

Vlastnosti filmů z kolagenních hydrolysátů

Libuše Václavková

Diplomová práce
2007

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2006/2007

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Libuše VÁCLAVKOVÁ**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Vlastnosti filmů z kolagenních hydrolysátů**

Zásady pro vypracování:

Uvedte chemii, strukturu, fyzikální a chemické vlastnosti významných přírodních polymerů (škrob, sojový protein, pšeničný glutein, kasein, kolagen)

Popište možnosti přípravy biodegradabilních filmů a uvedte chemické a fyzikální zkoušky filmů.

Popište významné oblasti aplikací biodegradabilních filmů (zejména obalové materiály, farmacie, potravinářství).

V experimentální části se zaměřte na přípravu filmů z hydrolysátu kolagenu a na testování některých chemických vlastností s využitím plánování experimentů podle statistických schémat.

Výsledky zpracujte tabelárně, graficky

Zhodnoťte výsledky chemických vlastností filmů

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

CHAUNCEY, CH. Biodegradable polymers and packaging, Lancaster: Technomic Publish Company, ISBN: 1-56676-008-9

Voet D., Voetová Judith G., Biochemie. 1. vyd. Praha: Victoria Publishing, 1995, ISBN: 80-85605-44-9

FAHNESTOCK, S. R., STEINBÜCHEL, A, Biopolymers: Polyamides and Complex Proteinaceous materials II, Weinheim, Wiley -- VCH, 2003, ISBN: 3-527-30223-9

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Pavel Mokrejš, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

11. listopadu 2006

Termín odevzdání diplomové práce:

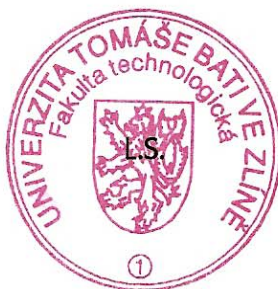
10. května 2007

Ve Zlíně dne 5. února 2007



prof. Ing. Ignác Hoza, CSc.

Ke děkan



prof. Ing. Milan Mládek, CSc.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

Teoretická část práce se věnuje biodegradabilním filmům proteinického původu a možnostem přípravy litím a termoplastifikačním způsobem. Dále jsou uvedeny možnosti modifikace filmů a jejich průmyslové aplikace.

V experimentální části se sledoval přídavek síťovala typu dialdehydu škrobu, doby kondicionování a teploty rozpouštěcího média na rozpustnosti filmů z kolagenního hydrolysátu. Tepelné charakteristiky byly zjišťovány pomocí diferenciální snímací kalorimetrie a termogravimetrie. Sledoval se vliv přídavku síťovala na pevnost gelu a tání gelu. Dále byly provedeny zkoušky rozpustnosti.

Klíčová slova: bílkoviny, biodegradabilní filmy, gely, zkouška rozpustnosti, tepelné a mechanické vlastnosti.

ABSTRACT

The theoretical part of presented work deals with biodegradable films of a protein origin and their preparation possibilities by a casting and a thermoplastic methods. Further, it describes possibilities of modification of films and their industrial application.

The experimental part pursued the addition of a cross-linking agent type dialdehyde starch, time of conditioning and solvent temperatures on solubility of the films from collagen hydrolyses. Thermal characteristics were characterized by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. An influence of cross-linking upon stronghold of the gel and melting of the gel was observed. Furthermore, the solubility tests were performed.

Keywords: proteins, biodegradable films, gel, solubility exam, thermal and mechanical properties.

Děkuji vedoucímu diplomové práce Ing. Pavlu Mokrejšovi, Ph.D. za odborné vedení, důležité rady a připomínky při tvorbě diplomové práce. Zároveň velmi děkuji laborantkám paní Věře Kymlové, Renatě Zelinové a Miroslavě Žalůdkové za obětavou pomoc při experimentech. Mé poděkování dále patří Ing. Lubomíru Beníčkoví za poskytnutí konzultací při zpracování této práce.

V neposlední řadě samozřejmě patří velký dík i celé mé rodině za trpělivost, pomoc a intenzivní podporu během celého studia.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 10. 05. 2007

.....

podpis

OBSAH

OBSAH	6
ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY	10
1.1 BIODEGRADACE	10
1.2 PŘÍRODNÍ POLYMERY	12
1.2.1 Kolagen	14
1.2.2 Želatína.....	15
1.2.3 Kasein.....	15
1.2.4 Další bílkoviny	16
1.3 HYDROLYSÁTY.....	18
1.3.1 Kolagenní hydrolysáty	18
1.3.2 Typy hydrolysy	19
2 PŘÍPRAVA BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ	20
2.1 LITÍ	20
2.2 VYTLAČOVÁNÍ	21
2.3 LISOVÁNÍ	21
3 MODIFIKACE FILMŮ	22
3.1 PŘÍDAVEK ZMĚKČOVADEL.....	22
3.1.1 Glycerol.....	23
3.1.2 Propylenglykol	24
3.1.3 Polyetylglykol	24
3.1.4 Další změkčovadla	25
3.2 PŘÍDAVEK SÍŤOVADEL	25
3.2.1 Dialdehyd škrobu	26
3.2.2 Formaldehyd	26
3.3 TEPelná MODIFIKACE.....	28
4 TESTOVÁNÍ FYZIKÁLNÍCH A CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ FILMŮ	29
4.1 KONDICIONOVÁNÍ PŘED TESTOVÁNÍM	29
4.2 OBSAH VLHKOSTI	29
4.3 ROZPUSTNOST VE VODĚ	30
4.4 BARVA	32
4.5 PROPUSTNOST PRO VODNÍ PÁRY	32
4.6 MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	33
4.6.1 Pevnost v tahu	34
4.6.2 Poměrné prodloužení	35

4.7	TERMÁLNÍ ANALÝZY	37
4.7.1	Diferenciální snímací kalorimetrie.....	37
4.7.2	Termogravimetrická analýza	38
5	PRŮMYSLOVÉ APLIKACE BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ	39
5.1	POTRAVINÁŘSKÝ PRŮMYSL	39
5.2	FARMACEUTICKÝ PRŮMYSL	40
5.3	ZEMĚDĚLSTVÍ.....	40
5.4	ENKAPSULACE.....	41
II	PRAKTICKÁ ČÁST	43
6	ZPŮSOB PŘÍPRAVY FILMŮ A GELŮ.....	45
6.1	OBECNÝ POPIS.....	45
6.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	45
6.3	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	46
6.4	PŘÍPRAVA FILMŮ	46
6.5	PŘÍPRAVA GELŮ.....	49
7	SLEDOVÁNÍ FILMŮ	50
7.1	STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI	50
7.2	SHRnutí STANOVENÍ ROZPUSTNOSTI.....	67
7.3	TERMICKÉ ANALÝZY	70
7.3.1	Diferenciální snímací kalorimetrie.....	70
7.3.2	Termogravimetrická analýza.....	71
7.3.3	Shrnutí termických analýz pro filmy.....	72
7.3.4	Výsledky DSC a TGA.....	73
8	SLEDOVÁNÍ VLASTNOSTÍ GELU	76
8.1	STANOVENÍ PEVNOSTI GELŮ	76
8.2	TEST ROZPUSTNOSTI.....	77
8.3	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE.....	78
8.4	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA.....	79
	ZÁVĚR.....	81
	RESUME	83
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	85
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	92
	OBRÁZKŮ	94
	SEZNAM TABULEK.....	96
	SEZNAM PŘÍLOH.....	98

ÚVOD

Hrozbu 21. století v oblasti životního prostředí představují syntetické polymery. V posledních letech jsou na trh dodávány materiály vyrobené ze syntetických polymerů pro svou snadnou dostupnost, nízkou cenu, výborné mechanické vlastnosti (tažnost, pružnost) a propustnost pro plyny. Na druhou stranu jsou tyto nerozložitelné materiály vlivem nadměrného využívání ekologickým problémem, který postupně roste. Vysokou spotřebou vzrostl problém jak tyto látky po použití vhodným způsobem zpracovávat a skládkovat (recyklovat). V dřívějších dobách bylo skládkování nejčastějším způsobem likvidace. V současné době je od tohoto způsobu odstupováno a jsou hledány vhodnější způsoby zneškodnění, především z hlediska ochrany modré planety.

Nebezpečí syntetických plastů vidí vědci ve velmi pomalém rozkladu a možnosti vzniku toxických sloučenin. Možným řešením může být jejich úplné nahrazení polymery, které byly vyrobeny na zcela přírodní bázi. Výhoda těchto polymerů je především v jejich rozložitelnosti během krátkého časového odstavu. V konečné fázi to znamená, že potenciální odpad je několikanásobně menší než u syntetických makromolekulárních látek.

V průběhu několika desítek let se předpokládá vyčerpání zásob světových ložisek ropy, tudíž je nutné přehodnotit spotřebu syntetických polymerů a zejména možnosti jejich náhrady biodegradabilními polymery. Přírodní polymery představují v tomto směru možnou alternativu, neboť pocházejí z obnovitelných zdrojů. Co se týče vlastností, tak biodegradabilní polymery jsou pro některé aplikace méně vhodné než syntetické. V budoucnu může být tento nedostatek odstraněn vhodným přidavkem funkčních aditiv a zdokonalením technologických postupů při jejich výrobě.

Předkládaná diplomová práce zkoumá vlastnosti biodegradabilních filmů vyrobených z kolagenního hydrolysátu, jenž je získáván hydrolysou odpadu z koželužského a masného průmyslu. Kolagenní hydrolysát je používán v potravinářském a kosmetickém průmyslu jako látka uchovávací vůni a chuť. Rovněž může být využíván jako náhražka při výrobě pigmentovaných apretur v koželužství.

Práce zkoumá vliv přídatku síťovadla (dialdehyd škrobu) a kondicionování na rozpustnosti filmů a gelů ve vodném prostředí při různých teplotách s vizuálním hodnocením. Tepelné vlastnosti filmů a gelů byly studovány pomocí diferenciální snímací kalorimetrie a termogravimetrické analýzy.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY

1.1 Biodegradace

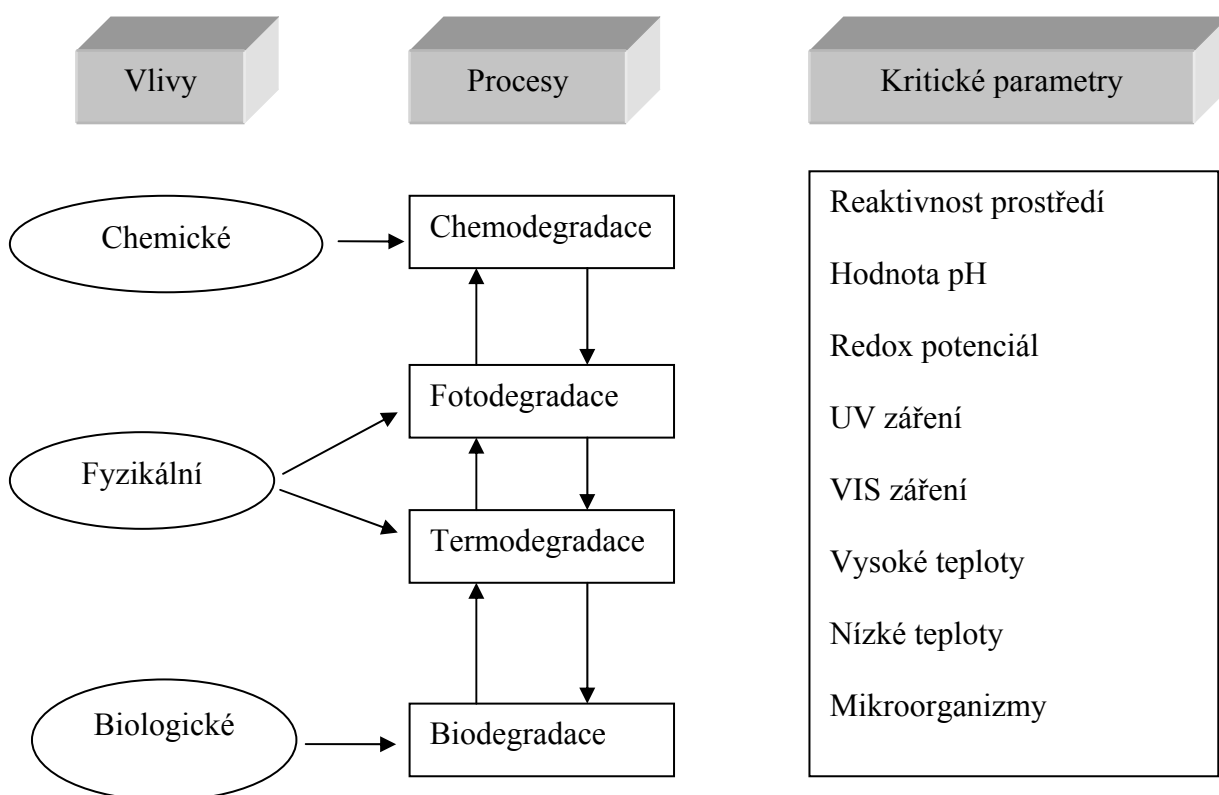
Je známo mnoho způsobů jak ovlivnit životnost polymerních materiálů. Proces, který má vliv na vlastnosti polymerů je znám jako degradace. Rozděluje se podle fyzikálních a chemických činitelů na biodegradaci, fotodegradaci, oxidaci, chemodegradaci a termodegradaci. Speciálním případem degradace, při níž dochází k rozkladu polymerních materiálů působením biologických činitelů je biodegradace. Důležitou roli při procesu hrají bakterie a plísně, které jsou nejčastějším faktorem tohoto procesu. Tyto faktory jsou charakteristické svou schopností produkovat stále nové enzymy. Rozděleny jsou do skupin podle funkce. Jde např. o hydrolázy hydrolyzují esterové, etherové nebo amidové vazby, dále o proteázy hydrolyzující proteiny; karboxylázy hydrolyzující polysacharidy a o esterázy hydrolyzující nukleové kyseliny. Známa je také biodegradace mikroorganismy, hlodavci a hmyzem. Podmínkou jejich růstu je vysoká vzdušná vlhkost, a taky další faktory, jako jsou kombinace materiálů, stupeň a stáří plastů, mikroklima apod. [1].

Při biodegradaci organických sloučenin představující řadu biologicky degradačních pochodů dochází k oxidaci. U organických látek při degradaci dochází k exergonickému procesu, který způsobí uvolnění energie. Průběh může být silný, dojde k úplné biodegradaci neboli k mineralizaci. Původní organické sloučeniny podléhají oxidaci, kdy dojde k vzniku CO_2 a vody. Dále látky poskytují uhlík a energii, potřebné pro růst a dělení buněk. Rozklad může probíhat za aerobních i anaerobních podmínek [2, 3]. Průběh degradačních procesů je v podstatě stejný bez ohledu na zdroj, kterým mohou být bakterie nebo enzymy [4]. V prvním kroku se jedná o depolymeraci, kde dochází vně organismu k pravidelnému rozkladu. Důvodem průběhu není jen velikost polymerního řetězce, ale i nerozpustná povaha polymerů (makromolekul). Za tento počáteční krok biodegradace můžeme označit enzymy, lokalizované uvnitř buňky extracelulární enzymy, které jsou pro depolymeraci důležité. Zde můžeme zařadit hydrolyzáty a oxidáty. Po vytvoření dostatečně malých oligomerních zlomků, jsou buňky přeneseny enzymy pro mineralizaci. Při tomto kroku buňka odvádí metabolizovanou energii z mineralizačního procesu. Vznikají produkty jako je např. CO_2 , CH_4 , N_2 , voda, soli, minerály a biomasa. Přitom lze mineralizaci definovat jako konverzi polymerů na biomasu, minerály, soli, vodu a plyny

(CO₂, CH₄, N₂). Nutné jsou i dostatečně vhodné podmínky prostředí, doba a správný organismus. Tyto požadavky musí být splněny v procesu současně [3, 4].

Vlivy podílející se na degradaci polymerních materiálů jsou znázorněny na Obr. 1 [1]. Procesy, které různých kombinacích ovlivňují degradaci polymerních materiálů (syntetických nebo přírodních) jsou uvedeny v následujících bodech, ve kterých probíhá degradační reakce [1]:

1. Povrch polymeru je vystaven světelnému záření, teplotě, chladu, chemickým sloučeninám nebo mikroorganismům.
2. Narušení povrchu polymeru a difúze prostředí uvnitř makromolekuly.
3. Reakce prostředí a polymeru.
4. Difúze reakčních produktů na povrch.
5. Uvolňování reakčních produktů z povrchu polymerní látky do prostředí.
6. Rozklad polymeru.



Obr. 1 Vlivy podílející se na degradaci polymerních materiálů.

1.2 Přírodní polymery

Biodegradabilní polymer je takový materiál, který se účinkem všudy přítomných mikroorganismů rozloží na oxid uhličitý a vodu, tedy pro životní prostředí přijatelné produkty. Životnost biodegradabilních polymerů se pohybuje od několika týdnů do několika let [5].

Jedné se v podstatě o čtyři základní typy sloučenin:

- polypreny – kaučuk, gutaperča
- polysacharidy – celuloza, škrob, glykogen, pektin, chitin
- bílkoviny – kolagen, kasein, albumin, škrob
- nukleové kyseliny – ribonukleové a deoxyribonukleové kyseliny

Dále můžeme biopolymery rozdělit podle tvaru molekuly na lobulární (glykogen, hemoglobin, pepsin) a na fibrilární (celuloza, kolagen, fibrin). Na rozdíl od synteticky připravených polymerních látek mají biopolymery přesně definovanou délku molekuly [6].

Výjimečné postavení mezi biopolymery mají polysacharidy a bílkoviny, neboť:

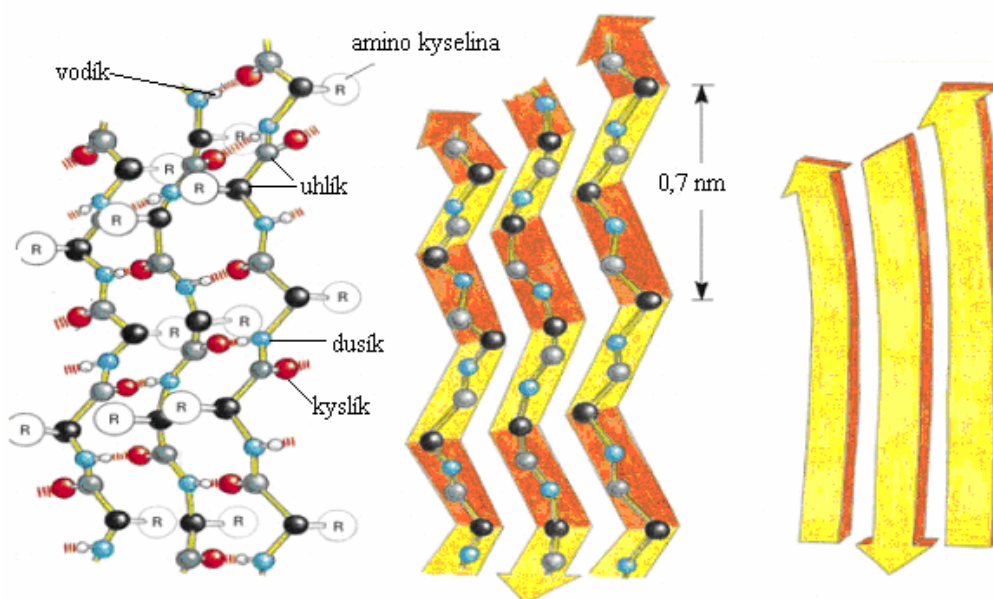
- jsou přítomné ve všech organismech od virů až po člověka,
- jsou vytvářeny v organismech uspořádané nadmolekulární - stavební materiál buněk,
- obsahují ve struktuře molekul veškeré informace živého systému, označují se jako informační molekuly,
- mají individuální funkce, která je důsledkem prostorové struktury podmíněna pořadím stavebních jednotek v molekulách,
- mají plněním stejné funkce u všech organismů a podmiňují jejich druhovou specifitu.

Polysacharidy jsou důležitou skupinou makromolekulárních sloučenin, vyskytující se v zejména v rostlinné říši. Jsou tvořeny řetězci lineárními nebo větvenými obsahující několik set až tisíc monosacharidů nebo jejich derivátů. Dle chemického složení je můžeme rozdělit na homosacharidy, heterosecharidy a složené polysacharidy. Možné rozdělení je podle biologické funkce na látky zásobní (škrob) a stavební (celuloza). Ve vodě mohou být buď nerozpustné (celuloza) nebo tvořit koloidní roztoky (škrob) [6, 7].

Za nejsložitější organické přírodní makromolekulární sloučeniny považujeme bílkoviny. Jsou součástí každé buňky, ale i mezibuněčné hmoty a nebuněčných útvarů.

U živočichů tvoří až 90 % veškeré organické hmoty. Plní několik významných funkcí v živých organismech, typické jsou především svou biologickou schopností - společně s nukleovými kyselinami tvoří hlavní komponenty živých soustav. Dále jsou pro ně charakteristické tyto funkce *výživová a energetická* - nepostradatelná složka výživy, *biokatalytická* - enzymy umožňují všechny biochemické reakce, *regulační* - hormony ovlivňují a regulují životní pochody, *ochranná* - tvoří protilátky, *transportní* - umožňují přenos látek v krvi, *mechanicko - chemickou* - vzájemná přeměna mechanických a chemických látek a *mechanická* - podpůrná funkce v jednotlivých orgánech [4, 6].

Skládají se z aminokyselin, které tvoří základní primární strukturu bílkovin. Považovány jsou za monomery, které spojením peptidické vazby $-\text{CO}-\text{NH}-$ vytvoří polymerní řetězec - bílkovinu. Vzájemným sloučením a sekvencí v polypeptidový řetězec umožňují velkou variabilitu, rozmanitost a druhotnou specifitu. Základem je primární struktura, popisující pořadí aminokyselin v bílkovinném řetězci. Sekundární struktura, popisuje uspořádání bílkovinných makromolekul v prostoru, viz. Obr. 2 [9]. V tomto případě na uspořádání nemají vliv postranní řetězce. Trojrozměrná struktura celého polypeptidu je charakterizována terciární strukturou popisující vzájemné interakce řetězců. Většina proteinů je složena ze dvou nebo více polypeptidových řetězců, které jsou navzájem spojeny zejména nekovalentními interakcemi a v některých případech disulfidovými vazbami. Prostorovému uspořádání určuje kvartérní struktura [4, 8, 10].



Obr. 2 Sekundární struktura bílkovinného řetězce.

1.2.1 Kolagen

Kolagen je pokládán za nejrozšířenější živočišnou bílkovinou. Je hlavní složkou pojivových tkání, kterým zajišťuje správnou funkci, zejména v souvislosti s jejich mechanickými vlastnostmi. Kolagen lze považovat za strukturní bílkovinu, která je hlavní organickou složkou podpůrného systému živočišného organismu, kostí, chrupavek, šlach, vaziva a kůže. Kromě toho je významnou složkou cévních stěn, bazálních membrán, rohovek a některých orgánů těla. Biologický význam je tedy velký [11, 12].

Existuje celá řada typů, mezi nejdůležitější jsou považovány typy I, II, III, IV, a V. Nejrozšířenější je typ I, představuje 90 % kolagenu v organismech, je přítomen v pokožce, šlachách, kostech a zubech. Typ II se vyskytuje v chrupavkách. Typ III je kolagen embryonálního vývoje, později je nahrazen typem I. Typ IV se vyskytuje v bazální membráně epitelů. Kolagen typu V je charakteristický pro stěnu krevních cév. V uvedené Tab. 1 jsou podrobněji popsány typy kolagenu [13].

Tab. 1 Typy a charakteristiky známých kolagenů.

Typ	Charakteristika	Výskyt
I	Obsahuje, málo hydroxylysinu	Kosti, šlachy, kůže, zubovina, vazivo,
II	Relativně bohatý na hydroxylysin	Chrupavky, sklivce oka
III	Bohatý na hydroxylysin obsahující meziřetězcové disulfidické vazby	Kůže, cévy, děloha, retikulun
IV	Bohatý na hydroxylysin, obsahuje rozsáhlé globulární regiony	Bazální membrány
V	Stejný jako typ IV	Spojovací tkáň
VI	Mikrofibrily	Spojovací tkáň
VII	Dlouhé řetězce	Zpevňující fibrily
VIII	Šroubovice zařazené za sebou	Některé endotermické buňky
IX	Vedlejší protein chrupavek	Chrupavky

Při zahřátí vlhkého kolagenu cca na 60 °C dochází k výrazné strukturní změně závislé na pH, iontové síle, složení roztoku a stupni zesíťování kolagenu. Přeměna je doprovázená bobtnáním a změnou fyzikálně chemických vlastností kolagenu. Jde o transformaci prvního řádu, tj. pravou přeměnu krystalické modifikace biopolymeru na amorfni modifikaci. V závislosti na této konformaci se mění uspořádání polypeptidických řetězců a zároveň se uvolňuje vazebná energie. Přeměna je ve většině případů nevratná a původně uspořádaná krystalická struktura se mění na neuspořádaný stav - statistické klubko. Může to být způsobeno tím, že kolagenový stav je stabilizovaný většinou jen slabými nekovalentními vazbami, které jsou citlivé na zvýšenou teplotu a při zahřátí snižují vazebnou energii [14, 15].

1.2.2 Želatina

Želatina vzniká tepelným rozkladem (tj. částečnou hydrolýzou) kolagenu. Při procesu dochází k výrazné strukturní změně provázené zvýšeným bobtnáním a změnami fyzikálně chemickými vlastnostmi. K přeměně kolagenu na želatinu dochází při 60 °C. Rozklad je ovšem značně závislý na pH, iontové síle, složení roztoku a na typu zasíťování kolagenu. Při přenosu neboli transformaci kolagenu na želatinu dochází k obměně uspořádanost kolagenní struktury do neuspořádaného stavu. Tato výrazná změna je doprovázena zvýšením bobtnací schopnosti a odlišnostmi fyzikálních a chemických vlastností. Při tomto typu přeměny dochází k nevratné změně, po ochlazení již nedojde k tvorbě krystalického uspořádání [14]. Surovinové zdroje pro výrobu želatiny poskytuje potravinářský a koželužský průmysl a to především při zpracování masa a kůže. Praktické využití želatiny je ovlivněno specifickými vlastnosti mezi které lze zařadit schopnost upravovat viskozitu roztoku, usnadňovat vznik emulzí, zvyšující jejich stabilitu. Dále udržuje vlhkost materiálu, reguluje difuze látek v různých systémech a v rozpouštědlech, kde působí jako tlumivý roztok. Velmi známá je její vlastnost snadné rozpustnosti ve vodném roztoku při vyšší teplotě. Při nízkých teplotách tuhne [16, 17].

1.2.3 Kasein

Kravné mléko obsahuje 3,3 % bílkovin z toho je 75 % kaseinu a 25 % sérové bílkoviny (syrovátka). Kasein se sráží v izoelektrickém bodu při 4,6 pH a při 20 °C. Podle způsobu vysrážení se vyrábí kasein kyselý (srážením HCl) či sladký (srážením syřidlovými

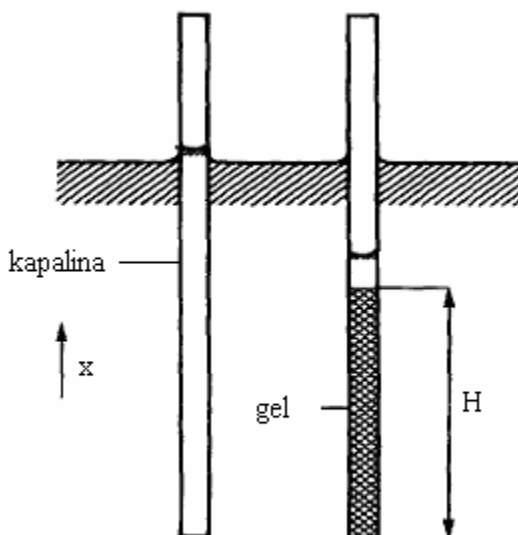
enzymy), který je vhodný při výrobě plastů v chemickém a potravinářském průmyslu. Kyselý kasein je hojně využíván při výrobě lepidla a polymerních vláken [18, 19].

1.2.4 Další bílkoviny

Pšeničný gluten (lepek) je bílkovina přítomná hlavně v obilninách, zvláště v pšenici, ječmenu, žitě a ovsu. Gluten má nedostatek lysinu, avšak nadbytek tyrosinu a fenylalaninu. Zastoupení esenciálních aminokyseliny je v případě glutenu horší oproti jiným bílkovinám např. sojové. Proteiny jsou nerozpustné ve vodě avšak lze je dispergovat v kyselém nebo zásaditém mediu. Lepek obsahuje 78 % bílkovin, 2 % tuků a 1 % popela [20, 21].

Sojový protein, největší obsah můžeme získat ze sojových bobů, kdy 100 g bobů obsahuje 30-45 g proteinu. Je považován za jeden z nejdůležitějších biopolymerů. Sojový protein se používá jako přísada při výrobě biodegradabilních filmů pro potravinářský průmysl. Potíže při vzniku mohou přinášet nízké mechanické vlastnosti, vysoká bariérová citlivost na vlhkost a přidavek hydrofobického plastifikátoru. Zlepšení docílíme enzymovou, chemickou či fyzikální modifikací nebo smícháním s hydrofobním materiálem. Jako síťovaly se používají formaldehyd, glutaraldehyd nebo glyoxal [24, 25].

Za zajímavost stojí měření propustnosti sojového gelu:



Obr. 3 Schéma měření propustnosti gelu.

Měření je závislé na toku roztoku skrz upravenou matici. Děj je popsán Darcyho zákonem

$$v = \frac{-B}{\eta} \nabla P \quad (1)$$

kde je

- v.... tok kapaliny(m.s⁻¹)
- B.... koeficient propustnosti (m²)
- η.... dynamická viskozita (Pa.s)
- P.... tlakový spád (Pa.m⁻¹)

Propustnost je závislá na poměru a prostorové distribuci matrice. Pro měření je potřeba připravit trubku požadovaných rozměrů. Trubka je umístěna do skleněného válce, který obsahuje 5 referenčních a 7 vzorkových trubiček, do kterých se naplní disperze sojového proteinu. Do válce je vhnána voda o teplotě 68,5 °C. Po tepelném ošetření je válec opět ochlazen vodou. Vzorky jsou přeneseny do termostatu, naplněná roztokem NaCl, který je používán pro rozpuštění sojového proteinu. Roztok měl vliv na prostorové uspořádání gelu sojového proteinu a na koeficientu propustnosti gelu, kdy nejvyšší hodnoty byli při koncentraci 0,1–3 mol.l⁻¹ [26].

Vaječné bílkoviny jsou obsaženy ve vaječném bílku jako albuminy a ovoalbuminy. Jsou důležitým zdrojem aminokyselin, avšak mají nedostatek lysinu a teroninu. V nadbytku obsahují tyrosin, fenylalanin a methionin. Rozpustné jsou v destilované vodě, v zředěných kyselinách a hydroxidech. Charakteristické jsou nízkou molekulovou hmotností a izoelektrickým bodem. Jednou z vaječných bílkovin je albumin, vyskytuje se jako sušený vaječný bílek ve formě prášku. Za pozitivní vlastnost můžeme považovat zkracování teploty při úpravě pokrmů. Albumin je velmi lehký, zlepšuje pojivost a zpracovatelnost těsta, zvyšuje tvrdost a odolnost vůči rozpadání [24].

Zein patří mezi prolaminové bílkoviny nerozpustné ve vodě. Nejčastěji se vyskytuje v kukuřičných zrnech. Obvykle se vyrábí jako koncentrovaný prášek. Čistý zein je látka tvrdá, bez chutí, s mírnou vůní, požitelná a odolná vůči zředěným kyselinám. Stejně jako ostatní bílkoviny, zein obsahuje nemalé množství aminokyselin. Pro své široké průmyslové využití je jednou z neuznanějších bílkovin. V současnosti je zein používán při výrobě průhledných, pevných obalů a filmů pro svou netoxicitu a biodegradaci. Výrobky lze vyrábět vtačovací nebo válcovací technikou [27].

1.3 Hydrolysáty

Z chemických destrukcí polymerů je nejrozšířenějším druhem hydrolyza. Tomuto odbourávání podléhají polymery (např. polyestery, polyamidy, polyacetyly, polysacharidy a polyformaldehyd), jejichž řetězce obsahují hydrolyzovatelné skupiny. Polymery se dají odbourat silnými kyselinami nebo roztoky hydroxidů až na výchozí monomery. Při hydrolytickém procesu u citlivých skupin v hlavním řetězci dochází ke snižování polymeračního stupně, u postraních skupin se mění chemické složení a vlastnosti polymerních látek, avšak polymerační stupeň může zůstat nezměněn. Rychlejší průběh hydrolyzy polymerních řetězců je jen tehdy, když polymer je rozpustný a nebo bobtnatelný ve vodě. Jinak proti hydrolyze kyselinami nebo zásadami může být polymer dost odolný, neboť účinek těchto činidel může probíhat jen na povrchu, zvláště jsou-li polymery krystalické nebo zesíťované [28].

1.3.1 Kolagenní hydrolysáty

Pro výrobu kolagenních hydrolysátů je možné využít odpadového materiálu obsahující kolagen, především:

- nativní (přírodní) – surové kůže, odřezky z jatečních zvířat, surové šlachy apod.
- odpad z koželužen – kličovky, odřezky usní, postružiny apod.
- odpad z druhovýroby – z obuvnické a galanterní výroby (tzv. manipulační odpad)

Hydrolysáty z nativního kolagenu se získávají hydrolyzou, která může být prováděna tlakem páry nebo enzymově při určité teplotě a optimální hodnotě pH. Podle vedení procesu mohou hydrolysáty mít definovanou distribuci molekulové hmotnosti. Mohou se čistit, filtrovat, sterilovat (radiačně), zahušťovat, práškovat atd. Působením H_2O_2 získávají hydrolysáty světlejší barvu a jsou bez zápachu. Želatina a klich jsou částečné hydrolysáty kolagenu s dlouhými řetězci (vysokomolekulární polypeptidy o molekulové hmotnosti nad 70 000), jenž jsou významné schopností částečného navrácení do spirálové struktury [16, 29].

1.3.2 Typy hydrolýsy

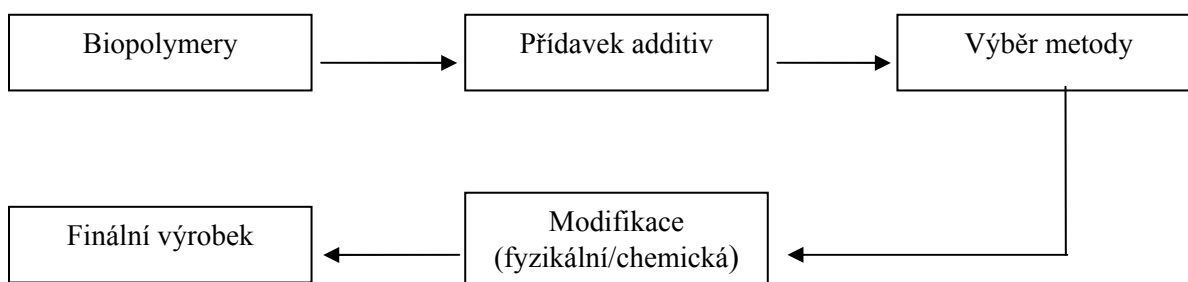
Kožedělné odpady je možné zpracovat hydrolytickými postupy alkalické, kyselé nebo enzymové. Alkalický rozklad našel uplatnění při rozkladu chromočiněných usňových odpadů (postružin). Proces je prováděn např. za použití CaCO_3 , MgO a za zvýšené teploty a tlaku. Produktem tohoto typu hydrolýzy chromočiněných postružin je žlutohnědá kapalina sirupové konzistence.

Kyselá hydrolýza vede k produktům se značně vyšším obsahem oxidu chromitého, který lze následně obtížně separovat. Používá se H_2SO_4 , v případě bílkovin se často využívá HCl , která štěpí proteiny s peptidickými vazbami i nukleové kyseliny s esterovými vazbami. Uplatnění můžeme nalézt například v potravinářství k výrobě koření do polévek, omáček a pokrmů [30, 31].

Zajímavý je díky nízkým energetickým požadavkům především enzymový rozklad. Výhodnější je také z hlediska konečného produktu, protože při zpracování není nutná přítomnost většího množství kyselin a alkálií. Použití organických aminů pro úpravu pH přineslo kvalitativní zvrát do doposud užívaných hydrolyzačních technologií. Výsledkem bylo snížení obsahu popelovin, zvýšení účinnosti hydrolýzy, pokles nákladů na hydrolyzační proces a zlepšení kvality filtračního koláče, čímž je usnadněno jeho zpracování [32].

2 PŘÍPRAVA BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ

Přípravu biodegradabilních filmů můžeme popsat pomocí jednoduchého schématu, viz. Obr. 4. Prvním důležitým krokem je výběr vhodného polymeru, který dle potřeby upravíme pomocí additiv (např. síťovadela a změkčovadela). Zvolením zpracovatelské metody vyrobíme filmy požadovaných vlastností. Takto vyrobené fólie je možné upravit chemickou či fyzikální modifikací, čímž docílíme rozšíření použitelnosti finálních biodegradabilních filmů (fólií) [33].



Obr. 4 Schéma přípravy biodegradabilních fólií.

Pro přípravu těchto filmů je možné využít dvou zpracovatelských technik. První je lití za tepla nebo za studena, které se využívá většinou v potravinářském a farmaceutickém průmyslu při enkapsulaci, na výrobu pilulek, kosmetických masek, krémů, lesků na rty atd. Druhou metodou je termoplastifikace (vytlačování a lisování). Z důvodu vysoké ekonomické náročnosti nejsou tyto metody tak často využívány jako lití [34].

2.1 Lití

Existuje několik možností a kombinací jak pomocí této metody vyrobit biodegradabilní filmy. Odlišnosti v postupech můžeme shrnout do několika následujících bodů:

- Lití může probíhat za studena nebo za tepla.
- Různé variace a využití disperzního prostředí pro polymer např. voda, vodný roztok ethanolu, acetonu apod.
- Příprava filmů probíhá při různém pH.
- Konečné vlastnosti a aplikace finálního produktu jsou ovlivněny především typem použitého změkčovadla nebo síťovadla.

Jako příklad je uvedena metoda lití z roztoku, který byl připraven z redukováného keratin o koncentraci 2,1 % (w/w), jenž byl smíchán s glycerinem (50 %, w/w). Tento roztok byl vylit na hladkou plochu např. na PP desku a byl vysušen v exsikátoru nad vysušeným silikagelem za pokojové teploty. Vysušené filmy byly zahřáty na 80 °C po dobu 15 minut a sloupnuty z desky. K usnadnění separace filmu od podložky byla podložka s vytvořeným filmem ponořena do vody. V případě potřeby byly filmy ještě propláchnuty vodou a vysušeny při pokojové teplotě [35, 36].

2.2 Vytlačování

Výroba biodegradabilních filmů vytlačováním bude demonstrována na mulčovacích fóliích. Výrobky byly vyrobeny vytlačováním vyfukovacího typu s horním odtahem, viz. příloha P 2. V prvním kroku se připraví emulze přírodního polymeru, změkčovadla a vody. Následným srážením vznikne polotovar použitelný pro vytlačování. Při porovnání s výrobou syntetických fólií a finálních výrobků z biodegradabilního materiálu se liší nejen konečnými vlastnostmi, ale i zpracovatelskými parametry. Některé z nich jsou uvedeny v následující Tab. 2 [37].

Tab. 2. Porovnání zpracovatelských parametrů u syntetických a biodegradabilních filmů.

Parametry	Biodegradabilní materiál	Syntetický materiál
Průměr vytlačovací hlavy (mm)	300	800
Chladicí prstenec	1	2
Teploty šneku (°C)	130/140/145	110-120
Teplota při vyfukování (°C)	145	110-120
Rychlost odvíjení (m/min)	6,2 - 29	65 – 80

2.3 Lisování

Další užívanou metodou přípravy filmů z biodegradabilních materiálů je lisování za tepla. Pro příklad uvádím výrobu filmů z poly(ϵ -kaprolaktanu), kdy základní materiál ve formě kuliček byl rozpuštěn v 6 % (w/w) methylochloridu. Nadbytečné množství vodní fáze v roztoku bylo odstraněno pomalým vypařováním po dobu 6 hodin. Film byl vyroben dvěma postupy lisování za tepla. V prvním proběhlo lisování při 55 °C za tlaku 4 MPa. V druhém bylo zvoleno lisování při 80 °C a při tlaku 0,4 MPa. Časový interval byl v obou případech stejný, 10 minut. Pro výrobu byly použity plotničky o ploše 230 cm². Metoda zajišťovala dokonalou homogenost filmů. Po ukončení lisování byl film okamžitě zchlazen v ledové vodě a upraven pro další využití [38].

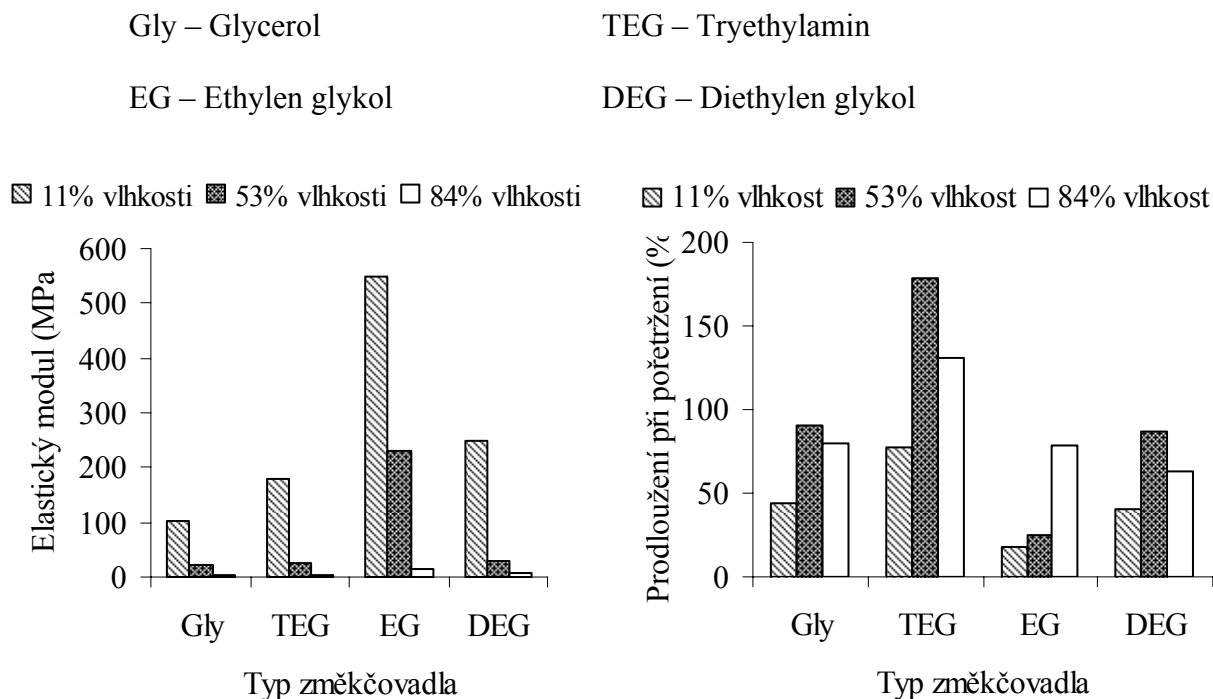
3 MODIFIKACE FILMŮ

Úprava filmů patří mezi jednu důležitých aplikací při jejich výrobě, poněvadž nemodifikované filmy by v mnohých případech nemohly najít uplatnění v některých průmyslových odvětvích. Důvodem může být zejména špatné mechanické vlastnosti. Neupravené film jsou tuhé avšak křehké, a proto jsou modifikovány změkčovadly a síťovaly .

3.1 Přídavek změkčovadel

Změkčovadla používaná pro biodegradabilní materiály, organického původu, snižují teplotu skelného přechodu, zvyšují flexibilitu (ohebnost) a roztažnost. Přídavkem se také sníží velikost intramolekulárních řetězců v polymeru. Dále se zvýší jejich pohyblivost, kdy dojde k uvolnění a oddálení segmentů. Důležitou roli hraje vhodný výběr změkčovadel a jejich množství.

Přídavkem změkčovadla docílíme nižšího modulu pružnosti. Naopak selepší mechanické vlastnosti, především poměrné prodloužení při přetržení. Změkčovadla ovlivňují i formování filmů nebo obalů. Výším přídavkem vzrostou bariérové vlastnosti, především propustnost kyslíku a vodní páry a prodloužení při přetržení. Dále působí na molekulární hmotnost a polaritu polymerů. Vliv přídavku několika změkčovadel v závislosti na mechanických vlastnostech u škrobového filmu je znázorněn na Obr. 5 [40, 41, 42].



Obr. 5 Vliv změkčovadla na mechanické vlastnosti škrobového filmu.

3.1.1 Glycerol

Glycerol, je hygroskopická bezbarvá viskózní kapalina bez zápachu a sladké chuti. Je považován za důležitou biogenní organickou sloučeninou, neboť je ve formě svých esterů součástí tuků. Vlivem hydroxylových skupin se stává molekula glycerolu polární látkou vhodná ke smíchání s vodou a jednoduchými alkoholy, např. methanolem a ethanolem. V nepolárních rozpouštědlech, jako je např. benzín, k rozpouštění nedochází. Glycerol se vyrábí zejména z přírodních tuků [43].

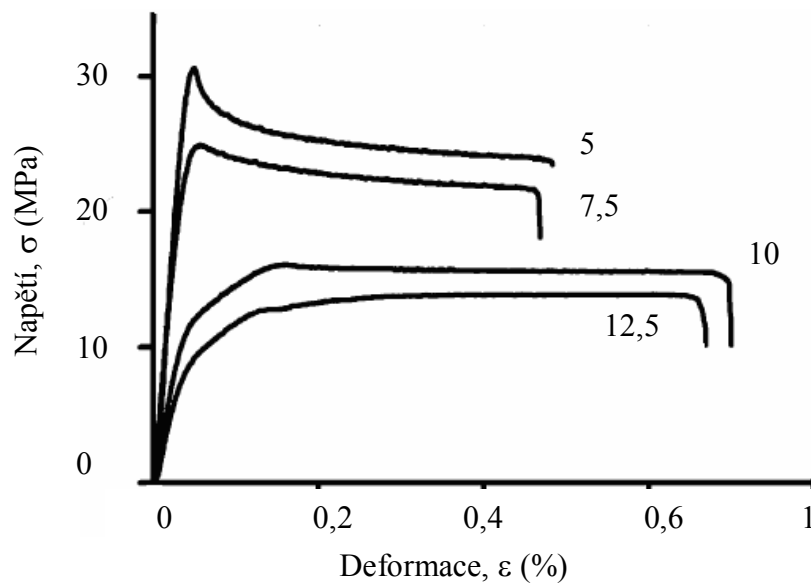
Za hlavní vlastnost lze považovat změkčovací schopnost glycerolu, jenž se používá při výrobě plastických hmot. U biodegradabilních filmů získaných z keratinu dochází při vyšším přidavku glycerolu k změně propustnosti pro vodní páry. K další změně dochází u mechanických vlastností jako je pevnost v tahu a prodloužení při přetržení. Keratinový film s glycerolem se nejlépe uplatní při balení potravin [44].

3.1.2 Propylenglykol

Propylenglykol, se strukturním vzorcem $C_3H_8O_2$, je čistá, bezbarvá látka bez zápachu, v kapalně formě je silně hygroskopický, mísitelný s vodou a ethanolem, nemísitelný s tučným olejem. Při vysokých teplotách (nad $150\text{ }^\circ\text{C}$) je oxidačně citlivý. Aplikován může být jako změkčovadlo nebo lubrikant [45].

3.1.3 Polyetylen glykol

Polyetylen glykol má vliv na mechanická vlastnosti, především na napětí v tahu, které se při větším přidavku zvyšovalo. Významnou roli hrála i tažnost, kdy poly-mléčnan ztratil svou křehkost, jenž zamezovala možnost rozšířit aplikace materiálu. Tento typ změkčovadla svým působením zvyšuje teplotu skelného přechodu. PEG je rozpustný ve vodě, methanu a benzenu, nerozpustný v hexanu. Je netoxický, jeho použití je možné v kosmetickém průmyslu (např. pro výrobu krému a zubních past), pro lepší účinnost se používá v kombinaci s glycerolem [46].



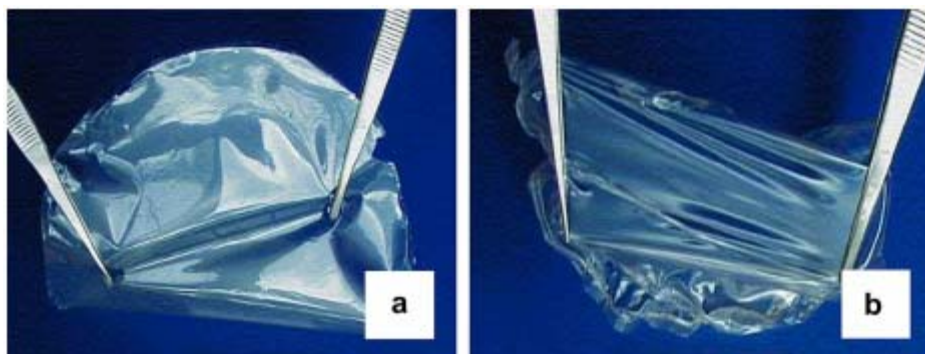
Obr. 6 Závislost napětí na deformaci při přidavku polyetylen glykolu.

3.1.4 Další změkčovadla

Sorbitol se používá jako změkčovadlo ve formě prášku, jenž splňuje předpoklady pro zajištění lepších vlastností biodegradabilních materiálů. Používá se především jako přísada pro výrobu škrobových fólií. Sorbitol se vyrábí ze sacharosu chemickou či biochemickou cestou [47].

Sucrosa používá se ve formě prášku, který je bezbarvý, bez zápachu s příjemnou sladkou vůní. Přídavkem tohoto typu změkčovadla zlepšíme pevnost v tahu a poměrné prodloužení při přetržení. Na Obr. 7 je vizuální zobrazení zkoušky prodloužení při přetržení škrobového filmu bez a s přídavkem sucrosy [48].

a – škrobový film bez změkčovadla b - škrobový film s přídavkem 2% sucrosy



Obr. 7 Vizuální zkouška prodloužení při přetržení.

3.2 Přídavek síťovadel

Při výrobě biodegradabilních filmů síťovadla zajišťují uspořádanou strukturu a pevné vazby v přírodních makromolekulárních látek. Síťováním docílíme lepších mechanických vlastností, zvyšuje se napětí v tahu a snižuje se poměrné prodloužení při přetržení. Síťovadla pozitivně ovlivňují svým působením také bariérové vlastnosti a to zejména propustnost pro vodní páry, kyslík a CO₂. Dále mají vliv na barevnost a rozpustnost přírodních filmů.

3.2.1 Dialdehyd škrobu

Dialdehyd škrob (DAS) je makromolekulární aldehydická látka získaná ze škrobu. Jedna z možných výrob tohoto síťovadla je oxidací obilného škrobu pomocí kyseliny jodisté. Vyznačuje se dobrým síťovacím efektem, a přidává se do filmů z kolagenu, kaseinu anebo pšeničného glutenu či ze sojového proteinu, kde zlepšuje vlastnosti materiálu potřebné při aplikaci jako balicí materiál v potravinářství a při přidavku živin. DAS ovlivňuje zejména barvu (jemným přidavkem docílíme u filmů hnědožlutého zbarvení), propustnost pro vodní páru a obsah vlhkosti. V menší míře ovlivňuje prodloužení při přetržení. Velmi negativní vliv má na rozpustnost filmů, kdy vlivem síťování dochází k výraznému snížení rozpustnosti. V Tab. 3 jsou uvedeny některé vlastnosti škrobového filmu s různými poměry DAS [49].

Tab. 3 Pozorované vlastnosti s různým přidavkem DAS.

DAS (%)	Pevnost v tahu (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)	Obsah vlhkosti (%)	Propustnost pro vodní páru (g.mm/m ² h kPa)
0	6,34	65,9	25,2	5,40
5	7,43	66,7	25,2	6,05
10	7,84	59,8	26,9	5,94
15	6,81	50,0	28,6	5,72
20	6,19	53,3	29,8	5,80

3.2.2 Formaldehyd

Tento typ síťovadla se používá při výrobě lepidel, velké množství této chemikálie je spotřebováno na výrobu syntetických živic, při výrobě barviv, v gumárenském a kožedělném průmyslu. Je vhodným prostředkem na desinfekci a konzervaci. Nejznámější použití formaldehydu je jako přísada do želatinových filmů pro využití ve fotografickém průmyslu a při enkapsulaci. Do želatiny je přidáván pro rychlou síťovací schopnost [50].

Carvalhova výzkumná skupina se zabývala modifikací želatinových filmů. Sledovalo se rozpouštění, propustnost a mechanické vlastnosti, při enzymové, formaldehydové a glyoxalové úpravě. V Tab. 4 můžeme pozorovat měnící se vlastnosti upravených a neupravených želatinových filmů. Síťováním formaldehydem, které řadíme mezi chemické modifikace, klesla rozpustnost a propustnost vodní páry. Naopak vzrostla pevnost v tahu a propustnost kyslíku. Formaldehyd v důsledku v nízké molekulární hmotnosti, snadně migruje mezi řetězci polymeru a vytváří nové kovalentní vazby

v řetězci. Při termické analýze (diferenciální snímací kalorimetrie) byla zajištěna u filmů modifikovaných HCHO nižší teplota tání, viz. Obr. 8 [51].

Tab. 4 Úpravy biodegradabilních filmů.

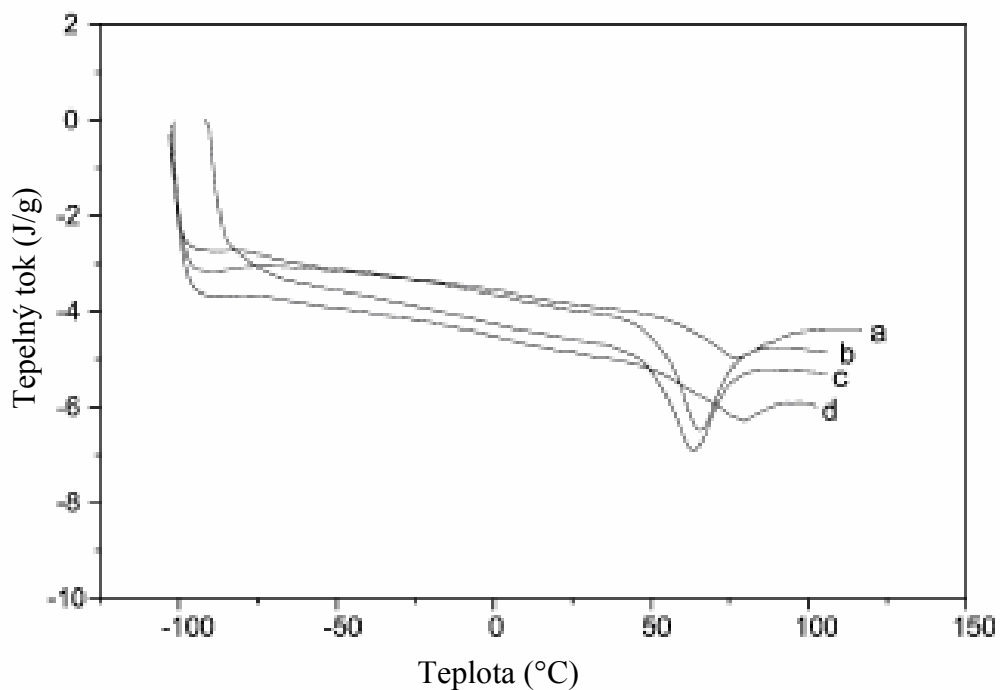
Film	Rozpouštění (%)	Pevnost v tahu (MPa)	Propustnost pro vodní páry (g.mm/m ² h.kPa)	Propustnost O ₂ (ml.μm/m ² kPa)
Neupravený	31,08	15,12	0,198	22,62
Enzymová modifikace	25,51	14,63	0,120	22,86
Modifikace HCHO	25,76	23,10	0,155	23,16
Glyoxilová modifikace	24,27	14,97	0,174	23,03

a - neupravený film

b – enzymaticky modifikován film

c – film modifikován formaldehydem

d – film modifikován glyoxalem



Obr. 8 DSC křivky želatinových filmů.

3.3 Tepelná modifikace

Při tvorbě filmů je možné volbou vhodné teploty docílit potřebných kohezních vlastností. Účinek tepelné modifikace byl demonstrován na filmu, který byl připraven z roztoku pšeničného glutenu s přidavkem glycerinu a ethanolu. Vyrobené filmy byly vystaveny teplotám 65, 80 nebo 90 °C po dobu 2, 4, 6, 12, 18, respektive 24 hodin. Při měření se kladl důraz na barevnou změnu, propustnost vodních par a na mechanické vlastnosti především na pevnost v tahu a poměrné prodloužení při přetržení.

Tepelnou modifikací filmů byla ovlivněna propustnost pro vodní páry. Díky rostoucí teplotě a delším době působení se bariérové vlastnosti zvyšovaly. Nejvyšší barevné změny byly zaznamenány při teplotě 65 °C. Naopak tomu bylo při vyšších teplotách, kdy docházelo k hnědnutí filmů. Se zvyšující se tepelnou modifikací byl dále zaznamenán pokles pevnosti v tahu. Podobně tomu bylo v případě poměrného prodloužení při přetržení [52].

Tab. 5 Měření propustnosti vodní páry ($\text{g} \cdot \text{m}^2/\text{den}$) při různých teplotních modifikacích.

Doba (h)	Teplota (°C)		
	65	80	95
0	1,93	1,93	1,93
2	2,00	1,90	1,65
4	1,97	1,65	1,56
6	1,69	1,74	1,43
12	1,66	1,66	1,53
18	1,61	1,72	1,43
24	1,61	1,54	1,22

4 TESTOVÁNÍ FYZIKÁLNÍCH A CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ FILMŮ

4.1 Kondicionování před testováním

Vlastnosti polymerních hmot jsou do určité míry ovlivňovány teplotou a vlhkostí. Proto tělesa před samotnou zkouškou musí být upravována na předepsanou vlhkost. Kondicionování je prováděno uložením zkušebních těles v prostředí při určité relativní vlhkosti, teplotě a na stanovené době. Důležitým parametrem při určení průběhu kondicionování materiálu je sorpce vody a vodní páry. K dosažení relativní vlhkosti v uzavřeném prostoru se u syntetických polymerů používá nasycení roztoků solí, u přírodních je možné kondicionování v exsikátoru s přidavkem vysušeného silikagelu [53].

4.2 Obsah vlhkosti

Množství vlhkosti významně ovlivňuje, u přírodních materiálů (např. u filmu vyrobeného ze škrobu) fyzikální a bariérové vlastnosti. Mali se zabýval studiem vlivu obsahu vlhkosti a času na hmotnosti vzorků filmů vyrobené z želatiny. Absorpce vlhkosti na počátku měření vykazovala rapidní nárůst obsahu vody, avšak po delší době se hodnoty pomalu ustálily. Rovnovážnou vlhkost ovlivňoval nejen čas působení, ale i typ změkčovadla a jeho množství [54].

Matematický popis obsahu vlhkosti můžeme vyjádřit dle Pelega:

$$M_{(t)} = M_0 + \left(\frac{t}{(k_1 + k_2 t)} \right) \quad (2)$$

kde t – čas (min),

$M(t)$ - obsah vlhkosti dle času (%),

M_0 - počáteční obsah vlhkosti (%),

k_1, k_2 – Pelegovy konstanty

Tab. 6 Shrnutí sledování obsahu vlhkosti v želatinových filmech za uvedených podmínek.

Typ změkčovadla	Množství změkčovadla (% w/w)	32 % relativní vlhkosti		58 % relativní vlhkosti		90 % relativní vlhkosti	
		k ₁	k ₂	k ₁	k ₂	k ₁	k ₂
Bez změkčovadla	0	17,09	16,34	10,05	11,28	5,29	5,38
glycerol	2	19,72	18,33	6,98	10,11	6,34	2,31
glycerol	4	3,48	11,98	4,59	7,04	5,37	1,61
Glycerol+sorbitol	2	42,73	18,07	8,51	10,53	5,46	2,59
Glycerol+sorbitol	4	7,77	15,42	4,40	7,90	4,64	1,86
sorbitol	2	64,16	18,14	24,57	10,55	6,52	2,76
sorbitol	4	44,59	39,72	25,37	11,72	3,52	2,45

4.3 Rozpustnost ve vodě

Odolnost proti rozpuštění ve vodě je jednou z důležitých vlastností biodegradabilních filmů určených k ochraně potravin s vysokou vodní aktivitou. Filmy musí vykazovat dobrou odolnost proti vodě. Vlastnost je nezbytná během procesu potahování potravin. Procento rozpustnosti můžeme ovlivnit nejen použitím různých typů změkčovadel a síťovadel, ale také úpravou pH, viz. Obr. 9. Rozpustnost byla zkoumána na filmech z pšeničného glutenu a xylanu. Filmy byly připraveny ze směsi v určitých hmotnostních poměrech (10:0, 9:1, 8:2, 7:3 a 6:4). Po přidavku HCl nebo NaOH byly míchány při 70 °C, 30 minut. Dále byla směs (cca 20 g) vylita na Petriho misku, sušení probíhalo při pokojové teplotě. Po kondicionování (25 °C a 35 % relativní vlhkosti) byly filmy nakrájeny na čtverce 12 x 12 mm a sušeny do konstantní hmotnosti. Zkouška rozpustnosti začala umístěním vzorků do zkumavek s vodou. Po zavičkování proběhla inkubace při 23 °C po dobu 24 hodin. Rozpustnost ve vodě byla popsána pomocí Lowryho modelu. Tento druh modelu je hojně užíván při měření rozpustnosti bílkovin [56].

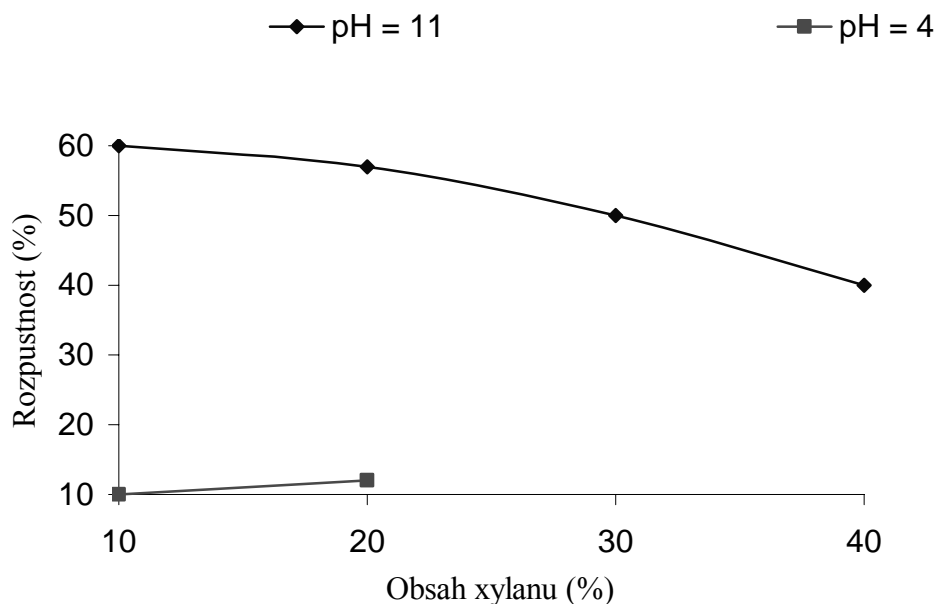
Procento rozpustnosti lze vyjádřit následující rovnicí:

$$R = \frac{N_1 - N_2}{N_1} \cdot 100(\%) \quad (3)$$

kde N_1 hmotnost vysušeného zkušební vzorku filmu (g),

N_2 hmotnost vysušeného filmu zbylého po zkoušce rozpustnosti (g).

Při pozorování rozpustnosti pšeničného lepku, viz. Obr. 9, nemůžeme jednoznačně potvrdit změnou rozpustnosti při přidavku xylanu. Hlavním parametrem při tomto měření je pH. Při kyselé oblasti pH = 4 je rozpustnost velmi malá oproti alkalické oblasti, kde se pohybuje v intervalu 40 - 60 % [55, 56].



Obr. 9 Závislost rozpustnosti glutenoxylanového filmu.

Rozpustnost ve vodě můžeme ovlivnit i vhodným typem a přidavkem síťovadla a změkčovadla. Vliv přidavku formaldehydu a glycerolu na rozpustnosti filmů z pšeničného glutenu je uveden v Tab. 7 [57].

Tab. 7 Rozpustnost filmu z pšeničného proteinu ve vodě.

Obsah glycerolu % (w/w)	Obsah formaldehydu % (w/w)	Rozpustnost ve vodě (%)
25	0	40,6
33	0	43,0
40	0	49,3
33	0	43,0
33	5	36,0
33	9	30,0

4.4 Barva

Barva je důležitý faktor ovlivňující nejenom vzhled biodegradabilních filmů, ale i stárnutí a mechanické vlastnosti. Některé barvy pohlcují mnohem více světla, svou specifičností přispívají k degradaci polymerních látek. Pro určování barevnosti filmů jsou významné Hunterové hodnoty L, a, b., kde „L“ udává jasnost filmů, „a“ červené zbarvení a „b“ žluté zbarvení. Barva filmů je ovlivněna mnoha faktory, především přidavkem síťovadel nebo tepelnou úpravou. Příkladem mohou být filmy vyrobené z kolagenu s přidavkem dialdehydu škrobu. Při vyšší koncentraci síťovadla film přechází ze žlutého do hnědého odstínu. Při tepelné úpravě, demonstrované u filmů vyrobených z pšeničného proteinu, se barevnost změnila ve prospěch hodnot „a“ a „b“, filmy se staly více barevnější [49].

4.5 Propustnost pro vodní páry

V potravinářském průmyslu je propustnost prioritní vlastností zejména k balení potravin. Pro většinu aplikací je požadována co nejnižší propustnost pro vodní páry. Při testování propustnosti pro vodní páry u filmů z pšeničného glutenu byla použita upravená metoda ASTM E 1646 z roku 1995. Před samotným měřením byly filmy kondicionovány v exsikátoru obsahující silikagel při pokojové teplotě. Dále byly vzorky modifikovány chemicky a fyzikálně. Podmínky byly tyto 20 °C, relativní vlhkost 60 %, a doba 48, 144 a 360 h. Před fyzikálním ošetřením (γ záření) byly filmy kondicionovány za stejných podmínek po dobu 360 hod. Při teplotě (80, 95, 110, 125 a 140 °C) byly vzorky upravovány po dobu 15 minut. Následně byly porovnány s neupraveným filmem v případě tepelné a fyzikální modifikace. Výsledky rozpustnosti filmů jsou znázorněny v Tab. 8. Modifikací je možné dosáhnout nízké propustnosti pro vodní páry, potřebné v některých aplikacích potravinářského průmyslu (např. k balení zeleniny a ovoce). Důležitým faktorem ovlivňující bariéru vodních je také stárí filmů [58].

Tab. 8 Propustnost vodních par u filmy z pšeničného glutenu.

Modifikace					
Doba kondicionování [h]	Propustnost $\left(\frac{10^{-12} \text{ mol}}{\text{m.s.Pa}}\right)$	γ záření (kGy)	Propustnost $\left(\frac{10^{-12} \text{ mol}}{\text{m.s.Pa}}\right)$	Tepelná úprava (°C)	Propustnost $\left(\frac{10^{-12} \text{ mol}}{\text{m.s.Pa}}\right)$
48	6,6	Neupravený	6,4	Neupravený	7,6
144	7,6	10	7,6	80	6,8
360	6,4	20	7,6	95	6,3
-	-	40	6,7	110	6,6
-	-	-	-	125	7,6
-	-	-	-	140	6,4

4.6 Mechanické vlastnosti

Stejně tak jak u syntetických hmot lze i u přírodních filmů a fólií provádět mechanické zkoušky s podobným průběhem. U biodegradabilních filmů a fólií je věnována velká pozornost pevnosti v tahu a poměrnému prodloužení. Mechanické vlastnosti jsou u přírodních materiálů různé a závisí na mnoha faktorech. Rozdíly jsou způsobeny zejména typem přírodního materiálu, rozpouštědlem, množstvím a druhem použitého změkčovadla a síťovadla. Velký vliv na chování těchto materiálů má i druh zpracování a jeho parametry zejména teplota a doba. Vhodný výběr jednotlivých látek může ovlivnit aplikaci filmů [59].

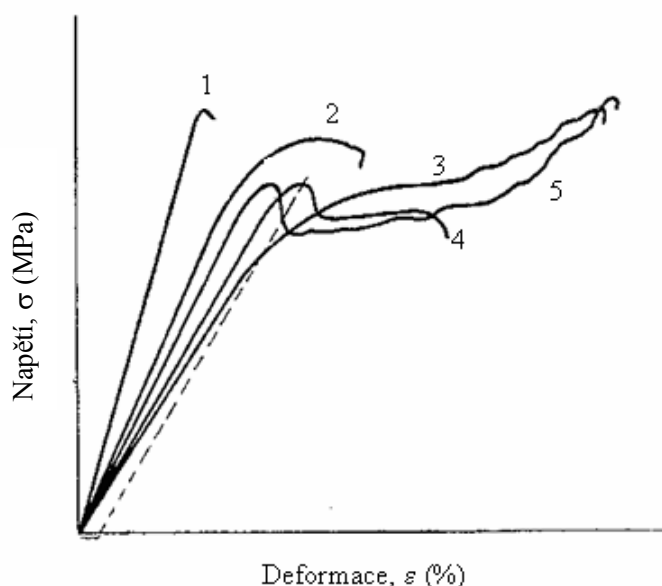
Rozdělení vlastností závisí na účelu zkoušky a způsobu zkoušených materiálů. Mechanické vlastnosti můžeme zjišťovat při:

- *Krátkodobém působení* statické síly a napětí, kde zjišťujeme chování materiálu za konkrétních podmínek napětí, deformace, teploty a času. Jednotlivé parametry se mohou podle účelu zkoušky měnit, výjimku tvoří čas trvání zkoušky. Tento typ zkoušky je vhodný pro rychlé určení kontroly jakosti materiálu.
- *Dlouhodobé působení* statické síly a napětí. Chování je zjišťováno za konkrétních podmínek v podstatně delším časovém úseku. Zjišťují se především závislosti hodnot zkoušených vlastností na čase (napětí, teploty a vlhkost). Zkoušky jsou vhodné pro navrhování aplikací polymerních látek.
- *Cyklicky nebo acyklicky se měnícím napětím.* Účelem zkoušky je zhodnotit únavu materiálu za určitých podmínek časově proměnného namáhání za konstantní teploty a vlhkosti. Doba trvání značně závisí na odolnosti materiálu proti únavě.

Zkušební tělesa, ve tvaru oboustranné lopatky se připravují vysekáváním. Mechanické vlastnosti filmů nejčastěji určujeme pomocí tahové zkoušky. Princip zkoušky spočívá v natahování tělesa ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu dosáhlo předem zvolené hodnoty. Pomocí zkoušky měříme zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení při přetržení [53].

4.6.1 Pevnost v tahu

Je jednou z hodnot, kterou můžeme zjistit při tahové zkoušce. Zkušební těleso se přetrhne zvětšuje-li se napětí nad mez kluzu. Průběh pracovních křivek a jednotlivý charakter materiálů je znázorněn na Obr. 10 [53].



Obr. 10 Typy pracovních diagramů polymerních hmot.

Křehký charakter patří hmotám (1), u nichž po překročení meze kluzu dochází rychle ke ztrátě pevnosti a k přetržení. Takový to průběh můžeme u biodegradabilních materiálů sledovat bez přídavku síťovadla a změkčovadla. Mez kluzu je zde současně i pevnost v tahu. U hmot nedojde v místě přetržení k zúžení průřezu, tj. k vytvoření krčku. Těleso se prudce přetrhne a lom je zpravidla křehký. U charakteru popisující houževnatost (2) se těleso přetrhne brzy po překročení meze kluzu. Hodnota je považována za nejvyšší dosažené napětí při zkoušce a je zároveň i pevností v tahu. Přetržení zkušební tělesa předchází vznik krátkého krčku. Tento typ tělesa je možné sledovat u biodegradabilních materiálů s přídavkem síťovadla. Křivky 3, 4 a 5 charakterizují syntetické látky [53, 59].

4.6.2 Poměrné prodloužení

Platí zde Hookův zákon, který je možné vyjádřit několika způsoby např.:

$$\varepsilon = k \cdot \sigma \quad (4)$$

kde ε poměrné prodloužení (%),

k součinitel úměrnosti,

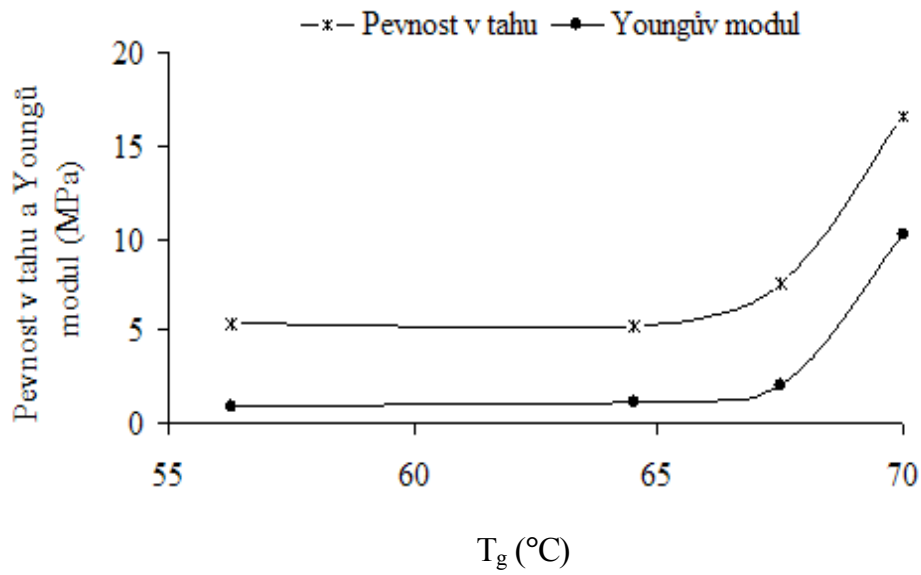
σ napětí v tahu (MPa).

Pevnost v tahu (MPa), poměrné prodloužení při přetržení (%) a Youngův modul (MPa) jsou nejčastěji zjišťované mechanické vlastnosti u biodegradabilních filmů. Pro určení těchto vlastností se postupuje např. podle ASTM metody D882-83 - Standardní testovací metoda tahových vlastností tenkých filmů. Pro příklad jsou uvedeny mechanické vlastnosti kreatinových filmů. Vzorky filmu požadovaného tvaru s přidavkem změkčovadla (glycerolu), byly kondicionovány při 35 °C, 75 % relativní vlhkosti po dobu 48 h. Po kondicionování byly upevněny do svorek testovacího stroje (např. typu INSTRON 4465) s počáteční vzdáleností čelistí 70 mm. Rychlost posunu čelistí byla při tomto pokusu byla 0,3 mm. s⁻¹. Výsledky měření jsou obsaženy v Tab. 9. Pro lepší názornost jsou na Obr. 12 zobrazeny tahové křivky keratinového filmu s přidavkem změkčovadel glycerinu a triethanolaminu. [53, 59].

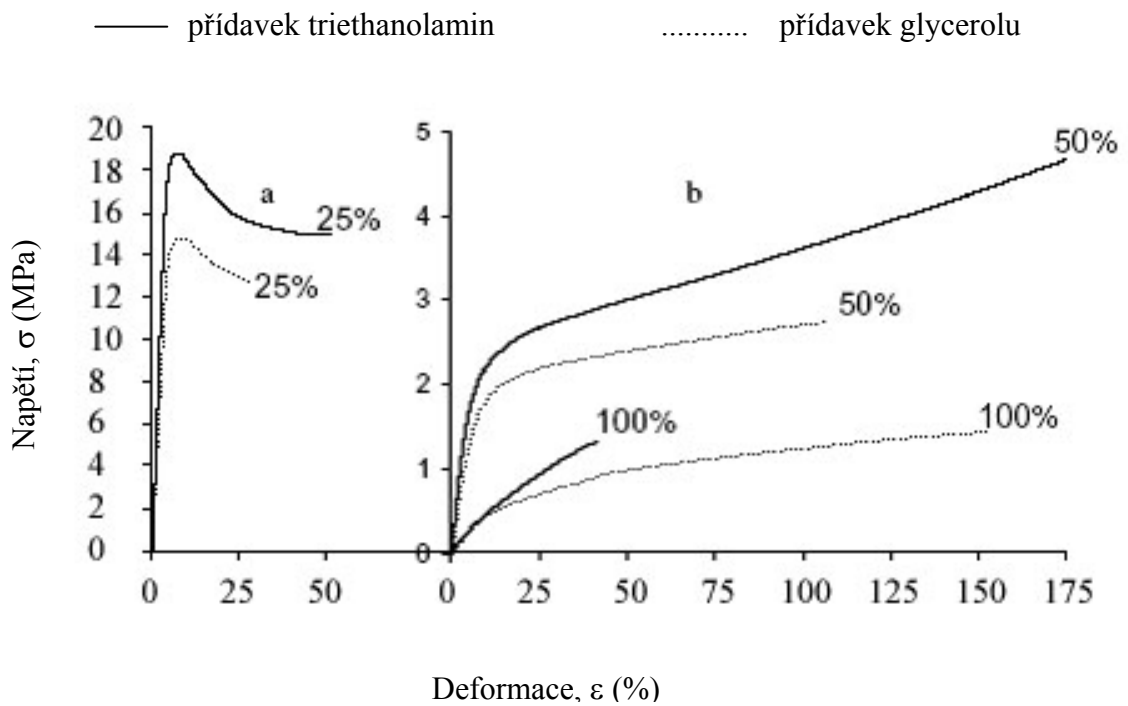
Tab. 9 Mechanické vlastnosti keratinového filmu.

Obsah glycerolu % (w/w)	Tahové napětí (MPa)	Poměrné prodloužení (%)	Youngův modul (MPa)
0	16,6	1,7	10,2
1	6,3	11,9	2,0
3	7,6	13,8	2,1
5	5,3	19,8	1,2
7	5,4	30,5	0,9
9	2,0	31,9	0,2

Mechanické vlastnosti filmů mohou být vysvětleny také vysvětleny termickou analýsou, pro ně je důležitá teplota skelného přechodu (T_g). Vliv T_g na pevnost v tahu a Youngův modul je přehledně znázorněna závislostmi na Obr. 11 [44].



Obr. 11 Závislost mechanických vlastností filmů na teplotě skelného přechodu.



Obr. 12 Tahová křivka keratinového filmu.

4.7 Termální analýzy

Rozmanité nadmolekulární struktury polymerů se projevují rozdílnými termálními vlastnostmi. Proto lze jistým způsobem rozlišovat různé morfologie také pomocí termálních vlastností daného vzorku, mezi které patří teplota tání, rychlost krystalizace, teplota skelného přechodu, měrné teplo, tepelná vodivost a další. K charakterizaci nám slouží metody termální analýzy. Existuje několik druhů těchto analýz, přičemž nejpoužívanější jsou diferenciální snímací kalorimetrie (DSC), dynamicko-mechanická termální analýza (DMTA), termomechanická analýza (TMA), nebo termogravimetrická analýza (TGA). Příklady použití těchto metod, při nichž získáme následující údaje znázorňuje Tab. 10 [60, 61].

Tab. 10 Příklady použití metod termální analýzy.

DSC	TGA	TMA	DMTA
T_m	Tepelná stabilita	Stupeň lineárního rozpětí	Křípový efekt
T_g	Obsah plniva	T_g	Relaxační efekt
Stupeň krystalizace	Obsah vlhkosti	Stupeň tvrdosti	Tlumící vlastnosti
Stupeň vulkanizace	-	Stupeň síťování	-

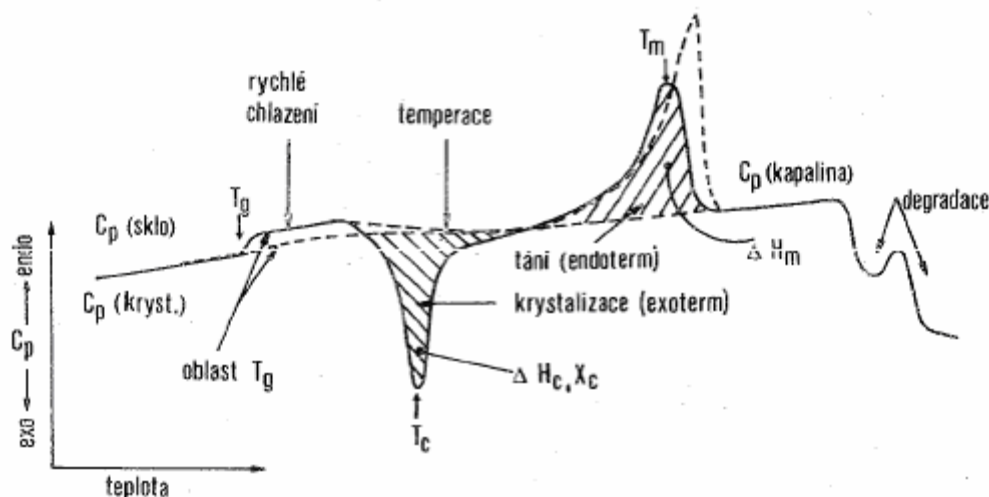
4.7.1 Diferenciální snímací kalorimetrie

Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) je specificky navržená metoda, k měření difference tepelného toku zkoušeného materiálu. Principem DSC je tedy udržování konstantní teploty vzorku a reference, většinou prázdné misky, v průběhu ohřevu ve zvoleném teplotním programu. Jestliže je detekován teplotní rozdíl mezi vzorkem a referencí v důsledku fázové změny, pak je dodána energie a zaznamenána změna tepelného toku. DSC křivky jsou tedy grafické závislosti rozdílů v příkonech tepelné energie do měřeného a referenčního vzorku na teplotě. Základní sledovanou veličinou u kalorimetrických měření je tepelná kapacita C , jenž je ovlivněna příspěvkem tepla dQ absorbovaného systémem při vzrůstající teplotě o 1 K.

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (5)$$

Metoda se používá k určení měrného tepla (c_p), určení termodynamických parametrů, entalpie (H) a entropie (S), stanovení teploty tání, teploty skelného přechodu, stupně krystalinity, skupenského tepla tání, stupně vulkanizace a dalších. Vzhledem k potřebě minimální velikosti vzorku, je výbornou technikou zkoumání porušení polymerů,

a umožňuje odhalit tepelnou historii. Hlavní možnosti metody jsou přehledně shrnuty na modelové křivce polymeru Obr.13 [60, 62, 63].



Obr. 13 Modelová křivka DSC.

4.7.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza je termická analýza kvantitativně popisující změnu hmotnosti sledovaného vzorku. Změna hmotnosti (přírůstek, úbytek) v závislosti na čase při konstantní teplotě je posuzována statisticky.

Během experimentu TGA musí být docíleno dostatečného převodu. V první fázi dochází k úniku těkavých par dále následuje sekundární, heterogenní (pára - pevná látka) a homogenní (fáze vodní páry) reakce. Měření adresované termogravimetrickému studiu ovlivňuje tepelný účinek, kdy z měřeného materiálu unikají těkavé složky, pevná látka je rozkládána při exotermální reakci, kterou docílíme zuhelnatění vzorku. Metoda je užívána ke kvantitativnímu měření v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky.

Analýza převážně slouží k posouzení termické stability polymerů vztažené na strukturální faktory. Vyznačuje se velmi výraznou citlivostí na měřené podmínky. V tomto případě je důležité porovnávat měřené vzorky s referenčním při stejné nejenom rychlosti ohřevu, atmosféře a průtoku plynů, ale i geometrii a hmotnosti. Ze získaných křivek lze odhadnout teplotní interval, možnost a čas využití daného polymeru vystaveného vysokým teplotám. Z křivek je možné odhadnout i případnou ztrátu hmotnosti [60, 62].

5 PRŮMYSLOVÉ APLIKACE BIODEGRADABILNÍCH FILMŮ

Biodegradabilní filmy jsou použitelné v mnoha odvětví např. v potravinářství, zdravotnictví, zemědělství, v kosmetice či enkapsulaci. Použitelnost filmů je závislá na složení a charakteru jednotlivých složek. Důležitou roli při výběru hrají mechanické a bariérové vlastnosti. Prioritní je i trvanlivost vyrobených směsí a jejich tvárnost např. při výrobě obalových materiálů v potravinářských či zemědělských fóliích.

5.1 Potravinářský průmysl

V potravinářském průmyslu se filmy aplikují zejména při balení potravin k zajištění ochrany a k zabránění oxidačním a mikrobiálním pochodům. Potravinové obaly musím zajistit u baleného produktu co nejdelší trvanlivost tak, aby potravina zůstala kvalitní po předepsanou dobu, po kterou je zaručena její nezávadnost [3].

Vzhledem k špatné rozložitelnosti syntetických polymerů začal vývoj a později i výroba biodegradabilních materiálů, čímž omezuje skládkování. Nicméně úplná náhrada syntetických obalů přírodními je v současnosti nemožná. Pro některé specifické účely jsou biodegradabilní materiály velmi vhodné. Obaly jsou vyráběné z přírodních polymerů z rozdílného původu. Použité obaly z biodegradabilních materiálů lze odstranit kompostováním a přetvořit je tak na dále využitelné hnojivo. V této pozitivní vlastnosti vidí výrobci největší budoucnost. Avšak u spotřebitelů hraje důležitou roli cena, která je v tomto případě vysoká a prozatím je považována za nevýhodu [3, 65].

Základním a nezbytným předpokladem pro použití přírodních filmů jsou některé jejich vlastnosti: poskytovat pomalé, avšak kontrolované dýchání danému výrobku (tj. redukce absorpce kyslíku), poskytovat nepropustnost pro CO₂ a vodní páry. Dále vytvářet upravenou atmosféru se zřetelem na vnitřní složení filmů a tím redukovat zrání a docílit delší trvanlivosti. Důležité je také snižovat transport lipidů, podporovat celistvou strukturu a zdokonalit vlastnosti při mechanickém zacházení a chránit před mikrobiálním napadením prodloužit skladování [65, 66].

Nedostatkem biodegradabilních filmů jsou omezené bariérové vlastnosti ve srovnání se syntetickými polymery. Avšak např. pro balení sýrů, ovoce a zeleniny je jistá propustnost plynů výhodná. Tyto výrobky potřebují postupně dozrát, a proto nepropustné

filmy nejsou v tomto případě zcela vhodné. Naopak potraviny bohaté na nasycené látky potřebují pro svou ochranu nepropustné filmy, díky citlivosti na přítomnost kyslíku.

Pro zlepšení negativních vlastností biodegradabilních filmů jsou při výrobě přidávány různá aditiva, jako jsou změkčovadla (glycerin, ethylen glykol, sorbitol apod.) a jiné přísady. Pomocí přísad jsou filmy formulovány pro zlepšení bariérových a mechanických vlastností. Přídavkem změkčovadel jsou filmy ohebnější a flexibilnější [66].

5.2 Farmaceutický průmysl

Biodegradabilní materiály jsou vhodným zdrojem při přípravě enkapsulovaných léčiv ve farmaceutickém průmyslu. Klíčová je především jejich rozložitelnost enzymy v lidském těle. Výroba léků využívá biodegradabilních filmů v enkapsulované podobě o velikosti mikro- či nano- částic. Lék je dávkován o předem určené hmotnosti v práškové nebo tekuté podobě do připravených kapsulí. Ty zajišťují dopravu chemikálie do těla, po skončení své role jsou beze stopy organismem rozpuštěny a vstřebány, zatímco nastává cílené dávkování léku. Kombinace léků a biodegradabilních (přírodních) polymerů může být různá, avšak důležitým parametrem je zejména následná aplikace konečného produktu. Aplikace takto upravených léčiv může být různá, nejčastěji se jedná o orální dodávka léků do těla. Mikrokapsule jsou v různých tvarech a velikostech [67, 68].

5.3 Zemědělství

V této oblasti jsou biodegradabilní materiály využívány pro výrobu mulčovacích fólií používaných k ochraně zemědělských rostlin před škodlivými vlivy, v malých či velkých fóliovnících, viz. Příloha P 1. Důležitá je zejména ochrana před plevelem, udržení vlhkosti a zlepšení fertilizace. Při porovnání biodegradabilních kompozitních materiálů ze škrobu s přídavkem biodegradabilního polyesteru a syntetických filmů, obsahující LDPE/EVA můžeme pozorovat odlišnosti nejen v mechanických vlastnostech jako je pevnost v tahu, tahové napětí a poměrné prodloužení, ale i dobu rozložitelnosti [37].

Fólie vyrobené ze škrobu a biodegradabilního polyesteru jsou vhodné pro hnojení (mulčovací čili agrokulturní fólie) a pro výrobu kompostovacího materiálu nebo na obaly vhodné pro postupné uvolňování pesticidů. Prioritní užívání fólií v zemědělství je jejich biodegradabilita. Proto se při výrobě používají přísady polylakton či polyvinylalkohol,

kteřé jsou půdními mikroorganismy snadno rozložitelné. Na druhou stranu přídavek syntetických polymerů zvyšuje pevnost filmů. Mulčovací fólie jsou vyráběné o tloušťce 15 – 30 μm se vyrábí vyfukováním vytlačováním, neboť takto vyrobené fólie mají lepší mechanické vlastnosti, zvláště pak poměrné prodloužení při přetržení, a dobu trvanlivost [35, 69].

5.4 Enkapsulace

Biodegradabilní materiály využívány zejména při mikroenkapsulaci deodorantů. Jedná se o spojení několik látek do malých kapsulí, které mají rozměry řádově v intervalu 10^{-9} m (nanometrů) až 10^{-3} m (milimetrů). Důvodem rozšíření enkapsulace v současné době je potřebná úprava (např. kosmetických nebo farmaceutických produktů) na částičky s minimálním objemem. Spotřebitelé vyžadují lepší skladovatelnost, lehkost a minimální objem výrobků. Za prioritní faktor ovlivňující zákazníka je především cena, jenž má vliv na investiční a provozní náklady výrobního postupu při enkapsulaci. Mikroenkapsulační postupy rozdělujeme na fyzikální (odstředivková koextruze, rotační disk a potahování) a chemické (fázová separace, polymerace v místě a sol-gel) metody. Důležitou vlastností enkapsulace je ochrana látek uvnitř kapsule před vlhkostí, tepelným působením a zároveň zvyšuje jejich stabilitu a životnost [72].

Mikroenkapsulace deodorantů, jako moderní pracovní technika pro farmacie, je v podstatě miniaturizovaným způsobem balení kapalin, tuhých látek i plynů v kapslích, jejichž velikost se pohybuje řádově v μm až nm. Stěny kapslí musí mít vlastnosti, umožňující regulovaně uvolňovat látky v potřebném časovém intervalu.

V případě deodorantů poskytuje mikroenkapsulace řadu výhod:

- Ochrana proti vnějším vlivům: kyslíku, agresivních chemikálií apod.,
- Finální produkt může být zabudován ve formě více-méně jemných částic,
- Při skladování se enkapsulovaný parfém prakticky neodpařuje,
- K postupnému nebo jednorázovému uvolňování vůně dochází v předem určeném čase použitím finálního výrobku.

Pro enkapsulaci byla vyvinuta řada postupů, jejichž technologické principy jsou dosti rozdílné. V oblasti mikroenkapsulace deodorantů a parfémů lze za nejvýznamnější postupy považovat sušení v práškovacích sušárnách a koacervaci z vodných roztoků.

Sušení v práškovacích sušárnách se používá ve velkém měřítku při přípravě aromatických prášků na bázi přírodních nebo syntetických deodorantů, obsahující až 50 % deodorantu. Obalovým materiálem bývá nejčastěji arabská guma, dextrin, škrob, želatina nebo deriváty celulosy [70, 71].

Enkapsulace je hojně užívána v potravinářském a farmaceutickém průmyslu. Výroba je zaměřená na uzavírání additiv do mikropalsulí, ze kterých se postupně uvolňují přísady po určitých časových intervalech [72, 73].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

Cílem praktické části diplomové práce bylo zkoumání vlastností biodegradabilních filmů připravených z kolagenního hydrolyzátu s přísávkem síťovadla (dialdehyd škrobu). Filmy byly připraveny litím teplého 50 % roztoku hydrolyzátu a odpařením vodné fáze při 30 °C za 30 h, s přísávkem 0, 2, 4, 6, 8 a 10 % DAS. Z připravených filmů byly zhotoveny vzorky 1,5 x 1,5 cm, které byly kondicionovány v exsikátoru nad vysušeným silikagelem při laboratorní teplotě (22 °C) po dobu 2, respektive 15 dnů. Po kondicionování byly provedeny zkoušky rozpustnosti ve vodném prostředí. Tepelné charakteristiky kolagenních filmů byly sledovány termickými metodami - diferenciální snímací kalorimetrií (DSC) a termogravimetrickou analysou (TGA). Dále jsem se zabývala přípravou gelů o koncentraci 37,5 % (w/w) s přísávkem DAS o koncentracích 6, 8, 10, 11,12, 14 a 16 %. A sledováním jejich tepelných charakteristik. U gelů bylo provedeno rovněž měření pevnosti gelu (tzv. Bloom hodnotou).

6 ZPŮSOB PŘÍPRAVY FILMŮ A GELŮ

6.1 Obecný popis

Příprava filmů z kolagenního hydrolyzátu, spočívala v rozpuštění práškového hydrolyzátu ve vodě s různými přísadami síťovadla (DAS). Vlastní film byl vytvořen vylitím připravené směsi na silikonové desky 12 x 7 cm, viz. příloha P3 a následným odpařením vody za předem stanovených podmínek (35 °C, 30 h). Vzorky 1,5 x 1,5 cm byly kondicionovány po dobu 2 a 15 dní. Po kondicionování byly vzorky podrobeny zkouškám rozpustnosti za stanovených podmínek, konečný výsledek byl uváděn v % rozpuštěného podílu vzorku, ze kterého byla sestrojena grafická závislost. Dále byly u vzorků provedeny termální analýzy - DSC a TGA při kterých se zjišťovala teplota skelného přechodu (T_g), teplota tání (T_m) a teplota degradace (T_d).

6.2 Použité chemikálie

K přípravě filmů byl použit práškový hydrolyzáat kolagenu pod označením E –Hykol od firmy Stospol s. r.o. Valašské Meziříčí [76].

Tab. 11 Složení hydrolyzátu E –Hykol.

Sušina (%)	Popel (%)	Obsah dusíku dle Kjeldahla (%)	Obsah –NH ₂ (mmol/g)	Chrom (ppm)
91,44	5,29	14,89	0,22	205

Síťovalo – dialdehyd škrobu (DAS) v práškové formě od firmy Sigma-Aldrich (St. Louis USA) pod označením POLYMERIC DIALDEHYDE P 9265.

15 % (w/w) NaOH: 15 g NaOH bylo rozpuštěno ve vodě a doplněno na objem 100 ml.

6.3 Použité přístroje

Sušárna Binder WTB	(Německo)
Inkubátor Binder	(Německo)
Laboratorní míchadlo LM 4 I	(Česká republika)
Analytické váhy KERN 770	(Sartorius, Německo)
Tloušťkoměr TGL 7682-1	(Německo)
Diferenciální snímací kalorimetr DSC 2010	(New Castle, USA)
Přístroj na měření pevnosti gelu, Stevens LFRA	(Stevens Farnell, USA)
Termogravimetrický analyzátor TGA Q 500	(New Castle, USA)

6.4 Příprava filmů

Základem směsi na přípravu filmů byl 50 % (w/w) roztok hydrolysátu. Při přípravě se postupovalo takto. Do 100 ml kádinky bylo naváženo 7,5 g sušiny hydrolysátu a přidalo se 15 ml destilované vody. Směs se začala míchat a zahřívát na magnetickém míchadle, viz. příloha P 4. Po dosažení teploty 60 °C se pokračovalo v míchání tak dlouho, dokud nebyl hydrolysát úplně rozpuštěn a ještě dalších 10 minut. Poté se upravilo pH roztoku přidávkou 3,3 - 4 ml 15 % NaOH, na $11 \pm 0,1$ a v míchání se pokračovalo dalších 15 minut. Po této době bylo pH překontrolováno popř. upraveno na požadovanou hodnotu. Po úpravě byl po malých dávkách přidáván dialdehyd škrobu (DAS), viz. Tab. 13. Míchalo se při teplotě 60 °C, tak dlouho, dokud se DAS nerozpustil a poté ještě dalších 15 minut v případě přidavku do 6 % DAS, v případě přidavku 8 a 10 % byla směs po přidavku DAS míchána 10 minut. Poté byla směs nalita na obdélníkové silikonové desky, viz. příloha P 3 a umístila do sušárny typu Binder WTB bez cirkulace vzduchu typu o teplotě 35 °C na dobu 30 hodin.

Tab. 12 Přidávky DAS na sušinu hydrolysátu a jejich přepočty na navážku sušiny hydrolysátu.

DAS (% w/w)	DAS (g w/w)
2	0,1662
4	0,3324
6	0,6648
8	0,4986
10	0,8310

Úprava filmů před zkouškami

Po odpaření vodné fáze byl film separován ze silikonové desky a sensoricky zhodnocen. Film bez přídavku síťovadla byl mírně lepivý, velmi drolivý, nažloutlé barvy polotransparentní. Se zvyšujícím se přídavkem síťovadla se barva filmů měnila do tmavšího odstínu, viz. Obr. 14. Při přídavku 2 % DAS byl vzorek ve porovnání s referenčním vzorkem lepivý, nedrolivý, mírně lámavý. Film byl netransparentní žluté barvy s nádechem dohněda. Separace filmu byla oproti předešlému filmů horší. Při přídavku 4 % DAS byl film transparentní, žlutohnědé barvy, snadno lámavý, nedrolivý, neflexibilní a lepivý. Separace filmu od formy byla v důsledku lepivosti obtížnější. Film s 6 % přídavkem DAS byl nelepivý, mírně pružný, s matným povrchem a jeho barva byla hnědá. Separace ze silikonové desky byla snadná. Film s přídavkem 8% DAS byl neprůhledný, lepivý, ohebný. Film byl tmavě hnědý, o snadné separaci. Vyšším přídavkem síťovadla se v sensorickém ukazateli projevil obdobný případ jako u 8 % DAS.



Obr. 14 Stupnice barevnosti filmů s přídavkem DAS.

Měření tloušťky

Před kondicionováním bylo u filmů provedeno měření na deseti různých místech tloušťkoměrem TGL 7682-1. V Tab.13 je uvedena průměrná tloušťka filmů.

Tab. 13 Průměrné výsledky u zkoumaných vzorků.

DAS (% w/w)	Průměrná tloušťka (mm)
0	0,782
2	0,780
4	0,796
6	0,842
8	0,894
10	0,93
12	0,861

Kondicionování

Z filmů byly připraveny zkoušené vzorky v rozměru 1,5 x 1,5 cm a mechanicky odděleny zahřátým nožem a uloženy na Petriho miskách do exsikátoru s vysušeným silikagelem po dobu 2, respektive 15 dnů.

Stanovení sušiny

Sušina filmů byla zjištěna dle normy ISO 4684 u dvou vzorků vysušených při 103 ± 2 °C. do konstantní hmotnosti.

$$S = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (6)$$

Kde: S sušina (%)

m_1 hmotnost filmu před vysušením (g)

m_2 hmotnost filmu po vysušením (g)

Na základě stanovené sušiny byl vypočten přepočítávací faktor počáteční hmotnosti vzorků filmů určeny ke zkouškám rozpustnosti na sušinu:

$$f = \frac{100}{S} \quad (7)$$

Kde: f přepočítávací faktor na sušinu

Tab. 14 Sušina vzorků filmů určených ke zkouškám rozpustnosti.

Kondicionování (dny)	Koncentrace DAS (%)	S (%)	<i>f</i>
2	0	95,05	1,05
	2	93,87	1,07
	4	92,75	1,08
	6	94,11	1,06
	8	93,24	1,07
	10	92,45	1,08
15	0	92,50	1,08
	2	93,88	1,07
	4	93,80	1,07
	6	96,44	1,04
	8	92,56	1,08
	10	94,16	1,06

6.5 Příprava gelů

Základem směsi na přípravu gelů byl 37,5 % (w/w) roztok hydrolysátu. Při přípravě se postupovalo takto. Do 100 ml kádinky bylo naváženo 7,5 g sušiny hydrolysátu a přidalo se 15 ml destilované vody. Směs se začala míchat a zahřívát na magnetickém míchadle. Po dosažení teploty 60°C se pokračovalo v míchání tak dlouho, dokud nebyl hydrolysát úplně rozpuštěn a ještě dalších 10 minut. Poté se upravilo pH roztoku přidávkem 3,3 - 4 ml 15 % NaOH, na $11 \pm 0,1$ a v míchání se pokračovalo dalších 15 minut. Po této době bylo pH překontrolováno popř. upraveno na požadovanou hodnotu. Po úpravě byl po malých dávkách přidáván dialdehyd škrobu (DAS). Míchalo se při teplotě 60 °C, tak dlouho, dokud se DAS nerozpustil a poté ještě dalších 15 minut. Konečná směs byla přelita do 40 ml váženky se zábrusovým uzávěrem a vložena do ledničky při teplotě 6°C po dobu 16 hodin.

Gel nevznikl ze všech směsí. V případě přidavku DAS o koncentraci 0, 2 a 4 % nedošlo k vytvoření gelu. Důvodem je, kromě velmi nízkého přidavku síťovadla, také špatné gelotvorné vlastnosti 37,5 % roztoku hydrolysátu. Pro lepší zhodnocení kolagenního hydrolysátu schopnost tvořit gel byly vyrobeny gely s vyšší koncentrací síťovadla o 11, 12, 14 a 16 %.

7 SLEDOVÁNÍ FILMŮ

7.1 Stanovení rozpustnosti

Experimentální metoda je založená na rozkladu kolagenních filmů ve vodném prostředí při různých časových intervalech a teplotách. V toto případě byly zvoleny tyto teploty 22 a 37 °C a doba rozpouštění byla od 2 min do 12 dnů. Dále bylo provedeno filtrování a sušení do konstantní hmotnosti. Po vysušení a zvážení filtračního papíru se zbytky filmu v koželužské misce bylo vypočítáno % rozpuštěného a nerozpuštěného podílu pomocí následujících matematických vzorců.

Přepoččet hmotnosti vzorku filmu na sušinu filmu:

$$m_s = m_p \cdot f \quad (8)$$

kde m_s hmotnost sušiny vzorku (g)
 m_p ... původní hmotnost filmu (g)
 f přepočítávací faktor na sušinu

Výpočet nerozpuštěného podílu u zkoumaného filmu:

$$N = \left(\frac{m_N}{m_s} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

kde N nerozpuštěný podíl (%)
 m_N hmotnost nerozpuštěného vzorku filmu po zkoušce rozp. (g)

Výpočet rozpuštěného podílu vzorku filmu:

$$R = 100 - N \quad (\%) \quad (10)$$

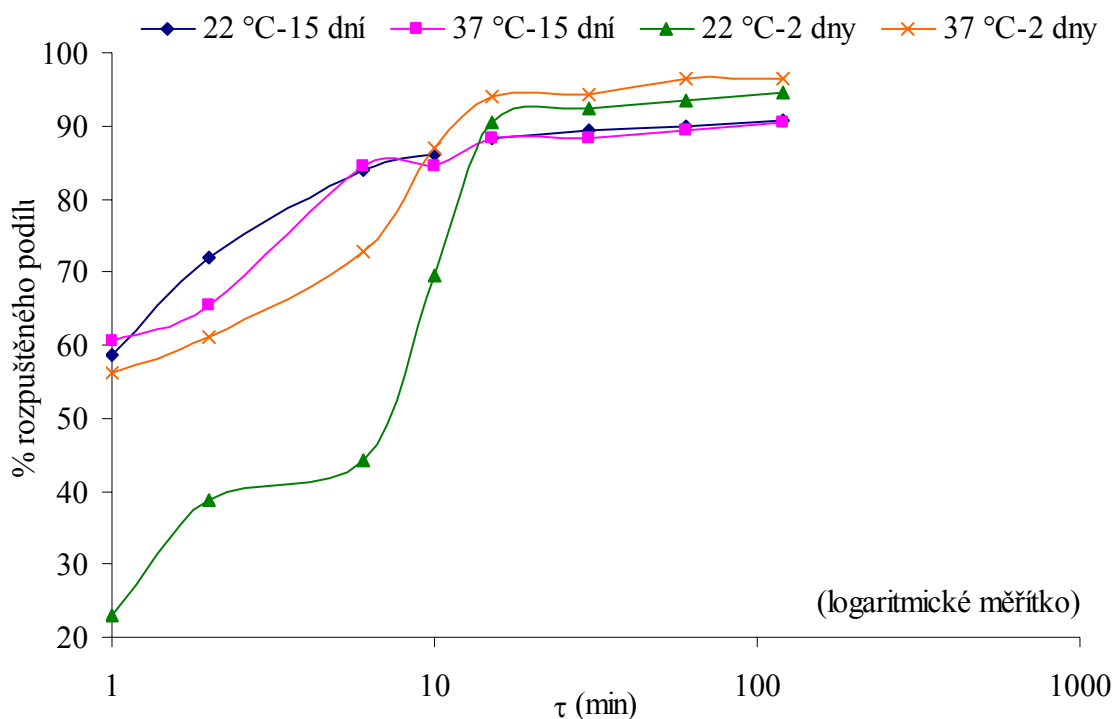
kde R rozpuštěný podíl vzorku filmu (%)

Pracovní postup:

Po kondicionování byly vzorky filmy zváženy na analytických vahách s přesností 0,0001 g v 40 ml váženecce a zality 30 ml destilované vody a podrobeny zkoušce rozpustnosti, viz. Příloha P5 při teplotách 22 a 37 °C v inkubátoru. Po uplynutí předepsané doby rozpouštění byl vzorek přefiltrován přes předem vysušený filtrační papír K2 (Filpap, Česká Republika). Po filtrování veškerého množství nerozpuštěného podílu byl filtrační papír se vzorkem byl vysušen v koželužské misce do konstantní hmotnosti při teplotě 103 ± 2 °C. Stanovení bylo provedeno u dvou vzorků, ve výsledcích jsou uváděny zprůměrnované hodnoty.

Vyhodnocení rozpustnosti filmu bez přídavku síťovadla

Výsledné hodnoty rozpustnosti při 22 °C u filmu bez přídavku DAS po 2 dnech kondicionování jsou uvedeny na Obr. 15 a v Tab. 15, 16.



Obr. 15 Rozpustnost filmů bez přídavku DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.

Tab. 15 Výsledky rozpustnosti filmů bez přídavku DAS po 2 dnech kondicionování.

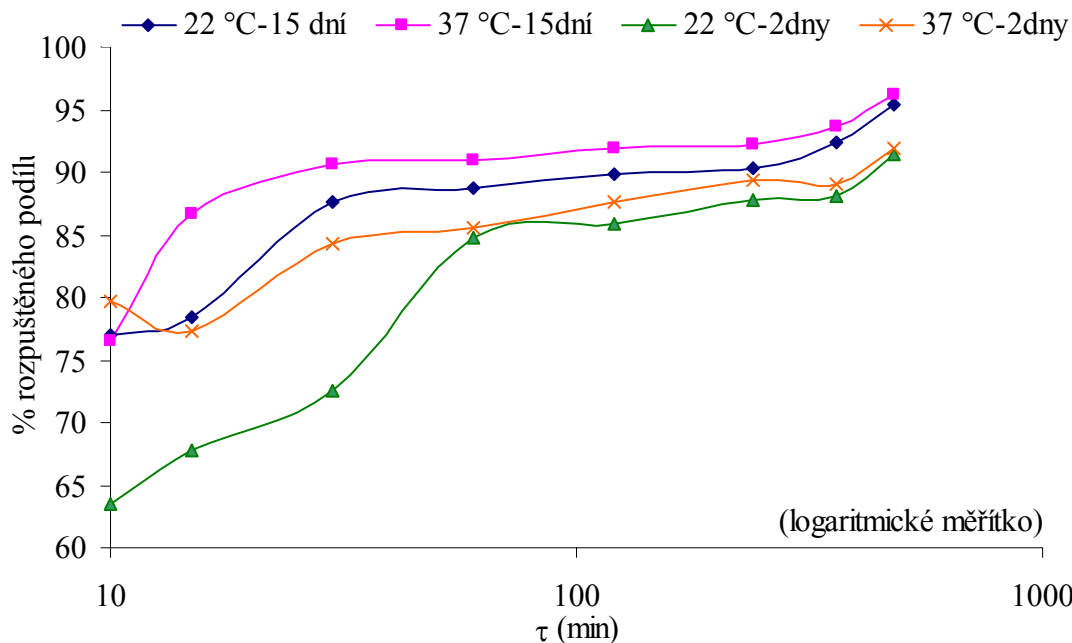
t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	1	23,12	76,88	Rozpuštěn, lepí se na stěnu
	2	38,76	61,24	Rozpuštěn, lepí se na stěnu
	6	44,09	55,91	Rozpuštěn, lepí se na stěnu
	10	69,46	30,54	Film se rozpustil
	15	90,39	9,61	Film se rozpustil
	30	92,50	7,50	Film se úplně rozpustil
	60	93,39	6,61	Film se úplně rozpustil
	120	94,68	5,32	Film se úplně rozpustil
37	1	56,07	43,93	Rozpuštěn, lepí se na stěnu
	2	61,08	38,92	Rozpuštěn, lepí se na stěnu
	6	72,01	27,19	Rozpuštěn, lepí se na stěnu
	10	87,02	12,98	Film se rozpustil
	15	94,03	5,97	Film se rozpustil
	30	94,37	5,63	Film se úplně rozpustil
	60	96,50	3,50	Film se úplně rozpustil
	120	96,52	3,48	Film se úplně rozpustil

Tab. 16 Výsledky rozpustnosti filmů bez přídavku DAS po 15 dnech kondicionování.

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	1	58,52	41,48	Rozpuštěn částečně, lepivý
	2	72,07	27,93	Rozpuštěn částečně, lepivý
	6	83,95	16,05	Rozpuštěn částečně, lepivý
	10	86,22	13,78	Rozpuštěn, lepí se na stěny
	15	88,28	11,72	Rozpustil se.
	30	89,42	10,58	Rozpustil se.
	60	89,90	10,1	Úplně se rozpustil.
	120	90,67	9,33	Úplně se rozpustil.
37	1	60,63	39,37	Rozpuštěn částečně velmi lepivý
	2	65,54	34,46	Rozpuštěn částečně velmi lepivý
	6	84,50	15,50	Rozpuštěn částečně, lepivý
	10	84,49	15,51	Rozpustil se
	15	88,31	11,69	Rozpustil se
	30	88,28	11,72	Rozpustil se
	60	89,42	10,58	Úplně se rozpustil
	120	90,47	9,53	Úplně se rozpustil

Výsledky rozpustnosti filmu s 2 % síťovadla

Výsledné hodnoty rozpustnosti filmů s přídavkem 2 % DAS jsou uvedeny na Obr. 16 a Tab. 17 -19.



Obr. 16 Rozpustnost filmů s 2 % přídavkem DAS 2 %DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.

Tab. 17 Výsledky rozpustnosti filmů s 2 % DAS po 2 dnech kondicionování (1.část).

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	10	77,03	22,97	Částečné rozpuštění, ⊙ bezbarvý
	15	78,38	21,62	Částečné rozpuštění, ⊙ žlutý
	30	87,61	12,39	Částečné rozpuštění, ⊙ slabě žlutý
	60	88,76	11,24	Neúplně rozpuštění, ⊙ slabě žlutý
	120	89,90	10,10	Neúplně rozpuštění, ⊙ velmi slabě žlutý, pomalá filtrace
	240	90,37	9,63	Rozpuštění, ⊙ slabě žlutý
	360	92,43	7,57	Úplně rozpuštění, ⊙ slabě žlutý
	480	95,34	4,66	Úplně rozpuštění, ⊙ výrazně žlutý

Tab. 18 Výsledky rozpustnosti filmů s 2 % DAS po 2 dnech kondicionování (2.část).

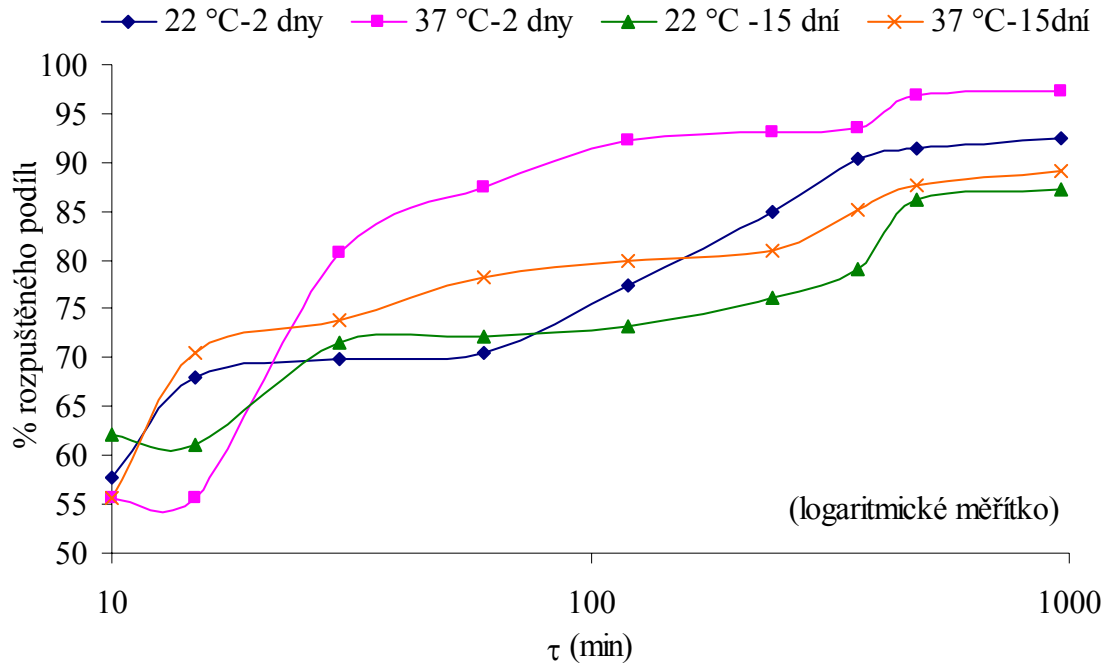
t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
37	10	76,58	23,42	Z částí rozpuštěn, lepivý, ⊙ slabě žlutý
	15	86,74	13,26	Částečně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	30	90,70	9,30	Částečně rozpuštěn, lepivý ⊙ slabě žlutý
	60	90,99	9,01	Neúplně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	120	91,83	8,17	Rozpuštěn, ⊙ s žlutým nádechem
	240	92,25	7,75	Rozpuštěn, ⊙ s žlutým nádechem
	360	93,61	6,39	Úplně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý

Tab. 19 Výsledky rozpustnosti filmů s 2% DAS po 15 dnech kondicionování.

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	10	63,46	36,54	Velmi mírně nabobtnal, ⊙
	15	67,75	32,25	Částečně rozpuštěn, lepivý, ⊙
	30	72,54	27,46	Rozpustil se, ⊙ velmi slabě žlutý
	60	84,78	15,22	Rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	120	85,85	14,15	Úplně rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
	240	87,75	12,25	Rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
	360	88,11	11,89	Úplně rozpuštěn, ⊙ mírně žlutý
	480	91,37	8,63	Úplně rozpuštěn, ⊙ mírně žlutý
37	10	79,73	20,27	Z částí rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	15	77,29	22,71	Částečně rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
	30	84,28	15,27	Rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
	60	85,50	14,50	Rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	120	87,67	12,33	Úplně rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
	240	89,38	10,62	Rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
	360	89,10	10,90	Rozpuštěn, ⊙ velmi mírně žlutý
	480	91,96	8,04	Úplně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý

Výsledky rozpustnosti filmu s 4 % síťovadla

Výsledné hodnoty rozpustnosti filmů s přídavkem 4 % DAS jsou uvedeny na Obr. 17 a Tab. 20-23.



Obr. 17 Rozpustnost filmů s 4 % přídavkem DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.

Tab. 20 Výsledky rozpustnosti filmů s 4 % DAS po 2 dnech kondicionování (1.část).

t (°C)	τ (min)	% rozpustěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	10	57,75	42,25	Částečně nabobtnal, ⊙ žlutý
	15	68,01	31,99	Částečně nabobtnal, ⊙ žlutý
	30	69,89	30,11	Velmi mírně rozpuštěný, ⊙ žlutý
	60	70,43	29,57	Částečně rozpuštěný, ⊙ světle žlutý
	120	77,42	22,58	Mírně rozpuštěný, ⊙ světle žlutý
	240	84,92	15,08	Rozpuštěn, ⊙ žluto-hnědý, pomalá filtrace
	360	90,41	9,59	Rozpuštěn, ⊙ slabě žluto-hnědý
	480	91,32	8,68	Úplně rozpuštěn, velmi rychlá filtrace, ⊙ žlutý
	960	92,50	7,50	Úplně rozpuštěn, špatná filtrace, ⊙ žlutý

Tab. 21 Výsledky rozpustnosti filmů s 4 % DAS po 2 dnech kondicionování (2. část).

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
37	10	55,59	44,41	Nabobtnal o 0,4 cm, ⊙ žlutý
	15	55,62	44,38	Mírně nabobtnal cca 0,3 cm, ⊙ žlutý
	30	80,72	19,28	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	60	87,51	12,42	Neúplně rozpuštěn, ⊙ žlutohnědý
	120	92,16	7,84	Rozpuštěn, lepivý, ⊙ žlutohnědý
	240	93,00	7,00	Úplně rozpuštěn, pomalá filtrace ⊙ slabě žlutohnědý
	360	93,43	6,57	Úplně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutohnědý
	480	96,81	3,19	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	960	97,26	8,042,74	Úplně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý

Tab. 22 Výsledky rozpustnosti filmů s 4 % DAS po 15 dnech kondicionování (1. část).

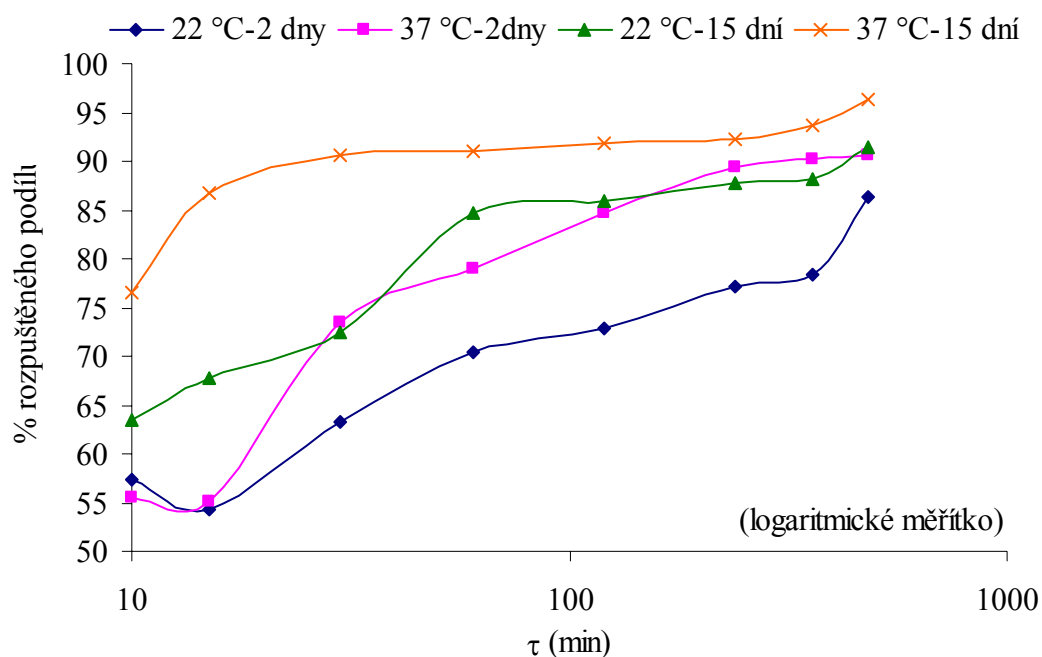
t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	10	62,18	37,82	Nabobtnal o 1 – 0,5 cm, ⊙ slabě žlutý
	15	61,03	38,97	Nabobtnal o 1 cm, ⊙ velmi slabě žlutý
	30	71,64	28,36	Velmi mírně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	60	72,19	27,81	Rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	120	73,30	26,70	Celkově rozpuštěn, ⊙ žlutý
	240	76,12	23,88	Rozpuštěn, velmi snadná filtrace, ⊙ žlutý
	360	79,00	21	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutohnědý
	480	86,24	13,76	Rozpuštěn, velmi pomalá filtrace, ⊙ žlutý
	960	87,18	12,82	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý

Tab. 23 Výsledky rozpustnosti filmů s 4 % DAS po 15 dnech kondicionování (2. část).

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
37	10	55,59	44,41	Nabobtnal o 1-0,5 cm, ⊙ velmi slabě žlutý
	15	70,57	29,43	Nabobtnal o 0,5 cm, ⊙ velmi slabě žlutý
	30	73,87	26,13	Částečně rozpuštěn, ⊙ mírně žlutý
	60	78,31	21,69	Rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	120	80,00	20,00	Rozpuštěn, ⊙ žlutý
	240	80,93	19,07	Rozpuštěn, velmi snadná filtrace, ⊙ žlutý
	360	85,25	14,75	Celkově rozpuštěn, ⊙ žlutohnědý
	480	87,65	12,35	Rozpuštěn, pomalá filtrace, ⊙ žlutý
	960	89,07	10,93	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý

Výsledky filmu s 6% přídavkem síťovadla

Výsledné hodnoty rozpustnosti filmů s přídavkem 6 % DAS jsou uvedeny na Obr. 18 a Tab. 24 -26.



Obr. 18 Rozpustnost filmů s 6 % přídavkem DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.

Tab. 24 Výsledky rozpustnosti filmů s 6 % DAS po 2 dnech kondicionování.

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	10	57,42	42,58	Mírně nabobtnal, ⊙ žlutý
	15	54,32	45,68	Částečně nabobtnal, ⊙ žlutohnědý
	30	63,36	36,64	Nabobtnal o 1 cm, ⊙ žlutý
	60	70,49	29,51	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	120	72,86	27,14	Mírně rozpuštěn, ⊙ světle žlutý
	240	77,10	22,90	Rozpuštěn, ⊙ světle žlutý
	360	78,27	21,73	Rozpuštěn, ⊙ mírně žlutý
	480	86,24	13,76	Úplně rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
37	10	55,53	44,47	Nabobtnalé okraje filmu, ⊙ žlutý
	15	55,07	44,93	Částečně nabobtnal o 0,3-0,4 cm, ⊙ sytě žlutý
	30	73,52	26,48	Velmi mírně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	60	78,91	21,09	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	120	84,62	15,38	Neúplně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	240	89,35	10,65	Rozpuštěn, ⊙ žlutý
	360	90,20	9,80	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	480	90,71	9,29	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutohnědý

Tab. 25 Výsledky rozpustnosti filmů s 6 % DAS po 15 dnech kondicionování (1.část)

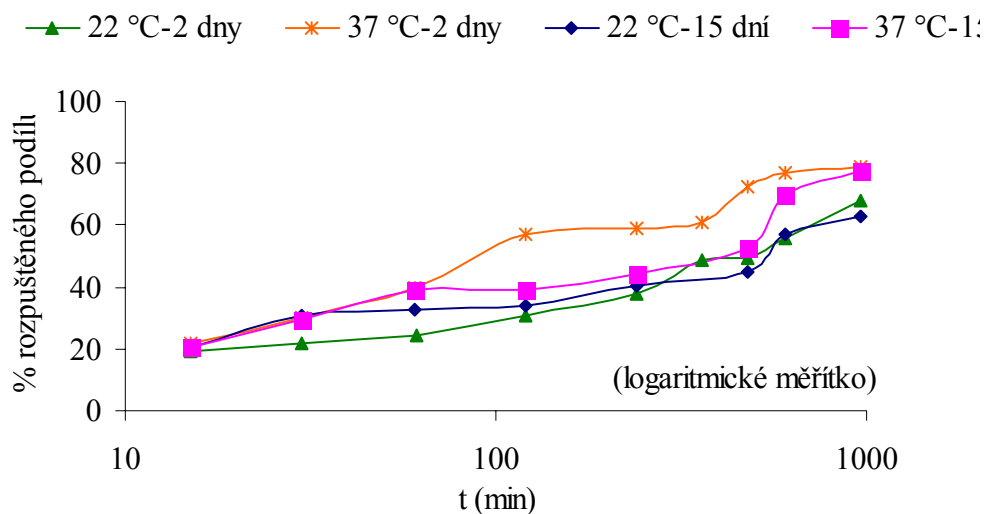
t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného o podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	10	63,46	36,54	Velmi mírně nabobtnal, ⊙
	15	67,75	32,25	Částečně rozpuštěn, lepivý, ⊙
	30	72,54	27,46	Rozpustil se, ⊙ velmi slabě žlutý
	60	84,78	15,22	Rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	120	85,85	14,15	Úplně rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
	240	87,75	12,25	Celkově rozpuštěn, ⊙ bezbarvý
	360	88,11	11,89	Úplně rozpuštěn, ⊙ mírně žlutý
	480	91,37	8,63	Úplně rozpuštěn, ⊙ mírně žlutý

Tab. 26 Výsledky rozpustnosti filmů s 6 % DAS po 15 dnech kondicionování (2.část)

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
37	10	76,58	23,42	Z částí rozpuštěn, lepivý, ⊙ slabě
	15	86,74	13,26	Částečné rozpuštění, ⊙ slabě žlutý
	30	90,70	9,30	Částečné rozpuštění, lepivý ⊙ slabě
	60	90,99	9,01	Neúplně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	120	91,83	8,17	Rozpuštěn, ⊙ s žlutým nádechem
	240	92,25	7,75	Rozpuštěn, ⊙ s žlutým nádechem
	360	93,61	6,39	Úplně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	480	96,24	3,76	Úplně rozpuštěn, ⊙ výrazně žlutý

Výsledky filmu s 8 % síťovadla

Výsledné hodnoty rozpustnosti filmů s přídavkem 8 % DAS jsou uvedeny na Obr. 19 a Tab. 27 - 28.



Obr. 19 Rozpustnost filmů s 8 % přídavkem DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.

Tab. 27 Výsledky rozpustnosti filmů s 8 % DAS po 2 dnech kondicionování.

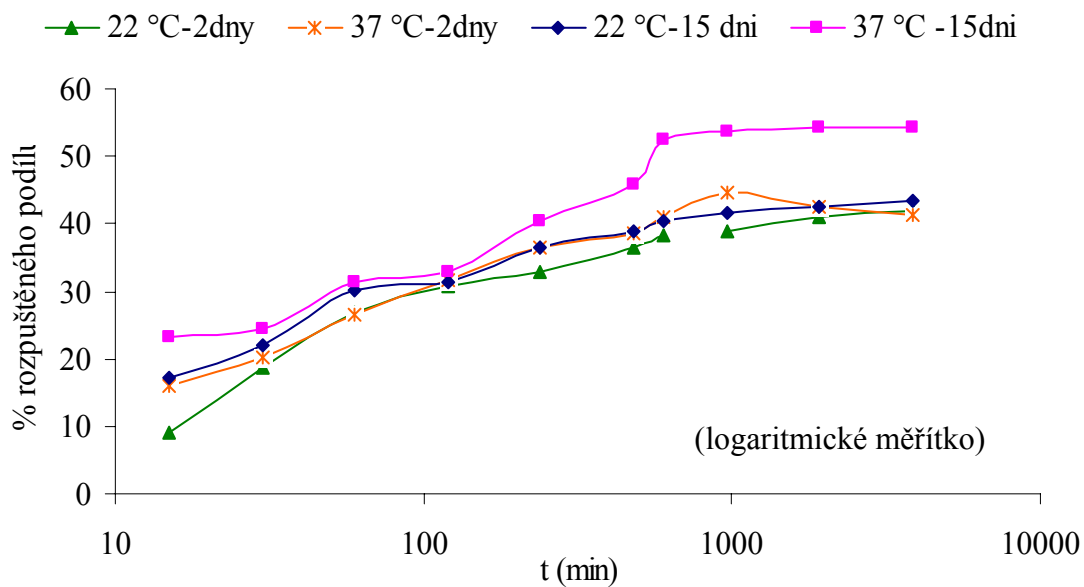
t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	15	18,92	81,08	Nabobtnal o 2-3 cm, ⊙ bezbarvý
	30	21,83	78,17	Nabobtnal o 2,5-3 cm, ⊙ bezbarvý
	60	24,09	75,91	Nabobtnal o 2,5 cm, ⊙ slabě žlutý
	120	30,80	69,20	Nabobtnal o 2 cm, ⊙ slabě žlutý
	240	37,91	62,09	Nabobtnal o 0,5-1 cm, ⊙ bezbarvý
	480	49,60	50,40	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	600	57,24	42,76	Rozpuštěn, ⊙ žlutý
	960	67,68	32,32	Rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	14400	94,57	5,43	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	18000	97,01	2,99	Celý rozpuštěn, ⊙ žlutý
37	15	22,09	77,91	Nabobtnal o 2-3 cm, ⊙ bezbarvý
	30	29,82	70,18	Nabobtnal o 2,5-3 cm, ⊙ bezbarvý
	60	39,71	60,29	Nabobtnal o 2,5 cm, ⊙ velmi
	120	57,09	42,91	Nabobtnal o 1 cm, ⊙ slabě žlutý
	240	59,09	40,91	Částečně rozpuštěn, snadná filtrace, ⊙ žlutohnědý
	480	72,65	27,35	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	600	77,13	22,87	Rozpuštěn, ⊙ žlutý
	960	78,95	21,05	Rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	14400	80,00	20,00	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	18000	94,31	5,69	Celý rozpuštěn, ⊙ žlutý

Tab. 28 Výsledky rozpustnosti filmů s 8 % DAS po 15 dnech kondicionování

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	15	20,35	79,65	Nabobtnalé okraje mírně, ⊙
	30	30,76	69,24	Nabobtnal o 0,3 cm, ⊙ bezbarvý
	60	33,00	67,00	Nabobtnal o 0,5-1 cm, ⊙ bezbarvý s nádechem do žluté
	120	33,96	66,04	Nabobtnal o 1 cm, ⊙ žlutý
	240	40,17	59,83	Velmi mírně rozpuštěn, ⊙ slabě žlutý
	480	44,90	55,10	Mírně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	600	55,76	44,24	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	960	63,09	36,91	Z částí rozpuštěn, ⊙ žlutý
	14400	89,97	10,03	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	18000	98,01	1,99	Celý rozpuštěn, ⊙ žlutý
37	15	20,63	79,37	Částečně nabobtnalé okraje, ⊙ bezbarvý
	30	29,48	70,52	Nabobtnal o 0,3 cm, ⊙ bezbarvý
	60	38,87	61,13	Nabobtnal o 0,5-1 cm, ⊙ bezbarvý se žlutým nádechem
	120	39,31	60,69	Nabobtnal o 1 cm, ⊙ žlutý
	240	43,92	56,08	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	480	52,29	47,71	Mírně rozpuštěn, ⊙ žlutohnědý
	600	70,14	29,86	Rozpuštěn, ⊙ žlutohnědý
	960	77,74	22,26	Rozpuštěn z částí, ⊙ žlutý
	14400	96,71	3,29	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý
	18000	98,44	1,56	Úplně rozpuštěn, ⊙ žlutý

Výsledky filmu s 10 % síťovadla

Výsledné hodnoty rozpustnosti filmů s přísávek 10 % DAS jsou uvedeny na Obr. 20 a Tab. 29 - 30.



Obr. 20 Rozpustnost filmů s 10 % přísávkem DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.

Tab. 29 Výsledky rozpustnosti u filmu s 10 % DAS po 2 dnech kondicionování .

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	15	9,01	90,99	Nabobtnal o 3 cm, celistvý, ⊙ světle žlutý
	30	18,80	81,20	Nabobtnal o 3 – 3,5 cm, ⊙ světle žlutý
	60	26,96	73,04	Nabobtnal o 2-3 cm, ⊙ žlutý
	120	30,72	69,28	Nabobtnal, velmi mírně se rozpadá, ⊙ výrazně žlutý
	240	32,76	67,24	Nabobtnal o 2-2,5 cm, ⊙ žlutý
	480	36,63	63,37	Nabobtnal o 2-3 cm, ⊙ slabě žlutý
	600	38,28	61,72	Nabobtnal, ⊙ žlutý
	960	38,96	61,04	Nabobtnal o 2 cm, ⊙ slabě žlutohnědý
	1920	40,92	59,08	Nabobtnal, celistvý i po mech. zásahu, ⊙ žlutý
	3840	41,78	58,22	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutohnědý
37	15	16,08	83,92	Nabobtnal o 3 cm, ⊙ žlutý
	30	20,06	79,94	Nabobtnal 3-2,5 cm, ⊙ žlutý
	60	26,44	73,56	Nabobtnal o 2-2,5 cm, ⊙ žlutý
	120	31,56	68,44	Nabobtnal o 2,5 cm, ⊙ žlutý
	240	36,55	63,45	Nabobtnal o 3 cm, ⊙ žlutý s hnědým nádechem
	480	38,62	61,38	Nabobtnal o 2,5-2 cm, ⊙ žlutohnědý
	600	40,91	59,09	Nabobtnal, ⊙ slabě žlutohnědý
	960	44,69	55,31	Nabobtnal o 2 cm, ⊙ žlutý
	1920	42,46	57,54	Nabobtnal, ⊙ výrazně žlutý
	3840	41,78	58,22	Částečně rozpuštěn, ⊙ žlutohnědý

Tab. 30 Výsledky rozpustnosti u filmu s 10 % DAS po 15 dnech kondicionování.

t (°C)	τ (min)	% rozpuštěného podílu	% nerozpuštěného podílu	Slovní hodnocení (vizuální pozorování)
22	15	17,15	82,85	Nabobtnal o 3,5-3 cm, ⊙ slabě žlutý
	30	22,04	77,96	Nabobtnal o cca 2,5 cm, ⊙ žlutohnědý
	60	30,06	69,94	Nabobtnal o 4-3 cm, ⊙ slabě žlutý
	120	31,21	68,79	Nabobtnal o 4 cm, ⊙ žlutý
	240	36,40	63,60	Nabobtnal o 4 cm, ⊙ slabě žlutý
	480	39,01	60,99	Nabobtnal o 4-3 cm, ⊙ slabě žlutý
	600	40,34	59,66	Nabobtnal o 4 cm, ⊙ žlutý
	960	41,55	58,45	Nabobtnal o 4-3 cm, ⊙ žlutý
	1920	42,50	57,50	Nabobtnal, ⊙ žlutý
	3840	43,31	56,69	Velmi mírně rozpuštěn, ⊙ žlutý
37	15	23,23	76,77	Nabobtnal o 3 cm, ⊙ slabě žlutý
	30	24,37	75,63	Nabobtnal o 3-2,5 cm, ⊙ slabě žlutohnědý
	60	31,22	68,78	Nabobtnal o 3-2,5 cm, ⊙ bezbarvý
	120	32,98	67,02	Nabobtnal o 4 cm, ⊙ žlutý
	240	40,34	59,66	Nabobtnal o 4 cm, ⊙ žlutý s hnědým nádechem
	480	45,74	54,26	Nabobtnal o 3-4 cm, ⊙ žlutý
	600	52,61	47,39	Nabobtnal o 4 cm, ⊙ slabě žlutý
	960	53,55	46,45	Nabobtnal o 4 cm, ⊙ ostře žlutý
	1920	54,31	45,69	Nabobtnal, ⊙ žlutý
	3840	54,32	45,68	Velmi částečně rozložen (větší kousky), ⊙ žlutý

Diskuze výsledků:

Zkoumání rozpustnosti filmů z kolagenních hydrolysátů je uvedeno v Tab. 15 – 30. Rozpouštění vzorků filmů při fyziologické teplotě 37 °C proběhlo rychleji než rozpouštění při teplotě 22 °C. Ze získaných výsledků je patrný vliv teploty rozpouštění. Rovněž doba kondicionování filmů za daných podmínek měla na průběh rozpustnosti vliv. S prodlužující se dobou kondicionování zkoušených vzorků dochází k dodatečnému zvyšování proteinových řetězců, čímž se rozpustnost snižuje.

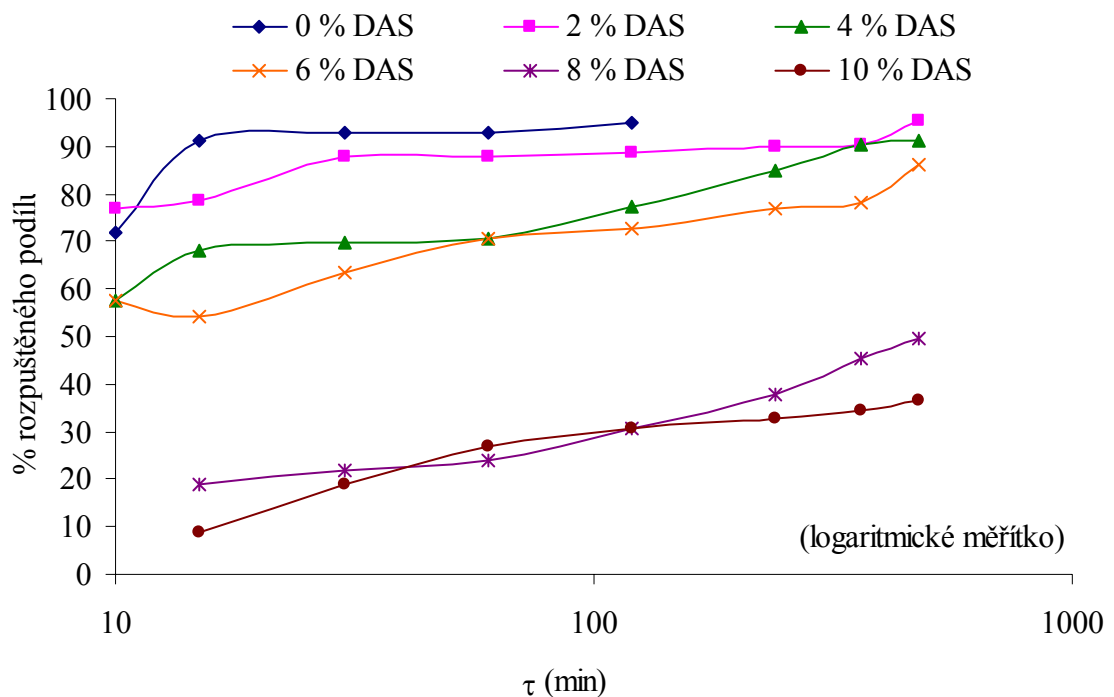
Zvyšování přídavku síťovadla vede k postupnému prodlužování doby rozpouštění. Bylo zjištěno, že při nižší koncentraci síťovadla, filmy absorbovaly velké molekuly vody ve velmi krátkém časovém úseku. Molekuly vody se v tomto případě nadovaly na řetězce, ale způsobovaly jejich hydrolýzu. S přídavkem síťovadla byl průběh zkoušky rozpustnosti poněkud odlišný. Zpočátku vzorky bobtnaly, což se projevilo několikanásobným zvětšením vlastní velikosti, viz. příloha P 6. Po delším rozpouštění byly vzorky postupně rozkládány. Důsledkem kondicionování se rozpustnost postupně snižovala. Z grafického vyhodnocení, viz. Obr. 15 - 20 je možné sledovat postupné odchylky (vzdalování) křivek při různých podmínkách kondicionování. V průběhu testů rozpustnosti se objevily v některých případech odchylky, které byly patrně zapříčiněny nedokonalým promícháním síťovadla.

Zjistila jsem, že hraniční přídavek DAS je 10 %. Při vyšším přídavku síťovadla docházelo k takovému stupni zesílení, že ho nebylo možné vylít na silikonovou desku a vyrobit film. Nicméně už při 8 a následně 10 % přídavku DAS se také podstatně změnily křivky rozpustnosti což je patrné na Obr. 21 a 22.

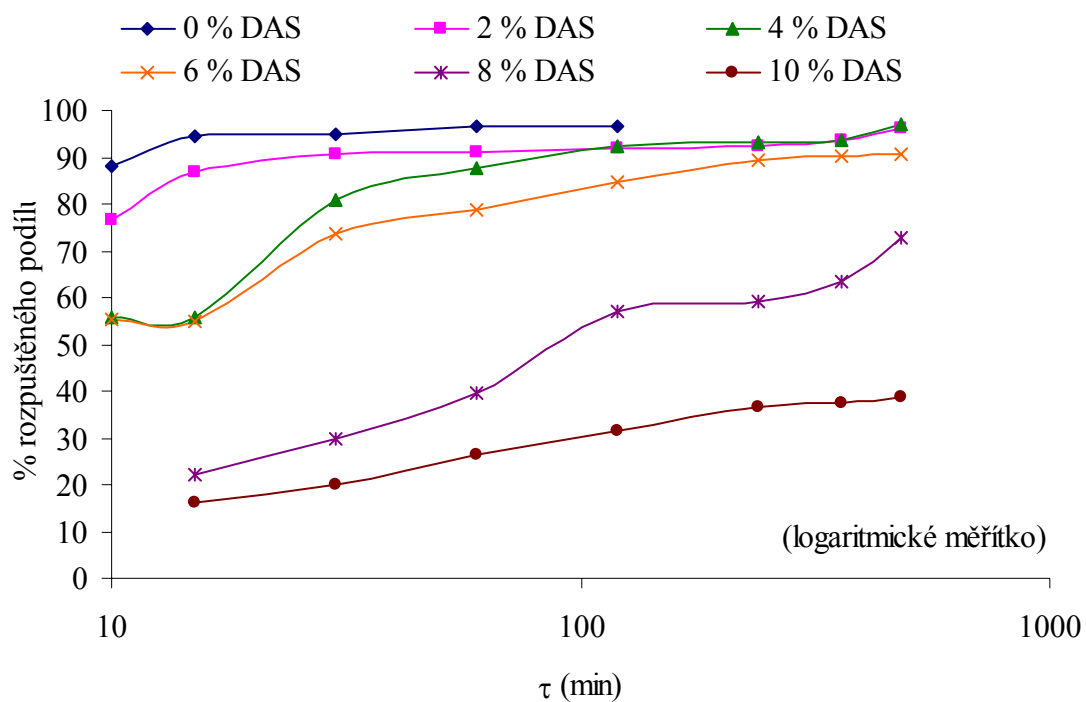
7.2 Shrnutí stanovení rozpustnosti

Tab. 31 Shrnutí % rozpuštěného podílu po 2 dnech kondicionování.

T (°C)	% DAS	τ (min)							
		10	15	30	60	120	240	360	480
22	0	71,76	91,1	93,06	93,06	95,08	-	-	-
	2	77,03	78,38	87,61	87,61	88,76	89,9	90,37	95,34
	4	57,75	68,01	69,89	70,43	77,42	84,92	90,41	91,32
	6	57,42	54,32	63,36	70,49	72,86	77,1	78,27	86,24
	8	-	18,92	21,89	24,09	30,8	37,91	45,22	49,6
	10	-	9,01	18,8	26,96	30,72	32,76	34,51	36,63
37	0	88	94,48	94,79	96,76	96,77	-	-	-
	2	76,58	86,74	90,7	90,99	91,83	92,25	93,61	96,24
	4	55,59	55,62	80,72	87,51	92,16	93	93,43	96,81
	6	55,53	55,07	73,52	78,91	84,62	89,35	90,2	90,71
	8	-	22,09	29,82	39,71	57,09	59,09	63,21	72,65
	10	-	16,08	20,06	26,44	31,53	36,55	37,32	38,62



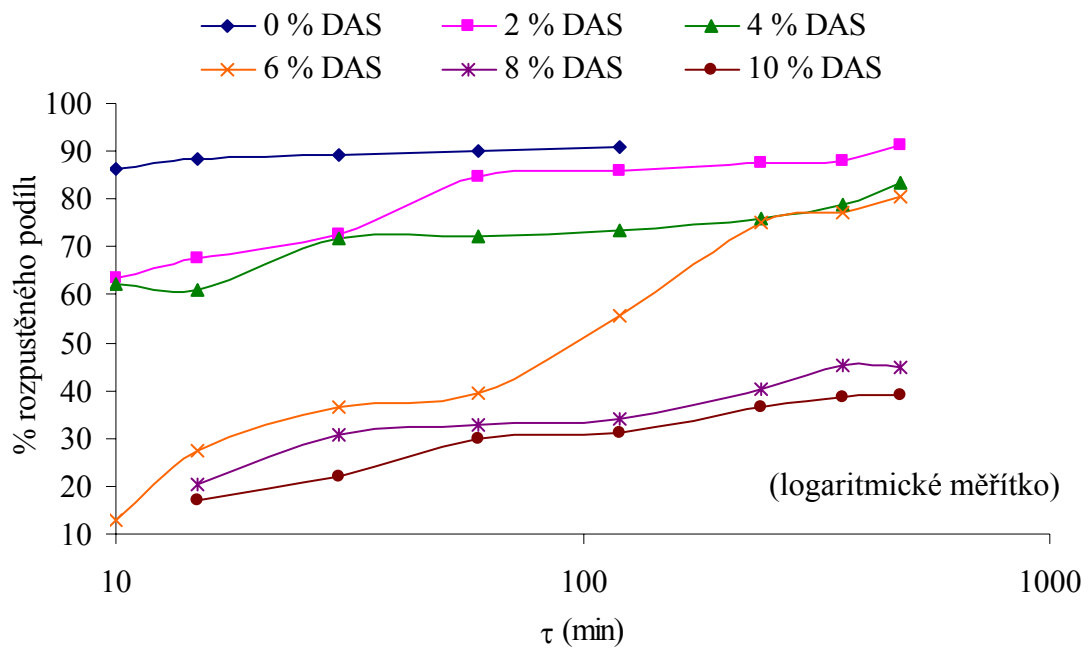
Obr. 21 Rozpustnost filmů s různým přídatkem DAS při 22 °C po 2 dnech kondicionování



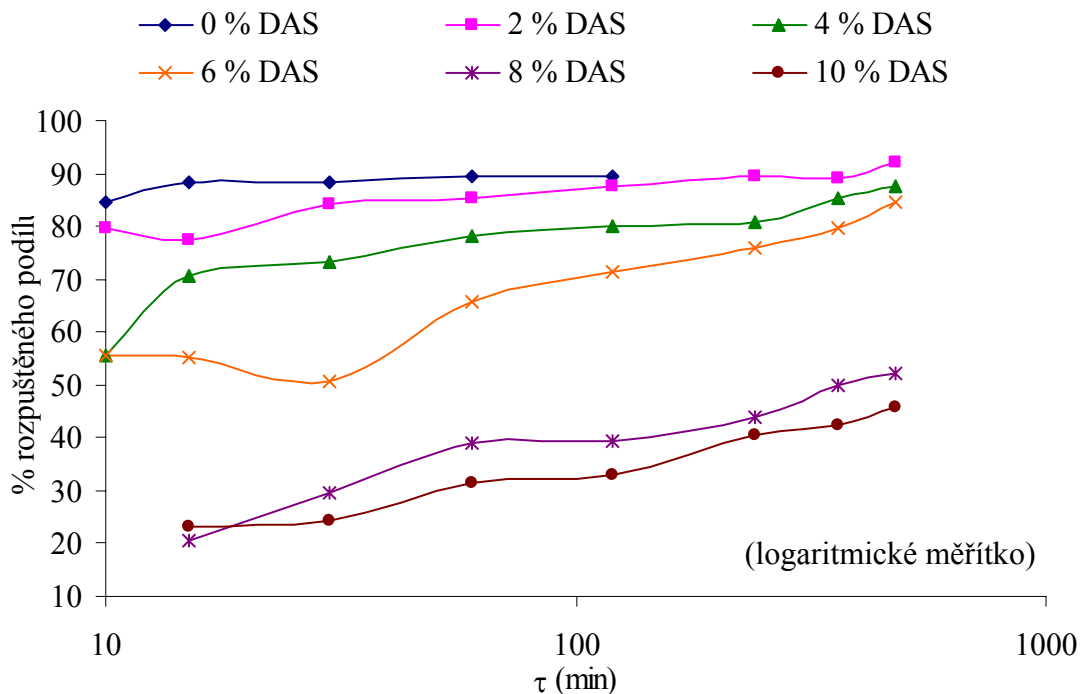
Obr. 22 Rozpustnost filmů s různým přídatkem DAS při 37 °C po 2 dnech kondicionování.

Tab. 32 Shrnutí % rozpuštěného podílu po 15 dnech kondicionování.

T (°C)	% DAS	τ (min)							
		10	15	30	60	120	240	360	480
22	0	86,22	88,28	89,42	89,9	90,67	-	-	-
	2	63,46	67,75	72,54	84,78	85,75	87,75	88,11	91,37
	4	62,18	61,03	71,64	72,19	73,3	76,12	79	83,42
	6	12,7	27,33	36,53	39,25	55,7	75,1	77,1	80,5
	8	-	20,35	30,76	33	33,96	40,17	45,11	44,9
	10	-	17,15	22,04	30,06	31,21	36,4	38,44	39,01
37	0	84,49	88,31	88,28	89,28	89,42	90,74	-	-
	2	79,73	77,29	84,28	85,5	87,68	89,34	89,1	91,96
	4	-	70,75	73,31	78,31	80	80,93	85,25	87,65
	6	13,76	25,06	50,64	65,89	71,34	75,82	79,67	84,54
	8	-	20,63	29,48	38,87	39,31	43,92	50,08	52,29
	10	-	23,23	24,37	31,32	32,98	40,34	42,35	45,74



Obr. 23 Rozpustnost filmů s různým přídatkem DAS při 22 °C po 15 dnech kondicionování.



Obr. 24 Rozpustnost filmů s různým přídatkem DAS při 37°C po 15 dnech kondicionování.

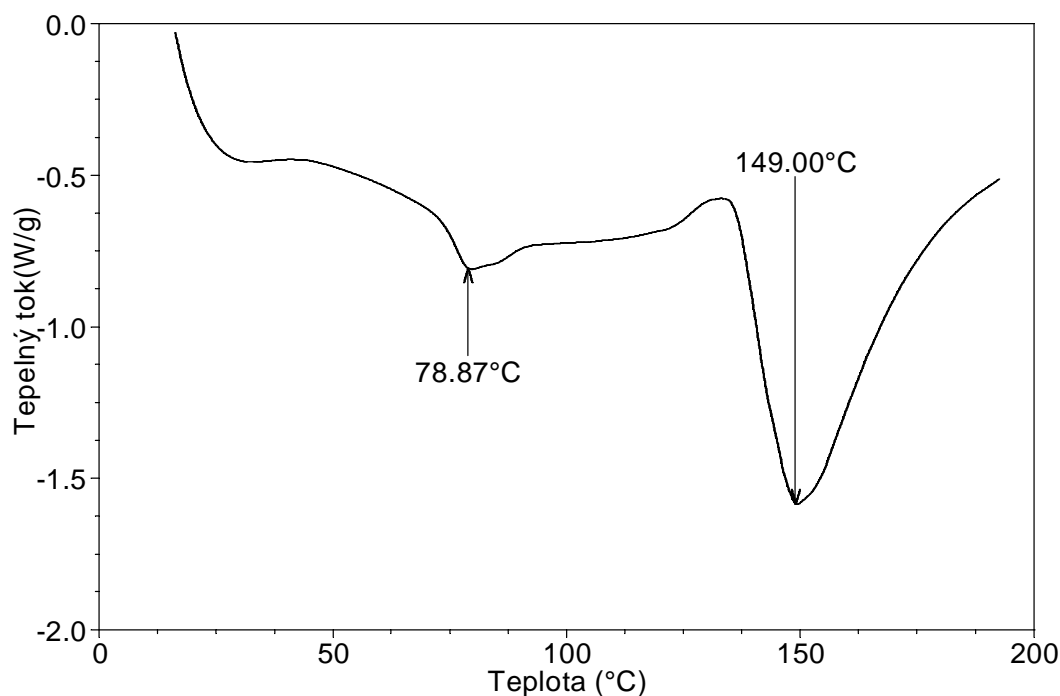
Diskuze výsledků

Výsledky rozpustnosti filmů po 2 dnech kondicionování, s měnícím se přidavkem síťovadla a rozpouštěcí teploty znázorněny v Tab. 31 a na Obr. 21, 22. Z těchto výsledků můžeme soudit, že při vyšším přidavku síťovadla je potřebná delší doba rozpouštění. Znalost rozpouštěcích křivek kolagenního filmu a možnosti jejich regulace má značný vliv na praktické použití filmů. Výsledky rozpustnosti po 15 denním kondicionování jsou znázorněny v Tab. 32 a Obr. 23, 24. Při 8 a 10 % přidavku DAS se podstatně změnila křivky rozpustnosti což je patrné na Obr. 21 – 24.

7.3 Termické analýzy

7.3.1 Diferenciální snímací kalorimetrie

Ke stanovení termálních vlastností kolagenních filmů byla využita diferenciální snímací kalorimetrie (DSC). Měření byla provedena na přístroji DAS 2010, viz. příloha P8, který obsahuje jednu celu se dvěma termočlánky. Vzorke filmů o hmotnosti 5 - 10 mg byly vloženy do otevřených hliníkových misek. Měření bylo prováděno rychlostí ohřevu vzorku $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ v inertní atmosféře při průtoku dusíku $150\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ve dvou bězích. V prvním běhu od teplot $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ze vzorku byla odstraněna volná strukturálně vázaná voda, neboť fázové přechody projevují se výraznými endotermními píky příslušející těmto složkám značně omezují zjistit teplotu skelného přechodu (T_g), viz. Obr. 25. V druhém běhu, jenž probíhal v tepelném intervalu $20 - 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ byly zjištěny teploty skelného přechodu T_g , teploty taní T_m a teploty degradace (rozkladu) T_d , viz. Obr 27. Vliv síťovadla na teplotu skelného přechodu je grafici znázorněn na Obr. 26.



Obr. 25 Modelová DSC křivka v prvním běhu.

7.3.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza slouží převážně k posouzení termické stability polymerů vztahované na strukturální faktory. Byla prováděná na přístroji TGA Q 500, viz. příloha P7, jenž je opatřen celou s dvojitou stěnou s vyhříváním, do které byl automaticky vložen vzorek na platinové misce o hmotnosti 5-10 mg. Tepelné charakteristiky byly zaznamenávány při rychlostech 20 °C/min do 400 °C. Měření probíhalo za přítomnosti inertního plynu (dusíku).

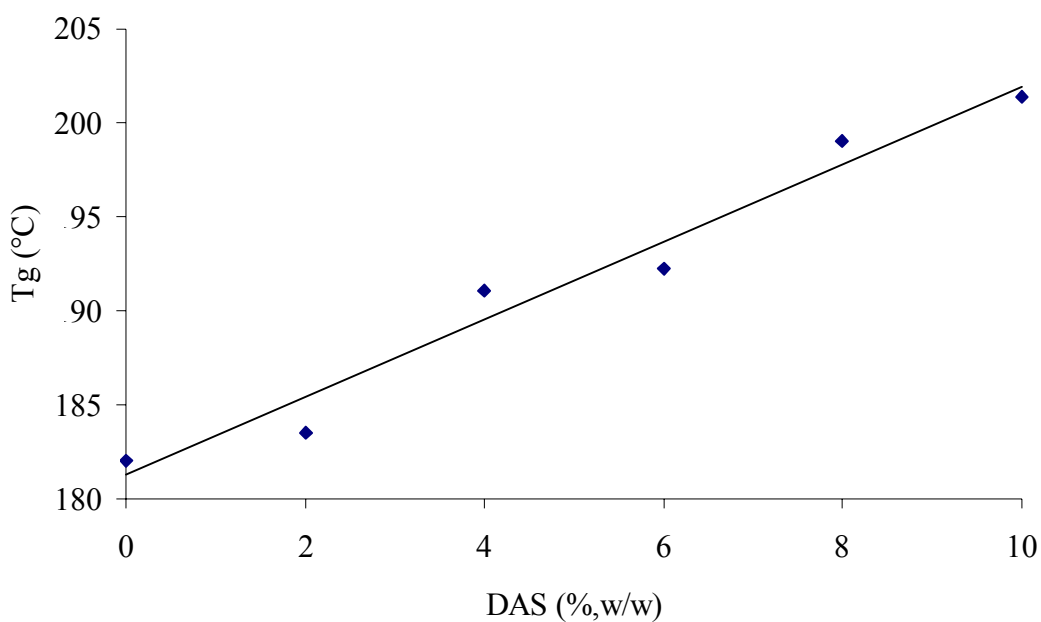
Shrnutí termických analýz pro filmy. Z těchto dvou měření proběhlo porovnání kolagenních filmů s odlišným (různým) přídatkem síťovadla (DAS) znázorněné v následující Tab. 33 a doplněno o grafické vyhodnocení Obr. 27.

7.3.3 Shrnutí termických analýz pro filmy.

Z těchto dvou měření proběhlo porovnání kolagenních filmů s odlišným (různým) přídatkem síťovadla (DAS) znázorněné v následující Tab. 33 a doplněno o grafické vyhodnocení Obr. 27.

Tab. 33 Vyhodnocení tepelných charakteristik pomocí metod DSC a TGA u kolagenních filmů.

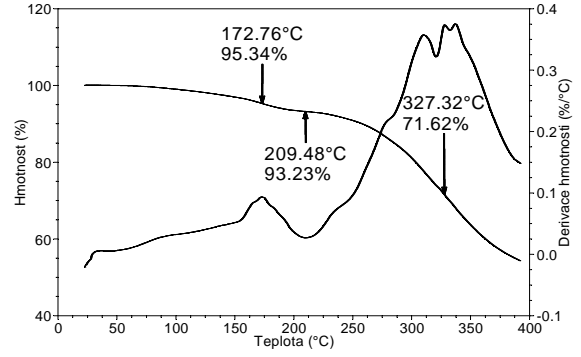
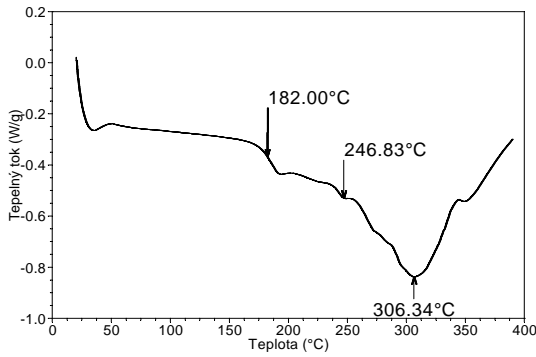
DAS (%, w/w)	DSC			TGA		
	T _g (°C)	T _m (°C)	T _d (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _d (°C)
0	182,00	246,83	306,34	172,76	209,48	327,32
2	183,52	241,14	318,85	157,02	212,31	333,37
4	191,10	240,00	322,26	151,78	215,13	331,76
6	192,24	232,04	323,40	154,60	214,33	333,77
8	199,06	233,18	329,47	147,34	210,69	332,16
10	201,34	235,67	323,78	164,29	221,59	336,20



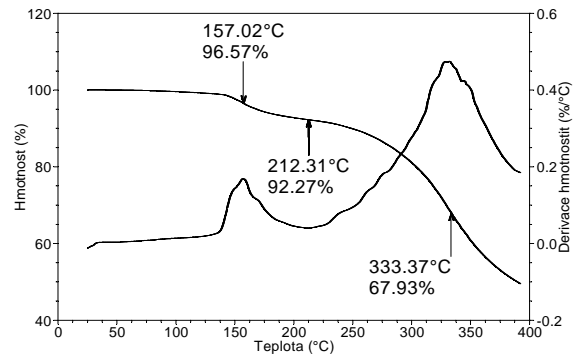
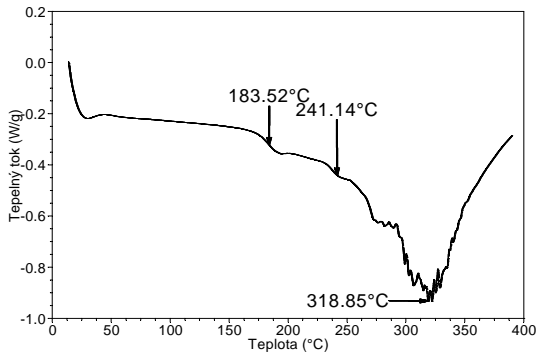
Obr. 26 Závislost teploty skelného přechodu na přídatku DAS

7.3.4 Výsledky DSC a TGA

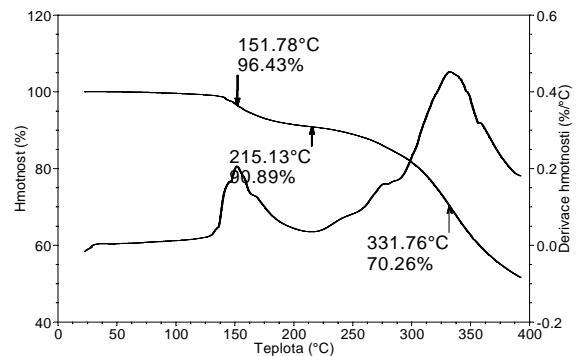
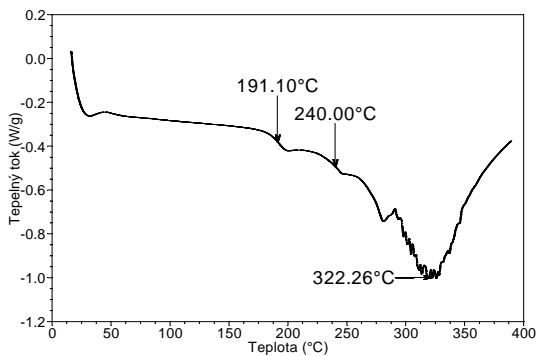
0 % DAS



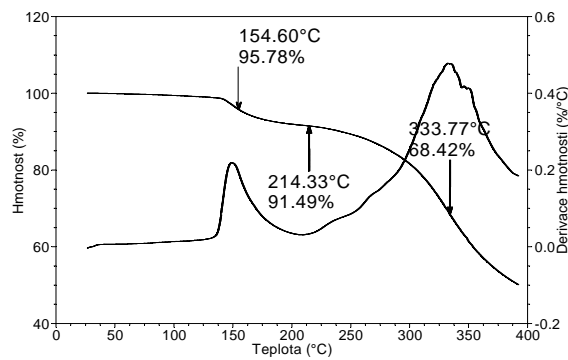
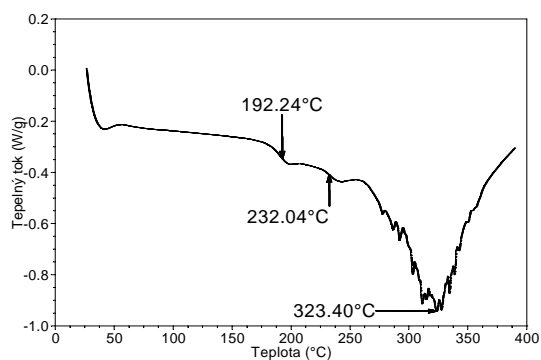
2 % DAS



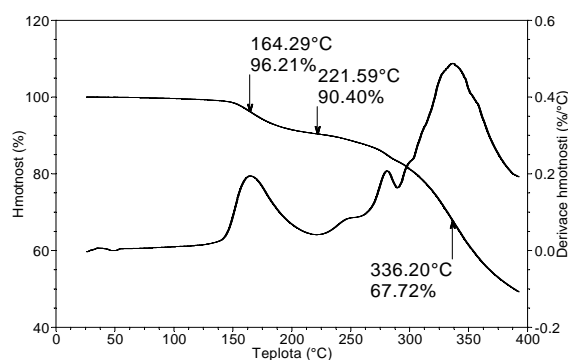
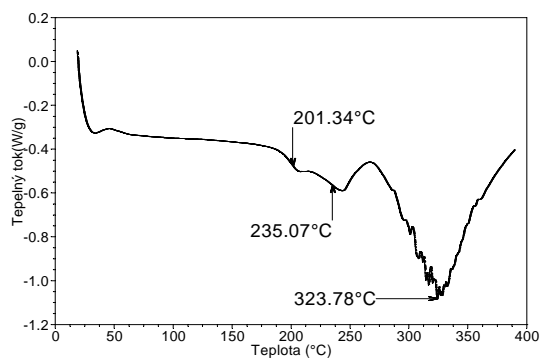
4 % DAS



6 % DAS



10 % DAS



Obr. 27 Přehled DSC a TGA křivek u filmů.

Diskuze výsledků:

Při hodnocení DSC křivek filmů jsem se zaměřila na vyhodnocení tři důležitých fázových přechodů. Po odstranění sorbované vody, což se projevilo endotermního píkem v intervalu 80 - 100 °C na prvním DSC běhu. Dále byl proveden druhý běh (od 20 °C do 400 °C), kde se na DSC křivkách projeví přechody charakterizující tepelné chování filmů se síťovadlem. Průběhy lze pozorovat, viz. Obr. 27.

První skok je přisuzován teplotě skelného přechodu, která se pohybuje v rozmezí 182 - 201 °C (v závislosti na přídávku DAS) a popisuje krystalickou strukturu jednotlivých filmů. Druhý přechod nám charakterizuje teplotu tání (T_m), kdy dochází k velkému rozrušení struktury a snížení mezimolekulárních sil. Teplota tání u této metody se pohybuje v oblasti 232 - 247 °C. Posledním důležitým bodem (parametrem) v případě DSC je teplota degradace, kdy dochází k postupnému rozložení čili k degradaci molekulárních řetězců. Oblast degradace lze u hydrolyzátu pozorovat v teplotní oblasti 306 - 329 °C (v závislosti na přídávku DAS).

Při analýze TGA křivek jsem se zaměřila na 2 přechody. První „esovitý“ přechod souvisí s krystalickou strukturou vyrobených filmů. Na Obr. 27 byl hranice přechodu stanoveny z exotermního a endotermního píku na křivce derivace hmotnosti a v Tab. 35 jsou pod označením T_1 a T_2 . Tento teplotní interval by byl v případě plastikářského exotermního zpracování doporučen jako optimální podmínky. S uvedeným teplotním intervalem koresponduje T_g zjištěnou DSC analýzou, která lepší přibližně uprostřed teplotního intervalu $\langle T_1 ; T_2 \rangle$. Teplota T_m je pak maximální hraniční teplotou zpracování polymeru, viz. Tab. 35. T_d na TGA záznamu (degradace polymeru) odpovídá T_d zjištěných na DSC záznamech.

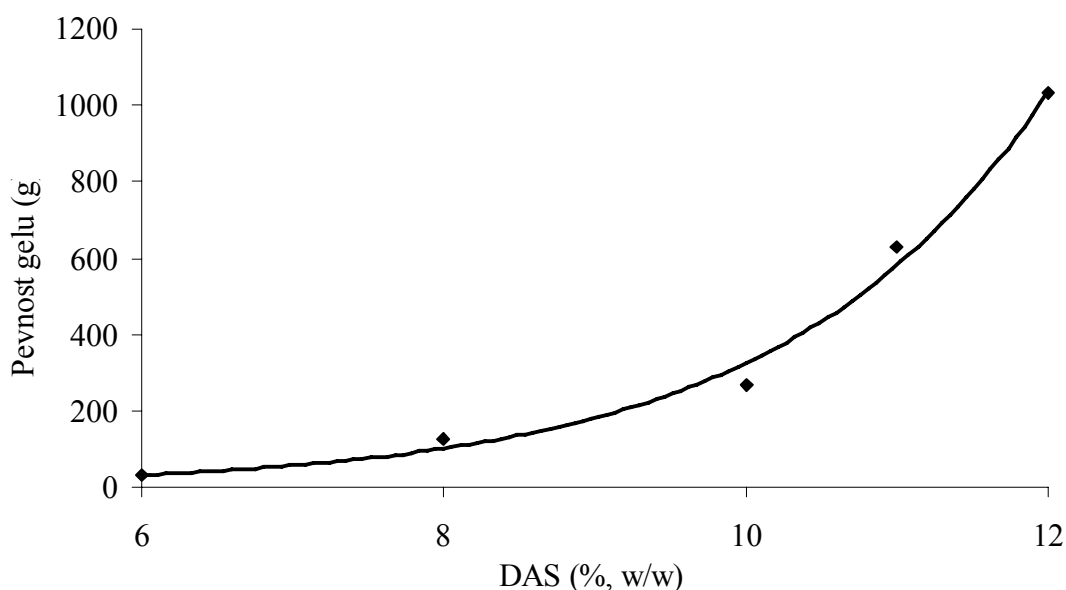
8 SLEDOVÁNÍ VLASTNOSTÍ GELU

8.1 Stanovení pevnosti gelů

Pevnost gelu se vyjadřuje tzv. Bloom hodnotou, jež vyjadřuje sílu, a je určujícím faktorem pro stanovení ceny. Měření se provádí na vychlazeném roztoku při koncentraci 37,5 %, po rozpuštění při 60 °C byl roztok ochlazen na 6 °C po dobu 16 hodin. Měření pevnosti gelu spočívá na odporu gelu (želé) vůči válečky o průměru 4 mm při jeho proniknutí do hloubky 12,7 mm pomocí přístroje typu STEVENS LFRA TEXTURE ANALYSER 100g/100g, viz. příloha P9. Je-li např. k proniknutí do této hloubky potřeba vyvinout sílu 200 g, jedná se tedy o gel, jehož Bloom hodnota je 200. V Tab. 34 jsou uvedeny pevnosti gelu, jež jsou dále znázorněny, viz. Obr. 28 [76].

Tab. 34 Stanovení pevnosti gelů s přidavkem DAS.

DAS (% w/w)	Pevnost gelu (g)
6	29
8	124
10	268
11	628
12	1032
14	nad 1050
16	nad 1050



Obr. 28. Závislost pevnosti gelu na přidavku síťovadla.

Diskuze výsledků:

Závislost pevnosti gelu na přidavku síťovadla lze pozorovat na exponenciálním růstu. Metoda ověřila předem dedukované závěry, které dokazují že s vyšším přidavkem síťovadla se zvýší mezimolekulární síly a zpevní se struktura gelu.

8.2 Test rozpustnosti

Jde o zkoušku gelů, která byla zaměřena na senzorickém sledování rozpustnosti, gelů při teplotě 22 °C. Proces probíhal tak, že se vzorek gelu o rozměru válce $d = 1$ cm a $v = 2$ cm byl vložen do zábrusové kádinky a byl zalit 40 ml destilované vody. V případě gelů s přidavkem 6, 8 a 10 % DAS se gely začaly po 5 minutách velmi pomalu rozpouštět (ve vodě plavaly drobné částičky). U gelů s 12, 14 a 16 % DAS se rozpustnost začala projevovat po 90 minutách. K úplnému rozpouštění docházelo v různých časových intervalech, jenž jsou uvedeny v následující Tab. 35.

Tab. 35 Výsledná data testu rozpustnosti.

DAS (% , w/w)	Doba rozpouštění (h)
6	0,5
8	3,5
10	47
11	74
12	77
14	143
16	158

Diskuze výsledků:

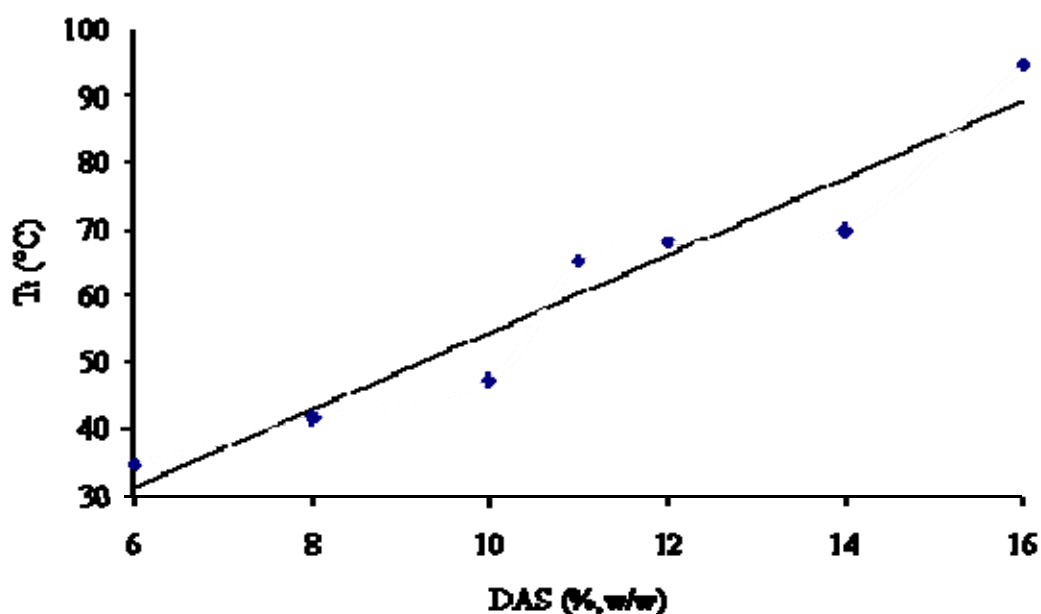
Pomocí tohoto testu bylo ověřena teorie získaná z měření rozpustnosti. Metodou bylo potvrzeno zjištěné pravidlo, že vlivem přidavku síťovadla docházelo k delším časovým intervalům potřebných pro úplné rozpouštění gelů. Síťovadlo zajistilo při vyšším množství stabilnější a pevnější strukturu.

8.3 Diferenciální snímací kalorimetrie

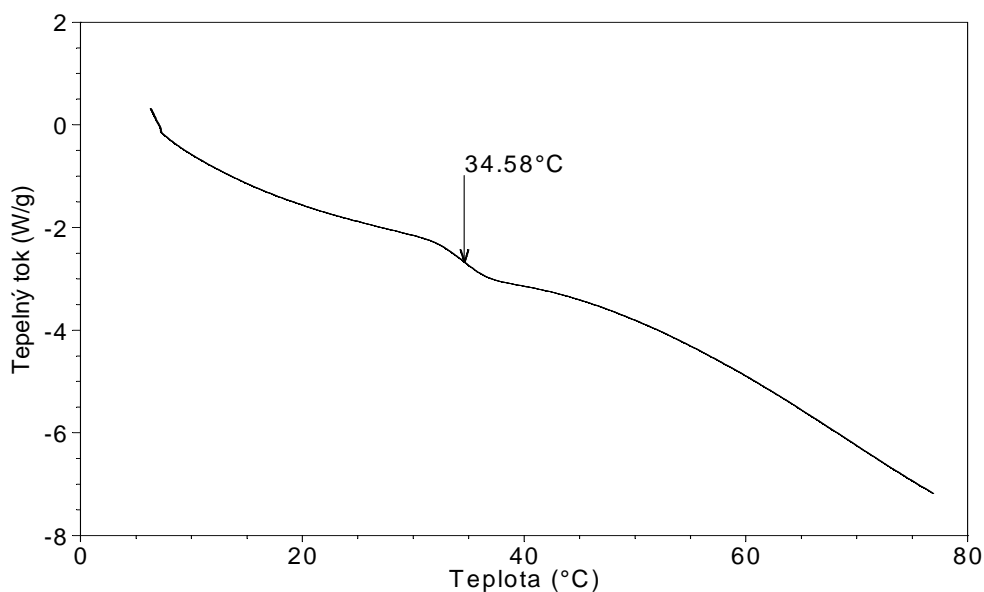
Podmínky měření byly obdobné jako u sledování tepelných charakteristik filmů. Rozdíl byl ve zvolené rychlosti ohřevu, která v tomto případě činila 35 °C min^{-1} od 5 °C do 100 °C . Před samotným měřením byla cela ochlazena na teplotu 4 °C . Tepelný průběh DSC gelu je vyobrazen v modelové křivce, viz. Obr. 30, přičemž teplota tání gelu je charakterizována patrným „esovitým“ přechodem. Pro přehlednost působení síťovala na gely z kolagenního hydrolyzátu. Získaná data byly tabelárně a graficky zpracována v Tab. 36 a Obr. 31.

Tab. 36 Přehled teplot tání gelů v závislosti na přídatku DAS.

DAS (%,w/w)	6	8	10	11	12	14	16
T_t (°C)	34,58	41,52	47,30	65,03	67,95	69,80	94,75



Obr. 29 Závislost teploty skelného přechodu na % DAS



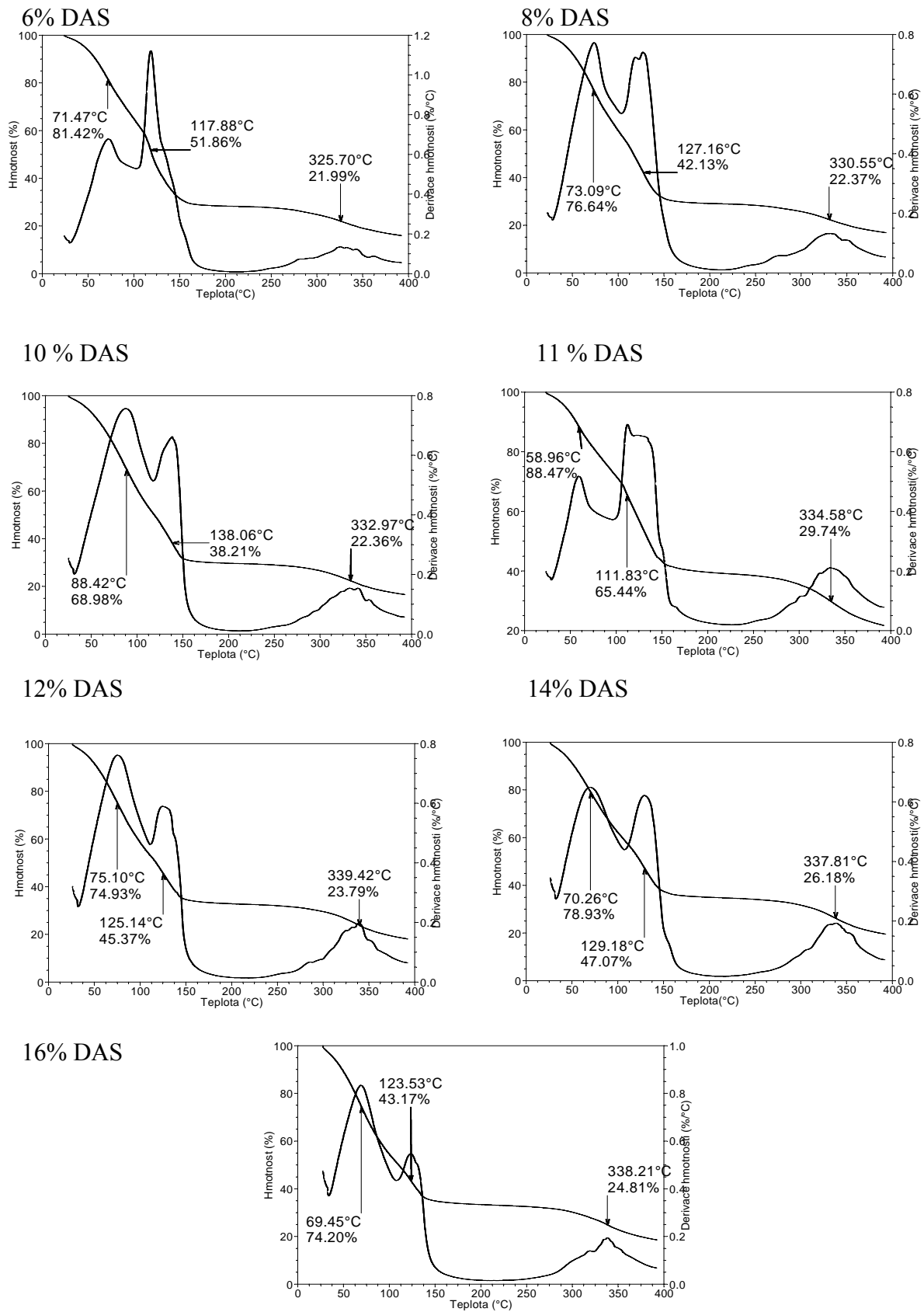
Obr. 30 Modelová křivka DSC u gelů

8.4 Termogravimetrická analýza

Podrobnější popis metody je uvedený v kapitole č. 7.3.2. Tepelné charakteristiky byly zaznamenávány při rychlostech 20 °C/min do 400 °C stejně jako tomu bylo v případě filmů. Výsledné charakteristiky sloužily ke stanovení teploty sorbované vody (T_s), teploty strukturně vázané vody (T_v) a teploty degradace (rozkladu) T_d . Pro lepší názornost uvádím hodnoty získané z TGA záznamy gelů v Tab. 38. Podrovnání termogravimetrických křivek je zobrazené v Obr. 31

Tab. 37 Souhrn teplot získaných TGA.

DAS (% w/w)	T_s (°C)	T_v (°C)	T_d (°C)
6	71,47	117,88	325,70
8	73,09	127,16	330,55
10	88,42	138,06	332,97
11	58,96	111,83	334,58
12	75,10	125,14	339,42
14	70,26	129,18	337,81
16	69,45	123,53	338,21



Obr. 31 Přehled TGA křivek gelů.

ZÁVĚR

Literární studie diplomové práce se ve svém úvodu věnuje významným přírodním polymerům (např. kolagenu, želatině a syrovátce). Dále jsou popsány hydrolyzáty kolagenu a způsoby jejich výroby. Další část se věnuje způsobům přípravy a modifikace biodegradabilních filmů litím a plastifikačními technologiemi. Studie je rovněž zaměřená na zjišťování fyzikálních a chemických vlastnostech filmů. V závěru jsou uvedeny průmyslové aplikace a možnosti využití biodegradabilních filmů.

Cílem experimentální části práce byla příprava filmů a jejich gelů z hydrolyzátu kolagenu a testování jejich rozpustnosti a studium tepelných vlastností. K přípravě byl použit práškový hydrolyzáta kolagenu pod obchodním označením E- Hykol dodaný firmou Stospol s. r. o. Valašské Meziříčí. Filmy byly připraveny litím 50 % roztoku hydrolyzátu na silikonové desky a odpařením rozpouštědla za smluvních podmínek. Sledoval se vliv přídavku dialdehydu škrobu (0, 2, 4, 6, 8 a 10 %) a doby kondicionování (2 a 15 dnů) na rozpustnosti filmů, která byly sledována v závislosti na čase.

Rozpustnost filmů byla sledována při teplotě 22 a 37 °C. Ze zkoušek rozpustnosti je patrné, že přídavek síťovadla (dialdehyd škrobu) významným způsobem ovlivňuje kinetiku rozpouštěných filmů. Zatímco rozdíl mezi křivkami rozpustnosti s 0, 2, 4 a 6 % přídavkem DAS (na sušinu hydrolyzátu) nejsou výrazně rozdílné, 8 a 10 % přídavek DAS se již výrazně projevil na rychlosti rozpuštění filmů. V případě 2 % přídavku DAS bylo po 480 min rozpuštěno více jak 90 % filmu, kdežto u 10 % přídavku DAS to bylo necelých 40 % filmu. Při srovnání rychlosti rozpouštění filmů při pokojové teplotě a při fyziologické teplotě (37°C) byly rovněž zaznamenány rozdíly v rychlosti rozpouštění, kdy se při fyziologické teplotě filmy rozpouštěly rychleji. Zjistila jsem, že rozpustnost filmů je ovlivněna také dobou kondicionování, neboť po 15 dnech kondicionování byl zaznamenán menší podíl rozpuštěného filmu ve srovnání s filmy, které byly kondicionovány 2 dny.

Domnívám se, že s prodlužující se dobou kondicionování dochází k dodatečným mezi řetězovým interakcím reaktivních skupin proteinu se síťovadlem.

Při termické analýze filmů bylo zjištěno, že teplota skelného přechodu (T_g) je v rozmezí 182 °C (0 % DAS) až 201 °C (10 % DAS). Teplota tání (T_m) se pohybuje v rozmezí 232 – 247 °C. Z uvedených teplotních charakteristik je tedy zjištěný rozsah teplot pro případné zpracování termoplastifikačním způsobem, při uvedení se teplota

pohybuje mezi T_g a T_m . Při teplotách nad 300 °C dochází k postupnému rozkladu polymeru.

Gely byly připraveny z 37,5 % roztoku hydrolysátu a poté zchlazením při teplotě 6 °C po dobu 16 hodin. Sledovala se schopnost tvorby gelu v závislosti na měnícím se přídávku DAS. V případě 0, 2 a 4 % DAS (na sušinu hydrolyzátu) nedošlo ke tvorbě gelu. Slabý gel (pevnost gelu 29 g) byl vytvořen přídávkem 6 % DAS. Při 10 % přídávku DAS měl vzorek pevnost 268 g. S přídávkem DAS více než 12 % byla hodnota nad 100 g. Teplota tání gelů byla sledována na DSC a pohybovala se od 34,5 °C (6 % DAS) po 95 °C (16 % DAS). Byl proveden test rozpustnosti gelů ve vodě za pokojové teploty.

Z výsledků experimentů je zřejmé, že kolagenní hydrolysát vyrobený z odpadních chromčinných postružin je možné použít k přípravě biodegradabilních filmů, přičemž jejich vlastnosti je možné nastavit přídávkem síťovadla. Studium tepelných vlastností byly zjištěny teploty při zpracování plastifikačními technikami. Hydrolysát kolagenu s přídávkem síťovadla vykazuje rovněž gelotvorné vlastnosti se solidními hodnotami pevnosti gelu.

Výsledky diplomové práce mohou posloužit jako podklad pro praktickou aplikaci biodegradabilních filmů a gelů a rovněž mohou být námětem pro další výzkum.

RESUME

The literary study of this Master thesis describes in introduction the importance of natural polymers (e.g. collagen, gelatine and whey). First part describes collagen hydrolysate and possibilities of their production. Second part presents preparation and modification of biodegradable films with casting and plastic technology. The study directs towards to evaluation of physical and chemical properties of the films. The last part of literature study introduces some industrial applications and practical using of biodegradable films.

The aim of the experimental part was the preparation of films and their gels form collagen hydrolysate, testing solubility and characterization of thermal properties. For a sample preparation was used a powdery collagen hydrolysate E-Hykol supported by Stospol s. r. o., Valašské Meziříčí. Films were prepared by casting from 50 % solution of hydrolysate on silicone plate and dissolvent evaporation proceeded according to given conditions. The influence of addition dialdehyde starch (0, 2, 4, 6, 8 a 10 %) and time of conditioning (2 a 15 days) on films solubility were observed in time dependence.

The solubility of the films was observed at temperature 22 and 37 °C. It is evident from this observation, that addition of cross-linking (dialdehyde starch) plays important role in kinetics of solubility of the films. While the difference between the solubility curves with 0, 2, 4 and 6 % addition DAS (solids hydrolysate) were not significant, the addition

8 and 10 % DAS lead to significant effect on the solubility rate of the films. In the case of 2 % DAS more than 90 % of the film was solute after 480 minute, while the addition of 10 % DAS lead to solute less than 40 % of the film. Comparing of the solubility rate at room temperature (22 °C) and (37 °C) shows higher solubility rate at physiological temperature. It was also observed that solubility of the films is influenced by time of conditioning. An increased stability against solubility was detected for the films conditioned for 15 days than for 2 days.

I guess that the increasing time of conditioning leads to additional inter-chain interactions of reactive protein groups with cross-linking agent.

It was found from thermal analysis that the glass transition temperature lies in the interval form 182 °C (0 % DAS) to 201 °C (10 % DAS). The melting temperature lies in

the interval from 232 to 247 °C. It is possible to produce the films by thermoplastification processing method, because the melting and glass transition temperatures provide optimal processing window. However, these films become gradually degraded above 300 °C

The gels were prepared from 37.5 % solution of hydrolysate, and then they were cooled to 6 °C for 16 hours. The ability to create gel was observed in dependency on change of addition DAS. In case 0, 2 a 4 % DAS (solids hydrolysate) the gel was not created. The weak gel (bloom value - 29 g) was prepared by addition of 6 % DAS. The addition of 10 % DAS created strong sample - 268 g. In case of addition more than 12 % DAS, the bloom value was over then 100g. The melting point of gels was in interval from 34.5 °C (6 % DAS) to 95 °C (16 % DAS). The solubility test was performed in water with room temperature.

It is evident from experimental results, that collagen hydrolysate made from scrap chromic shaving is possible to use for preparation of biodegradable films. Associate properties of the films are possible to modify by the addition of a cross-linking agent. The study of thermal properties observed temperatures suitable for processing in plastic technology. Collagen hydrolysate with addition of cross-linking agent shows gel-creation properties with proper values of strong of the gel.

The results of this Master thesis can serve as a base for practice application of biodegradable films and gels. Also, this can be a motion for the further research in this area.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HOZÍK R., Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace [online] [cit. 2006-11-25]. Dostupný z www.biom.cz. ISSN: 1801-2655.
- [2] NOVOTNÝ Č. Biodegradace a biotechnologie, 1.vydání. Ostrava, 2005, ISBN 80-73-68-096-3.
- [3] CHAUNCEY, CH. Biodegradable polymers and packaging, Lancaster: Technomic Publish Company, Inc., ISBN 1-56676-008-9.
- [4] VOET D., VOETOVÁ J. *Biochemie*. 1. vydání. Praha: Victoria Publishing, 1995, 1325 s. ISBN: 80-85605-44-9.
- [5] Biodegradabilní materiály, Dostupné z: <http://skripta.ft.tul.cz/data/2006-04-07/12-35-31.pdf>, [cit.2007-1-30] [online]
- [6] KLÁSEK A., Nauka o polymerech II- Biopolymery. 1.vyd., Praha: SNTL, 1980, 116 s.
- [7] VODRÁŽKA, Z. *Biochemie*. Praha: SNTL, 1992. 480 s. ISBN: 80-03-00547-7.
- [8] SIXTOVÁ P., Biodegradabilní obalové materiály [bakalářská práce], UTB FT 2005
- [9] Bílkoviny - periodické motivy Dostupný z: http://www.vscht.cz/eds/knihy/uid_es-002/hesla/bilkoviny_-_periodicke_motivy.html [online] [cit. 2007-2-15]
- [10] TRNKOVÁ, B. Aminokyseliny (AA), ÚKBLD 1.LF UK, Dostupné z: http://ukb.lf1.cuni.cz/ppt/trnkova/Modul_POCT.pdf, [online] [cit. 2007-1-27]
- [11] WWW stránky společnosti Hypro Otrokovice, s.r.o., Dostupný z: www.hypro.cz/hyRubrIn.aspx?intRubrKis=1251&intLang=0 [online] [cit.2007-2-5]
- [12] Wikipedia, the free encyclopedia, kolagen. Dostupný z: www.cs.wikipedia.org/wiki/Kolagen [online][cit.2007-2-7]
- [13] PETERKOVÁ P., LAPČÍK L., Kolagen – Vlastnosti, modifikace a aplikace, Chemické listy, 2000, vol. 94, s. 371 – 379.
- [14] MLÁDEK, M. a kol. *Zpracování odpadů kožedělného průmyslu*, 1. vydání, Praha, SNTL, 04-837-71,1971, 324 s.
- [15] BLAŽEJ A. et al., Technologie kůže a kožešin, 1. vydání, Praha, SNTL 04-817-84, 1984,456s.

- [16] KODJO BOADY DJAGNY et al. Gelatin: A valuable protein for food and pharmaceutical industries: *Review. Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 2001, vol. 41, Iss. 6, s. 481-493.
- [17] BIGI A., PANZAVOLTA S., RUBINI K., Relationship between triple- helix content and mechanical properties of gelatin films., *Biomaterials*, November 2004, vol. 25, s.5675-5680
- [18] Wikipedia, the free encyklopedia, kasein. Dostupný z: www.cs.wikipedia.org/wiki/Kasein [online][cit.2007-2-10]
- [19] PAVELKA A. Mléčné výrobky pro vaše zdraví, 1. vydání, Brno, Nakladatelství Littera,1996, 105s. ISBN 80-85763-09-5
- [20] Wikipedia, the free encyklopedia, lepek. Dostupný z: www.cs.wikipedia.org/wiki/Lepek [online] [cit.2007-2-12]
- [21] ALI Y., GHORPADE V. M., HANNA M. A., Properties of thermally-treated wheat gluten films, *Industrial Crops and Products*, December 1996, vol. 6, s. 177-184
- [22] Wikipedia, the free encyklopedia, škrob. Dostupný z www.cs.wikipedia.org/wiki/Škrob [online] [cit.2007-2-15]
- [23] VEIGA-SANTOS P., OLIVERA L. M., CEREDA M. P., SCAMPARINI A. R. P., Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch-gelatin film mechanical properties hydrophilicity and water aktivty, *Food Chemistry*, April 2006, vol 103, s.255-262.
- [24] Potravinové výrobky pro výživu - zajímavosti. Dostupný z: <http://www.fit-pro.cz/www/zajimavosti.php>[online][cit.2007-2-19]
- [25] RHIM JONG-WHAN, LEE JUN HO, PERRY K. W. N. Mechanical and barrier properties of bodegradable soy protein isolate-based films coated with polylactid acid. *LWT – Science Direct*. October 2005, vol. 40, s.232-238.
- [26] VERHEUL M., ROEFS S.P.F. Structure of whey protein gels, studied by permeability, scanning electron microscopy and rheology. *Food Hydrocolloids*, March 1997, vol. 12, s.17-24.

- [27] CHANVRIER H., et. al., Structure and mechanical behaviour of corn flour and starch - zein based materials in the glassy state, *Carbohydrate Polymers*, October 2004, vol. 59, s. 109-119.
- [28] MLEŽIVA, J.; KÁLAL, J.: Základy makromolekulární chemie. SNTL, Praha 1986.
- [29] BROŽOVÁ E. Třístupňová enzymatická hydrolyza manipulačních odpadů. Diplomová práce, FT UTB, Zlín, 2003..
- [30] DAVIDEK, J. a kol.: Laboratorní příručka analýzy potravin. 2. vydání. SNTL, Praha, 1981.
- [31] ŠEMRL – KOSMAČ V., et. al. Modification of collagen hydrolysates. Resources, *Conservation and Recycling*, June 1995, vol. 13, s. 97 – 104.
- [32] LANGMAIER, F., et. al. Products of Enzymatic Decomposition of Chrome – tanned Leather Waste. *JSLTC*, 1999, s.187-192.
- [33] POPA M., BELC N., Balení . Syntetická zprava Flair - Flow Európskej únie [online]. 2005 Dostupný z www.vup.sk/fairFlow/baleni.htm
- [34] TANADA-PALMU P. S., GROSSO C. R. F., Development and characterization of edible films based on gluten from semi-hard and soft Brazilian wheat flours, *Ciencia Technologia de Alimentos*, January 2003.
- [35] BINI T. B., SHUJUN GAO, WANG SHU, RAMAKRISHNA S., Poly(l-lactide-co-glycolide) biodegradable microfibers and electrospun nanofibers for nerve tissue engineering an in vitro study, *Journal Of Materials Science* September 2006, vol. 41, s. 6465-6459
- [36] GENNADIOS A, Protein-based Films and Coatings, *Boca Raton, FL*, CRC Press, 650 s. ISBN 1587161079.
- [37] BRIASSOULIS D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. *Polymer Degradation and Stability*, November 2005, vol. 91, s.1256-1272
- [38] NG C. S., TEOH S. H., CHUNG T. S., HUTMACHER D. W., Simultaneous biaxial drawing of poly (ϵ -caprolactone) films, *Polymer*, September 1999, vol. 41, s. 5855-5864

- [41] OUDHOFF A. K., SCHOENMAKERS J. K., KOK T.W., Characterization of polyethylene glycols and polypropylene glycols by capillary zone electrophoresis and micellar electrokinetic chromatography, *Journal of Chromatography*, 2003, vol.985, s. 479-491.
- [42] YANG J., YU J., MA X., Study on the properties of ethylenebisformamide and sorbitol plasticized corn starch, *Carbohydrate polymers*, April 2006, vol. 66, s. 110-116.
- [43] AUDIC JEAN-LUC, CHAUFER BERNARD. Influence of plasticizers and crosslinking on the properties of biodegradable films made from sodium caseinate. *European Polymer Journal*, March 2005, vol. 41, s. 1934 – 1942.
- [44] Wikipedia, the free encyclopedia, glycerol Dostupný z: www.cs.wikipedia.org/wiki/Glycerol [online] [cit. 2007-2-24]
- [45] MOORE GEOVANA ROCHA PLÁCIDO, MARTELLI MARIA SÍLVIA, GANRDOLFO CRISTHIANE, PAULO JOSÉ DO AMARAL SOBRAL, JOAO BORGES LAURINDO. Influence of glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films, *Food hydrocolloids*. November 2005, vol. 20, s. 975-982
- [46] Wikipedia, the free encyclopedia, propylenglykol. Dostupný z: www.de.wikipedia.org/wiki/Propylenglykol [online] [cit.2007-2-25]
- [47] PIORKOWSKA E., KULINSKI Z., GALESKI A., MASIREK R., Plasticization of semicrystalline poly(l-lactide) with poly(propylene glykol), *Polymer*, June 2006, vol 47, s. 7178 – 7188.
- [48] YANG JIN-HUI, YU JIU-GAO, MA XIAO-FEI, Study on the properties of ethylenebisformaldehyde and sorbitol plasticized corn starch, *Carbohydrate Polymers*, April 2006, vol. 66, s. 110-116.
- [49] VEIGA-SANTOS, OLIVEIRA L. M., CEREDA M., P., SCAMPARINI A. R. P., Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch- gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity., *Food Chemistry*, April 2006, vol 103, s.255-262.

- [50] RHIM J.-W., GENNADIOS A., WELLER L. C., CEZEIRAT C., Soy protein isolate – dialdehyde starch films, *Industrial Crops and Products*, January 1998, vol. 8, s. 195-203
- [51] Příroda.cz - Bioakumulace, toxicita a toxický efekt. Dostupný z: www.priroda.cz/clanky.php?detail=310[online][cit.2007-1-25].
- [52] CARVALHO R. A., GROSSO C. R. F., Characterization of gelatin based films modified with trasglutaminase glyoxal and fomaldehyde, *Food Hydrocolloids*, October 2003, vol 18, s. 717-726.
- [53] ALI Y., GHORPADE V. M., HANNA M. A., Properties of thermally-treated wheat gluten films, *Industrial Crops and Prodicts*, December 1996, vol. 6, s. 177-184.
- [54] RYBNÍKÁŘ F., DITRYCH Z., KLÁCEL Z., ORDELT O., Analýsa a zkoušení plastických hmot, Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965, 1. vydání, ISBN 04-628-65.
- [55] MALI S., SAKANAKA L. S., YAMASHITA F., GROSSMANN M.V.E., Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their ralation to plsticizing effect, *Carbohydrate Polymers*, April 2005, vol. 60, s. 283-289.
- [56] FARZANA K. S., AUDILET D., DRAKE A. J. D., SHAKIR K. M. M., A Rapid protein Determine by Modification of the Lowry Procedure, *Analytical Biochemistry*, August 1994, vol. 216, s. 232-233.
- [57] KAYSERILIOGLU BETÜL S., BAKIR UFUK, YILMAZ LEVENT, AKKAS NURI. Use of xylan, an agricultural by-product, in wheat gluten based biodegradable films: mechanical, solubility and water vapor transfer rate properties. *Bioresource Technology*. September 2002, vol. 87, s. 239-246.
- [58] GIOVANI GALIETTA, LODOVICO DI GIOIA, STÉPHANE GUILBERT, BERNARD CUQ, Mechanical and Thermomechanical properties of films on Whey protein as Affected by plasticizer and crosslinking agents, *Journal of Dairy Science*, April 1998, vol 81, s. 3123-3130.
- [59] MICARD V., BELAMRI M-H., GUIBERT S. Properties of Chemically and Physical Treated Gluten Films, *Food Chemical* , February 2000, vol.48, s. 2948-2953

- [60] BRIASSOULIS D. Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films. *Polymer Degradation and Stability*, November 2005, vol. 91, s.1256-1272.
- [61] SCHEIRS JOHN, Compositional and failure Analysis of Polymer, *British library cataloguing in publication* ,1. Publucation, 2000, ISBN-0-471-625345.
- [62] VANÍČEK J., TF, TÚ Liberec, Metody termické analýzy Dostupný z: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska4.pdf> [online]
[cit.2007-3-15]
- [63] VONDRÁČEK P. A KOLEKTIV, Metody studia a charakterizace struktury polymerů, 1. vydání, (skripta)Vysoká škola chemicko technologická v Praze, 1988.
- [64] BABAK GHANBARYADEH, A.R. OROMIEHIE, MOHAMAD MUSAVI, ZAHRA EMAM D., ELHAME RAYMI RAD, JAFAR MILANI. Effect of plasticizing sugars on reological and thermal properties of yein resins and mechanical properties of zein films. *Food Research International*, May 2006, vol. 39, s.882-890.
- [65] THARANATHAN R.N., Biodegradable films nand composite coatings: past present and future, *Food Science and Technology*, 2003, vol. 14, s. 71-78.
- [66] ARVANITOYANNIS I., PSOMIADOU E., NAKAYAMA A., AIBA S., YAMAMOTO N., Edible films made from gelatine, soluble starch and polyols, Part 3, *Food Chemistry* ,January 1997,vol. 60, s. 593-604.
- [67] HULDA CHAMBI, CARLOS GROSSO. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with tran glutaminase. *Food Research International*, September 2005, vol. 39, s.458-466.
- [68] Microencapsulation of core material, e. g. Food ingredients, cosmetic, tec. – in all system compresing whey protein, such as wheyn protein isolate or concentrate, *Food Control*, August 1997, vol. 8, s. 214.
- [69] GUINEBRETIERE S., BRIENON S., FESSI H., TEODORESCU V.S., BLANCHIN M.G., Nanocapsules of biodegradable polymers: preparation and characterization by direct high resolution electron microscopy, *Materials Science and Engineering*, October 2002, vol. 21, s. 137-142.

- [70] SCARASCIA-MUGNOZZA GIACOMO, SCHETTINI EVELIA, VOX GIULIANO, MALINCONICO MARIO, IMMIRZI BARBARA, PAGLIARA STEFANIA. Mechanical properties decay and morphological behavior of biodegradable films for agricultural mulching in real scale experiment. *Polymer Degradation and Stability*, February 2006, vol. 17, s. 1-8.
- [71] LANGMAIER F., Základy kosmetických výrob, skripta, Zlín 2001, vydavatel univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, vydání první, červen 2001, ISBN 80-7318-016-2.
- [72] GUINEBRETIERE S., BRIENON S., FESSI H., TEODORESCU V.S., BLANCHIN M.G., Nanocapsules of biodegradable polymers: preparation and characterization by direct high resolution electron microscopy, *Materials Science and Engineering*, October 2002, vol. 21, s. 137-142.
- [73] SHAIKH J., BHOSALE R., SINGHAL R., Microencapsulation of black pepper oleoresin, *Food Chemistry*, October 2006, vol. 94, s. 105-110.
- [75] SUBRAMANIAN P., ZEBIB A., MCQUILLAN B., Axisymmetric Marangoni convection in microencapsulation, *Acta Astronautica*, April 2005, vol. 57, s. 97- 103.
- [76] MOKREJŠ P., SUKOP S., LANGMAIER F., KOLOMAZNÍK K., MLÁDEK M., Properties of Collagen Hydrolyzates Odtained from Leather Shavings, *Asian Journal of Chemistry*, April 2007 vol 19, s. 1207-1216, ISSN 0970-7077.
- [77] BS 757 (1975) British Standard Testing Methods for gelatine.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

B	(m^2)	koeficient propustnosti
C	(J/K)	tepelná kapacita
C_p	(J)	měrné teplo
DAS		dialdehyd škrob
DMTA		dynamicko-mechanická termální analýza
DSC		diferenciální snímací kalorimetrie
EVA		kopolymer ethyl – vinilacetát
ε	(%)	poměrné prodloužení (%),
f		přepočítávací faktor na sušinu
H	(J)	entalpie
K		součinitel úměrnosti
k_1, k_2		Pelegovy konstanty
LDPE		nízkohustotní polyetylén
m_N	(g)	skutečná hmotnost vzorku (g)
m_p	(g)	původní hmotnost filmu (g)
m_s	(g)	hmotnost sušiny vzorku (g)
M_0	(%)	počáteční obsah vlhkosti
$M(t)$	(%)	obsah vlhkosti dle času
m_1	(g)	hmotnost filmu před vysušením
m_2	(g)	hmotnost filmu po vysušením (g)
N	(%)	nerozpuštěného podílu
N_1	(g)	hmotnost vysušeného zkušební vzorku filmu
N_2	(g)	hmotnost vysušeného filmu zbylého po zkoušce rozpustnosti
η	(Pa.s)	dynamická viskozita
P	($Pa \cdot m^{-1}$)	tlakový spád

ppm		part per milion (miliontina)
Q	(J)	teplo
R	(%)	rozpuštěného podílu
S		entropie
S	(%)	sušina
σ	(MPa)	napětí v tahu
t	(min)	čas
T	(K)	teplota
T _d	(°C)	teplota degradace
T _g	(°C)	teplota skelného přechodu
TGA		termogravimetrie
T _m	(°C)	teplota tání u filmů
Tr	(°C)	rozpouštěcí teplota
T _s	(°C)	teplota sorbované vody
T _t	(°C)	teplota tání u gelů
T _v	(°C)	teplota strukturálně vázané vody
T ₁	(°C)	exotermní teplota
T ₂	(°C)	endotermní teplota
τ	(min)	doba rozpouštění
v	(m.s ⁻¹)	tok kapaliny
w/w		hmotnostní poměr
22 °C-2dny		rozpustnost filmů při 22 °C po 2 dnech kondicionování
22 °C-15dní		rozpustnost filmů při 22 °C po 15 dnech kondicionování
37 °C-2dny		rozpustnost filmů při 37 °C po 2 dnech kondicionování
37 °C-15dní		rozpustnost filmů při 37 °C po 15 dnech kondicionování

OBRÁZKŮ

Obr. 1 Vlivy podílející se na degradaci polymerních materiálů.....	11
Obr. 2 Sekundární struktura bílkovinného řetězce.....	13
Obr. 3 Schéma měření propustnosti gelu.....	16
Obr. 4 Schéma přípravy biodegradabilních fólií.....	20
Obr. 5 Vliv změkčovadla na mechanické vlastnosti škrobového filmu.....	23
Obr. 6 Závislost napětí na deformaci při přidavku polyetylenglykolu.....	24
Obr. 7 Vizualní zkouška prodloužení při přetržení.....	25
Obr. 8 DSC křivky želatinových filmů.....	27
Obr. 9 Závislost rozpustnosti glutenoxylanového filmu.....	31
Obr. 10 Typy pracovních diagramů polymerních hmot.....	34
Obr. 11 Závislost mechanických vlastností filmů na teplotě skelného přechodu.....	36
Obr. 12 Tahová křivka keratinového filmu.....	36
Obr. 13 Modelová křivka DSC.....	38
Obr. 14 Stupnice barevnosti filmů s přidavkem DAS.....	47
Obr. 15 Rozpustnost filmů bez přidavku DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.....	51
Obr. 16 Rozpustnost filmů s 2 % přidavkem DAS 2 %DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.....	54
Obr. 17 Rozpustnost filmů s 4 % přidavkem DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.....	56
Obr. 18 Rozpustnost filmů s 6 % přidavkem DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.....	58
Obr. 19 Rozpustnost filmů s 8 % přidavkem DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.....	60
Obr. 20 Rozpustnost filmů s 10 % přidavkem DAS po 2 a 15 dnech kondicionování.....	63
Obr. 21 Rozpustnost filmů s různým přidavkem DAS při 22 °C po 2 dnech kondicionování.....	67
Obr. 22 Rozpustnost filmů s různým přidavkem DAS při 37 °C po 2 dnech kondicionování.....	68
Obr. 23 Rozpustnost filmů s různým přidavkem DAS při 22 °C po 15 dnech kondicionování.....	69
Obr. 24 Rozpustnost filmů s různým přidavkem DAS při 37°C po 15 dnech kondicionování.....	69
Obr. 25 Modelová DSC křivka v prvním běhu.....	71
Obr. 26 Závislost teploty skelného přechodu na přidavku DAS.....	72

Obr. 27 Přehled DSC a TGA křivek u filmů.	74
Obr. 28. Závislost pevnosti gelu na přídavku síťovadla.	76
Obr. 29 Závislost teploty skelného přechodu na % DAS	78
Obr. 30 Modelová křivka DSC u gelů	79
Obr. 31 Přehled TGA křivek gelů.....	80

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Typy a charakteristiky známých kolagenů.....	14
Tab. 2. Porovnání zpracovatelských parametrů u syntetických a biodegradabilních filmů.....	21
Tab. 3 Pozorované vlastnosti s různým přídatkem DAS.....	26
Tab. 4 Úpravy biodegradabilních filmů.....	27
Tab. 5 Měření propustnosti vodní páry ($\text{g} \cdot \text{m}^2/\text{den}$) při různých teplotních modifikacích.....	28
Tab. 6 Shrnutí sledování obsahu vlhkosti v želatinových filmech za uvedených podmínek.....	30
Tab. 7 Rozpustnost filmu z pšeničného proteinu ve vodě.....	31
Tab. 8 Propustnost vodních par u filmy z pšeničného glutenu.....	33
Tab. 9 Mechanické vlastnosti keratinového filmu.....	35
Tab. 10 Příklady použití metod termální analýzy.....	37
Tab. 11 Složení hydrolysátu E –Hykol.....	45
Tab. 12 Přídatky DAS na sušinu hydrolysátu a jejich přepočítání na navážku sušiny hydrolysátu.....	46
Tab. 13 Průměrné výsledky u zkoumaných vzorků.....	48
Tab. 14 Sušina vzorků filmů určených ke zkouškám rozpustnosti.....	49
Tab. 15 Výsledky rozpustnosti filmů bez přídatku DAS po 2 dnech kondicionování.....	52
Tab. 16 Výsledky rozpustnosti filmů bez přídatku DAS po 15 dnech kondicionování.....	53
Tab. 17 Výsledky rozpustnosti filmů s 2 % DAS po 2 dnech kondicionování (1.část).....	54
Tab. 18 Výsledky rozpustnosti filmů s 2 % DAS po 2 dnech kondicionování (2.část).....	55
Tab. 19 Výsledky rozpustnosti filmů s 2% DAS po 15 dnech kondicionování.....	55
Tab. 20 Výsledky rozpustnosti filmů s 4 % DAS po 2 dnech kondicionování (1.část).....	56
Tab. 21 Výsledky rozpustnosti filmů s 4 % DAS po 2 dnech kondicionování (2.část).....	57
Tab. 22 Výsledky rozpustnosti filmů s 4 % DAS po 15 dnech kondicionování (1. část).....	57
Tab. 23 Výsledky rozpustnosti filmů s 4 % DAS po 15 dnech kondicionování (2. část).....	58

Tab. 24 Výsledky rozpustnosti filmů s 6 % DAS po 2 dnech kondicionování.	59
Tab. 25 Výsledky rozpustnosti filmů s 6 % DAS po 15 dnech kondicionování (1.část).....	59
Tab. 26 Výsledky rozpustnosti filmů s 6 % DAS po 15 dnech kondicionování (2.část).....	60
Tab. 27 Výsledky rozpustnosti filmů s 8 % DAS po 2 dnech kondicionování.	61
Tab. 28 Výsledky rozpustnosti filmů s 8 % DAS po 15 dnech kondicionování	62
Tab. 29 Výsledky rozpustnosti u filmu s 10 % DAS po 2 dnech kondicionování	64
Tab. 30 Výsledky rozpustnosti u filmu s 10 % DAS po 15 dnech kondicionování.	65
Tab. 31 Shrnutí % rozpuštěného podílu po 2 dnech kondicionování.....	67
Tab. 32 Shrnutí % rozpuštěného podílu po 15 dnech kondicionování.....	68
Tab. 33 Vyhodnocení tepelných charakteristik pomocí metod DSC a TGA u kolagenních filmů.....	72
Tab. 34 Stanovení pevnosti gelů s přídavkem DAS.....	76
Tab. 35 Výsledná data testu rozpustnosti.	77
Tab. 36 Přehled teplot tání gelů v závislosti na přídavku DAS.....	78
Tab. 37 Souhrn teplot získaných TGA.	79

SEZNAM PŘÍLOH

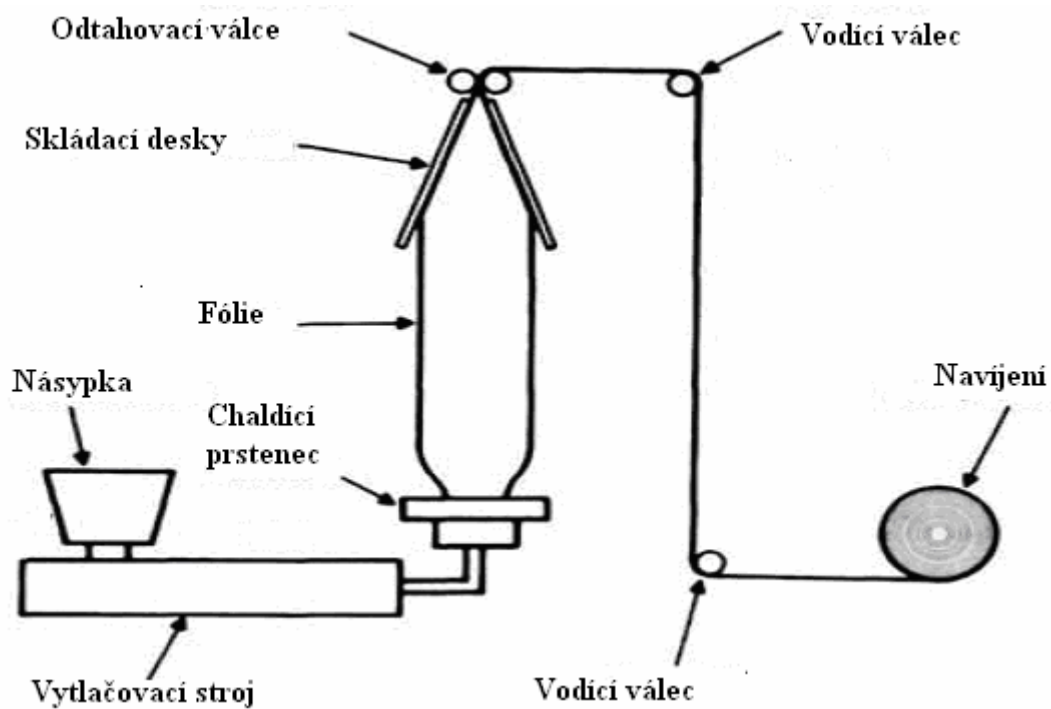
P 1 Mulčovací fólie.....	99
P 2 Linka na výrobu fólií.....	99
P 3 Filmy v silikonové formě.....	100
P 4 Laboratorní míchadlo LM 4 I.....	100
P 5 Zkouška rozpustnosti ve vážence se vzorkem a destilovanou vodou.....	101
P 6 Porovnání vzorků filmů před a po nabobtnání.....	101
P 7 Termogravimetrický analyzátor TGA Q 500.....	102
P 8 Diferenciální scanning calorimeter DSC 2010.....	102
P 9 Přístroj na měření pevnosti gelu, Stevens LFRA.....	103

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY

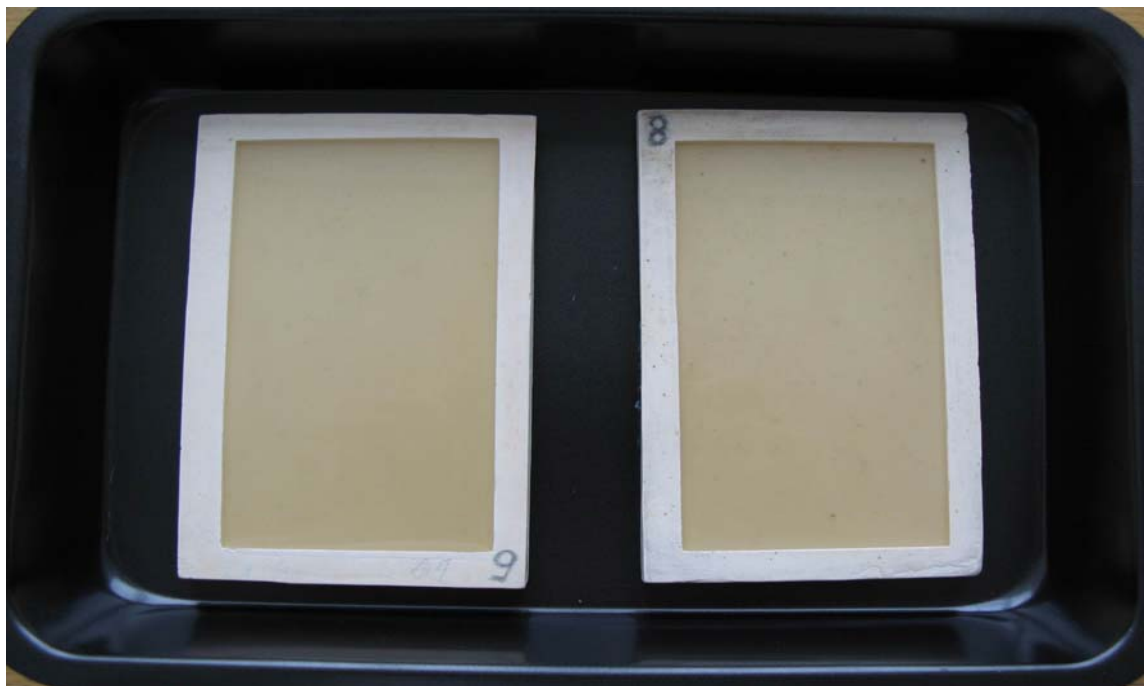
P 1 Mulčovací fólie.



P 2 Linka na výrobu fólií.



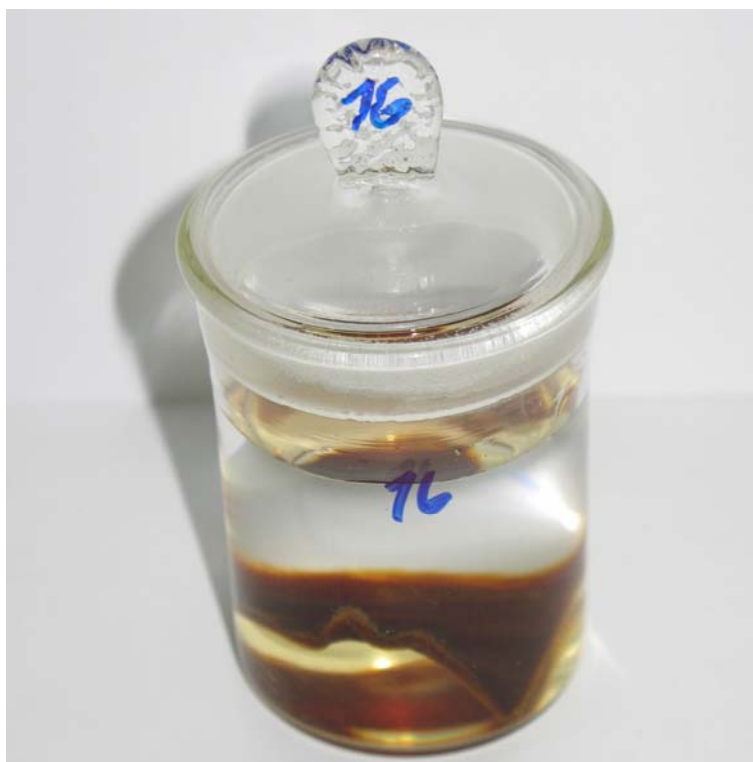
P 3 Filmy v silikonové formě.



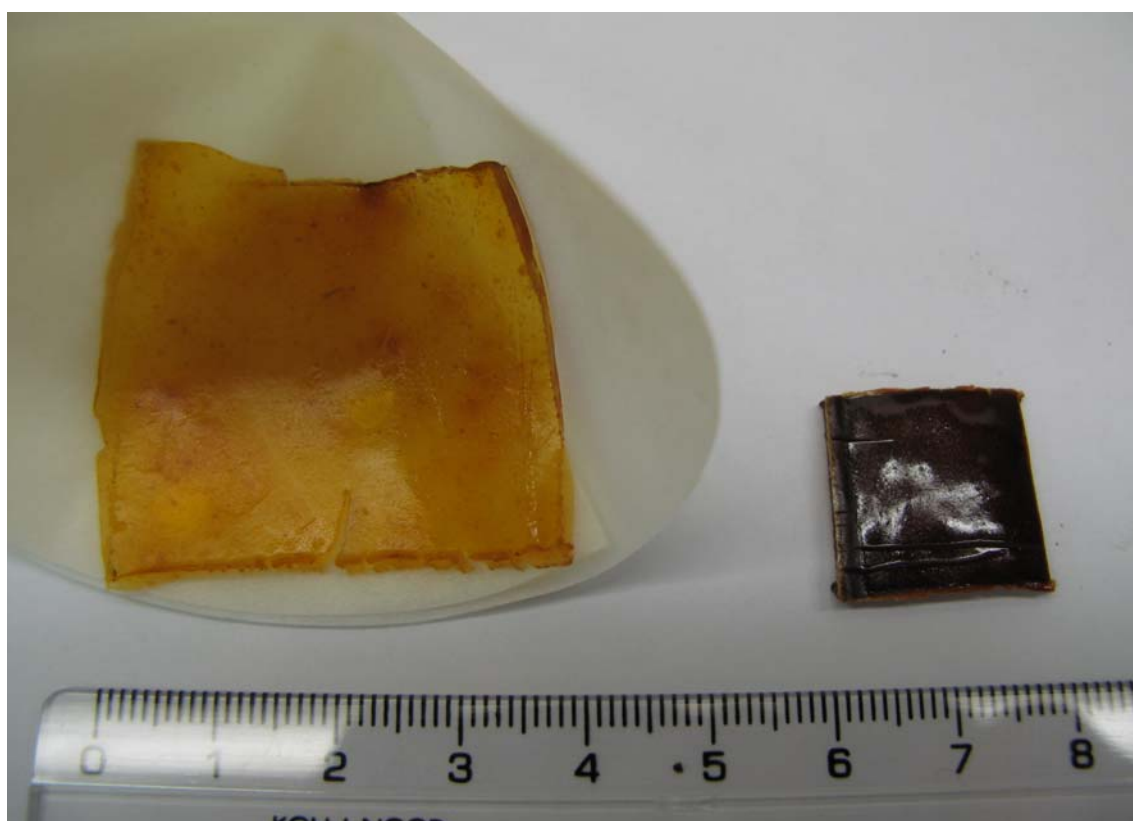
P 4 Laboratorní míchadlo LM 4 I.



P 5 Zkouška rozpustnosti ve vážence se vzorkem a destilovanou vodou.



P 6 Porovnání vzorků filmů před a po nabobtnání.



P 7 Termogravimetracký analysát TGA Q 500.



P 8 Diferenciální scanning calorimeter DSC 2010.



**P 9 Přístroj na měření pevnosti gelu, Stevens
LFRA.**

