



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ŘÍZENÍ ROZPUSTNOSTI BIODEGRADOVATELNÝCH OBALŮ NA BÁZI ŠKROBU

SOLUBILITY CONTROL OF BIODEGRADABLE STARCH-BASED PACKAGING

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Štěpán Krobot

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Lepcio, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1475/2019 Akademický rok: 2019/20
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Štěpán Krobot**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Petr Lepcio, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Řízení rozpustnosti biodegradovatelných obalů na bázi škrobu

Zadání bakalářské práce:

Stanovení rozpustnosti ve vodě biodegradovatelných obalů na bázi škrobu, popis kinetiky rozpuštění v závislosti na vlivu složení a postupu přípravy těchto obalů, popis fyzikálně chemických jevů a procesů ovlivňujících rozpustnost těchto materiálů, charakterizace struktury a vlastností připravených systémů spolu s pokusem o teoretickou interpretaci získaných výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2020:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Štěpán Krobot
student(ka)

Ing. Petr Lepcio, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a testováním biodegradovatelných fólií na bázi škrobu. Cílem práce je laboratorní příprava fólií na bázi různých druhů škrobu, glycerolu, polyvinylalkoholu a s přidavkem plastifikátoru – kyseliny citronové. Byly použity čtyři různé druhy škrobu a dva druhy polyvinylalkoholu. V první sérii vzorků byl měněn poměr přidaného glycerolu k obsahu škrobu. Vzorky ve druhé sérii byly připraveny ve stejných poměrech, avšak s rozdílným PVA. Do poslední série vzorků byl navíc přidán roztok kyseliny citronové. Druhým cílem práce, po vylisování fólií, bylo stanovení jejich rozpustnosti a stability ve vodném prostředí v závislosti na poměru mezi přidaným glycerolem k obsahu škrobu, na druhu použitého polyvinylalkoholu, a na přidavku kyseliny citronové do směsi. Bylo zjištěno, že kyselina citronová má zřejmě vliv na chemickou strukturu fólií a tím ovlivňuje jejich rozpustnost ve vodném prostředí a rovněž mechanické vlastnosti. Ke studiu struktury fólií a objasnění jejího vlivu na rozpustnost byla použita infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR).

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with the preparation and testing of biodegradable films based on starch. The aim of the thesis is laboratory preparation of foils based on various types of starch, glycerol, polyvinylalcohol and with the addition of plasticizer – citric acid. Four different types of starch and two types of polyvinyl alcohol were used. In the first series of samples, the ratio of added glycerol to starch content was varied. Samples in the second series were prepared in the same ratios, but with different PVA. A citric acid solution was added into the last series of samples. The second aim of the thesis, after pressing the films, was to determine their solubility and stability in aqueous media depending on the ratio between added glycerol to starch content, the type of polyvinylalcohol used, and the addition of citric acid to the mixture. It has been found that citric acid appears to affect the chemical structure of the films and thus their solubility in aqueous media as well as their mechanical properties. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to study the structure of the films and to elucidate its effect on solubility.

KLÍČOVÁ SLOVA

Škrob, polyvinylalkohol, glycerol, kyselina citronová, fólie, rozpustnost, biodegradovatelnost, FTIR

KEYWORDS

Starch, polyvinylalcohol, glycerol, citric acid, films, solubility, biodegradability, FTIR

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KROBOT, Štěpán. *Řízení rozpustnosti biodegradovatelných obalů na bázi škrobu* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-07-29]. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124135>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů.
Vedoucí práce Petr Lepcio.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval především svému vedoucímu Ing. Petru Lepcioví, Ph.D. za všechny rady týkající se vyhotovení této práce a rovněž za pomoc a ochotu při konzultování veškerých mých dotazů. Dále bych rád poděkoval Ing. Miroslavu Černému, Ph.D. za umožnění přístupu do laboratoře biomateriálů, kde měření probíhalo a za zapůjčení potřebného vybavení. V neposlední řadě samozřejmě děkuji své rodině za vstřícnost, obětavost, pochopení a především za nezbytný čas a klid, který mi dopřála pro zhotovení této práce.

PROHLÁŠENÍ AUTORA O PŮVODNOSTI PRÁCE

Prohlašuji, že tuto bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, pod odborným vedením Ing. Petra Lepcia, Ph.D. Současně prohlašuji, že všechny zdroje obrazových a textových informací, ze kterých jsem čerpal, jsou řádně citovány v seznamu použitých zdrojů.

.....

Podpis autora

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	Biodegradovatelné materiály	9
2.2	Historie biodegradovatelných materiálů	11
2.3	Definice termínů biodegradovatelnost a kompostovatelnost	12
2.4	Základní dělení biodegradovatelných materiálů	14
2.5	Obnovitelné zdroje polymerů pro biodegradovatelné materiály na přírodní bázi	15
2.5.1	Sacharidy	15
2.5.2	Přírodní oleje	15
2.6	Biodegradovatelné materiály na přírodní bázi	16
2.6.1	Polymery vyskytující se v přírodě	16
2.6.2	Polymery získávané průmyslovou cestou	22
2.7	Biodegradovatelné materiály na syntetické bázi	26
2.7.1	Polyvinylalkohol – PVA	26
2.8	FTIR	27
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
3.1	Použité materiály a chemikálie	30
3.2	Postup přípravy škrobových fólií	30
3.3	Postup přípravy roztoku polyvinylalkoholu (PVA)	31
3.4	Postup přípravy roztoku kyseliny citronové (CA)	34
3.5	Metody pro analýzu připravených vzorků	34
3.5.1	Stanovení rozpustnosti škrobových fólií	34
3.5.2	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)	34
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	36
4.1	Stanovení rozpustnosti škrobových fólií	36
4.1.1	Vliv poměru mezi škrobem a glycerolem na rozpustnost škrobových fólií	36
4.1.2	Vliv koncentrace použitého PVA na rozpustnost škrobových fólií	40
4.1.3	Vliv přidavku roztoku kyseliny citronové na rozpustnost škrobových fólií	46
4.2	Strukturní charakterizace směsi	52
4.2.1	Vliv procesu rozpouštění na strukturu škrobových fólií	52
4.2.2	Vliv koncentrace použitého PVA na strukturu škrobových fólií	56
4.2.3	Vliv přidavku roztoku kyseliny citronové na strukturu škrobových fólií	57

5	ZÁVĚR	61
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	62
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN	68

1 ÚVOD

Nejrozšířenějšími materiály současné doby a moderní společnosti jsou polymery a plastové materiály z nich vyráběné. Výrobky z plastů se staly velmi vyhledávanými již na počátku minulého století a postupem času nepřetržitě až dodnes jejich obliba neustále vzrůstá.

Za rok objevu prvního plastu je považován rok 1855, kdy Angličan Alexander Parkes vynalezl nový materiál tzv. parkesin, avšak poprvé jej představil veřejnosti až roku 1862 – z chemického hlediska se jednalo o nitrát celulózy. Velmi rychle si získal oblibu a začal se používat např. na biliardové koule do té doby vyráběné výhradně z velmi drahé slonoviny. Nevýhodou však byla jeho vysoká hořlavost. O několik let později zlepšil John W. Hyatt vlastnosti parkesinu smícháním s kafrem a vznikl celuloid. Ve svých počátcích tedy představovaly polymerní materiály především chemicky modifikované přírodní látky. Prvním plně syntetickým plastem se stal až roku 1907 bakelit vynalezený Američanem Leo Baekelandem. Jednalo se o syntetickou pryskyřici vzniklou polykondenzací fenolu s formaldehydem, která nahradila další velmi drahý materiál – šelak – a způsobila tím revoluci v průmyslu. Díky své pevnosti, lehkosti, vysoké tepelné odolnosti a zároveň vynikajícím elektroizolačním vlastnostem se po desetiletí využíval bakelit především v elektrotechnice. [1] Vývoj plastů pokračoval ve dvacátých a třicátých letech minulého století výrobou prvních vinylových plastů a polyamidů.

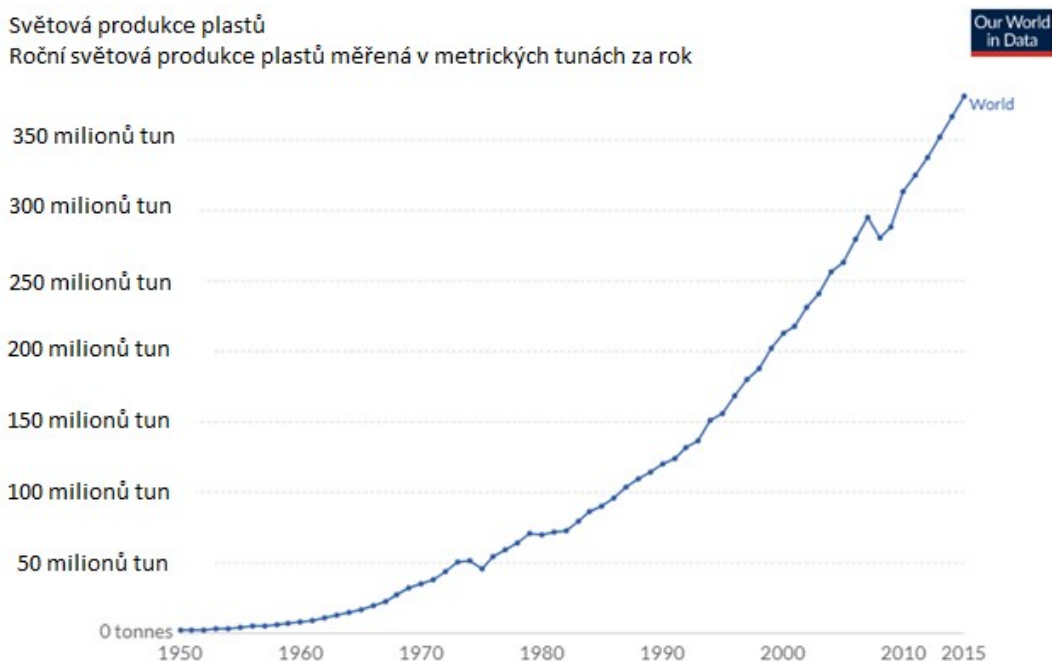
K největšímu rozmachu však došlo až po druhé světové válce, kdy plasty pronikly do domácností a staly se nedílnou součástí našich životů. Díky intenzivnímu výzkumu došla tato situace tak daleko, že plastové výrobky, již dříve nahrazující jiné drahé materiály, totiž dokázaly nejen díky svým mnohdy i lepším vlastnostem, ale především díky nižší ceně, postupně vytlačit tradiční materiály jako dřevo, sklo, keramika, ocel a další. Vývoj samozřejmě neustále pokračuje a v poslední době se plasty těší takové oblibě, že tato situace představuje velkou ekologickou zátěž. Situace je však ještě výraznější v oblasti každodenního života dnešního běžného obyvatele. Naše „moderní“ společnost je vysoce konzumní a den za dnem produkuje každý z nás velké množství plastového odpadu. Jeho významnou část pak tvoří především jednorázové plastové obaly. Nezanedbatelným problémem pro životní prostředí je nakládání s tímto odpadem po skončení životnosti výrobku – v přírodě nebo i na skládkách se totiž rozkládají mnohdy i stovky let. Likvidace plastového odpadu a snaha nalézt jeho ekologickou náhradu, která by se v přírodě rozkládala rychleji na netoxické produkty, avšak zachovávající stejné vlastnosti, představuje jeden z nejvážnějších aktuálně řešených celosvětových problémů s dopadem na budoucnost celé naší planety.

Tato práce se zaměřuje na jedno z možných řešení tohoto problému. Existuje totiž snaha vyvíjet takové plasty (použitelné na obaly, tašky, fólie...), které by tuto ekologickou stopu co nejvíce minimalizovaly, například tím, že jsou biodegradovatelné. Jedním z materiálů, který má velký potenciál se tímto řešením stát nebo k němu alespoň přispět, je termoplastifikovaný škrob a jeho směsi. A právě problematikou biodegradovatelných materiálů na bázi škrobu se zabývá i tato bakalářská práce.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Biodegradovatelné materiály

Jak lze vidět na Obr. 1, počínaje padesátými lety minulého století, se každým rokem produkce a spotřeba plastů ve světě neustále zvyšuje. Tento masivní rozvoj produkce, má však i druhou stinnou stránku. Plastové výrobky z tradičních polymerů (polyethylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid...) se totiž rozkládají v přírodě velmi pomalu – viz Tab. 1. Mnohdy se jedná o stovky až tisíce let a ačkoliv se například v Evropě recykluje (materiálově a energeticky) více plastů, než skončí na skládkách, i přesto přibývají na skládkách ročně (jen v rámci Evropy) megatuny vyhozených plastů, kde se neustále postupně hromadí. Bohužel značné procento tohoto odpadu končí i v mořích a oceánech, kde již v současné době představuje zásadní ekologický problém. V posledních několika desetiletích vedlo znepokojení ze stavu životního prostředí, klimatických změn a omezených fosilních zdrojů k intenzivnímu výzkumu alternativ k fosilním polymerům. Rostoucí využívání syntetických polymerů v důsledku rostoucí lidské populace a životní úrovně povede v příštích desetiletích k vyšším nárokům na produkci ropy a přispěje k možnému vyčerpání ropy před koncem 21. století, což bude mít za následek emise stovek milionů tun CO₂ do atmosféry. Jelikož je CO₂ hlavní antropogenní plyn, o kterém se předpokládá, že ovlivňuje radiční rovnováhu Země, panují názory, že existuje úzká korelace mezi koncentrací CO₂ v atmosféře a změnou teploty Země. [2]



Obr. 1 Celková světová produkce plastů mezi lety 1950–2015 [3]

Tab. 1 Porovnání doby rozkladu výrobků z tradičních plastů a biodegradovatelných plastů [4], [5]

Výrobky z tradičních plastů		
Výrobek	Polymer	Doba rozkladu
Láhev na vodu	PET	450–1000 let
Mikrotenový sáček	HDPE	10–100 let
Brčko	PP	100–500 let
Zubní kartáček	PA	> 500 let
Jogurtový kelímek	PP	100–500 let
Kelímek z nápojového automatu	XPS	50–500 let
Tričko	PES	20–200 let
Svačinový sáček	LDPE	500–1000 let
Víčko od lahve	PP	100–500 let
Cigaretový nedopalek	Cel. Ac.	10–15 let
Jednorázové dětské pleny	PP	250–500 let
Rybářský vlasec	PA	600 let
Výrobky z biodegradovatelných plastů		
Výrobek	Polymer	Doba rozkladu
Kelímek na pití	PLA	28–60 dnů
Nákupní taška	TPS	90–110 dnů
	PCL	± 28 dnů
	PHB	14–110 dnů
	PHBV	49–90 dnů

Dalším problémem souvisejícím s produkcí syntetických nebiodegradovatelných polymerů z ropy je fakt, že ropa, jakožto jeden ze zdrojů neobnovitelných, zákonitě jednou bude vyčerpána a tento typ plastů již nebude nadále možné současnou technologií produkovat. Převážná většina průmyslových polymerů a plastů se v současnosti vyrábí z fosilních zdrojů, které jsou neobnovitelné, protože je nelze doplnit rychlostí srovnatelnou s mírou využití. Fosilní zdroje mají dlouhý uhlíkový cyklus s očekávaným časovým rámcem pro přeměnu biomasy na ropu, plyn a uhlí delší než 106 let. [6]

Oproti tomu obnovitelný zdroj je doplňován přírodními procesy rychlostí srovnatelnou s mírou jeho využití. Polymery z obnovitelných zdrojů mají nízkou stopu CO₂, protože rostliny rostou absorbováním CO₂ z atmosféry, a tím přispívají k sekvestraci uhlíku. [7] Z těchto důvodů se především v posledním desetiletí rozšířila snaha nahradit staré plastové materiály novými, v ideálním případě zachovávajícími stále stejné vlastnosti, ovšem na bázi látek, které jsou v kontrastu oproti plastům založeným na ropě, obnovitelné a z ekologického hlediska udržitelné, a které se v přírodě rozkládají rychleji na netoxické produkty. To znamená, že jsou mnohem šetrnější a méně škodlivé pro životní prostředí. Návrat k přírodním biopolymerům sníží závislost průmyslu polymerů a plastů na ropě, čímž se vytvoří udržitelnější alternativy. Materiály splňující tyto podmínky vešly ve známost jako biodegradovatelné plasty i přesto, že v současné době neplatí, že všechny biodegradovatelné plasty jsou obnovitelné.

2.2 Historie biodegradovatelných materiálů

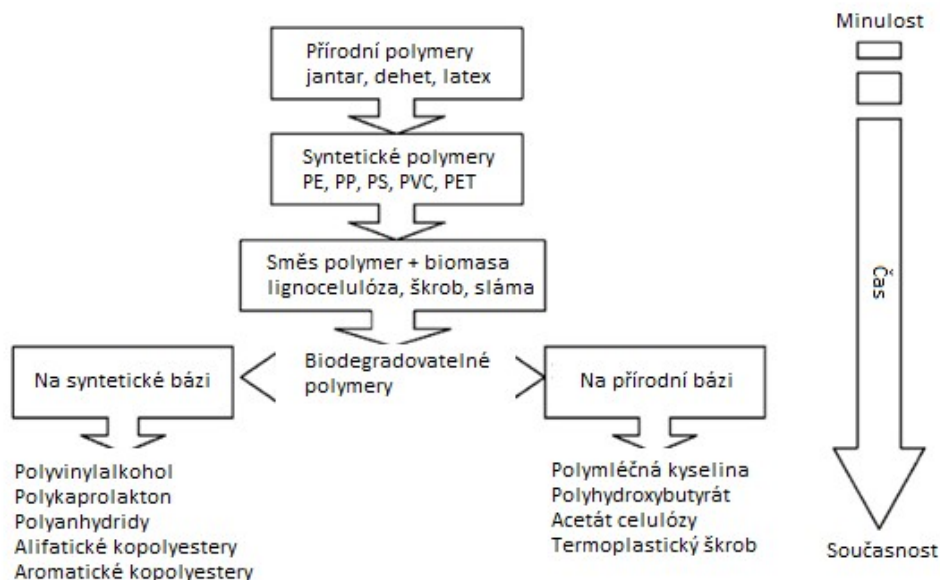
Z historického hlediska byly první materiály používané lidstvem biodegradovatelné materiály na přírodní bázi, a to dlouho před objevem syntetických polymerů.

O dlouhou dobu později v 60. letech 20. století byl úspěšně připraven první biodegradovatelný polymer na syntetické bázi a od té doby bylo vyvinuto mnoho dalších obdobných polymerů. Rozvoj ropného průmyslu ve 20. století však změnil svět polymerů, což vedlo k mnohem mohutnějšímu použití syntetických nebiodegradovatelných polymerů založených na ropě – především kvůli jejich nižší ceně a jednodušší produkci ve vysokých objemech.

Ačkoliv byly biodegradovatelné plasty předmětem intenzivního výzkumu již na počátku sedmdesátých let minulého století, daleko širšího zájmu vědeckých kruhů jim bylo dopřáno až v posledních letech. Původně však nebyla biodegradovatelnost a jejich ekologická šetrnost prioritou. Vzhledem k tzv. odpadkové krizi bylo záměrem první generace degradovatelných plastů ušetřit místo na skládkách. Pokud by se totiž mohly plastové výrobky rozkládat v přírodě, místo pro ně vyhrazené na skládkách by se uvolnilo pro jiný odpad. [8] Jednalo se většinou o tradiční plasty, jako např. polyolefiny plněné škrobem nebo aktivované oxidem kovu, které však časem pouze dezintegrovaly na menší části vlivem biodegradace škrobu nebo fotodegradace polyolefinu.

Později byla připravena tzv. druhá generace degradabilních plastů, která již byla opravdu plně biodegradovatelná, avšak na trh vstoupila pouze s nevýznamným ohlasem. Do této generace patřily zejména alifatické polyestery (polykaprolakton – PCL, polybutylensukcinát – PBS), alifatické kopolyestery (polybutylensukcinát-co-adipát – PBSA), a alifaticko-aromatické kopolyestery (polybutylenadipát-co-tereftalát – PBAT). Právě v tomto období rovněž započala snaha o vývoj biodegradovatelných polymerů a plastů na přírodní bázi (z obnovitelných zdrojů). Jednalo se především o škrob, sójový protein, celulózu a rostlinný tuk. Škrob a sójový protein mohou být termoplastifikovány za tepla při smíchání s vhodnými zpracovatelskými činidly. Poté je lze velmi efektivně mísit s dalšími termoplastickými polymery, za vytvoření směsí biodegradovatelných polymerních kompozitů. [8], [9]

V současné době patří mezi nejvýznamnější biodegradovatelné polymery na přírodní bázi polymléčná kyselina (PLA), polyhydroxyalkanoáty (PHA) a materiály na bázi termoplastického škrobu (TPS). Jsou termoplastické a vykazují vlastnosti, chování a zpracovatelnost podobné polymerům založeným na ropě. Zájem o využití a výzkum biodegradovatelných polymerů šel v minulosti přímo ruku v ruce s měnící se cenou ropy. Do budoucna lze tedy očekávat rostoucí zájem o toto odvětví, vzhledem k jejím stále se zvyšujícím cenám a zároveň snižujícím se zásobám. Trend ve vývoji a využití polymerních materiálů je zachycen na Obr. 2.



Obr. 2 Trend ve vývoji a využití polymerních materiálů v průběhu doby *Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.*

2.3 Definice termínů biodegradovatelnost a kompostovatelnost

Při prvním vstupu biodegradovatelných plastů na pole trhu vznikl zmatek a nedorozumění ohledně významu pojmu *biodegradovatelnost*. Tomuto problému napomohl fakt, že první generace biodegradovatelných plastů ve skutečnosti byla pouze biodezintegrovatelná a ne stoprocentně biodegradovatelná. Jen část tvořená škrobem biodegradovala a posléze zůstal nerozložitelný polyolefin. Tato situace vyvolala u zákazníků, a samozřejmě především u vládních úředníků, otázky, co přesně znamená termín *biodegradovatelný/kompostovatelný*. Dalším problémem byl rovněž fakt, že v této době ještě neexistovaly žádné analytické metody ani standardy, které by mohly ověřit a potvrdit či vyvrátit, zdali produkt splňuje podmínky biodegradovatelnosti. [11], [9] Proto byly zavedeny mezinárodními a národními instituty pro standardizaci definice vztahující se k degradaci plastů. Dnes jsou tyto definice detailně popsány ve směrnících Mezinárodní organizace pro standardizaci (ISO) a Americké společnosti pro testování a materiály (ASTM).

Definice kompostovatelnosti podle ISO 17088:2012: [12]

Kompostovatelný plast:

„Plast, který během kompostování podléhá degradaci biologickými procesy a při tom produkuje oxid uhličitý, vodu, anorganické sloučeniny a biomasu konstantní rychlostí a nezanechává žádná viditelná, rozpoznatelná ani toxická rezidua.“

Kompostování:

„Autotermní a termofilní biologická dekompozice bioodpadu v přítomnosti kyslíku a za kontrolovaných podmínek způsobených akcí mikro- a makroorganismů za účelem produkce kompostu.“

Kompost:

„Organická hmota získaná biodegradací směsi obsahující hlavně zbytky zeleniny, občas další organické materiály, a mající limitovaný obsah minerálů.“

Biodegradovatelný plast:

„Takový degradovatelný plast, u něhož je následkem degradace vznik fragmentů s nižší molekulovou hmotností důsledkem činnosti běžně se vyskytujících mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy.“

Dezintegrace:

„Fyzické zhroutení materiálu na velmi malé fragmenty.“

Definice kompostovatelnosti podle ASTM D6400 - 04: [13]

Kompostovatelný plast:

„Plast, který během kompostování podléhá degradaci biologickými procesy a produkuje oxid uhličitý, vodu, anorganické sloučeniny a biomasu konstantní rychlostí a nezanechává žádná viditelně rozlišitelná ani toxická rezidua.“

Kompostování:

„Proces, který kontroluje biologickou dekompozici a transformaci biodegradovatelných materiálů na humusu podobnou substanci zvanou kompost: aerobní, mezofilní a termofilní degradace organické hmoty. Transformace biologicky rozložitelného materiálu pomocí kontrolovaného procesu biooxidace, který probíhá přes mezofilní a termofilní fázi a jehož výsledkem je produkce oxidu uhličitého, vody, minerálů a stabilizované organické hmoty (kompost nebo humus). Kompostování využívá přirozeného přírodního procesu ke stabilizaci rozložitelné směsi organického materiálu získaného z městského pevného odpadu, kanalizačních splašků, určitých průmyslových a komerčních zbytků.“

Degradovatelný plast:

„Plast navržený tak, aby podléhal významné změně ve své chemické struktuře za specifických podmínek a ve specifickém prostředí, jejímž výsledkem je ztráta některých vlastností, které mohou být měřeny standardními testy a metodami, za určitý čas.“

Biodegradovatelný plast:

„Takový degradovatelný plast, u něhož je degradace důsledkem činnosti běžně se vyskytujících mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy.“

Z těchto definic vyplývá, že plast může být degradovatelný, aniž by byl biodegradovatelný – např. může dezintegrovat na fragmenty nebo dokonce až na neviditelné mikročástice, aniž by byl asimilován mikroorganismy. Také může být plast degradovatelný a dokonce i biodegradovatelný, aniž by byl kompostovatelný – např. může biodegradovat takovou rychlostí, která je příliš pomalá, aby mohl být tento proces nazván kompostováním.

Nadměrné používání termínu *biodegradovatelný* škodí, protože tento termín sám o sobě není dostatečně informativní. Nespecifikuje prostředí, ve kterém by rozkladný proces měl probíhat, rychlost, kterou rozklad probíhá, ani výsledek biodegradace – jestli se jedná o částečnou nebo úplnou konverzi na CO₂.

Pro potřebu této práce budeme tedy využívat termín *biodegradovatelný* ve smyslu definice podle normy **ISO 17088:2012** a to takto:

„Biodegradovatelné plasty jsou takové, které mohou být použity jako konvenční plasty, zatímco při jejich rozkladu vzniká voda, oxid uhličitý a jiné biologicky nezávadné látky jako následek akce mikroorganismů běžně se vyskytujících v přírodním prostředí.“

2.4 Základní dělení biodegradovatelných materiálů

Jak již bylo zmíněno výše, je důležité si uvědomit, že *biodegradovatelný* \neq *obnovitelný*. Biodegradovatelné materiály totiž mohou být na bázi přírodní (obnovitelné zdroje) nebo na bázi syntetické (neobnovitelné zdroje). Biodegradovatelné materiály na přírodní bázi jsou založeny na polymerech syntetizovaných živými organismy, jako jsou zvířata, rostliny, řasy a mikroorganismy. Nejrozšířenějšími polymery vyskytujícími se v přírodě, které patří do této skupiny, jsou polysacharidy. Dalšími zástupci v této skupině jsou například proteiny nebo bakteriemi syntetizované polyhydroxyalkanoáty. [8] Nejvýznamnějšími polysacharidy jsou celulóza a škrob. Biodegradovatelné materiály na syntetické bázi jsou založeny na polymerech získávaných z ropy. Mezi nejvýznamnější zástupce této skupiny patří polykaprolakton a polyvinylalkohol. Přehledné dělení obou skupin se nachází níže.

Biodegradovatelné materiály na přírodní bázi jsou založeny na polymerech zahrnujících následující: [11]

1. Polysacharidy
 - 1.1. Celulóza
 - 1.2. Škrob – TPS
 - 1.3. Chitin
 - 1.4. Chitosan
2. Polymléčná kyselina – PLA
3. Polyhydroxyalkanoáty – PHA
 - 3.1. Poly(3-hydroxybutyrát) = PHB
 - 3.2. Poly(3-hydroxyvalerát) = PHV
 - 3.3. Poly(3-hydroxybutyrát)-co-(3-hydroxyvalerát) = PHBV
4. Proteiny

Biodegradovatelné materiály na syntetické bázi jsou založeny na polymerech zahrnujících následující: [11]

1. Alifatické polyestery a kopolyestery
 - 1.1. Polykaprolakton = PCL
 - 1.2. Polybutylensukcinát = PBS
 - 1.3. Polybutylensukcinát-co-adipát = PBSA
2. Aromatické kopolyestery
 - 2.1. Polybutylenadipát-co-tereftalát = PBAT
3. Polyvinylalkohol – PVA
4. Polyesteramidy – PEA

2.5 Obnovitelné zdroje polymerů pro biodegradovatelné materiály na přírodní bázi

2.5.1 Sacharidy

Sacharidy patří mezi jedny z nejdůležitějších obnovitelných zdrojů monomerů nebo polymerů pro přípravu různých biodegradovatelných materiálů, protože jsou nejhojnější skupinou organických sloučenin vyskytujících se v přírodě. Z chemického hlediska mohou být definovány jako polyhydroxyderiváty karbonylových sloučenin (aldehydů nebo ketonů). Nízkomolekulární sacharidy, vyznačující se sladkou chutí, se nazývají cukry. V odborné vědecké literatuře se pak většinou užívají pojmy sacharidy, cukry, a zastarale karbohydráty nebo též uhlovodany synonymicky. V přírodě jsou používané rostlinami a zvířaty jako zdroj metabolické energie (glukóza, fruktóza, škrob) nebo jako jejich strukturní základ (celulóza, chitin, chitosan). [14]

Sacharidy lze rozdělit do tří kategorií podle počtu cukerných jednotek:

1. Monosacharidy (tvořené právě jednou cukernou jednotkou) – glukóza, fruktóza, galaktóza...
2. Oligosacharidy (tvořené dvěma až deseti cukernými jednotkami) – sacharóza, laktóza, rafinóza...
3. Polysacharidy (tvořené více než deseti cukernými jednotkami) – škrob, celulóza, chitin...

Velmi zajímavou skupinou sacharidů s velkým potenciálem využití v budoucnosti jsou tzv. dianhydrohexitoly, které mají právě dvě reaktivní hydroxylové skupiny a mohou být tedy použity jako surovina pro polykondenzační polymerace vedoucí k polyesterovým, polyetherovým nebo polyuretanovým chirálním polymerům. Jsou výsledkem dvojité intramolekulární dehydratace a patří mezi ně isosorbid a jeho dva izomery isoidid a isomannid. Isosorbid se připravuje ze sorbitolu, isomannid z manitolu. Isosorbid, který je rozpustný ve vodě a netoxický, by mohl být náhradou bisfenolu A v různých polymerech, zejména pak v epoxidových pryskyřicích. [15]

2.5.2 Přírodní oleje

Přírodní oleje, které lze získat z rostlinných i živočišných zdrojů, jsou považovány za jednu z nejdůležitějších tříd obnovitelných zdrojů díky široké škále možných chemických transformací, celosvětové dostupnosti a relativně nízké ceně. Rostlinné oleje, rybí oleje a oleje z řas lze transformovat do surovin pro polymery. Rostlinné oleje jsou levné a nabízejí různé stupně nenasycení, zatímco rybí oleje mají většinou vysoký stupeň nenasycení. Z chemického hlediska mohou být lipidy definovány jako estery mastných kyselin (vyšší monokarboxylové kyseliny) a trojsytného alkoholu – glycerolu. To znamená, že jedna molekula glycerolu je esterifikována třemi různými molekulami mastných kyselin. Přestože jsou lipidy funkčně i chemicky navzájem velmi různorodé látky, jejich společnou charakteristickou vlastností je hydrofobnost. [16] Rostlinný olej je typ lipidu, který se uchovává v organele ve formě triacylglycerolů (nazývaných též triacylglyceridy) během vývoje olejnatých semen. Různé druhy rostlin obsahují lipidy s různým složením a distribucí mastných kyselin. Rostlinný olej je směs různých triacylglycerolů. Nejběžnější oleje jsou směsi mastných kyselin obsahujících od 14 do 22 atomů uhlíku a od 0 do 3 dvojných vazeb na mastnou kyselinu. Některé z mastných kyselin mohou obsahovat další funkční skupiny jako např. hydroxylovou (ricinový olej), epoxidovou nebo ketoskupinu, jakožto i trojné vazby. Hydrolýza rostlinných olejů poskytuje přinejmenším patnáct různých mastných kyselin. Triacylglycerolové oleje se hojně používají k výrobě povlaků, inkoustů, plastifikátorů, lubrikantů a agrochemikálií. [15], [17]

Stereochemie dvojných vazeb, stupeň nenasycení a délka uhlíkového řetězce jsou důležité parametry ovlivňující jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Triacylglyceroly obsahují aktivní místa přístupná chemickým reakcím: dvojná vazba, esterová skupina, OH skupina atd. Tato aktivní místa

mohou být použita k zavedení polymerizovatelných skupin na triacylglycerol za použití obdobných technik používaných při syntéze polymerů založených na ropě.

Existují tři hlavní cesty, jak získat polymery z rostlinných olejů:

1. Přímá polymerace prostřednictvím dvojných vazeb nebo prostřednictvím jiné reaktivní funkční skupiny přítomné v řetězci mastných kyselin.
2. Chemická modifikace dvojných vazeb, která zavádí do řetězce funkční skupiny usnadňující polymeraci.
3. Chemická přeměna rostlinných olejů za účelem produkce chemikálií, které lze použít pro syntézu polymerů (obvykle prostřednictvím rozkladu triacylglycerolů na mono- a diacylglyceroly nebo na jednoduché mastné kyseliny). [18]

2.6 Biodegradovatelné materiály na přírodní bázi

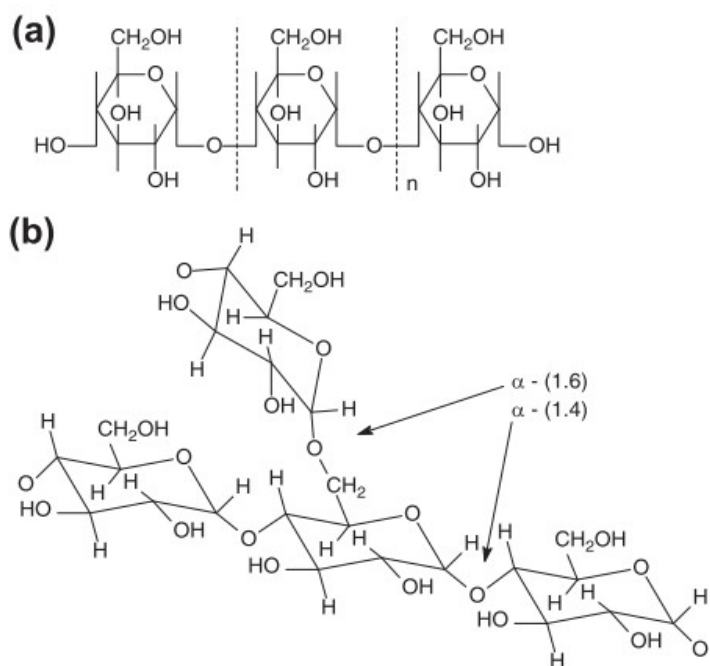
2.6.1 Polymery vyskytující se v přírodě

Jak již bylo zmíněno výše, využití biodegradovatelných materiálů a polymerů vyskytujících se v přírodě můžeme vystopovat až do dávných dob. V minulém století se však výzkum a vývoj těchto materiálů velmi zpomalil a až teprve od počátku 21. století se jim dostává opětovného zájmu. Moderní technologie nabízí nový náhled na syntézu, strukturu a vlastnosti těchto polymerů. Zároveň nové objevy umožnily produkci přírodních polymerů s lepšími vlastnostmi, které mohou být použity pro další pokročilé aplikace. Tato kapitola se zaměřuje především na tři nejvýznamnější biodegradovatelné polymery vyskytující se v přírodě: škrob, celulózu a sójový protein. Všechny byly dříve používány jako potrava lidí nebo zvířat. Nový vývoj ovšem dovolil jejich využití jako komponent v polymerních směsích a kompozitech pro vytvoření biodegradovatelných produktů.

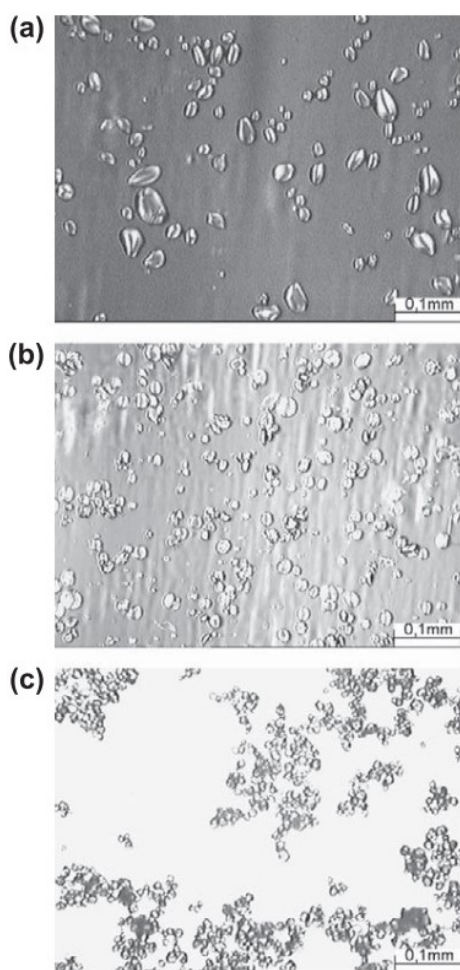
2.6.1.1 Škrob

Škrob je tradičně největším zdrojem sacharidů v lidském jídelníčku. Vzhledem k tomu, že se jedná o polysacharid, byl škrob intenzivně studován, za účelem transformovat jej na termoplastický polymer s nadějí, že by mohl v budoucnu nahradit některé plasty založené na ropě.

Z chemického hlediska je škrob směsí lineární amylozy (spojené α -(1 \rightarrow 4) glykosidickou vazbou) a větveného amylopektinu (spojeného α -(1 \rightarrow 6) glykosidickou vazbou), přičemž existuje ve formě spojených granulí. Struktura škrobu je zobrazena na Obr. 3 a škrobové granule různých druhů rostlin se nachází na Obr. 4. Amylóza má obvykle molekulovou hmotnost okolo několika set tisíc, zatímco molekulová hmotnost amylopektinu je mnohokrát vyšší – v řádech až desítek milionů. [19]



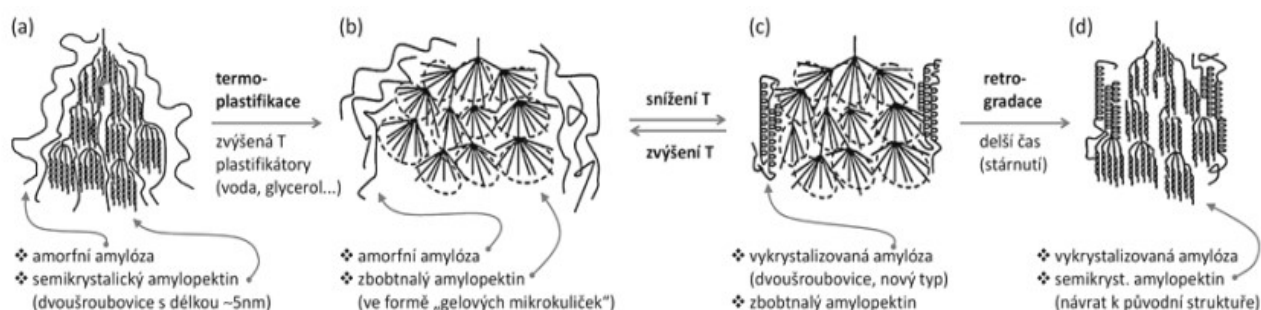
Obr. 3 Schematická struktura (a) amylozy a (b) amylopektinu [11]



Obr. 4 Optické mikrofotografie škrobových granulí: (a) bramborový škrob, (b) pšeničný škrob, (c) kukuřičný škrob [11]

V závislosti na původu škrobu z různých rostlin se obsah amylozy pohybuje mezi 20–35 %. Některé tzv. voskové škroby mají velmi nízký obsah amylozy. Například voskový kukuřičný škrob obsahuje dokonce méně než 2 % amylozy. Škrobové granule jsou semikrystalické. Obsahují uspořádanou strukturu dvoušroubovice amylopektinových krátkých řetězců a amorfní strukturu amylopektinových dlouhých řetězců a rozvětvených řetězců amylozy. [19]

Ve své přírodní formě není škrob tavitelný, a proto jej nelze zpracovávat jako termoplast. Granule škrobu však mohou být termoplastifikovány procesem *želinizace*. Při tomto procesu dochází k přerušení intermolekulárních vazeb molekul škrobu (mezi vodíkem hydroxylové skupiny a kyslíkem) za tepla a v přítomnosti vhodného plastifikátoru. Zároveň je ztracena uspořádaná krystalická struktura a takto vzniklý produkt se poté nazývá termoplastický škrob (TPS). Průběh změn při termoplastifikaci škrobu se nachází na Obr. 5. Velkou výhodou při produkci TPS je možnost zahrnutí termoplastifikačního procesu do výrobního postupu syntetických polymerů se standardním vybavením. Není tedy nutné pořizovat nové stroje a lze jednoduše nahradit výrobu některého syntetického polymeru výrobou TPS. Tyto výrobní postupy zahrnují vstřikování, vytlačování, vyfukování a lisování. [20], [21]



Obr. 5 Schematické znázornění strukturálních změn při termoplastifikaci škrobu a po ní [21]

Od chvíle objevu termoplastického škrobu (dále jen TPS), proběhlo mnoho studií za účelem nalezení jeho využití v praxi a překonání některých jeho špatných vlastností jako jsou nízká pevnost v tahu, vysoká citlivost na vlhkost a křehkost způsobená tzv. *retrogradací* škrobu a postupnou ztrátou plastifikátorů.

Aby bylo možno narušit krystalickou strukturu škrobu a zajistit tekutost, jsou při přípravě TPS přidávána velká množství plastifikátorů. V závislosti na množství použitých plastifikátorů se pak materiály z TPS pohybují od sklovitého až ke kaučukovitě-elastickému stavu. Jejich chování při tahovém namáhání pak přímo úměrou závisí na obsahu přidaných plastifikátorů. Bohužel vzhledem k faktu, že TPS je hydrofilní, je velmi náchylný k napadení vlhkostí během skladování. Zvýšení obsahu vody pak vede ke snížení teploty skelného přechodu (T_g) a následně se snižuje jeho pevnost v tahu. Kromě toho náchylnost TPS na vodu a vlhkost vede také ke špatné rozměrové stabilitě finálních produktů. [22]

Na druhou stranu, pokud jsou vlhkost a teplota konstantní, závisí mechanické vlastnosti TPS na době skladování. Je zajímavé, že pevnost v tahu TPS se zvýšila a prodloužení se snížilo poté, co byl produkt skladován po dobu pěti týdnů při konstantní vlhkosti a teplotě. Stalo se tak díky jevu zvanému *postkrystalizace* škrobu probíhajícímu v přítomnosti vody a glycerolu. Vlastnosti TPS v závislosti na čase jsou tedy kombinací závislostí na retrogradaci škrobu, obsahu vody a difuzi plastifikátorů. Protože je však velmi těžké všechny tyto faktory během skladování kontrolovat a ovlivňovat, nepoužívá se TPS většinou samostatně, ale ve směsích s hydrofobními termoplastickými polymery, takže mechanické vlastnosti, odolnost vůči vlhkosti a rozměrová stabilita TPS se výrazně zlepší. [9], [22]

V počátcích polymerních směsí obsahujících škrob se používaly přímo suché škrobové granule jako plnivo. Avšak vzhledem k faktu, že většina polymerů je hydrofobní, zatímco škrob je hydrofilní, a tedy s těmito polymery termodynamicky nemísitelný, vedl tento stav ke špatnému mezifázovému spojení mezi škrobem a polymerní matricí. Výsledkem byly tedy velmi špatné mechanické vlastnosti těchto směsí jako např. nízká pevnost v tahu, malé prodloužení a křehkost. Z tohoto důvodu bylo nezbytné začít s kompatibilizací mezi granulami škrobu a polymerní matricí, která zlepšuje právě výše zmíněné mechanické vlastnosti, pomocí vhodných kompatibilizátorů. Nejčastěji se za tímto účelem používá anhydrid kyseliny maleinové. V praxi byly jak nebiodegradovatelné polymery jako např. ethylvinylacetát (EVA), nízkohustotní polyethylen (LDPE) nebo vysokohustotní polyethylen (HDPE), tak i biodegradovatelné polymery jako např. PBS, PCL a PLA úspěšně kompatibilizovány pomocí maleinanhydridu v příslušných směsích se škrobem. Největšího zlepšení po přidání kompatibilizátoru se dočkala pevnost v tahu. [23], [24]

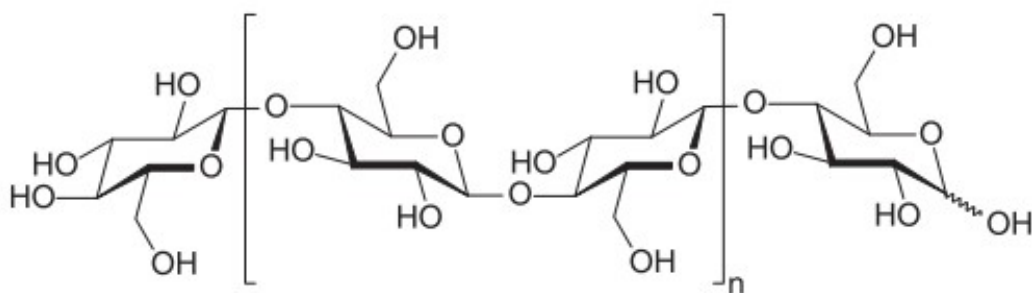
Oproti granulovému škrobu nabízí TPS mnohem lepší zpracovatelnost a větší rozměrovou stabilitu. TPS může tvořit směsi s LDPE, PS, ale nejčastěji se používají jiné biodegradovatelné polymery jako poly(hydroxyl ester ether), PU na bázi ricinového oleje, polyesteramidy, PCL a poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát) (PHBV). Většina z problémů typických pro TPS jako je citlivost na vlhkost, křehkost a nízká pevnost v tahu byly sníženy nebo dokonce odstraněny díky směšování s těmito polymery, avšak mechanické vlastnosti těchto směsí se stále zhoršují s rostoucím obsahem TPS ve směsi. Kvůli tomu je obsah TPS ve směsi limitován, aby bylo možno zachovat co nejvyšší pevnost matrice. [25]

Kromě použití v polymerních směsích jako dispergovaná složka, byl TPS úspěšně využit i opačně jako polymerní matrice a vyztužen přírodními vlákny. Příkladem takového úspěchu je kompozit TPS se sisalovým vláknem. Škrob může být také napěněn vodní parou nebo oxidem uhličitým za vytvoření kompostovatelných balicích pěn. Aby bylo docíleno větší odolnosti vůči vodě a vlhkosti, lze použít acetylovaný škrob, který je méně polární nebo může být TPS opět smísen s již zmíněnými hydrofobními polymery, jako jsou např. PHBV, PCL, PBS, PVA a PLA. [26], [27]

V současné době probíhá mnoho základních a aplikovaných studií na škrob jako levný a hojný přírodní polymer. Vývoj a výzkum biodegradovatelného TPS je důležitý, chceme-li se zasadit o snižování celkového množství nebiodegradovatelného plastového odpadu.

2.6.1.2 Celulóza

Celulóza je nejhojnější obnovitelný biopolymer na Zemi známý již po tisíce let, avšak z chemického hlediska byla její molekulární struktura objasněna až v roce 1838. Přibližně 33 % hmoty všech rostlin je tvořeno celulózou. Nejčistší formou přírodní celulózy je bavlna (přibližně 90%), přičemž dřevo obsahuje přibližně 50 % celulózy. [28] Jedná se totiž o strukturní polymer buněčné stěny rostlin. Zajímavé je, že celulózu dokáží taktéž syntetizovat některé bakterie. Z chemického hlediska je celulóza polysacharid, který má strukturu polymerního řetězce shodnou s lineární složkou škrobu – amyložou. U celulózy jsou však jednotky D-glukózy spojeny β -glykosidickou vazbou namísto α -glykosidických vazeb přítomných ve škrobu. Dalším rozdílem je, že zatímco škrob je rozvětvený polymer (boční řetězce škrobu tvoří amylopektin), celulóza je nerozvětvená, dlouhá a tuhá molekula. Na každé jednotce v řetězci se nachází tři reaktivní centra – OH skupiny. [29] Chemická struktura celulózy je zobrazena na Obr. 6.



Obr. 6 Schematická struktura celulózy [11]

Právě díky přítomnosti β -glykosidických vazeb nabývají molekuly celulózy rozšířené a tuhé „tyčovité“ konformace. K tomu přispívá i fakt, že hydroxylové skupiny z jednoho řetězce tvoří vodíkové vazby s kyslíky na druhém řetězci, díky čemuž drží řetězce pevněji při sobě a vytváří elementární krystality – celulózové nanowhiskery (CNW) – s výjimečně vysokou pevností v tahu (180–210 GPa). Tyto nanowhiskery zakotvené v amorfní hemicelulóze a ligninu tvoří mikrofibrily a ty dále buněčnou stěnu rostlinných buněk. Z celulózových vláken lze separovat CNW pomocí kyselé hydrolýzy. [29]

Přírodní vlákna celulózy např. bambus, juta, len a konopí byla dlouhou dobu používána jako nosné materiály pro vyztužení polymerní matrice. Oproti tradičním vyztužovacím vláknům – skelným, uhlíkovým a aramidovým – mají celulózová vlákna nižší cenu, menší dopad na životní prostředí (žádný přebytek oxidu uhličitého není uvolněn do ovzduší při kompostování) a lepší poměr pevnost-hustota. Celulózová vlákna jsou téměř neabrazivní pro zařízení na zpracování, což přispívá k podstatnému snížení výrobních nákladů, a jsou rovněž bezpečnější na manipulaci než vlákna vyráběná průmyslově lidskou činností. [8], [30]

Největší nevýhodou celulózových vláken je jejich hydrofilita z důvodu přítomnosti velkého množství hydroxylových skupin v polysacharidovém řetězci. Při směšování s hydrofobní polymerní matricí je právě hydrofilita příčinou vážných problémů s disperzí, které často vedou ke špatným mechanickým vlastnostem. Dalším omezením použití celulózových vláken je nízká zpracovatelská teplota ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$), vysoká absorpce vlhkosti a bobtnání, neuniformní rozměry a vlastnosti s tím související, a nízká mikrobiální odolnost a trvanlivost produktu. Avšak většina těchto nevýhod může být omezena nebo dokonce eliminována vhodnou úpravou vláken a správným zpracováním kompozitu. Mezifázové spojení hydrofilních vláken s hydrofobními polymery může být zlepšeno rovněž pomocí kompatibilizace. Celulózová vlákna byla také použita v plastech ze sójového proteinu jako vyztužující komponenta. [31]

Jak již bylo zmíněno, celulózová vlákna mají potenciál signifikantně vyztužit polymery již při nízkých objemových poměrech podobným způsobem jako je tomu u uhlíkových nanotrubic a nanojílů. Jedním z nejslibnějších využití celulózových vláken je vývoj plně biodegradovatelných *zelených* kompozitů využívajících jako matrici biopolymery. Tyto *zelené* kompozity by splňovaly kritéria šetrnosti k životnímu prostředí, biodegradovatelnosti a udržitelnosti. Významné je, že likvidace těchto kompozitů na konci jejich životnosti je ekologicky šetrná a nijak nepoškozuje životní prostředí. [9]

Kromě toho, že se celulóza přímo používá jako vyztužné vlákno, byla také jako úplně první polymer podrobena chemickým modifikacím za vzniku derivátů celulózy. Prvotním podnětem pro tyto modifikace byla snaha zušlechtit její vlastnosti pro různé aplikace – především pak mechanické vlastnosti celulózových vláken pro konstrukční aplikace. Výsledkem takovýchto modifikací vznikly nitrát, acetát a ether celulózy a také viskózní vlákna a fólie. Za běžných podmínek je celulóza netavitelná a nerozpustná. Za vyšších teplot proto byla rozpuštěna ve vhodných rozpouštědlech za vzniku vysoce viskózních roztoků derivátů celulózy. Tento proces propůjčuje celulóze tekutost

a umožňuje tak její zpracování pomocí tradičních zařízení na zpracování polymerů. Následně se celulóza regeneruje při průchodu koagulační lázni. Nejznámějšími materiály z regenerované celulózy jsou celofán (tenký průhledný film), umělé hedvábí a lyocell, což jsou viskózní celulózová vlákna používaná v textilním průmyslu. Výroba lyocellu je šetrnější k životnímu prostředí než výroba umělého hedvábí a celofánu, protože nepoužívá nebezpečný sirouhlík (CS₂) k tvorbě derivátu celulózy a jeho rozpouštědlo lze plně recyklovat, a tudíž znovu použít. [32]

2.6.1.3 Sójový protein

Stejně jako škrob a celulóza je sójový protein (dále jen SP) hojný, nízkonákladový a obnovitelný biopolymer, který vykazuje velký potenciál v mnoha aplikacích polymerního průmyslu jako náhrada za polymery na bázi ropy. SP je komerčně dostupný ve třech různých koncentracích: sójová mouka (koncentrace SP ~ 54%), koncentrát SP (65–72%) a SPI (z anglického Soy Protein Isolate) (~ 90%). Zbytek SP tvoří především sacharidy. Nejčastěji se vyrábí z loupané sójové moučky zbavené tuku.

Koncentrace proteinu je dosažena odstraněním (např. promýváním vodou, kyselinou nebo roztokem alkoholu, precipitací a následnou centrifugací) většiny rozpustných neproteinových složek. Jedná se především o rozpustné sacharidy, některé dusíkaté sloučeniny a minerály. Molekuly SP obsahují dvacet různých aminokyselin se silnými inter- a intramolekulárními interakcemi. Podíl jednotlivých aminokyselin v SPI je zachycen na Obr. 7. Tyto interakce činí SP nerozpustným, a proto jej není možné zpracovat jako termoplastický polymer, není-li aplikováno dostatečné množství vhodných plastifikátorů jako jsou např. voda, glycerol, ethylenglykol, sorbitol aj. Další zpracovatelská činidla zahrnují tripolyfosforečnan sodný používaný k přerušení iontových interakcí v SP nebo také siřičitan sodný sloužící jako redukční činidlo k přerušení disulfidových vazeb. [33], [34]

Aminokyselina	Gramů aminokyseliny na 100 g produktu	Gramů aminokyseliny na 100 g proteinu
Alanin	3.70	4.20
Arginin	7.10	8.00
Kyselina asparagová	10.70	12.10
Kyselina glutamová	18.00	20.40
Cystein	1.20	1.40
Glycin	3.70	4.20
Histidin	2.40	2.70
Isoleucin	3.80	4.30
Valin	4.00	4.50
Leucin	6.90	7.80
Lysin	5.70	6.50
Methionin	1.20	1.40
Fenylalanin	4.80	5.40
Prolin	4.70	5.30
Serin	5.00	5.70
Threonin	3.20	3.60
Tryptofan	0.90	1.00
Tyrosin	3.60	4.10

Obr. 7 Podíl různých aminokyselin na složení SPI [35]

Použití velkého množství plastifikátorů ovšem vede ke špatným mechanickým vlastnostem plastů vyrobených z SP, protože jakmile plastifikátory difundují pryč z SP plastů během jejich skladování nebo používání, stávají se výrobky z nich velmi křehkými. Kromě toho způsobuje hydrofilita SP a plastifikátorů u těchto výrobků nízkou odolnost vůči vlhkosti. [36]

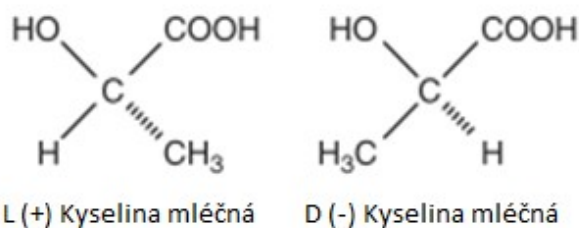
Směšování SP plastů s biodegradovatelnými polymery je tedy přirozenou volbou pro překonání výše uvedených nevýhod. PCL, PLA, PBSA a poly(tetramethylenadipát-co-tereftalát) (PTAT) byly použity pro směšování s SP. Tyto polymery jsou hydrofobní, a proto nemohou s SP vytvořit silné mezifázové spojení. Ve výsledku však vykazovaly tyto směsi horší vlastnosti než by měl každý biodegradovatelný polymer zvlášť, a proto nebyly takovéto kombinace vhodné a bylo od nich upuštěno. Existují však i biodegradovatelné polymery schopné přesného opaku. Například poly(hydroxyl ester ether) dokáže vytvořit silnou vodíkovou vazbu s SP, a proto vykazovaly jeho směsi s SP mnohem lepší vlastnosti. Nízká pevnost v tahu SP plastů může být také zlepšena celulóзовými vlákny a vyztužovacími nanoplňivy nebo vyztužením pomocí CNW. Dále alkalická předúprava surových travních vláken odstranila hemicelulózu a lignin, což mělo za následek větší poměr délky vláken k průměru (aspektní poměr) a lepší disperzi vláken. Výsledným efektem bylo zlepšení mechanických a tepelných vlastností *travních* kompozitů ošetřených SP. V neposlední řadě se vědecká činnost rovněž zaměřuje na intenzivní výzkum účinků technik zpracování, plastifikátorů, kompatibilizátorů a dalších přísad na mikrostrukturu a vlastnosti směsi SP. [36]

2.6.2 Polymery získávané průmyslovou cestou

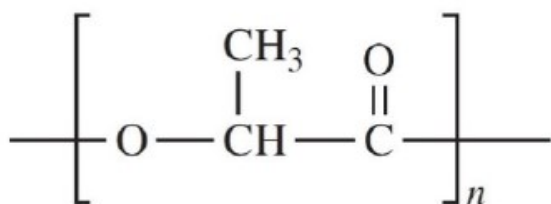
Na rozdíl od výše uvedených polymerů vyskytujících se běžně v přírodě, a které lze získávat přímo z rostlinných zdrojů, některé polymery nejsou v přírodě dostupné (nebo nedostupné v dostatečném množství), ale mohou být vyrobeny lidským zásahem z přirozeně se vyskytujících biologických zdrojů. Polymléčná kyselina (PLA) a polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou dva nejvýznamnější zástupci v této kategorii. V posledních dvou desetiletích jim byl věnován intenzivní výzkumný zájem a díky jejich jedinečným kombinacím vlastností nacházejí stále větší uplatnění v nejrůznějších odvětvích a aplikacích. [9]

2.6.2.1 Polymléčná kyselina – PLA

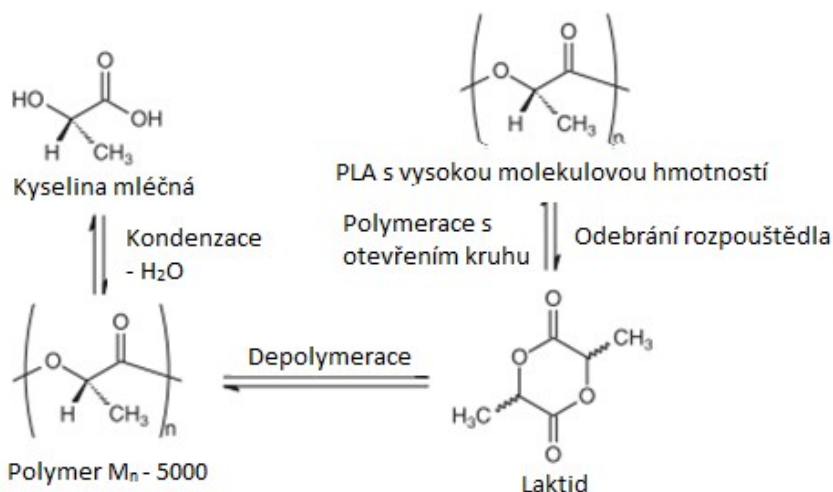
PLA je syntetický biodegradovatelný polyester odvozený od monomeru kyseliny mléčné získávané z přírodních rostlinných zdrojů. Kyselina mléčná se v přírodě běžně vyskytuje ve formě dvou enantiomerů, jež jsou zachyceny na Obr. 8. Chemická struktura polymléčné kyseliny vzniklé polymerací některého z těchto enantiomerů se nachází na Obr. 9. Nejčastěji se kyselina mléčná vyrábí bakteriální fermentací sacharidů z kukuřice, cukrové třtiny, brambor a biomasy. PLA lze syntetizovat třemi různými způsoby: přímou kondenzační polymerací, azeotropickou dehydratační kondenzací a polymerací laktidu s otevřením kruhu, kterou lze získat PLA s vysokou molekulovou hmotností. Poslední ze zmíněných způsobů byl patentován americkou společností Cargill v roce 1992 a v dnešní době se jedná o nejčastěji používanou metodu. Průběh výroby PLA polymerací s otevřením kruhu se nachází na Obr. 10. Přímá kondenzační polymerace je nejméně nákladná metoda, ale tímto způsobem lze ovšem získat pouze PLA s nízkou molekulovou hmotností, jelikož je velmi obtížné úplně odstranit vodu z reakční směsi. [37], [38]



Obr. 8 Enantiomery kyseliny mléčné [11]



Obr. 9 Chemická struktura polymléčné kyseliny [39]



Obr. 10 Výrobní proces PLA s vysokou molekulovou hmotností [11]

Co se vlastností týče, je PLA dobře známá především pro svou biokompatibilitu a biodegradovatelnost. Kromě toho je PLA termoplastický polymer, a proto jej lze jednoduše zpracovat pomocí již existujících zařízení a technik pro zpracování konvenčních syntetických polymerů. Vlastnosti PLA se mohou výrazně lišit kvůli přítomnosti navázané methylové skupiny na alfa atomu uhlíku. Jak již bylo zmíněno, kvůli této struktuře existují enantiomery L-laktidu, D-laktidu avšak i třetího v přírodě se nevyskytujícího DL-laktidu. L-laktid je produkován většinou mikroorganismů a DL-laktid je syntetická směs D-laktidu a L-laktidu.

Homopolymer L-laktidu (PLLA) je semikrystalický polymer s typickou teplotou tání (T_m) 160–180 °C a teplotou skelného přechodu (T_g) 55–65 °C. Jeho krystalinita výrazně závisí na podmínkách zpracování – především na rychlosti chlazení. Vyznačuje se vysokou pevností v tahu, tahovým modulem a malým prodloužením, což jej činí více než vhodným pro nosné aplikace, jako jsou například ortopedické fixace a stehy. PLLA vykazuje mnohem vyšší pevnost v tahu (~ 60 MPa) a modul pružnosti v tahu (~ 3 GPa) než mnoho jiných konvenčních syntetických plastů na bázi ropy. Například HDPE má pevnost v tahu 20 MPa a modul pružnosti v tahu 1 GPa. Dále také polypropylen (PP) vykazuje podobnou pevnost v tahu 30 MPa a modul pružnosti v tahu 1,5 GPa. Na druhou stranu je však PLA křehký polymer, který vykazuje tahové napětí při přetržení menší než 6 %. [40] Právě z důvodu křehkosti je využití PLA v mnoha dalších odvětvích významně omezeno. Z tohoto důvodu byly na zpevnování plastů z PLA soustředěny intenzivní výzkumné zájmy a od té doby bylo již vyvinuto několik účinných strategií. První možností vytvrzování PLA je kopolymerace laktidů s jinými monomery. Druhou možností je snížení teploty skelného přechodu (T_g) přidáním termodynamicky mísitelných plastifikátorů jako jsou například laktidový monomer a oligomer nebo polyethylenglykol (PEG) a triethylcitrát, jejichž přidavek u výsledných produktů zvýšil prodloužení při přetržení. [41]

Třetí možností je směšování PLA s houževnatými polymery, což je pravděpodobně nejjednodušší volba, a proto je tento způsob nejprostudovanější cestou pro zpevnování PLA. Aby byla zajištěna biodegradovatelnost finálních směsí a produktů, používají se často pro směšování s PLA taktéž biodegradovatelné houževnaté polymery. Z této skupiny polymerů se největší výzkumný zájem soustředí na PCL. PCL je totiž biodegradovatelný polymer, který je díky své nízké teplotě skelného přechodu flexibilní i při pokojové teplotě. Směšování PLA s PCL vedlo k výraznému zlepšení houževnatosti a pevnosti v tahu. PLA byla rovněž vytvrzena i dalšími biodegradovatelnými polymery jako jsou například PBAT a PBS. Zde však již nebyly výsledky natolik uspokojivé jako při směšování s PCL. Tři výše uvedené způsoby zpevnování PLA – kopolymerace, plastifikace a směšování – mohou významně zvýšit tažnost PLA, avšak za cenu snížení pevnosti v tahu a modulu pružnosti v tahu. [41]

Poly(DL-laktid) (PDLLA) je amorfní statistický kopolymer L-laktidu a D-laktidu s obsahem 90 % L-laktidu. Má nižší pevnost v tahu, vyšší prodloužení a mnohem vyšší rychlost degradace, což jej naopak činí atraktivnějším pro využití jako systému pro dodávání léčiv.

Degradace PLA probíhá primárně hydrolyzou ve dvou stupních. Nejprve započne náhodné štěpení esterových skupin PLA v řetězci, které snižuje jeho molekulovou hmotnost, přičemž rychlost tohoto štěpení závisí na hodnotě pH, teplotě a úrovni vlhkosti prostředí, ve kterém probíhá. Výsledkem se dostaví křehnutí polymeru a výrobků z něj vyrobených. V druhém kroku je následně PLA s nízkou molekulovou hmotností metabolizována mikroorganismy, za uvolnění oxidu uhličitého, vody a humusu. [42]

PLA může být zpracována na vlákna, filmy, fólie a 3D předměty tažením vláken, vyfukováním, vytlačováním a vstřikováním. S neustálým poklesem cen pryskyřic na trzích postupně vzrůstá poptávka po PLA. Díky své čirosti je vhodná pro biodegradovatelné obalové materiály, jako jsou láhve, nádoby na potraviny a obaly. Používá se také pro potravinářské zboží, na odpadní pytle na potraviny, sáčky na odpadky, povlaky, nátery na papír a lepenku, a vlákna pro oděvy, koberce, prostěradla a ručníky.

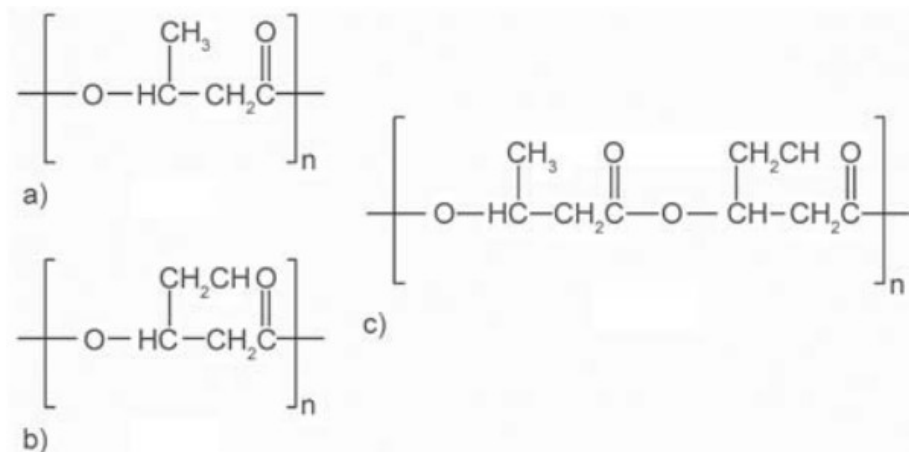
2.6.2.2 Polyhydroxyalkanoáty – PHA

Na rozdíl od PLA, jejíž produkce zahrnuje přesně navržené a uspořádané chemické reakce, jsou PHA biodegradovatelné polyestery produkované přímo bakteriálním metabolismem. V přítomnosti zdroje přebytku uhlíku jsou PHA syntetizovány a akumulovány bakteriemi jako zásoba uhlíku a energie. Bylo popsáno více než 250 druhů bakterií schopných produkce PHA. Tyto polymery jsou poté uloženy v buňkách ve formě spojitých granulí o velikosti mezi 0,2–0,5 mm. Uložené PHA jsou degradovány depolymerázami a metabolizovány jako zdroj uhlíku a energie ihned, jakmile je omezen zdroj některé z živin. V závislosti na druhu bakterie a jejich růstových podmínkách se molekulová hmotnost PHA pohybuje v rozmezí 2105–3106 Da. [43]

Rychlost degradace PHA ovlivňuje mnoho faktorů, kterými jsou např. plocha povrchu, mikrobiální aktivita, pH, teplota a vlhkost. Konečnými produkty degradace PHA v aerobním prostředí jsou oxid uhličitý a voda, zatímco v anaerobních podmínkách je produkován také methan. V závislosti na podmínkách prostředí degraduje PHBV zcela po 6, 75 a 350 týdnech v anaerobních odpadních vodách, půdě a mořské vodě. Za standardních podmínek skladování však PHA nedegradují vůbec.

Z chemického hlediska zahrnují PHA skupinu polyesterů s různými postranními skupinami a různými počty atomů uhlíku v opakujících se jednotkách. Nejvíce studovanými polyhydroxyalkanoáty jsou poly(3-hydroxybutyrát) (PHB – někdy také PH3B) a jeho kopolymer polyhydroxybutyrát-co-valerát (PHBV). Chemická struktura nejběžnějších polymerů ze skupiny PHA je znázorněna na Obr. 11. [44]

Homopolymer PHB je vysoce krystalický termoplast s teplotou tání (T_m) přibližně 175 °C. Některé z jeho fyzikálních vlastností např. T_m , T_g (15 °C), krystalinita (80 %) a pevnost v tahu (40 MPa) jsou velmi podobné vlastnostem polypropylenu. PHB je však výrazně křehčí než PP – prodloužení při přetržení je 6–7 % oproti 400 % u PP. Při zakomponování 3-hydroxyvalerátových (3HV) jednotek do polymerního řetězce PHB, je narušena jeho pravidelná struktura, a proto se krystalinita, rychlost krystalizace, T_g a T_m přímo úměrně snižují se vzrůstajícím počtem 3HV jednotek v řetězci. Výsledkem je, že kopolymer PHBV se stává houževnatějším a flexibilnějším při vyšším procentuálním zastoupení jednotek 3HV. [45]



Obr. 11 Chemická struktura nejběžnějších polyhydroxyalkanoátů: a) PHB, b) PHV, c) PHBV [46]

Díky své vlastní biokompatibilitě a biodegradovatelnosti našly PHA významné uplatnění v lékařských a farmaceutických oblastech a aplikacích, (stehy, svorky, náhražky kůže), materiálech cévního systému (srdeční chlopně, kardiovaskulární tkaniny a vaskulární štěpy), ortopedii (náhražky kostních štěpů a zařízení pro vnitřní fixaci) a v systémech pro distribuci léčiv.

PHA také nacházejí stále větší uplatnění jako jednorázové obaly a předměty na jedno použití, lepidla, nátěry, ve spotřebičích, elektronice, zemědělství a také jako automobilové součástky. Ve Spojených státech jsou PHA komerčně vyráběny společností Metabolix fermentací enzymatizovaného škrobu, rostlinných cukrů a olejů pomocí mikrobiálních „biotováren“. Pod značkou Mirel se dnes vyrábí celá řada různých PHA, včetně homopolymerů, kopolymerů a terpolymerů. Tato široká škála struktur PHA umožnila pestrost vlastností polymerů spadajících do skupiny PHA, počínaje rigidními termoplasty přes termoplastické elastomery a lepidly konče. [48] V rámci České republiky byla v roce 2018 představena zcela unikátní biotechnologie s názvem HYDAL, která zatím jako jediná na světě dokáže průmyslově zpracovat použitý fritovací olej a přeměnit ho na biopolymer typu PHB. [47]

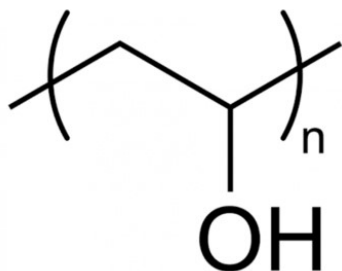
PHA byly smíchány s mnoha biodegradovatelnými i nebiodegradovatelnými polymery, za cílem zlepšení jejich vlastností a snížení nákladů na produkci materiálu. Bylo zjištěno, že PHB je mísitelný s polyethylenoxidem (PEO), polyvinylacetátem (PVAc), polyvinylidenfluoridem (PVDF) a polymethylmethakrylátem (PMMA) při různých poměrech složek a za různých teplot. PHB není mísitelný nebo jen částečně mísitelný s polyvinylacetátem-co-vinylalkoholem, PCL, PLA a polyoxymethylenem. Zprávy o mechanických vlastnostech těchto směsí jsou však omezené. [6]

Vlastnosti PHA byly rovněž modifikovány použitím přírodních vláken. Ukázalo se, že přidání přírodních vláken zvýšilo modul pružnosti v tahu, T_g a teplotu tepelné deformace (HDT) kompozitů PHB (nebo PHBV). Přesto bylo zjištěno, že zlepšení pevnosti v tahu a houževnatosti je obtížné a závisí na mnoha faktorech, jakými jsou délka vlákna a jeho aspektní poměr, mezifázové spojení, zdroje vláken, zpracování vláken a formy vláken (zdali je použito jednotlivé vlákno či tkanina). Studie kompozitů PHB a PHBV se lnem, recyklovanými celulóзовými vlákny, dřevěnými vlákny a ananasovými vlákny prokázaly, že pevnost v tahu a houževnatost nebyly zlepšeny nebo se dokonce snížily po přidání krátkých přírodních vláken. Také celulóзовé nanowhiskery (CNW) byly použity ke zpevnění PHBV, přičemž bylo dosaženo homogenní disperze CNW a kompozity vykazovaly zlepšenou pevnost v tahu, modul pružnosti v tahu a zvýšené T_g v kompozitech připravených roztokovou polymerací. Oproti tomu kompozity připravené tavením vykazovaly sníženou pevnost v tahu a konstantní T_g v důsledku aglomerace CNW. PHA byly rovněž sprádeny na vlákna pro použití v textilních výrobcích, přičemž jejich pevnost je srovnatelná s pevností běžných polymerních vláken jako např. polyethylen (PE) nebo polyethylentereftalát (PET). [48]

2.7 Biodegradovatelné materiály na syntetické bázi

2.7.1 Polyvinylalkohol – PVA

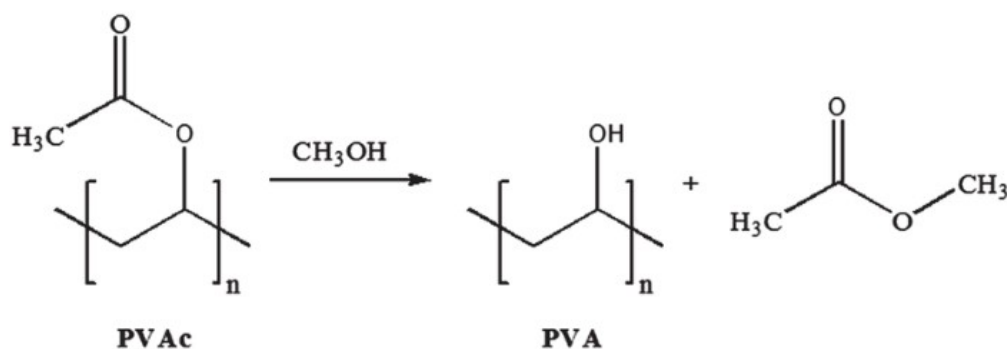
Polyvinylalkohol je bílá práškovitá hmota krystalického charakteru. V současné době se jedná o nejvíce průmyslově vyráběný polymer rozpustný ve vodě. Chemická struktura PVA je zobrazena na Obr. 12. Zajímavé je, že PVA se průmyslově nevyrábí přímou polymerací odpovídajícího monomeru – vinylalkoholu. To je způsobeno tím, že vinylalkohol má tendenci spontánně přecházet ze své enol formy na keto formu, čili na svůj tautomer, kterým je acetaldehyd. Tento proces je poháněn termodynamickými příčinami, jelikož obecně platí, že keto forma tautomeru bývá stabilnější. Proto se namísto toho syntetizuje využitím polymeranalogické reakce, a to hydrolyzou příslušných vinylesterových polymerů – nejčastěji homopolymerního polyvinylacetátu (PVAc). [49]



Obr. 12 Chemická struktura polyvinylalkoholu [50]

Polymerace vinylacetátu probíhá prostřednictvím radikálového mechanismu, obvykle v zásaditém prostředí alkoholu (methanol, ethanol), ačkoliv pro některé specifické aplikace lze použít i suspenzní polymeraci nebo polymeraci v prostředí kyselém. Při alkalické reesterifikaci se PVAc rozpouští v methanolu na 25–30% roztok. S pokračující reesterifikací a za intenzivního míchání či hnětení vzniká nejprve silně zbotnalý gel, který ke konci reesterifikace vypadáva z roztoku jako prášková suspenze v methanolu a methylacetátu. Produkt se promývá methanolem a suší se (nejlépe v bezkyslíkatém prostředí). Vedlejším produktem při této reakci je methylacetát, který se při průmyslové výrobě izoluje ze směsi destilací. Reakce má velmi rychlý průběh a za běžných reakčních podmínek probíhá s přibližně 90% konverzí. Z důvodu toxicity methanolu lze místo něj použít podobně reaktivní ethanol. Schéma procesu výroby PVA hydrolyzou PVAc se nachází na Obr. 13.

V závislosti na stupni konverze obsahují připravené produkty určité množství nezreagovaných acetylových skupin. Jako polyvinylalkohol se pak označují produkty obsahující tolik volných hydroxylových skupin, že jsou rozpustné i ve studené vodě. Úplně hydrolyzovaný PVA má T_m 228°C a T_g 85°C. Použitelný je v rozmezí teplot od -50 do 130 °C. Je málo termoplastický a nad teplotou 220 °C se rozkládá. Jeho rozpustnost závisí na polymeračním stupni – čím vyšší je polymerační stupeň, tím hůře se rozpouští. Alkoholy PVA bobtnají, glycerol a triethylenglykol jej zvláště za tepla rozpouštějí. V nepolárních rozpouštědlech a v olejích není PVA rozpustný ani při zvýšené teplotě. [51], [52]



Obr. 13 Schéma procesu průmyslové výroby polyvinylalkoholu hydrolyzou polyvinylacetátu [53]

Polymerační reakce mohou být prováděny v dávkách nebo v kontinuálních procesech, které se většinou používají pro velkovýrobu. V kontinuálním průmyslovém procesu je radikálová polymerace vinylacetátu ihned následována alkalickou alkoholýzou PVAc. Molekulová hmotnost PVAc je obvykle řízena stanovením vhodné doby pobytu v polymeračním reaktoru, rychlostí přívodu vinylacetátu, množství rozpouštědla (methanolu), koncentrace radikálového iniciátoru a polymerační teploty.

PVA se používá jako zahušťovadlo při výrobě tuší, inkoustu a razítkovacích barev, k přípravě lepidel (samotný nebo v kombinaci s polymerními disperzemi a škrobem), pro impregnaci papíru proti tukům a rozpouštědlům, v textilním průmyslu, ve speciálních případech jako nátěr odolávající benzínu a olejům a v mnoha dalších aplikacích.

Také z polyvinylalkoholu se připravují fólie, které jsou rozpustné ve vodě a odolávají rozpouštědlům. Pro výrobu vláken nebo fólií se vyžaduje stupeň hydrolyzy (resp. reesterifikace) minimálně 99,9 %, neboť zbytkové acetylové skupiny zhoršují odolnost vůči vodě a vlhkosti. PVA vlákna se získávají vytlačněním 20% vodného roztoku do roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nebo roztoku směsi $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a ZnSO_4 . [11]

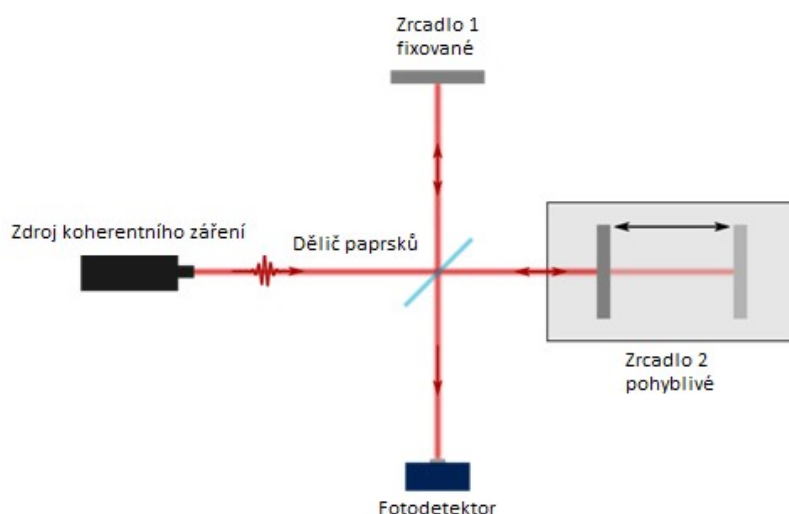
2.8 FTIR

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (zkráceně „FTIR“ z anglického „Fourier-transform infrared spectroscopy“) je spektroskopická metoda založená na absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem, při které proběhnou změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Výsledné infračervené spektrum je funkční závislostí energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance nebo absorbance na vlnové délce dopadajícího záření. Fourierova transformace pak znamená, že pomocí matematického procesu jsou převedena nezpracovaná data do aktuálního spektra.

Tato technika je používána k získání infračerveného spektra z absorpce nebo emise z pevné látky, kapaliny nebo plynu. FTIR spektrometr souběžně sbírá data s vysokým spektrálním rozlišením

v širokém spektrálním rozsahu. To představuje významnou výhodu oproti disperznímu spektrometru, který měří intenzitu v úzkém rozmezí vlnových délek najednou. [54]

Základem FTIR spektrometru je Michelsonův interferometr, který se nachází na Obr. 14. Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, zatímco druhá se odráží směrem k fixovanému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď sčítají, nebo odečítají – dochází k interferenci. Jak se mění optický dráhový rozdíl δ obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram. Pro monochromatický zdroj záření je amplituda signálu na detektoru kosinovou funkcí polohy zrcadla. Při konstantní rychlosti pohyblivého zrcadla u je frekvence f_v signálu na detektoru úměrná vlnočtu záření ν . Pro polychromatický zdroj záření je signál detektoru součtem všech interferencí každé frekvence, jež se integruje se všemi ostatními frekvencemi. Výsledkem je tzv. multiplexní interferogram. [55]



Obr. 14 Michelsonův interferometr [56]

Rekombinovaný paprsek prochází vzorkem v kyvetovém prostoru a ty frekvence, které nebyly absorbovány, jsou přivedeny na detektor. Zpracování signálu, provedení transformace a řízení přístroje je prováděno počítačem. Mezi intenzitou na interferogramu jako funkcí optického dráhového rozdílu $I(\delta)$ a intenzitou jako funkcí vlnočtu infračerveného záření, platí matematický vztah vyjádřený kosinovou Fourierovou transformací. Inverzní transformace, provedená počítačem poskytuje ze získaného interferogramu infračervené spektrum. V praxi se spektrální data registrují v konečně malých vzorkovacích intervalech. Toho lze dosáhnout stupňovitým pohybem zrcadla v přesně stejných krocích. [54], [55]

Pro účely této práce byla použita modifikace FTIR spektroskopie – ATR FTIR. ATR FTIR znamená v překladu zeslabený úplný odraz (zkratka z anglického Attenuated Total Reflectance). Infračervený paprsek je vyslán pod určitým úhlem do upraveného hranolu diamantu, germania, sulfidu zinečnatého aj. Tyto látky mají vyšší index lomu než okolní vzduch, a proto u nich dochází k úplnému odrazu a paprsek tak postupuje uvnitř hranolu podobně jako uvnitř optického vlákna. Změnou oproti optickému kabelu je přitlačení hranolu na vzorek, kdy se část paprsku ztratí při dotyku se vzorkem a dojde tedy k zeslabení odraženého paprsku. Toto zeslabení je způsobeno absorpcí a výsledkem je infračervené spektrum vzorku. [57]

FTIR spektrometry mají celou řadu výhod, kterými jsou například velká rozlišovací schopnost, vlnočtová správnost získaného spektra, velká rychlost záznamu a možnost měření v širokém vlnočtovém rozsahu. Další záležitostí, kterou je možno u FTIR ošetřit, je potřeba vyloučení vlivu

atmosférické vodní páry ze spektra, jelikož vodní pára vytváří intenzivní rotační spektra v infračervené oblasti. V případě, kdy by vodní pára mohla znehodnotit výsledky měření, lze použít vakuový FTIR spektrometr schopný vytvořit v měřicím prostoru vakuum.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a chemikálie

Škrob:

- a. Pšeničný
- b. Bramborový
- c. Kukuřičný
- d. Modifikovaný kukuřičný – alkyl-substituovaný

Glycerol – 99,5%, kvalita p. a., Fichema s. r. o.

Polyvinylalkohol – Sloviol R – zakoupen jako 16% obj. roztok PVA ve vodě, Fichema s. r. o.

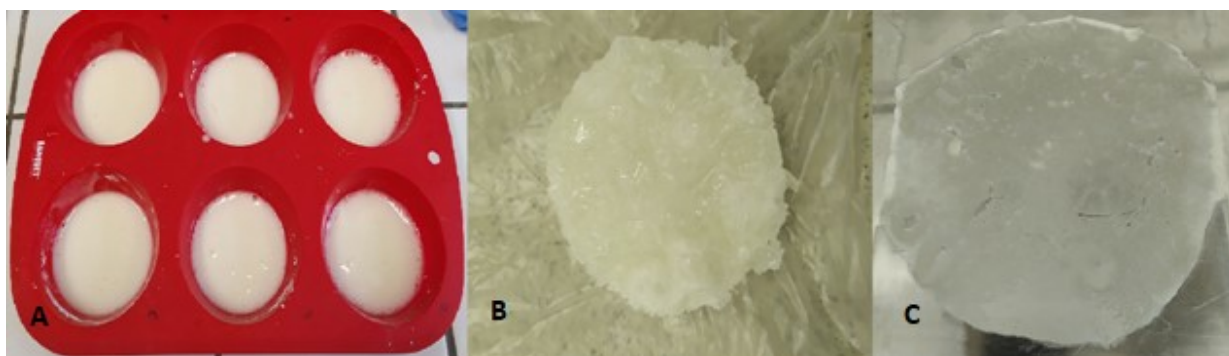
Polyvinylalkohol – Kuraray Poval 3-85 – laboratorně připraven 40% obj. roztok PVA ve vodě

Kyselina citronová – monohydrát p. a. – laboratorně připraven 5% a 80% obj. roztok ve vodě, Penta s. r. o.

3.2 Postup přípravy škrobových fólií

Pro přípravu škrobových fólií bylo nezbytné nejprve připravit termoplastické lisovací směsi. Do silikonových forem byl navážen zvolený typ škrobu a poté přidána vypočítaná množství glycerolu, roztoku vybraného typu PVA a roztoku kyseliny citronové, tak aby vznikly směsi s výsledným složením uvedeným v Tab. 2. Připravené směsi byly ručně homogenizovány mícháním špachtlí a poté vloženy do atmosférické sušárny, kde byly ponechány termoplastifikovat po dobu 45 minut při teplotě 120 °C. Zároveň od každého druhu směsi uvedeného v tabulce, byly připraveny dvě směsi o stejném složení, ze kterých byly později vylisovány dvě fólie označené A a B, přičemž fólie B sloužila pro ověření výsledků naměřených u fólie A. Při zpracovávání naměřených dat byly do grafů vyneseny výsledky získané aritmetickým průměrem rozpustnosti fólie A a fólie B spolu s vypočtenou směrodatnou odchylkou.

Po ukončení procesu termoplastifikace byly směsi vyjmuty ze sušárny a byl odebrán vzorek pro pozdější analýzu pomocí FTIR spektroskopie. Z připravené směsi byla poté lisováním připravena polymerní folie o tloušťce 800 μm. Přibližně 30 g směsi bylo přikryto alobalem a vloženo mezi kovové desky. Desky byly umístěny do předehřátého hydraulického lisu Fontijne (viz Obr. 16) a směs byla ponechána plastifikovat po dobu pěti minut při teplotě 170 °C. Následně byla směs vylisována působením silou o velikosti 150 kN po dobu 30 sekund. Po ochlazení v lisu na laboratorní teplotu byly připravené škrobové fólie vloženy do uzavíratelných polyethylenových sáčků a skladovány při laboratorní teplotě. Celkem byly připraveny tři série fólií – dvě o čtyřech různých druzích škrobu (lišící se použitým typem PVA) a jedna série o dvou druzích (s přísadkou CA). Jednotlivé fáze přípravy biodegradovatelných škrobových fólií se nachází na Obr. 15.



Obr. 15 Fáze přípravy škrobových fólií: (A) homogenizovaná směs škrobu, glycerolu a PVA; (B) termoplastická lisovací směs; (C) vylisovaná škrobová fólie



Obr. 16 Hydraulický lis Fontijne Press LabEcon 300 použitý pro výrobu škrobových fólií

3.3 Postup přípravy roztoku polyvinylalkoholu (PVA)

Pro přípravu roztoku polyvinylalkoholu bylo v kádince o objemu 150 ml při otáčkách 1000 rpm a teplotě 80 °C rozpuštěno 40 g polyvinylalkoholu typu Kuraray Poval 3-85 v 60 ml destilované vody. Směs byla míchána po dobu 20 minut a připravený 40% roztok PVA byl po ochlazení na laboratorní teplotu uložen do sběrné lahve. 16% roztok polyvinylalkoholu typu Sloviol R nebylo nutno tímto způsobem připravovat, jelikož byl v této formě již zakoupen.

Tab. 2 Tabulka označení a složení připravených termoplastických lisovacích směsí

Označení vzorku	Škrob		Glycerol	Polyvinylalkohol			Kyselina citronová	
	Typ	Hmotnostní zlomek směsi (hm. %)	Hmotnostní zlomek směsi (hm. %)	Typ	Koncentrace roztoku (obj. %)	Hmotnostní zlomek směsi (hm. %)	Koncentrace roztoku (obj. %)	Hmotnostní zlomek směsi (hm. %)
PŠ 1 - PVA 16	Pšeničný	41	49	Sloviol R	16	10	-	-
PŠ 2 - PVA 16	Pšeničný	43	47	Sloviol R	16	10	-	-
PŠ 3 - PVA 16	Pšeničný	45	45	Sloviol R	16	10	-	-
PŠ 4 - PVA 16	Pšeničný	39	51	Sloviol R	16	10	-	-
PŠ 5 - PVA 16	Pšeničný	37	53	Sloviol R	16	10	-	-
BŠ 1 - PVA 16	Bramborový	41	49	Sloviol R	16	10	-	-
BŠ 2 - PVA 16	Bramborový	43	47	Sloviol R	16	10	-	-
BŠ 3 - PVA 16	Bramborový	45	45	Sloviol R	16	10	-	-
BŠ 4 - PVA 16	Bramborový	39	51	Sloviol R	16	10	-	-
BŠ 5 - PVA 16	Bramborový	37	53	Sloviol R	16	10	-	-
KŠ 1 - PVA 16	Kukuřičný	41	49	Sloviol R	16	10	-	-
KŠ 2 - PVA 16	Kukuřičný	43	47	Sloviol R	16	10	-	-
KŠ 3 - PVA 16	Kukuřičný	45	45	Sloviol R	16	10	-	-
KŠ 4 - PVA 16	Kukuřičný	39	51	Sloviol R	16	10	-	-
KŠ 5 - PVA 16	Kukuřičný	37	53	Sloviol R	16	10	-	-
MKŠ 1 - PVA 16	Mod. kukuřičný	41	49	Sloviol R	16	10	-	-
MKŠ 2 - PVA 16	Mod. kukuřičný	43	47	Sloviol R	16	10	-	-
MKŠ 3 - PVA 16	Mod. kukuřičný	45	45	Sloviol R	16	10	-	-
MKŠ 4 - PVA 16	Mod. kukuřičný	39	51	Sloviol R	16	10	-	-
MKŠ 5 - PVA 16	Mod. kukuřičný	37	53	Sloviol R	16	10	-	-
PŠ 1 - PVA 40	Pšeničný	41	49	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
PŠ 2 - PVA 40	Pšeničný	43	47	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
PŠ 3 - PVA 40	Pšeničný	45	45	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-

PŠ 4 - PVA 40	Pšeničný	39	51	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
PŠ 5 - PVA 40	Pšeničný	37	53	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
BŠ 1 - PVA 40	Bramborový	41	49	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
BŠ 2 - PVA 40	Bramborový	43	47	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
BŠ 3 - PVA 40	Bramborový	45	45	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
BŠ 4 - PVA 40	Bramborový	39	51	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
BŠ 5 - PVA 40	Bramborový	37	53	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
KŠ 1 - PVA 40	Kukuřičný	41	49	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
KŠ 2 - PVA 40	Kukuřičný	43	47	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
KŠ 3 - PVA 40	Kukuřičný	45	45	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
KŠ 4 - PVA 40	Kukuřičný	39	51	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
KŠ 5 - PVA 40	Kukuřičný	37	53	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
MKŠ 1 - PVA 40	Mod. kukuřičný	41	49	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
MKŠ 2 - PVA 40	Mod. kukuřičný	43	47	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
MKŠ 3 - PVA 40	Mod. kukuřičný	45	45	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
MKŠ 4 - PVA 40	Mod. kukuřičný	39	51	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
MKŠ 5 - PVA 40	Mod. kukuřičný	37	53	Kuraray Poval 3-85	40	10	-	-
KŠ 1 - PVA 40 + CA 5	Kukuřičný	40,5	48,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
KŠ 2 - PVA 40 + CA 5	Kukuřičný	42,5	46,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
KŠ 3 - PVA 40 + CA 5	Kukuřičný	44,5	44,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
KŠ 4 - PVA 40 + CA 5	Kukuřičný	38,5	50,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
KŠ 5 - PVA 40 + CA 5	Kukuřičný	36,5	52,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
MKŠ 1 - PVA 40 + CA 5	Mod. kukuřičný	40,5	48,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
MKŠ 2 - PVA 40 + CA 5	Mod. kukuřičný	42,5	46,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
MKŠ 3 - PVA 40 + CA 5	Mod. kukuřičný	44,5	44,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
MKŠ 4 - PVA 40 + CA 5	Mod. kukuřičný	38,5	50,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1
MKŠ 5 - PVA 40 + CA 5	Mod. kukuřičný	36,5	52,5	Kuraray Poval 3-85	40	10	5	1

3.4 Postup přípravy roztoku kyseliny citronové (CA)

Pro přípravu roztoku kyseliny citronové bylo v kádince o objemu 150 ml při otáčkách 300 rpm a teplotě 80 °C rozpuštěno 5 g monohydrátu kyseliny citronové v 95 ml destilované vody. Směs byla míchána po dobu 5 minut a připravený 5% roztok CA byl po ochlazení na laboratorní teplotu uložen do sběrné lahve.

3.5 Metody pro analýzu připravených vzorků

3.5.1 Stanovení rozpustnosti škrobových folií

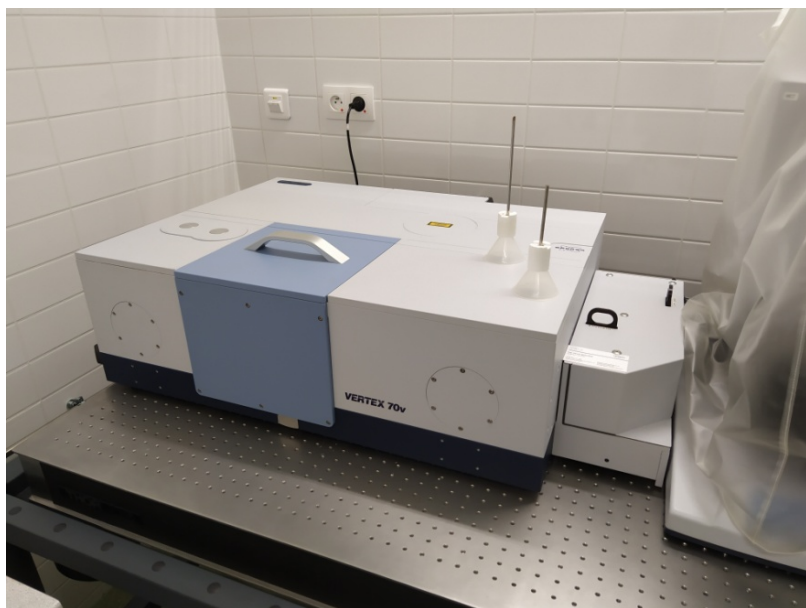
Z každé vylišované fólie (A i B) bylo podle šablony vyříznuto pět vzorků o rozměrech přibližně 2 × 2 cm. Vzorky byly umístěny do vzorkovnic a zality 50 ml destilované vody o laboratorní teplotě. Každý vzorek byl ponechán rozpouštět po určitý časový interval a bylo mu přiřazeno číslo tuto dobu reprezentující. Čísla přiřazená vzorkům a intervaly jejich rozpouštění jsou uvedeny v Tab. 3. Označení vzorků tedy bylo např.: PŠ 1 – PVA 16 (1), PŠ 4 – PVA 16 (5), MKŠ 5 – PVA 40 (4)... Po uplynutí dané doby rozpouštění byl vzorek zfiltrován za sníženého tlaku na Büchnerově nálevce a sušen v atmosférické sušárně po dobu 30 minut při teplotě 90 °C. Ze zbylé hmotnosti rozpuštěného vzorku fólie na filtračním papíru byla vzhledem k počáteční hmotnosti vzorku stanovena rozpustnost fólie (hmotnostní podíl vzorku). Čtyři první filtráty byly převedeny do kádinky o objemu 150 ml a na topné desce byla odpařena veškerá voda. Kádinka byla poté zvážena na analytických vahách a bylo prokázáno, že dezintegrováný zbytek fólie, který prošel filtračním papírem, dává v součtu se zbylým hmotnostním podílem vzorku dohromady 100 %. U folií rozpouštěných 4 dny a 14 dnů byl odebrán vzorek pro pozdější analýzu pomocí FTIR spektroskopie.

Tab. 3 Tabulka intervalů rozpouštění škrobových folií

Přiřazené číslo	Doba rozpouštění
1	1 den
2	4 dny
3	7 dnů
4	14 dnů
5	26 dnů

3.5.2 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR)

Za účelem identifikace funkčních skupin zastoupených v odebraných vzorcích a strukturních změn byla provedena analýza pomocí FTIR spektroskopie. Měření infračervených spekter bylo provedeno na přístroji Vertex 70V Bruker (viz Obr. 17) a probíhalo na diamantovém krystalu technikou ATR ve vakuu při nastavení 32 skenů a rozlišení 4 cm⁻¹. Výsledná FTIR spektra se nachází v rozmezí vlnočtů 4000–600 cm⁻¹.



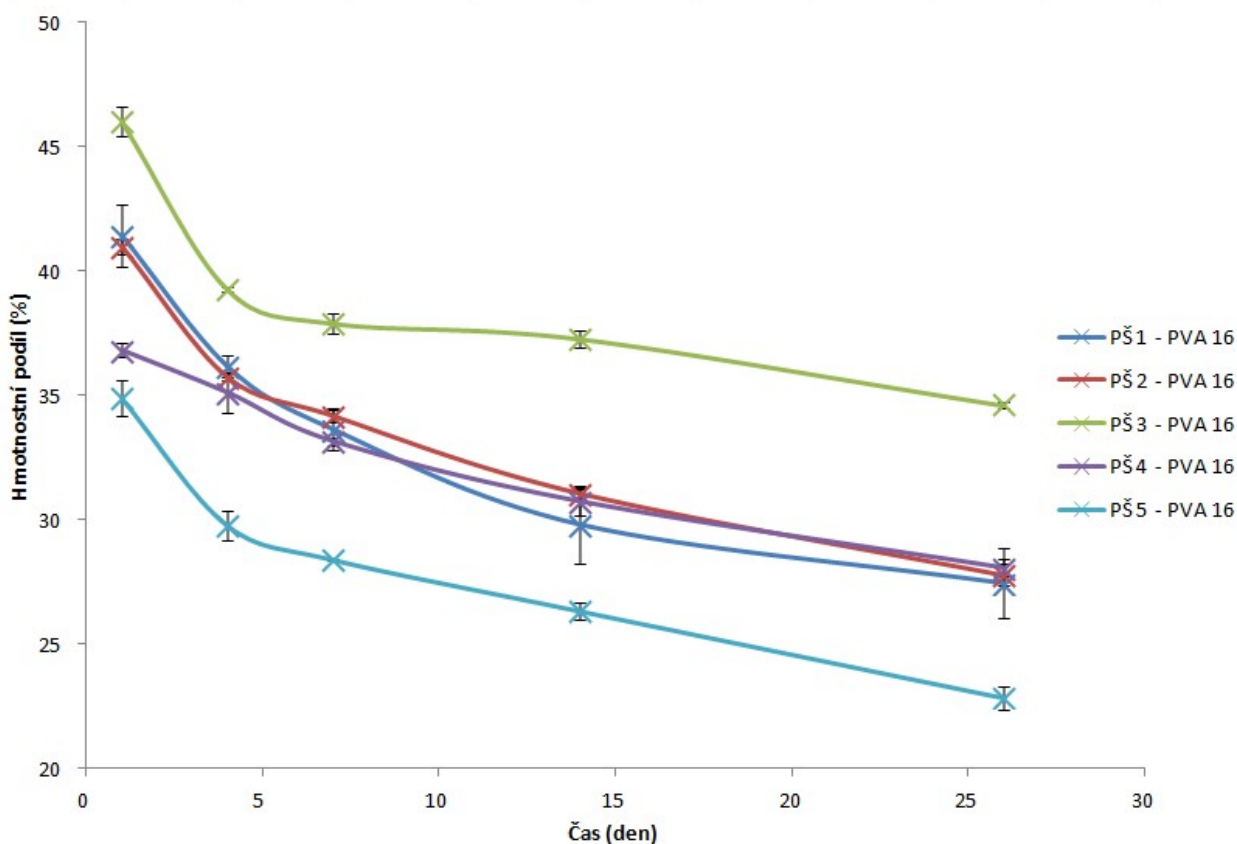
Obr. 17 FTIR spektrometr Vertex 70V Bruker použitý pro analýzu vzorků škrobových fólií

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

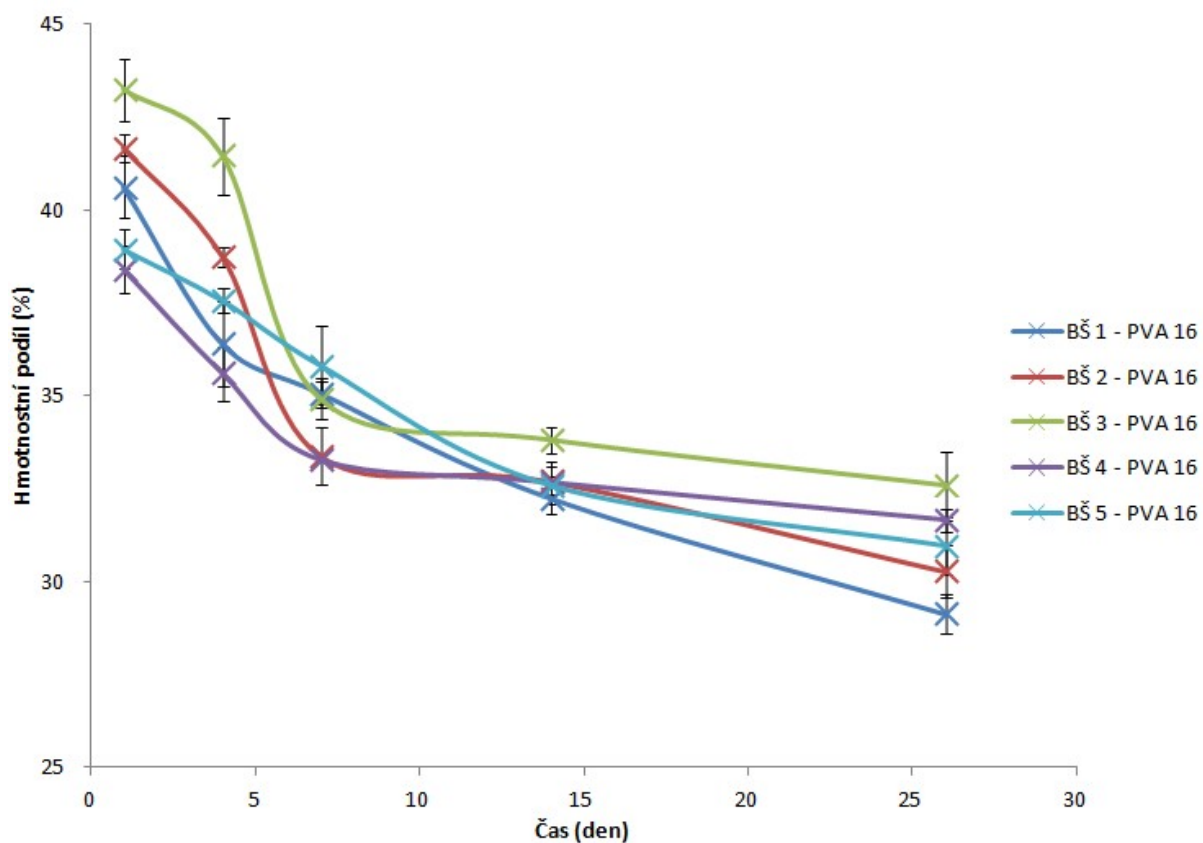
4.1 Stanovení rozpustnosti škrobových fólií

4.1.1 Vliv poměru mezi škrobem a glycerolem na rozpustnost škrobových fólií

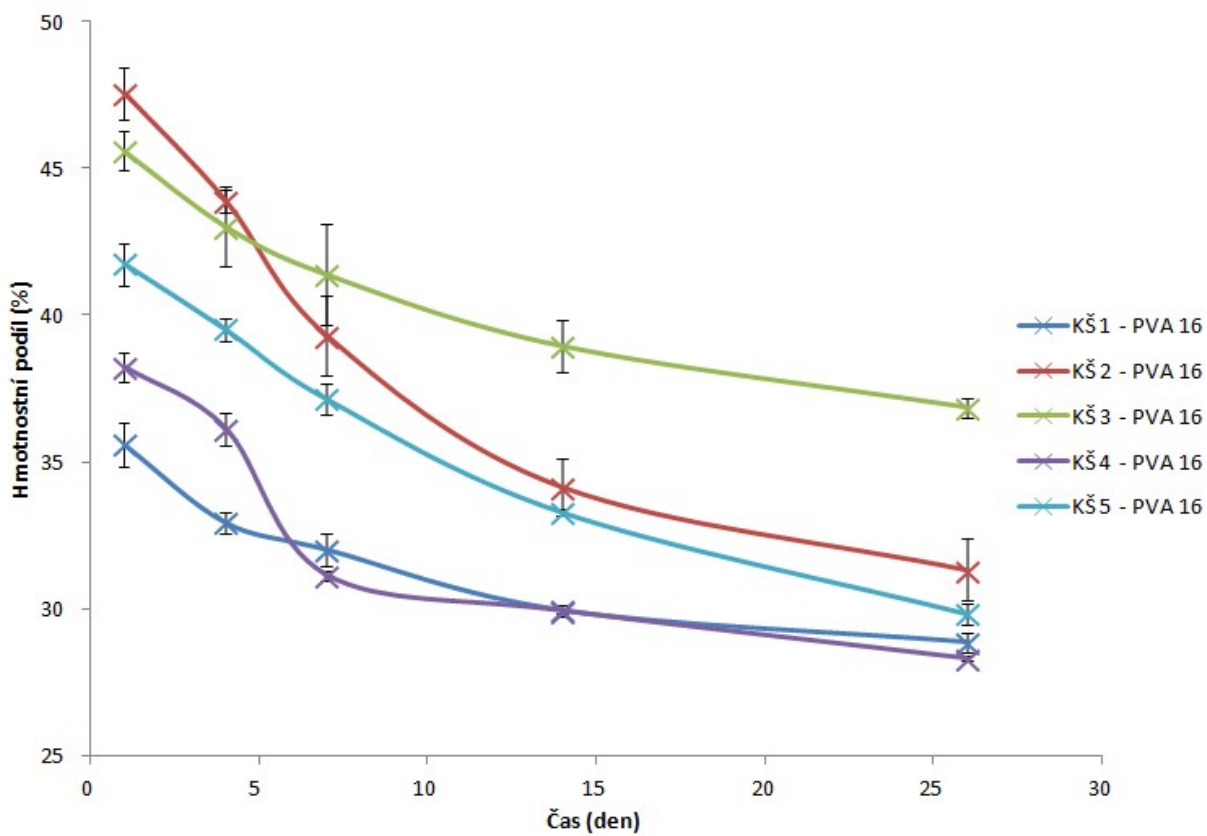
Pro posouzení vlivu poměru mezi škrobem a glycerolem v připravených termoplastických lisovacích směsích na rozpustnost škrobových fólií byla připravena první série vzorků. Použity byly čtyři druhy škrobu a polyvinylalkohol typu Sloviol R. Z každého druhu škrobu byly připraveny termoplastické lisovací směsi v pěti různých poměrech škrob:glycerol. Hmotnostní podíl v grafech odpovídá hmotnosti fólie zachycené na filtračním papíru vůči celkové hmotnosti fólie na počátku rozpouštění. Pro potřebu této bakalářské práce bylo za *rozpouštění* považováno vše, co se dezintegrovalo z hlavní fólie a nezachytilo se na filtračním papíru.



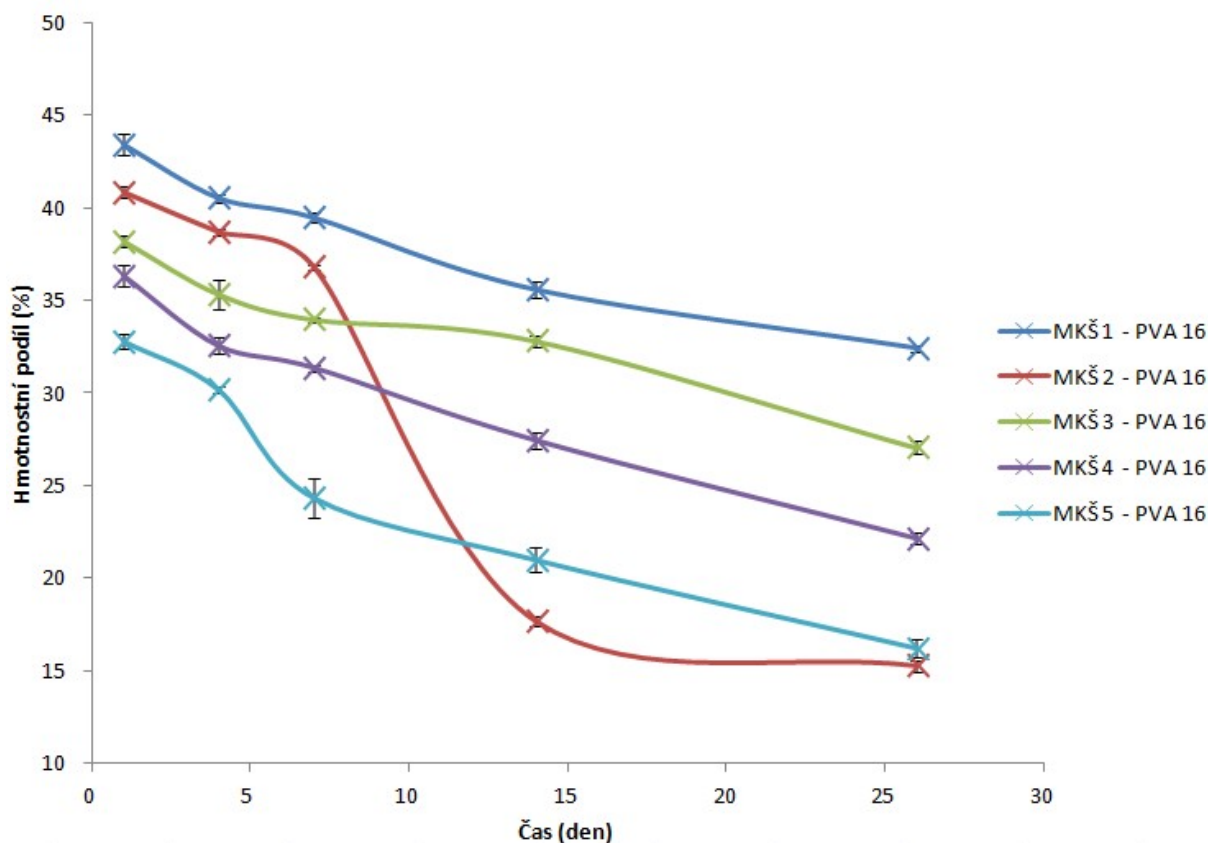
Obr. 18 Graf rozpustnosti PŠ - PVA 16 pro pět různých poměrů škrob:glycerol



Obr. 19 Graf rozpustnosti BŠ - PVA 16 pro pět různých poměrů škrob:glycerol



Obr. 20 Graf rozpustnosti KŠ - PVA 16 pro pět různých poměrů škrob:glycerol



Obr. 21 Graf rozpustnosti MKŠ - PVA 16 pro pět různých poměrů škrob:glycerol

Jak je patrné na Obr. 18 poměr mezi škrobem a glycerolem v termoplastických lisovacích směsích má u pšeničného škrobu vliv na rozpustnost vylisované fólie. Lze rozpoznat charakteristický vzor v rozpouštění – tím je myšleno, že většina křivek v grafu má podobný tvar. Nejhorší rozpustnost má poměr č. 3 (hmotnostní podíl 35 % při poměru Š:G 45:45 hm. %) a nejlepší rozpustnost poměr č. 5 (hmotnostní podíl 23 % při poměru Š:G 37:53 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je 12 %.

Na Obr. 19 je patrné, že vliv různých poměrů škrob:glycerol na rozpustnost není u bramborového škrobu ani zdaleka tak výrazný jako u pšeničného škrobu. Opět lze rozpoznat charakteristický vzor v rozpouštění. Nejhorší rozpustnost má poměr č. 3 (hmotnostní podíl 33 % při poměru Š:G 45:45 hm. %) a nejlepší rozpustnost poměr č. 1 (hmotnostní podíl 29 % při poměru Š:G 41:49 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je zde tedy pouze okolo 4 %.

Na Obr. 20 je u kukuřičného škrobu vliv různých poměrů opět patrný. Taktéž i zde je zjevný vzor v rozpouštění. Nejhorší rozpustnost má opět poměr č. 3 (hmotnostní podíl 37 % při poměru Š:G 45:45 hm. %) a nejlepší rozpustnost poměry č. 1 (hmotnostní podíl 29 % při poměru Š:G 41:49 hm. %) a č. 4 (hmotnostní podíl 28 % při poměru Š:G 39:51 hm. %). Jejich koncové hodnoty se prakticky překrývají a bez zaokrouhlení na celá čísla je rozdíl mezi nimi pouze 0,7 %. Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je 9 %.

Na Obr. 21 u modifikovaného kukuřičného škrobu je vliv různých poměrů škrob:glycerol na rozpustnost fólií nejpatebnější ze všech použitých druhů škrobu. Opět i zde je zřejmý vzor v rozpouštění. Výjimkou je však poměr č. 2, který má po prvním dnu druhou nejhorší rozpustnost ze všech připravených poměrů, avšak okolo desátého dne přichází velký zlom a na konci rozpouštění má spolu s poměrem č. 5 rozpustnost ze všech nejlepší. Nejhorší rozpustnost má poprvé jiný poměr než č. 3 a to poměr č. 1 (hmotnostní podíl 32 % při poměru Š:G 41:49 hm. %). Nejlepší rozpustnost mají pak poměry č. 5 (hmotnostní podíl 16 % při poměru Š:G 37:53 hm. %) a č. 2 (hmotnostní podíl 15 % při poměru Š:G 43:47 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je v tomto případě 17 %, což je nejvýraznější změna způsobená různými poměry škrob:glycerol ze všech čtyř použitých druhů škrobu.

Z výsledků vyplývá, že nelze označit jeden konkrétní poměr za nejlépe rozpustný nebo nejvhodnější pro rozpuštění, avšak dvakrát vyšel nejlépe poměr č. 1 (bramborový a kukuřičný škrob) a dvakrát poměr č. 5 (pšeničný a modifikovaný kukuřičný škrob). U kukuřičného škrobu je však poměr č. 5 velmi blízko nejlépe rozpustných poměrů (rozdíl mezi jejich hmotnostními podíly je menší než 1 %). U bramborového škrobu jsou konečné výsledky všech poměrů ve velmi malém intervalu od sebe, a proto i zde se poměr č. 5 blíží nejlepší rozpustnosti. Vzhledem k těmto okolnostem se poměr č. 5 jeví jako nejlépe rozpustný. Nejhůře rozpustným je poměr č. 3 (ve třech ze čtyř případů a ve čtvrtém je druhý nejhorší).

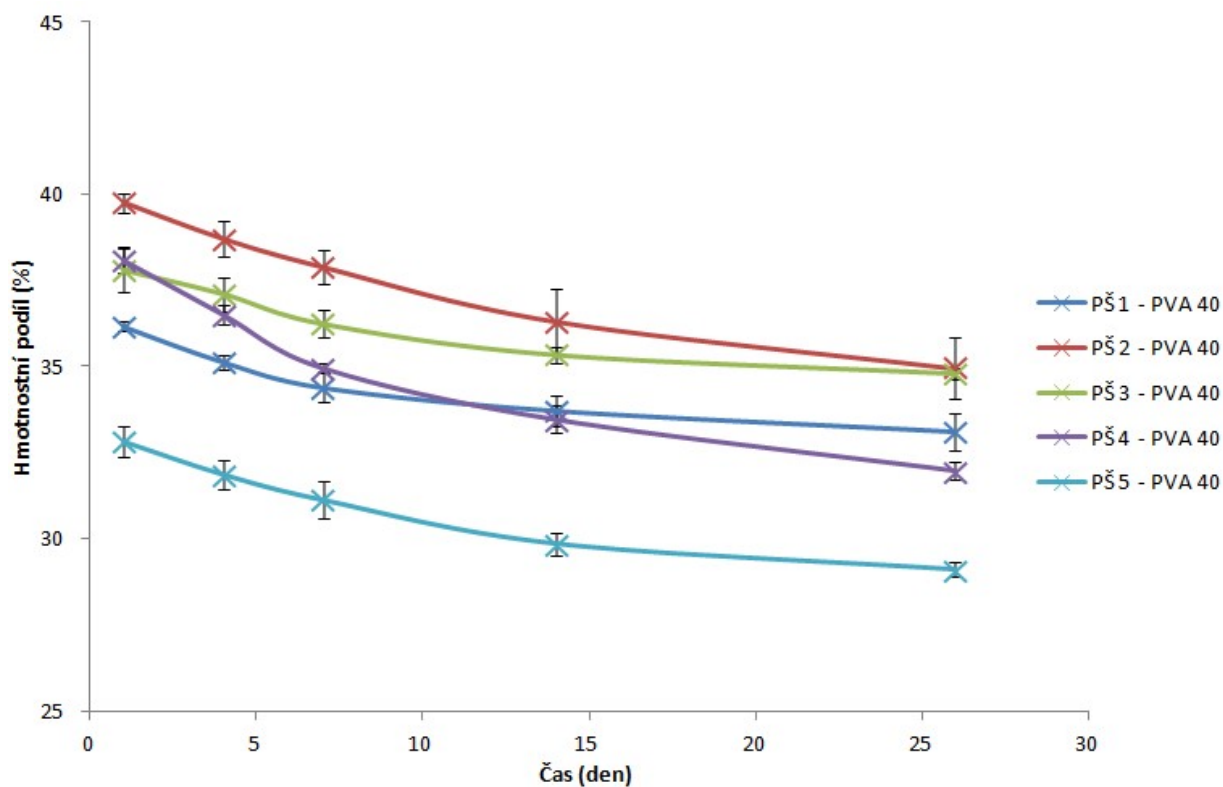
Shrnutím všech zjištěných informací, vyplývá, že rozpustnost škrobových fólií, při použití 16% obj. roztoku PVA, je závislá na hmotnostním zlomku glycerolu ve směsi. Obecně se rozpustnost fólií zlepšuje s rostoucím obsahem glycerolu ve směsi. Nejlépe rozpustné jsou směsi s nejvyšším obsahem glycerolu (poměr č. 5) a nejhůře rozpustné s nejnižším obsahem glycerolu (poměr č. 3). U bramborového a kukuřičného škrobu však bylo dosaženo nejvyšší stability fólie ve vodě při obsahu 49 hm. % glycerolu, která klesala jak s rostoucím, tak s klesajícím podílem glycerolu v termoplastické lisovací směsi. To by mohlo být způsobeno tím, že při nižším obsahu glycerolu nedojde k úplné plastifikaci škrobu, zatímco při vyšším obsahu se může přebytečný glycerol snáze vymývat ze vzniklých fólií. Míra rozpustnosti (hmotnostní podíl na konci rozpouštění) závisela nejen na poměru škrob:glycerol, ale rovněž na druhu použitého škrobu. Jako nejlépe rozpustné se jevíly fólie z pšeničného škrobu a modifikovaného kukuřičného škrobu, u něhož je vliv obsahu glycerolu ve směsi na rozpustnost fólie nejvýraznější. To bylo způsobeno tím, že pšeničný škrob má nejmenší zrna ze všech použitých druhů škrobu a modifikovaný kukuřičný škrob je záměrně chemicky upraven pro lepší rozpustnost ve vodě. Shrnutí výsledků této kapitoly se nachází v Tab. 4.

Tab. 4 Shrnutí výsledků rozpouštění fólií série PVA 16

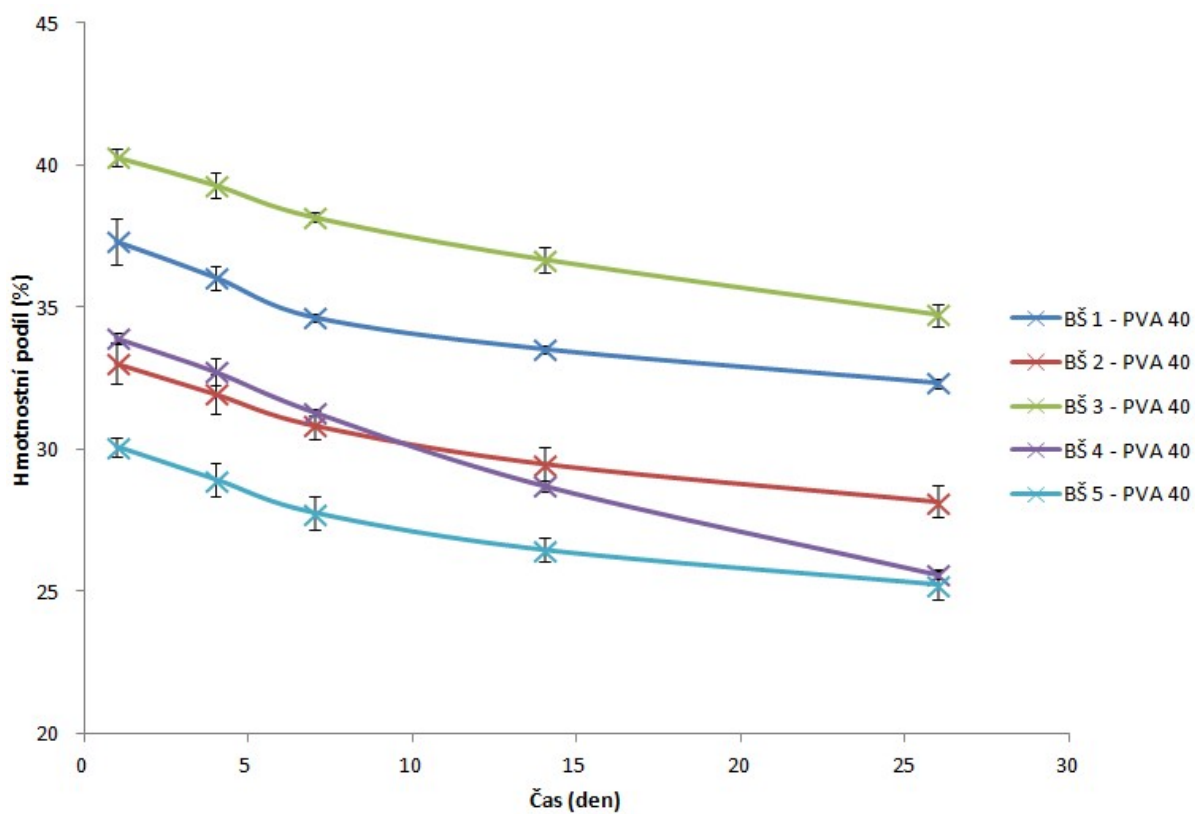
Typ škrobu	Nejhůře rozpustný poměr	Nejlépe rozpustný poměr	Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru (%)
Pšeničný	3	5	12
Bramborový	3	1	4
Kukuřičný	3	1 a 4	9
Mod. kukuřičný	1	5 a 2	17
Nejhůře rozpustná směs	KŠ 3		
Nejlépe rozpustná směs	MKŠ 5		

4.1.2 Vliv koncentrace použitého PVA na rozpustnost škrobových fólií

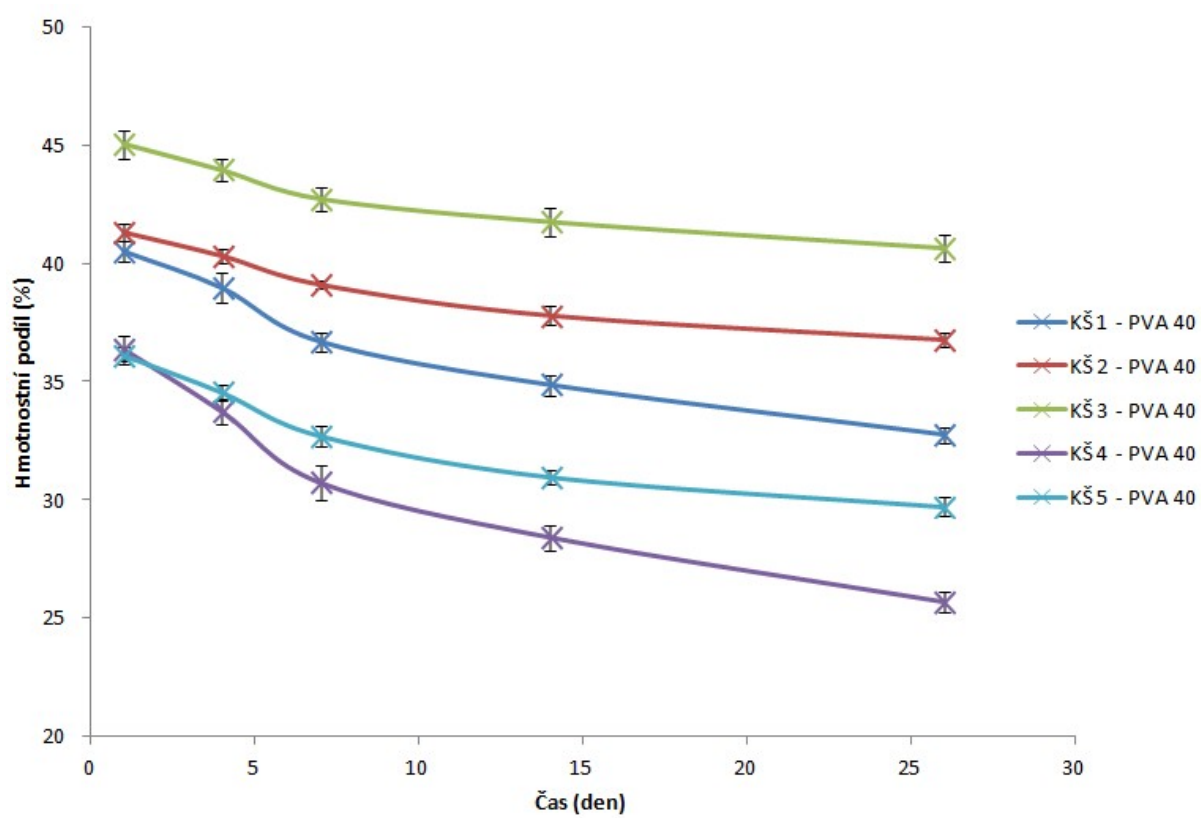
Pro posouzení vlivu použitého typu PVA na rozpustnost škrobových fólií byla připravena druhá série vzorků. Použity byly opět stejné čtyři druhy škrobu jako v první sérii a každá směs byla připravena v pěti poměrech shodných s poměry použitými na přípravu první série. Rozdíl mezi těmito sériemi byl však v typu použitého PVA – namísto 16% obj. roztoku PVA Sloviol R byl použit 40% obj. roztok PVA Kuraray Poval 3-85.



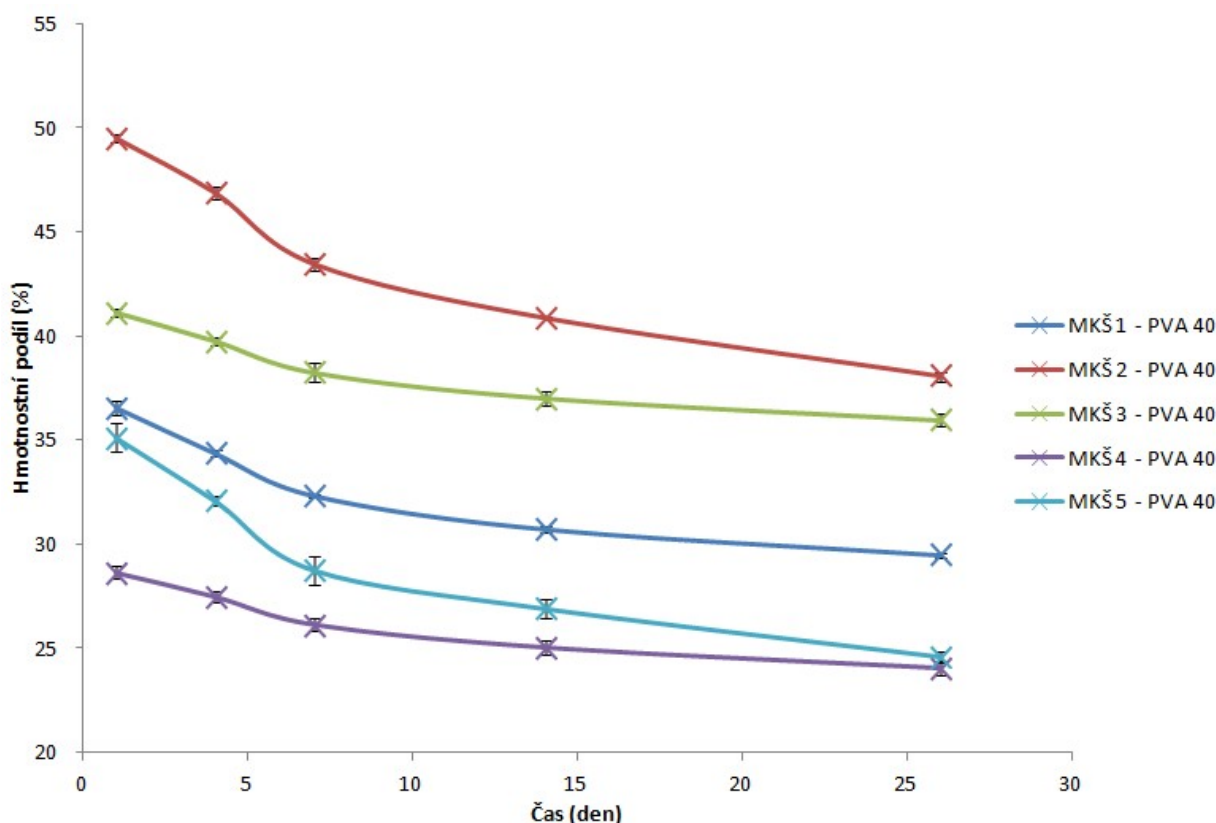
Obr. 22 Graf rozpustnosti PŠ - PVA 40 pro pět různých poměrů škrob:glycerol



Obr. 23 Graf rozpustnosti BŠ - PVA 40 pro pět různých poměrů škrob:glycerol



Obr. 24 Graf rozpustnosti KŠ - PVA 40 pro pět různých poměrů škrob:glycerol



Obr. 25 Graf rozpustnosti MKŠ - PVA 40 pro pět různých poměrů škrob:glycerol

Jak je patrné z Obr. 22, Obr. 23, Obr. 24 a Obr. 25 poměr mezi škrobem a glycerolem ve směsi má u série s 40% obj. roztokem PVA typu Kuraray Poval 3-85 taktéž vliv na rozpustnost u všech použitých druhů škrobu. Charakteristické vzory v rozpouštění jsou u všech druhů škrobu ještě lépe patrné než u předchozí série s 16% obj. roztokem PVA typu Sloviol R.

U pšeničného škrobu na Obr. 22 má nejhorší rozpustnost poměr č. 2 (hmotnostní podíl 35 % při poměru Š:G 43:47 hm. %) a nejlepší rozpustnost poměr č. 5 (hmotnostní podíl 29 % při poměru Š:G 37:53 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je pouze 6 %.

U bramborového škrobu na Obr. 23 má nejhorší rozpustnost poměr č. 3 (hmotnostní podíl 35 % při poměru Š:G 45:45 hm. %) a nejlepší rozpustnost poměr č. 5 (hmotnostní podíl 25 % při poměru Š:G 37:53 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je 10 %.

U kukuřičného škrobu na Obr. 24 má nejhorší rozpustnost opět poměr č. 3 (hmotnostní podíl 41% při poměru Š:G 45:45 hm. %) a nejlepší rozpustnost poměr č. 4 (hmotnostní podíl 26 % při poměru Š:G 39:51 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je zde 15 %.

U modifikovaného kukuřičného škrobu na Obr. 25 má nejhorší rozpustnost poměr č. 2 (hmotnostní podíl 38 % při poměru Š:G 43:47 hm. %) a nejlepší rozpustnost opět poměry č. 4 (hmotnostní podíl 24 % při poměru Š:G 39:51 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je 14 %.

Z výsledků vyplývá, že rozpustnost škrobových fólií při použití 40% obj. roztoku PVA je také závislá na hmotnostním zlomku glycerolu ve směsi. Charakteristické vzory v rozpouštění pro každý druh škrobu jsou ještě zřetelnější než při použití 16% obj. roztoku PVA. Nejlépe rozpustné jsou opět směsi s nejvyšším obsahem glycerolu (poměry č. 4 a 5) a nejhůře rozpustné s nejnižším obsahem glycerolu (poměr č. 3). Míra rozpustností i v tomto případě závisí na druhu použitého škrobu. Jako nejlépe rozpustné se jeví fólie z kukuřičného škrobu a modifikovaného kukuřičného škrobu, u kterého byl vliv obsahu glycerolu ve směsi na rozpustnost fólie nejvýraznější. Shrnutí výsledků této kapitoly se nachází v Tab. 5.

Tab. 5 Shrnutí výsledků rozpouštění fólií série PVA 40

Typ škrobu	Nejhůře rozpustný poměr	Nejlépe rozpustný poměr	Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru (%)
Pšeničný	3	5	6
Bramborový	3	5	10
Kukuřičný	3	4	15
Mod. kukuřičný	2	4	14
Nejhůře rozpustná směs	KŠ 3		
Nejlépe rozpustná směs	MKŠ 4		

Dále bude porovnána rozpustnost fólií připravených za použití 16% roztoku PVA Sloviol R a 40% roztoku PVA Kuraray 3-85. Termoplastické lisovací směsi měly tedy stejný poměr škrob:glycerol a lišily se použitým typem a koncentrací roztoku PVA.

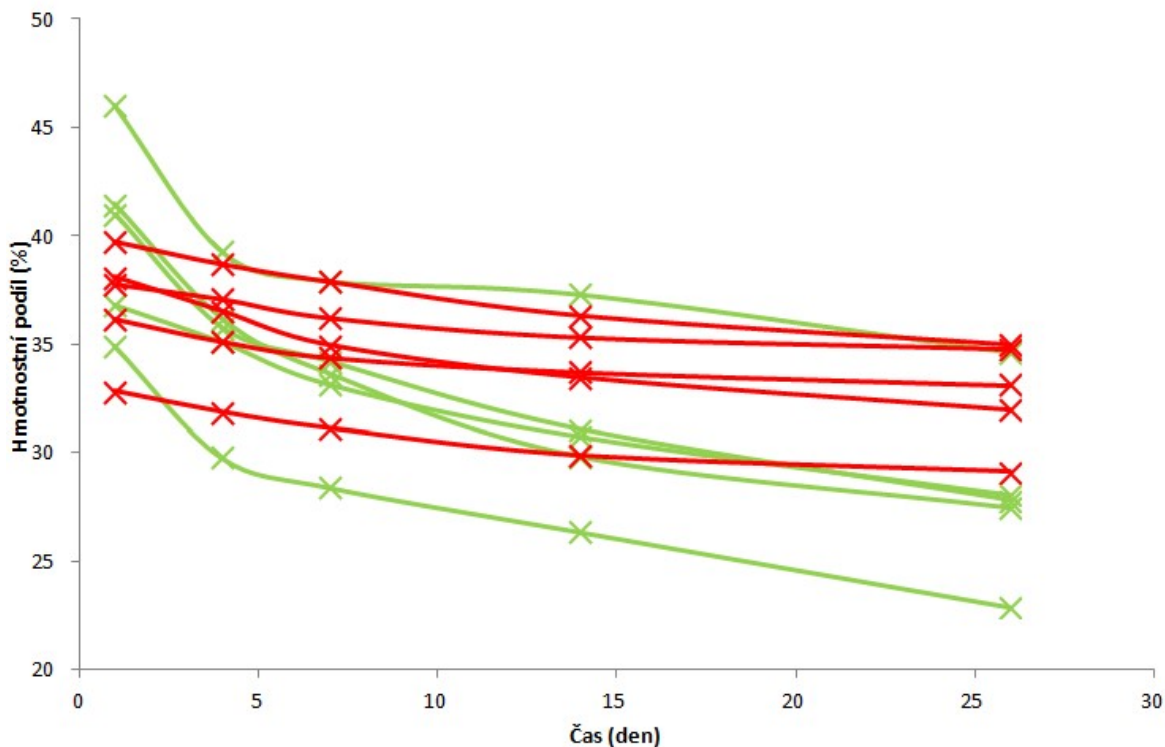
Jak lze vidět na Obr. 26 u pšeničného škrobu nedošlo ke zlepšení ale ani ke zhoršení rozpustnosti fólií se změnou PVA. Rozpustnosti vzorků se většinou překrývají, avšak poměry s nejvyšším obsahem glycerolu u série PŠ – PVA 16 (tj. poměry č. 4 a 5), jsou nejvíce rozpustné z obou sérií PŠ. U pšeničného škrobu se tedy rozpustnost fólií nezměnila – nezvýšila se ani nesnížila se změnou PVA, jelikož se hmotnostní podíly vzorků série PŠ – PVA 40 nachází v intervalu rozpustností vzorků série PŠ – PVA 16.

Na Obr. 27 u bramborového škrobu lze vidět, že došlo ke zvýšení rozpustnosti se změnou PVA. Tři z pěti poměrů BŠ – PVA 40 jsou více rozpustné než všechny poměry BŠ – PVA 16. Opět se jedná o poměry s nejvyšším obsahem glycerolu tzn. poměry č. 4 a č. 5. U bramborového škrobu tedy došlo ke zvýšení rozpustnosti fólií se změnou PVA.

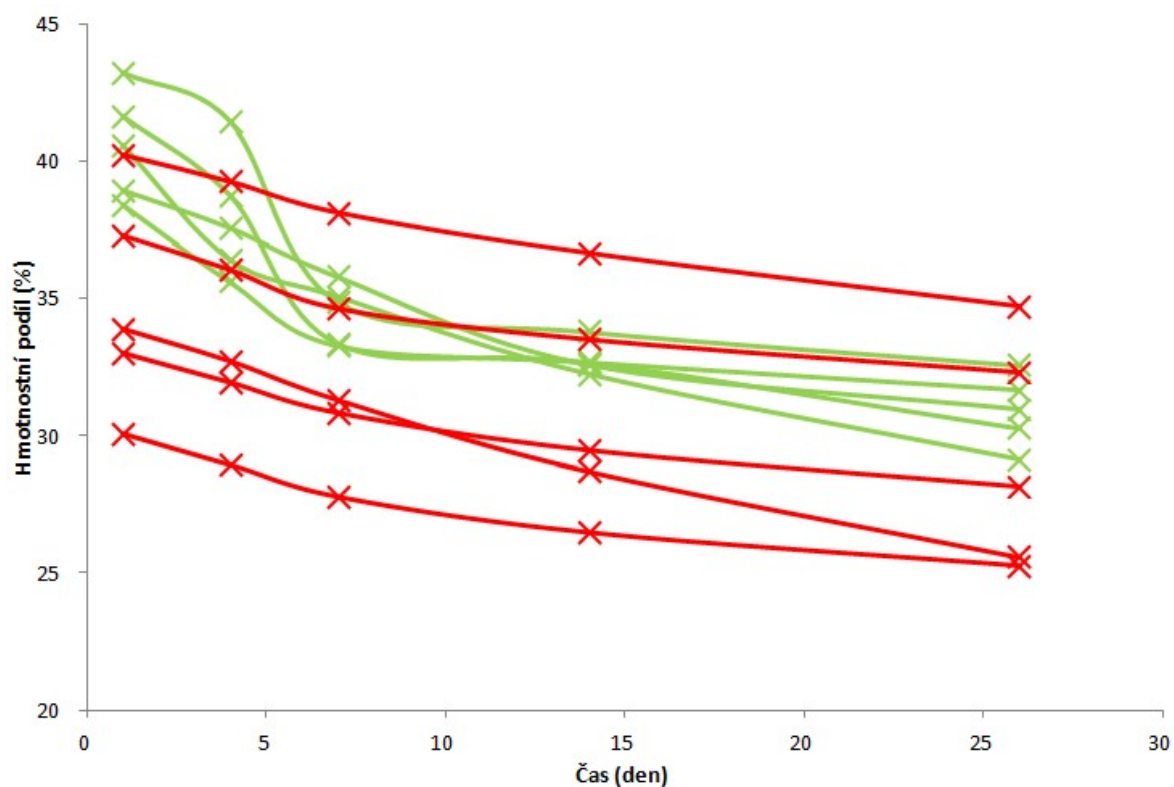
Na Obr. 28 je patrné, že u kukuřičného škrobu má jen jeden poměr ze série s 40% PVA vyšší rozpustnost než série s 16% PVA. Ostatní poměry v sérii s 40% PVA mají rozpustnost buď stejnou, nebo ve většině případů ještě horší než série s 16% PVA. U kukuřičného škrobu se tedy rozpustnost fólií se změnou PVA zhoršila.

Na Obr. 29 lze vidět, že u modifikovaného kukuřičného škrobu rovněž nedošlo ke zvýšení rozpustnosti fólií se změnou PVA. Tři z pěti poměrů ze série s 16% PVA mají vyšší rozpustnost než všechny poměry ze série s 40% PVA. U modifikovaného kukuřičného škrobu se změnou PVA rozpustnost některých poměrů dokonce zhoršila, avšak u většiny zůstala stejná.

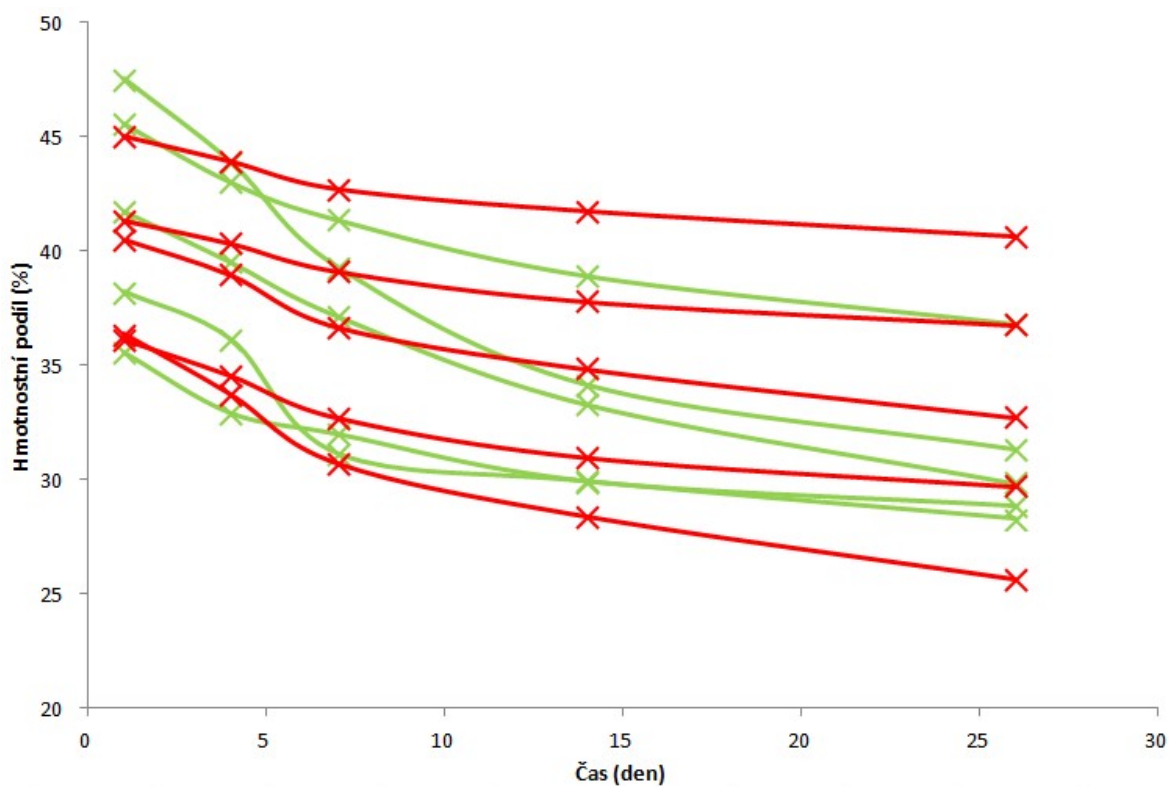
Shrnutím výsledků této kapitoly vyplývá, že změnou typu a koncentrace PVA použitého při výrobě termoplastických lisovacích směsí se rozpustnost většiny poměrů nezměnila a v některých případech se lehce zhoršila. Výjimkou je bramborový škrob, u něhož došlo změnou typu PVA ke zvýšení rozpustnosti fólií. Série s 16% PVA je ve většině případů více rozpustná než série s 40% PVA. Nejlépe rozpustným škrobem je modifikovaný kukuřičný a nejlépe rozpustné směsi jsou ty, které kombinují vysoký obsah glycerolu s 16% PVA tj. MKŠ 4 – PVA 16 a MKŠ 5 – PVA 16. Nejhůře rozpustné směsi jsou ty, které kombinují nízký obsah glycerolu s 40% PVA tj. MKŠ 2 – PVA 40 a KŠ 3 – PVA 40. Toto tvrzení platí až na jednu výjimku, kterou je bramborový škrob. Kromě něj vedlo použití 40% PVA namísto 16% PVA při přípravě termoplastických lisovacích směsí buď ke snížení rozpustnosti fólií, nebo ve většině případů nemělo na rozpustnost fólií znatelný vliv.



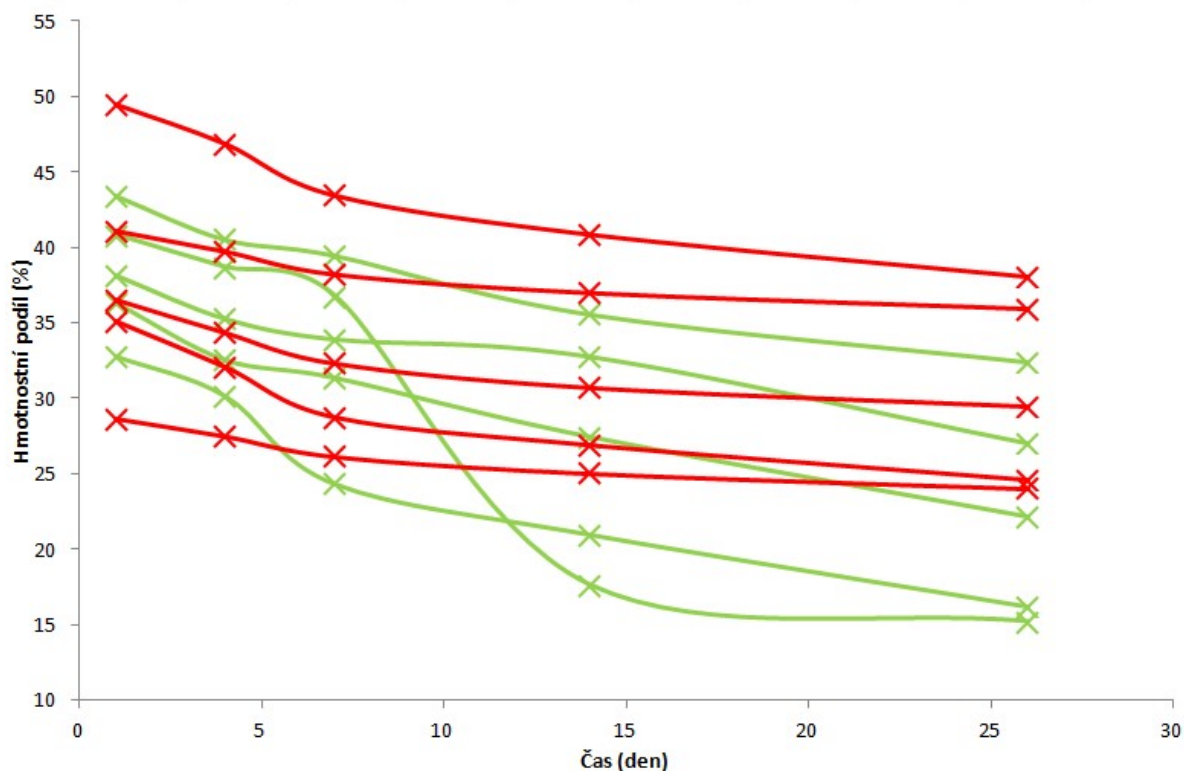
Obr. 26 Porovnání rozpustnosti sérií PŠ - PVA 16 (zeleně) a PŠ - PVA 40 (červeně)



Obr. 27 Porovnání rozpustnosti sérií BŠ - PVA 16 (zeleně) a BŠ - PVA 40 (červeně)



Obr. 28 Porovnání rozpustnosti sérií KŠ - PVA 16 (zeleně) a KŠ - PVA 40 (červeně)



Obr. 29 Porovnání rozpustnosti sérií MKŠ - PVA 16 (zeleně) a MKŠ - PVA 40 (červeně)

4.1.3 Vliv přidavku roztoku kyseliny citronové na rozpustnost škrobových fólií

Pro posouzení vlivu přidavku kyseliny citronové při přípravě termoplastických lisovacích směsí na rozpustnost škrobových fólií byla připravena třetí série vzorků. Použity byly dva druhy škrobu, u kterých byla předpokládána nejlepší rozpustnost a největší potenciál pro ovlivnění rozpustnosti přidavkem roztoku CA – kukuřičný a modifikovaný kukuřičný. Oba škroby byly připraveny v pěti poměrech shodných s poměry použitými na přípravu první a druhé série vzorků. Nejprve byly připraveny termoplastické lisovací směsi s přidavkem 80% hm. roztoku kyseliny citronové. Ty však nebyly zpracovatelné lisováním (ani s 16% ani 40% roztokem PVA). Vylisované tvořily velmi lepkavé vrstvy, a proto nebyly použitelné na přípravu fólií ani pro rozpuštění. Příklad fólie z této neúspěšné série s přidavkem 80% hm. roztoku CA se nachází na Obr. 30. Z tohoto důvodu byla hmotnostní koncentrace kyseliny citronové v roztoku snížena a byl připraven 5% hm. roztok CA. Při použití tohoto roztoku se zpracovatelnost směsí s 16% roztokem PVA nezměnila. U směsí s 40% roztokem PVA se zpracovatelnost zlepšila, a proto jediné dvě směsi s CA, které byly připraveny, jsou KŠ – PVA 40 + CA 5 a MKŠ – PVA 40 + CA 5.



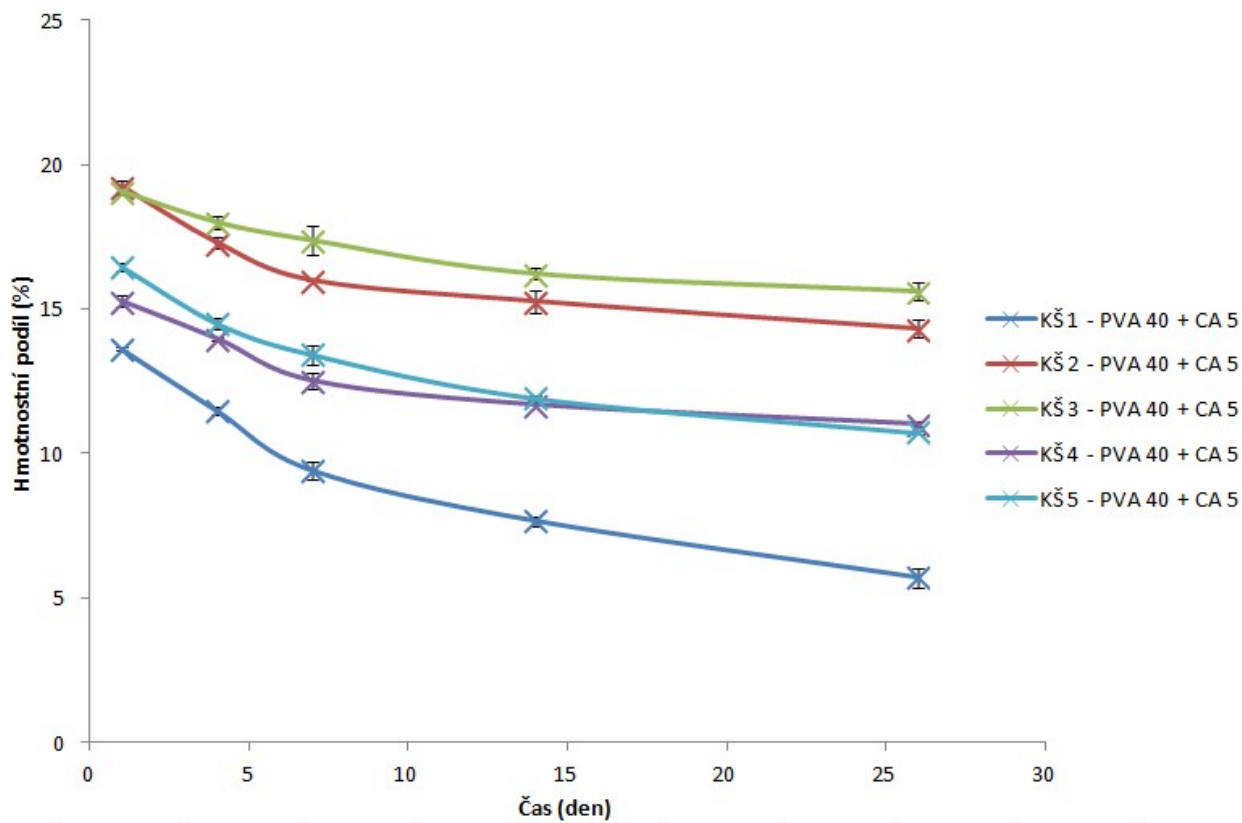
Obr. 30 Škrobová fólie ze série s přidavkem 80% hm. roztoku CA

U směsi kukuřičného škrobu na Obr. 31 lze vidět, že nejhorší rozpustnost má opět poměr č. 3 (hmotnostní podíl 16% při poměru Š:G 44,5:44,5 hm. %) a nejlepší rozpustnost poměr č. 1 (hmotnostní podíl 6 % při poměru Š:G 40,5:48,5 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je 10 %.

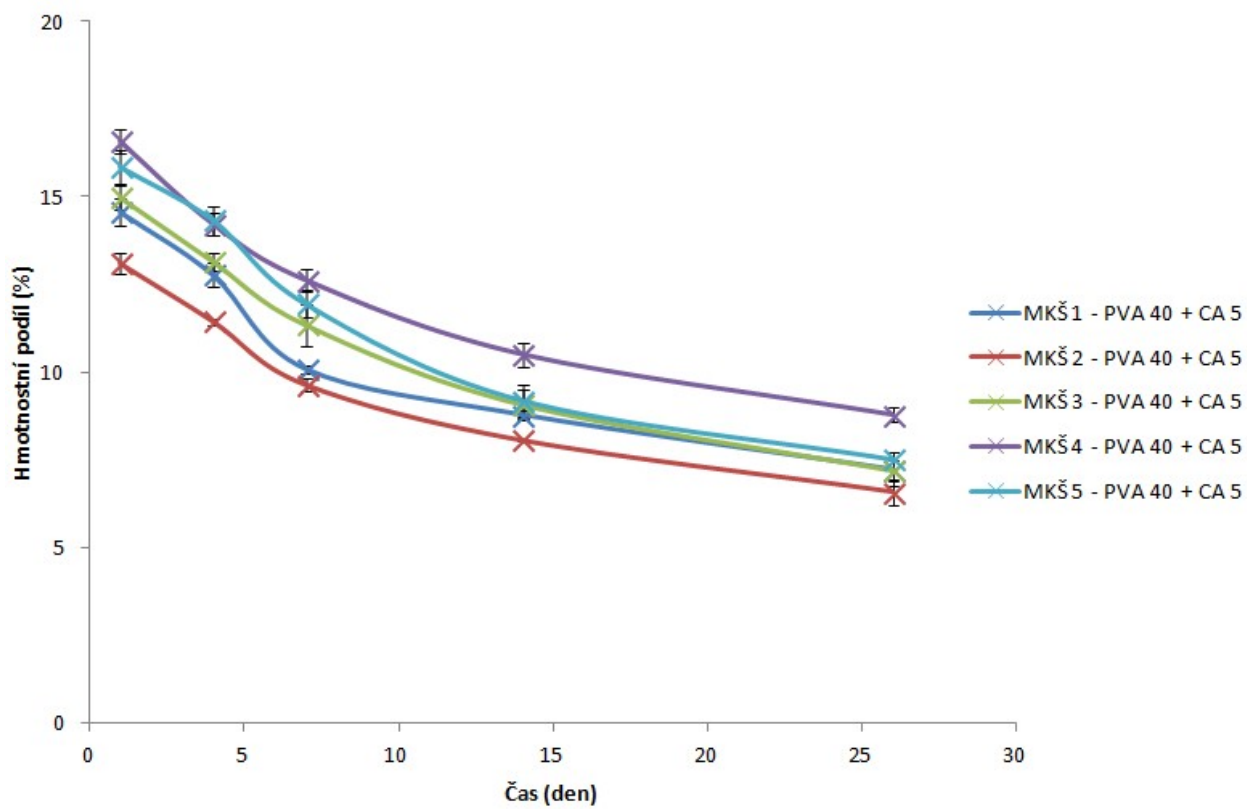
U směsi modifikovaného kukuřičného škrobu na Obr. 32 má nejhorší rozpustnost poměr č. 4 (hmotnostní podíl 9 % při poměru Š:G 38,5:50,5 hm. %) a nejlepší rozpustnost poměr č. 2 (hmotnostní podíl 7 % při poměru Š:G 42,5:46,5 hm. %). Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru je zde bez zaokrouhlení na celá čísla menší než 1,7 %.

Tyto výsledky jsou velmi zajímavé, jelikož u kukuřičného škrobu sice zůstal nejhůře rozpustným poměr č. 3 (s nejnižším obsahem glycerolu ve směsi), avšak nejlépe rozpustnými nebyly poměry č. 4 nebo č. 5 (s nejvyšším obsahem glycerolu ve směsi), jako u vzorků bez kyseliny citronové, ale poměr č. 1, a to s rozdílem více než 5 %.

U modifikovaného kukuřičného škrobu je tento efekt ještě zřetelnější. Zde je poměr č. 4 dokonce nejhůře rozpustný ze všech, zatímco nejlépe rozpustným je poměr č. 2, následován dosud nejhůře rozpustným poměrem č. 3. Z těchto výsledků můžeme vyvodit závěr, že přidavek CA změnil rozpustnost jednotlivých poměrů. Nejlépe rozpustné jsou poměry s nízkým obsahem glycerolu ve směsi a nejhůře rozpustné jsou poměry s vysokým obsahem glycerolu ve směsi – tedy naopak než tomu bylo doteď u předchozích dvou sérií. Ve směsi zřejmě probíhala reakce s CA nebo CA působilo na směs nějakým efektem, který vedl ke snížení rozpustnosti těchto poměrů. Přesnějšímu objasnění podstaty této reakce je věnována část následující kapitoly. Shrnutí výsledků této kapitoly se nachází v Tab. 6.



Obr. 31 Graf rozpustnosti KŠ - PVA 40 + CA 5 pro pět různých poměrů škrob:glycerol



Obr. 32 Graf rozpustnosti MKŠ - PVA 40 + CA 5 pro pět různých poměrů škrob:glycerol

Tab. 6 Shrnutí výsledků rozpouštění fólií série PVA 40 + CA 5

Typ škrobu	Nejhůře rozpustný poměr	Nejlépe rozpustný poměr	Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejhůře a nejlépe rozpustného poměru (%)
Kukuřičný	3	1	10
Mod. kukuřičný	4	2 a 3	< 1,7
Nejhůře rozpustná směs	KŠ 3		
Nejlépe rozpustná směs	KŠ 1		

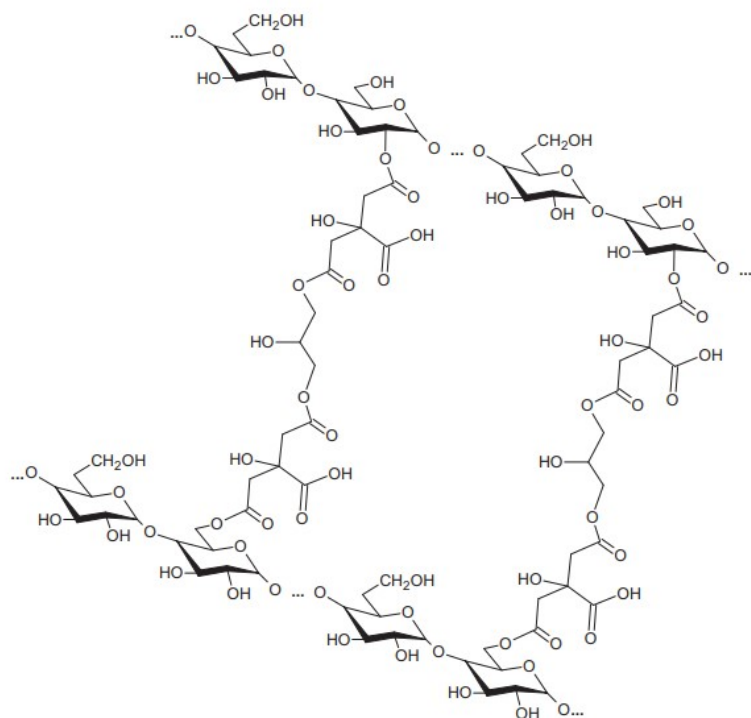
Z první části této kapitoly vyplývá, že přídavek CA ovlivňuje rozpustnost jednotlivých poměrů. Dále bude objasněn způsob, kterým byla ovlivněna rozpustnost fólií z kukuřičného škrobu a modifikovaného kukuřičného škrobu s 40% PVA a přídavkem 5% hm. roztoku CA oproti fóliím pouze s 40% PVA nebo 16% PVA. Na Obr. 34 a Obr. 35 je zobrazen rozdíl v rozpustnosti mezi sériemi lišícími se typem použitého PVA a přídavkem CA.

Jak lze vidět na Obr. 34 oproti kukuřičnému škrobu s 16% roztokem PVA došlo k velmi výrazné změně rozpustnosti přídavkem 5% roztoku CA. Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejvíce rozpustných poměrů z obou sérií je 22 %. Lze však namítat, že změna v rozpustnosti fólií je způsobena rozdílným typem PVA v obou sériích. Z předchozí kapitoly ovšem vyplývá, že změna typu PVA v druhé sérii u kukuřičného škrobu oproti první sérii rozpustnost vůbec nezměnila a u některých poměrů rozpustnost dokonce lehce zhoršila. Z tohoto důvodu je zlepšení rozpustnosti ve třetí sérii způsobeno výhradně přídavkem roztoku kyseliny citronové.

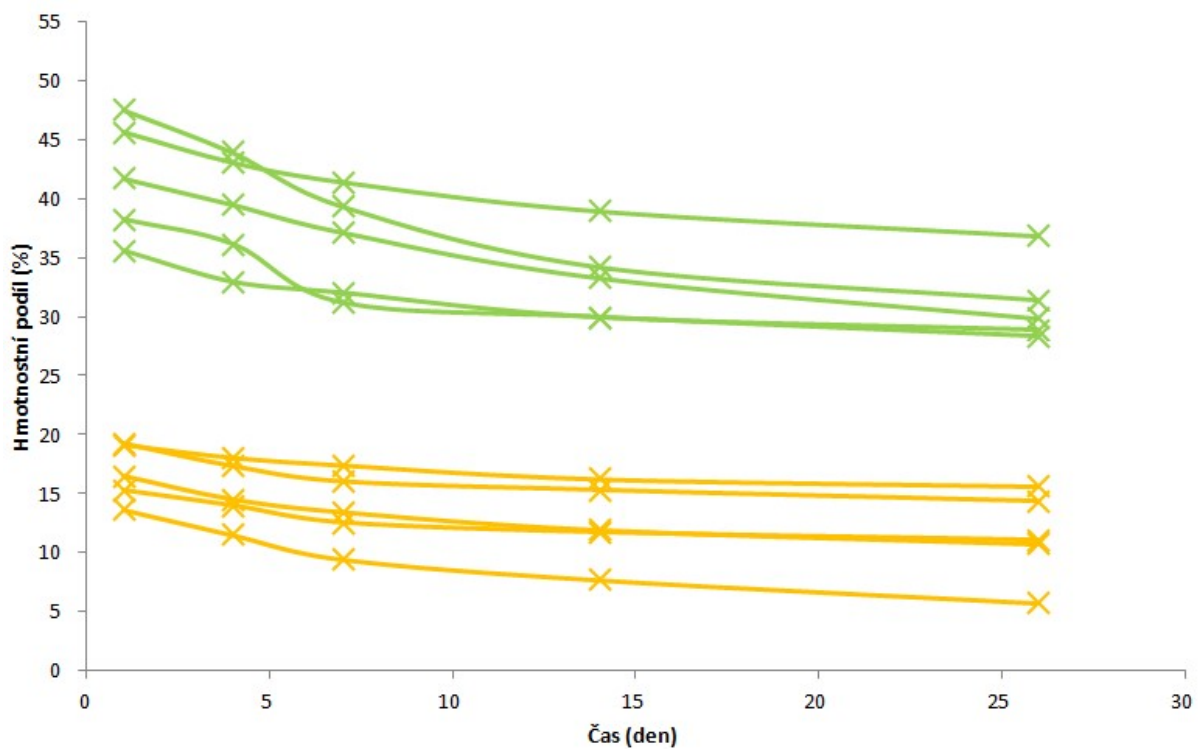
Jak lze vidět na Obr. 35 oproti modifikovanému kukuřičnému škrobu s 16% PVA došlo taktéž k výraznému zlepšení rozpustnosti přídavkem 5% roztoku CA. Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejvíce rozpustných poměrů z obou sérií sice není tak výrazný jako u kukuřičného škrobu, ale i přesto je znatelný – jedná se o 8 %. Rovněž ani zde nemá vliv rozdílný typ PVA, protože také u modifikovaného kukuřičného škrobu se změnou PVA v druhé sérii se rozpustnost fólií nezměnila. Na Obr. 36 a Obr. 37 je zobrazen rozdíl v rozpustnosti mezi sériemi lišícími se pouze přídavkem CA – v obou případech byl použit 40% roztok PVA.

U kukuřičného škrobu na Obr. 36 lze vidět, že přídavkem roztoku CA došlo i v tomto případě ke zvýšení rozpustnosti fólií. Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejvíce rozpustných poměrů z obou sérií je 19 %. Na posledním Obr. 37 u modifikovaného kukuřičného škrobu lze pozorovat, že i zde došlo ke zvýšení rozpustnosti fólií díky přídavku roztoku CA. Rozdíl mezi hmotnostními podíly nejlépe rozpustných poměrů z obou sérií je v tomto případě 17 %.

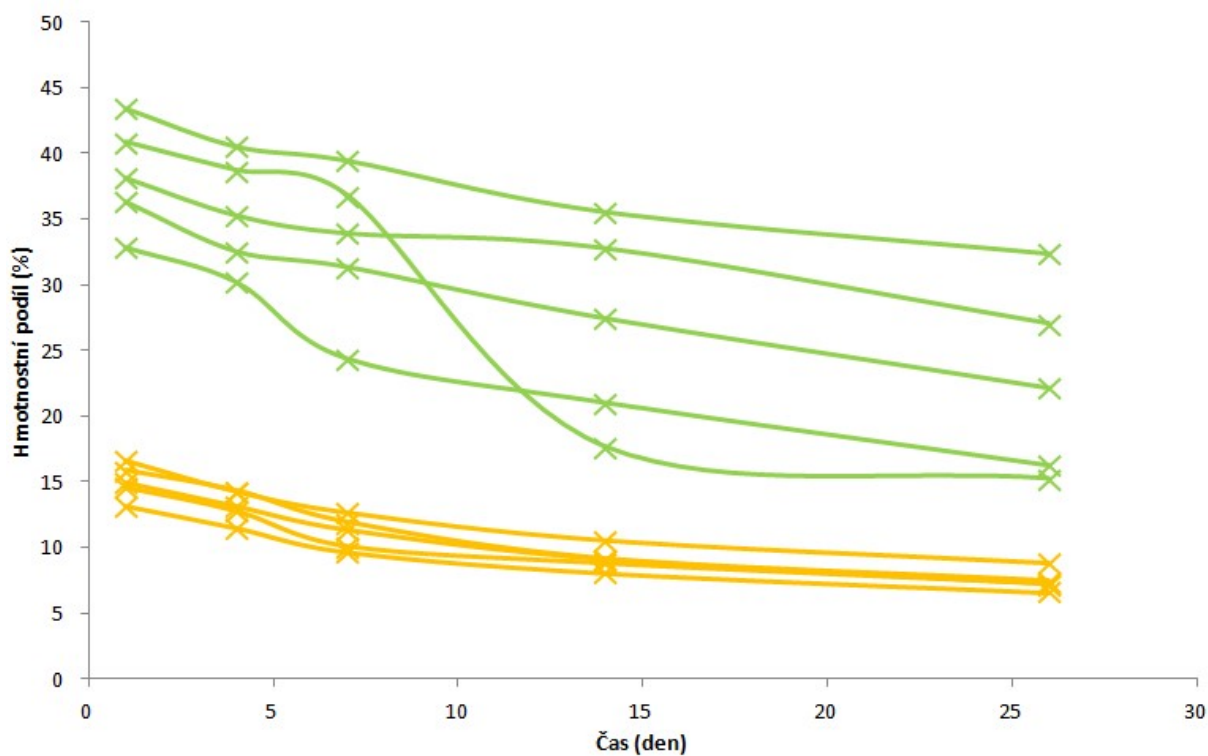
Shrnutím výsledků této kapitoly, vyplývá, že přídavkem 5% roztoku CA se rozpustnost obou druhů škrobu v třetí sérii (kukuřičného i modifikovaného kukuřičného) výrazně zlepšila. Jelikož nemá rozdílný typ PVA vliv na rozpustnost a v několika případech ji i snižuje, nehraje vliv, zdali byly výsledky srovnány s první sérií (16% PVA) nebo s druhou sérií (40% PVA). Toto zvýšení se pohybuje v intervalu od 8 až do 22 %. Lze tedy prohlásit, že přídavek byt' jen 5% roztoku CA do termoplastických lisovacích směsí vede k signifikantnímu zvýšení rozpustností veškerých vylisovaných fólií všech poměrů nezávisle na druhu použitého škrobu. Nepotvrdil se tedy možný předpoklad, že trojfunkční kyselina citronová bude působit jako síťovací činidlo a naopak rozpustnost fólií sníží. Výsledky dřívějších prací zaměřujících se na problematiku biodegradovatelných škrobových fólií, totiž poukazovaly na možnou esterifikaci škrobu pomocí kyseliny citronové. Předpokládaný výsledek tohoto síťování se nachází na Obr. 33. [58]



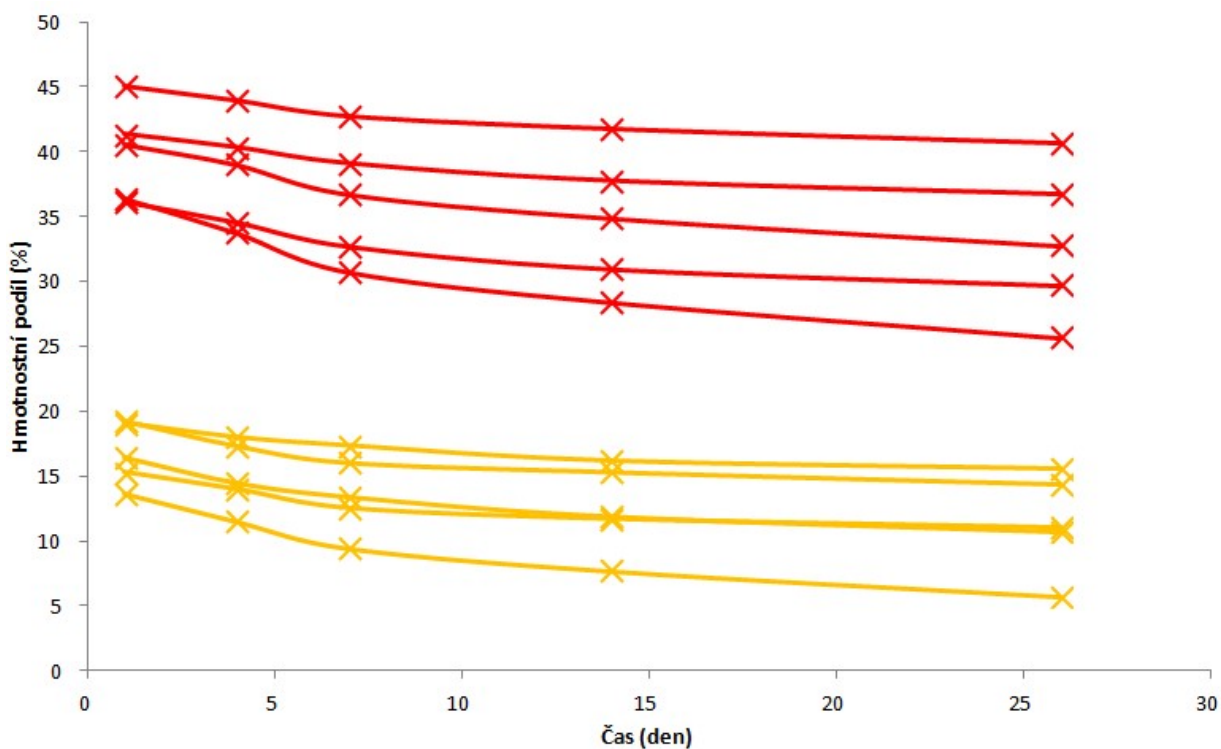
Obr. 33 Schematické znázornění možné esterifikace škrobu kyselinou citronovou a výsledná struktura síťovaného škrobu [59]



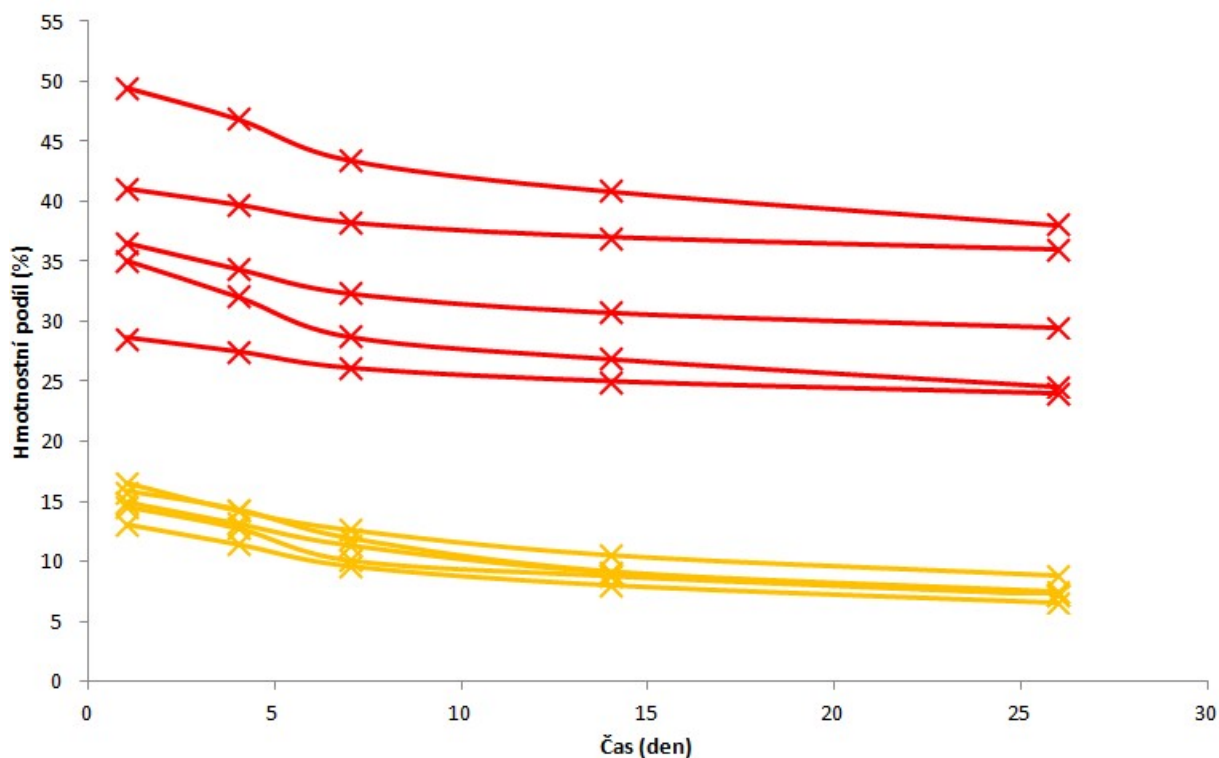
Obr. 34 Porovnání rozpustnosti sérií KŠ - PVA 16 (zeleně) a KŠ - PVA 40 + CA 5 (oranžově)



Obr. 35 Porovnání rozpustnosti sérií MKŠ - PVA 16 (zeleně) a MKŠ - PVA 40 + CA 5 (oranžově)



Obr. 36 Porovnání rozpustnosti sérií KŠ - PVA 40 (červeně) a KŠ - PVA 40 + CA 5 (oranžově)



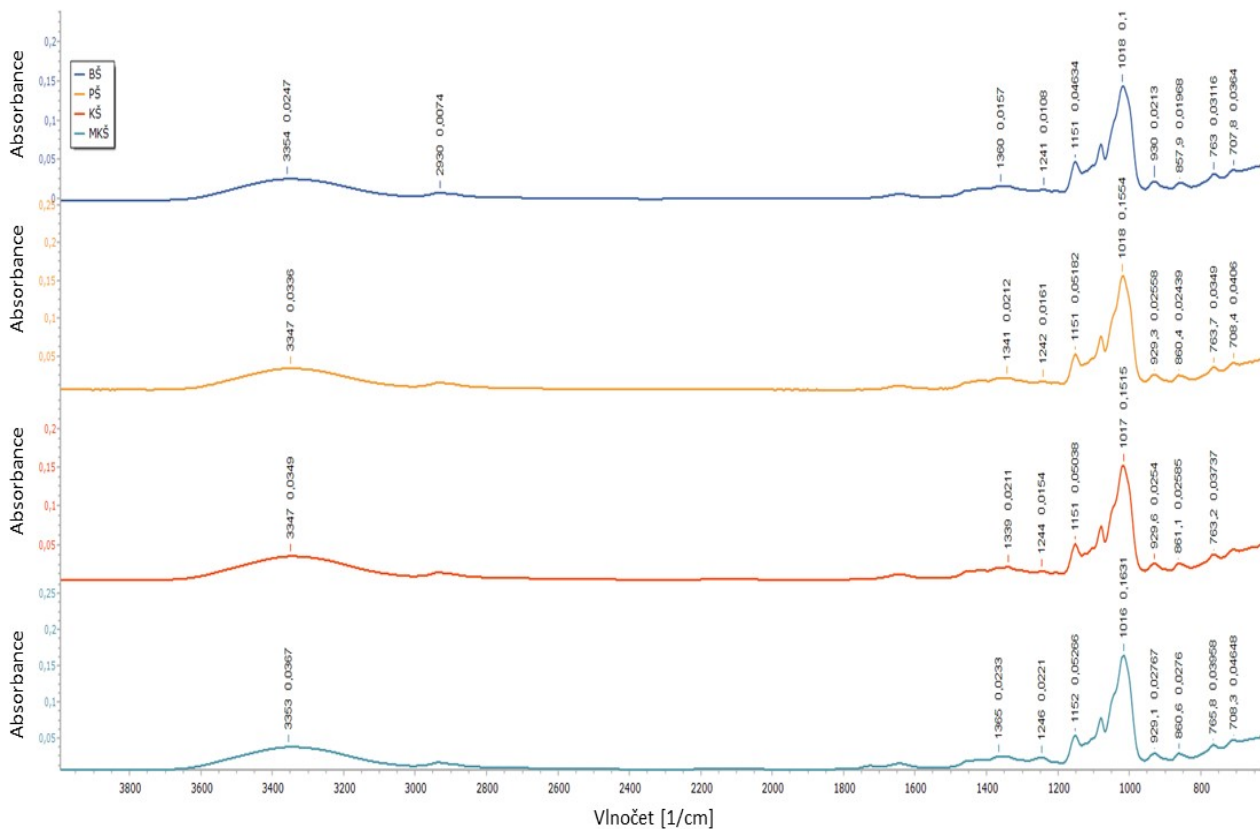
Obr. 37 Porovnání rozpustnosti sérií MKŠ - PVA 40 (červeně) a MKŠ - PVA 40 + CA 5 (oranžově)

4.2 Strukturální charakterizace směsí

4.2.1 Vliv procesu rozpouštění na strukturu škrobových fólií

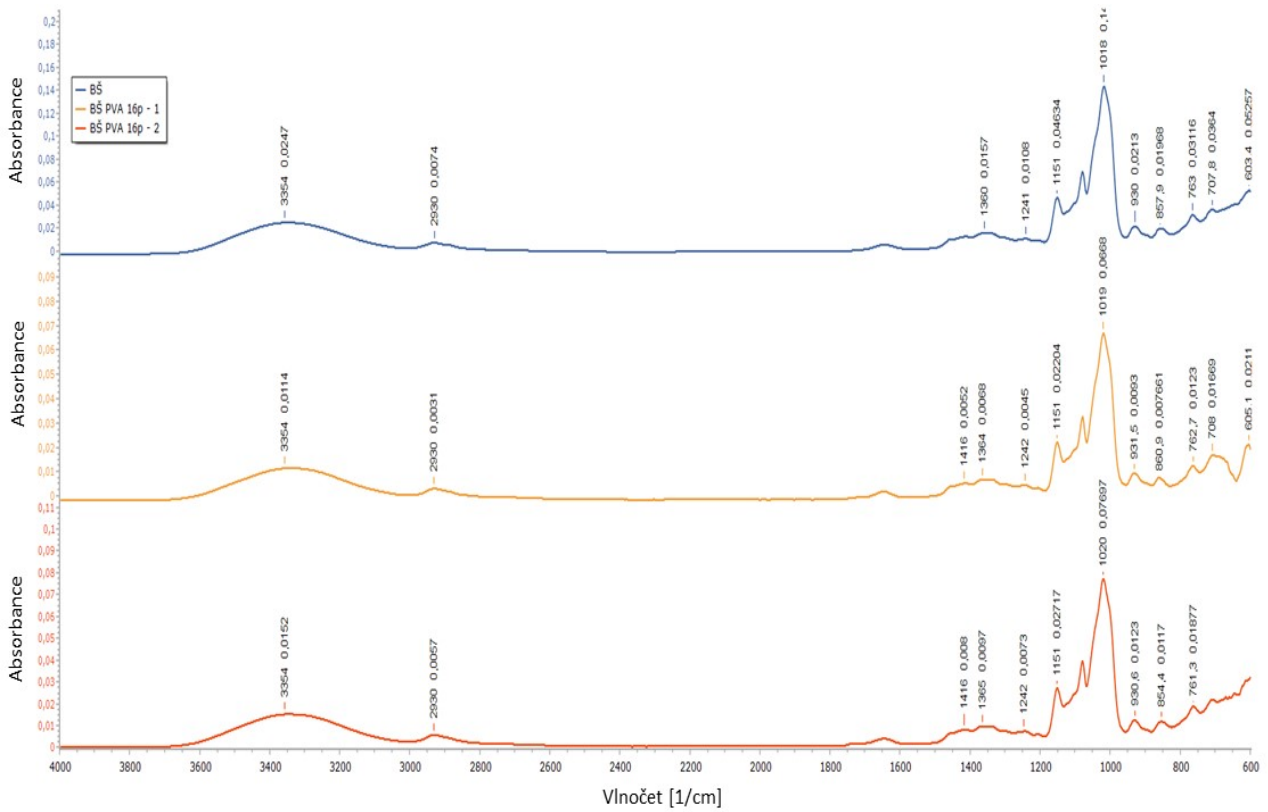
Pro zjištění vlivu procesu rozpouštění na strukturu škrobových fólií byla provedena FTIR analýza nejprve nerozpuštěné vylisované fólie a následně byly této analýze podrobeny další dva nerozpuštěné zbytky po vzorcích podrobených rozpouštění. Jednalo se o vzorky rozpouštěné čtyři dny a dva týdny. Tyto vzorky byly pro FTIR analýzu označeny jako č. 1 a 2.

Na Obr. 38 jsou vyobrazena spektra všech druhů škrobu použitých pro přípravu termoplastických lisovacích směsí. U všech druhů škrobu jsou viditelné absorpční pásy v okolí vlnočtů 3350 cm^{-1} a $1360\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$, které charakterizují OH skupiny a intermolekulární vazby vytvořené mezi nimi. Je nanejvýš pravděpodobné, že intermolekulární vazby mezi OH skupinami v této směsi vytváří glycerol nebo PVA s molekulami škrobu. Dále se zde nachází pík při vlnočtu 1150 cm^{-1} charakteristický pro alifatický ether (--C--O--C-- skupina). Nejvyšší intenzitu v celém spektru má pík v okolí vlnočtu 1010 cm^{-1} značící přítomnost primární OH skupiny. Píky o hodnotách přibližně 930 , 860 a 760 cm^{-1} odpovídají různě substituovaným C–H vazbám. Všechna čtyři spektra jsou si velmi podobná i co se intenzity píků týče. Výjimkou je modifikovaný kukuřičný škrob, u něhož se nachází pík při vlnočtu 1246 cm^{-1} s vyšší intenzitou oproti ostatním druhům škrobu. Tento vlnočet reprezentuje --C--C-- vazby. Jeho přítomnost je způsobena faktem, že se jedná o alkyl-substituovaný kukuřičný škrob.

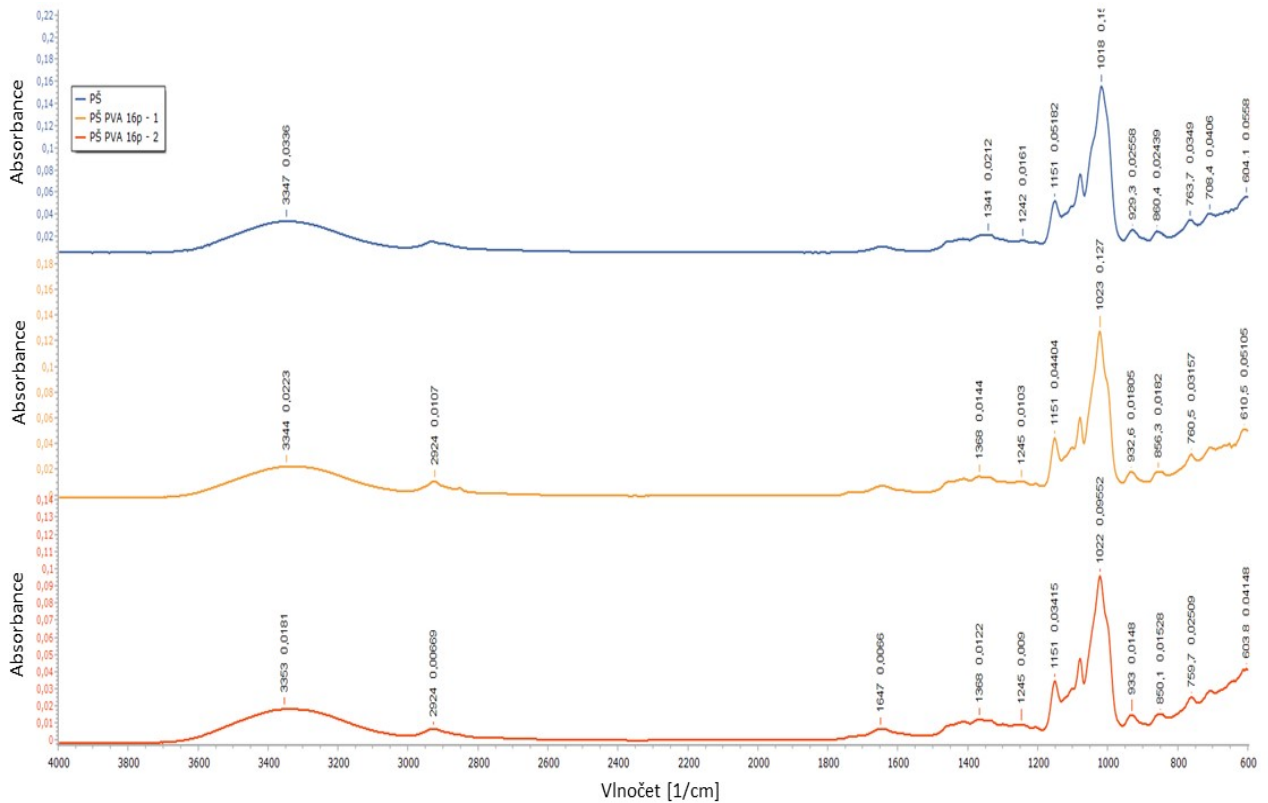


Obr. 38 FTIR spektrum bramborového, pšeničného, kukuřičného a modifikovaného kukuřičného škrobu

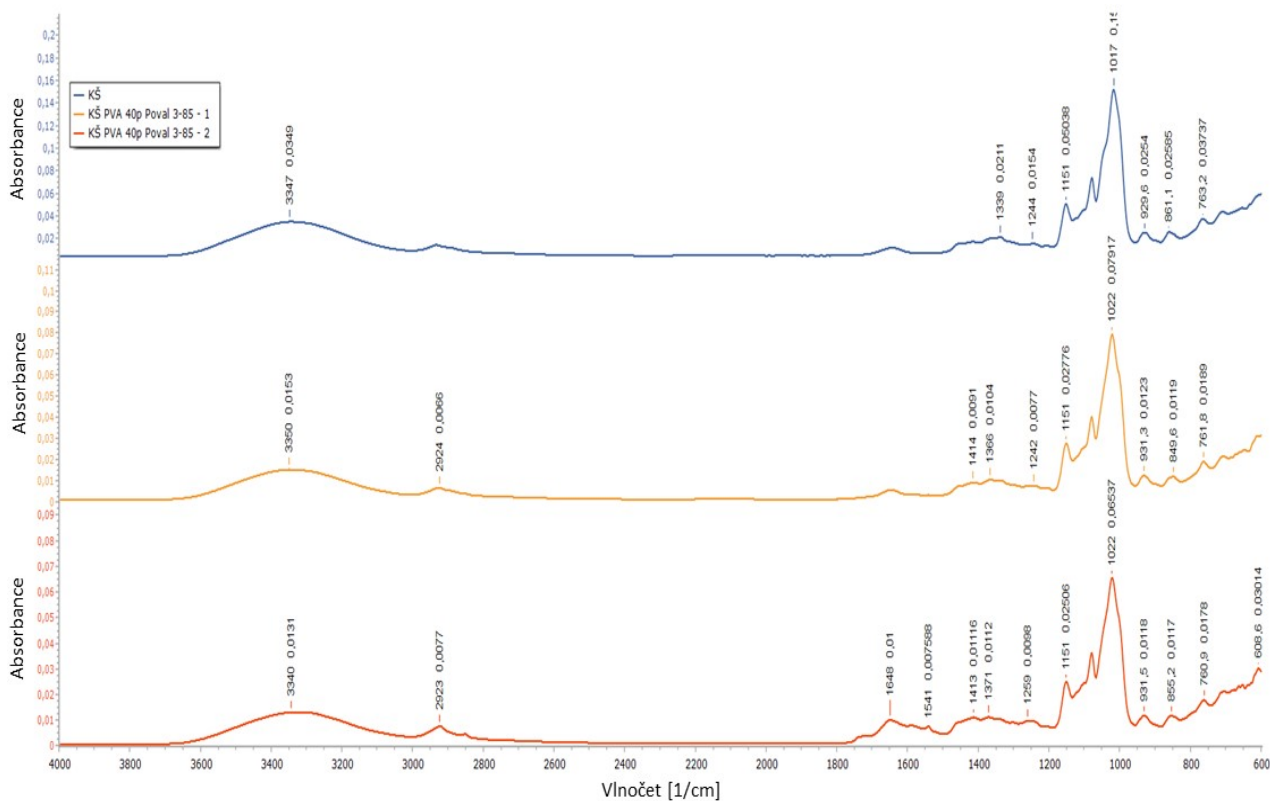
Na Obr. 39 jsou vyobrazena spektra postupného rozpuštění škrobové fólie. První spektrum přísluší vzorku odebranému před začátkem rozpouštění. Druhé spektrum pak přísluší zbytku odebranému z filtračního papíru po rozpouštění fólie čtyři dny a třetí spektrum po rozpouštění fólie dva týdny. Se vzrůstajícím časem rozpouštění dochází ke snižování intenzity většiny píků, což je zřejmě způsobeno degradací fólie a jejím postupným rozpadem na fragmenty. Zajímavý je však nárůst intenzity píků v oblasti vlnočtů 2920 cm^{-1} a 1650 cm^{-1} , které přísluší C=O a C–H vazbám aldehydové skupiny. Tato skutečnost by mohla teoreticky znamenat rozpad škrobu během rozpouštění na jednotlivé molekuly glukózy a následný zánik poloacetalové vazby přítomné v cyklické formě glukózy a přechod do lineární formy obsahující právě aldehydovou skupinu. U kukuřičného škrobu je tento jev nejintenzivnější. Spektra rozpouštění všech ostatních fólií bez ohledu na druh škrobu jsou si velice podobná, a proto jsou pro ilustraci uvedena tři další na Obr. 40, Obr. 41 a Obr. 42.



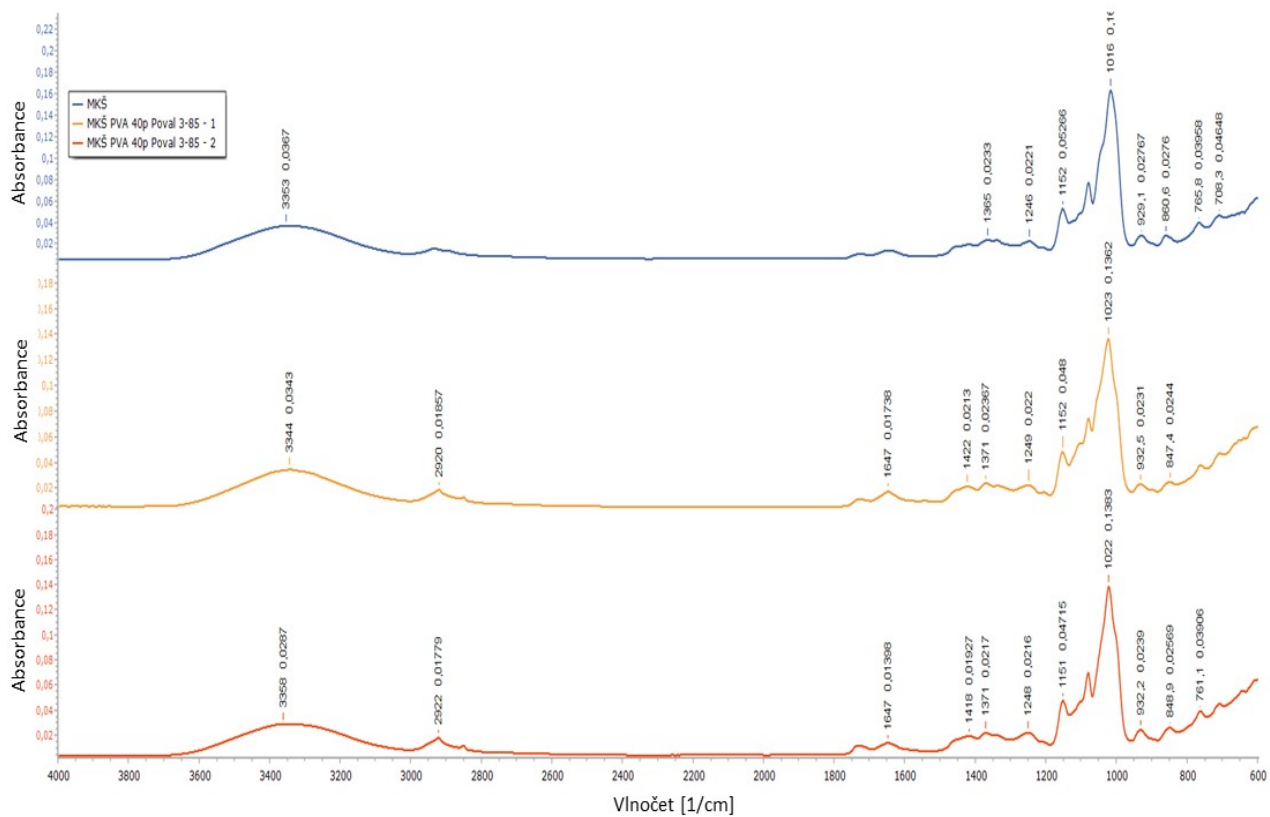
Obr. 39 FTIR spektra postupného rozpouštění fólií série BŠ – PVA 16



Obr. 40 FTIR spektra postupného rozpouštění fólií série PŠ - PVA 16



Obr. 41 FTIR spektra postupného rozpouštění fólií série KŠ - PVA 40

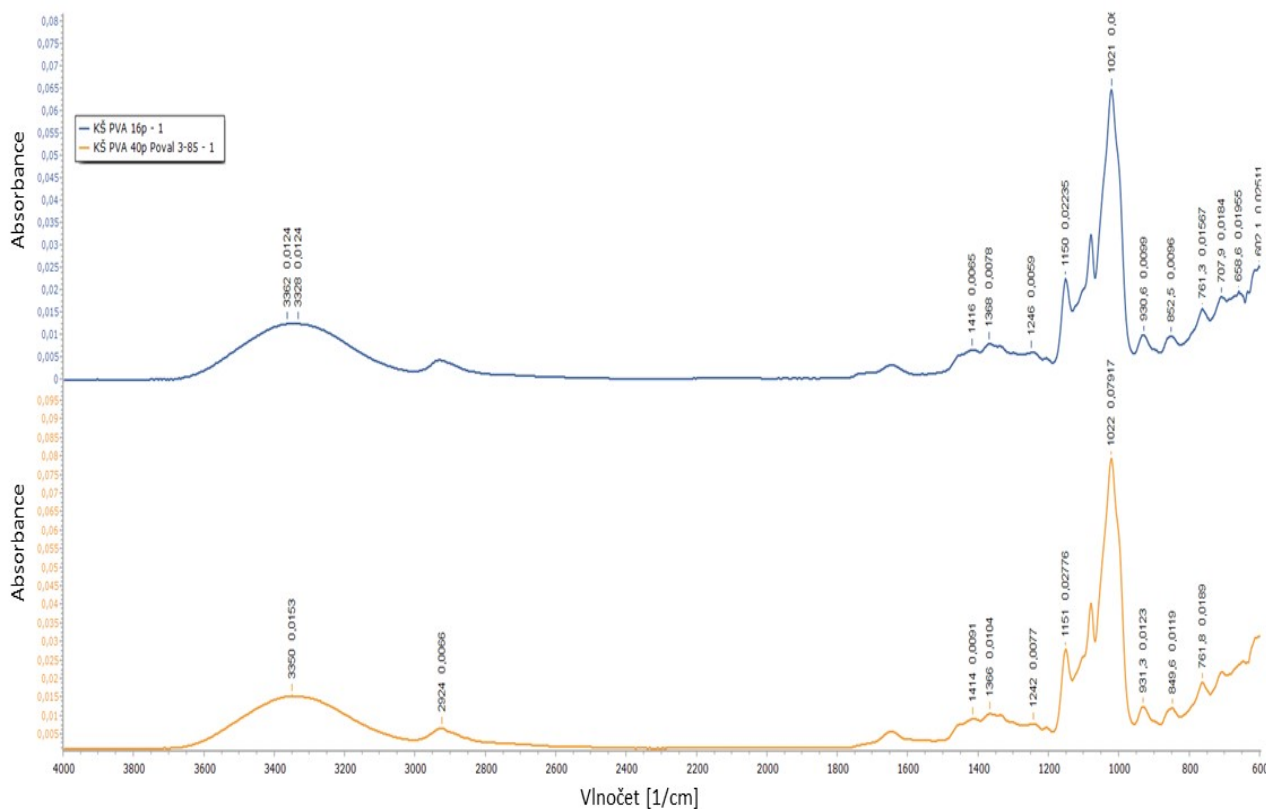


Obr. 42 FTIR spektra postupného rozpouštění fólií série MKŠ - PVA 40

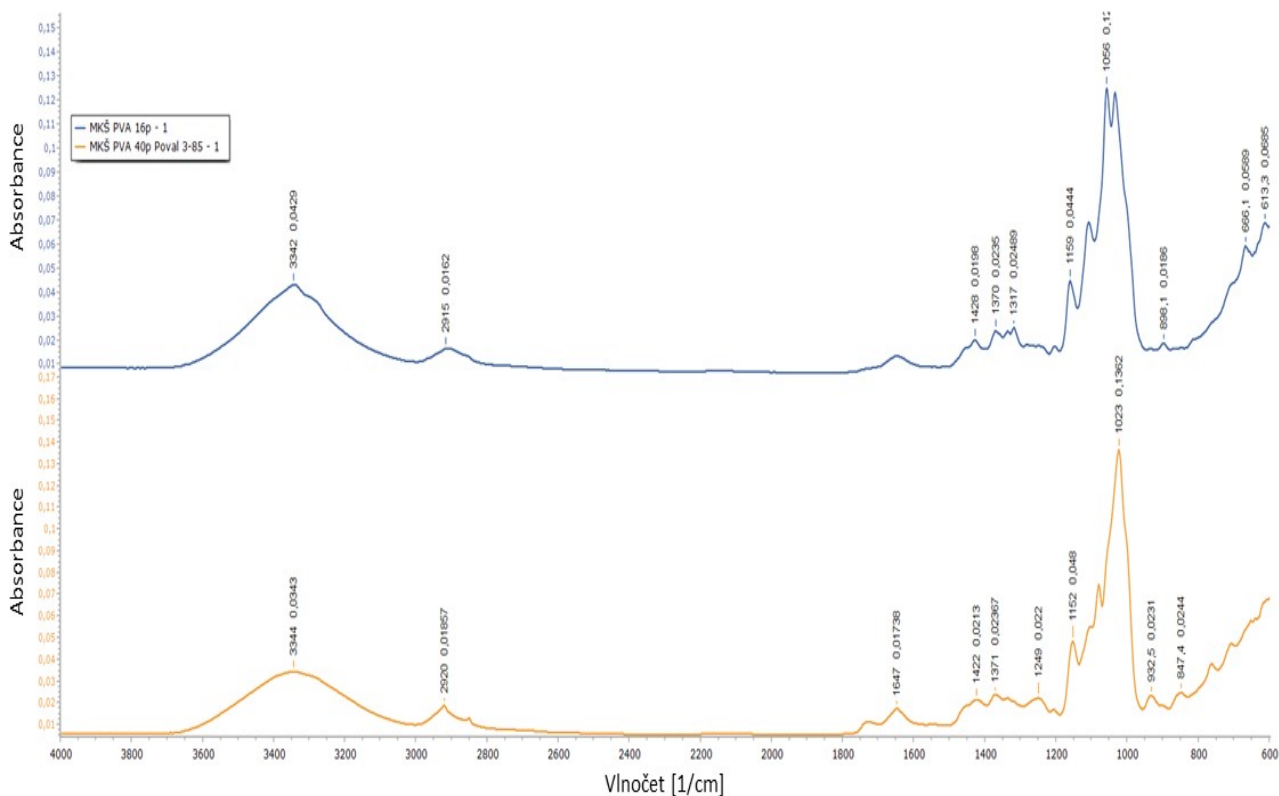
4.2.2 Vliv koncentrace použitého PVA na strukturu škrobových fólií

Pro zjištění vlivu koncentrace použitého PVA při přípravě termoplastických lisovacích směsí na strukturu škrobových fólií byla provedena FTIR analýza směsí o stejných poměrech škrob:glycerol, avšak lišícími se použitým typem PVA.

Jak lze vidět na Obr. 43 a Obr. 44 všechna spektra jsou si velmi podobná. Jediným rozdílem mezi nimi je přítomnost intenzivnější píky v oblasti vlnočtu 1650 cm^{-1} u modifikovaného kukuřičného škrobu. V těchto spektrech se nenachází žádné absorpční pásy ani píky, které by nebyly již dříve vyhodnoceny. Z toho vyplývá, že použití rozdílného typu PVA při přípravě termoplastických lisovacích směsí, nemá znatelný vliv na strukturu fólií, což koresponduje s výsledky kapitoly 4.1.2, z které vyplývá, že vliv rozdílného typu PVA na rozpustnost fólií taktéž není znatelný. Nemění-li se tedy struktura fólií, nemění se pak ani jejich rozpustnost.



Obr. 43 Porovnání struktury fólií sérií KŠ - PVA 16 a KŠ - PVA 40



Obr. 44 Porovnání struktury fólií sérii MKŠ - PVA 16 a MKŠ - PVA 40

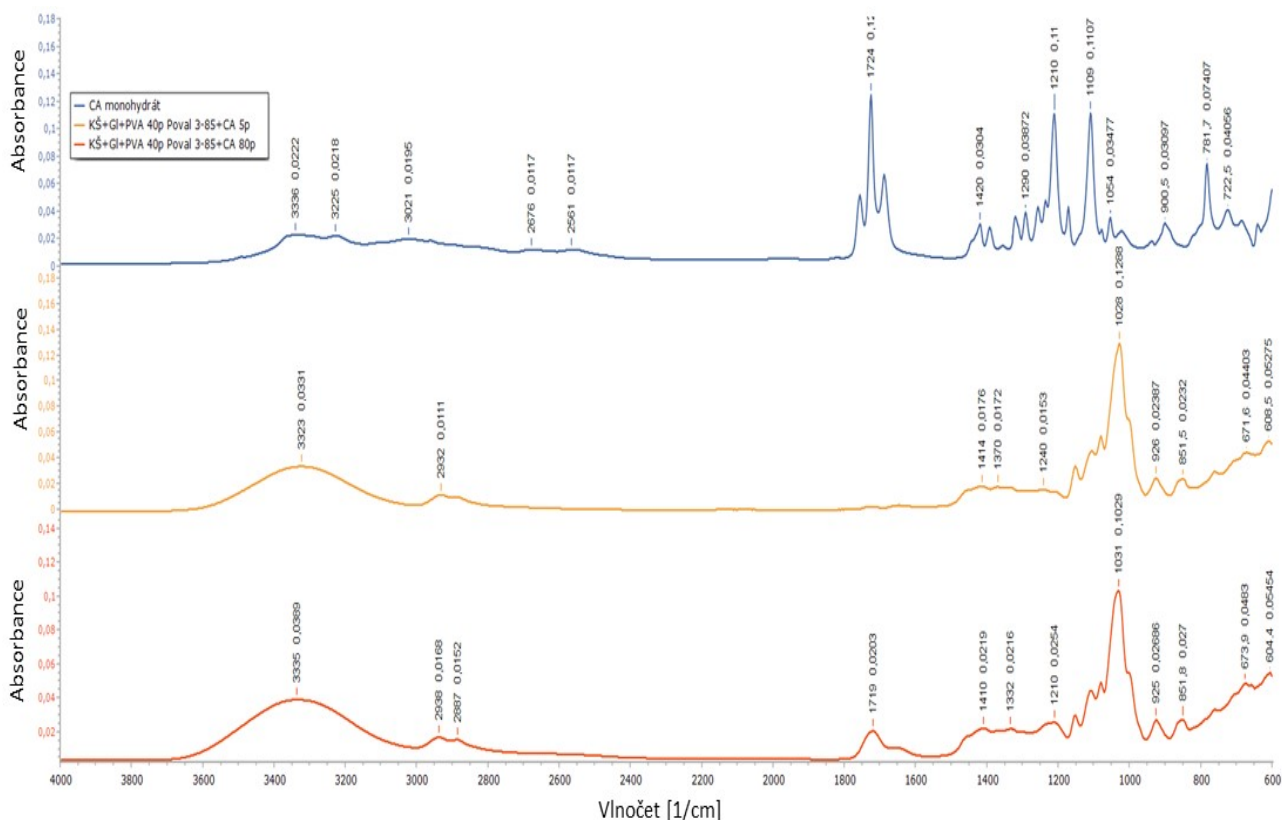
4.2.3 Vliv přídavku roztoku kyseliny citronové na strukturu škrobových fólií

Pro zjištění vlivu přídavku roztoku kyseliny citronové při přípravě termoplastických lisovacích směsí na strukturu škrobových fólií byla provedena FTIR analýza směsí o stejných poměrech škrob:glycerol a použitým typem PVA (40% roztok), přičemž do druhé termoplastické lisovací směsi byl přidán 5% nebo 80% roztok CA. S 80% roztokem CA však nebyly fólie úspěšně vylisovány, a proto byl odebrán vzorek z termoplastických lisovacích směsí pro objasnění příčin, které vedly k jejich špatné zpracovatelnosti.

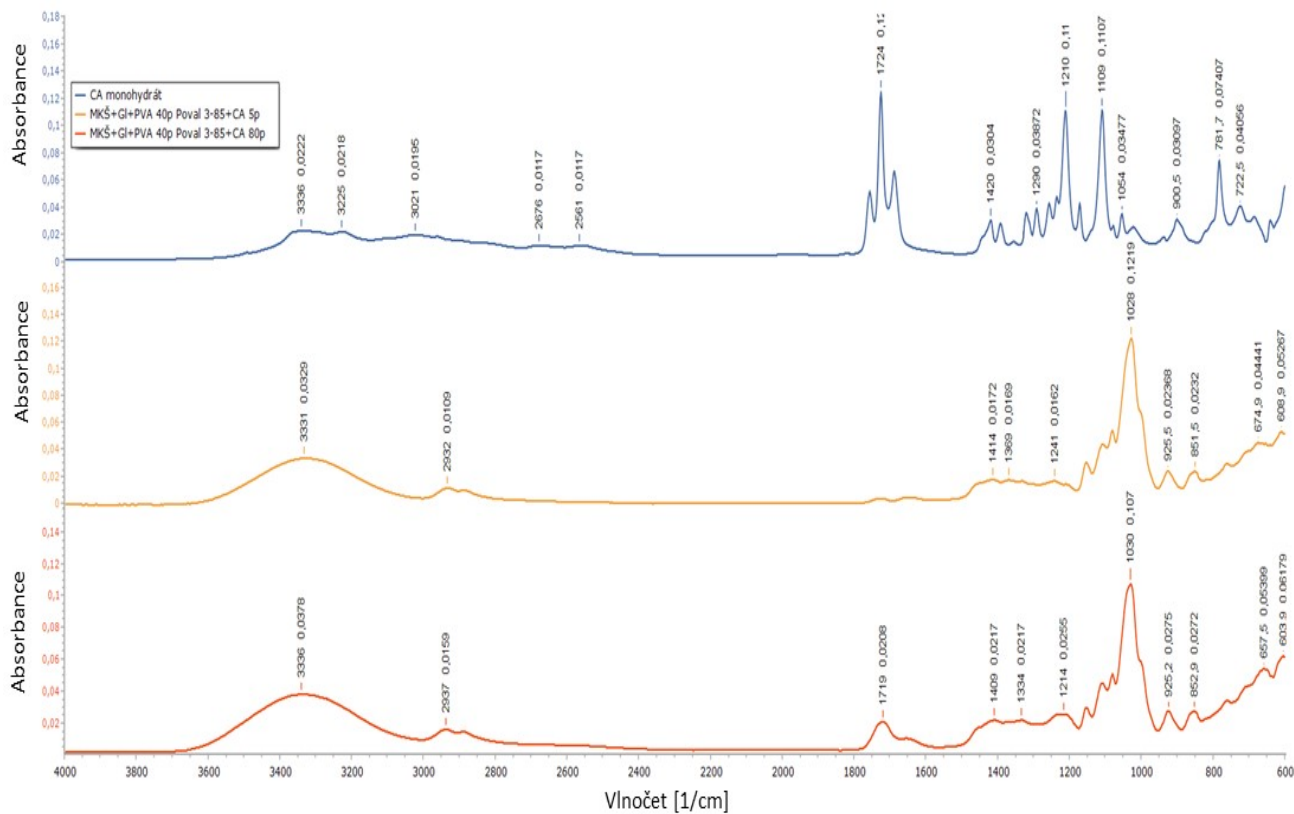
Na Obr. 45 se nachází spektra monohydrátu kyseliny citronové a směsí kukuřičného škrobu, do kterých byl přidán 5% a 80% roztok CA. Ve spektru kyseliny citronové se nachází absorpční pás při vlnočtu 3330 cm^{-1} charakteristický pro intermolekulární vazby mezi OH skupinami. Dále je přítomný široký absorpční pás v intervalu přibližně $3220\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$. Ten je charakteristický pro OH skupiny karboxylové kyseliny. Následují tři intenzivní píky v okolí vlnočtu 1720 cm^{-1} , které představují tři C=O skupiny karboxylové kyseliny. Další dva velmi intenzivní píky při vlnočtech 1210 cm^{-1} a 1110 cm^{-1} jsou charakteristické pro terciární OH skupinu.

U směsí s přídavkem 80% roztoku CA dochází k zániku absorpčního pásu v intervalu $3220\text{--}3020\text{ cm}^{-1}$ charakterizujícího OH skupiny karboxylové kyseliny a zároveň dochází k nárůstu intenzity pásu při vlnočtu 3330 cm^{-1} . Rovněž dochází k zániku dvou píků v okolí vlnočtu 1720 cm^{-1} a ke snížení intenzity třetího píku charakterizující zánik C=O skupin karboxylové kyseliny. Z toho vyplývá, že termoplastická lisovací směs reaguje s kyselinou citronovou, což vede k zániku karboxylových skupin kyseliny. Zanikají taktéž dva velmi intenzivní píky při vlnočtu 1210 cm^{-1} a 1110 cm^{-1} , což značí zánik terciární OH skupiny. Nevyskytují se zde však píky v oblasti vlnočtů $1210\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$, které jsou typické pro esterové vazby ($-\text{CO}-\text{O}-\text{C}-$). To zároveň se snížením rozpustnosti vlivem přídavku kyseliny citronové potvrzuje, že nedochází k esterifikaci škrobu kyselinou citronovou.

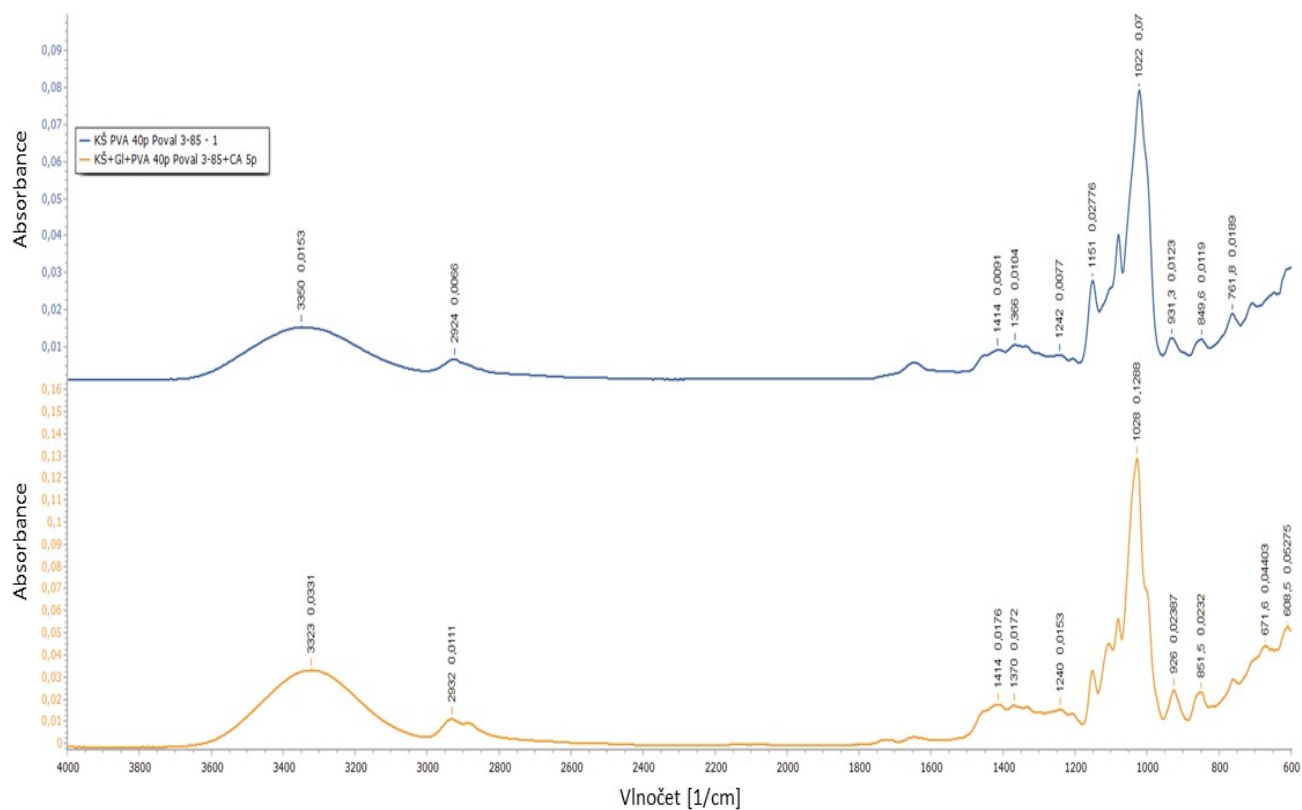
Při porovnání spekter směsí lišících se pouze koncentrací přidaného roztoku CA lze spatřit, že jsou téměř identická, s výjimkou úplného zániku píku při vlnočtu 1720 cm^{-1} u spektra s nižší koncentrací přidaného roztoku CA. V tomto případě tedy dochází k zániku i poslední C=O skupiny karboxylové kyseliny. Přítomnost této skupiny ve směsi s 80% roztokem CA může zapříčinit tvorbu silných H-můstků s PVA, škrobem nebo glycerolem a právě tento jev pravděpodobně vedl k vysoké lepivosti fólií a jejich obtížné zpracovatelnosti. Ani zde se nenachází pík v oblasti vlnočtů $1210\text{--}1160\text{ cm}^{-1}$ značící přítomnost esterové vazby. Obdobné změny ve struktuře fólií lze spatřit rovněž u modifikovaného kukuřičného škrobu na Obr. 46. Na Obr. 47 a Obr. 48 se nachází porovnání spekter fólií stejných poměrů druhé a třetí série. Tato spektra vykazují zanedbatelné rozdíly mezi fóliemi s přídavkem CA a bez přídavku CA, co se polohy píků týče. Podstatným rozdílem je však především u kukuřičného škrobu takřka dvojnásobná intenzita píků při vlnočtu 1030 cm^{-1} . Tento efekt by totiž mohl mít vliv na výrazně zvýšenou rozpustnost fólií obohacených přídavkem roztoku CA.



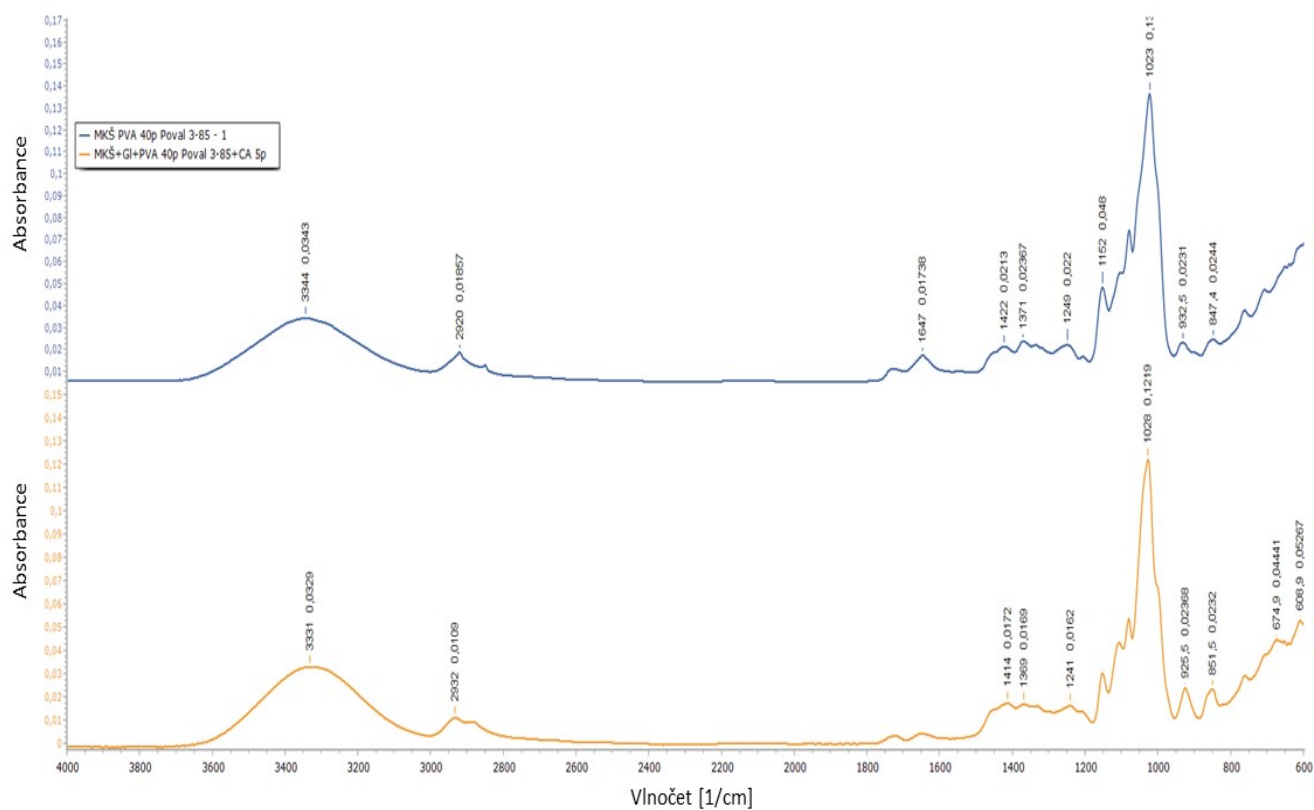
Obr. 45 FTIR spektra CA a lisovacích směsí KŠ s přídavkem 5% roztoku CA a 80% roztoku CA



Obr. 46 FTIR spektra CA a lisovacích směsí MKS s přidavkem 5% roztoku CA a 80% roztoku CA



Obr. 47 Porovnání struktury fólií sérií KŠ - PVA 40 a KŠ - PVA 40 + CA 5



Obr. 48 Porovnání struktury fólií série MKŠ – PVA 40 a MKŠ – PVA 40 + CA 5

5 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce byla laboratorní příprava a testování biodegradovatelných fólií na bázi škrobu spolu s pokusem o interpretaci získaných výsledků.

Teoretická část nastiňuje ve stručnosti historický vývoj biodegradovatelných materiálů, jejich základní dělení a nejčastější obnovitelné zdroje používané pro jejich výrobu. Rovněž jsou zde dle norem definovány důležité termíny sloužící k charakterizaci biodegradovatelných materiálů. Druhá polovina je věnována jednotlivým biodegradovatelným materiálům a polymerům, jejich struktuře, současnému stavu problematiky tohoto odvětví a jejich využití.

V experimentální části byly připraveny tři série termoplastických lisovacích směsí. Ty byly na bázi čtyř druhů škrobu – pšeničného, bramborového, kukuřičného a modifikovaného kukuřičného, glycerolu, dvou druhů polyvinylalkoholu s odlišnou koncentrací a poslední série byla obohacena přísadkou roztoku kyseliny citronové. Připravené termoplastické směsi byly poté vylisovány do fólií. V první sérii byl měněn poměr škrob:glycerol, v druhé sérii typ a koncentrace PVA a do třetí série byl přidán roztok kyseliny citronové. Účelem bylo nalezení nejlépe a nejhůře rozpustných termoplastických lisovacích směsí a pochopení vlivu jejich složení na následnou rozpustnost a stabilitu ve vodném prostředí. Podle naměřených FTIR spekter bylo prokázáno, že při termoplastifikaci směsí dochází k tvorbě vodíkových můstků mezi hydroxylovými skupinami PVA, škrobu a glycerolu. Rovněž bylo prokázáno, že přísadkou kyseliny citronové nedochází k tvorbě esterových vazeb s molekulami škrobu ve směsi na rozdíl od předpokladu na základě dřívějších výzkumů. V oblasti vlnočtů značících přítomnost esterové skupiny se totiž nenacházely žádné píky, které by tomuto jevu nasvědčovaly. Kyselina citronová však zřejmě narušovala vodíkové můstky ve struktuře škrobu, a tím zvyšovala rozpustnost vylisovaných fólií.

Z výsledků je dále patrné, že rozpustnost fólií lze ovlivnit změnou jejich struktury. První možností je změna poměru škrob:glycerol, pomocí které lze zvýšit nebo snížit rozpustnost fólií. Nejlepší rozpustnosti dosahovaly fólie s vyšším poměrem glycerolu ke škrobu (poměr G:Š 53:37 hm. %). Naopak nejhorší rozpustnosti dosahovaly fólie s nižším poměrem glycerolu ke škrobu (poměr G:Š 45:45 hm. %). Se zvyšujícím se obsahem glycerolu ve směsi se tedy rozpustnost fólií zlepšovala. Změna koncentrace a typu použitého PVA měla ve většině případů na rozpustnost fólií zanedbatelný vliv a ve výjimečných případech dokonce rozpustnost zhoršovala. Výjimkou byl však bramborový škrob, u něhož bylo zjištěno malé zlepšení rozpustnosti a to o pět procent. Přísadkou kyseliny citronové do směsi nevyvolal tvorbu esterových vazeb, jak bylo původně předpokládáno. U všech druhů použitého škrobu však výrazně zvýšil rozpustnost fólií v rozmezí od 8 až do 22 %. Nejlepších výsledků dosahovaly kukuřičný škrob a modifikovaný kukuřičný škrob. Zároveň byly i nejlépe zpracovatelné technikou lisování ze všech čtyř použitých druhů škrobu a vytvářely nejkvalitnější fólie bez defektů. Z těchto důvodů bych pro další případný výzkum v oblasti biodegradovatelných škrobových fólií doporučil využití právě kukuřičného a modifikovaného kukuřičného škrobu.

Termoplastické lisovací směsi byly míchány pouze ručně, a proto by mohla mít intenzita míchání vliv na homogenizaci směsí a míru termoplastifikace a tím pádem i na jejich další vlastnosti. Roztok kyseliny citronové byl připraven pouze jako 5%, a proto by mohlo být rovněž prozkoumáno, do jaké maximální koncentrace roztoku by bylo možné fólie zpracovat lisováním a zdali by toto zvýšení koncentrace ještě zlepšilo rozpustnost fólií nebo mělo na rozpustnost již zanedbatelný či eventuálně negativní vliv. Samozřejmě se nabízí možnost také vyzkoušet další jiné chemikálie, které by mohly sloužit jako síťovadla nebo plastifikátory a zjistit jejich vliv na rozpustnost fólií.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] VERMOUZEK, Michal. *Renovace plastových součástí svařováním*. Brno, 2010. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně. Vedoucí práce Jiří Votava.
- [2] Plastics Recyclers Europe: Plastics recycling. *Plastics Recyclers Europe* [online]. Brussels: Plastics Recyclers Europe (PRE), 2018 [cit. 2020-02-21]. Dostupné z: <https://www.plasticsrecyclers.eu/plastic-recycling>
- [3] RITCHIE, Hannah a Max ROSER. Global plastics production, 1950 to 2015. In: Our world in data [online]. London: Hannah Ritchie, 2018 [cit. 2020-02-26]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/grapher/global-plastics-production>
- [4] Alan's factory outlet: How Long Does it Take Plastics to Break Down? <https://www.alansfactoryoutlet.com/> [online]. Luray: Alan Bernau Jr, 2016 [cit. 2020-02-26]. Dostupné z: <https://www.alansfactoryoutlet.com/how-long-does-it-take-plastics-to-break-down>
- [5] KJELDTSEN, Annemette, Marcus PRICE, Charlotte LILLEY a Ewa GUZNICZAK. *A Review of Standards for Biodegradable Plastics*. Industrial Biotechnology Innovation Centre [online]. Glasgow: IBioIC, 2016 [cit. 2020-02-26]. Dostupné z: https://assets.publishing.service.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/817684/review-standards-for-biodegradable-plastics-IBioIC.pdf?fbclid=IwAR0gejdbquGMIMm5pmiKjnOt29QOWG5TQE_BU4AbEUMyMOuyALL7qGaVRfg
- [6] FLORIDES, Georgios A. a Paul CHRISTODOULIDES. Global warming and carbon dioxide through sciences. *Environ Int* . [online]. 2009, 35(2), 390-401 [cit. 2020-02-27]. DOI: 10.1016/j.envint.2008.07.007. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18760479/>
- [7] ASHBY, Michael. *Materials and the Environment*. 2. vyd. Canada: Butterworth-Heinemann, 2012. ISBN 9780123859716.
- [8] JIANG, Long a Jinwen ZHANG. *Biodegradable Polymers and Polymer Blends*. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics [online]. 2013, 109-128 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1016/B978-1-4557-2834-3.00006-9. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/279947733_Biodegradable_Polymers_and_Polymer_Blends
- [9] SINA EBNESAJJAD. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*. William Andrew, 2012. DOI: 10.1016/C2011-0-07342-8. ISBN 1455728349.
- [10] SIN, Lee Tin, Wan A. W. A. RAHMAN a Abdul Razak RAHMAT. *Overview of Poly(lactic Acid)*. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics [online]. 11-54 [cit. 2020-03-04]. DOI: 10.1016/B978-1-4557-2834-3.00002-1. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/285206160_Overview_of_Poly\(lactic_Acid\)](https://www.researchgate.net/publication/285206160_Overview_of_Poly(lactic_Acid))

- [11] RUDNIK, Ewa. *Compostable Polymer Materials: Definitions, Structures, and Methods of Preparation. Definitions, Structures, and Methods of Preparation*. Compostable Polymer Materials [online]. 10-36 [cit. 2020-03-11]. DOI: 10.1016/B978-008045371-2.50004-4. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/279436169_Compostable_Polymer_Materials_Definitions_Structures_and_Methods_of_Preparation_Definitions_Structures_and_Methods_of_Preparation
- [12] ISO 17088:2012: Specifications for compostable plastics. 2nd ed. Geneva: International Organization for Standardization, 2012.
- [13] ASTM D6400 - 04: Standard Specification for Compostable Plastics. West Conshohocken: ASTM International, 2004.
- [14] GANDINI, Alessandro. Monomers and Macromonomers from Renewable Resources. *Biocatalysis in Polymer Chemistry* [online]. 2010, 1-33 [cit. 2020-03-11]. DOI: 10.1002/9783527632534.ch1. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/229498358_Monomers_and_Macromonomers_from_Renewable_Resources
- [15] DODIUK, Hanna a Sydney GOODMAN. *Handbook of Thermoset Plastics*. 3rd edition. London: William Andrew, 2013. ISBN 9781455731077.
- [16] RONDA, Juan Carlos, Gerard LLIGADAS a Virgínia CÁDIZ. Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis. *European Journal of Lipid Science and Technology* [online]. 2010 [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.1002/ejlt.201000103. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ejlt.201000103>
- [17] PETROVIČ, Z. S. POLYMERS FROM BIOLOGICAL OILS. *Contemporary Materials* [online]. 2010, I(1), 39-50 [cit. 2020-03-20]. DOI: 10.5767/anurs.cmat.100101.en.039P. Dostupné z: <http://www.savremenimaterijali.info/index.php?idsek=74>
- [18] MITTAL, Vikas. *Renewable Polymers: Synthesis, Processing, and Technology*. 2011. ISBN 978-0-470-93877-5.
- [19] WHISTLER, Roy, James BEMILLER a Eugene PASCHALL. *Starch: Chemistry and Technology* [online]. 2nd Edition. Academic Press, 1984 [cit. 2020-03-21]. ISBN 9780323139502. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/starch-chemistry-and-technology/whistler/978-0-12-746270-7>
- [20] Forssell, P., Mikkilä, J., Suortti, T., Seppälä, J., & Poutanen, K. (1996). Plasticization of barley starch with glycerol and water. *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*, 33(5), 703-715. <https://doi.org/10.1080/10601329608010888>
- [21] KREJČÍKOVÁ, Sabina, Aleksandra OSTAFINSKA a Miroslav ŠLOUF. *Termoplastifikovaný škrob a jeho aplikace*. Chemické listy. Praha: Ústav makromolekulární chemie AV ČR, 2018, (112), 531-537.

- [22] PANDA, H. *The Complete Technology Book on Starch and Its Derivatives*. Delhi: Asia Pacific Business Press, 2004, 540 s. ISBN 8178330733.
- [23] VAN SOEST, J. J. G., D. DE WIT a J. F. G. VLIEGENTHART. *Mechanical properties of thermoplastic waxy maize starch* [online]. John Wiley & Sons, 1996 [cit. 2020-04-10]. DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19960912\)61:11<1927::AID-APP7>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960912)61:11<1927::AID-APP7>3.0.CO;2-L). Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819960912%2961%3A11%3C1927%3A%3AAID-APP7%3E3.0.CO%3B2-L>
- [24] ZHANG, Jian-Feng a Xiuzhi SUN. Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Starch Composites Compatibilized by Maleic Anhydride. *Biomacromolecules* [online]. Kansas: American Chemical Society, 2004, 5(4), 1446-1451 [cit. 2020-04-10]. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm0400022>. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/bm0400022#>
- [25] NAFCHI, Abdorreza Mohammadi, Mahdiyeh MORADPOUR, Maliheh SAEIDI a Abd Karim ALIAS. *Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects*. *Starch/Stärke* [online]. 2013, (65), 61-72 [cit. 2020-04-10]. DOI: 10.1002/star.201200201. Dostupné z: https://is.muni.cz/el/1431/podzim2013/C3804/Thermoplastic_starches__Properties__challenges__A_Review.pdf
- [26] MIHAI, Mihaela, Michel A. HUNEAULT, Basil D. FAVIS a Hongbo LI. *Extrusion Foaming of Semi-Crystalline PLA and PLA/Thermoplastic Starch Blends* [online]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2007 [cit. 2020-04-10]. DOI: <https://doi.org/10.1002/mabi.200700080>. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mabi.200700080>
- [27] LU, D. Robert, Congming XIAO a Shi Juan XU. Starch-based completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters* [online]. 2009 [cit. 2020-04-10]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2009.46. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/Starch-based-completely-biodegradable-polymer-Lu-Xiao/7764b09eb720cadcb7daa3a753a12f1fb9681471>
- [28] Encyclopedia Britannica Online. Celulose: plant cell structure, 2008, Dostupné z: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/101633/celulose>.
- [29] KIM, Byong, Gerald PASCUAL, Keibock LEE a Phani KONDAPANI. *Cellulose Nanowhiskers Topography & Young's Modulus Imaging Using Atomic Force Microscopy*. In: Park systems [online]. Santa Clara: Park Systems [cit. 2020-04-15]. Dostupné z: https://parksystems.com/images/media/appnote/Cellulose%20Nanowhiskers%20Topography%20&%20Young%e2%80%99s%20Modulus%20Imaging_2.pdf
- [30] BLEDZKI, A. K. a J. GASSAN. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science* [online]. Kassel, 1999, 1996, (24), 221-274 [cit. 2020-04-18]. Dostupné z: https://www.academia.edu/29931205/Composites_reinforced_with_cellulose_based_fibres

- [31] LEE, Seung-Hwan a Siquan WANG. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2006, (37), 80-91 [cit. 2020-04-28]. ISSN 1359-835X. Dostupné z: <http://users.telenet.be/jeffstubble/thesis/documenten/papers/Biodegradable%20polymers%20bamboo%20fiber%20biocomposite.pdf>
- [32] ŠTURCOVÁ, Adriana, Geoffrey R. DAVIES a Stephen J. EICHHORN. Elastic modulus and stress-transfer properties of tunicate cellulose whiskers. *Biomacromolecules* [online]. 2005, 6(2) [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1021/bm049291k. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/15762678/>
- [33] MUNGARA, P., J. ZHANG, S. ZHANG a J. JANE. *Protein-Based Films and Coatings* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2002 [cit. 2020-05-09]. ISBN 9780429135804.
- [34] ZHANG, Jun, P. MUNGARA a Jay-Lin JANE. *Mechanical and thermal properties of extruded soy protein sheets*. *Polymer* [online]. 2001, 6(42), 2569-2578 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00624-8. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/223423722_Mechanical_and_thermal_properties_of_extruded_soy_protein_sheets
- [35] MOHSEN, Sobhy M., Hoda H. M. FADEL, M. A. BEKHIT, Amr E. EDRIS a Mohamad Y. S. AHMED. *Effect of substitution of soy protein isolate on aroma volatiles, chemical composition and sensory quality of wheat cookies* [online]. The Authors. Journal compilation, 2009 [cit. 2020-05-09]. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.2009.01978.x>. Dostupné z: <https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1365-2621.2009.01978.x>
- [36] WANG, Yixiang, Xiaodong CAO a Lina ZHANG. *Effects of Cellulose Whiskers on Properties of Soy Protein Thermoplastics* [online]. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2006 [cit. 2020-05-09]. DOI: <https://doi.org/10.1002/mabi.200600034>. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/mabi.200600034>
- [37] NARAYANAN, Niju, Pradip K. ROYCHOUDHURY a Aradhana SRIVASTAVA. L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization. *Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 2004, 7(2) [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.2225/vol7-issue2-fulltext-7. ISSN 0717-3458. Dostupné z: <http://www.ejbiotechnology.info/index.php/ejbiotechnology/article/view/v7n2-7/520>
- [38] BEREZINA, Nathalie, Nicolas LANDERCY, Pierre-Antoine MARIAGE a Benoit MOREA. Separation of the Enantiomers of Lactide, Lactic Acid Dimer, for a Sustainable Bioplastic Management. *World Journal of Organic Chemistry* [online]. Science and Education Publishing, 2013, 1(2), 20-23 [cit. 2020-05-09]. DOI: 10.12691/wjoc-1-2-3. Dostupné z: <http://pubs.sciepub.com/wjoc/1/2/3/index.html>
- [39] FILAMENT & PELLETS FOR 3D PRINTING. AVEE - Plastic Pellets and Filament [online]. AVEE, 2019 [cit. 2020-05-19]. Dostupné z: <https://www.avee3d.com/plastics>

- [40] NAMPOOTHIRI, K. Madhavan, Nimisha Rajendran NAIR a Rojan Pappy JOHN. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology* [online]. Elsevier, 2010, 22(101) [cit. 2020-05-20]. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.05.092. ISSN 0960-8524. Dostupné z: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20630747/>
- [41] GUPTA, A.P. a Vimal KUMAR. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* [online]. New Delhi, 2007, (47), 4053-4074 [cit. 2020-05-20]. Dostupné z: https://www.academia.edu/7194765/New_emerging_trends_in_synthetic_biodegradable_polymers_Polylactide_A_critique
- [42] CHEN, Guo-Qiang. *Plastics from Bacteria: Natural Functions and Applications*. In: *Plastics from Bacteria* [online]. Springer, 2010 [cit. 2020-06-02]. DOI: 10.1007/978-3-642-03287-5. ISBN 978-3-642-03286-8. ISSN 1862-5576. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/321613995_Plastics_from_Bacteria_Natural_Functions_and_Applications
- [43] OJUMU, T. V., J. YU a B. O. SOLOMON. Production of Polyhydroxyalkanoates, a bacterial biodegradable polymer. *African Journal of Biotechnology* [online]. Academic Journals, 2004, 3(1), 18-24 [cit. 2020-06-02]. Dostupné z: <https://tspace.library.utoronto.ca/bitstream/1807/3487/1/jb04003.pdf>
- [44] STEINBÜCHEL, Alexander. Polyhydroxyalkanoic acids. BYROM, David. *Biomaterials: Novel Materials from Biological Sources* [online]. Palgrave Macmillan UK, 1991, s. 123-213 [cit. 2020-06-13]. ISBN 978-1-349-11167-1. Dostupné z: <https://www.palgrave.com/gp/book/9781349111695>
- [45] LENZ, Robert W. a Robert H. MARCHESSAULT. Bacterial Polyesters: Biosynthesis, Biodegradable Plastics and Biotechnology. *Biomacromolecules* [online]. American Chemical Society, 2004, 6(1), 1-8 [cit. 2020-06-14]. DOI: <https://doi.org/10.1021/bm049700c>. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/bm049700c>
- [46] Polyhydroxyalkanoates. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-06-14]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polyhydroxyalkanoates>
- [47] JONÁŠOVÁ, Soňa. Revoluční biotechnologie HYDAL změní světový problém s plasty. In: *Zajímej se* [online]. 25. 6. 2018 [cit. 2020-06-22]. Dostupné z: <https://zajimej.se/revolucni-biotechnologie-hydal-zmeni-svetovy-problem-s-plasty/>
- [48] RAI, R., T. KESHAVARZ, J. A. ROETHER, A. R. BOCCACCINI a I. ROY. *Medium chain length polyhydroxyalkanoates, promising new biomedical materials for the future*. *Materials Science and Engineering R: Reports* [online]. Elsevier, 2011, 3(72), 29-47 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1016/j.mser.2010.11.002. ISSN 0927-796X. Dostupné z: <https://westminsterresearch.westminster.ac.uk/item/8zvww/medium-chain-length-polyhydroxyalkanoates-promising-new-biomedical-materials-for-the-future>

- [49] Encyclopedia Britannica Online: Polyvinyl alcohol [online]. 2009 [cit. 2020-06-29]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polyvinyl-alcohol>
- [50] Polyvinylalcohol. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-07-08]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol
- [51] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [52] AMANN, Manfred a Oliver MINGE. Biodegradability of Poly(vinyl acetate) and Related Polymers. *Advances in Polymer Science* [online]. 2012, (245), 137-172 [cit. 2020-07-08]. DOI: 10.1007/12-2011-153. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/287603466_Biodegradability_of_Polyvinyl_acetate_and_Related_Polymers
- [53] KABIR, M. D. *Lutful. Partial hydrolysis of PVAc with methanol produces PVA*. In: ResearchGate [online]. 2017 [cit. 2020-07-12]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Partial-hydrolysis-of-PVAc-with-methanol-produces-PVA_fig1_324792573
- [54] Fourier-transform infrared spectroscopy. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-07-12]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy
- [55] INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE - praktika analytika. In: Přírodovědecká fakulta UK [online]. 2015 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [56] The Michelson Interferometer - A Laser Lab Alignment Guide. In: Wired Sense [online]. 2018, 30. 4. 2018 [cit. 2020-07-17]. Dostupné z: <https://www.wiredsense.com/tutorials/the-michelson-interferometer-a-laser-lab-alignment-guide>
- [57] Zeslabený úplný odraz. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2020-07-24]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Zeslaben%C3%BD_%C3%BApln%C3%BD_odraz
- [58] ALMÁSYOVÁ, Zuzana. *Využití škrobu a glycerinu k přípravě polymerních fólií s řízenou dobou života*. Brno, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Josef Jančář.
- [59] Gonzalez Seligra, Paula & Jaramillo, Carolina & Famá, Lucía & Goyanes, Silvia. (2015). *Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent*. Carbohydrate Polymers. 138. 10.1016/j.carbpol.2015.11.041.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A VELIČIN

3HV – 3-hydroxyvalerát
ATM – Americká společnost pro testování a materiály
BŠ – bramborový škrob
CA – kyselina citronová
Cel. Ac. – acetát celulózy
CNW – celulóзовý nanowhisker
Da – Dalton (jednotka)
EVA – ethylenvinylacetát
FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
G – glycerol
HDPE – vysokohustotní polyethylen
HDT – teplota tepelné deformace
ISO – Mezinárodní organizace pro standardizaci
KŠ – kukuřičný škrob
LDPE – nízkohustotní polyethylen
MKŠ – modifikovaný kukuřičný škrob
PA – polyamid
PBAT – polybutylenadipát-co-tereftalát
PBS – polybutylensukcinát
PBSA – polybutylensukcinát-co-adipát
PCL – polykaprolakton
PDLLA – poly(DL-laktid)
PE – polyethylen
PEA – polyethylenadipát
PEG – polyethylenglykol
PEO – polyethylenoxid
PES – polyethersulfon
PET - polyethylentereftalát
PH3B – poly(3-hydroxy)butyrát
PHA – polyhydroxyalkanoáty
PHB – polyhydroxybutyrát
PHBV – polyhydroxybutyrát-co-valerát
PHV – polyhydroxyvalerát
PLA – polymléčná kyselina
PLLA – poly(L-laktid)
PMMA – polymethylmethakrylát
PP – polypropylen
PŠ – pšeničný škrob
PU – polyuretan
PVA – polyvinylalkohol
PVAc – polyvinylacetát
PVDF – polyvinylidenfluorid
rpm – otáček za minutu
SP – sójový protein
SPI – izolát sójového proteinu
Š – škrob

TPS – termoplastický škrob
 T_g – teplota skelného přechodu
 T_m – teplota tání
XPS – extrudovaný polystyren
 δ – optický dráhový rozdíl paprsků
 u – rychlost pohybu zrcadla
 f_v – frekvence signálu na detektoru
 v – vlnočet záření