



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

OPTIMALIZACE PŘÍPRAVY BIODEGRADOVATELNÝCH
OBALŮ NA BÁZI ŠKROBU A JEJICH CHARAKTERIZACE
PRO ADAPTACI NA VÝROBNÍ TECHNOLOGIE

PROCESSING OPTIMALIZATION OF BIODEGRADABLE STARCH BASED PACKAGING AND ITS
CHARACTERIZATION FOR ADAPTATION ON PRODUCTION TECHNOLOGY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

BRNO 2020

Bc. VERONIKA KRAHULOVÁ

Ing. PETR LEPCIO, Ph.D.

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:

Ústav:

Ústav chemie materiálů

Student(ka):

Bc. Veronika Krahulová

Studijní program:

Chemie a chemické technologie

Studijní obor:

Chemie, technologie a vlastnosti materiálů

Vedoucí práce

Ing. Petr Lepcio, Ph.D.

Akademický rok:

2019/20

Název diplomové práce:

Optimalizace přípravy biodegradovatelných obalů na bázi škrobu a jejich charakterizace pro adaptaci na výrobní technologie

Zadání diplomové práce:

Optimalizace stávajícího postupu přípravy biodegradovatelných obalů na bázi škrobu za účelem přiblížení způsobu přípravy výrobním technologiím, popis těchto optimalizovaných postupů, popis fyzikálně chemických procesů během přípravy, charakterizace struktury a vlastností připravených systémů spolu s pokusem o teoretickou interpretaci získaných výsledků.

Termín odevzdání diplomové práce: 29. 5. 2020

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Veronika Krahulová
Student(ka)

Ing. Petr Lepcio, Ph.D.
Vedoucí práce

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

V Brně, dne 26. 5. 2020

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá problematikou přípravy biodegradovatelných obalů na bázi škrobu. Cílem práce je optimalizovat přípravu a ověřit jejich charakterizaci pro adaptaci a výrobní technologie. Fólie byly tvořeny škrobem, polyvinylalkoholem a glycerolem. Byly testovány 4 druhy škrobů, 3 druhy PVA a různé poměry přidaného glycerolu. Škrobové fólie byly připravovány litím, kdy za účelem termoplastifikace škrobu nebyla využita destilovaná voda, ale pouze glycerol pro snížení energetických nákladů na přípravu. U takto připravených filmů byly testovány mechanické vlastnosti. Experimentálně zjištěné hodnoty prodloužení při přetržení a pevnosti v tahu u fólie tvořené pšeničným škrobem byly porovnány se semiempirickým modelem. Ukázalo se, že příprava termoplastifikace škrobu glycerolem vede k značnému navýšení prodloužení při přetržení, ale zároveň ke zdatnému poklesu pevnosti v tahu oproti přípravě z roztoku. Byly zkoumány i reologické vlastnosti připravených fólií. Infračervená spektroskopie (FTIR), termogravimetrická analýza (TGA) a diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byly využity ke studiu struktury fólií.

Abstract

This diploma thesis focuses on the problematics of preparation of biodegradable starch based packaging. The aim of the thesis is to optimize the preparation and verify the characteristics for further adaptation and production technologies. The films consisted of starch, PVA and glycerol. Four types of starches, three types of PVA and different ratios of glycerol were tested. Films were prepared by casting with glycerol as a plasticizer, instead of distilled water, to reduce the energy cost of the preparation. The mechanical properties of the films were tested as well. The experimentally determined values of elongation at break and tensile strength of the wheat starch films were compared with a semiempirical model. Results revealed that the preparation of thermoplasticization of starch with glycerol leads to a considerable increase in elongation at break but at the same time to a marked decrease in tensile strength compared to the preparation from solution. The rheological properties of the prepared films were also investigated. Infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC) were used to study the structure of the films.

Klíčová slova

Škrob, glycerol, polyvinylalkohol, termoplastifikace, biodegradace, fólie

Key words

Starch, glycerol, polyvinylalcohol, thermoplasticization, biodegradation, films

KRAHULOVÁ, Veronika. Optimalizace přípravy biodegradovatelných obalů na bázi škrobu a jejich charakterizace pro adaptaci na výrobní technologie [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-05-26]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/123851>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Lepcio

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 VUT.

.....
Veronika Krahulová

Poděkování

Především bych ráda poděkovala svému vedoucímu Ing. Petrovi Lepciovi, Ph.D. za věnovaný čas, cenné konzultace a odborné rady při měření a vyhodnocování použitých analýz. Chtěla bych také poděkovat Dr. Abdelmohsan Abdellatif, Ph.D. za zprostředkování NMR. Dále mé díky patří ostatním pracovníkům CEITEC VUT a Fakulty chemické za jejich ochotu a pomoc při práci.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1	Biopolymery a biodegradabilní polymery	8
2.2	Druhy biodegradabilních polymerů	9
2.3	Škrob	9
2.3.1	Využití škrobu	10
2.3.2	Druhy škrobů	10
2.3.3	Modifikovaný škrob	16
2.4	Termoplastifikovaný škrob	17
2.4.1	Plastifikace škrobu	17
2.4.2	Vlastnosti termoplastifikovaného škrobu	18
2.4.3	Využití termoplastifikovaného škrobu	18
2.4.4	TPS jako obalový materiál	19
2.5	Glycerol	20
2.6	Polyvinylalkohol (PVA)	20
2.7	Biodegradabilní obalové materiály	21
2.7.1	Obalové materiály ze škrobových směsí	22
2.7.2	Obalové materiál z kyselina polymléčné (PLA)	24
2.7.3	Obalové materiály z polyhydroxyalkonoátů (PHA)	25
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1	Použité materiály a chemikálie	27
3.2	Postup přípravy škrobových fólií	27
3.3	Postup přípravy roztoku PVA	30
3.4	Metody pro analýzu připravených vzorků	31
3.4.1	Stanovení molekulové hmotnosti PVA	31
3.4.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	31
3.4.3	Termogravimetrická analýza	31
3.4.4	Diferenční skenovací kalorimetrie	31
3.4.5	Reologie	31
3.4.6	Stanovení mechanických vlastností	32
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	33

4.1	Strukturní charakterizace směsi	33
4.2	Stanovení termické stability	36
4.3	Stanovení míry termoplastifikace	37
4.4	Stanovení reologických vlastností	41
4.5	Stanovení mechanických vlastností.....	44
4.5.1	Vliv poměru glycerolu ku škrobu ve fólii	44
4.5.2	Vliv změny koncentrace PVA	45
4.6	Srovnání se semiempirickým modelem.....	48
5	ZÁVĚR	51
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	53
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	59

1 ÚVOD

Plasty se staly velmi oblíbeným a využívaným materiálem díky svým vynikajícím vlastnostem. Tyto polymerní materiály mají v přírodě vysokou odolnost, a díky tomu ji mohou značně zatěžovat. Proto je jedním z aktuálních světových problémů řešení eliminace polymerního odpadu.

Produkce plastů, jakož i odpadů z nich, stále narůstá. Za posledních 40 let stoupla výroba plastů 20krát. Celosvětová roční produkce plastů přesáhla 320 milionů tun, z toho nejvíce – 141 milionů tun – připadá na obaly.

Se záměrem vypořádat se s těmito problémy přijala v roce 2018 Evropská unie vůbec první mezinárodní opatření pro změnu využívání plastových materiálů. Opatření se nejvíce soustředí na omezení jednorázových plastových výrobků a to konkrétně zákaz některých výrobků a omezení používání plastových nádob, a nápojových kelímků. Tyto předměty dohromady tvoří 70 % všech odpadků v mořích a oceánech.

Hlavní surovinou pro výrobu plastů je ropa a zemní plyn. Aby se snížilo zatížení životního prostředí, je nutné taktéž šetřit tyto neobnovitelné zdroje. Se zvyšujícím se tlakem chránit životní prostředí, vzrostla v posledních letech potřeba biologicky rozložitelných plastů a biodegradace plastových odpadů.

Kompostovatelné materiály jsou vyráběny na rozdíl od běžných plastů ze surovin získávaných ze zdrojů plně obnovitelných. Takto připravené materiály jsou navíc navrženy tak, aby degradovaly v klimatických podmínkách, nebo v zařízeních pro zpracování biologického odpadu v komunálních a průmyslových odpadech. Hledání řešení v biodegradovatelných plastech se ukazuje jako velmi perspektivní z hlediska surovin i následnou likvidací.

Jak již bylo výše zmíněno, objemově největší produkci tvoří obalový materiál, proto výroba obalových materiálů z obnovitelných zdrojů je předmětem řady výzkumů. Významné obalové materiály jsou na bázi škrobu, protože výhodou těchto materiálů je prakticky dokonalá rozložitelnost. Rozsah výroby je ale mnohem nižší než u konvenčních materiálů, což je zapříčiněno výrobní cenou. Nižších nákladů lze dosáhnout jen v případě velkoobjemové výroby. Proto se v mé práci zabývám optimalizací stávajícího postupu přípravy biodegradovatelných obalů na bázi škrobu a přiblížení způsobu přípravy výrobním technologiím.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Biopolymery a biodegradabilní polymery

Vysokomolekulární organické látky produkované biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů se nazývají biopolymery. Jedná se o materiály biologicky rozložitelné a jsou tedy součástí přírodních cyklů. Od syntetických polymerů se liší chemickou stavbou základního polymerního řetězce, ve kterém je na rozdíl od syntetických polymerů vždy obsažen kyslík nebo dusík. Právě přítomnost uvedených prvků umožňuje těmto materiálům biologický rozklad. [1]

Biodegradace neboli biologický rozklad, je speciálním případem degradace, při kterém dochází k rozkladu polymeru díky vlivu biologických činitelů, přesněji enzymatickým působením živých organismů. [2]

Bakterie jsou schopné plast poškodit pouze za určitých podmínek. Závisí to na okolním prostředí místa, kde se výrobek nachází. Takové prostředí musí umožňovat existenci mikroorganismů. Další důležitou věcí je povaha polymeru a jeho přísad. Plasty jsou nejčastěji napadány plísněmi. Každá z takových plísní vyžaduje pro svou existenci jisté optimální podmínky, a pokud nejsou podmínky splněny, organismus odumírá. Při nepříznivých podmínkách se proces biodegradace prakticky zastavuje. Odolnost plastů taktéž záleží na jejich chemickém složení a složení použitých přísad. Při biodegradaci plastových materiálů mikroorganismy získávají jejich rozkladem některé biogenní prvky (N, C, S, P,...), které jim slouží jako zdroj energie a jsou nezbytné pro jejich růst. [3]

Biodegradace může probíhat procesem aerobním nebo anaerobním. Aerobně, za přítomnosti kyslíku, se může materiál rozkládat volně v přírodě a jako produkty tohoto procesu vzniká CO_2 a H_2O . Anaerobní biodegradaci, tj. bez přístupu kyslíku, podléhají plasty, které jsou uloženy na skládkách. Tímto procesem dochází k produkci CO_2 , H_2O a CH_4 . Biodegradace v kompostech a v půdě probíhá za podmínek částečně aerobních a částečně anaerobních.

Všechny polymery, u kterých dochází k degradaci působením mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy, za stanovených podmínek (teplota, pH, vlhkost, apod.) se označují za biodegradabilní polymery. Biodegradabilní plasty byly poprvé komerčně zavedeny v roce 1980. Tyto první rozložitelné materiály byly vyráběny z komoditních polymerů, jako jsou polyolefiny (polyethylen) smíchanými se škrobem či jinými organickými látkami. [4] Polyolefiny vyrobeny s příměsí škrobu se časem rozpadají na menší části, ty se však dále nerozkládají. Stále se ovšem diskutuje o škodlivosti takto vzniklých částecek v přírodním prostředí, jsou samozřejmě v přímém smyslu netoxické, ale není známo, jaké jsou důsledky vyšší koncentrace těchto částecek ve vodě či půdě.

Na trhu je k dispozici řada komerčních materiálů tvořených biodegradabilními polymery, problém je však stále vysoká cena. Navíc biologicky rozložitelné plasty stále často nezajišťují optimální materiálové vlastnosti, což je nežádoucí pro jejich aplikace. [5]

Vlastnosti polymerů závisí na jejich fázovém stavu, molekulové hmotnosti, chemickém složení, teplotě skelného přechodu, teplotě tání, krystalinitě, aj. Tyto parametry určují výsledné vlastnosti biodegradabilních polymerů a jejich chování při určitých aplikacích.

Molekulová hmotnost a index polydisperzity zásadně ovlivňuje mechanické vlastnosti polymeru.

2.2 Druhy biodegradabilních polymerů

Do skupiny biodegradabilních polymerů lze zařadit všechny polymery, které mají biologický původ, nebo původ syntetický. Mezi biodegradabilní polymery s biologickým původem patří proteiny (albumin, kasein, kolagen, želatina, aj.), polysacharidy (hyaluronová kyselina, chitin, celulóza a její deriváty, škrob a jeho deriváty), produkty mikrobiální fermentace (dextran, xanthan) a rostlinné řasy a jejich extrakty (pektin, inulin, aj.)

Biodegradabilní polymery syntetického původu zastupují alifatické polyestery (kyselina polyglykolická PGA, kyselina polymléčná PLA, kyselina poly- β -jablečná PMLA, aj.), polyvinylalkohol, polyhydroxybutyrát PHB, polyuretany, polyanhydridy, aj. [6]

2.3 Škrob

Škrob (lat. *amylum*) je jeden z nejrozšířenějších a nejdůležitějších zásobních polysacharidů na Zemi. Jako zdroj energie jej využívá široké spektrum organismů (vyšší rostliny, živočichové a mikroorganismy). Nativní škrob je termín používaný k popisu škrobu ve formě, ve které se vyskytuje v rostlinách. Nachází se v zásobních orgánech rostlin – semena, kořeny, hlízy a listy v podobě tzv. škrobových zrn. Ačkoliv se škroby vyskytují ve všech částech rostlin, technologicky jsou zajímavé hlízy nebo semena. Škrob uložený v hlízách (např. bramborový škrob) se vyskytuje v materiálu, jehož převážnou složku představuje voda. Charakteristické je, že tato zrna jsou velká, polydisperzní, zejména však nakypřená a je možné, aby voda volně vstupovala dovnitř a ven jakoby velkou smotanou molekulární sítí. Naopak škroby v zrnech (kukuřičný nebo pšeničný škrob) jsou uloženy na opačném místě rostliny, kde obsah přítomné vody obnáší nejvýše 20%. Tyto škroby jsou většinou monodisperzní, drobné a monokompaktní, vstup vody je velmi pomalý. [7], [14] Každá rostlina má charakteristická škrobová zrna, která se liší vnějším vzhledem, velikostí částic, chemickou strukturou a vlastnostmi.

Hlavními složkami škrobu jsou dva α -D-glukany – lineární amylosa obsahující α -D(1 \rightarrow 4) glykosidové vazby a rozvětvený amylopektin obsahující α -D(1 \rightarrow 4) vazby a α -D(1 \rightarrow 6) vazby, které tvoří místa větvení. [8] Molární hmotnost amylosy je $M \sim 10^5$ – 10^6 g·mol⁻¹ a molární hmotnost amylopektinu je $M \sim 10^7$ – 10^8 g·mol⁻¹. [9] Poměr amylosy k amylopektinu, které se liší u škrobů různého původu, ovlivňuje řadu fyzikálních vlastností. Škrobová zrna obsahují i menší množství dalších složek, zejména lipidů a proteinů.

Z hlediska nadmolekulární struktury je škrob semikrystalický polymer (krystalinita 20–45%), ovšem jeho struktura je poněkud složitá. V nativním škrobu jsou lineární amylosové řetězce amorfní, zatímco rozvětvené amylopektinové řetězce vytvářejí částečně krystalickou strukturu tvořenou z orientovaných dvoušroubovic o délce kolem 5 nm. Odlišnosti v rámci molekulární a nadmolekulární struktury různých typů škrobu mají za následek i různé velikosti a tvary škrobových zrn. [9]

2.3.1 Využití škrobu

Škrob je využíván v potravinářství jako zahušťovací složka potravin, v papírenském, textilním průmyslu a při chemických a biochemických aplikacích. Ve farmaceutickém průmyslu se využívá jako vazebný materiál – např. jako pojivo či plnivo, ale také jako alternativa kapslí při podávání léčiv. V průmyslovém využití má význam především škrob kukuřičný, bramborový a pšeničný.

2.3.2 Druhy škrobů

2.3.2.1 Bramborový škrob

Bramborový škrob je přírodní polysacharid izolovaný z brambor. Má zrna oválného tvaru se zřetelným rýhováním s velikostí zrn okolo 10–80 μm . Je tvořen z 80 % sacharidy - kromě škrobu obsahuje také vlákninu, hemicelulózu, pektiny, hexosany a pentosany. V původní hmotě hlíz je 0,11 % rozpustného pektinu, 0,45 % nerozpustného pektinu a 0,17–3,48 % vlákniny. Ve zdravých a vyzrálých hlízách je obsah sacharidů malý, ale z technologického hlediska je jejich obsah významný. Pohybuje se v rozpětí: sacharosa 0,10–0,40 %, glukosa 0,05–0,20 % a fruktosa 0,10–0,40 % v původní hmotě. Dusíkaté látky tvoří bílkoviny, aminokyseliny, amidy, a anorganické sloučeniny. Hlízy dále obsahují tuky a organické kyseliny. Minerální látky představují převážně bazické prvky (Mg, Fe, Zn, Cu, Mn, P, I, Br, aj.). V hlízách brambor se vyskytuje směs glykoalkaloidů, které jsou označeny jako solanin. [13]

Tab. 1: Obsah jednotlivých látek v bramborové hlíze [13]

Látka	Obsah	
	V původní hmotě	V sušině [%]
Voda	76,30 %	–
Sušina	23,70 %	–
Škrob	17,50 %	73,80 %
Celkový cukr	0,50 %	2,10 %
Hrubé dusíkaté látky	2,00 %	8,40 %
Celkový tuk	0,10 %	0,40 %
Celkový popel	1,10 %	4,60 %
Vitamin C	15,000 mg/100 g	63,60 mg/100 g
Thiamin (B1)	0,110 mg/100 g	0,40 mg/100 g
Riboflavin (B2)	0,051 mg/100 g	0,20 mg/100 g
Solanin	7,500 mg/100 g	35,00 mg/100 g

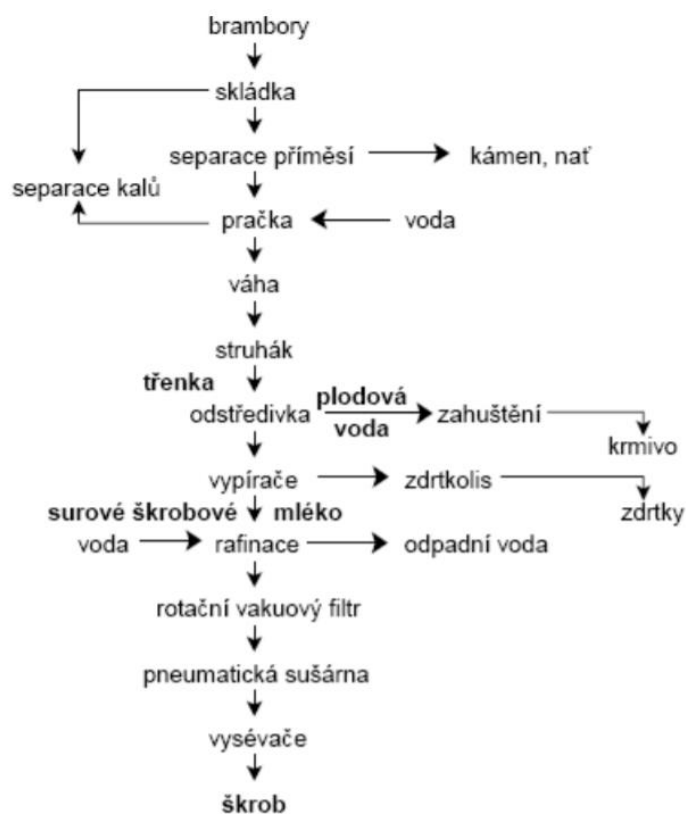
Brambory pro výrobu škrobu jsou v České republice převážně pěstovány v kraji Vysočina, Jihočeském kraji a Moravskoslezském kraji. V roce 2018 bylo pro výrobu 29 092 tun bramborového škrobu zpracováno 131 076 tun brambor. [13] V České republice aktuálně zůstávají pouze 2 výrobci bramborového škrobu – LYCKEBY AMYLEX, a.s. Horažďovice a Škrobárny Pelhřimov, a.s.

Výroba bramborového škrobu

Výroba nativního bramborového škrobu má v ČR tradici od poloviny 19. století. Z původně ruční výroby se postupně, hlavně pak v období 1. republiky, přecházelo na výrobu průmyslovou. Zdokonalovalo se drčení, respektive strouhání brambor a od tradiční technologie, založené na přirozené sedimentaci škrobu, se přecházelo na používání rotačních zařízení – vypěračů a odstředivek. V dnešní době se pro rafinaci škrobů využívají hydrocyklony.

Má-li být při výrobě bramborového škrobu dosahováno dobrých technologických i ekonomických výsledků, musí mít surovina odpovídající vlastnosti – čisté, zdravé, dobře vyzrálé, střední velikosti a obsah škrobu musí být nejméně 14%. Obsah škrobu se zajišťuje hydrostatickým stanovením na základě rozdílu specifické hmotnosti vzorku brambor na vzduchu a ve vodě.

Výroba bramborového škrobu spočívá v izolaci škrobových zrn od ostatních látek obsažených v bramborové hlíze. Klasické výrobní schéma lze rozdělit na několik výrobních fází (obr. 1). [14]



Obr. 1: Schéma výroby bramborového škrobu. [13]

1. Doprava brambor k pračce

Brambory jsou ukládány na skládky a následně transportovány vodou v plavících kanálcích přes lapače kamenů, písku a nať do pračky.

2. Praní brambor

Úkolem pračky brambor je dokonalé očištění bramborových hlíz od všech nečistot ulpěných na hlízách, které nebyly odděleny již při plavení. K tomuto účelu slouží zařízení, které zahrnuje prací bubny, pásové příhradlové dopravníky, elevátory, separátory kamene, natě a písku, sedimentační nádrže, kalová a tlaková čerpadla. [13] Z pračky přes zásobník a váhu jsou brambory dávkovány do struháku.

3. Strouhání brambor

Struhák brambory drtí vlivem hydrodynamických rázů na jemnou kaši, tzv. třenku, která musí obsahovat minimálně 86 % škrobu.

4. Mokrý proces

Třenka je čerpána přes vypěrače vlákniny, které oddělí bramborovou vlákninu, tzv. zdrtky, které slouží jako krmivo. Získané škrobové mléko je čerpáno do hydrocyklonů, kde je zbavena obsažená hlízová šťáva, která je využívána jako hnojivo. Takto připravené surové mléko je dále rafinováno a pomocí filtrů či hydrocyklonu čištěno od nežádoucích nečistot a zbytků vlákniny. Rafinované škrobové mléko je čerpáno do nádrže před sušením.

5. Suchý proces

Škrobové mléko je nejdříve částečně odvodněno na rotačních vakuových filtrech z důvodu ekonomičtější výroby. Takto získaný přesušený škrob je potom dosušován prostřednictvím horkého vzduchu o teplotě 130–160 °C v pneumatické sušárně na sušinu 80 %. Usušený škrob je chlazen na teplotu 25–35 °C a pomocí šnekových dopravníků je dopraven do sil.

6. Vysévání škrobu

Suchý škrob vycházející ze sušárny není ještě v takové formě, aby mohl být balen. Ve škrobové moučce jsou drobné hrudky a škrobová krupice, které se tvoří v průběhu sušení. Musí být proto vyséván pomocí vibračních kruhových vysévačů, na kterých jsou odděleny případné nečistoty a škrobová krupice.

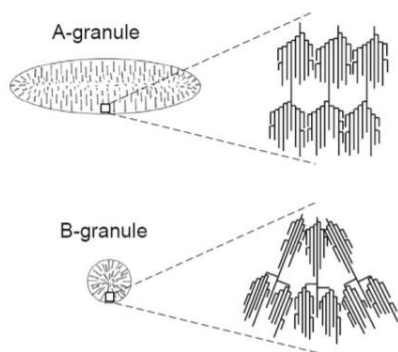
Prosetý škrob je dopravován do balicího zařízení, kde se plní do papírových pytlů či big bagů.

2.3.2.2 Pšeničný škrob

Pšeničný škrob má na rozdíl od bramborového škrobu dva odlišné typy škrobových zrn – větší zrna, označována jako A-škrob a menší zrna B-škrob. Tato zrna se liší chemickým složením, ultrastrukturou amylopektinu, způsobem jeho uložení ve škrobovém zrnu a z toho vyplývajícími vlastnostmi. [16]

Zrna pšeničného A-škrobu mají čočkovitý tvar s příčnou vzdáleností 20–40 μm, menší zrna B-škrobu jsou kulovitá a mají průměr 2–10 μm. Rozměr zrn pšeničného B-škrobu závisí na tvrdosti pšeničného zrna, která je důležitým parametrem při prodeji a nákupu pšenice. Někdy je B-škrob dále dělen na dvě skupiny: menší zrna o průměru pod 2,8 μm a středně velká zrna o průměru 2,9–9,9 μm. [16]

Předpokládá se, že zrna A a B-škrobu mají ve vnitřní struktuře jinak uspořádanou amylosu a amylopektin. Studium struktury pšeničného škrobu bylo zjištěno, že u čočkovitých zrn A-škrobu jsou molekuly amylopektinu orientovány kolmo na rovinu škrobového zrna, zatímco amylopektin u B-škrobu má kónický tvar, který může být snadno zařazen do kulovitého škrobového zrna (obr. 2). Paralelní uspořádání válcovitých molekul amylopektinu u A-škrobu by mohlo vysvětlovat vyšší podíl krystalinity než je tomu u kónicky tvarovaného amylopektinu u zrn B-škrobu.



Obr. 2: Molekulární struktura škrobového zrna A- a B-škrobu [16]

Klasická technologie zpracování pšeničné mouky na škrob je založena na vypírání škrobu z hustého těsta tvořeného z pšeničné mouky a vody. Pšenice obsahuje přibližně 85 % sušiny, 14 % vody a obsah škrobu v pšenici se pohybuje kolem 63 %.

Tab. 2: Složení pšeničné mouky[15]

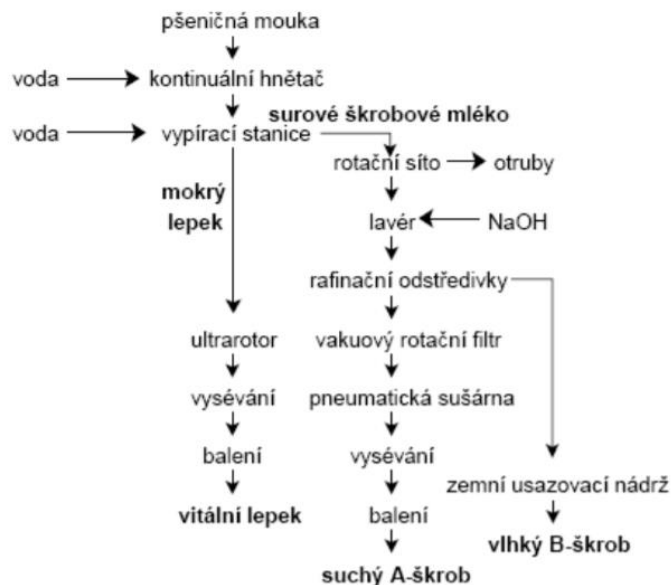
Látka	Obsah [%]
Škrob	68,40
Voda	14,00
Bílkoviny	13,50
Tuky	1,50
Vláknina	1,20
Nižší sacharidy	0,80
Popeloviny	0,60

Výroba pšeničného škrobu

Výroba pšeničného škrobu má v Evropě i na území České republiky mnohem delší tradici než výroba bramborového škrobu.

Z hlediska výroby škrobu jsou škrobnaté suroviny srovnatelné. Je možné ale konstatovat, že nejvýhodnější je technologie zpracování pšenice, neboť vedle škrobu se získá pšeničný lepek, v potravinářství hojně využívanou surovinou.

Pro produkci škrobu jsou žádoucí měkké pšenice s vysokým obsahem škrobu, ale také lepku. Mezi požadavky na škrobárenské pšenice patří větší podíl velkozrnného škrobu a malý podíl drobných škrobových zrn. [15], [17]



Obr. 3: Schéma výroby pšeničného škrobu. [15]

Výrobní proces (obr. 3) začíná zaděláním pšeničné mouky s vodou ve vznikající těsto. To se následně po odležení vypírá v bubnových pračkách, kde se za velkého množství vody vypere škrob, který se následně filtruje přes síto. Na filtru zůstává zbytek vypraného lepků, jenž je sušen speciálními sušárnami při relativně nízkých teplotách na tzv. vitální lepek.

Vzniklé surové škrobové mléko se vede na rotační síto, ze kterého se separují otruby, dále pak na rafinační odstředivky, kde se dělí A-škrob od B-škrobu. Velkozrný škrob se rozmíchá s vodou, přes vakuový rotační filtr se vyčistí a předsuší a poté je dopraven do sušárny. Usušený škrob, tzv. pudr (86 % sušiny) se prosévá a poté pytluje. B-škrob se zpracovává obvykle na ethanol nebo na krmné sirupy. [15], [17]

Výše popsaný technologický postup (tzv. Martinův způsob) je klasická výroba pšeničného škrobu. Nevýhodou této technologie je vysoká spotřeba vody, až 10 m^3 na 1 tunu mouky. Existují také nové postupy výroby škrobu jako je Raisio proces získávání pšeničného škrobu, který je založen na dekantacím dělení tzv. řídkého těsta. Nejnovější technologie pomocí tlakových systémů je založena na separaci pomocí třífázové dekantacím odstředivky, výhodou této technologie je vyšší výtěžnost škrobu a nižší spotřeba vody ($3,5 \text{ m}^3/\text{tuna}$ mouky). [17]

2.3.2.3 Kukuřičný škrob

Kukuřičný škrob má zrna hranatá s ostře odstíněným jádrem a velikost zrn se pohybuje okolo $5\text{--}25 \mu\text{m}$. Pro výrobu kukuřičného škrobu je základní surovinou kukuřičné zrno z kukuřice seté. Kukuřice obsahuje přibližně 88 % sušiny, 14 % vody a obsah škrobu v kukuřici je 72 % sušiny. [18] Obilka kukuřice obsahuje vysoký podíl vitamínu E a minerálních látek. Nejvíce tuku a minerálních látek je v klíčku. [15], [18] Škrob vyplňuje převážnou část zrna a vyznačuje se specifickými vlastnostmi.

Tab. 3: Složení kukuřičného zrna[18]

Látka	Obsah [%]
Škrob	56,00
Voda	18,00
Bílkoviny	8,20
Tuky	5,00
Vláknina	3,00
Nižší sacharidy	2,40
Popeloviny	1,50

Výroba kukuřičného škrobu

Historie pěstování kukuřice jako kulturní plodiny je stará déle než 5600 let. Z původní vlasti Jižní Ameriky se do Evropy dostala koncem 15. století a do střední Evropy se rozšířila z Balkánu. Kukuřice je druhou nejrozšířenější plodinou na světě. V Čechách má krátkou historii pěstování. [15]

Výrobní postup při získávání kukuřičného škrobu se může rozdělit do několika částí.



Obr. 4: Schéma výroby kukuřičného škrobu

1. Máčení zrna kukuřice

Zrno kukuřice se máčí ve vodě, která je obohacena SO₂ za účelem uvolnění rozpustných látek a navlhčení zrna. Jedná se o nejdéle trvající operaci výrobního procesu. Závisí od něho i dosažená výtěžnost a kvalita škrobu.

2. Hrubé mletí zrna, separace a promývání klíčků

Zrno se drtí pro uvolnění klíčků, tak aby nedošlo k jejich poškození. Vzniklá směs poté následuje na separátor, kde se oddělí na základě rozdílných měrných hmotností klíčků od kukuřičné drtě.

3. Oddělení volného škrobu od vlákniny a rafinace škrobové suspenze

Po oddělení klíčků jde drť přes mlýn, kde dochází k uvolnění škrobu a tím se získá první podíl škrobového mléka. Prochází přes síto, kde se oddělí vláknina a následnou odstředivou separací se oddělí od sebe škrob a bílkovina.

4. Promývání, zahušťování škrobu a sušení

Získané škrobové mléko se promývá za účelem snížení obsahu rozpustných látek a zvýšení sušiny škrobu pomocí podtlakových filtrů. Voda ve vlhkém škrobu se odstraní sušením a poté následuje balení.

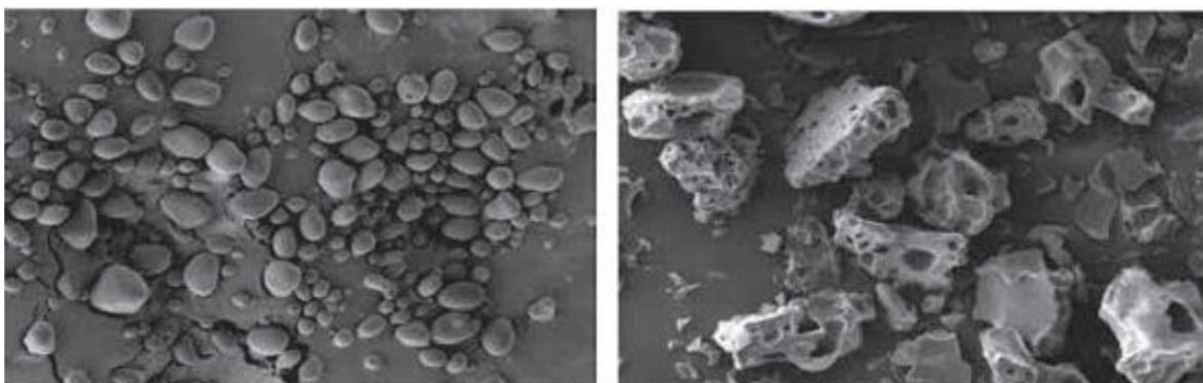
Při izolaci škrobu z kukuřičného zrna se získávají cenné vedlejší produkty. Kukuřičný gluten, který se využívá v potravinářském nebo chemickém průmyslu, či jako přísada do krmiva. Klíčky se po usušení používají k výrobě olejů ke konzumním nebo technickým účelům. Výrobní zbytek, kukuřičné pokrutiny, se dodávají do zemědělských závodů ke krmení. [15], [19]

2.3.2.4 Ostatní méně významné druhy škrobnatých plodin

Mezi hlavní plodiny, které poskytují škrob, jsou kukuřice, brambory, pšenice a tritikále (kříženec pšenice seté a žita setého). Škrob z ječmene, ovsa, hrachu, rýže, čiroku nebo čočky není dosud ve větší míře využíván. Jako další suroviny k výrobě škrobu se používá maniok, batáty a banány.

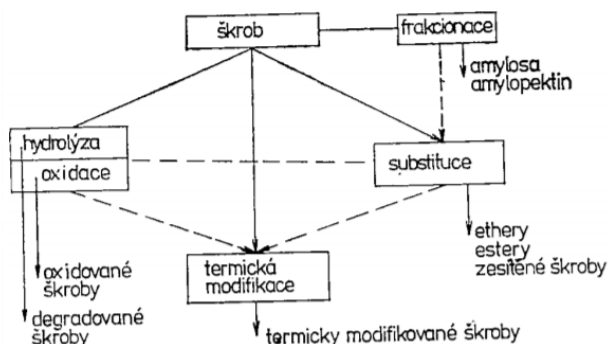
2.3.3 Modifikovaný škrob

Výraz „modifikace“ vyjadřuje určitý způsob úpravy látky, v našem případě škrobu. Jedná se o úpravu pomocí fyzikálně – chemických nebo enzymových činitelů působících na daný nativní škrob za účelem změnit původní fyzikální vlastnosti škrobu. Modifikační proces si klade za úkol některou původní vlastnost zvýraznit (viskozita, schopnost vázat vodu, želírující schopnost, tvorba filmů, ...), jinou potlačit nebo vytvořit vlastnost novou. [20]



Obr. 5: SEM snímek nativního bramborového škrobu (vlevo) a modifikovaného bramborového škrobu (vpravo)[21]

Modifikované škroby se můžou dělit dle dvou kritérií. Prvním kritériem jsou technologické postupy a druhým jsou chemické a fyzikální úpravy škrobu. Členění modifikovaných škrobů podle chemických úprav jsou znázorněny na obrázku 6.



Obr. 6: Schéma členění modifikovaných škrobů podle chemických souvislostí[22]

Podle společných technologických rysů je možné rozdělit modifikované škroby do několika skupin: [22]

- Chemická modifikace ve vodné suspenzi – škrob se modifikuje na základě reakcí jako jsou hydrolyza, oxidace, esterifikace, zesítnění.
- Chemická modifikace ve vodném roztoku škrobu – reakce probíhají na škrobu v zmasovatěném stavu.
- Chemická modifikace škrobů v organických rozpouštědlech – škrob je substituován silně hydrofilními substituenty.
- Termochemická modifikace škrobu na suché a mokré cestě.
- Enzymová modifikace škrobu.

2.4 Termoplastifikovaný škrob

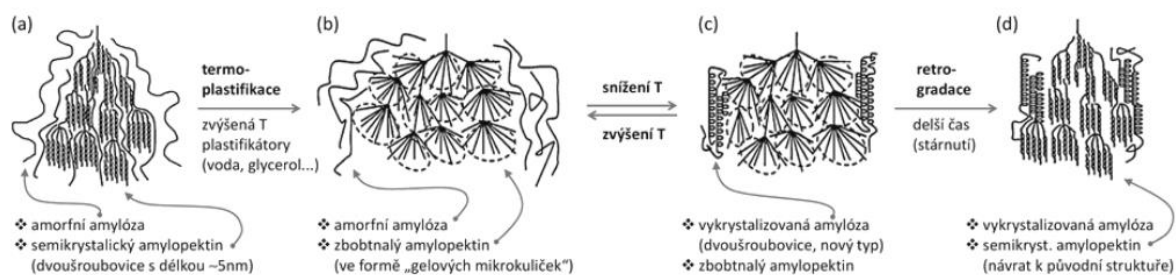
Pokud je potřeba použít škrob jako termoplastický materiál, musí se smísit s nízkomolekulárními látkami a za zvýšené teploty plastifikovat, neboli převést na termoplastifikovaný škrob.

Jak bylo popsáno výše, nativní škrob je semikrystalické struktury s řetězci, jejichž molární hmotnost je ve srovnání s běžnými syntetickými polymery vyšší. Původní škrob netaje – před dosažením teploty tání krystalické fáze dojde k degradaci, z čehož plyne, že se nejedná o standardní termoplastický polymer a nemůže být zpracován v tavenině. [10] Nicméně smísením s vhodnými nízkomolekulárními látkami (zejména s vodou, která může být kombinována nebo zcela nahrazena glycerolem, kyselinou citronovou, močovinou a dalšími nízkomolekulárními látkami schopnými vytvářet vodíkové můstky) za zvýšené teploty (typicky 60–120 °C) lze nativní práškový škrob plastifikovat a tím převést na termoplastifikovaný škrob (TPS), který už vykazuje vlastnosti termoplastů. [9]

2.4.1 Plastifikace škrobu

Termoplastifikace škrobu, tzv. mazovatění či želatinace, je proces, během kterého dochází k přechodu škrobových zrn z uspořádaného do neuspořádaného tvaru a to vede ke strukturálním změnám a úzce související změnou vlastností. V prvním kroku se smísí škrob s vodou (či

jinou nízkomolekulární látkou) a dosáhne se za zvýšené teploty nabobtnání a rozrušení struktury amylopektinových řetězců (obr. 7b–7c). V následujícím kroku musí dojít k ochlazení právě vzniklého TPS, při kterém dochází k částečnému vykrytalizování amorfního řetězce amylozy (obr. 7b–7c). Ve třetím kroku dochází k částečné ztrátě vody a přeuspořádání molekul amylopektinu do původních krystalických struktur, přičemž ve struktuře zbydou dvoušroubovice amylozy z předchozího kroku – tento finální proces se často nazývá retrogradace (obr. 7c–7d). [9]



Obr. 7: Schématické znázornění strukturních změn při termoplastifikaci škrobu [9]

Z hlediska podmínek termoplastifikace lze procesy klasifikovat dle dvou základních kritérií. [11] První kritérium je založeno na koncentraci nízkomolekulárních plastifikátorů – rozlišuje se plastifikace při nízké a vysoké koncentraci. Druhé kritérium závisí na intenzitě míchání. Rozeznávají se plastifikace při nulových, nižších nebo vyšších střížných silách.

2.4.2 Vlastnosti termoplastifikovaného škrobu

Termoplastifikovaný škrob je pružný polymerní materiál, který je možné zpracovávat jako termoplast standardní technikou, která je používána při výrobních procesech u běžných syntetických termoplastů. Tyto procesy zahrnují vstřikování, vyfukování a vytlačování.

Mezi nevýhody TPS patří retrogradace a špatné mechanické vlastnosti v suchém i vlhkém prostředí. Jeho další významnou nevýhodou je křehkost, která je zapříčiněná poměrně vysokou teplotou skelného přechodu. Křehkost může být zvyšována i samovolným uvolňováním změkčovadel do okolního prostředí v průběhu stárnutí materiálu. Při testování bylo pozorováno, že při skladování a stárnutí podléhá TPS změnám ve struktuře z důvodu migrace změkčovadel a vody. Díky tomu dochází ke zvyšování krystalinity a materiál vykazuje větší tuhost a lámavost. TPS s vyšším obsahem amylozy ve struktuře snižují pružnost, a tím zvyšují křehkost materiálu v porovnání s materiály obsahující vyšší množství amylopektinu. Tento jev je zapříčiněn lineární strukturou amylozy. [10], [23]

2.4.3 Využití termoplastifikovaného škrobu

V zemědělství se rozšířilo využívání mulčovacích biodegradovatelných fólií, kde se hojně využívá TPS kvůli své nízké ceně. Zajímavé je využití TPS fólie plastifikované močovinou, která v průběhu degradace slouží jako hnojivo. Také lze škrob i TPS využít v obalové technice, kde jsou požadovány nároky na antibakteriální vlastnosti. [25]–[27]

Široké uplatnění také TPS nachází v kombinaci s vhodnými nanoplnivými. Lze ještě zmínit využití jeho adhezivních a lepících účinků, nebo využití v oblasti optoelektroniky a ohebných displejů či v laserové technice. [9], [28]

Svou úlohu také hraje v medicíně v aplikacích, kde se využívá v různých formách, např. jako hydrogel, porézní mikrokuličky, mikročástice nebo porézní materiál.

Protože samotný TPS je citlivý vůči vodě, relativně obtížně zpracovatelný kvůli vysoké viskozitě a trpí i horšími mechanickými vlastnostmi, používá se ve všech uvedených formách často ve směsích či kompozitech. [28]

2.4.4 TPS jako obalový materiál

Použití škrobu jako filmu bylo v literatuře zaznamenáno již v roce 1920. Od té doby bylo ohledně škrobu provedeno mnoho studií. Bohužel škrob jako obalový materiál má omezené použití. Mezi hlavní výhody škrobu jako obalového materiálu patří nízká cena, hojnost a dobrá dostupnost ze zemědělských plodin. Ve srovnání se syntetickými polymerními materiály má škrob následující dvě hlavní odlišnosti: škrob obsahuje hydroxylové skupiny, které mu dodávají hydrofilní vlastnosti. Amylosa se rozpustí ve vodě a amylopektin v přítomnosti vody bobtná. Škrob se tedy rozpadá ve vodě a ztrácí své vlastnosti, když je vystaven vlhkosti. Druhý rozdíl spočívá v tom, že škrob ve své nativní formě není termoplastický, tudíž v případě zahřátí nastane pyrolýza před dosažením teploty tání krystalické fáze škrobu. [10]

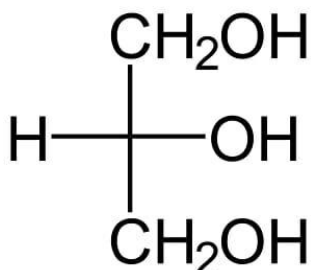
Termoplastifikovaný škrob je považován za jednu z nejslibnějších alternativ pro omezení využívání syntetických obalových materiálů, které jsou v přírodě nerozložitelné. TPS škrob může být vyroben za použití stejné technologie, jaká je použita při výrobě syntetického plastu. Zpracováním v extrudéru za pomoci smyku a zvýšené teploty dochází k destrukci původní struktury (granulí nativního škrobu). Během extruze je škrob měkčen, nejčastěji vodou a glycerolem, kdy dochází k oslabení mezimolekulárních a intramolekulárních vazeb. Vlivem teploty a vysokých sil je zničena krystalinita a vzniká kontinuální amorfní hmota. Fólie jsou pak tvarovány vyfukováním, vstřikováním nebo litím. [24], [29], [31]

Způsob zpracování, především teplota skelného přechodu, typ a množství použitého změkčovadla může ovlivňovat biodegradaci i vlastnosti plastifikovaného produktu. Teplota skelného přechodu by neměla dosahovat vysokých hodnot, aby nedocházelo ke křehnutí fólie vlivem nízkých teplot. Teplota tání by neměla přesáhnout hodnotu 1000 °C. Obsah glycerolu může ovlivnit jak biodegradaci, tak poměr indexu rozpustnosti ve vodě a indexu absorpce vody. Ideální TPS filmy vykazují nižší rozpustnost a vyšší nasákavost. Dle výsledků několika experimentů se ukazuje jako ideální poměr škrobu a glycerolu 80 : 20 s přídavkem 6 % vody. [30]

Filmy TPS vykazují srovnatelnou odolnost proti prostupu kyslíku s běžnými obalovými polymery, např. nízkohustotní polyethylen LDPE. Bohužel filmy z TPS nedosahují vysokých hodnot mechanických vlastností. Pevnost v tahu je typicky do 5 MPa a maximální prodloužení je menší než 50 %. Pro zlepšení mechanických vlastností se proto využívá přidání plniv ve formě nanočástic a vláken či kombinace škrobu s biodegradabilními a nebiodegradabilními polymery. [24]

2.5 Glycerol

Glycerol neboli glycerin je hygroskopická bezbarvá viskózní kapalina bez zápachu a sladké chuti s teplotou tání 17,8 °C a teplotou varu 290 °C. Hlavním zdrojem glycerolu jsou přírodní tuky, ve kterých se vyskytuje ve formě esterů, jedná se tedy o biogenní sloučeninou. Glycerol je trojsytný alkohol (obr. 8), jehož oxidací vzniká celá řada látek.



Obr. 8: Struktura glycerolu[34]

Glycerol se využívá ve výrobě kosmetiky, je součástí nemrznoucích směsí, také v potravinářském průmyslu se používá jako přísada pro úpravu nápojů jako sladidlo.

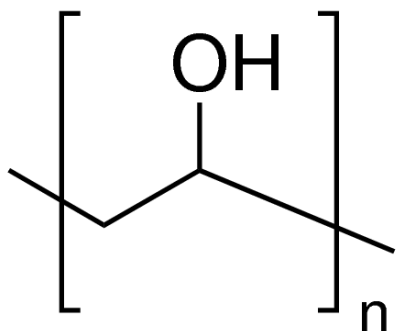
V obalových materiálech má funkci změkčovadla, který se využívá na výrobu termoplastického škrobu. Někteří autoři se domnívají, že glycerol, který se přirozeně vyskytuje v živočišných a rostlinných tucích a olejích, je nejlepším plastifikátorem pro polymery rozpustné ve vodě. Hydroxylové skupiny přítomné v glycerolu jsou zodpovědné za interní a intramolekulární interakce (vodíkové vazby) v polymerních řetězcích a díky tomu poskytují fólii flexibilnější strukturu a přizpůsobují je procesu výroby obalů. [35]

2.6 Polyvinylalkohol (PVA)

V současnosti je polyvinylalkohol nejvíce využívaný vodou rozpustný polymer. Polyvinylalkohol (obr. 9) se získává hydrolýzou polyvinylacetátu (PVAc), protože monomerní vinylalkohol není stabilní sloučenina. Z toho důvodu obsahuje polyvinylalkohol vždy jisté množství polyvinylacetátových skupin, které tento polymer modifikují a jsou příčinou jeho dosti proměnných vlastností. [36]

Stupeň polymerizace určuje molekulární hmotnost a stupeň hydrolýzy přeměny polyvinylacetátu na polyvinylalkohol. Podle těchto kritérií je získáván různý PVA, s různou odolností vůči rozpouštědlům. Polymer s více než pětiprocentním obsahem vinylacetátových jednotek se již rozpouští ve vodě jen při teplotách nad 65 °C. Čím vyšší je jeho molekulová hmotnost, tím menší je jeho rozpustnost. [36]

Teplota skelného přechodu pro částečně hydrolyzovaný PVA je přibližně 60 °C a pro plně hydrolyzovaný PVA cca 85 °C. Teplota tání částečně hydrolyzovaného PVA leží v rozmezí 180–190 °C a se zvyšujícím se stupněm hydrolýzy teplota roste až ke 230 °C. [4]



Obr. 9: Schématické znázornění konstituční jednotky řetězce PVA [12]

Polyvinylalkohol je pravděpodobně jediný syntetický polymer, který má vytvořen hlavní řetězec z vazeb uhlík-uhlík a je zároveň biologicky odbouratelný, přičemž produkty degradace jsou H_2O a CO_2 . [8, 23] PVA v pevném stavu je odolný proti plísním a bakteriím, zatímco v roztoku je jeho odolnost snížena. Bylo prokázáno nejméně 55 druhů mikroorganismů, které degradují nebo mají aktivní roli v degradaci PVA. [32]

Mechanismus biodegradace PVA spočívá v náhodném štěpení polymerních řetězců. Prvním krokem je specifická oxidace 1,3-hydroxylových skupin za pomoci enzymu na bázi oxidázy, čímž se získá 3-hydroxyketon a 1,3-diketon. Tyto sloučeniny jsou náchylné k dalšímu štěpení vazby uhlík-uhlík, což vede ke vzniku karboxylových a methylenových koncových skupin. [33]

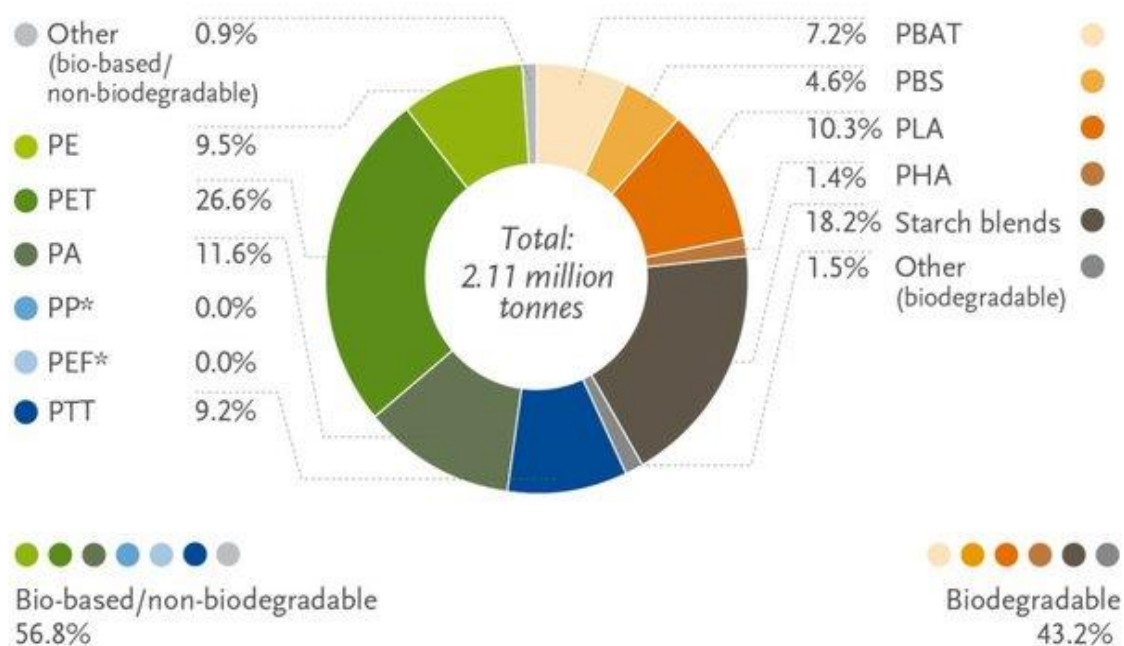
Polyvinylalkohol se nejdéle využívá v textilním průmyslu při výrobě krajk. Technologie výroby spočívá v tom, že se potřebné vzory vyšijí na plachtu z PVA, ta se pak rozpustí a zůstane jen potřebný produkt. Dále se využívá při výrobě papíru, oděvů, lepidel, barev, farmaceutických produktů, stavebních materiálů a keramiky.

2.7 Biodegradabilní obalové materiály

Třebaže se do výzkumu a vývoje věnují nemalé prostředky, využití obalů na bázi obnovitelných zdrojů je zatím dosti omezené. Nečeká se, že materiály na bázi obnovitelných zdrojů v brzké budoucnosti nahradí konvenční materiály. Vzhledem k jejich obnovitelnému původu jde však o materiály budoucnosti. V dlouhodobém horizontu se očekává, že budou z hlediska vlastností i ceny konkurovat konvenčním obalovým materiálům.

Schéma (obr. 10) znázorňuje zastoupení bioplastů ve světě v roce 2018. Z celkové produkce bioplastů odpovídá 65 % výrobě obalového materiálu. Z grafu lze vyčíst, že biodegradabilní plasty tvoří 43,2 % a největší podíl odpovídá škrobovým směsím. Celkově se očekává, že globální trh bioplastů poroste v příštích pěti letech o 25 %. [37]

Global production capacities of bioplastics 2018 (by material type)



*Bio-based PP and PEF are currently in development and predicted to be available at commercial scale in 2023

Obr. 10: Globální produkce bioplastů v roce 2018 [37]

Obalové materiály se v současné době kromě již zmíněného škrobu vyrábí také z kyseliny polymléčné (PLA) a polyhydroxyalkanoátu (PHA).

2.7.1 Obalové materiály ze škrobových směsí

Obalové materiály jsou nejčastěji míchány s nízkohustotním polyethylenem (LDPE), kyselinou polymléčnou (PLA), polyvinylalkoholem a s polyalkonoátem, konkrétně poly-3-hydroxybutyrátem.

- **TPS + nízkohustotní polyethylen LDPE**

Nejvíce komerčně využívány biodegradovatelný obalový materiál je kombinace škrobu s LDPE. Směsi škrobu s LDPE vykazují menších hodnot pevností v tahu, než filmy z čistého škrobu. Také hodnoty prodloužení při přetržení se s přidávkem škrobu snižují v porovnání s čistým LDPE. Tyto výsledky jsou zapříčiněny špatnou kompatibilitou mezi škrobem a LDPE. [38] Obecně platí, že čím je vyšší obsah škrobu, tím jsou horší mechanické vlastnosti, ale lepší biodegradovatelnost.

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 maleinanhidridem má lepší mísitelnost se škrobem, zlepšuje disperzi částic v matici i mezifázovou adhezi, díky čemuž jsou

i výsledné mechanické vlastnosti lepší. [24] Také bylo zjištěno, že směsi, obsahující kompatibilizátor, vykazují snížení absorpce vlhkosti ve srovnání s fóliemi bez kompatibilizátoru, kvůli zapouzdření škrobu do vnitřních vrstev filmu. [39]

- **TPS + kyselina polyléčná (PLA)**

Samotná fólie tvořená PLA se využívá málo díky vysoké ceně ve srovnání s ostatními polymery. Pro snížení nákladů byly navrženy fólie PLA se směsí škrobu. Takto vytvořené fólie vykazují špatné mechanické vlastnosti v důsledku špatné adheze škrobu a PLA. 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. Přidání TPS do PLA matrice také kromě snížení nákladů zvyšuje jeho míru biodegradace. Stejně jako u směsí škrobu s LDPE, lze zlepšit adhezi na rozhraní přidáním kompatibilizátoru. Zlepšení adheze může vést tedy ke zlepšení mechanických vlastností, ale taky zlepšení bariérových vlastností, čímž by se snížila afinita k vodě a retrogradace v čase. [40], [41]

Existuje několik přístupů, jak zlepšit vlastnosti, které lze rozdělit do kategorií: aditivní plastifikace přísad, změkčování směsí, zpevnování elastomerem a kompatibilizace mezi fázemi. Přesto mnohé z těchto postupů vedou k přítomnosti nebezpečných reaktivních zbytků v materiálu, které nejsou biologicky rozložitelné. Proto není stále dosaženo zcela biologicky odbouratelného, snadno zpracovatelného finálního materiálu, který by zároveň dosahoval i vhodných mechanických vlastností. [40], [41]

- **TPS + polyvinylalkohol (PVA)**

Přidání škrobu k PVA vede ke snížení nákladů, jelikož výrobní náklady PVA jsou ve srovnání s jinými komerčními polymery na trhu vysoké, ale také vede ke zlepšení odolnosti vůči vlhkosti a rychlé biodegradaci. Směs je tvořena ze škrobu a PVA jako hlavní komponenty, ale taky se přidávají různé přísady, jako jsou změkčovadla, zesíťovadla a jiné. Tyto filmy se připravují metodami odlévání či extruzí.

Při odlévání se PVA rozpustí v horké vodě s želatinovým škrobem, aby se vytvořila intermolekulární interakce. Získaná směs se poté homogenizuje a za stálého míchání se postupně přidávají směsi některých přísad. filmy se obvykle zahřívají v peci při 80–95 °C po dobu 1 hodiny, aby se vyvolaly zesíťovací reakce. Jiným přístupem pro výrobu filmů na bázi TPS/PVA je použití extrudéru s jedním nebo dvěma šneky. filmy se více vyrábějí metodou odlévání z roztoku, protože je snadno proveditelná i v malých množstvích. Tato metoda má nicméně několik nedostatků jako je nízká hustota roztoku, nízký výtěžek výroby a vysoká spotřeba energie, při odpaření vody z vodných roztoků. [42]

Pro zlepšení vlastností se přidávají různá aditiva, jako jsou změkčovadla (např. glycerol, sorbitol), síťovadla (např. glutaraldehyd, kyselina citronová), plniva (např. uhlíčitán vápenatý, oxid křemičitý) a přírodní suroviny (např. celulóza, chitosan). [42]

Změkčovadla se přidávají za účelem termoplastifikace škrobu. Typ a množství změkčovadla mají důležitý vliv na schopnosti bránit vodíkové vazbě podél polymerních řetězců. Hlavním přínosem získaným při použití změkčovadel je to, že pevnost v tahu je snížena, zatímco prodloužení při přetržení se zvyšuje a film se stává pružnějším. Jednou

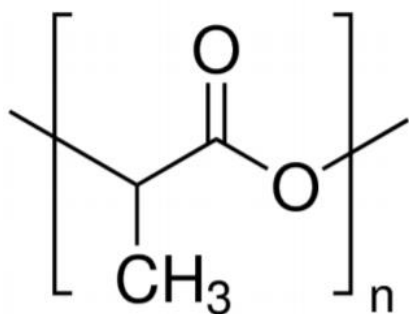
z nejdůležitějších vlastností účinného změkčovadla je kompatibilita s polymerní maticí. Obvykle se používají změkčovadla, jako je glycerol, polyethylenglykol, močovina, kyselina askorbová, sorbitol, kyselina citronová a kyselina vinná. Plastifikátory ve filmech na biologické bázi však způsobují zvýšení propustnosti pro vlhkost, kyslík a aromatické sloučeniny. Voda je považovaná jako základní změkčovadlo pro filmy TPS/PVA. Fyzikálně-chemické vlastnosti filmů se mohou lišit v závislosti na měnícím se obsahu vody. Zároveň je voda také kompatibilní s jinými změkčovadly. Kromě toho jsou glycerol, sorbitol a kyselina citronová obecně také preferovány jako účinné změkčovadlo pro filmy TPS/PVA. Nejúčinnějším plastifikátorem, z hlediska zlepšení mechanických vlastností, se dle dosažených výsledků jeví kyselina citrónová. V porovnání s glycerolem a sorbitolem dochází ke zvýšené tvorbě inter/intramolekulárních 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 %). [42]–[43]

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). [44]

2.7.2 Obalové materiál z kyselina polymléčné (PLA)

Kyselina polymléčná, jejíž strukturní vzorec je na obr. 11, je alifatický polyester vyrobený z obnovitelných zdrojů. Vykazuje vynikající fyzikální a mechanické vlastnosti, tím pádem je dobrým kandidátem pro náhradu za petrochemické termoplasty.

Kyselina mléčná může být získávána z kukuřice, cukrové řepy a bramborového škrobu. PLA lze syntetizovat buď polykondenzační reakcí kyseliny mléčné nebo polymerací s otevřením kruhu (Ring Opening Polymerization – ROP) laktidů – cyklických dimerů kyseliny mléčné. Ačkoliv je polykondenzace pro výrobu PLA jednodušší než ROP, získáme tím nízkomolekulární, křehkou formu kyseliny polymléčné. PLA byla poprvé syntetizována před 150 lety, ale vzhledem k její nestabilitě ve vlhkém prostředí nebyla okamžitá aplikace nalezena až do roku 1960.



Obr. 11: Schéma struktury PLA [45]

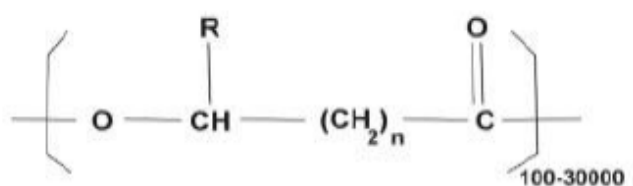
Vlastnosti PLA závisí na stereochemii řetězce, molekulové hmotnosti a teplotě zpracování, která ovlivňuje výslednou krystalinitu polymeru. Typická teplota skelného přechodu PLA se pohybuje od 50 do 80 °C, teplota tání od 130 do 180 °C. Díky svým vlastnostem se využívá kromě zmíněného obalového materiálu taky v medicínských oborech, zemědělství, textilním průmyslu a tkáňovém inženýrství.

PLA degraduje především dvoustupňovou hydrolyzou. V prvním kroku dochází k náhodnému řetězovému štěpení polyesterové skupiny, čímž se sníží molekulová hmotnost. Rychlost štěpení závisí na hodnotě pH, teplotě a vlhkosti prostředí. V druhém kroku se nízkomolekulární PLA metabolizuje mikroorganismy za zisku oxidu uhličitého, vody a humusu. [33]

Průměrná prodejní cena PLA je 5,3 \$ za kg, při velkoobjemových výroбах je cena nižší a to 3,8 \$ za kg. Pro srovnání s cenou polypropylenu (PP), který je běžně využívaný pro výrobu obalových materiálů, je mnohonásobně větší, protože kilogram PP se prodává za 1,2 \$. Cena škrobu se pohybuje v rozmezí 0,5–1 \$ za kilogram suroviny.

2.7.3 Obalové materiály z polyhydroxyalkanoátů (PHA)

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou lineární polyestery složené především z hydroxyalkanových kyselin. Hydroxylová skupina se vyskytuje výhradně v R konfiguraci, což je dáno specifitou enzymů zapojených do syntézy PHA. Obecná struktura je znázorněna na obr. 12.



Obr. 12: Schéma struktury PHA [47]

Polyhydroxyalkanoáty 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 °C do 4 °C, teplota tání od 40 do 80 °C. [47]

Mnoho mikroorganismů je schopno vylučovat PHA depolymerázy, enzymy, které hydrolyzují esterové vazby v polymeru. Následně mikroorganismy metabolizují tyto produkty na vodu a oxid uhličitý. [48]

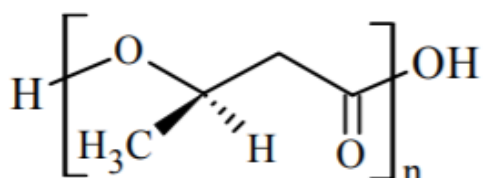
Polyhydroxyalkanoáty mohou být vyráběny z obnovitelných zdrojů (škrob, celulóza), z fosilních zdrojů (černé uhlí, metan), z vedlejších produktů (melasa) a v buňkách bakterií, proto se také nazývají bakteriálními polyestery. Na trhu se využívají jako obalové materiály, v zemědělství na stabilizaci půdy, jako lepidla, barvy a v automobilovém průmyslu. [4] Prodejní cena se v průměru pohybuje okolo 4 \$ za kilogram.

- **Polyhydroxybutyrát (PHB)**

Mezi nejznámějšího zástupce ve skupině polyhydroxyalkanoátů je především poly(3-hydroxybutyrát) (P3HB, zkráceně PHB). Jedná se o polyester β -hydroxybutanové kyseliny, v jehož řetězci karboxylová skupina jednoho monomeru tvoří esterovou vazbu

s hydroxylovou skupinou druhého monomeru (obr. 13). V řetězci se vyskytují opticky aktivní jednotky v (R) konfiguraci, což způsobuje semikrystalickou strukturu. PHB tvoří laminární krystaly, které jsou seskupené do destičkovitých tvarů či sférolitů. [49]–[50]

PHB byl poprvé popsán v roce 1926 v souvislosti s *Bacillus mageterium*. Bylo zjištěno, že je *Bacillus mageterium* vytváří PHB jako zásobní látku, když se organismus nachází ve stresových podmínkách - nedostatek fosforu a dusíku, nadměra zdroje uhlíku. Při nedostatku živin pak PHB zmírňuje degradaci buňky. [50]



Obr. 13: Schéma struktury PHB [50]

PHB lze vyrábět buď fermentací bakterií, nebo pomocí transgenních rostlin. První způsob probíhá při poměrně nízké teplotě (cca 30 °C) a atmosférickém tlaku a nevzniká žádný toxický odpad. Výtěžek je malý a technologický postup v porovnání s druhým způsobem zdoluhavý. [51] Výroba pomocí transgenních rostlin nevyžaduje externí zdroj energie, proto je ekonomicky výhodnější a také výtěžnost je vyšší. Přesto ani tato výroba nemůže konečnou cenou produktu konkurovat ceně komoditních plastů. [52] Průměrná prodejní cena se pohybuje stejně jako PLA okolo 4 \$ za kilogram.

PHB se v aerobních podmínkách rozkládá na vodu a CO₂ a v anaerobních, tedy bakteriemi v půdě, ve sladkých a slaných vodách a odpadních vodách na methan. [53] PHB při procesu biodegradace ztrácí své mechanické a fyzikální vlastnosti. Fólie PHB silná 1 mm se v anaerobním prostředí odpadní vody rozloží za cca 6 týdnů, v půdě za cca 75 týdnů a v mořské vodě za cca 350 týdnů. [54]

Polyhydroxybutyrát vykazuje vysokou krystalinitu (55–80 %) a ta má za následek vysokou pevnost, ale křehkost materiálu. Díky tomu PHB stále nachází malé komerční uplatnění. Nejčastěji je jev křehnutí popisován v době, kdy je materiál dlouhodobě skladován. Tento jev je zapříčiněn sekundární krystalizací materiálu, čímž se snižuje obsah amorfní části semikrystalického PHB. To následně způsobuje špatné přenášení napětí na krystaly, a tím křehkost materiálu. Dokrystalizaci lze ovlivnit buďto řízeným chlazením, případně vhodnými nukleačními činidly. [55] Další nevýhodou při využívání PHB je jeho blízkost T_m s teplotou rozkladu, což vede k velmi úzkému zpracovatelskému oknu. [56]

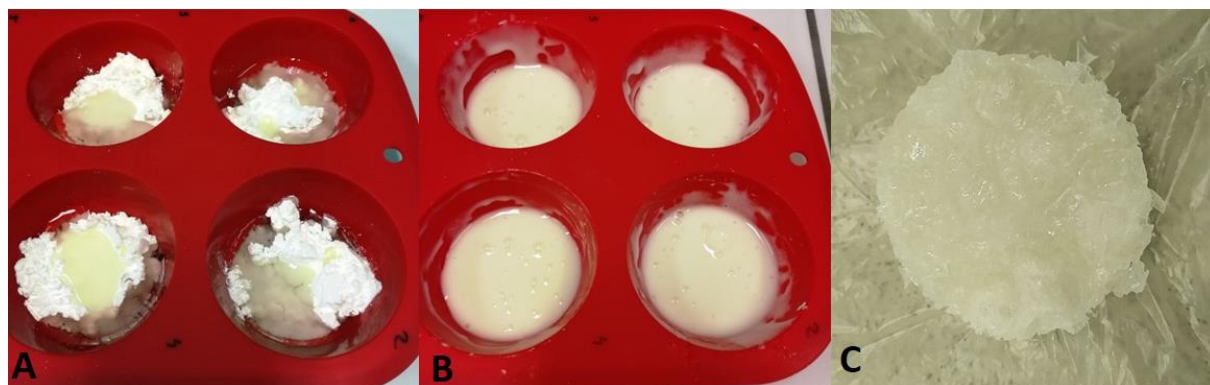
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály a chemikálie

- **Škroby:**
Pšeničný škrob
Bramborový škrob
Kukuřičný škrob
Modifikovaný kukuřičný škrob – alkyl substituovaný
- **Polyvinylalkohol**
PVA Sloviol R 16% – 16% obj. roztok PVA ve vodě
PVA Kuraray Poval 3-85
PVA Kuraray Poval 3-86 SD
- **Glycerol**

3.2 Postup přípravy škrobových fólií

Do silikonových forem bylo naváženo množství škrobu, glycerolu a polyvinylalkoholu (obr. 14A) podle receptury uvedené v tab. 4. Směs byla ručně zhomogenizovaná (obr. 14B) a přesunuta do atmosférické sušárny, kde byla termoplastifikována 45 min při teplotě 120 °C.



Obr. 14: Příprava škrobových směsí; A) navážka škrobu, glycerolu a PVA; B) zhomogenizovaná směs; C) termoplastifikovaná směs

Tab. 4: Tabulka složení škrobových směsí

Označení	Škrob		Glycerol	PVA		
	Typ	w [hm. %]	w [hm. %]	Typ	c [obj. %]	w [hm. %]
BŠ37_G153_PVA(16)10		37	53			10
BŠ39_G151_PVA(16)10		39	51			10
BŠ41_G149_PVA(16)10	bramborový	41	49	Sloviol	16	10
BŠ43_G147_PVA(16)10		43	47	R		10
BŠ45_G145_PVA(16)10		45	45			10

BŠ37_G153_PVA(25)10		37	53			10
BŠ39_G151_PVA(25)10		39	51			10
BŠ41_G149_PVA(25)10	bramborový	41	49	3-85	25	10
BŠ43_G147_PVA(25)10		43	47			10
BŠ45_G145_PVA(25)10		45	45			10
BŠ37_G153_PVA(40)10		37	53			10
BŠ39_G151_PVA(40)10		39	51			10
BŠ41_G149_PVA(40)10	bramborový	41	49	3-85	40	10
BŠ43_G147_PVA(40)10		43	47			10
BŠ45_G145_PVA(40)10		45	45			10
BŠ37_G153_PVA(25)10		37	53			10
BŠ39_G151_PVA(25)10		39	51			10
BŠ41_G149_PVA(25)10	bramborový	41	49	3-86SD	25	10
BŠ43_G147_PVA(25)10		43	47			10
BŠ45_G145_PVA(25)10		45	45			10
BŠ37_G153_PVA(40)10		37	53			10
BŠ39_G151_PVA(40)10		39	51			10
BŠ41_G149_PVA(40)10	bramborový	41	49	3-86SD	40	10
BŠ43_G147_PVA(40)10		43	47			10
BŠ45_G145_PVA(40)10		45	45			10
PŠ37_G153_PVA(16)10		37	53			10
PŠ39_G151_PVA(16)10		39	51			10
PŠ41_G149_PVA(16)10	pšeničný	41	49	Sloviol R	16	10
PŠ43_G147_PVA(16)10		43	47			10
PŠ45_G145_PVA(16)10		45	45			10
PŠ37_G153_PVA(25)10		37	53			10
PŠ39_G151_PVA(25)10		39	51			10
PŠ41_G149_PVA(25)10	pšeničný	41	49	3-85	25	10
PŠ43_G147_PVA(25)10		43	47			10
PŠ45_G145_PVA(25)10		45	45			10
PŠ37_G153_PVA(40)10		37	53			10
PŠ39_G151_PVA(40)10		39	51			10
PŠ41_G149_PVA(40)10	pšeničný	41	49	3-85	40	10
PŠ43_G147_PVA(40)10		43	47			10
PŠ45_G145_PVA(40)10		45	45			10
PŠ37_G153_PVA(25)10		37	53			10
PŠ39_G151_PVA(25)10		39	51			10
PŠ41_G149_PVA(25)10	pšeničný	41	49	3-86SD	25	10
PŠ43_G147_PVA(25)10		43	47			10
PŠ45_G145_PVA(25)10		45	45			10

PŠ37_G153_PVA(40)10		37	53			10
PŠ39_G151_PVA(40)10		39	51			10
PŠ41_G149_PVA(40)10	pšeničný	41	49	3-86SD	40	10
PŠ43_G147_PVA(40)10		43	47			10
PŠ45_G145_PVA(40)10		45	45			10
KŠ37_G153_PVA(16)10		37	53			10
KŠ39_G151_PVA(16)10		39	51	Sloviol		10
KŠ41_G149_PVA(16)10	kukuřičný	41	49	R	16	10
KŠ43_G147_PVA(16)10		43	47			10
KŠ45_G145_PVA(16)10		45	45			10
KŠ37_G153_PVA(25)10		37	53			10
KŠ39_G151_PVA(25)10		39	51			10
KŠ41_G149_PVA(25)10	kukuřičný	41	49	3-85	25	10
KŠ43_G147_PVA(25)10		43	47			10
KŠ45_G145_PVA(25)10		45	45			10
KŠ37_G153_PVA(40)10		37	53			10
KŠ39_G151_PVA(40)10		39	51			10
KŠ41_G149_PVA(40)10	kukuřičný	41	49	3-85	40	10
KŠ43_G147_PVA(40)10		43	47			10
KŠ45_G145_PVA(40)10		45	45			10
KŠ37_G153_PVA(25)10		37	53			10
KŠ39_G151_PVA(25)10		39	51			10
KŠ41_G149_PVA(25)10	kukuřičný	41	49	3-86SD	25	10
KŠ43_G147_PVA(25)10		43	47			10
KŠ45_G145_PVA(25)10		45	45			10
KŠ37_G153_PVA(40)10		37	53			10
KŠ39_G151_PVA(40)10		39	51			10
KŠ41_G149_PVA(40)10	kukuřičný	41	49	3-86SD	40	10
KŠ43_G147_PVA(40)10		43	47			10
KŠ45_G145_PVA(40)10		45	45			10
MŠ37_G153_PVA(16)10		37	53			10
MŠ39_G151_PVA(16)10		39	51	Sloviol		10
MŠ41_G149_PVA(16)10	Modifik. kukuřičný	41	49	R	16	10
MŠ43_G147_PVA(16)10		43	47			10
MŠ45_G145_PVA(16)10		45	45			10
MŠ37_G153_PVA(25)10		37	53			10
MŠ39_G151_PVA(25)10		39	51			10
MŠ41_G149_PVA(25)10	Modifik. kukuřičný	41	49	3-85	25	10
MŠ43_G147_PVA(25)10		43	47			10
MŠ45_G145_PVA(25)10		45	45			10

MŠ37_GI53_PVA(40)10		37	53			10
MŠ39_GI51_PVA(40)10	Modifik. kukuřičný	39	51			10
MŠ41_GI49_PVA(40)10		41	49	3-85	40	10
MŠ43_GI47_PVA(40)10		43	47			10
MŠ45_GI45_PVA(40)10		45	45			10
MŠ37_GI53_PVA(25)10		37	53			10
MŠ39_GI51_PVA(25)10	Modifik. kukuřičný	39	51			10
MŠ41_GI49_PVA(25)10		41	49	3-86SD	25	10
MŠ43_GI47_PVA(25)10		43	47			10
MŠ45_GI45_PVA(25)10		45	45			10
MŠ37_GI53_PVA(40)10		37	53			10
MŠ39_GI51_PVA(40)10	Modifik. kukuřičný	39	51			10
MŠ41_GI49_PVA(40)10		41	49	3-86SD	40	10
MŠ43_GI47_PVA(40)10		43	47			10
MŠ45_GI45_PVA(40)10		45	45			10

Po uplynutí doby plastifikace bylo potřebné množství ponecháno pro DSC, TGA a FTIR analýzu. Zbytek směsi (obr. 14C) byl lisováním převeden do podoby polymerní fólie s tloušťkou 800 μm . Přibližně 30 g vzorku bylo vloženo mezi kovové desky opatřené hliníkovými fóliemi. Desky byly umístěny do vyhrátého lisu Fontijne a vzorek byl ponechán k plastifikaci po dobu 5 min při teplotě 170 $^{\circ}\text{C}$. Následně byl působením silou 150 kN po dobu 30 s vylisován. Po ochlazení na laboratorní teplotu byly připravené fólie (obr. 15) vyňaté z hliníkových fólií. Připravené fólie byly vloženy do uzavíratelných polyethylenových sáčků a skladovány při laboratorní teplotě.



Obr. 15: Polymerní škrobová fólie

3.3 Postup přípravy roztoku PVA

V 50ml kádince byly při otáčkách 1000 rpm, při teplotě 80 $^{\circ}\text{C}$ a po dobu 20 min připraveny 25% a 40% roztoky PVA Kuraray 3-85 a PVA Kuraray 3-86 SD. Vzniklé roztoky byly zchlazeny na laboratorní teplotu a uloženy do sběrných lahví.

3.4 Metody pro analýzu připravených vzorků

3.4.1 Stanovení molekulové hmotnosti PVA

Střední molekulové hmotnosti PVA byly měřeny pomocí metody rozptylu světla na přístroji DynaPro Nanostar (Wyatt Technology) se sodíkovým laserem o vlnové délce 663 nm při 25 °C. Jednotlivé roztoky PVA byly zředěny vodou na 1% koncentraci, přefiltrovány přes 200 nm filtr kvůli odstranění nečistot a změřeny.

3.4.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Za účelem identifikace funkčních skupiny zastoupených ve vzorcích z jednotlivých kroků technologického postupu přípravy fólie a popisu průběhu těchto kroků (směs před tepelným zpracováním, termoplastifikovaná směs a finální fólie) byla provedena FTIR analýza. Měření infračervených spekter bylo provedeno na přístroji Vertex 70V (Bruker) a probíhalo na diamantovém krystal technikou ATR ve vakuu při nastavení 32 skenů a rozlišení 4 cm⁻¹. Výsledná FTIR spektra se nachází v rozmezí hodnot vlnočtů 4000–600 cm⁻¹.

3.4.3 Termogravimetrická analýza

Termická stabilita termoplastifikované směsi a vylisované fólie a odhadnutí fázového složení těchto vzorků bylo posouzené TGA analýzou. Tato analýza měla za úkol vyhodnotit změny hmotnosti vzorků – jednotlivých kroků technologického procesu (termoplastifikovaná směs a finální fólie) při jeho zahřívání za účelem stanovení jeho tepelné stability.

Testování bylo provedeno na přístroji TGA Discovery (TA Instruments). Jednotlivé vzorky byly naváženy v rozmezí 10–15 mg a byly měřeny v inertní dusíkové při průtoku plynu 25 ml/min a kontinuálním ohřevu rychlostí 10 °C/min do teploty 700 °C s izotermální výdrží po dobu 5 minut.

3.4.4 Diferenční skenovací kalorimetrie

Kalorimetrická měření probíhala na přístroji DSC Discovery (TA Instruments). DSC analýza slouží k rozlišení chování jednotlivých druhů škrobů a posouzení míry termoplastifikace v termoplastifikované směsi a ve vylisované fólii na základě fázových přechodů – teploty tání T_m , entalpie tání ΔH_m a teplota krystalizace T_c . Vzorky o hmotnosti 5–8 mg byly naváženy do předem zvažovaných hliníkových pánviček, které byly poté zavřeny víčky. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku a vzorky byly vystaveny dvěma cyklům ohřevu v rozmezí teplot 0–180 °C. Rychlost ohřevu a chlazení pro oba cykly byla 10 °C/min.

3.4.5 Reologie

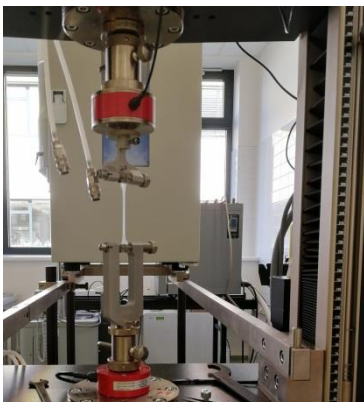
Reologické vlastnosti vzorků byly analyzovány na Reometru Ares G2 (TA Instruments), za použití geometrie deska-deska s průměrem 25 mm. Pro objasnění průběhu reakcí během lisování byl vykonaný frekvenční test v rozmezí 0,1–10 Hz a konstantní deformací 0,5 %. Mezera mezi fóliemi byla nastavena podle tloušťky fólie tak, aby byla geometrie v kontaktu s taveninou směsi. Před měřením byly vzorky temperovány při teplotě 120 °C po dobu 30 s.

Po uplynutí této doby byl vzorek zahříván na 190 °C rychlostí 2 °C/min při deformaci 0,5 % a frekvenci 2 Hz.

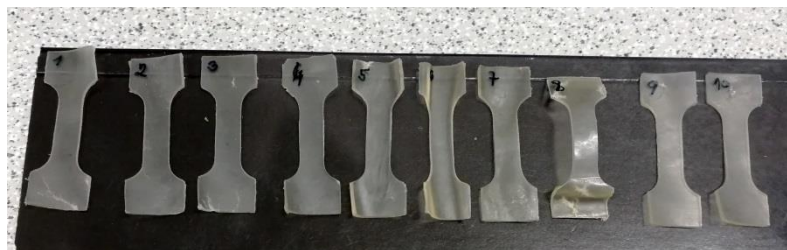
Za účelem prozkoumání časové závislosti při procesu želatinace termoplastifikovaných směsí byl vykonán izotermický test. Měřené vzorky byly izotermicky namáhány po dobu 30 min při teplotě 170 °C. Na začátku reologického testu byl studovaný vzorek temperován při 120 °C. Po skončení temperování byl vzorek z teploty 120 °C zahříván a zároveň smykově namáhán až na teplotu 170 °C, při které bylo zahájeno izotermické namáhání po dobu 30 min. Po uplynutí této doby byl vzorek zchlazen na teplotu 110 °C.

3.4.6 Stanovení mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti materiálu v tahu jsou jedny z nejdůležitějších charakteristik pro obalové materiály. Pro tahovou zkoušku bylo použito zařízení Zwick Roell Z010 (obr. 16) s měřicí hlavou pro maximální zatížení 10N. Měření probíhalo s preloadem 0,1 mm/min do 0,005 N. Youngův modul pružnosti byl měřen rychlostí 5 mm/min v rozmezí 0,05–0,35 % poměrného prodloužení. Pevnost a prodloužení při přetržení pak byly měřeny rychlostí 5 mm/min. Konec testu byl při poklesu 80 % od F_{\max} . Vzorky byly vysekány do tvaru dogbonu o rozměrech 35x11,8 mm s velikostí krčku 5x15 mm viz obr. 17. Měření neproběhlo s extenziometrem, protože u těles těchto rozměrů není jeho použití vhodné.



Obr. 16: Zařízení Zwick Roell

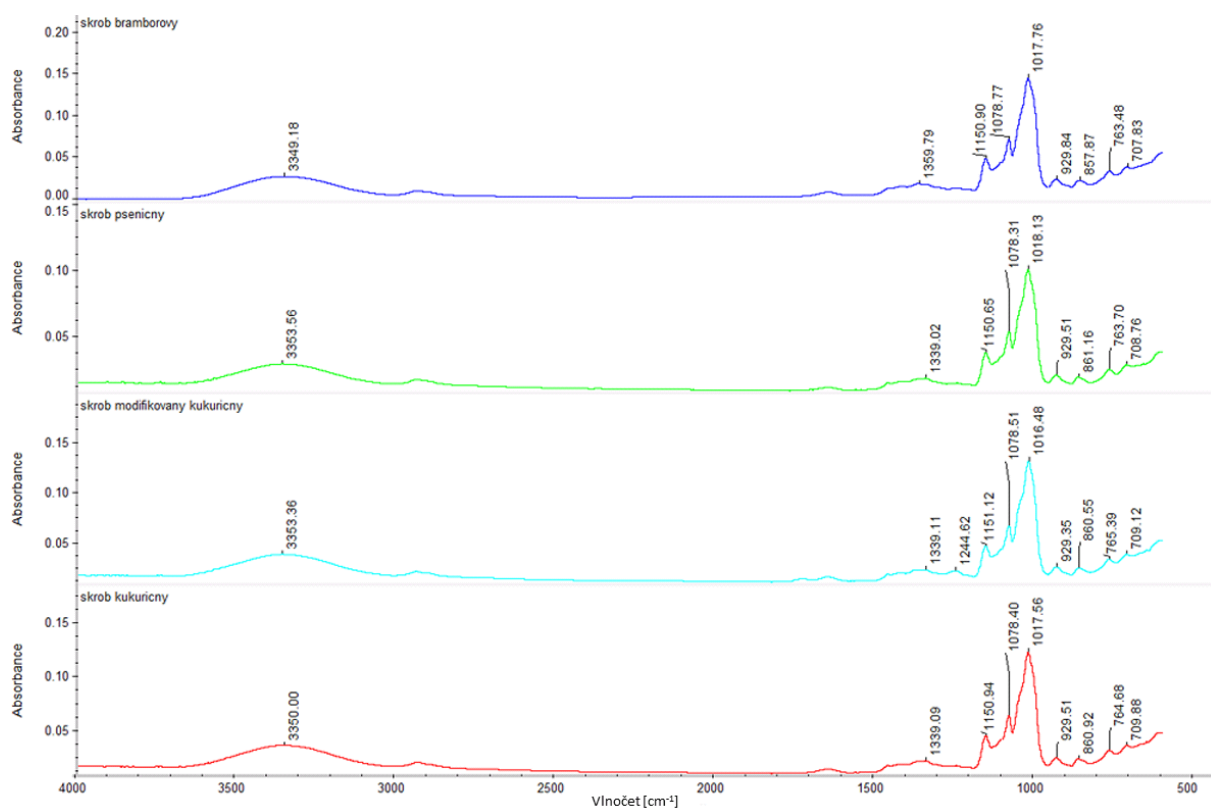


Obr. 17: Testovací tělesa pro tahovou zkoušku

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Strukturní charakterizace směsi

Pro objasnění průběhu reakcí a přítomnosti funkčních skupin byla provedená FTIR analýza. Na obr. 18 jsou vyobrazené spektra jednotlivých škrobů. U všech škrobů jsou viditelné absorpční pásy s vlnočtem 3350 cm^{-1} a 1339 cm^{-1} , charakterizující $-\text{OH}$ skupiny. Dále jsou viditelné absorpční pásy charakteristické pro vibrace $-\text{C}-\text{C}$ skupiny (1150 cm^{-1}), anebo pro $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ skupiny (1017 cm^{-1} , 1078 cm^{-1}). Absorpční spektrum pro modifikovaný kukuřičný škrob se liší od ostatních přítomností absorpčního pásu při vlnočtu 1244 cm^{-1} , který reprezentuje $-\text{C}-\text{C}$ skupinu. Pro ověření byl modifikovaný škrob analyzován nukleární magnetickou rezonancí NMR, kde bylo potvrzeno, že se jedná o alkyl-substituovaný kukuřičný škrob.

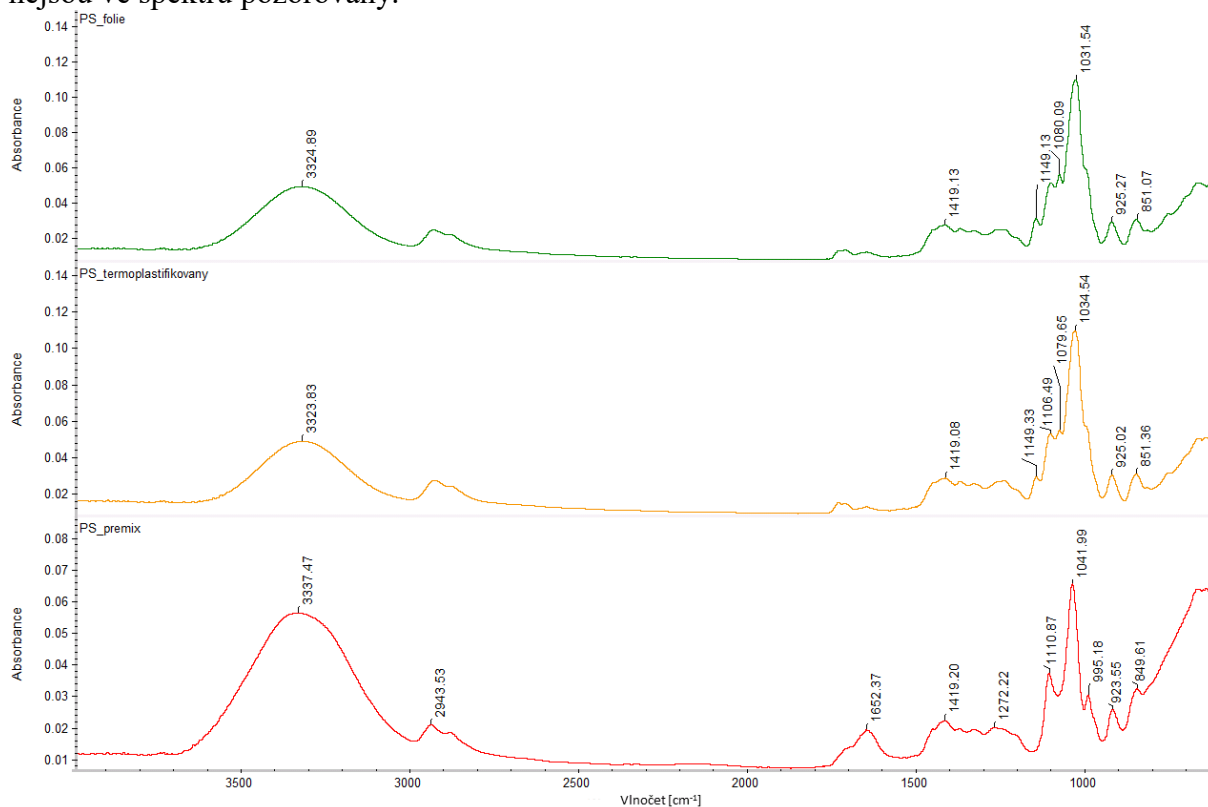


Obr. 18: FTIR spektrum bramborového, pšeničného, modifikovaného kukuřičného a kukuřičného škrobu

Na obr. 19 jsou pro objasnění průběhů reakcí během technologické výroby fólií vyobrazeny FTIR spektra jednotlivých kroků při přípravě – homogenizovaná směs (premix), termoplastifikovaná směs a výsledná fólie vzorku PŠ41_G149_PVA(16)10.

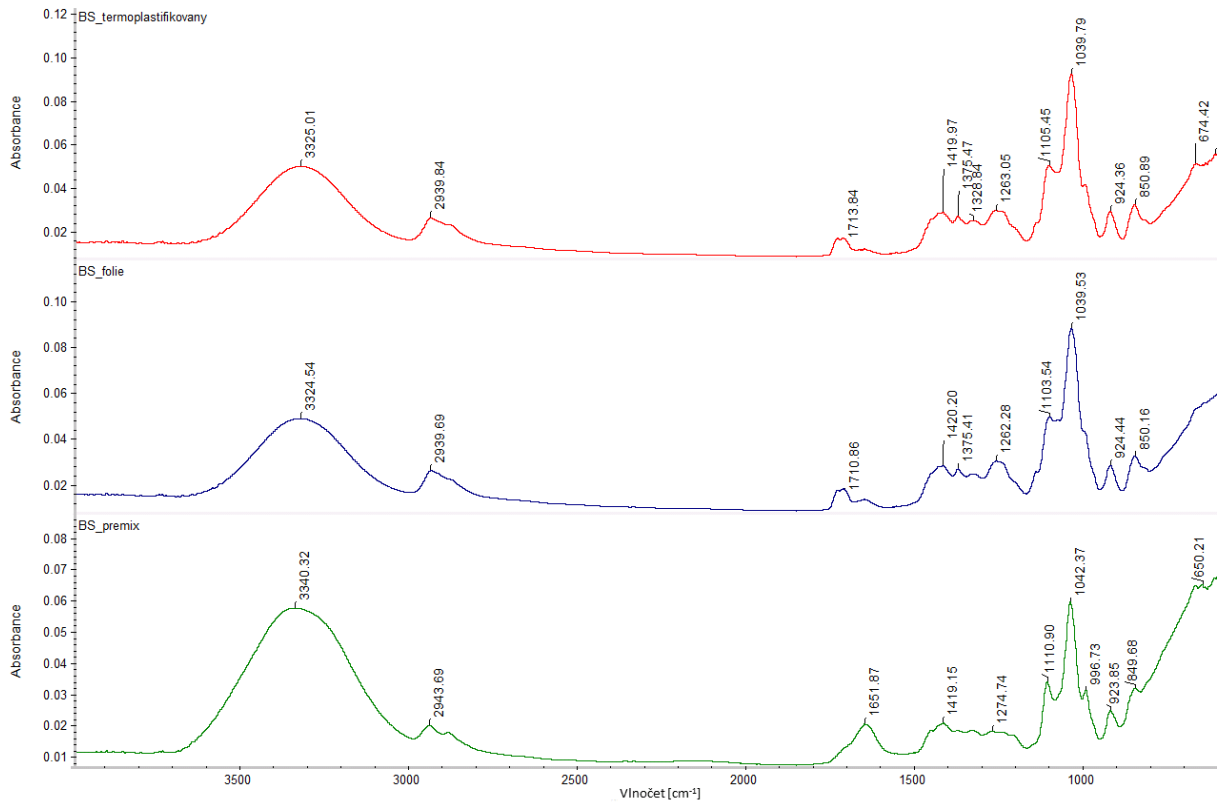
FTIR spektrum homogenizované směsi se liší od ostatních dvou kroků přítomností absorpčního pásu charakteristické pro PVA, vibrace při vlnočtu 1652 cm^{-1} ($\text{R}-\text{COH}$) a 995 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}$). Tyto absorpční pásy se v ostatních dvou FTIR spektrech nevyskytují, což dokazuje vytvoření vodíkových vazeb mezi škrobem a polyvinylalkoholem. V těchto spektrech je také vidět přítomnost absorpčního pásu při vlnočtu 1149 cm^{-1} odpovídající $-\text{C}-\text{OH}$ skupině, která vznikla působením termoplastifikace škrobu a ve FTIR spektru

homogenizované směsi chybí. Strukturální rozdíly mezi termoplastifikovanou směsí a fólií nejsou ve spektru pozorovány.

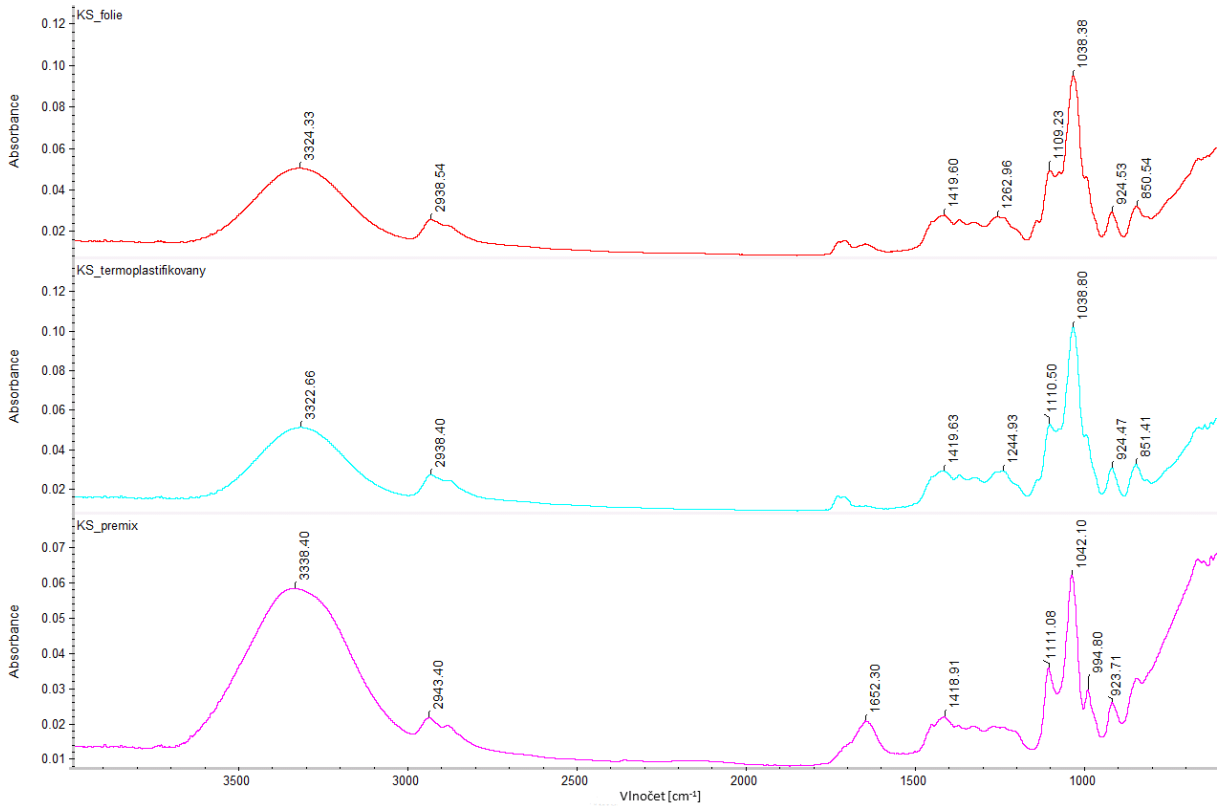


Obr. 19: FTIR spektrum technologických kroků přípravy fólie z pšeničného škrobu vzorku PŠ41_GI49_PVA(16)10

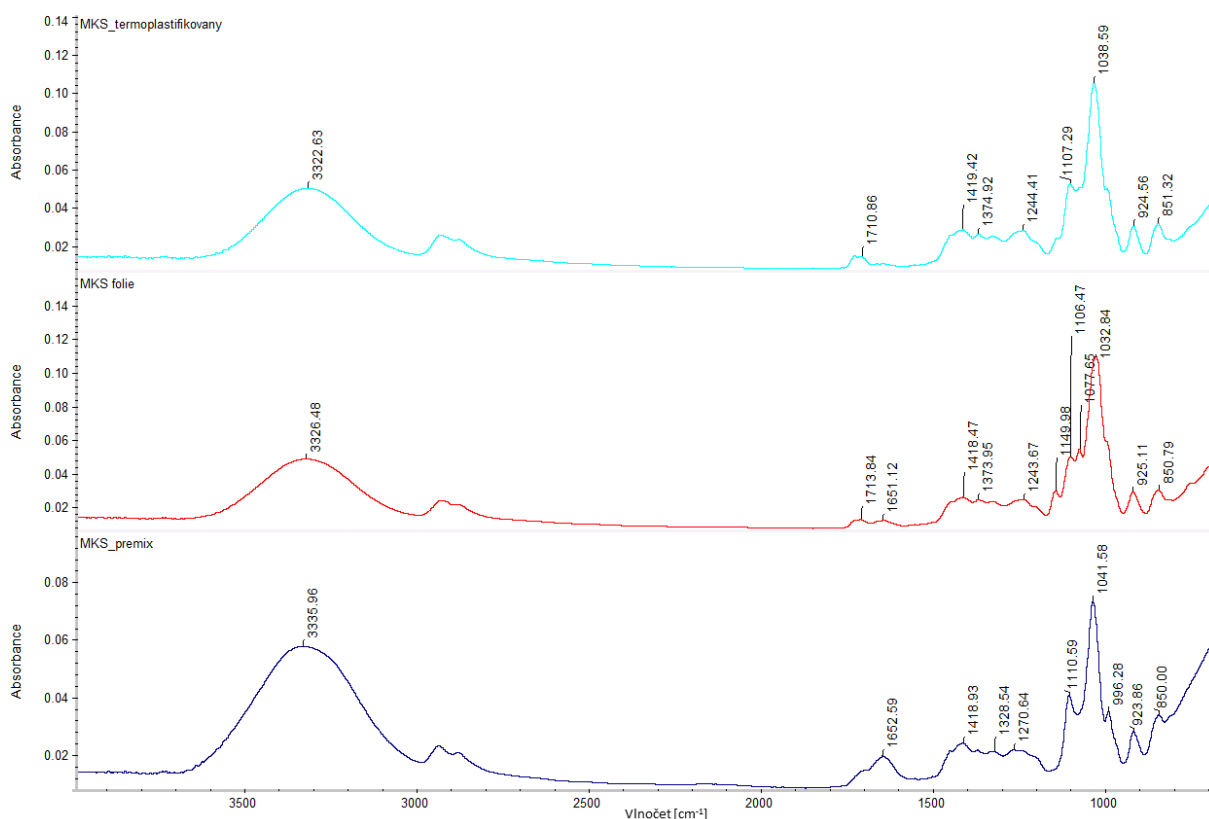
Průběh reakcí u zbylých tří škrobů – bramborového, kukuřičného a modifikovaného je podobný jako výše popsán u škrobu pšeničného. FTIR spektra těchto škrobů jsou znázorněny na obr. 20 – obr. 22.



Obr. 20: FTIR spektrum technologických kroků přípravy fólie z bramborového škrobu vzorku BŠ41_GI49_PVA(16)10



Obr.21: FTIR spektrum technologických kroků přípravy fólie z kukuřičného škrobu vzorku KŠ41_GI49_PVA(16)10



Obr. 22: FTIR spektrum technologických kroků přípravy fólie z modifikovaného kukuřičného škrobu vzorku MŠ41_G149_PVA(16)10

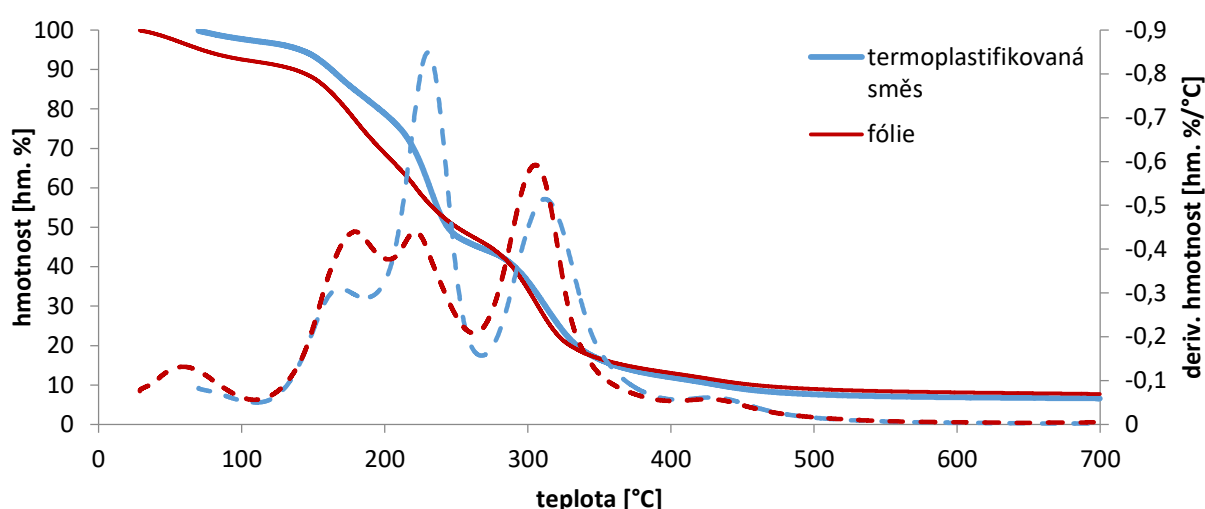
4.2 Stanovení termické stability

Termická stabilita termoplastifikované směsi a vylisované fólie vzorku PŠ41_G149_PVA(16)10 a odhadnutí fázového složení bylo posouzené TGA analýzou. Na obr. 23 jsou zobrazeny závislosti úbytku hmotnosti vzorků na teplotě a jejich první derivace podle teploty. Z TG křivek byla odečtena teplota počátku rozkladu T_I (onset), teplota maximální rychlosti rozkladu T_{max} a hmotnostní úbytky jednotlivých rozkladných kroků Δw . Teplota, při které je rychlost rozkladu složek nejvyšší, odpovídá lokálnímu maximu píku první derivace podle teploty.

Termoplastifikovaná směs vykazuje čtyřstupňový rozklad. Nejprve dochází okolo 70 °C ke zbavení vlhkosti a poté následuje rozkladný krok, s T_{max} 164 °C, odpovídající migraci rozpouštědla – glycerolu. U tohoto rozkladného kroku byl zaznamenán hmotnostní úbytek 17 %. Druhý rozklad v rozmezí 185–270 °C s T_{max} 232 °C činil 36% úbytek hmotnosti. Toto rozpětí teplot signalizuje rozklad mezimolekulárních a intramolekulárních vodíkových vazeb mezi PVA a škrobem. K následujícímu 33% úbytku hmotnosti dochází mezi 270–390 °C, což jsou teploty odpovídající rozkladu amylozy a amylopektinu na nízkomolekulární látky. Poslední rozklad s maximální rychlostí rozkladu při T_{max} 432 °C lze připisovat pyrolýze glycerolu. Tato fáze rozkladu končí přibližně při 480 °C. Při 600 °C zůstává 6,8 % nerozloženo.

TG křivka fólie vykazuje mírně odlišný průběh od křivky termoplastifikované směsi. Počáteční teplota, při které dochází ke ztrátě absorbované vlhkosti, se snížila na 50 °C, což může být způsobeno tím, že vlhkost, kterou fólie absorbovala je pravděpodobně slabě vázaná

na povrchu, proto odejde snáze i při nižších teplotách. V prvním rozkladném kroku je patrná zvýšená termická stabilita fólie T_{max} 179 °C a také dochází ke zdatelně většímu poklesu hmotnosti u vzorku fólie o -7 % v porovnání s termoplastifikovanou směsí. Tento krok je zřejmě způsobený tím, že díky působení vyšších teplot během lisování dochází k větší migraci plastifikátoru ze vzorku na povrch. U druhého rozkladného kroku je termická stabilita v porovnání s termoplastifikovanou směsí snížena o 10 °C. Vysvětlením může být, že v průběhu lisování dochází k porušení vodíkových vazeb mezi PVA a škrobem. Zbývající rozkladné kroky jsou obdobné jako u termoplastifikované směsi a podíl zbytkové hmotnosti při 600 °C činí 8,1 %, což je nepatrně vyšší než u směsi. Všechny naměřené hodnoty jsou uvedené v tab. 5.



Obr. 23: Termogravimetrické křivky (—) a jejich první derivace podle teploty (- -) termoplastifikované směsi a fólie vzorku PŠ41_GI49_PVA(16)10

Tab. 5: Hodnoty T_1 , T_{max} a Δw termoplastifikované směsi a fólie vzorku PŠ41_GI49_PVA(16)10 vyhodnocené z termogravimetrických křivek

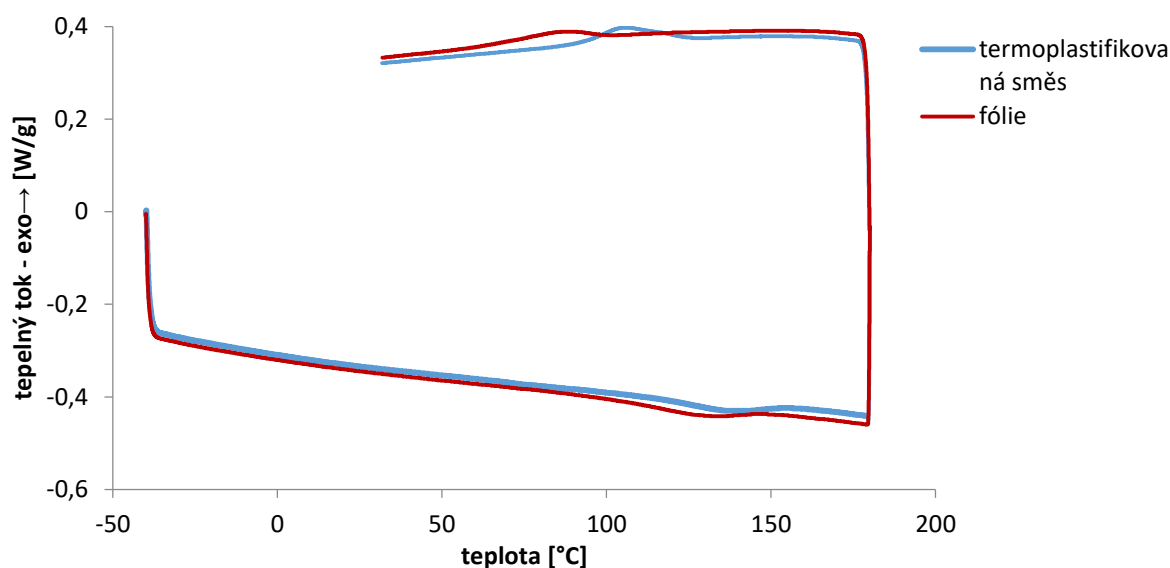
Vzorek	1. rozkladný krok			2. rozkladný krok			3. rozkladný krok			4. rozkladný krok		
	T_1 [°C]	T_{max} [°C]	Δw [%]	T_1 [°C]	T_{max} [°C]	Δw [%]	T_1 [°C]	T_{max} [°C]	Δw [%]	T_1 [°C]	T_{max} [°C]	Δw [%]
Termoplasti- fikovaná směs	147	164	17	217	232	36	291	312	33	387	432	4,7
Fólie	152	179	24	215	222	21	287	306	34	414	430	4,5

4.3 Stanovení míry termoplastifikace

K rozlišení chování jednotlivých druhů škrobů a posouzení míry termoplastifikace v termoplastifikované směsi a ve vylisované fólii na základě fázových přechodů byla

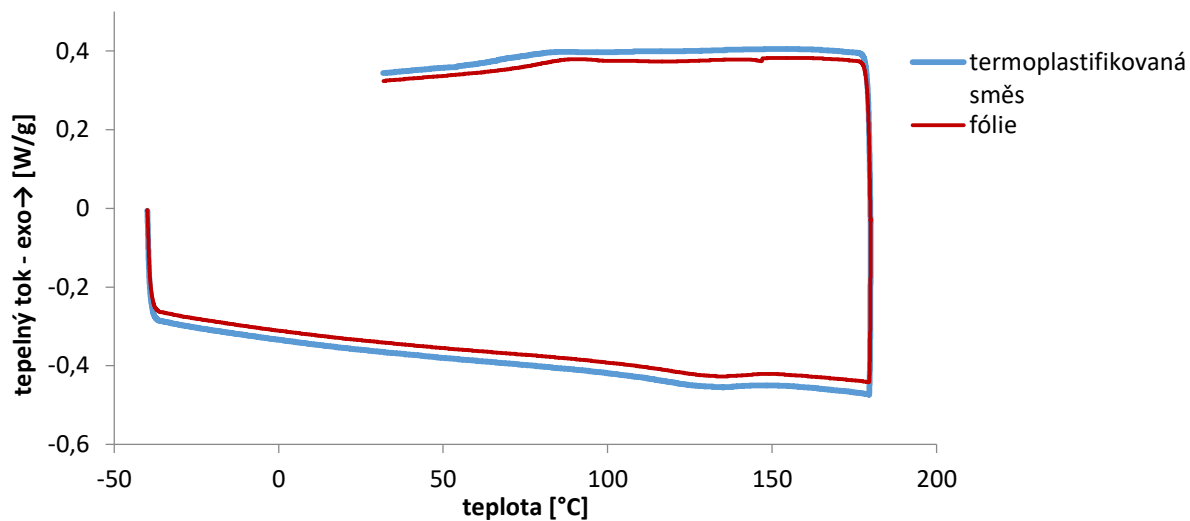
provedena DSC analýza. Rozdíly mezi směsí a fólií je možné určit sledováním posunu fázových přechodů.

Na obr. 24 jsou znázorněny DSC křivky termoplastifikované (TP) směsi a fólie vzorku PŠ41_G149_PVA(16)10. DSC křivky jsou z druhého cyklu ohřevu kvůli minimalizaci vlivu tepelné historie vzorku. Teplota skelného přechodu nebyla detekována, jelikož tento přechod je obtížně pozorovatelný u TPS. Na křivkách je viditelný endotermní pík odpovídající T_m . V případě TP směsi je T_m při teplotě 137 °C a u fólie při 129 °C. Mezi těmito teplotami je rozdíl 8 °C, což může být vysvětleno tak, že při termoplastifikaci směsi dochází k samovolnému chlazení a tím pádem k vykrytalizování amorfního řetězce amylosy. Při lisování dochází k opětovnému ohřátí, které způsobuje přeuspořádání molekul amylopektinu do původních krystalických struktur a díky rychlému zchlazení není dostatek času na vykrytalizování amorfni amylosy. Tuto skutečnost potvrzují i hodnoty entalpie tání ΔH_m .

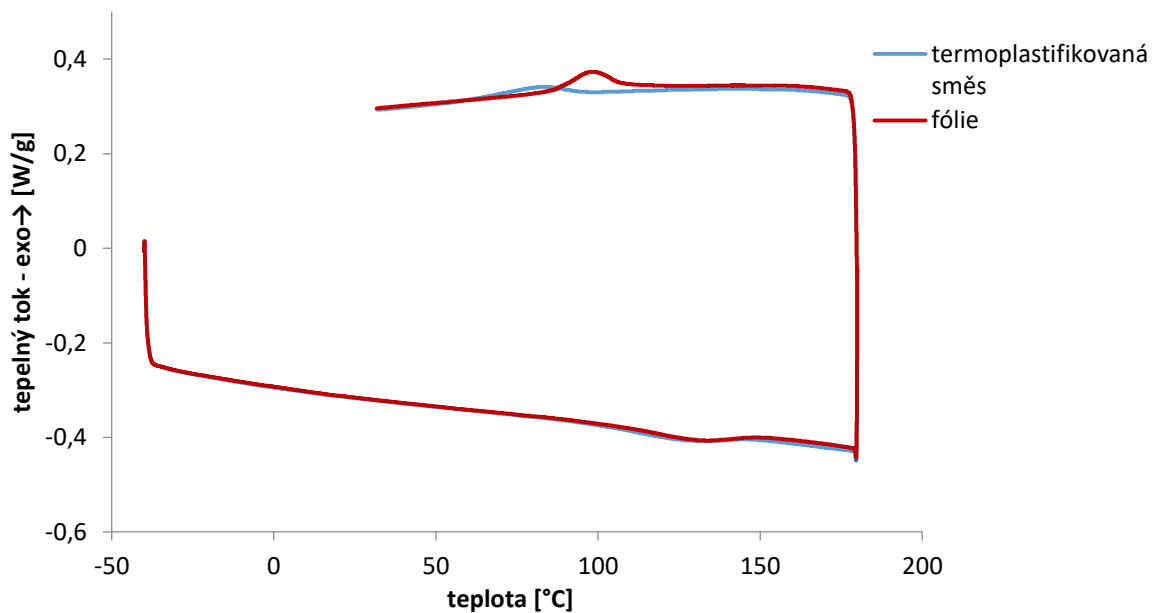


Obr. 24: DSC křivky termoplastifikované směsi a fólie vzorku PŠ41_G149_PVA(16)10

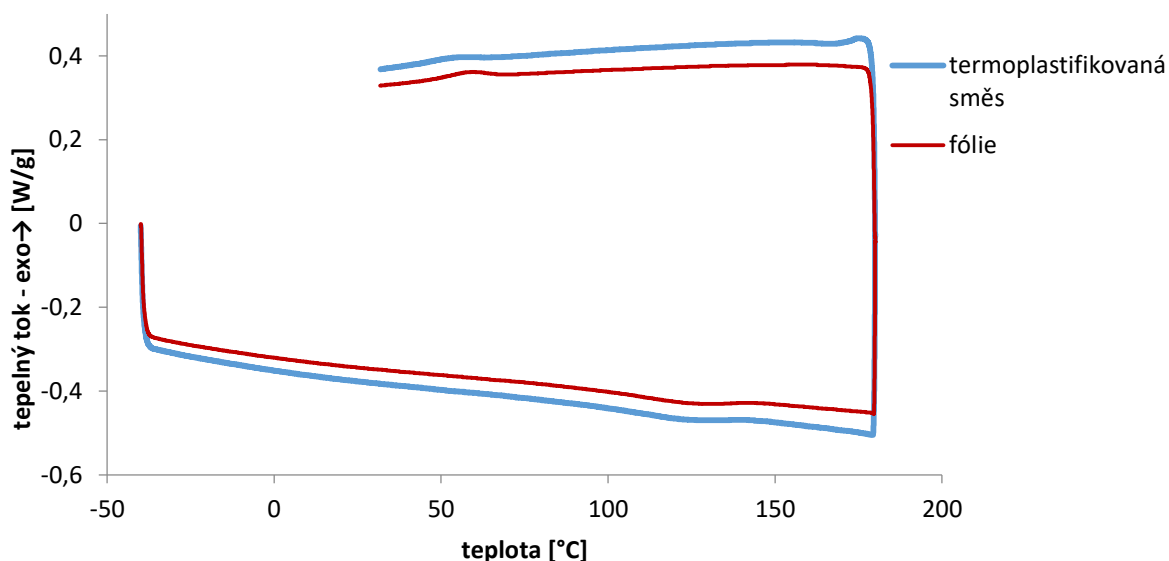
Na obr. 25–27 jsou zobrazeny DSC křivky TP směsi a fólie ostatních tří škrobů – bramborového, kukuřičného a modifikovaného kukuřičného. Ve všech vzorcích se vyskytuje stejný trend teploty tání T_m , jak u výše popsaného vzorku s pšeničným škrobem.



Obr. 25: DSC křivky termoplastifikované směsi a fólie vzorku BŠ41_Gl49_PVA(16)10



Obr. 26: DSC křivky termoplastifikované směsi a fólie vzorku KŠ41_Gl49_PVA(16)10



Obr. 27: DSC křivky termoplastifikované směsi a fólie vzorku MŠ41_G149_PVA(16)10

Data vyhodnocená z DSC křivek jsou zobrazeny v tab. 6. Srovnáním výsledků teplot tání termoplastifikovaných směsí bylo zjištěno, že nejvyšší T_m dosahuje směs s pšeničným škrobem a nejnižší T_m vykazuje vzorek směsi s bramborovým škrobem. Konkrétně teplota tání klesala v řadě PŠ > KŠ > MŠ > BŠ. Tento jev připisují obsahu amylopektinu a jeho struktuře ve škrobovém zrně. Lze tedy předpokládat, že pšeničný škrob obsahuje delší řetězce amylopektinu a bramborový škrob nejkratší řetězce. S tímto faktem úzce souvisí i dokonalost krystalů, neboť menší a málo dokonalé krystalky roztají při nižší teplotě než krystaly velké. Lze tedy předpokládat, že PŠ obsahuje největší a nejdokonalejší krystaly.

Tab. 6: Hodnoty teplot fázových přechodů a entalpie tání termoplastifikované směsi a fólie pšeničného, bramborového, kukuřičného a modifikovaného kukuřičného škrobu

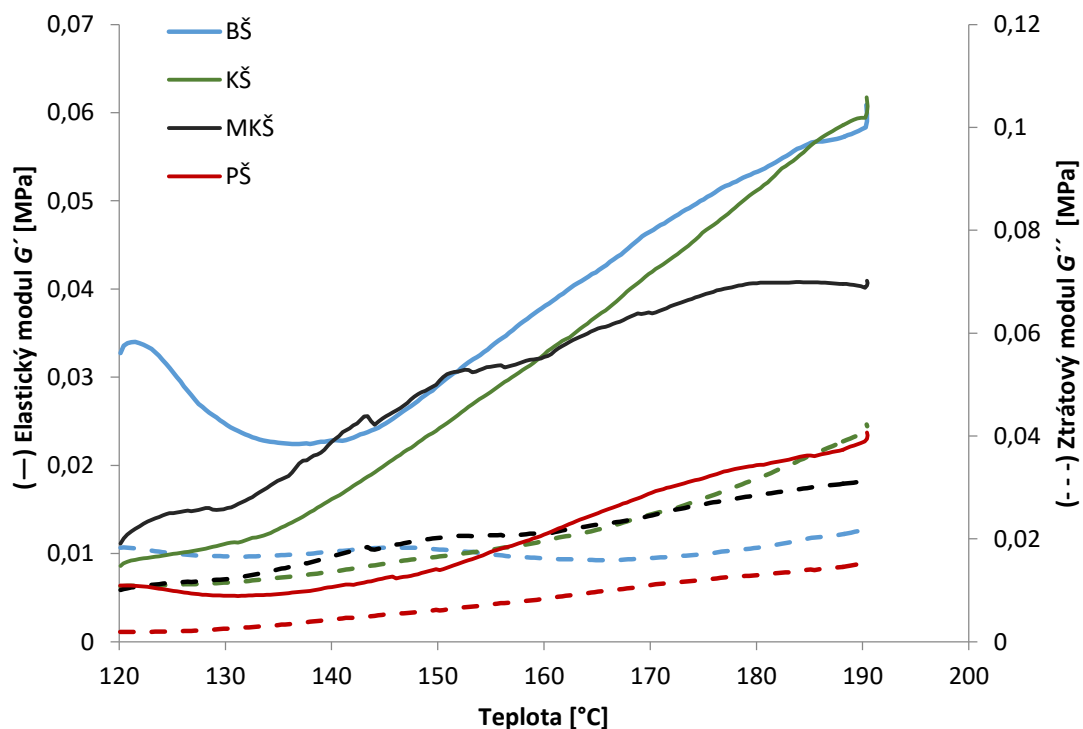
Vzorek		T_m [°C]	ΔH_m [J·g ⁻¹]	T_c [°C]
PŠ41_G149_PVA(16)10	Termoplastifikovaná směs	137	1,82	105
PŠ41_G149_PVA(16)10	Fólie	129	1,18	86
BŠ41_G149_PVA(16)10	Termoplastifikovaná směs	129	1,70	85
BŠ41_G149_PVA(16)10	Fólie	128	1,05	90
KŠ41_G149_PVA(16)10	Termoplastifikovaná směs	134	1,03	83
KŠ41_G149_PVA(16)10	Fólie	133	1,02	98
MŠ41_G149_PVA(16)10	Termoplastifikovaná směs	131	0,69	58
MŠ41_G149_PVA(16)10	Fólie	127	0,41	60

4.4 Stanovení reologických vlastností

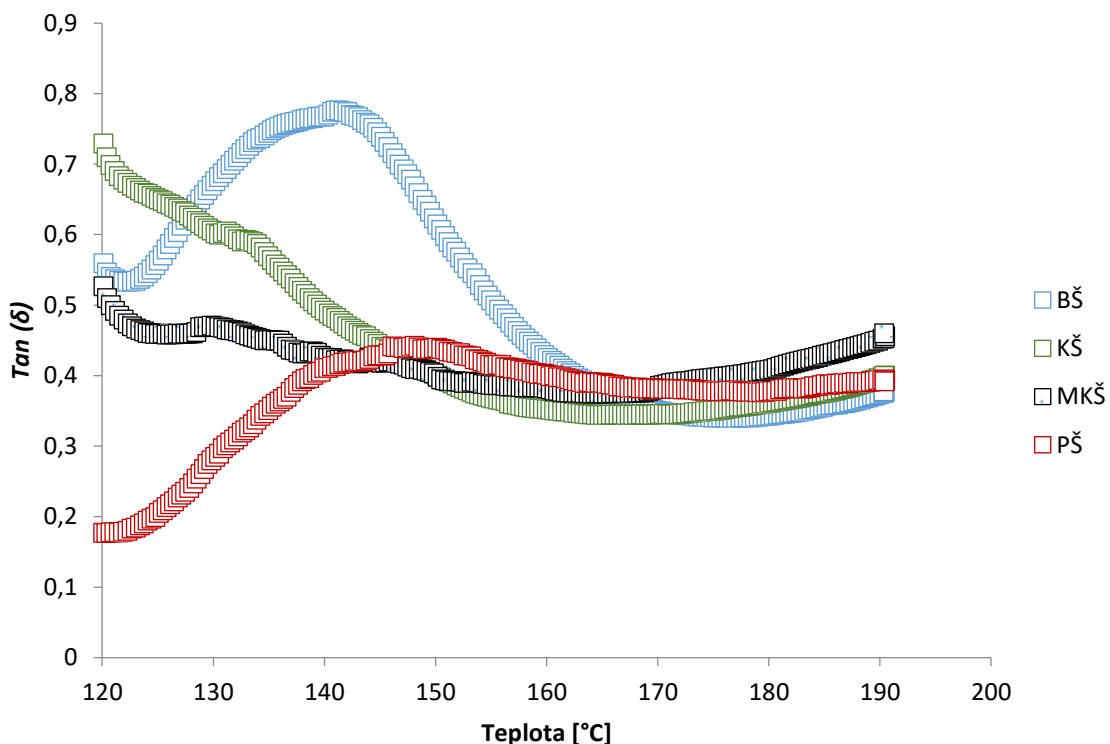
Na obr. 28 jsou vyneseny hodnoty změny elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' v závislosti na teplotě tavenin fólií všech škrobů s 16% PVA Sloviol R. U všech škrobových fólií je patrné, že při 130–140 °C se G' modul začal patrně zvyšovat, což potvrzuje chemickou reakci, která vede k vyšší elasticitě. Tento jev také potvrzuje DSC křivka, která při této teplotě zaznamenává endotermický pík. Poté následuje mírný pokles, který může znamenat vytvoření nových struktur. U bramborového škrobu je tento pokles markantnější oproti zbylým třem druhům škrobu. Tato skutečnost je pravděpodobně způsobená velikostí zrn, jelikož bramborový škrob obsahuje zrna největší, tak při formování se změny jevy jako největší. Následně je pozorován u bramborového, kukuřičného a pšeničného škrobu lineární nárůst G' modulu, který může být příčinou vytváření mezimolekulárních a intramolekulárních vodíkových vazeb mezi PVA a škrobem a tím spojená změna elasticity materiálu. Modifikovaný kukuřičný škrob má mírně odlišný průběh oproti ostatním škrobům, konkrétně od kukuřičného. Z toho lze vyvodit, že délky molekulových řetězců amylopektinu budou jinak dlouhé nebo budou jinak geometricky uspořádané. Tato skutečnost je patrně způsobena chemickou modifikací škrobových zrn.

Na obr. 29 jsou vyneseny data ztrátového faktoru v závislosti na čase. Hodnoty ztrátového faktoru $Tan(\delta)$ fólií tvořených z kukuřičného a modifikovaného kukuřičného škrobu rostoucí teplotou klesaly až do cca 170 °C, kdy od této teploty byl poté pozorován mírný nárůst. Z toho vyplývá, že se zvyšující teplotou se fólie stávají elastičtější. Tento fakt nám potvrzuje i to, že G' modul roste rychleji než G'' modul. U fólií tvořené z pšeničného a bramborového škrobu se ztrátový faktor s rostoucí teplotou zvyšoval až do teploty cca 145 °C a poté klesal. Z toho lze usuzovat, že reakce pořádně naběhla až okolo 145 °C. Toto potvrzují i křivky elastického modulu a ztrátového modulu, kdy G' klesá, ale G'' neklesá nebo jen minimálně. Reakce mohla být pravděpodobně taky kineticky opožděná, ale než se stihla projevit, poskočil teplotní program na oněch 145 °C. U bramborového škrobu se tohoto jevu dá očekávat kvůli jeho větší velikost zrn.

Z naměřených dat tedy lze předpokládat, že potřebná teplota k želatinaci je v pořadí BŠ > PŠ > KŠ > MKŠ.



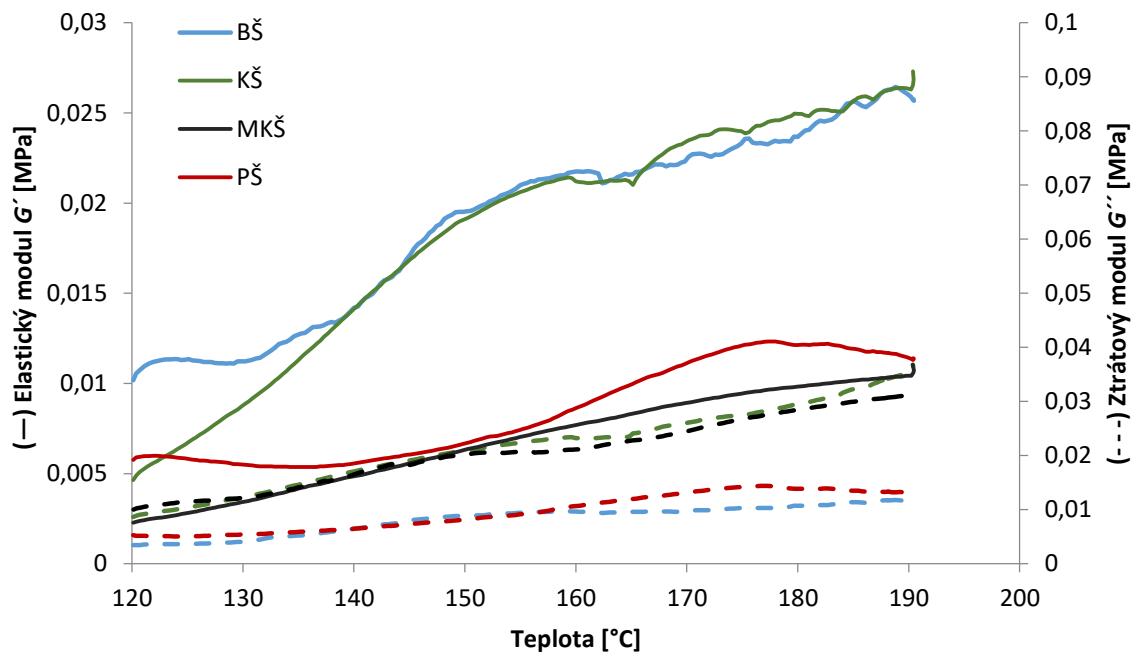
Obr. 28: Závislost elastického modulu (G') a ztrátového modulu (G'') tavenin fólií s 16% PVA Sloviol R na teplotě



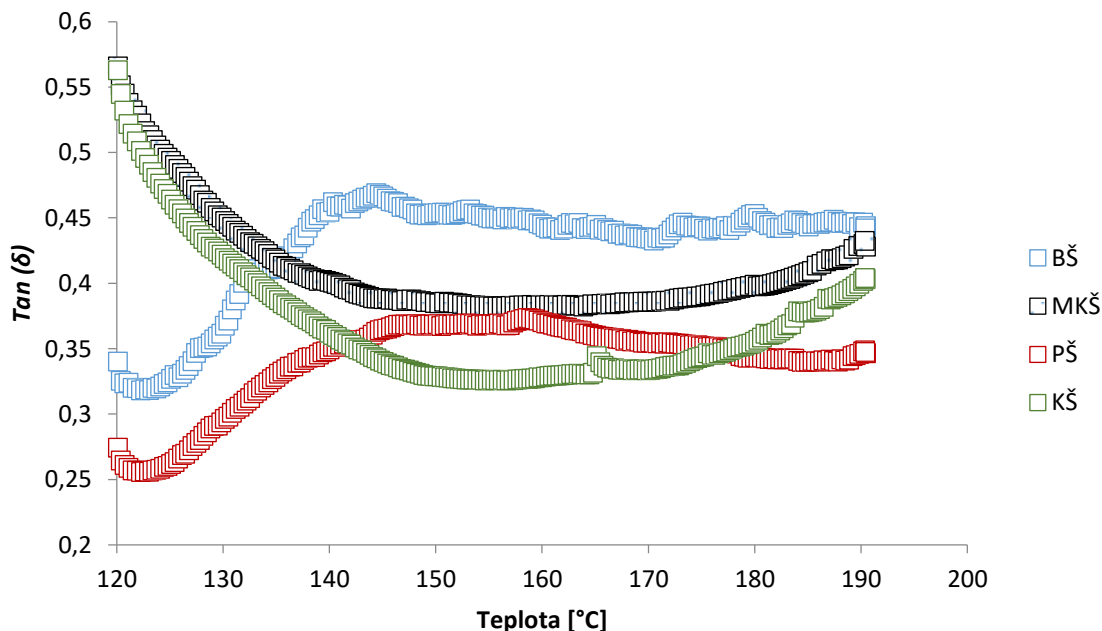
Obr. 29: Závislost ztrátového faktoru $Tan(\delta)$ tavenin fólií s 16% PVA Sloviol R na teplotě

Použitím 40% PVA Kurraray 3-85 byly zaznamenány změny elastického modulu G' a ztrátového modulu G'' v závislosti na teplotě tavenin fólií (obr. 30). Hodnoty elastického modulu G' dosahovaly menších výsledků než při fóliích s 16% PVA, z čehož vyplývá, že se elasticita zvýšila. Tento jev potvrzují i naměřené hodnoty mechanické zkoušky, která je

popsána v kapitole 4.5. Nižších hodnot G' je dosahováno díky tomu, že PVA Kuraray 3-85 má nižší molekulovou hmotnost $\approx 28\,000$ g/mol, zatímco molekulová hmotnost PVA Sloviol R byla stanovena na $\approx 53\,000$ g/mol. Na obr. 31, který zobrazuje závislost ztrátového faktoru $Tan(\delta)$ tavenin fólií na teplotě lze pozorovat, že u všech škrobových fólií s 40% PVA byl pozorován podobný průběh křivek ztrátového faktoru jako u fólií s 16% PVA.

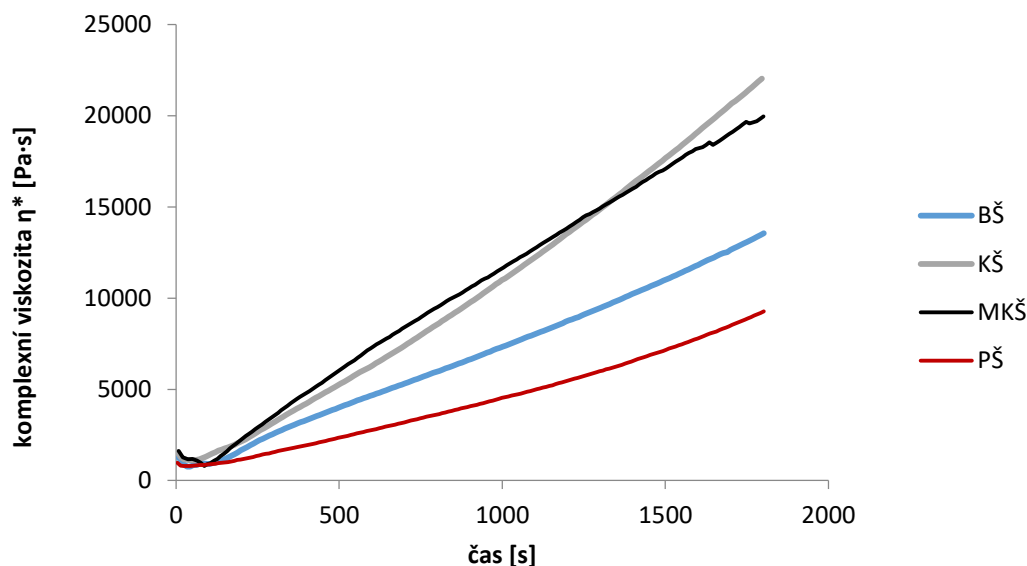


Obr. 30: Závislost elastického modulu (G') a ztrátového modulu (G'') tavenin fólií s 40% PVA Kuraray 3-85 na teplotě



Obr. 31: Závislost ztrátového faktoru $Tan(\delta)$ tavenin fólií s 40% PVA Kuraray 3-85 na teplotě

Na obr. 32 jsou zobrazeny závislosti komplexní viskozity η^* na teplotě při izotermické výdrži 170 °C vzorků termoplastifikovaných směsí všech škrobů po dobu 30 min. Cílem tohoto reologického testu bylo zjištění, zdali je čas při lisování dostatečně dlouhý. Trend průběhu procesu želatinace jsou u škrobových směsí víceméně rovnoměrné. Každý škrob dosahuje jiných hodnot komplexní viskozity, což je důsledkem jiného obsahu amylopektinu ve škrobových zrnech a jinou délkou amylopektinového řetězce. Z grafu je patrné, že komplexní viskozita stále lineárně roste, z čehož vyplývá, že doba 30 minut nezpůsobuje poškození struktury.



Obr. 32: Porovnání komplexní viskozity při 30 minutovém izotermickém (170 °C) namáhání

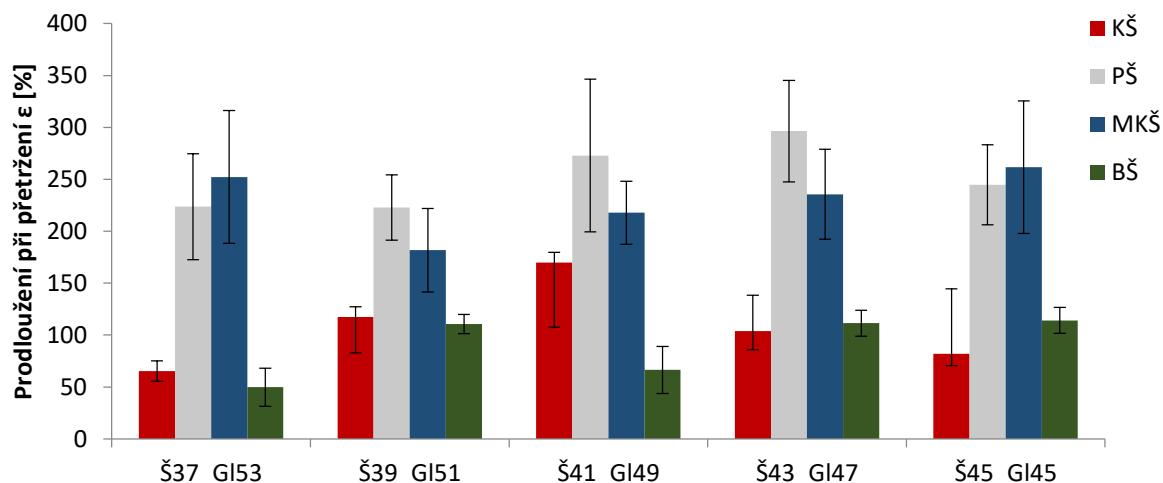
4.5 Stanovení mechanických vlastností

Mechanické vlastnosti jednotlivých fólií o různém složení byly testovány na univerzálním tahovém zařízení Zwick Z010. Z výsledných deformačních křivek byly stanoveny hodnoty Youngova modulu pružnosti E_{mod} a prodloužení při přetržení ϵ . Pro každý vzorek bylo provedeno min. 8 měření a prezentované hodnoty jsou aritmetickým průměrem naměřených hodnot s jejich standardními odchylkami.

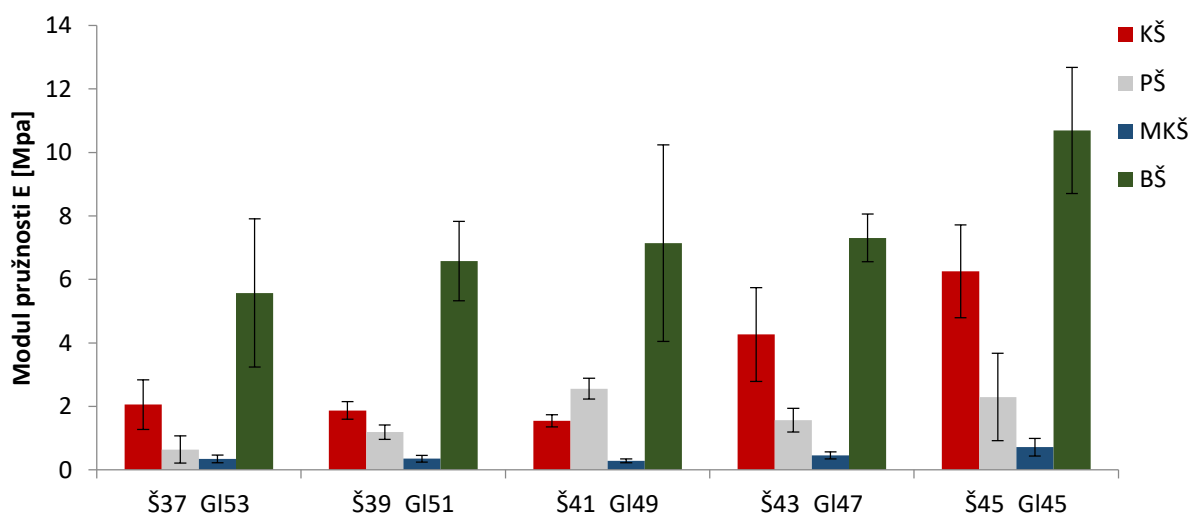
4.5.1 Vliv poměru glycerolu ku škrobu ve fólii

Na obr. 33 a 34 jsou znázorněny naměřené hodnoty prodloužení při přetržení ϵ a Youngova modulu pružnosti E_{mod} ukazující závislost na poměru glycerolu ke škrobu ve fóliích s 10 hm. % 16% roztoku PVA Sloviol R. Z dat je patrné, že nejmenších prodloužení při přetržení ϵ vykazují fólie tvořené bramborovým škrobem, dále pak kukuřičným, modifikovaným kukuřičným a nejvyšších hodnot ϵ dosahují fólie tvořené škrobem pšeničným. Tento trend lze vysvětlit velikostí škrobových zrn. Tím, že pšeničný škrob obsahuje nejmenší zrna, je větší pravděpodobnost přítomnosti kritických defektů oproti bramborovému škrobu, který obsahuje zrna největší. Zatímco vzorky s bramborovým a kukuřičným škrobem nabývají nejmenšího prodloužení při přetržení, hodnoty E_{mod} vykazují nejvyšší. Naopak fólie tvořené pšeničným a modifikovaným kukuřičným škrobem se jeví jako nejvíce tažné, jejich E_{mod} dosahuje nejnižších hodnot.

Zvyšováním koncentrace glycerolu vůči obsahu škrobu bylo očekáváno, že vzorky fólií budou vykazovat narůstající hodnoty prodloužení při přetržení díky lepší plastifikaci a s tím související snižování hodnot E_{mod} . Ani jeden škrob předpoklad zvyšování prodloužení při přetržení nevykazuje. U každé série jednotlivých škrobů je pozorován odlišný trend růstu. Tato skutečnost může být způsobena špatnou přípravou vzorků, jelikož ve zkušebních tělesech se mohly vyskytovat menší defekty. Grafické znázornění Youngova modulu pružnosti tento předpoklad potvrzuje.



Obr. 33: Grafické znázornění maximálního prodloužení při přetržení ϵ vzorků fólie o různém složení škrobů a různém poměru glycerolu ku škrobu



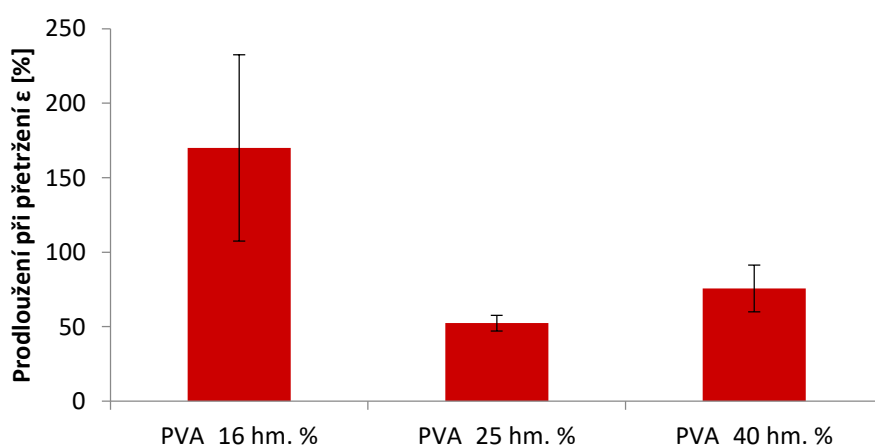
Obr. 34: Grafické znázornění Youngova modulu pružnosti E_{mod} vzorků fólie o různém složení škrobů a různém poměru glycerolu ku škrobu

4.5.2 Vliv změny koncentrace PVA

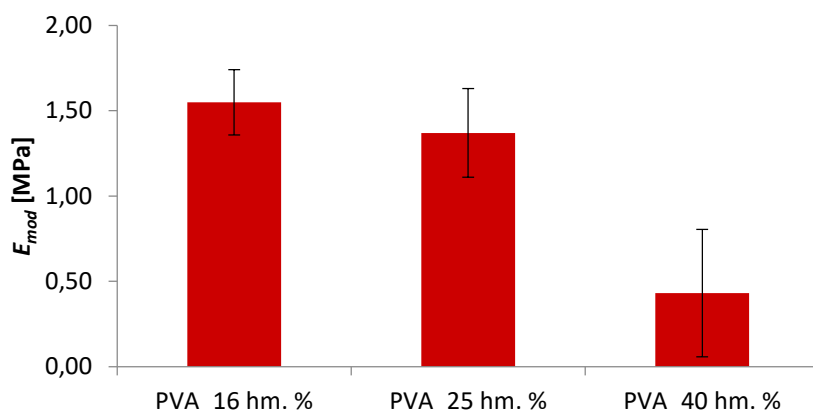
Fólie tvořené PVA Kuraray Poval 3-86 SD nebylo možné měřit, protože při odstraňování z lisovacích desek byly příliš křehké, proto pro další měření nebyly použity. Tato skutečnost byla způsobena nízkou molekulovou hmotností PVA oproti zbylým dvěma typům PVA.

Molekulová hmotnost PVA Kuraray 3-86 SD byla stanovena $\approx 7\,300$ g/mol, PVA Sloviol R byla stanovena na 53 000 g/mol a molární hmotnost PVA Kuraray 3-85 je 28 000 g/mol.

Účinek zvyšování koncentrace polyvinylalkoholu ve vzorku KŠ41_GI49_PVA10 je znázorněn na obr. 35 a 36, kde je srovnán 16% roztok PVA Sloviol R, 25% a 40% roztok připravený z PVA Kuraray Poval 3-85. Zvýšením koncentrace PVA na 25 % došlo ke snížení prodloužení při přetržení ϵ ze 170 % na 52 % a snížení Youngova modulu pružnosti z 1,55 MPa na 1,37 MPa. Dalším zvýšením koncentrace PVA na 40 % prodloužení při přetržení ϵ vzrostlo na 75,7 % a E_{mod} poklesl o 0,94 MPa oproti 25% PVA. Pokles ϵ a E_{mod} mezi 16% a 25% polyvinylalkoholem je pravděpodobně způsoben rozdílnou molekulovou hmotností. Zvyšování koncentrace je prováděno z důvodu snížení obsahu vody ve směsi a tím snížení ekonomických nákladů při výrobě.

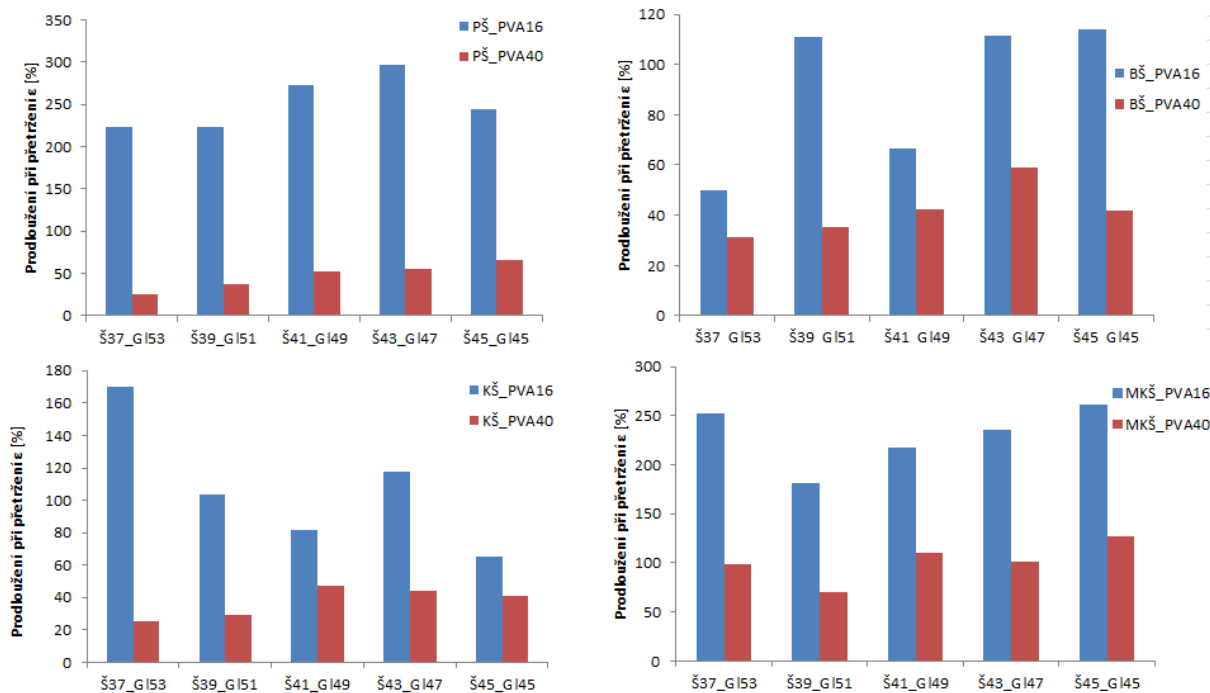


Obr. 35: Grafické znázornění prodloužení při přetržení ϵ fólie vzorku KŠ41_GI49_PVA10 o různé koncentraci PVA



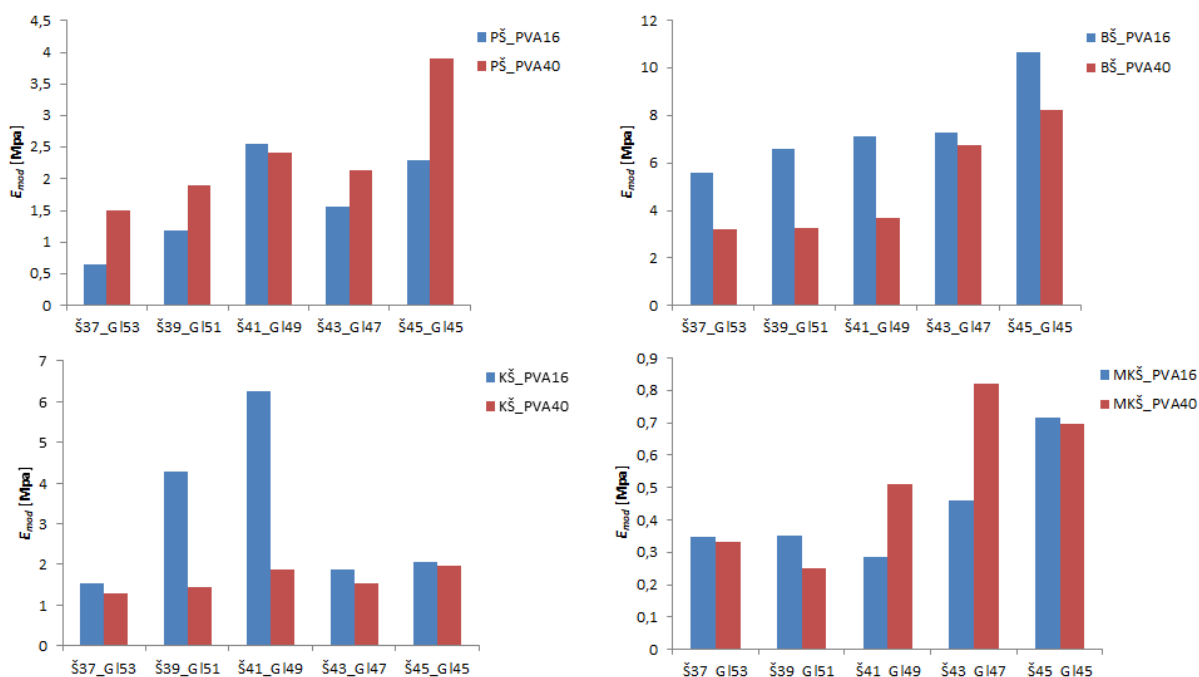
Obr. 36: Grafické znázornění Youngova modulu pružnosti E_{mod} fólie vzorku KŠ41_GI49_PVA10 o různé koncentraci PVA

Koncentrace PVA 40 % poskytla fóliím vyšší tažnost než 25% koncentrace PVA. Zároveň ve směsi byl menší obsah vody, a proto 40% PVA byl použit na přípravu fólií se všemi škroby. Tyto fólie byly poté otestovány a srovnány. Hodnoty prodloužení při přetržení ϵ fólií tvořených všemi druhy škrobů s oběma typy PVA jsou znázorněny na obr. 37. Z grafického zobrazení je patrné, že u všech vzorků s přidáním 40% PVA se ϵ fólie snížila.



Obr. 37: Grafické znázornění závislosti prodloužení při přetržení ϵ fólií všech druhů škrobu s 16% a 40% roztokem PVA

Na obr. 38 jsou znázorněny hodnoty Youngova modulu pružnosti pro porovnání škrobových fólií s 16% a 40% PVA. U fólií s bramborovým a kukuřičným škrobem je patrný stejný trend jako výše popsany, tj. fólie s 40% PVA vykazují nižší modul pružnosti než vzorky s 16% PVA. U pšeničného a modifikovaného kukuřičného škrobu je tento trend opačný.



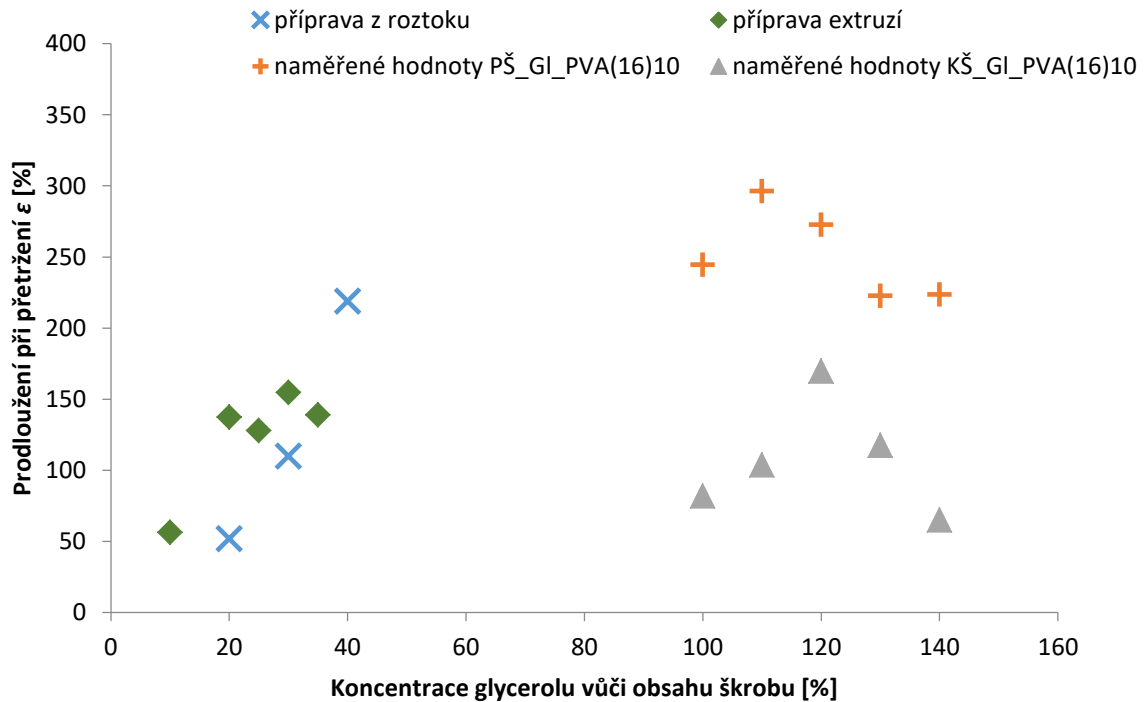
Obr. 38: Grafické znázornění závislosti Youngova modulu pružnosti E_{mod} fólií všech druhů škrobu s 16% a 40% roztokem PVA

4.6 Srovnání se semiempirickým modelem

Srovnání se semiempirickým modelem od Almásyové [57] bylo provedeno z důvodu zjištění, zda moje výsledky vykazaly nějaké zlepšení od teoretického modelu. Tento model je určen pro fólie tvořené pšeničným škrobem, polyvinylalkoholem, glycerolem a přísadkou kyseliny citrónové. Pro srovnání byly použity pouze hodnoty prodloužení při přetržení a pevnosti v tahu folií připravené smícháním škrobu s PVA v poměru 1 : 1 a glycerolu v různých koncentracích. Poměr mezi škrobem a PVA bude pravděpodobně tvořit odchylky mých výsledků od semiempirického modelu. Všechny body naměřených dat a gradientu jsou průměrné hodnoty z alespoň 8 měření.

K posouzení mechanických vlastností folií připravených z kukuřičného škrobu, PVA a glycerolu pomocí extruze byl použit semiempirický model od L. Mao, S. H. Imam a kol. [58] Tento model používá pro přípravu směsi o konstantním složení PVA 9,1%, zatímco poměr mezi škrobem a glycerolem se měnil. Vzniklé fólie byly uloženy po dobu 14 dnů v místnosti s kontrolovanou vlhkostí 50 %, poté byly testovány.

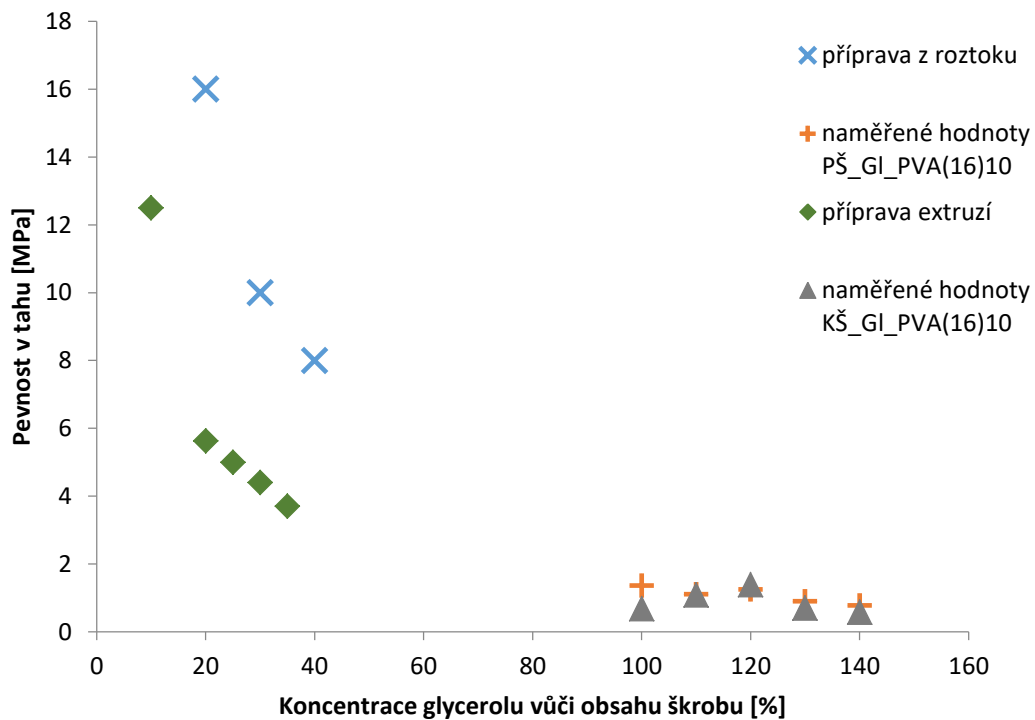
Na obr. 39 jsou znázorněná data ze semiempirického modelu přípravy pšeničných folií z roztoku, kukuřičných folií připravovaných extruzí a mé naměřená data prodloužení při přetržení pro fólie tvořené pšeničným škrobem a kukuřičným. Hodnoty semiempirického modelu přípravy pšeničných folií z roztoku ukazují, že přísadkou glycerolu vůči obsahu škrobu se prodloužení při přetržení zvyšovala. Předpokládá se, že prostřednictvím hydroxylových skupin se vytváří vodíkové vazby se škrobem a PVA na jejich karbonylových a hydroxylových místech. Naměřené hodnoty folie z pšeničného škrobu vykazují lineární trend až do koncentrace 110 hm. % glycerolu vůči obsahu škrobu. Vyšší koncentrace glycerolu tažnost folie snižují. Z výsledků je také patrné, že příprava kukuřičných folií v extrudéru zvyšuje prodloužení při přetržení při nižších koncentracích glycerolu vůči škrobu ve srovnání s naměřenými hodnotami připravených kukuřičných folií. Tato skutečnost může být zapříčiněna tím, že během extruze se molekulové řetězce uspořádávají do jednoho směru a díky tomu dochází k lepšímu přenosu aplikovaného namáhání.



Obr. 39: Grafické schéma prodloužení při přetržení s ohledem na koncentraci glycerolu vůči obsahu škrobu dat semiempirického modelu Almásyové přípravy škrobových fólií z roztoku (modré body) [57], semiempirického modelu L. Mao, S. H. Imam a kol. přípravy kukuřičných fólií extruzí (zelené body)[58], naměřených dat fólií z pšeničného škrobu (oranžové body) a kukuřičného škrobu (šedé body)

Na obr. 40 jsou vynesena data ze semiempirického modulu přípravy pšeničných fólií z roztoku, kukuřičných fólií připravovaných extruzí a mé naměřená data pevnosti v tahu pro fólie tvořené pšeničným škrobem a kukuřičným. Srovnáním pšeničných fólií je patrné, že pevnosti v tahu jsou výrazně vyšší u fólií semiempirického modulu přípravy z roztoku, než naměřené pevnosti v tahu. Tento jev je patrně způsoben tím, že semiempirický modul používal při přípravě vyšší koncentrace PVA, než byly použity v diplomové práci. Dále je patrné, že přidávkem vyšší koncentrace glycerolu vůči obsahu škrobu se pevnost v tahu snižuje. Fólie byly flexibilnější.

Z grafu je také patrné, že kukuřičné fólie připravované extruzí dosahují vyšších hodnot pevností v tahu, než fólie připraveny litím. Tento jev je způsoben uspořádáním řetězců do jednoho směru při výrobě extruzí, jak bylo popsáno výše.



Obr. 40: Grafické schéma pevnosti v tahu s ohledem na koncentraci glycerolu vůči obsahu škrobu dat semiempirického modelu Almásyové přípravy škrobových fólií z roztoku (modré body) [57], semiempirického modelu L. Mao, S. H. Imam a kol. přípravy kukuřičných fólií extruzí (zelené body)[58], naměřených dat fólií z pšeničného škrobu (oranžové body) a kukuřičného škrobu (šedé body)

Porovnáním naměřených dat s hodnotami semiempirických modelů je zřejmé, že technologický postup přípravy biodegradabilní fólie litím, kdy se jako plastifikátor použil pouze glycerol namísto destilované vody, se jeví jako vhodný. Tento postup vede k zefektivnění přípravy, jelikož se sníží energetická potřeba, která byla nutná k odpaření přidávané vody. Zároveň ale výroba fólií litím nedosahuje takových mechanických vlastností, jako u fólií vyráběných vytlačováním.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce byla optimalizace postupu přípravy biodegradovatelných obalů na bázi škrobu. Teoretická část diplomové práce zahrnuje poznatky o biodegradabilních polymerech, přípravě termoplastifikovaného škrobu a také se zabývá problematikou biodegradovatelných obalů. Jsou zde také přiblížené druhy obalových materiálů ve směsi s termoplastickým škrobem.

V experimentální části byly připraveny škrobové směsi, které byly poté zpracovány do fólií. Směsi byly tvořeny 4 druhy škrobů – pšeničný, bramborový, kukuřičný a modifikovaný kukuřičný, glycerolem a 3 druhy PVA s odlišnou koncentrací. Směsi byly připraveny v sériích s odlišnými poměry jednotlivých komponent za účelem nalezení ideálního složení, které vykazuje nejlepší vlastnosti.

Podle naměřených FTIR spektrech bylo dokázáno, že při termoplastifikaci dochází k vytvoření vodíkových vazeb mezi škrobem a PVA. Dále bylo zjištěno, že strukturní rozdíly mezi termoplastifikovanou směsí a fólií nejsou ve spektrech pozorovány a strukturní změny jsou u všech škrobů stejné.

Měřením termogravimetrické analýzy byl porovnán průběh tepelné stability mezi termoplastifikovanou směsí a fólií. Z výsledků je patrné, že při vyšší teplotě, kterou se působilo na vzorek během lisování, dochází k větší migraci plastifikátoru ze vzorku na povrch a v průběhu lisování dochází k mírnému porušení některých vodíkových vazeb mezi PVA a škrobem.

Pomocí DSC analýzy byly pozorovány posuny fázových přechodů u termoplastifikované směsi a fólie jednotlivých druhů škrobů. Byly zjištěny rozdíly mezi teplotami tání T_m , kdy termoplastifikované směsi dosahovaly vyšších hodnot než fólie.

Pro objasnění průběhů reakcí během lisování byly stanoveny reologické vlastnosti fólií všech škrobů. Z naměřených výsledků bylo zjištěno, že potřebná teplota k želatinaci škrobových fólií je v pořadí BŠ > PŠ > KŠ > MKŠ.

Diplomová práce přinesla zjištění, že metoda přípravy škrobových fólií za využití želatinace glycerolu zefektivnila výrobu, leč fólie nedosahují tak dobrých pevností v tahu jako fólie připravované z roztoku či extruzí. Bylo zjištěno, že pšeničný škrob je ideální volbou pro přípravu měkkých fólií s nejlepšími hodnotami prodloužení při přetržení, kdy vzorek o složení PŠ43_G147_PVA(16)10 dosahoval nejvyšších hodnot. Naopak pro přípravu pevnějších fólií je ideální použít bramborový škrob, kdy nejlepšími výsledky dosahoval vzorek fólie BŠ45_G145_PVA(16)10. Lepších mechanických hodnot bylo dosaženo u fólií s 16% PVA Sloviol R než s 25% a 40% koncentrací PVA Kuraray 3-85, a to díky rozdílné molekulové hmotnosti. Molekulová hmotnost PVA Sloviol R byla 2krát vyšší než u PVA Kuraray 3-85. Pro dalších výzkum bych z tohoto důvodu doporučila testování mechanických vlastností v závislosti na koncentraci PVA se stejnou či vyšší molekulovou hmotností jako PVA Sloviol R.

V diplomové práci byla směs míchána pouze ručně, ale různé střížné síly by dle výzkumů měly mít také vliv na míru termoplastifikace škrobové směsi, proto pro další testování by bylo vhodné zaměřit se na intenzitu míchání při termoplastifikaci. Také je pravděpodobné, že fólie získané pomocí extruze budou dosahovat lepších výsledků než při přípravě litím, kvůli jednosměrnému molekulárnímu uspořádání a také eliminaci kritických defektů, které

při ručním lisování vznikalo mnoho. Tudíž by bylo vhodné při dalším výzkumu převést způsob zpracování fólií do extrudéru. Pro tuto přípravu bych doporučila použití pšeničného nebo bramborového škrobu, popřípadě možnou kombinací těchto škrobů.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KROISOVÁ, Dora. Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [2] SHAH, Aamer Ali, Fariha HASAN, Abdul HAMEED a Safia AHMED. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. 2008, **26**(3), 246-265 [cit. 2019-10-07]. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005. ISSN 07349750. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0734975008000141>
- [3] HAGEN, Vladislav. *Únava a stárnutí materiálu*. Brno, 1977
- [4] RUDNIK, Ewa. *Compostable polymer materials*. Boston: Elsevier, c2008. ISBN 978-0-08-045371-2..
- [5] WITT, Uwe, Rolf- Joachim MÜLLER a Wolf- Dieter DECKWER. Biodegradation behavior and material properties of aliphatic/aromatic polyesters of commercial importance. *Journal of environmental polymer degradation* [online]. 1997, **5**(2) [cit. 2019-10-10]. DOI: 10.1007/BF02763591. ISSN 1064-7546. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02763591>
- [6] KRZAN, Andrej, Sarunya HEMJINDA, Stanislav MIERTUS, Andrea CORTI a Emo CHIellini. Standardization and certification in the area of environmentally degradable plastics. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, **91**(12), 2819-2833 [cit. 2019-10-14]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.04.034. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391006001996>
- [7] TESTER, Richard F., John KARKALAS a Xin QI. Starch—composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science* [online]. 2004, **39**(2), 151-165 [cit. 2019-11-12]. DOI: 10.1016/j.jcs.2003.12.001. ISSN 07335210. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0733521003001139>
- [8] ŠÁRKA, Evžen, Petra SMRČKOVÁ a Lenka SEILEROVÁ. REZISTENTNÍ A POMALU STRAVITELNÝ ŠKROB. *Chemické listy* [online]. 2013, 15.12.2013, **107**(12), 929-935 [cit. 2019-11-12]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/585>
- [9] KREJČÍKOVÁ, Sabina, Aleksandra OSTAFINSKA a Miroslav ŠLOUF. TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB A JEHO APLIKACE. *Chemické listy* [online]. Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovské-ho nám. 2, 162 06 Praha 6, 2018, **15**. 08. 2018, **112**(8), 531-537 [cit. 2019-11-12]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/3153>
- [10] MOHAMMADI NAFCHI, Abdorreza, Mahdiyeh MORADPOUR, Maliheh SAEIDI a Abd Karim ALIAS. Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects. *Starch - Stärke* [online]. 2013, **65**(1-2), 61-72 [cit. 2019-11-12]. DOI: 10.1002/star.201200201. ISSN 00389056. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/star.201200201>
- [11] LIU, Hongsheng, Fengwei XIE, Long YU, Ling CHEN a Lin LI. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, **34**(12), 1348-

- 1368 [cit. 2019-11-12]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2009.07.001. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670009000653>
- [12] Poly(vinyl alcohol). In: Sigma-Aldrich [online]. [cit. 2020-01-20]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/y0001550?lang=en@ion=CZ>
- [13] Základní statistické údaje komodity brambory a bramborový škrob [online]. Praha: Ministerstvo zemědělství, 2019 [cit. 2020-01-20]. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/630905/Zakladni_statisticke_udaje_komodity_Brambory_a_skrob_za_2018.pdf
- [14] Technologie zpracování brambor a výroba škrobu: Technologie škrobárenství a výroba škrobu z brambor [online]. Brno: AF MENDELU, 2020 [cit. 2020-01-20]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=6893&typ=html
- [15] CHRVALOVÁ, Lucie. Výroba škrobů a jejich využití v průmyslu [online]. Zlín, 2009 [cit. 2020-01-20]. Dostupné z: http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/9010/chrvalov%c3%a1_2009_bp.pdf?sequ. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Ing. Jana Rieglová.
- [16] ŠÁRKA, Evžen a Zdeněk BUBNÍK. Morfologie, chemická struktura, vlastnosti a možnost využití pšeničného B-škrobu. *Chemické listy* [online]. 2010, **104**(5), 318-325 [cit. 2020-01-20]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_05_318-325.pdf
- [17] Technologie zpracování brambor a výroba škrobu: Výroba pšeničného škrobu [online]. Brno: AF MENDELU, 2020 [cit. 2020-01-20]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=6895&typ=html
- [18] ČEPIČKA, Jaroslav. Obecná potravinářská technologie. Praha: VŠCHT, 1995. ISBN 95-164-19/95.
- [19] Technologie zpracování brambor a výroba škrobu: Výroba škrobu z kukuřice [online]. Brno: AF MENDELU, 2020 [cit. 2020-01-20]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=6896&typ=html
- [20] HŘIVNA, Luděk. *Technologie sacharidů*. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2014. ISBN 978-80-7509-022-5.
- [21] DOČEKALOVÁ, Hana. *Modifikované škroby a jejich využití v potravinářském průmyslu*. Lednice, 2017. Bakalářská práce. Mendelova univerzita v Brně. Vedoucí práce Ing. Ivo Sural, Ph.D.
- [22] KODET, Josef a Karol BABOR. *Modifikované škroby, dextriny a lepidla*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1991. ISBN 80-030-0554-X.
- [23] LENDVAI, László, József KARGER-KOCSIS, Ákos KMETTY a Stavros X. DRAKOPOULOS. Production and characterization of microfibrillated cellulose-reinforced thermoplastic starch composites. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2016, 133(2), n/a-n/a. DOI: 10.1002/app.42397. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.42397>
- [24] ZHANG, Yachuan, Curtis REMPEL a Derek MCLAREN, Thermoplastic Starch. *Innovations in Food Packaging* [online]. Elsevier, 2014 [cit. 2020-02-16]. ISBN

9780123946010. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123946010000163>
- [25] MLALILA, Nichrous, Askwar HILONGA, Hulda SWAI, Frank DEVLIEGHERE a Peter RAGAERT. Antimicrobial packaging based on starch, poly(3-hydroxybutyrate) and poly(lactic-co-glycolide) materials and application challenges [online]. 2018, 74, 1-11 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.01.015. ISSN 09242244. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924224417304843>
- [26] KUSWANDI, B. Environmental friendly food nano-packaging. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2017, **15**(2), 205-221 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1007/s10311-017-0613-7. ISSN 1610-3653. Dostupné z:
<http://link.springer.com/10.1007/s10311-017-0613-7>
- [27] RYCHTER, Piotr, Marta KOT, Krzysztof BAJER, Diana ROGACZ, Alena ŠIŠKOVÁ a Janusz KAPUŚNIAK. Utilization of starch films plasticized with urea as fertilizer for improvement of plant growth. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2016, **137**, 127-138 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.10.051. ISSN 01448617. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861715010310>
- [28] *Starch - Stärke* [online]. 2017, **69**(1-2) [cit. 2020-01-22]. ISSN 00389056. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/star.201770001>
- [29] DOGOSSY, G. a T. CZIGANY. Thermoplastic starch composites reinforced by agricultural by-products: properties, biodegradability, and application. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2011, **30**(21), 1819-1825. DOI: 10.1177/0731684411429728. ISSN 0731-6844. Dostupné také z:
<http://jrp.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0731684411429728>
- [30] JANSSEN, Leon P.B.M a Leszek MOŚCICKI. Thermoplastic starch as packaging material. *Acta Sci. Pol. Tech. Agr.* [online]. 2006, 5(1), 19-25 [cit. 2020-01-22]. Dostupné z: [https://www.up.lublin.pl/files/wydawnictwo-czasopisma/acta/technica_agraria/2006/1/acta_tech_5\(1\)_art_02.pdf](https://www.up.lublin.pl/files/wydawnictwo-czasopisma/acta/technica_agraria/2006/1/acta_tech_5(1)_art_02.pdf)
- [31] CASTILLO, Luciana, Olivia LÓPEZ, Cintia LÓPEZ, Noemí ZARITZKY, M. Alejandra GARCÍA, Silvia BARBOSA a Marcelo VILLAR. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2013, 95(2), 664-674 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.03.026. ISSN 01448617. Dostupné z:
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861713002646>
- [32] MARK, H. F. *Encyclopedia of polymer science and technology*. Concise 3rd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2007. ISBN 04-700-4610-4.
- [33] 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.
- [34] Glycerol. In: *Biology dictionary* [online]. [cit. 2020-01-22]. Dostupné z:
<https://biologydictionary.net/glycerol/>

- [35] SOUZA, A.C., R. BENZE, E.S. FERRÃO, C. DITCHFIELD, A.C.V. COELHO a C.C. TADINI. Cassava starch biodegradable films: Influence of glycerol and clay nanoparticles content on tensile and barrier properties and glass transition temperature. *LWT - Food Science and Technology* [online]. 2012, **46**(1), 110-117 [cit. 2020-01-22]. DOI: 10.1016/j.lwt.2011.10.018. ISSN 00236438. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0023643811003458>
- [36] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- [37] SYKES, Tim. *Talking Bioplastics in the Year of the Plastics Strategy* [online]. Berlin: Packaging Europe, 2018 [cit. 2020-02-16]. Dostupné z: <https://packagingeurope.com/european-bioplastics-conference-2018-end-of-life-plastics-strategy/>
- [38] RAJ, Baldev, Udaya Sankar K., Linxi SIDDARAMAIAH a Yulai ZHAO. Low density polyethylene/starch blend films for food packaging applications. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2004, 23(1), 32-45 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1002/adv.10068. ISSN 0730-6679. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adv.10068>
- [39] BULAKH, V., N. SOVA, B. SAVCHENKO a O. SLEPTSOV. DEGRADATION PROPERTIES STUDY OF LDPE AND PLASTICIZED STARCH COMPOSITE BLOWN FILM [online]. Ukraina, 2018 [cit. 2020-04-22]. Dostupné z: <https://www.semanticscholar.org/paper/DEGRADATION-PROPERTIES-STUDY-OF-LDPE-AND-STARCH-Bulakh-Sova/5c4ab08a3d5db0fd3d6f54ee8763f22df8bfb5c7#related-papers>
- [40] TURCO, Rosa, Rodrigo ORTEGA-TORO, Riccardo TESSER, et al. Poly (Lactic Acid)/Thermoplastic Starch Films: Effect of Cardoon Seed Epoxidized Oil on Their Chemicophysical, Mechanical, and Barrier Properties. *Coatings* [online]. 2019, 9(9) [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.3390/coatings9090574. ISSN 2079-6412. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2079-6412/9/9/574>
- [41] 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* [online]. 2018, 109, 99-113 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.12.048. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813017343027>
- [42] KARAOĞUL, Eyyup, Ertugrul ALTUNTAS, Tufan SALAN a Mehmet HAKKI ALMA. The Effects of Novel Additives Used in PVA/Starch Biohybrid Films. *Fillers - Synthesis, Characterization and Industrial Application* [online]. IntechOpen, 2019, 2019-4-3 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.5772/intechopen.81727. ISBN 978-1-78985-791-7. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/fillers-synthesis-characterization-and-industrial-application/the-effects-of-novel-additives-used-in-pva-starch-biohybrid-films>
- [43] 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* [online]. 2005, 13(4), 375-382 [cit. 2020-04-22].

DOI: 10.1007/s10924-005-5532-1. ISSN 1566-2543. Dostupné z:

<http://link.springer.com/10.1007/s10924-005-5532-1>

- [44] TANG, Xiaozhi a Sajid ALAVI. Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2011, 85(1), 7-16 [cit. 2020-04-22]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.01.030. ISSN 01448617. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861711000543>
- [45] Synthesis of Polylactide (PLA): PLA resin Production. Chemvista.net: It's all about polymers[online]. [cit. 2020-02-16]. Dostupné z: http://polylactide.chemvista.net/Polylactide_commercial-Production.html
- [46] KUČEŘÍK, Jiří. Závěrečná zpráva: Studie biodegradace čistého P3HB a směsí P3HB a PLA. Brno: Fakulta chemická, 2018
- [47] 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.
- [48] CHANPRATEEP, Suchada. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates. *Journal of Bioscience and Bioengineering* [online]. 2010, 110(6), 621-632 [cit. 2020-02-16]. DOI: 10.1016/j.jbiosc.2010.07.014. ISSN 13891723. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1389172310002525>
- [49] SEEBACH, Dieter a Monica G. FRITZ. Detection, synthesis, structure, and function of oligo(3-hydroxyalkanoates): contributions by synthetic organic chemists. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 1999, 25(1-3), 217-236 [cit. 2020-03-23]. DOI: 10.1016/S0141-8130(99)00037-9. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141813099000379>
- [50] Biopolymers: Polyesters I Biological system and Biotechnological Production. Weinheim: Wiley-VCH, 2002, 460 s. ISBN 35-273-0224-7
- [51] WANG, Ying, Jin YIN a Guo-Qiang CHEN. Polyhydroxyalkanoates, challenges and opportunities. *Current Opinion in Biotechnology* [online]. 2014, 30, 59-65 [cit. 2020-03-23]. DOI: 10.1016/j.copbio.2014.06.001. ISSN 09581669. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958166914001037>
- [52] Biodegradable polymers – Technology and business opportunities. *Popular Plastics & Packaging* [online]. 2014, roč. 59, č. 3 [2020-03-23]. Dostupné z: connection.ebscohost.com
- [53] Novel Biodegradable Microbial Polymers [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1990 [cit. 2020-03-23]. ISBN 978-94-010-7458-2. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-94-009-2129-0_10
- [54] SUDESH, K, H ABE a Y DOI. Synthesis, structure and properties of polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Progress in Polymer Science* [online]. 2000, 25(10), 1503-1555 [cit. 2020-03-23]. DOI: 10.1016/S0079-6700(00)00035-6. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670000000356>

- [55] DI LORENZO, Maria Laura, Maria Cristina RIGHETTI a Y DOI. Evolution of crystal and amorphous fractions of poly[(R)-3-hydroxybutyrate] upon storage: biological polyesters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2013, **112**(3), 1439-1446 [cit. 2020-03-23]. DOI: 10.1007/s10973-012-2734-3. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-012-2734-3>
- [56] KHANNA, Shilpi, Ashok K. SRIVASTAVA a Y DOI. Recent advances in microbial polyhydroxyalkanoates: biological polyesters. *Process Biochemistry* [online]. 2005, **40**(2), 607-619 [cit. 2020-03-23]. DOI: 10.1016/j.procbio.2004.01.053. ISSN 13595113. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032959204000949>
- [57] 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.
- [58] MAO, Lijun, Syed IMAM, Sherald GORDON, Patrizia CINELLI a Emo CHIPELLINI. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 8(4), 205-211 [cit. 2020-04-28]. DOI: 10.1023/A:1015201928153. ISSN 15662543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1015201928153>

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

BŠ	bramborový škrob
c	objemová koncentrace
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
E_{mod}	Youngův modul pružnosti
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
G'	elastický modul
G''	ztrátový modul
KŠ	kukuřičný škrob
LDPE	nízkohustotní polyethylen
MŠ	modifikovaný škrob
MKŠ	modifikovaný kukuřičný škrob
NMR	nukleární magnetická rezonance
PGA	kyselina polyglykolická
PHA	polyhydroxyalkonoát
PHB	polyhydroxybutyrát
PLA	kyselina polyléčná
PMLA	kyselina poly- β -jablečná
PP	polypropylen
PŠ	pšeničný škrob
PVA	polyvinylalkohol
PVAc	polyvinylacetát
ROP	ring opening polymerization
$Tan(\delta)$	ztrátový faktor
T_c	teplota krystalizace
TGA	termogravimetrická analýza
T_m	teplota tání
T_{max}	teplota maximální rychlosti rozkladu
TPS	termoplastifikovaný škrob
T_l	onset
w	hmotnostní zlomek
ΔH_m	enthalpie tání
Δw	hmotnostní úbytek
ε	prodloužení při přetržení
Δw	hmotnostní úbytek
η^*	komplexní viskozita