

Hodnotenie plastových obalových materiálov pre potraviny pomocou metódy py-GC/MS

Bc. Lenka Ledecká

Diplomová práca
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav analýzy a chemie potravin

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Lenka Ledecká**
Osobní číslo: **T15908**
Studijní program: **N2901 Chemie a technologie potravin**
Studijní obor: **Technologie potravin**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Hodnocení plastových obalových materiálů pro potravinový pomocí metody py-GC/MS**

Zásady pro vypracování:

I. Teoretická část

1. Vypracujte literární rešerši na téma plastové obalové materiály v potravinářském průmyslu.
2. Zaměřte se na technologii výroby plastových obalů pro potravinářské aplikace, legislativní požadavky na ně kladené a na metodiku jejich hodnocení pomocí spektroskopických technik.

II. Praktická část

1. Vypracujte a optimalizujte metodiku pro analýzu složení vícevrstevných bariérových fólií pomocí metody plynové chromatografie v kombinaci s hmotnostní spektroskopií a předřazených pyrolyzním rozkladem vzorku (py-GC/MS).
2. Zkoumané vzorky charakterizujte pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).
3. Získané poznatky přehledně zpracujte, výsledky z obou technik porovnejte a diskutujte s dostupnými literárními zdroji.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

[1] EBNESAJJAD, S.: Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications. Oxford: Elsevier Inc., 2013. 472s. ISBN 978-1-4557-3003-2.

[2] EBNESAJJAD, S.: Plastic films in food packaging: Materials, Technology and Applications. Oxford: Elsevier Inc., 2012. 384s. ISBN 978-1-4457-3112-1.

[3] BROWN, W.E.: Plastics in Food Packaging Properties: Design and Fabrication. New York: Marcel Dekker Inc., 1992. 544s. ISBN 0-8247-8686-8.

[4] FELDMAN, D., Barbalata, A.: Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications. London: Edmundsbury Press, 1996. 370s. ISBN 0-412-71040-4.

[5] FINK, J.K.: Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers. Oxford: Elsevier Inc., 2013. 576s. ISBN 978-1-4457-3149-7.

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

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Vladimír Sedlařík, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání diplomové práce:

20. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

29. dubna 2016

Ve Zlíně dne 20. ledna 2016



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



Ing. Jiří Mlček, Ph.D.
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 28.04.2016


.....

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). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

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

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Táto diplomová práca sa zaoberá analýzou plastových obalových materiálov používaných v potravinárstve, konkrétne jedno a viacvrstvových fólií zložených z polyetylénu, polyamidu, etylénavinylalkoholu, etylénavinylacetátu a polyvinylidénchloridu. Fólie boli hodnotené metódou pyrolýznej plynovej chromatografie s hmotnostným spektrometrom. Získané dáta boli korelované s výsledkami analýz získaných pomocou infračervenej spektrometrie s Fourierovou transformáciou a pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu. Bolo zistené, že pyrolýzna plynová chromatografia s hmotnostným spektrometrom je vhodnou metódou pre rýchlu a spoľahlivú kvalitatívnu analýzu plastových fólií.

Kľúčové slová: polyméry, viacvrstvové fólie, plastové obaly, pyrolýza, plynová chromatografia, hmotnostná spektrometria, infračervená spektroskopická s Fourierovou transformáciou, skenovacia elektrónová mikroskopia

ABSTRACT

This thesis deals with the analysis of plastic packaging material used in food, specifically singlelayer and multilayer films consisting of polyethylene, polyamide, ethylene vinyl alcohol, ethylene vinyl acetate, polyvinylidene chloride. Films were evaluated by the pyrolysis gas chromatography with mass spectrometry. The experimental data were correlated with results obtained by using Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscope. It was found out that pyrolysis gas chromatography with mass spectrometry is suitable technique for fast and reliable qualitative analysis of plastic foils.

Keywords: polymers, multilayer films, plastic packaging, pyrolysis, gas chromatography mass spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy

Ďakujem doc. Ing. Vladimírovi Sedlářkovi, Ph.D. za pomoc a odborné vedenie při spracování mojej diplomovej práce a pani Ing. Martine Hrabalíkovéj, Ph.D za pomoc pri meraní a vyhodnocovaní experimentu.

Prehlasujem, že odevzdaná verzia diplomovej práce a verzia elektronická nahraná do IS/STAG sú totožné.

"TAJOMSTVOM ÚSPECHU JE ÚČELNÁ VYTRVALOSTĚ."

Benjamin Disraeli

OBSAH

ÚVOD.....	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1 OBALY.....	12
2 PLASTY V POTRAVINÁRSKOM PRIEMYSLE	16
2.1 ŠTRUKTÚRA PLASTOV	16
2.2 VLASTNOSTI PLASTOV	16
2.3 DELENIE PLASTOV	18
2.4 VÝROBA PLASTOVÝCH OBALOV	19
2.4.1 POLYMERIZÁCIA	19
2.4.2 POLYKONDENZÁCIA	20
2.4.3 POLYADÍCIA	21
2.5 PLASTIKÁRSKE TECHNOLOGIE NA VÝROBU OBALOV	21
2.5.1 MIEŠANIE	21
2.5.2 VYTLÁČANIE.....	22
2.5.3 LISOVANIE	23
2.5.4 VSTREKOVANIE.....	23
2.5.5 VALCOVANIE	24
2.5.6 VYFUKOVANIE	24
2.5.7 TVAROVANIE.....	24
3 POLYMÉRY POUŽÍVANÉ V POTRAVINÁRSTVE NA VÝROBU OBALOV.....	26
3.1 POLYETYLÉN (PE).....	26
3.2 POLYVINYLCHLORID (PVC).....	28
3.3 ETYLÉN VINYL ALKOHOL (EVOH).....	29
3.4 POLYAMID (PA)	30
3.5 POLYKAPROLAKTAM (PA 6)	30
3.6 POLYHEXAMETYLÉNADIPAMID (PA 66).....	31
3.7 BIAXIÁLNE ORIENTOVANÝ POLYAMID (BOPA).....	31
3.8 POLYSTYRÉN (PS).....	31
3.9 POLYETYLÉNTEREFTALÁT (PET).....	32
4 LEGISLATÍVNE POŽIADAVKY NA OBALY POUŽÍVANÉ V POTRAVINÁRSTVE.....	33
4.1 ZÁKLADNÉ LEGISLATÍVNE POŽIADAVKY	33
4.2 ŠPECIFICKÉ LEGISLATÍVNE PREDPISY	34
4.2.1 LEGISLATÍVNE PREDPISY NA URČITÉ TYPY MATERIÁLOV A PREDMETOV	34
4.2.2 LEGISLATÍVNE POŽIADAVKY NA NIEKTORÉ TYPY ZLÚČENÍN	36
5 KVALITATÍVNE METÓDY ANALÝZY PLASTOVÝCH OBALOV.....	37
5.1 PLYNOVÁ CHROMATOGRÁFIA S HMOTNOSTNOU SPEKTROMETRIOU A PREDRADENOU PYROLÝZNOU JEDNOTKOU	

(PY-GC/MS)	37
5.1.1 PLYNOVÁ CHROMATOGRÁFIA (GC)	37
5.1.2 HMOTNOSTNÁ SPEKTROMETRIA (MS).....	38
5.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIA S FOURIEROVOU TRANSFORMÁCIU (FTIR).....	40
5.2.1 VIBRAČNÉ STAVY MOLEKÚL	41
5.3 SKENOVACIA ELEKTRÓNOVÁ MIKROSKOPIA (SEM).....	42
II. PRAKTICKÁ ČÁST	44
6 POUŽITÉ VZORKY A PRÍSTROJE	46
7 EXPERIMENTÁLNE METÓDY	48
7.1 PY-GC/MS	48
7.2 FTIR	51
8 VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	53
8.1 PY-GC/MS	53
8.2 FTIR	72
8.3 SEM.....	77
ZÁVER	81
ZOZNAM POUŽITEJ LITERATÚRY	82
ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK.....	91
ZOZNAM OBRÁZKOV	92
ZOZNAM TABULIEK	98

ÚVOD

V dnešnej dobe patria plasty k neodmysliteľnej súčasťi mnohých priemyslových odvetví. Najvyšší dôraz sa kladie na plasty používané v potravinárstve. Z ľahko tvarovateľných plastov môžu byť vyrobené misky, tégliky, poháre či jednorázový plastový riad, alebo sa z nich vytáňujú tenké obalové fólie.

Fólia predstavuje bariéru medzi potravínou a prostredím a chráni ju pred prienikom kontaminantov z okolia, rovnako ako pred únikom látok z potraviny do prostredia. Umožňujú zachovať potraviny zdravotne nezávadné a čerstvé. Pre zaistenie ešte lepšej ochrany sa využíva kombinácia funkčných vlastností viacerých materiálov. Typickým predstaviteľom kombinovaného materiálu sú viacvrstvé barérové fólie, ktoré svojimi vlastnosťami prevyšujú všetky doteraz používané obalové materiály pre potraviny a zabezpečujú dlhodobú udržateľnosť a skladovateľnosť výrobkov. Bariéra pre kyslík, vodu, vodnú paru, pachy, arómy, tuky, dusík a oxid hličitý sa vytvára použitím jednej, alebo viacerých vrstiev polymérov, najčastejšie polyamidu (PA), etylenvinylalkoholu (EVOH) a polyvinylidénchloridu (PVDC), v rôznej hrúbke.

Informácia o zložení, poradí či hrúbke jednotlivých polymérnych vrstiev vyhotovených fólií môže byť neraz dôležitým a určujúcim prvkom v procese výberu fólie. Metódy pomocou ktorých je možné vykonať jednoduché a rýchle hodnotenie platových obalových prostriedkov sú popísané a experimentálne vyhodnotené v tejto diplomovej práci, ktorej cieľom bolo vypracovať a optimalizovať metodiku pre analýzu viacvrstvových bariérových fólií a vytvoriť tak základ pre ďalšie stanovovania.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 OBALY

V každom odvetví je možné nájsť výrobok vyžadujúci obal. Dôvodom aplikácia je hneď niekoľko. V prvom rade je to sprístupnenie informácií spotrebiteľovi, zvýšenia originality, potreba manipulácie, skladovania a samozrejme aj z reklamných a propagačných dôvodov. V potravinárstve je ale obal cenený predovšetkým pre jeho ochrannú funkciu, ktorá pomáha zabezpečiť čerstvosť, trvanlivosť, udržať kvalitu a nezávadnosť. [1]

Definícia

Obal je výrobok zhotovený z materiálu akejkoľvek povahy určený na obalenie, ochranu, manipuláciu, dodávanie, prípadne prezentáciu výrobku alebo výrobkov určených spotrebiteľovi, alebo inému konečnému užívateľovi. [2]

Európska Únia udáva až deväť funkčných kritérií balenia. Prvým a hlavným kritériom je ochrana samotného výrobku, ďalej funkčnosť (v priebehu balenia a v logistickom reťazci), prezentácia, marketing, prijateľnosť pre zákazníka, poskytnutie informácií a samozrejme zaistenie plnenia bezpečnostných i legislatívnych požiadaviek. [3]

Ako uvádzajú viacerí autori, obal je tvorený nasledujúcimi obalovými prostriedkami:

- obalové materiály - suroviny určené na ďalšie spracovanie pri výrobe obalov,
- vlastný obal - prostriedok, ktorý chráni potraviny pred vonkajšími vplyvmi a poškodením,
- pomocný obalový prostriedok - pre spájanie, uzatváranie alebo otváranie obalov, dopĺňa funkciu samotných obalov, napr. lepidlá, fixačné, viazacie a spojovacie materiály a tesniace hmoty [4] [5].

Obalové prostriedky, ktoré v priebehu výrobného procesu zámerne prichádzajú do priameho či nepriameho kontaktu s potravinami, surovinami na výrobu potravín a pokrmov, alebo pokrmami samotnými, sú kategoricky zaradené medzi výrobky určené pre styk s potravinami. Takéto výrobky podliehajú legislatívnym požiadavkám na zdravotnú nezávadnosť a nijakým spôsobom nemôžu ovplyvňovať senzorické vlastnosti balených potravín. Rozhodujúcim činiteľom v posudzovaní možnosti bezprostredného kontaktu obalu s potravinou je látkové zloženie obalu. [6] [7] [8]

Pri výbere vhodného obalového materiálu je potrebné zohľadňovať fyzikálno-chemické vlastnosti baleného výrobku, rovnako ako charakter a zloženie obalového materiálu. Pred samotným balením je potrebné disponovať informáciou o predpokladanej funkcii obalu,

spôsobe balenia, požiadavkách dopravy a v konečnom dôsledku aj o ekonomických nárokoch na jeho výrobu. [9] [10] [11]

Správne zvolený obal je spoľahlivou bariérou medzi potravinou a prostredím, ktorá zabráni nežiaducemu navlhaniu, vysychaniu, aromatickým či nutričným stratám, zmenám chute, farby a tiež mikrobiálnemu pôsobeniu. [12] [13]

Požiadavky

Všeobecné požiadavky na obaly určené pre styk s potravinami sú jasne definované. Zamedzená musí byť mikrobiálna kontaminácia výrobku z vonkajšieho prostredia a zároveň vnútorné prostredie obalu nesmie vytvárať podmienky vhodné pre rast a množenie mikroorganizmov. Eliminované musia byť i možnosti migrácie chemických látok z použitého obalového materiálu do potraviny a rovnako tak aj zmena senzorických vlastností iniciovaná prestupom látok z vonkajšieho prostredia cez obal do potraviny. [1] [8] [14] Legislatívne sa okrem požiadaviek určujú aj povinnosti označovania a spätného odberu použitých obalov. Potreby spotrebiteľa zasa naplňa obal s možnosťou jednoduchej manipulácie, vyprázdňovania, prípadne recyklácie. Na rozhodovací proces spotrebiteľa má vplyv aj možnosť ohrevu jedla priamo v obale a záruka zachovania požadovanej kvality pokrmu po tomto úkone. Žiadaná je možnosť uchovania výrobku po čo najdlhšiu dobu a tiež atraktívny obal s dostatkom informácií o obsahu balenia. [8] [14] Tretia strana, ktorej predstaviteľom je obchod, požaduje obal s estetickým a zároveň pútavým reklamným prvkom a predovšetkým originalitu. Obchod však kladie dôraz aj na základné parametre ako hmotnosť, pevnosť, objem, tvar a samozrejme odolnosť. [15] [16]

Funkcia

Obaly plnia viaceré funkcie. Hoci sa niektoré z nich môžu zdať pre balenie potravín menej dôležité, v konečnom dôsledku tvoria neoddeliteľnú súčasť naplnenia požiadaviek kladených na obal. Funkcia obalu je:

- ochranná – zabraňuje mechanickému poškodeniu výrobku pri manipulácii, skladovaní a preprave, znehodnoteniu a deformácii obalu,
- konzervačná – eliminuje resp. spomaľuje chemické i biochemické zmeny a biologické poškodenie,
- racionálna – umožňuje manipuláciu, uskladnenie a prepravu medzi miestom výroby a spotreby,

- informačná – informuje o názve, zložení, hmotnosti, nutričnej hodnote, odporúčanom skladovaní, použití, cene a identifikuje tovar, výrobcu a cestu distribúcie k spotrebiteľovi,
- propagačná – púta pozornosť, predstavuje výrobok, vyvoláva záujem a zanecháva prvotný dojem, slúži ako komunikačný prostriedok,
- ekonomická – závisí od voľby obalového materiálu, veľkosti a návratnosti obalu,
- ekologická funkcia – znižuje negatívny dopad na životné prostredie. [6] [10]

Rozdelenie

Kritérií, na základe ktorých sa obaly členia, je niekoľko. Medzi základné patrí delenie podľa účelu, mechanických vlastností a podľa použitého obalového materiálu.

Podľa účelu rozdeľujeme obaly na:

- **spotrebné/spotrebiteľské** – tvoria predajný celok a sú nedeliteľnou súčasťou obalu, napr: fľaše, misky, tuby, krabice, poháre, vrecká, plechovky,
- **skupinové** - slúžia k zoskupeniu určitého počtu spotrebiteľských obalov v mieste predaja, napr: krabice, fólie,
- **prepravné** - slúžia k uľahčeniu manipulácie pri preprave, napr: debny, sudy, vrecia, demižóny. [4]

Mechanické vlastnosti obaly rozdeľujú na:

- **mäkké** – radia sa sem predovšetkým mäkké obalové materiály zahŕňajúce predovšetkým papier, plastové a tkanivové fólie,
- **polotuhé** – patria sem hlavne kartóny a lepenky, kovové či plastové fólie na výrobu misiek, pohárikov alebo téglíkov,
- **tuhé** – obaly z rôznych pevných materiálov ako sklo, kovy, plasty, lepenky na výrobu fliaš, škatúl či pohárov. [4] [17]

Podľa použitého obalového materiálu rozdeľujeme obaly na:

- obaly z dreva,
- obaly z papiera, kartónu, lepenky,
- obaly z textilného materiálu,
- obaly zo skla a keramiky,
- obaly z kovu,

- obaly z plastu. [18]

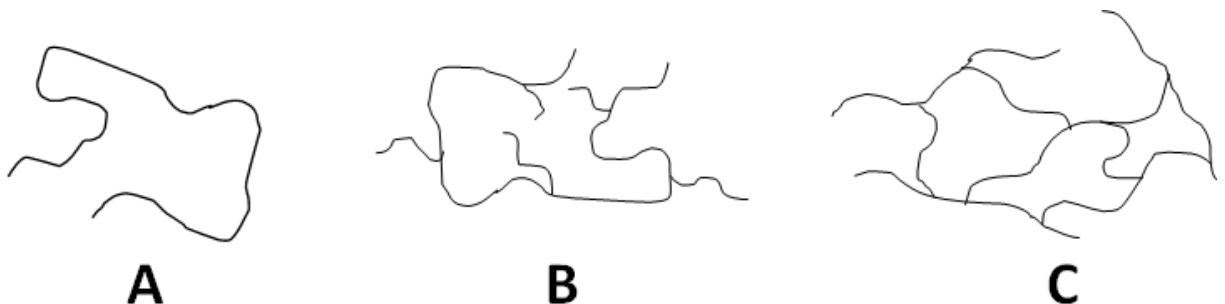
V mnohých případech nie je obal tvorený len jedným druhom obalového materiálu, ale kombináciou viacerých. [19]

Vysoká úroveň obalovej techniky je už prirodzenou súčasťou dnešnej doby. Funkčnosť, účelnosť, efektívnosť, ale aj ekonomická a ekologická povaha plnia bežné kritérium výberu. Medzi materiály s najvyššou spotrebou pre výrobu obalov patria plasty, papier, lepenka a kovy. [20]

2 PLASTY V POTRAVINÁRSKOM PRIEMYSLE

2.1 Štruktúra plastov

Plasty sú organické, čiastočne alebo úplne syntetické materiály. Ich základné jednotky majú relatívne nízku molekulovú hmotnosť a nazývajú sa monoméry. Syntézou stoviek až miliónov niekoľkonásobne sa opakujúcich monomérnych jednotiek pospájaných kovalentnou väzbou vznikajú polyméry. Chemická štruktúra polymérov je daná chemickým zložením monomérov a spôsobom, akým sú monoméry zapojené do polymérneho reťazca. Ak monomér obsahuje iba dve miesta schopné vytvárať kovalentnú chemickú väzbu, vznikajú polyméry lineárne. Tie majú základné stavebné jednotky usporiadané jedným smerom, napr. polyetylén. Pri väčšom počte funkčných miest môžu vznikáť vetvené polyméry, tvorené hlavnými a postrannými reťazcami viazanými v dvoch smeroch, alebo priestorovo zosieťované polyméry viazajúce sa rozvetvene do priestoru vytvárajúce trojrozmernú sieť (obr. 1). [21] [22]



Obr. 1 A – lineárny polymér, B – rozvetvený polymér, C – zosieťovaný polymér [23]

2.2 Vlastnosti plastov

Význam a časté používanie plastových materiálov je vďaka širokým možnostiam ich uplatnenia, vyplývajúcich z rozmanitosti fyzikálnych a chemických vlastností plastov. Samozrejme, pre dosiahnutie požadovaných vlastností sa k čistým plastom pridávajú prísady ako plnivá, mazivá, separačné činidlá, zmäkčovadlá, tepelné stabilizátory, nadúvadlá, pigmenty, antistatika, antioxidanty atď. [24]

Medzi hlavné a silné vlastnosti väčšiny plastov patrí chemická odolnosť a zdravotná nezávadnosť, ktorá ich predurčuje na použitie v potravinárstve. Chemikáliám najlepšie odpoľáva polyetylén a polypropylén. Plasty najmenej odolávajú tým chemikáliám,

s ktorými majú podobné chemické zloženie. Nepolárne polyméry odolávajú dobre kyselinám, zásadám a polárnym rozpúšťadlám. Polárne zasa nepolárnym rozpúšťadlám. [24]

Malým negatívom je fakt, že na baliacej linke dokážu vytvoriť nežiadúci elektrostatický náboj a následne statickú elektrinu, čo má za následok zlepovanie fólií a zachytávania prachu. Zvýšením elektrickej vodivosti vzduchu v bezprostrednej blízkosti fólie však dochádza k vybitiu plastu. Prevažná väčšina plastov je elektricky nevodivá a použiteľná pri vysokofrekvenčnom dielektrickom ohreve (spájanie zváraním). [4] [25]

Z mechanických vlastností plastov je oceňovaná hlavne plasticita. Tá je podmienená štruktúrou molekuly. Vďaka tejto vlastnosti je možné tvarovaním, vstrekaním, vytlačovaním a odlievaním plasty spracovávať pri vyšších teplotách na obaly mäkké, ako sú fólie, sieťky, tuby, hadice a pevné, menovite tégliky, krabičky, fľaše a uzávery. Nemenej dôležité vlastnosti sú elasticita, významná pri balení výrobkov do fólií a zmraziteľnosť. Opakovaným zahrevom predtým pretiahnutej a ochladenej fólie je teoreticky možné doceliť pôvodných rozmerov fólie pred pretiahnutím, tzn. 100% zmrštenie. Prakticky to však býva do 80 %. Okrem zníženej plasticity a menšej odolnosti voči pretrhnutiu sa vyznačujú zmršťovacie fólie najmä svojou priehľadnosťou, pevnosťou v ťahu a odolnosťou voči nízkym teplotám, čo z nich robí vysoko atraktívne a funkčne výhodné obaly. U prietážnych fólií je požadovaný efekt dosiahnutý aj bez teploty. [4]

Ďalšou vlastnosťou využívanou pri balení potravín je hydrofóbnosť. Obaly odpudzujúce vodu sa označujú ako nezmáčavé a sú využívané prevažne pri balení mäsa a mäsových výrobkov. Hydrofóbnosťou sa vyznačuje napríklad polystyrén či polyetylén. V obalovej technike je tiež veľmi oceňovaná nepriepustnosť resp. čiastočná priepustnosť pre vodnú paru a funkčné plyny ako kyslík, dusík, oxid uhličitý a etylén. Špecifické sú plasty rozpustné v určitom prostredí (polyvinylalkoholové fólie rozpustné vo vode) a perspektívne z hľadiska ochrany životného prostredia látky na výrobu obalov, ktoré sublimujú vo vzduchu. [25] [26]

Pre použitie plastov, presnejšie termoplastov, je dôležitá schopnosť spájania zváraním. Spájané miesta sa predhrievajú pomocou kondukčného, vysokofrekvenčného, prípadne ultrazvukového ohrevu, pričom určujúcimi faktormi pevnosti spoja sú teplota, tlak a doba pôsobenia. Kvalitu spoja odráža vlhkosť a čistota spájaných povrchov. Pri spájaní plastu

a iného materiálu nie sú požiadavky kladené na maximálnu pevnosť. Takéto obaly slúžia prevažne na otváranie spotrebiteľom. [4] [25]

V potravinárstve sú preferovanými charakteristikami pevnosť, pružnosť, odolnosť, priesvitnosť, zvárateľnosť a nepriepustnosť pre plyny či pary. Týmito vlastnosťami sa vyznačuje napríklad celofán, polypropylén, polystyrén a polyester, preto zaslúžene patria medzi najpoužívanejšie druhy plastov. [4]

2.3 Delenie plastov

Základné delenie plastov vyplynulo z ich správania pri vyšších teplotách. Na základe toho sa plasty rozdeľujú na termoplasty, reaktoplasty a elastoméry. [21]

Termoplasty po zahriatí mäknú a prechádzajú na viskóznou taveninu. V tomto stave sa dajú tvarovať a spracovávať. Ochladením tuhnú do podoby požadovaného výrobku a materiál si svoje vlastnosti uchováva. Tento cyklus je možné urobiť opakovane. [27]

Reaktoplasty nazývané tiež termosety po zahriatí ďalej tuhnú, pretože vyššia teplota urýchľuje tvorbu vnútornej štruktúry trojrozmernej polymérnej siete. Po zosieťovaní polymérov nie je možné ďalšie tvarovanie, pretože tvar je fixovaný zosieťovanou štruktúrou.

Termoplastické elastoméry vykazujú mechanické vlastnosti ako gumi, ale je možné ich opakovane termoplasticky tvarovať. [21] [27] [28]

V obalovej technike sa uplatňujú prevažne termoplasty, ktoré sa môžu spracovávať tvárnením alebo tvarovaním. [5]

Bod varu polymérov je vždy vyšší, než bod resp. teplota degradácie, čo vyplýva z ich vysokej molekulovej hmotnosti. To je dôvod, prečo sa polyméry môžu nachádzať jedine v pevnom a kvapalnom skupenstve. Pravidelnosť usporiadanie makromolekulárnych reťazcov rozdeľuje polyméry na amorfné, ktorých usporiadanie je chaotické, resp. sa nachádzajú v neusporiadanom stave (napr. polyvinylchlorid a polystyrén), a semikryštalické, ktoré obsahujú fázy s reťazcami usporiadanými do pravidelných útvarov (tzv. kryštálov) a zotrvávajú vo vysoko usporiadanom stave až do dosiahnutia teploty topenia kryštalickej fázy T_m . Kryštalizácia spôsobuje zvýšenie tvrdosti, pevnosti a odolnosti voči kvapalinám a zníženie húževnatosti a priepustnosti plynov. Ľahko

kryštalizujúci polymér je polyetylén, polypropylén, polyamid a polyetyléntereftalát. [29] [30] [31]

Teploty skleneného prechodu T_g a teplota topenia T_m sú závislé na ohybnosti a dĺžke polymérnych reťazcov ako aj pevnosti intramolekulárnych väzieb. [31]

Rozdeliť plasty je možné tiež na základe typu reakcie, ktorou vznikli. V takom prípade sa zaraďujú do troch skupín a to polyméry, ktoré vznikli polymeráciou, polykondenzáciou a polyadíciou. [32]

2.4 Výroba plastových obalov

Základom plastov a syntetických vlákien sú makromolekulové zlúčeniny, ktoré vznikajú polyreakciami. Tieto reakcie, nazývané tiež výstavbové, delíme podľa mechanizmu vzniku na polymerizačné, polykondenzačné a polyadičné. [22]

2.4.1 Polymerizácia

Polymerizácia vedie k spájaniu nízkomolekulových cyklických a alifatických zlúčenín s násobnou väzbou do makromolekulového reťazca, ktorý má rovnaké percentuálne chemické zloženie ako východiskový monomér. Typickým znakom polymerizácie je absencia vedľajších produktov. Čiastkové deje polymerizácie, ktoré majú priamy vplyv na rýchlosť a veľkosť vznikajúcich makromolekúl sa nazývajú **iniciácia, propagácia a terminácia**. [33]

Iniciácia je počiatočná fáza polymerizačnej reakcie, ktorej aktivátorom je látka zvaná iniciátor. Rozpadom iniciátora (v dôsledku tepelnej energie, UV- žiarenia, γ - žiarenia, ultrazvuku a pod.) vznikajú voľné reaktívne radikály alebo ióny. Reaktívny radikál okamžite reaguje s prítomným monomérom a stáva sa súčasťou rastového radikálu. Nasleduje predlžovanie reťazca polyméru. [21] [22] [33]

Propagácia je rastová reakcia ovplyvňujúca celkovú dĺžku a rovnomernosť dĺžky vznikajúcich polymérnych reťazcov. Má nízku aktivačnú energiu a väčšinou vyžaduje intenzívne chladenie reakčného zariadenia z dôvodu silnej exotermie. Okrem rastovej, môže dôjsť aj k prenosovej reakcii, kedy na rastúcom reťazci zaniká aktívne centrum a generuje sa častica (monomér, polymér), ktorá iniciuje rast nového reťazca. Pomocou látok so schopnosťou vyvolať prenosovú reakciu je možné regulovať dĺžku reťazca. [22] [33]

Terminácia je posledným štádiom polymerizácie v ktorom dochádza k zániku rastových polymérnych radikálov alebo iónov za vzniku neradikálového produktu. Ukončenie reakcie nastáva priblížením reťazcov alebo spojením aktívnych koncov a translačnou difúziou aktívnych centier. Príkladom radikálovej reakcie je polymerizácia PE. [21]

Okrem radikálovej je známa aj iónová polymerizácia. Tá má nižšiu aktivačnú energiu, prebieha pri nižších teplotách a katalyzuje sa silnými zásadami. Na rozdiel od radikálovej polymerizácie môže prebiehať len medzi monomérmi, ktoré majú substituenty elektrónodonorové alebo elektrónakceptorové. [21] [22]

Kopolymerácia vzniká polymeračnou reakciou zmesi minimálne dvoch rôznych monomérov. Účelnou kombináciou rôznych monomérov sa získavajú polyméry s požadovanými vlastnosťami (fyzikálnymi, chemickými, mechanickými a i.) Usporiadanie stavebných jednotiek (monomérov) vo výslednom kopolyméry môže byť rôzne. Podľa vzájomného naviazania monomérnych jednotiek rozoznávame kopolymér blokový, štatistický, alternujúci alebo očkovaný. [34] [35]

Chemicky najjednoduchší technologický postup výroby polymérov je polymerizácia samotného monoméru tzv. polymerizácia v bloku, ktorou vznikajú najčistejšie polyméry, ale z dôvodu vysokej viskozity polymeračnej zmesi je miešanie a odvádzanie tepla problematickejšie. Po pridaní vhodného rozpúšťadla vznikne roztok polyméru (roztokovou polymerizácie). Častejšie než polymerizácie samotného monoméru v bloku alebo jeho roztoku sa pre technologické výhody vykonáva polymerizácie v emulzii (emulzné polymerizácie) alebo v suspenzii (suspenzná polymerizácie). [36] [37] [38] [39]

2.4.2 Polykondenzácia

Polykondenzácia je stupňovitá výstavbová chemická reakcia medzi dvoma rovnakými alebo rôznymi monomérmi, ktoré obsahujú dva alebo viacero reakčných funkčných skupín. Sledom opakujúcich sa reakcií dochádza k postupnému narastaniu molekulovej hmotnosti. V priebehu reakcie nevzniká iba polymér (polyamid, polyester, polykarbonát, fenolformaldehydové živice), ale i vedľajší nízkomolekulárny produkt (voda, metanol, amoniak). [21]

Charakteristickou črtou polykondenzácie je, že zloženie vchádzajúcich komponentov a výsledného polyméru je rôzne (narozdiel od polymerizácie). [21] [34]

Polykondenzačnú reakciu možno prerušovať a znova obnovovať. Polyméry s relatívne nízkou molekulovou hmotnosťou možno pripraviť tzv. rovnovažnou polykondenzáciou. Príkladom je polyesterifikácia pri ktorej vzniká lineárny polykondenzát a voda. [21]

Nerovnovážna polykondenzácia prebieha pomerne rýchlo, pri nízkych teplotách a jej produkty dosahujú vyššie molekulové hmotnosti. Tak vzniká napr. polyamid. [21]

Počet funkčných skupín monomérov určuje charakter výsledného produktu tejto reakcie. Ak monoméry obsahujú dve funkčné skupiny vznikajú lineárne produkty, pri viacerých funkčných skupinách v monoméroch môžu vzniknúť rozvetvené alebo zosieťované polykondenzáty. [22] [30]

2.4.3 Polyadícia

Polyadícia je stupňovitá výstavbová reakcia pri ktorej funkčná skupina jednej zložky aduje na dvojitú väzbu alebo kruh druhej zložky, preto nedochádza k odštiepeniu nízkomolekulového produktu. Mnohonásobnou adíciou vzniká polymér, má odlišnú od štruktúry vchádzajúcich monomérov. [21]

Zlúčeniny, ktorých molekuly obsahujú násobné väzby alebo sú tvorené kruhmi s malým počtom členov, môžu byť okrem vzájomného spojovania schopné adičných reakcií so zlúčeninami, ktorých molekuly obsahujú vhodné funkčné skupiny. Ak majú tieto zlúčeniny vo svojich molekulách aspoň dve funkčné skupiny, môže mnohonásobnou adíciou vzniknúť polymér. Táto reakcia sa nazýva polyadícia. Jej príkladom je napr. vznik polyuretánov z diizokyanátov a glykolov. Na rozdiel od polykondenzácie je pomerové zastúpenie prvkov v polymére a monoméroch rovnaké. Polyadíciou vznikajú napr. polyuretánové alebo epoxidové živice. [21] [22] [34]

2.5 Plastikárske technológie na výrobu obalov

Výroba plastov (fólií) je komplex prípravných úkonov vedúcich k homogenizácii materiálu (miešanie a miesenie) pred samotným spracovaním vstrekaním, vytlačovaním, lisovaním, vyfukovaním a valcovaním. [40]

2.5.1 Miešanie

Miešanie je operácia vedúca k zníženiu nerovnomernosti a rozdielov v koncentrácii a teplote. Technológia miešania je založená na zmiešaní základného polyméru s prísadami pre zlepšenie vlastností plastu ako sú stabilizátory, plnivá, alebo farbivá, alebo pre

zlepšenie a uľahčenie spracovania, napr. mazivá. V tomto procese dochádza k zmiešaniu minimálne dvoch zložiek, ktoré sa môžu nachádzať v stave tavenín, kvapalín, práškov alebo granúl. Cieľom miešania je dosiahnuť vo výslednom produkte požadovaný stupeň homogenity. Charakter miešacieho procesu závisí od toho, či sú zmiešavané polyméry úplne miešateľné, čiastočne miešateľné, alebo sa jedná o v praxi najčastejšie sa vyskytujúci prípade, a to miešanie úplne nemiešateľných polymérov. Od procesu miešania vo veľkej miere závisí kvalita konečného výrobku. [40] [41]

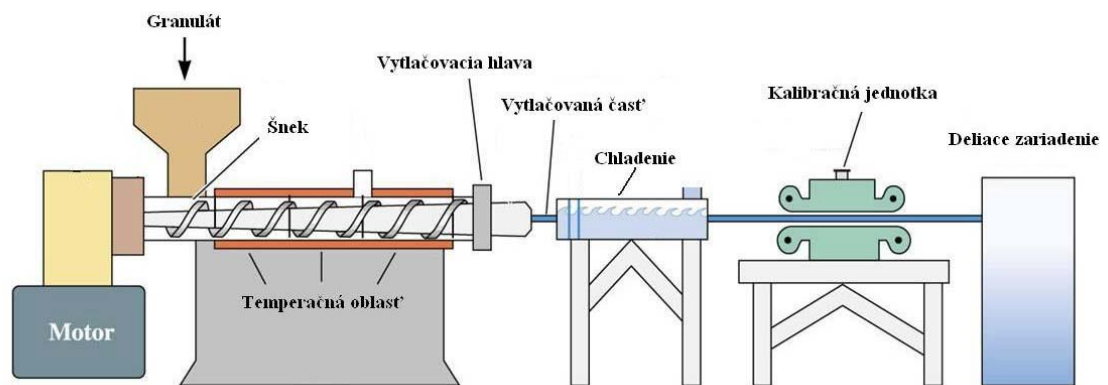
Pre väčšinu plastov končia prípravné úkony procesom **granulácie**, kedy materiál získava tvar granúl, ktorý je vhodný pre ďalšie spracovanie. Granule môžu byť v tvare valčekov, kociek, šošoviek, alebo guľčiek. Pri spracovaní reaktoplastov je prášková hmota spracovaná **tabletováním**. So **sušením**, ako prípravnou operáciou, sa musí počítať v prípadoch u suspenznej alebo emulznej polymerizácie alebo pri granulácii hmoty, kedy prichádza do styku s vodou. [40] [41]

2.5.2 Vytlačanie

Vytlačanie (extrúzia) je technologický proces, pri ktorom dochádza k premene tuhého polymerného materiálu na plastickú hmotu, ktorá je pomocou tlaku vytlačovaná skrz hlavicu a tvarovaná, ochladzovaná, orezávaná a navíjaná na rol. Týmto spôsobom sa najčastejšie vyrábajú trubky, fólie a dosky z polyetylenu (PP), polyetyléntereftalátu (PET), polyamidu (PA), polystyrénu (PS), etylénvinylalkoholu (EVOH) a polyvinylidénchloridu (PVDC). Pre fólie sa na vytlačanie používa širokoštrbinová hlava. Pri koextrúzii je možné napojiť viacero vytlačovacích strojov (materiálov) do jednej vytlačovacej hlavy a vyrobiť tak viacvrstvé fólie a dosky. [42]

V dnešnom priemysle polymérov, sa najčastejšie používa jednozávitový extrudér s hladkou, alebo drážkovanou vnútornou plochou a odplyňovacou zónou pre extrakciu vlhkosti, prchavých látok, a iných plynov. Dvojjzávitové extrudéry sa používajú prevažne ako miešacie zariadenia. [42] [43]

Linku na vytlačovanie fólií (obr. 2) tvorí vytlačací stroj, ktorý zabezpečuje plastifikáciu polyméru a jej dopravu na hlavu zariadenia, kde pretláčaním dostáva želaný tvar a vytlačovacím pásom putuje na chladiaci valec so špeciálnou vnútornou stavbou pre udržiavanie teploty. [43]



Obr. 2 Schéma vytlačovacej linky [42]

2.5.3 Lisovanie

Lisovanie je najstarší, najjednoduchšia a ekonomická najmenej náročná technológia spracovania materiálov. Základom je dvojdielna vyhrievaná forma. Spracovávaný materiál je vložený do dutiny lisovacej formy a fixovaný tvar výrobku vzniká stláčaním hornej časti formy o spodnú. Pre udržanie plastického stavu je potrebné ustavične dodávať teplo. Tento technologický pochod nevyžaduje tekutosť materiálu ani premiestňovanie materiálu na dlhšiu vzdialenosť. Výhodou lisovanie je rýchly cyklus, vysoká efektivita výroby a použitie nižších tlakov. Lisovaním sú spracovávané najmä termoplasty a reaktoplasty. [44] [45]

2.5.4 Vstrekovanie

Vstrekovanie je spôsob tvarovania plastov, pri ktorom je určité množstvo spracovávaného materiálu - vysokohustotného polyetylénu (HDPE), PP, PS, PET, z pomocnej tlakovej komory vystrekované tryskou do uzavretej dutiny kovovej formy, kde chladením tuhne a fixuje svoj finálny tvar. Tlaková komora je súčasťou vstrekovacieho stroja a vstrekaný materiál sa v nej počas cyklu stále dopĺňa. Vstrekovací cyklus ako neizotermický proces tvorí sled presne špecifikovaných úkonov. Začiatok cyklu možno definovať ako okamih zodpovedajúci impulzu k uzavretiu formy. [46]

Výhody vstrekovania sú krátky čas cyklu, schopnosť vyrábať veľmi členité tvary a spracovávať materiál zo skupiny termoplastov i reaktoplastov. Hlavnou nevýhodou sú vyššie investičné náklady, dlhá doba potrebná pre výrobu foriem a neúmerne veľké strojné zariadenie v porovnaní s vyrábaným dielom. [46] [47] [48]

2.5.5 Valcovanie

Valcovanie je technológia, pri ktorej dochádza k formovaniu hmoty polyméru do tvaru fólií a pásov v štrbine medzi dvomi valcami otáčajúcimi sa oproti sebe. Valcovanie je základom niekoľkých technologických operácií. Proces valcovania si vyžaduje presná konštrukcia, nastavenie valcov ako aj ich pevné a stabilné uloženie v ráme. Vzhľadom na viskoelastické správanie sa polyméru prakticky nikdy nepostačuje prechod zmesi len jednou štrbinou, a preto sú pre valcovacie technológie konštruované zariadenia, ktoré pozostávajú zo sústavy valcov, obvyčajne štyroch, kde sa do štrbiny medzi prvé dva valce materiál dávkuje a druhé dva zaisťujú rovnomernú hrúbku fólií. [49] [50]

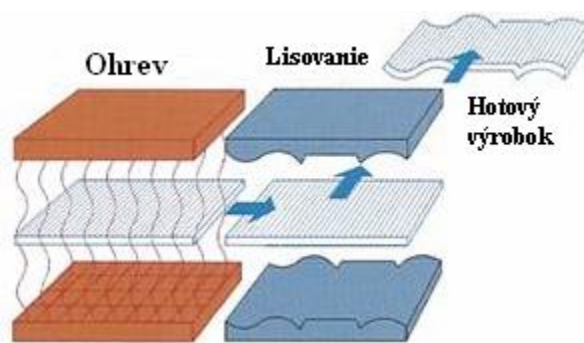
2.5.6 Vyfukovanie

Vyfukovanie je technologický proces, ktorým možno vyrábať plasty z termoplastických materiálov zahriatím do plastického stavu tak, že sa roztavený polymér vytláča vo forme rukávu a ten sa rozfukuje tlakom vzduchu, odťahuje a navíja na rol. Konkrétne, rukáv s hrúbkou steny 0,5 až 2 mm je v plastickom stave nafúknutý stlačeným vzduchom, preto dochádza k jeho dva päť násobnému zväčšeniu. Zároveň je pretiahnutý vlečným zariadením, ktoré spôsobí päť násobné pozdĺžne predĺženie. Takto vyfúknutá fólia má hrúbku steny 0,015 až 0,3 mm. Po ochladení sa materiál navíja. Vyfukovaním sa vyrábajú fólie z nízko hustotného polyetylénu (LDPE), HDPE, PP, PA, PET, PVDC, EVOH a tiež viacvrstvové fólie o rôznej materiálovej skladbe. [51] [52] [53]

2.5.7 Tvarovanie

Tvarovanie je výrobný postup pri ktorom sa fólia, alebo polotovar tvaru dosky z polyvinylchloridu (PVC), PP, PS, alebo PET predhreje na teplotu pri ktorej vykazuje dobrú tvarovateľnosť (blízka teplote topenia) a mechanicky, podtlakom, alebo pretlakom sa formuje tak, že okopíruje tvar duriny formy (obr. 3). Forma je následne ochladená, čím sa tvar výroby fixuje. Tvarovanie má v obalovej technike veľký význam a používa sa k výrobe krytov, nádob, kelímkov, dóz, krabičiek a pod. [42] [54] [55]

Konečnými úpravami plastových výrobkov môže byť zváranie (sáčky, tašky, vrecia), potlač (fólie, téglíky, viečka) a etiketovanie (téglíky, viečka, fľaše). [42]



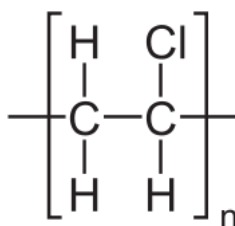
Obr. 3 Mechanické tvarovanie plastov [42]

3 POLYMÉRY POUŽÍVANÉ V POTRAVINÁRSTVE NA VÝROBU OBALOV

V najvyššej miere sa na výrobu obalov používajú polyméry zvané polyolefíny. Polyolefíny sú homopolyméry a kopolyméry uhlíkovodíkov s jednou dvojitou väzbou, tvoriace cca 25% zo svetovej produkcie plastov. Disponujú výbornými bariérovými vlastnosťami voči vlhkosti, dobrou tepelnou zvárateľnosťou a veľmi dobrou priepustnosťou pre permanentné plyny a aromatické látky. Medzi všeobecne najpoužívanejšie polyolefíny patrí polyetylén (PE) a polypropylén (PP). [56]

Ďalšie plasty, rozhodujúce svojimi vlastnosťami o ich využití v obalovej technike, sú etylénvinylalkohol (EVOH), polyvinylchlorid (PVC), polyvinylidénchloridu (PVDC), polystyrén (PS), polyamid (PA) a polyetyléntereftalát (PET). [22] [33]

3.1 Polyetylén (PE)



Obr. 4 Polyetylén (PE)

Polyetylén (obr. 4) je semikryštalická látka, ktorej kryštalická fáza zabezpečujúca pevnosť, tuhosť a tvrdosť tvorí 50 až 85%. Je poddajný, zmrštitel'ný a zvárateľný, biely alebo priehľadný polymér, bez chuti či zápachu, ktorý je navyše fyziologicky neškodný. Je ľahší ako voda, pretože merná hmotnosť polyetylénu je 0,85 až 0,90 g/cm³. Je to jeden z najpoužívanejších polymérov pre výrobu obalov určených pre potraviny. Okrem nízkej ceny sa obľube teší vďaka ďalším výhodným vlastnostiam, ako je napríklad odolnosť voči vode a vodnej pare i priepustnosť pre plyny (O₂, CO₂) a aromatické látky. Tieto vlastnosti polyetylénu sa využívajú pri balení potravín vyžadujúcich dýchanie a zároveň ochranu pred vysychaním (ovocie a zelenina). Do 60°C sa polyetylén nerozpúšťa v žiadnom organickom rozpúšťadle a vďaka odolnosti voči nízkym teplotám (-110°C) sa využíva pri balení mrazených potravín. Tvarovo stále sú výrobky z rozvetveného polyetylénu do cca 90°C a z lineárneho do viac než 100°C. Využitie nachádza pri výrobe fólií, káblov, trubiek, ale aj hračiek a výrobkov určených pre domácnosť. [33] [56] [57]

Pojem polyetylén zahŕňa skupinu látok so značne rozdielnymi vlastnosťami. Vlastnosti jednotlivých druhov polyetylénov závisia od ich štruktúry (molekulovej hmotnosti, usporiadaní merov v reťazci a stupni kryštalinity). [33]

Základné druhy polyetylénu sú nasledovné:

HDPE - (z anglického high - density polyethylene) je lineárny vysokohustotný polyetylén, vyrábaný nízkotlakovým spôsobom. Nerozvetvený lineárny reťazec umožňuje vznik väčšieho množstva kryštalitov, až 60 – 80 %. Má vyššiu teplotu topenia t.j. 135°C a je matnejší. Okrem výrazne vyššej tepelnej odolnosti je oproti LDPE pevnejší, tuhší a tvrdší. Je však menej húževnatý a v prostredí tenzidov či mydiel môže byť náchylný ku korózii pod napätím. [22] [58]

LDPE - (z anglického low - density polyethylene) je rozvetvený nízkohustotný polyetylén, vyrábaný vysokotlakovým spôsobom. Vysoká rozvetvenosť bráni tesnému usporiadaniu makromolekúl, preto obsahuje len 40-50% kryštalitov. Má nižšiu teplotu topenia než HDPE t.j. 112°C a je priehľadnejší. Vzhľadom k ostatným druhom polyetylénov má najnižšiu pevnosť, tuhosť aj tvrdosť. Na druhej strane má vysokú húževnatosť a je veľmi odolný proti korózii za napätia. [33]

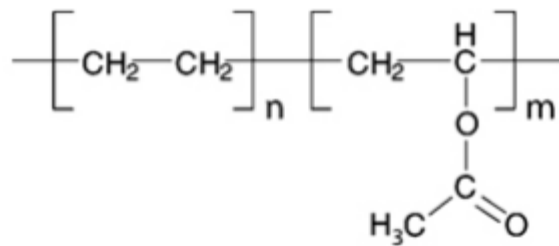
LLDPE- (z anglického linear low – density polyethylene) je lineárny nízkohustotný polyetylén. Vyrába sa podobne ako lineárny vysokohustotný typ, ale do lineárnej molekuly polyetylénu sú v priebehu polymerizácie zabudované tzv. alfa olefiny, ktoré bránia dokonalejšiemu kryštalickému usporiadaniu a sú príčinou nižšej hustoty materiálu. Tento materiál svojimi vlastnosťami tvoria prechod medzi oboma základnými typmi. Hustotou je teda porovnateľný s LDPE a jeho vlastnosti sú kombináciou vlastností HDPE a LDPE. [22] [33]

Ďalšie druhy polyetylénov sú MDPE- strednohustotný, VLDPE- veľmi nízkohustotný, LLDMPPE- metallocenový lineárny nízkohustotný, UHMWPE-ultravysokomolekulový, a XPE- zosieťovaný polyetylén. [33]

Etylén tvorí s radou monomérov kopolyméry. Proces vzniku kopolymérov etylénu sa nazýva radikálová kopolymerácia a prebieha za vysokého tlaku i teploty. Zo súčasne známych kopolymérov etylénu sa najviac komerčne osvedčil kopolymér etylénu s vinylacetátom tzv. **etylénvinylacetát (EVA)**, ktorý sa pre svoju netoxickosť uplatňuje v lekárstve, i na výrobu zmršťovacích fólií určených pre balenie potravín. Hmotnostný podiel vinylacetátu je obvykle okolo 10-40%, zvyšok tvorí etylén. So stúpajúcim obsahom

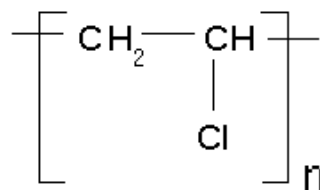
vinylacetátu podstatne klesá teplota topenie EVA, ktorá je 90°C-120°C. Vyšší obsah vinylacetátu v etylén-vinylacetáte spôsobuje väčšiu pružnosť, odolnosť proti vzniku trhlin pod napätím a húževnatosť, no menšiu odolnosť voči vode a chemikáliám a tiež menšej pevnosti v ťahu. Naopak, znížením podielu vinylacetátovej zložky získame vyššiu tvrdosť a stálosť tvaru. [33] [59]

EVA (obr. 5) je priehľadný alebo priesvitný elastomerný polymér vyznačujúci sa gumovou povahou, leskom, svetelnou priepustnosťou a odolnosťou voči vyšším teplotám a stárnutiu. Kvôli vetveniu vinylacetátu do kryštalizácie kopolyméru má len nízku kryštalinitu. Dokáže prijať pomerne veľké množstvo plniva bez negatívneho vplyvu na jeho fyzikálne vlastnosti. V porovnaní s bežným polyetylénom má EVA lepšiu degradačnú a mierne horšiu chemickú odolnosť, ostatné vlastnosti ostávajú podobné polyetylénu. Obalové fólie EVA sú lacné, preto majú v obalovej technike stále miesto. [60] [61]



Obr. 5 Štruktúra kopolyméru EVA

3.2 Polyvinylchlorid (PVC)

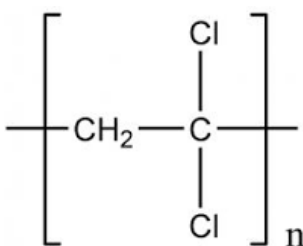


Obr. 6 Polyvinylchlorid (PVC)

PVC (obr. 6) je najvýznamnejší a najpoužívanejší predstaviteľ skupiny vinylových polymérov, vznikajúci polymerizáciou monomérov (suspenznou, emulznou i polymeráciou v monomérskej fáze). Mimoriadne rozšírenie PVC má podstatu v ľahkej spracovateľnosti, schopnosti želatínácie so zmäkčovadlami a v pomerne lacnom spôsobe výroby, ktorého výsledkom je viac alebo menej porézny prášok. Ak sú požadovaným výrobkom fólie, nádoby či hračky, pridávajú sa k PVC počas spracovania zmäkčovadlá. Naopak, bez zmäkčovadiel a teda za použitia stabilizátorov, modifikátorov a mazív sa vyrábajú tvrdé

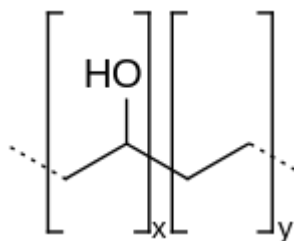
trubky, dosky a pod. Výborne odoláva zásadám a neoxidujúcim kyselinám. S rastúcim obsahom zmäkčovadla klesá chemická odolnosť a vzrastá absorpcia vody, ktorá je pri nemäkčenom polyvinylchloride za bežnej teploty cca 1%. K horším vlastnostiam PVC patrí svetelná a tepelná stabilita. Z mechanických vlastností vyniká pevnosťou v ťahu, prípadne húževnatosťou (niektoré modifikované typy). [33] [62] [63]

Vinylchlorid disponuje schopnosťou kopolymerácie s veľkým počtom monomérov a v prípade napr. vinylidenchloridu aj v akomkoľvek pomere. Vinylidenchlorid polymeruje pod tlakom v suspenzii (alebo emulzii) s peroxidickými iniciátormi podobne ako je to pri polymerácii vinylchloridu. **Polyvinylidénchlorid (PVDC)** je vysoko kryštalický prášok, ktorý je za bežných teplôt odolný voči rozpúšťadlám, kyselinám i zásadám (obr. 7). Je krehký, iba mierne tepelne odolný a nepatrne priepustný pre vodnú paru. Topí sa pri teplote nad 180°C a nad 200°C dochádza k jeho rozkladu. Hlavná oblasť využitia je pri výrobe technických vlákien a fólií. [22] [33]



Obr. 7 Vzorec polyvinylidénchloridu

3.3 Etylén vinyl alkohol (EVOH)



Obr. 8 Etylén vinyl alkohol (EVOH)

EVOH (obr. 8) je kopolymér etylénu a vinyl alkoholu. Tento pružný termoplastický polymér patrí k najdôležitejším materiálom pre priame a nepriame balenie potravín i kozmetických, farmaceutických a zdravotníckych produktov a to hlavne pre svoje výnimočne vysoké bariérové vlastnosti vykazujúce voči plynom (predovšetkým voči kyslíku), aromatickým látkam, rozpúšťadlám a chemikáliám. Na priepustnosť vplyva

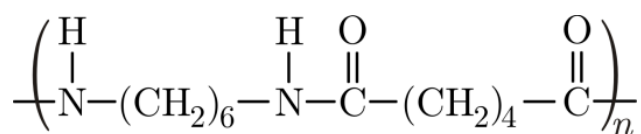
okrem vlhkosti okolia aj pomeru medzi etylénom a vinylalkoholom. Vyšší obsah etylénu v kopolymére etylén-vinylalkoholu (až 47%) sa uplatňuje pri výrobe zmršťovacích a pružných fólií. Nižší (27%) pre fólie s vyššími bariérovými vlastnosťami. EVOH výborne viaže lepidlá a rôzne prísady, preto sa používa na spájanie jednotlivých vrstiev fólií. [22] [61] [64]

V prípade viacvrstvových fólií tvorí vonkajšiu vrstvu zvyčajne vodeodolný PE alebo PP a vnútornou vrstvou je EVOH. PE zaistí dobré spojenie a nenáročné uvoľnenie spotrebného balenia, PS dobrú mechanickú odolnosť vyžadujúcu najmä pri procese transportu a EVOH udrží konštantný pomer plynov, čo je dôležité hlavne pre produkty balené v ochrannej atmosfére. Takéto fólie sú vhodné pre aj pre dlhodobu skladovanú či sterilizovanú potraviny. [64] [65]

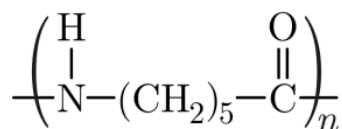
3.4 Polyamid (PA)

Polyamidy sú lineárne polyméry, ktoré vo svojom reťazci okrem metylénových skupín –CH₂– obsahujú aj amidové skupiny –CO-NH–.

Medzi dva celosvetovo najrozšírenejšie polyamidy patrí polyamid 6 a polyamid 66. Majú výbornú schopnosť absorbovať vlhkosť, odolať tukom a minimálne prepúšťať kyslík, oxid uhličitý a aromatické látky. [56] [66]



Nylon 66



Nylon 6

Obr. 9 Chemická štruktúra polyamidových vlákien [67]

3.5 Polykaprolaktam (PA 6)

PA 6 (obr. 9) sa vyrába aniontovou (alkalickou) polymeráciou i hydrolytickou polyadáciou. Polyamid vyrábaný alkalickou polymeráciou je húževnatý, málo horľavý a značne odolný voči oderu i UV-žiareniu. Neodoláva však anorganickým kyselinám ani oxidačným činidlám a podlieha modifikáciám plnivami. Stupeň kryštalinity alkalického polyamidu 6

je okolo 45% . Stupeň polymerácie 300 až 500 je vyšší ako u hydrolytického polyamidu 6. Ten je hygroskopickejší a v bežných rozpúšťadlách nerozpustný. Vyrábajú sa z neho predovšetkým technické a textilné vlákna a podobne ako alkalický, slúži na výrobu rôzneho konštrukčného materiálu. [68] [69]

3.6 Polyhexametylénadipamid (PA 66)

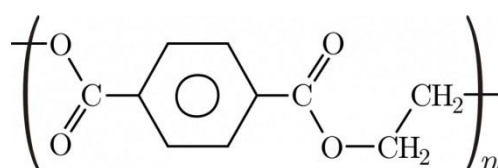
PA 66 (obr. 9) sa vyrába polykondenzáciou hexametylendiamninu a kyseliny adipovej. Polymeračný stupeň PA66 je 100 – 200, má vyššiu teplotu topenia, pevnosť a nižšiu navlhavosť ako PA 6. Spracovaný na fólie sa používa k baleniu potravín, ale časté je aj jeho zvlákňovanie. [66] [68]

3.7 Biaxiálne orientovaný polyamid (BOPA)

BOPA je veľmi odolný, pretože jeho reťazce sú radené vysoko organizovaným spôsobom. Fólie z BOPA sú vynikajúcou bariérou proti kyslíku. Biaxiálne orientovaná fólia je vyrábaná technológiou vytlačovania a následnou biaxiálnou tzn. dvojsovou orientáciou. Polymér sa najprv taví, následne natáhuje – orientuje v smere linky aj v smere priečnom a chladí. Orientácia je buď súčasťou vytlačovacej linky alebo je samostatnou operáciou. Takéto fólie sa vyznačujú vynikajúcimi optickými a bariérovými vlastnosťami a vysokou pevnosťou. [68]

3.8 Polystyrén (PS)

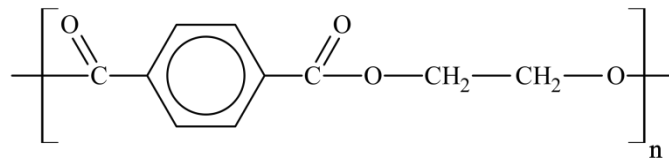
Polystyreén (obr. 10) je jeden z najstarších a najpoužívanejších polymérov. Je tvrdý ale krehký, prepúšťa viditeľné svetlo, má vysoký lesk a výborné elektroizolačné vlastnosti. Za bežných podmienok odoláva oxidácii (nie fotooxidácii), alkoholu, minerálnym olejom a zásadám. Použiteľný je do 75°C. Najlepšie spracovanie polyetylénu je metódou vstrekovania. Mäkčené orientované polystyrénové fólie malastnosti konkurujúce polyetylénovým či polyvinylchloridovým fóliám. Polyetylén sa používa na výrobu nádob, misiek, podnosov, detských hračiek a iného spotrebného materiálu, ako aj v stavebníctve a v obalovej technike. [70]



Obr. 10 Vzorec polystyrénu [70]

3.9 Polyetyléntereftalát (PET)

Polyetyléntereftalát (obr. 11) patří do veľkej skupiny polymérov- polyesterov. Je to termoplastický polyester, ktorý vzniká polykondenzáciou kyseliny tereftalovej a etylénglykolu. PET je predovšetkým určený na výrobu vlákien (textílie, technické tkaniny, laná, ochrana vodičov elektrického prúdu), fliaš (balenie nápojov) a výrobu fólií, ktoré majú v porovnaní s inými termoplastmi najlepšiu mechanickú pevnosť. Odolajú teplote 130°C a ich pružnosť pretrváva až do teploty -70°C. Tieto výborne spracovateľné polyméry disponujú výbornými elektroizolačnými vlastnosťami, obmedzenou priepustnosťou vlhkosti a plynov. Medzi nevýhody polyetyléntereftalátov patrí ale vyššia cena. [70]



Obr. 11 Štruktúrny vzorec PET [70]

4 LEGISLATÍVNE POŽIADAVKY NA OBALY POUŽÍVANÉ V POTRAVINÁRSTVE

4.1 Základné legislatívne požiadavky

Základné legislatívne predpisy platné pre všetky skupiny materiálov a predmetov sú definované v nasledujúcich nariadeniach:

Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1935/2004 o materiáloch a predmetoch určených na styk s potravinami a o zrušení smerníc 80/590/EHS, podľa ktorého požiadaviek by mal byť v súlade každý materiál a predmet určený na styk s potravinami, uvedený na trh, aby bolo možné zabezpečiť vysoký stupeň ochrany ľudského zdravia a záujmov spotrebiteľov. Toto nariadenie definuje rozsah pôsobnosti, všeobecné požiadavky, požiadavky označenia, požiadavky pri uvádzaní na trh, vysledovateľnosť výrobkov, sankčné a kontrolné opatrenia, sankcie atď. Všeobecné požiadavky na materiály a predmety určené pre styk s potravinami plynú zo zásady, že musia byť vyrábané tak, aby za obvyklých a predvídateľných podmienok použitia neuvolňovali do potravín látky v množstvách, ktoré by mohli ohroziť zdravie ľudí, alebo spôsobiť neprijateľné zmeny v zložení potravín, alebo spôsobiť zhoršenie senzorických vlastností. V prílohe tohto nariadenia sa uvádzajú typy materiálov z ktorých môžu byť tieto výrobky vyrábané, medzi ktoré patria aj plasty. [71]

Nariadenie Komisie (ES) č. 2023/2006 o správnych výrobných postupoch materiálov a predmetov určených na styk s potravinami. Toto nariadenie sa uplatňuje vo všetkých odvetviach a na všetkých úrovniach výroby, spracovávania a distribúcie. Kladie požiadavky týkajúce sa správnych výrobných postupov a definuje povinnosti podnikateľského subjektu vyplývajúce zo systému zabezpečenia a kontroly kvality. [72]

Správne výrobné postupy (SVP) sú aspekty kvality, ktoré zabezpečujú dôslednú výrobu materiálov a predmetov a tiež kontrolu s cieľom zabezpečiť súlad s pravidlami, ktoré sa na ne vzťahujú, a normami kvality, ktoré sú vhodné v súvislosti s ich predpokladaným použitím, tak aby neohrozovali ľudské zdravie ani nespôsobovali neprijateľnú zmenu v zložení potravín ani nespôsobili zhoršenie ich organoleptických vlastností (t.j. súlad s požiadavkami č. 3 nariadenia EP a Rady (ES) č. 1935/2004). [72]

System zabezpečenia kvality je celkový súhrn organizovaných a zdokumentovaných opatrení vykonaných so zámerom zaručiť takú kvalitu materiálov a predmetov, ktorá sa požaduje na zabezpečenie súladu s pravidlami, ktoré sa na ne vzťahujú.

System kontroly kvality je systematické uplatňovanie opatrení stanovených v rámci systému zabezpečovania kvality. System kontroly kvality zahŕňa monitorovanie uplatňovania a dosahovania správnych výrobných postupoch a identifikuje opatrenia na nápravu zlyhania pri dosahovaní SVP. [72]

4.2 Špecifické legislatívne predpisy

Špecifickými legislatívnymi predpismi (nariadenia, smernice) sú definované :

- **niektoré typy materiálov a predmetov:** plasty, keramika, regenerovaná celulóza, recyklované obaly, aktívne a inteligentné obaly;
- **niektoré typy zlúčenín, ktoré sa môžu uvoľňovať z určitých typov materiálov a predmetov:** epoxy deriváty (BADGE, BFDGE, NOGE), polyvinylchlorid, N-nitrózoamíny a N-nitrózovateľné látky. [73] [74]

4.2.1 Legislatívne predpisy na určité typy materiálov a predmetov

Smernica 2002/72/ES týkajúca sa plastových materiálov a predmetov určených na styk s potravinami a jej dodatkami 2004/1/ES, 2004/19/ES, 2005/79/ES, 2007/19/ES, 2008/39/ES a Nariadenie Komisie (ES) č. 975/2009 ustanovuje zoznam povolených látok na výrobu plastových materiálov a predmetov, hlavne prídavných látok a monomérov, ich obmedzené použitie, ako aj označovanie a informovanie spotrebiteľov/prevádzkovateľov potravinárskych podnikov o správnom použití týchto materiálov a predmetov.

Smernica sa dotýka [73] [74]:

- plastových materiálov, predmetov a ich častí pozostávajúcich výlučne z plastov,
- plastových viacvrstvových materiálov a predmetov, kde každá vrstva pozostáva výlučne z plastov,
- plastových vrstiev, alebo plastových povlakov, tesnení, vrchnákov, ktoré pozostávajú z dvoch, alebo viacerých vrstiev rôznych druhov materiálov.

Na výrobu plastových materiálov a predmetov je možné používať iba látky, ktoré sú v zozname povolených látok (resp. v provizórnom zozname):

Smernica 82/711/EES (a jej doplnky 93/8/EEC a 97/48/EEC), ktorá ustanovuje základné pravidlá nutné pre migračné skúšky zložiek plastických materiálov a predmetov určených na styk s potravinami. [75]

Smernica 85/572/EES, ktorá ustanovuje zoznam simulátorov používaných pri migračných skúškach zložiek plastických materiálov a predmetov určených na styk s potravinami. [76]

Nariadenie Komisie (ES) č. 282/2008 o recyklovaných materiáloch a predmetoch určených na styk s potravinami, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie (ES) č. 2023/2006 sa uplatňuje iba na plastové materiály a predmety a ich časti, ktoré sú určené na styk s potravinami, a ktoré obsahujú recyklované plasty spracované mechanicky. Zároveň tieto recyklované materiály a predmety zostávajú predmetom smernice 2002/72/ES. [77]

Nariadenie sa neuplatňuje na recyklované materiály a predmety, ktoré sú [77]:

- vyrobené z monomérov a východiskových látok získaných chemickou depolymerizáciou plastových materiálov a predmetov,
- vyrobené z nepoužitých odrezkov a zlomkov vzniknutých pri výrobe plastov v súlade so smernicou 2002/72/ES, ktoré sa recyklujú v tom istom výrobnom podniku alebo používajú v inom podniku,
- používané za plastovou funkčnou bariérou, tak ako stanovuje smernica 2002/72/ES.

Nariadenie Komisie (ES) č. 450/2009 o aktívnych a inteligentných materiáloch a predmetoch, ktoré majú prísť do styku s potravinami, definuje tieto typy materiálov a predmetov a požiadavky na ich umiestnenie na trh, podmienky používania, označovanie a náležitosti vyhlásenia o zhode a podpornej dokumentácie. Ich funkciou je predĺžiť životnosť, zachovať prípadne vylepšiť stav balených potravín a uvoľňovať/absorbovať látky z prostredia do balených potravín a naopak. Funkciou inteligentných materiálov a predmetov je monitorovanie stavu potravín či prostredia obklopujúceho potraviny pomocou indikátorov (teploty, zloženia vnútornej atmosféry, čerstvosti) za účelom získania informácií o kvalite balených potravín počas transportu a skladovania. Zložky, ktoré spôsobujú aktívnu a/alebo inteligentnú funkciu materiálu alebo predmetu musia byť tvorené látkami uvedenými v zozname povolených látok. [78]

4.2.2 Legislatívne požiadavky na niektoré typy zlúčenín

Nariadenie Komisie (ES) 1895/2005 o obmedzení používania určitých epoxy derivátov v materiáloch a predmetoch, ktoré prichádzajú do styku s potravinami. [79]

Smernice 78/142/EES a smernica 81/432 EES sa týkajú materiálov a predmetov, ktoré obsahujú monomérený vinylchlorid a sú určené na styk s potravinami a ustanovujú analytickú metódu na úradnú kontrolu množstva monomérneho vinylchloridu a v materiáloch a predmetoch určených na styk s potravinami a vinylchloridu uvoľňovaného z materiálov a predmetov do potravy. [80] [81]

Smernica 93/11/EES týkajúca sa N-nitrózoamínov a N-nitrózovateľných látok uvoľnených z cumlíkov a sosáčikov vyrobených z elastomérov alebo gummy ustanovuje, že N-nitrozamíny a látky, ktoré majú schopnosť konvertovať na N-nitrozamíny tzv. nitrozujúce látky nesmú byť kvantifikované v slinnom testovacom roztoku. [82]

5 KVALITATIVNE METÓDY ANALÝZY PLASTOVÝCH OBALOV

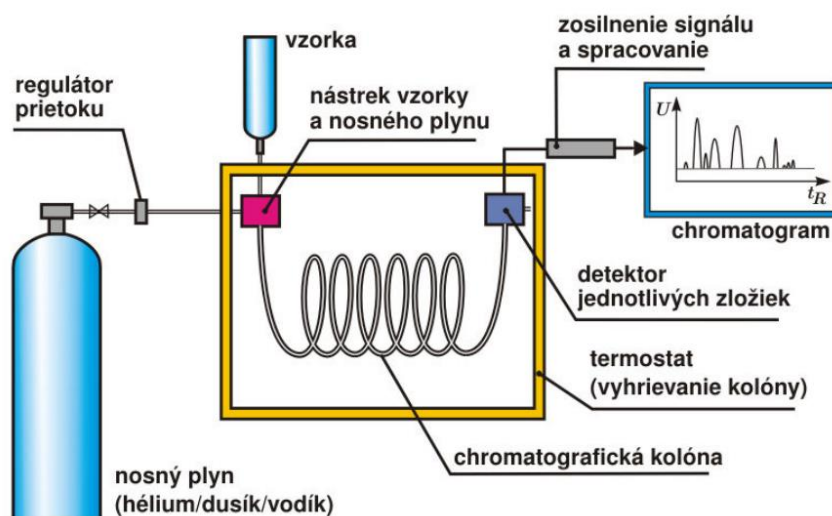
5.1 Plynová chromatografia s hmotnostnou spektrometriou a predradenou pyrolýznou jednotkou (py-GC/MS)

GCMS je analytická metóda, ktorá spája výhody vysokej separačnej schopnosti kapilárnej plynovej chromatografie s vysoko špecifickou schopnosťou rozpoznania analyzovanej vzorky so zameraním na jej štruktúru. [83]

5.1.1 Plynová chromatografia (GC)

Plynová chromatografia je separačná metóda, pomocou ktorej možno analyzovať všetky plynné, kvapalné i tuhé látky, ktoré sú v chromatografických podmienkach prchavé. Pomocou GC možno získať úplnejšie informácie o kvalitatívnom a kvantitatívnom zložení mnohozložkových zmesí. [83]

Podmienkou pre separáciu zložiek zmesi pomocou plynovej chromatografie je, že analyzovaná zmes musí byť plynná, alebo ľahko odpariteľná. Malé množstvo vzorky sa jednorázovo dávkuje cez injektor do prúdu nosného plynu (obr. 12). V injektore sa vzorka odparí a nosným plynom je unášaná do kolóny. V prípade pyrolýznej plynovej chromatografie (py-GC/MS) sa pevná vzorka najskôr spáli v pyrolýzéry a na kolónu putujú jej rozkladné produkty. V kolóne dochádza k separácii zložiek zmesi podľa toho, akú afinitu vykazujú tieto zložky k stacionárnej fáze. Prvá vychádza z kolóny zložka s najnižšou afinitou, ako posledná vychádza zložka s najvyššou afinitou. Výstup už rozdelených zložiek zmesi z kolóny zaznamenáva detektor. Konečným výstupom je chromatografický záznam, ktorý zobrazuje pozíciu vrcholových hodnôt (píkov) prislúchajúcich jednotlivým zložkám zmesi. Ich poloha na časovej osi chromatogramu je mierou kvality zložky, výška vrcholovej hodnoty mierou kvantity zložky v separovanej zmesi. [83]



Obr. 12 Schématický nákres plynového chromatografu [83]

GC predstavuje ideálny prostriedok analýzy organických zlúčenín. Využíva sa napr. pri analýze kontaminantov životného prostredia (voda, pôda, ovzdušie, biologický materiál), vo farmaceutickom priemysle pri výrobe liečiv, v potravinárskom priemysle pri kontrole potravín, pri kontrole spotrebných produktov z hľadiska emisie škodlivín do okolitého ovzdušia, alebo v chemickom priemysle pri výrobe vysoko čistých chemikálií, ako aj v medicínskych aplikáciách pri diagnostike. [83]

5.1.2 Hmotnostná spektrometria (MS)

Hmotnostná spektrometria je metóda využívaná na stanovenie elementárneho zloženia vzoriek, resp. molekúl, z ktorých sa skúmaná vzorka skladá a na identifikáciu jej chemickej štruktúry. Technika má kvalitatívne aj kvantitatívne využitie. Je to napr. identifikácia neznámych látok, určovanie izotopového zloženia prvkov molekúl, alebo stanovenie štruktúry zlúčenín. [84] [85]

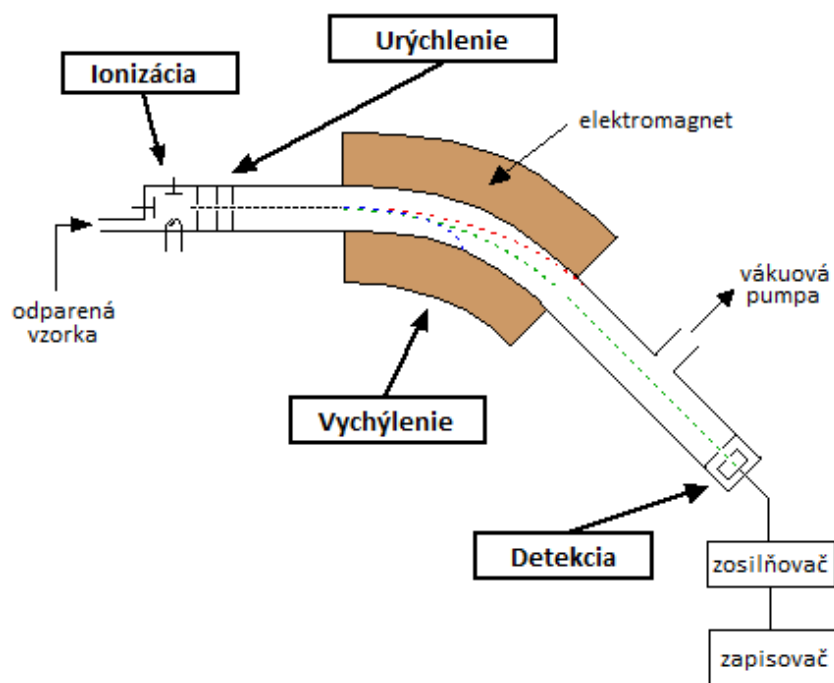
Princípom hmotnostnej spektrometrie je využitie interakcie elektromagnetického poľa s časticami. Zatiaľ čo na elektricky neutrálne častice elektromagnetické pole nepôsobí, na elektricky nabité áno.

Sekvencia krokov metódy MS (obr. 13) je nasledovná:

- **ionizácia** – odparená vzorka v podobe atómov alebo molekúl je v ionizačnej komore ionizovaná tak, že odovzdá jeden alebo viac svojich elektrónov a vznikne pozitívny ión; to platí aj pre prvky a molekuly, ktoré sú za normálnych okolností zápornými iónmi (chlór); elektróny, ktoré v komore bombardujú vzorku, jej dodávajú dostatok energie na to, aby došlo k odovzdaniu elektrónu, pričom väčšina

iónov nesie náboj +1 z dôvodu náročnosti odstránenia ďalších elektrónov z už kladne nabitého iónu;

- urýchlenie – ióny sú urýchlené tak, aby dosiahli rovnakú kinetickú energiu; kladne nabité ióny sú vypudené z ionizačnej komory a prechádzajú cez 3 štrbiny s rôznym urýchľujúcim napätím, čím sa vytvorí súvislý zaostrený lúč;
- vychýlenie - ióny sú následne vychýlené pomocou elektromagnetického poľa podľa ich hmotnosti pričom platí, že čím ľahší ión, tým viac sa vychýli; veľkosť vychýlenia je závislá aj na tom, koľko elektrónov v kroku ionizácie molekula odovzdala; čím je väčší náboj iónu, tým viac sa vychýli; tieto faktory je možné spojiť do tzv. m/z pomeru (pomer hmotnosti a náboja); do detektora sa dostanú len ióny, ktoré nenarazili pri vychýlení do stien prístroja; ióny, ktoré sa dostali do kontaktu so stenou sú neutralizované a odsaté vákuovou pumpou;
- detekcia – zväzok iónov dopadajúcich na detektor je snímaný senzormi; po dopade iónu na detektor dochádza k preskoku elektrónu z detektora na kladne nabitý ión a na detektore tak vzniká elektrický prúd, ktorý je zosilnený a zaznamenaný; čím väčší objem iónov sa dostane do kontaktu s detektorom, tým je aj vyvolaný prúd väčší. [86]



Obr. 13 Schéma fungovania metódy MS [86]

5.2 Infračervená spektrometria s Fourierovou transformáciou (FTIR)

Infračervená spektrometria je analytická metóda založená na sledovaní absorpcie infračerveného žiarenia molekulami. Pri absorpcii žiarenia dochádza ku zmenám rotačne vibračných stavov molekuly. Metóda je vhodná na identifikáciu charakteru štruktúry anorganických látok a organických zlúčenín. Infračervené žiarenie je elektromagnetické žiarenie, ktorého vlnové spektrum je možné rozdeliť na tri časti:

- blízke (od 4 000 do 12 000 cm^{-1}),
- stredné (od 400 do 4 000 cm^{-1}),
- ďaleké (od 10 do 400 cm^{-1}).

Pri absorpcii IČ žiarenia molekulou dochádza k jej prechodu na niektorú vyššiu vibračnú alebo rotačnú hladinu. Z hľadiska analytickej chémie je významné sledovať najmä zmeny vibračných a vibračno-rotačných spektier v blízkej a strednej IČ oblasti. [87]

V modernej IČ spektrometrii sa využívajú FTIR spektrometre, ktoré zhromažďujú dáta vo veľkom rozlíšení a v širokom rozsahu. Na spracovanie údajov veľkej hustoty a množstva sa využíva Fourierova transformácia, teda rozklad signálu do jednotlivých frekvencií. [87] [88]

Technológia využíva lúč, ktorý obsahuje veľké množstvo frekvencií svetla naraz a meria, ktoré spektrum je vzorkou absorbované. Následne je lúč upravený tak, aby obsahoval iné kombinácie frekvencie a prechodom vzorkou vznikne druhý súbor dát. Tento postup sa mnohokrát opakuje. Z nameraných výsledkov počítač spätne odvodzuje absorpciu pre každú vlnovú dĺžku. [87]

Výstupom je grafické zobrazenie funkčnej závislosti energie od vlnovej dĺžky dopadajúceho žiarenia (1.1). Energia môže byť vyjadrená transmitanciou (1.2), ktorá je pomerom intenzity žiarenia, ktoré prešlo skúmanou vzorkou a intenzity žiarenia zdroja, alebo absorbanciou (1.3), ktorej hodnota je dekadickým logaritmom transmitancie. [88]

$$\nu = \frac{1}{\lambda} \quad (1.1)$$

$$T = \frac{I}{I_0} * 100\% \quad (1.2)$$

$$A = -\log T \quad (1.3)$$

kde:	ν	je vlnčet [m^{-1}]
	λ	- vlnová délka [m]
	T	- transmitancia [%]
	A	- absorbancia [-]
	I	- intenzita žiarenia po prechode vzorkou [W/m^2]
	I_0	- intenzita žiarenia zdroja [W/m^2]

Okrem analýzy polymérov, ktorým je venovaná táto diplomová práca je uplatnenie metódy FTIR aj pri štúdiu biologických materiálov, analýzach potravín, sledovaní priebehu chemických reakcií, alebo environmentálnych analýzach. [88]

5.2.1 Vibračné stavy molekúl

Účelom analýzy infračervenou spektroskopiou je identifikovať funkčné skupiny prítomné v molekule, ktoré je možné určiť na základe známeho množstva vyžiarených IČ fotónov a zmeny energie molekuly, ktorá fotóny absorbovala. [89]

Keď molekula absorbuje fotón, získa energiu a prejde z nižšieho vibračného energetického stavu do vyššieho. Najnižší vibračný energetický stav molekuly sa nazýva základný vibračný stav, vyšší energetický stav sa nazýva vybudený vibračný stav. Zvýšenie vibračnej energie molekuly zvyšuje priemernú dĺžku väzby molekuly, čím dôjde k zväčšeniu rozstupov atómov, prípadne k zväčšeniu uhla ohybu atómov. [89]

Namerané vrcholové hodnoty vznikajú z dôvodu prechodu molekuly medzi rôznymi energetickými stavmi. Ak poznáme počiatočnú a konečnú hodnotu energie molekuly, vieme predikovať pozíciu vrcholovej hodnoty na stupnici vlnočtu. Tieto stavy sú dané vibračným kvantovým číslom ν a rotačným kvantovým číslom J . [90]

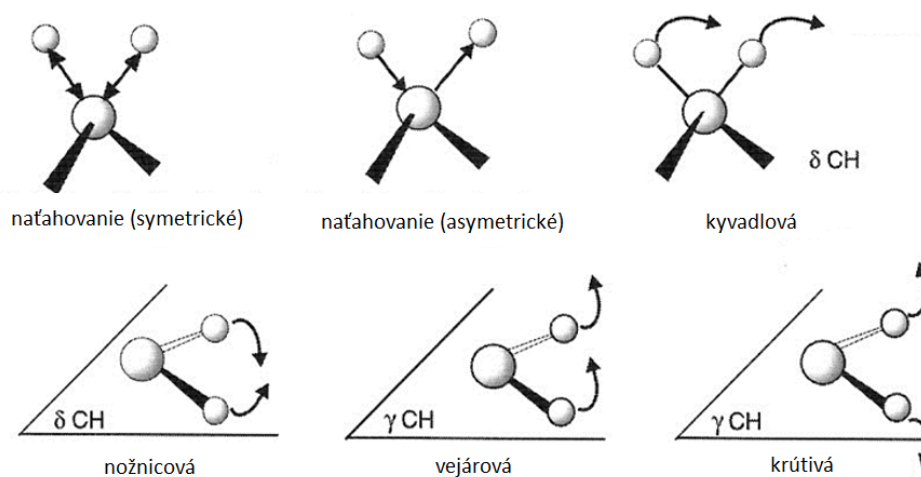
Rotačné spektrá

Vznikajú pri prechodoch molekúl medzi rotačnými energetickými hladinami, ktoré rotujú molekulou ako celkom. Prechody sú doprevádzané pohltením, resp. vyžiaréním fotónu. Rozdiely medzi energiou základného a excitovaných rotačných stavov sa pohybujú na úrovni približne 1 meV. Interval ich vlnových dĺžok je od 0,1 mm do 1 cm. Rotačné prechody vzhľadom na nízke rozdiely hodnôt energií je možné sledovať takmer výlučne

iba pri plynoch, v kvapalivách a pevných látkach dochádza k interakcii molekúl a vo výstupných dátach ich je ťažké identifikovať. [90] [91]

Vibračné spektrá

Vznikajú pri prechodoch molekúl medzi vibračnými energetickými hladinami a v rámci molekuly dochádza k vibrácii jej atómov. Prechody sú doprevádzané pohltením, resp. vyžiarovaním fotónu. Rozdiely medzi energiou základného a excitovaných vibračných stavov sú približne 100-krát väčšie ako pri rotačných stavoch, tzn. okolo 0,1 eV. Interval ich vlnových dĺžok je od 10 nm do 1 cm. Sú preto oveľa jednoduchšie identifikovateľné, spektrum je pásové a pásy prislúchajú rôznym typom vibračných prechodov (Obr. 14). [91]



Obr. 14 Vybrané typy vibračných stavov [92]

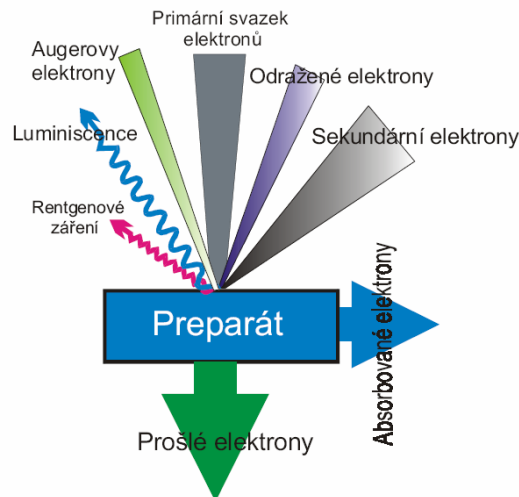
5.3 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

SEM sa typicky používa na vytváranie snímok povrchovej štruktúry preparátu s vysokým rozlíšením priestorovej odchýlky v chemickom zložení preparátu. Využíva sa na získavanie elementárnych máp alebo bodových chemických analýz a najmä na presné meranie veľmi malých objektov až do veľkosti 50 nm. [93]

Skenovací elektrónový mikroskop využíva na snímkovanie lúč vysokoenergetických elektrónov, ktorý je zaostrý priamo na vzorku a na základe interakcie primárneho zväzku so skúmaným povrchom (obr. 15), vzniká dvojrozmerný obraz vzorky zobrazujúci jeho priestorové vlastnosti. [93]

Sekundárne elektróny sú vyrazené z vonkajšej elektrónovej vrstvy atómov preparátu. Majú však len polovičnú energiu než primárny zväzok. Pri dopade elektrónov na preparát sa môže uvoľniť elektrón a po jeho prechode z vyššej energetickej hladiny do vakanácie,

pričom sa uvoľní kvantum energie a dôjde ku emisii Augerových elektrónov či rentgenového žiarenia. Niektoré elektróny môžu vyvolať tiež emisiu fotónov tzv. katódoluminiscenciu. . [93]



Obr. 15 Interakcia primárneho zväzku elektrónov s preparátom [93]

Zo snímkovania je možné získať informácie o vonkajšej textúre vzorky, chemickom zložení, kryštalickej štruktúre a orientácii materiálov tvoriacich vzorku. Zobrazenie povrchu dovoľuje využitie sekundárnych elektrónov s nízkou energiou a rýchlosťou. Povrch obsahujúci vyvýšeniny spôsobuje zvýšenú intenzitu signálu, priehlbiny naopak spôsobujú zníženie intenzity, čím získavame topologický kontrast. [93]

Vznik odrazených elektrónov je závislý od atómového čísla vzorky. Svetlé oblasti obrazu sú miesta s vyšším atómovým číslom, pričom odrazené elektróny je schopné vykresliť aj oblasti s rôznym prvkovým zložením. [93]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

CIELE PRÁCE

Na výrobu obalov určených pre potraviny sa vo veľkej miere využívajú syntetické polyméry. Sú to viacvrstvkové systémy tvorené rôznymi druhmi polymérov a aditív. Takéto systémy, obzvlášť ak sú určené pre styk s potravinami, vyžadujú kontrolu zloženia a kvality. Vhodnou metódou identifikácie zložiek zmesi je hmotnostná spektrometria a v prípade tuhých vzoriek (fólií), najlepšie v spojení s plynovou chromatografiou pred ktorú je zaradená pyrolýzna jednotka.

V zadaní diplomovej práce boli definované ciele experimentálnej časti nasledovne:

- vypracovať a optimalizovať metodiku pre analýzu zloženia viacvrstvových bariérových fólií pomocou metódy plynovej chromatografie v kombinácii s hmotnostným spektrometrom a predradeným pyrolýznym rozkladom vzoriek (py-GC/MS);
- charakterizovať skúmané vzorky pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR);
- získané poznatky spracovať a zdiskutovať.

6 POUŽITÉ VZORKY A PRÍSTROJE

V experimentoch boli použité presne definované homogénne jedno i viacvrstvomé fólie, vytvorené za účelom výroby obalov s vysoko bariérovými vlastnosťami. Fólie dodala firma INVOS s.r.o, zaoberajúca sa výrobou obalových materiálov a flexotiskom.

Pri viacvrstvomých fóliách je dôležité zloženie, poradie a hrúbka jednotlivých vrstiev. Do styku s potravinou musí prichádzať len zdravotne nezávadný materiál, preto sa na vnútornú stranu viacvrstvomovej fólie volí polyetylén, polypropylén a polyetyléntereftalát. Vonkajšiu stranu by mal tvoriť polymér vyznačujúci sa dobrou odolnosťou proti UV žiareniu, oderu, rozpúšťadlám, olejom, vode atď. Niektoré materiály (PE, PA, EVOH) majú medzi sebou zlú priľnavosť, preto je pri ich spájaní potrebná špeciálna adhezívna vrstva tzv. Tie vrstva“ aplikovaná ako tenký film.

Fólie použité v experimente obsahovali jednu až päť vrstiev a boli označené skratkami polymérov tvoriacich jednotlivé vrstvy nasledovne:

- 1) PE
- 2) BOPA- PE
- 3) PE-PA-PE
- 4) PE-EVOH-PE
- 5) PE-EVA-PVDC-EVA-PE

1-vrstvomá fólia PE

Polyetylénová vyfukovaná fólia tvorená jednou vrstvomou pozostávajúcou zo 75% LDPE polymérom ExxonMobil™ LD150AC a z 25% LLDPE polymérom ExxonMobil™ LL1001XV. Táto fólia bola vyrobená na monovrstvomvej linke Macro & Engineering Canada. Jedná sa o fóliu bez chuti a zápachu, odolnú voči mrazu i vysokým teplotám. Prídavok LLDPE k LDPE zlepšuje zvárateľnosť a znižuje cenu fólií.

2-vrstvomá fólia BOPA-PE

Laminovaná fólia zložená z dvoch vrstiev, konkrétne biaxiálne orientovaného polyamidu (v hrúbke približne 15 μm) a polyetylénu, spojených adhezívnom vrstvomou polyuretánového lepidla. BOPA bol vyrobený na špeciálnej linke firmou MF-Folien GmbH. Vyznačuje sa vynikajúcimi optickými a bariérovými vlastnosťami voči kyslíku.

3-vrstvové fólie PE-EVOH-PE

Fólia tvorená tromi vrstvami, kde sa medzi krycou vrstvou polyetylénu nachádzala vrstva 38 mólového etylvinylalkoholu s funkciou bariéry proti kyslíku. Spojenie polárneho EVOH a nepolárneho PE zabezpečuje špeciálna adhezívna vrstva tzv. „Tie vrstva“. Jedná sa o Tie vrstvu vhodnú pre EVOH ale jej konkrétne zloženie je výrobným tajomstvom firmy INVOS s.r.o. Fólia bola vyrobená na koextrúžnej vyfukovacej linke.

3-vrstvová fólia PE-PA-PE

V tomto prípade sa jedná o koextrudát od firmy UBE Engineering Plastics, S.A typu 5034FDX40, ktorý bol vyrobený na koextrúžnej vyfukovacej linke. Polyamid bol medzi vrstvy polyetylénu pripojený špeciálnou Tie vrstvu vhodnou pre PA.

5-vrstvová fólia PA-EVA-PVDC-EVA-PE

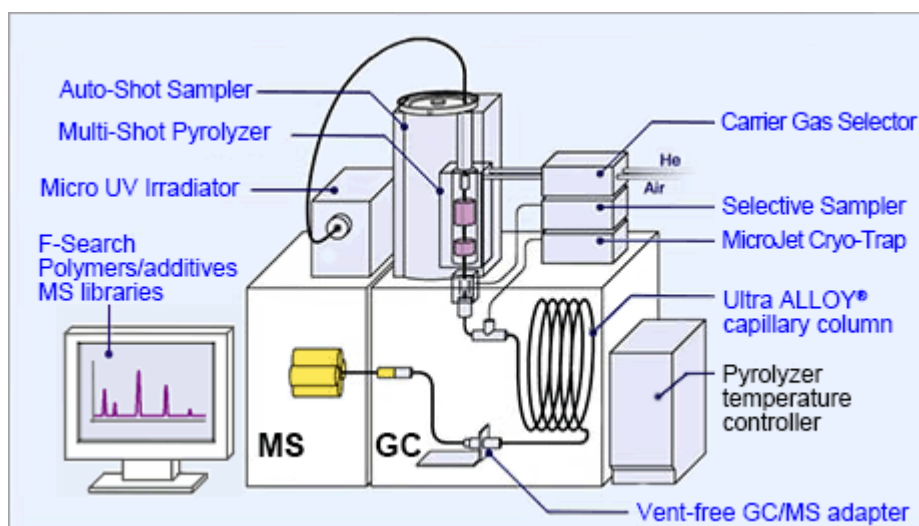
Fólia vyrobená na linke s úpravou vyfukovacích hlavíc pre enkapsuláciu PVDC. Medzi EVA a PVDC bola aplikovaná vrstva enkapsulačného Tie, preto by sa technicky dalo o tejto fólii hovoriť ako o 7-vrstvovej s poradím jednotlivých vrstiev PE-EVA-enkapsulačný tie-PVDC-enkapsulačný tie-EVA-PE. PVDC typu Saran od firmy Dow Chemicals bol do fólie pridaný kvôli dobrým bariérovým vlastnostiam voči kyslíku a vodnej pare.

7 EXPERIMENTÁLNE METÓDY

Zloženie viacvrstvových bariérových fólií používaných na balenie potravín bolo hodnotené spektrometrickými metódami a skenovacím elektrónovým mikroskopom pre stanovenie kvalitatívnych charakteristík.

7.1 Py-GC/MS

Plynová chromatografia (GC) v spojení s hmotnostným spektrometrom (MS) reprezentuje výbornú kombináciu dvoch analytických metód, vhodných na analyzovanie viacvrstvových fólií. GC separuje zložky zložitej zmesi v určitom čase, ktoré sú následne jednoznačne identifikované pomocou MS (obr. 16).



Obr. 16 Pyrolýzna plynová chromatografia s hmotnostným spektrometrom a príslušenstvom [94]

Predradená pyrolýzna jednotka EGA/PY-3030D (obr.17) určená na splynutie akýchkoľvek kvapalných i pevných materiálov je akousi vertikálnou mikropecou. Tepelná kapacita keramického vykurovacieho telesa zvyšuje rýchlosť zahrievania a chladenia a disponuje širokým rozhraním pyrolýznych teplôt od izbovej teploty až do 1050°C. Výsledkom pyrolýzy sú ľahšie produkty detekovateľné GC/MS.



Obr. 17 Pyrolyzér EGA/PY-3030D [95]

Tab. 1 Parametre GC/MS

Parametre GC	Parametre MS
teplota injektoru: 300°C	teplota iontového zdroja 270°C
nosný plyn: hélium	teplota rozhrania 300°C
tlak: 75 kPa	ionizačná energia 70 eV
celkový prietok: 85,6 ml/min	data zbierané v intervale 50 - 1000 m/z (hmota/náboj)
prietok kolóny: 1,35 ml/min	
mód: 1:60	

Množstvá vzoriek navážených pre potreby splynenia v pyrolyzéry a k prevedeniu experimentu, sú zobrazené v tab. 1. Pre potreby analýzy bolo potrebné použiť vzorky v množstve cca 1-2 mg. Presné navážky sú uvedené v tab. 2.

Tab. 2 Vzorky použité pre py-GC/MS a ich navážky

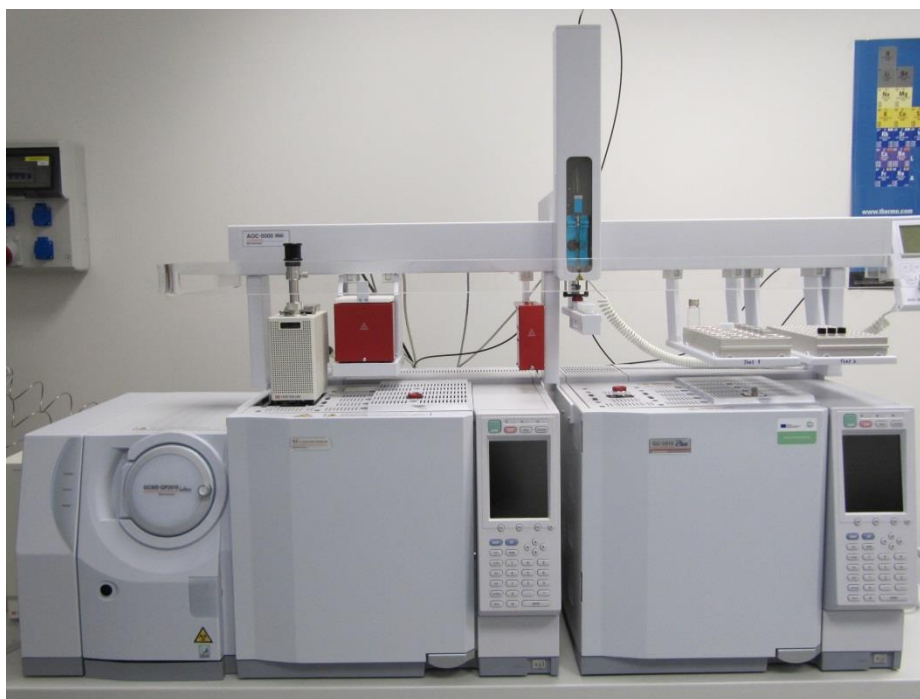
Vzorka	Navážka (mg)
PE	1,689
	1,602
PE-PA-PE	1,643
	1,634
PE-EVOH-PE	1,645
	1,630
BOPA-PE	1,720
	1,027
PE-EVA-PVDC-EVA-PE	0,984
	0,956

Odvážené množstvá plastových fólií, umiestnené v kelímku a upevnené držiakom boli vložené do pyrolýznej jednotky EGA/PY 3030D, kde došlo pri teplote 650°C po dobu 2 minút k ich spáleniu, separácii na plynovom chromatografe a následnej detekcii hmotnostným detektorom GC/MS–QP 2010Ultra (obr. 18).

Prúd nosného plynu - hélia (mobilná fáza) unášal rozkladné produkty v plynnom stave do kolóny. Stacionárnu fázu predstavovala náplň kolóny tvorená z 5% diphenylom a z 95% dimetylpolysiboxanom. Zvolená 30 m dlhá kapilárna kolóna ULTRA ALLOY s priemerom 0,25 mm a hrúbkou filmu 0,25 μm mala počiatočnú teplotu 40°C vo výdrži 1 minútu. Následne teplota vzrastala o 15°C každú minútu až do teploty 330°C, ktorú si udržala 13 minút.

Nástreky vzoriek a priebeh analýzy sa riadil pomocou softvéru RealTime Analysis, výstupy pomocou softvéru Postrun Analysis.

Meranie prebehlo dvakrát vedľa seba. Výsledné pyrogramy boli pri porovnaní bez výraznejších odchýlok, čo potvrdilo presnosť analýzy a pripúšťalo ďalšie kroky experimentu. Na vyhodnocovanie výstupných pyrogramov bol použitý program GC MS solution, Version 2.71 a knižnica spektier NIST11.

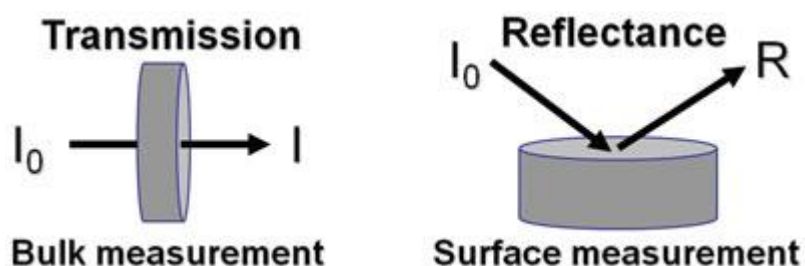


Obr. 18 Hmotnostný spektrometer s plynovou chromatografiou GCMS-QP 2010Ultra [96]

7.2 FTIR

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformáciou umožňuje na základe prezencie či absencie špecifických skupín zisťovať chemické zloženie skúmanej vzorky. Hlavnou výhodou tejto metódy je ekonomická dostupnosť a jednoduchosť.

Analýza bola uskutočnená na prístroji NICOLET iS5 od firmy Thermo Scientific s nastavcom iD1 transmission na meranie prechodu lúčov skrz vzorku a nastavcom iD5 ATR na meranie zoslabenej úplnej reflexie, kedy žiarenie preniká len niekoľko mikróv do povrchu vzorky (obr. 19 a obr. 20). Na vyhodnocovanie bol použitý softvér OMNIC 7.



Obr. 19 Rozdiel medzi technikou ATR a transmisíou [97]



Obr. 20 Prístroj NICOLET iS5 s iD1 transmission od firmy Thermo Scientific [98]

Zoslabená úplná reflexia (ATR)

Jednotlivé vzorky boli merané na Zn-Se (zinkovo-selénovom) kryštáli v horizontálnom usporiadaní pri 64 skenoch. Vzorky fólií boli nastrihané na štvorčeky veľkosti cca 2 x 2 cm a z oboch strán hodnotené pomocou ATR kryštálu, s ktorým boli v tesnom kontakte, aby mohlo do hĺbky niekoľkých mikróv od povrchu analyzovanej vzorky prenikat' žiarenie a vyvolať interakciu. Výsledky tejto rýchlejšej, presnej a citlivejšej metódy, ktorá je výborným

pomocníkom pri testovaní neznámych vzoriek, predstavujú dobrý základ pre ďalšie stanovovania.

Transmitancia (TRANS)

Fólie o veľkosti cca 2 x 2 cm boli upevnené v držiачiku a ten vložený do pevného horčíkovo-zliatinového rámu. Po uzavretí pohyblivých dierok bola vzorka vystavená žiareniu, ktoré na rozdiel od ATR prechádza skrz celú vzoru a umožňuje tak identifikáciu skupín obsiahnutých v celej zložitej viacvrstvovej fólii.

Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Skenovacia elektrónová mikroskopia, ktorá je vhodná k pozorovaniu rôznych povrchov disponuje veľkou hĺbkou ostrosti, vďaka ktorej sú finálne dvojrozmerné fotografie veľmi zreteľné. Experimentálne pozorovanie prebiehalo pod mikroskopom holandskej značky Phenom Pro od firmy Phenom World.



Obr. 21 Stolné zobrazovacie zariadenie – skenovací elektrónový mikroskop Phenom Pro [98]

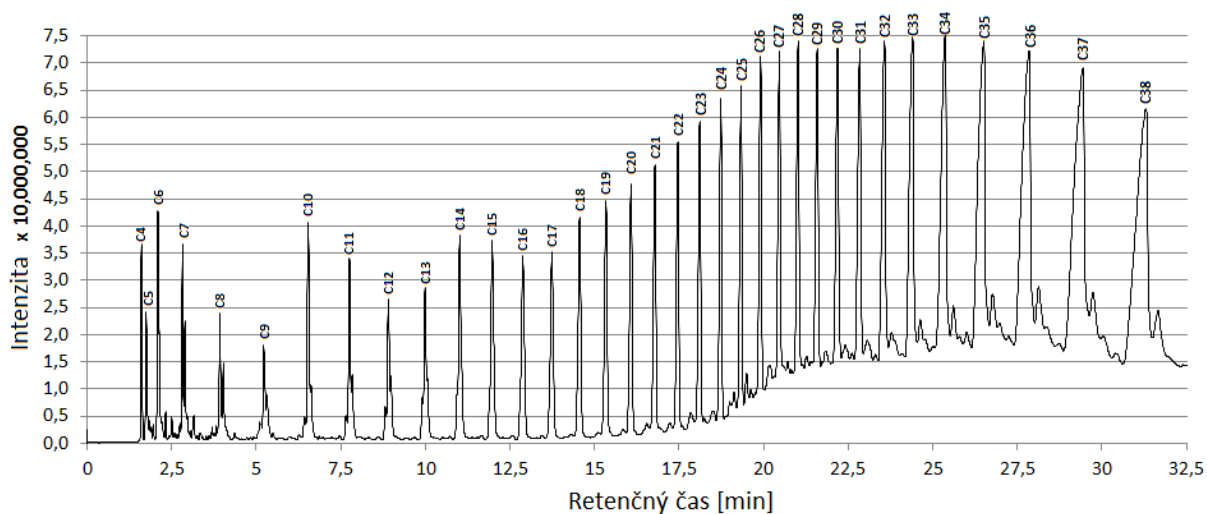
Polymérne fólie boli najprv ponorené do tekutého dusíka za účelom podchladenia pod teplotu skleneného prechodu. Skrehnuté fólie boli ohýbaním lámané a zlomenou stranou nahor nalepené na hliníkový terčik za použitia obojstrannej uhlíkovej lepiacej pásky. Po vložení do mikroskopu sa skoro okamžite na obrazovke objavil optický obraz vzorky. Prístroj umožňoval jednoduché nastavenie obrazových parametrov ako kontrast a zväčšenie.

8 VÝSLEDKY A DISKUSIA

8.1 py-GC/MS

LDPE

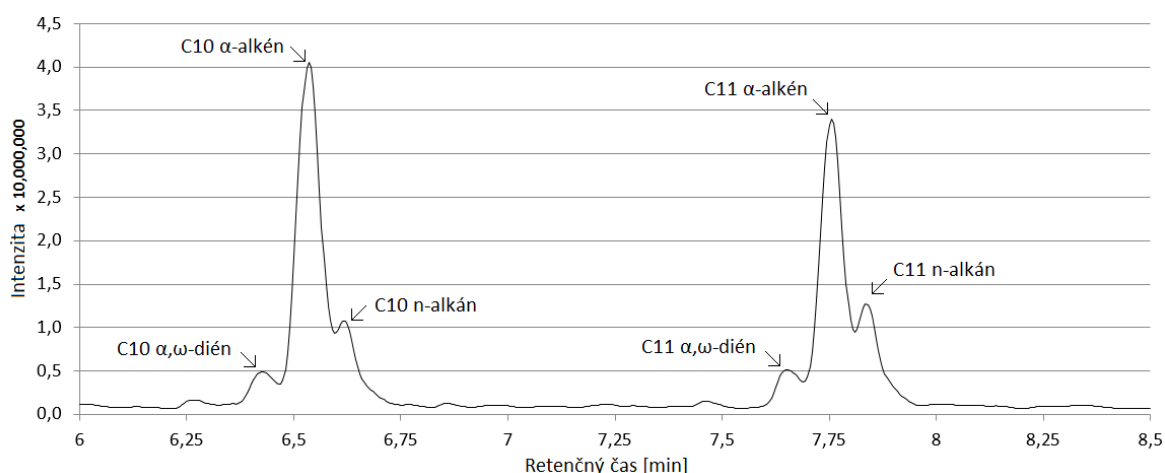
Typický pyrogram PE obsahuje uhlíkové reťazce rôznych dĺžok (na pyrograme vyobrazené ako jednotlivé píky), ktoré sú výsledkom separácie zložiek v pebiehajúcom čase a ktoré je možno jednoznačne identifikovať (tab. 3).



Obr. 22 Chromatogram LDPE tvorený degradačnými produktami C4 až C38

Každý pík v pyrograme je tvorený tripletom resp. trojicou -dién, -alkén, -alkán, čo je v súlade s procesom tepelného štiepenia, ktorý sa dá vysvetliť pomocou mechanizmu voľných radikálov, kedy v prípade pyrolýzy polyolefínu, ktorý obsahuje iba C - C a C - H väzby, zahŕňa iniciačný krok rozštiepenia makromolekulového reťazca s následnou stabilizáciou takto získaných voľných radikálov. Vodík uvoľnený zo susedných molekúl vytvára novú stabilnú C - H väzbu a nové sekundárne voľné radikály, ktoré sa potom môžu podrobiť β -štiepeniu za vzniku nenasýtených koncových skupín. Teoretický model pre tepelný rozpad polyetylénu detailne popisuje Peréz a kol. vo svojom článku [99].

Po priblížení časti pyrogramu v oblasti píkov C10 a C11 (obr. 23) možno vidieť triplety n-alkánov, α -alkénov a α,ω -alkanediérov, ktoré ako uvádza Rizzarelli a kol. [100] sú pre degradáciu LDPE charakteristické. Túto skutočnosť potvrdil aj Lund a kol. [101], ktorý uvádza, že výsledkom pyrolýzy HDPE a LDPE je chromatogram obsahujúci uhlíkové reťazce so sériou homológnych tripletov skladajúcich sa z n - alkyldiérov, n - alkénov, a n - alkánov.



Obr. 23 Pyrogram v oblasti retenčných časov 6 min. - 8,5 min.

Degradačné produkty LDPE predstavujú látky s počtom uhlíkov 4 až 38. Píky C4 až C22 odpovedajú konkrétnym látkam a ich molekulová hmotnosť, ako aj relatívne plochy vyjadrené v percentách, sú uvedené v tab. 3.

Látky, ktoré vo svojom reťazci obsahujú vyšší počet uhlíkov, tzn. 22 až 38, nie je možné pomocou knižnice spektier identifikovať z dôvodu vyšších teplôt a možnej rekombinácie produktov pyrolýzy s narastajúcim časom analýzy.

Tab. 3 Degradačné produkty LDPE (index ^a - dién, ^b - alkén, ^c - alkán), Mw=molekulová hmotnosť, Rt=retenčný čas

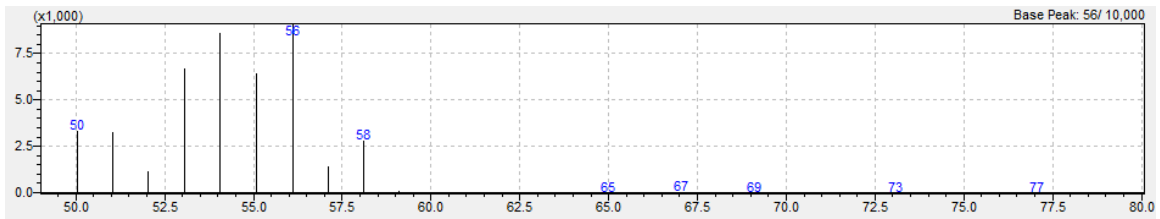
Číslo píku	Názov	Vzorec	Mw	Relatívna plocha píku [%]	Rt
C4	2-Butene	$\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2$	56	0,73	1,606
C5	Cyclopentane	C_5H_{10}	70	0,61	1,743
C6	1-Pentene, 3-methyl	$\text{CH}_2\text{=CH(CH}_2)_3\text{CH}_3$	84	1,50	2,090
C7 ^b	1-Heptene	$\text{CH}_2\text{=CH(CH}_2)_4\text{CH}_3$	98	0,72	2,817
C7 ^c	Hexane, 3-methyl	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	100	0,46	2,890
C8 ^a	1,7-Octadiene	$\text{CH}_2\text{=CH(CH}_2)_4\text{CH=CH}_2$	110	0,04	3,820
C8 ^b	1-Octene	$\text{CH}_2\text{=CH(CH}_2)_5\text{CH}_3$	112	0,64	3,925
C8 ^c	Octane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	114	0,37	4,024
C9 ^a	1,8-Nonadiene	$\text{CH}_2\text{=CH(CH}_2)_5\text{CH=CH}_2$	124	0,14	5,100
C9 ^b	1-Nonene	$\text{CH}_2\text{=CH(CH}_2)_6\text{CH}_3$	126	0,60	5,220
C9 ^c	Nonane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	128	0,25	5,320
C10 ^a	1,9-Decadiene	$\text{CH}_2\text{=CH(CH}_2)_6\text{CH=CH}_2$	138	0,12	6,426

C10 ^b	1-Decene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	140	1,46	6,535
C10 ^c	Decane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	142	0,24	6,618
C11 ^a	1,10-Undecadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}_2$	152	0,16	7,651
C11 ^b	1-Undecene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	154	1,14	7,756
C11 ^c	Undecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	156	0,38	7,837
C12 ^a	1,11-Dodecadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}=\text{CH}_2$	166	0,20	8,813
C12 ^b	1-Dodecene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	168	0,89	8,907
C12 ^c	Dodecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	170	0,35	8,984
C13 ^a	1,12-Tridecadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$	180	0,25	9,906
C13 ^b	1-Tridecene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	182	0,97	9,991
C13 ^c	Tridecane	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	184	0,32	10,056
C14 ^a	1,13-Tetradecadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}=\text{CH}_2$	194	0,19	10,970
C14 ^b	1-Tetradecene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$	196	1,66	11,016
C15	1-Pentadecene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	210	1,90	11,976
C16	1-Hexadecene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$	224	1,87	12,879
C17	1-Heptadecene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	238	1,84	13,741
C18	1-Octadecene	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	252	1,99	14,560
C19	5-Nonadecene	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	266	2,04	15,339
C20	3-Eicosene	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	280	2,10	16,079
C21	1-Heneicosanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{OH}$	312	2,24	16,785
C22	1-Heneicosyl formate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{OCH}=\text{O}$	340	2,25	17,464
C23	-	-	-	69,38*	18,113
-					-
C38					31,305
Súčet relatívnych plôch pík				100	

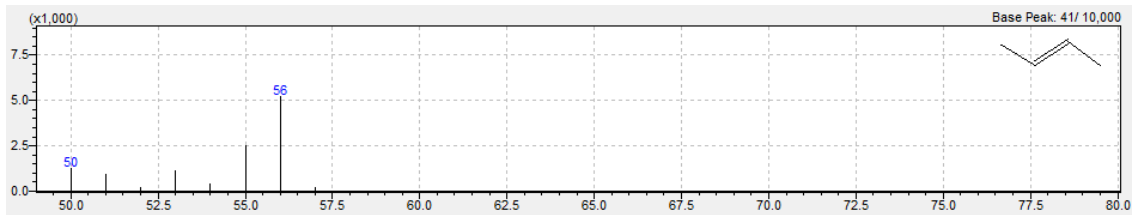
* \sum pík C23 – C38

LDPE degračné spektrá jednotlivých pík

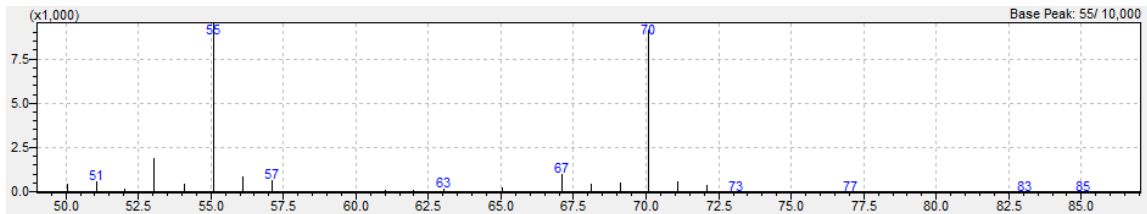
Spektrá degračných produktov LDPE C4 až C22 získaných experimentálne sú porovnané so spektrami knižnice NIST na nasledujúcich obrázkoch (obr. 24 – obr. 89)



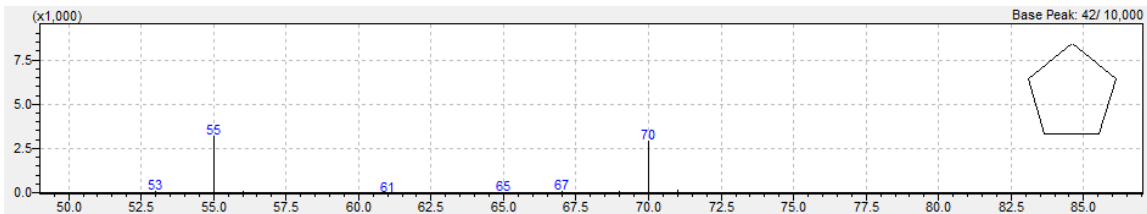
Obr. 24 Experimentálně získané spektrum C4 degradačního produktu LDPE



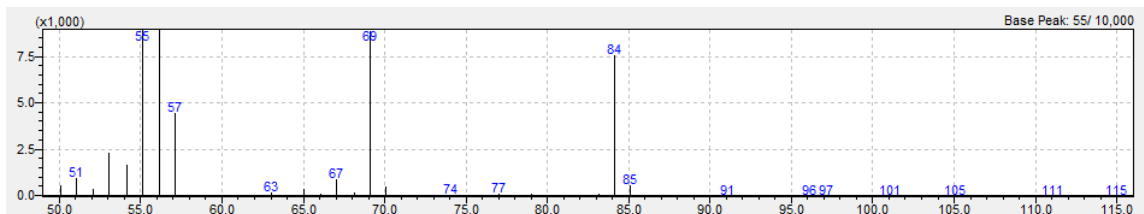
Obr. 25 Spektrum C4 degradačního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



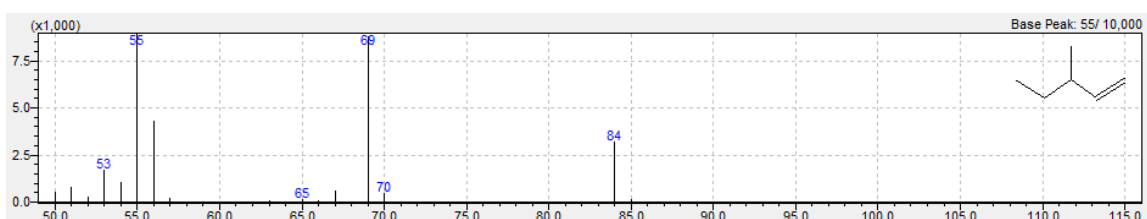
Obr. 26 Experimentálně získané spektrum C5 degradačního produktu LDPE



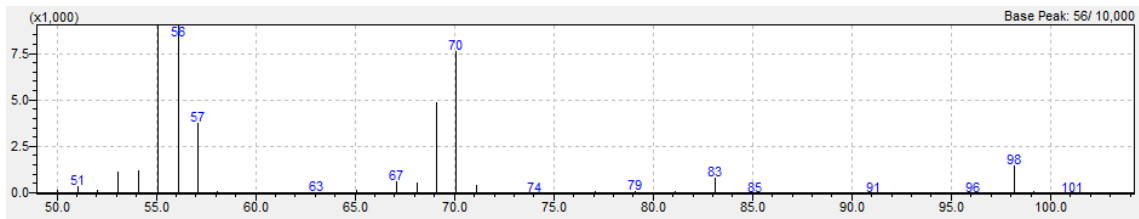
Obr. 27 Spektrum C5 degradačního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



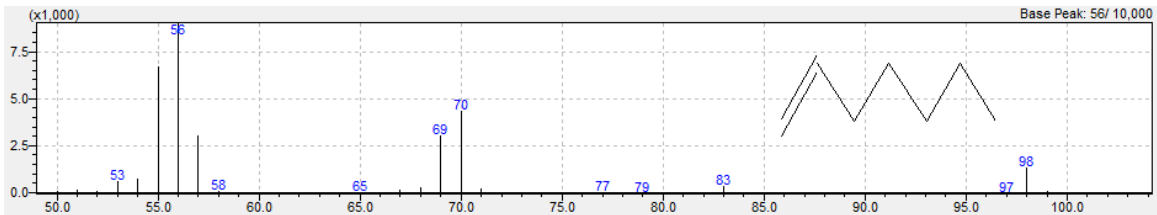
Obr. 28 Experimentálně získané spektrum C6 degradačního produktu LDPE



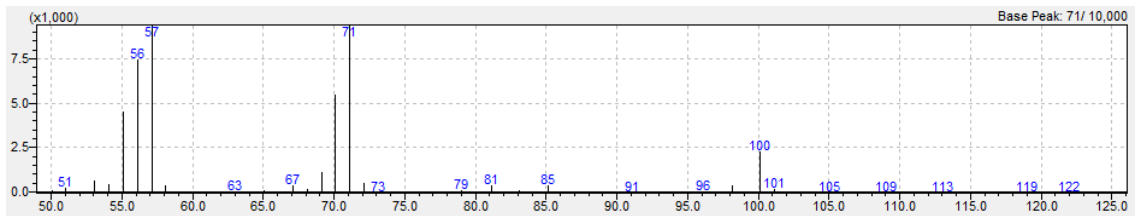
Obr. 29 Spektrum C6 degradačního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



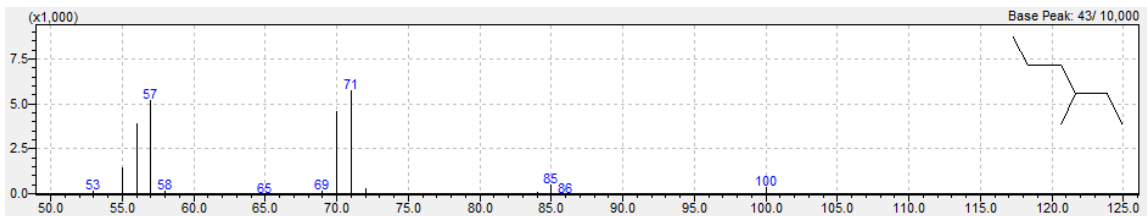
Obr. 30 Experimentálně získané spektrum C7^b degračního produktu LDPE



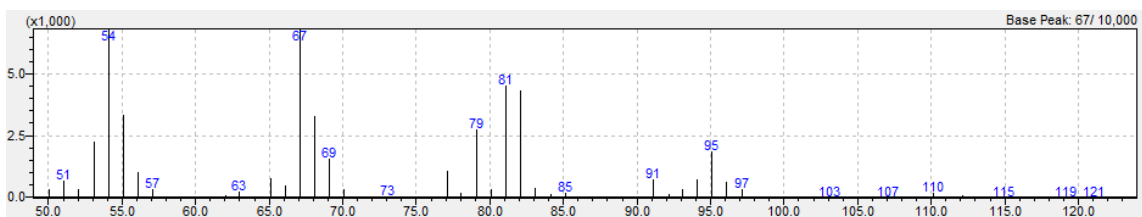
Obr. 31 Spektrum C7^b degračního produktu LDPE podle knihnice spektrů NIST



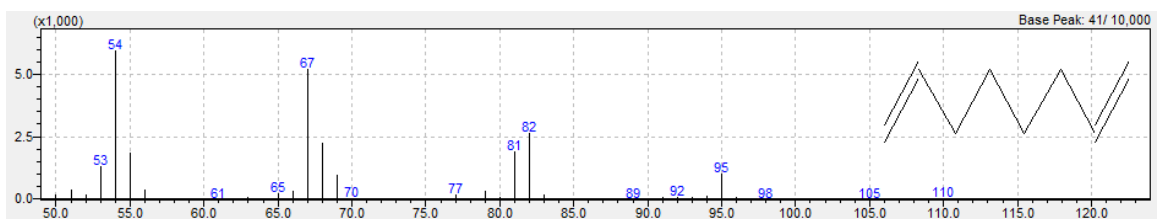
Obr. 32 Experimentálně získané spektrum C7^c degračního produktu LDPE



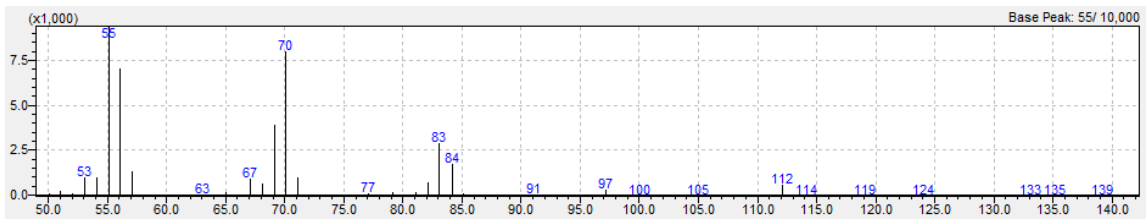
Obr. 33 Spektrum C7^c degračního produktu LDPE podle knihnice spektrů NIST



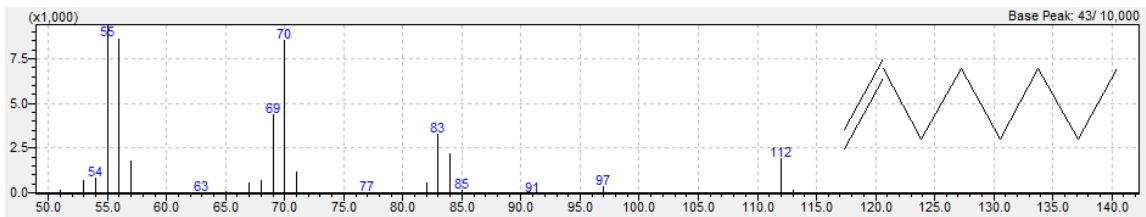
Obr. 34 Experimentálně získané spektrum C8^a degračního produktu LDPE



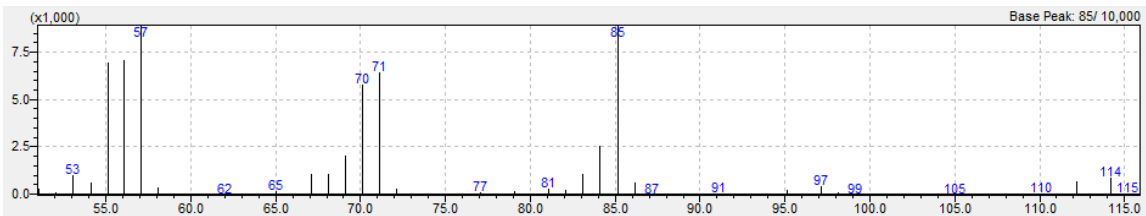
Obr. 35 Spektrum C8^a degračního produktu LDPE podle knihnice spektrů NIST



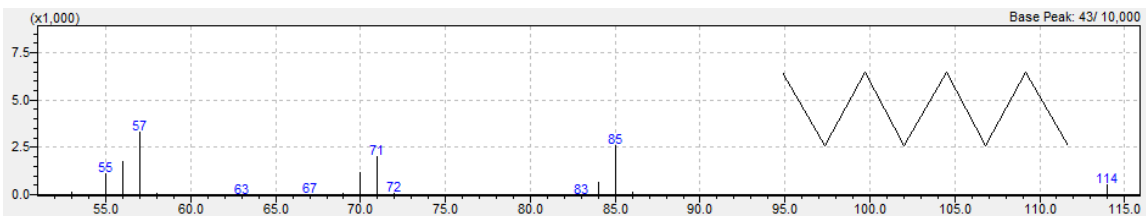
Obr. 36 Experimentálně získané spektrum C8^b degračního produktu LDPE



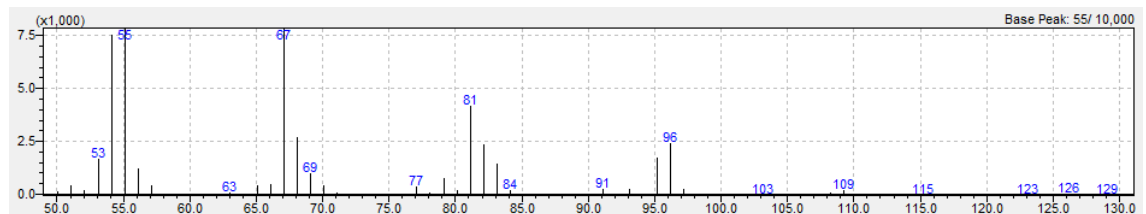
Obr. 37 Spektrum C8^b degračního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



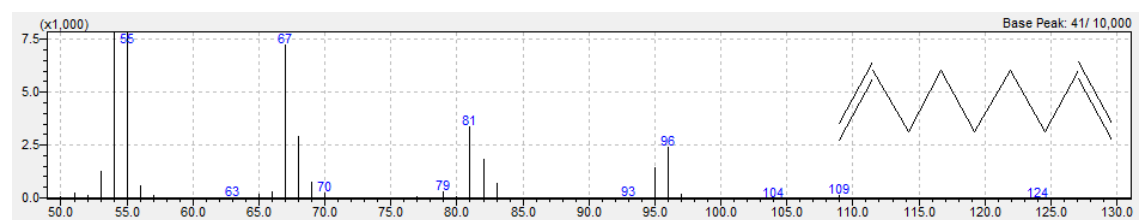
Obr. 38 Experimentálně získané spektrum C8^c degračního produktu LDPE



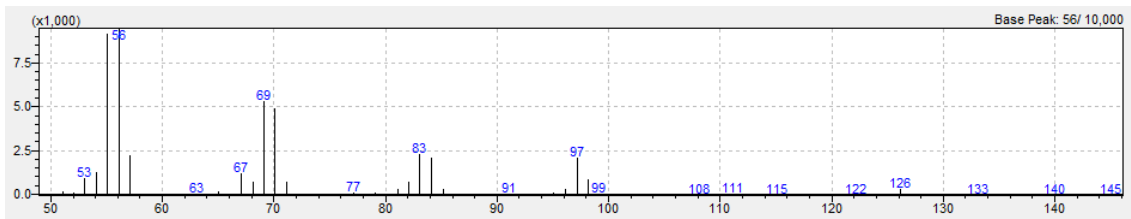
Obr. 39 Spektrum C8^c degračního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



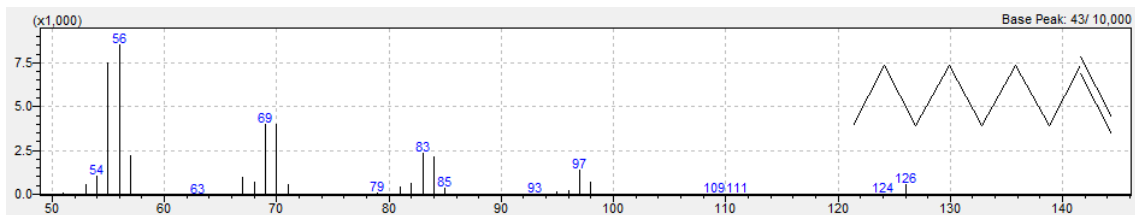
Obr. 40 Experimentálně získané spektrum C9^a degračního produktu LDPE



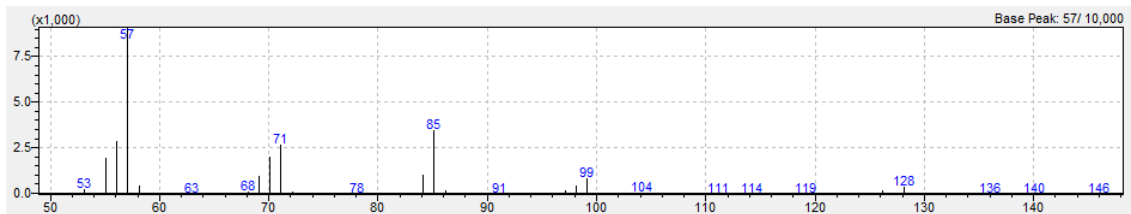
Obr. 41 Spektrum C9^a degračního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



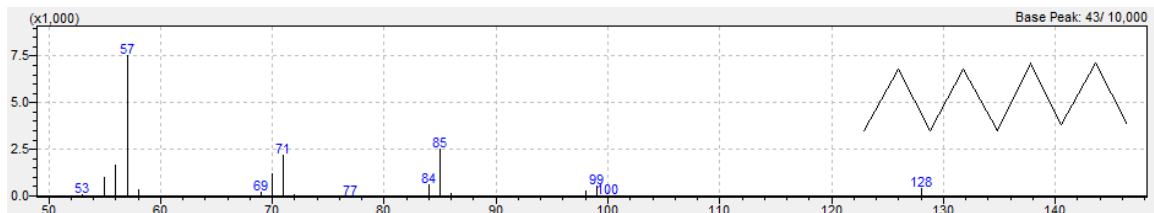
Obr. 42 Experimentálně získané spektrum C9^b degračního produktu LDPE



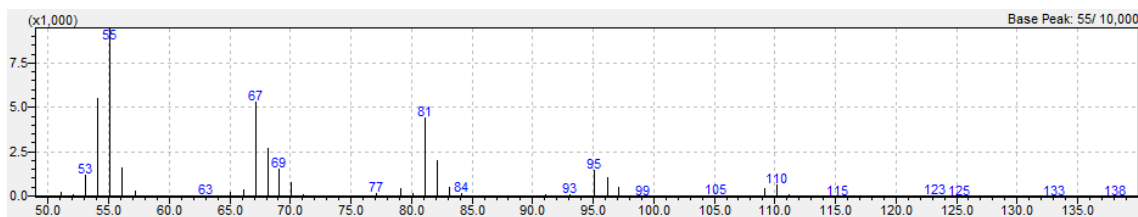
Obr. 43 Spektrum C9^b degračního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



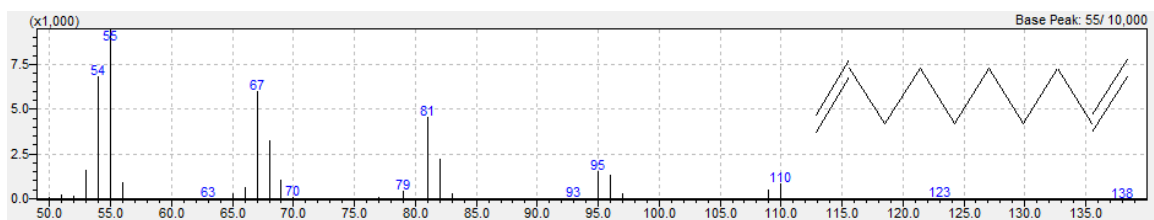
Obr. 44 Experimentálně získané spektrum C9^c degračního produktu LDPE



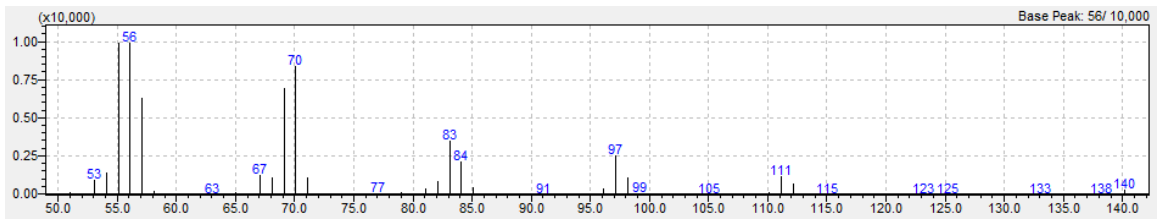
Obr. 45 Spektrum C9^c degračního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



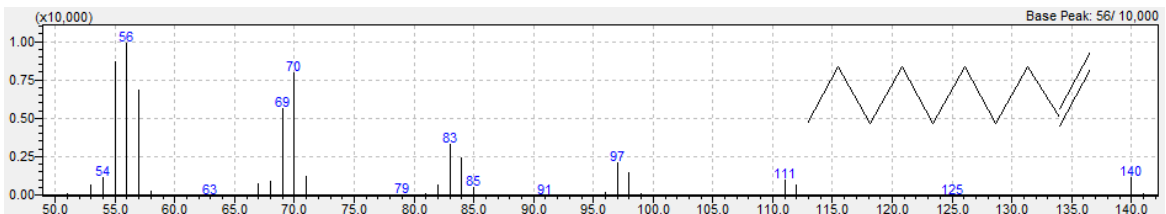
Obr. 46 Experimentálně získané spektrum C10^a degračního produktu LDPE



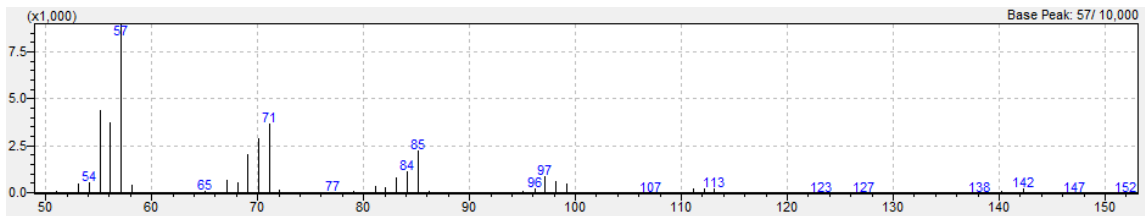
Obr. 47 Spektrum C10^a degračního produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



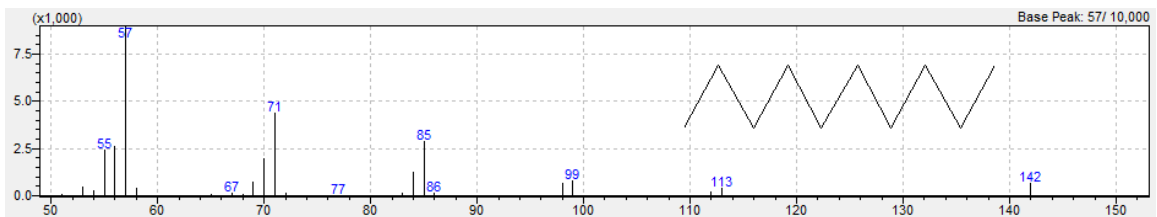
Obr. 48 Experimentálne získané spektrum C10^b degradačného produktu LDPE



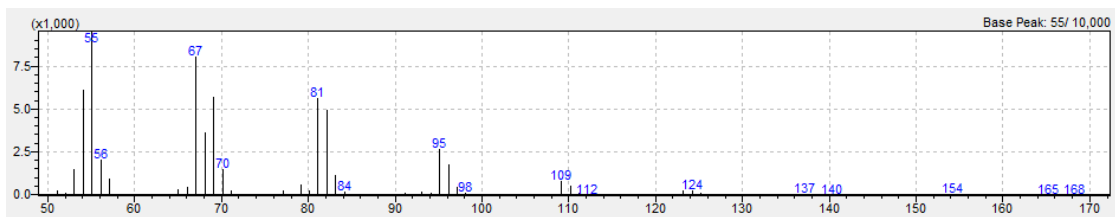
Obr. 49 Spektrum C10^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



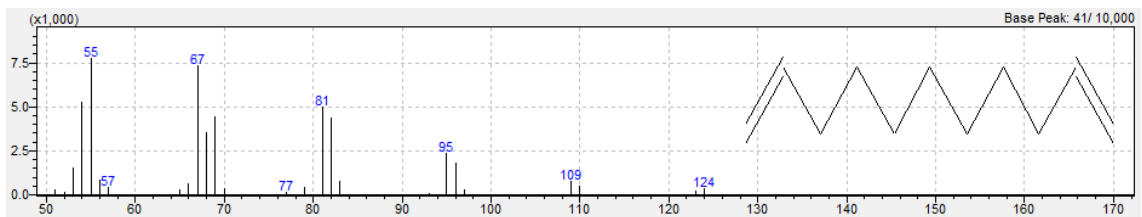
Obr. 50 Experimentálne získané spektrum C10^c degradačného produktu LDPE



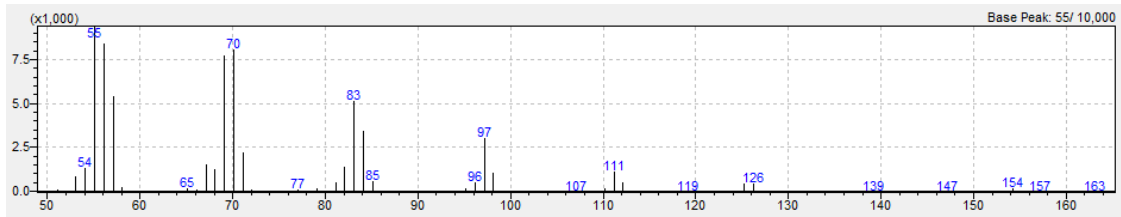
Obr. 51 Spektrum C10^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



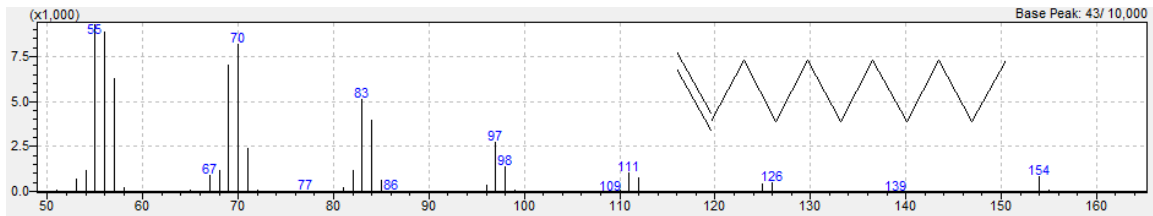
Obr. 52 Experimentálne získané spektrum C11^a degradačného produktu LDPE



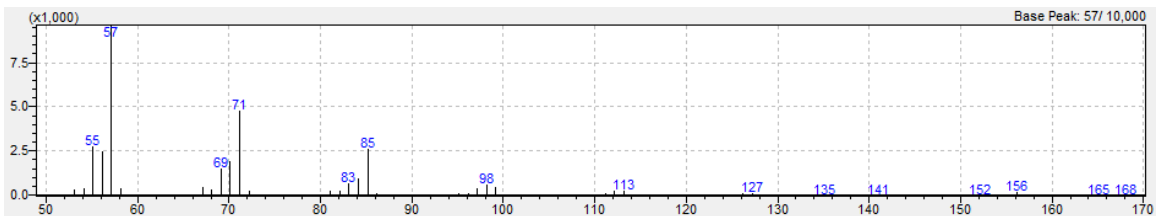
Obr. 53 Spektrum C11^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



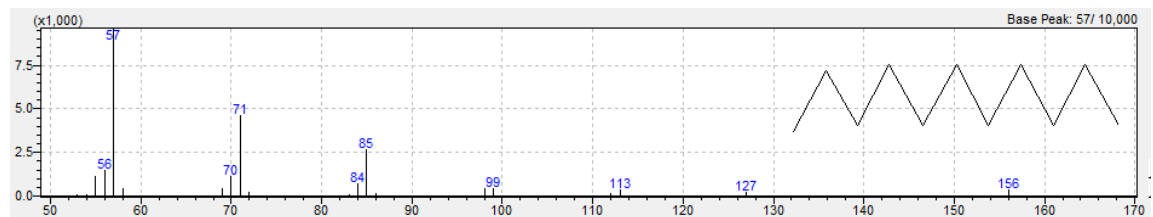
Obr. 54 Experimentálne získané spektrum C11^b degradačného produktu LDPE



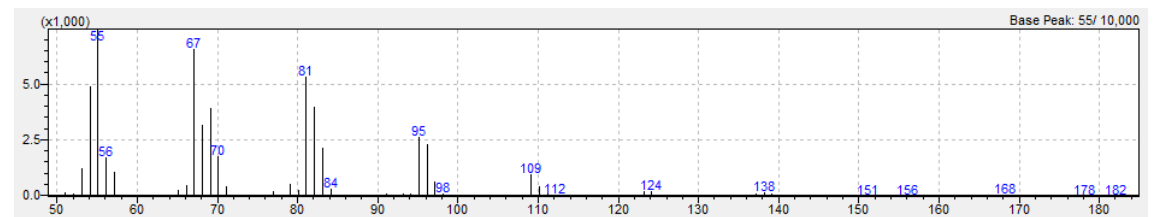
Obr. 55 Spektrum C11^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



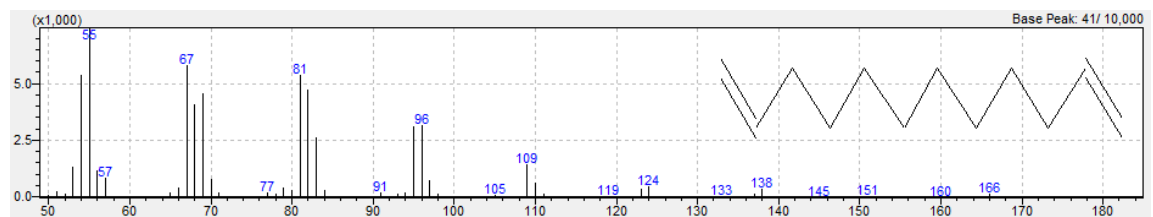
Obr. 56 Experimentálne získané spektrum C11^c degradačného produktu LDPE



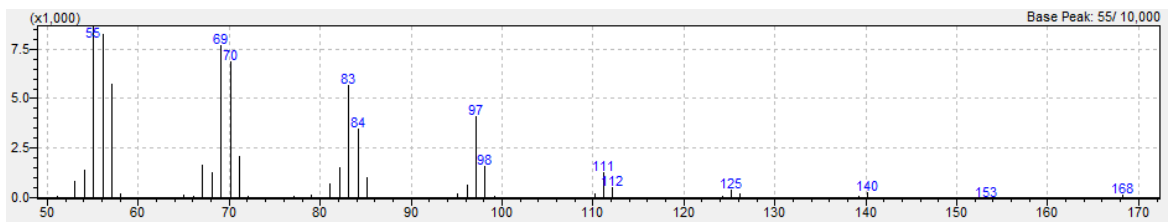
Obr. 57 Spektrum C11^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



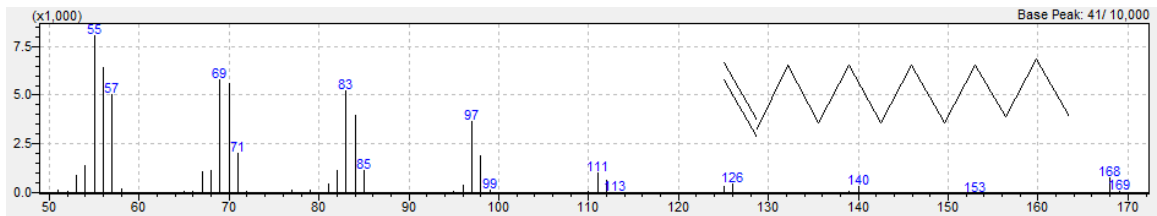
Obr. 58 Experimentálne získané spektrum C12^a degradačného produktu LDPE



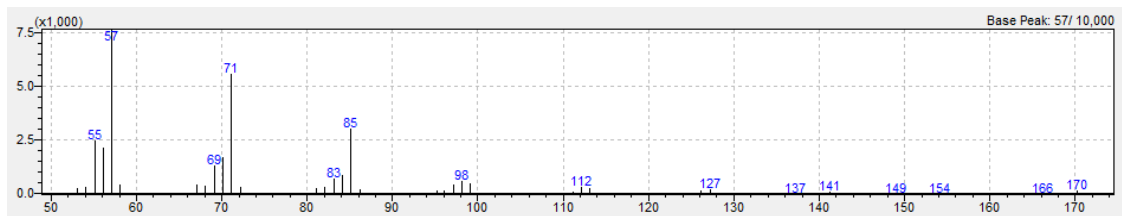
Obr. 59 Spektrum C12^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



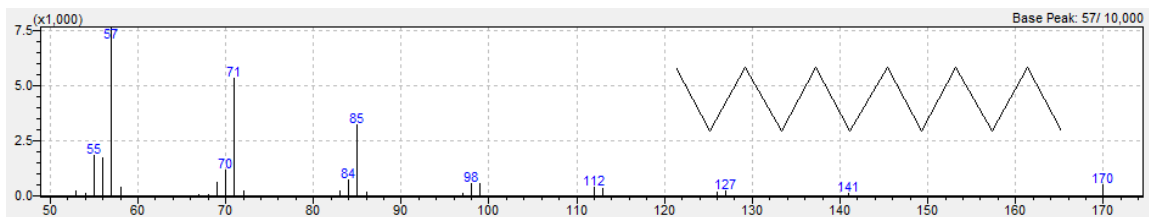
Obr. 60 Experimentálne získané spektrum C12^b degradačného produktu LDPE



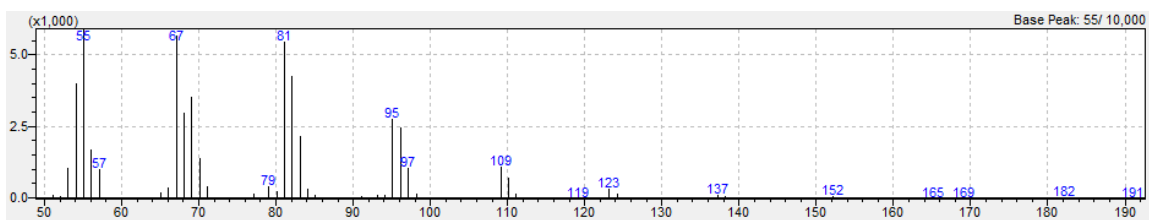
Obr. 61 Spektrum C12^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



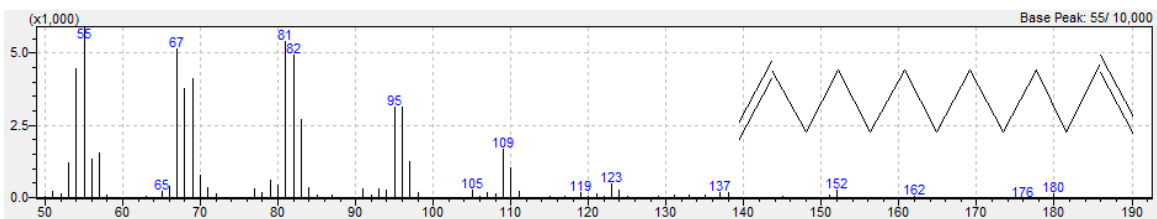
Obr. 62 Experimentálne získané spektrum C12^c degradačného produktu LDPE



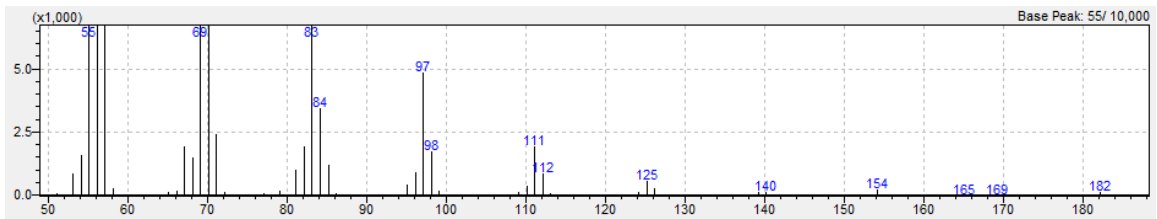
Obr. 63 Spektrum C12^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



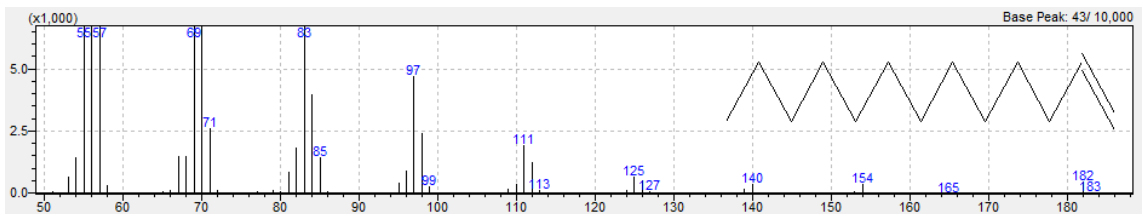
Obr. 64 Experimentálne získané spektrum C13^a degradačného produktu LDPE



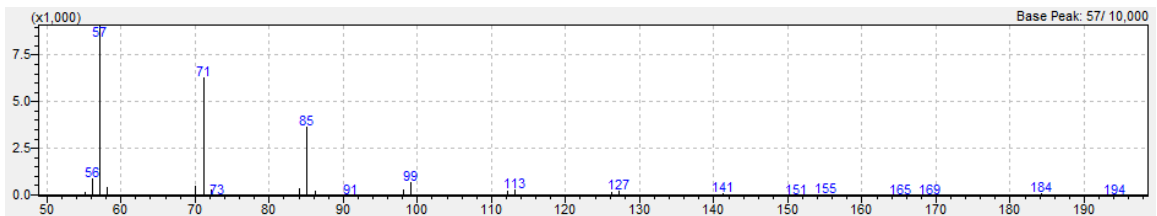
Obr. 65 Spektrum C13^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



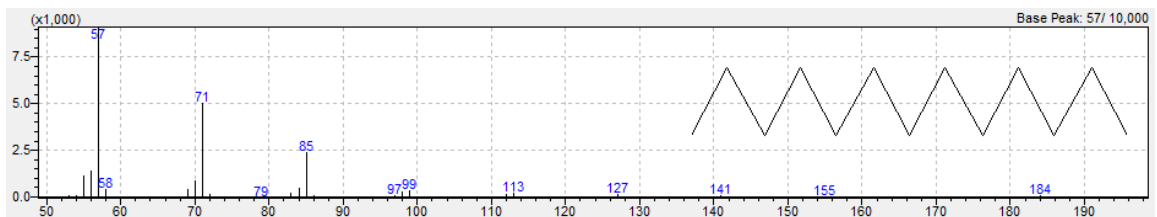
Obr. 66 Experimentálne získané spektrum C13^b degradačného produktu LDPE



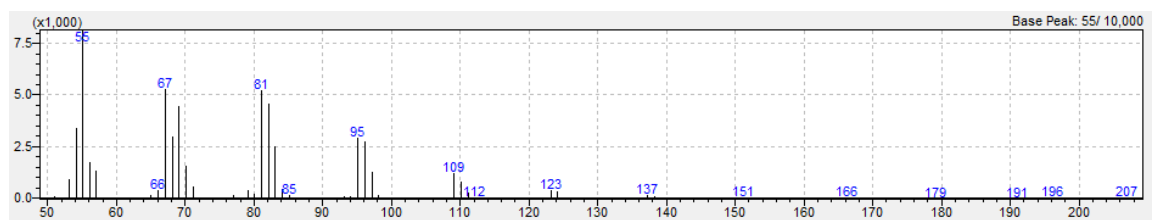
Obr. 67 Spektrum C13^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



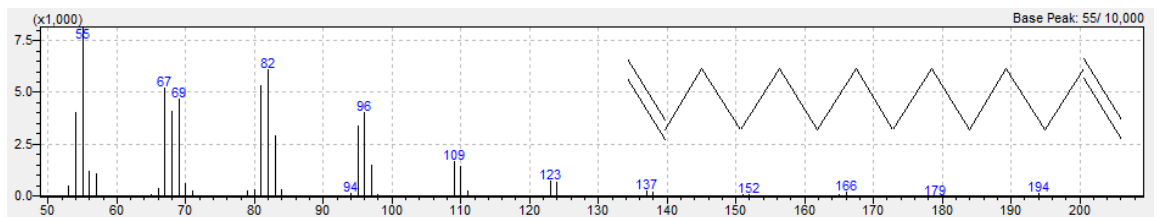
Obr. 68 Experimentálne získané spektrum C13^c degradačného produktu LDPE



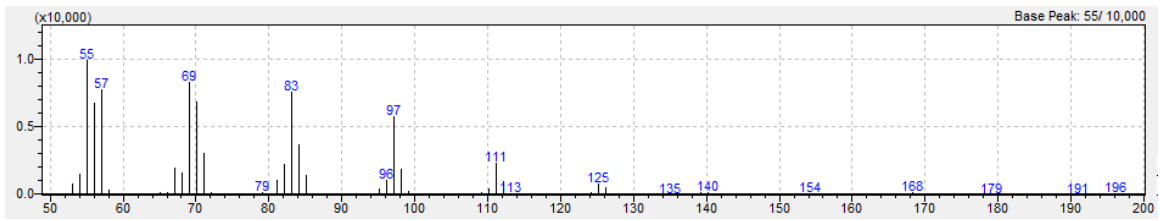
Obr. 69 Spektrum C13^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



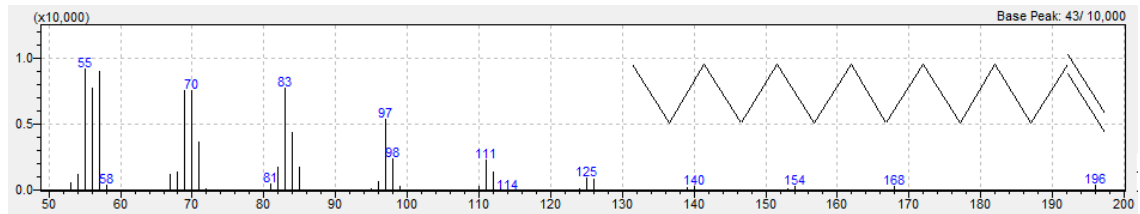
Obr. 70 Experimentálne získané spektrum C14^a degradačného produktu LDPE



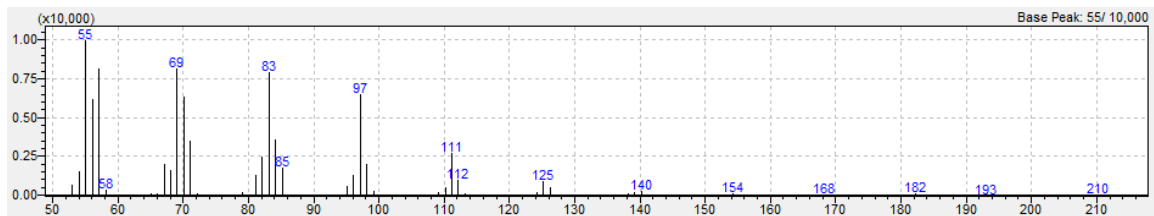
Obr. 71 Spektrum C14^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



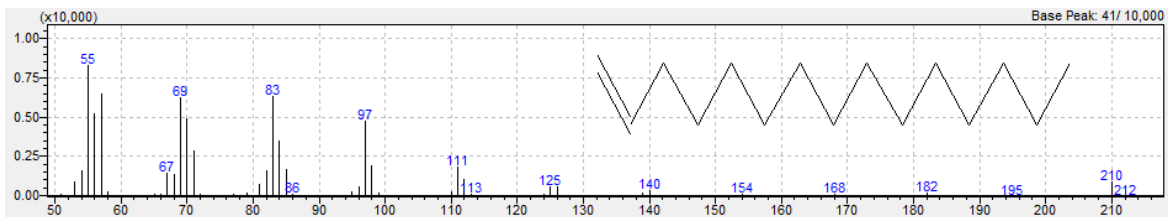
Obr. 72 Experimentálne získané spektrum C14^b degradačného produktu LDPE



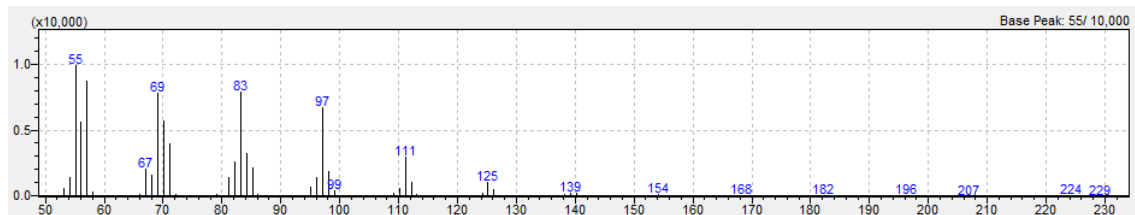
Obr. 73 Spektrum C14^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



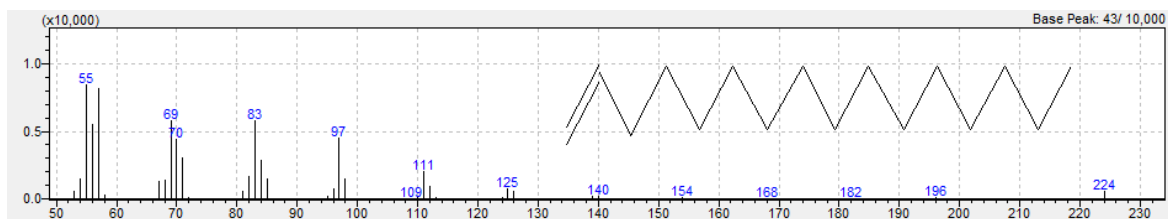
Obr. 74 Experimentálne získané spektrum C15 degradačného produktu LDPE



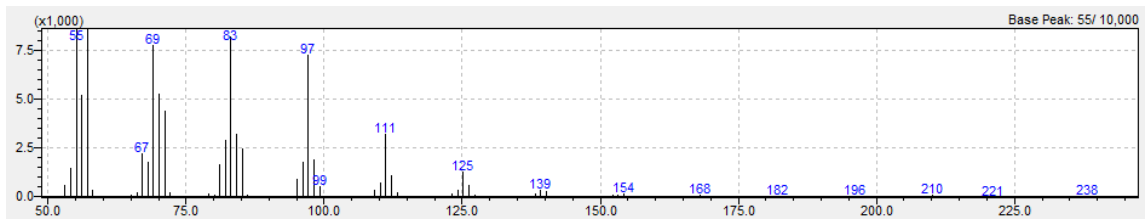
Obr. 75 Spektrum C15 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



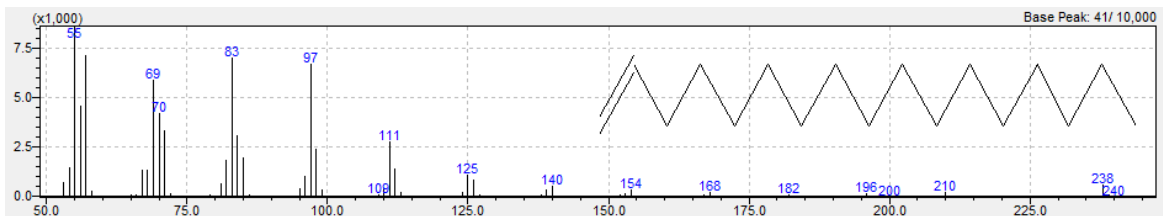
Obr. 76 Experimentálne získané spektrum C16 degradačného produktu LDPE



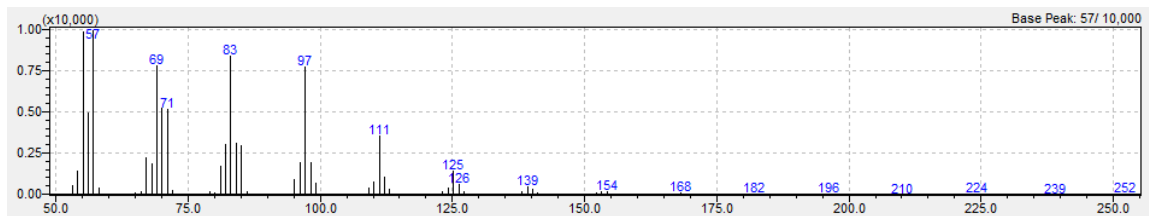
Obr. 77 Spektrum C16 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



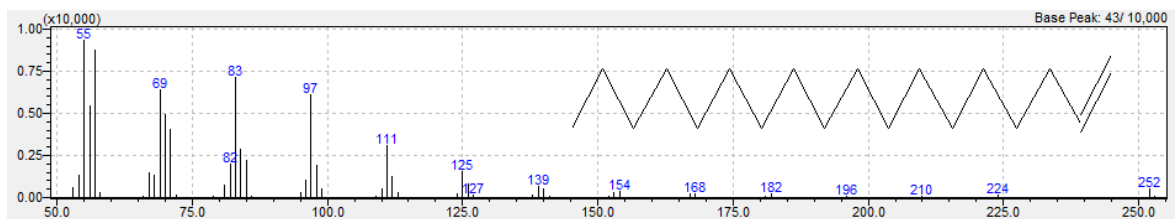
Obr. 78 Experimentálne získané spektrum C17 degradačného produktu LDPE



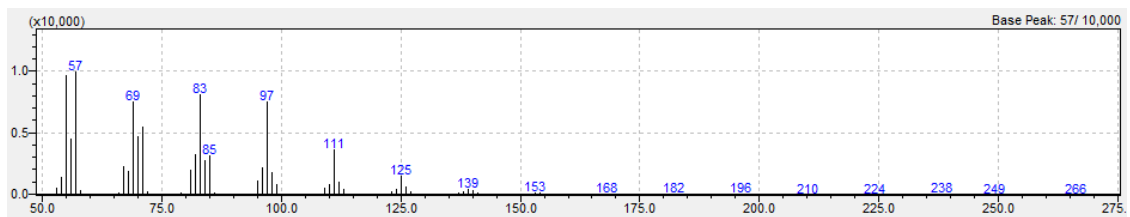
Obr. 79 Spektrum C17 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



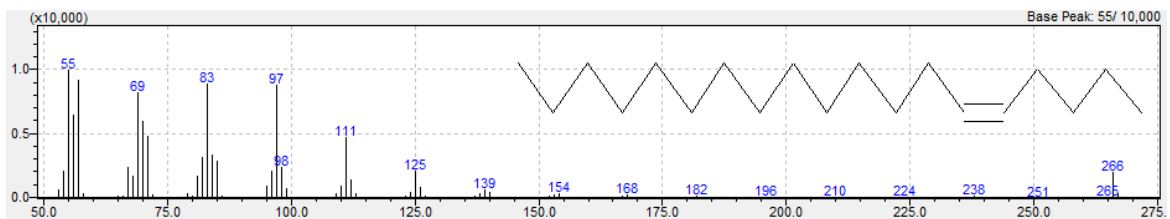
Obr. 80 Experimentálne získané spektrum C18 degradačného produktu LDPE



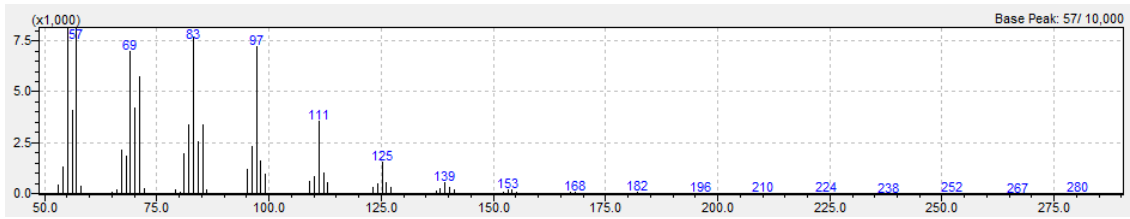
Obr. 81 Spektrum C18 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



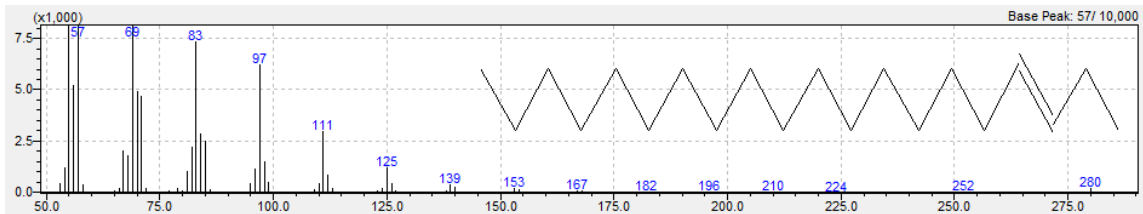
Obr. 82 Experimentálne získané spektrum C19 degradačného produktu LDPE



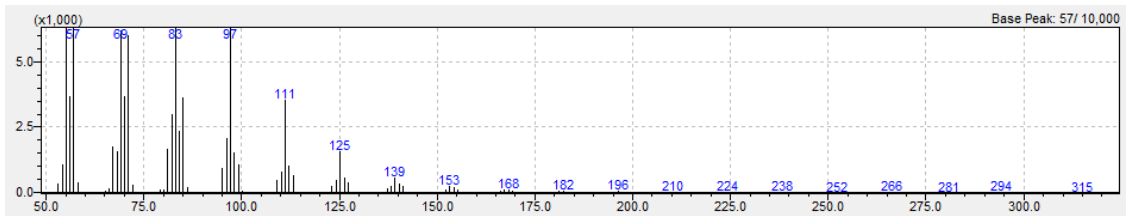
Obr. 83 Spektrum C19 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



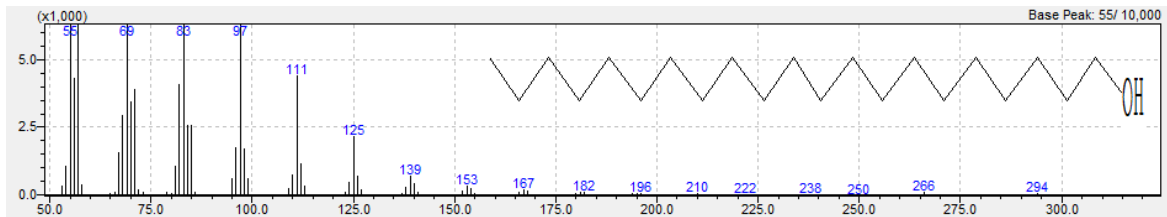
Obr. 84 Experimentálne získané spektrum C20 degradačného produktu LDPE



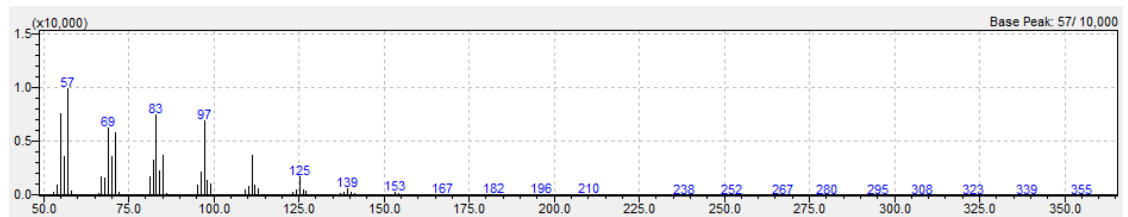
Obr. 85 Spektrum C20 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



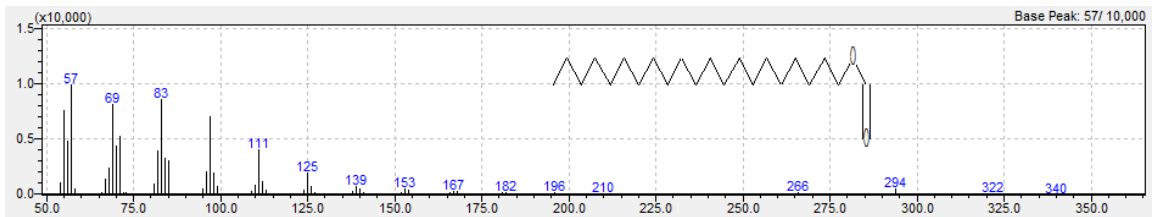
Obr. 86 Experimentálne získané spektrum C21 degradačného produktu LDPE



Obr. 87 Spektrum C21 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST



Obr. 88 Experimentálne získané spektrum C22 degradačného produktu LDPE

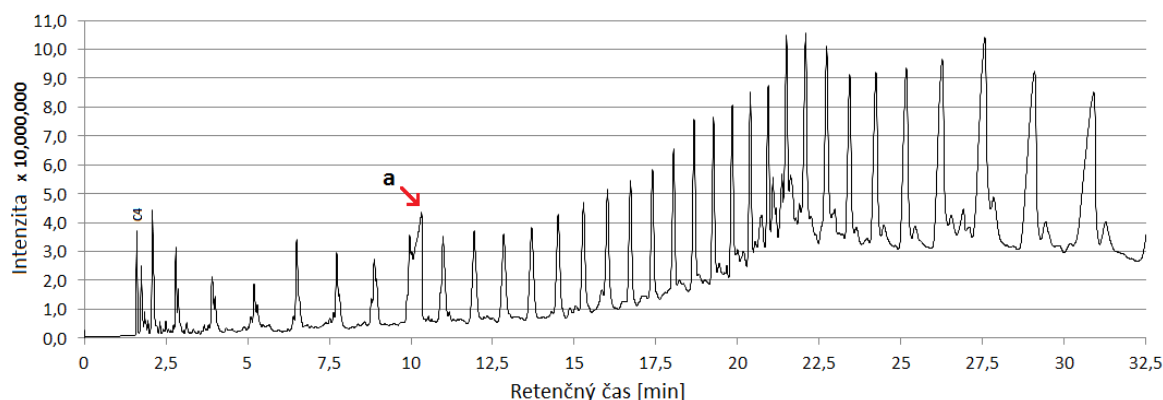


Obr. 89 Spektrum C22 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST

Údaje uvedené v tab. 4 popisujú nájdené degradačné produkty ostatných viacvrstvových fólií.

Tab. 4 Zoznam komodít nájdených v analyzovaných vzorkách

Cieľový analyt	Retenčný čas [min]	Mw	Rt	Polymér
LDPE				
Homológne rady alifatických alkánov/alkénov/diénov	Sekvenčné triplety	-	-	LDPE
PE-PA-PE				
Kaprolaktam	C ₆ H ₁₁ NO	113	10,325	PA
PE-EVOH-PE				
Pentadekanal	C ₁₅ H ₃₀ O	226	12,175	EVOH
Hexadekanal	C ₁₆ H ₃₂ O	240	13,090	
Heptadekanal	C ₁₇ H ₃₄ O	254	13,935	
PE-EVA-PVDC-EVA-PE				
Chlórmetán	CH ₃ Cl	50	1,535	PVDC
Etylén, 1,2-dichloro-	C ₂ H ₂ Cl ₂	96	1,780	PVDC
BOPA				
Kaprolaktam	C ₆ H ₁₁ NO	113	10,325	PA

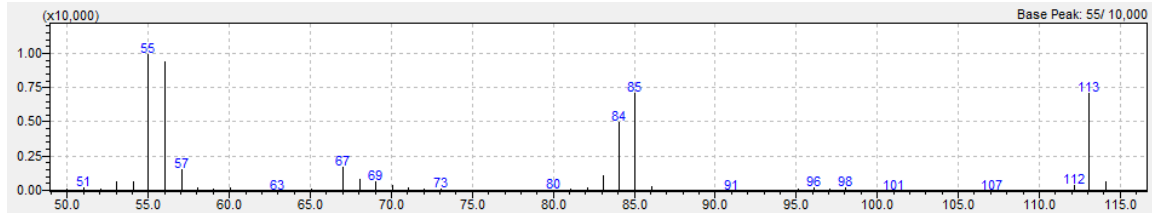
PE-PA-PE

Obr. 90 Chromatogram trojvrstvovej fólie PE-PA-PE , a) Kaprolaktam

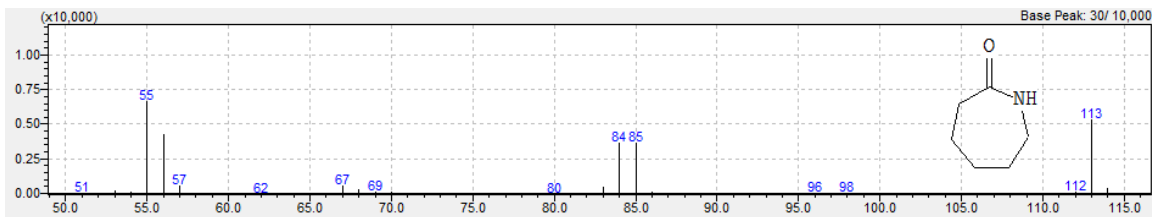
Na obr. 90 je viditeľné, že sa v 10 minúte objavil výrazný signál odlišujúci sa od základnej matrice PE. Tento pík bol identifikovaný pomocou knižnice spektier ako kaprolaktam (cyklický amid kyseliny kaprónovej). Zvyšok tvoria uhľikaté reťazce, presne ako u čistého LDPE. Experimentálne získané spektrum kaprolaktamu a spektrum kaprolaktamu degradačného produktu PA z knižnice NIST sú uvedené na obr. 91 a obr. 92.

Tento výsledok potvrdzuje aj autorka Maolin a kol, ktorá pomocou py-GC/MS hodnotila čistý polyamid a polyamidy s kompozitmi spomaľujúcimi horenie. Vo výsledkoch uvádza 4 hlavné reprezentatívne produkty pyrolýzy čistého polyamidu, a to 5-kyano-1-pentén (C₆H₉N), kaprolaktam (C₆H₁₁NO), 2-etylaminotetrahydrofuran (C₃H₁₃NO) a oktánamid (C₈H₁₇NO). Signál kaprolaktamu uvádza v 10-tej minúte, čo koreluje s výsledkami experimentu tejto diplomovej práce. [102]

Tento objav rovnako potvrdzuje aj Zhao a kol. ktorý za účelom hľadania najúčinnnejšieho spomaľovača horenia skúmal pomocou TGA, TG-IR, Py-GC/MS a FTIR polyamidové kompozity. [103]

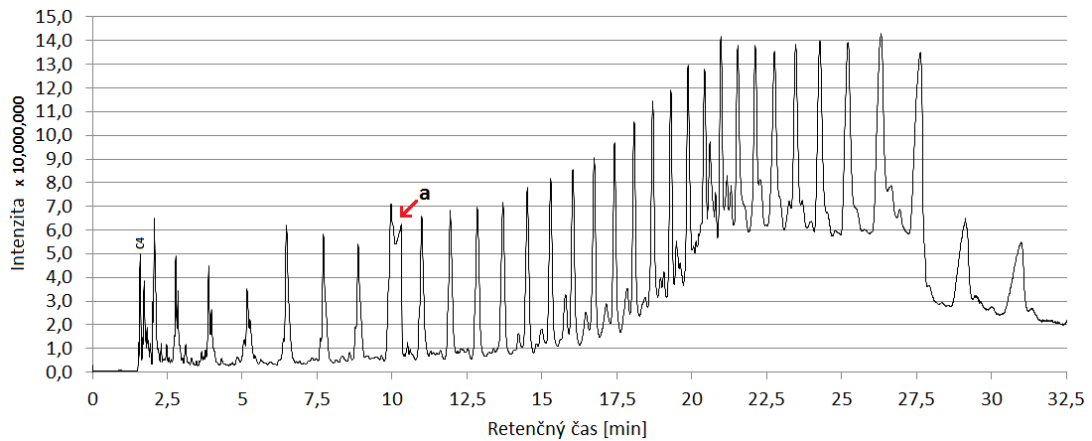


Obr. 91 Experimentálne získané spektrum kaprolaktamu degradačného produktu PA

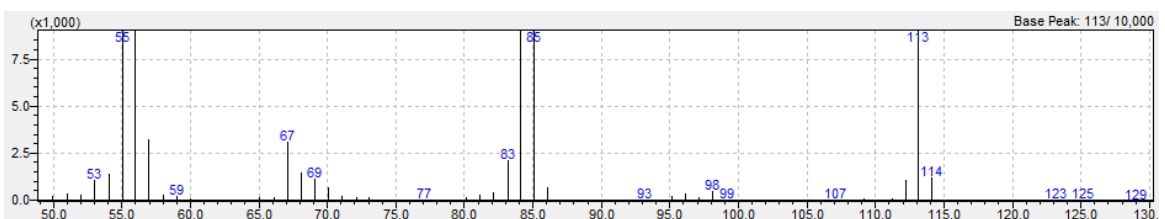


Obr. 92 Spektrum kaprolaktamu degradačného produktu PA podľa knižnice spektier NIST

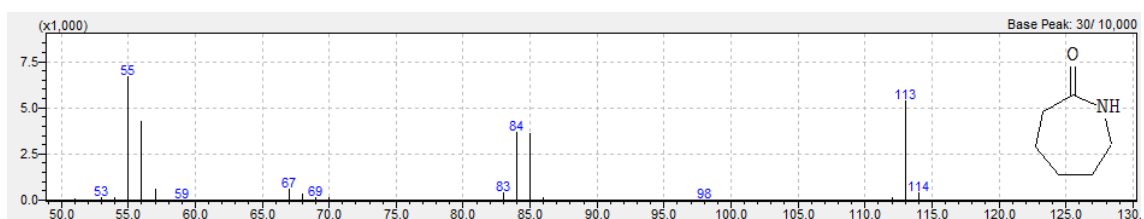
BOPA-PE



Obr. 93 Chromatogram dvojvrstvovej fólie BOPA-PE, a) Kaprolaktam



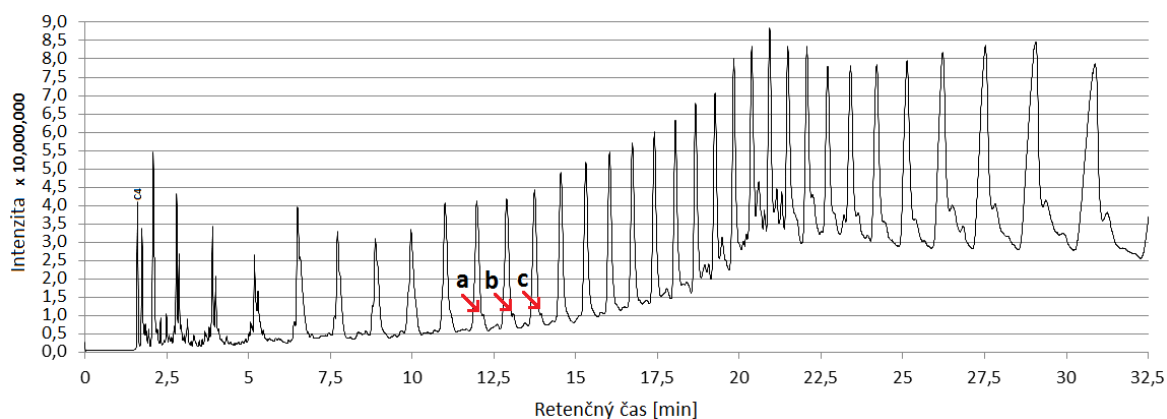
Obr. 94 Experimentálne získané spektrum kaprolaktamu degradačného produktu



Obr. 95 Spektrum degradačného produktu kaprolaktamu podľa knižnice spekter NIST

Rovnako ako v trojvrstvovej fólii PE-PA-PE, tak aj v dvojvrstvovej fólii zloženej z biaxiálne orientovaného polyamidu a polyetylénu (BOPA-PE), bol okrem uhlíkových reťazcov nájdený aj cyklický kaprolaktam. Experimentálne získané spektrum kaprolaktamu a spektrum degradačného produktu kaprolaktamu z knižnice NIST sú uvedené na obr. 94 a obr. 95.

PE-EVOH-PE



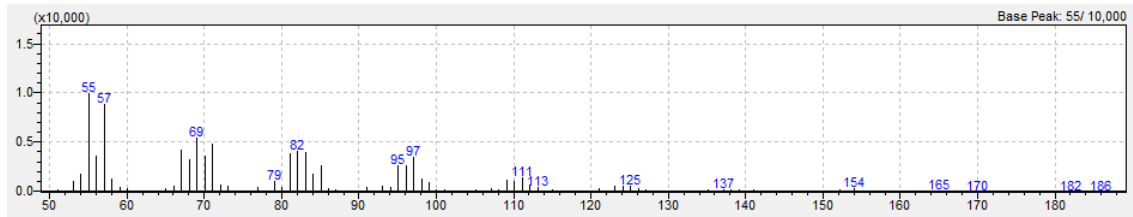
Obr. 96 Chromatogram trojvrstvovej fólie PE-EVOH-PE, a) pentadecanal, b) hexadecanal, c) heptadecanal

Z obr. 96 je zrejmé, že pyrogram trojvrstvovej fólie PE-EVOH-PE je skoro totožný s pyrogramom čistého LDPE. Jednak je to z dôvodu, že štruktúra EVOH (ako kopolyméru etylénu a vinylalkoholu) je v veľmi podobná základnej matici LDPE a jednak ako vyplýva z fotografií vyhotovených pomocou skenovacieho elektronového mikroskopu uvedených neskôr v tejto diplomovej práci, EVOH tvorí len tenkú bariérovú vrstvu s hrúbkou okolo 12,9 μm .

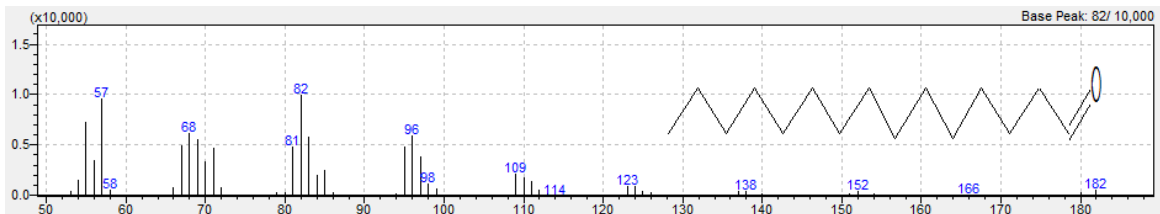
Napriek tomu sa na pyrograme medzi uhlíkovými reťazcami objavili v polohe C15, C16 a C17 jemné signály zastupujúce pentadekanal, hexadekanal a heptadekanal. Tieto zlúčeniny pomocou pyrolýznej GC-MS identifikoval aj Silva a kol. Ten sledoval polyvinylacetátové a akrylové náterové hmoty a pri použití py-GC/MS odhalili v analyzovaných vzorkách rad vrcholov popisovaných ako acetaldehydy, ďalej acetón, 2-butenal, 3-pentén-2-on, benzaldehyd a 2,4-hexadienal, ktoré sú pripisované polyvinylalkoholu, ako bežnej prísady, ktorá slúži ako ochrany koloid v polyvinylacetátových živiciach. [104]

Rovnako trojica autorou Tsuge, Ohtani a Watanabe, ktorí vydali knihu dát o 136 druhoch syntetických polymérov zmieňujú, že píky vznikajúce při štípení EVOH, ktoré sa nachádzajú v tejto oblasti pyrogramu predstavujú istý druh aldehydov odštiepujúcich sa z polyméru EVOH. [105]

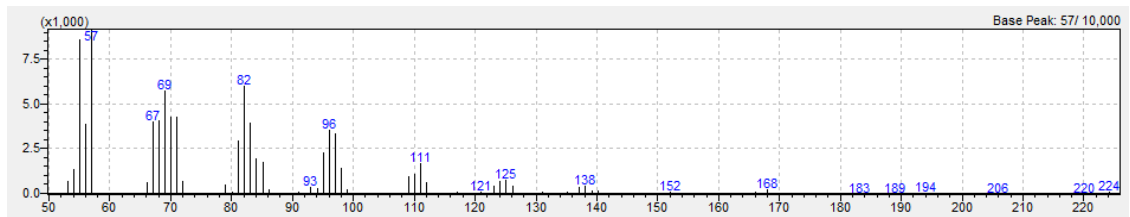
Experimentálne získané spektrá pentadekanal, hexadekanal a heptadekanal a spektrá pentadekanal, hexadekanal a heptadekanal degradačného produktu EVOH z knižnice NIST sú uvedené na obr. 97 až obr. 102.



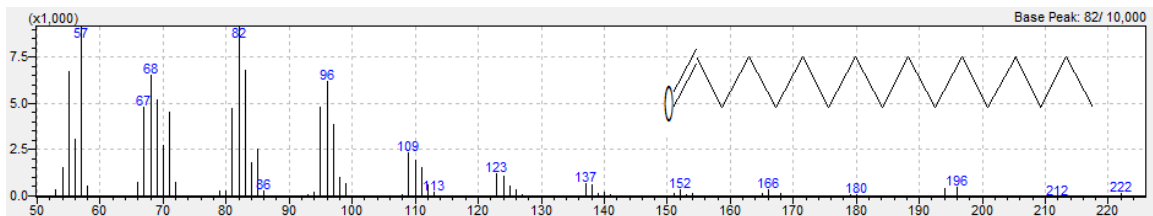
Obr. 97 Experimentálně získané spektrum pentadekanalu degradačního produktu EVOH



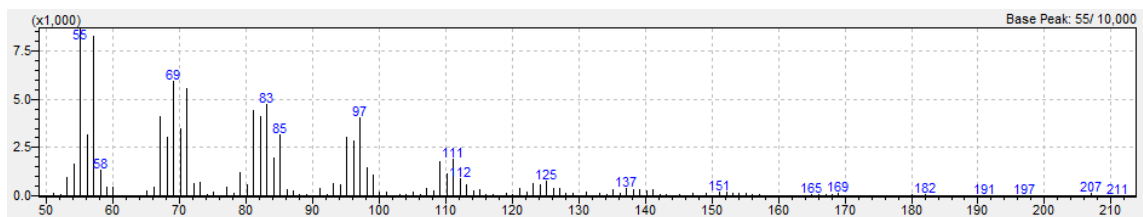
Obr. 98 Spektrum pentadekanalu degradačního produktu EVOH podľa knihnice spektier NIST



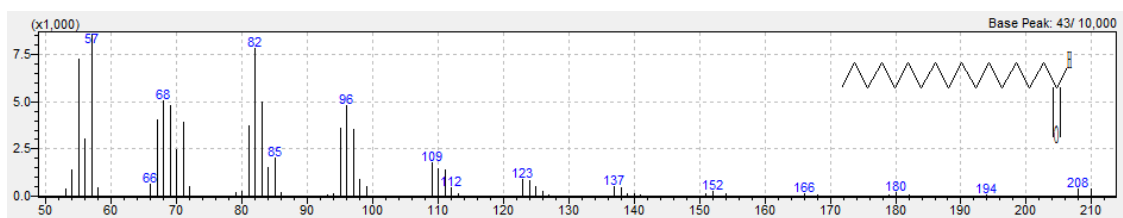
Obr. 99 Experimentálně získané spektrum hexadekanalu degradačního produktu EVOH



Obr. 100 Spektrum hexadekanalu degradačního produktu EVOH podľa knihnice spektier NIST

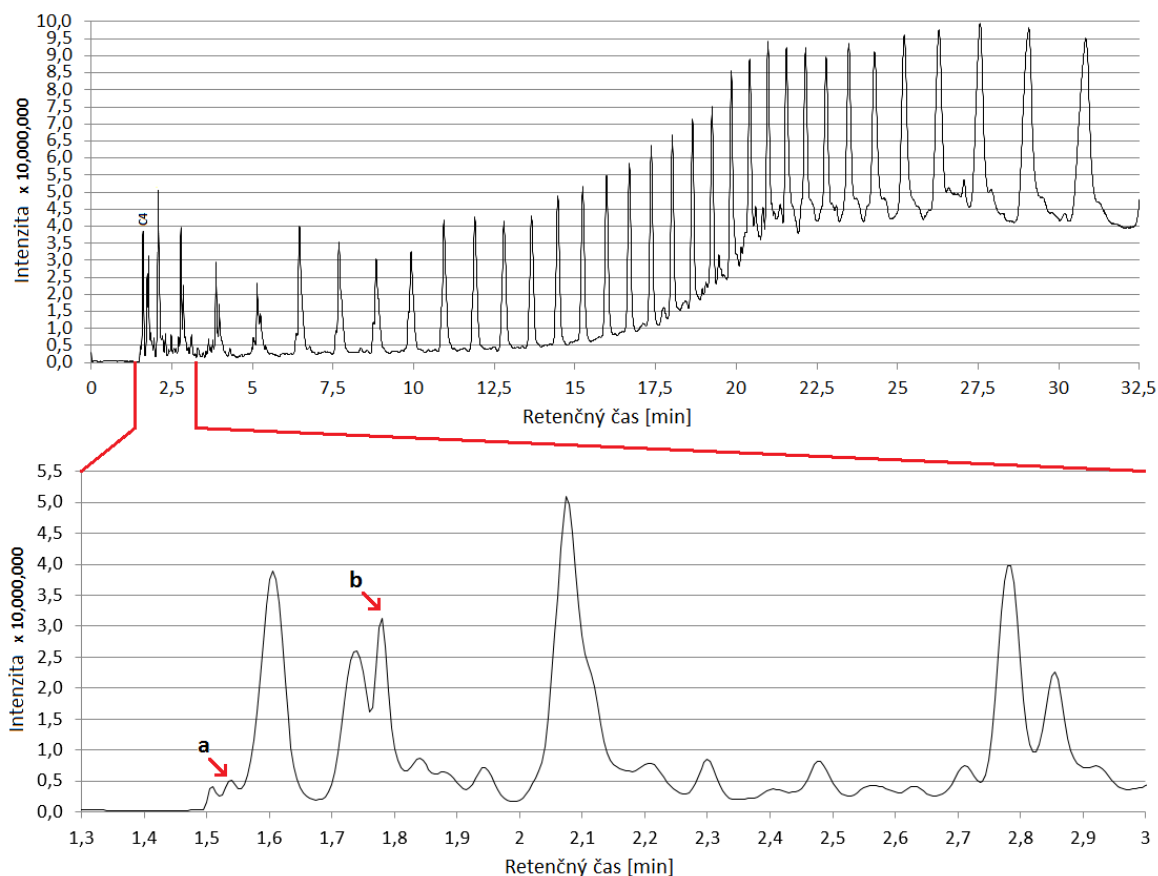


Obr. 101 Experimentálně získané spektrum heptadekanalu degradačního produktu EVOH



Obr. 102 Spektrum heptadekanalu degradačního produktu EVOH podľa knihnice spektier NIST

PE-EVA-PVDC-EVA-PE



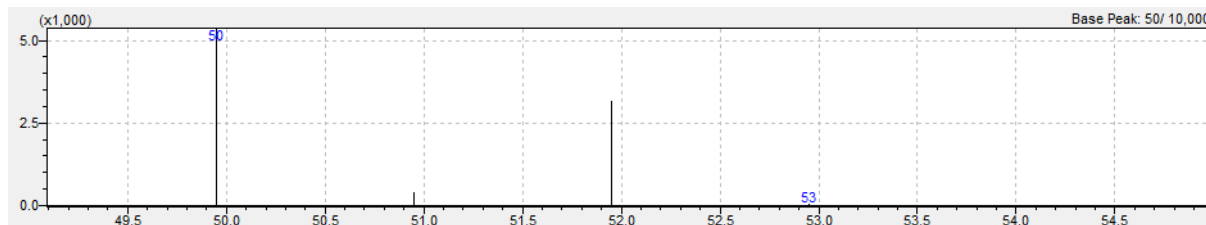
Obr. 103 Chromatogram päťvrstvovej fólie PE-EVA-PVDC-EVA-PE, a) Chlórmetán, b) Etylén, 1,2-dichloro-

Pre lepšie znázornenie je oblasť pyrogramu s nálezom chlórmetanu a dichlóroetylénu priblížená (obr. 103). Tieto komponenty pochádzajúce z vrstvy PVDC, objavili aj kórejskí autori z Food Science and Technology. V článku zameranom na štúdium zostatkového množstva vinylidénchloridu v polyvinylidénchloride v potravinových obaloch hodnotených metódou py-GC/MS uvádzajú, že z vinylidénchloridu získali charakteristické ionty $m/z = 61, 96, 98$, rovnako ako je to vyobrazené v spektre vyhodnoteného podľa knižnice spektier NIST. Jedná sa teda o dichlóretylén. [106]

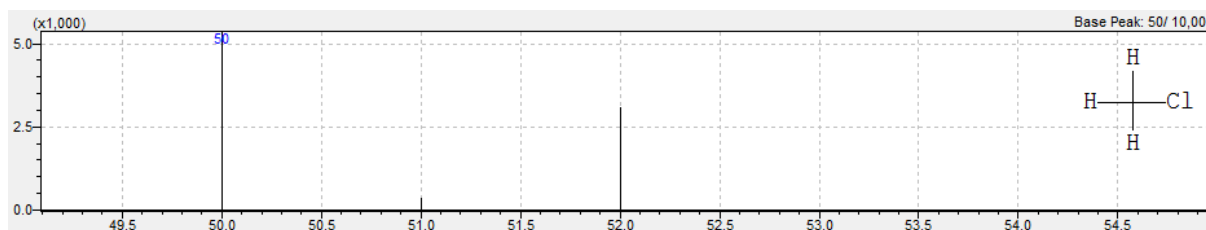
Autori Al-Sagheer a Ahmad vo svojom článku venovanom stabilizácii polyvinylchloridu pri použití jeho zmesi s polymetylmakrylátom spomínajú, že HCl z degradujúceho PVC, môže difundovať do PMMA oblasti, byť absorbovaná a reagovať s prístupným reťazcom metylchloridu. Tiež bolo zistené, že pri nízkej teplote sa pyrolýzou čistého PVC získa malé množstvo vinylchloridu, metylchloridu a stopy chlórbenzénu vytvorených v dôsledku sekundárnej reakcie chlorovodíka s pyrolyzátmi. Tie môžu byť tiež výsledkom interakcie chlóru s degradačnými produktami z PMMA. [107]

V ďalšom článku týto autori uvádzajú, že počiatočné degradačné produkty z PVC sú chlórové radikály. Tie môžu interagovať s PVC polymérom reťazcom, ktorý uvoľní z reťazca vodík a tým vzniká HCl. [108]

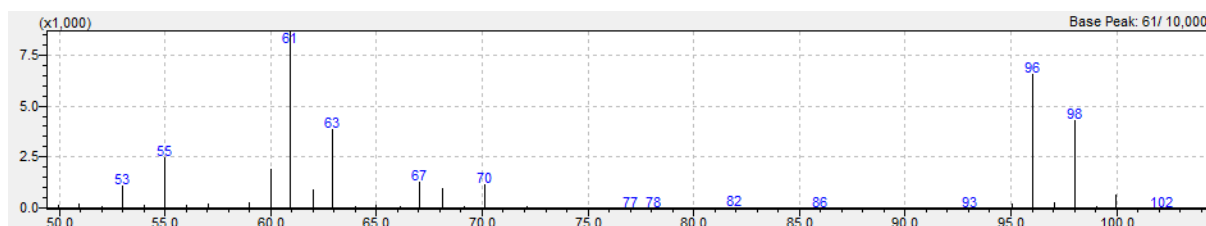
Experimentálne získané spektrá chlórmetanu a dichlóretylénu degradačného produktu PVDC a spektrá degradačného produktu chlórmetanu a dichlóretylénu podľa knižnice spektier NIST sú na obr. 104 až obr. 107.



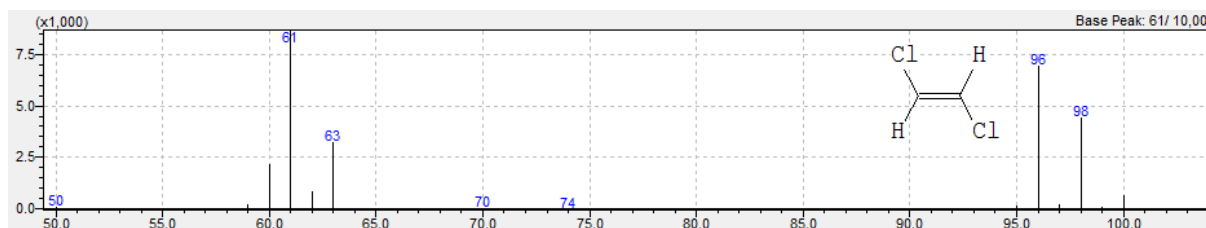
Obr. 104 Experimentálne získané spektrum chlórmetanu degradačného produktu PVDC



Obr. 105 Spektrum degradačného produktu chlórmetanu podľa knižnice spektier NIST



Obr. 106 Experimentálne získané spektrum dichlóretylénu degradačného produktu PVDC



Obr. 107 Spektrum degradačného produktu dichlóretylénu podľa knižnice spektier NIST

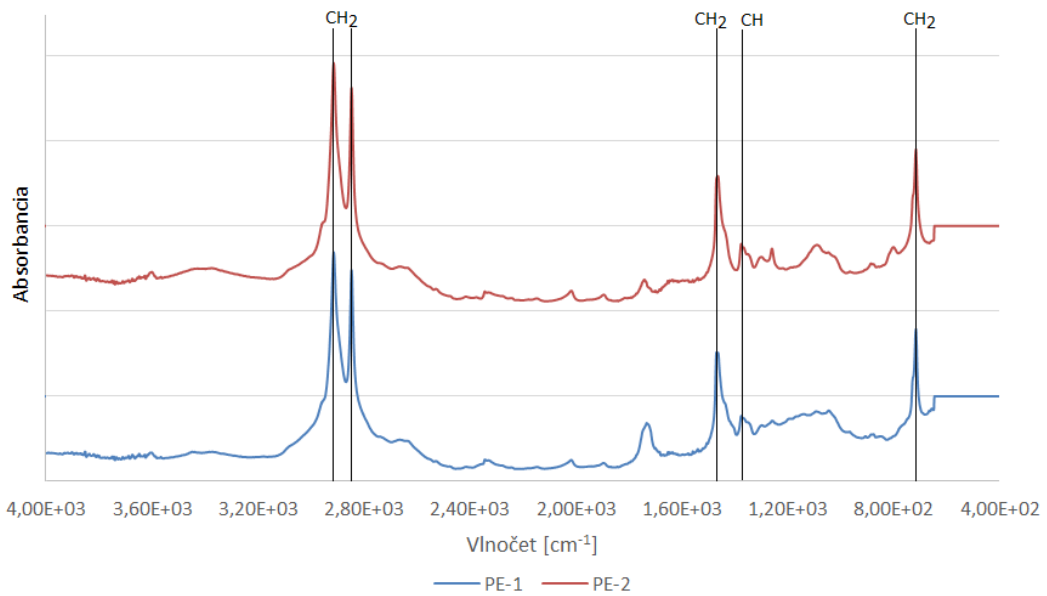
8.2 FTIR

Analytickým výstupom tohto merania sú IR spektrá, ktoré sú grafickým zobrazením funkčnej závislosti energie vyjadrenej v jednotkách absorbancie na vlnovej dĺžke dopadajúceho žiarenia.

V prípade merania na ATR kryštáli je z grafov závislostí na obr. 108 až obr. 111 zrejmé, že medzi vrchnou a spodnou stranou analyzovaného materiálu nie je nijaký rozdiel, takže sa vo všetkých prípadoch (u jednovrstvovej LDPE, trojvrstvovej PE-EVOH-PE a PE-PA-PE, a aj päťvrstvovej fólie PE-EVA-PVDC-EVA-PE), dokázala prítomnosť krycej

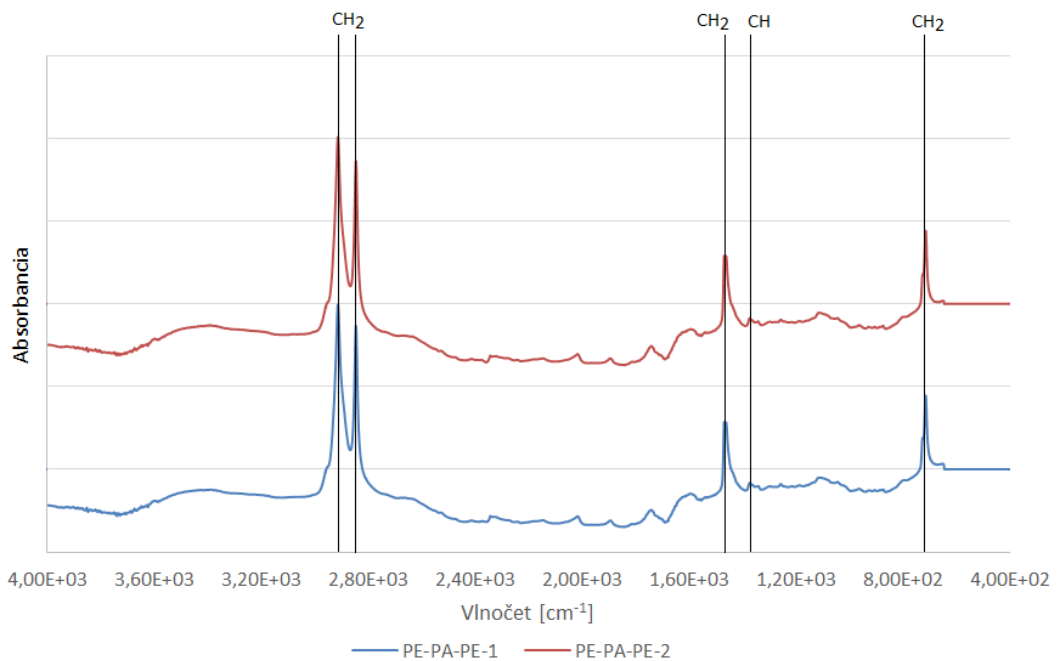
polyetylénovej vrstvy. Rozdiel medzi vrchnou a spodnou stranou bol však jednoznačný v prípade dvojvrstvovej fólie BOPA-PE o čom svedčí obr. 112.

PE-PE

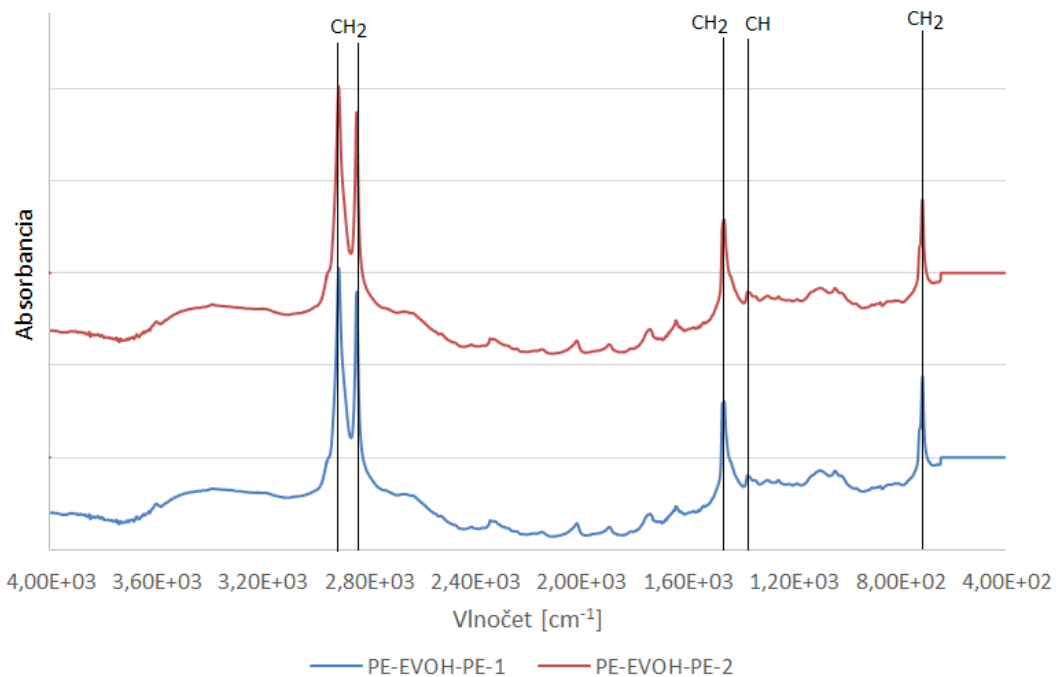


Obr. 108 FTIR - ATR spektrá - jednovrstvová fólia z LDPE meraná z oboch strán (PE-1, PE- 2)

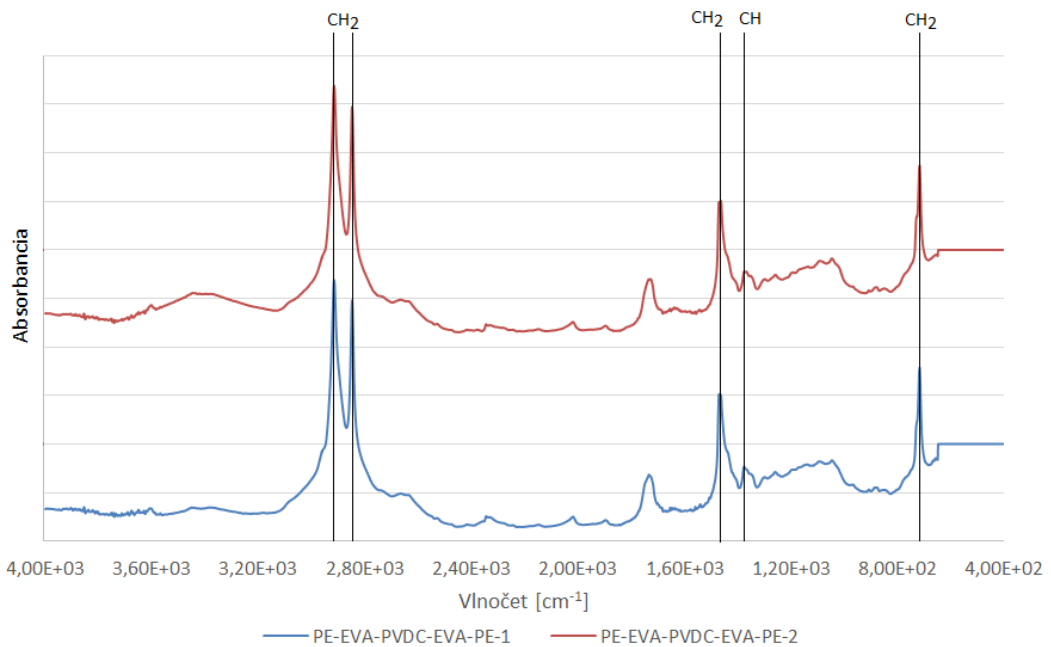
PE-PA-PE



Obr. 109 FTIR - ATR spektrá - trojvrstvová fólia PE-PA-PE meraná z oboch strán (PE-PA-PE-1, PE-PA-PE-2)

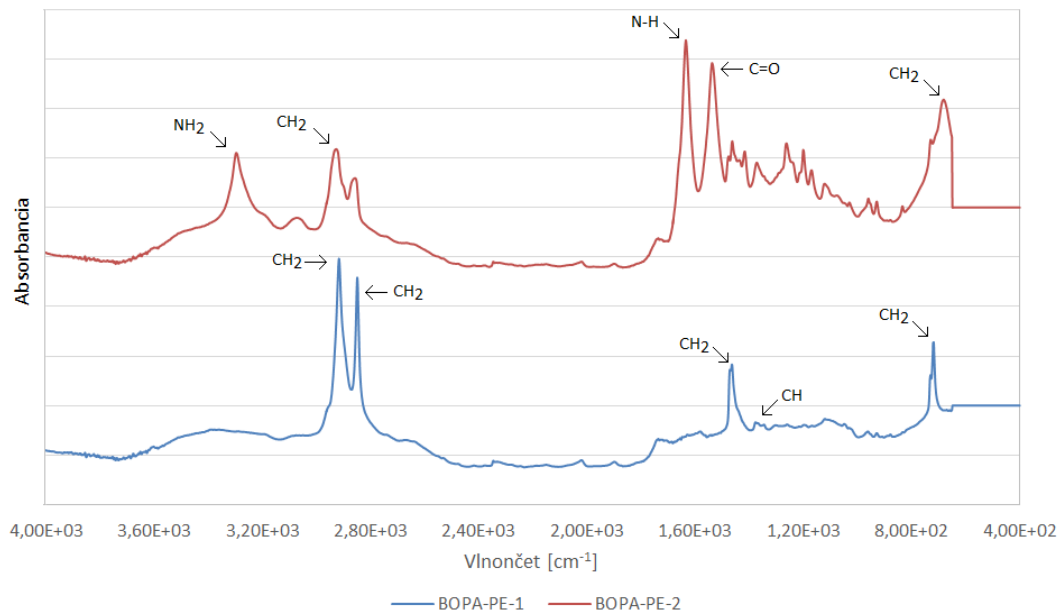
PE-EVOH-PE

Obr. 110 FTIR - ATR spektrá - trojvrstvá fólia PE-EVOH-PE meraná z oboch strán (PE-EVOH-PE-1, PE-EVOH-PE-2)

PE-EVA-PVDC-EVA-PE

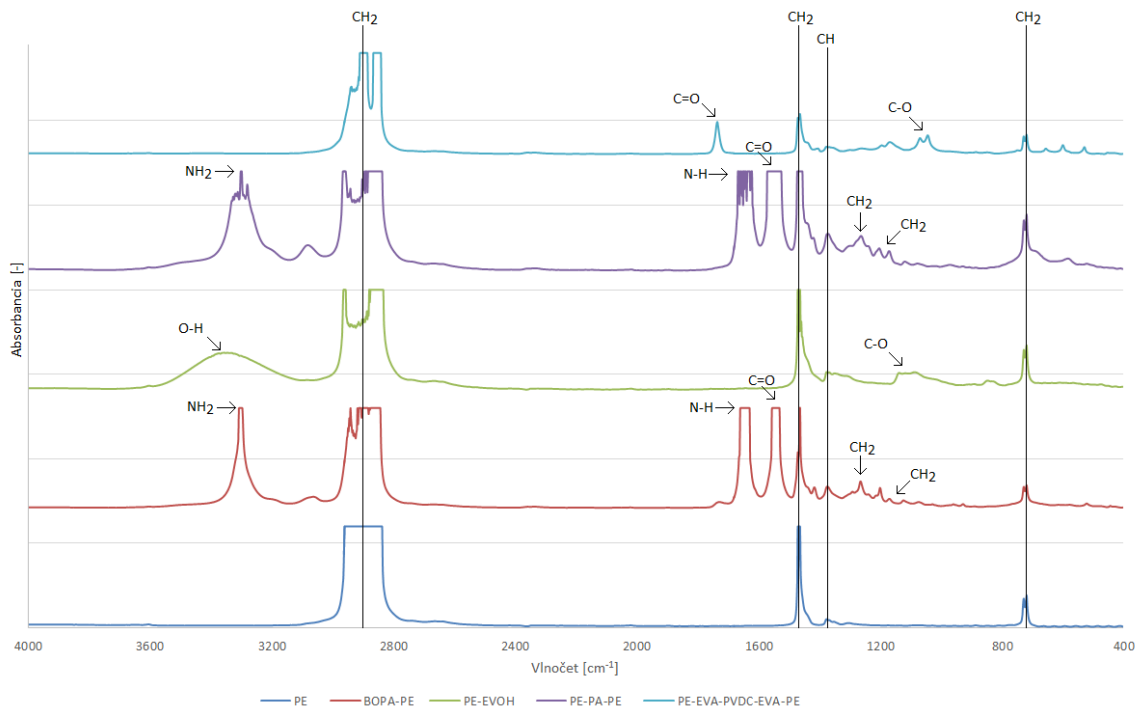
Obr. 111 FTIR - ATR spektrá - päťvrstvá fólia PE-EVA-PVDC-EVA-PE meraná z oboch strán (PE-EVA-PVDC-EVA-PE-1, PE-EVA-PVDC-EVA-PE-2)

BOPA-PE



Obr. 112 FTIR - ATR spektrá - dvojvrstvá fólia z BOPA-PE meraná z oboch strán (BOPA-PE-1, BOPA-PE-2)

Zo získaných FTIR spektier jednotlivých polymérnych fólií je možné určiť frekvencie, ktoré prináležia jednotlivým charakteristickým funkčným skupinám. Pomocou tabuľky vlnočtov charakteristických skupín organických zlúčenín v IR spektroskopii boli jednotlivé signály identifikované a zakreslené do grafov.



Obr. 113 FTIR - TRANS spektrá fólií – jednovrstvej (PE), dvojvrstvej (BOPA-PE), trojvrstvových (PE-EVOH-PE a PE-PA-PE) a päťvrstvej (PE-EVA-PVDC-EVA-PE)

V prípade transmisie bol signál natoľko silný, že došlo k presaturovaniu detektora. Z toho dôvodu časť píkov chýba. (obr. 113). Nakoľko je táto práca zameraná na kvalitatívne stanovovanie nie je časť chýbajúcich píkov potrebná.

Spektrá jednotlivých vzoriek sú umiestnené nad sebou pre lepšie porovnanie. Jednovrstvová fólia tvorená čistým LDPE má v spektre iba tri jednoduché píky, ktoré podľa databázy IR spektier odpovedajú skupinám CH₂. Tento výsledok potvrdzuje aj knižnica FTIR spektier [109].

Skupiny CH₂ ktoré charakterizujú polyetylén ako základnú maticu boli však prítomné aj vo všetkých ostatných vzorkách v rovnakých vlnôčoch. V spektrách týchto vzoriek sa okrem skupiny CH₂ objavujú ďalšie skupiny v závislosti od zloženia jednotlivých vrstiev. Nájdené skupiny a ich vlnôčty udáva tab.5.

Tab. 5 Prehľad skupín a ich vlnôčtov odčítaných z IR spektier jednotlivých vzoriek

Vzorka	Vlnôčet [cm ⁻¹]	Skupina
LDPE	2863	-CH ₂ -
	1463	-CH ₂ -
	715	-CH ₂ -
BOPA-PE	3295	-NH ₂
	2867	-CH ₂ -
	1629	-NH-
	1546	-C=O-
	1463	-CH ₂ -
	1346	-CH ₂ -
	1259	-CH ₂ -
	1170	-CH ₂ -
	715	-CH ₂ -
PE-EVOH-PE	3320	-OH
	2860	-CH ₂ -
	1463	-CH ₂ -
	1322	C-H
	1100	-C-O-
	717	-CH ₂ -
PE-PA-PE	3297	-NH ₂ -
	2863	-CH ₂ -

	1621	-NH-
	1543	-C=O-
	1455	-CH ₂ -
	1349	=CH-
	1247	-CH ₂ -
	1176	-CH ₂ -
	717	-CH ₂ -
PE-EVA-PVDC-EVA-PE	2863	-CH ₂ -
	1731	-C=O-
	1461	-CH ₂ -
	1349	=CH-
	1039	-C-O-
	717	-CH ₂ -

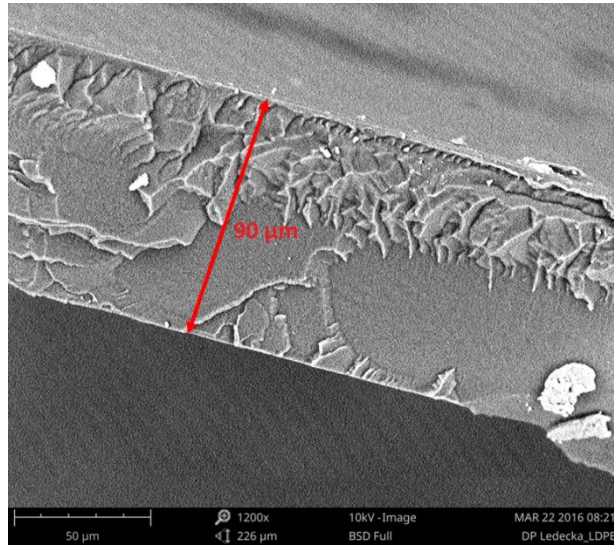
Podľa autora Šebesta, ketóny, aldehydy, kyseliny, estery, laktóny, acyl halogenidy, anhydridy, amidy a lactamy dávajú C=O valenčnú vibráciu v oblasti 1870-1540 cm⁻¹. V rovnakých oblastiach bola nájdená aj v experimente u dvojvrstvovej fólie (BOPA-PE), trojvrstvovej PE-PA-PE a päťvrstvovej PE-EVA-PVDC-EVA-PE. [88]

Grant and Kansiz uvádzajú pre alkoholy a étery ako typickú C-O valenčná vibrácia pri ~1100 cm⁻¹, čo koreluje s nájdenou C- O skupinou v trojvrstvovej fólie PE-EVOH-PE. Upozorňujú tiež na typický široký pás O-H skupiny alkoholov v oblasti 3200 – 3400 cm⁻¹, čo je opäť zhodné s O-H nájdenou v spektre EVOH tohto experimentu, kedy sa O-H skupina objavila v oblasti 3320 cm⁻¹. [110]

Skupiny NH₂ identifikované zo spektra PA-PE-PA a tiež BOPA-PE majú podľa Šebesta svoju oblasť pri 3200 až 3500 cm⁻¹. Dva pásy amidov blízko seba (1621 a 1525 cm⁻¹ pomenúva ako amid I a amid II a vysvetľuje ich vznik ako dôsledok spojenia medzi C=O valenčnou vibráciou a N-H deformačnou vibráciou. [88]

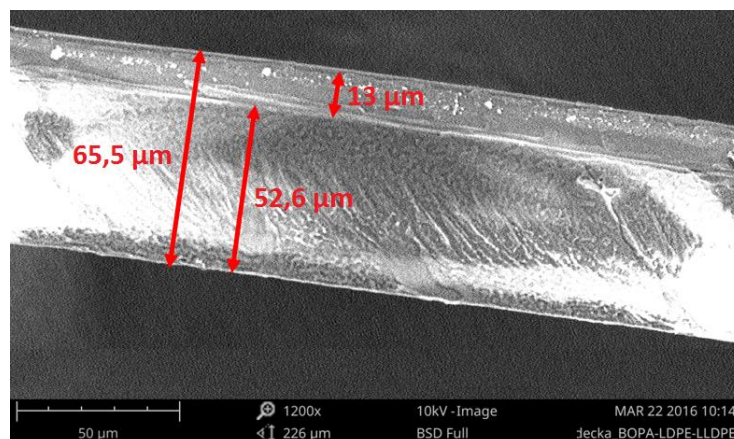
8.3 SEM

Jedno a viacvrstvé fólie boli na lomených stranách pozorované pod skenovacím elektrónovým mikroskopom (obr. 112 až 116). Fotografie vznikli pri 1200 násobnom zväčšení a bola zmeraná ich hrúbka.

LDPE

Obr. 114 SEM fotografia lomu fólie LDPE

Na obr. 114 je jednovrstvová fólia, ktorá obsahuje 75% LDPE a 25% LLDPE. Ten je do fólií pridávaný kvôli zlepšeniu zvárateľnosti a zníženiu ceny. Ako je možné na fotke spozorovať, vrstva je homogénna a pekne jednoliata. Štruktúry, objavujúce sa na povrchu skenovaného materiálu sú spôsobené mechanickým zlomením fólie, prípadne nečistotami ulpenými na povrchu fólie. Zmeraná šírka polyetylénovej vrstvy predstavuje 90 μm.

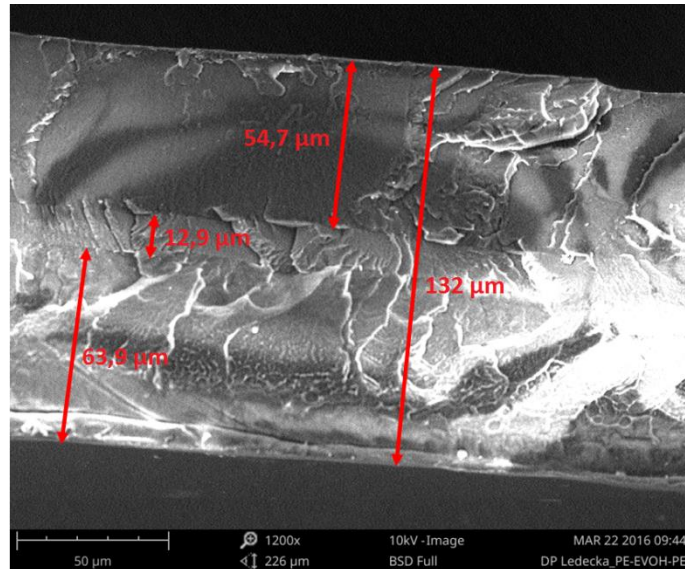
BOPA-PE

Obr. 115 SEM fotografia lomu fólie BOPA-PE

Na tejto snímke (obr. 115) je jednoznačne viditeľné členenie dvojvrstvovej fólie na dve vrstvy, ktoré odpovedajú biaxiálne orientovaného polyamidu – tenšia vrstva a polyetylénu – hrubšia vrstva. Medzi týmito vrstvami je tenká adhezívna vrstva polyuretánového lepidla pôsobiaca ako tenká biela linka. Hrúbka fólie je 65,5 μm, z toho podľa merania cca 13 μm prináleží vrstve BOPA (tento údaj je mierne skreslený približným meraním hrúbky priamo

vo vyhotovenej fotografii). Dodávateľ fólie uvádza hrúbku BOPA vrstvy 15 μm , čo súhlasí.

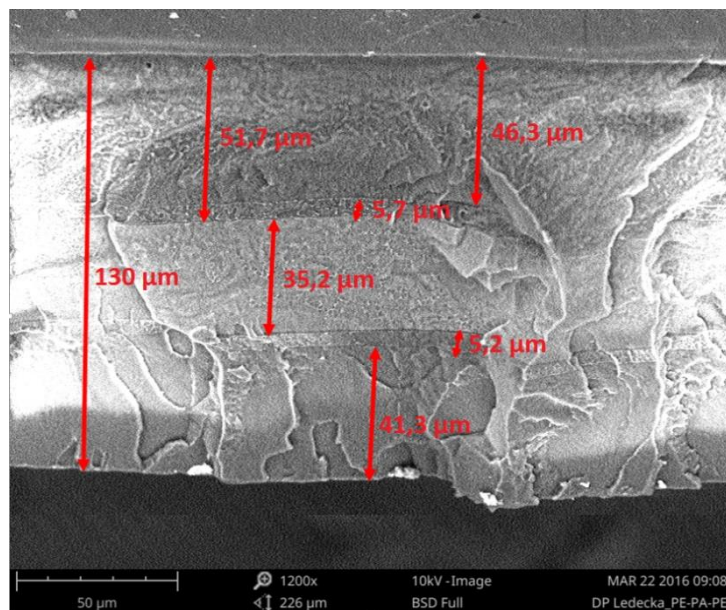
PE-EVOH-PE



Obr. 116 SEM fotografia lomu fólie PE-EVOH-PE

Trojvrstvová fólia na obrázku č. 116 má pod skenovacím mikroskopom krásne čitateľné vrstvy polyetylénu, medzi ktoré je vnorená tenká 12,9 μm hrubá vrstva EVOH. Hrúbka trojvrstvovej fólie je 132 μm a vrstvy PE majú rozmery 54,7 μm a 63,9 μm . Tie-vrstva, ktorá zabezpečuje spojenie polárneho EVOH a nepolárneho PE nie je na snímke viditeľná.

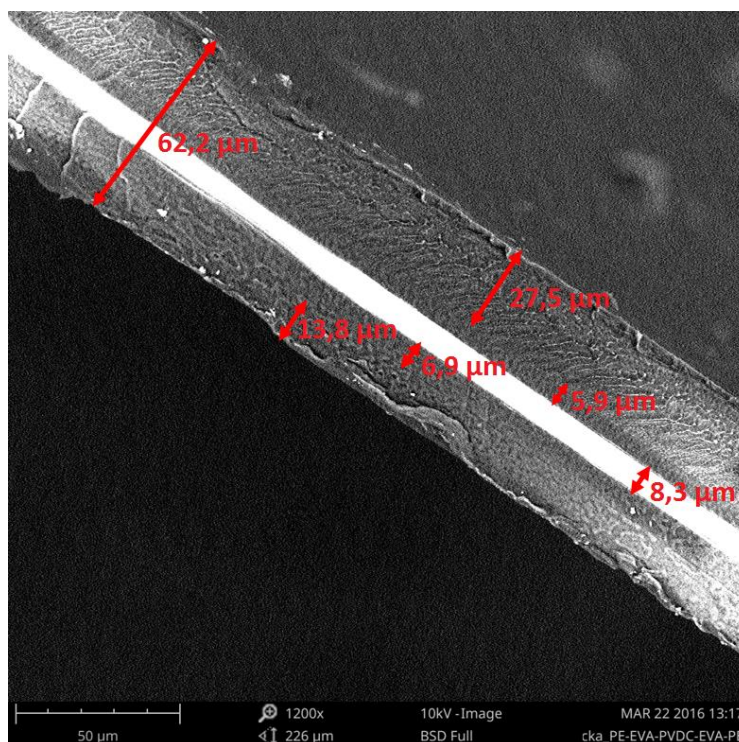
PE-PA-PE



Obr. 117 SEM fotografia lomu fólie PE-PA-PE

Na ďalšej fotografii (obr. 117) je trojvrstvová fólia PE-PA-PE. Polyamid nachádzajúci sa medzi vrstvami polyetylénu je pripojený špeciálnou tie-vrstvou, ktorá je na snímke dobre viditeľná a má hrúbku vyše 5 μm . Celá fólia má hrúbku 130 μm , z toho až 35,2 μm tvorí vrstva polyamidu.

PE-EVA-PVDC-EVA-PE



Obr. 118 SEM fotografia lomu fólie PE-EVA-PVDC-EVA-PE

Posledná snímka (obr.118) zachytáva päťvrstvovú fóliu, kde strednú vrstvu tvorí jasne svietiaci pás PVDC s hrúbkou 8,32 μm , ktorý je enkapsulačnou tie-vrstvou spojený s EVA, viditeľným z oboch strán PVDC. Vonkajšiu vrstvu tvorí PE, na jednej strane hrubý 27,5 μm a 13,8 μm na druhej strane.

Táto kvalitatívna metóda prispela k potvrdeniu zloženia jednotlivých vrstiev a zároveň doplnila informácie o hrúbke jednotlivých krycích a barierových vrstiev. Spolu s py-GC/MS a FTIR dotvára kompletnú metodiku, ktorou je možné analyzovať polyméry ako viaczložkové materiály.

ZÁVER

Hlavným cieľom diplomovej práce bolo vypracovať a optimalizovať metodiku pre analýzu zloženia viacvrstvových bariérových fólií určených na balenie potravín, pomocou pyrolýznej plynovej chromatografie s hmotnostnou spektrometriou, infračervenej spektrometrie s Fourierovou transformáciou a pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu.

V jednotlivých kapitolách teoretickej časti sú spracované informácie o obaloch, konkrétnych polyméroch používaných na výrobu obalov, základných plastikárskych technológiách a legislatívou stanovených požiadavkách na obaly používané v potravinárstve. V poslednej kapitole teoretickej časti sú priblížené metódy analýzy plastových obalov, ktoré sú následne využité v prevedenom experimente.

Praktická časť diplomovej práce obsahuje informácie o použitých vzorkách, prístrojoch a následne prezentáciu dát a výstupov, ktoré boli vyhodnotené a zdiskutované.

Na základe výsledkov merania je možné vysloviť záver, že tieto kvalitatívne metódy sú vhodné na presné, jednoduché a rýchle analyzovanie jedno a viacvrstvových polymérnych fólií a možno ich využiť pri kontrole zloženia a kvality obalov, prípadne pri analýze neznámych polymérnych vzoriek. Spektrometrické metódy je tiež možné využiť pri hľadaní vhodných obalov pre potraviny, či ako prostriedok kontroly dodávky vo firmách.

Výsledky tejto diplomovej práce môžu prípadne poslúžiť ako dobrý základ pre ďalšie stanovovania – predovšetkým za účelom kvantitatívnej analýzy vzoriek plastových fólií pomocou metódy py-GC/MS.

ZOZNAM POUŽITEJ LITERATURY

- [1] SMEJTKOVÁ, A., DOBIÁŠ, J. Obaly a obalová technika. 1. vyd. Praha : Česká zemědělská univerzita, 2004. s. 126. ISBN 80-213-1315-3.
- [2] Zákon č. 477/2001 Sb. ze dne 4. prosince 2001 o obalech. Sbírka zákonů, 2001, částka 172, s. 9948-9951. [Online]
- [3] Etipack. Trendy v obalové technice. [Online] [Datum: 10. 3. 2016] http://www.tc.cz/files/projekty/etispackbrozura_1171374372.pdf.
- [4] KAČEŇÁK, I. Obaly a obalová technika. Bratislava : SVŠT, 1989. s. 179. ISBN 80-227-0301-X.
- [5] ČURDA, D. Balení potravin. Praha : SNTL, 1982. s. 432. ISBN 04-832-82.
- [6] BODOKOVÁ, S. Bezpečnost materiálů určených pro styk s potravinami a pokrmů. Informační centrum bezpečnosti potravin. [Online] 2009. [Datum: 15. 3. 2016] <http://www.bezpecnostpotravin.cz/Index.aspx?ch=551&typ=1&val=87182&ids=0>.
- [7] Státní zdravotní ústav. Předměty běžného užívání přicházející do styku s potravinami a pokrmů. SZÚ. [Online] 2004. [Datum: 12. 3. 2016] http://www.chpr.szu.cz/vedvybor/dokumenty/studie/pbu_2003_3_deklas.pdf.
- [8] SÝČOVÁ, M. Technická správa. MPSR. [Online] [Datum: 27. 2. 2016] www.mpsr.sk/download.php?fID=402.
- [9] BOMAR, M. a kol. Obaly a obalové hmoty v potravinářském průmyslu. 1. vyd. Praha : SNTL, 1959. s. 221.
- [10] ČURDA, D. Co dovedou obaly. 2007, vyd. 2. <http://www.spolvyziva.cz/index.php?obsah=hlavni&odkaz=280&menu=2>.
- [11] BROWN, W.E. Plastics in Food Packaging Properties: Design and Fabrication. New York : Marcel Dekker Inc, 1992. s. 544 s. ISBN 0-8247-8686-8.
- [12] ŠTENCL, J. Potravinářské inženýrství. 1. vyd. Brno : Vysoká škola zemědělská, 1994. s. 131. ISBN 80-7157-127-X.
- [13] EBNESAJJD, S. Plastic films in food packaging: Materials, Technology and Applications. Oxford : Elsevier, 2012. s. 472 s. ISBN978-1-4457-3112-1.

- [14] KADLEC, P., MELZUCH, K., VOLDŘICH, M. Procesy a zařízení potravi-nářských a biotechnologických výrob. 1. vyd. Ostrava : Key Publishing, 2012. s. 494. ISBN 978-80-7418-086-6.
- [15] HADRAVOVÁ, Z., LÍBAL, L., CHLÁDEK, J. Obaly v potravinářských prodejnách se samoobsluhou. 1. vyd. Praha : Vydavatelství obchodu, 1962. s. 65.
- [16] EBNESAJJAD, S. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications. Oxford : Elsevier, 2013. s. 472 s. ISBN 978-1-4557-3003-2.
- [17] ŠTEPEK, D. Polymery v obalové technice. Praha : SNTL, 1981. s. 532. ISBN 04-608-81.
- [18] RŮŽIČKA, J. Technologie balení I pro třetí ročník SPŠG. 1. vyd. Praha : SPN, 1988. s. 168. Stud. obor obalová technika.
- [19] PAINE, F. A., PAINE, H. Y. Packaging User's Handbook. Second Edition. s.l. : Springer, 1993. s. 516. ISBN 0216932106.
- [20] TROMMER, P., WEIßBRODT, F. FachPack. [Online] 2009. [Datum: 10. 2. 2016] www.fachpack.de.
- [21] ŠVORČÍK, V. Vybrané polymerní materiály a ich aplikace. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [Online] [Datum: 30. 3. 2016] old.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf.
- [22] LIPTÁKOVÁ, T. a kol. Polymérne konštrukčné materiály - Odborná publikácia. Žilinská univerzita v Žiline. [Online] 2012. <http://kmi2.uniza.sk/wp-content/uploads/2009/10/POLYMERY-Po-RECENZII.pdf>.
- [23] MERNA, J. Polymery - Úvod. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [Online] [Datum: 12. 2. 2016] <http://www.merna.eu/MMC/Polymery-uvod.pdf>.
- [24] MACHÁŇ, J., SLAVĚTÍNSKÝ, L. Nauka o materiálu pro I. a II. ročník SPŠG. 1. vyd. Praha : SPN, 1990. s. 299 s. ISBN 80-04-23455.
- [25] ŠTENCL, J. Balení a prodej potravin : Přednášky. Brno : Mendelova zemědělská a lesnická univerzita, 2006.
- [26] FELDMAN, D., BARBALATA, A. Synthetic Polymers: Technology, Properties, Applications. London : Edmundsbury Press, 1996. s. 370 s. ISBN 0-412-71040-4.

- [27] ČERNÝ, F. Chemická technologie polymeru. Praha : SNTL, 1982. s. 304 s. ISBN 04-609-82.
- [28] SELKE, S.E.M., CULTER, J.D., HERNANDEZ, R.J. Plastic Packaging : Properties, Processing, Applications and Regulations. s.l. : Hanser Gardner Publications, 2004. s. 452 s. ISBN 1-56990-372-7.
- [29] ROBERTSON, L. G. Food packaging Principles and Praktice. [ed.] 2. vyd. 568 s. : CRC Press, 2006. ISBN 0-8493-3775-5.
- [30] ŠVORČÍK, V. Polymery "stručně". Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [Online] [Datum: 12. 1. 2016] <http://docplayer.cz/4894705-V-svorcik-polymery-polymery-strucne.html>.
- [31] ŠKÁRKA, B., BALOG, K., FENDRICH, E., HOSTÍN, S. Chémia. Bratislava : STU, 2001.
- [32] FINK, J.K. Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers. Oxford : Elsevier, 2013. s. 576 s. ISBN 978-4457-3149-7.
- [33] DUCHÁČEK, V. Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Praha : VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [34] DOBIÁŠ, J., ČURDA, D. Sylabus textů k přednáškám Balení potravin. Vysoká škola chemicko-technologická. [Online] 2004. <http://ukp.vscht.cz/files/uzel/0007696/Balen%C3%AD+potravin.pdf>.
- [35] RAVVE, A. Principles of Polymer Chemistry. 2. vyd. New York : Plenum Publishers, 2000. ISBN 0-306-46368-7.
- [36] DUCHÁČEK, V. Polymery. Praha : VŠCHT, 1995.
- [37] MEISSNER, B., ZILVAR, V. Fyzika polymerů. Praha : SNTL/Alfa, 1987.
- [38] MLEZIVA, J. Polymery. Praha : Sobotáles, 1993.
- [39] AMANN, W. a kol. Chemie pro střední školy 2b. Praha : Scientia, 2000. s. 146 s. ISBN 80-7183-079-8.
- [40] ŠTĚPEK, J. Zpracování plastů. 1. vyd. Praha : SNTL, 1980. s. 220 s.
- [41] BAIRD, D.G., COLLIAS. D.I. Polymer processing: principles and design. 346 s. New York : Wiley, 1998. ISBN 0471254533.

- [42] Technologie II. Technická univerzita Liberec - Fakulta strojní. [Online] [Datum: 15. 3. 2016] http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/.
- [43] OSSWALD, T.A. Understanding polymer processing: processes and governing equations. Munich : Hanser Publishers, 2011. s. 286 s. ISBN 978-1-56990-472-5.
- [44] DLUHOŠ, J.: , 3. st. ed.,. Materiály a technologie: Plasty a vybrané nekovové materiály. 3. vyd. Ostrava : s.n., 1998. s. 141 s. ISBN 80-7042-131-2.
- [45] MICHLER, G.H. Electron Microscopy of Polymers. s.l. : Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2008. ISBN 978-3-540-36350-7.
- [46] Materiály v technice - plasty. Gymnázium Karla Sladkovského. [Online] [Datum: 20. 4. 2016] http://www.gykas.cz/projekt/nove/pracovni_sesity/Technologie_plastu.pdf.
- [47] WOEBCKEN, W. International Plastic Handbook. Munich : Vinna New York, 1995. s. 645 s. ISBN 1-56990-182-1.
- [48] DUŠEK, J. Konstrukce vstříkovacích forem pro termoplasty s využitím CA technologií. Vysoké učení technické v Brně. [Online] 2005. http://old.uk.fme.vutbr.cz/kestazeni/dipl_2005/dusek2005.pdf.
- [49] PTÁČEK, L. Náuka o materiálu I. s.l. : Akademické nakladatelství CERM s.r.o., 2001. s. 505 s. ISBN 80-7204-193-2.
- [50] CARRAHER, CH.E.JR. Introduction to Polymer Chemistry. USA : CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007. ISBN 0-8493-7047-7.
- [51]. CeeT. High Packaging Barrier Films. [Online] [Datum: 15. 2. 2016] http://www.ceetuk.co.uk/high_barrier_film.html.
- [52]. LEE, N. Practical Guide to Blow Moulding. s.l. : Smithers Rapra Technology, 2006. s. 1 - 12 s. ISBN 978-1-85957-513-0.
- [53] Výroba obalů. První obalová - Systémy balení. [Online] [Datum: 15. 4. 2016] <http://www.prvni-obalova.cz/>.
- [54] Štruktúra a vlastnosti plastov, keramiky a kompozitov. Technická univerzita Košice. [Online] [Datum: 16. 4. 2016] http://web.tuke.sk/hf-knom/content/studenti/predmety/nom_hf/12_vlastnosti_plastov_keramiky_kompozitov.pdf.

- [55] StandPlast. Procesy spracovania polymérov. Adam-Europe. [Online] [Dátum: 16. 4. 2016] <http://www.adam-europe.eu/>.
- [56] KŘENEK, T. Polymerní materiály. ATeam. [Online] 2010. http://www.ateam.zcu.cz/download/Polymery_2010.pdf.
- [57] CHRÁSTOVÁ, V., BORSIG, E. Makromolekulová chémie. Bratislava : STU, 1996. s. 155 s. ISBN 80-227-0920-4.
- [58] STOKLASA, K. Makromolekulární chemie II. Polymerní materiály, Skriptum. Zlín : s.n., 2005.
- [59] MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J. Polymery: Výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. vyd. Praha : Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [60] HARPER, CH.A., PETRIE, E.M. Plastics Materials and Processes: A ConciseEncyclopedia. New Jersey : Wiley, 2003. ISBN 0-471-45603-9.
- [61] DUCHÁČEK, V. Polymery a kopolymery ethylenu v obalové technice. Packaging: Odborný časopis pro obaly, logistiku a transport. 2006, Zv. 10, 1.
- [62] Poly(vinyl chloride). Polymer science learning center. [Online] [Dátum: 13. 3. 2016] <http://pslc.ws/macrog/pvc.htm>.
- [63] Polyvinyl chloride (PVC). Encyclopaedia Britannica. [Online] [Dátum: 14. 4. 2016] <http://www.britannica.com/science/polyvinyl-chloride>.
- [64] Bariérové vlastnosti kopolymeru ethylenvinylalkoholu EVOH. Vyšší odborná škola obalové techniky a střední škola, ŠTĚTÍ. [Online] [Dátum: 14. 4. 2016] <http://www.odbornaskola.cz/skripta/kopolymerEVAL.htm>.
- [65] MOKWENA, K.K., TANG, J. Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. Food Science and Nutrition. 2012, Zv. 52, s. 640-650 s.
- [66] BASF. Vícevrstvé fólie od společnosti BASF chrání citlivé potraviny. Packaging : Odborný časopis pro obaly, logistiku a transport. 2006, Zv. 5.
- [67] Polyamide. Wikiwand. [Online] [Dátum: 16. 4. 2016] <http://www.wikiwand.com/de/Polyamide>.
- [68] UTRACKI, L.A. Polymer blends handbook. London : Kluwer Academic Publishers, 2002. s. 1442 s. ISBN 1402011148.

- [69] KLUČÁKOVÁ, M. Základy makromolekulární chemie. Brno : VUT v Brne, 2008.
- [70] Polyetyléntereftalát. Wikipédia. [Online] [Datum: 18. 4. 2016] <https://sk.wikipedia.org/wiki/Polyetyléntereftalát>.
- [71] Nariadenie Európskeho parlamentu a Rady (ES) č. 1935/2004 o materiáloch a predmetoch určených na styk s potravinami a o zrušení smerníc 80/590/EHS.
- [72] Nariadenie Komisie (ES) č. 2023/2006 o správnych výrobných postupoch materiálov a predmetov určených na styk s potravinami.
- [73] Smernica 2002/72/ES týkajúca sa plastových materiálov a predmetov určených na styk s potravinami.
- [74] Nariadenie komisie (ES) č. 975/2009, ktorým sa mení a dopĺňa smernica 2002/72/ES, ktorá sa týka plastových materiálov a výrobkov, ktoré prichádzajú do styku s potravinami.
- [75] Smernica Rady 82/711/EHS z 18. októbra 1982 stanovujúca základné pravidlá nevyhnutné pre testovanie vylúhovania zložiek z plastických materiálov a predmetov, ktoré prichádzajú do styku s potravinami.
- [76] Smernica 85/572/EES, ktorá ustanovuje zoznam simulátorov používaných pri migračných skúškach zložiek plastických materiálov a predmetov určených na styk s potravinami.
- [77] Nariadenie Komisie (ES) č. 282/2008 o recyklovaných materiáloch a predmetoch určených na styk s potravinami, ktorým sa mení a dopĺňa nariadenie (ES) č. 2023/2006.
- [78] Nariadenie Komisie (ES) č. 450/2009 o aktívnych a inteligentných materiáloch a predmetoch, ktoré majú prísť do styku s potravinami.
- [79] Nariadenie Komisie (ES) 1895/2005 o obmedzení používania určitých epoxy derivátov v materiáloch a predmetoch, ktoré prichádzajú do styku s potravinami.
- [80] Smernica Rady 78/142/EHS z 30. januára o aproximácii právnych predpisov členských štátov, týkajúcich sa materiálov a predmetov, ktoré obsahujú monomér vinylchloridu a prichádzajú do styku s potravinami.

- [81] Smernica Rady 81/432/EHS z 29. apríla 1981 stanovujúca analytické metódy Spoločenstva pre úradnú kontrolu vinylchloridu uvoľneného z látok a výrobkov do potravín.
- [82] Smernica 93/11/EES týkajúca sa N-nitrózoamínov a N-nitrózovateľných látok uvoľnených z cumlíkov a sosáčikov vyrobených z elastomérov alebo gumy.
- [83] Plynová chromatografia ako analytická metóda a jej využitie. Gymnázium Ľudovíta Štúra vo Zvolene. [Online] [Dátum: 19. 4. 2016] <http://www.gymzv.sk/~prezentacie/provek/18/18.pdf>.
- [84] KAČER, P., SYSLOVÁ, K. Použití GC-MS spektrometrie. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. [Online] [Dátum: 19. 4. 2016] <http://old.vscht.cz/kot/resources/studijni-materialy/lab/c.pdf>.
- [85] Hmotnostná spektrometria. Wikipedia. [Online] [Dátum: 19. 4. 2016] https://sk.wikipedia.org/wiki/Hmotnostná_spektrometria.
- [86] CLARK, J. The Mass Spectrometer. Chemguide. [Online] 2000. <http://www.chemguide.co.uk/analysis/masspec/howitworks.html>.
- [87] PAVELEKOVÁ, I. Analytická chémia v priemyselnej praxi. ATP Journal. 2011, Zv. 12, s. 40-42 s.
- [88] ŠEBESTA, R. Infračervená spektroskopia. Univerzita Komenského v Bratislave. [Online] [Dátum: 20. 4. 2016] https://staryweb.fns.uniba.sk/fileadmin/user_upload/editors/chem/kor/Spektra/Infrac_spektr.pdf.
- [89] Molecular Vibrations and Infrared Spectroscopy. UCLA Chemistry and Biochemistry. [Online] [Dátum: 20. 4. 2016] http://www.chem.ucla.edu/~harding/ec_tutorials/tutorial31.pdf.
- [90] KROOSWYK, J., TRENARY, M. Molecular Spectroscopy of Acetylene. [Online] 23. 9 2013. <http://www2.chem.uic.edu/sneep/chem343/manuals/FTIR.pdf>.
- [91] Molekulové spektrum. Wikipedia. [Online] [Dátum: 20. 4. 2016] https://cs.wikipedia.org/wiki/Molekulové_spektrum.
- [92] MILDE, D. Vibrační spektrometrie. Katedra analytické chemie. [Online] 2012. <http://ach.upol.cz/user-files/intranet/07-im-raman-1351626045.pdf>.

- [93] SLÁDKOVÁ, L. Elektrónová mikroskopia na biologických vzorkách: Bakalárska práca. Brno : MASARYKOVA UNIVERZITA: Přírodovědecká fakulta, 2011.
- [94] Multi-Functional Pyrolysis System. Frontier Lab. [Online] [Datum: 28. 4. 2016] <http://www.frontier-lab.com/english/multi-functional-pyrolysis-system>.
- [95] Frontier Lab. Multi-Shot Pyrolyzer® EGA/PY-3030D. [Online] [Datum: 28. 4. 2016] http://www.frontier-lab.com/catalog/en/PY-3030D_E.pdf.
- [96] GCMS-QP 2010Ultra. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. [Online] [Datum: 28. 4. 2016] <http://www.cps.utb.cz>.
- [97] FTIR-ATR Spectroscopy for Identification of Illicit Drugs Seized From Clandestine Laboratories. American Laboratory. [Online] 2007. <http://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/1449-FTIR-ATR-Spectroscopy-for-Identification-of-Illicit-Drugs-Seized-From-Clandestine-Laboratories/>.
- [98] Biotrade. NICOLET iS5 iD5 ATR. Thermo Scientific. [Online] [Datum: 28. 4. 2016] <http://www.ebiotrade.com/>.
- [99] PEREZ, J.A. et al. Pyrolysis-gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry od polyethylene. Journal of Chromatography. 2008, Zv. 82, s. 129 - 133.
- [100] RIZZARELLI, P. a kol. Determination of polyethylene in biodegradable polymer blends and in compostable carrier bags by Py-GC/MS and TGA. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2015.
- [101] LUND, L.M. a kol. Investigation of various polymeric materials for set-point temperature calibration in pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC-MS). Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2008.
- [102] LI, M. a kol. Flame retarding mechanism of Polyamide 6 with phosphorus-nitrogen flame retardant and DOPO derivatives. Applied Polymer. 2015, Zv. 133, 6.
- [103] ZHAO, B. a kol. Aluminum Hypophosphite versus Alkyl-Substituted Phosphinate in Polyamide 6: Flame Retardance, Thermal Degradation, and Pyrolysis Behavior. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2013, Zv. 52, 8.
- [104] SILVA, M.F., DOMÉNECH-CARBÓ, M.T., OSETE-CORTINA, L. Characterization of additives of PVAc and acrylic waterborne dispersions and paints

- by analytical pyrolysis–GC–MS and pyrolysis–silylation–GC–MS. *Analytical and Applied Pyrolysis*. 2015, Zv. 113, s. 606-620.
- [105] TSUGE, S., OHTANI, H., WATANABE, C. *Pyrolysis–GC/MS Data Book of Synthetic Polymers: Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates*. s.l. : Elsevier, 2011. ISBN: 978-0-444-53892-5.
- [106] SUNG, J. a kol. A Study on Residual Amounts of Vinyl Chloride/Vinylidene Chloride in Poly(vinyl chloride)/Poly(vinylidene chloride) Food Packaging using Headspace GC/MS. *Korean Journal of Food Science and Technology*. 2011, Zv. 43, 1, s. 6-11.
- [107] AL-SAGHEER, F., AHMAD, Z. Stabilizing poly(vinyl chloride) using its blends with poly(methyl methacrylate): pyrolysis GC/MS studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2014, 8.
- [108] Degradation studies in polystyrene–poly(vinyl chloride) blends. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2010, Zv. 87, 1, s. 99-107.
- [109] Ir-spectra.com. Nicodom, Ltd. [Online] [Datum: 29. 4. 2016] <http://www.ir-spectra.com/polymers/>.
- [110] GRANT, K., KANISZ, M. Identifying contaminants in synthetic polymers and rubbers using micro-ATR FTIR imaging Application. Mulgrave : Agilent Technologies, 2014. 5991-5224EN.
- [111] Phenom. Phenom Making SEM personal. [Online] [Datum: 28. 4. 2016] <http://www.phenom-world.com/>.

ZOZNAM POUŽITÝCH SYMBOLOV A SKRATIEK

BOPA	Biaxiálne orientovaný polyamid
EVA	Etylénavinylacetát
EVOH	Etylénavinylalkohol
FTIR	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
GC	Plynová chromatografia
HDPE	Vysokohustotný polyetylén
LDPE	Nízkohustotný polyetylén
LLDPE	Lineárny nízkohustotný polyetylén
MDPE	Strednohustotný polyetylén
MS	Hmotnostná spektrometria
PA	Polyamid
PA 6	Polykaprolaktam
PA 66	Polyhexametylénadipamid
PE	Polyetylén
PET	Polyetyléntereftalát
PP	Polypropylén
PS	Polystyrén
PVC	Polyvinylchlorid
PVDC	Polyvinylidénchlorid
Py	Pyrolýza
SEM	Skenovací elektrónový mikroskop
UHMWPE	Ultravysokomolekulový polyetylén
VLDPE	Veľmi nízkohustotný polyetylén
XPE	Zosieťovaný polyetylén

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1	A – lineárny polymér, B – rozvetvený polymér, C – zosieťovaný polymér	16
Obr. 2	Schéma vytlačovacej linky	23
Obr. 3	Mechanické tvarovanie plastov	25
Obr. 4	Polyetylén (PE)	26
Obr. 5	Štruktúra kopolyméru EVA	28
Obr. 6	Polyvinylchlorid (PVC).....	28
Obr. 7	Vzorec polyvinylidénchloridu	29
Obr. 8	Etylén vinyl alkohol (EVOH)	29
Obr. 9	Chemická štruktúra polyamidových vlákien	30
Obr. 10	Vzorec polystyrénu	31
Obr. 11	Štruktúrny vzorec PET	32
Obr. 12	Schématický nákras plynového chromatografu	38
Obr. 13	Schéma fungovania metódy MS	39
Obr. 14	Vybrané typy vibračných stavov	42
Obr. 15	Interakcia primárneho zväzku elektrónov s preparátom	43
Obr. 16	Pyrolýzna plynová chromatografia s hmotnostným spektrometrom a príslušenstvom.....	48
Obr. 17	Pyrolyzér EGA/PY-3030D.....	49
Obr. 18	Hmotnostný spektrometer s plynovou chromatografiou GCMS-QP 2010Ultra.....	50
Obr. 19	Rozdiel medzi technikou ATR a transmisíou	51
Obr. 20	Prístroj NICOLET iS5 s iD1 transmission od firmy Thermo Scientific	51
Obr. 21	Stolné zobrazovacie zariadenie – skenovací elektrónový mikroskop Phenom Pro	52
Obr. 22	Chromatogram LDPE tvorený degradačnými produktami C4 až C38	53
Obr. 23	Pyrogram v oblasti retenčných časov 6 min. - 8,5 min.	54
Obr. 24	Experimentálne získané spektrum C4 degradačného produktu LDPE	56
Obr. 25	Spektrum C4 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	56
Obr. 26	Experimentálne získané spektrum C5 degradačného produktu LDPE	56
Obr. 27	Spektrum C5 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	56
Obr. 28	Experimentálne získané spektrum C6 degradačného produktu LDPE	56
Obr. 29	Spektrum C6 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	56

Obr. 30	Experimentálne získané spektrum C7 ^b degradačného produktu LDPE	57
Obr. 31	Spektrum C7 ^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	57
Obr. 32	Experimentálne získané spektrum C7 ^c degradačného produktu LDPE	57
Obr. 33	Spektrum C7 ^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	57
Obr. 34	Experimentálne získané spektrum C8 ^a degradačného produktu LDPE	57
Obr. 35	Spektrum C8 ^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	57
Obr. 36	Experimentálne získané spektrum C8 ^b degradačného produktu LDPE	58
Obr. 37	Spektrum C8 ^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	58
Obr. 38	Experimentálne získané spektrum C8 ^c degradačného produktu LDPE	58
Obr. 39	Spektrum C8 ^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	58
Obr. 40	Experimentálne získané spektrum C9 ^a degradačného produktu LDPE	58
Obr. 41	Spektrum C9 ^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	58
Obr. 42	Experimentálne získané spektrum C9 ^b degradačného produktu LDPE	59
Obr. 43	Spektrum C9 ^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	59
Obr. 44	Experimentálne získané spektrum C9 ^c degradačného produktu LDPE	59
Obr. 45	Spektrum C9 ^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	59
Obr. 46	Experimentálne získané spektrum C10 ^a degradačného produktu LDPE	59
Obr. 47	Spektrum C10 ^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	59
Obr. 48	Experimentálne získané spektrum C10 ^b degradačného produktu LDPE	60
Obr. 49	Spektrum C10 ^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	60
Obr. 50	Experimentálne získané spektrum C10 ^c degradačného produktu LDPE	60
Obr. 51	Spektrum C10 ^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	60

Obr. 52	Experimentálne získané spektrum C11 ^a degradačného produktu LDPE	60
Obr. 53	Spektrum C11 ^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	60
Obr. 54	Experimentálne získané spektrum C11 ^b degradačného produktu LDPE	61
Obr. 55	Spektrum C11 ^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	61
Obr. 56	Experimentálne získané spektrum C11 ^c degradačného produktu LDPE	61
Obr. 57	Spektrum C11 ^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	61
Obr. 58	Experimentálne získané spektrum C12 ^a degradačného produktu LDPE	61
Obr. 59	Spektrum C12 ^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	61
Obr. 60	Experimentálne získané spektrum C12 ^b degradačného produktu LDPE	62
Obr. 61	Spektrum C12 ^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	62
Obr. 62	Experimentálne získané spektrum C12 ^c degradačného produktu LDPE	62
Obr. 63	Spektrum C12 ^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	62
Obr. 64	Experimentálne získané spektrum C13 ^a degradačného produktu LDPE	62
Obr. 65	Spektrum C13 ^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	62
Obr. 66	Experimentálne získané spektrum C13 ^b degradačného produktu LDPE	63
Obr. 67	Spektrum C13 ^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	63
Obr. 68	Experimentálne získané spektrum C13 ^c degradačného produktu LDPE	63
Obr. 69	Spektrum C13 ^c degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	63
Obr. 70	Experimentálne získané spektrum C14 ^a degradačného produktu LDPE	63
Obr. 71	Spektrum C14 ^a degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	63
Obr. 72	Experimentálne získané spektrum C14 ^b degradačného produktu LDPE	64
Obr. 73	Spektrum C14 ^b degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	64

Obr. 74	Experimentálne získané spektrum C15 degradačného produktu LDPE	64
Obr. 75	Spektrum C15 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	64
Obr. 76	Experimentálne získané spektrum C16 degradačného produktu LDPE	64
Obr. 77	Spektrum C16 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	64
Obr. 78	Experimentálne získané spektrum C17 degradačného produktu LDPE	65
Obr. 79	Spektrum C17 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	65
Obr. 80	Experimentálne získané spektrum C18 degradačného produktu LDPE	65
Obr. 81	Spektrum C18 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	65
Obr. 82	Experimentálne získané spektrum C19 degradačného produktu LDPE	65
Obr. 83	Spektrum C19 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	65
Obr. 84	Experimentálne získané spektrum C20 degradačného produktu LDPE	66
Obr. 85	Spektrum C20 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	66
Obr. 86	Experimentálne získané spektrum C21 degradačného produktu LDPE	66
Obr. 87	Spektrum C21 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	66
Obr. 88	Experimentálne získané spektrum C22 degradačného produktu LDPE	66
Obr. 89	Spektrum C22 degradačného produktu LDPE podľa knižnice spektier NIST	66
Obr. 90	Chromatogram trojvrstvovej fólie PE-PA-PE , a) Kaprolaktam.....	67
Obr. 91	Experimentálne získané spektrum kaprolaktamu degradačného produktu PA.....	68
Obr. 92	Spektrum kaprolaktamu degradačného produktu PA podľa knižnice spektier NIST	68
Obr. 93	Chromatogram dvojvrstvovej fólie BOPA-PE, a) Kaprolaktam.....	68
Obr. 94	Experimentálne získané spektrum kaprolaktamu degradačného produktu	68
Obr. 95	Spektrum degradačného produktu kaprolaktamu podľa knižnice spekter NIST	68

Obr. 96	Chromatogram trojvrstvovej fólie PE-EVOH-PE, a) pentadecanal, b) hexadecanal, c) heptadecanal	69
Obr. 97	Experimentálne získané spektrum pentadekanalů degradáčného produktu EVOH.....	70
Obr. 98	Spektrum pentadekanalů degradáčného produktu EVOH podľa knihnice spektier NIST	70
Obr. 99	Experimentálne získané spektrum hexadekanalů degradáčného produktu EVOH.....	70
Obr. 100	Spektrum hexadekanalů degradáčného produktu EVOH podľa knihnice spektier NIST	70
Obr. 101	Experimentálne získané spektrum heptadekanalů degradáčného produktu EVOH.....	70
Obr. 102	Spektrum heptadekanalů degradáčného produktu EVOH podľa knihnice spektier NIST	70
Obr. 103	Chromatogram päťvrstvovej fólie PE-EVA-PVDC-EVA-PE, a) Chlórmetán, b) Etylén, 1,2-dichloro-	71
Obr. 104	Experimentálne získané spektrum chlórmetanu degradáčného produktu PVDC	72
Obr. 105	Spektrum degradáčného produktu chlórmetanu podľa knihnice spektier NIST	72
Obr. 106	Experimentálne získané spektrum dichlóretylénu degradáčného produktu PVDC	72
Obr. 107	Spektrum degradáčného produktu dichlóretylénu podľa knihnice spektier NIST	72
Obr. 108	FTIR - ATR spektrá - jednovrstvová fólia z LDPE meraná z oboch strán (PE-1, PE- 2)	73
Obr. 109	FTIR - ATR spektrá - trojvrstvová fólia PE-PA-PE meraná z oboch strán (PE-PA-PE-1, PE-PA-PE-2)	73
Obr. 110	FTIR - ATR spektrá - trojvrstvová fólia PE-EVOH-PE meraná z oboch strán (PE-EVOH-PE-1, PE-EVOH-PE-2).....	74
Obr. 111	FTIR - ATR spektrá - päťvrstvová fólia PE-EVA-PVDC-EVA-PE meraná z oboch strán (PE-EVA-PVDC-EVA-PE-1, PE-EVA-PVDC-EVA-PE-2).....	74

Obr. 112 FTIR - ATR spektrá - dvojrstvá fólia z BOPA-PE meraná z oboch strán (BOPA-PE-1, BOPA-PE-2)	75
Obr. 113 FTIR - TRANS spektrá fólií – jednovrstvovej, dvojrstvovej, trojvrstvových a päťvrstvovej	75
Obr. 114 SEM fotografia lomu fólie LDPE	78
Obr. 115 SEM fotografia lomu fólie BOPA-PE.....	78
Obr. 116 SEM fotografia lomu fólie PE-EVOH-PE	79
Obr. 117 SEM fotografia lomu fólie PE-PA-PE	79
Obr. 118 SEM fotografia lomu fólie PE-EVA-PVDC-EVA-PE.....	80

ZOZNAM TABULIEK

Tab. 1 Parametre GC/MS	49
Tab. 2 Vzorky použité pre py-GC/MS a ich navážky	49
Tab. 3 Degradáčné produkty LDPE (index ^a - dién, ^b - alkén, ^c - alkán), Mw=molekulová hmotnosť, Rt=retenčný čas.....	54
Tab. 4 Zoznam komodít nájdených v analyzovaných vzorkách	67
Tab. 5 Prehľad skupín a ich vlnočtov odčítaných z IR spektier jednotlivých vzoriek.....	76