



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**VYUŽITÍ ŠKROBU A GLYCERINU K PŘÍPRAVĚ
POLYMERNÍCH FÓLIÍ S ŘÍZENOU DOBOU ŽIVOTA**

USE OF STARCH AND GLYCERIN IN POLYMER FILMS WITH CONTROLLED LIFE SPAN

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Zuzana Almásyová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1160/2017
Ústav: Ústav chemie materiálů
Studentka: **Bc. Zuzana Almásyová**
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Využití škrobu a glycerinu k přípravě polymerních fólií s řízenou dobou života

Zadání diplomové práce:

Nalezení vhodného technologického postupu a složení surovin umožňující výrobu obalové fólie s požadovanými užitnými vlastnostmi a řízenou životností.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2018

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

Bc. Zuzana Almásyová
student(ka)

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá přípravou a testováním biologicky rozložitelných materiálů pro použití v obalovém průmyslu. Cílem práce je laboratorní příprava folií na bázi pšeničného škrobu, glycerolu, polyvinylalkoholu s přidavkem vhodného aditiva, kterým byla zvolena kyselina citronová. Bylo nalezeno vhodné složení splňující požadavky obalových folií. Nejlepších výsledků dosahují kvaternární směsi ze všech složek. Bylo zjištěno, že kyselina citronová může mít vliv na chemickou strukturu a tím ovlivní mechanické a termické vlastnosti a také stupeň rozpustnosti. Folie byly charakterizovány z hlediska mechanických vlastností pomocí tahové zkoušky a termické stability pomocí termogravimetrické analýzy s ohledem na fázovou strukturu. Struktura byla charakterizována infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací a konfokální laserovou rastrovací mikroskopií. Biologická rozložitelnost folie byla zkoušena prostřednictvím její rozpustnosti ve vodném prostředí.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with preparation and testing of biodegradable materials for use in the packaging industry. The task of this work is to prepare set of laboratory made films based on wheat starch, glycerol, polyvinyl alcohol with the addition of a suitable additive, which has been selected as citric acid. A suitable composition meeting the requirements of the packaging foils has been found. Quaternary blends from all components achieve the best results. It has been found that citric acid can influence the chemical structure and thus affect the mechanical and thermal properties and also the degree of solubility. The films were characterized in terms of mechanical properties by tensile testing and thermal stability by means of thermogravimetric analysis with respect to the phase structure. The structure was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and confocal laser scanning microscopy. The biodegradability of the film was tested by its solubility in aqueous medium.

KLÍČOVÁ SLOVA

Biologicky rozložitelné folie, pšeničný škrob, polyvinylalkohol, glycerol, kyselina citronová, síťování, mechanické vlastnosti, stupeň bobtnání a rozpustnosti.

KEYWORDS

Biodegradable films, wheat starch, polyvinyl alcohol, glycerol, citric acid, crosslink, mechanical properties, degree of swelling and solubility.

ALMÁSYOVÁ, Z. *Využití škrobu a glycerinu k přípravě polymerních fólií s řízenou dobou života*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 59 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucímu práce prof. RNDr. Josefu Jančářovi, CSc. za jeho ochotu, podnětné rady, odborné vedení a poskytnuté konzultace. Dále děkuji Ing. Kláře Zárybnické za pomoc v laboratoři, předané rady a znalosti. Mé díky také patří paní Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za zaškolení v experimentálních technikách měření.

OBSAH

1	Úvod.....	7
2	Cíl práce	8
3	Teoretická část.....	9
3.1	Biologicky rozložitelné materiály	9
3.1.1	Biodegradabilita a kompostovatelnost	9
3.1.2	Klasifikace biodegradovatelných obalových materiálů	10
3.1.3	Recyklovatelné bioplasty	11
3.1.4	Kompostovatelné plasty	12
3.1.5	Biologicky rozložitelné polymery	14
3.2	Škrob.....	16
3.2.1	Struktura škrobu	17
3.2.2	Rozrušení škrobových zrn	19
3.2.3	Termoplastický škrob	19
3.2.4	Směsi s termoplastickým škrobem	21
3.2.5	Obalové materiály na bázi škrobu	22
3.3	Technologie výrob biodegradovatelných fólií na bázi škrobu	27
4	Experimentální část.....	29
4.1	Použité materiály a chemikálie.....	29
4.2	Příprava polymerních fólií.....	29
4.3	Metody a podmínky charakterizace.....	31
4.3.1	Stanovení střední molekulové hmotnosti polyvinylalkoholu – Sloviolu R.....	31
4.3.2	Stanovení tepelné stability	31
4.3.3	Analýza molekulární struktury směsí.....	31
4.3.4	Stanovení mechanických vlastností	31
4.3.5	Charakterizace mikrostruktury vzorku	31
4.3.6	Stupeň nabotnění a rozpustnosti škrobových filmů	32
5	Výsledky a diskuze.....	33
5.1	Stanovení tepelné stability.....	33
5.2	Analýza molekulární struktury směsí	40
5.3	Stanovení mechanických vlastností.....	44
5.3.1	Vliv přísady glycerolu ve folii na bázi škrobu.....	45
5.3.2	Vliv přísady glycerolu ve folii na bázi škrobu a polyvinylalkoholu.....	45

5.3.3	Účinek přidavku kyseliny citronové	46
5.3.4	Vliv poměrného zastoupení škrobu a polyvinylalkoholu v kvaternární směsi ..	46
5.3.5	Účinek tepelné úpravy připravených vzorků	47
5.4	Charakterizace mikrostruktury vzorku	47
5.5	Stupeň botnání a rozpustnosti připravených materiálů.....	48
6	Závěr.....	51
7	Seznam použitých zdrojů	52
8	Přílohy	56

1 ÚVOD

Současná moderní, konzumní společnost produkuje svojí každodenní činností velké množství odpadu. Významnou část z toho tvoří plastové obaly. Obecně jsou plasty, díky svým variabilním a různorodě výhodným vlastnostem, k nalezení všude kolem nás. Nepodléhají snadno opotřebení, jsou odolné proti vlivům prostředí a mechanickému namáhání. Další výhodou je také jejich nízká cena. Velkým problémem pro životní prostředí je nakládání s plastovým odpadem po skončení životnosti výrobku. Odpad z plastu je obvykle recyklován, spalován nebo skládkován na skládkách a může tvořit velkou zátěž pro životní prostředí. Skládkování je nejhorší možná varianta likvidace, protože rozklad syntetických polymerních materiálů může trvat až stovky let. I když jejich rozkladem nevznikají toxické látky, při jejich nekontrolovaném skládkování a přítomnosti v oceánech mohou být nebezpečné pro mnohé živočichy.

Konzumní společnost s neúprosně se navyšující produkcí plastového odpadu, čelí problému postarat se o jeho následnou likvidaci. Kromě likvidace odpadu zde vzniká také negativum z neustálé nutnosti čerpání fosilních zdrojů. Přestože se pouze zhruba 3 % vytěžené ropy spotřebuje pro výrobu plastů a zbytek jde na výrobu paliv, lze částečně omezit i tuto spotřebu recyklací. Avšak řada komerčních obalů jsou vícesložkové soustavy sestávající například z papíru, hliníku a plastu, které jsou hůře tříditelné. Jedním z možných řešení jsou materiály se zkrácenou životností, zejména pro krátkodobé aplikace (obalů, folií, odnosných tašek, aj.). Tyto materiály mají mít vhodné užité vlastnosti a zároveň po skončení jejich životnosti mají mít schopnost se rychle rozložit bez vzniku toxických sloučenin. Je snahou, aby materiály se zkrácenou životností byly přednostně z obnovitelných zdrojů. Využívání přebytků zemědělské prvovýroby pro výrobu obalovin se významně podílí i na rozvoji nepotravinového využití zemědělské produkce, což má dobré ekonomické dopady pro toto odvětví.

Dosud největší nevýhodou materiálů s řízenou dobou života jsou jejich nižší mechanické a bariérové vlastnosti ve srovnání s plně syntetickými materiály a vzhledem k jejich biologické odbouratelnosti je částečně omezeno i jejich využití například v potravinářství. Úprava struktury fóliových materiálů s řízenou dobou života pro zlepšení těchto vlastností je v současnosti předmětem řady výzkumů. Dnes už jsou na trhu dostupné biologicky rozložitelné folie s dobou rozkladu v řádu týdnů, případně až let. Kvůli vyšším nákladům na biologicky odbouratelné polymery se většina výrobců zajímá spíše o snížení uhlíkové stopy, a tak jejich snaha vede k uvádění na trh spíše materiálů kombinujících syntetický polymer s biologicky rozložitelným přírodním polymerem. Typickým příkladem je dnes již poněkud zastaralá kombinace polyethylenu se škrobem.

2 CÍL PRÁCE

Cílem práce je příprava série směsí na bázi obilného škrobu, glycerolu, hydrolyzovatelného polyvinylalkoholu a dalších environmentálně benigních aditiv, jejich zpracování do formy fólií, určení mechanických vlastností připravených fólií, prozkoumání jejich fázové struktury a pokus o nalezení alespoň kvalitativního vztahu mezi složením materiálů a výslednými mechanickými vlastnostmi připravených fólií.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Biologicky rozložitelné materiály

Biologicky odbouratelné obaloviny vyráběné z obnovitelných zdrojů jsou považovány za vhodné řešení minimalizace dopadů stále rostoucího množství obalů na životní prostředí. Biologicky rozložitelné plasty se od běžných plastů odlišují možností rozložení pomocí mikroorganismů za vzniku oxidu uhličitého a vody. Základním požadavkem na biopolymery je, aby zachovávaly požadované vlastnosti jako ostatní běžné polymery a po vypršení jejich životnosti, byly rozloženy na jejich složky. Limitujícím faktorem těchto materiálů jsou špatné mechanické vlastnosti, vysoká hydrofilita a omezené možnosti zpracování [1].

Kvůli vysokým nákladům na výrobu biologicky rozložitelných polymerů a nedostatku kompostovacích zařízení se největší výrobci ještě stále více zajímají o snížení produkce oxidu uhličitého při výrobě než o biologickou rozložitelnost svých výrobků [2].

3.1.1 Biodegradabilita a kompostovatelnost

Biodegradace je definována jako degradace organického materiálu způsobená biologickou aktivitou, především enzymatickým účinkem mikroorganismů, který je měřen standardními testy v daném časovém období, dobře odrážející dostupné podmínky likvidace. Dle normy ASTM D-5488-94d a evropské normy EN 13432 se biodegradabilní (biologicky rozložitelným) míní materiál schopný rozkladu na oxid uhličitý, metan, vodu, anorganické sloučeniny a biomasu.

Kompostovatelnost je materiálová biologická odbouratelnost za využití kompostovatelného média. Dle evropské normy EN 13432-2000 jsou konečnými produkty za aerobních podmínek – oxid uhličitý, voda, nová biomasa nebo za anaerobních podmínek i metan [2]. Standardní zkušební metody pro stanovení aerobní degradace plastů za kontrolovaných podmínek kompostování podle ASTM 5338-92 2 jsou založeny na měření množství oxidu uhličitého uvolněného při degradaci testovaného materiálu, přičemž podíl biodegradace je poměr oxidu uhličitého vytvořeného zkušebním vzorkem v poměru s celkovým teoretickým množstvím. Standardní zkušební metoda pro stanovení anaerobního štěpení plastových materiálů (norma ASTM 5210-91) měří množství vyprodukovaného bioplynu při působení mikroorganismů. Výsledná úroveň biodegradace je pak stanovena porovnáním uvolněného bioplynu z testovaného vzorku s teoretickým množstvím v případě úplné mineralizace [3].

Testování kompostovatelnosti je nutné k prokázání, jestli je daný proces ekologicky bezpečný, zda lze dokázat biologickou rozložitelnost a kompostovatelnost materiálu. Měření spočívá v pozorování hmotnostního úbytku v čase v konkrétním prostředí. Srovnání výsledků kompostovatelnosti podle různých norem je obtížné, až nemožné. Každá norma (ASTM nebo EN) definuje různé podmínky kompostování, jako je vlhkost, teplota aj. pro určení úrovně kompostovatelnosti. Musí se brát ve zřetel také množství mineralizace a povaha vedlejších produktů po biodegradaci, které mají vliv na ekotoxicitu [2, 3].

Stupeň biologické rozložitelnosti snižuje vysoká molekulová hmotnost makromolekul, přítomnost krystalické fáze a velikost krystalických domén a hydrofóbnost složek materiálu [4].

Aby byly plasty kompostovatelné musí být schopné:

- Biodegradace ve stejném poměru a rozsahu jako známé kompostovatelné materiály (jako zahradní odpad, papír) bez trvalých nebo toxických zbytků.
- Během aktivního kompostování se rozpadnout na nerozlišitelné kusy.
- Být ekologicky netoxické. [3, 5].

V praxi se kompostuje ideálně celý obal tak, jak bude vyráběn a používán. Je pozorováno, zda je výsledný materiál úplně rozložen. K tomu dochází, jestliže jsou rozpadu schopny všechny jeho složky [3].

3.1.2 Klasifikace biodegradovatelných obalových materiálů

Biodegradovatelné materiály použitelné v obalovém průmyslu lze klasifikovat různými způsoby podle chemického složení, způsobu syntézy, použití, ekonomického významu aj. Z hlediska historického vývoje lze materiály rozdělit do tří generací:

- První generace

Materiály první generace se sestávala ze syntetických polymerů, jako je nízkohustotní polyethylen (LDPE) s 5 až 15 % škrobu jako plniva s prooxidačními a autooxidačními přísadami. Tyto materiály nebyly biodegradabilní, ačkoli se při kompostování dezintegrovaly nebo fragmentovaly na menší molekuly.

- Druhá generace

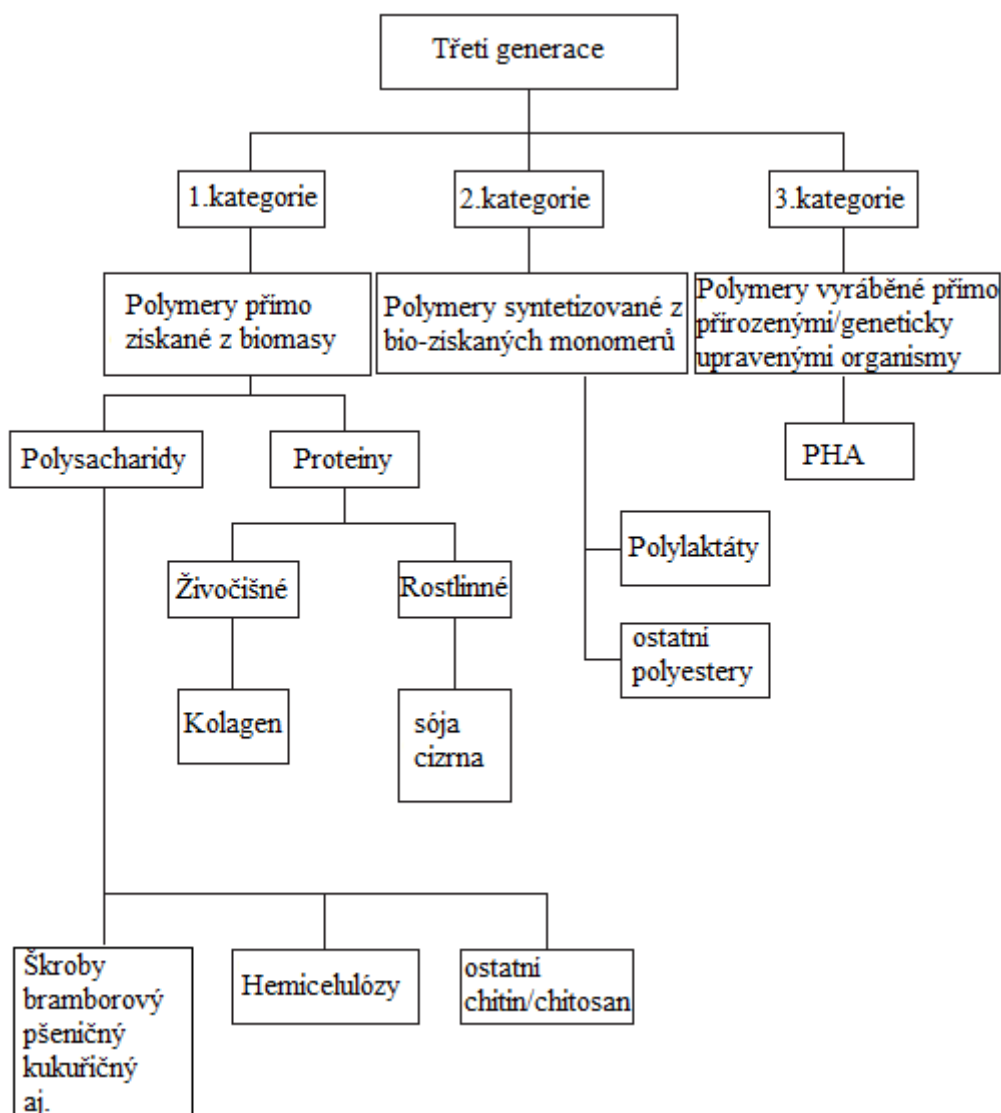
Materiály druhé generace tvoří směsi želatinovaného škrobu (40–75 %) a LDPE s přidavkem hydrofilních kopolymerů, které působí jako kompatibilitní činidla (kyselina ethylenakrylová, polyvinylalkohol, vinylacetát). Úplná degradace celého filmu trvala 2 až 3 roky, přičemž škrob byl degradován do 40 dnů.

- Třetí generace

Materiály třetí generace se skládají z čistě biologických materiálů. Na základě jejich chemického složení, původu a syntézy mohou být rozděleny do následujících kategorií:

- 1) Polymery získané přímo z biomasy.
- 2) Polymery vyrobené klasickou chemickou syntézou z biologicky získaných monomerů.
- 3) Polymery vyráběné přímo přírodními nebo geneticky modifikovanými organismy [6].

Podrobnější schématické rozdělení biopolymerů třetí generace znázorňuje obr. 1.



Obr. 1: Podrobnější schématické rozdělení biopolymerů třetí generace [6].

Bioplasty mohou být také prakticky rozděleny podle řízení životního cyklu:

- 1) recyklovatelné – např.: polypropylen, polyethylen, polyethyletereftalát vyrobené na základě biologického materiálu
- 2) kompostovatelné – např.: kyselina polymléčná
- 3) biologicky rozložitelné plasty – např.: škrob, polyhydroxyalkanoáty [7]

3.1.3 Recyklovatelné bioplasty

3.1.3.1 Bio-polyethylenereftalát

Běžný polyethyletereftalát (PET) je složen z 15 až 30 % ethylenglykolu a 70 % kyseliny tereftalové. U PET lahve označované jako PlantBottle®, se kterou přišla na trh firma Coca-Cola, je ethylenglykol nahrazen biologicky šetrně získaným ethylenglykolem z rostlin (cukrové třtiny, cukrové řepy, aj.) thermochemickými procesy, přičemž kyselina tereftalová zůstává vyráběná na bázi ropy. I kyselina tereftalová může být vyráběna bio-cestou, a to z isobutanolu, n-butanolu, isobutylenu, limonenu, terpenů a sacharidů. V komerčním měřítku je nejlépe realizovatelným a konkurence schopným procesem výroby z isobutanolu, avšak

stále se upřednostňuje výroba ze zdrojů odvozených z ropy. Výroba PET na přírodní bázi produkuje méně oxidu uhličitého oproti klasickému PET. Obě varianty, jak bio-PET tak i tradiční PET na bázi ropy, mají stejné vlastnosti a mohou být recyklovány konvenčními recyklačními způsoby [7].

3.1.3.2 Bio-polypropylen, bio-polyethylen

Polyethylen (PE) může být vyroben z monomeru bio-ethanolu, který je syntetizován fermentací cukrové třtiny nebo kukuřice. Tento bio-PE je možné v komerčním měřítku vyrábět v relativně nízkých cenách. Výroba polypropylenu (PP) na bázi bio-monomeru je obtížnější než výroba bio-PE. Výroba z monomerů na přírodní bázi významně snižuje množství produkovaného oxidu uhličitého.

Mechanické a fyzikální vlastnosti alternativního PE a PP jsou shodné s tradičními. Nejsou biodegradovatelné, ale lze je recyklovat stejnými způsoby jako PE a PP vyráběné na bázi ropy [7].

3.1.4 Kompostovatelné plasty

3.1.4.1 Kyselina polyléčná (PLA)

Kyselina polyléčná je termoplastický, kompostovatelný a biokompatibilní semikrystalický polymer pocházející z obnovitelných zdrojů. Může být získávána z kukuřice, cukrové řepy a bramborového škrobu. Komerčně se PLA vyrábí pomocí polymerace za otevření kruhu laktonů nebo polykondenzací hydroxykarboxylových kyselin. PLA degraduje hydrolyzou esterových skupin základního řetězce, rychlost degradace je úměrná krystalitě, molekulové hmotnosti, morfologii, rychlosti difúze vody do polymeru a obsahu stereoisomerů [7]. PLA lze odbourávat i chemicky zpět na monomer, který může být opětovně použit pro výrobu plnohodnotného polymeru – polylaktidu [8].

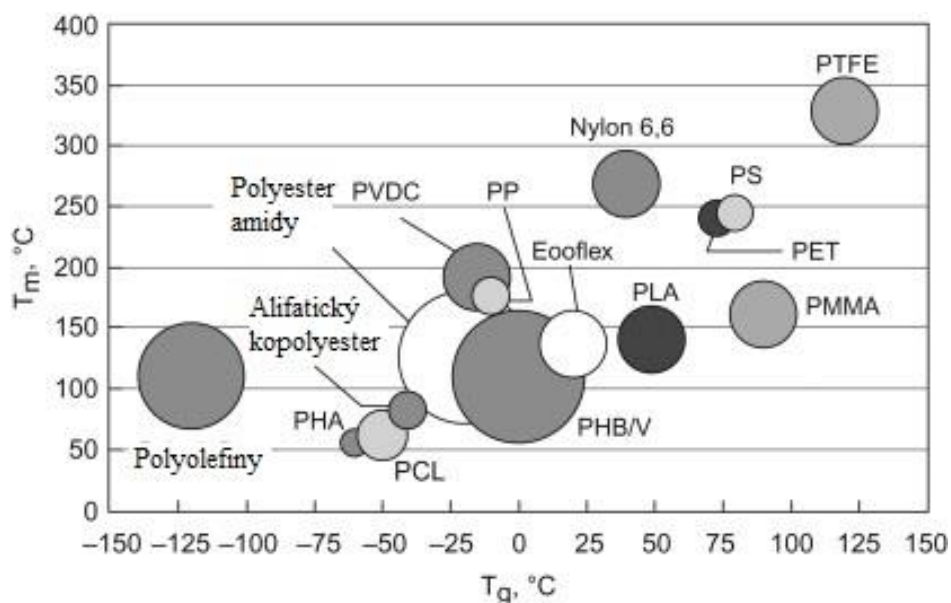
Monomer PLA, kyselina mléčná, je chirální molekula, kterou popisují dva stereoizomery L- a D-kyselina mléčná. Fermentačním procesem je získávána především kyselina L-mléčná a polykondenzační reakcí vzniká polylaktid s nízkou molekulovou hmotností. Chemickou reakcí vedoucí k tvorbě cyklického dimeru laktidu, jako meziprojektu při výrobě PLA, mohou být prostřednictvím polymerace za otevření kruhu získány dlouhé makromolekulární řetězce s monomery L- a D- kyseliny mléčné. Poměry enantiomerů mohou být regulovány, což umožňuje účinně ovládat výsledné vlastnosti polymeru. Další způsoby výroby zahrnují polymeraci v tavenině a v roztoku. PLA může být plastifikována citrátovým esterem nebo nízkomolekulárním polyethylenglykolem [2]. V obalovém průmyslu se široce využívá poly(D,L-laktid) s obsahem 90 % L-laktidu. Stereokomplex L- a D-polylaktidu má vyšší teplotu tání, mechanickou pevnost a je chemicky stabilnější. Vyšší koncentrace D-laktidu vede k vyšší krystalitě PLA a k produkci fólií s lepší tepelnou stabilitou, mechanickou pevností a bariérovými vlastnostmi. Vzhledem k vysokým nákladům však není dnes D-laktid ekonomicky konkurence schopný [7].

Fyzikální vlastnosti a biologickou rozložitelnost PLA lze řídit vhodnou racemizací D- a L-isomerů. Typická teplota skelného přechodu PLA se pohybuje od 50 do 80 °C, teplota tání od 130 do 180 °C. L-laktid poskytuje semikrystalický polymer (PLLA) s krystalinitou přibližně 37 %, kdežto D,L-laktid (PDLLA) je amorfní polymer. Poměr L/D tedy indikuje

množství krystalinity. Semikrystalický PLLA je tvrdý, transparentní materiál. Dosahuje prodloužení při přetržení 85 až 105 % a pevnosti v tahu 45 až 70 MPa. Teplota skelného přechodu je 53 °C a teplota tání se pohybuje mezi 170 a 180 °C. PDLA má mnohem nižší pevnost v tahu a teplotu skelného přechodu 55 °C. Směs s ekvivalentním obsahem PLLA a PDLA poskytuje racemický krystalit z obou polymerů. Tento stereokomplex poskytuje lepší mechanické vlastnosti než jednotlivé čisté složky a vysokou teplotu tání 230 °C. Nejběžnější komerčně dostupný PLA má teplotu skelného přechodu 64 °C, pevnost v tahu 32 MPa a prodloužení při přetržení 31 %. Po plastifikaci PLA se krystalinita pohybuje v rozmezí od 20 do 30 % [1,2]. Polylyktáty mají obdobné mechanické vlastnosti jako polyethyltereftalát (PET) nebo polypropylen (PP). PLA vykazuje střední propustnost pro kyslík a vlhkost, srovnatelnou s polystyrenem [2]. Porovnání bariérové vlastnosti proti vlhkosti oproti fóliím čistě na bázi škrobu je u PLA lepší, zatímco plynová bariéra je horší.

Kyselina polymléčná je biologicky odbouratelná za kontrolovaných podmínek a může být zpracovávána za použití standartních postupů využívaných v průmyslu zpracování plastů [9]. PLA je možné zpracovávat vstřikování, vytlačováním, vyfukováním, tepelným tvářením i zvláknováním. Nízká pevnost taveniny je však omezující při výrobě PLA extrudovaných a vyfukovaných fólií. PLA může být stejně jako PET orientováno. Orientované řetězce vykazují vyšší pevnost materiálu. Při nízkých teplotách orientace nedochází současně k podstatnému zvýšení krystalinity. PLA má vyšší teplotu zpracování než jiné biopolymery. Ve srovnání s jinými termoplasty PLA dosahuje vyšší teplot tání a skelného přechodu, jako je poukázáno na obr. 2.

Pro zlepšení vlastností jsou do PLA aplikovány i další přísady – plniva, plastifikátory i jiné polymery. Kopolymerace s jinými biopolymery může zlepšit zejména tažnost a houževnatost materiálu. PLA byla kombinována s jinými biopolymery jako je termoplastický škrob, polyhydroxyalkanoáty, poly(ϵ -kaprolakton) [7].



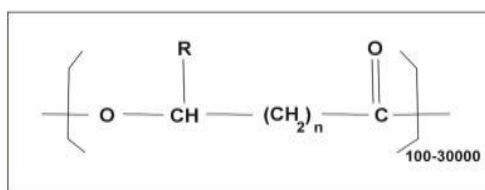
Obr. 2: Porovnání teploty tání a skelného přechodu polylyktidu (PLA) s dalšími termoplasty [7].

3.1.5 Biologicky rozložitelné polymery

3.1.5.1 Polyhydroxyalkanoáty

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou biopolyestery 3-,4-,5- a 6- hydroxyalkanoových kyselin, které jsou uloženy jako zásobní zdroj energie různých mikroorganismů. Jedná se o termoplasty. Bylo nalezeno více než 90 rodů gram pozitivních a gram negativních bakterií produkující PHA za aerobních a anaerobních podmínek.

Obecná struktura PHA je znázorněna na obr. 3. V případě, že $n=1$ a skupina označená $R=CH_3$, potom je výsledný polymer poly(3-hydroxybutyrát), je-li $R=H$, polymer je nazýván poly(3-hydroxypropionát), apod.



Obr. 3: Vzorec obecné struktury polyhydroxyalkanoátů [10].

PHA jsou nerozpustné ve vodě, mají dobrou odolnost proti hydrolyze, odolávají UV záření. PHA jsou rozpustné v chlorovaných rozpouštědlech. Teplota skelného přechodu se obecně pohybuje od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $4\text{ }^{\circ}\text{C}$, teplota tání od 40 do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [10]. Molekulová hmotnost je v rozmezí $2 \cdot 10^5$ až $3 \cdot 10^6$ g/mol, podle mikroorganismu a růstových podmínek. PHA jsou částečně krystalické polymery se stupněm krystalinity 60 až 80 %. V bakteriální buňce jsou PHA ve formě amorfni a ve vodě rozpustné inkluze, ale po extrakci z buněk dochází k rychlé krystalizaci [11]. Vlastnosti a chemické složení homo a kopolymerů je závislé na struktuře PHA monomerů. Jsou biokompatibilní a biologicky odbouratelné. PHA mají také chirální molekuly a degradace závisí na jejich typu a složení. Dále degradace souvisí s podmínkami prostředí a typem mikroorganismů [10]. Mnoho mikroorganismů je schopno vylučovat PHA depolymerázy, enzymy, které hydrolyzují esterové vazby v polymeru. Následně mikroorganismy metabolizují tyto produkty na vodu a oxid uhličitý [12].

Prvním objeveným a nejvíce studovaným PHA byl polyhydroxybutyrát (PHB). PHB je semikrystalický, vysoce tuhý a křehký termoplast. Teplota tání je okolo $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, přičemž teplota rozkladu je $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tato skutečnost značně komplikuje jeho zpracování. Dosahuje velmi podobných mechanických vlastností jako například polypropylen. Avšak prodloužení při přetržení je výrazně nižší než u polypropylenu. PHB je tužší a při skladování za okolních podmínek křehne po několika dnech. Křehnutí je způsobeno sekundární krystalizací, kdy dochází k reorganizaci lamel krystalu, které omezují amorfni řetězce mezi krystaly [11]. V tab. 1 jsou uvedeny některé fyzikální vlastnosti PHB v porovnání s jinými biopolymery i s vybranými syntetickými polymery. V porovnání s vybranými polymery má PHB nízkou hodnotu deformovatelnosti a dosahuje nízké teplotní stability. PHB má výborné bariérové vlastnosti pro plyny, což je důležité v obalovém průmyslu. Čistý homopolymer není v tomto odvětví příliš využíván pro některé jeho další nevýhodné vlastnosti [13]. PHB může být zpracováván běžně používanými postupy v průmyslu zpracování plastů, jako je vytlačování, zvláknování, výroba fólií [11].

Tab. 1: Porovnání fyzikální vlastností vybraných polymerů (PHB – polyhydroxybutyrát, PLA – kyselina poly(mléčná), PCL – poly (ϵ -kaprolakton), PP – polypropylen, PET – polyethylentereftalát, PS – polystyren, LDPE – nízkohustotní polyethylen) [11,13,14].

polymer	Youngův modul [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]	Teplota tání [°C]	Teplota skelného přechodu [°C]
PHB	3,5	40	5	180	4
PLA	0,4–3,5	21–60	2,5–6	145–185	45–60
PCL	0,21–0,44	21–42	300–1000	-60	58–65
PP	1,7	34,5	400	170	-10
PET	2,2	56	192	262	75
PS	3,1	50	-	110	-21
LDPE	0,2	10	620	130	-30

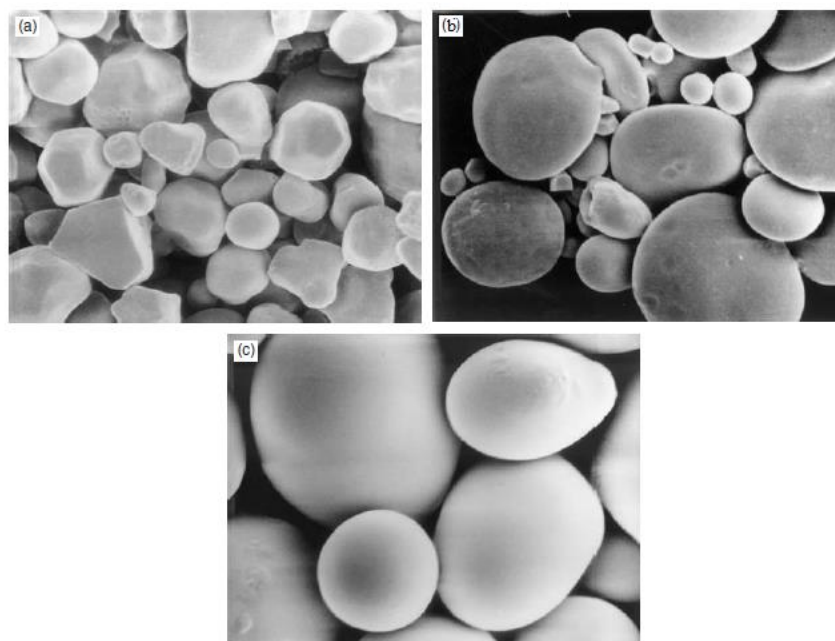
3.1.5.2 Polyvinylalkohol

Polyvinylalkohol je semikrystalický polymer. Rozpustnost v rozpouštědlech závisí na obsahu nehydrolyzovaného polyvinylacetátu, na střední molekulové hmotnosti a na teplotě. S rostoucí molekulovou hmotností klesá rozpustnost polymeru. Ve vícesytných alkoholech, jako je glycerol, se rozpouští zejména za zvýšené teploty. V jednosytných alkoholech botná [15]. Patří mezi nejprodukovánější vodorozpustné polymery. V průmyslovém měřítku se PVA vyrábí hydrolýzou polyvinylacetátu. Molekulová hmotnost se řídí polymerační teplotou a časem, rychlostí přívodu vinylacetátu, množstvím rozpouštědla (methanolu) a koncentrací radikálového iniciátoru. Stupeň hydrolýzy lze ovlivnit opět dobou a reakční teplotou, koncentrací katalyzátoru. Částečně hydrolyzované PVA obsahují zbylé acetátové skupiny, které snižují stupeň krystalinity, teplotu tání a pevnost. Je málo termoplastický. Teplota skelného přechodu se pohybuje okolo 75 až 85 °C (dle stupně hydrolýzy a molekulové hmotnosti). Teplota tání je v blízkosti teploty rozkladu. Tepelná degradace PVA začíná asi při 180 °C a výše podle stupně hydrolýzy PVA a pH. Přičemž teplota tání se pohybuje v rozmezí 180 až 240 °C v závislosti na stupni hydrolýzy. Degradací se uvolní voda a těkavé látky, jako je kyselina octová v částečně acetylovaných vzorcích. Pro zvýšení tepelné stability jsou používány plastifikátory jako je glycerol, ethylenglykol, aj. V konečném důsledku je PVA schopný biologické rozložitelnosti prostřednictvím mikroorganismů. Nicméně počet druhů mikroorganismů schopných rozkladu PVA je omezený oproti širší škále schopné rozkládat materiály na bázi PLA a PHA [16,17].

PVA má vysokou pevnost v tahu i pružnost, má dobrou schopnost bariéry proti kyslíku. Pevnost v tahu můžou dosahovat 67 až 110 MPa při stupni hydrolýzy 98–99 %, u 87–89 % hydrolyzovaného bývá pevnost v tahu 24 až 79 MPa při prodloužení 225 % [14]. Však díky hydrofilnímu charakteru jsou vlastnosti závislé na vlhkosti prostředí. V porovnání s komoditně využívaným polyethylenem a polypropylenem je výroba materiálu na bázi PVA nákladnější, což je značně omezující pro širší použití v průmyslovém měřítku. Kombinací PVA s levnějšími obnovitelnými polymery by byla vhodným řešením pro zvýšení schopnosti biodegradace a snížení výrobních nákladů [17].

3.2 Škrob

Polysacharid jako je škrob je příkladem biologicky rozložitelného hydrofilního polymeru s relativně dobrou biologickou kompatibilitou. Škrob je hlavním zásobním polysacharidem rostlin. Nachází se v plastidech a v pletivech, kde probíhá fotosyntéza, je v malém množství v chloroplastech, ve velkém množství v amyloplastech, ve speciálních buňkách hlíz brambor, semene kukuřice, pšenice a další. Je uložen v nerozpustných micelách zvaných škrobová zrna nebo škrobové granule, v závislosti na výběru rostliny se liší tvarem a velikostí. Škrobová zrna mají druhově specifický a geneticky daný tvar a rozměry. Tvarově se může jednat o kuličky, elipsoidy, polygony, destičky, nepravidelné tubuly. Porovnání rozdílného tvaru nejběžnějších škrobových zrn je zaznamenáno na snímcích na obr. 4. Cereální škroby mají bimodální distribuci velikosti granulí. Velké granule jsou označovány jako typ A mají tvar čočky a malé granule sférického tvaru – typ B. Například granule pšeničného škrobu typu B dosahují rozměrů 2 až 3 μm a typu A 22 až 36 μm . Bramborový škrob má průměrnou velikost 15–75 μm a kukuřičný 5–20 μm . Komerčně se pro výrobu škrobu využívá několik rostlin. Výběr závisí hlavně na geografických a klimatických podmínkách a na požadovaných funkčních vlastnostech odpovídajícího škrobu. V subtropických částech převládá jako zdroj kukuřice, maniok a tapioka v tropickém klimatu, rýže v zaplavených oblastech a brambory v chladném podnebí. Největší podíl ze světové produkce zaujímá kukuřičný škrob. V České republice se vyrábějí zejména dva druhy škrobu: bramborový, pšeničný [18–20].



Obr. 4: Snímky škrobových zrn získaných ze skenovacího elektronového mikroskopu: a) kukuřičný škrob, b) pšeničný škrob, c) bramborový škrob [21].

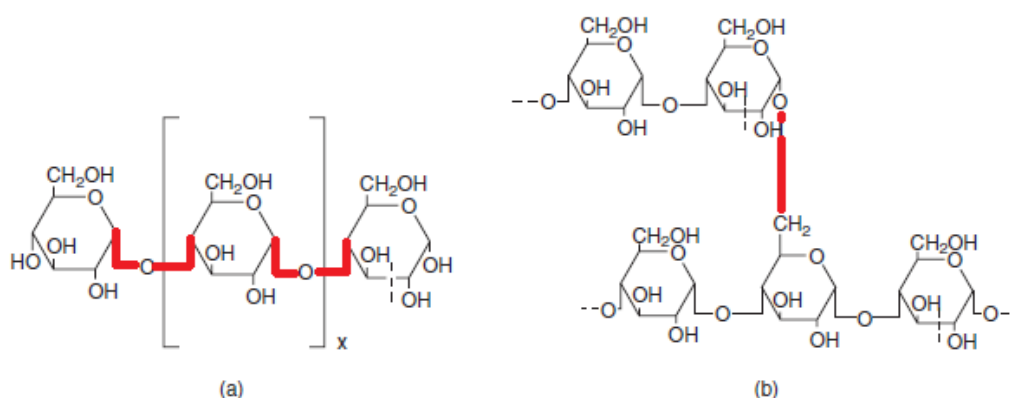
3.2.1 Struktura škrobu

Zásobní škrobová zrna se skládají převážně z amylozy a amylopektinu. Vyskytují se obvykle v hmotnostním poměru 1 : 3. U některých rostlin byly speciálně vyšlechtěny odrůdy, kde převládá amyloza nebo amylopektin (voskové odrůdy obilovin). Dále jsou ve škrobových granulích obsažené lipidy, proteiny a anorganické sloučeniny. Morfologie škrobových zrn se liší nejen zdrojem rostlin, ale také podle toho, z jaké části té dané rostliny pochází. Dalším ovlivňujícím faktorem je i stupeň polymerace amylozy a amylopektinu a přítomné množství dalších látek v zrně. Poměrné zastoupení složek v zrně je tedy jedinečné [20–22].

Amyloza a amylopektin mají různé vlastnosti. Například amyloza má vysokou tendenci retrogradovat a vytvářet tuhé gely a pevné filmy, zatímco amylopektin ve vodné disperzi je stabilnější a produkuje měkké gely a slabé filmy. Bylo prokázáno, že závislost mezi amylozou a amylopektinem, zejména za přítomnosti lipidů nebo fosfolipidů, významně ovlivňuje viskozitu pasty, stabilitu a čírost, stejně jako rychlost retrogradace past.

Amyloza je v podstatě lineární polymer sestávající se z $(1 \rightarrow 4)$ – spojených α -D-glukopyranosylových jednotek. Toto větvení je schématicky znázorněno a červenou barvou označeno na obr. 5, vzorec a). Amyloza vytváří jednoduché nebo dvojitě hydrofobní helikální šroubovice s rotací na straně vazeb $\alpha(1 \rightarrow 4)$ [20]. Průměrný stupeň polymerace může být až 600 glukosových jednotek, relativní molekulové hmotnosti se pohybují v rozmezí 10^5 až 10^6 g/mol [23].

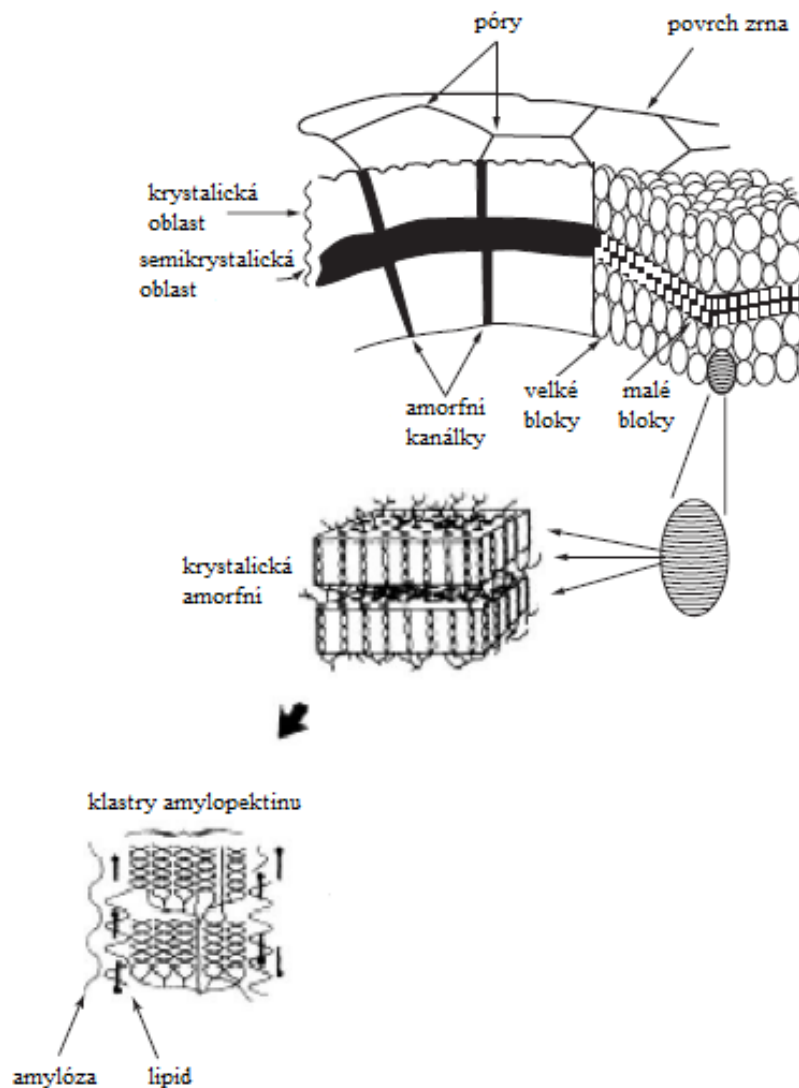
Amylopektin je rozvětvený polymer α -D-glukopyranosylových jednotek z 95 % spojených $(1 \rightarrow 4)$ vazbami s větvemi vzniklými z $(1 \rightarrow 6)$ vazeb (5 %) [2]. Na obr. 5, vzorec b) je schématicky znázorněné a červenou barvou označené větvení amylopektinu. Struktura amylopektinu je značně rozvětvená. Průměrná délka řetězce 20 až 30 glukosylových jednotek a stupeň polymerace 10 000–100 000 glukosylových jednotek. Relativní molekulová hmotnost je v rozmezí od 10^7 až 10^8 g/mol, je to jeden z největších známých přírodních polymerů. Amylopektin je semikrystalický polymer rozpustný ve studené vodě. Jeho molekula obsahuje několik populací polymerních řetězců, které jsou klasifikovány na krátké s průměrným polymeračním stupněm 12–20, dlouhé 30–45 a velmi dlouhé s polymeračním stupněm až 60. Řetězce jsou dále klasifikovány na A-, B-, C-řetězce, kde A-řetězce nenesou žádné jiné, B-řetězce nesou jeden nebo více dalších řetězců a C- původní řetězec nesoucí jediný redukující konec [20, 21].



Obr. 5: Schématické znázornění: a) amylozy, b) amylopektinu [21].

Model idealizované struktury škrobových granulí podle Gallanta popisuje uspořádání krystalických a amorfních lamel amylopektinu uspořádaných do sférických bloků, jejichž průměr se pohybuje od 20 do 500 nm a existenci krátkých radiálních kanálků amorfního materiálu. Granule jsou tvořeny od středu k povrchu radiálními amorfními a polykrystalickými kruhy, čímž vzniká lamelární struktura. Krystalické a polykrystalické lamely jsou tvořeny z bloků amylopektinu (velké bloky tvořené krystalickou fází a malé polykrystalickou). Krystalické lamely jsou 9 až 10 nm široké a skládají se z uspořádaných dvojitých šroubovic postranních řetězců s propojením amorfními lamelami větvičích částí amylopektinu. Velikost polykrystalických oblastí se pohybuje v rozmezí 20 až 50 nm. Tato struktura je vyobrazena na obr. 6 [20].

Škrobové granule vykazují krystalinitu pohybující se od 20 do 45 %. Podle stupně krystalinity jsou rozlišovány čtyři polymorfní formy škrobu označované A, B, C a V. Nejstabilnější forma A je pozorována u obilných škrobů vyjma vysoce amyložových. Nejméně stabilní je forma B se vyskytuje právě u amyložových škrobů (obsah amyložy nad 40 %), škrobů pocházejících z hlíz rostlin. C forma je u luštěnin a typ V je přítomen u želatinovaných škrobu obsahujících lipidy [22, 2] .



Obr. 6: Struktura škrobového zrna [20].

3.2.2 Rozrušení škrobových zrn

Škrobová zrna jsou ve studené vodě nerozpustná a vytváří suspenzi. Při zahřívání škrobových granulí v přebytku vody (přibližně 90 hm. %) nebo jiného rozpouštědla schopného tvořit vodíkové vazby, jako je kapalný amoniak, dimethylsulfoxid, kyselina mravenčí aj., množství absorbované vody roste a dochází k imbibici. Až do teploty, kdy dochází k botnání zrn se jedná o reversibilní proces. Tato teplota je označována jako počáteční želatinační teplota. Želatinační teplota se běžně pohybuje mezi 50 až 70 °C (u pšeničného škrobu 52–64 °C, kukuřičný 62–72 °C) [22]. Tato teplota zejména závisí na amylopektinové složce. Na průběh mazovatění mají vliv i další faktory jako je druh škrobu, vzájemný poměr škrobu a vody, pH prostředí a přítomnost dalších složek [23]. Proces želatinace je nevratný. Během želatinace se amyulóza postupně rozpustí a vyluhuje do roztoku. Děj lze rozložit na dva kroky: nejprve dochází k hydrataci, difúzi rozpouštědla dovnitř zrna a následně dojde k tavení krystalické oblasti zrna. Tepelným pohybem molekul se přerušují stávající vazby, molekuly rozpouštědla pronikají prostřednictvím amorfních oblastí zrn, dochází k interakci s volnými vazebnými místy polymerů. Při hydrataci se od sebe oddalují řetězce, rozpouštědlo interaguje s dalšími vazebnými místy, vlivem rozpadu postranních řetězců amylopektinu mizí krystalická oblast a celá struktura přechází na amorfní. V tomto stavu jsou granule nabotnané a mají mnohanásobně větší objem. S nadále zvyšující se teplotou se některé molekuly amylózy a amylopektinu dostávají na povrch. V této fázi děje dochází právě k uvolnění lineárních molekul amylózy do prostředí, kde jsou zcela hydratovány. Důsledkem hydratace roste viskozita a vzniká škrobový maz. Při dalším zvýšení nad 90 °C viskozita poklesne s další ztrátou integrity zrn. Ochlazením škrobového mazu se obnovují opět vodíkové vazby mezi makromolekulami a vytváří se trojrozměrná síť, tzv. škrobový gel [22]. Aby došlo ke konečné ztrátě krystalinity musí želatinace proběhnout téměř úplně.

Při zpracovatelských procesech jako vytlačování, kde je na materiál působena smykovými silami a vysokými tlaky, je proces složitější. Hlavní krok související s tavením krystalů je však stejný a výsledná hmota je amorfním souborem makromolekul amylózy a amylopektinu [20].

3.2.3 Termoplastický škrob

Termoplastický škrob (TPS) charakterizuje amorfní nebo semikrystalický materiál složený ze želatinovaného nebo destrukurovaného škrobu s obsahem změkčovadla (směsí změkčovadel). Termoplastický škrob může být opakovaně měkčen a tvrzen, takže může být zpracováván působením tepla a smykových sil, díky čemuž může být zpracováván většinou běžných technik používaných v plastikářském průmyslu. Nejvíce se pro výrobu využívá extruze při teplotách 140 až 160 °C za vysokého tlaku a vysokých střížných sil [20].

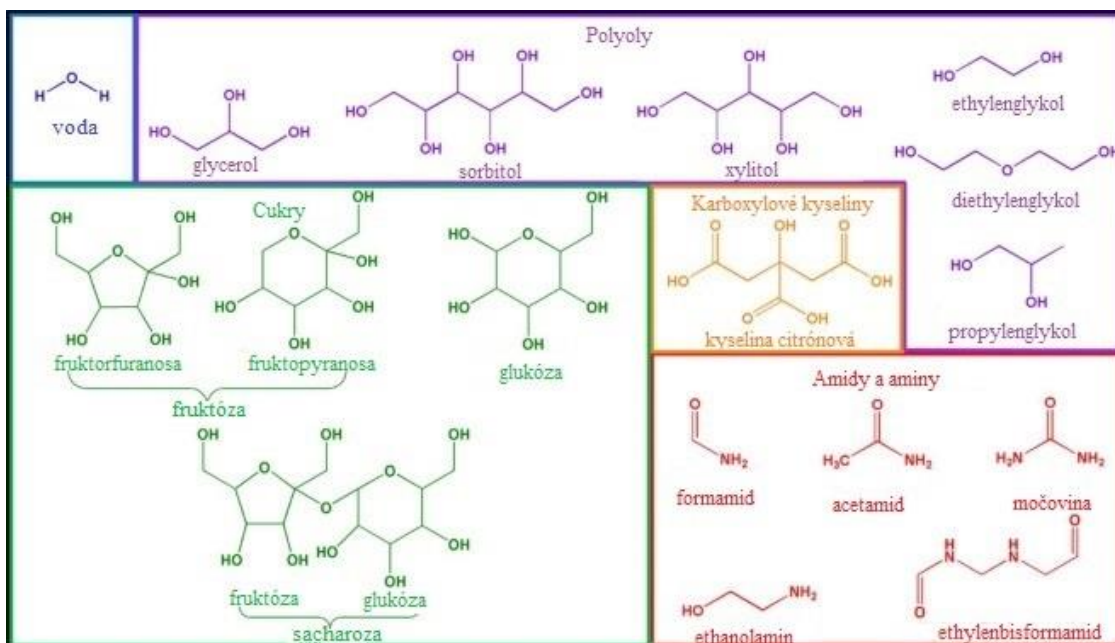
3.2.3.1 Plastifikace

Z důvodu velkého množství vodíkových vazeb mezi řetězci je teplota tání škrobu vyšší než jeho teplota rozkladu. Pro zpracování je zapotřebí přidat vysoký podíl vody, případně netěkavé plastifikátory, které snižují teplotu skelného přechodu a teplotu tání [2]. Plastifikátory jsou obecně netěkavé látky s vysokou teplotou varu bez separace fází od polymerů, mění mechanické a tepelné vlastnosti polymerů. Bez přítomnosti plastifikátorů

není přirozený škrob možné považovat za termoplastický polymer. Plastifikátor má snížit křehkost škrobu redukcí intermolekulárních sil mezi škrobovými řetězci, snížit teplotu skelného přechodu, zvýšit pružnost filmu a snížit teplotu tání pod teplotu rozkladu (230 °C) [24]. Aby vznikl tzv. termoplastický škrob, tak musí dojít k narušení struktury škrobových zrn, musí dojít k želatinaci škrobu vlivem termomechanických sil. Během zpracování dochází k degradaci amylozy a amylopektinu v závislosti na aplikovaných termomechanických silách přiváděných do systému.

Nejlepším plastifikátorem škrobu je voda. Avšak voda je velmi těkavá, a proto jsou výsledné vlastnosti měkkčeného škrobu závislé na relativní vlhkosti vzduchu a jeho teplotě při skladování. Částečným řešením je používání méně těkavých sloučenin (polyolů) s nižším plastifikačním účinkem [2]. Byl zkoumán vliv řady plastifikátorů jako je glycerol, močovina, xylitol, sorbitol, formamid aj. V základním principu se vždy musí jednat o látku obsahující hydroxylové skupiny, díky kterým je schopná vytvářet vodíkové vazby [24]. Energie vodíkových vazeb pro směsi močovina-škrob, formamid-škrob, acetamid-škrob a glycerol škrob klesá v tomto pořadí: močovina > formamid > acetamid > polyoly. Nejvyšší plastifikační účinnost je tak připisována močovině a formamidu. Avšak vzhledem k obavám z bezpečnosti potravin se amidové skupiny obsahující plastifikátory nedoporučují pro použití v obalech potravin [25]. Dnes je nejvíce používaným plastifikátorem glycerol, který se v současnosti ve velkém množství získává mimo jiné z bioglycerolu, vedlejšího produktu při výrobě bionafty [26]. Přehled chemických struktur, které byly úspěšně použity k plastifikaci škrobu je znázorněn na obr. 7. Nicméně tyto plastifikátory s malými molekulami a slabšími vodíkovými vazbami mezi škrobem a změkčovadlem mají tendenci migrovat. Během stárnutí dojde k rekrystalizaci (retrogradaci) škrobu, které způsobí křehnutí TPS. Plastifikátory s vyšší molekulovou hmotností jsou méně účinné. Tato skutečnost lze vyvodit z menšího rozsahu snížení teploty skelného přechodu polymeru při stejném obsahu změkčovadla. Podle Flory-Foxovy rovnice vede zvýšená molekulová hmotnost plastifikátoru k vyšší vlastní teplotě skelného přechodu. Tedy s nárůstem teploty skelného přechodu změkčovadla bude vyšší i teplota skelného přechodu směsi, jak je popsáno ve Foxově rovnici [27].

Náhradou vody netěkavými organickými plastifikátory se zvyšuje želatinační teplota. To může být zapříčiněno vyšší molekulovou hmotností plastifikátorů, kdy jsou méně schopné penetrovat škrobové granule a zvýšit volný objem amorfních oblastí. Vliv na transport rozpouštědla do škrobových granulí má i viskozita, difúze a rychlost vniknutí. Čím vyšší je obsah vody ve vícefázovém systému voda/glycerol/škrob je nižší teplota skelného přechodu plastifikovaného škrobu [20, 28]. Podle provedených studií může mít obsah vody a glycerolu i anti-plastifikační účinky na vlastnosti škrobu. Je-li například obsah glycerolu pod 12 hm. % dochází k vytvrzení materiálu [2].



Obř. 7: Chemické struktury použitých plastifikátorů škrobu [27].

3.2.3.2 Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti plastického škrobu se s časem mění kvůli molekulární reorganizaci. Je-li výsledný materiál skladován pod teplotou skelného přechodu, potom budou vzorky podrobena fyzikálnímu stárnutí se ztuhnutím materiálu. Je-li teplota uložení vyšší než teplota skelného přechodu plastifikovaného škrobu, dochází k retrogradaci a nárůstu krystalinity materiálu. Fyzikální stárnutí a retrogradace způsobují vnitřní napětí v materiálu vedoucí ke křehnutí se zvýšením pevnosti a snížením prodloužení při přetržení [2].

Filmy TPS vykazují vynikající odolnost proti prostupu kyslíku, srovnatelné s běžnými obalovými plasty, jako je nízkohustotní polyethylen. Jsou však citlivé na vlhkost a vykazují nízké mechanické vlastnosti. Pevnost v tahu je typicky do 5 MPa a prodloužení při přetržení méně než 50 %. Tyto nedostatky omezují širší využití termoplastického škrobu v průmyslu. Pro zlepšení mechanických vlastností jsou využívány účinnější plastifikátory, přidávání plniv ve formě nanočástic a vláken, kombinace škrobu s biodegradabilními a nebiodegradovatelnými polymery [24].

3.2.4 Směsi s termoplastickým škrobem

Modifikace vlastností polymerů je umožněna jejich vzájemným smícháním. Zvyšuje se tak rozsah možného použití. Z technologického hlediska by mělo dojít po smíchání k vylepšení vlastností. Výsledná směs je většinou termodynamicky nekompatibilní a představuje vícefázový systém.

TPS je mísen z důvodu zlepšení především jeho mechanických vlastností a odolností proti vodě. Také může naopak sám modifikovat vlastnosti jiného polymeru, jako je zvýšení biologické rozložitelnosti a snížení ekonomických nákladů. Škrob je jedním z nejlevnějších polymerů, je snadno dostupný a obnovitelný, takže je právem vynakládáno obrovské úsilí na zakomponování, co nejvyššího obsahu škrobu ve směsi. TPS může být mísen s biologicky

odbouratelnými biopolymery získanými přímo z obnovitelných zdrojů i se syntetickými polymery z ropy nebo z obnovitelných zdrojů.

V závislosti na poměru škrob/jiný polymer a podmínkách zpracování může ve směsích TPS tvořit spojitou nebo dispergovanou fázi. Výsledné vlastnosti směsi určuje mezifázová interakce mezi složkami. Pro zvýšení kompatibility mezi polymery je vhodné:

1. Použití polymerů nesoucí polární skupiny, především s potenciálem tvorby vodíkových můstků, jako je např.: polyvinylalkohol, celulóza.
2. Použití směsí polymerů, kdy jedna složka působí jako kompatibilizátor mezi škrobem a méně hydrofilní složkou, např.: polyvinylalkohol ve směsích TPS s polyethylenem.
3. Použití reaktivních kompatibilizátorů (např.: methyldifenyl-diisokyanát).
4. Tvorba komplexů mezi škrobem a druhým polymerem [20].

3.2.5 Obalové materiály na bázi škrobu

Pro aplikace v obalovém průmyslu je míchán škrob nejčastěji s nízkohustotním a vysokohustotním polyethylenem (LDPE, HDPE), kyselinou polymléčnou (PLA), polykaprolaktonem (PCL), poly-3-hydroxybutyrátem (PHB), polyvinylalkoholem (PVA) a polyestery [29].

3.2.5.1 Směsi s polyethylenem

Kombinace škrobu (jako plniva) se syntetickými polymery byla jedním z prvních předmětů výzkumu biologicky kompatibilnějších materiálů. Aby mohlo dojít k biodegradaci škrobu, musí být škrobové domény pro mikrobiální napadení dostupné. Jsou-li zapouzdřené v biologicky nerozložitelné matici, pak ani škrob nelze biologickou cestou odbourat. Nejvyužívanější syntetickou polymerní maticí je polyethylen a jeho kopolymery. Obsah granulovaného škrobu v LDPE sice zvyšuje modul pružnosti, ale snižuje prodloužení [30]. Avšak z důvodu neslučitelnosti škrobu s LDPE se s přibývajícím množstvím granulovaného škrobu zhoršují mechanické vlastnosti, dochází k poklesu pevnosti v tahu i prodloužení při přetržení. Částice škrobu tvoří v LDPE vlivem vysokého mezifázového napětí mezi nepolárním polyethylenem a vysoce polárním škrobem aglomeráty. Aby se předcházelo tvorbě těchto aglomerátů musí být zlepšena kompatibilita mezi složkami, proto jsou přidávány chemické kompatibilizátory. Polyethylen roubovaný maleinanhydridem má lepší mísitelnost se škrobem, zlepšuje disperzi částic v matici i mezifázovou adhezi., díky čemuž jsou i výsledné mechanické vlastnosti lepší [24]. Maleinanhydrid je jedním z nejúčinnějších vazebných činidel pro směs obsahující škrob. Upravují se jím jak biologicky odbouratelné polymery (ethylvinylacetát, LDPE, HDPE), tak i odbouratelné (PLA, PCL). Termoplastický škrob je proti granulovanému lépe zpracovatelný s dalším polymerem. V průběhu míchání taveniny se může tvořit spojitá struktura. Obsah TPS ve směsích má také negativní vliv na mechanické vlastnosti, a proto je jeho množství omezené [31]. Fólie TPS obsahující kopolymer ethylenu a kyseliny akrylové (EAA), LDPE, močovinu a hydroxid amonný měly maximální pevnost v tahu 9 MPa a prodloužení při přetržení 42 %. Optimální složení tohoto kompozitu bylo 40 hm. % škrobu, 25 hm. % EAA (z čehož 80 hm. % činí ethylen), 25 % LDPE a 10 % močoviny. Hydroxid amonný působí jako vazebné činidlo mezi škrobem a LDPE.

Byl sledován i vliv glycerolu jako plastifikátoru ve směsi TPS a LDPE při extruzním zpracování. Obsah glycerolu, TPS, syntetického polymeru a podmínky zpracování směsi mohou poskytnout širokou škálu morfologických struktur a fyzikálně-chemických vlastností výsledného produktu. Směsi vykazovaly nižší pevnost v tahu při přetržení a vyšší prodloužení při přetržení než čistý TPS. Při obsahu TPS 22 % byl modul pružnosti 109 MPa a prodloužení 240 %. Je zřejmé, že přítomnost TPS plastifikovaného glycerolem ve vícefázovém systému by měla vést k lepšímu prodloužení při přetržení než systémy obsahující dispergované čisté granule škrobu [29, 32].

3.2.5.2 *Směsi s kyselinou polyléčnou*

Samotná PLA má své nedostatky. Je velmi křehká navzdory své mikrostruktúře a mechanickým vlastnostem, také má mnohem vyšší výrobní náklady než nebiodegradabilní polymery. PLA je hydrofobní a škrobová zrna ve vodě bobtnají, to znamená, že materiály na bázi škrobu jsou náchylné na vodu. Škrobová složka může být chráněna před vodou, pokud je rozptýlena v hydrofobní matrici PLA. Mezi oběma složkami je špatná mezifázová adheze vlivem termodynamické nekompatibility. Mechanické namáhání pak nemůže být správně distribuováno z matrice do rozptýlené fáze škrobu, což vede ke snížení pevnosti, tažnosti a houževnatosti binární směsi. Směs PLA/škrob se jeví ještě křehčí než samotná PLA. Existuje však několik možností, jak dosáhnout vhodných mechanických vlastností. Tyto strategie lze rozdělit do kategorií: aditivní plastifikace přísad, změkčování směsí, zpevňování elastomerem a kompatibilizace mezi fázemi. Tyto se dále dělí: plastifikace škrobu a PLA, tvárná nemísitelná složka a tavitelná mísitelná složka, použití elastomeru kompatibilního se škrobem a/nebo PLA, chemické zesítnění, amfifilní přemostění, komponentní modifikace a mezifázový přechod. Mnohé z nich však používají látky, které nejsou biologicky rozložitelné. Proto není stále dosaženo zcela biologicky odbouratelného, snadno zpracovatelného finálního materiálu, který by zároveň dosahoval i vhodných mechanických vlastností. Jednotlivé varianty úpravy binární směsi PLA a škrobu je možné kombinovat pro získání požadovaných vlastností.

Mnoho malých molekul má plastifikační účinek na PLA, například estery – triethylcitrát, adipáty – diethyladipát, polyethery – polypropylenglykol. Kvůli vysoké migraci malých molekul je PLA plastifikováno i pomocí molekul s vyšší molekulovou hmotností, které mají menší pohyblivost. Úspěšně byl použit polyethylenglykol, polypropylenglykol i jejich blokové kopolymery. Zvýšení molekulové hmotnosti plastifikátorů je však na úkor kompatibilitě a funkčnosti. Pro změkčení směsi PLA/škrob může být do systému začleňována i další třetí složka, která má komplementární tažnost a pružnost, a může být mísitelná nebo nemísitelná s PLA. Jsou používány tři biologicky odbouratelné polyestery: polybutylensukcinát (PBS), polykaprolakton (PCL). PLA/PBS je směs nemísitelná, ale složky mají dobrou mezifázovou adhezi, což vede k dobrým mechanickým vlastnostem, zejména zvýšení tažnosti, ternární směsi PLA/škrob/PBS. PCL je používán podobným způsobem jako PBS [27].

Najít kompatibilní elastomer se dvěma různými fázemi je obecně obtížné. Obvykle dochází k separaci fází, kdy se vytvoří kaučukovitá oblast rozptýlená v křehké polymerní matrici. Tato oblast může být místem plastické deformace. Tento mechanismus vede k absorpci energie při

namáhání a tím ztužuje daný materiál. Úspěšně byla připravena směs PLA/TPS s polyesteroktanovým elastomerem roubovaným glycidylmethakrylátem (POE-g-GMA). Glycidylmethakrylát díky schopnosti reakce s karboxylovými a hydroxylovými skupinami PLA a škrobu zlepšuje jejich vzájemnou kompatibilitu. Při 20 hm. % TPS se může dosáhnout prodloužení při přetržení až 400 % při současné pevnosti v tahu 34 MPa [27, 33].

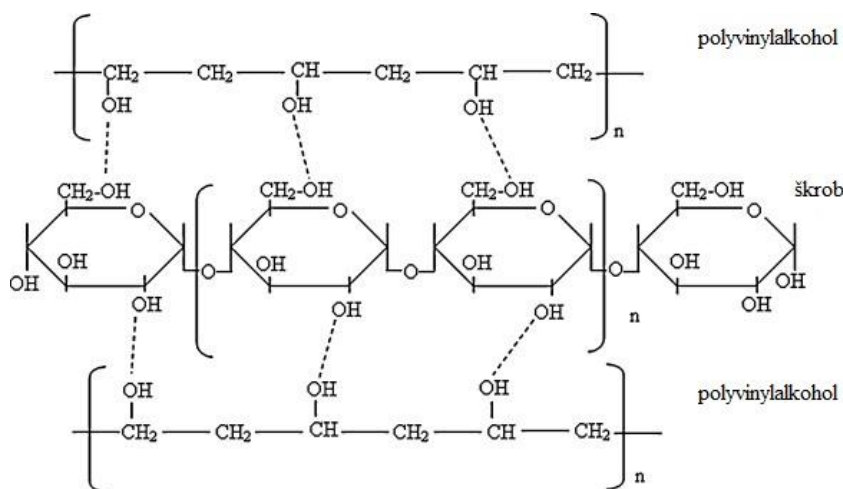
Zlepšením mezifázové adheze dojde ke správnému přenosu mechanického namáhání z matrice PLA do fáze škrobu. Prostřednictvím vazebného činidla dojde k chemické vazbě PLA a molekul škrobu. Široce úspěšně aplikovaným kompatibilizátorem je anhydrid kyseliny maleinové.

Dalším způsobem pro zlepšení mísitelnosti PLA a škrobu je úprava vzájemné afinity. Zpravidla je upravován škrob, protože tvoří minoritní součást výsledného materiálu a jsou preferovány vynikající mechanické vlastnosti PLA. Škrob je modifikován, také z důvodu své hydrofilnosti, kdy ve vlhkých podmínkách ohrožuje integritu materiálu. Běžnou modifikací je acetylace škrobu [27]. Směs skládající se z termoplastického octanu škrobu (TPSA), PLA a blokového kopolymeru polyetheru a polyamidu roubovaného glycidylmethakrylátem (PEBA-g-GMA) kombinuje několik možností úprav pro lepší kompatibilitu PLA a TPS. Při stupni esterifikace 0,04 se zvýšily mechanické vlastnosti na maximální hodnotu, po dalším zvýšení stupně esterifikace dochází již k poklesu. Pevnost v tahu dosahuje až přibližně 22 MPa a prodloužení při přetržení 90 % [34].

Ternární směs PLA/PCL/TPS, kde PCL tvoří přechodnou fázi mezi PLA a škrobem, vykazuje lepší disperzi fáze TPS oproti binární směsi PLA/TPS. Tažnost ternární směsi se zvyšuje až do obsahu 10 hm. % PCL, s maximální prodloužení při přetržení 55 % oproti čisté PLA 5 % [35].

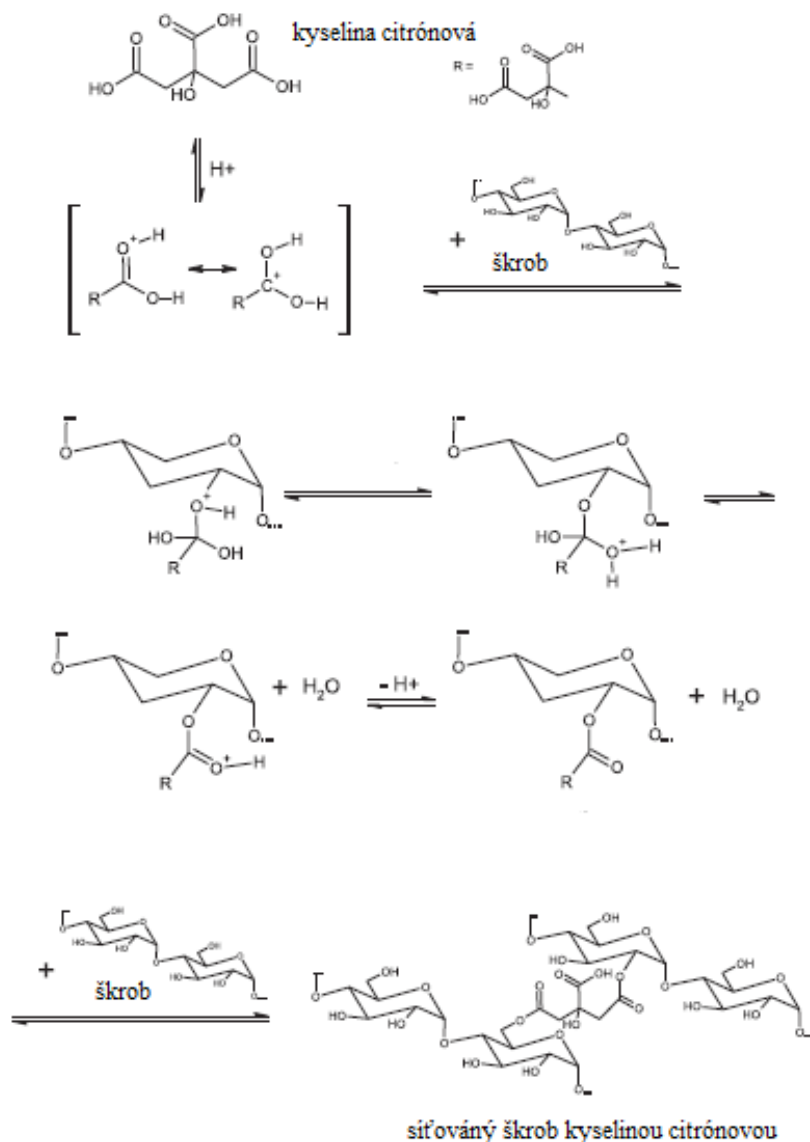
3.2.5.3 Směsi s polyvinylalkoholem

Kombinace škrobu s PVA zlepšuje mechanické vlastnosti škrobových materiálů. Škrob i PVA ve své chemické struktuře obsahují vysoce polární hydroxylové skupiny, které mají tendenci tvořit inter/intramolekulární vodíkové vazby. Obr. 8 představuje tvorbu vodíkové vazby mezi škrobem a PVA. PVA má obdobné tepelné vlastnosti jako škrob, během zpracování taveniny snadno degraduje. Avšak příprava filmů metodou odlévání z roztoku je ve velkopřemyslovém měřítku nepřijatelná z důvodu vysokých nákladů na dodatečné zpracování a nízké účinnosti ve srovnání s termoplastickým zpracováním. A proto je hlavním předmětem výzkumu optimalizace metody zpracování s využitím konvenčního termomechanických sil (extruze) [17].



Obr. 8: Předpokládaná tvorba vodíkových vazeb mezi škrobem a polyvinylalkoholem [36].

Pro směsi PVA a škrobu jsou běžně používanými plastifikátory voda a glycerol, dále byly úspěšně použity sorbitol, močovina a kyselina citrónová. Nejúčinnějším plastifikátorem, z hlediska zlepšení mechanických vlastností, se dle dosažených výsledků jeví kyselina citrónová v porovnání s glycerolem a sorbitolem, díky zvýšené tvorbě inter/intramolekulních interakcí hydroxylových a karboxylových skupin škrobu, PVA a plastifikátoru. Glycerol ve své struktuře obsahuje tři hydroxylové skupiny, sorbitol šest hydroxylových skupin a kyselina citrónová má jednu hydroxylovou a tři karboxylové skupiny. Filmy škrobu s PVA a kyselinou citrónovou vykazovaly nejlepší výsledky pevnosti v tahu i prodloužení při přetržení (20 MPa a 37 %). V přítomnosti plastifikátoru ve směsi mírně poklesne stupeň absorpce vody a zvýší se rozpustnost materiálu. S použitím kyseliny citrónové je stupeň rozpustnosti nižší oproti směsi s glycerolem a sorbitolem [37]. Úspěšná esterifikace probíhá při vyšších teplotách (140 °C) a snadněji probíhá mezi škrobem a kyselinou citrónovou než mezi kyselinou a PVA. Princip síťování škrobu kyselinou citrónovou je znázorněn chemickými rovnicemi na obr. 9. Zbytková kyselina působí jako změkčovadlo. Zesítnění a silnější vodíkové vazby pomocí kyseliny citrónové zvyšují i tepelnou stabilitu filmů na bázi škrobu a PVA. Přidáním 5 hm. % kyseliny citrónové (vůči TPS/PVA v jejich hmotnostním poměru 3 : 1) k směsi TPS/PVA s glycerolem, poklesne absorpce vody ze 33 % na 20 %. Při koncentraci 5 až 30 hm. % kyseliny citrónové se také měnila pevnost v tahu ze 39 MPa na 48 MPa, s následným poklesem při vyšším množství na 42 MPa. S prodloužením při přetržení od 102 % do 208 % [38].



Obr. 9: Schématická ilustrace esterifikace kyseliny citrónové a škrobu a možná výsledná struktura síťovaného škrobu kyselinou citrónovou [39].

Použitím komplexního změkčovadla zahrnující glycerol a močovinu (v hmotnostním poměru 20 hm. %/10 hm. %) pro směsi TPS s PVA vede k tvorbě spojitě fáze a ke zlepšení reologických vlastností. Dochází k tvorbě pevnějších vodíkových vazeb a nárůstu pevnosti v tahu o 14 % a prodloužení při přetržení o 77 % [17, 40].

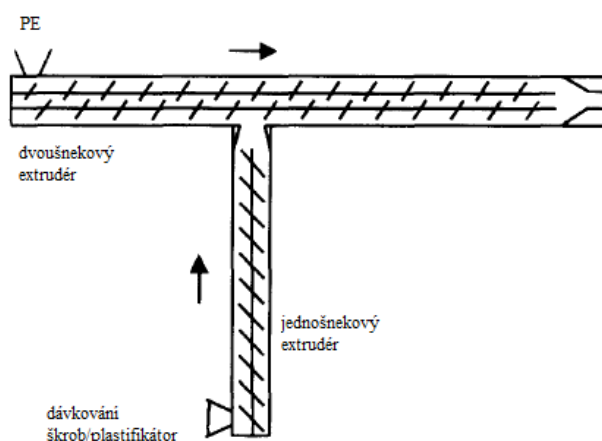
Nevýhodou směsi TPS/PVA je jejich špatná odolnost proti vodě. Molekuly škrobu i PVA mají velké množství hydroxylových skupin, a tak vykazují hydrofilní charakter. Pevnost v tahu při vyšší relativní vlhkosti značně poklesne. Vhodným řešením je buď chemická nebo fyzikální modifikace škrobu a PVA před zpracováním, nebo modifikace výsledného kompozitu TPS/PVA během nebo po procesu míchání (ošetření kyselinou, síťovací reakce, modifikace povrchu, přidavek nanočástic). Přehled použitých způsobů síťování a síťovacích činidel pro zlepšení kompatibility mezi škrobem a PVA je uveden v tab. 2 [17]. Nejúspěšněji komerčně vyráběným biodegradabilním materiálem na bázi škrobu je Mater-Bi od firmy Novamont. Tento materiál obsahuje až 60 % škrobu a přírodních aditiv, 40 % modifikovaného PVA a plastifikátorů [16].

Tab. 2: Přehled způsobů síťování a síťovacích činidel pro zlepšení kompatibility mezi škrobem a PVA [17].

Síťovací činidlo/metoda síťování	Výsledný vliv na směs TPS/PVA
Kyselina poly(ethylen-co-akrylová)	Zvýšení pevnosti v tahu a prodloužení
Glutaraldehyd	Zvýšení pevnosti v tahu, snížení rozpustnosti
Hexamethoxymethylmelamin	Zvýšení pevnosti v tahu, snížení rozpustnosti
Kyselina boritá	Zvýšení pevnosti v tahu a snížení prodloužení, vyšší tepelná stabilita
Epichlorhydrin	Zvýšení modulu pružnosti, snížení teploty skleného přechodu
UV vytvrzení	Zvýšení pevnosti v tahu, snížení absorpce vody

3.3 Technologie výrob biodegradovatelných fólií na bázi škrobu

Pro mísení TPS jsou používány dvě hlavní techniky, zpracování extruzí a zpracování odléváním z roztoku na válec. Pro výrobu v průmyslovém měřítku se používá proces extruze. Při extruzi se používají i dva extrudéry, kdy je v prvním jednošnekovém želatinován škrob, následně se převádí do druhého dvoušnekového extrudéru, kde je zpracovávána druhá složka směsi (schématické znázornění – obr. 10). Zpracování škrobu s plastifikátorem v extrudéru je vhodný způsobem pro získání želatinovaného škrobu. Škrobové granule jsou vlivem vysokých střižných sil narušené a působící tlak zvyšuje teplotu varu, a tak je možné pracovat při vyšších teplotách pro rychlé a úplné rozrušení škrobových granulí [29]. Během extruze je vlivem teploty a vysokých sil zničena krystalinita škrobu a vniká kontinuální amorfní hmota. TPS může být dále zpracováván vyfukováním fólií, nebo tvarováním do požadovaných tvarů [24].



Obr. 10: Schématické znázornění kombinace jednošnekového a dvoušnekového extrudéru [29].

Pro přípravu vyfukovaných fólií musí být materiál na bázi škrobu smísen s jiným polymerem vykazujícím nízkou viskozitu, jako je polyvinylalkohol a vyšším množstvím glycerolu (30 hm. %), aby se překonala špatná pevnost a roztažnost taveniny surového škrobu [41].

Při zpracování z roztoku/disperze se výsledný produkt získává odléváním. Nejprve se připraví škrob, plastifikátor a další složky směsi do vodní suspenze, která je následně zahřívána a dojde k želatinaci škrobu. Směs je odlévána na rovný povrch a dostatečně vysušena. Teplota zahřívání směsi může výrazně ovlivnit vlastnosti TPS. Teplota zahřívání vykazuje vyšší vliv na degradaci škrobu než doba zahřívání. Mnoho přírodních polymerů a také biologicky odbouratelných přírodních polymerů je rozpustných nebo dispergovatelných ve vodě. Proto je pro výrobu směsných materiálů zajímavá možnost využití právě roztokové/disperzní metody. Metoda odlévání je běžně využívána v laboratořích k výzkumu chování škrobu, želatinace, plastifikace, termomechanických vlastností z termoplastického škrobu, ale pro výrobu ve větším, průmyslovém měřítku není praktická [20, 24].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály a chemikálie

- Škrob – Soltex NP1 - nemodifikovaný pšeničný škrob - Amylon, a.s.
- Polyvinylalkohol – Sloviol R 16% - 16% (hm.) roztok PVA ve vodě, $M_n=103\,000$ g/mol (stanoveno metodou dynamického rozptylu světla) – Fichema s.r.o.
- Glycerol – 99,5 %, kvalita p.A., $M=92,09$ g/mol, $\rho=1,25$ g/cm³ – Fichema s.r.o.
- Kyselina citronová – bezvodá, čistá, $M=192,13$ g/mol – Penta s.r.o.
- Destilovaná voda

4.2 Příprava polymerních folií

Folie byly připraveny metodou odlévání. Bylo připraveno šest kompozic, lišících se ve složení a poměrech zastoupených složek nebo ve způsobu úpravy. Z každé kompozice byl vždy vybrán jeden nejlepší systém, který byl následně využit pro přípravu další kompozice. Složení připravených systému je zaznamenáno v tab. 3 a 4.

Tab. 3: Soupis připravených hlavních kompozic vzorků s jejich poměrovým zastoupením ve směsi.

	Název vzorku	Škrob : PVA [hm. : hm.]	Glycerol [hm. % vůči škrob/PVA]	Kyselina citronová [hm. % vůči škrob/PVA]
1.	SGL20	1 : 0	20	-
	SGL30	1 : 0	30	-
	SGL40	1 : 0	40	-
	SGL50	1 : 0	50	-
2.	SPGL20	1 : 1	20	-
	SPGL30	1 : 1	30	-
	SPGL40	1 : 1	40	-
3.	SPGL20CA5	1 : 1	20	5
	SPGL20CA10	1 : 1	20	10
	SPGL20CA20	1 : 1	20	20
4.	S3P7GL20CA5	3 : 7	20	5
	S3P7GL20CA10	3 : 7	20	10
	S3P7GL20CA20	3 : 7	20	20
5.	SPGL20CA5_lis	1 : 1	20	5
	SPGL20CA10_lis	1 : 1	20	10
	SPGL20CA20_lis	1 : 1	20	20
6.	S3P7GL20CA5_lis	3 : 7	20	5
	S3P7GL20CA10_lis	3 : 7	20	10
	S3P7GL20CA20_lis	3 : 7	20	20

Tab. 4: Souhrn procentuálního zastoupení složek v připravených směsích hlavních kompozic.

	Název vzorku	Obsah škrobu [hm. %]	Obsah PVA [hm. %]	Obsah glycerolu [hm. %]	Obsah kyseliny citrónové [hm. %]
1.	SGL20	83,3	-	16,7	-
	SGL30	76,9	-	23,1	-
	SGL40	71,4	-	28,6	-
	SGL50	66,7	-	33,3	-
2.	SPGL20	41,7	41,7	16,6	-
	SPGL30	38,5	38,5	23	-
	SPGL40	35,7	35,7	28,6	-
3.	SPGL20CA5	40	40	16	4
	SPGL20CA10	38,5	38,5	15,3	7,7
	SPGL20CA20	35,7	35,7	14,3	14,3
4.	S3P7GL20CA5	22,2	51,9	22,2	3,7
	S3P7GL20CA10	21,4	50	21,4	7,2
	S3P7GL20CA20	20	46,7	20	13,3
5.	SPGL20CA5_lis	40	40	16	4
	SPGL20CA10_lis	38,5	38,5	15,3	7,7
	SPGL20CA20_lis	35,7	35,7	14,3	14,3
6.	S3P7GL20CA5_lis	22,2	51,9	22,2	3,7
	S3P7GL20CA10_lis	21,4	50	21,4	7,2
	S3P7GL20CA20_lis	20	46,7	20	13,3

Roztok PVA byl zahřát na teplotu 95 °C a míchán na magnetické míchačce při 200 ot./min po dobu 20 min. Škrob s glycerolem a destilovanou vodou (3% roztok škrobu v destilované vodě) byl míchán pod refluxní aparaturou za 300 ot./min při laboratorní teplotě po 10 min. Škrob je vhodné do vody přidávat postupně, aby se netvořily shluky a roztok byl dříve zhomogenizován. Škrobový roztok byl následně zahříván na 65 °C při 200 ot./min, kdy docházelo k pomalému gelovatění. Gelovatěním se zrna škrobu rozpadnou a dojde k amorfizaci suspenze. K roztoku škrobu byl postupně přidán roztok PVA. Směs byla zahřívána na 80 °C při stejných otáčkách a přidána kyselina citrónová. Výsledná směs byla míchána při 95 °C, 150 ot./min po dobu 20 min. Snížení rychlosti míchání bylo provedeno pro zachování dlouhých polymerních řetězců, pro dosažení lepších pevností v tahu. A poté byla směs míchána při 80 ot./min a laboratorní teplotě 20 min do vzniku gelovitěho charakteru. Vzduchové bubliny byly odstraněny za použití vakua ve vakuové sušárně. Vakuace probíhala 5–10 min, při delším odsávání vzduchu vznikala již příliš viskózní hmota.

Vzniklý viskózní, gelovitý roztok byl nalit na předehřátou (60 °C) formu a sušen v atmosférické sušárně s odtahem vzduchu při 60 °C po dobu 24 hod. Díky těmto podmínkám sušení došlo k rychlému odpaření přidávané vody.

Vybrané folie byly po vysušení lisovány při teplotě 130 °C na lisu Fontijne Press LabEcon 300.

Připravené filmy byly vloženy do uzavíratelných polyethylenových sáčků a skladových při laboratorní teplotě.

4.3 Metody a podmínky charakterizace

4.3.1 Stanovení střední molekulové hmotnosti polyvinylalkoholu – Sloviolu R

Střední molekulová hmotnost PVA byla stanovena pomocí dynamického rozptylu světla (DLS) na přístroji DynaPro Nanostar, WYATT, se sodíkovým laserem o vlnové délce 663 nm při 25 °C. Akviziční čas byl nastaven na 4 s, počet akvizic 20. Vzorek roztoku PVA byl měřen ve zředěné oblasti (0,4% roztok PVA ve vodě). Vzorek byl před měřením přefiltrován přes 0,2 µm filtr pro odstranění nečistot.

4.3.2 Stanovení tepelné stability

Tepelná stability byla měřena pomocí termogravimetrické analýzy přístrojem TGA Discovery od firmy TA Instruments. Pro analýzu byly připraveny vzorky s hmotností v rozmezí 5 až 10 mg. Jednotlivé vzorky byly vloženy na platinové pánvičky a postupně měřeny v inertní dusíkové atmosféře s rychlostí ohřevu 10 °C/min do 600 °C.

4.3.3 Analýza molekulární struktury směsí

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací byla použita pro analýzu molekulární struktury připravených směsí. Měření infračervených spekter bylo provedeno na přístroji Tenzor 27, Bruker s rozlišením 4 cm⁻¹ a počtem skenů 32. Byla použita ATR – technika úplného odrazu na fázovém rozhraní vzorku a krystalu (diamant) i transmisní technika. Pro měření v transmisním módu byl nastavený spektrální rozsah 4 000–400 cm⁻¹ a při technice ATR 4 000–600 cm⁻¹.

4.3.4 Stanovení mechanických vlastností

Pro stanovení základních mechanických vlastností byla provedena zkouška tahem. Byla stanovována pevnost v tahu a prodloužení při přetržení. Tahová zkouška byla provedena na univerzálním testovacím zařízení Zwick Roell Z010. Pro měření byla použita měřicí hlava do 500 N, šroubovací čelisti do 2,5 N. Pro měření byly připraveny vzorky ve formě pásků dlouhé 150 mm a široké 10 mm. Tloušťka vzorku byla vždy stanovena z pěti míst vzorku a z těchto hodnot byla vypočtena průměrná tloušťka aritmetickým průměrem. Výchozí vzdálenost upínacích čelistí byla 100 mm. Pro zajištění napnutí a pevného uchycení vzorku v čelistech bylo nastaveno předpětí o síle 0,05 N. Testování probíhalo rychlostí deformace 100 mm/min při laboratorní teplotě. Měření bylo ukončeno při přetržení vzorku. Všechny vzorky byly testované 7 dní po jejich přípravě.

4.3.5 Charakterizace mikrostruktury vzorku

Struktura připravených folií byla pozorována pomocí optického polarizačního mikroskopu – Olympus BX50 s upřesněním na konfokálním rastrovacím mikroskopu LEXT OLS 3000, Olympus. Byla pozorována především lomová plocha vzorků. Lomová plocha byla získána křehkým lomem při zlomení po zkřehnutí v kapalném dusíku. Na optickém mikroskopu byla

pozorována lomová plocha na odraz. Na konfokálním mikroskopu bylo měřeno v konfokálním módu.

4.3.6 Stupeň nabotnění a rozpustnosti škrobových filmů

Prostřednictvím stupně botnění a rozpustnosti byla zjednodušeně hodnocena schopnost degradace vybraných vzorků ve vodném prostředí. Vysušené filmy byly zváženy a ponořeny do 40 ml destilované vody při laboratorní teplotě. Po 1 h, 24 h, 168 h byly vzorky vyndány z destilované vody (byla z povrchu vzorku odsáta voda) a zváženy. Z této hodnoty byl stanoven stupeň nabotnění (DS) jako:

$$DS = \frac{(W_c - W_0)}{W_0}, \quad (1)$$

kde W_c je hmotnost vzorku po absorpci vody, W_0 je hmotnost původního suchého vzorku.

Následně byly vzorky opět vysušeny v atmosférické sušárně při 60 °C po 24 h, do konstantní hmotnosti. Z výsledné hmotnosti suchého vzorku byl vypočten stupeň rozpustnosti (S):

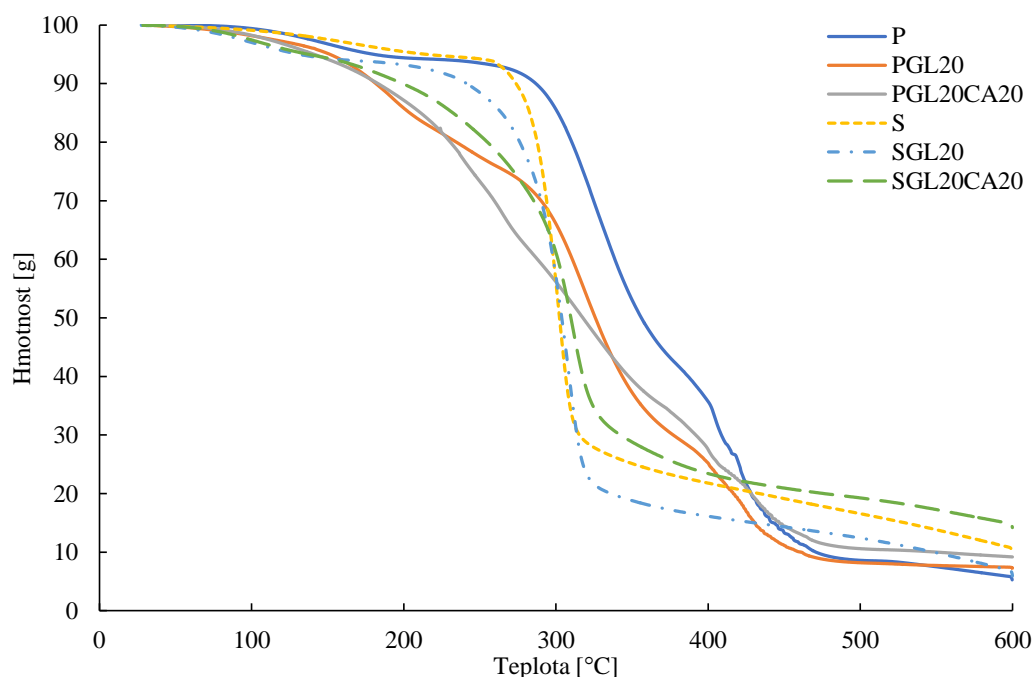
$$S = \frac{(W_0 - W_d)}{W_0}, \quad (2)$$

kde W_d je hmotnost vysušeného vzorku po absorpci vody, W_0 je hmotnost původního suchého vzorku [37].

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Stanovení tepelné stability

Charakteristické termogravimetrické (TG) křivky čistého PVA (P), škrobu (S) bez přídavku a s přídavkem plastifikátorů jsou zobrazeny v obr. 11.

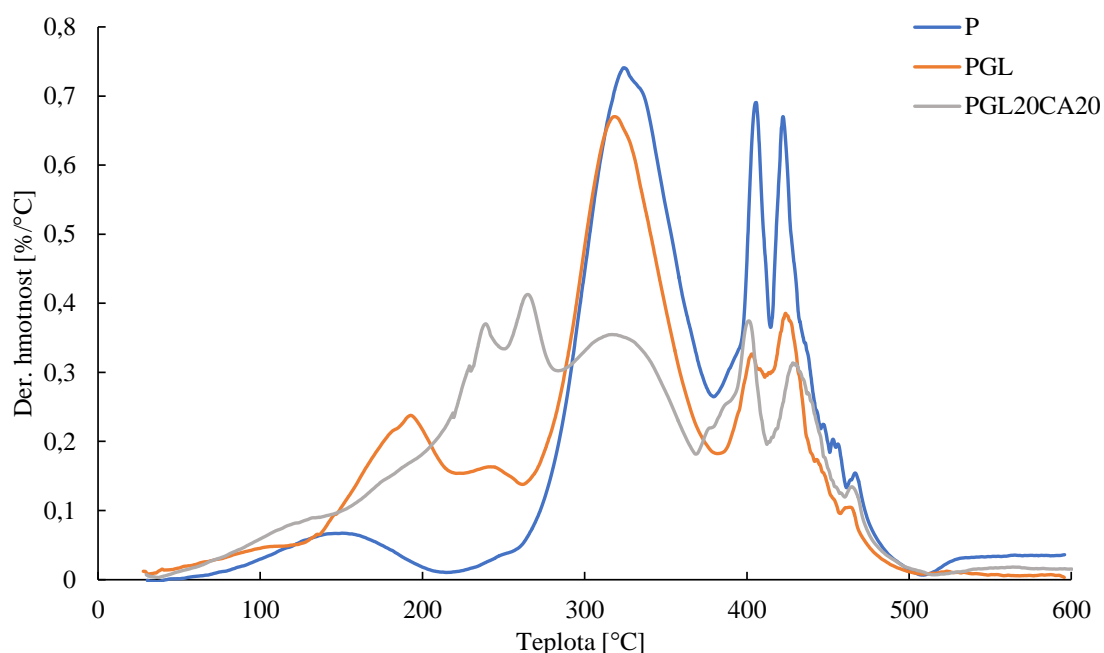


Obr. 11: Teplotní závislost hmotnosti vzorků P (čistý PVA), PGL20 (PVA s 20 hm. % glycerolu vůči PVA), PGL20CA20 (PVA s 20 hm. % glycerolu a 20 hm. % kyseliny citronové vůči PVA), S (čistý škrob), SGL20 (škrob s 20 hm. % glycerolu vůči škrobu), SGL20CA20 (škrob s 20 hm. % glycerolu a 20 hm. % kyseliny citronové vůči škrobu).

Čistý PVA vykazuje dvoustupňový rozklad (obr. 11, 12). Nejprve dochází ke ztrátě volně vázané vody (okolo 100 °C) a následně kolem 300 °C k tvorbě těkavých degradačních produktů s maximem při 320 °C. Druhý krok začíná u 360 °C a během něho dochází k tepelnému rozkladu na nízkomolekulární uhlovodíky. Tato fáze rozkladu končí přibližně při 475 °C. TG křivka PVA po přidání glycerolu (vzorek PGL20) vykazuje třístupňový rozklad. V prvním kroku mezi 100 °C a 250 °C (maximum při 190 °C) dochází k vyššímu poklesu hmotnosti o 18 % ve srovnání s čistým PVA. Nejprve dochází ke ztrátě volně vázané vody a následně přísluší první krok migraci glycerolu. Zbývající kroky jsou obdobné jako u PVA. Přidáním kyseliny citronové (vzorek PGL20CA20) dochází ke změně tvaru TG křivky (tento rozdíl je lépe patrný z derivované formy křivky na obr. 12) v porovnání se vzorkem P a PGL20. Dochází ke třístupňovému rozkladu. V prvním kroku mezi 100 °C a 260 °C (maximum při 237 °C) je výraznější pokles hmotnosti o 6,5 % proti PGL20, o 23 % proti PVA. Tyto výraznější poklesy hmotnosti u PGL20 a PGL20CA20 jsou způsobeny úbytkem plastifikátorů ze směsi. Přidání kyseliny citronové snížilo celkovou hmotnostní ztrátu a zvýšilo procento zbytkové hmotnosti při 600 °C o 3,5 % proti čistému PVA. Z derivovaných křivek vzorků PGL20, PGL20CA20 na obr. 12 je patrné, že v prvním kroku,

kdy docházelo k migrování plastifikátorů, jsou křivky rozštěpené na dva píky. Toto rozštěpení na dva píky je pozorováno i u posledních kroků rozkladu vzorků P, PGL20 a PGL20CA20. Posun a charakter píku prvního rozkladného kroku je přisuzován nerovnoměrné migraci plastifikátorů.

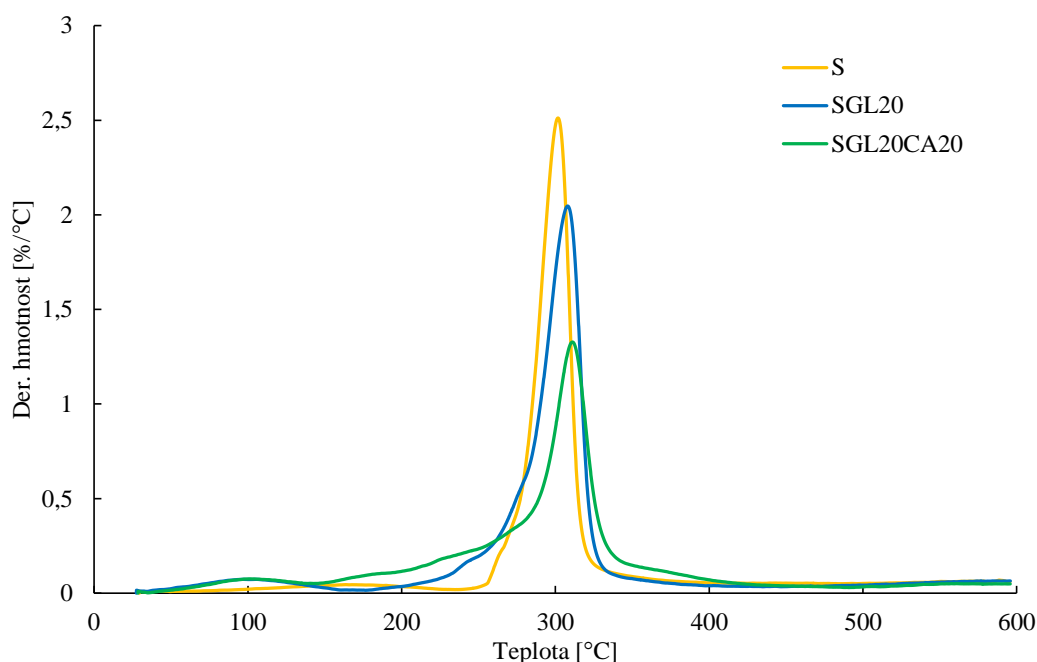
Kyselina citronová (folie PGL20CA20) mohla způsobovat síťovací reakce mezi řetězci PVA a tím zvýšila termickou stabilitu, posunula maximální rozkladnou teplotu prvního kroku ze 190 °C na 237 °C v porovnání s PGL20, snížila celkovou hmotnostní ztrátu a zvýšila procento zbytkové hmotnosti při 600 °C o 3,5 % proti čistému PVA. Veškerá kyselina citronová nezreagovala s PVA, ale také reagovala s glycerolem a působila ve směsi jako plastifikátor.



Obr. 12: Derivovaná teplotní závislost hmotnosti vzorků P (čistý PVA), PGL20 (PVA s 20 hm. % glycerolu vůči PVA), PGL20CA20 (PVA s 20 hm. % glycerolu a 20 hm. % kyseliny citronové vůči PVA).

Škrob vykazoval na TG křivce jednostupňový rozklad. Nejvyšší ztráta hmotnosti nastala mezi 260 °C až 317 °C s maximem 302 °C. Přídavek glycerolu (SGL20) způsobil o 5 % větší pokles hmotnosti při 250 °C ve srovnání s čistým škrobem. A začáteční teplotu rozkladu posunul na 235 °C s konečnou teplotou 320 °C, jak je zaznamenáno na derivovaných TG křivkách na obr. 13. Přídavkem kyseliny citrónové (SGL20CA20) dojde k poklesu hmotnosti o 11,5 % oproti čistému škrobu a o 6,5 % ve srovnání s SGL20. Počáteční rozkladná teplota činí 276 °C a konečná 329 °C. Nejnižší hmotnostní ztráta při 600 °C byla pozorovaná u vzorku SGL20CA20 a to o 5 % proti čistému škrobu. To nasvědčuje přítomnosti esterových vazeb mezi řetězci škrobu způsobených kyselinou citronovou. Nejvyšší celkovou hmotnostní ztrátu vykazoval vzorek SGL20, o 3,5 % vyšší ztráta proti čistému škrobu. Jak je zaznamenáno na derivovaných křivkách, v přítomnosti glycerolu a kyseliny citrónové dochází vždy k posunu maximální rozkladné teploty, což potvrzuje vyšší tepelnou stabilitu vzorku SGL20 a SGL20CA20 proti S. Zároveň je vidět, že čistý škrob (S) termostabilní až do

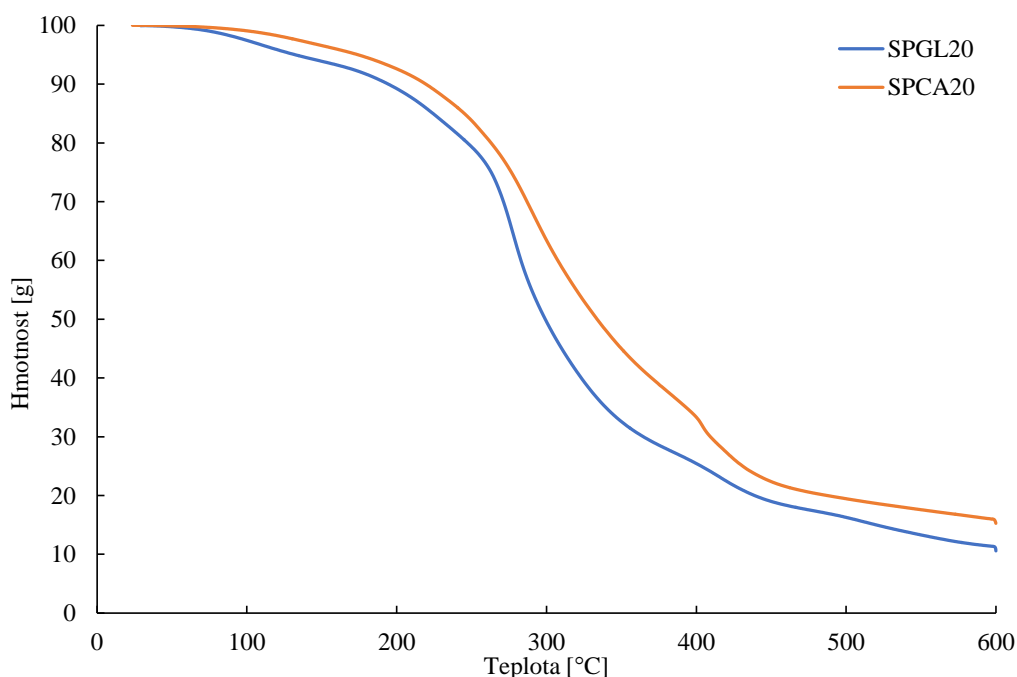
260 °C. U vzorků SGL20 a SGL20CA20 je mírná postupná ztráta hmotnosti již v okolo 200 °C způsobená migrací plastifikátorů.



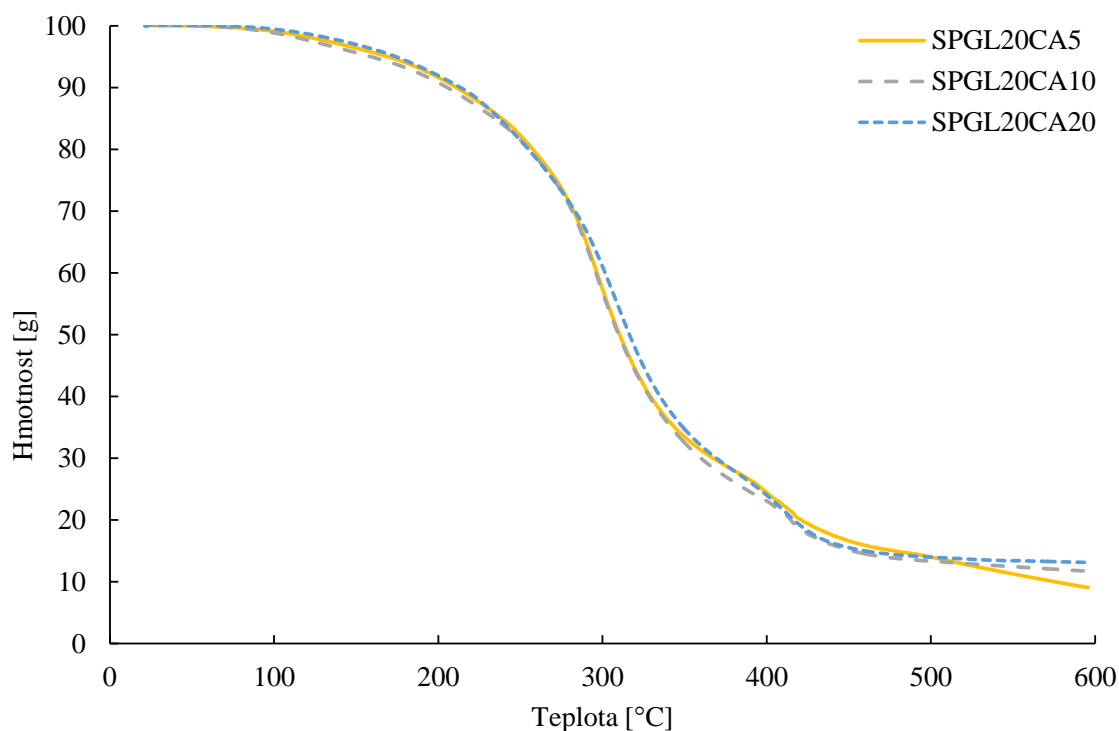
Obr. 13: Derivovaná teplotní závislost hmotnosti vzorků S (čistý škrob), SGL20 (škrob s 20 hm. % glycerolu vůči škrobu), SGL20CA20 (škrob s 20 hm. % glycerolu a 20 hm. % kyseliny citronové vůči škrobu).

Směsný vzorek ternárního systému obsahující škrob a PVA plastifikovaný glycerolem (SPGL20) vykazoval třístupňový rozklad. První krok nastal při 190 až 246 °C, druhý následoval 256 až 379 °C a třetí při 393 až 455 °C. První krok přísluší migraci glycerolu, degradaci škrobu a PVA. Na konci druhého kroku při 246 °C je znatelnější pokles hmotnosti u vzorku SPGL20 o 15,5 % v porovnání s čistým škrobem a PVA při stejné teplotě. Tento rozdíl poukazuje na odbourávání glycerolu. Ve druhém kroku dojde k termickému rozkladu na nízkomolekulární uhlovodíky. Fólie ze škrobu a PVA (obsahující nebo neobsahující glycerol) s přidavkem kyseliny citronové vykazovaly dvoustepňový rozklad. U vzorku bez obsahu glycerolu (SPCA20) nastala počáteční teplota rozkladu okolo 215 °C, v prvním kroku nastalo maximum ztráty hmotnosti při 288 °C, ve druhém při 404 °C. Konečná teplota rozkladných procesů byla při 473 °C. U filmů obsahující glycerol (SPGL20CA20) byla maximální teplota prvního rozkladného kroku posunuta na 309 °C, druhý krok započal při 391 °C s maximem při 414 °C. Konečná teplota rozkladu nastala při 480 °C. Porovnáním procentuálního podílu zbytkové hmotnosti při 600 °C u vzorku SPGL20 (11 %), SPCA20 (16 %) a SPGL20CA20 (13 %) je zřejmé, že kyselina citronová zvyšuje tepelnou stabilitu folií. Vysvětlením může být zesílení vlivem esterifikační reakcí hydroxylových skupin polymerů s kyselinou citronovou a tvorba silné vodíkové vazby mezi PVA a škrobem prostřednictvím kyseliny citronové, které způsobí i posun počáteční rozkladné teploty k vyšším hodnotám. Avšak v přítomnosti glycerolu může určité množství kyseliny citronové reagovat s glycerolem a částečně znemožnit zesílení, čímž se vysvětluje snížení procentuální zbytkové hmotnosti. Domníváme-li se, že zesílení a tvorba vodíkových vazeb bude s rostoucí koncentrací kyseliny citronové stoupat, lze odvodit, že i tepelná stabilita se bude zvyšovat.

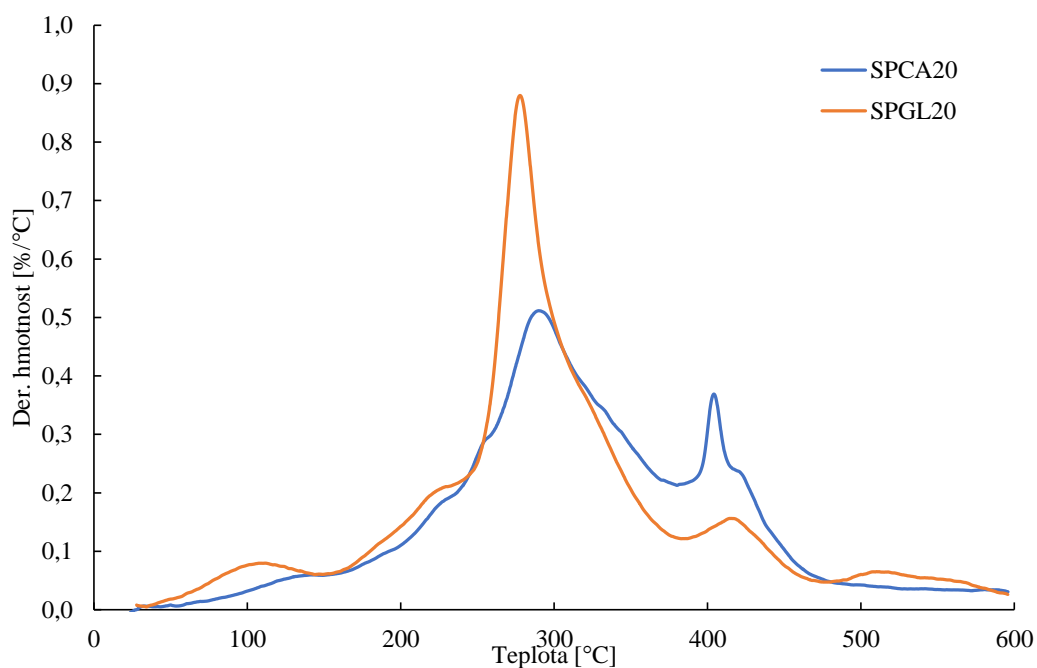
Čím vyšší bude koncentrace kyseliny citronové (vzorky SPGL20CA5, SPGL20CA10, SPGL20CA20), tím více molekul bude vázaných na polymerní řetězce a zvýší procentuální podíl zbytkové hmotnosti při 600 °C. Tento předpoklad může být potvrzen, avšak rozdíly jsou velmi malé v rozmezí 4 %. Záznam TG křivek ternárních a kvaternárních systému je na obr. 14 a 15, derivované TG křivky jsou zobrazeny na obr. 16 a 17. Z derivovaných TG křivek směsných vzorků na bázi PVA a škrobu je zřejmé, že ternární směsi SPGL20 a SPCA20 podléhají degradaci při nižších teplotách, protože maximální rozkladná teplota prvního kroku je nižší v porovnání v kvaternárními systémy SPGL20CA5, SPGL20CA10 a SPGL20CA20. Zároveň lze vyčíst, že u SPCA20 dojde k menší ztrátě hmotnosti v tomto kroku a až ve druhém kroku k větší ztrátě hmotnost v porovnání s ostatními vzorky. Protože ve směsi SPCA20 nebyl přítomný glycerol, veškeré množství kyseliny citronové zde mohlo podléhat reakci s polymerními řetězci škrobu a PVA, případný zbytek ve směsi působil jako plastifikátor. U kvaternárních směsí již část kyseliny citronové podléhala i reakci s glycerolem, což způsobilo vyšší ztrátu hmotnosti v prvním kroku proti ternárnímu systému SPCA20. U vzorku SPGL20CA5 a SPGL20CA10 je první rozkladný krok obdobný. SPGL20CA20 vykazuje posun maximální rozkladné teploty prvního kroku k vyšším hodnotám a snížení hmotnostní ztráty v tomto kroku v porovnání s SPGL20CA5 a SPGL20CA10. Můžeme se domnívat, že v SPGL20CA20 je vyšší počet esterových vazeb, které způsobují vyšší tepelnou stabilitu materiálu.



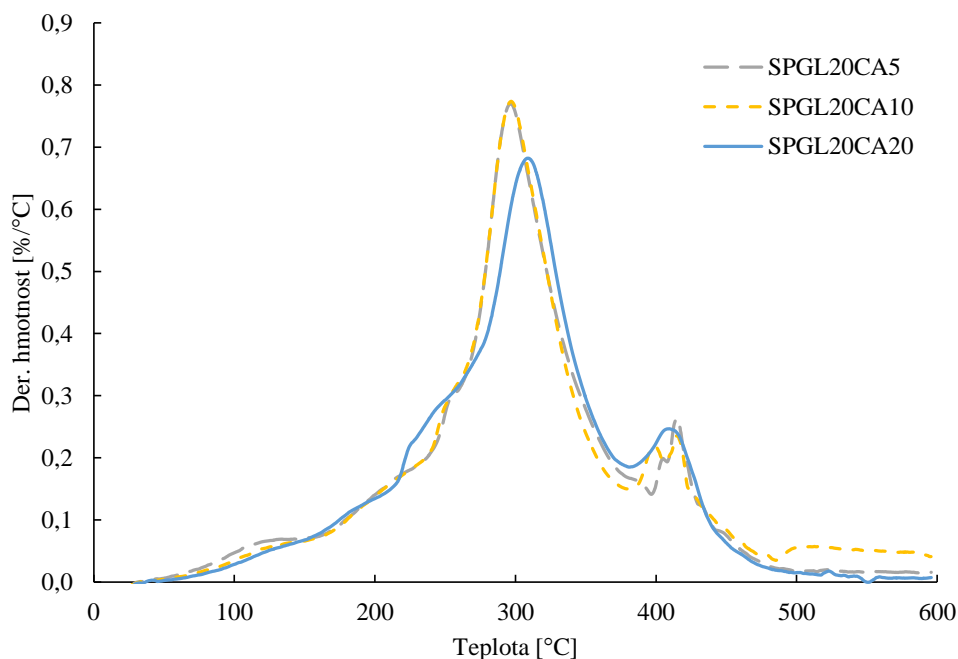
Obr. 14: Teplotní závislost hmotnosti vzorků ternárních systémů SPGL20 (hmotnostní poměr škrobu ku PVA je 1 : 1 s přidavkem 20 hm. % glycerolu vůči škrobu a PVA), SPCA20 (hmotnostní poměr škrobu ku PVA je 1 : 1 s přidavkem 20 hm. % kyseliny citronové vůči škrobu a PVA).



Obr. 15: Teplotní závislost hmotnosti vzorků kvaternárního systému (složení vzorků zaznamenáno v tab. 3 a 4).

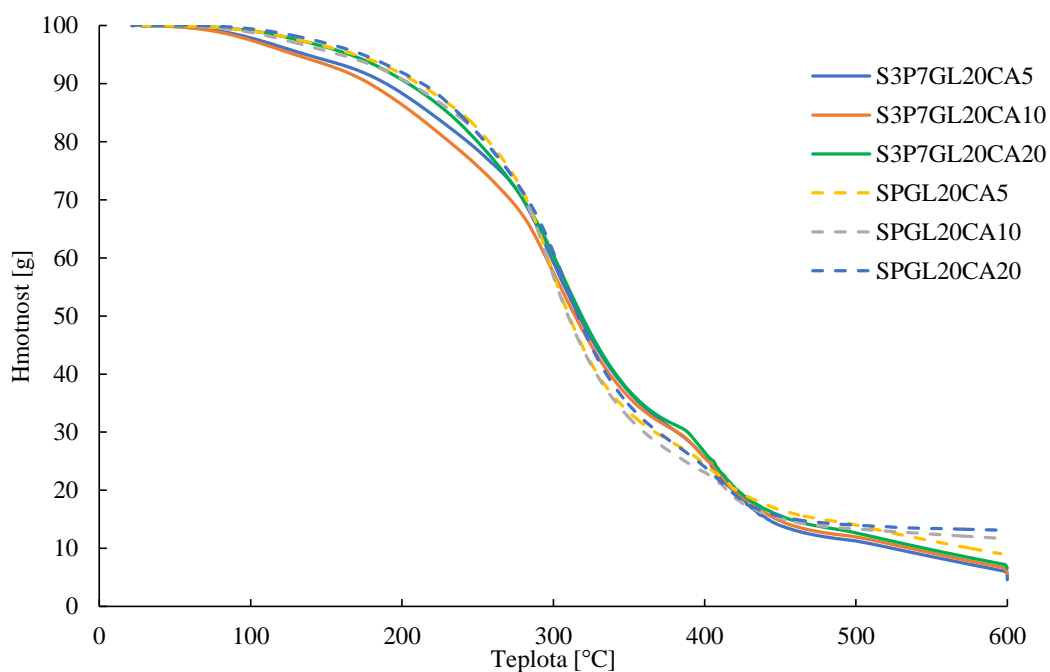


Obr. 16: Derivovaná teplotní závislost hmotnosti vzorků ternárních systémů SPGL20 (hmotnostní poměr škrobu ku PVA je 1 : 1 s přidavkem 20 hm. % glycerolu vůči škrobu a PVA), SPCA20 (hmotnostní poměr škrobu ku PVA je 1 : 1 s přidavkem 20 hm. % kyseliny citronové vůči škrobu a PVA).



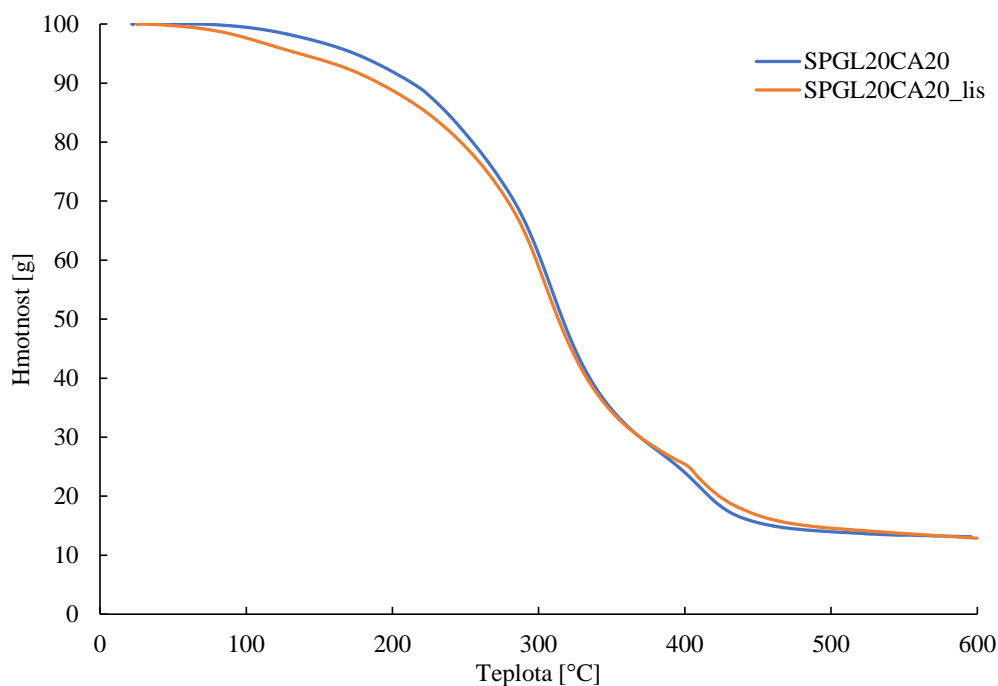
Obr. 17: Derivovaná teplotní závislost hmotnosti vzorků kvaternárního systému (složení vzorků zaznamenáno v tab. 3 a 4)

U vzorků obsahující vyšší podíl PVA než škrobu (S3P7GL20CA5, S3P7GL20CA10 a S3P7GL20CA20) byly naměřeny TG křivky vykazující souhlasný charakter jako u vzorků obsahující poměrově shodné zastoupení PVA a škrobu (obr. 18). Pozorovaný rozdíl v procentuální zbytkové hmotnosti při 600 °C, která je v průměru o 7 % nižší, je způsoben vyšším obsahem PVA. Toto tvrzení je podloženo procentuálními rozdíly zbytkové hmotnosti při 600 °C filmů PGL20CA20 a SGL20CA20, kdy je zaznamenán rozdíl 6 %.



Obr. 18: Teplotní závislost hmotnosti vzorků kvaternárního systému (složení vzorků zaznamenáno v tab. 3 a 4).

Kvaternární vzorky dodatečně tepelně upravené lisování nevykazovaly odlišné TG křivky oproti neupraveným ekvivalentním vzorkům. Pro příklad je na obr. 19 uvedeno porovnání vzorku SPGL20CA20 nelisovaného a po lisování. Bylo předpokládáno, že dodatečnou tepelnou úpravou filmů při 130 °C by mohlo dojít k dosíťování. Z měření termické stability však nelze předpokládat, že úpravou filmů při teplotě 130 °C došlo ke zvýšení tepelné stability filmů vlivem zvýšené tvorby vodíkových vazeb, síťovacím reakcím. A také se lze domnívat, že při lisování nedocházelo k tepelné degradaci připravených filmů, protože zobrazené křivky na obr. 19 jsou kvalitativně obdobné.



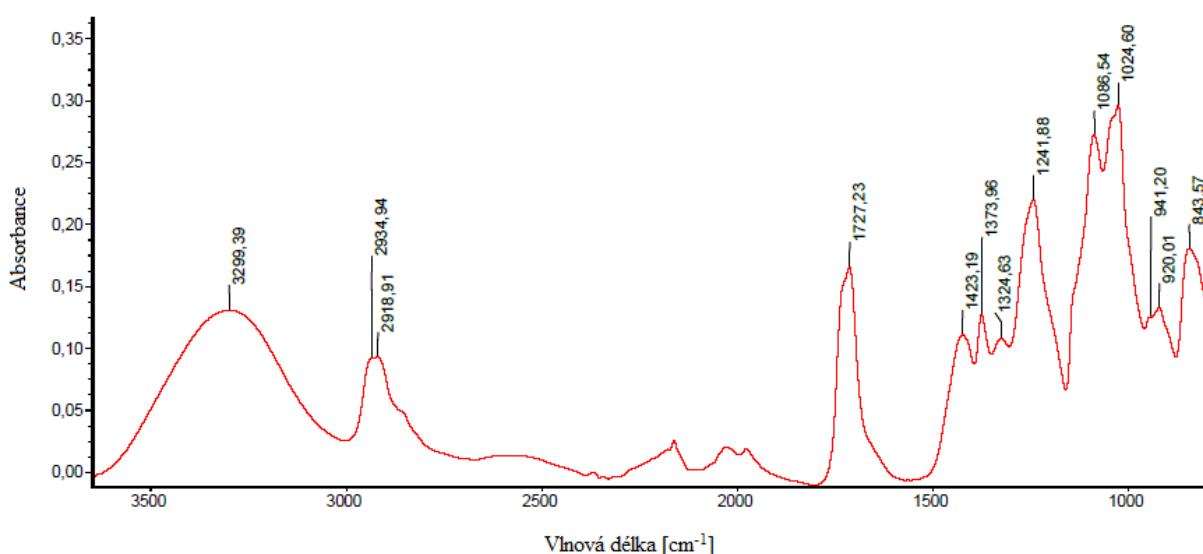
Obr. 19: Teplotní závislost hmotnosti kvaternárního nelisované folie SPGL20CA20 a lisované folie SPGL20CA20_lis (složení vzorků zaznamenáno v tab. 3, tab. 4).

Obecně je zřejmé, že nedocházelo k výraznějším posunům konečných teplot rozkladu PVA a škrobu v závislosti na použitém plastifikátoru. Vysvětlením může být, že plastifikátory vzhledem k menší molekulové hmotnosti snadno difundují mezi polymerními řetězci a nejsou vázány dostatečně silnými vazbami na polymer, jako jsou kovalentní vazby v polymerním řetězci. Proto dojde k migraci plastifikátoru ze vzorku dříve než k samotné degradaci polymeru. Plastifikátory se podílejí na celkové termické stabilitě polymerů v závislosti na jejich samotné struktuře a molekulové hmotnosti. Jak je zřejmé srovnáním ternárních systémů SPGL20 a SPCA20, glycerol s menší molekulovou hmotností bude polymerem migrovat snadněji než kyselina citronová. Pozorovaný celkový nižší pokles hmotnosti v přítomnosti kyseliny citronové u obou polymerů jak škrobu (vzorek SGL20CA20), tak PVA (PGL20CA20), lze přisuzovat možnému zesíťování a tvorbě vodíkové vazby mezi molekulami polymerů, které by způsobilo zvýšení tepelné stability. U kvaternárních systémů se lze domnívat, díky posunu maximální rozkladné teploty prvního degradačního kroku, že mohlo dojít při rostoucí koncentraci kyseliny citronové k vyššímu množství esterových vazeb při reakci kyseliny citronové s hydroxylovými skupinami polymerů. Kyselina citronová mohla zesíťování způsobovat jen částečně nebo žádné a mohla ve směsích působit také pouze jako

plastifikátor. Toto tvrzení by bylo kompatibilní s naměřenými výraznějšími poklesy hmotnosti okolo 200 °C u vzorků obsahující kyselinu citronovou proti čistým polymerům.

5.2 Analýza molekulární struktury směsí

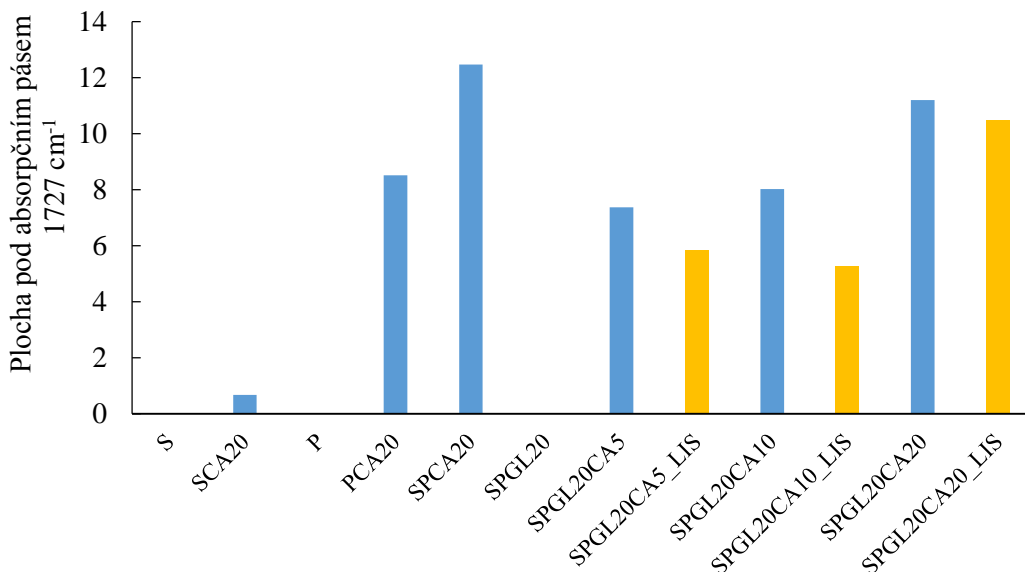
Infračervená spektroskopie (FTIR) byla použita pro ověření stupně zesílení kyselinou citronovou. Pro názornost je uvedeno na obr. 20 spektrum vzorku SPGL20CA20 měřené v ATR módu. Další spektra měřená touto technikou jsou znázorněna v příloze na obr. 31 a 32. Byly pozorovány účinky kyseliny citronové na chemickou strukturu připravených folií. Všechny filmy byly před měřením omyty v destilované vodě, aby se omezily zavádějící výsledky z důvodu přítomnosti nezreagované kyseliny citronové a produkty reakce kyseliny citronové s glycerolem. Naměřené charakteristické pásy, tak mohly být odrazem vzniku esterových vazeb.



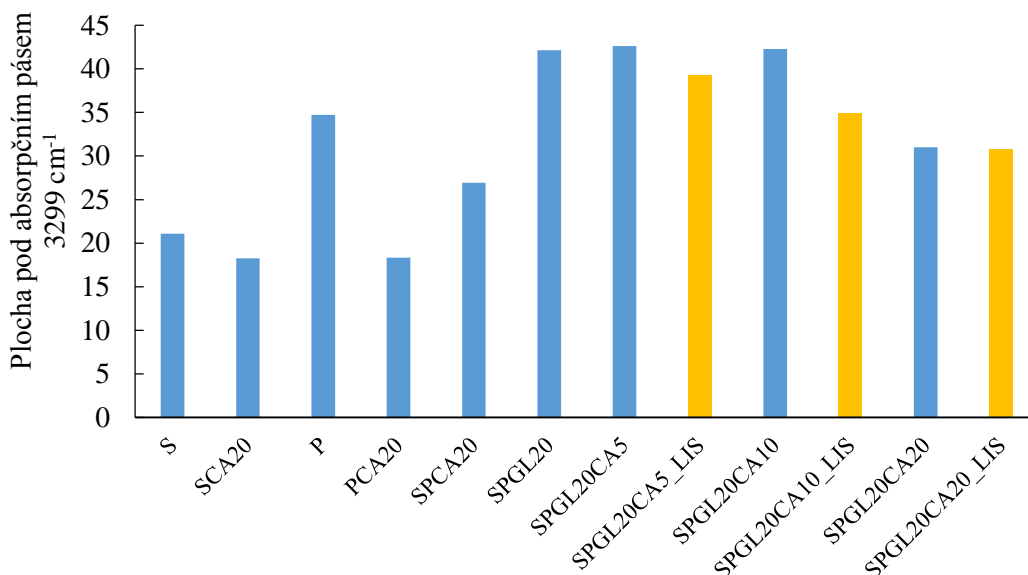
Obr. 20: FTIR spektrum ternárního systému SPGL20CA20 měřené v módu ATR.

Rozštěpené valenční pásy střední intenzity 2 935 cm^{-1} a 2 919 cm^{-1} a pás deformačních vibrací 1 423 cm^{-1} přísluší skupině CH_2 . Pás mimorovinných vibrací 844 cm^{-1} svědčí o přítomnost CH skupin. Rozštěpené pásy 1 087 cm^{-1} a 1 025 cm^{-1} a pás deformačních vibrací 920 cm^{-1} patří etherové vazbě -C-O-C-. Odezva při 1 727 cm^{-1} , se kterou souvisí valenční pás 1 242 cm^{-1} , charakterizuje esterovou vazbu. Široký valenční pás 3 299 cm^{-1} a pás deformačních vibrací 1 325 cm^{-1} přísluší OH skupině.

V přítomnosti kyseliny citronové byl pozorován valenční pás 1 727 cm^{-1} charakterizující esterovou skupinu, která poukazuje na možnost reakce kyseliny citronové s hydroxylovými skupinami polymerů. Je však zřejmé, že ne všechny karboxylové skupiny kyseliny citronové byly esterifikovány, a tak je vrchol 1 727 cm^{-1} koalescenční. Ve spektru škrobu (S) tento valenční pás pozorován nebyl. Ve spektrech PVA (P) byl pozorován podobný valenční pás 1 732 cm^{-1} a pás deformačních vibrací 1 374 cm^{-1} poukazující na aldehydové skupiny. Se zvyšující se koncentrací kyseliny citronové u nelisovaných vzorků rostla plocha pod absorpčním pásem 1 727 cm^{-1} (obr. 21) a současně klesal obsah plochy pod absorpčním pásem 3 299 cm^{-1} (obr. 22).



Obr. 21: Graf závislosti složení vzorku na velikosti plochy pod absorpčním pásem příslušící esterové skupině pro vzorky dle složení v tab.3 a 4.

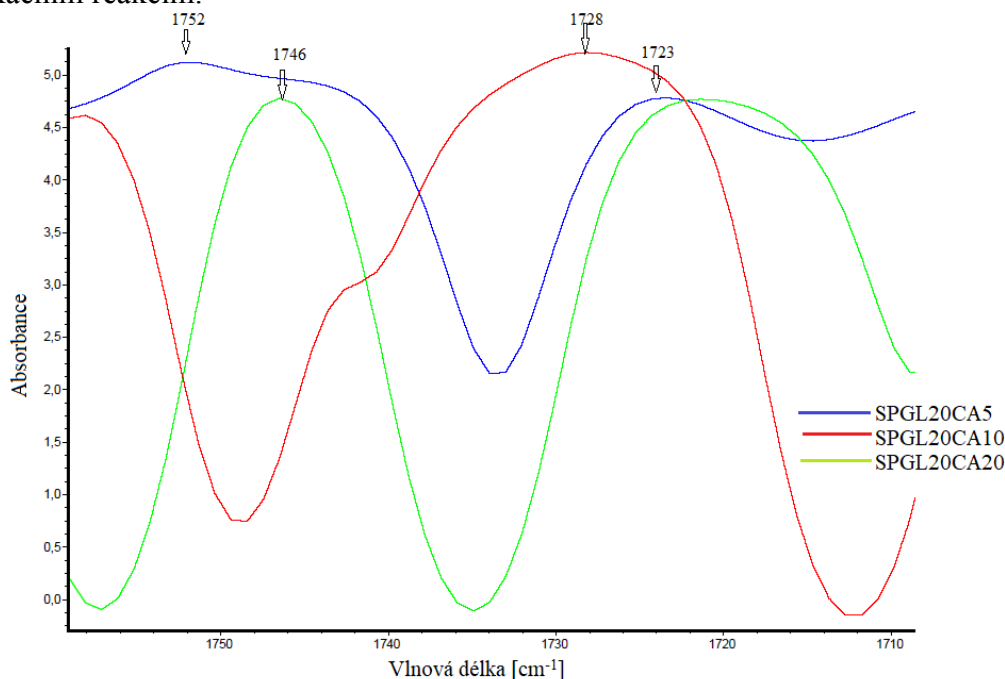


Obr. 22: Graf závislosti složení vzorku na velikosti plochy pod absorpčním pásem příslušící hydroxylové skupině pro vzorky dle složení v tab. 3 a 4.

Pás 1727 cm^{-1} u binárních systémů vzorku obsahující PVA s 20 hm. % kyseliny citronové vůči hmotnosti PVA (vzorek PCA20) má větší obsah plochy pod pásem 1727 cm^{-1} než vzorek obsahující škrob s 20 hm. % kyseliny citronové vůči hmotnosti škrobu (SCA20). Z časových důvodů nebyla provedena měření s použitím vnitřních standardů, kterým by bylo možné kvantitativně zjistit množství proběhlé esterifikace mezi kyselinou citronovou a hydroxylovými skupinami polymerních řetězců. Získané výsledky jsou spíše kvalitativního charakteru. Ze zobrazených transmisních spekter (obr. 23) kvaternárních směsí (SPGL20CA5, SPGL20CA10 a SPGL20CA20 o složení dle tab. 3 a 4) s rostoucí koncentrací kyseliny citronové se lze domnívat, že s přibývajícím množstvím kyseliny citronové by mohlo docházet ke zvýšenému počtu esterových skupin.

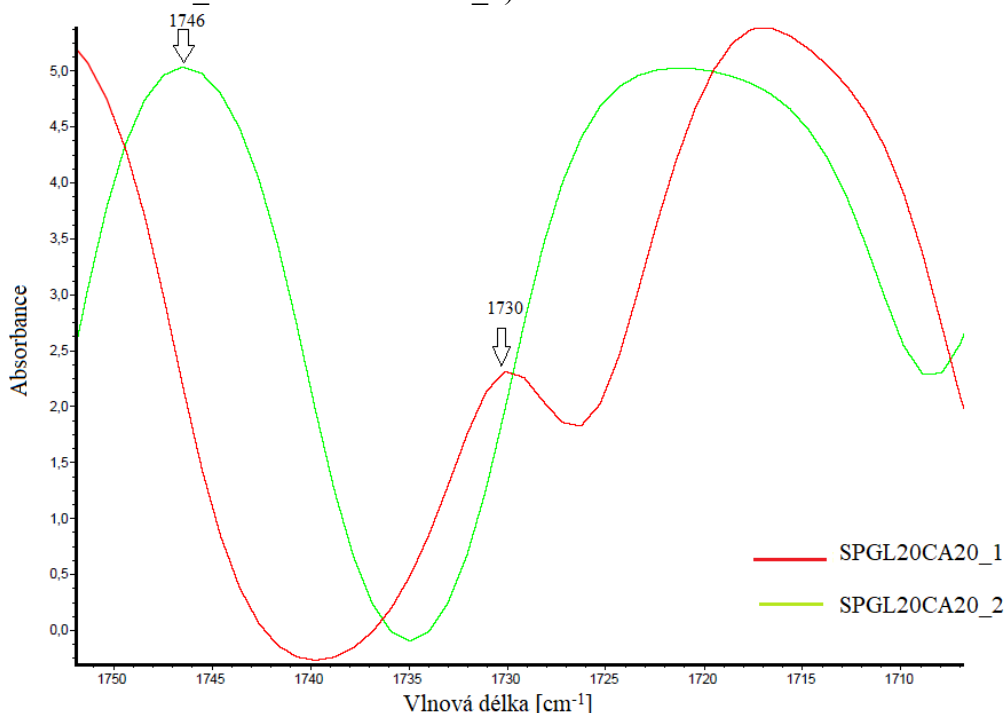
U terciálního systému škrob/PVA/kyselina citronová (SPCA20) byla plocha pod absorpčním pásem $1\,727\text{ cm}^{-1}$ 12,468, v porovnání s kvaternárním systémem škrob/PVA/glycerol/kyselina citronová (SPGL20CA20), který měl plochu pod absorpčním pásem 11,2, je absorpční plocha u SPGL20CA20 menší z důvodu reakce části kyseliny citronové s glycerolem. Nebylo tak v systému přítomné dostatečné množství kyseliny pro reakci se škrobem a PVA. To potvrzuje velikost plochy pod absorpčním pásem vzorku SPGL20CA5, která má velikost 7,377. Zde bylo ve směsi přítomné malé množství kyseliny a tvorba esterových vazeb byla omezená, protože kyselina citronová reagovala s glycerolem nebo působila ve směsi jako změkčovadlo a nezpůsobila síťovací reakce mezi polymerními řetězci škrobu a PVA. Nezaregovaná kyselina citronová a produkty reakce kyseliny citronové s glycerolem byly před měřením odstraněny při omytí destilovanou vodou. Plocha pod absorpčním pásem by měla, co nejlépe odrážet jen skutečnou přítomnost esterových skupin. S rostoucí koncentrací kyseliny citronové v kvaternární směsi při stále konstantních poměrech ostatních složek u nelisovaných vzorků se lineárně zvyšuje plocha pod absorpčním pásem $1\,727\text{ cm}^{-1}$. Více molekul kyseliny citronové je schopných tvořit esterové vazby mezi řetězci škrobu a PVA a zvyšuje se tak stupeň esterifikace (vzorky SPGL20CA5, SPGL20CA10, SPGL20CA20).

Na transmisních spektrech kvaternárních směsí při zvyšující se koncentraci kyseliny citronové (SPGL20CA5, SPGL20CA10 a SPGL20CA20) je patrný posun charakteristických pásů esterových skupin ($1\,745\text{--}1\,725\text{ cm}^{-1}$) k vyšším hodnotám vlnových délek (obr. 23). U vzorku s 5 hm. % kyseliny citronové vůči škrobu a PVA není na transmisních spektrech pás esterových vazeb pozorován, ačkoli na ATR spektrech byl pozorován koalescenční pás $1\,727\text{ cm}^{-1}$. Je patrné, že v kvaternárních směsích musí být použito minimálně 10 hm. % kyseliny citronové vůči obsahu škrobu a PVA, aby docházelo k jejich vzájemným esterifikačním reakcím.



Obr. 23: FTIR spektrum ternárního systému SPGL20CA5, SPGL20CA10 a SPGL20CA20 (složení zaznamenáno v tab.3 a 4) měřené transmisí technikou.

Nejlepším kvalitativním důkazem esterifikace jsou spektra získaná transmisí technikou na obr. 24. Vzorek SPGL20CA20_1 byl připraven běžným postupem. V druhého vzorku SPGL20CA20_2, který měl stejné složení, avšak gelovitý roztok škrobu byl smíchán s PVA při 90 °C a po ochlazení na laboratorní teplotu byl přidán glycerol a kyselina citronová, sušení probíhalo také při laboratorní teplotě. Měřením v transmisním módu je patrné, že u vzorku SPGL20CA20_1 ve spektru je zaznamenán pás vysoké intenzity 1 746 cm⁻¹ patřící esterové skupině. Ve spektru SPGL20CA20_2 je patrný absorpční pás 1 730 cm⁻¹ charakteristický také pro esterovou skupinu. Plocha pod absorpčním pásem 1 730 cm⁻¹ je 1,582 a plocha pod absorpčním pásem 1 746 cm⁻¹ je podstatně větší 59,107. Charakteristický pás 1 770 cm⁻¹ a pásy deformačních vibrací v oblasti 1 355 až 1 286 cm⁻¹ vzorku SPGL20CA20_1 přísluší karboxylovým skupinám kyseliny citronové. Vzorek SPGL20CA20_1 měl plochu pod absorpčním pásem 1 770 cm⁻¹ 25,460. U SPGL20CA20_2 je valenční pás posunutý na 1 754 cm⁻¹ a pásy deformačních vibrací jsou v rozmezí 1 365 až 1 295 cm⁻¹ a plocha pod absorpčním pásem 1 754 cm⁻¹ činí 56,030. Je zřejmé, že při vyšší teplotě přípravy vznikalo více esterových vazeb a přítomnost karboxylových skupin se tak síťováním zmenšovala (vzorek SPGL20CA20_1 než SPGL20CA20_2).



Obr. 24: FTIR spektrum naměřené transmisí technikou poukazující na vznik esterových skupin ve vzorku stejného složení (tab. 3 a 4) bez a s aplikací zvýšené teploty přípravy.

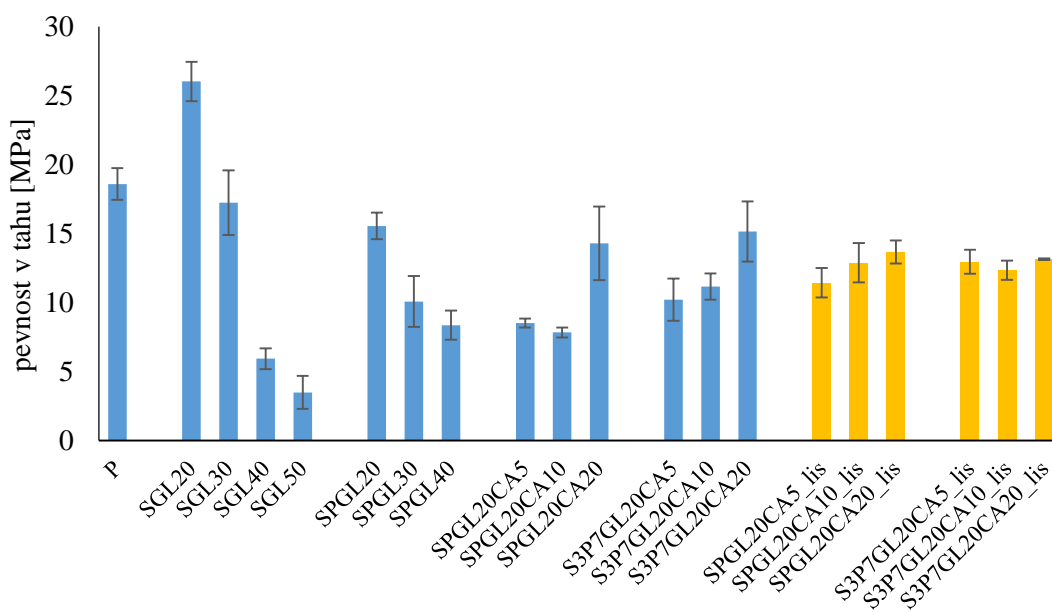
Dále je zřejmé z obr. 22, že SPGL20 vykazoval vyšší obsah absorpční plochy pod pásem 3 299 cm⁻¹ (42,157) z důvodu tří hydroxylových skupin ve struktuře glycerolu v porovnání se vzorkem SPCA20 (velikost plochy charakteristického absorpčního pásu 26,946), kdy kyselina citronová obsahuje jednu hydroxylovou skupinu a tři karboxylové. V porovnání plochy pod absorpčním pásem 3 299 cm⁻¹ vzorku SPGL20, kde byla 42,157, a vzorku SPGL20CA5 s hodnotou 42,64. Nedochozí zde k poklesu množství hydroxylových skupin vlivem esterifikace. Je vidět, že kyselina citronová nemusela způsobovat síťování, ale mohla působit ve směsi jako plastifikátor. Velikost absorpční plochy pod charakteristickým pásem 3299 cm⁻¹

se snižovala s rostoucí koncentrací kyseliny citronové ve směsi (vzorky SPGL20CA5, SPGL20CA10, SPGL20CA20). Vlivem esterifikace docházelo k poklesu množství hydroxylových skupin ve směsi za vzniku esterových vazeb. Toto zjištění je kompatibilní se závěry získanými z charakteristického pásu $1\,727\text{ cm}^{-1}$.

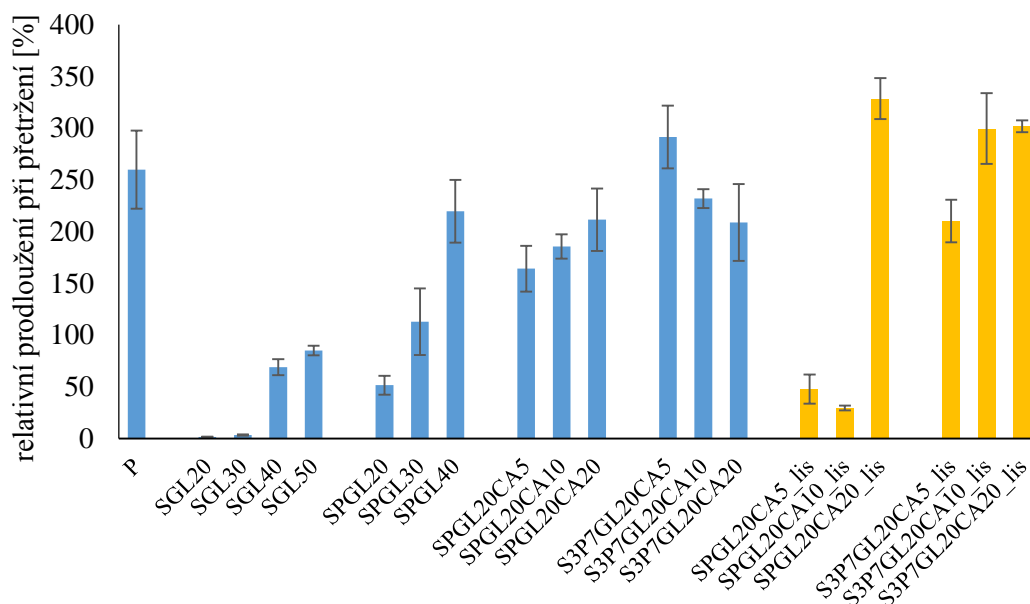
Tepelné zpracování vzorků lisováním nemělo kladný vliv na zvýšení stupně zesítnění. Obsah plochy pod charakteristickými pásy $1\,727\text{ cm}^{-1}$ i $3\,299\text{ cm}^{-1}$ u vzorků po lisování klesá. Během zpracování mohlo dojít k degradaci vzorků. Je pozorovaný pokles obsahu plochy pod charakteristickým pásem $1\,727\text{ cm}^{-1}$ u SPGL20CA5_lis o 21 %, u vzorku SPGL20CA10 o 34 % a u SPGL20CA20_lis o 6,7 % proti nelisovaným ekvivalentním vzorkům. U folií SPGL20CA5 a SPGL20CA10 bylo použito menší množství kyseliny citronové než u vzorku SPGL20CA20, jak je zjištěno z nelisovaných vzorků SPGL20CA5, SPGL20CA10 a SPGL20CA20, přidání nižšího množství kyseliny citronové mohlo způsobit také menší množství esterových vazeb a tyto vazby, pak vlivem teploty při lisování mohly být snáze porušeny. Vyšší počet esterových vazeb způsoboval vyšší tepelnou stabilitu. Došlo také ke snížení hodnot obsahu ploch pod charakteristickým valenčním pásem $3\,299\text{ cm}^{-1}$. U SPGL20CA5_lis došlo k poklesu o 8 %, u SPGL20CA10_lis o 17 % a nejnižší pokles byl zaznamenán u vzorku SPGLCA20CA_lis o 0,6 %. Tyto změny nasvědčují nižšímu množství hydroxylových skupin ve vzorku. Rozdíl obsahu plochy pod absorpčním pásem $3\,299\text{ cm}^{-1}$ může být i v rámci chyby měření zanedbatelný.

5.3 Stanovení mechanických vlastností

Z vyhodnocení deformačních křivek byly zjištěny hodnoty pevnosti v tahu a tažnosti v maximu síly. Tyto hodnoty jsou graficky znázorněny na obr. 25 a obr. 26. Měření byla opakována 10krát a prezentované hodnoty jsou aritmetickým průměrem naměřených hodnot a jejich standardními odchylkami.



Obr. 25: Grafické znázornění naměřených pevností v tahu vzorků o různém složení (viz tab. 3 a 4).



Obr. 26: Grafické znázornění relativního prodloužení při přetržení vzorků o různém složení (viz tab. 3 a 4).

5.3.1 Vliv přídavku glycerolu ve folii na bázi škrobu

Účinek přidání glycerolu zachycují naměřené hodnoty pevností v tahu a relativního prodloužení při přetržení. Filmy s méně než 20 hm. % glycerolu vůči obsahu škrobu nebylo možné měřit, protože nedocházelo k dostatečné plastifikaci škrobu a folie byly po odstranění vody usušením příliš křehké. Proto nebyly pro další měření použity. Zvýšením koncentrace na 20 hm. % glycerolu vůči obsahu škrobu (vzorek SGL20) došlo ke zvýšení pevnosti v tahu na 26 MPa i prodloužení při přetržení na 2 %. Připravená fólie byla flexibilní. Dalším zvýšením na 30 hm. % glycerolu vůči obsahu škrobu (vzorek SGL30) poklesla pevnost v tahu o 34 % a prodloužení při přetržení vzrostlo na 3 %. Při vyšší koncentraci glycerolu vůči obsahu škrobu vykazovaly vzorky sice vysokou tažnost, ale pevnost výrazně poklesla. Plastifikace zde byla velmi výrazná a molekuly škrobu se tak mohly příliš snadno pohybovat. Je tedy zřejmé, že obsah glycerolu ve škrobu je významnou strukturální proměnnou, kterou je možno ovlivňovat deformační vlastnosti připravených binárních směsí.

5.3.2 Vliv přídavku glycerolu ve folii na bázi škrobu a polyvinylalkoholu

Samotný PVA měl pevnost v tahu 19 MPa a tažnost 260 %. Zvýšením jeho obsahu ve směsi se škrobem lze očekávat zlepšení mechanických vlastností.

Obdobné výsledky jako binární škrobové folie vykazovaly i ternární folie na bázi binárních směsí škrobu s PVA. Při hmotnostní koncentraci 20 hm. % glycerolu vůči obsahu škrobu a PVA (vzorek SPGL20) byla pevnost v tahu 16 MPa a relativní prodloužení při přetržení 52 %. Při zvýšení koncentrace glycerolu na 30 hm. % vůči obsahu škrobu a PVA (vzorek SPGL30) poklesla pevnost v tahu o 38 % a prodloužení při přetržení se zvýšilo na 110 %. Dalším přídavkem glycerolu již byla plastifikace výrazná a vzorky vykazovaly tažnost až 219 % při současném snížení pevnosti v tahu na hodnotu 8 MPa (vzorek SPGL40).

Předpokládáme, že glycerol prostřednictvím svých hydroxylových skupin vytváří vodíkové vazby se škrobem a PVA na jejich karbonylových a hydroxylových místech. Protože se jedná

o malé molekuly, efektivně se zvýší volný objem a sníží mezimolekulární síly. Díky tomu se zvýší tažnost filmů. Koncentrace 20 hm. % glycerolu vůči obsahu škrobu (binární systém SGL20) i vůči obsahu škrobu a PVA (ternární systém SPGL20) poskytla foliím nejvyšší pevnost v tahu, a proto byla použita pro přípravu dalších vzorků. Množství glycerolu, které je třeba přidat je vhodné určovat podle konkrétních požadavků na pevnost v tahu a tažnost potřebných pro danou aplikaci.

5.3.3 Účinek přídavku kyseliny citronové

Přídavkem kyseliny citronové, která slouží jako síťovadlo i změkčovadlo, do ternární směsi ze škrobu, PVA s glycerolem (k ternárnímu systému SPGL20 je přidána kyselina citronová v rozdílné koncentraci) dojde k výrazné změně mechanických vlastností. Při koncentraci 5 hm. % kyseliny citronové vůči obsahu škrobu s PVA (vzorek SPGL20CA5) poklesne pevnost v tahu na 8,5 MPa, což je o 47 % méně než byla pevnost v tahu vzorku SPGL20, tedy bez přítomnosti kyseliny citronové. Zvýší se však prodloužení při přetržení na 160 % z původních 52 % vzorku SPGL20. U koncentrace 10 hm. % kyseliny citronové vůči obsahu škrobu a PVA (vzorek SPGL20CA10) je pozorovaný mírný pokles v pevnosti v tahu oproti SPGL20CA5 o 8 %, avšak tažnost se zvýší až na 185 %. Při dalším zvýšení koncentrace kyseliny citronové na 20 hm. % vůči obsahu škrobu a PVA se zvýšila jak pevnost v tahu, tak i tažnost. Pevnost dosahovala 14 MPa a relativní prodloužení při přetržení bylo naměřeno na 210 %. V porovnání s výchozím vzorkem SPGL20 dojde při použití 20 hm. % kyseliny citronové až ke čtyřnásobnému nárůstu tažnosti při zachování skoro totožné pevnosti v tahu. Pevnost v tahu poklesne jen o 13 %.

Kyselina citronová může v kvaternární směsi působit jako plastifikátor nebo i částečně způsobovat zesítnění. Zesítnění propojuje molekuly škrobu a PVA, což může vést k nárůstu maximální deformace v porovnání s nesíťovanými filmy. Reakcí přísad se škrobem a PVA vznikají vodíkové vazby. Reakcí s kyselinou citronovou obsahující jednu hydroxylovou a tři karboxylové skupiny se vytváří pevnější vodíkové vazby v porovnání s glycerolem, který obsahuje tři hydroxylové skupiny. V přítomnosti kyseliny citronové, kdy dochází k esterifikačním reakcím s řetězci polymerů, dojde také k nárůstu pevnosti v tahu. Při nízkých koncentracích kyseliny by však nemuselo dojít k dostatečnému prosíťování celého objemu a kyselina by mohla mít ve směsi spíše plastifikační účinek, což by vysvětlovalo zvýšení tažnosti a snížení pevnosti v tahu u vzorku SPGL20CA5. S nárůstem koncentrace kyseliny citronové ve vzorku SPGL20CA20 lze předpokládat, že by mohlo dojít k poměrně dostatečnému prosíťování celého objemu, ale určitá část kyseliny by zde mohla působit i jako plastifikátor. To by vysvětlovalo nárůst tažnosti při současném zachování obdobné pevnosti v tahu jako u ternárního systému SPGL20, kde kyselina citronová použitá není.

5.3.4 Vliv poměrného zastoupení škrobu a polyvinylalkoholu v kvaternární směsi

Vzhledem k dobrým mechanickým vlastnostem čistých PVA folií lze očekávat zvýšením jeho obsahu ve směsi zlepšení mechanických vlastností i kvaternárního systému. Obsah PVA byl navýšen na 7 hmotnostních dílů vůči 3 hmotnostním dílům škrobu, z původního hmotnostního poměru 1 : 1. Obsah použitého glycerolu zůstal 20 hm. % vůči obsahu škrobu s PVA. Zvyšováním kyseliny citronové z 5 hm. % na 20 hm. % vůči obsahu škrobu a PVA (vzorky

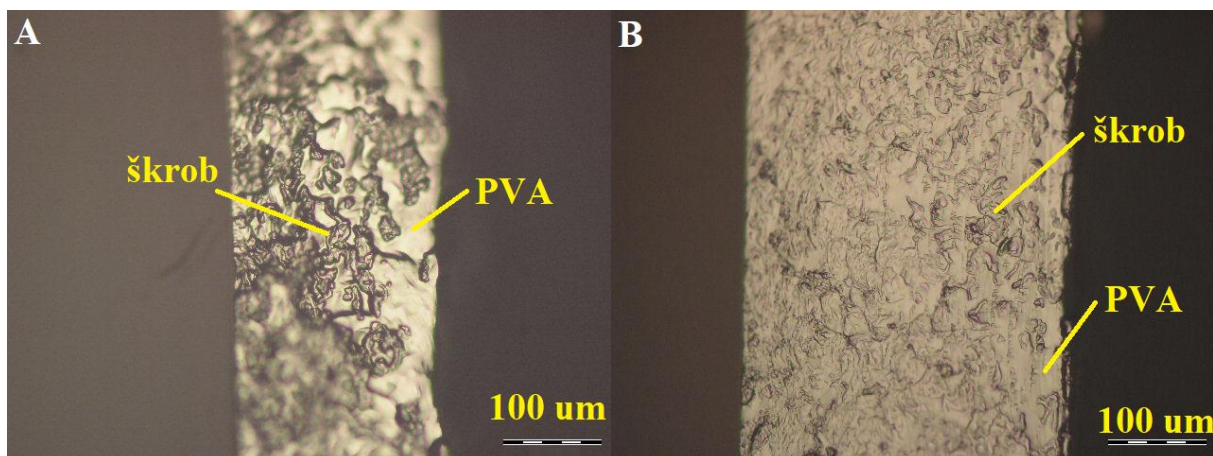
S3P7GL20CA5, S3P7GL20CA10, S3P7GL20CA20) byl pozorován postupný nárůst pevnosti v tahu a současný pokles tažnosti. Tato skutečnost poukazuje na možnost síťování polymerních řetězců škrobu a PVA. Porovnáním kvarterních směsí se souhlasným obsahem škrobu jako PVA (folie SPGL20CA5, SPGL20CA10, SPGL20CA20) a se zvýšených podílem PVA vůči množství škrobu (S3P7GL20CA5, S3P7GL20CA10, S3P7GL20CA20) je potvrzen předpoklad zlepšení mechanických vlastností při vyšším podílu PVA.

5.3.5 Účinek tepelné úpravy připravených vzorků

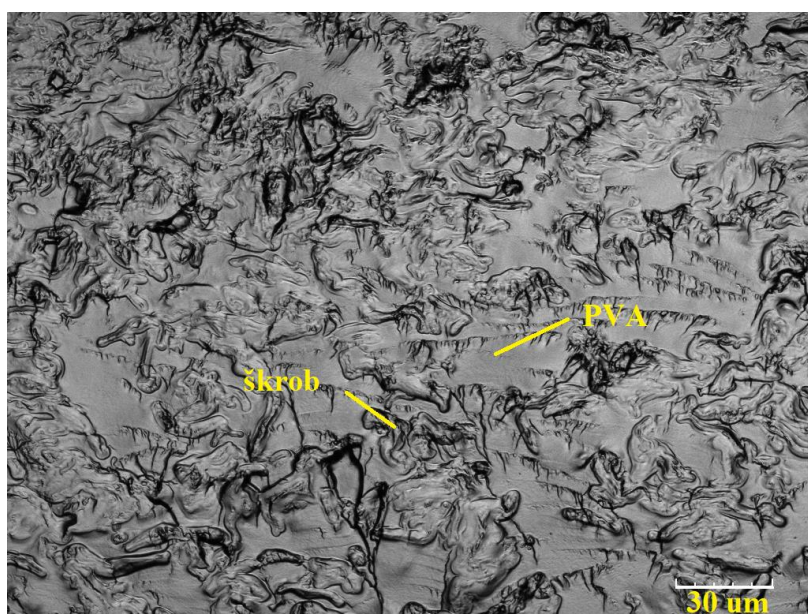
Aplikace zvýšené teploty zvyšuje účinnost zesíťování karboxylovými kyselinami a následně ovlivňuje i vlastnosti výsledného materiálu. Optimálním zesíťováním by mělo dojít k nárůstu pevnosti v tahu proti nelisovaným vzorkům. Vyšší, než potřebná teplota poškodí molekuly škrobu a PVA, které způsobí pokles pevnosti v tahu. Zvýšení pevnosti v tahu je pozorováno u vzorků SPGL20CA5, SPGL20CA10, S3P7GL20CA5, S3P7GL20CA10, kdy je vyjma posledního pozorován výrazný pokles tažnosti, který je při zvýšené pevnosti očekávatelný. U S3P7GL20CA10 došlo i k nárůstu tažnosti. U SPGL20CA20 a S3P7GL20CA20 je patrný pokles pevnosti v tahu a zároveň zvýšení tažnosti. Pokles pevnosti u obou vzorků je v rámci chyby měření, takže jej lze zanedbávat. Je uvažováno, že dosíťováním kyselinou citronovou nereaguje tolik jejích molekul s glycerolem, a tak glycerol může lépe působit jako plastifikátor a povede ke zvýšení tažnosti při současném zachování nebo i zvýšení pevnosti v tahu. Kyseliny citronové, která nepodléhá esterifikačním reakcím, zde působí také jako plastifikátor. Dle předešlého měření TGA je zřejmé, že by nemělo docházet k degradačním reakcím škrobu a PVA. Dále také mohlo při lisování dojít k morfologickým změnám.

5.4 Charakterizace mikrostruktury vzorku

Vzhledem k různé hydrofilicitě jednotlivých komponent byly v kvaternárních směsích pozorovány heterogenity škrobu a PVA (obr. 28 a 29). Oblasti heterogenní struktury byly následně charakterizovány pomocí konfokální laserové rastrovací mikroskopie v konfokálním módu (CLSM) (obr. 29). Nelisované vzorky vykazovaly hrubý povrch s viditelnou nekompatibilitou PVA a škrobu, lisované vzorky měly hladký povrch. V důsledku přítomnosti plastifikátorů měla i nelisovaná připravená folie hladší strukturu. Plastifikátor snižuje intermolekulární síly a zvýší mobilitu řetězců, čímž se zlepšuje pružnost, tažnost folií a získá se lepší struktura a rovnoměrnější dispergace termoplastifikovaného škrobu ve filmu. Obr. 27 zachycuje vliv plastifikátoru na strukturu lomových ploch neplastifikovaného binárního systému SP na bázi škrobu a PVA v hmotnostním poměru 1 : 1 a vzorku kvaternárního systému SPGL20CA20 o složení viz tab. 3 a 4. Z lomových ploch vzorku SPGL20CA20 lze vyčíst rovnoměrnou dispergaci termoplastifikovaného škrobu v PVA (obr. 28). Škrobové domény byly rozlišně nabídnuté ostatními složkami směsi. Je patrné, že síťování probíhalo spíše na povrchu škrobu.



Obr. 27: Snímky z optického mikroskopu: A – příčný řez folie bez přísady plastifikátorů SP na bázi škrobu a PVA, B – příčný řez folie SPGL20CA20 (hmotnostní podíl škrobu ku PVA je 1 : 1 s přísadou 20 hm. % glycerolu a 20 hm. % kyseliny citronové vůči škrobu a PVA).



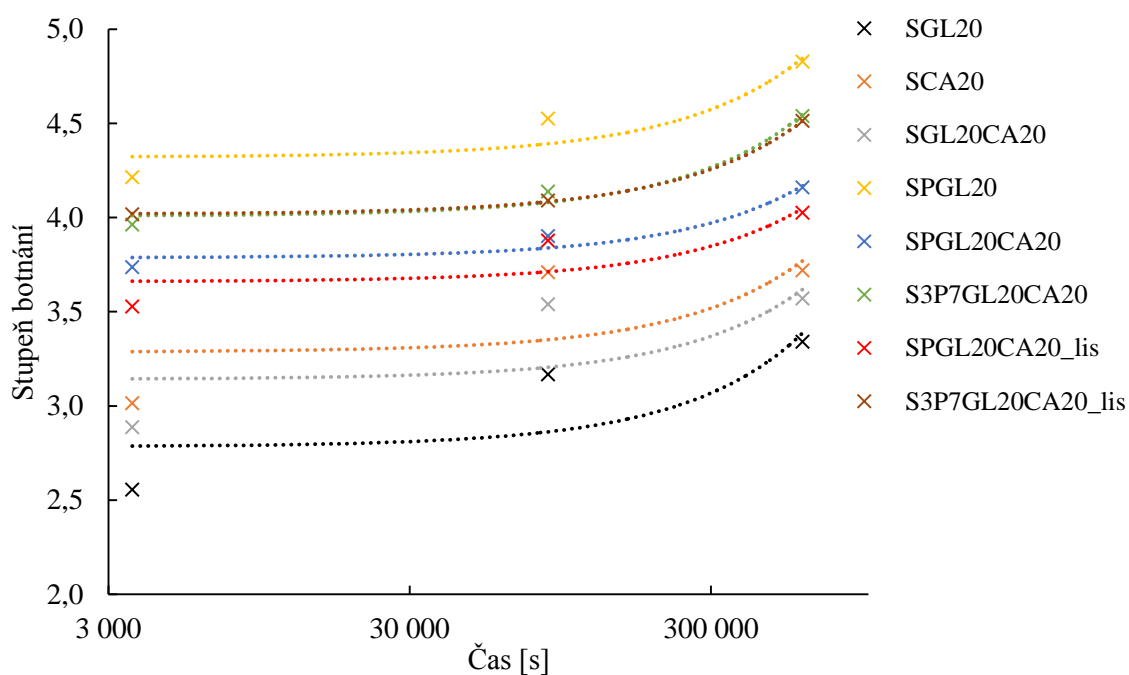
Obr. 28: CLSM snímek příčného řezu vzorku SPGL20CA20 (hmotnostní podíl škrobu ku PVA je 1 : 1 s přísadou 20 hm. % glycerolu a 20 hm. % kyseliny citronové vůči škrobu a PVA).

5.5 Stupeň botnání a rozpustnosti připravených materiálů

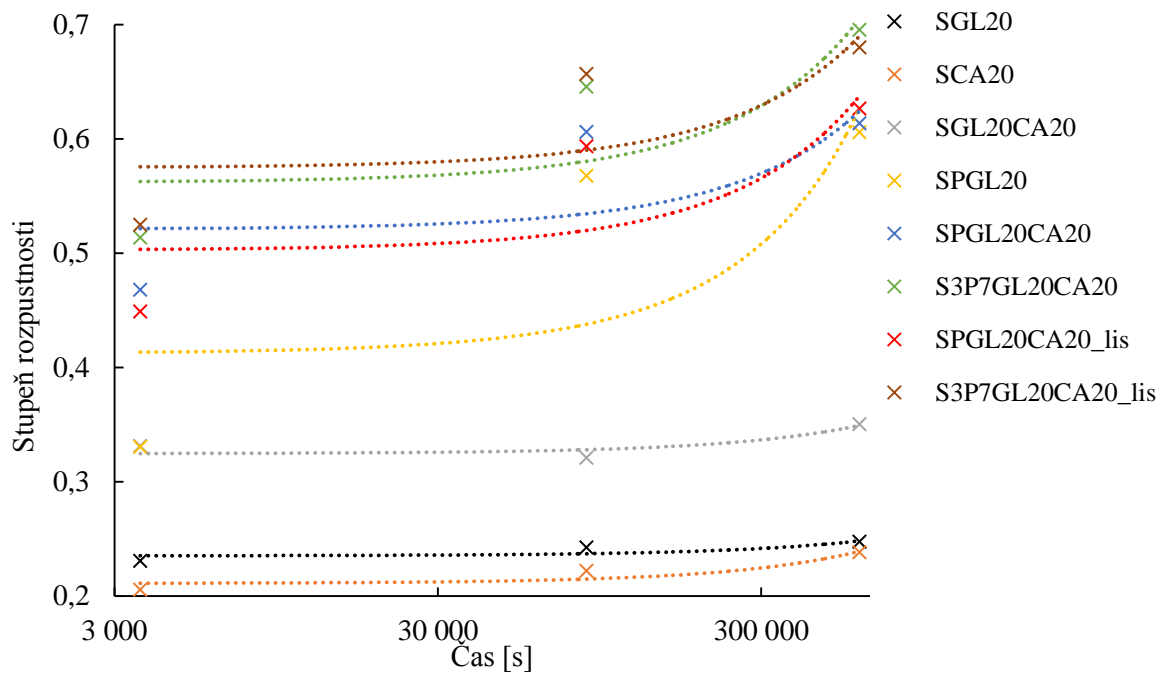
Schopnost hydrolytického rozkladu a kapacita absorpce vody jsou jedny z nejdůležitějších vlastností biologicky rozložitelných materiálů. Absorpce vody dosahuje rovnováhy po 12 hodinách [42]. Proto měření byla provedena v úseku 1 h, 24 h a 168 h (přesné hodnoty záznamu z měření jsou v tab. 6). Rozdíly mezi naměřenými hodnotami po 24 h a 168 h jsou v řádu desetin. Za předpokladu, že škrob v destilované vodě za laboratorní teploty botná a rozpouští se je velmi málo, bylo očekáváno, že náhradou jistého množství škrobu hydrofilním PVA by mělo se současným zlepšením mechanických vlastností také dojít ke zvýšení rozpustnosti a schopnosti botnání. Díky předpokladu, který naznačují předchozí měření TGA, FTIR a tahový test, že by kyselina citronová mohla způsobit tvoření zesítené sktruktury mezi škrobem a PVA, by docházelo k nižší absorpci vody systémem. Kyselina

citronová by měla funkci plastifikátoru, síťovacího a esterifikačního činidla. Potom by stupeň esterifikace, zesítnění souvisel se stupněm nabotnění. Vzroste-li stupeň esterifikace, zesítnění, klesne stupeň nabotnění. A tak by bylo možné použitím kyseliny citronové regulovat schopnost rozkladu folií pro požadovanou aplikaci.

Úvaha je potvrzená (obr. 30 a 31) srovnáním vzorků binárního systému (obsahující škrob a 20 hm. % glycerolu vůči obsahu škrobu bez kyseliny citronové) SGL20 s ternárním systémem po přidavku 20 hm. % kyseliny citronové vůči obsahu škrobu SGL20CA20 a ternárního systému (obsahující škrob a PVA v hmotnostním poměru 1 : 1 s 20 hm. % glycerolu vůči obsahu polymerů) SPGL20 s kvaternárním systémem obdobného složení s přidavkem 20 hm. % kyseliny citronové vůči obsahu polymerů SPGL20CA20. SGL20CA20 vykazuje nižší hodnoty stupně nabotnění a nižší rozpustnost než SGL20, protože kyselina citronová poskytuje silnější vazby ve srovnání s glycerolem. Stupeň nabotnění klesal se snížením volného objemu v kombinaci s tvorbou vodíkových můstků a esterové vazby mezi škrobem, PVA a přísadami. Folie obsahující vyšší koncentraci PVA vykazují vyšší stupeň rozpustnosti. Vzorky upravené lisováním se chovaly při měření obdobně, jako nelisované. Rozdíl výsledných hodnot stupně botnění i rozpustnosti lisovaných a nelisovaných folií kvaternárních systémů je v řádech desetin. Takový rozdíl je zanedbatelný v rámci chyby měření.



Obr. 29: Časová závislost stupně botnění vybraných fóliových materiálů (složení dle tab.3, 4).



Obr. 30: Časová závislost stupně rozpustnosti vybraných fóliových materiálů (složení dle tab. 3, 4).

6 ZÁVĚR

Cílem této práce byla příprava série více komponentních směsí na bázi pšeničného škrobu, glycerolu, polyvinylalkoholu a dalších environmentálně benigních aditiv za účelem nalezení alespoň kvalitativních vztahů mezi obsahem jednotlivých komponent a mechanickými vlastnostmi výsledných materiálů. Jako modifikační aditivum byla zvolena kyselina citronová. Připravené směsi byly zpracovány do fólií, na kterých byla provedena měření mechanických vlastností a pozorována fázová struktura.

Měření tepelné stability byly zaznamenány nižší celkové hmotnostní ztráty při 600 °C u ternárních a kvaternárních směsí obsahující kyselinu citronovou ve svém složení. Tato skutečnost naznačila možnost vzniku zesíťovaných struktur prostřednictvím kyseliny citronové. S rostoucí koncentrací kyseliny citronové bylo více molekul vázáno na polymerní řetězce škrobu a PVA a mírně se tak zvýšil procentuální podíl zbytkové hmotnosti. Lze se domnívat, že glycerol s menší molekulovou hmotností difundoval mezi polymerními řetězci matrice rychleji než kyselina citronová, což může být jedním z důvodů zvýšené tepelné stability těchto směsí. Ternární směsi na bázi škrobu a PVA podléhaly degradaci při nižších teplotách než kvaternární.

Dle FTIR spektroskopie byla kvalitativně prokázána schopnost esterifikace mezi kyselinou citronovou a hydroxylovými skupinami polymerních řetězců škrobu a PVA. Je pravděpodobné, že část molekul kyseliny citronové reagovala také s přítomným glycerolem, což omezilo schopnost její reakce s řetězci škrobu a PVA. Je uvažováno, že s rostoucí koncentrací kyseliny citronové v kvaternárním systému byla navýšena přítomnost esterových vazeb.

S rostoucím množstvím glycerolu v binárním (škrob plastifikovaný glycerolem) i ternárním (škrob a PVA s glycerolem) systémem se zvyšovala tažnost se současným poklesem pevnosti v tahu. Glycerol efektivně snižuje mezimolekulární síly, čímž se zvýší tažnost. Nejlepších mechanických vlastností dosahují kvaternární systémy. V kvaternárním systému s nárůstem koncentrace kyseliny citronové došlo ke zvýšení tažnosti, při současném malém poklesu pevnosti v tahu. Tento jev vysvětluje částečné síťování a také plastifikační účinek kyseliny v kombinaci s glycerolem. Zvýšení tažnosti s malým poklesem pevnosti v tahu nastalo i vzorků s vyšším obsahem PVA.

Morfologie lomových ploch vykazovala separaci složek, přičemž inkluze škrobu byly, vlivem plastifikátorů, v PVA dispergovány rovnoměrně.

Měřeními stupně botnání a rozpustnosti bylo zjištěno, že lze kyselinou citronovou, která způsobuje zesíťování, regulovat schopnost rozkladu kvaternárních systémů pro výrobu fólií specifických požadavků.

Bylo nalezeno složení fólií, které poskytuje požadované vlastnosti obalových materiálů. Bylo prokázáno, že kyselina citronová je vhodným aditivem do směsí obilného škrobu, glycerolu a PVA, protože je schopná síťování i plastifikačního účinku. Zlepšuje mechanické vlastnosti a snižuje rozpustnost směsí. Celkově nejoptimálnějších výsledků dosahují kvaternární směsi. Všechny suroviny, které byly pro přípravu směsí použity jsou biologicky šetrné, netoxické, proto se dá očekávat stejný výsledek i od komplexních fólií. Pro další výzkum by bylo vhodné zaměřením na převedení způsobu zpracování fólií z roztokové metody na termomechanické zpracování v extrudéru pro velkoobjemovou výrobu fólií.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PAN, Yuanfeng, Madjid FARMAHINI-FARAHANI, Perry O'HEARN, Huining XIAO a Helen OCAMPO. An overview of bio-based polymers for packaging materials. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2016, 1(3), 106-113. DOI: 10.21967/jbb.v1i3.49.
- [2] AVÉROUS, Luc a Eric POLLET. Biodegradable Polymers. *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. London: Springer London, 2012, 2012-5-24, 13-39. Green Energy and Technology. DOI: 10.1007/978-1-4471-4108-2_2. ISBN 978-1-4471-4101-3. Dostupné také z: http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-4108-2_2.
- [3] AVELLA, M., E. BONADIES, E. MARTUSCELLI a R. RIMEDIO. European current standardization for plastic packaging recoverable through composting and biodegradation. *Polymer Testing*. 2001, 20(5), 517-521. DOI: 10.1016/S0142-9418(00)00068-4. ISSN 01429418. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941800000684>
- [4] LUCAS, Nathalie, Christophe BIENAIME, Christian BELLOY, Michèle QUENEUDEC, Françoise SILVESTRE a José-Edmundo NAVA-SAUCEDO. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques – A review. *Chemosphere*. 2008, 73(4), 429-442. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.06.064. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653508008333>
- [5] FRITZ, Johann, Uwe LINK a Rudolf BRAUN. Environmental Impacts of Biobased/Biodegradable Packaging. *Starch*. 2001, (53), 105-109. DOI: 10.1002/1521-379X(200104)53:3/4<105::AID-STAR105>3.0.CO;2-I. ISSN 1521-379X.
- [6] CHIPELLINI, Emo, ed. *Environmentally compatible food packaging*. USA: Woodhead Publishing Limited, 2008. ISBN 978-1-84569-194-3.
- [7] BYUN, Youngjae a Young Teck KIM. *Bioplastics for Food Packaging*. 2014. DOI: 10.1016/B978-0-12-394601-0.00014-X. ISBN 10.1016/B978-0-12-394601-0.00014-X.
- [8] PETRUŠ, Josef. Kyselina polymléčná nejen jako biodegradabilní polymer: Kyselina polymléčná nejen jako biodegradabilní polymer. *Chempoint: Vědci pro průmysl a praxi* [online]. Brno: Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, 2018, 02. 12. 2011 [cit. 2018-03-17]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlečna-nejen-jako-biodegradabilní-polymer>.
- [9] BASTIOLI, Catia. Global status of the production of biobased packaging materials. *STARCH-STARKE*. 2001, 8(53), 351-355. DOI: 10.1002/1521-379X(200108)53:8<351::AID-STAR351>3.0.CO;2-R. ISSN 0038-9056.

- [10] RAZA, Zulfiqar Ali, Sharjeel ABID a Ibrahim M. BANAT. Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications. 2018, 126, 45-56. DOI: 10.1016/j.ibiod.2017.10.001. ISSN 09648305.
- [11] KHANNA, Shilpi a Ashok K. SRIVASTAVA. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry*. 2005, 40(2), 607-619. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.01.053. ISSN 13595113. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959204000949>
- [12] CHANPRATEEP, Suchada. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2010, 110(6), 621-632. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2010.07.014. ISSN 13891723. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389172310002525>
- [13] MIKOVÁ, Gizela a Ivan CHODÁK. VLASTNOSTI A MODIFIKÁCIA POLY(3-HYDROXYBUTYRÁTU). Chemické listy. Praha: Česká společnost chemická, 2006. ISSN 0009-2770. Dostupné také z: http://www.chemickelisty.cz/docs/full/2006_12_1075-1083.pdf
- [14] MARK, James E. Polymer data handbook [online]. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2009 [cit. 2018-03-18]. ISBN 01-951-8101-8
- [15] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: Výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [16] CHIELLINI, Emo, Andrea CORTI, Salvatore D'ANTONE a Roberto SOLARO. Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28(6), 963-1014. DOI: 10.1016/S0079-6700(02)00149-1. ISBN 10.1016/S0079-6700(02)00149-1. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670002001491>
- [17] TANG, Xiaozhi a Sajid ALAVI. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*. 2011, 85(1), 7-16. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.01.030. ISSN 01448617. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711000543>
- [18] ŠÁRKA, Evžen, Zdeněk KRULIŠ, Jiří KOTEK, Lubomír RŮŽEK, Jaroslav KOLÁČEK, Kateřina HRUŠKOVÁ a Zdeněk BUBNÍK. Biodegradabilní kompozitní materiály na bázi pšeničného B-škrobu s upotřebením v zemědělství. *Listy cukrovarnické a řepařské*. Praha: VUC, 2011, (12), 402-405. ISSN 1805-9708.
- [19] ŠÁRKA, Evžen a Zdeněk BUBNÍK. Morfologie, chemická struktura, vlastnosti a možnost využití pšeničného B-škrobu. *Chemické Listy*. Praha: Česká společnost chemická, 2010, (104), 318-325. ISSN 1213-7103.

- [20] CARVALHO, Antonio J.F. Starch: Major Sources, Properties and Applications as Thermoplastic Materials. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*. Elsevier, 2008, 321-342. DOI: 10.1016/B978-0-08-045316-3.00015-6. ISBN 9780080453163.
- [21] BEMILLER, James a Roy WHISTLER. *Food Science and Technology, International Series: Starch: Chemistry and Technology*. 3rd edition. Oxford: Academic Press, 2009. ISBN 978-0-12-746275-2.
- [22] VELÍŠEK, Jan. *Chemie potravin*. Vyd. 2. upr. Tábor: OSSIS, 2002. ISBN 80-866-5900-3.
- [23] KODET, Josef a Karol BABOR. *Modifikované škroby, dextriny a lepidla*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1991. ISBN 80-030-0554-X.
- [24] ZHANG, Yachuan, Curtis REMPEL a Derek MCLAREN. Thermoplastic Starch. *Innovations in Food Packaging*. Elsevier, 2014, 2014, , 391-412. DOI: 10.1016/B978-0-12-394601-0.00016-3. ISBN 9780123946010. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123946010000163>
- [25] MA, X. The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*. 2004, 57(2), 197-203. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.04.012. ISSN 01448617. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861704001237>
- [26] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich použití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. V Brně: Vutium, 2011. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [27] KOH, J. Justin, Xiwen ZHANG a Chaobin HE. Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018, 109, 99-113. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.048. ISSN 01418130.
- [28] TAN, I., C.C. WEE, P.A. SOPADE a P.J. HALLEY. Investigation of the starch gelatinisation phenomena in water–glycerol systems: application of modulated temperature differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*. 2004, 58(2), 191-204. DOI: 10.1016/j.carbpol.2004.06.038. ISSN 01448617. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861704002310>
- [29] ST-PIERRE, N., B.D. FAVIS, B.A. RAMSAY, J.A. RAMSAY a H. VERHOOGT. Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*. 1997, 38(3), 647-655. DOI: 10.1016/S0032-3861(97)81176-7. ISSN 00323861.

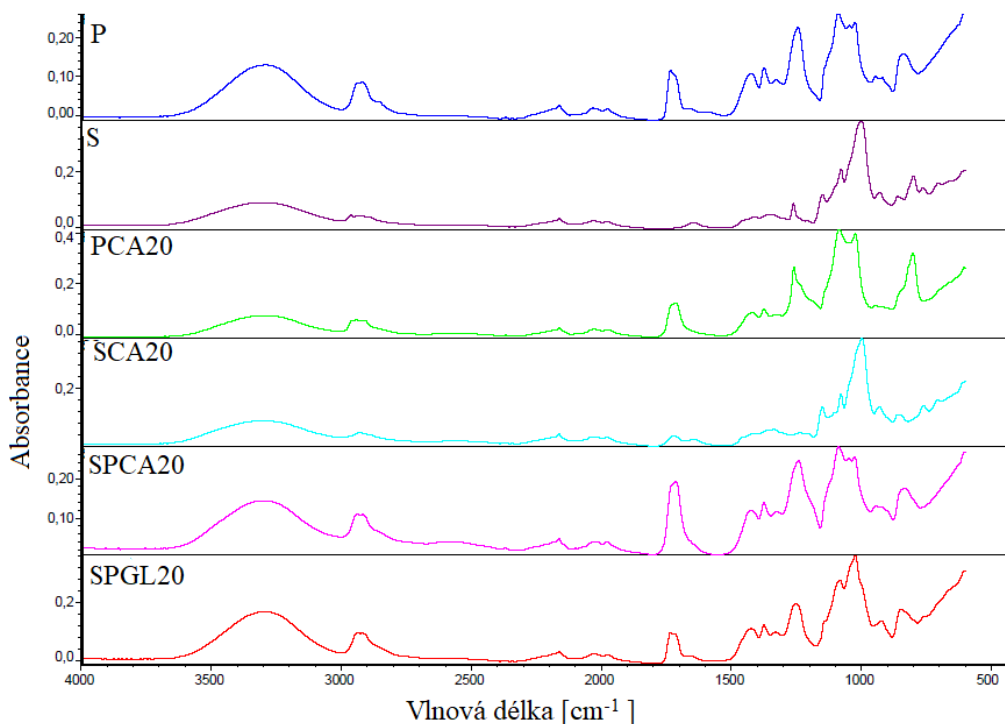
- [30] GONZALEZ, Francisco J. Rodriguez, Bruce A. RAMSAY a Basil D. FAVIS. *ANTEC 1999 Plastics: Bridging the Millennia: Materials - Low Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Blends: Effect of Glycerol Content and LDPE Concentration on Morphology and Tensile Properties in the Dual Phase Continuity Region*. 2. Brookfield, Conn: Society of Plastics Engineers, 1999. ISBN 978-156-6768-054.
- [31] EBNESAJJAD, Sina. *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. Waltham, MA: Elsevier/William Andrew, 2013. PDL handbook series. ISBN 978-1-4557-2834-3.
- [32] PERES, Anderson M., Ruthe R. PIRES a Rodrigo L. ORÉFICE. Evaluation of the effect of reprocessing on the structure and properties of low density polyethylene/thermoplastic starch blends. *Carbohydrate Polymers*. 2016, (136), 210-215. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.09.047. ISBN 10.1016/j.carbpol.2015.09.047. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861715009030>
- [33] SHI, Qingfeng, Cong CHEN, Lei GAO, Lei JIAO, Haiyan XU a Weihong GUO. Physical and degradation properties of binary or ternary blends composed of poly (lactic acid), thermoplastic starch and GMA grafted POE. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, 96(1), 175-182. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.10.002. ISSN 01413910.
- [34] ZHOU, Linyao, Guiyan ZHAO, Yulin FENG, Jinghua YIN a Wei JIANG. Toughening polylactide with polyether-block-amide and thermoplastic starch acetate: Influence of starch esterification degree. *Carbohydrate Polymers*. 2015, 127, 79-85. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.03.022. ISSN 01448617. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861715002258>
- [35] SARAZIN, Pierre, Gang LI, William J. ORTS a Basil D. FAVIS. Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch. *Polymer*. 2008, 49(2), 599-609. DOI: 10.1016/j.polymer.2007.11.029. ISSN 00323861. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386107010762>
- [36] TANG, Xiaozhi a Sajid ALAVI. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers*. 2011, 85(1), 7-16. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.01.030. ISSN 01448617. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711000543>
- [37] PARK, Hye-Ryoung, Sung-Hyo CHOUGH, Yeon-Hum YUN a Soon-Do YOON. Properties of Starch/PVA Blend Films Containing Citric Acid as Additive. *Journal of Polymers and the Environment*. 2005, 13(4). DOI: 10.1007/s10924-005-5532-1. ISBN 10.1007/s10924-005-5532-1. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1007/s10924-005-5532-1>

- [38]SHI, Rui, Jingliang BI, Zizheng ZHANG, Aichen ZHU, Dafu CHEN, Xinhua ZHOU, Liqun ZHANG a Wei TIAN. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate Polymers*. 2008, 74(4), 763-770. DOI: 10.1016/j.carbpol.2008.04.045. ISBN 10.1016/j.carbpol.2008.04.045. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861708002208>
- [39]OLSSON, Erik, Carolin MENZEL, Caisa JOHANSSON, Roger ANDERSSON, Kristine KOCH a Lars JÄRNSTRÖM. The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. *Carbohydrate Polymers*. 2013, 98. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.07.040. ISBN 10.1016/j.carbpol.2013.07.040.
- [40]ZHOU, Xiang Yang, Yao Fei CUI, De Min JIA a Dong XIE. Effect of a Complex Plasticizer on the Structure and Properties of the Thermoplastic PVA/Starch Blends. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2009, 48(5), 489-495. DOI: 10.1080/03602550902824275. ISSN 0360-2559. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/03602550902824275>
- [41]LIU, Hongsheng, Fengwei XIE, Long YU, Ling CHEN a Lin LI. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*. 2009, 34(12), 1348-1368. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001. ISSN 00796700. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009000653>
- [42]ZOU, Guo-Xiang, Jin-Ping QU a Xin-Liang ZOU. Optimization of water absorption of starch/PVA composites. *Polymer Composites*. 2007, 28(5), 674-679. DOI: 10.1002/pc.20333. ISSN 02728397. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20333>

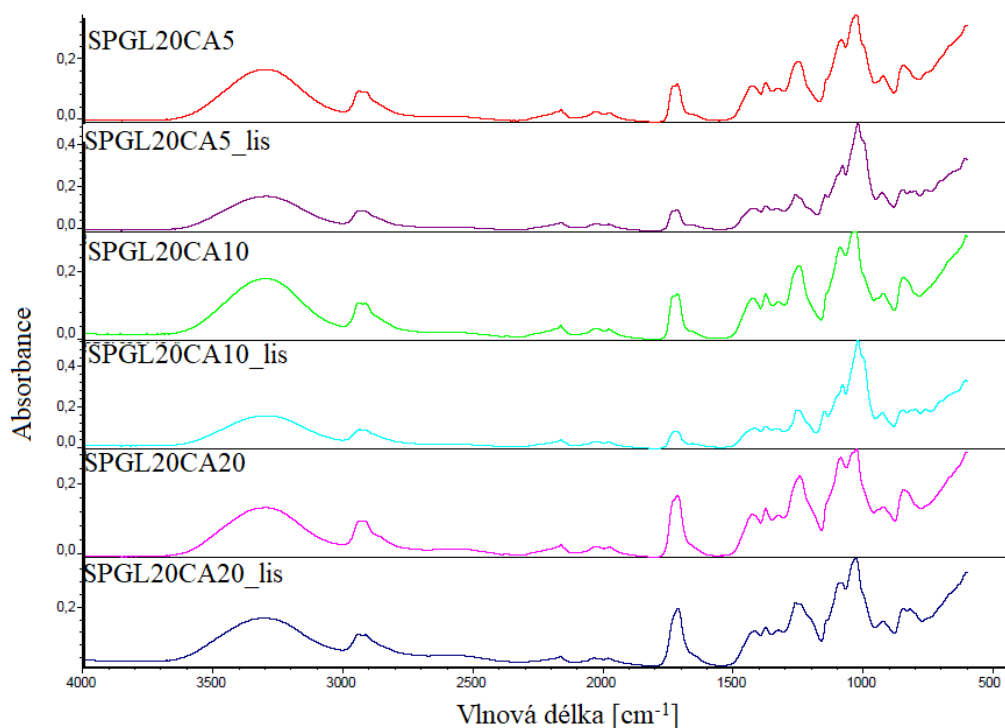
8 PŘÍLOHY

Tab. 5: Naměřené hodnoty pevností v tahu a relativního prodloužení při přetržení v závislosti na složení vzorků dle tab. 3 a 4.

vzorek	pevnost v tahu [MPa]	relativní prodloužení při přetržení [%]
P	19 ± 1	260 ± 40
SGL20	26 ± 1	1,6 ± 0,3
SGL30	17 ± 2	3,3 ± 0,6
SGL40	5,9 ± 0,8	68 ± 8
SGL50	3 ± 1	85 ± 4
SPGL20	16 ± 1	52 ± 9
SPGL30	10 ± 1	110 ± 30
SPGL40	8 ± 1	219 ± 30
SPGL20CA5	8,5 ± 0,3	160 ± 20
SPGL20CA10	7,8 ± 0,4	185 ± 11
SPGL20CA20	14 ± 2	210 ± 30
S3P7GL20CA5	10 ± 1	290 ± 30
S3P7GL20CA10	11 ± 1	232 ± 9
S3P7GL20CA20	15 ± 2	210 ± 30
SPGL20CA5_lis	11 ± 1	50 ± 10
SPGL20CA10_lis	12 ± 1	29 ± 2
SPGL20CA20_lis	13,6 ± 0,8	330 ± 20
S3P7GL20CA5_lis	12,9 ± 0,8	210 ± 20
S3P7GL20CA10_lis	12,3 ± 0,7	300 ± 30
S3P7GL20CA20_lis	13,14 ± 0,05	301 ± 6



Obr. 31: FTIR spektra měřené ATR technikou čistých složek PVA (P), škrobu (S), binárních systémů PCA20 (obsahující PVA s 20 hm. % kyseliny citronové vůči PVA), SCA20 (obsahující škrobu s 20 hm % kyseliny citronové vůči škrobu), ternárních systémů SPCA20 (obsahující škrob a PVA v hmotnostním poměru 1 : 1 s 20 hm. % kyseliny citronové vůči škrobu a PVA), SPGL20 (obsahující škrob a PVA v hmotnostním poměru 1 : 1 s 20 hm. % glycerolu vůči škrobu a PVA).



Obr. 32: FTIR spektra měřené ATR technikou kvaternárních směsí (složení uvedeno v tab. 3 a 4) před a po tepelné úpravě lisováním.

Tab. 6: Časová závislost stupně botnění a rozpustnosti vybraných fóliových materiálů (složení dle tab.3, 4).

vzorek	1 h		24 h		168 h	
	stupeň botnění	stupeň rozpustnosti	stupeň botnění	stupeň rozpustnosti	stupeň botnění	stupeň rozpustnosti
SGL20	2,554 4	0,230 7	3,166 2	0,242 5	3,339 8	0,247 5
SGL20CA20	2,486 1	0,201 1	3,039 5	0,220 7	3,129 8	0,216 4
SPGL20	4,213 1	0,330 4	4,524 4	0,567 6	4,626 6	0,605 7
SPGL20CA20	3,735 4	0,318 0	3,901 5	0,606 0	4,158 5	0,613 7
S3P7GL20CA20	3,962 5	0,513 5	4,137 1	0,645 4	4,537 7	0,695 2
SPGL20CA20_lis	3,527 4	0,328 9	3,876 2	0,593 5	4,024 8	0,626 5
S3P7GL20CA20_lis	4,016 7	0,524 7	4,089 0	0,656 7	4,511 7	0,679 9