



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE**
Ústav polymerů

**„Cirkulární řešení
plastů a bioplastů“**

Bio-based a biodegradabilní polymery

Drahomír Čadek

Kateřina Zvolská, Michaela Baudysová, Michaela Korseltová



I) Úvod

II) Termoplastický škrob (TPS)

III) Polybutylensukcinát (PBS)

IV) Kombinace škrobu a polybutylensukcinátu

V) Ostatní

I) Úvod

II) Termoplastický škrob (TPS)

III) Polybutylensukcinát (PBS)

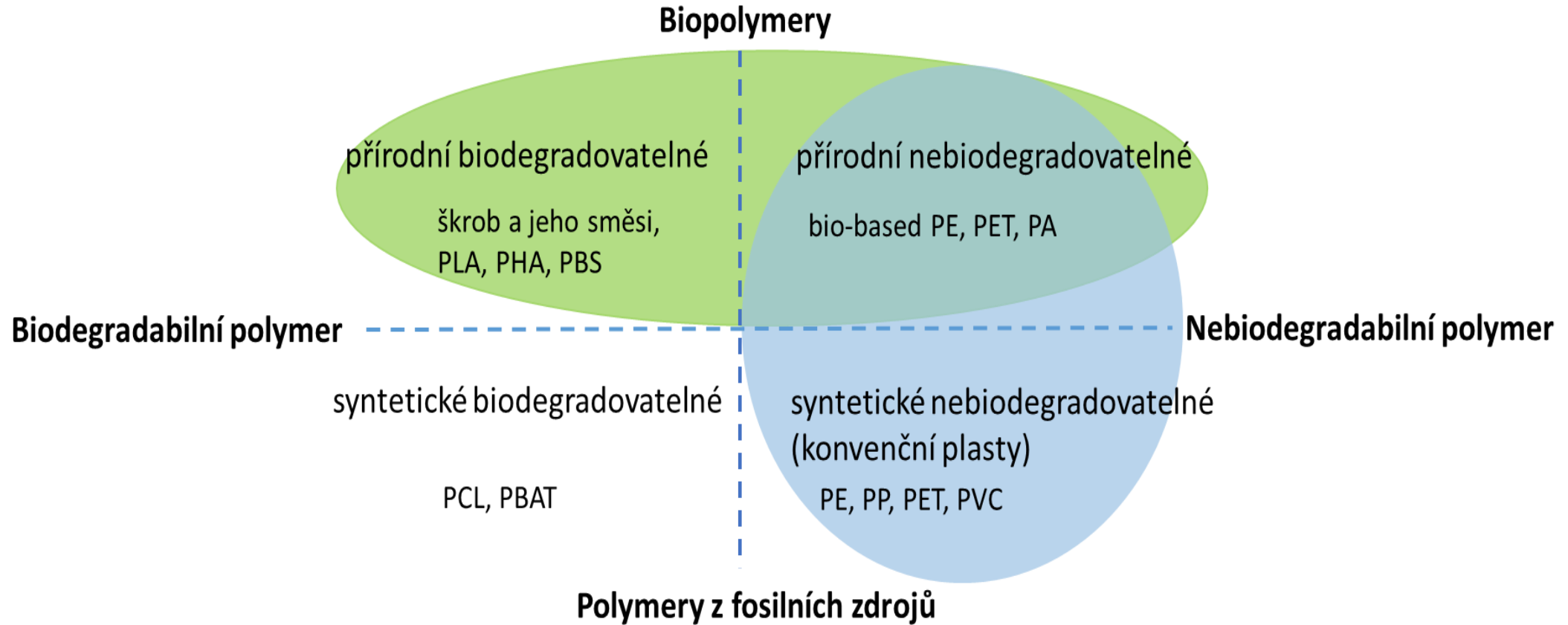
IV) Kombinace škrobu a polybutylensukcinátu

V) Ostatní

Bio-based polymery

- a) **přírodní polymery** - vyskytují se přímo v přírodě (např. škrob, přírodní kaučuk, celulóza, lignin, chitosan)
- b) **materiály z bio-monomerů** - vyrábějí se chemickou syntézou z přírodních stavebních prvků (např. kyselina mléčná pro výrobu PLA)
- c) **bakteriální polymery** - syntetizované přímo mikroorganismy (např. PHA – polyhydroxyalkanoáty)
- d) **bio-odvozené plasty** - chemicky identické s ropnými plasty, ale zdroj suroviny je obnovitelný (např. bio-polyethylen / bio-PE)

Biodegradovatelné polymery jsou makromolekulární látky, které se v přírodě rozkládají působením živých organismů, bakterií nebo plísní na jednoduché látky, jako je voda, oxid uhličitý a biomasa.



zkr. **PLA** (**pol**ym**l**é**č**ná **kyselina**), **PHA** (**polyhydroxyalkano**áty), **PBS** (**polybutylensukcin**át), **PE** (**polyethylen**), **PET** (**polyethylentereftal**át), **PA** (**polyamidy**), **PCL** (**polykaprolakton**), **PBAT** (**kopolymer 1,4-butandiolu, kyseliny adipové a dimethyltereftalátu**), **PP** (**polypropylen**), **PVC** (**polyvinylchlorid**)⁹

I) Úvod

II) Termoplastický škrob (TPS)

III) Polybutylensukcinát (PBS)

IV) Kombinace škrobu a polybutylensukcinátu

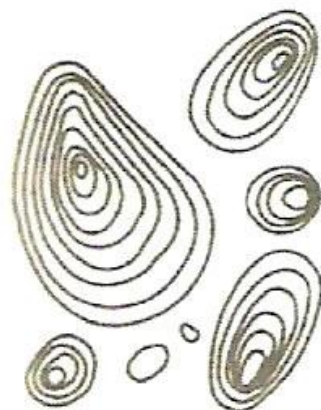
V) Ostatní

II) Termoplastický škrob (TPS)



Škrob

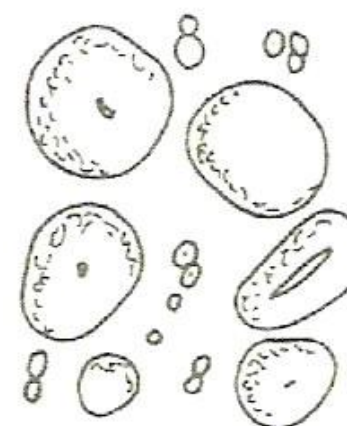
- zásobní polysacharid
- v rostlinách uložen ve formě zrn¹



Bramborové zrno



Kukuřičné zrno



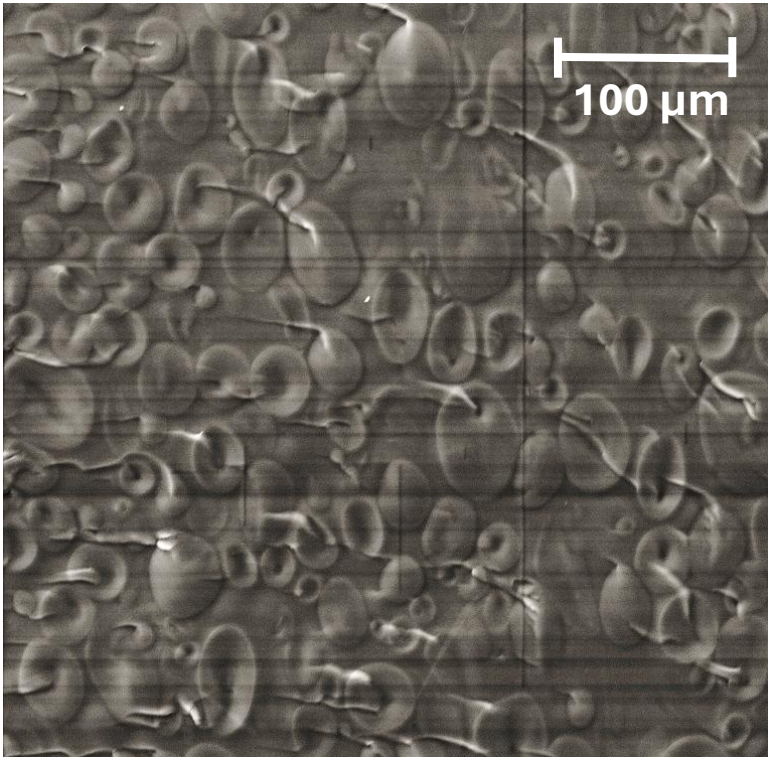
Pšeničné zrno

II) Termoplastický škrob (TPS)

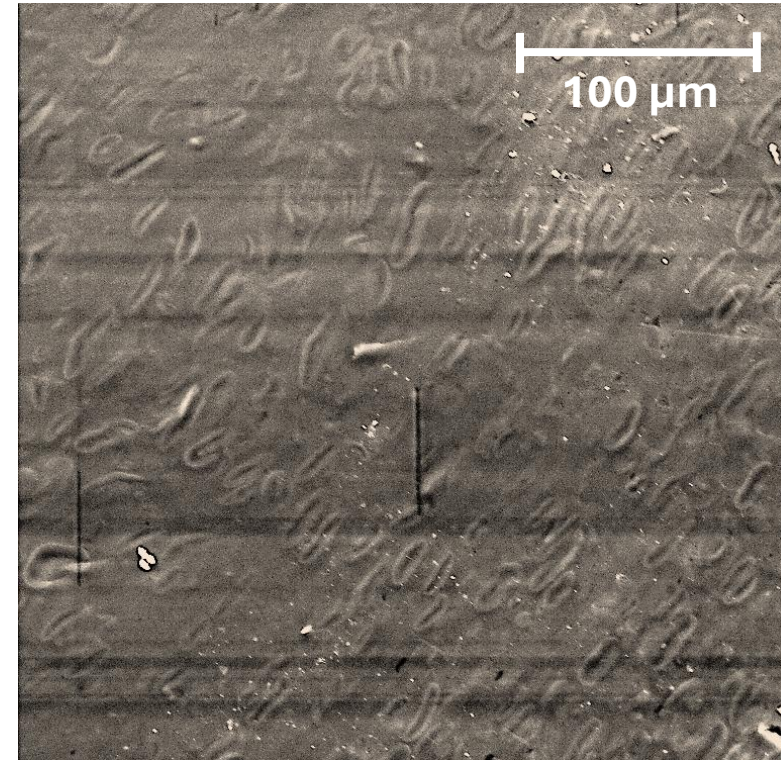


UNIVERSITY OF
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PRAGUE

Škrob – snímky z elektronového mikroskopu



Bramborové zrno

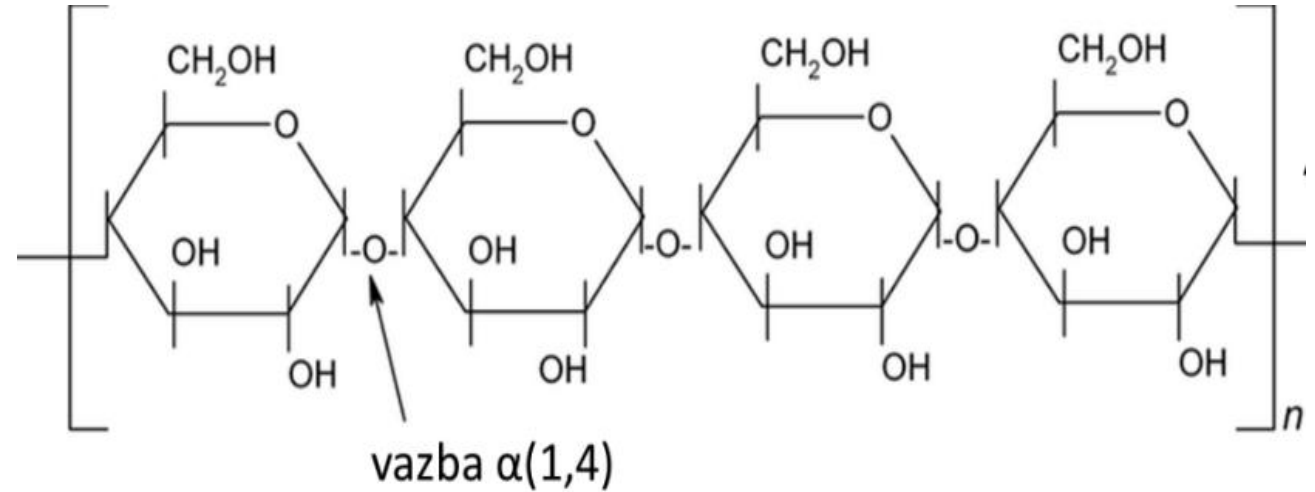


Pšeničné zrno

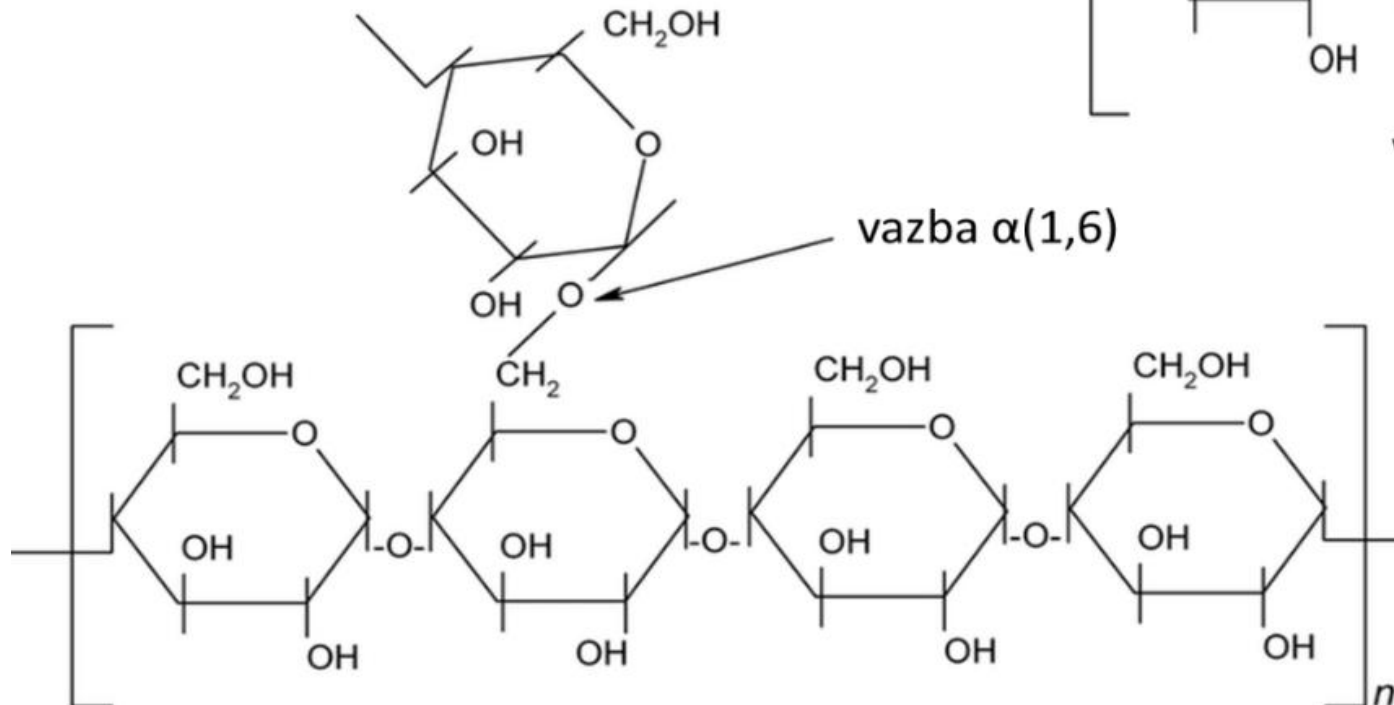
II) Termoplastický škrob (TPS)

Škrob

- hlavní složky*



Amylóza



Amylopektin

II) Termoplastický škrob (TPS)



Škrob

- poměr amylozy a amylopektinu v různých plodinách²*

Plodina	Obsah amylozy [%]	Obsah amylopektinu [%]
Brambora	21	79
Rýže	17,5	82,5
Pšenice	21,7	78,3
Ječmen	27,5	72,5
Kukuřice	24-28	75
Sladká brambora	18,9	81,1
Čočka	29-45	71-55
Tapioka	16,7	83,3

II) Termoplastický škrob (TPS)

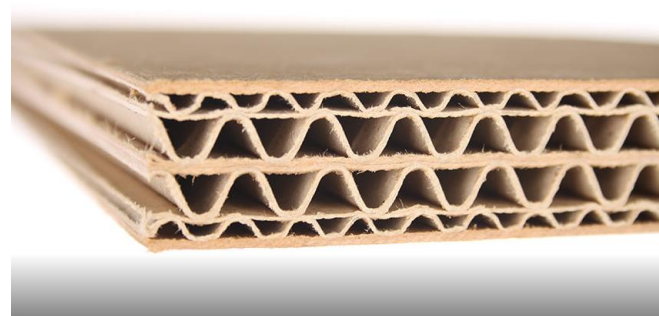


UNIVERSITY OF
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PRAGUE

Škrob – použití³⁻⁸



Lepidla



Lepenky



Příprava jídel



Léčiva



Papír



Textil

...

II) Termoplastický škrob (TPS)



Proč je škrob zajímavý z pohledu materiálů?

- *Ize připravit materiál ve formě plastu, ale i kaučuku*
- *přírodní polymer*
- *rozložitelný*
- *!!! pozor na podvodníky !!!*

II) Termoplastický škrob (TPS)



UNIVERSITY OF
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PRAGUE



II) Termoplastický škrob (TPS)



Proč je škrob zajímavý z pohledu materiálů?

- lze připravit materiál ve formě plastu, ale i kaučuku
- přírodní polymer
- rozložitelný
- !!! pozor na podvodníky !!!
- proč brát lidem jídlo???



II) Termoplastický škrob (TPS)



Příprava a výroba materiálu z bramborového škrobu

- *problém !!! - při zahřívání - škrob degraduje od 220 °C*
- *zpracování možné až od 220 – 240 °C (teplota tání krystalické fáze)*
- *co s tím?*

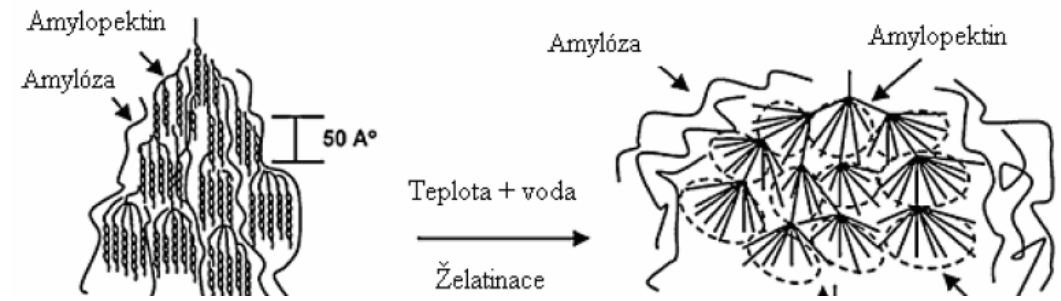
II) Termoplastický škrob (TPS)

Příprava a výroba materiálu z bramborového škrobu

- použití změkčovadla¹⁰

*Voda – teplá voda – bobtnání –
vylití škrobového zrna – tvorba
mazu – vaření „číničky“*

**Ne úplně praktické pro běžné
zpracování**



II) Termoplastický škrob (TPS)



Příprava a výroba materiálu z bramborového škrobu

- *použití změkčovačů*

glycerol
etylenglykol
sorbitol
močovina
...

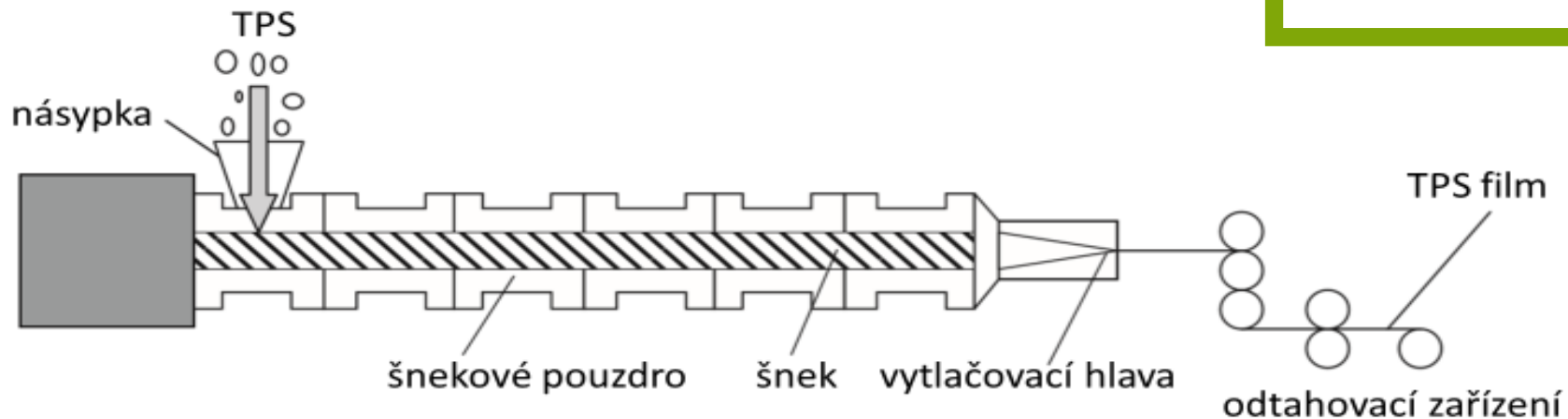
minimálně 20 %

II) Termoplastický škrob (TPS)

Příprava a výroba materiálu z bramborového škrobu

- *dále je potřeba vyšší teplota (typicky 60 až 120 °C) a smykové síly*
- *např. výroba ve vytlačovacím stroji^{11,12}*

vznik TPS



II) Termoplastický škrob (TPS)



Vlastnosti TPS

- *dostupný a levný*
- *biodegradabilní*
- *horší mechanické vlastnosti*
- *citlivost vůči vodě – OH skupiny*

Nutné vlastnosti modifikovat

Modifikace vlastností TPS

a) Chemická modifikace

- náhrada OH skupin (např. esterifikace) – nárůst ceny

b) Směsi s dalšími polymery

- s LDPE a HDPE – „nebiodegraduje“, ale dochází pouze k rozrušení
- s dalšími biodegradovatelnými polymery (PBS, PBAT) – správná cesta

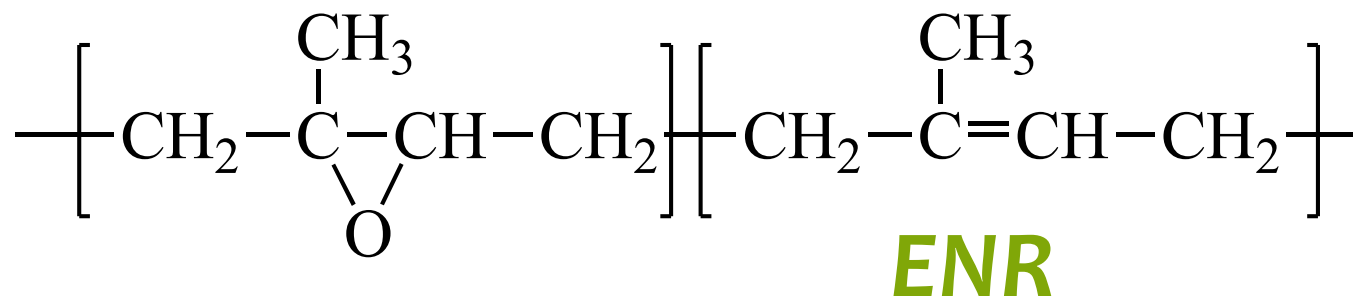
II) Termoplastický škrob (TPS)



Modifikace vlastností TPS

b) Směsi s dalšími polymery

- s dalšími polymery
- s kaučuky¹³ za účelem zvýšení elasticity (např. epoxidovaný přírodní kaučuk ENR)

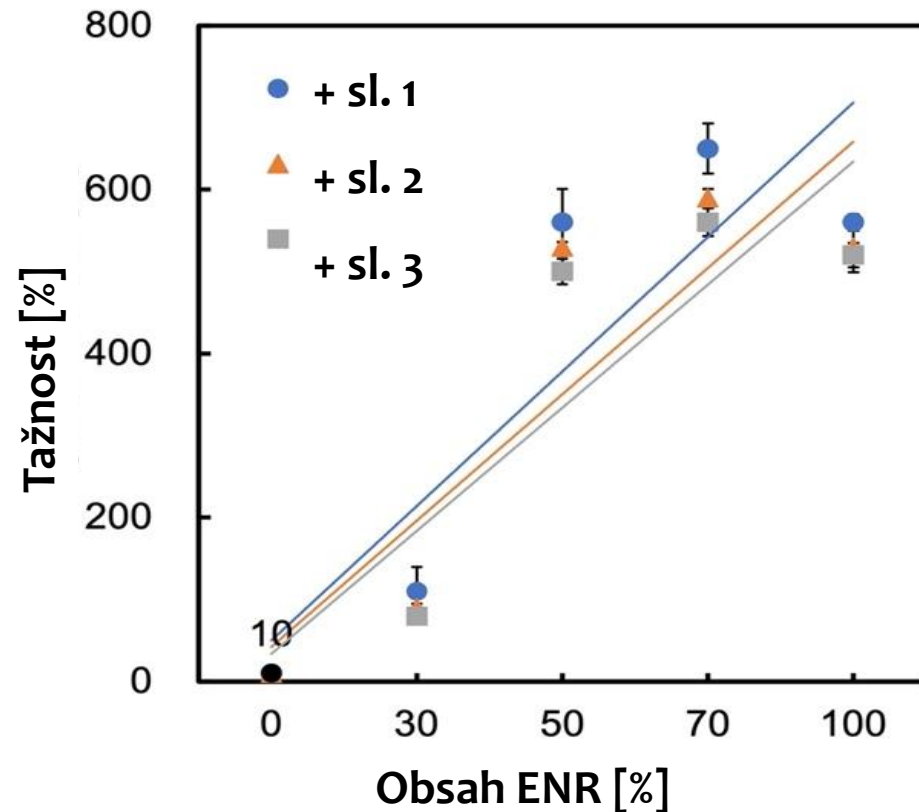
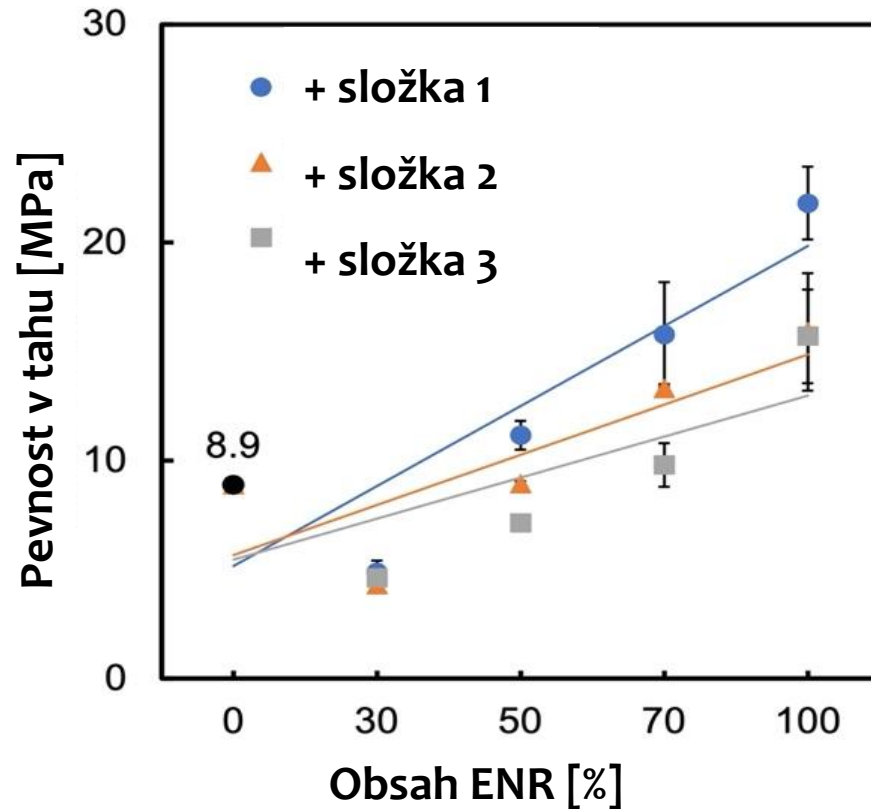


**částečně polární
sloučenina**

II) Termoplastický škrob (TPS)

Modifikace vlastností TPS

b) Směsi s ENR



Modifikace vlastností TPS

c) Směsi s plnivy

- *s přírodními vlákny (dřevo, konopí, kopřiva, chitin, ...)*
- *s minerálními plnivy (vápenec, mastek, kaolín, ...)*
- *s nanoplnivy (uhlík, celulóza, ...)*

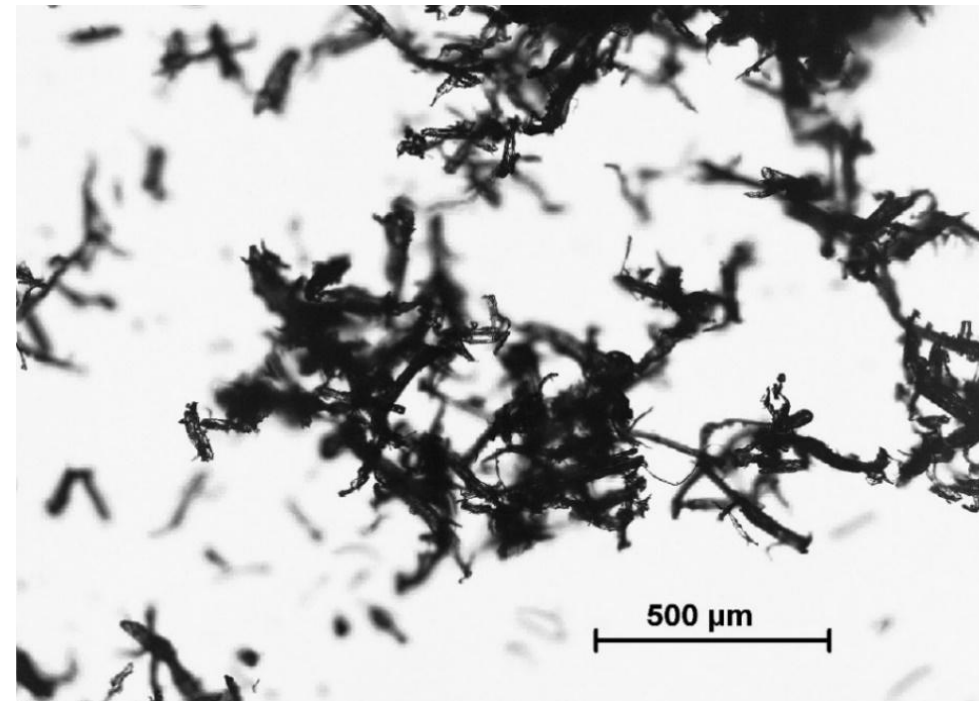
II) Termoplastický škrob (TPS)



Modifikace vlastností TPS

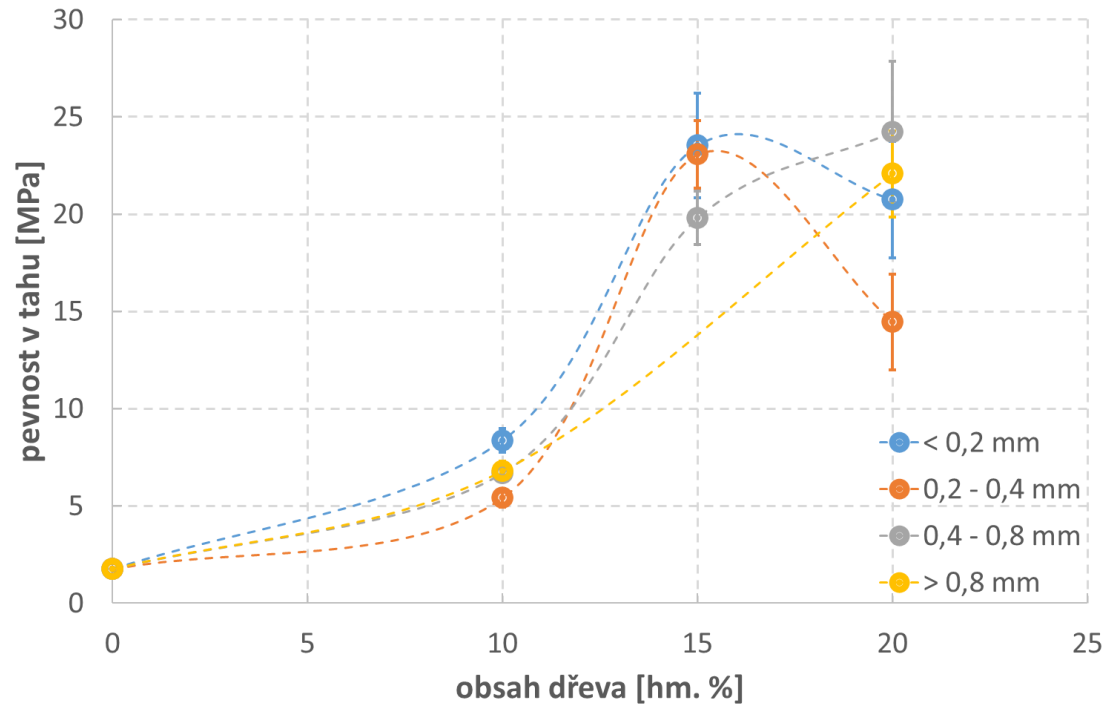
c) Směsi s přírodními vlákny – dřevní moučka

- namleté smrkové dřevo,
frakce pod 0,2 mm

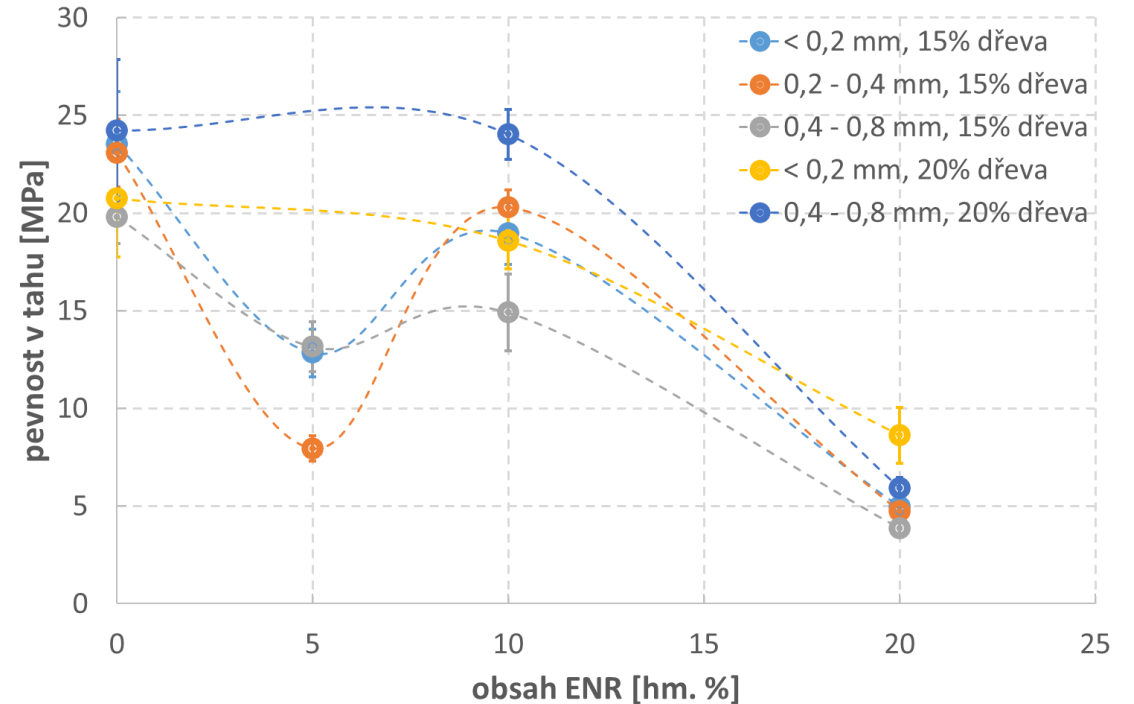


II) Termoplastický škrob (TPS)

Modifikace vlastností TPS dřevem a ENR



vliv velikosti částic dřeva

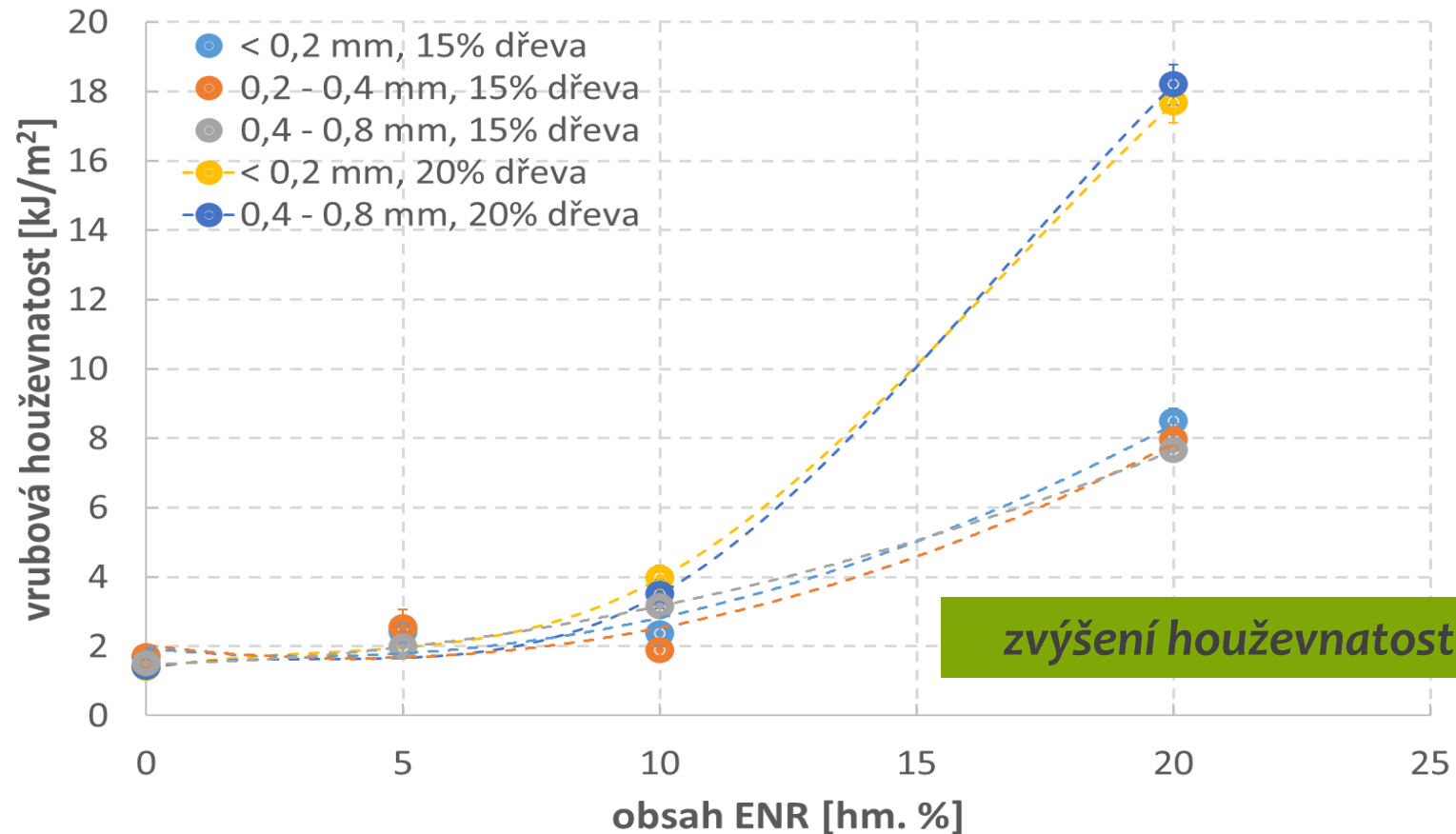


vliv velikosti částic dřeva a přídatku ENR

II) Termoplastický škrob (TPS)



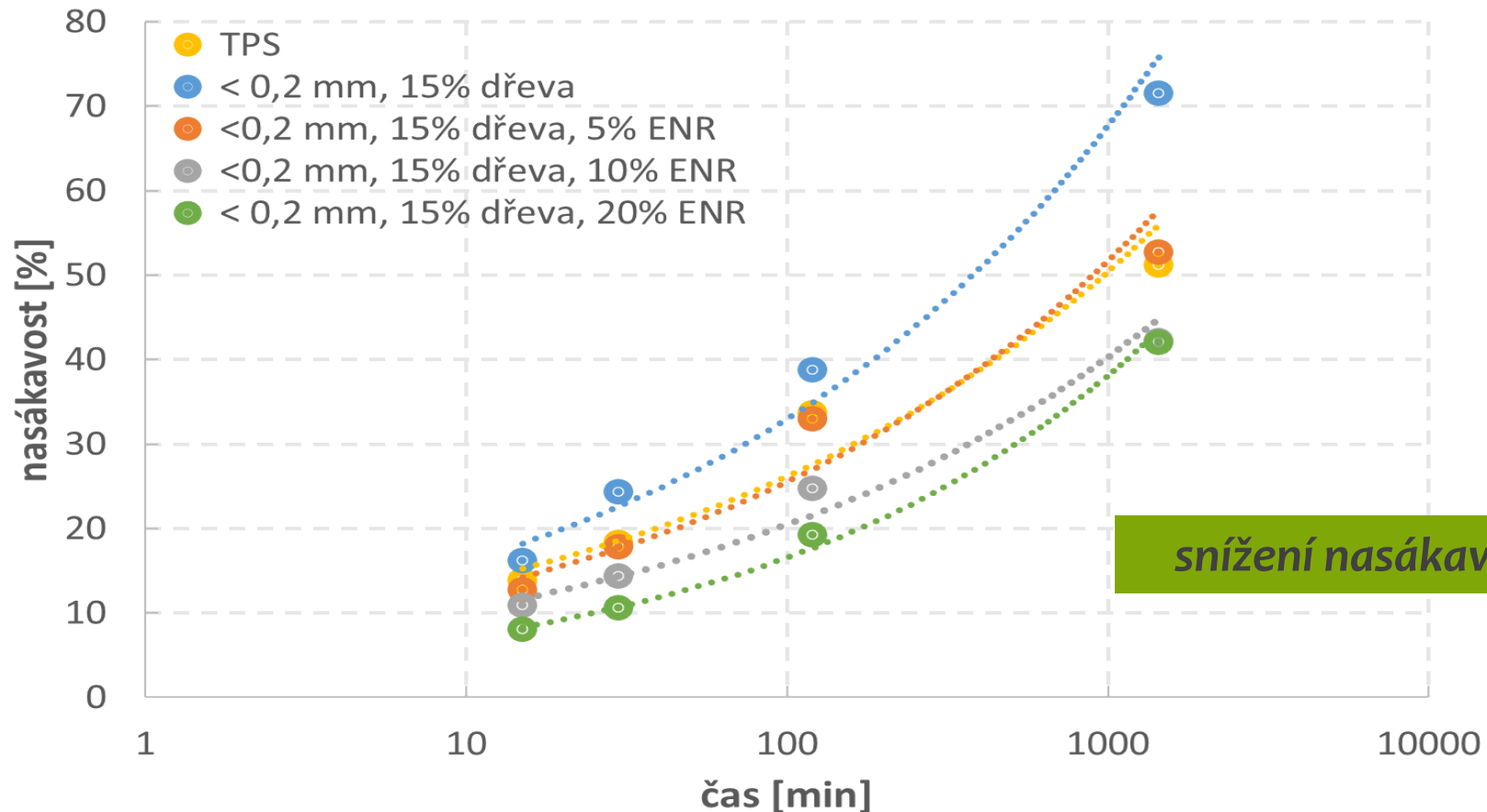
Modifikace vlastností TPS dřevem a ENR



zvýšení houževnatosti materiálu

II) Termoplastický škrob (TPS)

Modifikace vlastností TPS dřevem a ENR



snížení nasákavosti vody

II) Termoplastický škrob (TPS)



UNIVERSITY OF
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PRAGUE

Aplikace termoplastického škrobu TPS



Fólie



Tuhé pěny



Hnojiva



Jednorázové příbory

II) Termoplastický škrob (TPS)



Zdroje

- 1) Davídek, J., Janíček, G. a Pokorný, J. Chemie potravin. Praha: SNTL, 1969.
- 2) Nawaz, H.; Arêas, E., Chemistry and Applications of Polysaccharide Solutions in Strong Electrolytes/Dipolar Aprotic Solvents: An Overview. Molecules (Basel, Switzerland) 2013, 18, 1270-313.
- 3) <https://www.tipio.cz/recepty-na-cinu/>
- 4) <https://www.zbozi.cz/vyrobek/koh-i-noor-bila-lepici-pasta/fotogalerie/>
- 5) <https://www.papirovyobchod.cz/detail/8335/kancelarsky-papir-a4-80gsm-500-listu/>
- 6) <https://www.mcepharma.cz/multikomponentni-excipienty>
- 7) <https://www.elogistika.info/aktualni-informace-o-stavu-vlnite-lepenky/>
- 8) <https://www.oblectese.cz/1392/tvar-limecku-nejdulezitejsi-cast-kosile/>
- 9) Krejčíková, S.; Ostafinska, A.; Šlouf, M. TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB A JEHO APLIKACE. Chem. Listy 2018, 112, 531–537.
- 10) Fengwei, X.; Hongsheng, L.; Lin, L.; Ling, Ch.; Long, Y. Thermal processing of starch-based polymers. Progress in Polymer Science. 2009, 34, stránky 1348-1368.
- 11) Zhang, Y.; Rempel, C.; McLaren, D., Chapter 16 - thermoplastic starch. Innovat. Food Pack. 2013, 391-412.
- 12) <https://rosendahlnextrom.com/cable/products/single-machines/extruders/>
- 13) <https://www.britannica.com/science/rubber-chemical-compound/Tapping-and-coagulation>
- 14) <https://deepgreenpermaculture.com/2022/04/10/can-biodegradable-foam-packing-peanuts-be-composted/>
- 15) https://bionebio.cz/e-shop/drogerie/taska-ze-skrobu-bio-nebio-40-ks-detail?gclid=CjoKCQjwkOqZBhDNARIsAACsbflal-CZ-6WYzqgfoVDIs9InsMIZvCqy5WbwS5jglowpGueiDobCNHsaAuZ8EALw_wcB
- 16) <https://www.exportmag.cz/pribery-exporteru/vzpoura-proti-plastum-na-spicce-je-cesky-startup-s-rozlozitelnou-vidlickou/>

I) Úvod

II) Termoplastický škrob (TPS)

III) Polybutylensukcinát (PBS)

IV) Kombinace škrobu a polybutylensukcinátu

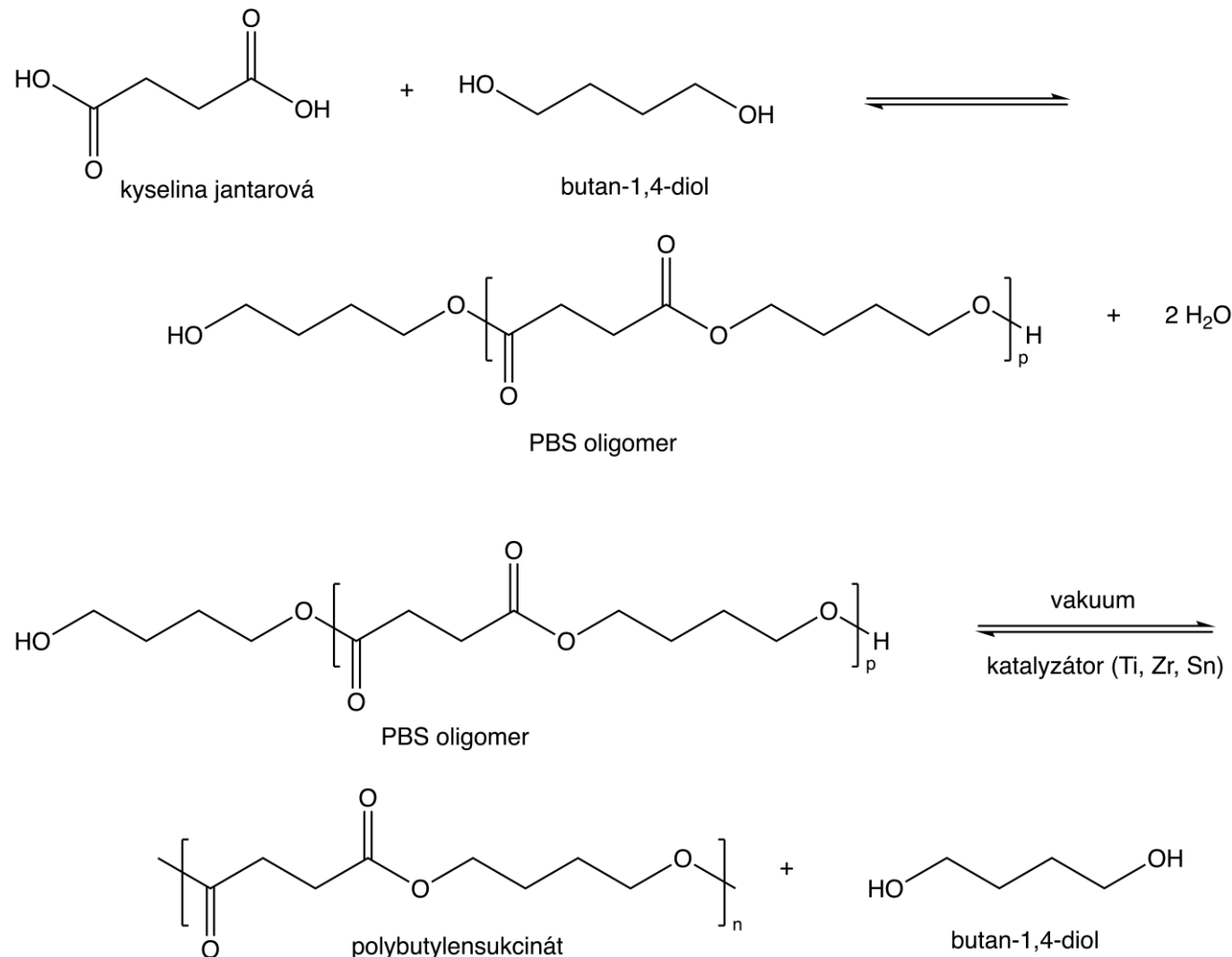
V) Ostatní

III) Polybutylensukcinát (PBS)



Výroba PBS

- PBS je alifatický polyester získaný polykondenzací kyseliny jantarové a butan-1,4-diolu*



III) Polybutylensukcinát (PBS)



Výroba PBS

- *Bio-PBS – výchozí látky byly získány z přírodních zdrojů – dnes zastavena výroba*
- *PBS je na trhu převážně díky firmě Mitsubishi Chemicals (2003)*

III) Polybutylensukcinát (PBS)



Vlastnosti PBS

- PBS je atraktivní materiál díky své biodegradabilitě a dobrým vlastnostem podobným konvenčním plastům
- Nevýhoda - cena (až 5x dražší než konvenční plasty)

Polymer	PBS Bionelle #1000	PP MA210	LDPE Fo82
Teplota skelného přechodu T_g [°C]	- 35	- 5	-120
Teplota tání T_m [°C]	114	129	110
Pevnost v tahu [MPa]	34	28	10
Tažnost [%]	560	415	300

III) Polybutylensukcinát (PBS)



Směsi PBS s různými druhy plniv

a) anorganická plniva: **křída** a **mastek**

b) organická plniva: **skořápky z vlašských
ořechů** a **arašídů**

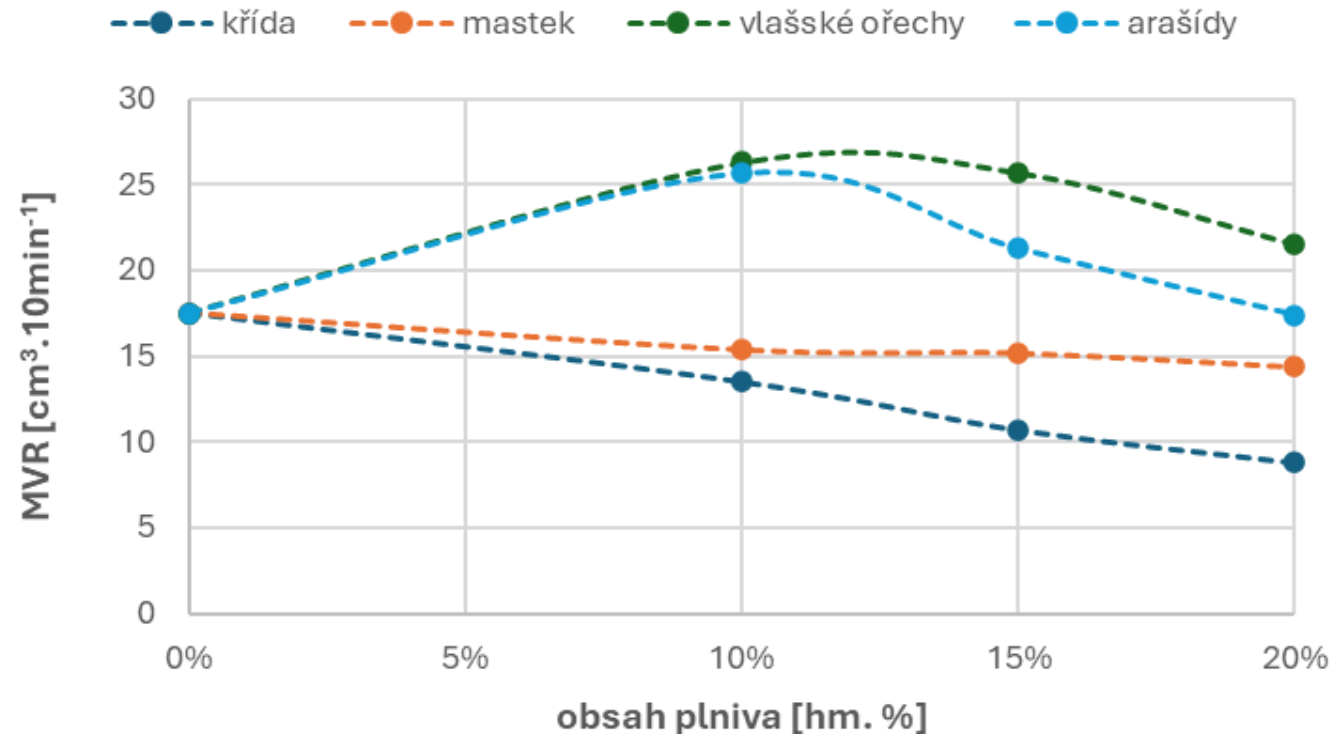
- byly připraveny směsi o koncentraci 10, 15 a 20 hm.% obsahu plniva



III) Polybutylensukcinát (PBS)



Směsi PBS s různými druhy plniv Index toku taveniny

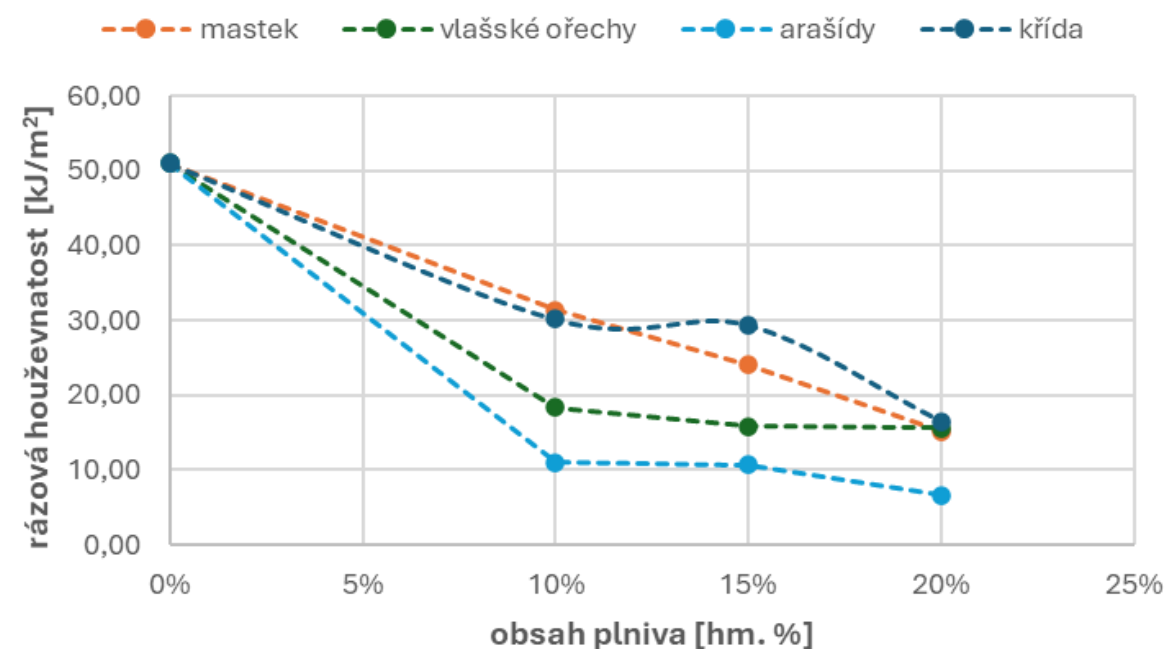
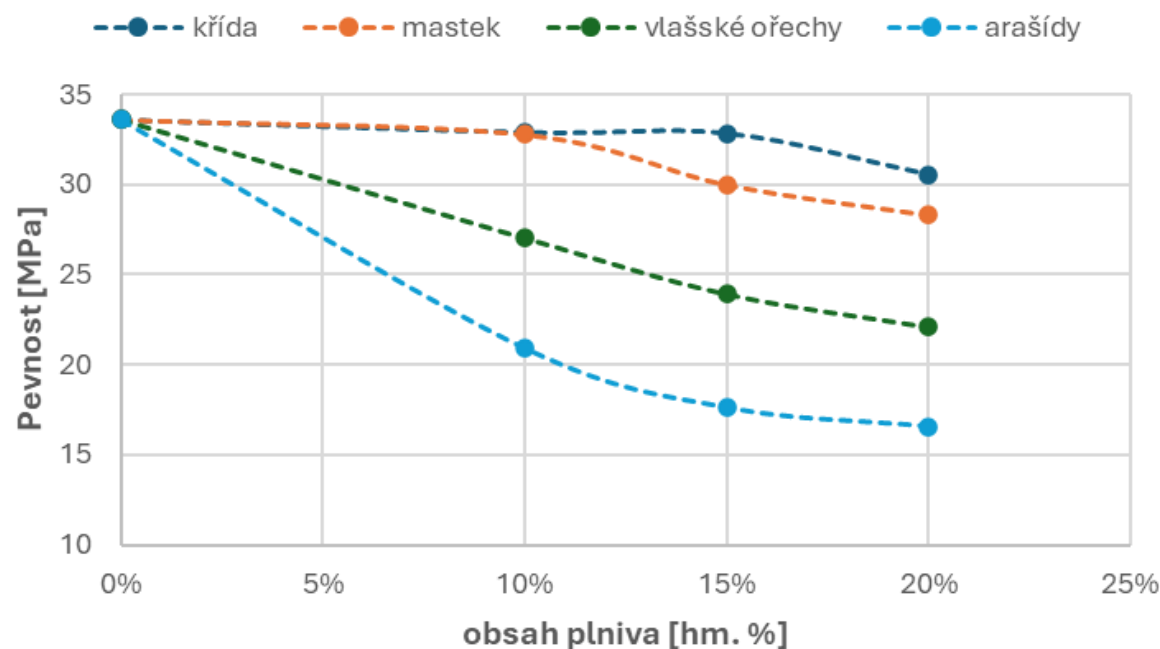


III) Polybutylensukcinát (PBS)



Směsi PBS s různými druhy plniv

Pevnost v tahu, rázová houževnatost



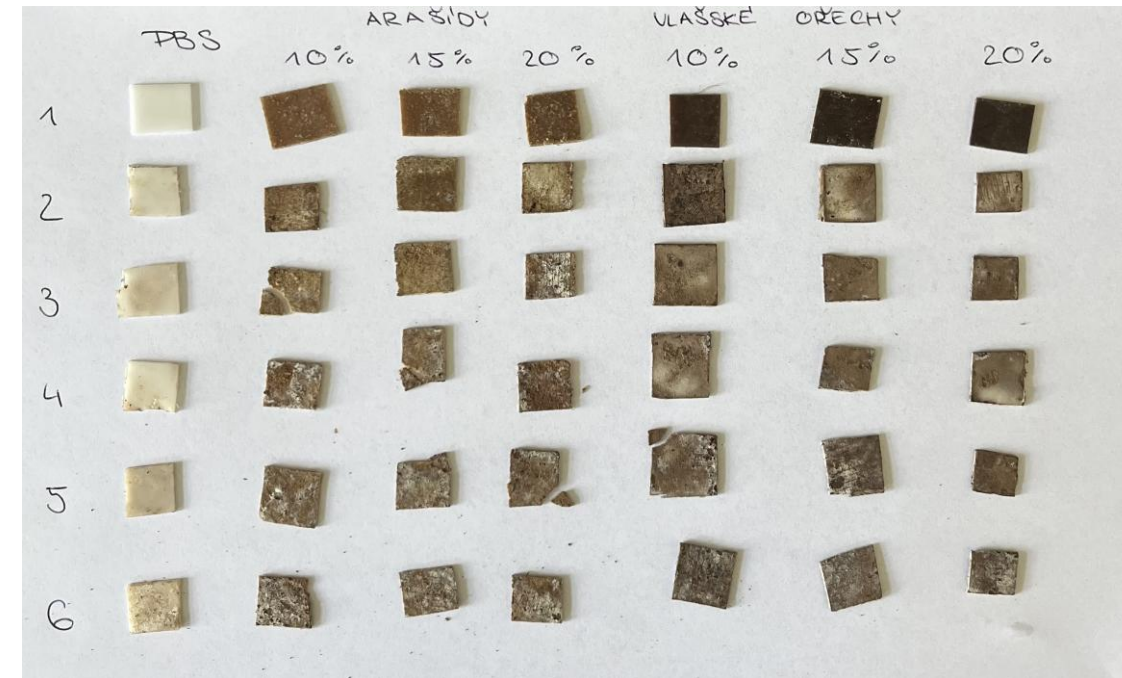
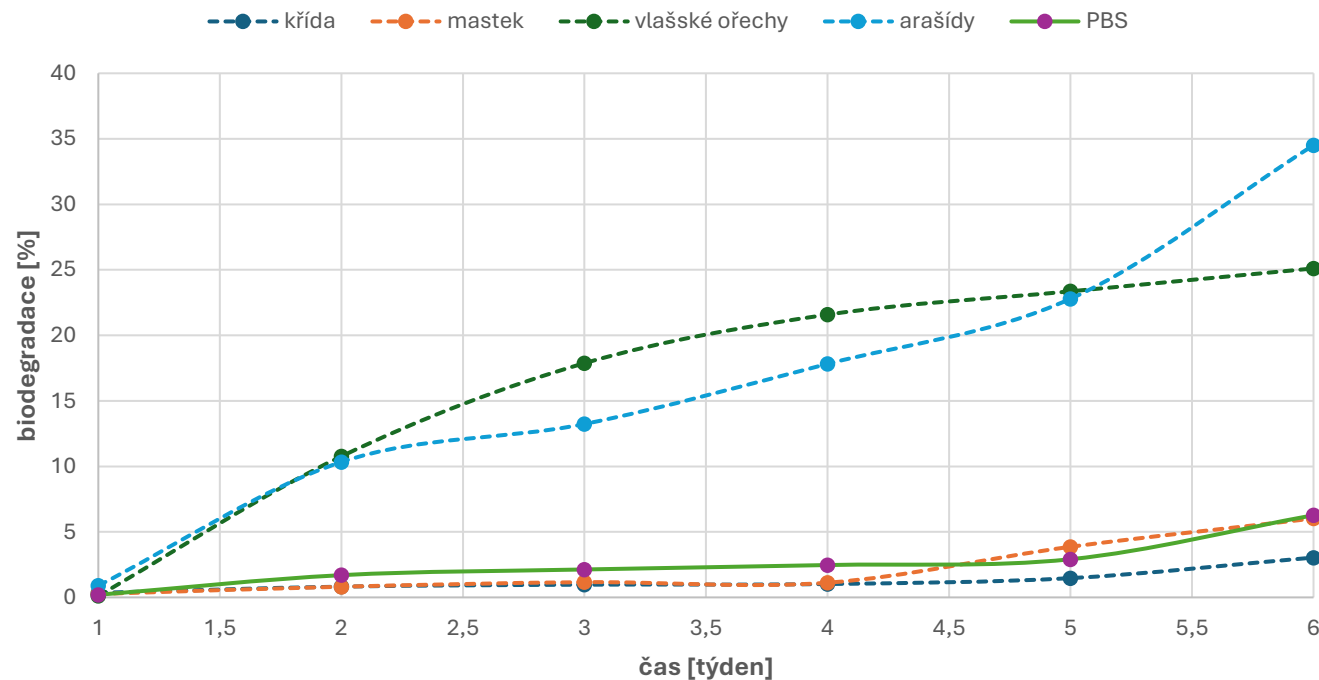
III) Polybutylensukcinát (PBS)



Směsi PBS s různými druhy plniv

Biodegradace (kompost, 58 °C, vlhkost kompostu 50 %, 6 týdnů)

obsah plniva 20 hm. %



III) Polybutylensukcinát (PBS)



UNIVERSITY OF
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PRAGUE

Směsi PBS s různými druhy plniv
Optimalizace vakuového tvarování



I) Úvod

II) Termoplastický škrob (TPS)

III) Polybutylensukcinát (PBS)

IV) Kombinace škrobu a polybutylensukcinátu

V) Ostatní

IV) Kombinace TPS a PBS



Směsi

Směs	TPS	PBS
TPS	100	0
9:1	90	10
7:3	70	30
1:1	50	50
PBS	0	100

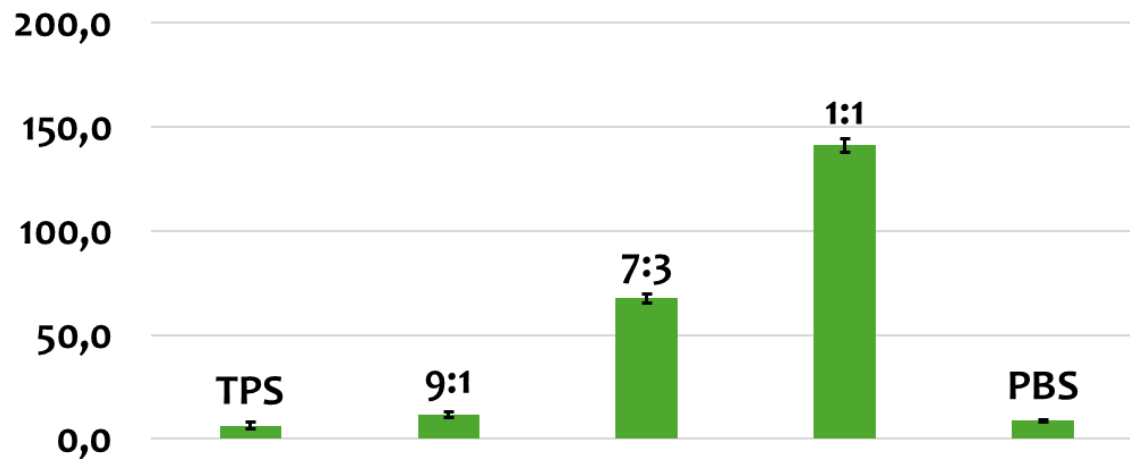
směs	obsah ligninu [hm %]		
7:3	10	15	20

IV) Kombinace TPS a PBS

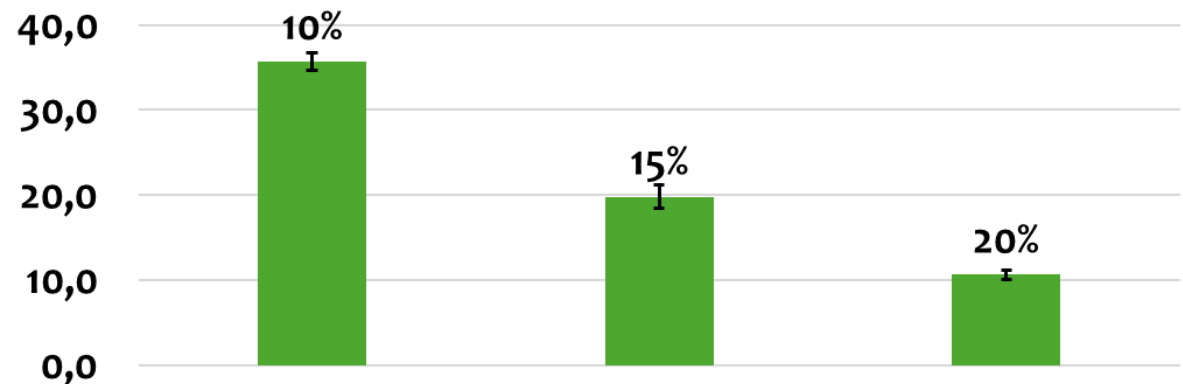


Index toku taveniny

Objemový index toku taveniny směsí TPS
a PBS [$\text{cm}^3 \cdot 10 \text{min}^{-1}$]



Objemový index toku taveniny směsí 7:3 s
ligninem [$\text{cm}^3 \cdot 10 \text{min}^{-1}$]

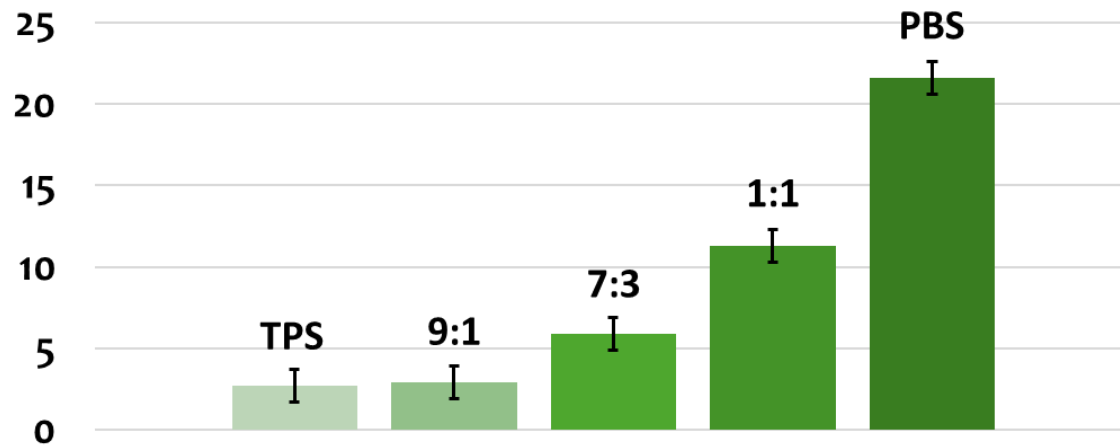


IV) Kombinace TPS a PBS

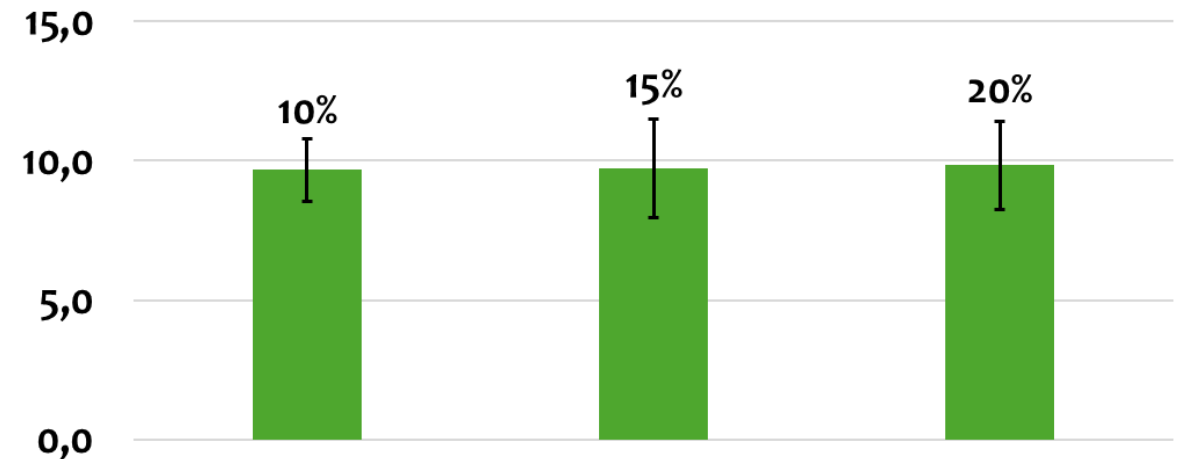


Pevnost v tahu

Pevnost v tahu směsí TPS a PBS [MPa]

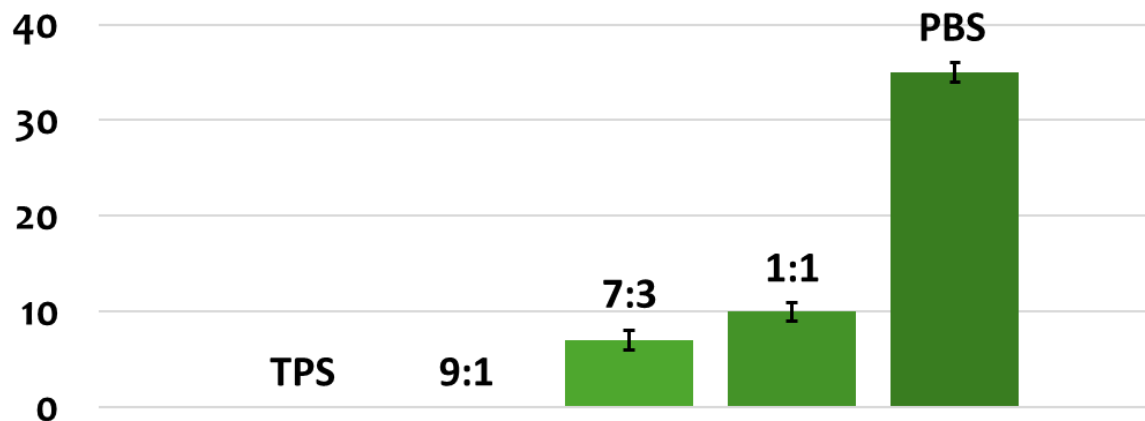


Pevnost v tahu směsí 7:3 s ligninem [MPa]

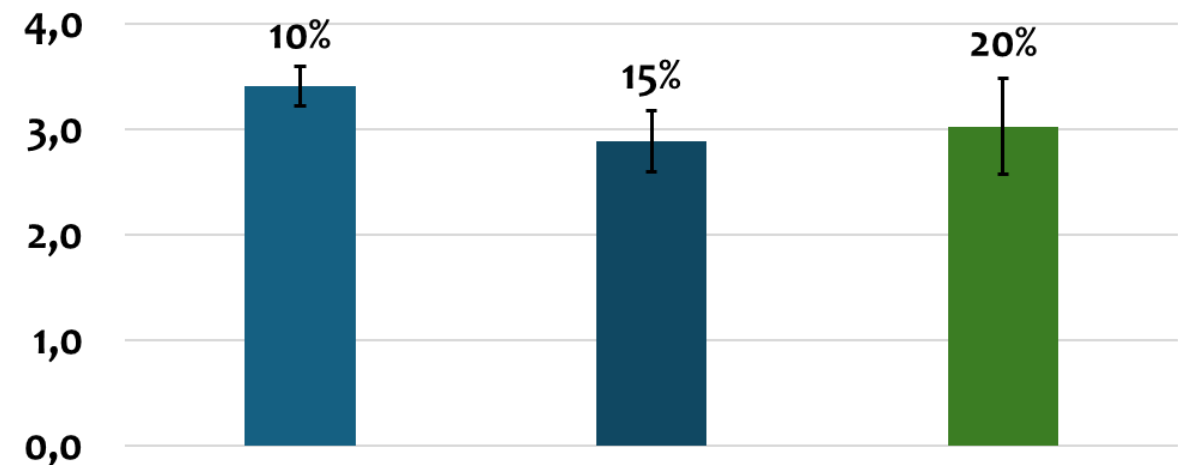


Rázová houževnatost

Rázová houževnatost směsí TPS a PBS
[kJ·m⁻²]



Rázová houževnatost směsí 7:3 s ligninem [kJ·m⁻²]

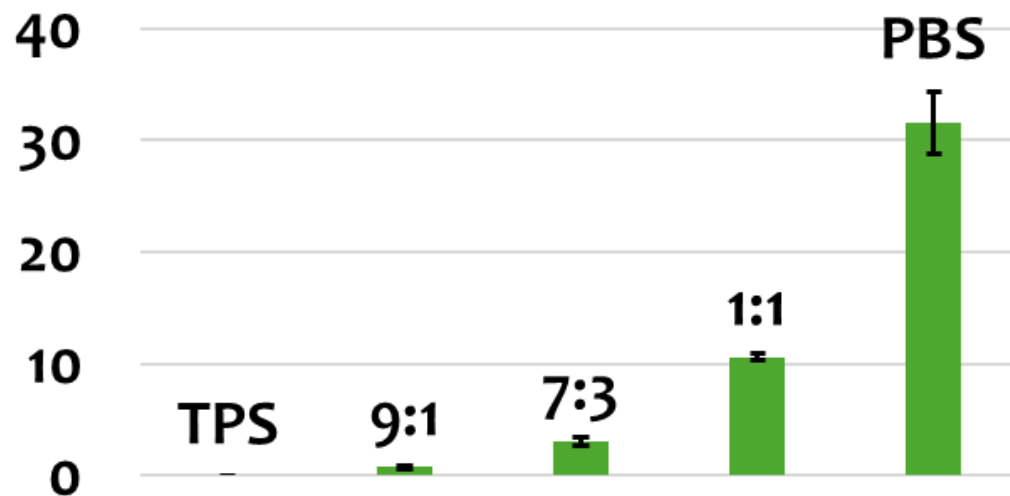


IV) Kombinace TPS a PBS

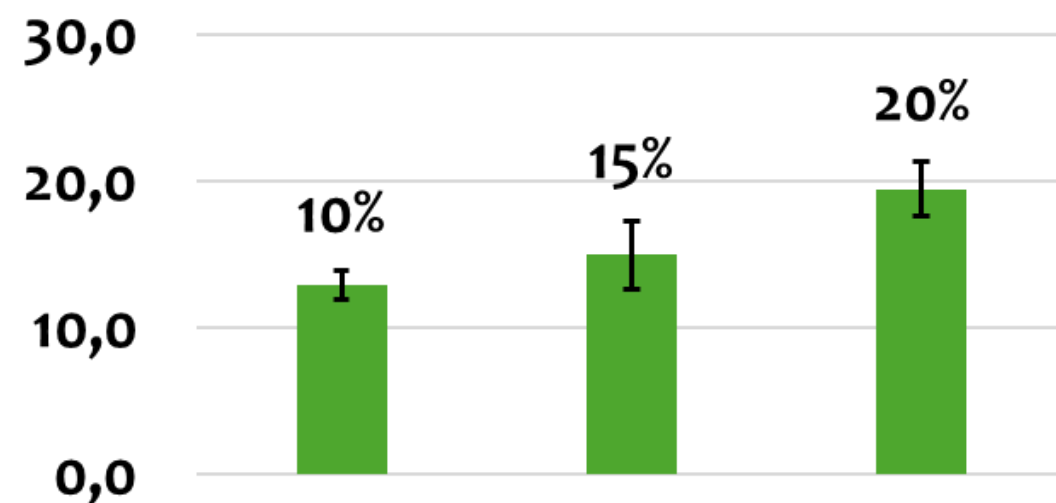


Ohyb

Maximální ohybové
napětí směsí TPS a PBS
[MPa]



Maximální ohybové
napětí směsí 7:3 s
ligninem [MPa]



IV) Kombinace TPS a PBS



UNIVERSITY OF
CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
PRAGUE

Biodegradace

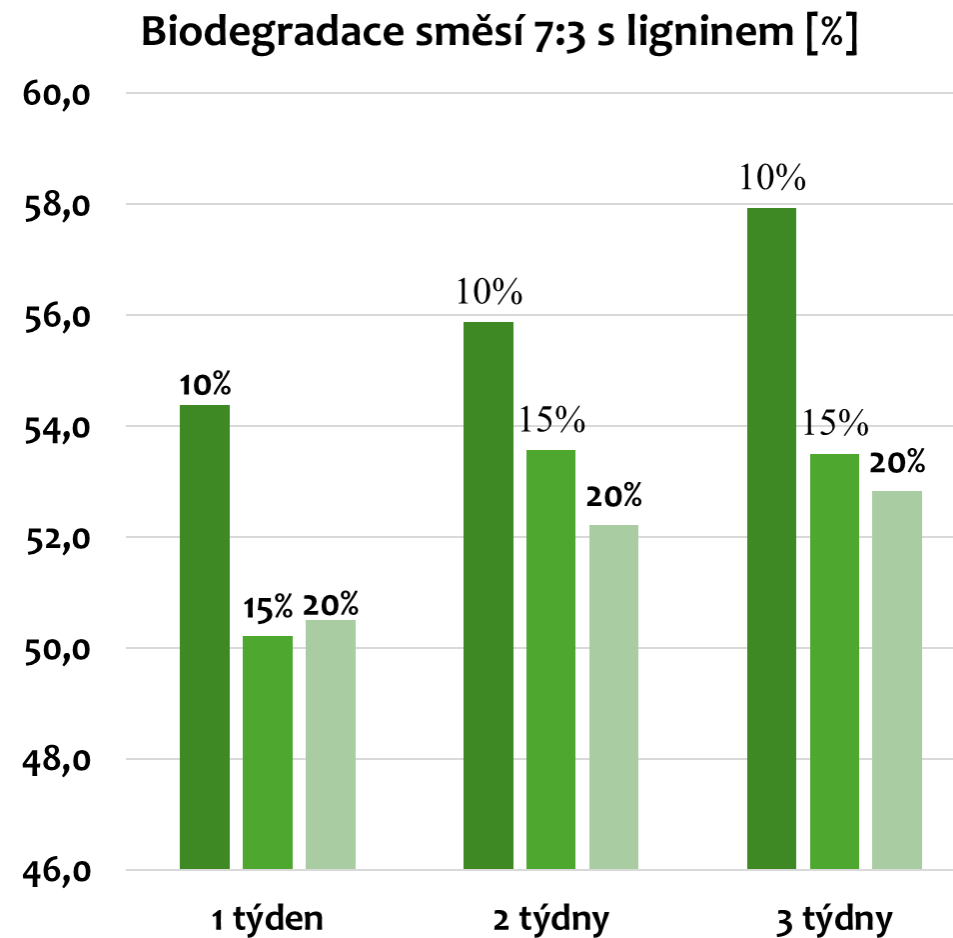
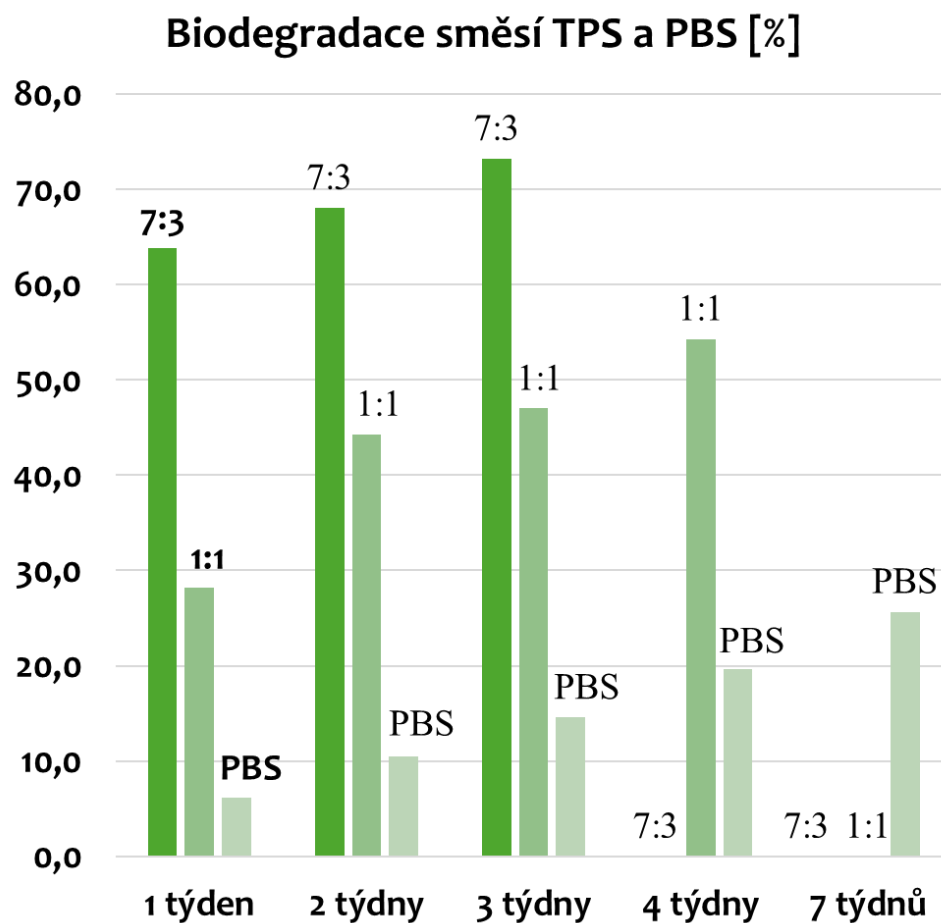
- kompost, 58 °C, vlhkost kompostu 50 %, 6 týdnů)



IV) Kombinace TPS a PBS



Biodegradace



I) Úvod

II) Termoplastický škrob (TPS)

III) Polybutylensukcinát (PBS)

IV) Kombinace škrobu a polybutylensukcinátu

V) Ostatní

Polyhydroxyalkanoáty s 50% dřevní moučky

Biodegradace (kompost, 58 °C, vlhkost 50 %, 1, 2, 4, 6 a 12 týdnů)



Úskalí PHA

- při zpracování PHA (170 až 200 °C) vzniká kyselina krotonová
- leptá sliznice, plíce, rohovku – může vést k trvalému poškození zraku

Úskalí PLA

- biodegradace za normálních podmínek neprobíhá, za zvýšených omezeně



Děkuji za pozornost