

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



Bakalářská práce

**Charakteristika vybraných vlastností
biopolymerů na bázi celulózy, ligninu a škrobu**

Autor: Michal Šporn

Vedoucí práce: Ing. Přemysl Šedivka, Ph.D.

2021

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Michal Šporn

Dřevařství

Dřevařství

Název práce

Charakteristika vybraných vlastností biopolymerů na bázi celulózy, ligninu a škrobu

Název anglicky

Characteristics of selected properties of biopolymers based on cellulose, lignin and starch

Cíle práce

Prvním cílem práce je na základě literární rešerše vytvořit přehled a základní rozdělení biopolymerů na bázi celulózy, ligninu a škrobu. Dále pak charakterizovat jejich základní vlastnosti a porovnat vybrané parametry charakterizující vlastnosti daných biopolymerů. Vyhledat a stanovit potenciál jejich využití ve finálních produktech.

Metodika

- Tvorba přehledu a základního rozdělení biopolymerů na základě literární rešerše
- Charakteristika základních vlastností a jejich porovnání u vybraných biopolymerů
- Vyhledat potenciál jejich využití ve finálních produktech
- Závěr

Doporučený rozsah práce

30 – 40 stran

Klíčová slova

Biopolymer, celulóza, lignin, škrob

Doporučené zdroje informací

- Ashby, M. Materials and the Environment. Amsterdam: Elsevier. 2012. 1–628. ISBN 9780123859716
- Bastioli, C. Handbook of Biodegradable Polymers. Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005. 1–566. ISBN 1-85957-389-4
- Ebnesajjad, S. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics – Properties, Processing and Applications. Norwich: William Andrew Publishing, 2012. 1–472. ISBN 9781455728343
- Fakirov, S. Debes, B. Handbook of Engineering Biopolymers. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2007. 1–410. ISBN 978-3-446-40591-2
- Griffin, J.L. Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers. Cham: Springer International Publishing AG, 1993. 1–167. ISBN 0751400033
- Johnson, B.M., Berkel, Z.E. Biodegradable Materials: Production, Properties and Applications. New York: Nova Science Pub. Inc. 1–239. ISBN 1611228042
- Kershaw, J.P. Biodegradable Plastics. Nairobi: Division of Environmental Policy Implementation 2015. 1–38. ISBN 978-92-807-3494-2
- Panda, H. Modern Technology of Biodegradable Plastics and Polymer with Bio- Plastics, Starch Plastic, Cellulose Polymers and others. Nai Sarak: Engineers India Research Institute. 1–482. ISBN: 9789380772608
- Sharma, S.K., Mudhoo, A. Handbook of Applied Biopolymers Technology. Londýn: Royal Society of Chemistry, 2011. 1–482. ISBN 978-3-446-40591-2
- Smith, R. Biodegradable Polymers for Industrial Applications. Cambridge: Woodland Publishing Limited, 2005. 1–532. ISBN 0-8493-3466-7
-

Předběžný termín obhajoby

2019/20 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Přemysl Šedivka, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Elektronicky schváleno dne 2. 5. 2019

doc. Ing. Milan Gaff, PhD.

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 22. 2. 2020

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 12. 04. 2021

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Charakteristika vybraných vlastností biopolymerů na bázi celulózy, ligninu a škrobu“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Přemysla Šedivky, Ph.D. a použil jen prameny, které uvádím v seznamu použitých zdrojů.

Jsem si vědom, že zveřejněním bakalářské práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Praze dne 20. 4. 2021

Poděkování

Touto cestou bych rád poděkoval panu Ing. Přemyslu Šedivkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a důvěru, bez čehož by tato práce nemohla vzniknout.

Charakteristika vybraných vlastností biopolymerů na bázi celulózy, ligninu a škrobu

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou biopolymerů na bázi ligninu, celulózy a škrobu. Práce obsahuje základní charakteristiku a rozdělení biopolymerů a jejich charakteristiku. Dále jsou porovnány mechanické vlastnosti jednotlivých biopolymerů na bázi ligninu, celulózy a škrobu. Další část se pak věnuje možným využitím biopolymerů na bázi ligninu, celulózy a škrobu.

Klíčová slova: Biopolymer, celulóza, lignin, škrob

Characteristics of selected properties of biopolymers based on cellulose, lignin and starch

Abstract

This bachelor thesis deals with the issue of biopolymers based on lignin, cellulose and starch. The work contains the basic characteristics and distribution of biopolymers and their characteristics. Furthermore, the mechanical properties of individual biopolymers based on lignin, cellulose and starch are compared. The next part deals with the possible use of biopolymers based on lignin, cellulose and starch.

Keywords: Biopolymer, cellulose, lignin, starch

Obsah

1 Úvod.....	11
2 Cíl práce	13
3 Dělení polymerů	14
4 Biodegradabilní biopolymery.....	16
5 Charakteristika celulózy, ligninu a škrobu.....	18
5.1 Celulóza.....	18
5.2 Lignin	20
5.3 Škrob	21
6 Výroba biopolymerů	23
6.1 Polymerizace	23
6.2 Polyadice	24
6.3 Polykondenzace.....	24
7 Zpracování.....	26
7.1 Vytlačování	26
7.2 Odlévání	26
7.3 Vstřikování.....	26
7.4 Vyfukování.....	27
7.5 Spřádání z vláken	27
7.6 Tepelným tvarováním	27
7.7 Lisování.....	27
8 Degradace polymerů	28
8.1 Termodegradace.....	28
8.2 Fotodegradace	28
8.3 Chemodegradace	28
8.4 Mechanická degradace	29
8.5 Biodegradace.....	29
9 Vybrané biopolymery	30
9.1 Lignin	30
9.2 Škrob	30
9.3 Celulóza.....	31
10 Metodický postup hodnocení	33
11 Vyhodnocení	34
12 Využití biopolymerů	43

13 Diskuze	44
14 Závěr.....	46
15 Seznam použitých zdrojů	47

Seznam obrázků

Obrázek č. 1: Dělení polymerů	14
Obrázek č. 2: Dělení biodegradabilních polymerů	16
Obrázek č. 3: Schématický vzorec celulózy	18
Obrázek č. 4: Struktura buněčné stěny	19
Obrázek č. 5: Schématický vzorec ligninu	20
Obrázek č. 6: Schématický vzorec amylozy a amynopektinu	21
Obrázek č. 7: Rovnice polymerizace	23
Obrázek č. 8: Rovnice polykondenzace.....	24

Seznam tabulek

Tabulka č. 1: Charakteristické parametry biopolymerů na bázi škrobu	34
Tabulka č. 2: Charakteristické parametry biopolymerů na bázi ligninu.....	34
Tabulka č. 3: Charakteristické parametry biopolymerů na bázi celulózy.....	34

Seznam grafů

Graf č. 1: Závislost pevnosti v tahu na hustotě (biopolymery na bázi škrobu)	35
Graf č. 2: Závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě (biopolymery na bázi škrobu).....	35
Graf č. 3: Závislost pevnosti v tahu na hustotě (biopolymery na bázi ligninu).....	37
Graf č. 4: Závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě (biopolymery na bázi ligninu)	37
Graf č. 5: Závislost pevnosti v tahu na hustotě (biopolymery na bázi celulózy).....	39
Graf č. 6: Závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě (biopolymery na bázi celulózy)	39

Graf č. 7: Porovnání pevnosti v tahu v závislosti na hustotě všech polymerů	41
Graf č. 8: Porovnání teploty bodu skelného přechodu v závislosti na hustotě všech polymerů.....	41

1 Úvod

Polymery jsou důležitým materiálem s uplatněním v celé řadě produktů.

Jsou to látky vzniklé polymerací, polyadící či polykondenzací, představují skupinu přírodních a syntetických látek. Jsou to takové látky, které ve své makromolekule mají několikrát se opakující monomerní (molekula nízkomolekulárních látek) jednotku. Polymery od svého vzniku umožnily rozvoj mnoha druhů průmyslu, významně se podílely na formování hospodářství a změnily technickou vyspělost současné civilizace. Problémem přitom často bývá ekologická stopa, kterou po sobě tyto látky zanechávají. Alternativou jsou biodegradabilní polymery, které by tuto otázku měly řešit, a právě na ně bude tato bakalářská práce zaměřena.

Dle Ducháčka (2006) jsou polymery látky disponující neobvykle širokou škálou vlastností. Jejich obrovské molekuly v sobě často obsahují atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chloru či dalších prvků. Ve formě výrobku jsou tyto chemické látky v pevném stavu, často se však při zpracování nacházejí ve vztahu kapalném, který umožňuje větší variabilitu kýženého tvaru výrobku. Poměrně vysoká molekulová hmotnost polymerů zapříčiňuje velmi vysoký bod varu, který se nachází nad teplotou rozkladu těchto látek, což má za následek neexistenci plynného stavu polymerů. (Švorčík, 2012) dle uspořádání makromolekulárních řetězců rozlišuje stavy na stav krystalický (velmi uspořádaný) a amorfní (téměř neuspořádaný). Pro polymery je typický ještě navíc stav přechodový, který nastává mezi stavem sklovitým (amorfním) a kapalným, tzv. stav kaučukový. V tomto stavu lze daný polymer poměrně malou silou deformovat do stavu, ze kterého je opět možné se vrátit do stavu téměř původního. Během procesu deformace se polymerní segmenty orientují ve směru působení síly. Jakmile již deformační síla na látku nepůsobí, polymerní řetězec se opět vrací do výchozího stavu, který je pro něj po termodynamické stránce výhodnější. Polymer nemůže být definován jako tuhá látka ani jako kapalina, a to proto, že při procesu deformace dojde k nevratnému toku, který je typický pro kapalný (plastický) stav. Na základě tohoto tvrzení je patrné, že polymery mohou nabývat dvou stavů, a to stavu krystalického a amorfního. Později zmíněný lze nadále dělit na stav sklovitý, kaučukovitý a plastický. Faktory, které ovlivňují aktuální stav daného polymeru, jsou jeho chemické složení, struktura, teplota a molekulová hmotnost.

Jak již bylo řečeno, polymery disponují obrovskými molekulami, které vznikají spojováním monomerů chemickými vazbami. Makromolekuly vznikají z cyklických

molekul monomeru, nebo z molekul, které v sobě mají alespoň jednu dvojnou vazbu. Základním stavebním prvkem makromolekuly je mer, což je opakující se jednotka v dané makromolekule polymeru. Díky značnému množství různých vlastností je polymery obtížné rozdělit systematicky dle svých odlišných projevů. A faktor existence rozdílných fyzikálních stavů, u kterých závisí nejen na chemickém složení, ale také na molekulové hmotnosti polymeru, možné dělení nadále komplikuje. (Ducháček, 2006)

2 Cíl práce

Hlavním cílem práce je na základě literární rešerše vytvořit přehled biopolymerů pro jejichž výrobu jsou primárním zdrojem přírodní polymery: celulóza, lignin a škrob. Dále tyto materiály základně rozdělit, stručně charakterizovat, porovnat některé jejich fyzikální vlastnosti.

Následně vytvořit přehled možností zpracování a způsobu výroby, posoudit potenciál jejich využití ve finálních produktech pro komerční účely a charakterizovat vybrané konkrétní materiály, které jsou nyní dostupné na trhu.

Dalším cílem je vyzdvihnout výhody těchto materiálů pro průmyslovou výrobu, možnosti jejich degradace a zdůraznění ekologické výhodnosti.

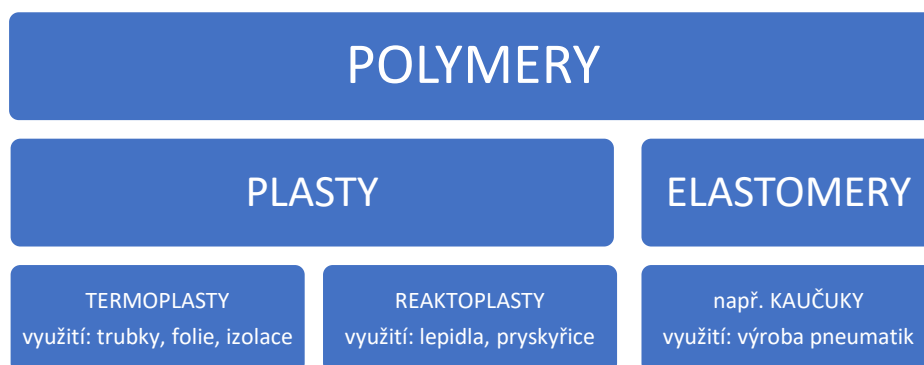
3 Dělení polymerů

Polymery jako takové se dají dělit dle několika kritérií. Jak již bylo popsáno výše, nabývají různých fyzických stavů; zároveň se odlišně chovají v jiných podmínkách, mají odlišné struktury a možnosti využití. Jak ve své publikaci popisuje Ducháček (2006), polymery se dále dají uměle modifikovat, aby vytvořily nové polymerní materiály s novými vlastnostmi. K této modifikaci se užívá metody modifikace fyzikální (mechanické smíšení více polymerů), mechanochemické (mechanickou cestou vzniknou reaktivní úseky řetězců, které se navzájem propojí či zreagují s přítomným monomerem schopným polymerace) či chemické (na základě chemických reakcí).

Polymery se dají dělit na látky přírodní a syntetické. Do skupiny polymerů syntetických se řadí polyetylén, polyvinylchlorid, polystyren či nylon. Mezi polymery organické patří například bílkoviny, nukleové kyseliny, ligniny, polysacharidy či melaniny. (Carraher, 2003) Tato práce se navíc bude podrobněji zabírat škrobem, celulórou či ligninem.

Chování těchto látek za přítomnosti zvýšené teploty a působení vnější síly je dělí na elastomery a plasty. Plasty se nadále člení na termoplasty a reaktoplasty. První zmíněná skupina polymerů (elastomery) se vyznačuje vysokou elastičností. Elastomery je zároveň možné za obvyklých podmínek působením malé síly deformovat bez porušení. Tato deformace bývá vratná. Nejvýznamnější skupinou elastomerů jsou kaučuky, ze kterých je vyráběna guma. Druhou skupinou polymerů jsou plasty. Ty bývají za běžných podmínek tvrdé, většinou i křehké; při zvýšené teplotě se stávají plastickými a je možné je tvarovat. Pokud je možné je po tvarování vrátit do původního stavu, jedná se o termoplasty. Pokud změna vratná není, jedná se o reaktoplasty. (Ducháček, 2006)

Obrázek č. 1: Dělení polymerů



Zdroj: Šporn, 2020; zpracováno dle Ducháčka (2006)

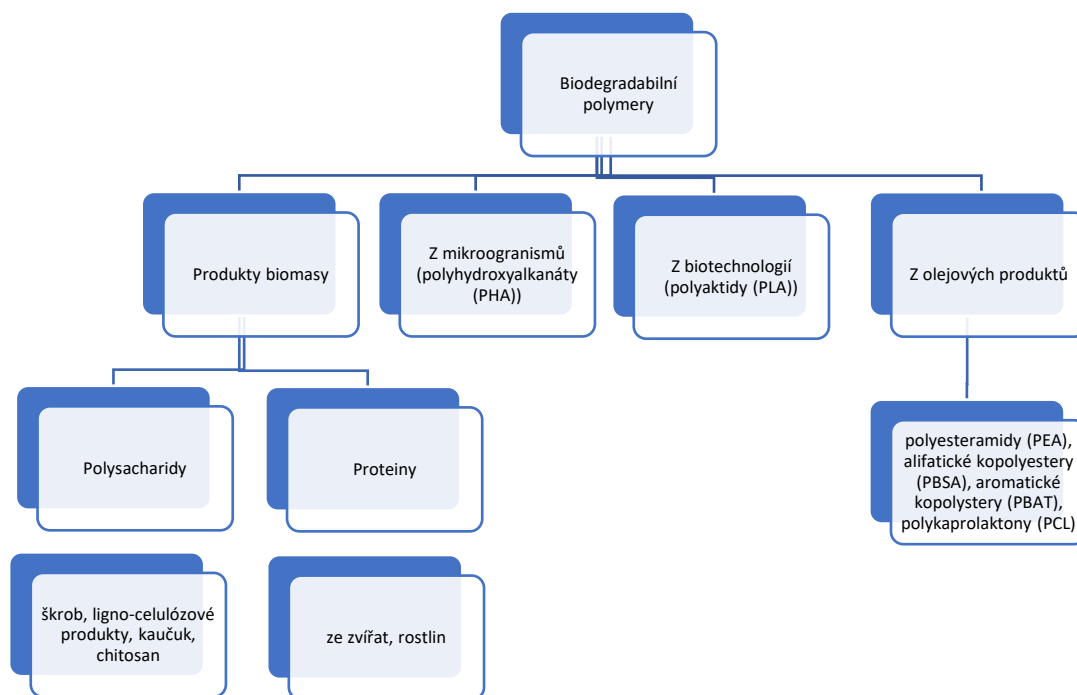
Polymery se dají dělit i dle oblastí možného využití. Některé druhy jsou značně využívány i v medicíně, což je obor, ve kterém jsou na ně kladeny především nároky týkající se biodegradability a určité míry kompatibility látky s tělem. Biodegradabilita je jinými slovy požadavek na materiál, aby se rozložil uvnitř lidského těla. Doba degradace je přitom značně specifická, látky v těle musí přečkat tak dlouho, než se bez nich a jejich podpůrné funkce (jako je tomu například u lékařských šicích nití) tělo dokáže obejít. Dle Švorčíka (opět nevím rok), mezi biodegradabilní látky patří polylaktáty a polyglykoly. Mezi jejich výhody patří cenová dostupnost, poměrně snadná opracovatelnost a dobrá úroveň mechanických vlastností. Díky vysoké elasticitě a nízké specifické hmotnosti jsou polymery využívány především pro transplantace měkkých tkání, náhrady cév, konstrukci měkkých kloubů či kostí.

4 Biodegradabilní biopolymery

Biodegradabilita je pojem, jenž obecně označuje rozklad látky, která je rozložena na vodu, oxid uhličitý/metan, energii a novou biomasu pomocí mikroorganismů. Přesto je třeba přistupovat k tomuto pojmu obezřetně, protože podmínky, za kterých jsou biodegradabilní polymery schopné rozkladu, se mohou velmi lišit. Například plastová taška na jedno použití, která je označena jako biodegradabilní, se rozloží jen za podmínek, které vzniknou pouze na průmyslové skládce (teplota přes 50 stupňů Celsia). (UNEP, 2015)

Ale i přes některé nevýhody jsou biodegradabilní polymery budoucností, měly by pomoci v boji s energetickou krizí a měly by snížit závislost celého lidstva na fosilních palivech. Taktéž zanechávají menší uhlíkovou stopu. (IJETA, 2013)

Obrázek č. 2: Dělení biodegradabilních polymerů



Zdroj: Šporn, 2020; na základě IJETA (2013)

Biopolymery jsou takové polymery, které vznikají za činnosti živých organismů. V přírodě jsou velmi běžné, vyskytují se na mnoha místech, od základních stavebních částí rostlin až po zvířecí tkáň. Mezi nejznámější patří celulóza, chitin, lignin a proteinové vlákno. Pro lepší orientaci v problematice budou polymery krátce představeny, delší

charakteristika bude provedena v další části práce. Celulóza je nejvíce rozšířeným polymerem na Zemi, tvoří buňky rostlin. Lidská společnost ji využívá k výrobě papíru, celofánu či paliv. Chitin je derivát z glukózy, který se vyskytuje v kostře hmyzu a koryšů. Je užíván zejména v lékařství a zemědělství. Lignin je další polymer zastupující významnou roli v rostlinných buňkách. Je využíván hlavně ve dřevařském průmyslu. Proteinové vlákno se vyskytuje ve vlně a hedvábí a je používáno k výrobě oblečení. (UNEP, 2015)

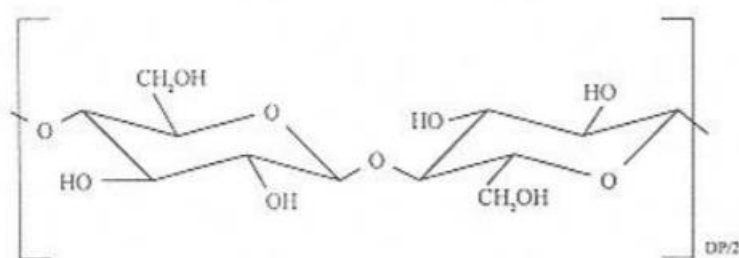
Dělení biopolymerů přináší WP (2005). Biopolymery rozděluje do šesti skupin, a to na polysacharidy (škrob, celulóza, lignin a chitin), proteiny (želatina, kasein, lepek, hedvábí a vlna), lipidy (rostlinné oleje a zvířecí tuky), polyestery produkované mikroorganismy či rostlinami (polyhydroxyalkanáty), polyestery syntetizované z monomerů (polyaktidy) a skupinu smíšených polymerů (kaučuk).

5 Charakteristika celulózy, ligninu a škrobu

5.1 Celulóza

Celulóza je běžně se vyskytující polysacharid, jenž se skládá z monomerů glukózy, které jsou spojeny β 1,4 vazbou. (Votrubová, 2010)

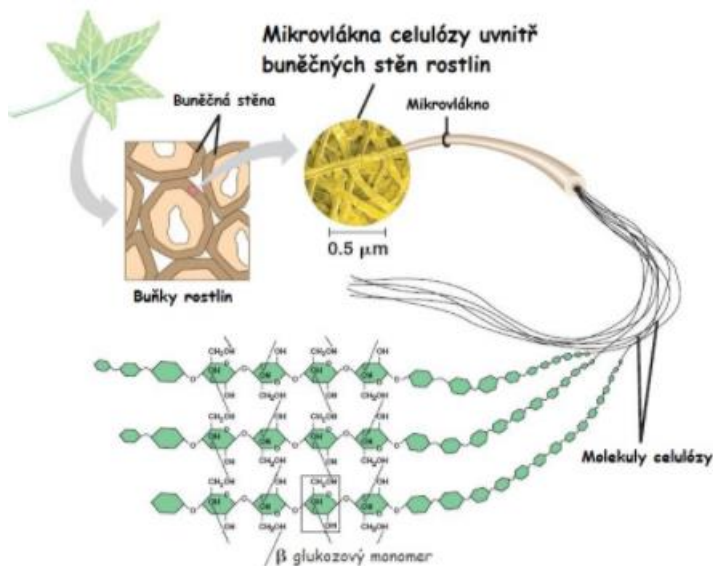
Obrázek č. 3: Schématický vzorec celulózy



Zdroj: BeMiller a Roy, 1996

Buněčnou stěnu vyšších rostlin tvoří celulóza, hemicelulózy, pektiny. Dále látky impregnující, kterými jsou lignin, kutin, suberin a sporopoleniny. Celulóza je stěžejní složkou primárních rostlinných buněčných stěn a spolu s hemicelulózou a ligninem se podílí na stavbě sekundární buněčné stěny. Molekuly celulózy mají charakteristický tvar, jsou ploché, dlouhé, nevětvené, paralelně uložené, spojeny vodíkovými můstky do tzv. mikrofibril. Jejich spojení probíhá v rozšířených oblastech, kde se vytváří vláknité polykrystalické svazky (BeMiller a Roy, 1996). Vzhledem k tomu, že jednotlivé molekuly celulózy začínají a končí na jiných místech mikrofibrily, tak i přes pravidelné uspořádání je pevnost buněčné stěny vysoká (Votrubová, 2010). Díky této pevnosti dokážou rostlinné buňky odolat turgorovému tlaku. Turgor (neboli vnitřní tlak) dává rostlinám jejich pevnost a tuhost. Je dán množstvím vody v buňce. Celulóza též určuje velikost, tvar, diferenciační potenciál buněk a udává směr růstu. Je to tuhá látka, která je ve vodě nerozpustná a chemicky velmi stabilní (Brown, 2004). Jde o nejrozšířenější biopolymer na zemi (BeMiller a Roy, 1996; Brown, 2004). Za syntézu tohoto biopolymeru je zodpovědný enzym (celulózasyntáza) a proto syntéza probíhá u rostlin, většiny řas, některých bakteriích, ale i u zástupců živočišné říše tzv. pláštěnců, kteří tímto enzymem disponují. Ročně jí na planetě vzniká asi $1,5 \cdot 10^9$ tun (Dluhoš, 2019).

Obrázek č. 4: Struktura buněčné stěny



Zdroj: Dluhoš, 2019

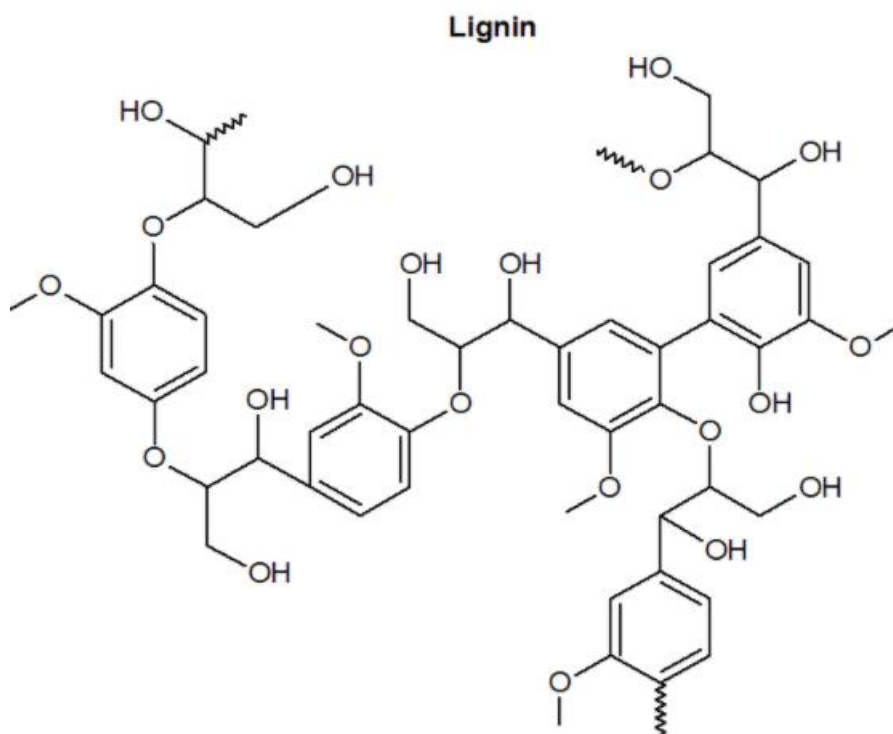
Člověk a další živočichové nedokáží celulózu metabolizovat na nižší produkty, jelikož nemají příslušně degradační enzymy. Pro většinu živočichů je tedy nestravitelná a funguje jako tzv. vláknina. Vláknina má kladný vliv na trávicí trakt a pozitivně ovlivňuje střevní mikroflóru (Mourek, 2009). Její chuť je nevýrazná a vyvolává pocit sytosti (BeMiller a Roy, 1996). Pokud se v potravě nachází dostatečné množství vlákniny, snižuje se doba průchodu tráveniny skrz tlusté střevo a též je díky ní vytvářen vitamín K (Mourek, 2009). Vláknina je zdraví prospěšná, protože snižuje riziko rakoviny tlustého střeva, dále snižuje vstřebávání cholesterolu, čímž přímo ovlivňuje riziko výskytu srdečních příhod (Li et al., 2014). Také přispívá v boji s obezitou, s vysokým krevním tlakem a nepřímo snižuje koncentraci inzulínu v krvi (Howarth et al. 2005).

Celulóza použitelná pro komerční účely se získává hlavně ze dřeva nebo v menší míře ze slámy a stonků cukrové třtiny. Nejdříve se musí izolovat od ostatních složek daných rostlin, jako je lignin, hemicelulóza, vosky. Svoje hlavní uplatnění najde v papírenském, textilním a potravinářském průmyslu. Z předchozího odstavce ale jasně vyplývá její hojné využití i v lékařském, farmaceutickém či kosmetickém průmyslu. Nitrací celulózy získáme nitrocelulózu, která se používá k výrobě výbušnin (Chiellini et al., 2002).

5.2 Lignin

Po celulóze je lignin druhou nejrozšířenější organickou sloučeninou na Zemi a tvoří přibližně 25% rostlinné biomasy (Polák, 2020).

Obrázek č. 5: Schématický vzorec ligninu



Zdroj: James, 2015

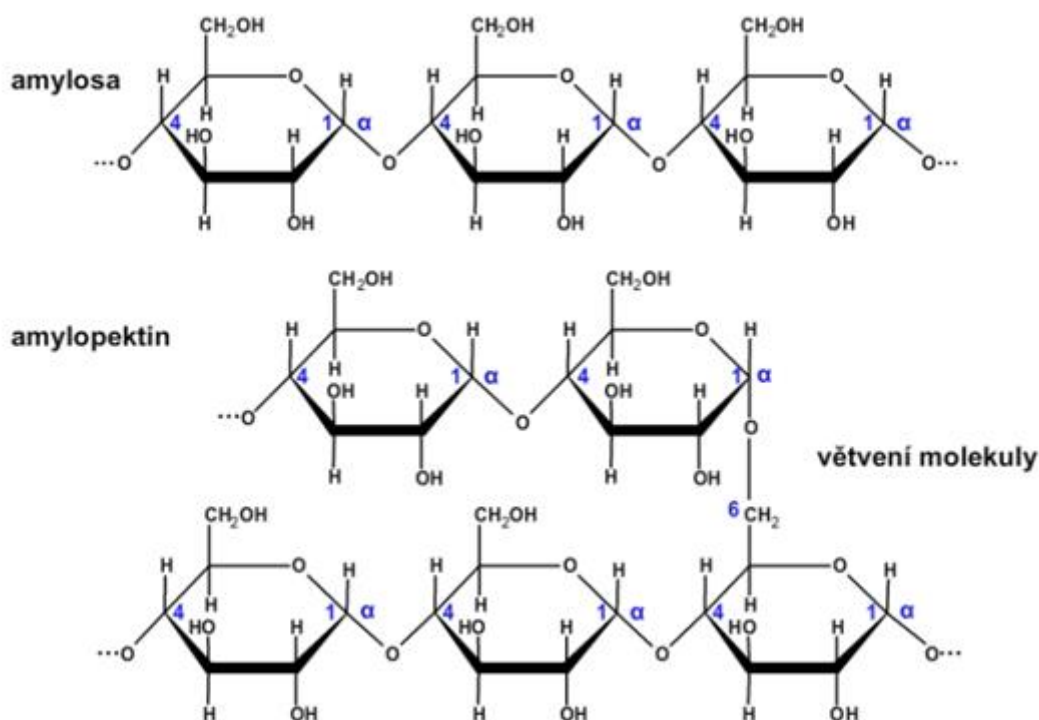
Je významnou součástí buněčných stěn rostlin, stromů, keřů, kde dochází k jeho syntéze. Lignin způsobuje dřevnatění, vyztužení a impregnaci buněčných stěn. Množství ligninu se liší u každého druhu dřeviny a dává dřevu charakteristické vlastnosti (např.: pevnost v tlaku, výhřevnost), které se u jednotlivých druhů liší, a tím určují užití jednotlivých dřevin/ rostlin v komerční výrobě. Rozdíly lze pozorovat i mezi jarním a letním dřevem (Vavrčík, 2004). Lignin tvoří 26 až 35 procent hmotnosti dřeva (Polák, 2020). Lignin jako jediný biopolymer v rostlinných buňkách není složen ze sacharidových monomerů. (Watkins, D., Nuruddin M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., Jeelani, S, 2015). Jeho složení se mírně liší z jednoho rostlinného druhu na druhý, ale vždy se jedná o trojrozměrný biopolymer složený ze tří různých jednotek z rodiny fenylpropanů. Ve dřevě se lignin váže na hemicelulózu (další polysacharid tvořený glukózou a dalšími monosacharidy), která tvoří pojivovou hmotu mezi jednotlivými celulózovými řetězci. Obvyklým zdrojem ligninu je

odpadní tekutina z dřevařské buničiny. Dále ho lze získat z bavlny, konopí a juty. Lignin se dá použít např. jako emulgátor a barvivo v potravinářském průmyslu. Přítomnost ligninu jako plniva v jiných polymerech zlepšuje kvalitu biodegradace (Chiellini et al., 2002).

5.3 Škrob

Škrob je významným zásobním polysacharidem (biopolymerem) rostlin. Jedinou výjimku tvoří rostliny čeledi hvězdicovitých, u kterých je zásobním polysacharidem inulin. Škrobové zrno (forma uložení škrobu v rostlinách) je tvořeno z 20% amyložou a 80% amylopektinem, což není nic jiného, než glukózové polymery (Matouš B., 2010).

Obrázek č. 6: Schématický vzorec amyložy a amylopektinu



Zdroj: Teplá, 2000

Škrob má pro rostliny stěžejní význam především jako zdroj energie, který umožňuje růst a to jak do šířky, tak do výšky (délky). Je ukládán do buněk zásobních orgánů plodů např. brambor, kukuřice, rýže aj. Jde o bílý prášek, který nemá chuť ani žádnou vůni a je nerozpustný ve studené vodě. V teplé vodě vytváří tzv. škrobový maz (Kroisová, 2009).

Škrob je zcela biologicky rozložitelný v celé řadě prostředí a umožňuje vývoj produktů pro specifické požadavky trhu. Výroba škrobových polymerů začíná extrakcí škrobu. Jako příklad lze uvést extrakci škrobu z jádra kukuřičného zrna mokrým mletím. Jádro je nejprve

změkčeno jeho namočením do zředěného kyselého roztoku, pak hrubě rozemleto, aby se jádro rozštěpilo a odstranilo klíčky obsahující olej. Jemnější mletí oddělí vlákno od endospermu, který se poté odstředí, aby se oddělila méně hustá bílkovina od hustšího škrobu. Škrobová kaše se poté promyje v odstředivce, odvodní se a vysuší. Buď před, nebo po kroku sušení, může být škrob dále zpracován mnoha způsoby, aby se zlepšily jeho vlastnosti. (Graaf and Janssen, 2000)

Přidávání chemikálií, které vede ke změně struktury škrobu, se obecně popisuje jako „chemická modifikace“. Modifikovaný škrob je škrob, který byl ošetřen chemickými látkami, takže některé hydroxylové skupiny byly nahrazeny například esterovými nebo etherovými skupinami. To umožňuje výrazně měnit základní technické vlastnosti škrobu. Už i velmi nízká úroveň chemické modifikace může výrazně zlepšit hydrofilní, reologické, fyzikální a chemické vlastnosti škrobu. (Willett and Finkenstadt, 2003)

Škrob se může používat také naopak, jako „chemický modifikátor“. Plasty s vysokým obsahem přírodního škrobu jsou vysoce hydrofilní a při kontaktu s vodou se snadno rozpadají. Je to jedna ze slibných metod výroby biodegradabilních plastů, v dnešní době a blízké budoucnosti velice žádaná.

6 Výroba biopolymerů

Biopolymery vznikají spojováním monomerů do řetězců. Při vzniku biopolymerů vždy vzniká molekula vody (Ducháček, 2006). Při jednom z nejdůležitějších procesů na planetě- fotosyntéze se vytváří glukóza, což je základní stavební kámen pro všechny složitější polysacharidy, tudíž i biopolymery. Ty se dále vyskytují ve formě granulí, jako škrobová zrna nebo vláken, jako celulózové mikrofibrily. Živočišné biopolymery se vytváří z aminokyselin a formují se do vláknité struktury. Zástupci biopolymerů živočišného původu jsou např. hedvábí a vlna. Polymery biodegradovatelné se vyrábí v podstatě stejnými reakcemi jako polymery klasické. Vznik makromolekulární látky probíhá při chemických reakcích tzv. polyreakcích. (Kroisová, 2009)

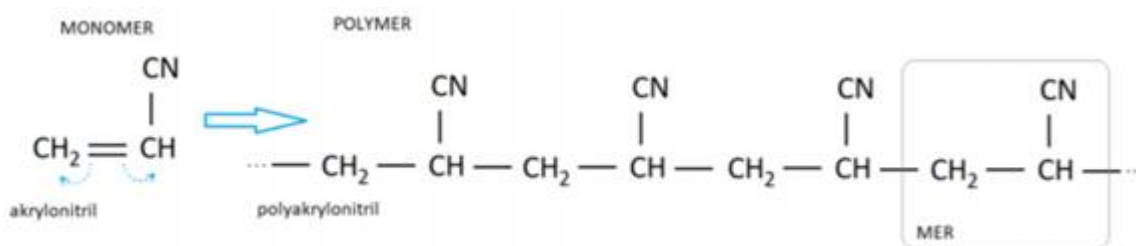
K těmto reakcím řadíme:

1. Polymerizaci
2. Polyadici
3. Polykondenzaci

6.1 Polymerizace

Tato chemická reakce se jinak nazývá polymerace.

Obrázek č. 7: Rovnice polymerizace



Zdroj: Ducháček, 2006

Je to reakce, při které vznikají vysokomolekulární látky (polymery) a jejich složení závisí na složení vstupních monomerů (Ducháček, 2006). Monomer schopný polymerizace je monomer takový, který má v molekule alespoň dvě funkční skupiny schopné reakce. Polymerace má tři fáze: iniciaci, propagaci a terminaci. Iniciace je aktivace monomeru, ke které je zapotřebí dodat dostatečné množství energie na rozštěpení dvojných a trojných vazeb. Propagace je fáze, při které řetězec roste a zároveň se uvolňuje teplo štěpením chemických vazeb, vzniklé teplo je třeba odvádět. Terminace je třetí a poslední fáze. V této

fázi se ukončí růst řetězce. Pokud se polymerizace účastní pouze jeden druh monomerů, označujeme tuto reakci jako homopolymerizace. O kopolymerizaci hovoříme, pokud se reakce účastní více různých druhů monomerů. Tato reakce probíhá velmi rychle, v řádu vteřin. (Biederman a Slavínská. 2000)

Dále můžeme dělit polymerizaci podle techniky použité k jejímu uskutečnění:

1. Blokovaná
2. Suspenzní
3. Emulzní
4. Roztoková

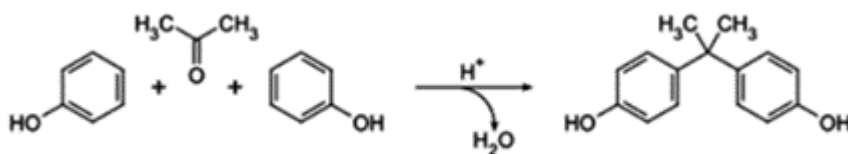
6.2 Polyadice

Jedná se o reakci, kde dochází k reakci dvou monomerů s různými funkčními skupinami. Jeden z monomerů musí mít proton, který se uvolní a nastane přesmyk protonu (ve vazbách vodíku, kyslíku) z jednoho monomeru na ten druhý, čímž se monomery propojí (Gupta a Kumar, 2007) Daný děj se stále opakuje. Při této reakci nemáme vedlejší produkty jako u polykondenzace. Výsledný polymer se neodlišuje od složení vstupních monomerů stejně jako je tomu u polymerizace (Ducháček, 2006).

6.3 Polykondenzace

Jde o chemickou reakci, při níž je vytvořen, jak makromolekulární řetězec z monomerů, tak i nízkomolekulární vedlejší produkt, ve většině případů se jedná o vodu nebo amoniak.

Obrázek č. 8: Rovnice polykondenzace



Zdroj: Víték, 2014

Aby mohla polykondenzace proběhnout, musí se jí účastnit monomery, které obsahují přinejmenším dvě funkční skupiny schopné reakce. Oproti polymerizaci jde o reakci poměrně pomalou a její průběh se odehrává v řádu hodin. Výstupem této reakce jsou polykondenzáty. Na rozdíl od polymerizace se u polykondenzace výsledný polymer

chemicky liší od vstupního monomeru. Polykondenzace se užívá k produkci polyamidů, polyesterů, polykarbonátů, silikonů, aj. (Ducháček, 2006).

7 Zpracování

Existuje spousta postupů, kterými lze zpracovávat polymery a následně vytvářet polotovary nebo přímo konečné výrobky. Na jejich výrobu se převzaly postupy z odvětví zpracování kovů a zpracování kaučuku. Pouze se změnila technologická podmínka, které museli být „ušity na míru“ každému polymeru. Biopolymery se zpracovávají stejně jako konvekční plasty.

Biopolymery jsou zpracovávány několika následujícími způsoby:

7.1 Vytlačování

Jedná se o kontinuální děj. Tento způsob tváření pracuje s polymerem v plastickém stavu, který je tlakem vytlačen přes profilovací zařízení. Tvar výrobku musí být určen profilem hubice již při vytlačování, protože to je prováděno do volného prostoru, nikoliv do formy. Může sloužit k výrobě buď polotovarů nebo finálních produktů. Konkrétní výrobky jsou např. trubky, profily, desky, folie a vlákna. Zpracování vytlačováním je charakteristické především pro termoplasty a kaučukové směsi. (Ducháček, 2006)

7.2 Odlévání

Odlévání neboli lití, je způsob, který je převzatý ze zpracování kovů. Tento proces se, ale rozšířil a dnes se používá ke zpracování dalších materiálů (beton, licí pryskyřice), ale i biopolymerů. Stěžejní je výběr materiálu s vhodnými vlastnostmi, především malou viskozitou (tekutostí), aby vyplnil všechny části odlévací formy. Důležité je také, aby při vytvrzování nedocházelo k tvorbě bublin či sraženin a bylo dosaženo požadované jakosti. Odlévání lze rozdělit podle technologie na atmosférické, podtlakové, přetlakové, odstředivé a polymerační (Ausperger, 2015).

7.3 Vstřikování

Vstřikování je tvářecí proces, který je v poslední době na vzestupu. Tento trend je způsoben tím, že proces vstřikování umožňuje vytvářet dostatečně kvalitní a rozměrově přesné výrobky za příznivých ekonomických podmínek. Vstupní surovinou je polymer ve formě granulátu, který se následně vysuší a poté se zahřívá. Po zahřátí na danou teplotu se z něj stane tavenina. Tavenina je následně pod tlakem vstřikována do forem na rozdíl od vytlačování, zde výsledný tvar výrobku udává forma nikoliv hubice. (Ducháček, 2006)

7.4 Vyfukování

Tato technologie zpracování polymerů se používá k výrobě láhví, kanýstrů, konví, ale i popelnic a jiných dutých dílů. Ovšem největší objem takto vyrobených plastů jsou folie. Tento proces je velice produktivní a umožňuje výrobu i několika tisíc kusů za hodinu. Na tvarování se využívá tvarovací forma obdobně jako u vstřikování. Rozdílem je, že se polymer zahřeje pouze do stavu, kdy je pružný a dobře tvarovatelný, ale stále má potřebnou soudržnost (Ausperger, 2015).

7.5 Spřádání z vláken

Před samotným spřádáním je potřeba zpracovat polymery na vlákna- tento proces se nazývá zvlákňování. Provádí se z roztoku, z taveniny nebo z polymeru v plastickém stavu. Je používán především v textilním průmyslu. Tímto způsobem jsou vyráběny vlákna, ze kterých se následně vyrábí příze nebo i netkaný textil (hustě propletená vlákna) (Ducháček, 2006).

7.6 Tepelným tvarováním

Tepelné tvarování využívá polotovar ohřátý do plastického stavu. Ohřev probíhá v teplovzdušné komoře, předehřívacími deskami, infračervenými zářiči nebo mikrovlnnými zářiči. Jsou známy dva základní způsoby tepelného tvarování a to pozitivní a negativní. Pozitivní způsob je charakterizován vnikem tvárníku do polotovaru, což mu dává tvar tvárníku. Při negativní metodě si polotovar ponechává tvar tvárnice. Po samotném procesu tvarování za tepla musí výrobek vychladnout a zůstává mu nový tvar (Ducháček, 2006).

7.7 Lisování

Jedná se o způsob, který využívá nahřátých forem, do kterých se vkládá polotovar a následně se na něj tlakem působí, aby se dosáhlo finálního tvaru. Výsledný tvar je tedy udáván formou. Lisování lze rozdělit podle tlaku na vysokotlaké a nízkotlaké. Přejít mezi nimi je tvoří hranice 3,5 MPa. Jde o nejstarší známý způsob zpracování plastů (Lenfeld, 2000).

8 Degradace polymerů

Degradací polymerů označujeme rozkládání polymerů. Jde o nevratnou změnu chemické struktury. Degradace může být způsobena několika činiteli. Termodegradací se rozumí degradace, při které dochází k tepelnému rozkladu. Fotodegradace probíhá působením denního světla. Chemická degradace probíhá za přispění chemických činitelů a lze jí dělit na degradaci hydrolýzou nebo degradaci oxidací. Mechanická degradace je rozbití polymeru na menší částice, které je zapříčiněno vnikáním cizích těles do polymeru. Jako poslední bych zařadil degradaci, kterou mají na svědomí mikroorganismy, bakterie a plísně a nazýváme jí biodegradací. (Honzík, 2004)

8.1 Termodegradace

Jak již bylo řečeno, jedná se o tepelný rozklad polymerů. Tento proces je způsoben působením tepelné energie a probíhá bez dalších degradačních vlivů. Při této degradaci je hlavním faktorem teplota. Při procesu termodegradace jsou polymery měněny jak chemicky, tak i fyzikálně. To má za následek přerušení chemických vazeb, ke kterému dochází vždy v nejslabším místě. Obecně platí, že čím větší teplota, tím menší stabilita molekul plastů. V průběhu se mohou uvolňovat různé těkavé a toxické látky (Ducháček, 2006).

8.2 Fotodegradace

Fotodegradace je proces, kdy plast absorbuje sluneční záření. Jde o fyzikální reakce, které jsou způsobeny ultrafialovým zářením. Jak již bylo uvedeno výše, plast musí záření absorbovat, nesmí ho pouze odrážet, rozptylovat nebo propouštět. Při fotodegradaci dochází k podobné reakci, jakou vyvolává působení tepelné energie. Dochází k rozdělení řetězců, a díky tomu se plasty rozpadají. (Kroschwitz, Jacqueline I. a Herman F. MARK. 2003)

8.3 Chemodegradace

Jedná se o proces, jenž využívá chemického prostředí, ve kterém se odehrává degradace plastu. Většinou probíhá zároveň s biologickými nebo fyzikálními vlivy. Chemodegradace je obzvláště účinná u plastů s hydroxylovými a dalšími funkčními skupinami. Jedná se o skupiny, které určují vlastnosti daného plastu. Všeobecně platí, že nejnepříjemněji probíhá degradace u polymerů, které mají více reaktivních funkčních skupin na molekulách polymeru. (KROSCHWITZ, Jacqueline I. a Herman F. MARK. 2003)

8.4 Mechanická degradace

Degradace polymerů způsobena buď zvířaty (např. hlodavci, hmyz, měkkýši), rostlinami nebo záměrně člověkem za použití přístrojů. Při této degradaci se řetězec rozpadá, kvůli působení mechanických vlivů. Člověk používá dva způsoby, aby mechanické degradace dosáhl a to buď obráběcí procesy, nebo ultrazvuk. (Honzík, 2004)

8.5 Biodegradace

Jde o biologický rozklad polymerů. Jedinečný způsob degradace, za kterým stojí biologičtí činitelé. Jsou to živé organismy, které pomocí enzymů rozkládají polymery. Biodegradace se stala velmi diskutovaným tématem posledních let ve spojitosti s ekologickými dopady plastů na životní prostředí. Jedná se o velmi pomalý způsob degradace a z počátku může být nemožný, je tedy nutné, aby samotné biodegradaci předcházela jiná forma degradace např. mechanická degradace, termodegradace nebo fotodegradace. Tyto procesy zajistí první podstatný krok degradačního procesu a to snížení molekulové hmotnosti. Vysoká molekulová hmotnost totiž snižuje rozpustnost a limituje možnost působení mikroorganismů. (Kroisová, 2009)

Následnou biodegradaci lze rozdělit na dva kroky. Prvním krokem je depolymerace makromolekuly, která je následována mineralizací. Při depolymeraci působí extracelulární enzymy a výsledkem tohoto procesu jsou kratší řetězce nebo oligomery, dimery a monomery, které lze využívat jako zdroj energie a uhlíku. Pro mineralizaci je typické, že na jejím konci je anorganický produkt (např.: CO_2 , H_2O , CH_4 , H_2 a další). Degradace polymeru téměř nikdy nedosáhne 100%. Malé částice polymeru se totiž stanou součástí zeminy. (Gu, 2004)

9 Vybrané biopolymery

9.1 Lignin

9.1.1 Arboform® (Tecnar, Německo)

Arboform je tepelně zpracovaná směs ligninu, lnu a konopí. Tento produkt může být vstřikován a vykazuje dobrou rozměrovou stabilitu. Můžeme ho najít v panelech přístrojových desek, počítačových nebo televizních rámech.

Technické a ekonomické výhody ARBOFORM®: Nabízí stejnou kvalitu zpracování a vlastnosti jako plasty. Vypadá jako dřevo, na dotek je cítit jako dřevo, ale dá se ním pracovat stejně jako s plasty a vytvářet tak široké škály tvarů. Jeho průmyslová výroba je nezávislá na ropě. Další nespornou výhodou a žádoucí vlastností je snadná recyklovatelnost, kompostovatelnost nebo pálení, aniž by došlo k dodatečnému uvolňování CO₂. (Chiellini, 2002)

9.1.2 Fasal (IFA, Rakousko)

Produkty Fasal se vyrábějí z dřevního odpadu, přírodních pryskyřic a malého množství plastifikátoru, lubrikantů a barviva. Může být zpracován vstřikováním nebo vytlačováním bez předchozího sušení. Výrobky napodobují dřevo a lze je frézovat, malovat nebo lakovat stejným způsobem. (Chiellini, 2002)

9.1.3 FIBRILON

Je WPC (Wood Plastic Composite) pro vstřikování a vytlačování. Jedná se o kombinaci plastu (biodegradabilního) a dřeva, což jsou dva velmi snadno dostupné, často používané a ekonomicky výhodné materiály. Finální produkt, který vypadá jako přírodní dřevo, ale má vlastnosti plastu. To je výhodné, jak pro designové zpracování, tak pro samotný proces výroby. (Langenberg, 2016)

9.2 Škrob

9.2.1 Bio-Flex® F 2110

Jedná se o biodegradabilní plast typicky zpracováváný vyfukováním pro výrobu fólií. Primárním zdrojem hlavních komponentů ve sloučenině je škrob. Z rozsáhlých testů a studií německé firmy FkuR Kunststoff GmbH vyplývá, že tento materiál může být zpracování

stejným způsobem jak LD-PE. Pokud je k hlavním dvěma komponentám PLA (polylactic acid) a kopolyesteru přidán kompatibilizér výrazně to zlepšuje usazování přírodních výplní do tohoto základního materiálu. (Chiellini, 2002)

9.2.2 Ingeo™ Biopolymer 4032D

I tento biopolymer je vyrobený z obnovitelných přírodních zdrojů a tudíž je ekologicky šetrný, což je jedna z nejvíce žádoucích vlastností materiálů s velkým potenciálem do budoucna. I v tomto případě je primárním zdrojem škrob, jehož kvašením vzniká kyselina mléčná, jejíž následnou polymerizací vzniká výsledný produkt. Dá se zpracovat vytlačováním fólií, vstřikováním nebo termoformováním. Jedná se o průhledný, hypoalergenní, snadno tvarovatelný materiál s vynikajícím leskem nepropustný pro vzduch, pachy a vůně. Přednostmi jsou vysoká tuhost a nízká smrštitelnost. Nejčastěji se využívá pro obalové materiály, netkané textilie a jako přísada do dalších materiálových směsí. (Kloučková, 2010)

9.2.3 BioBatch 1852

Kompostabilní, biodegradabilní polymery šetrné k životnímu prostředí nejčastěji využíváme k výrobě zahradních a zemědělských fólií, pytlů na odpadky, hygienických a balících fólií. Dají se snadno potisknout, svařit nebo nabarvit. Nespornou výhodou je možnost zpracování totožným postupem jako LD-PE. Při přepnutí na výrobu BioBatch nemusí být tedy provedeny žádné modifikace výrobní linky a pozastavení procesu výroby. (Löber, 2017)

9.3 Celulóza

9.3.1 Biograde® C 9550

Byl vyvinut v Německu jako materiál snadno zpracovatelný, který vyniká mechanickými vlastnostmi. Jeho základem je acetát celulózy. V porovnání s většinou rozložitelných polymerů snáší vyšší teploty (až 95°C), tudíž i více než standardní polystyren. Typicky se zpracovává vstřikováním nebo vytlačováním a využívá se na výrobu předmětů pro stolování (přístroje, talíře, kelímky) nebo například pro výrobu technických součástí. (Chiellini, 2002)

9.3.2 Symbio

Symbio je nový přírodní kompozitní materiál kombinující vysoce kvalitní celulózu ze dřeva a termoplastů. Využijte přirozenější vzhled, měkký a teplý dotek, vysokou tuhost a nízkou hustotu. Může být použit ve standardním zpracovatelském zařízení, jako je vstřikování a vytlačování. Může být použit v široké škále aplikací napříč nábytkem, spotřební elektronikou a automobilovými součástmi. (Meyer, 2017)

9.3.3 Fibromer

Směs kraftové buničiny a panenského polymeru vhodná pro daný účel poskytuje silné, lehké kompozitní a a-la-carte barvy. Používá se v aplikacích vstřikování, jedná se o nízkouhlíkové a vysoce výkonné řešení pro automobilový průmysl a další trhy. Tento kompozit, přeměněný na automobilové díly, nabízí lehké možnosti pro automobilový průmysl a snižuje jeho celkovou uhlíkovou stopu. (Chiellini, 2002)

10 Metodický postup hodnocení

Hlavním cílem práce bylo charakterizovat mechanicko-fyzikálních vlastnosti jednotlivých typů biopolymerů. Na základě literární rešerše byly stanoveny parametry pevnosti v tahu, teploty bodu skelného přechodu a hustoty.

Tyto hodnoty byly zaneseny do přehledných tabulek, na jejichž podkladě byly vytvořeny grafy. V nich můžeme snadno pozorovat závislost pevnosti v tahu na hustotě a závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě u jednotlivých polymerů. Dále jsou grafy okomentovány stran uvedených mechanických vlastností a porovnány jak v rámci jednotlivých polymerů, tak i napříč skupinami. Skupiny jsou rozděleny podle základního prvku pro výrobu- škrob, lignin a celulóza a každá skupina má vybrané 3 zástupce.

11 Vyhodnocení

Součástí práce je vyhodnocení jednotlivých charakteristik analyzovaných biopolymerů.

Tabulka č. 1: Charakteristické parametry biopolymerů na bázi škrobu

Název biopolymeru	Základní polymer	Pevnost v tahu [MPa]	Teplota bodu skelného přechodu [°C]	Hustota [kg/m ³]	Zdroj
Ingeo™ Biopolymer 4032D	Škrob	56	155-170	1240	Clarkson, 2016
BioBatch 1852	Škrob	31	130-140	1250	Löber, 2017
Bio-Flex® F 2110	Škrob	20	145-160	1270	Langenberg, 2016

Zdroj: Šporn 2021

Tabulka č. 2: Charakteristické parametry biopolymerů na bázi ligninu

Název biopolymeru	Základní polymer	Pevnost v tahu [MPa]	Teplota bodu skelného přechodu [°C]	Hustota [kg/m ³]	Zdroj
Abroform	Lignin	23	150-170	1400	Smith, 2016
Fasal BIO 337	Lignin	32,9	170-180	1160	Stein, 2020
Fibrolon® 3D Wood	Lignin	47	155	1150	Bryant, 2020

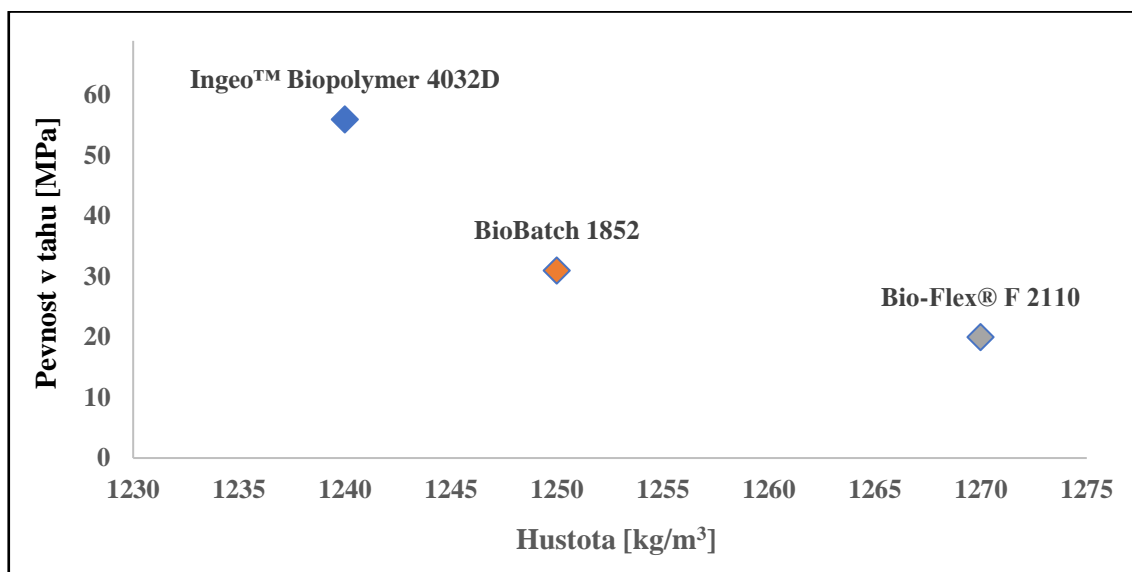
Zdroj: Šporn 2021

Tabulka č. 3: Charakteristické parametry biopolymerů na bázi celulózy

Název biopolymeru	Základní polymer	Pevnost v tahu [MPa]	Teplota bodu skelného přechodu [°C]	Hustota [kg/m ³]	Zdroj
Biograde® C 9550	Celulóza	41	150-170	1670	Löber, 2017
Fibromer®	Celulóza	35	110-165	1000	Leitner, 2019
Symbio	Celulóza	45	120-160	1350	Meyer, 2017

Zdroj: Šporn 2021

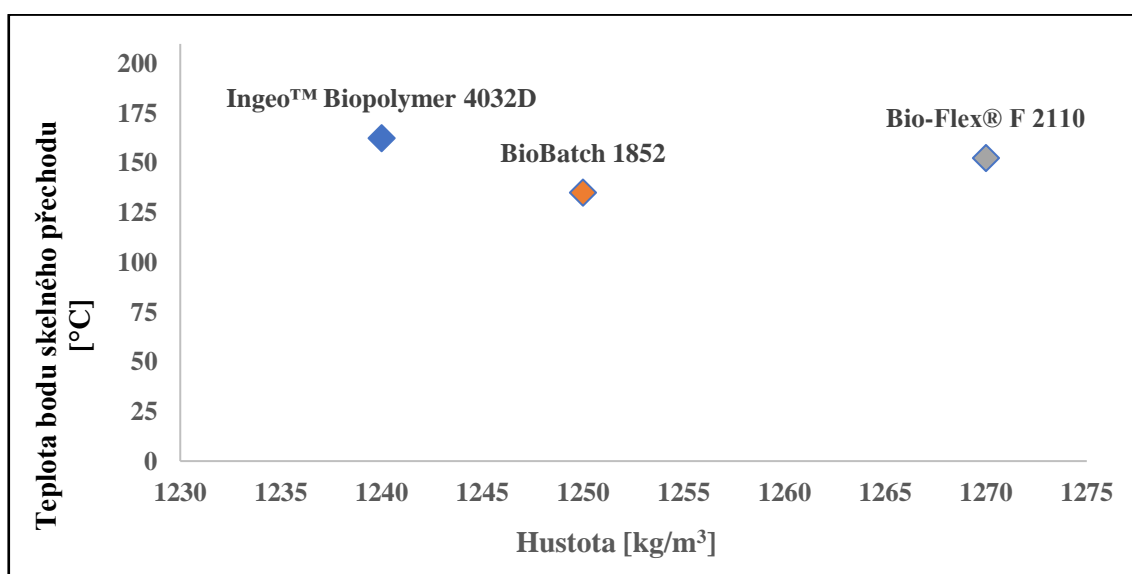
Graf č. 1: Závislost pevnosti v tahu na hustotě (biopolymery na bázi škrobu)



Zdroj: Šporn 2021

Z grafu č. 1 je patrné, že biopolymer Ingeo™ Biopolymer 4032D vyniká svojí pevností v tahu (56 MPa) a taky nejnižší hustotou (1240 Kg/m³). BioBatch 1852 se svojí pevností v tahu 31 MPa a hustotou 1250 Kg/m³ řadí do středu porovnání polymerů na bázi škrobu, a to jak v pevností v tahu, tak i hustotou. Biopolymer Bio-Flex® F 2110 naopak vychází z porovnání jako nejméně pevný a zároveň nejtěžší, jeho pevnost v tahu se rovná 20 MPa a hustota tohoto materiálu je 1270 Kg/m³. Lze tedy říci, že z pozorované pevnosti v tahu vykazuje nejlepší vlastnosti první zmíněný biopolymer (Ingeo™ Biopolymer 4032D).

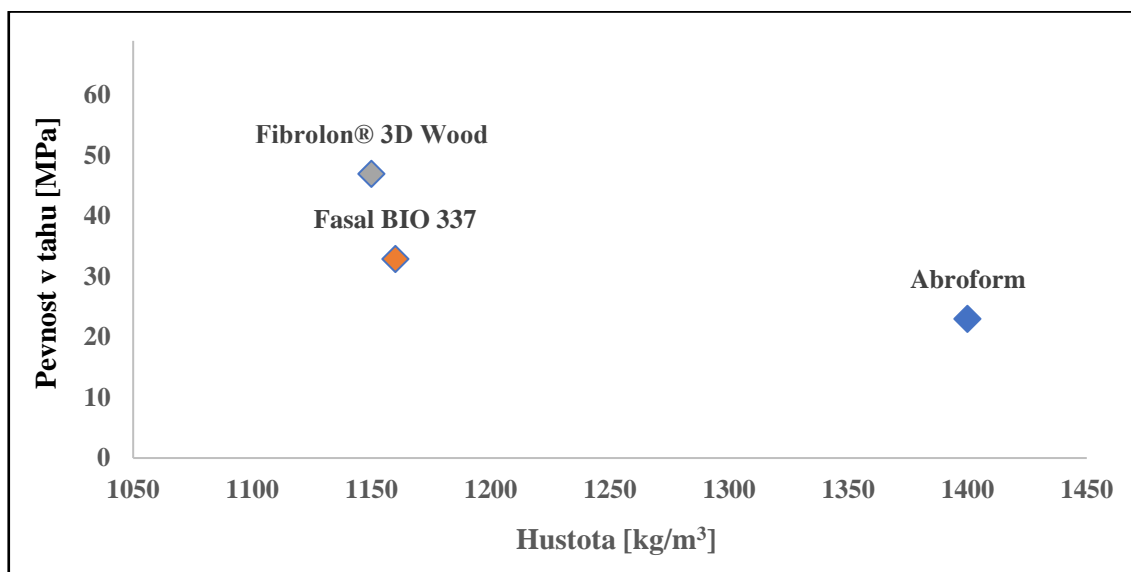
Graf č. 2: Závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě (biopolymery na bázi škrobu)



Zdroj: Šporn 2021

Graf č. 2 nám znázorňuje závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě. Teplota bodu skelného přechodu je u všech zkoumaných polymerů podobná i když nejvyšší hodnoty vykazuje opět Ingeo™ Biopolymer 4032D (155-170 °C). BioBatch 1852 se svojí teplotou bodu skelného přechodu 130-140 °C patří na konec seznamu porovnávaných biopolymerů. Bio-Flex® F 2110 se svojí teplotou bodu skelného přechodu 145-160 °C zaujímá druhé místo v porovnání biopolymerů na bázi škrobu. Ingeo™ Biopolymer 4032D, který vyniká i svou pevností v tahu a nízkou hustotou je tedy z polymerů na bázi škrobu ten, který vykazuje nejlepší mechanické vlastnosti ze všech sledovaných.

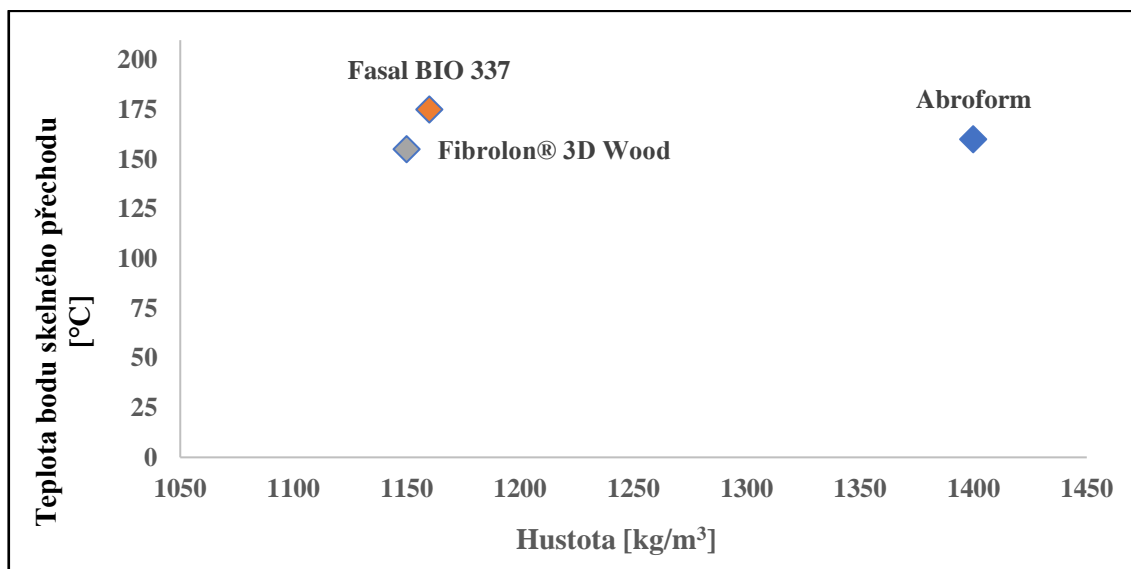
Graf č. 3: Závislost pevnosti v tahu na hustotě (biopolymery na bázi ligninu)



Zdroj: Šporn 2021

Graf č.3 znázorňuje závislost pevnosti v tahu na hustotě u biopolymerů na bázi ligninu. Z grafu lze vyčíst, že Fibrolon® 3D Wood má nejvyšší pevnost v tahu (47 MPa) z biopolymerů na bázi ligninu a zároveň nejnižší hustotu 1150 Kg/m³. Další biopolymer, který má obchodní značku Fasal BIO 337 vykázal pevnost v tahu 32,9 MPa a hustotu 1160 Kg/m³, což ho řadí na druhé místo v této skupině. Nejnižší pevnost v tahu je u biopolymeru Abroform a to 23 MPa, který má zároveň nejvyšší hustotu a to 1400 Kg/m³.

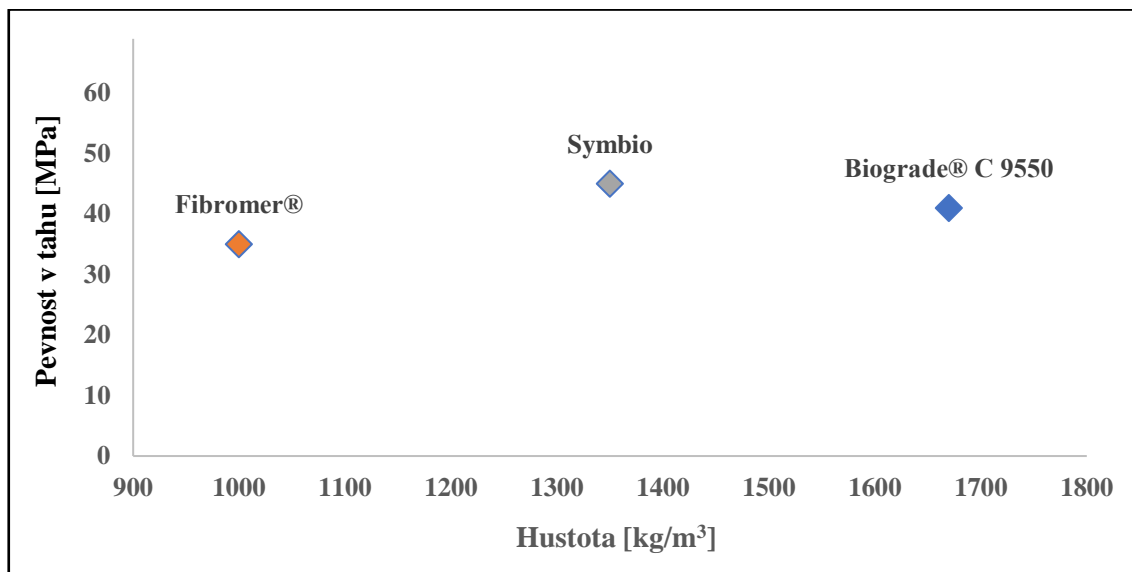
Graf č. 4: Závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě (biopolymery na bázi ligninu)



Zdroj: Šporn 2021

Z grafu č. 4 je viditelná závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě. Nejvyšší teplotu bodu skelného přechodu vykazuje materiál Fasal BIO 337 a to 170-180 °C. Fibrolon® 3D Wood se uvádí teplotu bodu skelného přechodu 155 °C. Pro Abroform je teplota bodu skelného přechodu 150-170 °C.

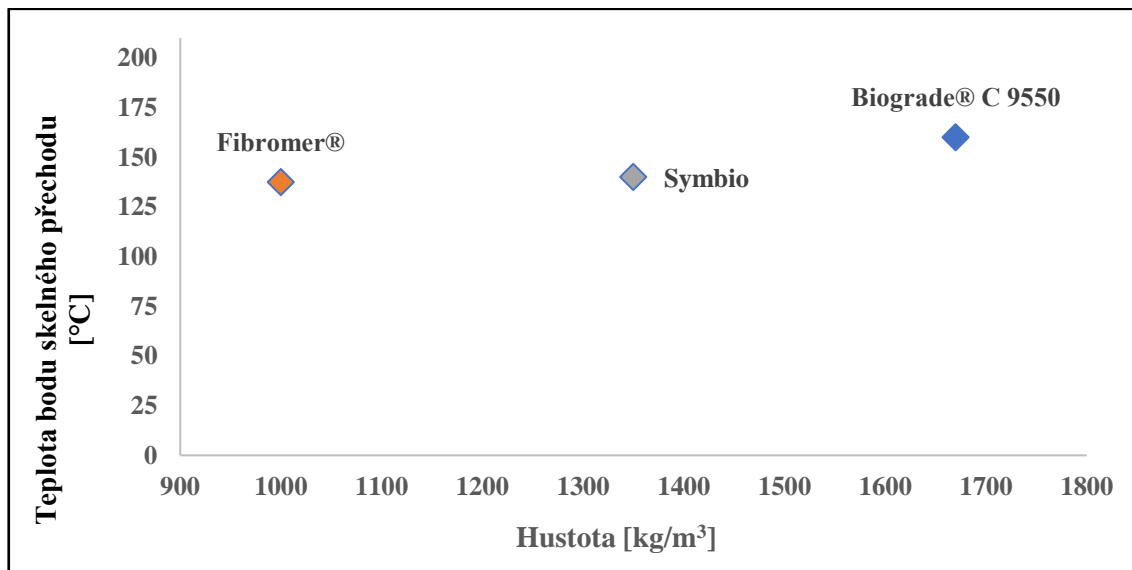
Graf č. 5: Závislost pevnosti v tahu na hustotě (biopolymery na bázi celulózy)



Zdroj: Šporn 2021

V grafu č.5 je vyobrazena závislost pevnosti v tahu na hustotě u biopolymerů na bázi celulózy. Nejvyšší pevnost v tahu vykazuje biopolymer nazvaný Symbio a to 45 MPa a jeho hustota je rovna 1350 Kg/m³. Druhým nejpevnějším materiálem je Biograde® C 9550 se svou pevností v tahu 41 MPa a nejvyšší hustotou 1670 Kg/m³. Nejméně pevný biopolymer se ukázal Fibromer®, jeho pevnost v tahu je 35 MPa, ale na druhou stranu má nejnižší hustotu a to 1000 Kg/m³.

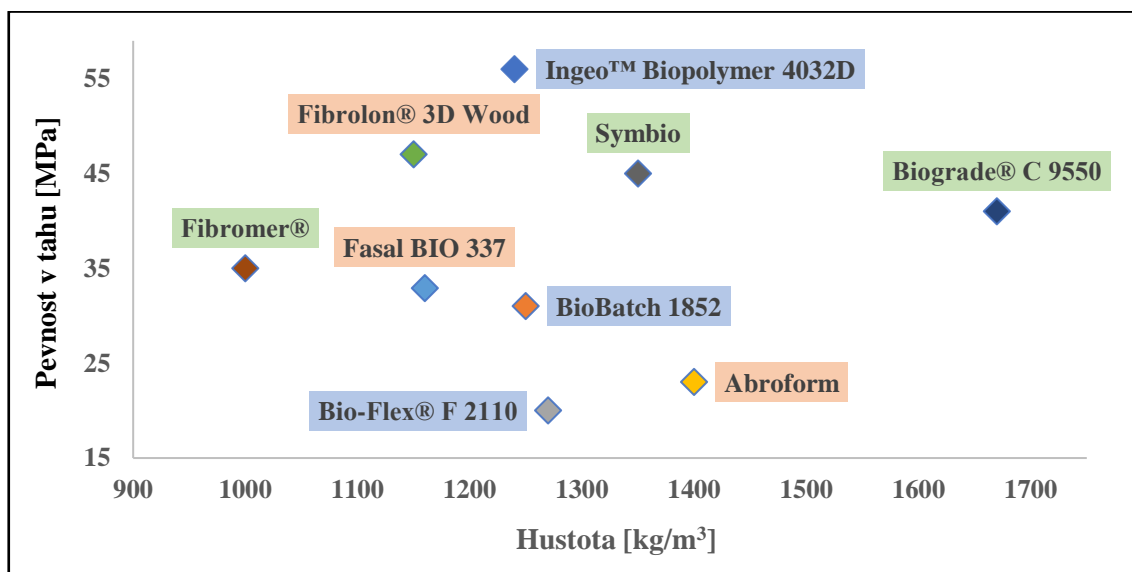
Graf č. 6: Závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě (biopolymery na bázi celulózy)



Zdroj: Šporn 2021

Graf č.6 nám znázorňuje závislost teploty bodu skelného přechodu na hustotě. Nejvyšší teplotou bodu skelného přechodu se vyznačuje Biograde® C 9550 (150-170 °C). Velmi podobná teplota bodu skelného přechodu je ale i u dvou následujících biopolymerů Fibromer® (110-165 °C) a Symbio (120-160 °C), ačkoliv každý z nich má rozdílnou hustotu.

Graf č. 7: Porovnání pevnosti v tahu v závislosti na hustotě všech polymerů

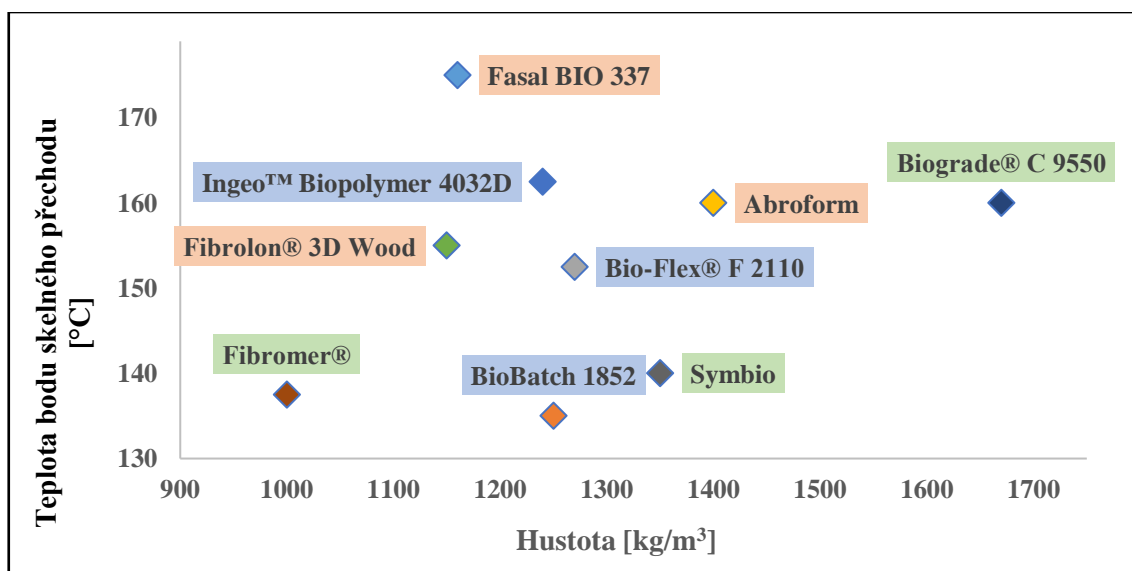


Základní polymer: Škrob Lignin Celulóza

Zdroj: Šporn 2021

Z výsledků porovnání pevností v tahu materiálů biopolymerů vyplývá (Graf č. 7), že nelze stanovit pravidlo, že jedna skupina biopolymerů vykazuje vyšší pevnost v tahu, než je tomu u jiné skupiny biopolymerů. Pevnost v tahu je závislá na složení daného typu biopolymeru, hmotnostním podílem aditiv daného biopolymeru a dalšími parametry.

Graf č. 8: Porovnání teploty bodu skelného přechodu v závislosti na hustotě všech polymerů



Základní polymer: Škrob Lignin Celulóza

Zdroj: Šporn 2021

Z výsledků porovnání teploty bodu skelného přechodu vyplývá (Graf č. 8), že u testovaných biopolymerů na bázi škrobu se pohybovala teploty bodu skelného přechodu v teplotní oblasti od 135 do 165°C. U polymerů na bázi celulózy a ligninu je teplotní oblast bodu skelného přechodu rozdílná a závisí na chemickém složení a obsahu jednotlivých typů složek aditiv, které se do daných biopolymerů přidávají a dalších parametrů.

Pevnost v tahu biopolymerů je analyzována, protože je důležitou charakteristikou mechanických vlastností biopolymerů, respektive je charakteristikou vlastností finálního produktu z daného biopolymeru vyrobeného.

Teplota bodu skelného přechodu je důležitou charakteristikou potřebnou především pro postup výroby finálních produktů analyzovaných biopolymerů.

12 Využití biopolymerů

Využití se nabízí především jako náhrada za plasty na bázi ropy, která je ekologicky přívětivá a do budoucna jistě perspektivní. Své uplatnění by měli najít především u produktů na jedno použití, kde oceníme hlavně následnou rozložitelnost, nikoliv jejich stálost a odolnost. Jsou to například předměty využívané v rychlém občerstvení jako jsou brčka, kelímky, příbory, talíře, míchátko na kávu a jiné. Další masivní uplatnění najdou v potravinářském a přepravním průmyslu, jako obalové materiály, u kterých je také jistě žádoucí vlastností snadná rozložitelnost. V potravinářství jde především o plastové lahve na nápoje, které vidáme na každém kroku, ale i třeba kelímky na maso a jogurty, pytle na odpad, balení zeleniny a podobně. Další uplatnění najdou tyto materiály v zemědělství, kde jsou využitelné pro výrobu květináčů, ochranných folií, mulčovacích foliích a kompostovatelných pytlů. Lékařský průmysl je do budoucna také perspektivní a to hlavně pro výrobu chirurgických nití a dalších materiálů u kterých, je potřeba, aby se časem v těle vstřebaly a nebyly tělu toxické. Své uplatnění nachází i ve farmacii, kde se používají jako pouzdra na léky s řízeným uvolňováním léčivé látky. V automobilovém průmyslu se biopolymery užívají v obrovské míře a to jak v interiéru, tak i exteriéru. V každém případě v souhrnu zde hovoříme o masivní průmyslové produkci a v zájmu naší planety se biopolymery jeví jako jasná volba materiálů budoucnosti. (Slavíková, 2008)

Využívají se i jako plniva v konvekčních plastech. To se provádí mísením konvekčního plastu s biopolymerem. Jako technologie výroby se používá tepelné zpracování za zvýšeného tlaku.

Nejčastěji používaný biopolymer pro výrobu bioplastů je škrob, který se nachází až v 80 % komerčně využívaných bioplastů. Jeho předností je hlavně cena a jeho snadná zpracovatelnost. (Kroisová, 2009)

Produkce biopolymerů je stále na svém počátku a s množstvím produkce konvekčních plastů se nedá vůbec srovnávat. Výroba biopolymerů je omezena především cenou, která je zatím vysoká, kvůli nákladnému výzkumu. Mluvíme tady o ceně až třikrát vyšší oproti syntetickým polymerům. Biodegradabilita těchto polymerů je nesporně největší předností, protože jsou šetrné k životnímu prostředí a nezatěžují planetu. Je také jistě potřeba dostat tyto materiály do podvědomí většího množství potencionálních zákazníků, než je tomu doposud. Další výhodou je též to, že se vyrábí z obnovitelných zdrojů, narozdíl od ropy u které, se předpokládá, že na zemi bude vyčerpána přibližně za 40 let. Novodobým trendem

ve světě, a to nejen v oblasti průmyslu, je dlouhodobá udržitelnost a důraz na dopady na životní prostředí, což těmto materiálům otevírá jistě dveře k mnohem větší produkci a zdá se, že své místo na trhu si jistě najdou. (Kroisová, 2009)

13 Diskuze

Na základě výsledků hodnocení, kde jsem sledoval pevnost v tahu můžu říci, že pevnost v tahu je nejvyšší u biopolymeru Ingeo™ Biopolymer 4032D, který zastupuje biopolymery na bázi škrobu. Druhá nejvyšší pevnost v tahu se zjišťovala u Fibrolon® 3D Wood ze skupiny biopolymerů na bázi ligninu. Naopak nejnižší hodnota této mechanické vlastnosti byla zjištěna u Bio-Flex® F 2110, který je ze skupiny na bázi škrobů. Avšak lze říct, že průměrnou nejvyšší pevnost v tahu mají biopolymery na bázi celulózy. Z výsledků vychází, že pevnost v tahu není přímo úměrná rostoucí hustotě, jelikož biopolymer s nejnižší hustotou Fibromer® má poměrně vysokou pevnost v tahu 35 MPa při hustotě 1000 Kg/m³ což je velmi blízko biopolymeru Biograde® C 9550, který má hustotu 1670 Kg/m³ a pevnost 41 MPa.

Při porovnání teploty bodu skelného přechodu jsme zjistili, že nejnižší teplota bodu skelného přechodu je u biopolymerů na bázi celulózy, ačkoliv Biograde® C 9550 se s hodnotou 150-170 °C vymyká z této skupiny. Naopak nejvyšší teplotu bodu skelného přechodu jsme mohli pozorovat u biopolymerů na bázi ligninu, kde Fasal BIO 337 se 170-180 °C je absolutně nejlepší ze všech porovnávaných biopolymerů. Opět lze říci, že teplota bodu skelného přechodu není podmíněna vysokou hustotou a není na ní závislá.

Při porovnávání hustoty jsem zjistil, že se tato hodnota pohybuje od 1000 Kg/m³ do 1670 Kg/m³. Hustota není podmíněna základním biopolymerem, protože Fibromer® (nejnižší hustota) i Biograde® C 9550 (nejvyšší hustota) jsou oba ze skupiny biopolymerů na bázi celulózy. V průměru nejnižší hustotu vykazují biopolymery na bázi škrobu.

Při porovnávání mechanických vlastností bych jako nejlepší biopolymer vyhodnotil Ingeo™ Biopolymer 4032D, protože má nejvyšší pevnost v tahu, poměrně vysokou teplotu bodu skelného přechodu a relativně nízkou hustotou. Tento produkt zastupuje biopolymery na bázi škrobu.

Biograde® C 9550, biopolymer na bázi celulózy má taky velmi dobré mechanické vlastnosti, ale jako mínus lze vnímat jeho vysokou hustotu a s tím spojenou váhu výrobků.

Jako velký plus u materiálu Fibromer® můžeme označit jeho nízkou hustotu.

14 Závěr

Bioplasty jsou v posledních letech na vzestupu a klade se důraz, aby spotřební materiál i další plasty byly co nejvíce šetrné k životnímu prostředí. Na druhou stranu je jejich produkce stále velmi finančně náročná, což je důvod proč se stále vyrábí více plastů na bázi ropy. Jako mezistupeň můžeme vnímat konvenční plasty, které jsou plněny biopolymery a vznikají tak „zelenější“ plasty.

Na základě literární rešerše byl zpracován přehled a základní rozdělení biopolymerů na bázi celulózy, ligninu a škrobu. Následně byla vytvořena podrobná charakteristika těchto základních polymerů.

V další části se práce zaměřuje na výrobu biopolymerů. Je zde popsáno, jak probíhá polymerizace, polyadice a polykondenzace. Na tuto kapitolu plynule navazuje jejich následné zpracování do finálních produktů. Zpracování lze provádět několika způsoby, které jsou odvozeny od zpracování konvenčních plastů nebo kovů. Mohou se tedy zpracovávat vytlačováním, odléváním, vstřikováním, vyfukováním, spřádáním z vláken, tepelným tvarováním a lisováním. Každá tato technologie se používá pro specifické konečné produkty.

Důležitou částí práce jsou i způsoby jakými polymery degradují. Proto je v práci vytvořen výčet a popis způsobů degradace. Mezi tyto procesy lze zařadit termodegradaci, fotodegradaci, chemodegradaci, mechanickou degradaci a biodegradaci, která je velmi důležitým aspektem u biopolymerů. Jsou na ně kladeny nároky, aby po nich nezůstaly žádné zbytky, které by mohli ohrožovat životní prostředí.

Dále se tato práce zaměřuje na porovnání vybraných mechanických vlastností zvolených biopolymerů. Pro porovnání byly zvoleny parametry pevnost v tahu, teplota bodu skelného přechodu a hustota. Tyto vlastnosti byli porovnávány u biopolymerů na bázi celulózy, ligninu a škrobu. Od každého základního polymeru byly vybrány tři zástupci, u kterých byly pozorovány dané mechanické vlastnosti. Na základě těchto vlastností bylo provedeno porovnání a vyhodnocení jednotlivých polymerů i skupin, ke kterým se řadí.

V poslední části se práce zaměřuje na možné využití všech biopolymerů. Ty nachází své uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích například zemědělském, automobilovém, medicínském, farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Vzhledem k jejich šetrnosti k životnímu prostředí se dá v blízké budoucnosti očekávat jejich rostoucí produkce.

15 Seznam použitých zdrojů

- Ausperger.** publi.cz/books/183/05.html [online]. 2015 [cit. 2021-06-03]. Dostupné z:
<https://publi.cz/books/183/05.html>
- Ausperger.** publi.cz/books/183/11.html [online]. 2015 [cit. 2021-06-03]. Dostupné z:
<https://publi.cz/books/183/11.html>
- Bemiller, J.N.; Roy, L.** Carbohydrates. In: Fennema, O.R. (ed.). Food Chemistry 3rd ed, 1996, New York, 157–223, ISBN 0-8247-9346-3.
- Brown, R.M.** Cellulose Structure and Biosynthesis: What is in Store for the 21st Century?.
Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 2004.
- Bryant.** <https://www.materialdatacenter.com/> [online]. 2020 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://www.materialdatacenter.com/>
- Carraher, Charles. E.** Seymour/Carraher's polymer chemistry. 6th ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 2003. ISBN 978-0824708061.
- Clarkson.** <http://catalog.ides.com/> [online]. 2016 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <http://catalog.ides.com/>
- Dereca Watkins, Md. Nuruddin, Mahesh Hosur, Alfred Tcherbi-Narteh, Shaik Jeelani.** Extraction and characterization of lignin from different biomass resources, Journal of Materials Research and Technology, Volume 4, Issue 1, 2015, 26-32, ISSN 2238-7854.
- Dluhoš.** <https://www.eko-plasty.cz/produkty-z-celulozy/> [online]. 2019 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://www.eko-plasty.cz/produkty-z-celulozy/>
- Doc. Dr. Ing. Petr Lenfeld. KSP.TUL.**
[ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/09.htm](http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/09.htm) [online]. 2000 [cit. 2021-06-03]. Dostupné z:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/09.htm
- Duchaček, Vratislav.** Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- Griffin, G.J.L.:** Chemistry and technology of biodegradable polymers. London : Blackie Academic, 1994. 154 s. ISBN 0-7514-0003-3.
- Gu, J.-D.:** Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. International Biodeterioration & Biodegradation. [online]. 2003 [cit. 2021-04-08]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com>

- Gupta; Kumar.** New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* 43 [online]. New Delhi (INDIA) : University of Delhi, 2007 [cit. 2010-04-10], s. 4053 – 4074.
- H. Biederman, D. Slavínská.** Plasma polymer films and their future prospects, *Surface and Coatings Technology*, Volume 125, Issues 1–3, 2000, 371-376, ISSN 0257-8972.
- Honzík, R.:** Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace. *Biom.cz* [online]. 2004-08-18 [cit. 2021-03-27]. Dostupné z: <<http://biom.cz/index.shtml?x=194542>>. ISSN: 1801-2655.
- Howarth, N.C.; Huang, T.T.K.; Roberts, S.B.; Mccrory M.A.** Dietary Fiber and Fat Are Associated with Excess Weight in Young and Middle-Aged US Adults. *American Dietetic Association* 2005.
- Chiellini, E, Corti A and Swift G** (2003) 'Biodegradation of thermally oxidised, fragmented low-density polyethylenes', *Polym. Deg. Stab.*
- J.L. Willett and V.L. Finkenstadt.** *Polymer Engineering and Science*, 2003, 43, 10, 1666.
- James.** <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Lignin%20type.html> [online]. 2015 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20classes/Lignin%20type.html>
- Kloučková.** <https://www.resinex.cz/produkty/natureworks-ingeo.html> [online]. 2010 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://www.resinex.cz/produkty/natureworks-ingeo.html>
- Kroisová, Dora.** *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- KROSCHWITZ, Jacqueline I. a Herman F. MARK.** *Encyclopedia of polymer science and technology*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2003. ISBN 0-471-28781-4.
- Langenberg.** <https://fkur.com/en/brands/fibrolon/> [online]. 2016 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://fkur.com/en/brands/fibrolon/>
- Leitner.** <https://www.mondigroup.com/en/home/> [online]. 2019 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://www.mondigroup.com/en/home/>
- LI, S.; Flint, A.; Pai, J.K.; Forman, J.P.; Hu, F.B.; Willett, W.C.; Rexrode, K.M.; Mukamal, K.J.; Rimm, E.B.** Dietary fiber intake and mortality among survivors of myocardial infarction: prospective cohort study. *British Medical Journal* 2014, 348, 2659.

- Löber.** <https://www.technocompound.com/en/products-applications/biobatch> [online]. 2017 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://www.technocompound.com/en/products-applications/biobatch>
- Matouš, Bohuslav.** Základy lékařské chemie a biochemie. Praha: Galén, 2010. ISBN 978-80-7262-702-8.
- Melichárková, Pavlína:** Bakalářská práce – Polymery s řízenou řivotností. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008.
- Meyer.** <https://www.sappi.com/cs/symbio> [online]. 2017 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://www.sappi.com/cs/symbio>
- Mourek, Jindřich.** Fyziologie: učebnice pro studenty zdravotnických oborů. Praha: Grada, 2005. ISBN 80-247-1190-7.
- Nováček, František.** Fytochemické základy botaniky. Vyd. 2., dopl. Olomouc: Fontána, [2008]. ISBN 978-80-7336-457-1.
- Polák.** Mezi stromy. www.mezistromy.cz. [Online] 2020 [Citace: 5. 3. 2021] Dostupné z: <https://www.mezistromy.cz/slovník/lignin>
- R.A. De Graaf and L.P.B.M. Janssen.** Polymer Engineering and Science, 2000, 40, 9, 2086.
- Slavíková, Hana:** Biodegradabilní plasty a jejich využití. Aprochem - Odpadové fórum, Milovy, 2008. s. 3150 – 3157.
- Smith.** <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/> [online]. 2016 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/>
- Stein.** <http://www.fasal.at/materials/> [online]. 2020 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <http://www.fasal.at/materials/>
- Teplá.** http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky.html [online]. 2000 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: http://www.studiumbiochemie.cz/prirodni_latky.html
- Vítek.** <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2441> [online]. 2014 [cit. 2021-06-04]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2441>
- Votrubová, Olga.** Anatomie rostlin. 3., přeprac. vyd. Praha: Karolinum, 2010. ISBN 978-802-4618-678.