jaroslav, Zbyněk SANDR a Václav ŠPILAR. Technologie balení II: Učebnice pro 4. roč. SPŠG, stud. obor obalová technika. 1. vyd. Praha: SPN, 1990, 163 s. Učebnice pro stř. školy. ISBN 80-042-3386-4.
- [10] CHÝLEOVÁ, Lydie. Nové obaly a balení v potravinářském průmyslu: Celost. seminář Praha 1989, Společ. potravinářská ČSVTS [a] Dům techniky ČSVTS : [Sborník]. 1. vyd. Praha: Dům techniky ČSVTS, 1989, 76 s. ISBN 80-029-9894-4.
- [11] CHÝLEOVÁ, Lydie. Novinky v obalové technice z pohledu mezinárodní výstavy Interpack '90. 1. vyd. Praha: Středisko technických informací potravinářského průmyslu Výzkumného ústavu potravinářského průmyslu, 1991, 55 s. ISBN 80-851-2024-0.
- [12] MACHÁŇ, Josef. Výroba obalových prostředků I pro první a druhý ročník SOŠ: Stud. obor obalová technika. 1. vyd. Praha: SPN, 1985, 356 s.

- [13] MACHÁŇ, Josef a Ladislav SLAVĚTÍNSKÝ. Nauka o materiálu pro první a druhý ročník SPŠG: Stud. obor obalová technika. 1. vyd. Praha: SPN, 1990, 299 s. Učebnice pro stř. školy. ISBN 8004234550.
- [14] MACHÁŇ, Josef a Ladislav SLAVĚTÍNSKÝ. Výroba obalových prostředků II pro třetí a čtvrtý ročník SPŠG: Stud. obor obalová technika. 1. vyd. Praha: SPN, 1987, 404 s.
- [15] SELKE, Susan E, John D. CULTER a Ruben J. HERNANDEZ. Plastics packaging: Properties, processing, applications, and regulations. 2nd ed. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, c2004, xvii, 448 p. ISBN 15-699-0372-7.
- [16] STOKLASA, Karel. Makromolekulární chemie II. - Polymerní materiály. Zlín, 2006. Skripta. UTB.
- [17] VESELÝ, Karel. Polymery: Struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování. 1. vyd. Brno: ČSPCH, 1992, 177 s. ISBN 80-020-0951-7.
- [18] ŠŮROVÁ, Milada. Plastické hmoty v obalové technice. 1. vyd. Praha: ÚVTEI, 1973, 38 s.
- [19] DUCHÁČEK, Vratislav. Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [20] ŠTĚPEK, J., a kol. Polymery v obalové technice. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981, 532 s. ISBN 678-621-798-1.
- [21] MLEZIVA, Josef, Karel MELZOCH a Michal VOLDŘICH. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. Monografie (Key Publishing). ISBN 80-859-2072-7.
- [22] URBÁNKOVÁ, Miroslava. Princip a význam bariérových vlastností plastových obalů pro potravinářské aplikace. Zlín, 2010. BP. UTB.
- [23] TESAŘÍKOVÁ SVOBODOVÁ, Alice. Příprava polymerních bariérových fólií. Zlín, 2010. DP. UTB

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CA	Řízená atmosféra.
CE	Vzorek polymeru s přísadou celulózy.
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie.
EP	Epoxidová pryskyřice.
EVA	Ethylenvinylacetátový kopolymer.
EVOH	Ethylenvinylalkohol.
FFP	Fenolformaldehydová pryskyřice.
HDPE	Nízkotlaký PE.
LCP	Liquid Crystal Polymers.
LDPE	Nízkotlaký PE.
LLDPE	Lineární PE.
MA	Modifikovaná atmosféra.
PA	Polyamid(y).
PAN	Polyakrylonitril.
PC	Polykarbonát(y).
PE	Polyethylen.
PEN	Polyethylennaftalát.
PET	Polyethylentereftalát.
PMMA	Polymethylmetakrylát.
PP	Polypropylen.
PS	Polystyren.
PSY	Vzorek polymeru s přísadou psyllia.
PUR	Polyuretan(y).
PVA	Polyvinylalkohol.

PVAC	Polyvinylacetát.
PVC	Polyvinylchlorid.
PVdC	Polyvinylidenchlorid.
PVOH	Polyvinylalkohol.
RV	Vzorek polymeru s přísadou prebiotické vlákniny.
ŠN	Vzorek polymeru s přísadou škrobu bez tepelné úpravy.
ŠR	Vzorek polymeru s přísadou škrobu po tepelné úpravě.
ULDPE	PE ultra nízké hustoty.
UV	Ultrafialové záření.
WVP	Water Vapour Permeability - paropropustnost.
XRD	Rentgenová difrakční analýza.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Balení surovin a přísad a) Prebiotická vláknina, psyllium a škrob, b) α Cellulose a polyvinylalkohol.....	43
Obrázek 2: Suroviny a přísady - polyvinylalkohol, škrob, α Cellulose, prebiotická vláknina a psyllium.	44
Obrázek 3: Míchání zásobního roztoku PVA.	45
Obrázek 4: a) Forma pro odlévání polymeru b) Forma s polymerem v sušárně.	47
Obrázek 5: a) Fólie polymerů 200x100 mm vyjmuté z formy po sušení b) Fólie polymeru s přísadou celulózy.	47
Obrázek 6: a) Vysekávací stolní lis b) Vysekávací matrice zkušebního tělíska.	50
Obrázek 7: a) Zkušební stroj pro tahové zkoušky b) Čelisti zkušebního stroje se zkoušeným vzorkem.	50
Obrázek 8: a) Zařízení pro měření infračerveného záření NICOLET iS5 b) Horní pohled na stejné zařízení s uchyceným měřeným vzorkem fólie.	51
Obrázek 9: Vzorky polymerů na misce s desikantem připravené k vážení (boční pohled).	53
Obrázek 10: Vzorky polymerů na misce s desikantem připravené k vážení - CE, RV, PSY, ŠN, PVA, ŠR (kolmý pohled).	54
Obrázek 11: a) Váhy pro vážení přírůstku hmotnosti b) Klimatizační komora.	54
Obrázek 12: Vzorky polymerů uložené v klimatizační komoře.	55
Obrázek 13: Vzorky fólií polymerů určené k měření tloušťky.	55

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Orientační přehled funkčních vlastností nejvýznamnějších polymerních obalových materiálů (+ - malá, ++ - střední, +++ - velká) [3] a [4].....	29
Tabulka 2: Seznam vzorků polymerů a jejich složení.	46
Tabulka 3: Navážky jednotlivých složek roztoků polymerů, přepočteny na přípravu jedné fólie.	46
Tabulka 4: Hodnoty měření tažnosti.....	56
Tabulka 5: Průběh vážení vzorků v mg.	61
Tabulka 6: Tloušťky jednotlivých vzorků polymerních fólií v mm.	62
Tabulka 7: Průměrná tloušťka polymerních fólií v mm.	62
Tabulka 8: Směrnice propustnosti vodní páry (WVP).....	67
Tabulka 9: Hodnoty koeficientů WVP pro jednotlivé měření a průměrný koeficient WVP pro vzorek polymerní fólie s přísadou.	68

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1: Vzorek PVA - měření 2x spodní strana a 2x horní strana.....	57
Graf 2: Vzorek ŠN - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.	57
Graf 3: Vzorek ŠR - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.	58
Graf 4: Vzorek CE - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.	58
Graf 5: Vzorek RV - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.	59
Graf 6: Vzorek PSY - měření 1x spodní strana a 1x horní strana. Do grafu je přidána hodnota měření přísady.	59
Graf 7: Vzorek PVA - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.	63
Graf 8: Vzorek ŠN - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.	64
Graf 9: Vzorek ŠR - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.....	64
Graf 10: Vzorek CE - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.	65
Graf 11: Vzorek RV - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.....	65
Graf 12: Vzorek PSY - vývoj hmotnostního přírůstku v čase.	66