

# Směsi PLA/PHB a jejich bariérové vlastnosti

Bc. Aneta Petříková

---

Diplomová práce  
2021



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2020/2021

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE** (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Aneta Petříková**  
Osobní číslo: **T19393**  
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **Prezenční**  
Téma práce: **Směsi PLA/PHB a jejich bariérové vlastnosti**

### **Zásady pro vypracování**

V oblasti obalových materiálů představuje kyselina polyléčná (PLA) jeden z nejslibnějších materiálů mezi biodegradabilními polymery z pohledu udržitelného rozvoje průmyslu. PLA nabízí řadu výhod jako vysoká pevnost a vysoký modul, výborné optické vlastnosti, pochází z obnovitelných zdrojů, je biologicky rozložitelná, lze ji použít k výrobě kompostovatelného zboží a její průmyslová cena se pomalu přibližuje k tradičním obalovým materiálům. Další v současnosti intenzivně studovaným biopolymerem je polyhydroxybutyrát (PHB) patřící do skupiny polyhydroxyalkanoátů. Cílem diplomové práce bude studium směsí PLA/PHB a to zejména z pohledu bariérových vlastností. Dále bude v rámci diplomové práce zpracována rešerše dotýkající se studované problematiky. Následně budou připraveny materiály na bázi PLA/PHB, provedeno hodnocení bariérových vlastností PLA a zhodnoceny získané výsledky.

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

**Seznam doporučené literatury:**

1. Marco A. Ortenzi; Luca Basilissi; Hermes Farina; Giuseppe Di Silvestro; Luciano Piergiovanni; Erika Mascheroni. Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via *in situ* polymerization of L-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite, *European Polymer Journal* 66 (2015) 478-491.
2. Lee Tin Sin. *Polylactic Acid – PLA Biopolymer Technology and Applications*, William Andrew, 2012, p.352, eBook ISBN: 9781437744606, Hardcover ISBN: 9781437744590.
3. Lee Tin Sin, Bee Soo Tuen . *Polylactic Acid: A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA*, 2nd Edition, William Andrew, 2019, p. 422, Hardcover ISBN: 9780128144725.
4. Grumezescu, Alexandru Mihai. *Food Packaging – Nanotechnology in the Agri-Food Industry*, Volume 7. Elsevier, 2017, p. 739, eBook ISBN: 978-0-12-804373-8, Hardcover ISBN: 978-0-12-804302-8.

Vedoucí diplomové práce: **doc. Ing. Alena Kalendová, Ph.D.**  
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2021**  
Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2021**

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2021

## PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

### Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne: 12. 5. 2021

Jméno a příjmení studenta: ANETA PETŘÍKOVÁ

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Nadměrné užívání syntetických polymerů a s tím spojená rostoucí akumulace plastových odpadů, jako důsledek jejich nedostatečného opětovného využití, vedla k myšlence vytvoření biologicky odbouratelných materiálů. V současné době je nejvíce rozšířeným biopolymerem kyselina polyléčná, která se využívá jako obalový materiál. Vedle biologické rozložitelnosti nabízí i řadu dalších výhod, mezi které patří vysoká pevnost, dobré optické vlastnosti či původ z obnovitelných zdrojů. Ovšem její bariérové vlastnosti, které jsou důležité např. v souvislosti s trvanlivostí potravin, jsou neuspokojivé.

Jednou z možných metod snížení permeace nízkomolekulárních látek skrze PLA filmy, které se věnuje tato diplomová práce, je vytvoření směsí s dalším biopolymerem, např. polyhydroxybutyrátem (PHB). Připravené fólie binárních směsí PLA/PHB, případně obohacených o malé množství minerálních plniv, byly charakterizovány především z pohledu jejich bariérových vlastností. U připravených směsí byla také věnována pozornost jejich mechanickým a termickým vlastnostem, migraci změkčovadla a nasákavosti.

Klíčová slova: biologicky rozložitelné materiály, kyselina polyléčná, PLA, polyhydroxybutyrát, PHB, směsí PLA/PHB, bariérové vlastnosti

## **ABSTRACT**

Excessive use of synthetic polymers and the associated increasing accumulation of plastic waste, as a result of their insufficient reuse, has led to idea of creating biodegradable materials. Currently, the most widespread biopolymer is polylactic acid, widely used as a packaging material. In addition to biodegradability, it also offers a number of other advantages, including high strength, good optical properties and origin from renewable sources. However, its barrier properties, which are important e.g. in connection with the shelf life of food, are unsatisfactory.

One of the possible methods of reducing the permeation of low molecular weight substances through PLA films, which is the subject of this Diploma thesis, is blending with another

biopolymer, e.g. polyhydroxybutyrate (PHB). The prepared films of binary blend PLA/PHB, possibly enriched with a small amount of mineral filler were characterized mainly in terms of their barrier properties, secondarily mechanical and thermal properties, plasticizer migration and absorbency were investigated.

Keywords: biodegradable materials, polylactic acid, PLA, polyhydroxybutyrate, PHB, PLA/PHB blends, barrier properties

Děkuji vedoucí diplomové práce doc. Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za odbornou pomoc, podnětné rady a čas, který mi věnovala při řešení dané problematiky.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 BIOPOLYMERY JAKO OBALOVÝ MATERIÁL</b> .....	<b>12</b>
1.1    BIOLOGICKY ODBOURATELNÉ POLYMERY .....	13
1.1.1    Dělení biopolymerů.....	14
1.1.2    Kyselina polymléčná pro obalový průmysl.....	15
1.1.3    Biodegradace.....	17
1.2    POŽADAVKY NA BIOPOLYMERNÍ FILMY PRO BALENÍ POTRAVIN.....	17
1.2.1    Mechanické vlastnosti biopolymerů .....	18
1.2.2    Prostup vodní páry biopolymerními filmy .....	19
1.2.3    Výměna plynů .....	19
<b>2 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI BIOPOLYMERNÍCH OBALŮ</b> .....	<b>21</b>
2.1    PŘENOS HMOTY SKRZE OBALOVÉ MATERIÁLY.....	21
2.1.1    Permeace (propustnost).....	21
2.1.2    Migrace .....	23
2.1.3    Bariérové vlastnosti.....	24
2.2    MĚŘENÍ BARIÉROVÝCH VLASTNOSTÍ.....	24
2.2.1    Měření propustnosti pro kyslík .....	24
2.2.2    Měření propustnosti pro vodní páry .....	25
2.3    PROPUSTNOST SYNTETICKÝCH A BIOPOLYMERNÍCH POTRAVINÁŘSKÝCH FILMŮ .....	25
<b>3 MODIFIKACE BARIÉROVÝCH VLASTNOSTÍ BIOPOLYMERNÍCH FILMŮ Z KYSELINY POLYMLÉČNÉ</b> .....	<b>27</b>
3.1    SMĚSI PLA/PHB.....	27
3.1.1    Mísitelnost směsí PLA/PHB .....	29
3.2    NANOKOMPOZITY .....	29
3.2.1    Nanočástice celulózy.....	30
3.2.2    Nanofíly.....	32
<b>4 PLASTIFIKACE BIOPOLYMERNÍCH FILMŮ</b> .....	<b>38</b>
4.1    TYPY PLASTIFIKACE .....	38
4.1.1    Účinek plastifikátorů.....	38
4.1.2    Kopolymerace .....	40
4.1.3    Míchání polymerů .....	40
4.2    VLIV ZMĚKČOVADEL NA VÝSLEDNÉ VLASTNOSTI SMĚSÍ PLA/PHB .....	42
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>45</b>
<b>5 POUŽITÉ MATERIÁLY</b> .....	<b>46</b>
5.1    POLYMERNÍ MATRICE .....	46



5.1.1	Kyselina polymléčná.....	46
5.1.2	Polyhydroxybutyrát.....	47
5.2	ZMĚKČOVADLA.....	47
5.3	NANOJÍLY.....	47
<b>6</b>	<b>RECEPTURA SMĚSÍ.....</b>	<b>49</b>
<b>7</b>	<b>POSTUP PŘÍPRAVY VZORKŮ.....</b>	<b>50</b>
<b>8</b>	<b>ZKUŠEBNÍ METODY, VYHODNOCENÍ A VÝSLEDKY.....</b>	<b>51</b>
8.1	BARIÉROVÉ VLASTNOSTI.....	51
8.1.1	Paropropustnost.....	51
8.1.2	Plynopropustnost.....	59
8.2	MIGRACE ZMĚKČOVADLA.....	64
8.2.1	Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření.....	65
8.2.2	Výsledky a diskuze.....	65
8.3	NASÁKAVOST FÓLIÍ.....	69
8.3.1	Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření.....	69
8.3.2	Výsledky a diskuze.....	70
8.4	TAHOVÁ ZKOUŠKA.....	74
8.4.1	Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření.....	74
8.4.2	Výsledky a diskuze.....	75
8.5	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	77
8.5.1	Výsledky a diskuze.....	78
	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>80</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>82</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>90</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>92</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>94</b>

## ÚVOD

V posledních 50-ti letech se plasty velmi rozšířily jako náhrada tradičních materiálů (papír, dřevo či kov), a to napříč nejrůznějšími aplikacemi. Tato substituce je umožněna díky jejich mimořádným vlastnostem. Vzpomeňme například dlouhou životnost, nízkou hmotnost, stabilitu nebo poměrně nízké náklady na jejich produkci a zpracování. Ironií je, že právě jejich dlouhá životnost, jako důsledek rezistence vůči biologickému rozkladu, představuje velkou hrozbu pro životní prostředí. Vystává tak otázka, jak nakládat s odpady z materiálů, které byly záměrně stvořeny býti levnými a prakticky nezničitelnými? [1]

Rostoucí akumulace plastového odpadu a zvýšení environmentálního povědomí vedlo k potřebě vytvořit biologicky rozložitelný materiál. Biopolymery se na trhu objevují na konci 80. let a jejich obliba v posledních letech strmě stoupá, kdy slouží jako ekologicky šetrná alternativa k tradičním polymerům na bázi ropy. A právě produkce syntetických materiálů z neobnovitelných zdrojů, spolu s naší závislostí na tomto „černém zlatě“, je dalším faktorem, který výrazně přispívá k rozvoji biologicky odbouratelných polymerů. [2]

Kyselina polymléčná (PLA) je jedním z biopolymerů, které z hlediska mechanických vlastností prokázaly konkurenceschopnost k tradičním ropným polymerům. Typickou aplikační oblastí je odvětví balení potravin s produkcí kolem 140 000 tun ročně. Očekává se, že toto číslo během příštích dvou let vzroste o 30 % zejména kvůli rostoucí poptávce a širšímu využití biopolymerů v obalovém průmyslu potravin. [3]

PLA má tak velký potenciál nahradit obaly ze syntetických polymerů, ovšem překážkou jsou nepříliš dobré bariérové vlastnosti, které jsou např. v otázce trvanlivosti potravin velmi důležité. Z výše zmíněných důvodů se studiem snížení propustnosti nízkomolekulárních látek skrze PLA filmy zabývá i tato diplomová práce.

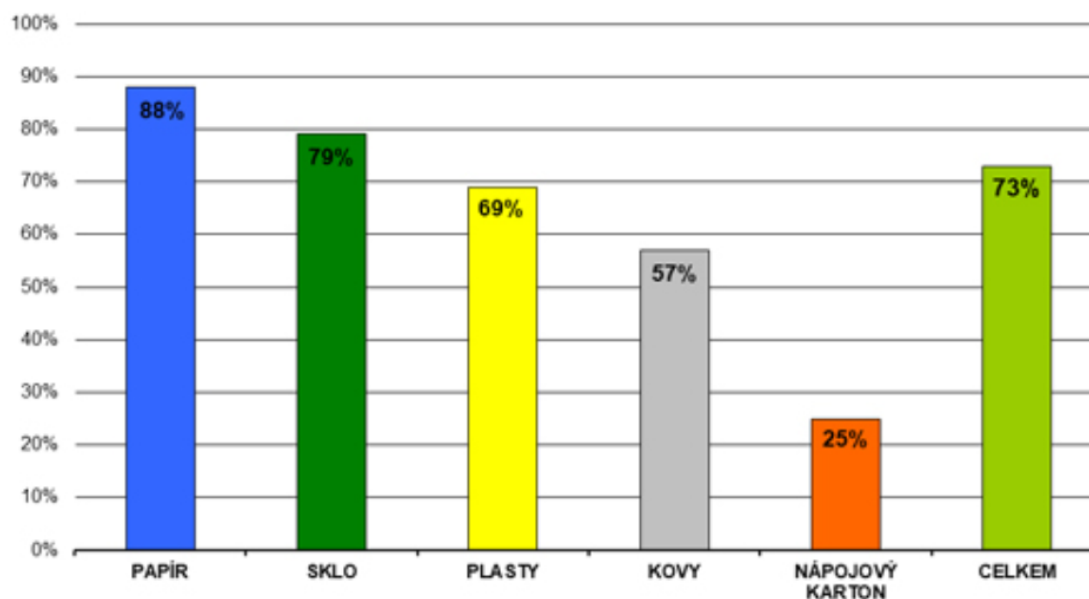
## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 BIOPOLYMERY JAKO OBALOVÝ MATERIÁL

Plasty jsou skupina materiálů, jejichž spotřeba od konce 30. let strmě stoupá a stále se nalézají nové oblasti pro jejich využití. Dnes již velmi tradiční aplikaci představují obalové materiály. V současné době plastové obaly představují až 40 % spotřeby všech plastů na území Evropy. [4] Svě vysoké postavení si v této aplikační sféře vybuodovali zejména díky vysoké odolnosti, plasticitě, nízkým nákladům na produkci, mechanické flexibilitě, rozmanitosti tvarů, nízké hmotnosti atd. [5] Plasty jsou však na rozdíl od tradičnějších obalových materiálů, skla a kovů, propustné pro nízkomolekulární látky (plyny, páry), což je problematické zejména s ohledem na aplikace v obalovém průmyslu. Dalším úskalím je také možná migrace nežádoucích složek z obalu do jeho obsahu, což vyústí v kontaminaci produktu určeného ke konzumaci. Ovšem i navzdory těmto nedostatkům, zabírají syntetické polymery v současnosti majoritní postavení napříč obalovými materiály. [6]

Na druhou stranu, je použití syntetických plastů jako obalového materiálu, vykoupeno jejich značným rozšířením do životního prostředí, kde se kumulují a v mikrometrických rozměrech pak putují potravinovým řetězcem zpět. [5] A k tomu bohužel dochází i přesto, že technologie recyklace plastů jsou již dnes poměrně na vysoké úrovni. V první řadě je možno využít mechanickou cestu recyklace, kdy je plastový odpad roztaven a klasickými plastikářskými technologiemi přeformován do podoby nového výrobku. Další možností je chemická cesta, při níž je materiál řízeně degradován za účelem získání uhlovodíků jako výchozích surovin pro výrobu nových polymerů, paliv či rozpouštědel. Poslední eventualitou redukce velkých objemů polymerních odpadů je spalování [7], které ovšem vede k produkci skleníkového plynu – oxidu uhličitého, v důsledku čehož pak dochází ke zvyšování teploty zemského povrchu. [5]

Navzdory nastíněným možnostem recyklace, stále velké procento plastových odpadů z obalů končí na skládkách. Na základě statických dat společnosti EKO-KOM, která se zabývá zpětným odběrem obalů, vyplývá, že v systému této společnosti bylo v roce 2019 v České republice recyklováno 69 % odpadních obalů z plastů (Obr. 1). [8] Oproti roku 2010 můžeme pozorovat nárůst o více než 15 %, kdy byla míra sběru a recyklace u této komodity 53 %, [7] což značí, že se ČR ubírá dobrým směrem. Stále však více než třetina opětovně využitelných plastových odpadů končí na skládkách a dochází tak k plýtvání surovin a již zmiňované ekologické hrozbě.



Obr. 1: Dosažená míra recyklace a využití odpadů z obalů za rok 2019 [8]

Proto se zejména v posledních 20-ti letech, v důsledku akumulace plastového odpadu a rozšíření povědomí o globálním oteplování spojeným s klimatickými změnami, [9] stále více objevuje trend nahradit polymery na bázi ropy obnovitelnými zdroji z biomasy, které jednak sníží spotřebu a naši enormní závislost na ropě, ale také se s nimi po skončení jejich životnosti snadněji zachází (např. kompostování). Dalším benefitem, který tyto materiály přinášejí, je rovněž výrazné přispění ke snížení uhlíkové stopy. [4]

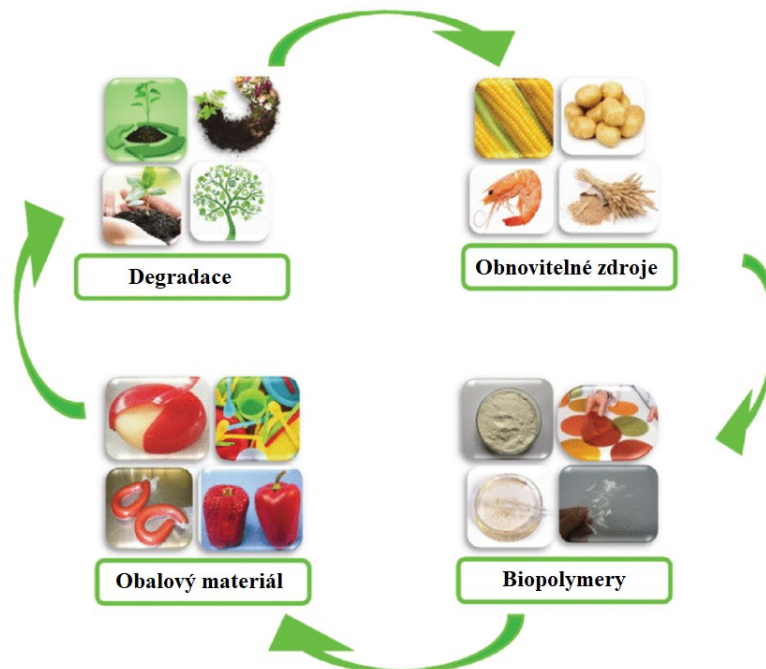
## 1.1 Biologicky odbouratelné polymery

Jak již bylo naznačeno výše, obavy o životní prostředí znečištěné nadměrným používáním petrochemických polymerů, způsobily rostoucí zájem o biodegradabilní polymery, o čemž svědčí i počet nedávno publikovaných článků a patentů týkajících se biopolymerů. Biologicky odbouratelné polymery byly vytvořeny jako slibná třída materiálů, které mají potenciál nahradit nerozložitelné syntetické polymery. Šetrnost k životnímu prostředí, biologická odbouratelnost či biokompatibilita, to jsou jen některé z jejich předností. Kromě toho vykazují i další zajímavé vlastnosti, mezi které patří např. netoxičita, bezpečnost pro orální spotřebu nebo také jejich poměrně dobrá dostupnost. [10]

Myšlenka biologicky odbouratelných polymerů z obnovitelných zdrojů vychází z potřeby uzavřít přirozený cyklus hmoty, který je schematicky zobrazen na Obr. 2. Termín biopolymer pak můžeme definovat jako materiál složený z monomerních jednotek odvozených z biologických systémů či živých organismů. Obecně se jedná o opakující se

jednotky cukrů, aminokyselin nebo fermentační produkty (alifatické polyestery) ze zemědělských odpadů, obsahující různé vedlejší skupiny, což přispívá k jejich funkčnosti.

[11]



Obr. 2: Životní cyklus obalových materiálů z biopolymerů [12]

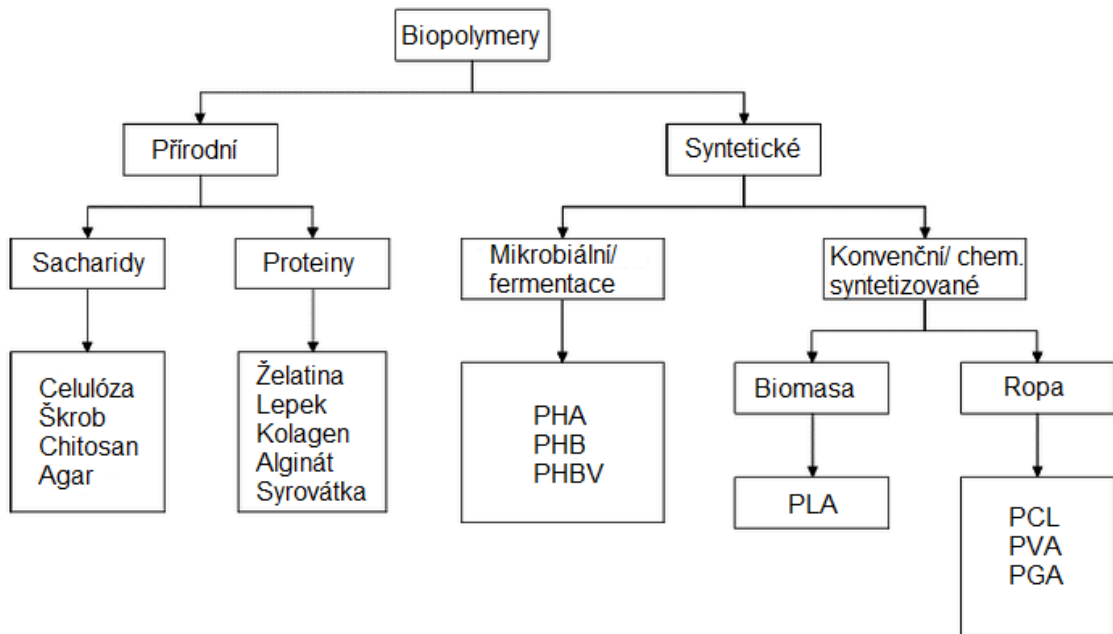
Aplikační spektrum biopolymerů je velmi široké. Uplatňují se v oblastech jako je kosmetika, biomedicína, biopaliva nebo jako, v poslední době stále více rozšířené, obalové materiály, ať už ve formě povlaků nebo filmů. Pro povlaky je typické formování přímo na povrchu potravinářských výrobků, zatímco filmy jsou struktury, které byly vytvořeny samostatně, např. v podobě pytlů, fólií, nádob atd. a teprve po jejich výrobě se dostávají do kontaktu s jejich obsahem. [10, 12]

### 1.1.1 Dělení biopolymerů

Pokud se mluví o biologicky rozložitelných materiálech (obnovitelných i neobnovitelných), obvykle uvažujeme tři hlavní skupiny (schematicky vyjádřené na Obr. 3):

- 1) Polymery extrahované přímo z biomasy, což jsou polysacharidy (chitosan, škrob, celulóza atd.) a bílkoviny (kaseináty, sójový či syrovátkový protein, lepek, zein atd.)
- 2) Syntetické polymery, jejichž monomery mají původ v biomase (kyselina polymléčná) či petrochemických surovinách (polyvinylalkohol, polykaprolaktony)

- 3) Polymery produkované přírodními nebo geneticky modifikovanými organismy (polyhydroxyalkanoáty, bakteriální celulóza) [4]



Obr. 3: Klasifikace biopolymerů [13]

Biologicky odbouratelné polymery syntetizované z obnovitelných zdrojů jsou materiály, které na rozdíl od např. celulózy nebo sóji, nelze získat přímo z přírody, ale lze je vyrobit lidským zásahem z přirozeně se vyskytujících biologických zdrojů. Nejdůležitějšími polymery v této kategorii jsou kyselina polymléčná (PLA) a polyhydroxybutyrát (PHB), které jsou v posledních dvou dekadách předmětem mnoha výzkumných činností. [14] Jedná se o udržitelné alternativy k polymerům na bázi ropy, které jsou netoxické, a na jejich výrobu je spotřebováno méně energie, čímž přispívají k redukci emisí skleníkových plynů. Tyto materiály nacházejí uplatnění v obalovém průmyslu, biomedicíně či zemědělství. Jejich široké využití však omezují nedostatečné bariérové vlastnosti, křehkost, horší tahové vlastnosti anebo nízké rychlosti krystalizace těchto polymerů. [15]

### 1.1.2 Kyselina polymléčná pro obalový průmysl

V současné době je kyselina polymléčná jedním z nejčastěji využívaných biodegradabilních materiálů nahrazující polymery na bázi ropy, využívaná také jako obalový materiál. [16] Svou popularitu si tento biologicky odbouratelný plast získal díky vynikající transparentnosti a snadné zpracovatelnosti ve srovnání s ostatními polymery z této kategorie. V současnosti je PLA i ekonomicky přijatelná náhrada plastů z fosilních paliv získaná

z obnovitelných zdrojů, zejména cukru a škrobu. Setkat se s ní můžeme např. u jednorázového spotřebního zboží (přibory, talíře, slámky na pití), tašek a jiných obalových výrobků. [17] Ovšem kromě schopnosti biologického rozkladu, PLA vykazuje i řadu negativních vlastností, které značně omezují její praktické využití.

#### ***1.1.2.1 Aplikační a zpracovatelské limitace PLA***

V aplikační sféře je důležité, aby polymer vykazoval i určité fyzikální vlastnosti, které jsou determinovány zamýšlenou aplikací. V případě použití fólií jako obalového materiálu, požadovaná kritéria zahrnují například dostatečné prodloužení, potiskovatelnost, nepropustnost pro kapaliny, teplotní stabilitu atd. [18]

Nejvýznamnější restrikcí v případě PLA jsou horší mechanické vlastnosti. Jmenovitě se jedná o křehkost a nízké prodloužení při přetržení. Dalším omezením kyseliny polymléčné je nízká houževnatost, která výrazně limituje její použití v obalovém průmyslu či biomedicíně. [16] Mezi další vlastnosti PLA, které jsou často pro aplikaci obalů nevyhovující, patří nízká odolnost vůči rozpouštědlům (např. vodě), nízká bariéra vůči plynům či neuspokojivá tepelná stabilita. [5] Problematická je také pomalá rychlost degradace, které je závislá na krystalinitě, molekulové hmotnosti, distribuci molekulární hmotnosti a rychlosti prostupu vody polymerem. [16] Kyselina polymléčná je sice biologicky odbouratelná, ale až při teplotách nad  $T_g$  (45 – 55 °C), kterých dosahujeme pouze v kompostovacím médiu. [19]

#### ***1.1.2.2 Bariérové vlastnosti PLA***

Bariérové vlastnosti polymeru mají pro obalovaný obsah zásadní význam a to zejména u potravin. Běžně se setkáváme s velkým množstvím potravinářských produktů citlivých na oxidaci. Abychom ji dokázali předejít, jsou žádoucí obaly se sníženou propustností pro kyslík. Na druhou stranu voděodolnost je také důležitá, zejména u materiálů určených pro přímý styk s potravinami obsahující vysoké procento vody, kdy udržení vlhkosti v potravine docílíme její delší trvanlivosti. Voděodolnost obalu hraje také roli u výrobků, které jsou skladovány nebo přepravovány za podmínek vysoké vlhkosti. Bariérové vlastnosti kyseliny polymléčné jsou zejména určeny podílem krystalické fáze. Obecně PLA vykazuje špatné chování z hlediska propustnosti vodní páry a špatnou bariéru proti kyslíku, která se po přidavku změkčovadla ještě sníží. Ovšem plastifikace PLA je kvůli špatné tažnosti polymeru nezbytná. [17]



### 1.1.3 Biodegradace

Za biologicky odbouratelné polymery obvykle považujeme ty, které podléhají mikrobiálně indukované degradaci, tj. štěpení řetězce. Biodegradační reakce jsou obvykle katalyzovány enzymy a probíhají ve vodném prostředí. Obecně jsou citlivé na působení hydrolytických enzymů mikroorganismů přírodní makromolekuly obsahující hydrolyzovatelné vazby, jako jsou bílkoviny, celulóza a škrob. [18]

Avšak i několik uměle vyrobených polymerů je řazeno do kategorie biologicky odbouratelných. Jejich biologickou rozložitelnost do značné míry ovlivňuje jejich hydrofilní charakter. Obecným pravidlem je, že polární polymery jsou snadněji biologicky odbouratelné. [18] Kinetika biodegradace tedy závisí na typu použitého polymeru (molekulové hmotnosti, struktuře, krystalinitě) a také na použitých přísadách (např. změkčovadla, plniva atd.). [19]

Proces rozkládání biomateriálů je započat působením mikrobů, jako jsou houby a bakterie, přítomných v místech likvidace odpadu. Tyto mikroorganismy fungují efektivně při teplotě 20 – 60 °C. Dalším předpokladem pro úspěšný rozklad je vhodné úložiště odpadu, které bude disponovat přiměřeným obsahem vlhkosti, přístupem kyslíku, minerálními živinami a také vhodnou hodnotou pH odpovídající mírně kyselému či neutrálnímu prostředí. [3]

Biodegradace probíhá v několika fázích. Prvně dochází vlivem enzymatického působení k rozštěpení vazeb spojujících jednotlivé molekuly v polymerním řetězci. Na to navazuje rozpad separovaných molekul postupnou enzymatickou disimilací. Tyto molekuly jsou již pak dostatečně krátké, mají nízkou molekulovou hmotnost na to, aby mohly být bakteriemi nebo houbami odbourány. [3]

## 1.2 Požadavky na biopolymerní filmy pro balení potravin

Hlavní rolí obalů je ochrana potravin před znehodnocením mikrobiální kontaminací, fyzickým poškozením nebo biochemickými reakcemi. Obaly také poskytují snadnou manipulaci, efektivitu skladování, atraktivitu a také jsou nositeli informací o daném produktu. [20]

Aby mohl být materiál využíván jako obal potravinářských výrobků, musí splňovat několik kritérií:

- Schválený pro přímý kontakt s potravinami
- Certifikace kompostovatelnosti

- Bariérové vlastnosti (permeabilita pro vodní páru, kyslík a oxid uhličitý)
- Fyzikálně-mechanické vlastnosti (transparentnost, barevná stálost, antistatické vlastnosti)
- Charakteristické hodnoty mechanických vlastností pro filmy
- Zpracovatelské vlastnosti filmů
- Ekonomické aspekty [21]

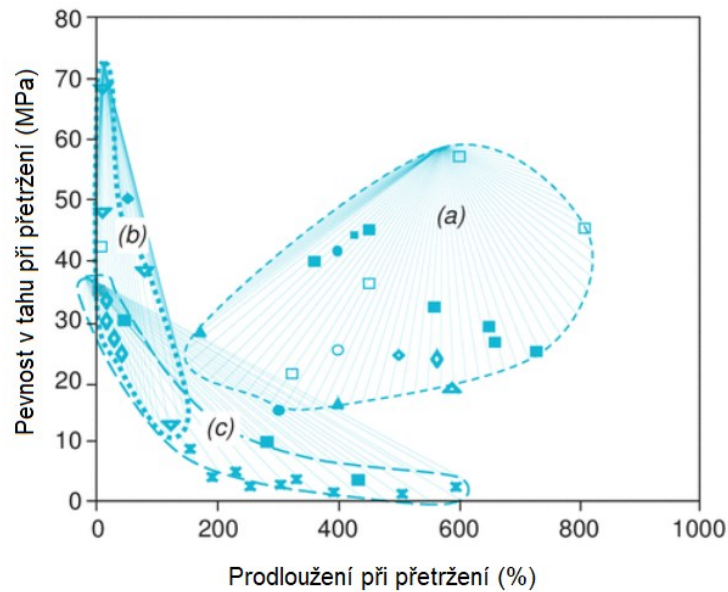
Je všeobecně známo, že tepelné, mechanické, optické a bariérové vlastnosti polymeru podmiňují jeho použití v oblasti balení potravin. Tyto parametry jsou závislé na typu a také struktuře daného materiálu. Má se za to, že krystalinita polymeru vykazuje silný vliv na pevnost, transparentnost a také vyšší krystalický podíl představuje jakousi bariéru vůči plynům i vlhkosti. Vyšší stupeň krystalinity v polymerech účinně zabraňuje difuzi nízkomolekulárních látek a takový materiál pak vykazuje dobré bariérové vlastnosti. [19]

*Tab. I: Vliv rostoucí krystalinity na vybrané vlastnosti [19]*

Hustota	Roste
Pevnost v tahu	Roste
Propustnost	Klesá
Opacita	Roste
Pevnost v rázu	Klesá
Odolnost vůči roztržení	Klesá
Houževnatost	Klesá

### 1.2.1 Mechanické vlastnosti biopolymerů

Mechanické vlastnosti jsou také, obdobně jako biodegradabilita, závislé na typu polymeru a použitých přísadách. U mnoha biologicky odbouratelných polyesterů je pevnost v tahu často podobná té, jakou vykazuje polyethylen či polyethylentereftalát, ale prodloužení při přetržení je, bez vnější plastifikace, často mnohem nižší. Hydrokoloidy, které obvykle vyžadují plastifikaci (např. použitím nízkomolekulárních hydrofilních molekul, jako je glycerol, nebo amfipolárními molekulami, jako jsou deriváty mastných kyselin), vykazují nižší pevnost v tahu a jejich prodloužení závisí hlavně na obsahu změkčovadla. Mechanické vlastnosti různých biologicky odbouratelných polymerů jsou zobrazeny na Obr. 4. Z uvedeného obrázku vyplývá, že syntetické materiály poskytují dobré mechanické vlastnosti (vysoká pevnost v tahu a vysoké prodloužení), zatímco bioplasty mikrobiálního či rostlinného/živočišného původu, jsou buď vysoce deformovatelné, nebo mají vysoké pevnosti, ale ne obojí zároveň. [19]



Obr. 4: Mechanické vlastnosti různých materiálů (a... syntetické materiály; b... biologické odbouratelné materiály mikrobiálního původu; c... biologické odbouratelné materiály rostlinného a živočišného původu) [19]

### 1.2.2 Prostup vodní páry biopolymerními filmy

Díky svým relativně nízkým bariérovým vlastnostem proti vodní páře, lze biopolymery použít jako ochrannou bariéru omezující vstup vlhkosti pouze v případě krátkodobých aplikací. Na druhou stranu mohou být zajímavé pro mnoho aplikací, kde je vyžadována vysoká propustnost vodní páry, např. v případě balení s upravenou atmosférou čerstvých, minimálně zpracovaných nebo kvašených potravin (ryby, maso, ovoce, zeleniny a sýry). [19]

### 1.2.3 Výměna plynů

Materiály na bázi „agropolymerů“ mají v suchých podmínkách působivé bariérové vlastnosti proti plynům, zejména proti kyslíku. Například propustnost kyslíku u filmu z pšeničného lepku byla 800krát nižší než u nízkohustotního polyethylenu a dvakrát nižší než u polyamidu 6, jenž je znám pro svou vysokou bariéru proti kyslíku. Ovšem vzrůstající aktivita vody podporuje jak difuzivitu plynů (kvůli zvýšení mobility hydrofilního makromolekulárního řetězce), tak rozpustnost plynů (v důsledku bobtnání matrice vodou), což vede k prudkému zvýšení propustnosti pro plyn. U oxidu uhličitého je pak prudké zvýšení propustnosti daleko výraznější než u propustnosti pro kyslík. Koeficient selektivity mezi oxidem uhličitým a kyslíkem je, v případě biopolymerních filmů, velmi citlivý na vlhkost a teplotu, kdežto koeficient selektivity pro syntetické polymery zůstává relativně

konstantní. To lze vysvětlit rozdílnou rozpustností těchto plynů ve vodě (např. oxid uhličitý je velmi rozpustný), ale také specifickými interakcemi mezi oxidem uhličitým a polymerem plastifikovaným vodou. Velmi vysoká selektivita plynů je zvláště zajímavá pro balení sýrů v modifikované atmosféře (pro řízení množení mikroflóry) a čerstvého ovoce, zeleniny (pro řízení tzv. rychlosti dýchání). [19]

## 2 BARIÉROVÉ VLASTNOSTI BIOPOLYMERNÍCH OBALŮ

Kromě tradičních materiálů jako je např. sklo či keramika, se v obalovém průmyslu v současnosti nejčastěji používají polymery. Polymery mají ve srovnání s tradičními materiály, jako jsou kovy, slitiny či keramika, určitá omezení. Problematický je např. jejich nízký tepelný odpor či propustnost, která způsobuje řadu problémů v aplikacích, kde je vyžadována nízká hodnota propustnosti pro různé plynná média, ideálně nepropustnost. V praxi se často používá termín „vysoká bariéra“ pro materiály s nízkou či velmi nízkou propustností pro chemické substance s nízkou molekulovou hmotností, jako jsou plyny a páry, a je bezpochyby vysoce žádoucí vlastností biopolymerních materiálů nacházejících uplatnění v obalových aplikacích. [6] Bariérové vlastnosti výrazně ovlivňuje struktura polymeru. Obecně platí, že nepolární polymery představují výbornou bariérou pro vodu a špatnou pro plyny. Zatímco polymery obsahující polární skupiny vytvářejí výbornou bariérou pro plyny a naopak špatnou pro vodu. [22]

### 2.1 Přenos hmoty skrze obalové materiály

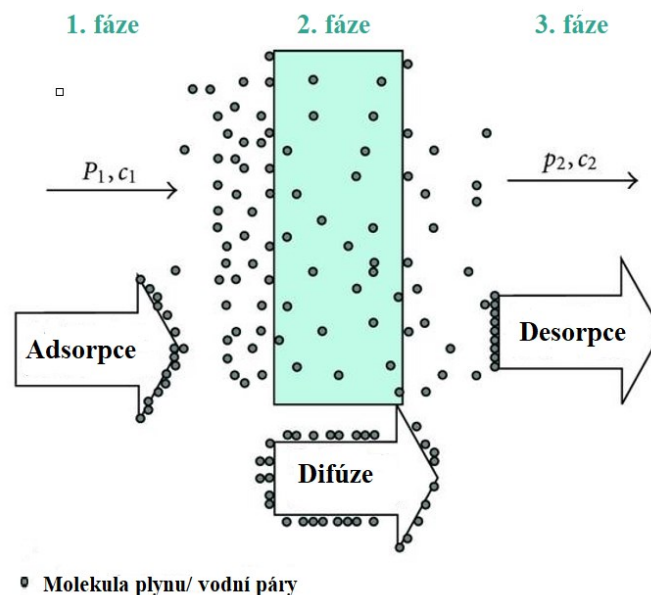
Jako důsledek toho, že polymerní materiály nejsou zcela inertní, dochází v aplikacích, jakou je právě balení potravin, k přenosu hmoty mezi obaly a potravinou nebo atmosférou. Typickými procesy vyskytujícími se u potravinářských obalů jsou permeace, sorpce a migrace, uskutečňující se pro mnoho druhů molekul. Tyto procesy pak mají dopad na kvalitu a bezpečnost obsahu obalu a to zejména u potravin. V důsledku procesů přenosů hmoty může dojít ke ztrátě specifických chemických sloučenin z potraviny (aroma, chuť,...) nebo naopak přijetí nežádoucích látek potravinou (pachy, aditiva obsažená v obalovém materiálu), což se negativně projeví chemickými, výživovými nebo senzorickými změnami. [23]

Přenos hmoty u semikrystalických polymeru ovlivňuje několik faktorů, které především souvisí s povahou daného polymeru. Jedná se o podíl krystalické fáze, volný objem v amorfní fázi, orientaci makromolekul, kohezní a adhezní síly. Dalším faktorem podílejícím se na transferu molekul, je také okolní prostředí (teplota, pH, relativní vlhkost). [23]

#### 2.1.1 Permeace (propustnost)

Permeace vodní páry a plynů, běžně vyskytující se v okolní atmosféře, je klíčovým faktorem ovlivňujícím trvanlivost potravin, která může být výrazně snížena v důsledku mikrobiálního růstu nebo oxidace vitamínů a esenciálních mastných kyselin. [23]

Mechanismus propustnosti plynu a vodní páry skrz polymerní film sestává ze tří fází. V první fázi probíhá adsorpce plynu nebo páry na povrch polymerního filmu. Zde je vyšší parciální tlak permeantu. V druhé fázi nastává difúze plynu nebo páry skrz polymerní film. V poslední fázi dochází k desorpci permeantu ze strany polymerního filmu, kde je nízký parciální tlak plynu a páry (Obr. 5). Závislost mezi koncentračním gradientem a rychlostí difúzního toku vyjadřuje 1. Fickův zákon. [22]

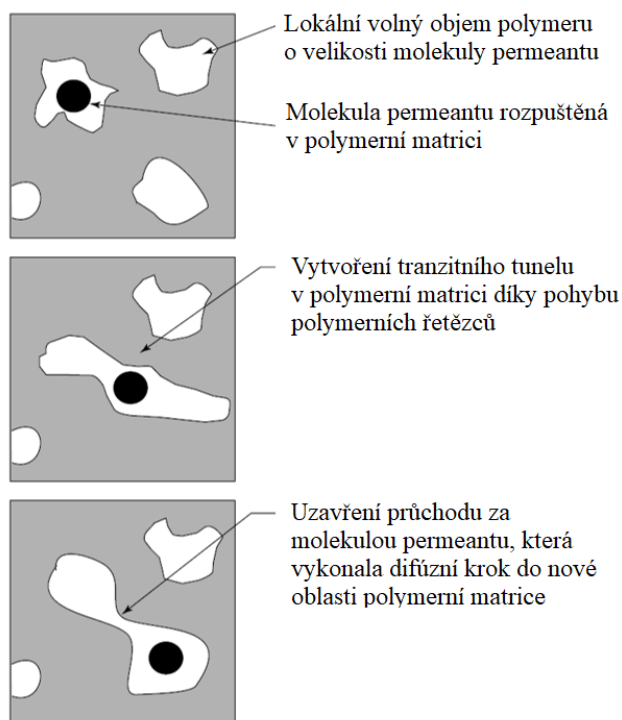


Obr. 5: Permeace molekul plynů/ vodní páry [22]

Sorpce je termín, který zahrnuje jak adsorpční, tak absorpční jevy, které je někdy obtížné navzájem od sebe odlišit. Adsorpce je proces, ve kterém se molekuly adsorbátu z potraviny, jako je aroma, vůně nebo barvicí sloučeniny, přenesou do polymerního obalového materiálu. Příkladem mohou být aromatické sloučeniny kávy nebo oxid uhličitý ze sycených nápojů. Když adsorbát pronikne do povrchové vrstvy a vstupuje do objemové struktury polymeru, mluvíme o absorpci. Sorpce a její opak desorpce určuje afinitu dané látky pro dvě média, se kterými přichází do styku. Afinitu látky pro materiál lze vyjádřit pomocí koeficientu rozpustnosti. [23]

Difúze je pohyb látek způsobený koncentračním rozdílem působícím jako hnací síla. Obvykle se jedná o nejpomalejší proces, a proto je průběh přenosu hmoty určen právě hodnotou difuzivity (difúzním koeficientem). Difuzivita je měřítkem toho, jak dobře sloučenina difunduje v médiu. Difúze je rozhodující pro propustnost plynů, pro přenos vlhkosti je nezbytná sorpce i difúze. Zatímco permeace vodní páry skrze polymerní filmy je

řízena tlaky par a koncentračními gradienty na obou površích obalu, propustnost plynu je obecně dána kombinací difúze a rozpustnosti molekul plynu v dutinách přítomných mezi segmenty polymerních řetězců. [23] Mechanismus transferu molekul plynu skrze polymerní matici, je podrobněji popsán na Obr. 6.



Obr. 6: Mechanismus prostupu plynů polymerní maticí [22]

### 2.1.2 Migrace

Pojmem migrace označujeme přenos látek původně přítomných v plastových materiálech do zabaleného výrobku. Migrace je ve skutečnosti difúze látek z oblasti s vyšší koncentrací, jako je obalová vrstva v kontaktu s potravinami, do oblasti s nižší koncentrací, obvykle povrch jídla. Fenomén migrace nicméně může být obousměrný, tj. z obalu do potravin nebo z potravin do obalů. Migrace nežádoucích molekul, jako jsou např. chemická aditiva nebo zbytky monomerů, mohou být při dlouhodobé expozici potenciálně toxické pro lidské zdraví a jejich přenos od obalu směrem k potravíně by měl být kontrolován. Je však třeba zdůraznit, že migrační jevy mohou být přínosem pro vývoj aktivních materiálů, které jsou označovány jako nová generace potravinářských obalů. Strategie aktivního balení je založena na přidávání přísad (antimikrobiální látky, antioxidanty, vitamíny atd.) do obalového materiálu, namísto přímého zakomponování účinných látek do potravin, jejichž pomalé uvolňování z obalu zajistí zpomalení procesů degradace potravin. [23]

### 2.1.3 Bariérové vlastnosti

Obaly hrají klíčovou roli při ochraně potravin před kyslíkem, a proto je jejich propustnost pro tento plyn zásadním kritériem pro posouzení, zda je daný materiál vhodný pro zamýšlenou aplikaci. Kyslík je hlavním faktorem ovlivňujícím organoleptické a nutriční vlastnosti, způsobující degradaci potravin díky oxidaci vitamínů, pigmentů, lipidů, bílkovin atd. Podílí se také na mikrobiálním rozvoji a zrání čerstvých produktů, jako je ovoce nebo zelenina, fermentované sýry. Dalším sledovaným parametrem při balení mnoha potravin, je schopnost obalu odolávat vodě. Důležité je to zejména z hlediska zachování struktury potravin (křupavost, měkkost, pevnost atd.), regulace vzniku a působení patogenních organismů. [23]

Bariérové vlastnosti proti kyslíku a vodní páře jsou tedy dva hlavní parametry studované v souvislosti s potravinářskými obaly, neboť jejich přenos z interního nebo externího prostoru prostřednictvím polymerní stěny, má za následek kontinuální změny kvality a trvanlivosti dané potravin. [23]

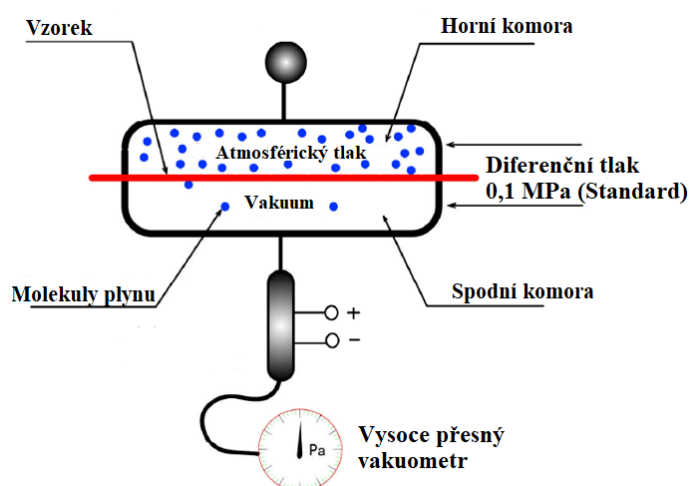
## 2.2 Měření bariérových vlastností

Techniky pro měření přenosu hmoty za kontrolovaných podmínek můžeme rozdělit na přímé, u nichž se sleduje změna tlaku (popř. jiné fyzikální veličiny, např. hmotnosti) a nepřímé, za použití indikátoru propustnosti (např. chemická reakce). Jednotlivé metody se ještě dále liší dle třídy měřené veličiny: lehké plyny, vodní páry, ochucovadla, aroma. [22]

### 2.2.1 Měření propustnosti pro kyslík

Plynopropustnost je zpravidla měřena jako objemové množství plynu ( $\text{cm}^3$ ) propuštěné jednotkovou plochou ( $\text{m}^2$ ), přes určitou tloušťku materiálu, za jednotku času (1 den), při rozdílu parciálního tlaku par plynu (1 bar). [22] Zařízení pro měření plynopropustnosti je schematicky vyjádřeno na Obr. 7.





Obr. 7: Schématické znázornění zařízení pro měření plynopropustnosti [22]

Proces difúze kyslíku lze hodnotit na základě rychlosti prostupu molekul plynu vztažené na tloušťku obalového materiálu tzv. OTR (Oxygen transmission rate,  $\text{cm}^3 \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}$ ), což udává objemový průtok kyslíku jednotkou plochy membrány o dané tloušťce. Další možností vyjádření je použití koeficientu propustnosti pro kyslík tzv. OPC (Oxygen permeability coefficient,  $\text{kg} \cdot \text{mm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ), což vyjadřuje množství kyslíku, které proniká jednotkou plochy testovaného materiálu za určitý čas. [23]

### 2.2.2 Měření propustnosti pro vodní páry

Přenos vodní páry skrze potravinářské obaly musí být co nejnižší, aby bylo co nejvíce zabráněno kontaktu vlhkosti s potravinou. Bariérové vlastnosti polymerního filmu proti vlhkosti jsou obvykle vyjádřeny veličinou WVTR (Water vapour transmission rate), což je množství vodní páry, které prostupuje jednotkou plochy za čas skrz obalový materiál. Lepším vyjádřením, ve kterém je zohledněna i tloušťka materiálu a gradient parciálního tlaku vodní páry, je veličina WVP (Water vapour permeability,  $\text{m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ). [23]

## 2.3 Propustnost syntetických a biopolymerních potravinářských filmů

Jak již bylo dříve uvedeno, biologicky odbouratelné polymery vykazují nižší bariéru proti kyslíku, obvykle o jeden nebo i více řádů horší, než je tomu v případě syntetických polymerů se stejnou aplikační oblastí. Ze syntetických polymerů svými bariérovými vlastnosti vyniká zejména PET, který vykazuje dobré bariérové vlastnosti vůči plynům, vlhkosti a také velmi dobrou bariéru proti aromatům a kontaminantům. [23] Mezi další významné syntetické polymerní bariérové materiály řadíme např. kopolymery ethylen-vinylalkoholu nebo

polyvinylidenchlorid. [24] Srovnání bariérových vlastností syntetických a biopolymerních materiálů využívaných jako obalový materiál potravin, ukazuje následující tabulka (Tab. II).

Tab. II: Hodnoty propustnosti pro vodu (při 38 °C, 90% RH) a propustnosti pro kyslík (při 23 °C) pro polymery využívané jako obalové materiály potravin [6]

Materiál	Propustnost pro vodu ( $10^{18} \text{ *kg*m/m}^2\text{*s*Pa}$ )	Propustnost pro kyslík ( $10^{21} \text{ *m}^3\text{*m/m}^2\text{*s*Pa}$ )	
		0% rel. vlhkost	75% rel. vlhkost
PVOH	485 000	0,17	900
EVOH	17 000	0,77	91
PAN	2420	1,9	-
PVDC	30,53	4,5	-
PA6	20 600	52	225
Amorfní PA	2420	83	60
PET	2300	135	-
PP	726	6750	-
PC	19 400	10 500	-
LDPE	1200	21 500	-
PET/PVDC	170	17,5	-
PA/PVDC	160	18,2	-
PP/PVDC	43	25	-
PET/AlO <sub>x</sub> /PE	21	7	15
PET/SiO <sub>x</sub> /PE	16	4,9	-
PA/SiO <sub>x</sub> /PE	32	7,7	-
PP/SiO <sub>x</sub> /PE	13	81	-
PLA	12 600	2250	2209
PHB	1689	230	5100
PHBV	6900	1590	3010
PCL	26 600	1960	7850

### 3 MODIFIKACE BARIÉROVÝCH VLASTNOSTÍ BIOPOLYMERNÍCH FILMŮ Z KYSELINY POLYMLÉČNÉ

Uvedení biologicky založených a odbouratelných polymerů na trh obalových materiálů, vedlo k potřebě vytvoření nových strategií pro zlepšení jejich vlastností. [23] Hlavní omezení těchto materiálů, směrem k širšímu použití, jak již bylo zmíněno výše, je jejich relativně nízká tepelná a mechanická odolnost či propustnost pro plyny a vodní páru. [25] Nejčastější možností vedoucí ke zlepšení bariérových vlastností biopolymerů, je např. vytvoření směsí nebo vícevrstvých systémů, eventuálně kompozitů či nanokompozitů. [23]

#### 3.1 Směsi PLA/PHB

Obaly by neměly sloužit pouze jako nosiče informací pro spotřebitele, ale měly by poskytovat také ochranu jejich obsahu před vodou, světlem nebo oxidačními procesy. [26] Vzhledem k tomu, že je počet biologicky odbouratelných polymerů omezený, je často obtížné nebo dokonce nemožné vybrat jediný polymer, který splňuje všechna výkonnostní kritéria. Praktickou ukázkou tohoto problému, je fakt, že polymery, které mají vysokou teplotu skelného přechodu, je obtížné zpracovat do podoby fólie nebo jsou příliš křehké pro použití jako obalový materiál. Naproti tomu, polymery s nízkou teplotou skelného přechodu vykazují nízké teploty měknutí a tavení. [18] Proto je nutné, pro optimální skladbu vlastností obalových materiálů, přistoupit buďto ke kombinaci polymerů, nebo míchání polymerů s dalšími aditivy. Jednou z možností je vytvoření směsi dvou biologicky odbouratelných polymerů – kyseliny polyléčné (PLA) a polyhydroxybutyrátu (PHB).

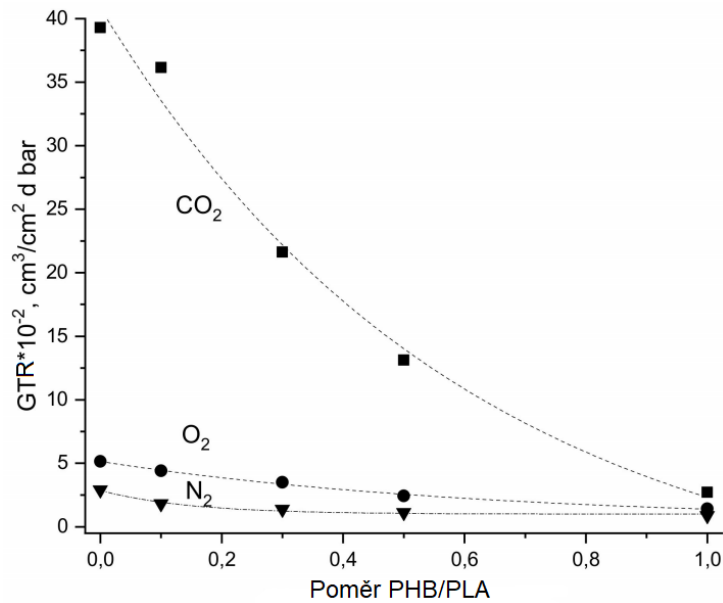
Je všeobecně známo, že krystalická fáze má zásadní vliv na mechanické a permeační vlastnosti. Z tohoto důvodu se regulace vlastností PLA ubírá zejména skrze modifikaci její krystalinity. Za nejsnadnější způsob zvýšení krystality, snížení permeace, se považuje míchání matrice PLA s vysoce krystalickým polymerem např. polyhydroxybutyrátem, který patří také do skupiny biologicky odbouratelných polymerů, tak aby byla zachována biologická rozložitelnost obalů. [26]

PHB je materiál produkovaný mikroorganismy fermentací obnovitelných uhlovodíkových surovin, zpracovatelný z taveniny. Jedná se o biologicky rozložitelný a biokompatibilní polymer, což z něj činí perspektivní alternativu k fosilním termoplastům. [27] Typicky je PHB vysoce krystalický termoplast s velmi nízkou propustností vodní páry, která je blízká propustnosti LDPE [20], na druhou stranu ostatní bariérové vlastnosti proti plynům jsou

obecně u polyhydroxyalkanoátů nízké. [28] PHB a jeho deriváty se zpracovávají jako běžné komoditní plasty a používají se především jako obalové materiály. [20] Další typickou aplikací PHB je jednorázové nádobí (talíře, příbory...). Jeho zvlákněním se připravují vlákna pro výrobu tkaných či netkaných biologicky rozložitelných textilií. Uplatnění nachází také v medicíně v podobě šicích nití či různých implantátů. [27]

PLA i PHB jsou semikrystalické materiály, které vykazují vysokou pevnost a tuhost, ale nízkou lomovou houževnatost a křehké chování při pokojové teplotě, což výrazně omezuje jejich použití. Křehkost těchto materiálu je připisována vysoké teplotě skelného přechodu, vysokému stupni krystalizace a relativně velkým sférolitům u PHB. U PLA můžeme pozorovat lepší mechanické chování, kdežto PHB vykazuje zase lepší bariérové vlastnosti. Z výše popsanych důvodů navrhlo několik autorů smíchání PLA a PHB, jako účinnou strategii pro překonání negativních vlastností těchto čistých polymerů. Obecně směsi PLA/PHB vykazují lepší bariérové vlastnosti než čisté PLA, ale stále relativně nízké napětí při přetržení (zlepšení nižší než 1%), což často vyžaduje přidavek dalších aditiv. [29]

Fenoménem transportu plynu a dynamiky polymerů u PLA/PHB filmů, s potenciálním uplatněním jako obalový materiál, se zabýval tým Valentiny Siracusové. Záměrem jejich studie byla výroba plně biologicky založených směsí tvořených dvěma polyestery: poly (3-hydroxybutyrátem) a kyselinou polymléčnou, které lze použít jako náhradu ropných polymerů v obalovém průmyslu. U směsí byl pozorován pokles permeace vzduchu a dalších vybraných plynů (Obr. 8), ve srovnání s čistou kyselinou polymléčnou. Důvodem je vyšší obsah nepropustné krystalické fáze, která bránila transportu plynu v důsledku zvětšení dráhy difúzního toku. Předmětem jejich výzkumu byly také teplotní závislosti permeability a difuzivity pro CO<sub>2</sub>, u nichž lze říci, že molekulární mobilita odvíjející se od teploty, jednoznačně určuje propustnost plynů. [30]



Obr. 8: Závislost rychlosti transportu plynu (GTR) na poměru PHB/PLA skrze polymerní film při teplotě 23 °C [30]

### 3.1.1 Mísitelnost směsí PLA/PHB

Vlastnosti polymerních směsí jsou do značné míry určeny stupněm mísitelnosti jednotlivých komponentů. Zejména studium krystalizačních procesů polymerních směsí představuje základní aspekt pro kontrolu morfologie a vlastností. Přítomnost dispergované polymerní složky, ať už v tavenině nebo pevném stavu, může ovlivnit strukturu a organizaci krystalických/amorfních fází, tj. celkovou morfologii a tedy i fyzikální/mechanické vlastnosti konečné směsi. Toto bude záviset na míře mísitelnosti jednotlivých složek, tj. molekulární struktúře, intermolekulárních interakcích, složení, podmínkách míchání atd. [31]

Míchání těchto dvou významných biologicky odbouratelných polyesterů bylo studováno z různých důvodů. Ve většině případů bylo zjištěno, že mísitelnost a krystalinita směsí závisí na molekulové hmotnosti, složení složek, stejně tak jako na procentu krystalické fáze v obou čistých polymerech. [32]

## 3.2 Nanokompozity

Jak již bylo dříve zmíněno, jedno z hlavních omezení limitující široké použití biopolymerních materiálů jako obalů, je jejich relativně vysoká propustnost pro malé molekuly a vlhkost, což má negativní vliv na životnost zabaleného produktu. A právě jednou

z účinných metod pro zvýšení bariérových vlastností polymerních materiálů je jejich míchání se specifickými nanočásticemi. [33]

Použití moderních nanotechnologií v potravinářství dává možnost vzniknout novým materiálům s lepšími bariérovými vlastnostmi, a tudíž i vyšší ochranou obsahu obalu během přepravy a skladování. Navíc jsou výsledné materiály z hlediska výroby, nákladů a recyklace přijatelnější než jiné, v současnosti používané systémy balení. Díky přidání nanočástic tak můžeme relativně jednoduchým postupem dosahovat požadovaných vlastností. [23] Nanokompozity jsou tvořeny zpravidla 2 – 5 hmotnostními % nanočástic, které se vyznačují extrémně vysokým aspektním poměrem, díky čemuž jsou vysoce reaktivní, ve srovnání s jejich protějšky v makroskopickém měřítku, a tak vykazují zásadně odlišné vlastnosti. [34] Propustnost pro nízkomolekulární molekuly je u nanokompozitů určena vlastnostmi nanočástic, propustností matrice, interakcemi nanočástic a matrice či orientací nanočástic. [33] Hlavním problémem týkajícím se bezpečnosti používání nanokompozitů, je migrace do potravin určených ke spotřebě, neboť je známo, že materiály, které mají průměr 300 nm nebo méně mohou být pohlceny buňkami. Z tohoto důvodu jsou pro účel balení jak potravin, tak farmaceutických či kosmetických produktů preferovány biokompatibilní nanočástice. [23]

Nanočástice lze klasifikovat podle toho, kolik jejich rozměrů je v nanoměřítku:

- 1) Izodimenzionální nanočástice (nanočástice siliky, kovů, oxidů kovů)
- 2) Nanočástice se dvěma rozměry v nanoměřítku (uhlíkové nanotrubičky, celulózo-  
nanočástice)
- 3) Nanočástice s jednou dimenzí v rozsahu nanometrů (vrstvené krystaly, vrstvené  
silikátové jíly) [23]

Nejvíce používanými nanoplňivy pro námi uvažovanou aplikační oblast, zejména díky jejich šetrnosti k životnímu prostředí, přirozené hojnosti, nízké ceně a relativně jednoduché zpracovatelnosti, jsou celulózo-  
nanokrystaly (CNCs) a vrstvené silikáty, kterým bude věnována větší pozornost, z důvodu jejich využití v experimentální části. [23]

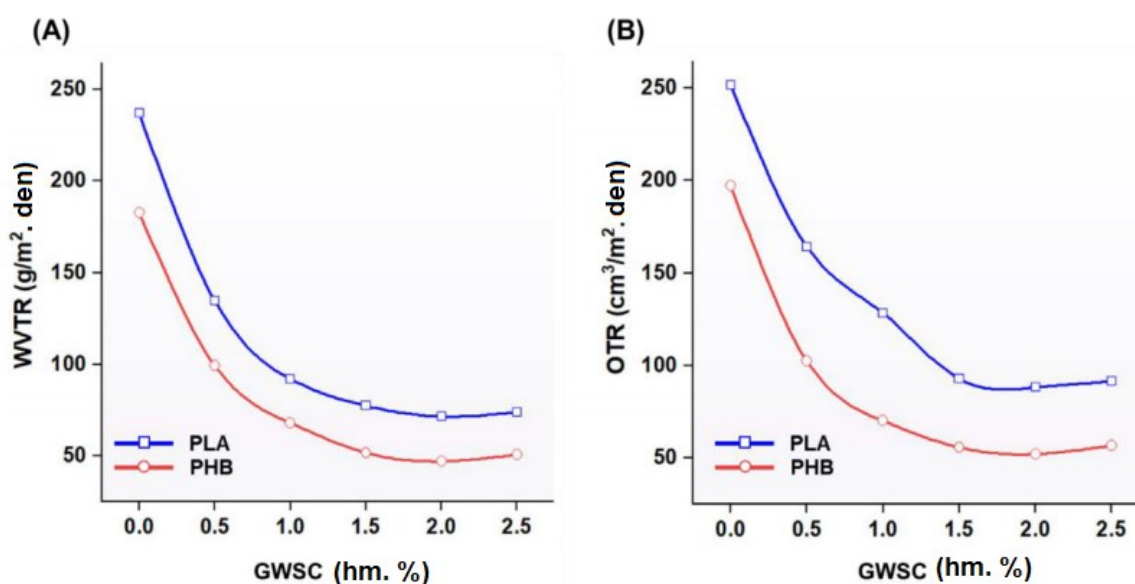
### 3.2.1 Nanočástice celulózy

Začleněním nanočástic do polymerních matic PLA a PHB se může dospět ke zlepšení jednak bariérových vlastností, ale také mechanických vlastností a tepelné stability.

Sekundárně také slouží k redukci vstupních surovin – nižší výrobní náklady a k eliminaci nákladných sekundárních procesů laminace. [26]

Příkladem může být práce španělské vědkyně Arrietové, která spolu s kolektivem zveřejnila výsledky svého výzkumu zabývajícího se fóliemi na bázi PLA/PHB/celulózy, z hlediska jejich mechanických, bariérových a dezintegračních vlastností. Co se týká bariérových vlastností, synergický efekt PHB a povrchově modifikovaných celulóзовých nanokrystalů na bariérové vlastnosti PLA byl potvrzen snížením propustnosti kyslíku a nižší smáčivostí povrchu nanokompozitů. Vysvětlit to lze tím, že díky přítomnosti PHB došlo ke zvýšení krystalinity PLA a jeho nukleační účinek zajistil snížení mobility polymerních řetězců, čímž se u směsi PLA/PHB zvýšila bariéra proti kyslíku a zároveň snížila smáčivost. [26]

Vliv celulózy na bariérové vlastnosti PLA/PHB biokompozitů, s jejich potenciálním uplatněním v biomedicíně či jako obalový materiál, je diskutován také v časopise *Materials today chemistry*. Qasim a kol., dospěli k závěru, že pevnost v tahu byla s přidavkem celulózy výrazně vylepšena ve srovnání s čistými PLA a PHB, přičemž biokompozity PHB/celulóza vykazovaly lepší bariérové vlastnosti než PLA biokompozity. Inkorporace 2 hm. % celulózy extrahované z mleté pšeničné slámy (GWSC) do PHB matrice významně snížila rychlost přenosu vodní páry (WVTR) z 182,7 na 47,2 g/m<sup>2</sup>.den, a rychlost přenosu kyslíku (OTR) z 197,3 to 52,3 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>.den (Obr. 9), což je připisováno změně krystalické struktury, kdy celulóza působila jako nukleační činidlo a díky její přítomnosti došlo ke vzniku nepropustných oblastí v polymerní matici. [15]

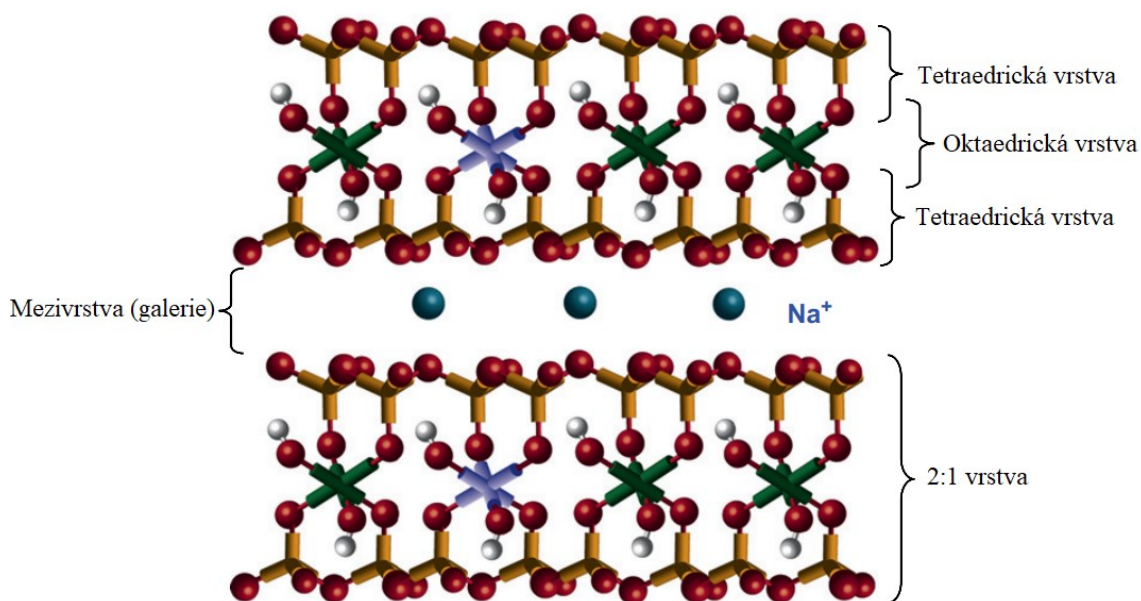


Obr. 9: (A) Rychlost přenosu vodní páry (WVTR) a (B) rychlost přenosu kyslíku (OTR) PLA a PHB biokompozitů jako funkce množství GWSC [15]

### 3.2.2 Nanojíly

Nanojíly jsou vrstvené minerální silikáty, které jsou jednou z běžných přísad pro výrobu polymerních nanokompozitů se zvýšenou pevností, modulem, houževnatostí, bariérovými vlastnostmi a menší hořlavostí. Jíly jsou hojně vyskytující se, vysoce stabilní, levná a ekologicky přijatelná nanoaditiva. [33] Nejčastěji používané jíly v oblasti nanokompozitů patří do rodiny vrstvených silikátů 2:1, nazývaných také fylosilikáty 2:1 (montmorillonit, saponit) (Tab. III, Tab. IV). Jejich struktura (Obr. 10) se skládá z vrstev složených ze dvou čtyřstěnných koordinovaných atomů křemíku sdílených s oktahedrickou vrstvou hydroxidu hlinitého nebo hořečnatého. Každá vrstva má tloušťku přibližně 1 nm a její délka se pohybuje od desítek nanometrů do více než jednoho mikronu, v závislosti na vrstevnatém křemičitanu. Stohování vrstev vede k vytvoření pravidelné Van der Waalovy mezery mezi destičkami, nazývané mezivrstva nebo galerie. V desce jílu může nastat izomorfní substituce, neboť hlinitý kationt  $\text{Al}^{3+}$  může být nahrazen  $\text{Mg}^{2+}$  nebo  $\text{Fe}^{2+}$  a hořečnatý kationt  $\text{Mg}^{2+}$  kationtem  $\text{Li}^+$ . Negativně nabitě destičky jsou vyváženy kationty kovů alkalických zemin ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  atd.) umístěnými v galeriích, což zvyšuje hydrofilní charakter jílu. Většina polymerů, zejména biopolyesterů, se považuje za organofilní sloučeniny. Aby se tedy získala lepší afinita mezi plnivem a matricí, jsou anorganické kationty umístěné uvnitř galerií ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  atd.) obecně nahrazovány amonnými nebo fosfoniovými kationty nesoucími alespoň jeden dlouhý alkylový řetězec a případně další substituované skupiny. Výsledné jíly se pak nazývají organomodifikované vrstvené silikáty OMLS, v případě montmorillonitu se označují zkratkou OMMT. Úpravou vrstveného křemičitanu je tedy možné kompatibilizovat matrici a plnivo, což ovlivní nanostrukturu materiálu a následně i vlastnosti nanokompozitů. [35]





Obr. 10: Struktura montmorillonitu sodného [36]

Tab. III: Strukturální charakteristiky hlavních vrstvených silikátů 2:1 [35]

Fylosilikáty	Mezivrstvené kationty	CEC (meq/100g)	Aspektní poměr
Hektorit	$\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	120	200-300
Montmorillonit	$\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	110	100-150
Saponit	$\text{Na}^+$ , $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$	86,6	50-60

Tab. IV: Komerční (O)MMT a jejich charakteristika [35]

Komerční jíl	Typ jílu	Typ organomodifikátoru	Koncentrace modif. (meq/100g)	Vzdálenost desek (Å)
Cloisite $\text{Na}^+$	MMT	-	-	11,7
Cloisite®15A	MMT	$\text{N}^+$ (kov) <sub>2</sub> (jíl) <sub>2</sub>	125	31,5
Cloisite®20A	MMT	$\text{N}^+$ (kov) <sub>2</sub> (jíl) <sub>2</sub>	95	24,2
Cloisite®25A	MMT	$\text{N}^+$ (kov) <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> ) (jíl)	95	18,6
Cloisite®93A	MMT	$\text{NH}^+$ (kov) (jíl) <sub>2</sub>	90	23,6
Cloisite®30B	MMT	$\text{N}^+$ (kov) (EtOH) <sub>2</sub> (jíl)	90	18,5
Nanofil®804	MMT	$\text{N}^+$ (kov)	-	18

Pozn.: Jíl ~65% C<sub>18</sub>; ~30% C<sub>16</sub>; ~5% C<sub>14</sub>

### 3.2.2.1 Příprava nanokompozitů

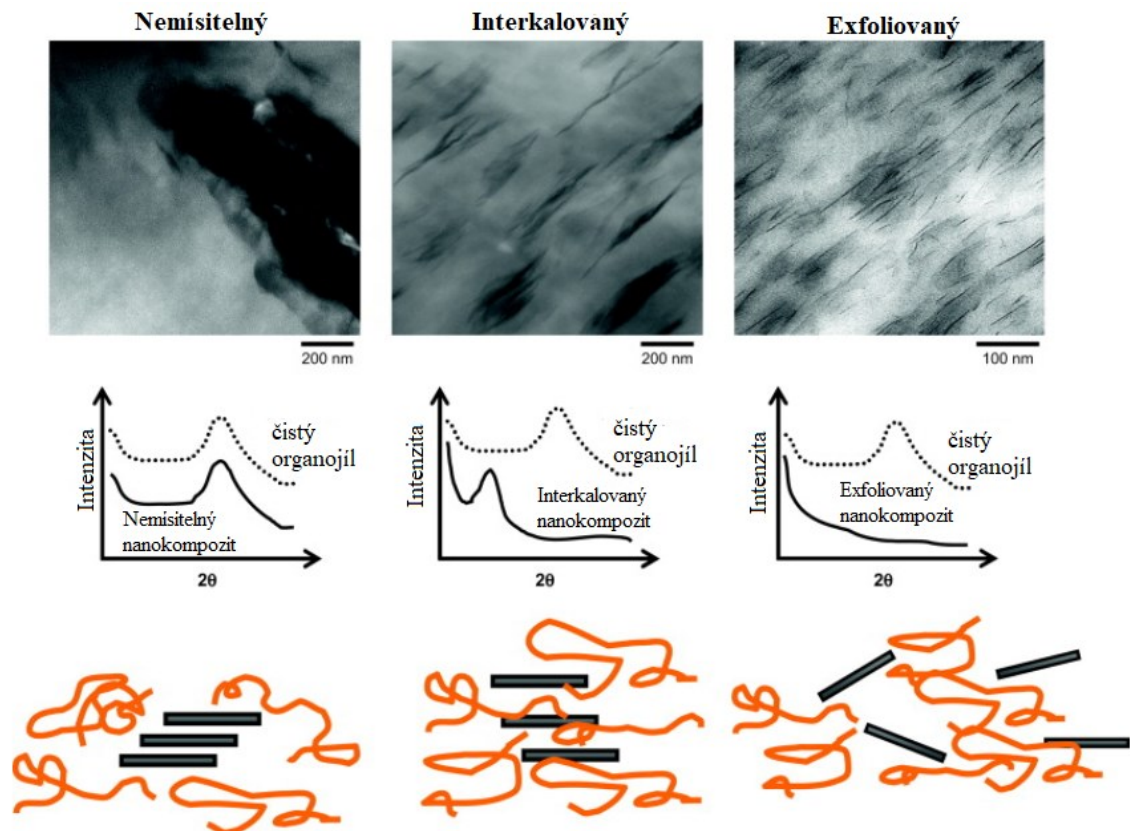
V současné době se pro přípravu nanokompozitů používají tři metody.

1. *Interkalace rozpouštědlem*, která spočívá v bobtnání vrstevnatých silikátů v rozpouštědle, což podporuje difúzi makromolekul mezi jílovými vrstvami.
2. *In-situ interkalace*, při které jsou vrstvené silikáty nabobtnány v monomeru nebo roztoku monomeru a poté dochází k polymeraci.
3. *Interkalace z taveniny*, která je založena na zpracování polymeru v roztaveném stavu, jako je např. extruze. [35]

Je zřejmé, že druhá metoda je v kontextu udržitelného rozvoje velmi preferována, protože se vyhýbá používání organických rozpouštědel, která nejsou ekologická a mají vliv na posuzování životního cyklu LCA (life cycle assessment). [35] Největší zájem je však o zpracování z taveniny, neboť je tento proces obecně považován za ekonomičtější, flexibilnější pro formulaci a využívá zařízení běžně dostupné v komerční praxi. [36]

### 3.2.2.2 *Struktura nanokompozitů*

Pro většinu účelů je požadovaným cílem formování úplná exfoliace jílovitých destiček, tj. oddělení destiček od sebe a jejich dispergace v polymerní matrici. Nicméně, této ideální morfologie mnohdy není dosaženo a častější jsou různé stupně disperze. Literatura běžně označuje tři typy morfologie: nemísitelný (konvenční nebo mikrokompozit), interkalovaný a exfoliovaný (mísitelný), které jsou schematicky znázorněny na Obr. 11 spolu se záznamem z transmisního elektronového mikroskopu TEM a očekávaných výsledků z širokoúhlé rentgenové difrakce WAXS. [36]



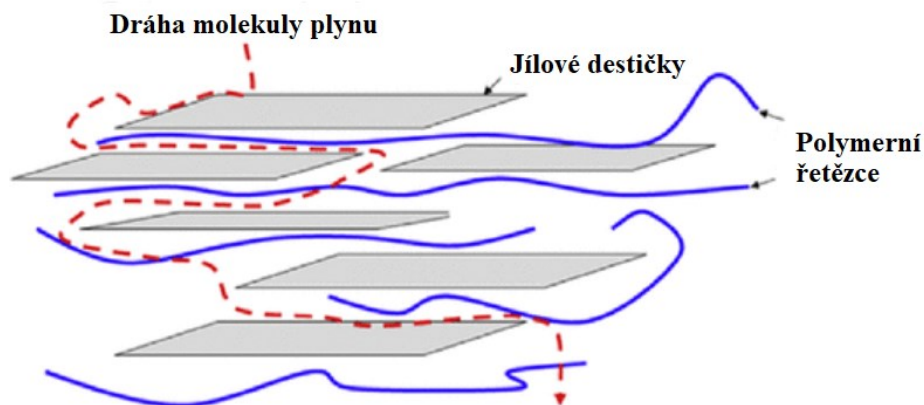
Obr. 11: Ilustrace různých stavů disperze organických jílu v polymerech s odpovídajícími výsledky z WAXS a TEM [36]

### 3.2.2.3 Bariérové vlastnosti nanokompozitů

Polymerní jílové nanokompozity stále poutají pozornost v průmyslu i v akademickém světě. Organojily byly již začleněny do různých polymerních systémů, včetně epoxidů, polyimidů, polyesterů, polyolefinů a dalších. Jílové nanovrstvy musí být rovnoměrně rozptýleny a exfoliovány v polymerní matici, což se ve výsledku projeví snížením migrace rozpouštědla a hořlavosti materiálu, naopak dojde ke zvýšení tepelné stability, bariérových a tahových vlastností. Problémem je však hydrofilní charakter vrstvených silikátů, zatímco většina polymerů má hydrofobní povahu. Proto není snadné dosáhnout disperze nativních jílu v polymerní matici. [37]

Polymerní jílové nanokompozity mají vynikající bariérové vlastnosti proti plynům (např.  $O_2$  a  $CO_2$ ) a vodní páře. Studie prokázaly, že takové snížení propustnosti plynů u nanokompozitů silně závisí na typu jílu (tj. kompatibilitě mezi jílem a polymerní maticí), aspektním poměru jílových destiček a na struktuře nanokompozitu. Obecně, nejlepších bariérových vlastností proti plynům by mělo být dosaženo u nanokompozitů s velkým aspektním poměrem jílových minerálů, které budou plně exfoliovány v polymerní matici. [38]

Předpokládá se, že ke zvýšení bariéry pro migraci plynu u nanokompozitních filmů dochází díky přítomnosti uspořádaných rozptýlených vrstev jílu s velkým aspektním poměrem. To nutí molekuly plynu procházet klikatými cestami skrz polymerní matici, kterou navíc obklopují vrstvy jílu, čímž se zvětšuje délka dráhy, kterou musí plyn prodifundovat (Obr. 12). [38] Vztah mezi nanokompozitní morfologií a zlepšením bariéry vůči plynům však dosud není dobře znám. [39]



Obr. 12: Permeace molekul plynu skrz polymerní nanokompozity [38]

#### 3.2.2.4 Nanokompozity kyseliny polymléčné

PLA je velmi slibný materiál, protože má dobré mechanické vlastnosti, tepelnou plasticitu a je biokompatibilní. Některé z jeho vlastností, například ohybové vlastnosti či propustnost pro plyny, jsou však příliš nízké pro široké použití tohoto polymeru. Možným řešením je příprava nanokompozitů, podmínkou je ale dosažení dobré exfoliace jílových nanovrstev v polymerní matici. [37]

Přípravou nanokompozitních fólií na bázi PLA s různými typy nanočástic, jako jsou Cloisite®Na<sup>+</sup>, Cloisite®30B a Cloisite®20A, se zabýval Jong-Whan Rhim a kol. Nanokompozity byly připraveny metodou odlévání rozpouštědlem a otestovány z hlediska tahových a antimikrobiálních vlastností a bariéry proti vodní páře. Pevnost v tahu a prodloužení při přetržení nanokompozitních fólií, připravených z 5 g jílu na 100 g PLA, se při srovnání s čistou kyselinou polymléčnou snížily o 10 – 20 %, respektive o 11 – 17 %, v závislosti na použitém jílu. Naopak, WVP nanokompozitních fólií se snížila o 6 – 33 %. Z použitých různých typů jílu, byl Cloisite®20A nejúčinnější při zlepšování bariérových vlastností proti vodní páře, a zároveň měl nejmenší negativní efekt na tahové vlastnosti. Sledování účinku koncentrace jílu Cloisite®20A na výsledné vlastnosti, ukázal významný pokles pevnosti v tahu a WVP s rostoucím obsahem jílu. [40]

Vlivem tvaru nanočástic (nanosilika, organicky modifikovaný montmorillonit, Cloisite®15A) a jejich povrchové úpravy na krystalinitu a bariérové vlastnosti (plynopropustnost a paropropustnost) nanokompozitů na bázi kyseliny polyléčné, se věnoval také vědecký tým kolem Marca A. Ortenziho. Výsledky získané v této práci ukazují, že in-situ syntéza PLA nanokompozitu z L-laktidu a nízkého obsahu (1%) povrchově modifikovaných nanočástic, umožňuje výrazné zlepšení jak krystalinity, tak bariérových vlastností, ve srovnání s čistou PLA. Krystalický obsah dosáhl téměř 70 %, ve srovnání s hodnotami kolem 10 %, které jsou typické pro čistou PLA. U propustnosti pro kyslík můžeme pozorovat téměř 80% snížení oproti PLA, u oxidu uhličitého a vodní páry může být propustnost snížena až o 50 %, respektive 45 % ve srovnání s čistou PLA. [41]

### **3.2.2.5 Nanokompozity polyhydroxyalkanoátů**

Vliv obsahu montmorillonitu (MMT) na bariérové vlastnosti proti vodní páře u polyhydroxybutyrátu s 12 molárními procenty valerátu (PHBV), byl studován Sanchez-Garciou a kolektivem. Film obsahující 1 hm. % jílu vykazuje snížení propustnosti vody o 61 %, film obsahující 5 hm. % MMT vykazuje redukci o 76 %, zatímco u filmu s 10 hm. % jílu je redukce v propustnosti vodní páry pouze 47 %. Takové chování je vysvětleno možným překročením meze rozpustnosti, která má za následek nežádoucí aglomeraci nanočástic. Kromě toho bylo dosaženo snížení propustnosti kyslíku o 32 % pro PHBV film obsahující 5 hm. % jílu. Zvyšující se obsah jílu na 10 hm. % opět nevedl k dalšímu zvýšení bariérových vlastností. Krystalická fáze se považuje za nepropustnou pro plyny a molekuly vody, a právě nejvyšší krystalický podíl, zodpovědný za zvýšení bariérových vlastností, byl pozorován u PHBV s 5 hm. % jílu. [39]

Vědeckých studií zabývajících se vlivem inkorporace jílových nanočástic do polymerní matrice, ať už na bázi kyseliny polyléčné či polyhydroxybutyrátu, bylo provedeno relativně mnoho. Málo prozkoumanou oblastí je však začlenění nanojílů do směsi PLA/PHB a jejich vliv na výsledné vlastnosti těchto nanokompozitů. A právě této problematice, se zaměřením na bariérové vlastnosti nanokompozitů, je věnována i část experimentálního výzkumu předložené diplomové práce.

## 4 PLASTIFIKACE BIOPOLYMERNÍCH FILMŮ

Ohebnost je jedním ze základních parametrů, který musí být v případě obalových materiálů splněn. Některé polymery ale nevykazují dostatečnou flexibilitu pro komerční aplikace tohoto typu a velmi často musí být jejich rigidita upravena plastifikací. Tato modifikace má dále vliv na tepelné, mechanické a bariérové vlastnosti polymerů, ale především zvyšuje pružnost plastů a zlepšuje zpracovatelnost, což se projeví snížením teploty zpracování, menším ulpíváním výrobků ve formách a zlepšením smáčení. [42]

### 4.1 Typy plastifikace

Existují dva typy plastifikačních mechanismů: interní a externí. Když je původní polymer chemicky modifikován nebo je syntetizován zcela nový polymer kopolymerací, proces se označuje jako vnitřní plastifikace. Pokud přidavkem plastifikátorů nedojde k vytvoření nové chemické vazby, mluvíme o vnější plastifikaci. [42]

#### 4.1.1 Účinek plastifikátorů

Změkčovadla jsou aditiva, která zvyšují flexibilitu materiálů. Jejich přidavkem dochází k toku materiálu při nižších teplotách a snížení teploty zpracování. Obecně plastifikátory snižují mezimolekulární síly podél řetězce, čímž se zvyšuje volný objem a možnosti pohybu řetězců. Změkčovadla také snižují viskozitu taveniny, modul pružnosti polymerů a způsobují pokles teploty skelného přechodu. S vyšším zastoupením změkčovadla lze pozorovat větší pokles  $T_g$ . Velikost molekul plastifikátorů má také vliv na  $T_g$ , čím menší molekuly, tím jsou účinnější při snižování tohoto parametru. Vliv změkčovadel na  $T_g$  závisí také na jejich hygroskopičnosti, například sorbitol, který je méně hygroskopický, vykazuje méně účinnou plastifikaci ve srovnání s glycerolem. Řada důležitých vlastností polymerů závisí na jeho morfologii a výsledný efekt implementace změkčovadla (až 10 %) do polymerní struktury je zobrazen v Tab. V. [42]


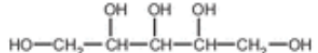
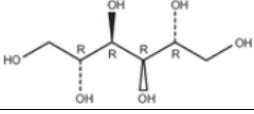
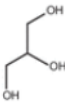
Tab. V: Vliv přidavku změkčovadla na vlastnosti polymerů [42]

Tvárnost, tažnost	Roste
Houževnatost	Roste
Volný objem	Roste
Viskozita taveniny	Klesá
Zpracovatelnost	Roste

Propustnost pro vodní páru	Klesá (lipidové změkč.) Roste (hydrofilní změkč.)
Propustnost pro kyslík	Klesá (lipidové změkč.) Roste (hydrofilní změkč.)

Nejvíce rozšířenými změkčovadly v případě biopolymerních obalů jsou voda či polyethylenglykol (PEG) s různými molekulárními hmotnostmi (např. PEG 300, PEG 600, PEG 1500, PEG 4000). Další vybraní zástupci jsou zobrazeni v Tab. VI. [42]

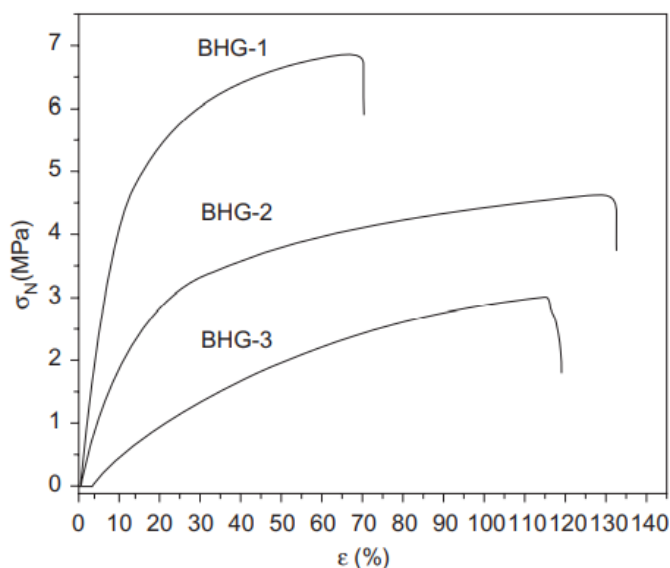
Tab. VI: Vybraní zástupci plastifikátorů používaných pro biopolymery [42]

Změkčovadlo	Chemický vzorec	Molekulová hmotnost	Chemická struktura
Polyethylen glykol 200	$H(OCH_2 - CH_2)_4OH$	200	
Voda	$H_2O$	18	$H_2O$
Xylitol	$C_5H_{12}O_5$	152	
Propylen glykol	$C_6H_{14}O_6$	182	
Glycerol	$C_3H_8O_3$	92	

Efektem zakomponování polyesterového změkčovadla (Lapol 108) do polymerní směsi PLA (75 hm. %) a PHB (25 hm. %) se zabýval Abdelwahab a kol., kteří pomocí prostého míchání taveniny PLA, PHB a změkčovadla, dokázali úspěšně připravit biologicky odbouratelné směsi. Výsledky ze skenovacího elektronového mikroskopu ukázaly, že distribuce Lapolu 108 v polymerní matici, ať už v případě PLA i PHB, byla homogenní. Vzorky ternárních směsí také vykazovaly homogenní distribuci. U všech binárních i ternárních směsí byl také pozorován pokles  $T_g$ . Přídavek změkčovadla do směsi PLA/PHB se projevil vzrůstem krystalinity tohoto vzorku. Na druhou stranu, tepelné vlastnosti dekompozice směsí, Lapolem 108 ovlivněny nebyly. Co se týká mechanických vlastností, přidání změkčovadla způsobilo zvýšení prodloužení při přetržení a mírný pokles Youngova modulu ve srovnání s čistými polymery. [43]

### 4.1.2 Kopolymerace

Příkladem interního mechanismu plastifikace může být kopolymerace. Zhao a kolektiv se ve své publikaci zabývali přípravou kopolymerů z polyhydroxybutyrátu a polyethylenglykolu. Závěrem jejich studie lze říct, že kopolymer PHB/PEG vykazovaly lepší houževnatost a pevnost, ve srovnání s čistým homopolymerem PHB. Tvrdé segmenty PHB fungují jako vyztužující činidlo kopolymeru, kdy zvýšením jeho obsahu dochází ke zvýšení pevnosti v tahu a Youngova modulu, zatímco prodloužení při přetržení klesá (Obr. 13). Opačně je tomu v případě rostoucího obsahu PEG, který působí plastifikačním účinkem. [44]



Obr. 13: Závislost napětí na prodloužení pro tři různé koncentrace PHB (BHG-1 44 % PEG, BHG-2 58 % PEG, BHG-3 69 % PEG) [44]

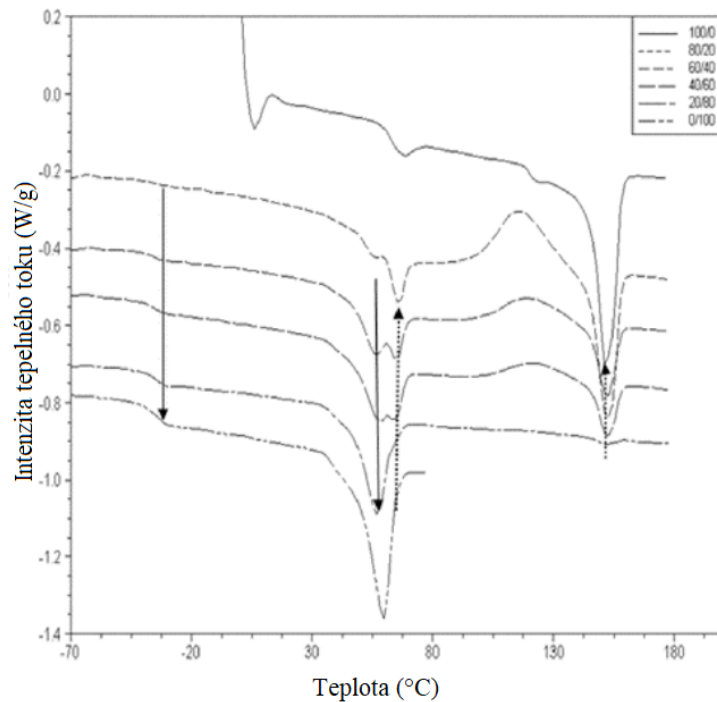
### 4.1.3 Míchání polymerů

Účinnou strategií zvýšení flexibility může být také smíchání křehkého polymeru s jinými více ohebnějšími polymery. Ve srovnání s kopolymerací je míchání polymerů mnohem jednodušší a rychlejší způsob, jak dosáhnout požadovaných vlastností. Kyselina polymléčná může být smíchána s ostatními biopolymery, jako je např. polykaprolakton (PCL), poly(butylen sukcinát) (PBS) či obecně s polyhydroxyalkanoáty (PHA). [44]

Problematikou míchání biopolymerů se zabývali Lee a McCarthy. Předmětem jejich studie bylo zvýšení houževnatosti PLA skrze míchání s PHA, konkrétně se jednalo o modifikovaný poly(3-hydroxyoktanoát) (mPHO). Výsledky termální analýzy, provedené pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DCS), prokázaly, že směsi PLA/mPHO jsou

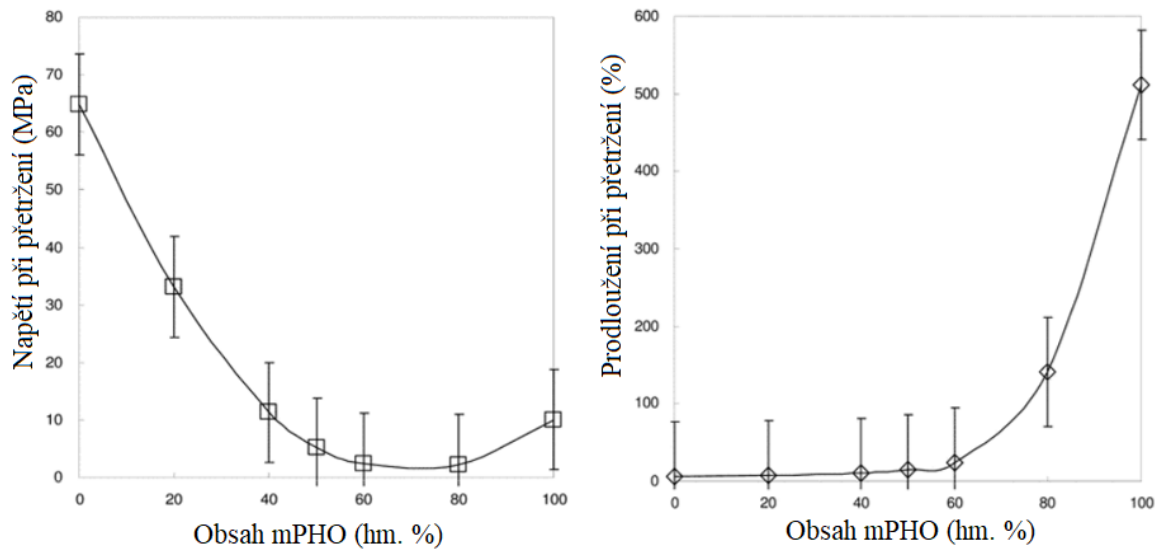


nemísitelné, bez ohledu na jejich složení. Obr. 14 ukazuje, že s nárůstem koncentrace modifikovaného PHO ve směsích, dochází k postupnému snižování píků tání PLA při 151 °C, což naznačuje, že přítomnost mPHO omezuje tvorbu krystalické fáze PLA. Mění se také teplota skelného přechodu PLA, která byla v případě všech směsí PLA/mPHO o různých složeních (80/20, 60/40, 40/60, 20/80), vždy posunuta o 4 °C výše, než je  $T_g$  čisté PLA. [45]



Obr. 14: DSC záznamy PLA/mPHO směsí  
(teplné přechody PLA – přerušované šipky, mPHO – plné šipky) [45]

Na Obr. 15 jsou zobrazeny výsledky tahové zkoušky, především pevnost v tahu při přetržení a prodloužení při přetržení, směsí PLA/mPHO. Je patrné, že s rostoucím obsahem mPHO (až do 80 hm. %) roste také prodloužení při přetržení, což má za následek snížení pevnosti v tahu, v důsledku zvyšující se flexibility směsí. Závěrem analýzy mechanických vlastností je tedy konstatování, že přidavek modifikovaného PHO do PLA způsobí zvýšení houževnatosti PLA, což se projeví zvýšeným prodloužením při přetržení o více než 158 %. [45]



Obr. 15: Výsledky tahové zkoušky pro PLA/mPHO směsi [45]

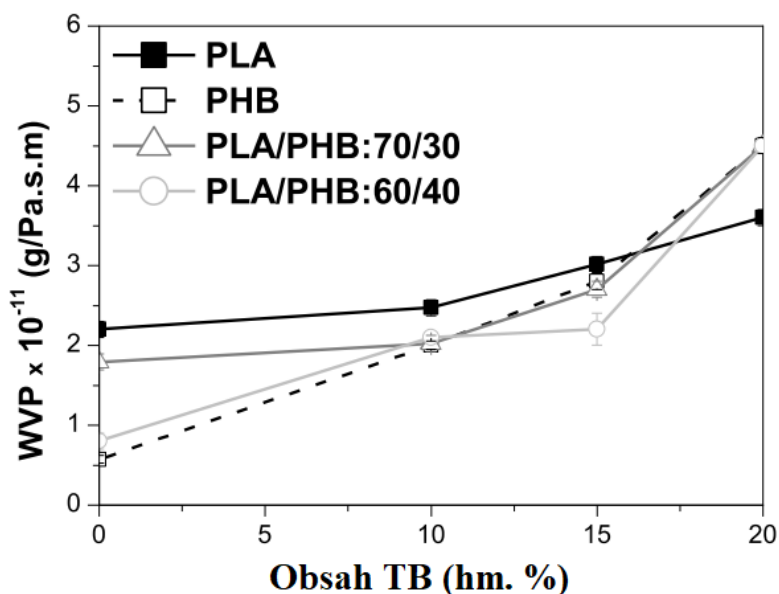
## 4.2 Vliv změkčovadel na výsledné vlastnosti směsí PLA/PHB

Obecně lze říci, že působením změkčovadla se sníží interakce polymerního řetězce, čímž se zvýší jeho mobilita a tím se snižují bariérové vlastnosti materiálu. Na druhou stranu bylo zjištěno, že směsi PLA/PHB vykazují lepší bariérové vlastnosti než čisté PLA, ale stále relativně nízkou hodnotu napětí při přetržení. [23]

K překonání této nevýhody se používá implementace změkčovadla (např. limonen, acetyltributylcitrát, tributyrin atd.) do polymerní matrice, jehož začlenění způsobí pokles teploty skelného přechodu, lepší zpracovatelnost materiálu a zvýší se také jeho flexibilita. [29] Na druhou stranu, působením změkčovadla se sníží interakce polymerního řetězce, čímž zvýší se jeho mobilita a tím se snižují bariérové vlastnosti materiálu. [23]

Vědci M. L. Iglesias Montes a kol., publikovali v *Polymer Testing* svou studii zabývající se lomovou mechanikou plastifikovaných PLA/PHB směsí pomocí změkčovadla tributyrinu (TB) pro balicí aplikace. Materiály byly kromě kvazistatického a biaxiálního rázového zatížení, také charakterizovány z hlediska tepelných, tahových či bariérových vlastností proti vodě. Závěrem jejich výzkumu je konstatování, že vytvořením směsi PLA s PHB dosáhneme jednak lepší zábrany proti průchodu vodní páry a také vyššího stupně krystalinity, než můžeme pozorovat v případě čisté PLA. Na druhou stranu, mechanické a lomové vlastnosti PLA vylepšeny nebyly. Po přidavku změkčovadla TB až do 15 hm. %, nebyl pozorován zásadní vliv na propustnost vodní páry, jejíž hodnota je velmi podobná té pro samotnou kyselinu polymléčnou (Obr. 16). Zakomponováním změkčovadla do polymerní struktury, došlo také k posunutí  $T_g$  matrice PLA pod pokojovou teplotu.

Uniaxiální tahové vlastnosti, lomová houževnatost a prostup vody PLA/PHB/TB fóliemi se pohybovaly blízko hodnotám polyethylenu používaného pro obalové aplikace. Kromě toho tyto zkoumané směsi vykazovaly nejlepší chování z hlediska permeace vody, téměř největší schopnost prodloužení a lomovou houževnatost, napříč aktuálně používanými materiály na bázi biomasy. [29]



Obr. 16: Prostupnost vodní páry materiály na bázi PLA jako funkce obsahu PLA a PHB [29]

Arrietová a kolektiv publikovala svou studii v časopisu European Polymer Journal, která pojednává o směsích PLA/PHB a limonenu, se zamýšleným uplatněním jako biodegradabilních potravinářských obalů. Tyto směsi byly vytvořeny s dvojnásobným cílem, jednak zvýšit krystalinitu PLA a také získat pružné fólie určené pro balení potravin. Jejich příprava probíhala prostým roztavením a zpracováním do transparentních filmů. Na základě DSC analýzy bylo odhaleno, že smísením PLA a PHB dostaneme mísitelný systém vykazující pouze jednu teplotu skelného přechodu. Hodnota  $T_g$  s přidávkou limonenu poklesla. Prokázán byl také vyztužující efekt PHB. Schopnost polyhydroxybutyrátu působit jako nukleační činidlo mělo za výsledek zlepšení bariérových vlastností proti kyslíku u PLA, na druhou stranu přidávek D-limonenu vedl ke zvýšení propustnosti pro tento plyn. Kromě toho byla také zvýšena smáčivost povrchu PLA/PHB/LIM v důsledku kombinace zvýšené krystalinity a hydrofobního charakteru, dosaženého prostřednictvím PHB a D-limonenu. Tahová zkouška potvrdila plastifikační účinek limonenu na výslednou směs. Test rozložitelnosti za podmínek kompostování odhalil, že zatímco D-limonen usnadňoval proces

hydrolýzy, PHB naopak prodlužuje rozpad PLA matice. Rychlost dezintegrace byla u PLA/PHB směsí pomalejší díky vyššímu obsahu krystalické fáze, ve srovnání s čistou kyselinou polymléčnou. Ovšem všechny připravené směsi byly plně rozložitelné v čase srovnatelném s běžným kompostováním. Na základě těchto dílčích výsledků lze říci, že se španělskému týmu vědců podařilo připravit průhledné pružné fólie se zvýšenou bariérou proti kyslíku a voděodolností, biologicky odbouratelné v kompostu, které by mohly nalézt uplatnění jako obaly potravin. [17]

Tang a kol., se zabývali vlivem přídavku změkčovadla (acetyl tributyl citrát – ATBC) a jílu (Cloisite®30B) na difúzi vlhkosti skrz PLA filmy. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem ATBC se zvyšovala také propustnost vodní páry. Přídavkem nanojílu Cloisite®30B v hmotnostním zastoupení 3 – 5 % bylo dosaženo snížení propustnosti plastifikovaných vzorků. Efekt snížení však nebyl tak velký jako u neměkčených vzorků, což bylo pravděpodobně způsobeno nedostatečným rozptýlením nanočástic v plastifikované polymerní matici. Disperzi nanojílu se ovšem podařilo zlepšit použitím ultrazvuku, což mělo za následek snížení propustnosti plastifikovaných vzorků, jejíž hodnota byla srovnatelná se směsmi bez změkčovadla. [46]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

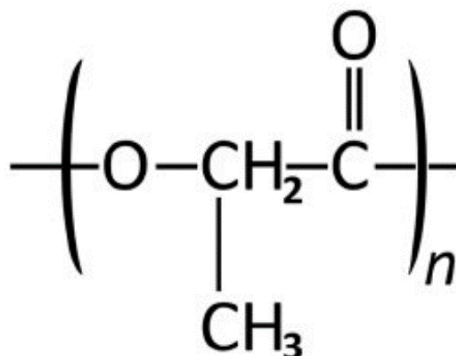
## 5 POUŽITÉ MATERIÁLY

Základní složkou připravených směsí byla polymerní matrice, která se skládala ze dvou materiálů, a to kyseliny polymléčné (PLA) a polyhydroxybutyrátu (PHB). Pro modifikaci výsledných vlastností byla u některých vzorků použita aditiva, která byla zastoupena přírodními změkčovadly či minerálními nanoplňivy.

### 5.1 Polymerní matrice

#### 5.1.1 Kyselina polymléčná

Z pohledu hmotnostního zastoupení převážnou část matrice, v případě většiny směsí, představuje kyselina polymléčná, s obchodním názvem PLA Polymer 4042D (Obr. 17), od americké společnosti NatureWorks. Tento typ vykazuje excelentní optické vlastnosti, zpracovatelnost, ale také vyniká svou schopností poskytovat dobrou bariéru pro tuky či vysokou odolnost proti olejům. [47]

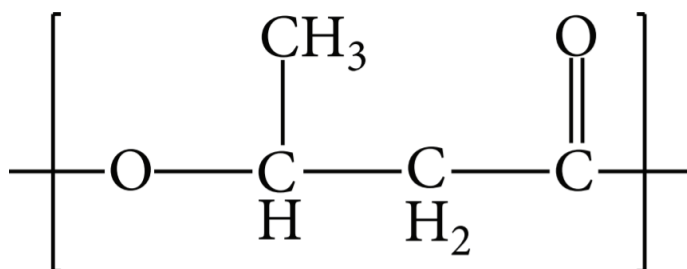


Obr. 17: Chemická struktura kyseliny polymléčné [48]

Kyselina polymléčná se vyznačuje nepříliš vysokým stupněm krystalinity, což úzce souvisí s jejími nízkými bariérovými vlastnostmi pro mnoho nízkomolekulárních látek. Takový materiál, je pak nevhodný pro aplikace, jako je balení např. potravin, neboť by nedokázal zakonzervovat danou potravinu po dostatečně dlouhou dobu, což by se následně projevilo snížením trvanlivosti. Jednou z možných metod eliminace vysoké propustnosti PLA, je míchání PLA s polymerem s vyšším krystalickým podílem. Pro zachování biologické odbouratelnosti výsledných směsí, byl v rámci DP použit další biopolymer – polyhydroxybutyrát.

### 5.1.2 Polyhydroxybutyrát

Polyhydroxybutyrát zaujímal v případě většiny vzorků minoritní zastoupení (Obr. 18). V diplomové práci byl použit typ ENMAT PHB Powder od výrobce TianAn Biologic Materials Company LTD.



Obr. 18: Chemická struktura polyhydroxybutyrátu [49]

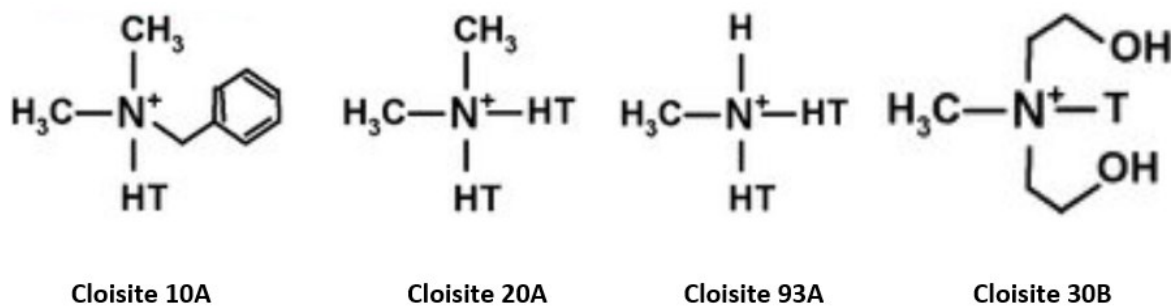
## 5.2 Změkčovadla

Jak kyselina polymléčná, tak i polyhydroxybutyrát jsou poměrně křehké materiály, proto je nutné zvýšit jejich flexibilitu, což je možné např. pomocí změkčovadel. V rámci DP bylo použito změkčovadlo 1 (vícesytný alkohol) a změkčovadlo 2 (terpen). Oba plastifikátory mají svůj původ v přírodních surovinách, což je v případě biodegradabilních materiálů velmi žádoucí.

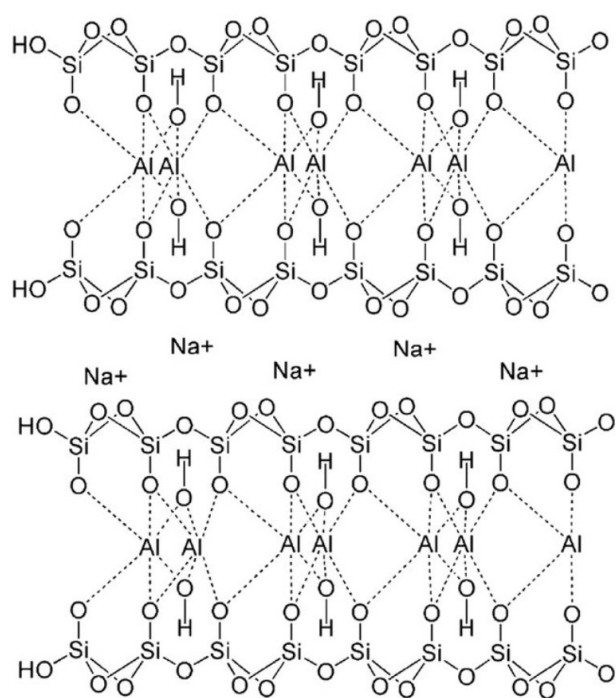
## 5.3 Nanojíly

V rámci několika vzorků byl pozorován vliv minerálních nanoplňiv na výsledné vlastnosti směsí. Předpokládá se, že začleněním nanojílu do polymerní matrice by mohlo dojít ke zlepšení bariérových vlastností pro plyny. Přídavek nanoplňiv by dále mohl pozitivně ovlivnit také hořlavost materiálu a jeho tepelnou stabilitu, eventuálně mechanické vlastnosti. Toto ale nebylo předmětem diplomové práce. Podmínkou těchto zlepšení je však uniformní rozptýlení a exfoliování jílových nanovrstev v polymerní matrici. [37]

Jmenovitě byla použita organicky modifikovaná nanoplňiva s názvy: Cloisite®10A, 20®A, 93®A, 30®B (Obr. 19) a Cloisite®Na<sup>+</sup> (Obr. 20).



Obr. 19: Funkční skupiny organicky upravených nanojílů [50]



Obr. 20: Chemická struktura Cloisite Na<sup>+</sup> [51]



## 6 RECEPTURA SMĚSÍ

V rámci diplomové práce bylo připraveno celkem 23 směsí, které byly rozděleny do čtyř sérií. Aby byl u všech vzorků zachován stejný obsah polymerů, bylo jejich množství vzato jako základ celku (40 g) a ostatní aditiva byla dopočítána na celkové množství matrice. Přehled složení jednotlivých směsí je zobrazen v Tab. VII.

Tab. VII: Složení jednotlivých směsí

Číslo směsi	PLA (hm. %)	PHB (hm. %)	Typ změkčovadla	Změk. (hm. %)	Iniciátor (hm. %)	Typ plniva	Plnivo (hm. %)	Série
1	100	0	-	-	-	-	-	1
2	90	10	-	-	-	-	-	
3	70	30	-	-	-	-	-	
4	50	50	-	-	-	-	-	
5	30	70	-	-	-	-	-	
6	0	100	-	-	-	-	-	
7	70	30	1	10	-	-	-	2
8	70	30	1	20	-	-	-	
9	70	30	2	10	-	-	-	
10	70	30	2	20	-	-	-	
11	70	30	1	10	5	-	-	
12	70	30	2	10	5	-	-	
13	70	30	1/2	10/10	-	-	-	3
14	70	30	1	10	-	Na <sup>+</sup>	5	
15	70	30	1	10	-	93A	5	
16	70	30	1	10	-	30B	5	
17	70	30	1	10	-	10A	5	
18	70	30	1	10	-	20A	5	
19	70	30	2	10	-	Na <sup>+</sup>	5	4
20	70	30	2	10	-	93A	5	
21	70	30	2	10	-	30B	5	
22	70	30	2	10	-	10A	5	
23	70	30	2	10	-	20A	5	

## 7 POSTUP PŘÍPRAVY VZORKŮ

K zamíchání jednotlivých složek do polymerní matrice byl využit přístroj Brabender Plasti-Corder (Obr. 21) s objemem míchací komory 45 cm<sup>3</sup>. Vzorky byly podrobeny 5-ti minutovému míchání při 50-ti otáčkách za minutu a teplotě 190 °C. Poté byly směsi předlisovány ve studeném ručním lise a to z důvodu snadnější následné manipulace s materiálem a nastříhány na menší kousky.



Obr. 21: Brabender Plasti-Corder

Následně byly ze vzorků při teplotě 190 °C vylisovány fólie o tloušťce 0,1 mm. Doba lisování byla nastavena na 90 s. Po zalisování byly fólie ochlazeny ve studeném hydraulickém lise po dobu 10 minut a následně z nich byla vyražena ocelovými noži zkušební tělíska potřebného tvaru, v závislosti na jednotlivých testovacích metodách.

## 8 ZKUŠEBNÍ METODY, VYHODNOCENÍ A VÝSLEDKY

Předmětem studia čistých směsí PLA/PHB a směsí polymerů s aditivou byly zejména jejich bariérové vlastnosti, tj. paropropustnost a plynopropustnost. Pozornost byla věnována také migraci změkčovadla a nasákavosti fólií. Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie byla sledována mísitelnost směsí a také možné změny teplot skelného přechodu v důsledku přídavku změkčovadla. Neméně významným parametrem v případě obalových materiálů, jsou mechanické vlastnosti, které byly stanoveny na základě tahové zkoušky.

### 8.1 Bariérové vlastnosti

Pro studium bariérových vlastností byly zvoleny dvě metody. Prvně se jednalo o paropropustnost, kdy byla gravimetricky sledována difuze vodní páry skrz polymerní film. Dále byly fólie charakterizovány z hlediska propustnosti pro kyslík, dusík, vzduch a oxid uhličitý, což jsou základní plyny, jejichž prostup je studován u obalových materiálů, zejména v souvislosti se zachováním trvanlivosti potravin.

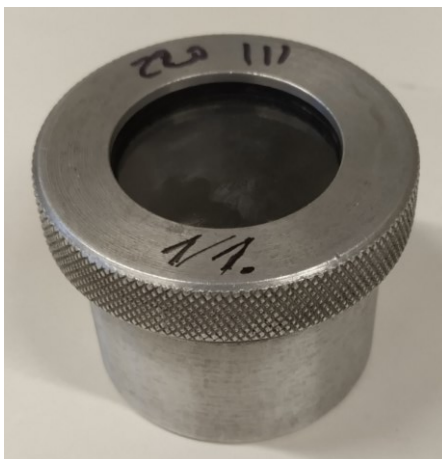
#### 8.1.1 Paropropustnost

Sledování permeace vodní páry skrz polymerní materiál, je zejména v aplikační oblasti obalů, velmi důležité. Ztráta vody může způsobit nežádoucí vysychání baleného produktu nebo naopak pronikající vodní pára skrz obal směrem k potravíně zkondenzuje a výsledkem je pak podpora růstu mikroorganismů. [22]

##### 8.1.1.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Z připravených fólií byla pro každý materiál vyseknuta tři testovací tělíška o průměru 48 mm, s tloušťkou cca 0,10 mm. Zkouška byla prováděna v souladu s normou E 96-95: Standard test methods for water vapour transmission of materials.

Měření paropropustnosti probíhalo v klimatizační komoře (Obr. 23) od polské firmy Pol-Eko Aparatura, která byla temperována na teplotu 37 °C s relativní vlhkostí vzduchu 50 %. Vzorky, upevněné do hliníkových misek obsahujících 10 ml destilované vody (Obr. 22), byly dnem vzhůru umístěny do komory po dobu 50 dnů a v pravidelných intervalech váženy. Přesný interval vážení byl stanoven na dny: 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 a 50. Paropropustnost byla následně stanovena z úbytků hmotností jednotlivých sestav vzorků.



*Obr. 22: Sestava pro měření paropropustnosti*



*Obr. 23: Klimatizační komora se vzorky*

Pro klasifikaci transportu vodní páry přes polymerní fólie využíváme následujících vztahů, v nichž je propustnost pro vodu vyjádřena pomocí WVTR (Water Vapor Transmission Rate) a WVP (Water Vapor Permeability).

$$WVTR = \frac{G}{A * t} \left[ \frac{g}{m^2 * h} \right]$$

kde

-  $G$ ...změna hmotnosti sestavy v daném čase [g]

-  $t$ ...doba, za kterou došlo ke změně hmotnosti [h]

-  $A$ ...testovací plocha [m<sup>2</sup>]

$$WVP = \frac{WVTR}{\Delta p} * L = \frac{G}{A * t * S * (R_1 - R_2)} * L \left[ \frac{g}{Pa * h * m} \right]$$

kde

-  $L$ ...tloušťka folie [m]

-  $S$ ...tlak sytých vodních par při teplotě zkoušky [mm Hg = 133,2 Pa]

-  $R_1, R_2$ ...relativní vlhkosti v nádobě a v okolním prostředí [%]

### 8.1.1.2 Výsledky a diskuze

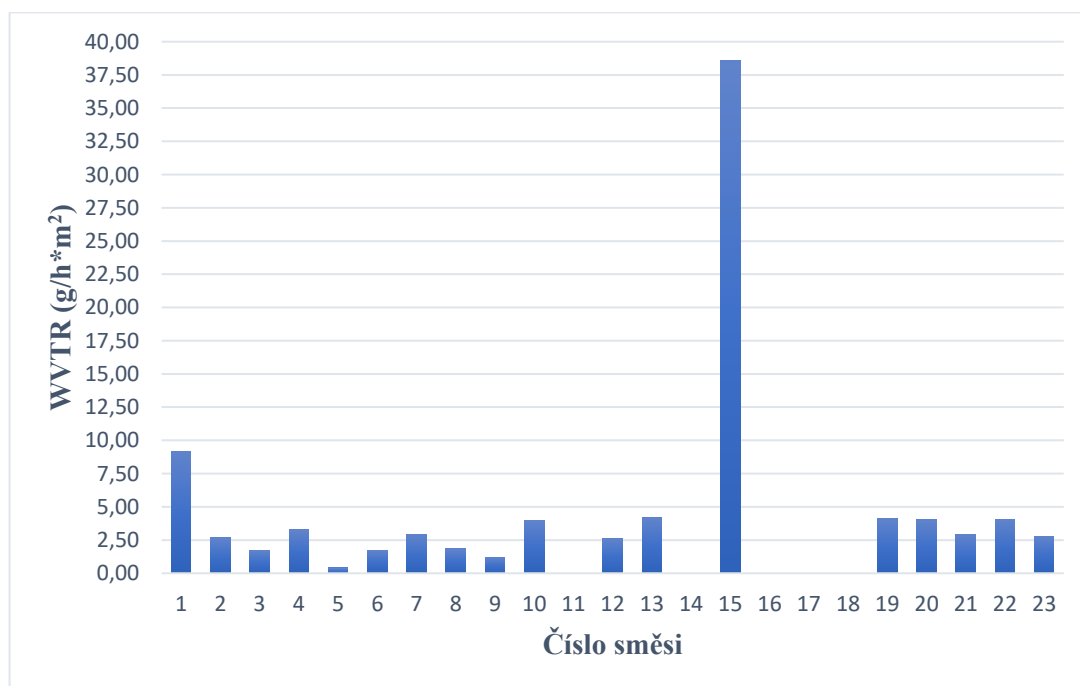
Následující kapitola zachycuje získaná data pro měření paropropustnosti PLA/PHB směsí, která jsou přehledně shrnuta v Tab. VIII.

Tab. VIII: Naměřená hodnota úbytků hmotností, vypočtené hodnoty WVTR a WVP za 24 a 1200 hodin (uvedené hodnoty jsou stanoveny jako průměr tří měření)

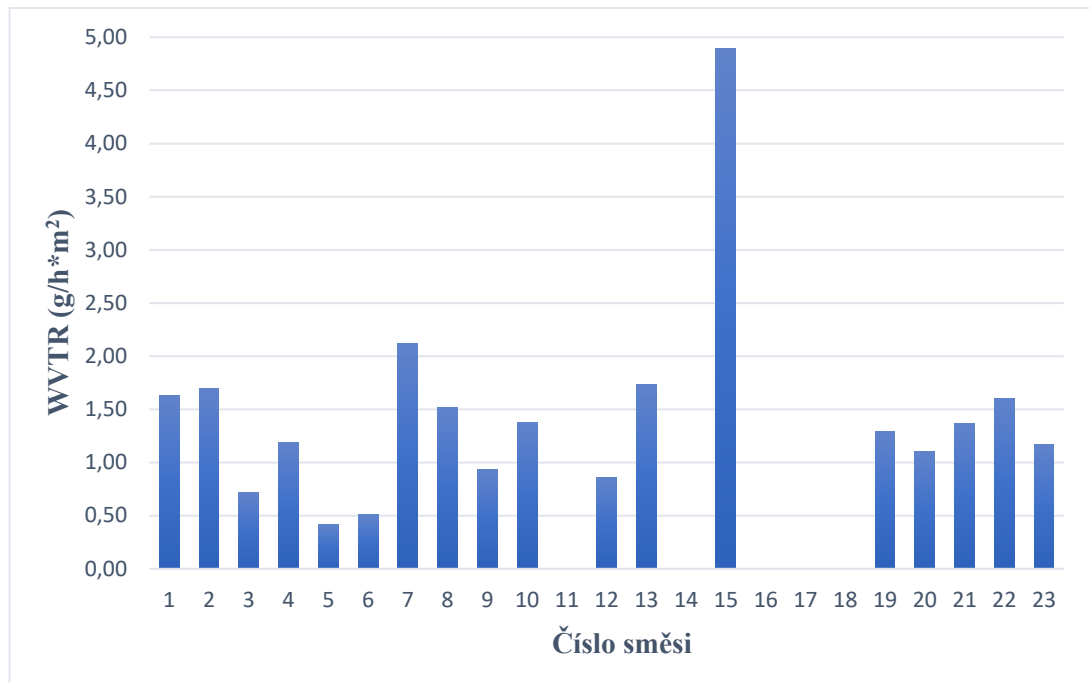
Vzorek	24 hodin (1 den)			1200 hodin (50 dní)		
	$\Delta m$ (g)	WVTR (g/h*m <sup>2</sup> )	WVP *10 <sup>-8</sup> (g/Pa*h*m)	$\Delta m$ (g)	WVTR (g/h*m <sup>2</sup> )	WVP *10 <sup>-8</sup> (g/Pa*h*m)
1	0,22	9,20 (±0,67)	46,62 (±5,19)	1,96	1,63 (±0,12)	8,11 (±0,93)
2	0,07	2,68 (±0,38)	13,43 (±1,22)	2,05	1,70 (±0,14)	8,46 (±0,23)
3	0,04	1,75 (±0,18)	7,07 (±0,62)	0,87	0,72 (±0,16)	2,88 (±0,45)
4	0,08	3,27 (±0,46)	12,31 (±1,25)	1,43	1,19 (±0,18)	4,51 (±0,15)
5	0,01	0,41 (±0,12)	1,76 (±0,36)	0,50	0,42 (±0,00)	1,79 (±0,13)
6	0,04	1,73 (±0,19)	7,41 (±0,28)	0,61	0,51 (±0,05)	2,12 (±0,27)
7	0,07	2,94 (±0,38)	10,00 (±1,73)	2,55	2,12 (±0,21)	6,77 (±0,33)
8	0,05	1,84 (±0,23)	7,98 (±0,98)	1,83	1,52 (±0,08)	6,60 (±0,31)
9	0,03	1,20 (±0,28)	6,19 (±0,32)	1,12	0,93 (±0,13)	4,81 (±0,53)

Vzorek	24 hodin (1 den)			1200 hodin (50 dní)		
	$\Delta m$ (g)	WVTR (g/h*m <sup>2</sup> )	WVP *10 <sup>-8</sup> (g/Pa*h*m)	$\Delta m$ (g)	WVTR (g/h*m <sup>2</sup> )	WVP *10 <sup>-8</sup> (g/Pa*h*m)
10	0,10	3,97 (±0,34)	16,71 (±1,73)	1,66	1,38 (±0,15)	5,80 (±0,69)
11	-	-	-	-	-	-
12	0,06	2,63 (±0,32)	13,51 (±1,76)	1,04	0,86 (±0,19)	4,43 (±0,15)
13	0,10	4,18 (±1,27)	15,74 (±2,67)	2,08	1,73 (±0,75)	6,31 (±2,28)
14	-	-	-	-	-	-
15	0,94	38,55 (±3,84)	131,33 (±7,34)	5,88	4,89 (±0,00)	17,00 (±0,00)
16	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	-	-
19	0,10	4,09 (±0,50)	21,17 (±2,89)	1,55	1,29 (±0,29)	6,41 (±0,55)
20	0,10	4,02 (±0,52)	16,20 (±1,92)	1,32	1,10 (±0,13)	4,61 (±0,13)
21	0,07	2,88 (±0,41)	11,72 (±1,25)	1,65	1,37 (±0,38)	5,53 (±0,60)
22	0,10	4,04 (±0,27)	13,51 (±0,68)	1,92	1,60 (±0,00)	5,82 (±0,00)
23	0,07	2,78 (±0,22)	10,11 (±1,02)	1,41	1,17 (±0,13)	4,18 (±0,40)

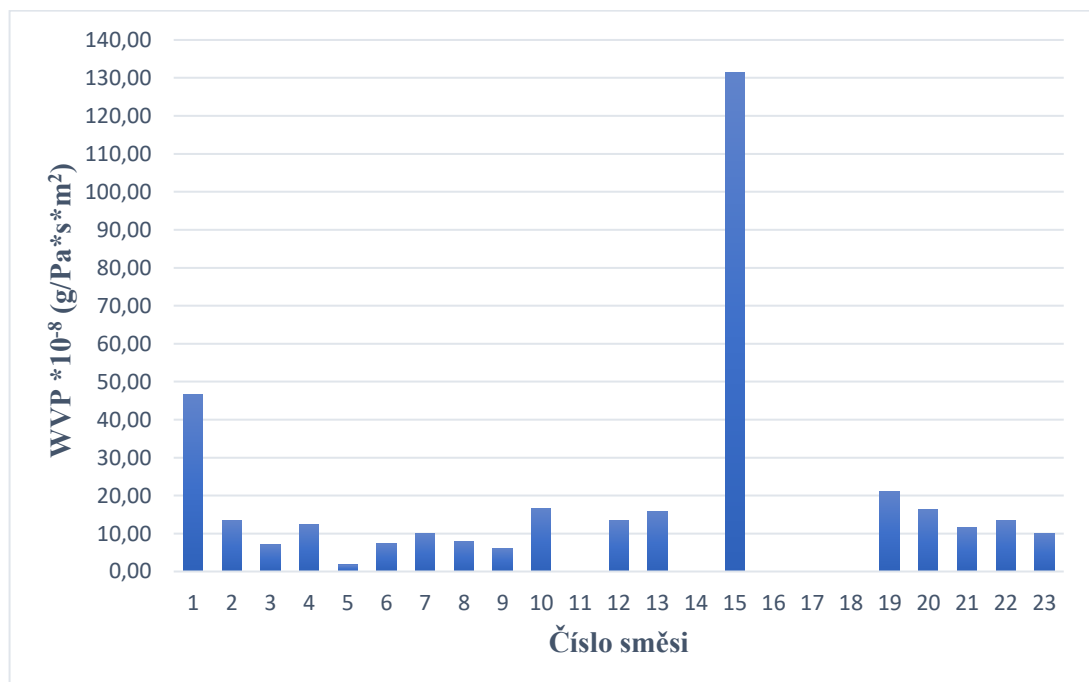
Pozn.: Vzorky 11 a 14 praskly během měření, u vzorků 16, 17, 18 se nepodařilo vyseknout zkušební tělíska z důvodu vysoké křehkosti fólií.



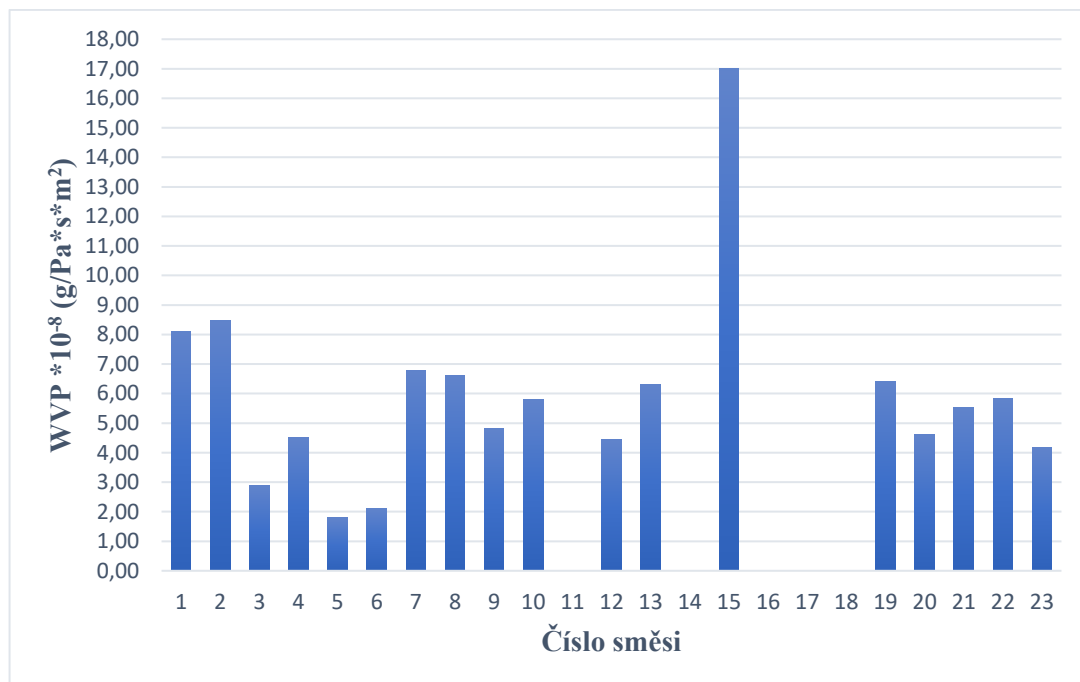
Obr. 24: Rychlost přenosu vodní páry za 1 den



Obr. 25: Rychlost přenosu vodní páry za 50 dnů



Obr. 26: Permeabilita vodních par za 1 den



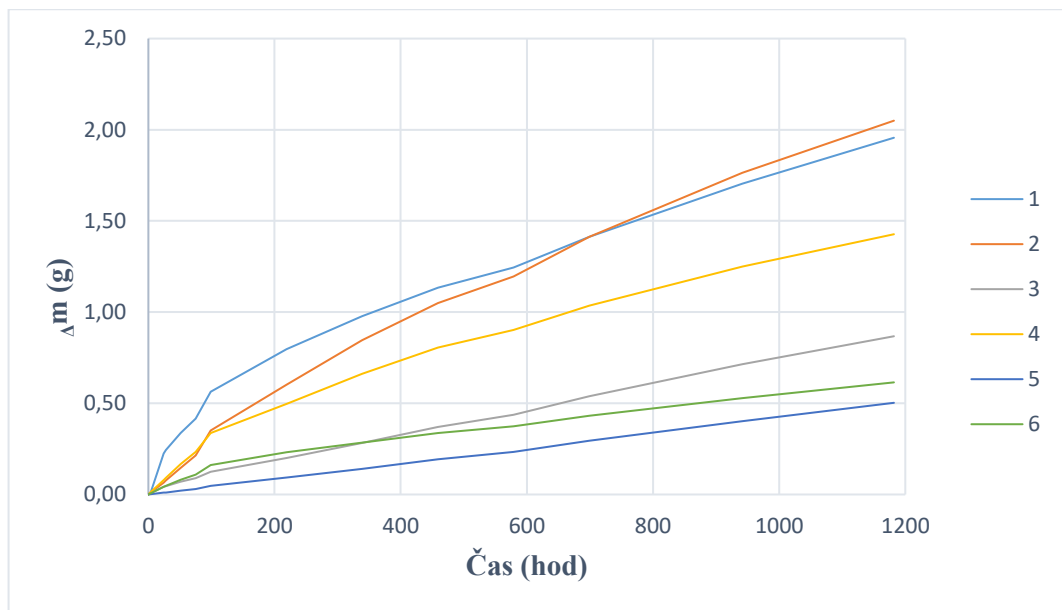
Obr. 27: Permeabilita vodních par za 50 dnů

Výsledky měření propustnosti vodní páry skrze biopolymerní fólie (Tab. VIII, Obr. 24, Obr. 25, Obr. 26, Obr. 27), podle očekávání potvrdily horší bariérové vlastnosti čisté kyseliny polymléčné (vzorek 1). Všechny směsi PLA a PHB vykazují nižší hodnoty WVTR i WVP, než jaké pozorujeme u čisté kyseliny polymléčné, výjimkou vzorku 2 po 50 dnech. Úplně nejnižší hodnoty těchto dvou veličin, napříč všemi vzorky, byly po 50 dnech naměřeny u vzorku 5, odpovídajícímu směsi tvořené 30 hm. % PLA a 70 hm. % PHB. Zakomponování změkčovadla do polymerní matrice přineslo očekávané snížení bariéry vůči vodě, což se projevilo vzrůstem hodnot u obou sledovaných parametrů, nicméně zvýšení flexibility je, kvůli vysoké křehkosti PLA i PHB, nezbytné a cílem je tedy nalézt rozumný kompromis mezi ohebností fólie a permeací vodní páry. Patrný je však i rozdíl mezi použitými změkčovadly. U směsí plastifikovaných změkčovadlem 1 (vzorek 7, 8) došlo k výraznějšímu snížení bariérových vlastností vůči vodě, oproti vzorkům obsahujícím změkčovadlo 2 (9, 10). Nižší plastifikační účinek změkčovadla 1 ve srovnání se změkčovadlem 2, patrný již pouhou manipulací se vzorky a potvrzený tahovou zkouškou, a také zavedení minerálních plniv do polymerní matrice, mělo za následek absenci dat u téměř všech vzorků ze série 3 a vzorku 11. Hodnoty WVTR a WVP u materiálu č. 15 jsou ve srovnání s ostatními vzorky příliš vysoké a proto se domnívám, že neodpovídají realitě. Je možné, že došlo k poškození vzorku během experimentu. Zvýšení bariéry vůči vodě

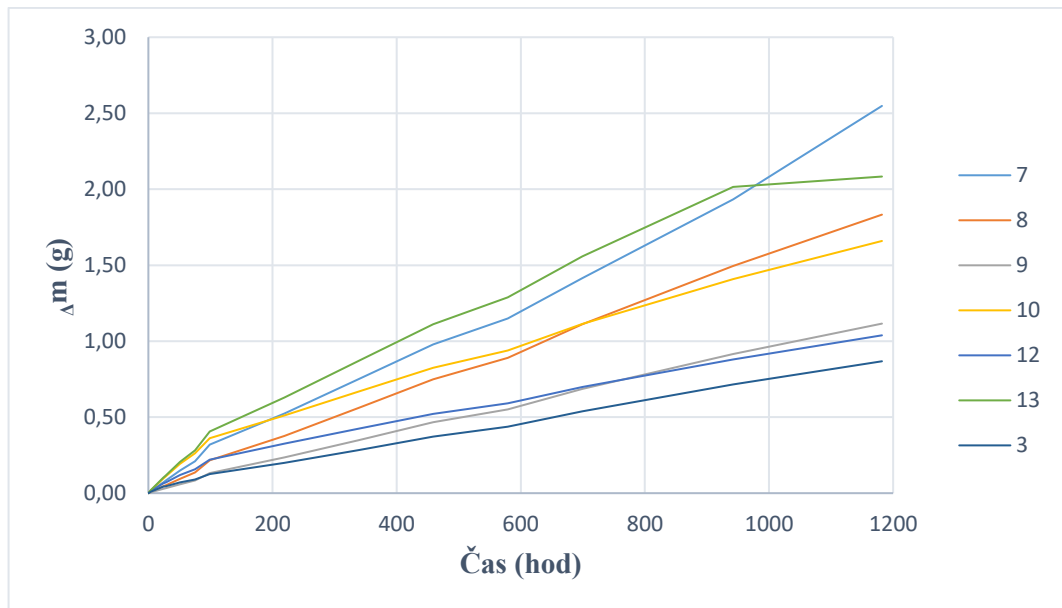


inkorporací silikátových nanoplňiv se nepodařilo prokázat, ba naopak, vzorky ze série 4 vykazovaly hodnoty WVTR i WVP vyšší, než tomu bylo u odpovídajícího vzorku bez plniv (vzorek 12).

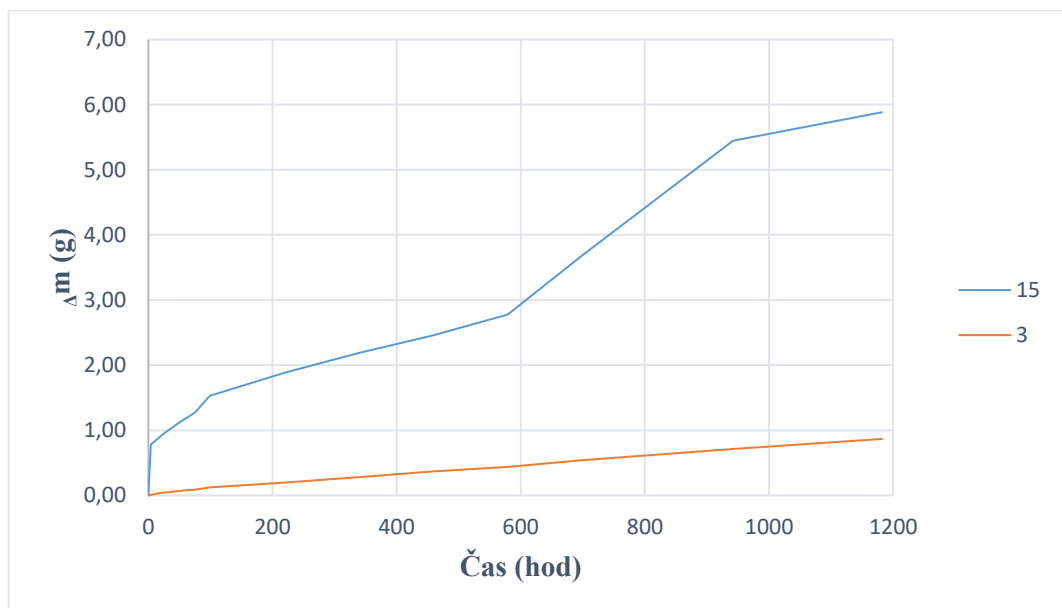
Z grafů závislosti úbytků hmotností (g) na čase (hod) pro jednotlivé série (Obr. 28, Obr. 29, Obr. 30, Obr. 31) je zřejmé, že permeace vodní páry skrz polymerní fólie vykazovala převážně lineární charakter, s výjimkou oblasti mezi 75 a 99 hodinami od počátku měření, kdy došlo k relativně velkému úbytku hmotnosti.



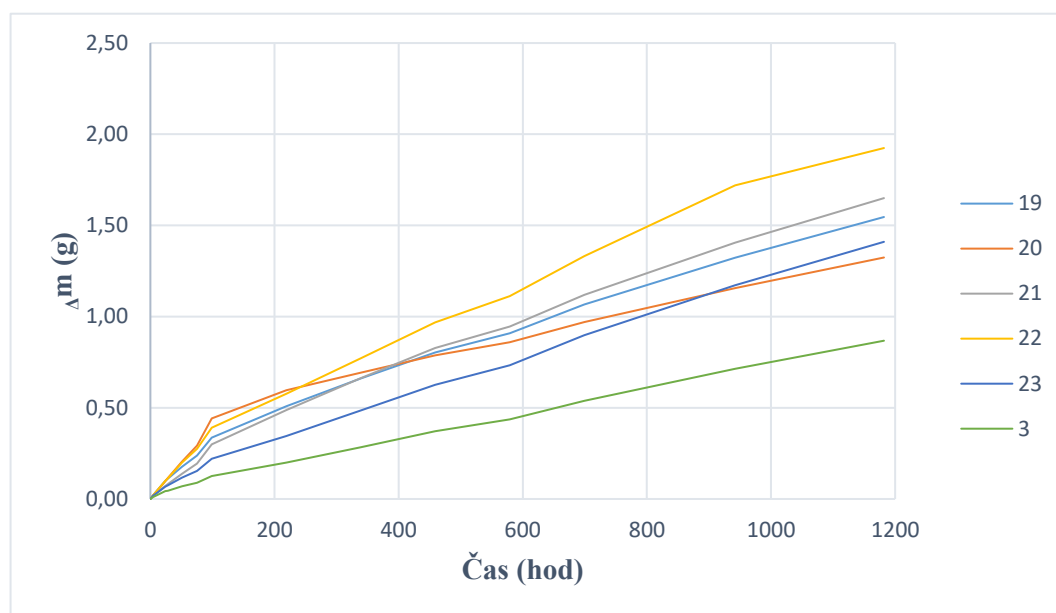
Obr. 28: Průměrný úbytek hmotností (g) v čase (hod) pro vzorky ze série 1



Obr. 29: Průměrný úbytek hmotností (g) v čase (hod) pro vzorky ze série 2 a jejich srovnání s referenčním vzorkem 3



Obr. 30: Průměrný úbytek hmotností (g) v čase (hod) pro vzorky ze série 3 a jejich srovnání s referenčním vzorkem 3



Obr. 31: Průměrný úbytek hmotnosti (g) v čase (hod) pro vzorky ze série 4 a jejich srovnání s referenčním vzorkem 3

### 8.1.2 Plynopropustnost

Připravené směsi ve formě fólií, byly také charakterizovány z hlediska propustnosti pro vzduch, kyslík, dusík a oxid uhličitý. Permeace molekul plynu skrz obalový materiál je dalším významným parametrem, který je nutno sledovat. Pokud přes obal pronikne kyslík, může dojít k oxidaci např. tuků v potravinách (žluknutí), které vede ke změně chuti, barvy nebo nutričních hodnot. Další oblastí, kde je nutno zabývat se bariérovými vlastnostmi obalového materiálu, je např. použití ochranné inertní atmosféry ( $N_2$ ) a jejího případného úniku z obalu, v důsledku nedostatečné bariéry pro plyny, což má pak za následek zkrácení trvanlivosti potravin. [22]

#### 8.1.2.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Pro každý měřený plyn (vzduch,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ) bylo vyseknuto jedno kruhové tělísko o průměru 80 mm s tloušťkou cca 0,10 mm. Příprava zkušebních tělísek i vlastní měření bylo prováděno v souladu s normou ČSN 64 0115: Stanovení propustnosti plastů a pryží pro plyny. Zkouška odolnosti polymerních fólií vůči průchodu nízkomolekulárních plynných molekul probíhala při teplotě 35 °C, pro vzduch, kyslík, dusík a oxid uhličitý, které jsou vháněny do horní komory tlakem  $2 \cdot 10^5$  Pa a pronikají skrz polymerní membránu do spodní části s podtlakem  $1 \cdot 10^5$  Pa.

Schematické znázornění aparatury pro měření plynopropustnosti je zobrazeno na Obr. 32, skutečné zařízení pro měření permeace plynů pak na Obr. 33. Skládá se ze zdroje plynu (bomby), vakuové vývěvy, dvou komor oddělených membránou (měřeným vzorkem), tlakovým čidlem (A/D převodníkem) a počítačem. Principem měření je tedy elektronický záznam nárůstu tlaku plynu (za ustáleného stavu) v nízkotlaké komoře v závislosti na čase. Jinými slovy, jedná se o záznam směrnice přímky  $k = \Delta p / \Delta t$ . Následně je ze směrnice nárůstu tlaku v nízkotlaké komoře (Obr. 34) vypočten permeační koeficient ( $P_e$ ). [52]

$$P_e = \frac{\Delta p}{\Delta t} * \frac{V_0 l}{RTA(p_1 - p_0)} \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m} * \text{s} * \text{Pa}} \right]$$

kde

-  $\Delta p / \Delta t$ ...nárůst tlaku v nízkotlaké části za čas [Pa/s]

-  $l$ ...tloušťka fólie [m]

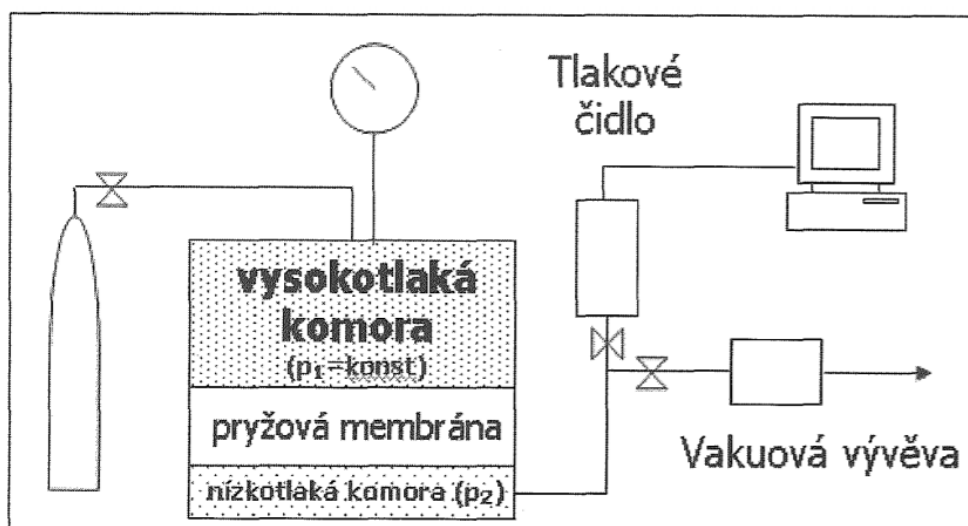
-  $(p_1 - p_0)$ ...tlakový gradient [Pa]

-  $T$ ...teplota [°C]

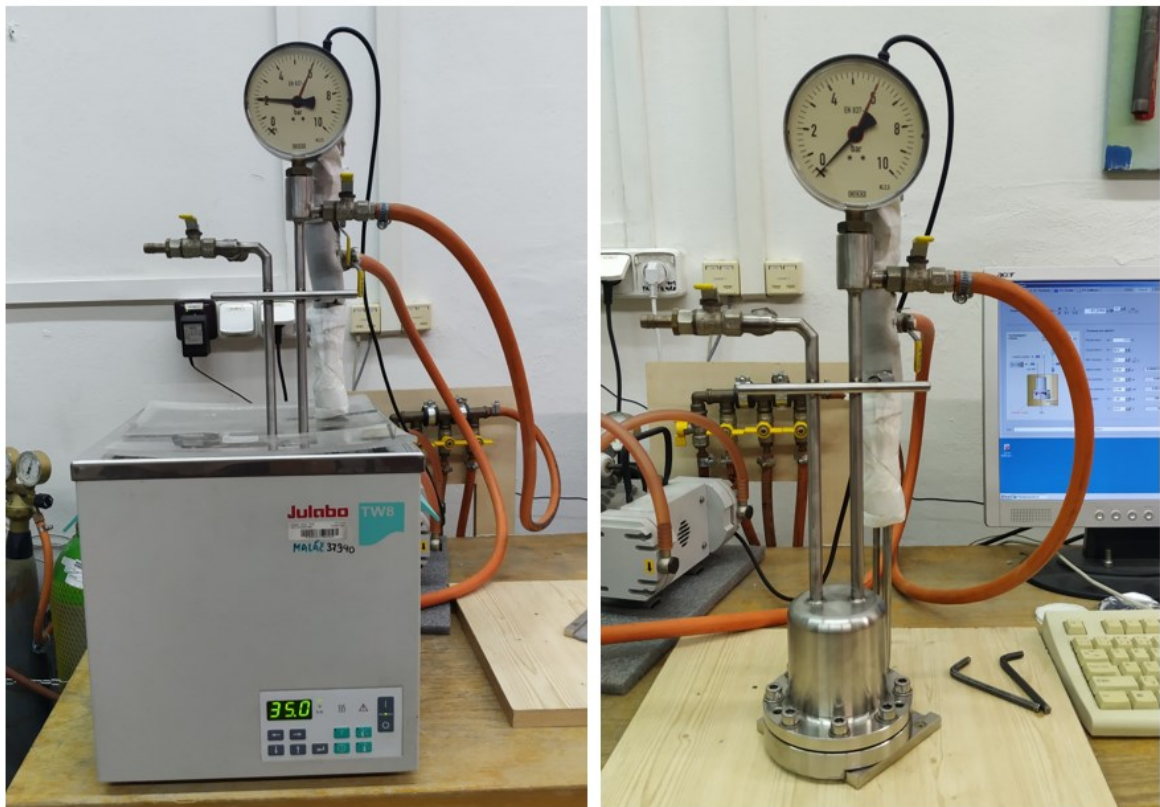
-  $V_0$ ...objem nízkotlaké komory [ $\text{m}^3$ ]

-  $S$ ...plocha fólie [ $\text{m}^2$ ]

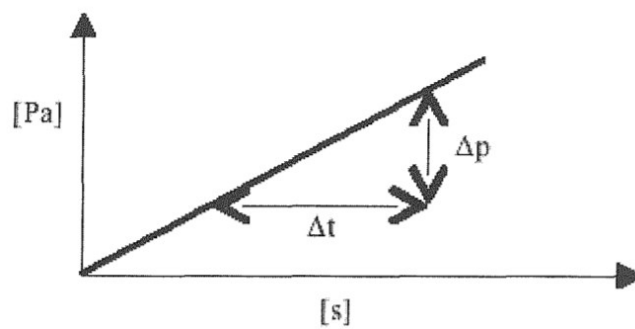
-  $R$ ... univerzální plynová konstanta [J/K.mol]



Obr. 32: Schéma měřícího zařízení metodou konstantního objemu [52]



Obr. 33: Zařízení pro měření plynopropustnosti



Obr. 34: Nárůst tlaku plynu v nízkotlaké komoře [52]

### 8.1.2.2 Výsledky a diskuze

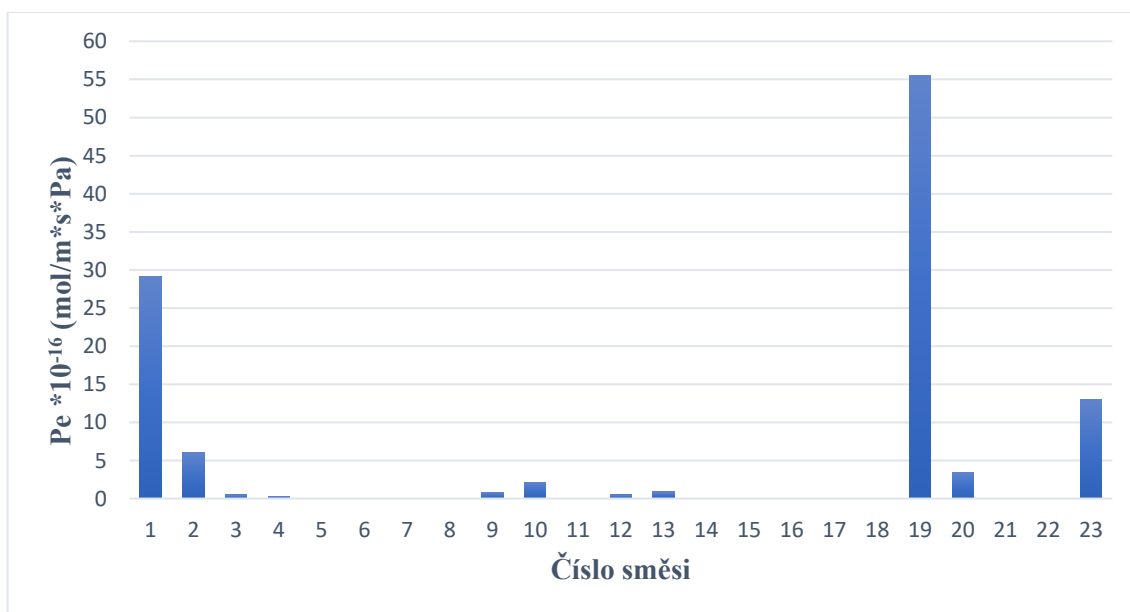
Kapitola 8.1.2.2 prezentuje data získaná z měření plynopropustností pro různé plyny.

Tab. IX: Vypočtené permeační koeficienty pro různé plyny

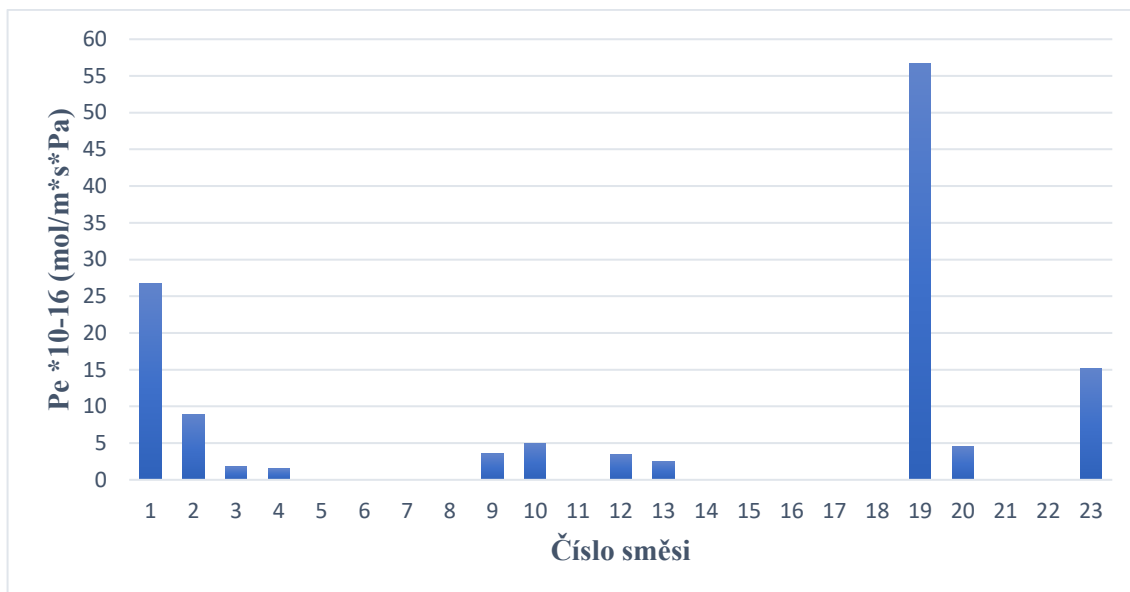
Vzorek	$Pe \cdot 10^{-16}$ (mol/m*s*Pa)			
	Vzduch	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
1	29,18	26,67	24,06	23,89
2	6,02	8,96	4,57	9,57
3	0,51	1,79	0,42	0,95

Vzorek	Pe *10 <sup>-16</sup> (mol/m*s*Pa)			
	Vzduch	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
4	0,33	1,55	0,52	0,57
5	-	-	-	-
6	-	-	-	-
7	-	-	-	-
8	-	-	-	-
9	0,84	3,53	0,67	9,18
10	2,17	4,97	1,53	3,07
11	-	-	-	-
12	0,51	3,44	0,34	0,75
13	0,91	2,56	0,71	11,77
14	-	-	-	-
15	-	-	-	-
16	-	-	-	-
17	-	-	-	-
18	-	-	-	-
19	55,51	56,69	49,17	55,53
20	3,42	4,58	8,46	4,81
21	-	-	-	-
22	-	-	-	-
23	12,94	15,21	12,94	12,04

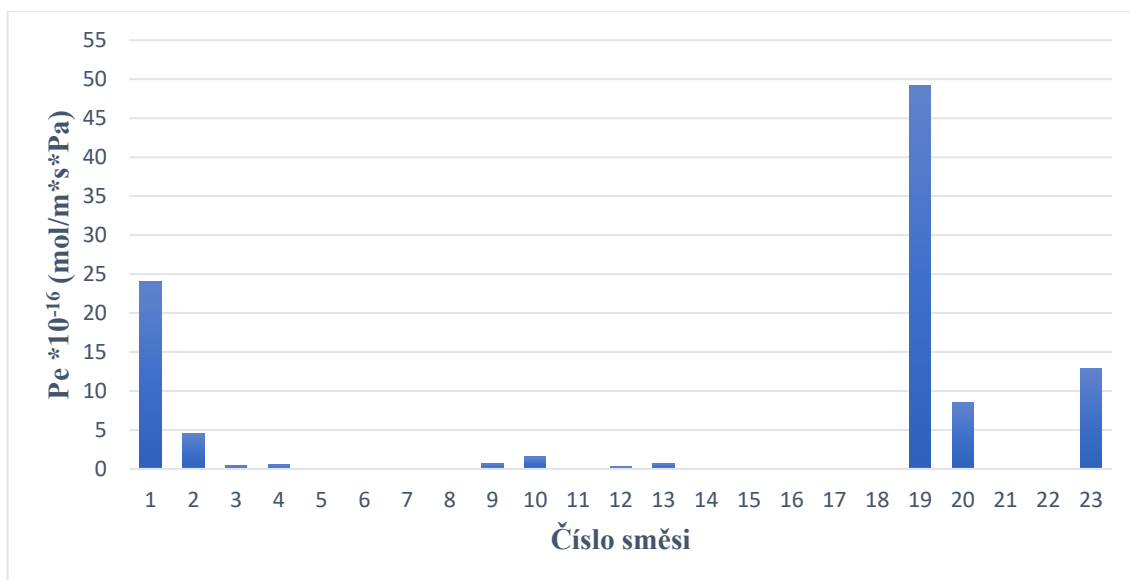
Pozn.: U vzorků 16, 17, 18 nešla vyseknout zkušební tělíska z důvodu vysoké křehkosti materiálu, ostatní vzorky popraskaly v průběhu měření.



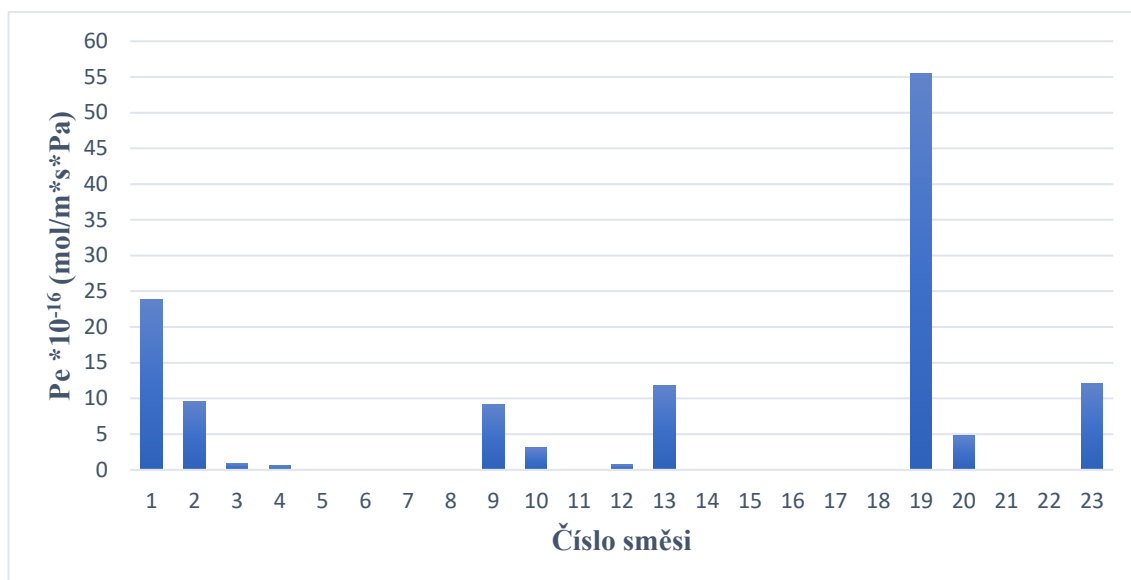
Obr. 35: Permeační koeficienty fólií pro vzduch



Obr. 36: Permeační koeficienty fólií pro kyslík



Obr. 37: Permeační koeficienty fólií pro dusík



Obr. 38: Permeační koeficienty fólií pro oxid uhličitý

Z výsledků měření plynopropustnosti biopolymerních fólií pro čtyři různé plyny, souhrnně znázorněných v Tab. IX a na Obr. 35, Obr. 36, Obr. 37, Obr. 38, je patrné, že snaha o snížení permeability PLA, jednak pomocí míchání s více krystalickým polymerem (PHB), ale i začleněním minerálních plniv do struktury polymeru, byla úspěšná. Hodnoty permeačních koeficientů byly v případě většiny vzorků nižší, než jaké můžeme pozorovat u čisté PLA. Výjimkou je pouze vzorek 19, u něhož je vysoká permeabilita přisuzována pravděpodobnému nedosažení úplné exfoliace montmorillonitu v polymerní matrici. Při pohledu na vzorky 1, 2 a 3 je pozoruhodné, jak i malé množství polyhydroxybutyrátu dokáže významně snížit plynopropustnost směsi. Dále byl sledován vliv změkčovadla na bariérové vlastnosti proti plynům. Při srovnání naměřených hodnot vzorků obsahujících změkčovadlo s referenčním vzorkem číslo 3, je patrné, že došlo k předpokládanému zvýšení permeability. Použití plastifikátorů, je ale z důvodu vysoké křehkosti čistých polymerů a s ohledem na zamýšlenou aplikaci, nezbytné. Druhým faktorem, jehož vliv na plynopropustnost fólií byl sledován, byla inkorporace minerálních plniv do struktury polymeru. Permeační koeficienty vzorků obsahujících jíly, byly při srovnání s ostatními vzorky relativně vysoké, což buď svědčí o nedostatečné exfoliaci jílových vrstev během míchání anebo došlo k porušení vzorku během měření.

## 8.2 Migrace změkčovadla

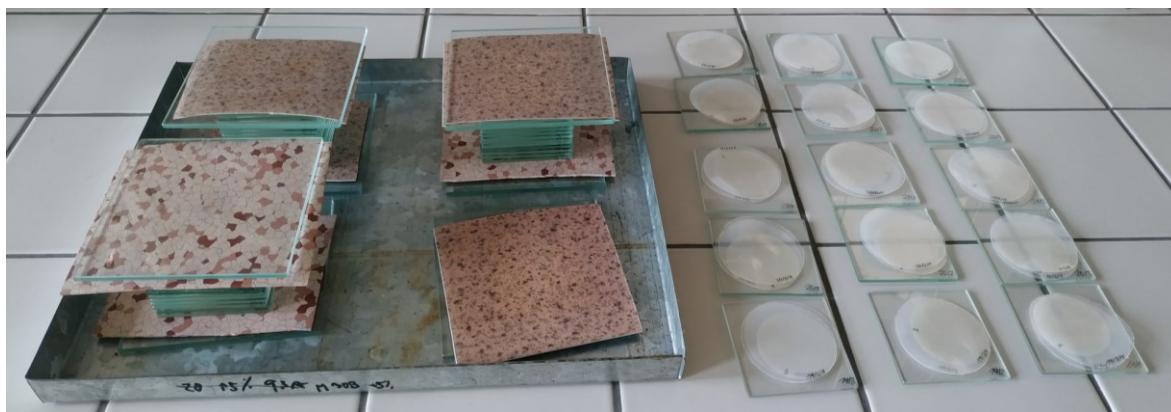
Pro zlepšení vlastností obalového materiálu, se běžně při jejich výrobě používají aditiva, jako jsou stabilizátory, plniva, změkčovadla či antioxidanty. Potraviny však mohou přijít



přímo či nepřímo do styku s obaly, což vede k přenosu těchto nízkomolekulárních látek ze struktury polymeru do obsahu obalu a tím dochází k jeho kontaminaci. Tento proces pak označujeme jako migrace. [53]

### 8.2.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Měření migrace změkčovadla probíhalo podle normy ČSN ISO 177: Stanovení migrace změkčovadel. Pro každý materiál byla připravena tři kruhová tělíška o průměru 50 mm a tloušťce cca 0,10 mm, která se vložila mezi dvě fólie (průměr 60 mm) schopné absorbovat změkčovadlo tak, aby byly po celé ploše v dotyku (Obr. 39). Pak se vzorky vystavily působení teploty za předepsaných podmínek – umístění do sušárny UFE 400 od firmy Memmert vyhřáté na 70 °C po dobu 50 dnů. Měřítkem migrace změkčovadla je úbytek hmotnosti zkušebního tělesa, teoreticky rovný zvýšení hmotnosti absorbujících fólií.



Obr. 39: Sestava vzorků pro měření migrace změkčovadla

### 8.2.2 Výsledky a diskuze

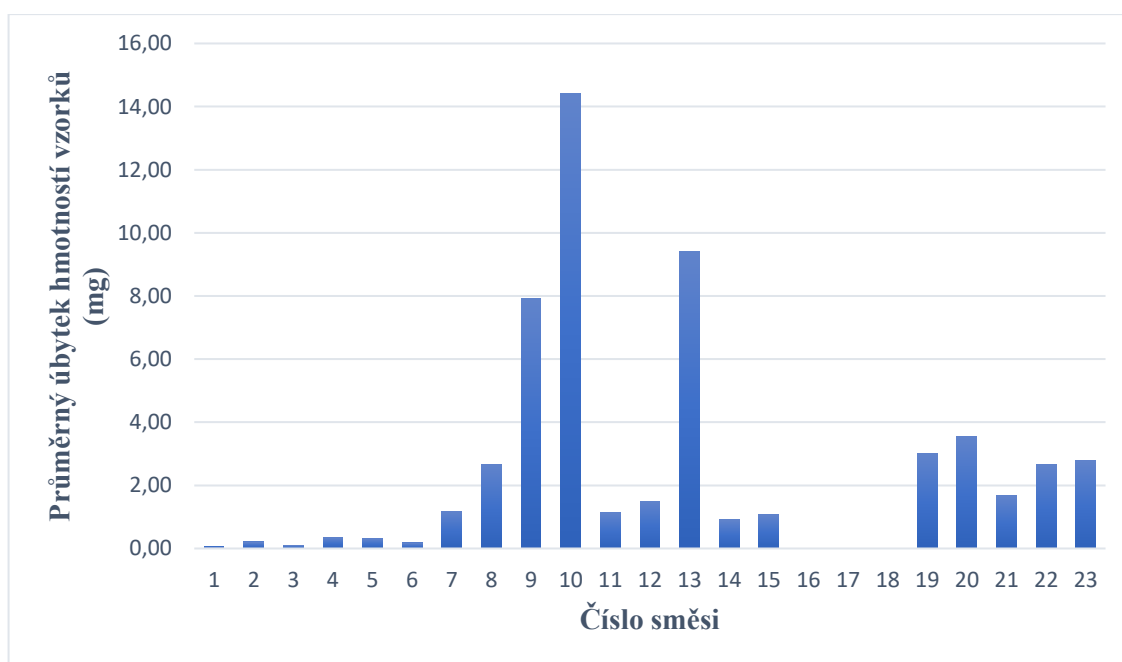
Zaznamenané hodnoty změny hmotností vzorků vztahující se k migraci nízkomolekulárních aditiv jsou zaneseny v Tab. X a v Obr. 40, Obr. 41.

Tab. X: Průměrné změny hmotností vzorků a podložek po 24 a 1200 hodinách

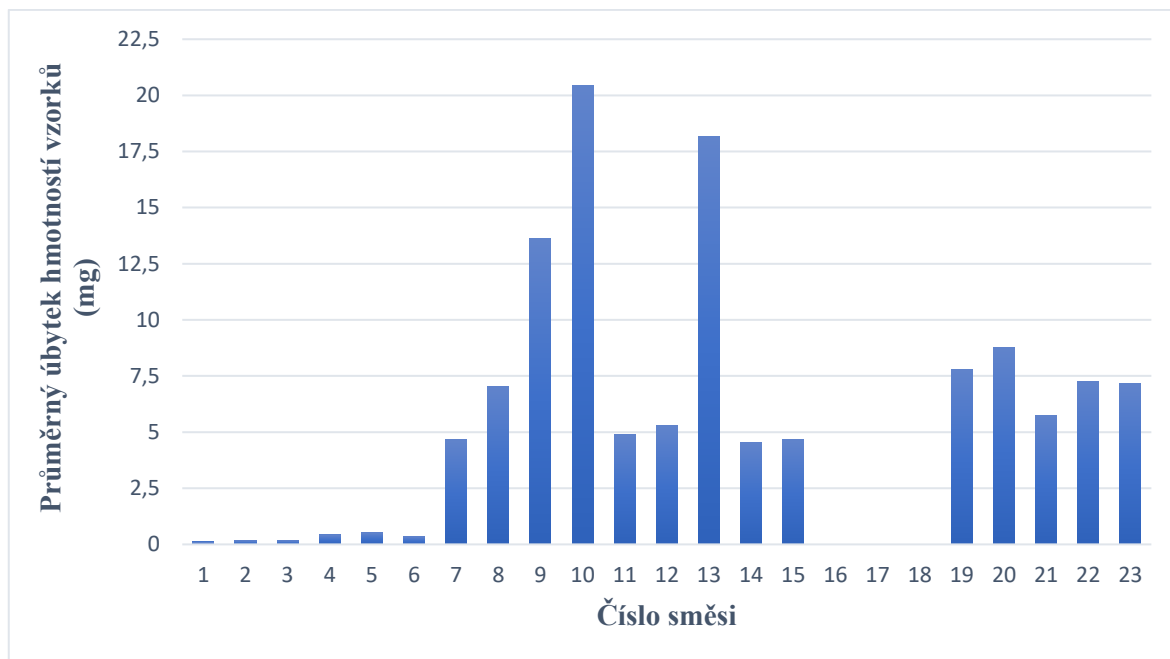
Vzorek	Po 24 hodinách (1 den)		Po 1200 hodinách (50 dnů)	
	$\Delta m$ vzorku (mg)	$\Delta m$ podložek (mg)	$\Delta m$ vzorku (mg)	$\Delta m$ podložek (mg)
1	-0,05 ( $\pm 0,08$ )	-0,27 ( $\pm 0,04$ )	-0,11 ( $\pm 0,10$ )	-0,09 ( $\pm 0,06$ )
2	-0,21 ( $\pm 0,11$ )	-0,14 ( $\pm 0,07$ )	-0,18 ( $\pm 0,06$ )	0,02 ( $\pm 0,05$ )
3	-0,11 ( $\pm 0,05$ )	0,13 ( $\pm 0,04$ )	-0,18 ( $\pm 0,08$ )	0,07 ( $\pm 0,03$ )
4	-0,35 ( $\pm 0,13$ )	-0,47 ( $\pm 0,16$ )	-0,43 ( $\pm 0,03$ )	0,20 ( $\pm 0,08$ )
5	-0,32 ( $\pm 0,05$ )	-0,16 ( $\pm 0,11$ )	-0,53 ( $\pm 0,11$ )	0,34 ( $\pm 0,02$ )
6	-0,18 ( $\pm 0,04$ )	0,52 ( $\pm 0,17$ )	-0,36 ( $\pm 0,08$ )	0,59 ( $\pm 0,11$ )
7	-1,18 ( $\pm 0,15$ )	0,12 ( $\pm 0,03$ )	-4,65 ( $\pm 0,33$ )	2,19 ( $\pm 0,32$ )

Vzorek	Po 24 hodinách (1 den)		Po 1200 hodinách (50 dnů)	
	$\Delta m$ vzorku (mg)	$\Delta m$ podložek (mg)	$\Delta m$ vzorku (mg)	$\Delta m$ podložek (mg)
8	-2,66 ( $\pm 0,35$ )	0,34 ( $\pm 0,04$ )	-7,02 ( $\pm 0,34$ )	3,27 ( $\pm 0,21$ )
9	-7,91 ( $\pm 0,56$ )	5,12 ( $\pm 0,38$ )	-13,63 ( $\pm 0,89$ )	0,30 ( $\pm 0,03$ )
10	-14,42 ( $\pm 1,02$ )	8,77 ( $\pm 0,52$ )	-20,43 ( $\pm 1,97$ )	0,28 ( $\pm 0,07$ )
11	-1,14 ( $\pm 0,13$ )	0,04 ( $\pm 0,01$ )	-4,88 ( $\pm 0,37$ )	1,39 ( $\pm 0,08$ )
12	-1,50 ( $\pm 0,16$ )	1,13 ( $\pm 0,05$ )	-5,28 ( $\pm 0,40$ )	0,16 ( $\pm 0,02$ )
13	-9,42 ( $\pm 0,20$ )	4,94 ( $\pm 0,28$ )	-18,19 ( $\pm 0,42$ )	0,69 ( $\pm 0,06$ )
14	-0,91 ( $\pm 0,09$ )	-0,06 ( $\pm 0,01$ )	-4,54 ( $\pm 0,25$ )	2,22 ( $\pm 0,14$ )
15	-1,07 ( $\pm 0,07$ )	0,09 ( $\pm 0,05$ )	-4,65 ( $\pm 0,26$ )	0,25 ( $\pm 0,04$ )
16	-	-	-	-
17	-	-	-	-
18	-	-	-	-
19	-3,00 ( $\pm 0,28$ )	2,02 ( $\pm 0,19$ )	-7,81 ( $\pm 0,64$ )	0,20 ( $\pm 0,04$ )
20	-3,55 ( $\pm 0,27$ )	2,63 ( $\pm 0,17$ )	-8,75 ( $\pm 0,86$ )	0,11 ( $\pm 0,02$ )
21	-1,67 ( $\pm 0,22$ )	1,15 ( $\pm 0,13$ )	-5,75 ( $\pm 0,37$ )	0,16 ( $\pm 0,03$ )
22	-2,66 ( $\pm 0,31$ )	1,86 ( $\pm 0,12$ )	-7,24 ( $\pm 0,69$ )	0,09 ( $\pm 0,04$ )
23	-2,79 ( $\pm 0,32$ )	1,73 ( $\pm 0,22$ )	-7,17 ( $\pm 0,82$ )	0,02 ( $\pm 0,01$ )

Pozn.: U vzorků 16, 17, 18 se z důvodu vysoké křehkosti fólií nepodařilo vyseknout zkušební tělíska.



Obr. 40: Migrace: průměrné úbytky hmotností vzorků (mg) po 24 hodinách

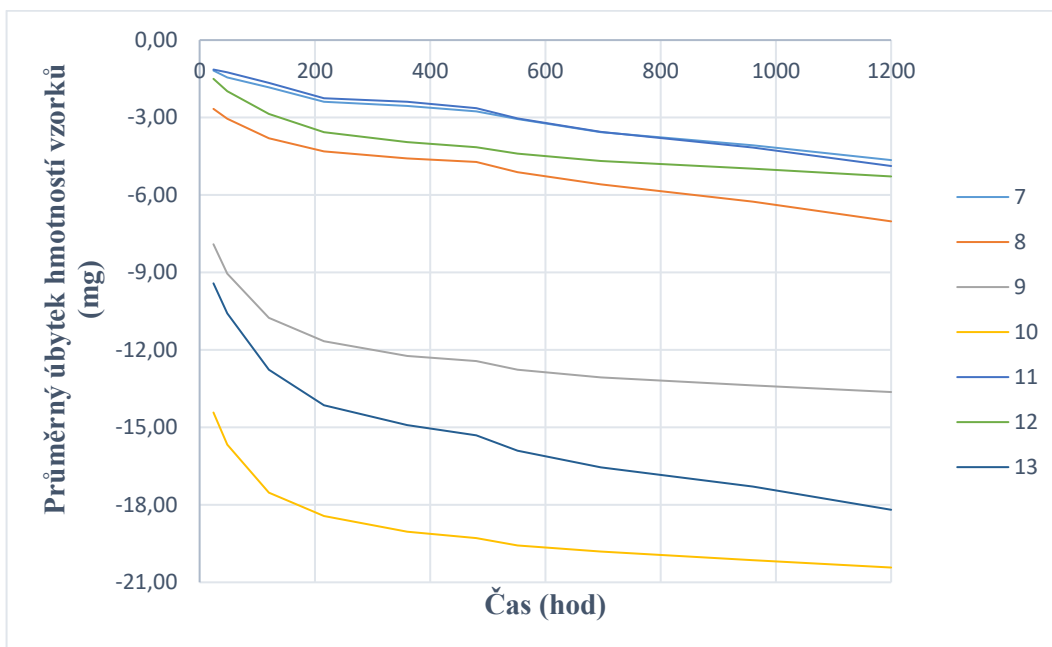


Obr. 41: Migrace: průměrné úbytky hmotností vzorků (mg) po 1200 hodinách

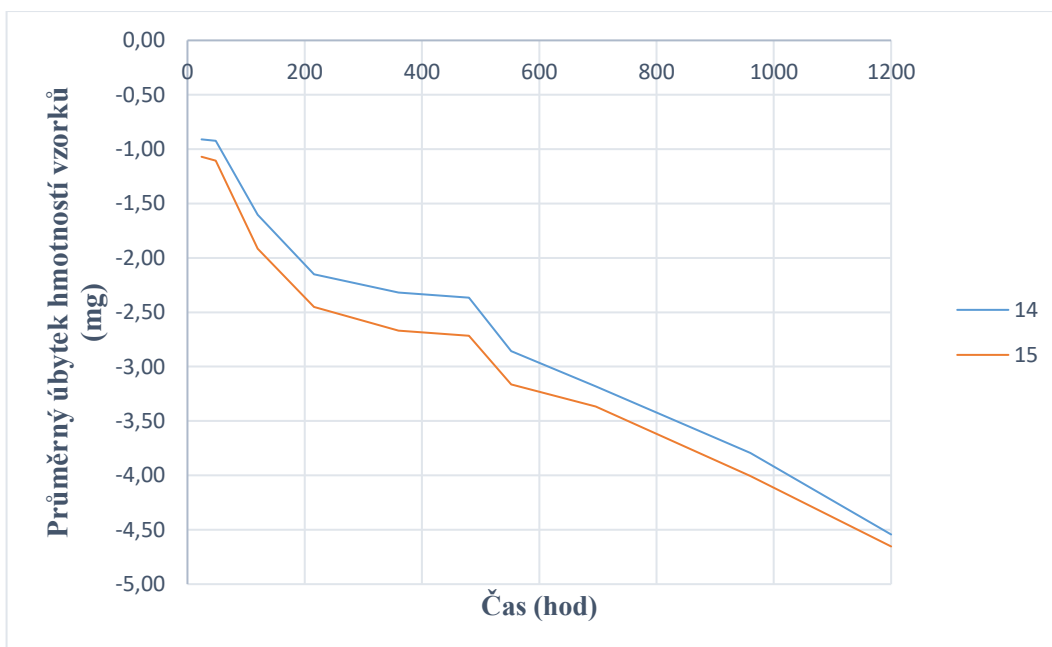
Zjištěné hodnoty změn hmotností testovaných vzorků a absorbujících podložek, stanovené po 24 a 1200 hodinách měření, byly převedeny do Tab. X a následně zpracovány graficky (Obr. 40, Obr. 41). V případě vzorků 1 – 6, které jsou tvořeny pouze polymerní matricí bez přídavku jakýchkoli nízkomolekulárních látek, jsou změny hmotnosti minimální a pravděpodobně způsobené vyprcháním vzdušné vlhkosti, jak u vzorků, tak i podložek. Z naměřených dat pro další série, zdá se být patrný trend, že migrace změkčovadla 2 je výraznější (vyšší úbytky hmotností), než je tomu v případě změkčovadla 1. Pro větší jistotu tohoto tvrzení by však bylo potřeba znát hodnoty i u vzorků 16, 17, 18, u nichž se však z důvodu vysoké křehkosti materiálu nepodařilo vyseknout zkušební tělíska. Co se týče vlivu minerálních plniv na fenomén transportu změkčovadla, vypadá, že jejich inkorporace do polymerní matrice přinesla kýžený efekt v podobě zpomalení migrace, zejména tedy v případě změkčovadla 1 (srovnání úbytků hmotností vzorku 11 se sérií 3 a vzorku 12 se sérií 4 po 24 a 1200 hodinách). Teoreticky by se měl úbytek hmotností vzorků, rovnat nárůstu hmotností u podložek. Tato myšlenka však nebyla nepotvrzena. Po prvním dnu měření byla opravdu nějaká část změkčovadla absorbována polyethylenovými podložkami, ovšem v dalších dnech zkoušky docházelo k jeho migraci i z podložek, což se při srovnání dat pocházejících z prvního dne a po 50 dnech projevilo poklesem jejich hmotnosti.

Na Obr. 42, Obr. 43, Obr. 44 jsou vyobrazeny průměrné úbytky hmotností vzorků ze sérií 2, 3 a 4, v závislosti na čase, z nichž je patrné, že k největší migraci změkčovadla dochází

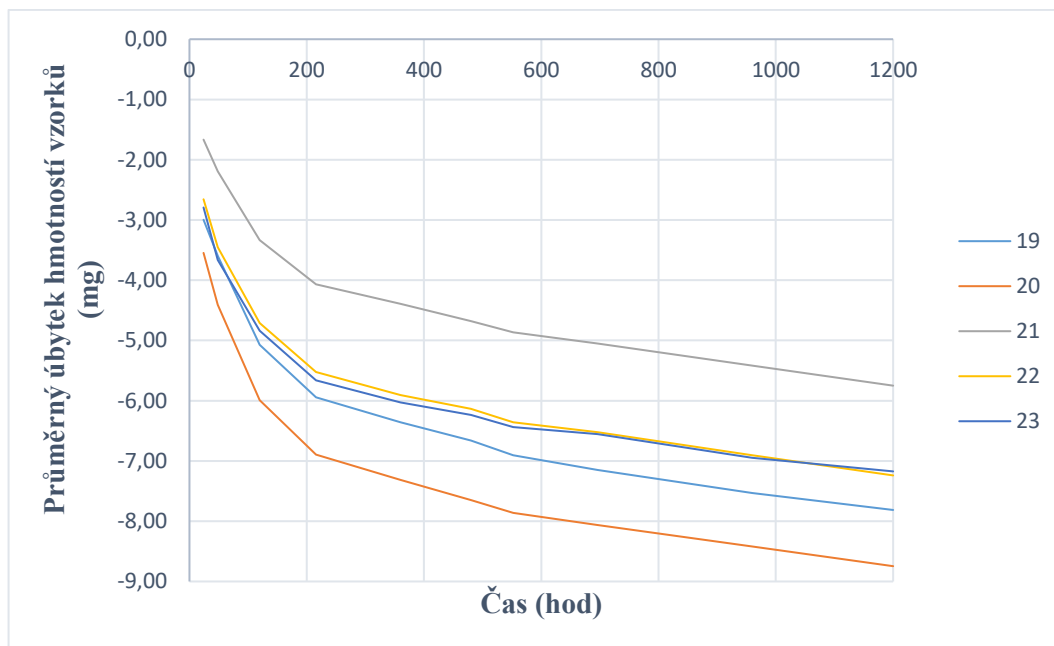
v prvních 200 hodinách od začátku měření. Poté se množství vyprchaného plastifikátoru ze vzorků značně snižuje. Bylo také předpokládáno ustálení úbytku hmotnosti na určité hodnotě, k čemuž však i po 50 dnech nedošlo. Z těchto dat lze tak usuzovat, že kromě migrace se zde bude patrně projevovat i tepelná degradace testovaných změkčovadel.



Obr. 42: Migrace: průměrný úbytek hmotností vzorků (mg) ze série 2 v závislosti na čase (hod)



Obr. 43: Migrace: průměrný úbytek hmotností vzorků (mg) ze série 3 v závislosti na čase (hod)



Obr. 44: Migrace: průměrný úbytek hmotností vzorků (mg) ze série 4 v závislosti na čase (hod)

### 8.3 Nasákavost fólií

Dalším testovaným parametrem, který je důležitý z pohledu funkčnosti obalu, je nasákavost filmů. Tato vlastnost je důležitá jednak z pohledu kontaktu fólií s obsahem obalu, ale hraje roli také při sledování parametrů plynopropustnosti. Obecně se pro biopolymerní filmy uvádí, že za sucha mohou poskytovat vhodné bariérové vlastnosti, zejména proti kyslíku. Na druhou stranu jsou díky své hydrofilní povaze smáčitelné vodou, a ačkoli většinou poskytují účinnou bariéru proti olejům a lipidům, jejich bariérové vlastnosti proti vlhkosti bývají špatné. Když takový obal vystavíme vlhkému prostředí, zvyšuje se obsah vlhkosti filmu v důsledku absorpce vody a snižují se bariérové vlastnosti proti vodní páře. [54]

#### 8.3.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Pro každý materiál byla připravena tři testovací tělíska ve tvaru obdélníků s rozměry 25x9 mm o tloušťce cca 0,10 mm. Pro odstranění naabsorbované vzdušné vlhkosti a určení skutečné hmotnosti vzorků, byla zkušební tělíska sušena při teplotě 50 °C, dokud se hmotnost tělísek neustálila. Veškeré úkony provedené během měření byly v souladu s normou ISO 62: Plastics – Determination of water absorption.

Zkušební vzorky se poté ponořily do destilované vody o teplotě 23 °C (Obr. 45). Množství vody absorbované zkušebním vzorkem se stanovilo měřením změn jeho hmotností, tj.

rozdílu jeho počáteční hmotnosti ( $m_s$ ) a hmotnosti po vystavení vodě ( $m_m$ ), který se vyjadřuje jako procento původní hmotnosti ( $\Delta m$ ).

$$\Delta m = \frac{m_m - m_s}{m_s} * 100 \text{ [%]}$$



Obr. 45: Nasákavost: sestava pro měření

### 8.3.2 Výsledky a diskuze

Naměřené a vypočtené hodnoty nasákavosti byly převedeny do Tab. XI.

Tab. XI: Nasákavost materiálů

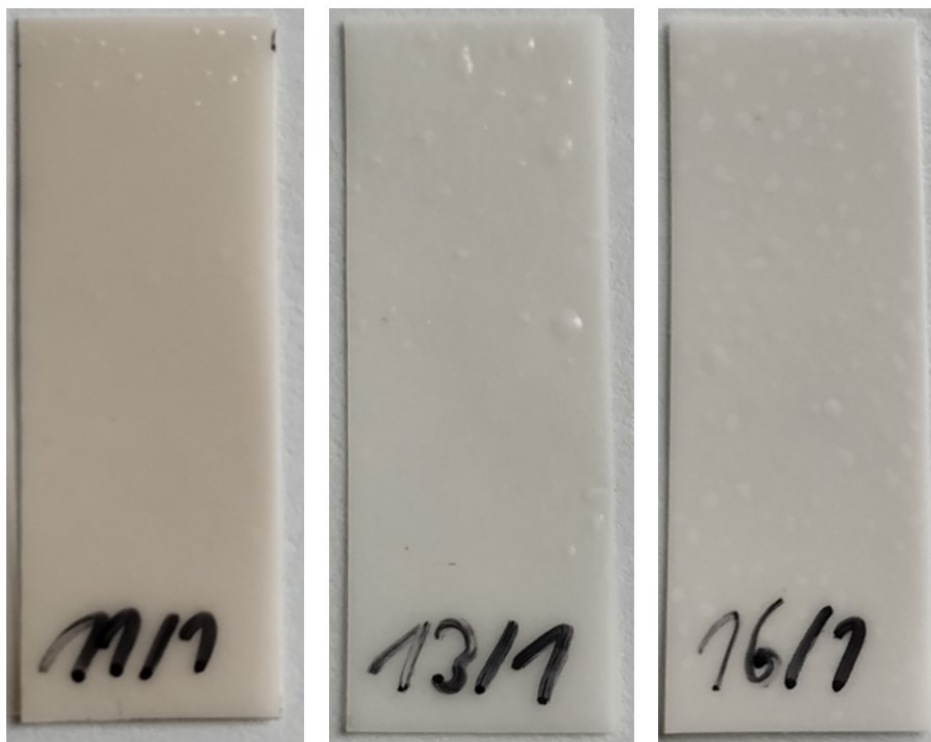
Množství absorbované vody po 20 dnech		
Vzorek	$\Delta m$ (mg)	$\Delta m$ (%)
1	0,25 ( $\pm 0,09$ )	0,78 ( $\pm 0,25$ )
2	0,42 ( $\pm 0,10$ )	0,90 ( $\pm 0,10$ )
3	0,38 ( $\pm 0,01$ )	0,89 ( $\pm 0,03$ )
4	0,25 ( $\pm 0,07$ )	0,92 ( $\pm 0,23$ )
5	0,41 ( $\pm 0,03$ )	0,93 ( $\pm 0,12$ )
6	0,43 ( $\pm 0,02$ )	1,55 ( $\pm 0,09$ )
7	1,51 ( $\pm 0,28$ )	4,03 ( $\pm 0,37$ )
8	0,92 ( $\pm 0,07$ )	2,32 ( $\pm 0,23$ )
9	0,42 ( $\pm 0,04$ )	0,87 ( $\pm 0,07$ )
10	0,72 ( $\pm 0,11$ )	1,16 ( $\pm 0,16$ )
11	1,53 ( $\pm 0,47$ )	3,89 ( $\pm 1,30$ )
12	0,45 ( $\pm 0,06$ )	1,05 ( $\pm 0,14$ )
13	6,87 ( $\pm 0,47$ )	30,84 ( $\pm 7,13$ )
14	0,68 ( $\pm 0,51$ )	2,53 ( $\pm 1,52$ )
15	1,08 ( $\pm 0,10$ )	3,60 ( $\pm 0,40$ )
16	0,74 ( $\pm 0,19$ )	2,93 ( $\pm 0,76$ )
17	0,97 ( $\pm 0,21$ )	3,55 ( $\pm 0,54$ )
18	0,40 ( $\pm 0,17$ )	1,73 ( $\pm 0,52$ )

<b>Množství absorbované vody po 20 dnech</b>		
<b>Vzorek</b>	<b><math>\Delta m</math> (mg)</b>	<b><math>\Delta m</math> (%)</b>
19	0,77 ( $\pm 0,06$ )	2,32 ( $\pm 0,26$ )
20	0,43 ( $\pm 0,02$ )	1,47 ( $\pm 0,05$ )
21	0,52 ( $\pm 0,06$ )	1,65 ( $\pm 0,12$ )
22	0,63 ( $\pm 0,09$ )	1,44 ( $\pm 0,21$ )
23	0,59 ( $\pm 0,07$ )	2,32 ( $\pm 0,38$ )

V Tab. XI jsou uvedeny výsledky měření nasákavosti polymerních fólií po 20 dnech od ponoření do destilované vody. Pro každý vzorek bylo stanoveno množství absorbované vody –  $\Delta m$  (%), jako průměrná hodnota, získaná z rozdílu počáteční hmotnosti vzorku a hmotnosti po jeho vystavení vodě. Suverénně nejnižších hodnot nasákavosti dosahovaly vzorky 1 – 6 ze série 1, které odpovídají čistým materiálům nebo směsím PLA/PHB bez aditiv. Z výše uvedených dat také vyplývá, že s rostoucím obsahem PHB ve směsi, roste i nasákavost. U jednotlivých vzorků ze série 2, byly hodnoty množství pohlcené vody na první pohled značně rozdílné. Při bližším prozkoumání lze ale vypořádat, že pro fólie změkčené změkčovadlem 1 (vzorek 7, 8 a 11), jsou hodnoty nasákavosti vyšší než u vzorků 9, 10, 12, které byly plastifikovány změkčovadlem 2. Stejný trend je pozorovatelný také u sérií 3 a 4. Příčinou by pravděpodobně mohla být úplná rozpustnost změkčovadla 1 ve vodě, a tím i lepší afinita těchto dvou materiálů, kdežto změkčovadlo 2 je ve vodě pouze částečně rozpustné. Přídavek nanoplňiv zapříčinil v případě série 3 (vzorky 14 – 18) snížení hodnot nasákavostí (srovnání se vzorkem 11), naopak tomu bylo u série 4 (srovnání se vzorkem 12).

U polymerních fólií, které vykazovaly pohlcení velkého množství vody, docházelo ke tvorbě povrchových i vnitřních dutin, což pak vedlo k zdrsnění povrchu (Obr. 46). Ovšem tento sensorický důsledek není jediný. Lze předpokládat, že v důsledku vytvoření míst, která budou vyplněna vodou a ne polymerní matricí, dojde ke zkrácení dráhy difúzního toku pro nízkomolekulární látky (vodu, plyny), což se projeví snížením bariérových vlastností daného materiálu. Potvrzením této úvahy jsou naměřené hodnoty paropropustnosti pro vzorek číslo 13 ( $WVTR = 1,73 \text{ g/h}\cdot\text{m}^2$ ,  $WVP = 6,31 \cdot 10^{-8} \text{ g/h}\cdot\text{Pa}\cdot\text{m}$ ), které jsou ve srovnání s ostatními vzorky relativně vysoké (viz. Tab. VIII, na straně 53)

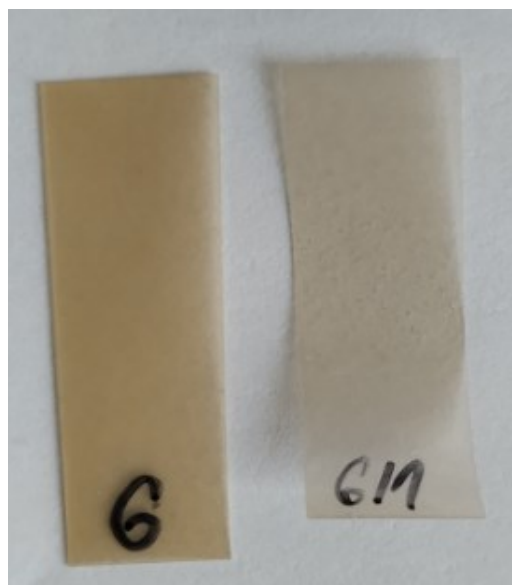




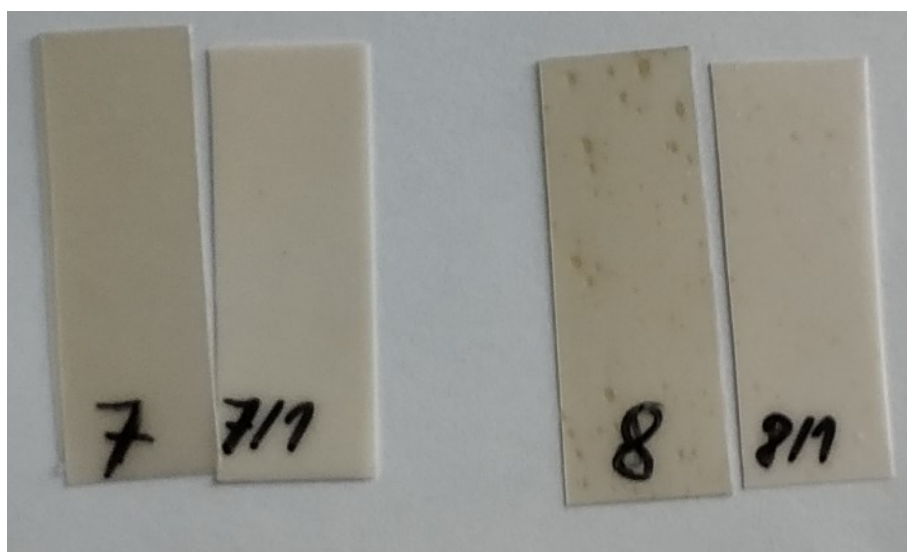
*Obr. 46: Nasákavost: změny na povrchu u vzorků 11, 13 a 16 (po 96 hodinách od ponoření)*

Adsorpce vody byla také u některých vzorků spojena se změnou barvy/zákalu, která se projevila již po 96 hodinách (4 dny) od ponoření do vody, a k dalším výrazným změnám zbarvení v průběhu měření již pak nedocházelo. Tento úkaz je problematický zejména z estetického hlediska, neboť může docházet ke snížení vzhledové atraktivity daného obalového materiálu pro konečného spotřebitele. Od zakoupení dané potraviny může zákazník pak odradit také fakt, že nevidí, co kupuje, v důsledku zvýšení zákalu – snížení transparentnosti obalu vlivem absorbované vlhkosti. Nejvýraznější změnu barevného odstínu můžeme pozorovat v případě čistého PHB (vzorek 6) (Obr. 47), u něhož již po 96 hodinách od ponoření do vody došlo k jeho vyblednutí, a také pokroucení. Pokroucení testovacího tělíska bylo možné však sledovat pouze v tomto jednom případě, u ostatních vzorků ke změně tvaru nedocházelo. Zřetelnou změnu barevného odstínu, která se projevila zvýšením zákalu, vykazovaly také vzorky 7 a 8 ze série 2 (Obr. 48). Nasákavost vody polymerních fólií byla provázána zvýšením zákalu, také u vzorků ze série 3 (Obr. 49). U vzorků ze série 4 ke změně barvy či zákalu nedocházelo.

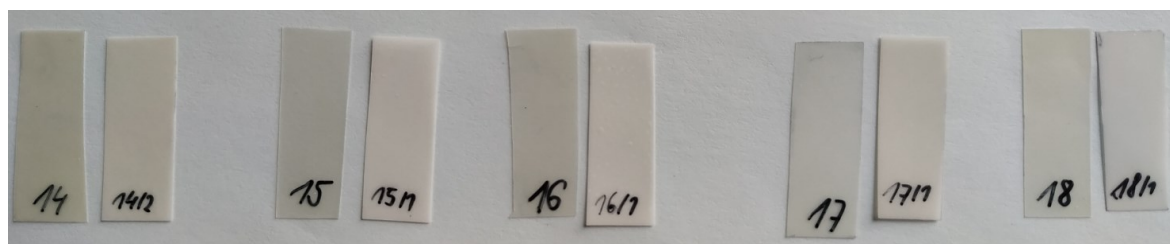




Obr. 47: Nasákavost: změna barevného odstínu a pokroucení u vzorku 6 (vlevo před ponořením, vpravo po 96 hodinách od ponoření do vody)



Obr. 48: Nasákavost: zvýšení zákalu u vzorků 7 a 8 (číslo bez lomítka – původní vzorek, číslo s lomítkem – po 96 hodinách od ponoření)



Obr. 49: Nasákavost: zvýšení zákalu u vzorků ze série 3 (číslo bez lomítka – původní vzorek, číslo s lomítkem – po 96 hodinách od ponoření)

## 8.4 Tahová zkouška

Mechanické vlastnosti obalových materiálů patří mezi neméně důležité parametry. Neboť schopnost obalu chránit svůj obsah před vnějšími silami závisí na jeho mechanických vlastnostech, které lze do jisté míry přizpůsobit konkrétním požadavkům, a to například mícháním různých polymerů, přidáním plniva, plastifikací nebo také obsahem krystalické fáze. [55] Z výše zmíněných důvodů bylo v rámci diplomové práce přistoupeno také k charakterizaci připravených směsí na základě tahových vlastností.

### 8.4.1 Příprava zkušebních tělísek a vlastní měření

Tahová zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 527-1: Plasty- Stanovení tahových vlastností. Zkušební tělíska ve tvaru oboustranných lopatek byla vyražena příslušným nožem na hydraulické laboratorní sekačce z vylisovaných fólií o tloušťce cca 0,10 mm. Tahové vlastnosti, konkrétně Youngův modul, pevnost v tahu, prodloužení při přetržení, byly změřeny při pokojové teplotě na laboratorním trhacím stroji Quasar 25 (Obr. 50). Vzorky byly namáhány konstantním, jednoosým zatížením rychlostí 5 mm/min.



Obr. 50: Tahové zkoušky na laboratorním trhacím stroji Quasar 25

#### 8.4.2 Výsledky a diskuze

Následující kapitola se věnuje výsledkům, které byly získány v rámci tahových zkoušek.

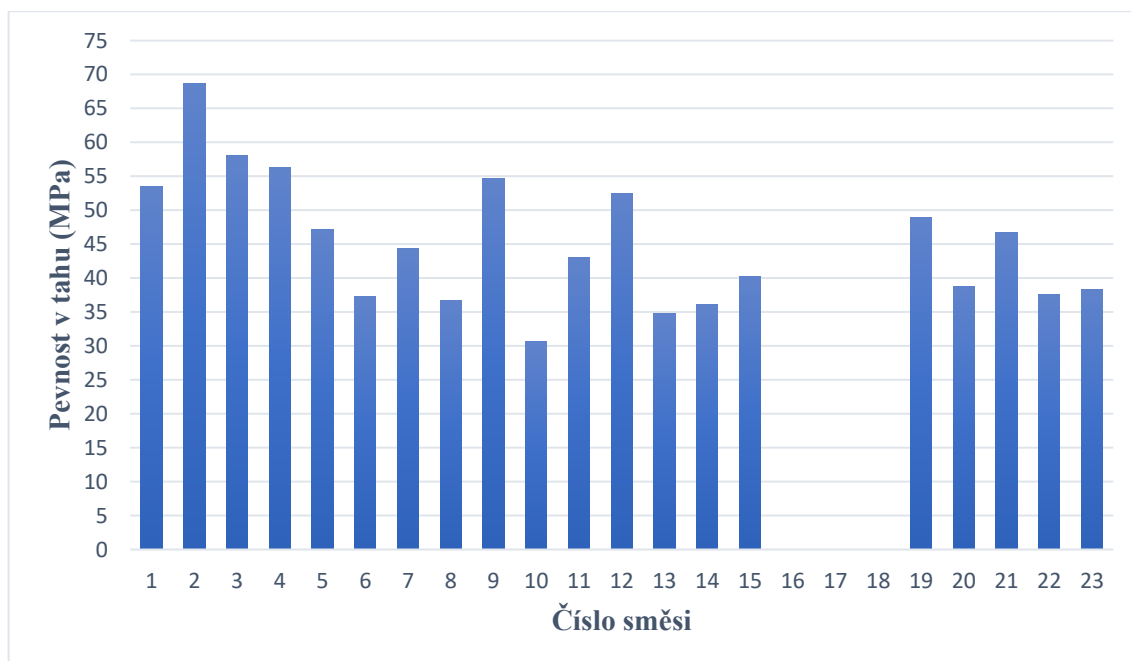
Výsledky měřených veličin jsou zachyceny v Tab. XII a na Obr. 51, Obr. 52.

Tab. XII: Tahová zkouška: průměrné hodnoty naměřených veličin

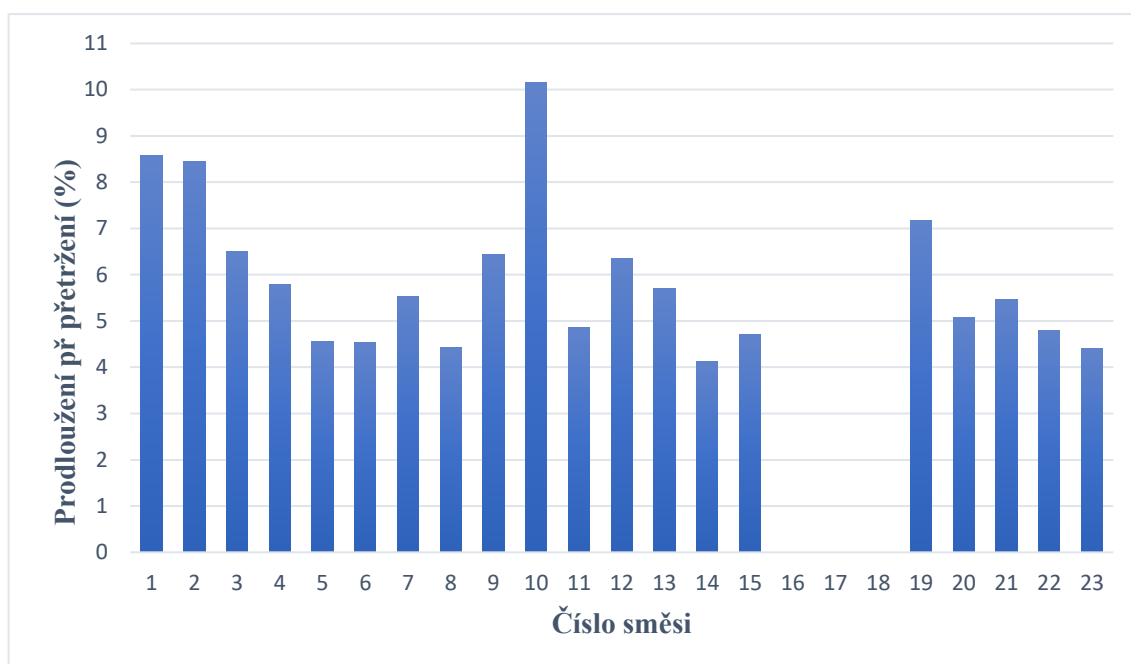
Číslo směsi	Pevnost v tahu (Mpa)	Pevnost při přetržení (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)	Youngův modul (MPa)
1	53,56 (±5,91)	41,98 (±18,21)	8,57 (±1,43)	921,34 (± 62,11)
2	68,70 (±11,01)	66,74 (±10,74)	8,45 (±0,34)	892,11 (±123,55)
3	58,12 (±4,90)	54,17 (±6,06)	6,50 (±0,58)	961,32 (±92,87)
4	56,31 (±1,74)	53,19 (±2,17)	5,80 (±0,81)	1009,12 (±82,15)
5	47,14 (±6,81)	41,52 (±16,02)	4,56 (±0,29)	987,90 (±75,29)
6	37,29 (±4,78)	27,94 (±9,93)	4,53 (±0,39)	874,28 (±50,69)
7	44,32 (±3,74)	42,36 (±2,70)	5,53 (±0,31)	853,49 (±87,89)
8	36,74 (±2,91)	30,24 (±6,65)	4,43 (±0,50)	939,54 (±58,71)
9	54,74 (±7,98)	50,07 (±7,38)	6,43 (±1,13)	917,18 (±67,71)
10	30,60 (±3,40)	29,36 (±3,54)	10,16 (±1,24)	506,62 (±68,71)

Číslo směsi	Pevnost v tahu (Mpa)	Pevnost při přetržení (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)	Youngův modul (MPa)
11	43,04 (±2,39)	40,22 (±1,94)	4,87 (±0,27)	1007,99 (±89,77)
12	52,53 (±2,18)	48,68 (±2,99)	6,36 (±0,41)	941,26 (±63,03)
13	34,74 (±3,97)	31,44 (±3,38)	5,71 (±0,59)	701,43 (±78,13)
14	36,08 (±5,89)	35,85 (±5,80)	4,13 (±1,24)	838,67 (±144,53)
15	40,25 (±2,44)	32,75 (±12,03)	4,70 (±0,43)	956,20 (±51,44)
16	-	-	-	-
17	-	-	-	-
18	-	-	-	-
19	48,92 (±3,65)	45,42 (±4,92)	7,17 (±0,63)	755,11 (±79,58)
20	38,77 (±1,99)	36,67 (±1,62)	5,07 (±0,36)	849,45 (±25,27)
21	46,73 (±2,43)	42,77 (±4,04)	5,47 (±0,42)	909,24 (±50,73)
22	37,60 (±4,60)	27,94 (±10,78)	4,80 (±0,74)	856,26 (±100,26)
23	38,30 (±2,17)	35,67 (±2,08)	4,40 (±0,36)	917,56 (±14,76)

Pozn.: U vzorků 16, 17 a 18 se z důvodu vysoké křehkosti fólií nepodařilo vyseknout testovací tělíska.



Obr. 51: Tahová zkouška: pevnost v tahu (MPa)



Obr. 52: Tahová zkouška: prodloužení při přetržení (%)

Smíchání kyseliny polymléčné s polyhydroxybutyrátem a dalšími aditivami sice vedlo ke zlepšení bariérových vlastností vůči vodě oproti čisté PLA, opačný trend lze však pozorovat v případě mechanických vlastností (Tab. XII). Překvapující je zejména fakt, že hodnota prodloužení při přetržení je u čisté PLA nejvyšší ze všech vzorků (s výjimkou materiálu č. 10). Z tohoto pohledu se změkčení změkčovadlem 1 jeví jako nepříliš vhodné. Vzorkem vykazujícím nejvyšší prodloužení při přetržení a tudíž nejnižší hodnotu pevnosti v tahu je materiál číslo 10, obsahující polymerní matici a 20 hm. % změkčovadla 2. Tento vzorek dosáhl lepších parametrů než čistá PLA.

## 8.5 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Na základě výsledků diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) lze odhadnout stupeň nemísitelnosti polymerů v binárních směsích, a to podle rozdílů v jejich teplotách skelného přechodu. Čím větší rozdíl  $T_g$  homopolymerů, tím můžeme pozorovat menší mísitelnost. V případě úplné mísitelnosti by měly směsi vykazovat pouze jedno  $T_g$ , kdežto pro nemísitelné směsi musí existovat dvě specifické  $T_g$  patřící ke každému z biopolyesterů. [30] U směsí polymerů se změkčovadly, lze jako důsledek inkorporace plastifikátoru do polymerní matrice, pozorovat také změny flexibility materiálu (snížení mezimolekulárních sil podél řetězce), a to pomocí poklesu teploty skelného přechodu, oproti čistým

homopolymerům. Obecně lze očekávat, že tento pokles by měl být tím vyšší, čím vyšší je zastoupení plastifikátoru ve směsi. [42]

Z výše popsaných důvodů (sledování mísitelnosti směsí a vlivu přísady změkčovadla na  $T_g$  směsí), byly vzorky ze sérií 1 a 2 byly podrobeny lineárnímu ohřevu a chlazení v diferenciálním skenovacím kalorimetru. Tepelný program měření byl nastaven na dva ohřevy a dvě chlazení testovaného vzorku rychlostí 10 °C/min, v rozmezí teplot od -80 do 210 °C, na laboratorním přístroji od firmy Mettler Toledo, typ DSC 1 STARe System (Obr. 53)



Obr. 53: Diferenciální skenovací kalorimetr

### 8.5.1 Výsledky a diskuze

Následující kapitola se věnuje výsledkům získaným pomocí DSC. Naměřené hodnoty  $T_g$  jsou zachyceny v Tab. XIII.

Tab. XIII: Naměřené hodnoty teplot skelného přechodu pro vzorky ze série 1 a 2

Vzorek	$T_{g1}$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
1	-	62,91
2	-0,32	60,45
3	-0,65	58,79
4	-1,06	58,69
5	-	56,99
6	3,71	-
7	3,06	56,04
8	1,82	57,77
9	-1,92	43,11
10	0,73	34,47
11	8,76	55,99

Vzorek	T <sub>g1</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)
12	-1,47	51,82
13	-9,08	42,72

Z výsledků DSC měření (Tab. XIII) pro sérii 1 (vzorek 1 – 6) lze, z důvodu existence dvou hodnot T<sub>g</sub>, usoudit, že připravené směsi čistých polyesterů byly nemísitelné. Výjimkou je materiál č. 5 (PLA/PHB v poměru 30/70), který vykazoval pouze jednu T<sub>g</sub>, což může značit mísitelnost této směsi. Tento výsledek je však nutné ještě prověřit. U vzorků ze série 2 (7 – 13), bylo DSC měření prováděno zejména za účelem sledování vlivu typu a množství změkčovadla, na teplotu skelného přechodu fólií. Z výsledků uvedených v Tab. XIII je patrné, že v případě většiny vzorků nastal prokazatelný posun T<sub>g</sub> směrem k nižším hodnotám, oproti čistým polymerům, což dokazuje plastifikační účinek změkčovadel. Evidentní je také rozdíl mezi jednotlivými změkčovadly, kdy pokles T<sub>g</sub> u vzorků změkčených změkčovadlem 1 (vzorek 7, 8) není tak výrazný jako při použití změkčovadla 2 (vzorek 9, 10), u něhož můžeme pozorovat snížení T<sub>g2</sub> až o 20 °C. O větším plastifikačním účinku toho změkčovadla na připravené fólie, svědčí také výsledky tahové zkoušky, kde směsi obsahující změkčovadlo 2 vykazují vyšší hodnoty prodloužení při přetržení, než je tomu u vzorků se změkčovadlem 1.

## ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo studium směsí dvou biologicky rozložitelných polymerů – kyseliny polymléčné a polyhydroxybutyrátu, a to zejména z pohledu jejich bariérových vlastností. Potenciální oblastí uplatnění těchto materiálů by mohl být obalový průmysl potravin. Největší pozornost byla věnována studiu propustnosti připravených fólií pro plyny a vodní páru, dále byly zkoumány také jejich mechanické vlastnosti, migrace změkčovadla, nasákavost.

Celkově bylo na zařízení Brabender Plasti-Corder připraveno 23 směsí, které byly následně vylišovány do formy fólií o tloušťce 0,10 mm. Směsi se jednak skládaly z čistých homopolymerů s různým hmotnostním zastoupením, přičemž některé z nich byly dále modifikovány přidavkem plastifikátorů (změkčovadlo 1 a změkčovadlo 2) a organicky upravených nanoplniv.

Bariérové vlastnosti fólií byly zkoumány z hlediska propustnosti pro vodní páru a permeability pro 4 různé plyny. Výsledky měření paropropustnosti, podle očekávání potvrdily horší bariérové vlastnosti čisté kyseliny polymléčné. Úplně nejnižší hodnoty WVTR i WVP, napříč všemi vzorky, byly naměřeny u směsi tvořené 30 hm. % PLA a 70 hm. % PHB. Zakomponování změkčovadla do polymerní matrice přineslo očekávané snížení bariéry vůči vodě, což se projevilo vzrůstem hodnot u obou sledovaných parametrů.

Při měření plynopropustnosti se ukázal být velký problém praskání vzorků při jejich přípravě nebo v průběhu zkoušky, jehož důsledkem je absence velkého množství dat. Z výsledků měření plynopropustnosti biopolymerních fólií pro vzduch O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> je patrné, že snaha o snížení permeability PLA, jednak pomocí míchání s více krystalickým polymerem (PHB), ale i začleněním minerálních plniv do struktury polymeru, byla úspěšná. Hodnoty permeačních koeficientů byly v případě většiny vzorků nižší, než jaké můžeme pozorovat u čisté PLA. Dále byl sledován vliv změkčovadla na bariérové vlastnosti proti plynům, jehož inkorporace do polymerní matrice vedla naopak k předpokládanému zvýšení permeability.

Z naměřených dat pro migraci změkčovadla vyplývá, že migrace změkčovadla 2 je výraznější, než je tomu v případě změkčovadla 1. Co se týče vlivu minerálních plniv na fenomén transportu změkčovadla, vypadá, že jejich inkorporace do polymerní matrice přinesla kýžený efekt v podobě zpomalení migrace, zejména tedy v případě změkčovadla 1 (vzhledem k ostatním měkčeným materiálům). Absolutně nejnižších hodnot nasákavosti dosahovaly směsi tvořené pouze čistými homopolymerem. Vzorkem vykazujícím nejvyšší



flexibilitu, stanovenou na základě tahové zkoušky, je materiál složený z polymerní matrice a 20 hm. % změkčovadla 2. Z výsledků DSC měření lze, z důvodu existence dvou hodnot  $T_g$ , usoudit, že připravené směsi čistých polyesterů byly nemísitelné. U směsí obsahujících plastifikátory v případě většiny vzorků nastal prokazatelný posun  $T_g$  směrem k nižším hodnotám, oproti čistým polymerům, což dokazuje plastifikační účinek změkčovadel.

Závěrem lze říci, že z pohledu bariérových vlastností, jednoznačně vítězí binární směs čistých homopolymerů s vyšším procentuálním zastoupením polyhydroxybutyrátu. Ovšem vzhledem k zamýšlené aplikační oblasti a kvůli vysoké křehkosti PLA i PHB, je přídavek plastifikátorů za účelem zvýšení flexibility nezbytný a cílem je tedy nalézt rozumný kompromis mezi ohebností fólie a permeací vodní páry a nízkomolekulárních plynných látek. Z těchto důvodů se vhodným kandidátem jeví směs PLA/PHB s 10 hm. % změkčovadla 2, která vykazovala dobrou hodnotu prodloužení při přetržení i nízkou nasákavost. Kladný vliv minerálních nanoplňiv lze spatřovat v oblasti bariérových vlastností, ale bohužel se zhoršily mechanické vlastnosti směsí, a to zejména tažnost.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LUYT, Adriaan S. a Sarah S. MALIK. *Plastics to Energy- Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications: Can Biodegradable Plastics Solve Plastic Solid Waste Accumulation?*. Elsevier, 2019, s. 403. ISBN 978-0-1281-3141-1. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPEFCSI04/plastics-energy-fuel/plastics-energy-fuel>
- [2] POPOVIC, S. Z., V. L. LAZIC, N. M. HROMIŠ, D. Z. ŠUPUT a S. N. BULUT. *Biopolymers for Food Design - Handbook of Food Bioengineering, Volume 20: Biopolymer Packaging Materials for Food Shelf-Life Prolongation*. Elsevier, 2018, s. 223–224. ISBN 978-0-1281-1501-5. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBFDHFBV1/biopolymers-food-design/biopolymers-food-design>
- [3] JACOB, J., U. LAWAL, S. THOMAS a R. B. VALAPA. *Processing and Development of Polysaccharide-Based Biopolymers for Packaging Applications: Biobased polymer composite from poly(lactic acid): processing, fabrication, and characterization for food packaging*. Elsevier, 2020, s. 101–102. ISBN 978-0-12-818796-8. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPDPBBPA1/processing-development/processing-development>
- [4] CASTRO-MAYORGA, J. L., A. MARTÍNEZ-ABA, M. F. FABRA, J. M. LAGARÓN, M. J. OCIO a G. SÁNCHEZ. *Antimicrobial Food Packaging: Silver-Based Antibacterial and Virucide Biopolymers: Usage and Potential in Antimicrobial Packaging*. Elsevier, 2016, s. 407. ISBN 978-0-12-800810-2. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAFP0001P/antimicrobial-food-packaging/antimicrobial-food-packaging>
- [5] TERAMOTO, N.. *Handbook of Applied Biopolymer Technology - Synthesis, Degradation and Applications: Synthetic Green Polymers from Renewable Monomers*. Royal Society of Chemistry, 2011, s. 22, 113. ISBN 978-1-62198-141-1. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHABTSDAC/handbook-applied-biopolymer/handbook-applied-biopolymer>
- [6] LAGARÓN, J. M.. *Multifunctional and Nanoreinforced Polymers for Food Packaging: Multifunctional and nanoreinforced polymers for food packaging*. Woodhead Publishing, 2011, s. 1–3. ISBN 978-0-85-709278-6.

- <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMNPFP003/multifunctional-nanoreinforced/multifunctional-nanoreinforced>
- [7] SLOBODIAN, Petr, 2013. *Nakládání s odpady*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. ISBN 978-807-4542-527.
- [8] Přehled dosahovaných výsledků. *EKO-KOM*. <https://www.ekokom.cz/cz/ostatni/o-spolecnosti/system-eko-kom/vysledky-systemu/vyrocnni-shrnuti>
- [9] BYUN, Y. a Y. T. KIM. *Innovations in Food Packaging (2nd Edition): Bioplastics for Food Packaging: Chemistry and Physics*. Elsevier, 2014, s. 353. ISBN 978-0-12-394835-9. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIFPE0013/innovations-in-food-packaging/innovations-in-food-packaging>
- [10] IBRAHIM, S., O. RIAHI, S. M. SAID, M. F.M. SABRI a S. ROZALI. Biopolymers From Crop Plants. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2019. ISBN 9780128035818. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11573-5
- [11] PRAMEELA, K., Ch. M. MOHAN a Ch. RAMAKRISHNA. Biopolymers for Food Design: Consumer-Friendly Natural Ingredients. *Biopolymers for Food Design*. Academic Press, 2018, 1–32, s. 1. ISBN 9780128114490. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811449-0.00001-3>
- [12] POPOVIC, S. Z., V. L. LAZIC, N. M. HROMIŠ, D. Z. ŠUPUT a S. N. BULUT. Biopolymers for Food Design - Handbook of Food Bioengineering, Volume 20: *Biopolymer Packaging Materials for Food Shelf-Life Prolongation*. Elsevier, 2018, s. 223–224. ISBN 978-0-1281-1501-5. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBFDHFBV1/biopolymers-food-design/biopolymers-food-design>
- [13] OTHMAN, S. H.. Bio-nanocomposite Materials for Food Packaging Applications: Types of Biopolymer and Nano-sized Filler. *Agriculture and Agricultural Science Procedia*. 2014, 296–303. doi:10.1016/j.aaspro.2014.11.042
- [14] JIANG, L. a J. ZHANG. Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics - Properties, Processing and Applications: *Biodegradable Polymers and Polymer Blends*. Elsevier, 2013, s. 116. ISBN 978-1-4557-3003-2.

- <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHBBPPPA1/handbook-biopolymers/handbook-biopolymers>
- [15] QASIM, U., R. FATIMA a M. USMAN, 2020. Efficient barrier properties of mechanically enhanced agro-extracted cellulosic biocomposites. *Materials Today Chemistry*. 2020(18). doi:10.1016/j.mtchem.2020.100378
- [16] SIN, L. T. a B. S. TUEEN. Polylactic Acid - A Practical Guide for the Processing, Manufacturing, and Applications of PLA (2nd Edition): *Poly(Lactic Acid) Additives and Processing Aids*. Elsevier, 2019, s. 174, 273. ISBN 978-0-1281-4473-2. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPAAPGPMU/polylactic-acid-practical/polylactic-acid-practical>
- [17] ARRIETA, M. P., J. LÓPEZ, A. HERNÁNDEZ a E. RAYÓN. Ternary PLA–PHB–Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*. 2014(50), 255–270. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009
- [18] FINK, J. K.. Chemistry of Bio-Based Polymers (2nd Edition): *An Overview of Methods and Standards*. John Wiley, 2020, s. 14. ISBN 978-1-5231-3333-8. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCBBPE001/chemistry-bio-based-polymers/chemistry-bio-based-polymers>
- [19] GUILBERT, S. a N. GONTARD. Innovations in Food Packaging: *Agro-polymers for edible and biodegradable films: review of agricultural polymeric materials, physical and mechanical characteristics*. Elsevier, 2005, s. 268–269. ISBN 978-0-08-045517-4. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIFP00001/innovations-in-food-packaging/innovations-in-food-packaging>
- [20] TANG, X. Z., S. ALAVI, K. P. SANDEEP a P. KUMAR. Natural Polymers, Volume 2 – Nanocomposites: *Processing and Industrial Applications of Natural Polymer Nanocomposites*. Royal Society of Chemistry, 2012, s. 248. ISBN 978-1-62198-707-9. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpNPVN0004/natural-polymers-volume/natural-polymers-volume>
- [21] ENDRES, H. J. a A. SIEBER-RATHS. Engineering Biopolymers - Markets, Manufacturing, Properties and Applications: *Engineering Property Profiles of Biopolymers*. Hanser Publishers, 2011, s. 200. ISBN 978-1-61344-294-4. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpEBMMPA02/engineering-biopolymers/engineering-biopolymers>

- [22] Bažant P.. Přednášky z předmětu „Plastové obaly“; 2019, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická
- [23] ARRIETA, M. P., L. PEPONI, D. LÓPEZ, J. LÓPEZ a J. M. KENNY. Food Packaging - Nanotechnology in the Agri-Food Industry, Volume 7: *An overview of nanoparticles role in the improvement of barrier properties of bioplastics for food packaging applications*. Elsevier, 2017 s. 393–402. ISBN 978-0-12-804373-8. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFPNAFIV2/food-packaging-nanotechnology/food-packaging-nanotechnology>
- [24] Plastics Design Library Staff. Permeability and Other Film Properties of Plastics and Elastomers: *Introduction*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1995, s. 3. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPOFPPE03/permeability-other-film/permeability-other-film>
- [25] FUKUSHIMA, K., D. TABUANI a C. ABBATE. Handbook of Applied Biopolymer Technology - Synthesis, Degradation and Applications: *Biopolymer-based Nanocomposites*. Royal Society of Chemistry, 2011, s. 130. ISBN 978-1-62198-141-1. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHABTSDAC/handbook-applied-biopolymer/handbook-applied-biopolymer>
- [26] ARRIETA, M. P., E. FORTUNATI, F. DOMINICI, E. RAYÓN, J. LÓPEZ a J.M. KENNY. PLA-PHB/cellulose based films: Mechanical, barrier and disintegration properties. *Polymer Degradation and Stability*. 2014(107), 139-149. ISSN 01413910. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.05.010
- [27] Polyhydroxybutyrate (PHB). *Polymer Properties Database*. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/Polymer%20Brands/PHB.html>
- [28] MALUCELLI, G.. Food Packaging - Nanotechnology in the Agri-Food Industry, Volume 7: *High barrier composite materials based on renewable sources for food packaging applications*. Elsevier, 2017, s. 56. ISBN 978-0-12-804373-8. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFPNAFIV2/food-packaging-nanotechnology/food-packaging-nanotechnology>
- [29] IGLESIAS MONTES, M. L., V. P. CYRAS, L. B. MANFREDI, V. PETTARÍN a L. A. FASCE. Fracture evaluation of plasticized polylactic acid / poly (3-HYDROXYBUTYRATE) blends for commodities replacement in packaging applications. *Polymer Testing*. 2020(84). doi:10.1016/j.polymertesting.2020.106375

- [30] SIRACUSA, V., A. OLKHOV, A. ZHULKINA, R. KOSENKO, A. IORDANSKII. Gas Transport Phenomena and Polymer Dynamics in PHB/PLA Blend Films as Potential Packaging Materials. *Polymers*. 2020(12). doi:10.3390/polym12030647
- [31] PRACELLA, M.. Modification of Polymer Properties: *Blends and Alloys*. Elsevier, 2017, s. 179. ISBN 978-0-323-44398-2. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMPP00031/modification-polymer/modification-polymer>
- [32] RAVATI, S., C. BEAULIEU, L. DESCHÊNES, V. CAO a B. V. FAVIS. *ANTEC 2012* Plastics: Annual Technical Conference Proceedings: *Multi-component bio-based blends with polylactic acid and polyhydroxybutyrate: morphology and physical properties*. Society of Plastics Engineers, 2012, s. 219–224. ISBN 978-1-62198-058-2. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpOONINE21/antec-2012-plastics-annual/antec-2012-plastics-annual>
- [33] ZANJANI, J. S. M., O. OGUZ, B. S. OKAN, M. YILDIZ a Y. Z. MENCELOGLU. Polymer Composites with Functionalized Nanoparticles - Synthesis, Properties, and Applications: *Polymer Composites Containing Functionalized Nanoparticles and the Environment*. Elsevier, 2019, s. 443, 450. ISBN 978-0-1281-4065-9. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPCFNSPA2/polymer-composites-with/polymer-composites-with>
- [34] MIR, S. A. a M. A. SHAH. Materials Science and Engineering - Concepts, Methodologies, Tools, and Applications: *Nanotechnology in the Food Industry*. IGI Global, 2017, s. 1170. ISBN 978-1-5231-1251-7. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpMSECMTA1/materials-science-engineering/materials-science-engineering>
- [35] BORDES, P., E. POLLET a L. AVEROUS. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science*. 2009(34), 125-155. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.10.002
- [36] PAUL, D. R. a L. M. ROBESON. Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*. 2008(15), 3187-3204. doi:10.1016/j.polymer.2008.04.017
- [37] USMANI, M. A., I. KHAN, N. AHMAD, A. H. BHAT, D. K. SHARMA, J. A. RATHER a S. I. HASSAN. Modification of Nanoclay Systems: An Approach to

- Explore Various Applications. *Nanoclay Reinforced Polymer Composites*. 2016, 57–83. Engineering Materials. ISBN 978-981-10-1952-4. doi:10.1007/978-981-10-1953-1\_3
- [38] RHIM, J. W. a Y. T. KIM. Innovations in Food Packaging (2nd Edition): *Biopolymer-Based Composite Packaging Materials with Nanoparticles*. Elsevier, 2014, s. 419–420. ISBN 978-0-12-394835-9. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIFPE0013/innovations-in-food-packaging/innovations-in-food-packaging>
- [39] FATYEYEVA, K., C. CHAPPEY a S. MARAIS. Food Packaging - Nanotechnology in the Agri-Food Industry, Volume 7: *Bipolymer/clay nanocomposite as high barrier packaging materials: recent advances*. Elsevier, 2017, s. 439. ISBN 978-0-12-804373-8. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFPNAFIV2/food-packaging-nanotechnology/food-packaging-nanotechnology>
- [40] RHIM, J., S. HONG a C. HA. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *LWT - Food Science and Technology*. 2009(42), 612–617. doi:10.1016/j.lwt.2008.02.015
- [41] ORTENZI, M. A., L. BASILISSI, H. FARINA, G. DI SILVESTRO, L. PIERGIOVANNI a E. MASCHERO. Evaluation of crystallinity and gas barrier properties of films obtained from PLA nanocomposites synthesized via “in situ” polymerization of l-lactide with silane-modified nanosilica and montmorillonite. *European Polymer Journal*. 2015(66), 478-491. doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.03.006
- [42] BYUN, Y., Y. ZHANG a X. GENG. Innovations in Food Packaging (2nd Edition): *Plasticization and Polymer Morphology*. Elsevier, 2014, s. 87–95. ISBN 978-0-12-394835-9. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIFPE0013/innovations-in-food-packaging/innovations-in-food-packaging>
- [43] ABDELWAHAB, M. A., A. FLYNN, B. CHIOU, S. IMAM, W. ORTS a E. CHIELLINI. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2012(97), 1822-1828. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.036

- [44] ZHAO, Q., G. CHENG, H. LI, X. MA a L. ZHANG. Synthesis and characterization of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) multiblock copolymers. *PolymeR*. 2005(46), 10561-10567. doi:10.1016/j.polymer.2005.08.014
- [45] LEE, J. a S. MCCARTHY. Improving the toughness of poly(lactic acid) (PLA) though co-continuous, immiscible, biodegradable blends with PHA. *Society of plastic engineers*. 2007
- [46] TANG, M. C., S. AGARWAL, F. D. ALSEWAILEM a R. K. GUPTA. ANTEC® 2015 - Proceedings of the Technical Conference & Exhibition, Orlando, Florida, USA March 23-25, 2015: *Effect of added Plasticizer on Moisture Diffusion through Polylactic Acid/Clay Nanocomposites*. Society of Plastics Engineers, 2015, s. 471–475. ISBN 978-1-5231-0020-0. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kp1W0PS002/antec-2015-proceedings/antec-2015-proceedings>
- [47] NatureWorks® PLA Polymer 4042D: Biaxially Oriented Films – General Purpose. *NatureWorks®* [online]. 2006. [https://datei.ch/TechnicalDataSheet\\_4042D\\_pdf.pdf](https://datei.ch/TechnicalDataSheet_4042D_pdf.pdf)
- [48] SHEIKH, Z., S. NAJEEB, Z. KHURSHID, V. VERMA, H. RASHID a M. GLOGAUER. Biodegradable Materials for Bone Repair and Tissue Engineering Applications. *Materials*. 2015(8), 5744-5794. doi:10.3390/ma8095273
- [49] DARANARONG, D., R. T. H. CHAN, N. S. WANANDY, R. MOLLOY, W. PUNYODOM a L. J. R. FOSTER. Electrospun Polyhydroxybutyrate and Poly(L-lactide- co - ε -caprolactone) Composites as Nanofibrous Scaffolds. *BioMed Research International*. 2014 (8), 1-12. doi:10.1155/2014/741408
- [50] BABU VALAPA, R., S. LOGANATHAN, G. PUGAZHENTHI, S. THOMAS a T. O. VARGHESE. An Overview of Polymer–Clay Nanocomposites. *Clay-Polymer Nanocomposites*. Elsevier, 2017, 29–81. ISBN 9780323461535. doi:10.1016/B978-0-323-46153-5.00002-1
- [51] BAO, X., F. ZHANG a Q. LIU. Sulfonated poly(2,5-benzimidazole) (ABPBI)/MMT/ ionic liquids composite membranes for high temperature PEM applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015(46), 16767-16774. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.07.127



- [52] KONEČNÝ, P.. Měření plynopropustnosti polymerů metodou konstantního objemu. *Plasty a kaučuk*. 2009(46), 324-327. <https://publikace.k.utb.cz/handle/10563/1002873>
- [53] RANDHAWA, M. A., A. ASGHAR, M. NADEEM a N. A. SIDRAH. Food Safety and Preservation - Modern Biological Approaches to Improving Consumer Health: *Food Safety: Benefits of Contamination Control on Consumers' Health*. Elsevier, 2018, s. 21. ISBN 978-0-1281-4957-7. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFSPMBAI2/food-safety-preservation/food-safety-preservation>
- [54] HAN, J. H., Y. ZHAN a R. BUFFO. Innovations in Food Packaging: *Surface chemistry of food, packaging and biopolymer materials*. Elsevier, 2005, s. 46. ISBN 978-0-08-045517-4. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIFP00001/innovations-in-food-packaging/innovations-in-food-packaging>
- [55] JAKOBSEN, M., V. HOLM a G. MORTENSEN. Environmentally Compatible Food Packaging: *Biobased packaging of dairy products*. Woodhead Publishing, 2008, s. 479. ISBN 978-1-84-569478-4. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpECFP0002/environmentally-compatible/environmentally-compatible>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

Al <sup>3+</sup>	hlinitý kationt
AlO <sub>x</sub>	Oxidy hliníku
ATBC	Acetyl tributyl citrát
Ca <sup>2+</sup>	vápenatý kationt
CNCs	Celulózové nanokrystaly
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetr
EVOH	Ethylen-vinyl alkohol
Fe <sup>2+</sup>	železnatý kationt
GWSC	Celulóza extrahovaná z mleté pšeničné slámy
LCA	Life cycle assessment
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
Li <sup>+</sup>	lithný kationt
LIM	Limonen
Mg <sup>2+</sup>	hořečnatý kationt
MMT	Montmorillonit
mPHO	modifikovaný Poly (3-hydroxyoktanoát)
N <sub>2</sub>	Dusík
Na <sup>+</sup>	sodný kationt
O <sub>2</sub>	Kyslík
OMLS	Organomodifikované vrstvené silikáty
OMMT	Organomodifikovaný montmorillonit
OPC	Oxygen permeability coefficient
OTR	Oxygen transmission rate
PA	Polyamid

---

PAN	Polyakrylonitril
PBS	Polybutylensukcinát
PCL	Polykaprolakton
PE	Polyethylen
Pe	Permeační koeficient
PEG	Polyethylenglykol
PET	Polyethylentereftalát
PGA	Kyselina polyglykolová
PHA	Polyhydroxyalkanoáty
PHB	Polyhydroxybutyrát
PHBV	Poly (3-hydroxybutyrát-ko-3-hydroxyvalerát)
PVA/PVOH	Polyvinylalkohol
PVDC	Polyvinylidenfluorid
SiO <sub>x</sub>	Oxidy křemíku
TB	Tributylin
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
T <sub>g</sub>	Teplota skelného přechodu
WAXS	Širokoúhlá rentgenová difrakce
WVP	Water vapour permeability
WVTR	Water vapour transmission rate
Ot/min	Otáčky za minutu
°C	Stupeň Celsia

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Dosažená míra recyklace a využití odpadů z obalů za rok 2019 [8]</i> .....	13
<i>Obr. 2: Životní cyklus obalových materiálů z biopolymerů [12]</i> .....	14
<i>Obr. 3: Klasifikace biopolymerů [13]</i> .....	15
<i>Obr. 4: Mechanické vlastnosti různých materiálů (a... syntetické materiály; b... biologické odbouratelné materiály mikrobiálního původu; c... biologické odbouratelné materiály rostlinného a živočišného původu) [19]</i> .....	19
<i>Obr. 5: Permeace molekul plynů/ vodní páry [22]</i> .....	22
<i>Obr. 6: Mechanismus prostupu plynů polymerní matricí [22]</i> .....	23
<i>Obr. 7: Schématické znázornění zařízení pro měření plynopropustnosti [22]</i> .....	25
<i>Obr. 8: Závislost rychlosti transportu plynu (GTR) na poměru</i> .....	29
<i>Obr. 9: (A) Rychlost přenosu vodní páry (WVTR) a (B) rychlost přenosu kyslíku (OTR) PLA a PHB biokompozitů jako funkce množství GWSC [15]</i> .....	31
<i>Obr. 10: Struktura montmorillonitu sodného [36]</i> .....	33
<i>Obr. 11: Ilustrace různých stavů disperze organických jílů v polymerech s odpovídajícími výsledky z WAXS a TEM [36]</i> .....	35
<i>Obr. 12: Permeace molekul plynu skrz polymerní nanokompozity [38]</i> .....	36
<i>Obr. 13: Závislost napětí na prodloužení pro tři různé koncentrace PHB</i> .....	40
<i>Obr. 14: DSC záznamy PLA/mPHO směsí</i> .....	41
<i>Obr. 15: Výsledky tahové zkoušky pro PLA/mPHO směsi [45]</i> .....	42
<i>Obr. 16: Prostupnost vodní páry materiály na bázi PLA jako funkce obsahu PLA a PHB [29]</i> .....	43
<i>Obr. 17: Chemická struktura kyseliny polymléčné [48]</i> .....	46
<i>Obr. 18: Chemická struktura polyhydroxybutyrátu [49]</i> .....	47
<i>Obr. 19: Funkční skupiny organicky upravených nanojílů [50]</i> .....	48
<i>Obr. 20: Chemická struktura Cloisite Na<sup>+</sup> [51]</i> .....	48
<i>Obr. 21: Brabender Plasti-Corder</i> .....	50
<i>Obr. 22: Sestava pro měření paropropustnosti</i> .....	52
<i>Obr. 23: Klimatizační komora se vzorky</i> .....	52
<i>Obr. 24: Rychlost přenosu vodní páry za 1 den</i> .....	54
<i>Obr. 25: Rychlost přenosu vodní páry za 50 dnů</i> .....	55
<i>Obr. 26: Permeabilita vodních par za 1 den</i> .....	55
<i>Obr. 27: Permeabilita vodních par za 50 dnů</i> .....	56
<i>Obr. 28: Průměrný úbytek hmotností (g) v čase (hod) pro vzorky ze série 1</i> .....	57
<i>Obr. 29: Průměrný úbytek hmotností (g) v čase (hod) pro vzorky ze série 2 a jejich srovnání s referenčním vzorkem 3</i> .....	58

<i>Obr. 30: Průměrný úbytek hmotností (g) v čase (hod) pro vzorky ze série 3 a jejich srovnání s referenčním vzorkem 3 .....</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 31: Průměrný úbytek hmotností (g) v čase (hod) pro vzorky ze série 4 a jejich srovnání s referenčním vzorkem 3 .....</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 32: Schéma měřícího zařízení metodou konstantního objemu [52] .....</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 33: Zařízení pro měření plynopropustnosti .....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 34: Nárůst tlaku plynu v nízkotlaké komoře [52] .....</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 35: Permeační koeficienty fólií pro vzduch .....</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 36: Permeační koeficienty fólií pro kyslík .....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 37: Permeační koeficienty fólií pro dusík .....</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 38: Permeační koeficienty fólií pro oxid uhličitý .....</i>	<i>64</i>
<i>Obr. 39: Sestava vzorků pro měření migrace změkčovadla .....</i>	<i>65</i>
<i>Obr. 40: Migrace: průměrné úbytky hmotností vzorků (mg) po 24 hodinách .....</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 41: Migrace: průměrné úbytky hmotností vzorků (mg) po 1200 hodinách .....</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 42: Migrace: průměrný úbytek hmotností vzorků (mg) ze série 2 v závislosti na čase (hod) .....</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 43: Migrace: průměrný úbytek hmotností vzorků (mg) ze série 3 v závislosti na čase (hod) .....</i>	<i>68</i>
<i>Obr. 44: Migrace: průměrný úbytek hmotností vzorků (mg) ze série 4 v závislosti na čase (hod) .....</i>	<i>69</i>
<i>Obr. 45: Nasákavost: sestava pro měření .....</i>	<i>70</i>
<i>Obr. 46: Nasákavost: změny na povrchu u vzorků 11, 13 a 16 (po 96 hodinách od ponoření) .....</i>	<i>72</i>
<i>Obr. 47: Nasákavost: změna barevného odstínu a pokroucení u vzorku 6 (vlevo před ponořením, vpravo po 96 hodinách od ponoření do vody) .....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 48: Nasákavost: zvýšení zákalu u vzorků 7 a 8 (číslo bez lomítka – původní vzorek, číslo s lomítkem – po 96 hodinách od ponoření) .....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 49: Nasákavost: zvýšení zákalu u vzorků ze série 3 (číslo bez lomítka – původní vzorek, číslo s lomítkem – po 96 hodinách od ponoření) .....</i>	<i>73</i>
<i>Obr. 50: Tahové zkoušky na laboratorním trhacím stroji Quasar 25 .....</i>	<i>75</i>
<i>Obr. 51: Tahová zkouška: pevnost v tahu (MPa) .....</i>	<i>76</i>
<i>Obr. 52: Tahová zkouška: prodloužení při přetržení (%) .....</i>	<i>77</i>
<i>Obr. 53: Diferenciální skenovací kalorimetr .....</i>	<i>78</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tab. I: Vliv rostoucí krystalinity na vybrané vlastnosti [19] .....</i>	18
<i>Tab. II: Hodnoty propustnosti pro vodu (při 38 °C, 90% RH) a propustnosti pro kyslík (při 23 °C) pro polymery využívané jako obalové materiály potravin [6] .....</i>	26
<i>Tab. III: Strukturální charakteristiky hlavních vrstvených silikátů 2:1 [35] .....</i>	33
<i>Tab. IV: Komerční (O)MMT a jejich charakteristika [35] .....</i>	33
<i>Tab. V: Vliv přísady změkčovadla na vlastnosti polymerů [42] .....</i>	38
<i>Tab. VI: Vybraní zástupci plastifikátorů používaných pro biopolymery [42] .....</i>	39
<i>Tab. VII: Složení jednotlivých směsí .....</i>	49
<i>Tab. VIII: Naměřená hodnota úbytků hmotností, vypočtené hodnoty WVTR a WVP za 24 a 1200 hodin (uvedené hodnoty jsou stanoveny jako průměr tří měření) .....</i>	53
<i>Tab. IX: Vypočtené permeační koeficienty pro různé plyny .....</i>	61
<i>Tab. X: Průměrné změny hmotností vzorků a podložek po 24 a 1200 hodinách .....</i>	65
<i>Tab. XI: Nasákavost materiálů .....</i>	70
<i>Tab. XII: Tahová zkouška: průměrné hodnoty naměřených veličin .....</i>	75
<i>Tab. XIII: Naměřené hodnoty teplot skelného přechodu pro vzorky ze série 1 a 2 .....</i>	78

