

Příprava a vlastnosti biodegradabilních filmů

Jakub Šenkyřík

Bakalářská práce
2006



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jakub ŠENKYŘÍK**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Téma práce: **Příprava a vlastnosti biodegradabilních filmů**

Zásady pro vypracování:

1. Charakterisujte významné přírodní polymery (škrob, sojový protein, pšeničný glutelin, kasein, kolagen)
2. Popište možnosti přípravy biodegradabilních filmů
3. Uvedte možnost zlepšení funkčních vlastností filmů (přídavek změkčovadel)
4. Uvedte aplikace biodegradabilních obalových materiálů (enkapsulace, zemědělství, farmacie...)
5. Charakterisujte metody zkoušení biodegradabilních filmů

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

dle doporučení vedoucího práce

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Pavel Mokrejš, Ph.D.

Ústav inženýrství a hygieny obouvaní


Datum zadání bakalářské práce:

30. listopadu 2005

Termín odevzdání bakalářské práce:

26. května 2006

Ve Zlíně dne 7. února 2006



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
děkan



prof. Ing. Josef Šimoník, CSc.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Cílem této práce je popsat přípravu, modifikaci, vlastnosti a použití biodegradabilních filmů. Jsou zde uvedeny výchozí látky pro přípravu, možnosti přípravy a modifikace filmů. Dále jsou zde zmíněny jejich některé vlastnosti a možnosti jejich využití. V závěrečné části práce jsou zmíněny i možnosti degradace biodegradabilních filmů. Práce je doplněna tabulkami, obrázky a grafy, které by měly pomoci vysvětlit a lépe se orientovat v daném tématu.

Klíčová slova: Biodegradabilní, filmy, přírodní polymery, modifikace, lití, enkapsulace, změkčovadla.

ABSTRACT

The bachelor thesis discusses preparation, modification, properties and use of biodegradable films. There are mention biopolymers, kinds of preparation of biodegradable films and modifiers. Important part of this work there is testing of properties of biodegradable films. In the end of this work there are describe opportunities degradation of films. For the better lucidity the work is filled in tables, pictures and diagrams.

Keywords: Biodegradable films, biopolymers, modifier, cast, encapsulation, plasticizers.

Poděkování:

Zde bych chtěl poděkovat panu ing. Mokrejšovi, Ph.D. za poskytnutí materiálů k bakalářské práci a za pomoc při poskytování informací, které mi pomohly lépe zpracovat bakalářskou práci.

OBSAH

ÚVOD	8
1 PŘÍRODNÍ POLYMERY (BIOPOLYMERY)	9
1.1 ŠKROB	11
1.2 CELULOSA	12
1.3 ŽELATINA	13
1.4 ZEIN	14
1.5 SOJOVÝ PROTEIN	14
1.6 PŠENIČNÝ GLUTÉN	15
1.7 KASEIN	16
1.8 SYROVÁTKOVÝ PROTEIN	17
1.9 KOLAGEN	17
1.10 KERATIN	19
1.11 VAJEČNÉ BÍLKOVINY	20
2 PŘÍPRAVA BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ	21
2.1 LITÍ	22
2.2 VYTLAČOVÁNÍ	23
2.3 LISOVÁNÍ	24
3 MODIFIKACE VLASTNOSTÍ FILMŮ	25
3.1 PŘÍDAVEK ZMĚKČOVADEL	25
3.1.1 Glycerol	25
3.1.2 Polyetylen glykol	26
3.1.3 Sorbitol	26
3.1.4 Sucrosa	27
3.2 PŘÍDAVEK SÍŤOVADEL	28
3.2.1 Formaldehyd	28
3.2.2 Dialdehyd škrobu	29
3.2.3 Další způsoby síťování	29
3.3 TEPelná MODIFIKACE	29
4 VLASTNOSTI A TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ	31
4.1 OBSAH VLHKOSTI	31
4.2 ROZPUSTNOST VE VODĚ A JINÝCH MÉDIÍCH	32
4.3 BARVA	33
4.4 PROPUSTNOST PRO VODNÍ PÁRY	33
4.5 PROPUSTNOST PRO KYSLÍK	33
4.6 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	34
4.7 TEPelné CHARAKTERISTIKY	35
4.7.1 Diferenční skeningová kalorimetrie	35
4.7.2 Termogravimetrická analýza	36

4.8	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	37
5	APLIKACE BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ A OBALŮ.....	39
5.1	POTRAVINÁŘSKÉ APLIKACE.....	39
5.2	MEDICÍNA	40
5.3	ZEMĚDĚLSTVÍ.....	43
5.4	DOMÁCÍ KOSMETIKA	44
5.5	ENKAPSULACE.....	45
5.5.1	Metody výroby mikrokapsulí, obal kapsule, aplikace mikrokapsulí	45
6	DEGRADACE BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ	47
	ZÁVĚR.....	49
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	50
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	54
	SEZNAM OBRÁZKŮ	55
	SEZNAM TABULEK.....	57
	SEZNAM PŘÍLOH.....	58

ÚVOD

Syntetické plasty jsou jednou z největších hrozeb pro životní prostředí. Jejich velmi dobré vlastnosti jsou kompenzovány znečištěním a zamořováním životního prostředí. Jejich nebezpečí spočívá ve velmi pomalém rozkladu a možnosti vzniku toxických sloučenin. Jediným možným řešením do budoucna je úplné nahrazení syntetických plastů vyráběných převážně z ropy, polymery, které jsou zcela na přírodní bázi. Výhodou těchto polymerů je, že jsou ve vhodném prostředí zcela degradabilní během krátké doby. To znamená, že potenciální odpad by byl několikanásobně menší než u syntetických polymerů. Dalším důvodem proč by se mělo více uvažovat o nahrazení syntetických plastů biodegradabilními je vyčerpání světových ložisek ropy během několika následujících dekad. Proto pokud se začnou syntetické polymery nahrazovat přírodními již dnes, bude pak přechod na ně více plynulejší. Co se týče vlastností, tak biodegradabilní polymery jsou pro některé aplikace na rozdíl od syntetických polymerů méně vyhovující. Tento problém by se, ale mohl v budoucnu odstranit zaváděním lepších výrobních postupů. Nevýhodou přírodních polymerů je nesporně jejich vyšší cena. Vyšší cena biodegradabilních plastů je, ale malou obětí ve srovnání s užitkem, který by nám biodegradabilní plasty mohly přinést.

1 PŘÍRODNÍ POLYMERY (BIOPOLYMERY)

Přírodní polymery jsou výchozími látkami při výrobě biodegradabilních výrobků. Mezi přírodní polymery řadíme přírodní látky polymerního charakteru, vyskytující se v přírodě v živých organismech. Jde v podstatě o čtyři základní typy sloučenin:

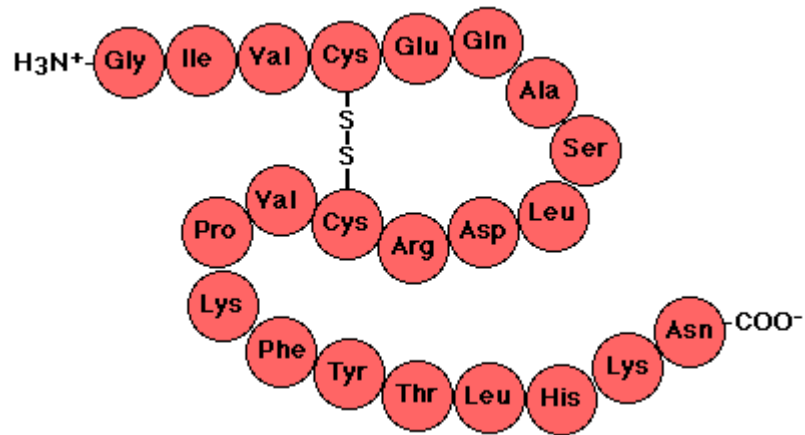
- polypreny (kaučuk, gutaperča)
- polysacharidy (celulosa, škrob, glykogen, pektin)
- bílkoviny (kolagen, myosin, hedvábí, vlna, enzymy, hormony)
- nukleové kyseliny (ribonukleové a deoxyribonukleové)

Podle tvaru molekuly se biopolymery dále dělí na globulární (klubkovité) a fibrilární (vláknité).

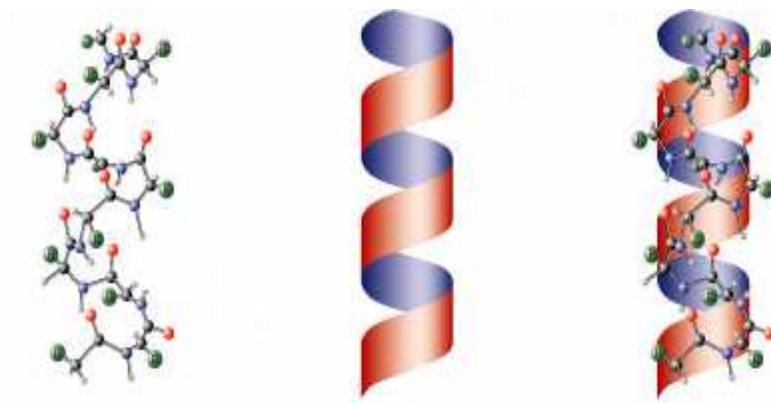
Biopolymery mají na rozdíl od synteticky připravených polymerů přesně definovanou délku molekuly, vyznačují se pravidelnou stavbou z několika přesně definovaných základních jednotek a mají také přesně definované prostorové uspořádání.

Výchozími látkami pro přípravu biodegradabilních filmů jsou polysacharidy a bílkoviny. Polysacharidy jsou důležitou skupinou makromolekulárních sloučenin, vyskytující se v přírodě, zejména v rostlinné říši. Jejich molekula se skládá z 30 – 90, u většiny polysacharidů však z několika set až tisíc monomerních jednotek. Podle biologické funkce se polysacharidy dělí na látky zásobní (škrob) a stavební (celulosa). Podle chemického složení se dělí na homopolysacharidy, heteropolysacharidy a složené polysacharidy. Ve vodě se polysacharidy buď nerozpouštějí (celulosa) nebo tvoří koloidní roztoky (škrob).

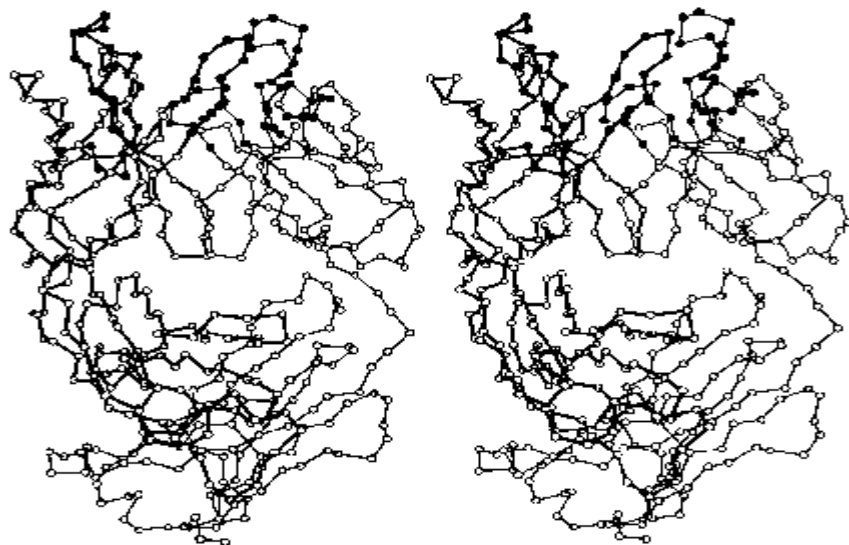
Bílkoviny jsou vysokomolekulární látky složené z aminokyselin, tvořící podstatnou složku živých buněk, ale i mezibuněčné hmoty a nebuněčných útvarů (viry). U živočichů tvoří bílkoviny až 90 % veškeré organické hmoty. Svým chemickým charakterem jsou bílkoviny polyamidy a formálně vznikají kondensací velkého počtu α -aminokyselin. Charakteristická pro bílkoviny je tedy peptidická vazba -CO-NH-. Dále jsou pro každou bílkovinu charakteristické různé struktury, které zaujímá. Základní je primární struktura, která popisuje pořadí aminokyselin v bílkovinném řetězci (obr. 1). Nad primární strukturou je struktura sekundární, která zobrazuje prostorové uspořádání bílkovinné makromolekuly (obr. 2). A nad touto strukturou je struktura terciární, která popisuje prostorové uspořádání sekundární struktury (obr. 3) [1, 2].



Obr. 1. Primární struktura bílkovin.



Obr. 2. Sekundární struktura bílkovin.



Obr. 3. Terciární struktura bílkovin.

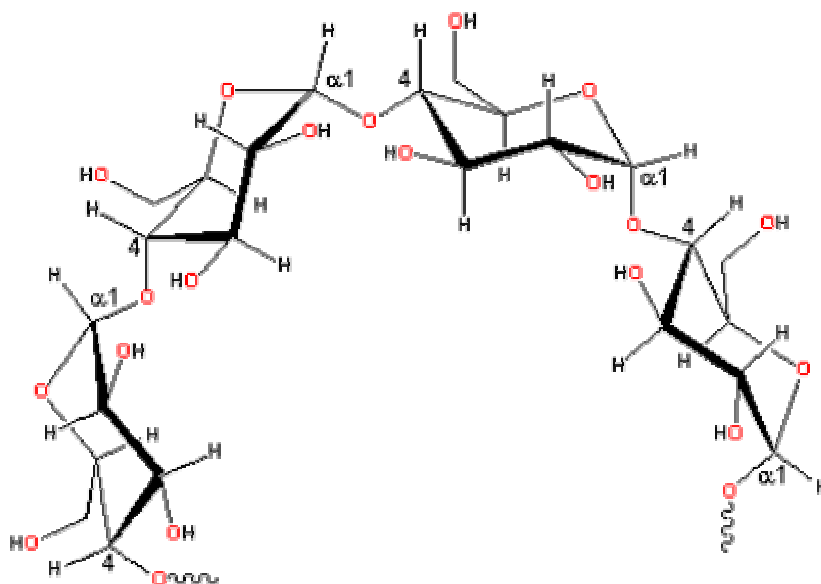
1.1 Škrob

Škrob je polymerem glukosy a patří mezi větvené polysacharidy. Vyskytuje se jako rezervní látka v rostlinách, hlavně v semenech (obilí, rýže) a hlízách (brambory) ve formě zrníček (amyloblastů) různé velikosti. V horké vodě se rozpouští na koloidní roztok, poskytující modré zbarvení s roztokem jodu. Skládá se ze dvou složek: z α -amylosy (obr. 4), která má řetězce nevětvené a z větveného amylopektinu (obr. 5).

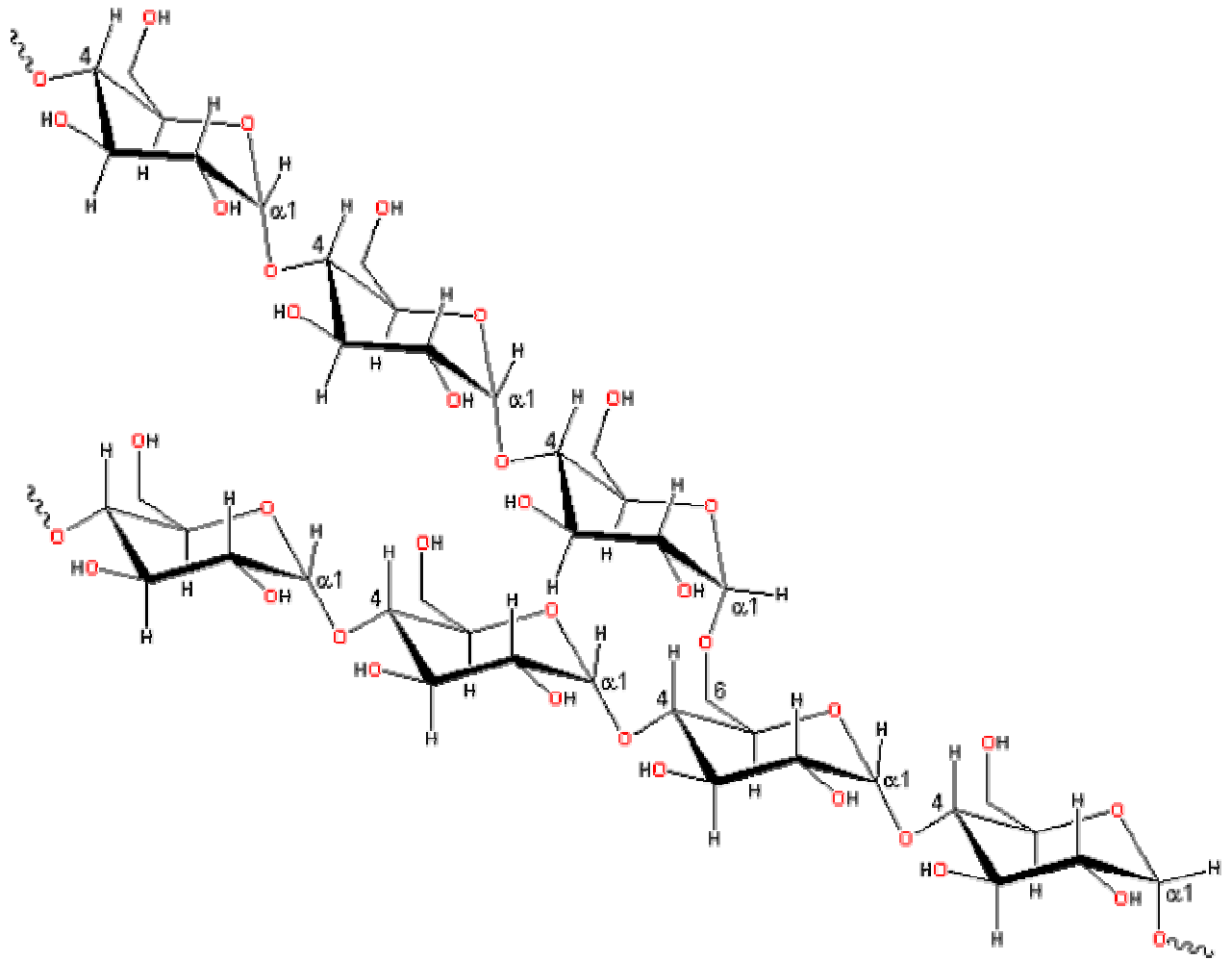
α -amylosu tvoří několik tisíc glukosových zbytků. Její makromolekuly mají šroubovicovou konformaci, v níž na jeden závit připadá šest D-glukosových jednotek. Obsah amylosy kolísá podle jejího původu. Některé škroby jí obsahují velmi málo, jiné až 70 %. Amylosa se nerozpouští ve studené vodě a dá se enzymaticky úplně odbourat na rozdíl od amylopektinu, kde se odbourání zastaví v místě rozvětvené molekuly.

Amylopektin se skládá z D-glukosových zbytků. Na rozdíl od amylosy se jeho makromolekuly vždy po 24 až 30 glukosových zbytcích větví. Makromolekula amylopektinu obsahuje až milion glukosových jednotek, což jí řadí mezi největší molekuly vyskytující se v přírodě. Amylopektin se rozpouští ve studené vodě.

Škrob obsahuje také v malém množství necukerné látky (např. esterově vázanou kyselinu fosforečnou) [1, 2].



Obr. 4. Amylosa.



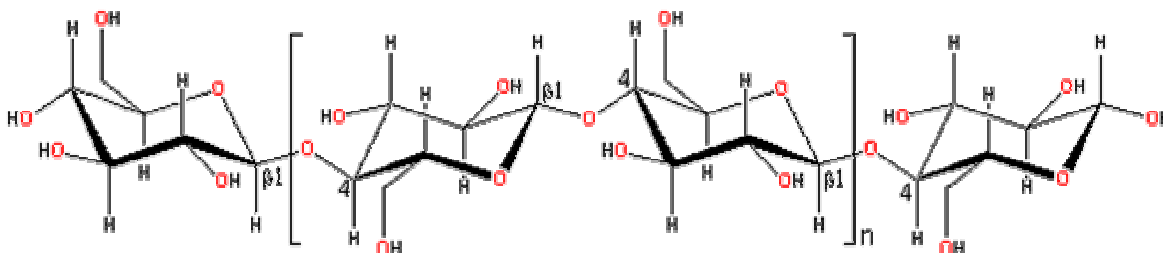
Obr. 5. Amylopektin.

1.2 Celulosa

Celulosa je primární stavební složkou stěn rostlinných buněk a je nejrozšířenějším biopolymerem. Patří mezi lineární polysacharidy. Váže více než polovinu uhlíku přítomného v biosféře. Ačkoliv je převážně rostlinného původu, nachází se rovněž v bakteriích a v tělech pláštěnců, které patří mezi mořské strunatce. Její izolace v čistém stavu je obtížná, vzhledem k vysokému stupni krystalinity dlouhých molekul vytvářejících vlákna, které sorbují pevně různé nečistoty. Rozlišujeme jednoduché a složené celulosy. Složené celulosy obsahují ještě další podíl, např. pektinové a slizové látky, lignin nebo tuky a vosky. Celulosu doprovázejí v přírodních materiálech hemicelulosy. Bavlna obsahuje až 99 % čisté celulosy, dřevo může obsahovat okolo 40-50 %.

Molekula čisté celulosy je lineárním polymerem D-glukopyranosy, jejíž zbytky jsou spojeny β -(1,4)-glykosidickými vazbami (obr. 6). Existuje přinejmenším 5 polymorf-

ních forem celulosy. Rostlinná celuloza je obvykle ve formě I. Působením roztoku hydroxidu sodného se převede na formu II. V této formě se celuloza nachází ve vláknech, která se získají srážením alkalického roztoku celulosy vodou - tzv. regenerovaná celuloza. Přeměna se však dá také uskutečnit bez rozpouštědla, a to zbobtnáním přírodních vláken celulosy koncentrovaným roztokem NaOH - tzv. mercerisací. Této úpravy se používá ke zvýšení pevnosti bavlněných vláken a ke zvýšení jejich afinity k barvivům. Přeměna celulosy I na II je ireversibilní. Nejpravděpodobnější strukturou celulosy je dvoupramenná šroubovice definovaná jako 2_1 helix [1, 2].



Obr. 6. Struktura celulosy.

1.3 Želatina

Želatina je proteinový produkt vyrobený částečnou hydrolýzou kolagenu extrahovaného z kůže, kostí nebo chrupavky. Přeměna kolagenu na želatinu nastává obvykle při teplotě kolem 60°C , závisí však na pH, iontové síle, složení roztoku a stupni kovalentního zesíťování kolagenu. Vlivem transformace kolagenu na želatinu dochází ke změně původně uspořádaná kolagenové struktury na neuspořádaný stav, tzv. statistické klubko. Je to způsobeno tím, že kolagenový stav je stabilizovaný většinou jen slabými nekovalentními vazbami, které jsou citlivé na teplo a při zahřívání snižují svou vazebnou energii. Suroviny pro výrobu želatiny poskytuje nejčastěji průmysl, který zpracovává maso a kůži. Při zahřátí želatina taje a po ochlazení se dostane zpět do tuhého stavu. Společně s vodou tvoří koloidní gel. Želatina je zdrojem důležitých aminokyselin jako glycin, prolin, glutamová kyselina, alanin, arginin, lysin threonin. Naopak neobsahuje žádný tryptofan a má nedostatek isoleucinu, threoninu a methioninu. Jednotlivé množství aminokyselin se liší v závislosti na zdroji želatiny.

Želatina má široké spektrum použití. Pro obvyklé použití se vyrábí ve formě prášku či granulí. Je součástí lepidel, gelů na vlasy, hojně se používá v kosmetickém průmyslu nebo ve farmaceutickém průmyslu, kde tvoří obal některých tablet, aby se daly lépe

polknout. Světová produkce želatiny činí 250 000 tun ročně. Želatina se používá především v potravinářském průmyslu k výrobě cukrovinek, dortů, želé, aspiků a bonbonů. Dále se používá jako stabilizátor a zahušťovadlo v takových potravinách jako zmrzlina, marmeláda, jogurt a margarín. Může se také používat pro vyčeření džusů nebo octu. Významné je její průmyslové využití, např. při výrobě fotografické emulze pro negativní i pozitivní materiály se želatina používá jako hmota, ve které jsou rovnoměrně rozpuštěny světlocitlivé prvky a sloučeniny. Může se také použít ve formě kostního klihu jako pojivo v hlavičkách zápalek [3,4].

1.4 Zein

Zein byl poprvé objeven a popsán J. Gorhamem v roce 1821. Zein je ve vodě nerozpustný prolamin, který se vyskytuje v kukuřici. Obvykle se vyrábí jako koncentrovaný prášek, který je pozoruhodně odolný vůči bakteriím. Samotný zein je bez chuti, bez zápachu, pevná a požitelná látka, která odolává zředěným kyselinám. Jako všechny ostatní bílkoviny i zein obsahuje nemalé množství aminokyselin. Nejhojněji jsou zastoupeny kyselina glutamová, leucin, prolin a alanin. Zein je jedním z nejznámějších proteinů a má široké průmyslové využití. Jelikož je zein zcela přírodní látka používá se hlavně v potravinářském a farmaceutickém průmyslu jako povlak semen, tablet a ingrediencí, které jsou enkapsulovány. V minulosti byl zein nejčastěji využíván k potahování papírových kelímků nebo ke speciálním povlakům ve fotografických filmech. Ve velké míře byl také využíván v tiskařském průmyslu jako bezpečný potah pro inkoust. V poslední době zájem o zein vzrostl z důvodů náhrady látek, které se používají pro polymerní aplikace. Zein by tak mohl být využit k výrobě průhledných, pevných obalů a filmů [4, 8].

1.5 Sojový protein

Sója je rostlinou obsahující protein nejvyšší kvality. Sojové boby jsou jedinou zeleninou, která obsahuje kompletní řadu proteinu. Sója je velmi bohatá na proteiny, navíc mají tyto proteiny vhodné aminokyselinové složení s vysokým podílem esenciálních aminokyselin. Proto jsou sojové výrobky oblíbenou složkou vegetariánské stravy. Bohužel sója obsahuje některé anti-nutrienty a alergeny. Sója rovněž obsahuje vysokou hladinu fyto-estrogenů, které jsou nevhodné zejména pro děti. Zdravý vývoj dítěte může rovněž ovlivnit vysoká hladina fytátů, které váží vápník a další stopové živiny a zabraňují tak je-

jich příjmu z potravy. Z těchto důvodů nejsou běžné sójové výrobky vhodné pro děti, vyrábějí se však speciálně formulované výrobky s přísadkou vápníku a vitamínů, které je možné dětem podávat. Alergie na sójové proteiny je v Evropě a severní Americe poměrně častá. Sójové boby obsahují všech devět nezbytných aminokyselin. Sója obsahuje nedostatek methioninu a nadbytek tyrosinu, fenylalaninu a tryptofanu. Navíc kvalita sojového proteinu je stejná jako kvalita proteinu v mléce, masu nebo vejcích. Díky tomu můžeme sóju s výhodou použít jako náhradu zvířecích produktů, které obsahují daleko více tuku. Sójový protein je dlouho účinkující a pomalu metabolizovaný. Sója nabízí veškerá pozitiva vysoce kvalitního proteinu a neobsahuje téměř žádný tuk a cholesterol. Když jsou zpracovávány sójové boby, odstraněním slupky a oleje vznikají odtučněné vločky, které se používají pro výrobu odtučněné sojové mouky, sojových koncentrátů a sojových izolátů. Když se odebere bílkovina z odtučněných vloček, výsledkem jsou sójové proteinové izoláty, vysoce vyčištěné sójové bílkoviny. Obsahují cca 92 % bílkovin. Tyto izoláty vlastní největší množství proteinů ze všech sojových výrobků a patří k velice stravitelným zdrojům aminokyselin (staveních kamenů bílkovin nezbytných pro udržování a růstu člověka.). Vzhledem ke svému složení je sója vhodnou potravinou pro lidi, kteří drží dietu a pro vegetariány. Z hlediska bílkovin odpovídá 1 kg sóji asi 2,5 kg telecího masa nebo 8 litrům mléka. Nevýhodou sójových proteinů je to, že u cenově přijatelných typů suroviny není zcela odstraněna typická luštěninová příchut', která je většinou užívatelů negativně chuťově hodnocena. Surovina, kde tato pachut' je zcela odstraněna je natolik drahá, že cena přesahuje i drahé živočišné proteiny a výrobek je neprodejný [3, 5].

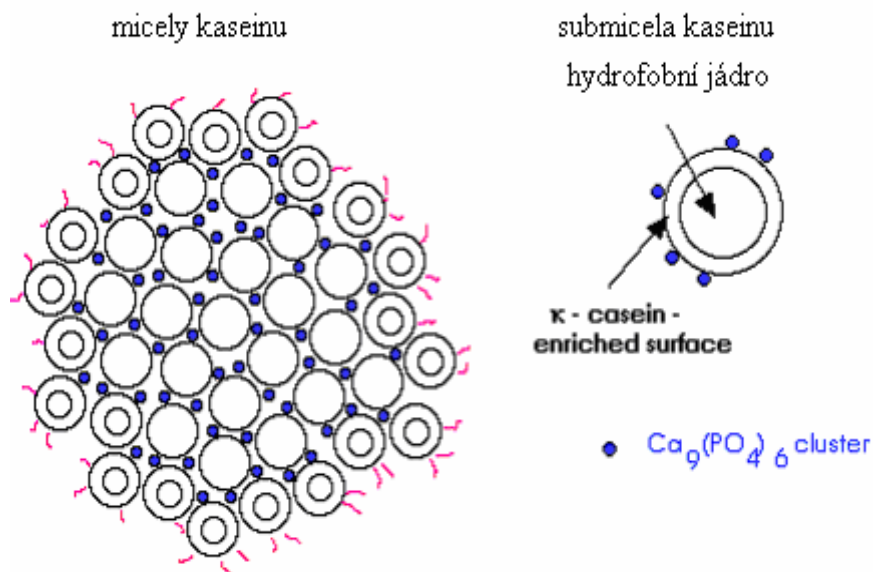
1.6 Pšeničný glutén

Lepek (glutén), hlavní elastický protein pšeničného zrna je složený z monomerního gliadínu a polymerního glutenínu. Je to jeden z mála ve velké míře stravitelných rostlinných proteinů. Lepek po přidání tekutiny bobtná, vstřebává tekutinu a pevně ji díky své struktuře váže. Dále je glutén obsažen v žitu, ječmeni a v malé míře i v ovsu. Glutén není obsažen v rýži a v kukuřici. Ve formě moučných výrobků z pšenice má nedostatek lysinu, nadbytek tyrosinu a fenylalaninu. Oproti sójové bílkovině má hůře vyvážené zastoupení esenciálních aminokyselin. Gluténové proteiny jsou nerozpustné ve vodě, ale lze je dispergovat v kyselém nebo zásaditém médiu. Tento protein je znám zejména díky tomu, že u některých lidí vyvolává alergické reakce. Produkce gluténu v Evropě se pohybuje okolo 300 000 tun ročně. Kromě potravinářských účelů se používá k výrobě plastů. Studie proká-

zaly, že z gluténu je možno vyrobit transparentní a pevné filmy, které by se daly z výhodou využít v potravinářském průmyslu nebo v zemědělství [3, 5, 6].

1.7 Kasein

Kasein je hlavním proteinem v kravském mléce. Srážením kaseinu pomocí extraktu z telecích žaludků (syřidlo, chymosin) se připravuje sýr. Kasein v mléce váže vápenaté ionty. Zvýšením teploty se kasein nesráží, proto lze mléko vařit. Zato působením kyselin nebo syřidla dochází k vysrážení kaseinu za vzniku tuhé sýřeniny a syrovátky. Srážení kaseinu chymosinem je enzymatický proces - proteolýza. Kasein obsahuje relativně vysoký podíl prolinu, tyrosinu, lysinu a hydrofobních aminokyselin a nízký podíl cysteinu a fenylalaninu. Jeho struktura není stabilizována disulfidovými můstky. Díky tomu nemá zřejmě pevně danou sekundární a terciální strukturu. Mléko je v podstatě suspenzí micel kaseinu - hydrofilní část kaseinu je na vnějším povrchu těchto micel, zatímco hydrofobní části jsou orientovány dovnitř, viz obr. 7. Micely jsou navíc ještě stabilizovány vápníkem. Kromě potravinářských účelů se kasein používá rovněž k výrobě různých lepidel, ochranných povrchů a plastů (knoflíky). Isoelektrický bod kaseinu je 4,6. Čistý kasein je nerozpustný ve vodě a slabých neutrálních pufrách, je však rozpustný ve slabých alkáliích a v roztoku některých solí jako jsou například šťavelan a octan sodný. Kasein je bílkovinou s pomalou vstřebatelností v trávicí soustavě. Kasein se kromě výroby sýrů používá i při výrobě kaseinátů. Kaseináty se používají hlavně jako přídavek do potravin, kde ovlivňují některé vlastnosti konečného výrobku. Kaseináty patří mezi velmi drahé suroviny, a proto je nelze považovat za levné zdroje proteinů [4].



Obr. 7. Micely kaseinu.

1.8 Syrovátkový protein

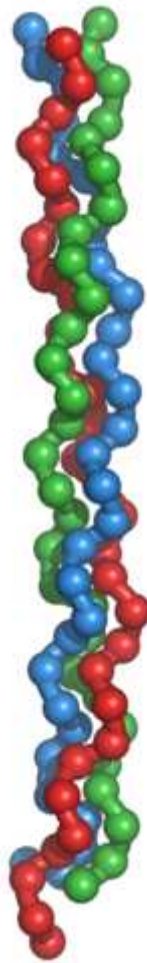
Nejčastěji je získáván z mléka během procesu přeměny mléka na sýr, kdy je syrovátkový protein oddělen od produktu. K jejich oddělení od roztoku dochází koagulací při teplotě blízké 100 °C po dobu několika minut. Obsahuje hodně aminokyselin, které jsou nezbytné pro stavbu a udržení svalové tkáně. Syrovátkový protein je silně aminokyselinově nevyvážený. Obsahuje velké množství threoninu, tryptofanu a lysinu, zatímco fenylalanin a tyrosin jsou zastoupeny minimálně. Syrovátkové proteiny se na rozdíl od kaseinu v kyselém prostředí nesrážejí. Je obsažen v mnoha druzích potravin, např. v masu a to zejména v rybím a kuřecím. Další potraviny, ve kterých je obsažen tento protein jsou vejce, sýr, zelenina, sója. Syrovátkový protein hraje důležitou roli v podpoře imunitního systému. Syrovátkový protein je rychle účinkující a rychle metabolizovaný. Syrovátkové proteiny od různých výrobců mají různé zastoupení esenciálních aminokyselin i dalších biologicky aktivních látek, zejména peptidů. Je to dáno teplotou při zpracování a použitými technologickými postupy [7].

1.9 Kolagen

Ve vodě nerozpustný extracelulární skleroprotein. Obsahuje velké množství glycinu, prolinu, argininu, alaninu, lysinu a nekódované aminokyseliny hydroxyprolinu. Nízkou hodnotu vykazuje obsah tyrosinu, vůbec není přítomen tryptofan a cystein. Kolagen se

skládá z řetězců alfa 1 a alfa 2, které se jen málo liší pořadím aminokyselin. Řetězce tvoří trojitou spirálu, která se označuje jako tropokolagen (obr. 8). Je to základní jednotka kolagenu, dlouhá přibližně 256 nm. Charakteristickou vlastností kolagenu je jeho pevnost, podmíněná trojřetězcovou šroubovicovou strukturou molekul, zpevněnou příčnými vazbami. Existuje celá řada typů, nejdůležitější je kolagen typu I, II, III, IV, a V. Nejrozšířenější je typ I, představuje 90 % kolagenu v organismech, je přítomen v pokožce, šlachách, kostech a zubech. Typ II se vyskytuje v chrupavkách. Typ III je kolagen embryonálního vývoje, později je nahrazen typem I. Typ IV se vyskytuje v bazální membráně epitelů. Kolagen typu V je charakteristický pro stěnu krevních cév.

Je základním stavebním materiálem pojivových a vazivových tkání; je hlavní organickou složkou kůže, chrupavek, kostí, oční rohovky, cévních stěn, šlach a zubů. Tvoří 25 - 30 % všech bílkovin v těle savců. Ve vodě je kolagen za chladu nerozpustný, zahřátím dojde ke smrštění vláken. Částečnou hydrolysou se mění v rozpustnou želatinu, snadno tvořící gely. Vzhledem k jeho odolnosti vůči enzymům, tvorbě komplexů s biologicky aktivními látkami, vysoké mechanické pevnosti, absenci toxických a kancerogenních vlastností se kolagen používá jako materiál v chirurgii (nitě, kožní a cévní protézy). Používá se k výrobě želatiny, klihu, jako materiál pro chirurgická vlákna a obaly („střívka“) uzenin. Pro výrobu biodegradabilních filmů a obalů se využívá spíše hydrolyzát kolagenu, získaný biologickým enzymatickým procesem. Obsahuje ve vysokém množství aminokyseliny prolin, hydroxyprolin, glycin a kolagenní peptidy, které podporují obnovu a tvorbu chrupavky [1, 4].

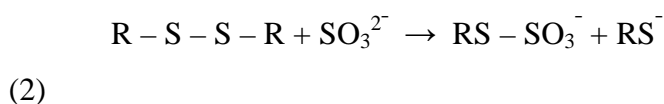
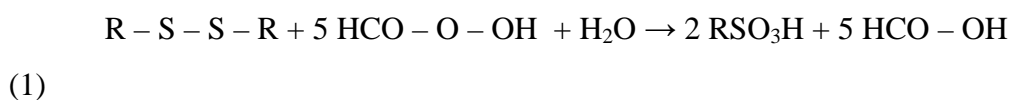


Obr. 8. Tropokolagenová šroubovice.

1.10 Keratin

Patří stejně jako kolagen do skupiny skleroproteinů. Tvoří hlavní součást vlasů, peří, kopyt, chlupů, rohoviny, nehtů a jiných útvarů pokožky. Tato vláknitá bílkovina se vyznačuje značnou pevností a pružností, zejména v tahu. Tuto vlastnost jí propůjčuje i skutečnost, že obsahuje ve svém řetězci vysoký podíl aminokyseliny cysteinu, který vytváří disulfidové vazby. Tato podmíněně esenciální aminokyselina (lidský organismus umí cystein syntetizovat z methioninu, aminokyseliny, která v naší stravě nesmí chybět) má ve svém řetězci thiolové skupiny (-SH). Tyto skupiny umožňují vytvářet příčná spojení vláken. Disulfidová vazba může být štěpena buď oxidací disulfidové vazby anebo reakcí siřičitanu s disulfidovou vazbou, viz rovnice (1), (2). Keratin se vyznačuje vysokým obsahem kyseliny glutamové a serinu. Ve srovnání s kolagenem obsahuje málo glycinu, prolinu a neobsahuje žádný hydroxyprolin.

Dlouhodobým varem s alkáliemi nebo kyselinami se odbourává na rozpustné keratiny. Je značně odolný vůči působení proteolytických enzymů, teprve odbouraný keratin (keratosa) lze štěpit pepsinem nebo trypsinem. Pružnost keratinu zajišťuje voda, kterou na sebe keratin váže. Jejím odpařením se keratin stává křehkým a málo odolným. Je za studena nerozpustný ve vodě, ve slabých kyselinách, zásadách a v žaludeční šťávě; toho se využívá při zapouzdřování tablet, jejichž obsah se má uvolnit až ve střevě. Keratin je potravou specialisovaného hmyzu, jako jsou larvy kožojedů nebo housenky molů. Název dostal z řeckého *keras* = roh [1, 4].



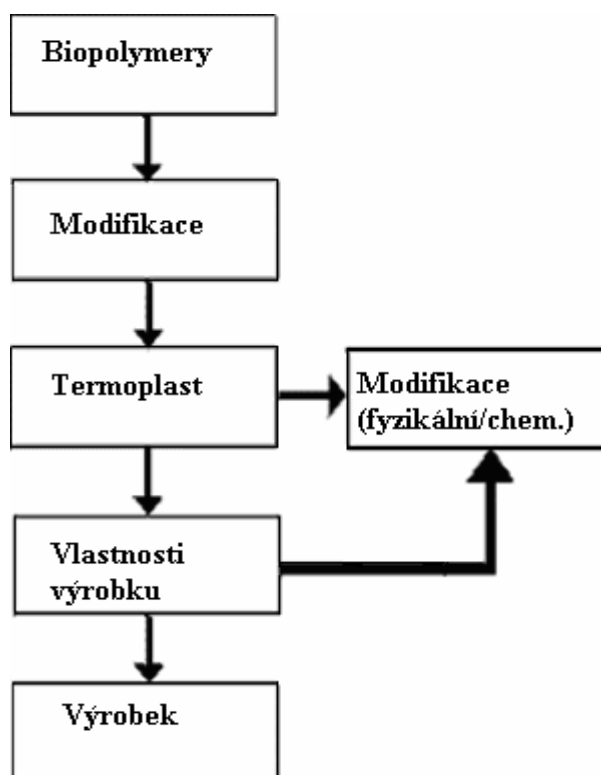
(1) Oxidace a (2) reakce siřičitanu s disulfidovou vazbou

1.11 Vaječné bílkoviny

Vaječné bílkoviny tvoří součást vaječných bílků. Jsou důležitým zdrojem aminokyselin. Tyto bílkoviny mají nedostatek lysinu a treoninu a nadbytek tyrosinu, fenylylaninu, methioninu. Jsou rozpustné v destilované vodě, ve zředěných kyselinách, v hydroxidech a mají obvykle nižší molekulovou hmotnost. Isoelektrický bod mají nižší než 7. Nejčastěji se využívají v potravinářském průmyslu a jsou také součástí potravin a nápojů, které používají sportovci [3, 9].

2 PŘÍPRAVA BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ

Při výrobě biodegradabilních filmů postupujeme podle níže uvedeného modelového schématu [10]. Nejdříve musíme vybrat vhodný polymer, který můžeme ještě podle potřeby modifikovat. Potom použitou metodou vyrobíme film, který má určité vlastnosti, jež je možné chemickou či fyzikální cestou upravit, abychom získali konečný výrobek.



Obr. 9. Schéma postupu přípravy biodegradabilních filmů.

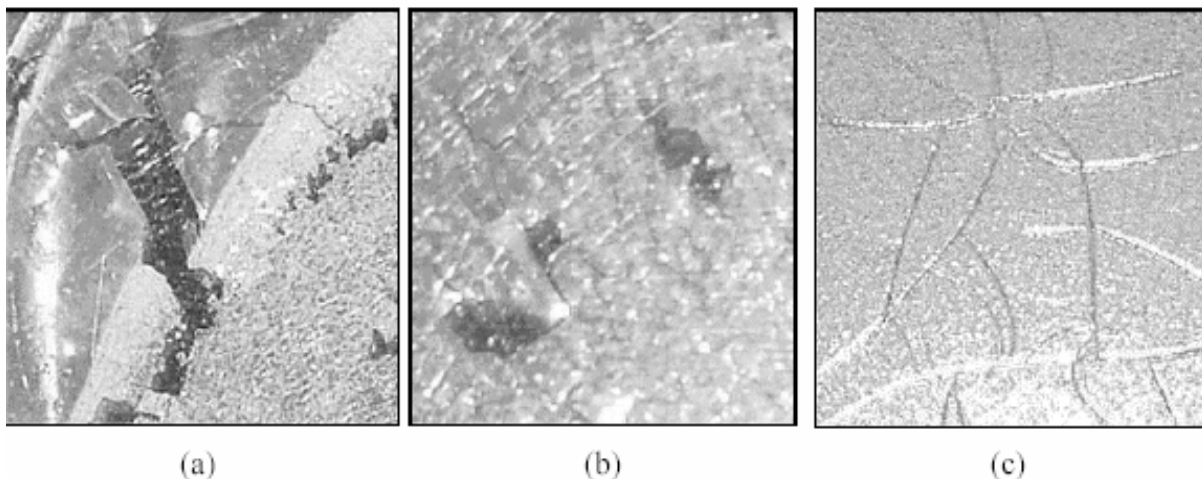
Pro přípravu biodegradabilních filmů můžeme využít několik postupů. Ve velké míře se tyto filmy vyrábějí litím a to jak za studena, tak i za tepla. Metoda lití je vhodná pro povlaky semen, pilulek, potravin, pro kosmetické masky, krémy a lesky a pro kapsulaci léků. Další technologií, která se využívá k přípravě biodegradabilních filmů je vytlačování, lisování a hnětení. Tyto technologie jsou finančně náročnější, a proto se dává přednost lití. Filmy vyrobené různými technikami se mohou svými vlastnostmi velmi významně lišit, viz tab. 1. Vyrobený film má obvykle nevyhovující vlastnosti a pro praktické účely je modifikován např. změkčovadly nebo síťovadly. Vzhledem k tomu, že nejrozšířenější technikou pro výrobu biodegradabilních filmů je lití, tak se v této práci budu věnovat převážně filmům vyrobeným touto metodou [11].

2.1 Lití

Pro lití biodegradabilních filmů neexistuje jednotný návod nebo postup, podle kterého by se daly všechny filmy vyrobit. I když některé kroky v postupu jsou podobné, tak příprava se liší v těchto bodech:

- a) lití filmů může probíhat buď za tepla nebo za studena
- b) jako disperzní prostředí pro polymer můžeme využít různé kapaliny (voda, vodný roztok etanolu, aceton atd.)
- c) jako důsledek použití různých kapalin probíhá příprava filmů v prostředí o různém pH
- d) vlastnosti a použití filmu jsou v konečné fázi ovlivněny zejména typem použitého síťovadla nebo změkčovadla

Disperzní prostředí a pH jsou důležitými faktory, které ovlivňují vlastnosti filmů v počáteční fázi jejich přípravy. Filmy připravené v odlišném disperzním prostředí a pH se liší nejen mechanickými vlastnostmi, ale i barvou a různou jakostí povrchu (obr. 10). Např. filmy připravené ze sojových izolátů se při zvýšeném pH zbarvily do tmavě červené barvy, na rozdíl od filmů připravených při nižším pH, které byly oranžové. Odlišné mechanické vlastnosti filmů připravených při různém pH jsou způsobeny odlišnou konformací, kterou proteiny při různém pH zaujímají [12, 13].



Obr. 10. Filmy připravené litím v různých rozpouštědlech:

a) aceton, b) chloroform, c) tetrahydrofuran.

Pro lepší přehlednost bude uveden postup pro přípravu biodegradabilního filmu, který byl vyroben litím za tepla. Touto metodou byl připraven film z agarů a jako změkčovadla

bylo použito glycerolu o hustotě 1260 kg/m^3 . Celkový objem směsi, která byla doplněna vodou, byl 120 ml a hmotnost konečného filmu měla být 4 g. Poměr agaru a glycerolu byl 50 hm. % agaru ku 50 hm. % glycerolu.

1. Bylo naváženo požadované množství polymeru a dáno do 200 ml kádinky.
2. Bylo naměřeno požadované množství 2 % roztoku glycerolu, které bylo nalito do kádinky.
3. Vše bylo dolito vodou do objemu 120 ml.
4. Potom bylo do kádinky umístěno magnetické míchadlo, teploměr a roztok se začal zahřívat.
5. Poté co byl vše polymer rozpuštěn (mezi $85 - 95 \text{ }^\circ\text{C}$), roztok byl nalit do formy, tak aby byl povrch co nejvíce hladký bez bublin.
6. Roztok se nechá ustálit asi 1 hodinu a potom se forma umístí do trouby při teplotě $60 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ po 24 hodin.
7. Nakonec se film sloupne z formy.

Příprava filmů litím za studena se od lití za tepla liší pouze teplotou, při které dochází k rozpouštění přírodního polymeru [14].

2.2 Vytlačování

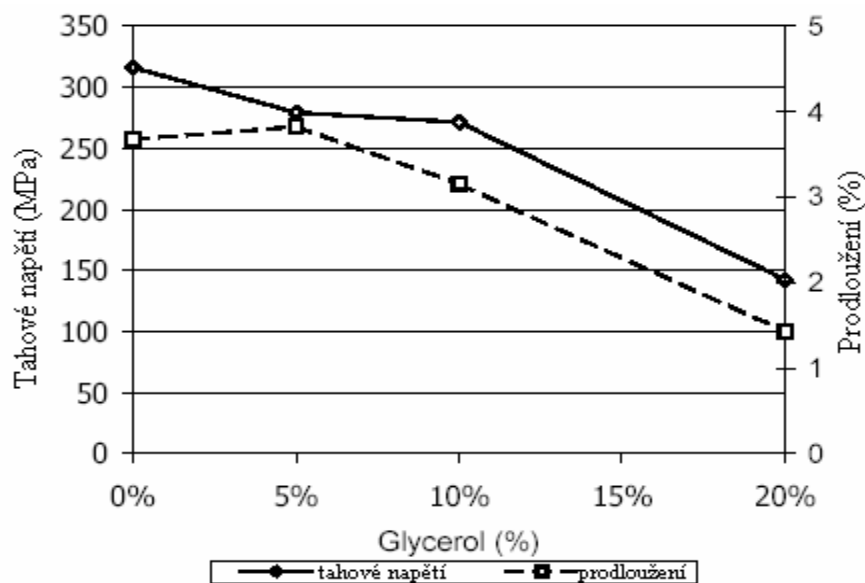
Další způsob jak vyrobit biodegradabilní filmy je jejich vytlačováním při určité teplotě. Jako první se musí připravit emulze přírodního polymeru, změkčovadla a vody. Jejím sražením vznikne polotovar, který se dá použít k vytlačování. Vytlačené filmy jsou poté nataženy do formy tenké membrány, která má vlastnosti filmu. Filmy ze zeinu připravené vytlačováním byly srovnány s filmy, které byly připraveny litím za tepla ($75 \text{ }^\circ\text{C}$) ve vodném roztoku etanolu s přídavkem změkčovadla a výsledky mechanických vlastností jsou uvedeny v tab. 1 [15].

Tab. 1. Vliv metody přípravy filmu na vlastnosti.

Metoda přípravy	Tahové napětí (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)	Modul elasticity (MPa)
Lití	6,81	3,18	317,12
Vytlačování	8,68	11,89	267,19

2.3 Lisování

Kromě výše popsaných metod se biodegradabilní filmy dají připravit i lisováním. Takto byly připraveny filmy ze směsi škrob - voda - glycerol s měnícím se obsahem glycerolu (10:200:0, 10:200:0,5, 10:200:1, 10:200:1,5, 10:200:2). Směs se za stálého míchání zahřívala až na 55 °C. Potom byla směs přenesena na teflonový plát s hliníkovou šablonou a lisována za tepla v hydraulickém lisu s možností regulace teploty a tlaku. Lisování bylo prováděno při teplotě 80 °C a tlaku 1 MPa po dobu 5 minut. Potom byla hliníková šablona vytažena a bylo provedeno další lisování při teplotě 80 °C po dobu 5 minut při tlaku přibližně 1 MPa, ke stanovení tloušťky filmů. Potom byly filmy na teflonovém plátě sušeny při teplotě 25 °C po dobu 8 hodin. Průměrná tloušťka filmu byla 0,101 mm. Takto vyrobené filmy byly transparentní a pevné při natahování, málo odolné proti vzniku trhlinek a vlhkosti. Mechanické vlastnosti filmů s různým přírůdkem změkčovadla jsou znázorněny na obr. 11. [13].



Obr. 11. Vliv množství změkčovadla na mechanické vlastnosti filmů vyrobených ze škrobu lisováním.

3 MODIFIKACE VLASTNOSTÍ FILMŮ

Modifikace biodegradabilních filmů je důležitou součástí přípravy těchto filmů. Filmy, které nejsou modifikovány, by z mnoha důvodů nemohly najít uplatnění, protože jejich mechanické vlastnosti by byly pro většinu aplikací nevyhovující. Filmy, které nejsou modifikovány, jsou obvykle tuhé (tvrdé) a křehké. Z tohoto důvodu jsou biodegradabilní filmy modifikovány změkčovadly a síťovadly. Po provedení modifikace jsou filmy více flexibilnější a méně křehké.

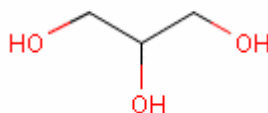
3.1 Přídavek změkčovadel

Při použití změkčovadel dochází ke snižování teploty skelného přechodu T_g a modulu pružnosti a tudíž ke zlepšení mechanických vlastností. Přidáním změkčovadla také ovlivňujeme další důležitou vlastnost filmů, kterou je propustnost pro kyslík a vodní páry. Obvykle platí, že s vyšším obsahem změkčovadla se zvyšuje i propustnost pro oba plyny, snižuje se tahové napětí a zvyšuje prodloužení při přetržení (tab. 2) [22]. Do jaké míry budou tyto vlastnosti ovlivněny závisí především na množství změkčovadla. Změkčování filmů je založeno na snižování mezimolekulárních sil čímž se zvýší pohyblivost řetězců - dochází k uvolnění segmentů a k jejich oddálení. Při použití změkčovadel musí být bráno v potaz k jaké aplikaci bude daný film sloužit. Filmy, které se používají v potravinářském průmyslu vyžadují jiná změkčovadla než filmy, které budou sloužit nepotravinářským účelům. Množství přidaného změkčovadla závisí na aplikaci, ke které bude film sloužit [16].

3.1.1 Glycerol

Je to hygroskopická bezbarvá viskózní kapalina bez zápachu, sladké chuti. Je důležitou biogenní organickou sloučeninou, neboť je ve formě svých esterů součástí tuků.

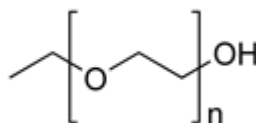
Je nejčastěji používaným změkčovadlem. U filmů vyrobených ze škrobu dochází se zvyšováním koncentrace glycerolu ke snižování napětí v tahu se současným zvětšením prodloužení při přetržení. Zvyšuje se také propustnost pro vodní páry a kyslík. Filmy modifikované glycerolem jsou lépe rozpustné ve vodě [4, 35].



Obr. 12. Glycerol.

3.1.2 Polyetylen glykol

Polyetylen glykol (PEG) je rozpustný ve vodě, metanolu a benzenu a nerozpustný v hexanu. Je netoxický, tudíž jeho použití je velmi široké např. kožní krémy, zubní pasty. Použití polyetylen glykolu jako změkčovadla ovlivňuje více napětí v tahu než prodloužení při přetržení. Často se používá v kombinaci s glycerolem [4].

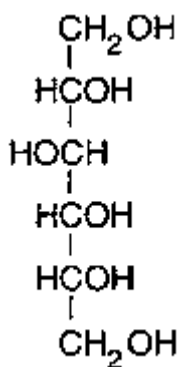


Obr. 13. Polyetylen glykol.

3.1.3 Sorbitol

Je obsažen v ovoci, především ve třešních a hruškách. Izolován byl poprvé v roce 1872 z jasanu. Sorbitol je jedním z náhradních sladidel používaných především při výrobě pečiva, cukrovinek, žvýkaček a některých dalších výrobků. Výrobu sorbitolu ze sacharózy lze realizovat dvěma způsoby, chemickou a biochemickou cestou, vedlejším produktem technologie výroby sorbitolu je fruktózový sirup.

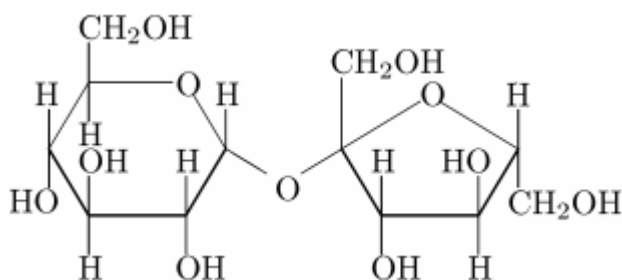
Filmy modifikované sorbitolem jsou homogenní, čiré a jemné a více rozpustné ve vodě než filmy nezměkčené. Ve srovnání s glycerolem při použití stejné koncentrace sorbitolu je napětí v tahu větší a prodloužení filmu je menší. Při použití sorbitolu se zvýší propustnost pro vodní páry a kyslík. Tato propustnost je menší než pro filmy změkčené glycerolem [17, 35].



Obr. 14. Sorbitol.

3.1.4 Sucrosa

Sucrosa se nejčastěji vyrábí jako prášek, který je bezbarvý a bez zápachu s příjemnou sladkou chutí. Při použití sucrosy jako změkčovadla pro filmy vyrobené ze syrovátkového proteinu dostaneme filmy, které budou mít skvělé bariérové vlastnosti pro kyslík, které budou srovnatelné se syntetickými plasty [4, 34].



Obr. 15. Sucrosa.

Polymery mohou být měkčeny dvěma způsoby: vnitřně nebo zevně. Při vnitřním změkčení se změkčovadlo rozmístí podél řetězce. Při vnějším změkčení jsou relativně malé molekuly změkčovadla smíchány s polymerem a tím zabraňují uspořádání řetězce. Vnější změkčovadla můžeme dále rozdělit do dvou skupin, a to na primární a sekundární. Primární změkčovadla efektivně modifikují mechanické vlastnosti filmů, zatímco sekundární změkčovadla jsou sama o sobě neefektivní, ale v kombinaci s primárním změkčovadlem mohou být velmi účinná. Mezi primární změkčovadla patří cukry a nízkomolekulární polyoly a mezi sekundární voda [16].

Tab. 2. Vliv množství změkčovadla na mechanické vlastnosti filmů vyrobené z pšeničného gluténu.

Typ filmu + změkčovadlo	Tahové napětí (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)
Trigo BR 23 25 % glycerol	0,78	24,20
Trigo BR 23 15 % glycerol	2,00	3,50
EMBRAPA 119 25 % glyc.	0,91	25,50

EMBRAPA 119 15 % glyc.	3,71	14,00
EMBRAPA 22 25 % glyc.	1,39	13,96
EMBRAPA 22 15 % glyc.	7,80	2,21
EMBRAPA 42 25 % glyc.	2,41	184,20
EMBRAPA 42 15 % glyc.	10,89	4,81
Vital glutén 25 % glycerol	1,22	220,30
Vital glutén 15 % glycerol	2,36	184,10

Trigo BR 23 a EMBRAPA 119 jsou typy gluténu extrahovaného z hladké pšeničné mouky. EMBRAPA 22 a EMBRAPA 42 jsou typy gluténu extrahovaného z polohrubé pšeničné mouky. Vital glutén je komerční glutén.

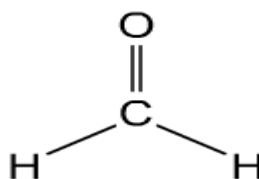
3.2 Přídavek síťovadel

Použitím síťovadel dochází ke zlepšení mechanických vlastností biodegradabilních filmů. Dochází ke zvyšování napětí v tahu a ke snižování prodloužení při přetržení. Dále síťovadla ovlivňují propustnost pro vodní plyny, barvu a rozpustnost.

3.2.1 Formaldehyd

Metanal je bezbarvý štiplavě páchnoucí jedovatý plyn. Při dlouhodobém vdechování působí jako karcinogenní látka, tedy rakovinotvorně. Ve vodě je dobře rozpustný, jeho rozpouštěním vzniká 35-45 % roztok, ten se nazývá formalín, který se vzdušnou oxidací mění na bílou pevnou látku nazývanou paraformaldehyd. Má oxidační i redukční účinky.

Je jedním z nejčastěji používaných síťovadel. U filmů vyrobených z želatiny došlo po přidání formaldehydu ke zvýšení tahového napětí, ale zároveň nebylo příliš ovlivněno prodloužení při přetržení. Modifikace formaldehydem zvyšuje tepelnou stabilitu filmů (zvyšuje se bod tání), snižuje rozpustnost a zlepšuje bariérové vlastnosti pro plyny [4, 33].



Obr. 16. Formaldehyd.

3.2.2 Dialdehyd škrobu

Dialdehyd škrobu je škrob, v němž byly původní bezvodé glukosové jednotky částečně změněny na dialdehydickou formu oxidací. Vyrábí se např. oxidací obilného škrobu kyselinou jodistou. Dialdehyd škrobu se používá pro některé průmyslové aplikace, např. zahušťovadlo, činící látka, adhezivo. Je další z druhu síťovadel, který má široké uplatnění při modifikaci filmů. U filmů připravených z proteinových izolátů ovlivňuje jejich barvu – filmy se stávají více žlutými a zvyšuje se napětí v tahu. Prodloužení filmů nebylo přídavkem dialdehydu škrobu příliš ovlivněno. Lehce zvyšuje propustnost pro vodní páry a také obsah vlhkosti, nejpravděpodobněji kvůli vodní absorpci hydrofilních skupin podél modifikovaného polymerního řetězce. Rozpustnost filmů byla vlivem zesílení rapidně snížena [18].

3.2.3 Další způsoby síťování

K zesíťování biodegradabilních filmů může dojít také vlivem tepelného zpracování nebo tepelného záření (UV, gamma). Účinek síťování byl demonstrován na filmech ze syrovátkového proteinu vyrobených litím. Tyto filmy byly zesíťovány chemicky (formaldehyd, dialdehyd škrobu) a UV zářením. U filmů, které byly zesíťovány chemickou cestou, došlo k výraznému poklesu rozpustnosti filmů, na rozdíl od filmů, které byly zesíťovány UV zářením. Zvýšilo se tahové napětí, zatímco prodloužení nebylo nikterak ovlivněno. Chemické zesíťování zvýšilo propustnost vodních par a naopak snížilo propustnost kyslíku. Zesíťování UV zářením nemělo žádný vliv na propustnost obou plynů [18, 19].

3.3 Tepelná modifikace

Účinek tepelné modifikace byl demonstrován na filmech z frakcí komerčního pšeničného gluténu. Tyto filmy byly vystaveny teplotám 40, 55, 70, 85, 95 a 115 °C po dobu 24 hodin. Byly hodnoceny obsah vlhkosti ve filmech, barva, celková rozpustnost látky ve vodě, propustnost vodních par, prodloužení při přetržení a tahové napětí. Mechanické a bariérové vlastnosti pro vodní páry se ostře změnil v rozmezí mezi 55–75 °C. Filmy se staly pevnější, méně prodloužitelné a propustnost pro vodní páry byla také nižší. Nebyly zaznamenány žádné změny v obsahu vlhkosti. Od 70 °C gliadinové filmy udržují jejich celistvost ve vodě, zatímco u filmů s jiným složením bylo pozorováno, že se rozpadají.

Dále se filmy při vyšším tepelném namáhání stávají tmavějšími se žlutohnědým zabarvením. Aby byl chráněn vzhled filmu, nedoporučuje se překračovat teplotu 70–75 °C [20].

4 VLASTNOSTI A TESTOVÁNÍ VLASTNOSTÍ

Vlastnosti biodegradabilních filmů jsou nejčastěji charakterizovány mechanickými vlastnostmi (tahovým napětím, prodloužením při přetržení), rozpustností a bariérovými vlastnostmi pro různé plyny. Vlastnosti filmů se liší v závislosti na použitých výchozích látkách a modifikátorech, kterými jsou filmy upravovány tak, aby vyhovovaly jednotlivým aplikacím. Testování vlastností se provádí nejčastěji podle standardů ASTM vydaných The American Society for Testing and Materials.

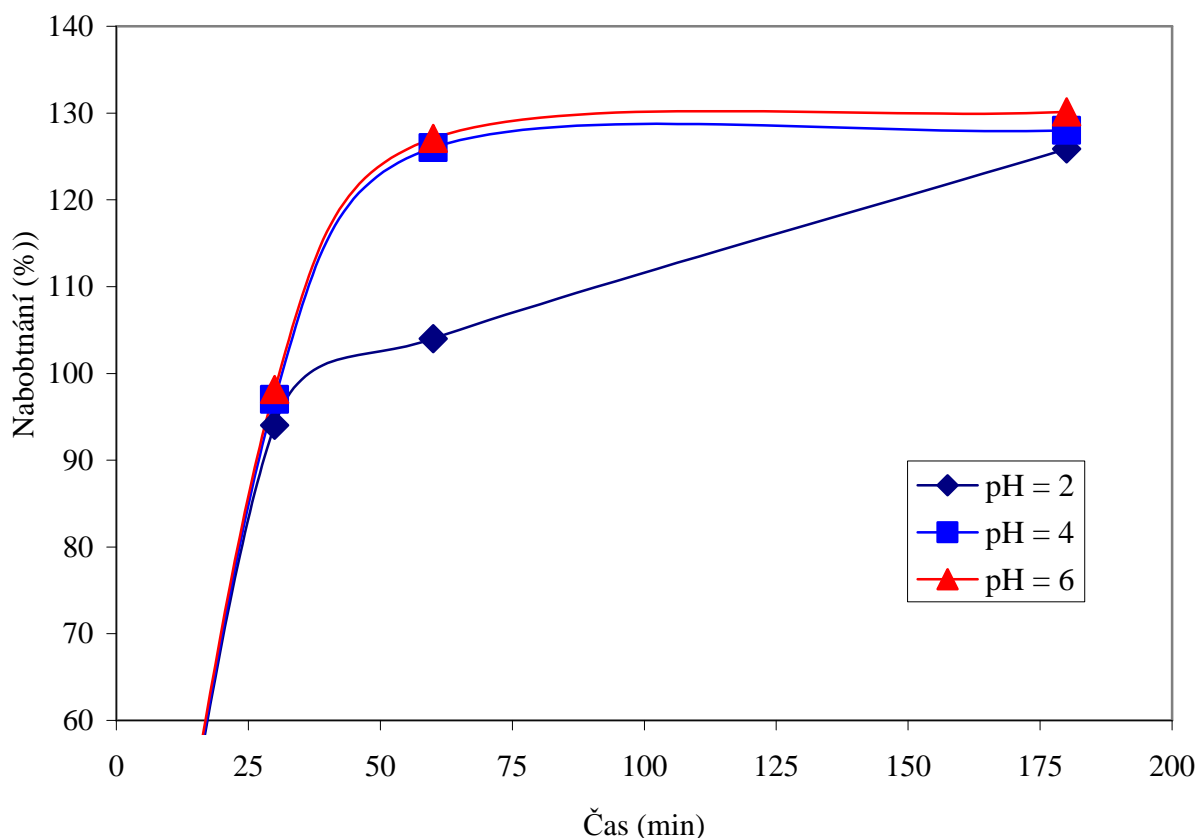
4.1 Obsah vlhkosti

Schopnost absorbovat vodu je důležitou vlastností filmů, které jsou používány na výrobu kapsulí, které slouží jako obal účinné látky. Pro tyto účely se hojně používá zejména želatina. Obsah vody ovlivňuje ve velké míře také mechanické vlastnosti filmu. Např. teplota skelného přechodu gluténových filmů poklesla ze 110 °C na 10 °C, když se obsah vody zvýšil ze 2 hm. % na 20 hm. %.

Pro zjištění obsahu vlhkosti ve filmech se provádí test absorpce vody (tab. 3). Důležitou vlastností filmů, která musí být brána v potaz je jejich hydrofobita nebo hydrofilita. Tento test je velmi důležitý zejména pro medicínské účely, kde vodní absorpce a následné nabobtnání určují podíl uvolněného léku z kapsule. Vodní absorpční test byl proveden při pH = 2, 4, 6. Přitom byla sledována váha filmů a % nabobtnání. Hmotnost a nabobtnání vzorku bylo sledováno po 30, 60 a po 180 min.. Test byl prováděn u filmů připravených ze škrobu a ligninu metodou lití za tepla [21].

Tab. 3. Procento nabobtnání škrob-ligninových (90 : 10) filmů při různém pH.

pH	Procento nabobtnání po 30 min. (%)	Procento nabobtnání po 60 min. (%)	Procento nabobtnání po 180 min. (%)
2	94	97	98,14
4	104	126	127,09
6	125,88	128	130,15



Obr. 17. Závislost nabobtnání filmů na čase při různém pH.

4.2 Rozpuštěnost ve vodě a jiných médiích

Odolnost proti rozpouštění filmů je důležitou vlastností pro aplikace určené k ochraně potravin, které mají vysokou vodní aktivitu. Filmy musí také vydržet kontakt s vodou, který je nezbytný během procesu potahování potravin. Rozpuštěnost filmů je ve velké míře ovlivněna použitím změkčovadel a síťovadel.

Byla stanovována rozpustnost filmů vyrobených z pšeničného gluténu (tab. 4). Procento počátečního množství suché látky bylo stanoveno při 105 °C po dobu 24 hodin. Dvě kóla filmu o průměru 2 cm byla nařezána, zvážena, ponořena do destilované vody a pomalu a periodicky míchána po 24 hodin při teplotě 25 °C. Kousky filmu byly potom vytaženy a sušeny při teplotě 105 °C po 24 hodin. Potom byla určena váha suché látky nerozpuštěné vodou.

Kromě vody může test rozpustnosti probíhat i v jiných médiích. Např. rozpustnost litých filmů ze sojových izolátů modifikovaných glycerolem a zesíťovaných UV zářením byla

testována kromě vody také v HCl, NaOH, močovině a 2-mercaptoetanolu. V těchto případech zejména zesíťování snížilo rozpustnost ve všech médiích [22, 12].

4.3 Barva

Barva biodegradabilních filmů je vlastností, která neovlivňuje pouze jejich vzhled, ale i mechanické vlastnosti. Je důležitým faktorem, který ovlivňuje stárnutí filmů. Některé barvy totiž pohlcují více světelného záření, které přispívá k rychlejší degradaci těchto materiálů. Barva filmů je určována pomocí Hunterových hodnot L, a, b. Hodnota „L“ znamená jasnost filmů, hodnota „a“ udává červené zbarvení a hodnota „b“ udává žluté zbarvení. Barva biodegradabilních je ovlivněna mnoha faktory mezi něž patří např. zesíťování nebo tepelná úprava. Např. u filmů z pšeničného gluténu se po tepelné úpravě změnila barevnost filmů ve prospěch hodnot „a“ a „b“, tudíž filmy se staly více barevnějšími. Přídavek síťovadla (dialdehyd škrobu) u filmů ze sojových proteinů vyrobených litím způsobil zvýšení žlutosti filmů (+ b) [18, 31].

4.4 Propustnost pro vodní páry

Propustnost vodních par je důležitou vlastností filmů používaných zejména k balení potravin. Je žádoucí, aby byla pokud možno co nejnižší. Je ovlivněna zejména morfologií filmů a použitými modifikátory.

Míra propustnosti vodních par biodegradabilních filmů se podle upravené ASTM metody E-96 – Standardní testovací metoda propustnosti vodních par jednotlivými materiály - určuje gravimetricky při 25 °C. Vzorky, tři od každého filmu, jsou kondicionovány před měřením při 52 % relativní vlhkosti 2 dny. Relativní vlhkosťní gradient testu byl 0 % relativní vlhkosti na jedné straně filmu a 75 % relativní vlhkosti na druhé straně filmu. Propustnost vodních par u filmů připravených litím z různých druhů pšeničného gluténu můžeme vidět v tab. 4 [22].

4.5 Propustnost pro kyslík

Další z vlastností, která je úzce spjata s balením potravin. Každý druh potravin je jinak citlivý na přítomnost kyslíku, a proto jsou různé filmy připravovány a modifikovány podle toho, o jakou potravinu se jedná. Ve většině případů by měla být co nejnižší.

Míra propustnosti kyslíku byla stanovena použitím upravené ASTM metody D 3985-81 – Standardní testovací metoda pro průchod podílu plynu plastovými filmy a foliemi v suchých podmínkách a při teplotě 25 °C. Vzorky, dva od každého filmu, byly před měřením kondicionovány po dva dny při relativní vlhkosti 52 %. Propustnost kyslíku byla spočítána dělením prošlého kyslíku tlakem kyslíku a násobením průměrné tloušťky vrstvy. Propustnost kyslíku u filmů připravených litím z různých druhů pšeničného gluténu je možné srovnávat v tab. 4 [22].

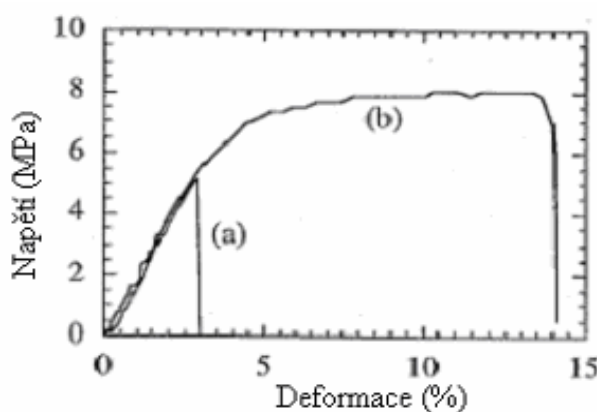
Tab. 4. Bariérové vlastnosti a rozpustnost gluténových filmů.

Typ filmu + změkčovací	Propust. vodních par (gmm/m ² dkPa)	Propust. kyslíku (cm ³ μm/m ² dkPa)	Rozpust. ve vodě (%)
Trigo BR23 25 % gl.	15,37	34,30	71,1
Trigo BR23 15 % gl.	8,70	-	31,4
Embrapa 119 25% gl.	14,65	35,14	55,8
Embrapa 119 15% gl.	9,56	-	22,4
Embrapa 22 25 % gl.	9,02	24,26	36,8
Embrapa 22 15 % gl.	7,29	-	23,4
Embrapa 42 25 % gl.	11,89	36,88	39,3
Embrapa 42 15 % gl.	7,82	-	16,8
Vital gluten 25 % gl.	11,35	39,67	19,7
Vital gluten 15 % gl.	5,72	35,82	17,4

4.6 Mechanické vlastnosti

Filmy vyrobené z různých typů přírodních polymerů mají také odlišné mechanické vlastnosti. Mechanické vlastnosti filmů jsou ovlivněny mnoha faktory. Rozdíly ve vlastnostech filmů jsou způsobeny typem přírodního polymeru, rozpouštědla, množstvím změkčovadla a síťovadla, výrobní metodou a teplotou, při které je film vyroben. Množství a typ jednotlivých látek pak závisí především na aplikaci daného filmu.

Při měření mechanických vlastností nejčastěji měříme tahové napětí (MPa), procentuální prodloužení (%) a Youngův modul (MPa). Pro určení těchto vlastností se postupuje podle ASTM metody D 882-83 – Standardní testovací metoda tahových vlastností tenkých plastových folií. Před samotným měřením jsou nejprve filmy nakrájeny do lopatkovitého tvaru (100 mm dlouhé) a poté jsou kondicionovány po dobu 24 hodin při teplotě 25 °C a 50 % relativní vlhkosti uvnitř sušárny v přítomnosti nasyceného roztoku dusičnanu vápenatého. Při měření je také sledována tloušťka vzorku, která se měří mikrometrem. Pro měření je nutné z filmu udělat proužky, které se umístí do pneumatické svěrky testovacího stroje s počátečním oddělením 50 mm. Rychlost posuvu čelisti je 100mm/min. Výsledkem měření je napětově - deformační křivka filmů. Obr. 18. znázorňuje napětově-deformační křivku zeinových filmů [22, 15].



Obr. 18. Napětově - deformační křivka zeinových filmů. a) filmy připravené litím. b) filmy připravené vytlačováním.

4.7 Tepelné charakteristiky

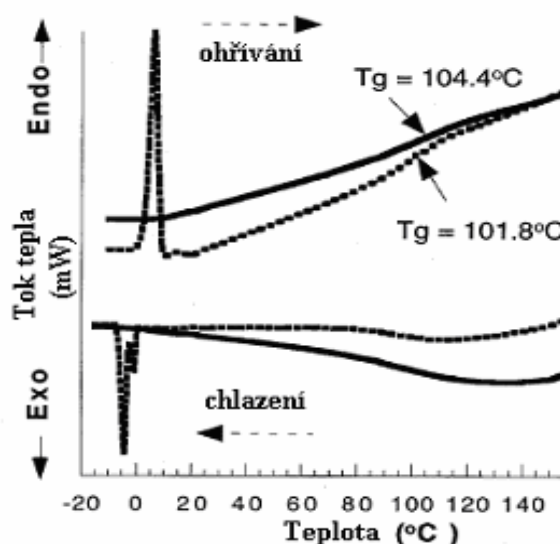
4.7.1 Diferenční skeningová kalorimetrie

Diferenční skeningová kalorimetrie (DSC) se používá ke stanovení teploty skelného přechodu, krystalizace, tání a ke stanovení tepelné kapacity materiálů. Průběh přísunu tepelné energie probíhá tak, aby teploty vzorku a referenčního vzorku byly stejné. Před skenováním se filmy obvykle suší či kondicionují za definovaných podmínek. V praxi se

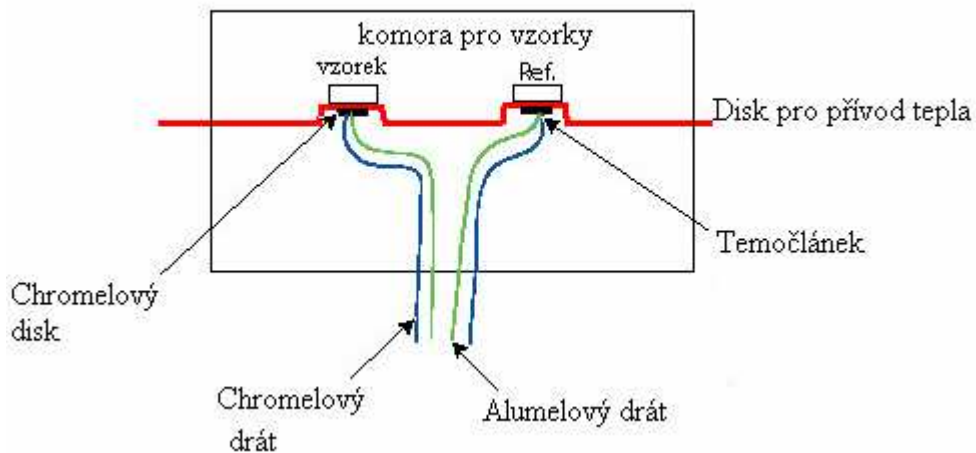
stanovení provádí tak, že se vezme malý vzorek filmu, který se zapouzdří do hliníkové misky a ta se umístí do speciálního přístroje, viz obr. 20. Současně se do přístroje umístí druhá miska, která slouží jako referenční vzorek. Potom se obě misky začnou zahřívat v určitém teplotním rozmezí. Výsledkem je graf, ze kterého určíme teplotu skelného přechodu (obr. 19) [4, 15].

4.7.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) nebo zkráceně termogravimetrie (TG) je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti (přírůstek, úbytek) vzorku. Při statickém uspořádání se posuzuje okamžitá hmotnost w v závislosti na čase t při konstantní teplotě. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Metoda je nejčastěji využívána ke kvalitativním měřením. Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TGA lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí, k posuzování jejich termické a oxidační stability, k určení vlivu aditiv [30].



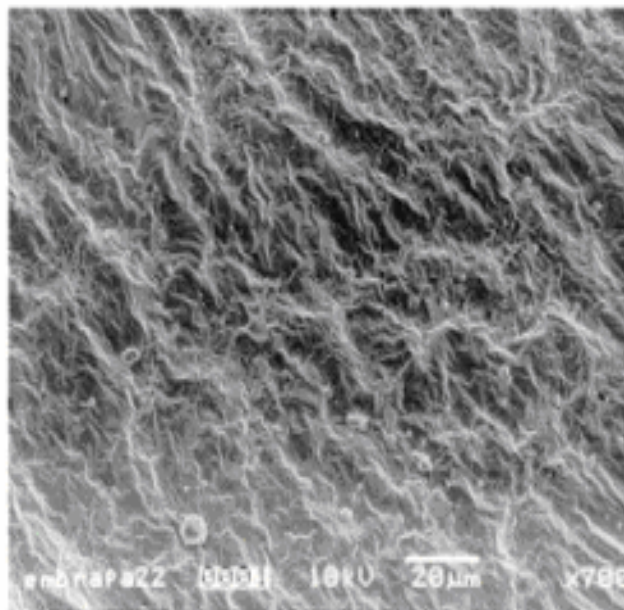
Obr. 19. DSC graf zeinových filmů. Plná čára reprezentuje filmy připravené vytlačováním. Tečkovaná filmy připravené litím.



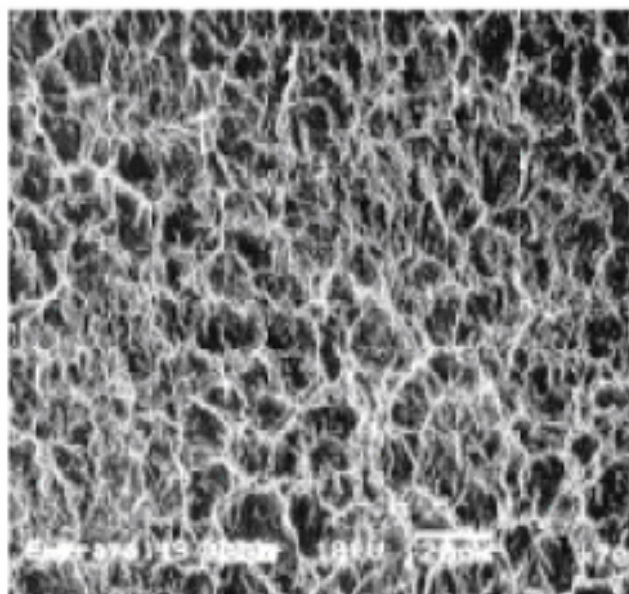
Obr. 20. Uspořádání měřící cely diferenčního skeningového kalorimetru.

4.8 Skenovací elektronová mikroskopie

Princip skenovací elektronové mikroskopie spočívá v tom, že na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů (prochází jej po řádcích). Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různě detekované složky. Jak paprsek putuje po vzorku, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz. Získaný obraz je vždy monochromatický. Skenovací elektronová mikroskopie se používá ke zkoumání povrchových charakteristik a morfologie filmů. Ke studiu filmu se používá skenovací elektronový mikroskop pracující např. při 5, 7 nebo 10 kV. Na obr. 21 a 22 můžeme vidět strukturu gluténových filmů připravených z různých druhů pšeničné mouky [15, 22].



Obr. 21. Snímek gluténového filmu připraveného z gluténu z polohrubé mouky.



Obr. 22. Snímek gluténového filmu připraveného z gluténu z hladké mouky.

5 APLIKACE BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ A OBALŮ

5.1 Potravinářské aplikace

Balení potravin je velmi důležitá součást potravinového průmyslu. Týká se především ochrany všech druhů potravin a jejich surovin před oxidačním a mikrobiálním porušením. Velmi důležitou funkcí potravinových obalů je, aby potravina zůstala kvalitní během doby, po kterou je zaručena její nezávadnost. Některé plasty, např. polyolefiny, polyesteru nebo polyamidy jsou posledních několik let používány jako balící materiály zejména pro svou dostupnost, nízkou cenu a výborné vlastnosti – tažnost, pružnost a bariérové vlastnosti (propustnost pro plyny). Na druhou stranu mají obaly vyrobené z těchto plastů nevýhodu v tom, že nejsou šetrné k životnímu prostředí, čímž způsobují velké problémy s likvidací odpadu, vzniklého nadměrným používáním nebiodegradabilních obalů.

Z výše uvedených důvodů, proto začal vývoj a výroba biodegradabilních obalů. Totální nahrazení syntetických plastů biodegradabilními je nemožné, ale částečné nahrazení pro některé specifické účely je velmi vhodné. Tyto obaly jsou vyráběny z přírodních polymerů, které se získávají ze zemědělských zdrojů nebo z různých druhů rostlin. Použití těchto obalů je výhodné zejména v tom, že jsou zcela na přírodní bázi a jsou šetrné k životnímu prostředí. Další výhody těchto materiálů spočívají v jejich biodegradabilitě a také možnosti jejich kompostování, kde působí jako hnojivo. Nevýhodou těchto obalů je jejich vyšší cena. Přínos pro ekologii by byl, ale značný. Polymery získané z obnovitelných zdrojů, které se používají na výrobu obalových materiálů, jsou klasifikovány podle metod výroby a jsou rozděleny do tří skupin:

1. Polymery přímo získané z přírodních materiálů, zejména rostlin. Zde patří např. škrob, celulóza, kasein nebo pšeničný glutén.
2. Polymery vyráběné klasickou chemickou syntézou z monomerů, které jsou přírodního původu.
3. Polymery produkované mikroorganismy nebo geneticky přeměněné bakteriemi.

Výběr vhodného biodegradabilního obalu závisí zejména na druhu potravin a jejich charakteristikách, ale některé vlastnosti by měly být společné pro všechny typy obalů:

- Poskytovat pomalé, ale kontrolované dýchání dané komodity (redukováná absorpce kyslíku),
- poskytovat bariéru pro plyny (CO₂) a vodní páry,

- vytvářet upravenou atmosféru s ohledem na vnitřní složení plynů a tím regulovat proces zrání,
- zmenšovat migraci lipidů – cukrářský průmysl,
- chránit před mikrobiálním napadením.

Velmi důležitou vlastností biodegradabilních filmů používaných pro obaly jsou jejich bariérové vlastnosti pro plyny. Ve srovnání se syntetickými plasty jsou jejich bariérové vlastnosti poměrně špatné. Tato vlastnost by, ale mohla být výhodná pro balení sýrů, ovoce a zeleniny. Tyto komodity potřebují „dýchat“ a proto filmy s nízkou propustností O_2 a CO_2 nemůžou být použity. Naopak potraviny, které jsou bohaté na nasycené tuky, jsou citlivé na přítomnost kyslíku, a proto potřebují filmy s nízkou propustností pro kyslík. Bariérové vlastnosti filmů jsou ve velké míře ovlivněny relativní vlhkostí a teplotou. Se zvyšující se teplotou se také zvyšuje propustnost plynů [23].

5.2 Medicína

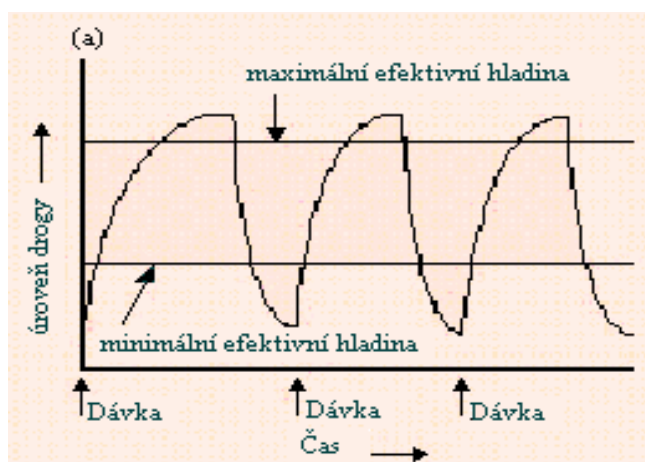
Uměle vyrobené materiály s širokým spektrem vlastností se v klinické praxi již delší dobu používají pro náhrady poškozené, nemocné či nevyvinuté části skeletu, pro náhrady chybějících částí těla, pro korekci vrozených a patologických deformací a traumatických poškození. Dosavadní zkušenosti ukazují, že neustálý výzkum a vývoj biomateriálů přináší těm, kteří je potřebují, velký užitek.

Biodegradabilní polymery jsou pro použití v lidském těle velmi vhodné a také se již využívají při tkáňovém inženýrství pro přivádění léků a další aplikace, např. jako nosič impregnovaný aktivní látkou nebo podpurná konstrukce pro růst tkáně. Po skončení své role jsou organizmem beze stopy rozpuštěny a vstřebány. Dosud používané polymery jsou tvrdé a křehké, nemohou se ohýbat ani natahovat. Naproti tomu orgány lidského těla jsou často elastické, proto inženýring při transplantaci potřebuje materiály, které by byly stejně elastické jako tyto orgány. Massachusettský Technologický Institut vyvinul nový materiál nazvaný „bioguma“. Je to elastický biodegradabilní (rozložitelný biologickými procesy) polymer, jehož využití se předpokládá při transplantacích cév, chlopní, chrupavek, kostí a dokonce i celých orgánů. Bioguma, která kromě své elasticity je také pevná a poměrně levná, je proto pro využití při transplantacích ideálním materiálem.

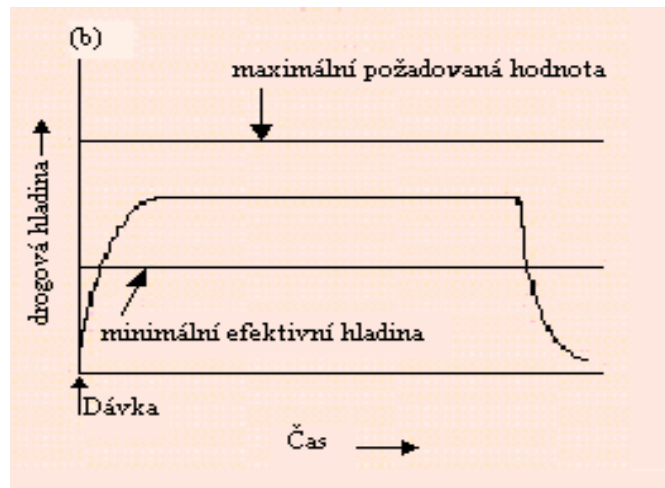
Velmi důležitou oblastí, kde se hojně využívá biodegradabilních materiálů, je farmacie. Zde je většinou účinná látka uzavřena v polymerním obalu, který je tvořen biode-

gradabilním polymerem – systém kontrolovaného uvolňování. Výhodou tohoto systému je uvolňování účinných látek, které je stálé v čase, a tudíž nedochází k výraznějšímu kolísání v účinku látek mezi podáním jednotlivých dávek léku. Uvolňování látek může být podle potřeby buď rychlé, nebo pomalé. Výhodou tohoto systému je i skutečnost, že tento systém dopraví účinnou látku do míst, kde má působit. Podávání účinných látek ve formě tradičních tablet nebo injekcí je účinné, ale nese sebou řadu negativ, což je patrné z obr. 23 a. Bezprostředně po podání léku začnou účinné látky rychle působit, ale postupem času se jejich účinek vytrácí. V systému kontrolovaného uvolňování účinné látky dochází k postupnému uvolňování látky, což vede k daleko větší efektivitě daného léku (obr. 23 b).

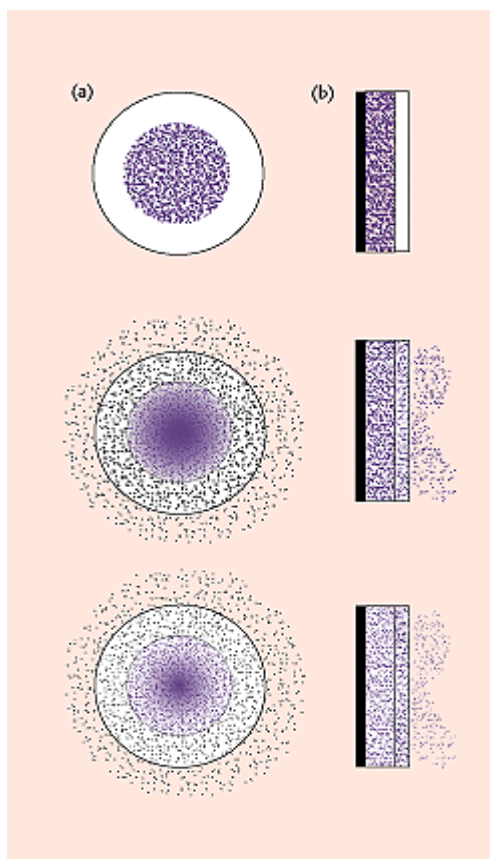
Účinná látka se může ze systému uvolnit třemi způsoby: difúzí, degradací nebo nabobtnáním a následnou difúzí. Pro difúzi existují dva základní systémy, které spolu tvoří účinná látka a polymer. V prvním systému jsou účinná látka a polymer smíchány do formy homogenního systému, ze kterého se potom účinná látka uvolňuje skrz polymer do prostředí (obr. 24). V druhém případě je tento homogenní systém ještě obklopen filmem či membránou (obr. 25). Výhodou tohoto systému je větší stabilita při uvolňování účinné látky – podíl uvolňované látky je konstantní. Další způsob jak může být účinná látka uvolněná z polymerní matrice je jejím nabobtnáním a následnou difúzí (obr. 26). K tomuto procesu může dojít pouze ve vhodném prostředí, ve kterém daný systém nabobtná absorpcí vody nebo jiné tekutiny. Materiály tvořící obal účinné látky vhodné k tomuto způsobu uvolnění jsou zejména hydrogely, které umožňují nabobtnání bez toho aniž by se rozpouštěly. Nabobtnáním kapsule může být způsobeno změnou prostředí, ve kterém se vyskytuje, např. změnou pH nebo teploty [24].



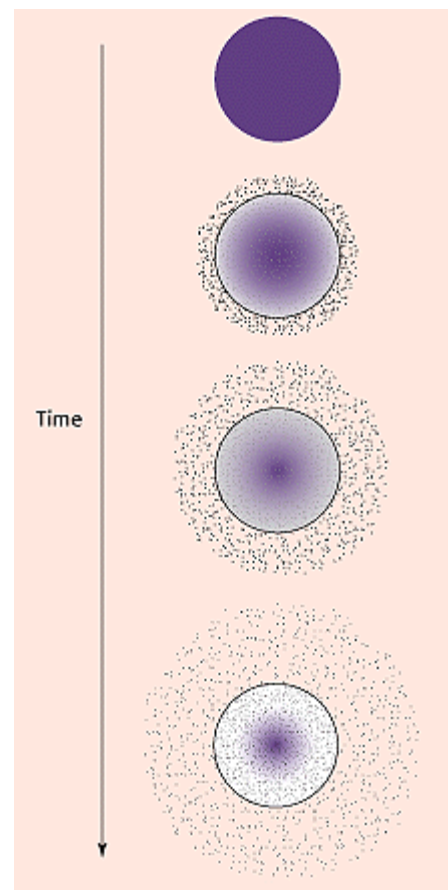
Obr. 23 a. Podání účinné látky běžným způsobem.



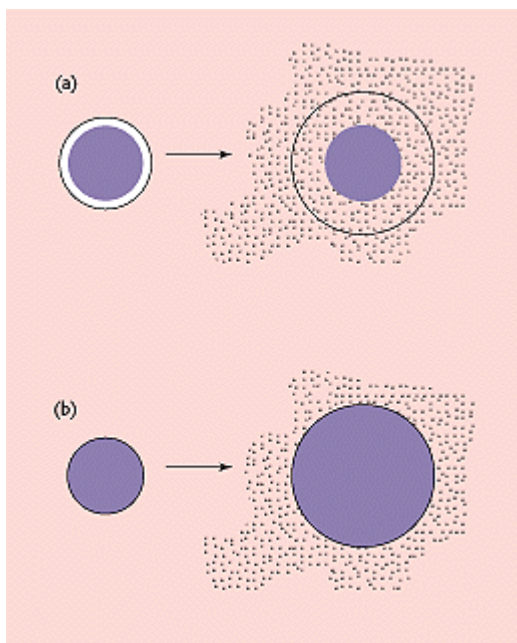
Obr. 23 b. Uvolňování účinné látky z polymerní kapsule.



Obr. 25. Uvolňování látek z polymerní matrice obklopené membránou. a) orální aplikace, b) transdermální aplikace.



Obr. 24. Uvolňování látek z polymerní matrice.



Obr. 26. Uvolňování látek z nabobtnané kapsule.

5.3 Zemědělství

Biodegradabilní materiály se v zemědělství používají zejména na výrobu mulčovacíků folií, které se používají k ochraně rostlin před některými škodlivými vlivy, zejména k ochraně před plevelem. Dříve se používaly plasty, které nebyly biodegradabilní a tak docházelo vlivem rozkladu těchto plastů k zamořování půdy škodlivými látkami. Nyní existuje několik typů mulčovacích folií, které jsou buď zcela na přírodní bázi a tudíž zcela biodegradabilní nebo částečně biodegradabilní mulčovací folie, které jsou složeny částečně z přírodních polymerů a částečně ze syntetických plastů (polyetylen). Nejčastěji používané filmy jsou na bázi škrobu, ke kterému se může podle potřeby přidat polyvinylalkohol nebo polyetylén. Použití biodegradabilních mulčovacích folií přináší řadu výhod ve srovnání s foliemi ze syntetických plastů:

- sníží se použití pesticidů a tím zamořování půdy a také se sníží ekonomické výdaje
- sníží se spotřeba vody pro zavlažování
- půda si dokáže lépe udržet teplotu a proto plodiny rostou rychleji a zrají dříve
- filmy se mohou po sklizni zaorat do půdy, kde se rozloží

Biodegradabilních polymerů se může v zemědělství využít pro enkapsulaci hnojiv. Enkapsulace hnojiv se provádí, aby se snížily ztráty hnojiv a minimalizovaly se dopady na životní prostředí. Po aplikaci hnojiva dochází ke kontrolovanému uvolňování hnojiva, což má za následek, že hnojivo působí v půdě déle než hnojivo, které není enkapsulováno. Hnojivo je z kapsule uvolňováno difuzí. Množství uvolněného hnojiva závisí na použitém polymeru, na jeho struktuře, na tloušťce stěny a na její pórovitosti. S větší pórovitostí dochází k většímu uvolnění látky z kapsule [25, 26].

5.4 Domácí kosmetika

V kosmetice se využívají biodegradabilní materiály při mikroenkapsulaci odorantů, která je v podstatě miniaturizovaným způsobem balení kapalin, tuhých látek i plynů v kapslích, jejichž velikost se může pohybovat od několika mikronů do několika milimetrů. Stěny kapslí musí mít charakteristiky, které umožňují regulovatelné uvolnění látky v mikrokapsuli uzavřené v potřebném časovém okamžiku. Pokud jde o odoranty, resp. parfémové kompozice, poskytuje mikroenkapsulace řadu výhod:

- parfém je chráněn proti vnějším vlivům kyslíku, agresivních chemikálií apod.
- parfém může být ve finálním výrobku zabudován ve formě jemných částic
- při skladování se prakticky enkapsulovaný parfém neodpařuje
- k uvolnění vůní dochází v předem určeném čase použití finálního výrobku

K uvolnění z kapsle může dojít účinkem:

- mechanického tlaku
- vhodného rozpouštědla
- difuzí materiálem stěny kapsle
- enzymatickým odbouráním stěny kapsle

Pro enkapsulaci byla vyvinuta řada postupů, jejichž technologické principy jsou dosti rozdílné. V oblasti mikroenkapsulace odorantů a parfémů lze za nejvýznamnější postupy považovat sušení v práškovacích sušárnách a koacervaci z vodných roztoků. Enkapsulačním materiálem pro metodu sušení v práškovacích sušárnách nejčastěji bývá arabská guma, dextrin, škrob, želatina, deriváty celulózy. Pro koacervační metodu to jsou želatina, albuminy, kasein, škrob, algináty, pektiny.

Mikroenkapsulace odorantů je zvláště výhodná u pracích a čistících prášků, ve kterých je chráněn proti účinku agresivních chemikálií a brání jejich předčasné evaporaci [32].

5.5 Enkapsulace

Proces, který zahrnuje spojení různých látek do malých kapsulí. Rozměry kapsulí se pohybují řádově od několika nanometrů do několika milimetrů. Definice enkapsulace není pevně daná. Za enkapsule jsou považovány kapsule výše uvedených rozměrů vyráběné podobnou stejnou teoretickou metodou. Důležitou vlastností enkapsule je ochrana látek, které se nachází uvnitř kapsule před vlhkostí, horkem nebo jinými extrémními podmínkami a zároveň zvyšuje jejich stabilitu a životnost. Enkapsulace se také využívá v potravinářském průmyslu k zamaskování vůní, aroma a chutí. Důležitou vlastností enkapsulace je, že zabraňuje reakci látek, které jsou uvnitř kapsule s jinými látkami. Někdy může vlivem vnějších podmínek docházet k uvolňování látky skrz kapsuli, což je zapříčiněno porušením stěny kapsule. Uvolňováním látky difuzí je možno sledovat rychlost uvolňování – tato metoda je využívána v zemědělských chemikáliích a medicíně.

5.5.1 Postup výroby mikrokapsulí, obal kapsule, aplikace mikrokapsulí

Postup výroby mikrokapsulí zahrnuje tři základní kroky:

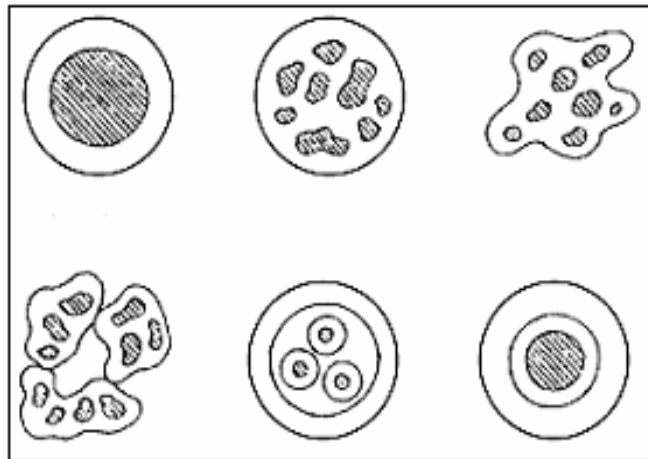
1. Zmenšení velikosti částic na mikročástice a jejich distribuce v médiu.
2. Obalení částic filmem, který tvoří obal kapsule.
3. Vytvrzení obalu kapsule.

Obal kapsule může být pružný, křehký nebo tvrdý. Vlastnosti obalu kapsule jsou ovlivněny zejména způsobem jejího použití. Obaly kapsule nemusí být pouze kulaté, ale mohou mít různé nepravidelné tvary (obr. 27). Obal kapsule může být vyroben z:

1. přírodních makromolekul – želatina, škrob, glutén
2. polysyntetických makromolekul – karboxymetyl celuloza, etyl celuloza
3. syntetických makromolekul – PVaL, nylon, PUR, polyester

Nakonec můžou být přidána různá barviva nebo pigmenty pro různobarevnost enkapsulí.

Enkapsulace se využívá v mnoha odvětvích. Této techniky je využito např. při výrobě speciálního kopírovacího papíru, tonerů do tiskáren, kalných skel, tekutých krystalů, léků, zemědělských hnojiv, syntetických krmiv, vitamínů, rtěnek, masážních krémů [27].



Obr. 27. Různé typy mikrokapsulí.

6 DEGRADACE BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ

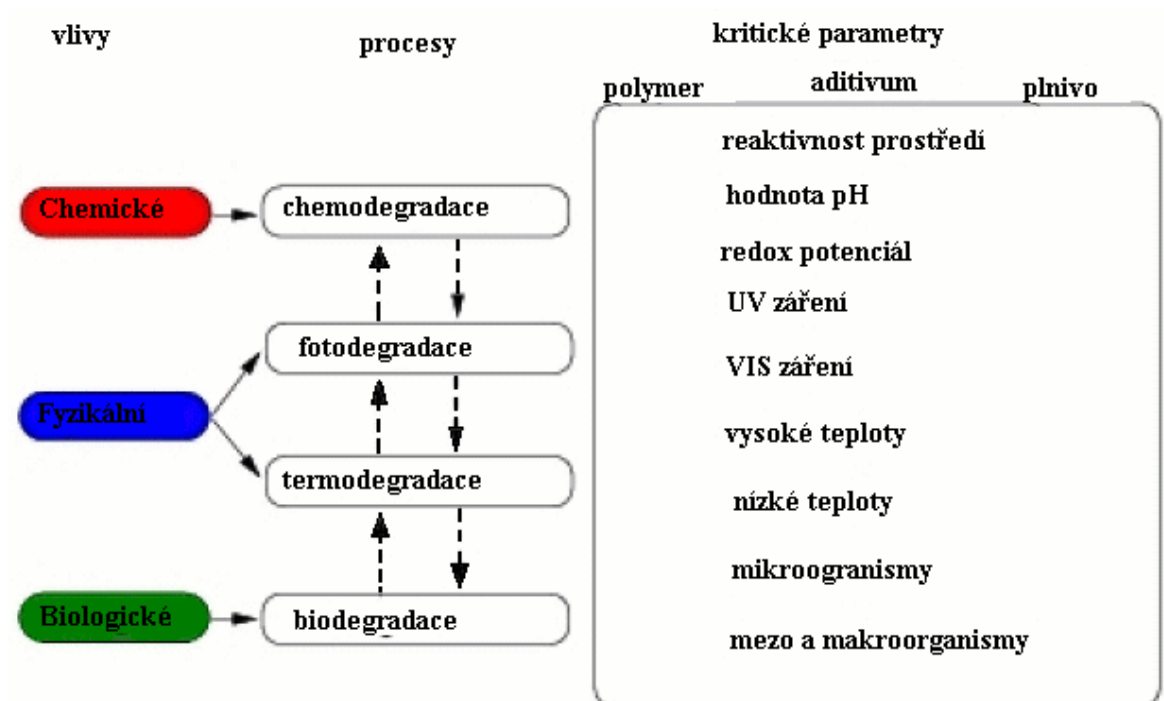
Existuje několik způsobů, kterými mohou biodegradabilní plasty a filmy degradovat (obr. 28). Patří mezi ně biodegradace, fotodegradace, oxidace, chemodegradace a termická degradace. Primární požadavek pro biodegradační proces je, že polymerní řetězec musí obsahovat vazby, které jsou náchylné k enzymatické hydrolýze nebo oxidaci. Další faktory, které ovlivňují biodegradační proces, jsou větvení, hydrofilita, hydrofobita, molekulární hmotnost, krystalinity a morfologie. Polysacharidy a proteiny jsou dobré látky pro enzymatické napadení díky jejich hydrofilní povaze.

Z těchto možností zdá se být nejzajímavější biodegradace. Když umístíme biodegradabilní film do bioaktivního prostředí např. kompostu, plast se rozloží na CO_2 a vodu účinkem bakterií a plísní. Tento proces zahrnuje dva hlavní kroky. V prvním kroku nastává depolymerizace nebo štěpení polymerního řetězce na oligomery a druhým je mineralizace těchto oligomerů. Depolymerizační kroky nastávají normálně mimo mikroorganismy a účastní se jich endo- a exo-enzymy. Endo-enzymy způsobí náhodné (nepravidelné) rozštěpení hlavního řetězce, zatímco exo-enzymy způsobují postupné štěpení jednotek v polymerním řetězci. Depolymerizací vznikají dostatečně malé fragmenty, které jsou transportovány do buněk, kde jsou mineralizovány. Mineralizací dochází k přeměně polymeru na biomasu, minerály, vodu, CO_2 , CH_4 a N_2 .

Vzhledem k tomu, že v minulých dobách někteří výrobci klamně tvrdili, že výrobky jimi vyráběné jsou kompostovatelné a biodegradabilní, byla v roce 1999 vydána ASTM D6400-99 - Specifikace standardů pro kompostovatelné plasty, uvádějící, které plasty jsou kompostovatelné v komunálních a průmyslových kompostovacích zařízeních. Pomocí této specifikace se mělo určit, zda plasty a výrobky z plastů se budou uspokojivě kompostovat – včetně biodegradace ve stupni srovnatelném se známými kompostovatelnými materiály – ale standardy také zajišťují, že degradace certifikovaných materiálů nesníží hodnotu nebo užitnost kompostu. Výzkum testování za účelem získání údajů pro vývoj standardů byly provedeny jak výrobci, tak uživateli degradabilních plastů.

Podle tohoto standardu výrobek označený jako kompostovatelný musí biodegradovat v prostředí aktivního kompostu. Biodegradabilita je vysvětlena v ASTM D5338-93 – Standardní metodě testování pro určení aerobní biodegradace plastových materiálů v řízených podmínkách kompostování. Aby byly tyto standardy splněny, musí 60 % jednotlivých polymerních materiálů mineralizovat během šesti měsíců, a 90 % musí tak učinit

ve směsi. Materiály by měli podnít intenzitu mikrobiální aktivity a měly by být přeměněny (konvertovány) z uhlíku na biomasu, vodu a CO₂. Materiály by také měly zahájit fragmentaci, což je bod, ve kterém začíná dezintegrace. V této fázi musí materiál kompletně fyzikálně i vizuálně dezintegrovat. Devadesát procent dezintegrovaných materiálů nesmí působit škodlivě na kvalitu kompostu. A ani v závěrečné fázi, po finální aplikaci do půdy, nesmí být patrné nežádoucí účinky, ale všechny zbývající materiály musí být mikroorganismy bezpečně přeměněny na oxid uhličitý. Výsledný kompost by neměl být toxický a neměl by zhoršovat pěstování rostlin [28, 29].



Obr. 28. Typy degradace plastů a jednotlivé faktory, které ji ovlivňují.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo popsat biodegradabilní filmy. Byly zde zmíněny přírodní polymery, které jsou výchozí a tudíž nejdůležitější látkou při přípravě těchto filmů. Na přírodních polymerech závisí ve velké míře vlastnosti filmů a jejich následná aplikace. Vzhledem k tomu, že nemůžeme použít jeden přírodní polymer pro všechny typy výrobků, je proto důležité k dané aplikaci vždy zvolit přírodní polymer, jehož konečný výrobek bude mít nejlepší vlastnosti. Velký vliv na vlastnosti filmů, jejich vzhled a následné použití má zvolená metoda přípravy. I když nejrozšířenější a nejlevnější metodou přípravy je lití, může se s výhodou využít i metod vytlačování a lisování. Filmy lišící se metodou výroby se významně liší i svými vlastnostmi. Dále jsem se snažil v další části popsat účinky modifikátorů na různé vlastnosti biodegradabilních filmů. Různé modifikátory mají odlišné účinky a jejich účinnost se liší v závislosti na použitém typu přírodního polymeru. Proto je nutné použít změkčovadlo vhodného typu a vhodné koncentrace, vzhledem ke konečnému použití filmu. Testování vlastností filmů je neodmyslitelnou součástí při zkoumání filmů. Díky testování můžeme vyhodnotit použitelnost a vhodnost filmů, na základě nejrůznějších vlastností, pro jednotlivé aplikace. Testování filmů nám vypovídá vše o jejich vlastnostech. Důležitou součástí těchto filmů je jejich degradace, která je důležitá z hlediska odpadového hospodářství. Celkově jsem se snažil podat přehled a komplexně popsat biodegradabilní filmy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KLÁSEK, Antonín. *Nauka o polymerech II - Biopolymery*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1980. 116 s.
- [2] MAREČEK, A., HONZA, J.. *Chemie pro čtyřletá gymnázia*. 1. vyd. Olomouc, Olomouc, 2000. ISBN 80-7182-057-1.
- [3] Fit pro.cz: Dysbalance aminokyselin [online]. 2006. [cit. 2006-3-10]. Dostupný z WWW: http://www.fit-pro.cz/www/article_detail.php?id=5
- [4] Wikipedia, the free encyclopedia. [online]. [cit. 2006-4-20]. Dostupný z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/>
- [5] <http://www.mrk.cz/clanek.php3?id=489>. [online]. [cit. 2006-3-12]
- [6] Fair programme: Wheat gluten as a biopolymer for the production of renewable and biodegradable materials. *Final Report* [online]. December 2000, [cit. 2006-4-20]. Dostupný z WWW: <http://www.biomatnet.org/secure/Fair/R1979.htm>
- [7] Whey protein institute: Benefits of whey protein [online]. 2001. [cit. 2006-4-20]. Dostupný z WWW: <http://www.wheyoflife.org/benefits.cfm>
- [8] All about zein [online]. 2002. [cit. 2006-4-23]. Dostupný z WWW: <http://www.freemanllc.com/zein.htm>
- [9] http://www.eas.com/glossary/glossary.asp?glos_pk=150. [online]. [cit. 2006-4-3].
- [10] Popa, M., Belc, N. Baleni. Syntetická správa Flair-Flow Európskej únie [online]. 2005. [cit. 2006-2-27]. Dostupný z WWW: <http://www.vup.sk/FlairFlow/balenie.htm>
- [11] UMR IATE: Proteins based agro-materials and biodegradable packaging [online]. 2000, [cit. 2006-2-27]. Dostupný z WWW: www.montpellier.inra.fr/umr-iate/pdf/biodegr.pdf
- [12] Rhim, JW. et al.. Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein isolate films. *Journal of Agric. Food Chem* [online]. 2000 October, 48. 4937-41. [cit. 2006-3-27]. Dostupný z WWW: <http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/jafcau/2000/48/i10/abs/jf0005418.html>
- [13] Fábio D.S. Larotonda, Kátia N. Matsui, Valdir Soldi, Joao B. Laurindo. Biodegradable films made from raw and acetyled cassava starch. *Brazilian Archives of Biology and*

Technology [online]. 2004, 3, 477-484. ISSN 1516-8913. [cit. 2006-4-12]. Dostupný z WWW: www.pqi.poli.usp.br/lea/docs/babt2004.pdf

[14] *Polymers and plastics* [online]. 2004. [cit. 2006-3-13]. Dostupný z WWW: www.chem.binghamton.edu/PolymerLabs/PChem_Lab_Manual.doc

[15] Huey-Min, L., Padua, W.G. Properties and microstructure of plasticized zein films. *Cereal Chemist* [online]. 1997, 74, 771-775. [cit. 2006-3-13]. Dostupný z WWW: www.scs.uiuc.edu/~micro/1027-07R.pdf

[16] Gilleland, G. M., Turner, J. L., Patton, P. A., Harrison, M. D. Highly flexible starch based-films [online]. United States patent, March 4, 2003. [cit. 2006-4-1]. No. 585846. Dostupný z WWW: http://www.pharmcast.com/Patents/Yr2003/Mar2003/030403/6528088_Starch030403.htm

[17] Šárka, E.. Sorbitol [online]. Praha, 2004. EP 0960006606. [cit. 2006-4-27]. Dostupný z WWW: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/jedy/sorbitol.htm>

[18] Rhim, J-W., Gennadios A., Weller, C. L., Hanna, M. A.. Soy protein isolate-dialdehyde starch films. *Industrial Crops and Products* [online]. 1998, 8, 195-203. [cit. 2006-4-25]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/>

[19] Ustunol, Z., Mert, B. Water solubility, mechanical, barrier and thermal properties of Gross-linked whey protein isolate-based films. *Journal of Food Science* [online]. 2004, 69. E 129-33. [cit. 2006-4-9]. Dostupný z WWW: <http://www.ift.org/cms/>

[20] Hernandez-Muñoz, P., Vilalobos, R., Chiralt, A. Effect of thermal treatments on functional properties of edible films made from wheat gluten fraction. *Food Hydrocolloids* [online]. July 2004, 4, Pages 647-654. [cit. 2006-4-27]. Dostupný z WWW: <http://www.sciencedirect.com/>

[21] Vengal, J. Ch., Srikumar, M. Processing and study of novel lignin-starch and lignin-gelatin biodegradable polymeric films. *Trends in Biomaterial* [online]. 2005, 2. ISSN 0971-1198. [cit. 2006-4-27]. Dostupný z WWW: [http://www.angelfire.com/space2/trends/vol18\(2\).htm](http://www.angelfire.com/space2/trends/vol18(2).htm)

[22] Tanada-Palmu, P. S., Grosso, C. R. F. Development and characterization of edible films based on gluten from semi-hard and soft Brazilian wheat flours. *Ciencia e Tecnolo-*

gia de Alimentos. 2003, 23. ISSN 0101-2061. [cit. 2006-3-2]. Dostupný z WWW: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612003000200027

[23] Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B., Nilson, N. H., Mortensen, G. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science and Technology*. 1999, 10, 52-68.

[24] Brannon-Peppas, L. Polymers in controlled drug delivery. *Medical Plastics and Biomaterials Magazine* [online]. 1997. [cit. 2006-4-28]. Dostupný z WWW: <http://www.devicelink.com/mpb/archive/97/11/003.html>

[25] Tomaszewska, M., Jarosiewicz, A. Use of polysulfone in controlled-released NPK fertilizer formulations. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* [online]. 2002, 50. 4634-9. [cit.2006-4-25]. Dostupný z WWW: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/entrez/query.fcgi?cmd=Retrieve&db=PubMed&list_uids=12137488&dopt=Abstract

[26] Biobag Canada Inc. Bioproducts [online]. [cit. 2006-4-25]. Dostupný z WWW: <http://www.biobag.ca/BioBag/english/products/BioAgro.htm>

[27] Vasishtha, N. Microencapsulation: Delivering and market advantage. *Prepared Food* [online]. December 9, 2003. [cit. 2006-4-27]. Dostupný z WWW: <http://www.preparedfoods.com/CDA/Archives/7ae5dfd391788010VgnVCM100000f932a8c0>

[28] Smith, R. Biodegradable polymers for industrial application. UTB ve Zlíně, s 336-363. Dostupný z WWW: <http://www.amazon.com/gp/product/0849334667/002-3740604-1563232?v=glance&n=283155>

[29] HONZÍK, R. Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace. *Biom.cz* [online]. 2004-08-18 [cit. 2006-05-21]. Dostupné z WWW: <http://biom.cz/index.shtml?x=194542>. ISSN: 1801-2655.

[30] Vaníček, J. Metody termické analýzy [online]. TÚ Liberec. [cit. 2006-05-21]. Dostupný z WWW: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>

[31] Yusuf, A., Ghorpade, M. G., Hanna, M. A. Properties of thermally-treated wheat gluten films. *Industrial Crops and Products*. 1997, 6, 177-184.

- [32] Langmaier, F. *Základy kosmetických výrob.* 1. vyd. Zlín: UTB Academia centrum Zlín, 2001. ISBN 80-7318-016-2.
- [33] De Carvalho, R. A., Grosso, C. R. F. Characterization of gelatin based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloids* [online]. 2004, 5, 717 – 726. [cit. 2006-04-28]. Dostupný z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/>>
- [34] Seok-In Hong, Sucrose optimizes oxygen barrier property of whey protein films. *Emerging Food R&D Report* [online]. 2005, 1. [cit. 2006-04-13]. Dostupný z WWW: <<http://www.ftipub.com/foodtitl.htm#a>>
- [35] Laohakunjit, N., Noomhorn, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. *Starch – Stärke* [online]. 2004, 8, 348 – 356. [cit. 2006-04-13]. Dostupný z WWW: <<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/home?CRETRY=1&SRETRY=0>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ASTM	The American Society for Testing and Materials
DSC	Differential scanning calorimetry (diferenční skeningová kalorimetrie)
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
T_g	Teplota skelného přechodu
TGA	Thermogravimetric analysis (termogravimetrická analýza)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Primární struktura bílkovin	10
Obr. 2. Sekundární struktura bílkovin.....	10
Obr. 3. Terciární struktura bílkovin.....	10
Obr. 4. Amylosa.....	11
Obr. 5. Amylopektin.....	12
Obr. 6. Struktura celulosy.....	13
Obr. 7. Micely kaseinu.....	17
Obr. 8. Tropokolagenová šroubovice.....	19
Obr. 9. Schéma postupu přípravy biodegradabilních filmů.....	21
Obr. 10. Filmy připravené litím v různých rozpouštědlech: a) aceton, b) chloroform, c) tetrahydrofuran.....	22
Obr. 11. Vliv množství změkčovadla na mechanické vlastnosti filmů vyrobených ze škrobu lisováním.....	24
Obr. 12. Glycerol.....	26
Obr. 13. Polyetylen glykol.....	26
Obr. 14. Sorbitol.....	27
Obr. 15. Sucrosa.....	27
Obr. 16. Formaldehyd.....	29
Obr. 17. Závislost nabobtnání filmů na čase při různém pH.....	32
Obr. 18. Napěťově - deformační křivka zeinových filmů. a) filmy připravené litím b) filmy připravené vytlačováním.....	35
Obr. 19. DSC graf zeinových filmů. Plná čára reprezentuje filmy připravené vytlačováním. Tečkovaná filmy připravené litím.....	36
Obr. 20. Diferenční skeningový kalorimetr.....	37

Obr. 21. Snímek gluténového filmu připraveného z gluténu z polohrubé mouky.....	38
Obr. 22. Snímek gluténového filmu připraveného z gluténu z hladké mouky.....	38
Obr. 23 a. Podání účinné látky běžným způsobem.....	41
Obr. 23 b. Uvolňování účinné látky z polymerní kapsule.....	42
Obr. 24. Uvolňování látek z polymerní matrice.....	42
Obr. 25. Uvolňování látek z polymerní matrice obklopené membránou a) orální aplikace, b) transdermální aplikace.....	42
Obr. 26. Uvolňování látek z nabobtnané kapsule.....	43
Obr. 27. Různé typy mikrokapsulí.....	46
Obr. 28. Typy degradace plastů a jednotlivé faktory, které ji ovlivňují.....	48

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Vliv metody přípravy filmu na vlastnosti.....	24
Tab. 2. Vliv množství změkčovadla na mechanické vlastnosti filmů vyrobené z pšeničného gluténu.....	28
Tab. 3. Procento nabobtnání škrob – ligninových (90 : 10) filmů při různém pH.....	31
Tab. 4. Bariérové vlastnosti a rozpustnost gluténových filmů.....	34

SEZNAM PŘÍLOH

- PŘÍLOHA P 1: Výrobky z biodegradabilních plastů
- PŘÍLOHA P 2: Mulčovací folie bezprostředně po její aplikaci
- PŘÍLOHA P 3: Mulčovací folie po 80 dnech
- PŘÍLOHA P 4: Mulčovací folie po 160 dnech
- PŘÍLOHA P 5: Biodegradabilní taška
- PŘÍLOHA P 6: Biodegradabilní pytel
- PŘÍLOHA P 7: Biodegradabilní pytel
- PŘÍLOHA P 8: Biodegradabilní filmy a obaly
- PŘÍLOHA P 9: Biodegradabilní výrobky

P1: VÝROBKY Z BIODEGRADABILNÍCH PLASTŮ.



P2: MULČOVACÍ FOLIE BEZPROSTŘEDNĚ PO JEJÍ APLIKACI.



P3. MULČOVACÍ FOLIE PO 80 DNECH.



P4: MULČOVACÍ FOLIE PO 160 DNECH.



P5: BIODEGRADABILNÍ TAŠKA



P6: BIODEGRADABILNÍ PYTEL



P7: BIODEGRADABILNÍ PYTEL.



P8: BIODEGRADABILNÍ FILMY A OBALY.



P9: BIODEGRADABILNÍ VÝROBKY.



