

TERMOPLASTIFIKOVANÝ ŠKROB A JEHO APLIKACE

SABINA KREJČÍKOVÁ, ALEKSANDRA OSTAFINSKA a MIROSLAV ŠLOUF

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
slouf@imc.cas.cz

Došlo 9.4.18, přijato 28.5.2018.

Klíčová slova: škrob, termoplastifikace, želatinizace, aplikace, řízené uvolňování léčiv

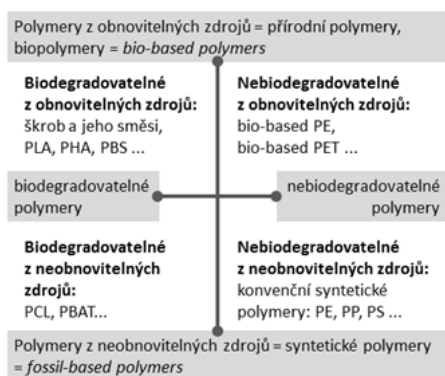
Obsah

1. Úvod: škrob jako nejběžnější přírodní biodegradovatelný polymer
2. Molekulární a nadmolekulární struktura škrobu
3. Plastifikace škrobu
 - 3.1. Teoretická část
 - 3.2. Výsledky z ÚMCH: reprodukovatelná příprava vysoce homogenního TPS
4. Využití termoplastifikovaného škrobu
 - 4.1. Technické aplikace
 - 4.2. Medicinální aplikace
 - 4.3. Výsledky z ÚMCH: systémy pro řízené uvolňování antibiotik na bázi TPS
5. Souhrn

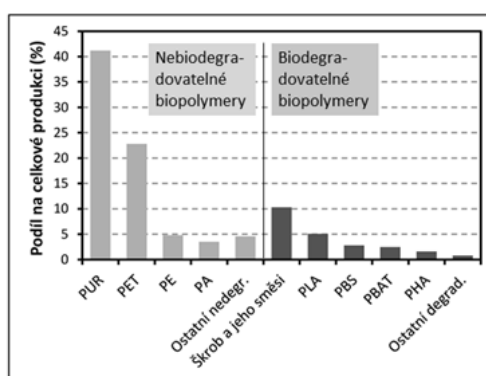
1. Úvod: škrob jako nejběžnější přírodní biodegradovatelný polymer

Biopolymery přitahují v posledních letech čím dál větší pozornost výzkumníků po celém světě. Pojem biopolymer není zcela jednoznačný, jak ukazuje obr. 1: musíme rozlišovat minimálně dvě hlediska (původ polymeru a biodegradovatelnost) a dostáváme tak čtyři kategorie plastů (přírodní degradovatelné, přírodní nedegradovatelné, syntetické degradovatelné a syntetické nedegradovatelné)¹. Přitom pokud jde o původ, pojem *přírodní* zde označuje polymer z obnovitelných zdrojů (biomasa), zatímco pojem *syntetický* označuje polymer z fosilních zdrojů (především ropa, ale i uhlí, zemní plyn a zemní vosk). Pokud jde o degradovatelnost, míníme zde výhradně rozklad v přírodních podmínkách, tj. *biodegradovatelnost*. Omezíme-li se na přírodní degradovatelné polymery, první místo mezi nimi zaujímá škrob a jeho směsi¹, jak dokládá obr. 1b.

Škrob je přírodní zásobní polysacharid, vznikající jako konečný produkt fotosyntézy. Ukládá se v zásobních orgánech rostlin ve formě škrobových zrn (rozlišujeme např. cereální škroby: ze semen pšenice, žita, rýže, kukuřice a dalších obilovin; hlízové škroby: zejména hlízy brambor a tapioky neboli manioku; semena dalších rostlin: luštěniny aj.). U cereálních škrobů rozlišujeme podle velikosti zrn škroby typu A (větší čočkovitá zrna s průměrem ~25 μm), typu B (menší kulovitá zrna s průměrem ~5 μm), případně i C (nejmenší zrna s průměrem kolem ~2 μm).



(a) Kategorie biopolymerů a konvenčních polymerů.



(b) Produkce nebiodegradovatelných a biodegradovatelných biopolymerů.

Polymer	Produkce
Nebiodegradovatelné biopolymery	
Celkem	76.9 %
PUR	41.2 %
PET	22.8 %
PE	4.8 %
PA	3.5 %
Ostatní nedeგრ.	4.6 %
Biodegradovatelné biopolymery	
Celkem	23.1 %
Škrob a jeho směsi	10.3 %
PLA	5.1 %
PBS	2.8 %
PBAT	2.5 %
PHA	1.6 %
Ostatní degrad.	0.8 %
Celkem	100 %

Obr. 1. Biopolymery: (a) rozdělení do kategorií podle zdroje a biodegradovatelnosti a (b) produkce biopolymerů v r. 2016 (podle cit.¹, kde pojem *nebiodegradovatelné biopolymery* označuje polymery z obnovitelných zdrojů, zatímco pojem *biodegradovatelné biopolymery* označuje polymery bez ohledu na původ). Význam zkratk: PUR = polyurethany, PET = (bio-based) polyetylen tereftalát, PE = (bio-based) polyetylen, PA = (bio-based) polyamidy, PLA = polylaktid, PBS = polybutylen sukcinát, PBAT = polybutylen adipát tereftalát, PHA = polyhydroxyalkanoáty

Škroby různého původu se mohou poněkud lišit svým složením a vlastnostmi^{2,3}; níže diskutované materiály z naší laboratoře jsou založeny na jednom z nejběžnějších typů – pšeničném škrobu typu A. Škrob je klíčová složka lidské potravy, v níž slouží jako zdroj energie³.

Po extrakci z rostlin získáme tzv. nativní, *práškový škrob* sestávající ze škrobových zrn, který má řadu aplikací díky kombinaci příznivých vlastností, jako je poměrně dobrá dostupnost z obnovitelných zdrojů a s ní související nízká cena, biodegradovatelnost, nebo i snadná chemická modifikovatelnost⁴. Ovšem pokud chceme škrob využít jako termoplastický materiál (např. ve směsích s dalšími polymery), musíme ho smísit s nízkomolekulárními látkami a za zvýšené teploty plastifikovat⁵, neboli převést na *termoplastifikovaný škrob* (thermoplasticized starch = TPS). Práškový škrob, jeho vlastnosti i aplikace byly již v české odborné literatuře popsány^{2,3}. Tato práce se zaměřuje na termoplastifikovaný škrob. Po velmi stručném popisu struktury práškového škrobu se podrobněji zabýváme popisem plastifikace a uvádíme i náš vlastní, nedávno vyvinutý reprodukovatelný způsob přípravy vysoce homogenního TPS⁶, který je vhodný pro technické i medicínské aplikace. Ve druhé části této práce stručně shrnujeme aplikace škrobu a opět uvádíme i naše výsledky, týkající se polymerních směsí na bázi TPS pro řízení uvolňování antibiotik⁷.

2. Molekulární a nadmolekulární struktura škrobu

Z hlediska molekulární struktury jsou všechny druhy škrobu polysacharidy, přesněji homoglykany (tvořené pouze glukosovými jednotkami). Hlavními složkami škrobu jsou dva α -D-glukany: převážně lineární amylosa (která ovšem může mít jistá rozvětvení⁸), obsahující α -(1→4) glykosidové vazby (molární hmotnost $M \sim 10^5$ – 10^6 g mol⁻¹) a značně rozvětvený amylopektin obsahující jak α -(1→4) vazby, tak i α -(1→6) vazby, které tvoří místa větvení ($M \sim 10^7$ – 10^8 g mol⁻¹). Obě hlavní složky mají neobvykle vysokou molární hmotnost, která se u běžných syntetických polymerů vyskytuje jen vzácně (např. ultravysokomoleku-

lární polyethylen má molární hmotnost srovnatelnou s amylosou, ale nižší než amylopektin). Škrobová zrna obsahují i menší množství dalších složek, zejména lipidů a proteinů^{2,5}.

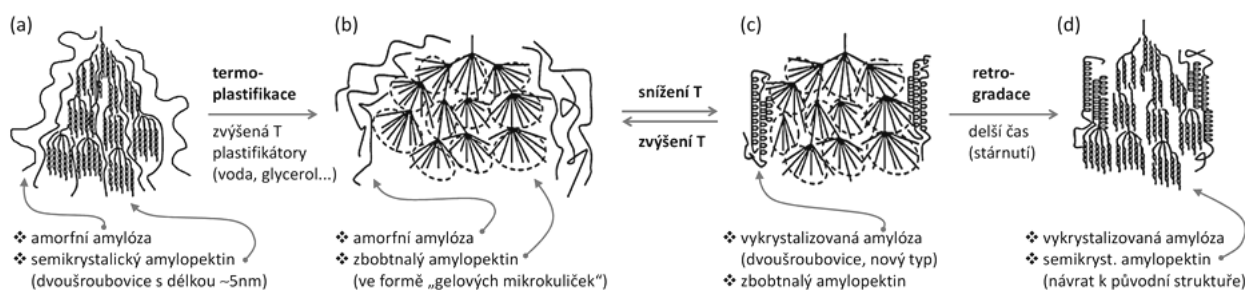
Z hlediska nadmolekulární struktury je škrob semikrystalický polymer (krystalinita 20–45 %), ovšem jeho struktura je dosti složitá. V nativním škrobu jsou lineární amylosové řetězce amorfni, zatímco rozvětvené amylopektinové řetězce vytvářejí částečně krystalickou strukturu sestávající z orientovaných dvoušroubovic o délce kolem 5 nm (obr. 2a; cit.⁹). Situace ohledně nadmolekulární struktury se ještě dále komplikuje při termoplastifikaci škrobu (obr. 2b–2d), kterou popisujeme v následující sekci. Menší odlišnosti v rámci molekulární i nadmolekulární struktury různých typů škrobu mají zřejmě za následek i různé velikosti a tvary škrobových zrn¹⁰.

3. Plastifikace škrobu

3.1. Teoretická část

Jak bylo popsáno výše, nativní škrob je semikrystalický prášek, jehož polymerní řetězce mají ve srovnání s běžnými syntetickými polymery vyšší molární hmotnost a navíc se uspořádávají do složitějších nadmolekulárních struktur. Nativní škrob netaje – před dosažením teploty tání krystalické fáze dojde k degradaci. Nejedná se tudíž o standardní termoplastický polymer⁵. Nicméně smísením s vhodnými nízkomolekulárními látkami (zejména s vodou, která může být kombinována nebo zcela nahrazena glycerolem, kyselinou citronovou, močovinou a dalšími nízkomolekulárními látkami schopnými vytvářet vodíkové můstky) za zvýšené teploty (typicky 60–120 °C) lze nativní práškový škrob plastifikovat a tím převést na termoplastifikovaný škrob (TPS), který už vykazuje vlastnosti termoplastů, jako jsou např. polyolefiny^{5,11}.

Termoplastifikace škrobu (někdy též mazování či želatizace = gelatinization) je složitý proces, během kterého (a také bezprostředně po něm) dochází k rozsáhlým změnám jeho struktury i vlastností (obr. 2; cit.⁹). V prvním kroku dosáhneme smísením s vodou (nebo i jinou vhodnou



Obr. 2. Schématické znázornění strukturních změn při termoplastifikaci škrobu a po ní. Překresleno podle cit.⁹

nízkomolekulární látkou, např. glycerolem) za zvýšené teploty nabobtnání a rozrušení struktury amylopektinových řetězců (obr. 2a → 2b). Ve druhém, bezprostředně následujícím kroku, musí dojít k ochlazení právě vzniklého TPS, při kterém zčásti vykristalizují dříve amorfni řetězce amylosy (obr. 2b → 2c). Ve třetím, dlouhodobějším kroku dochází k částečné ztrátě vody a přeuspořádání molekul amylopektinu do původních krystalických struktur, přičemž ovšem ve struktuře zbydou dvojšroubovice amylosy z předchozího kroku – tento finální proces se často nazývá retrogradace a dochází k němu zvláště při stárnutí ve vlhku^{5,12,13} (obr. 2c → 2d).

Většina aplikací vyžaduje TPS jako homogenní materiál s minimem neplastifikovaných zrn nebo jejich částí^{4,14}. V technických aplikacích je homogenita TPS důležitou podmínkou při mísení s dalšími polymery a/nebo plnivými (viz dále kap. 3.2.), zatímco v medicínálních aplikacích je homogenita TPS naprosto nezbytná pro dosažení reprodukovatelných výsledků, např. při řízeném uvolňování antibiotik (viz dále kap. 4.3.). Destrukce semikrystalických zrn byla intenzivně zkoumána^{15–20}. Ukázalo se, že daný proces závisí na mnoha faktorech: především na podmínkách termoplastifikace (koncentrace nízkomolekulárních plastifikátorů, intenzita míchání^{9,15,19,20}), dále na použitém plastifikátoru (voda, glycerol aj.^{17,18}), ale i na zdroji škrobu (cereální, hlízový aj.), typu škrobových zrn (A, B, C)^{2,4,10} či typu krystalinity škrobu (která se shodou okolností také často označuje písmeny A, B, C)^{2,21}.

Pokud jde o podmínky termoplastifikace, z hlediska systematického rozdělení procesů je vhodné uvažovat dvě základní kritéria⁹: za prvé podle koncentrace nízkomolekulárních plastifikátorů (zejména vody; odtud termín moisture content = MC) rozlišujeme plastifikaci při nízkém a vysokém MC (low-MC a high-MC gelatinization) a za druhé podle intenzity míchání rozlišujeme plastifikaci při nulových, nižších nebo vyšších střížných silách (shearless, low-shear a high-shear stress gelatinization). Ve většině dosavadních prací byla používána jednokroková metoda termoplastifikace a to buď (i) mísení ve vodném prostředí (solution casting = SC; tj. obecně vyšší MC, nižší střížné síly; cit.^{22–28}) nebo (ii) mísení v tavenině (melt-mixing = MM; tj. obecně nižší MC, vyšší střížné síly; cit.^{29,30}). Autoři většinou dospěli k makroskopicky homogennímu TPS, ale z mikroskopického hlediska zpravidla nebyla homogenita materiálu dokonalá, což potvrdily i naše výsledky diskutované v následující kapitole.

3.2. Výsledky z ÚMCH: reprodukovatelná příprava vysoce homogenního TPS

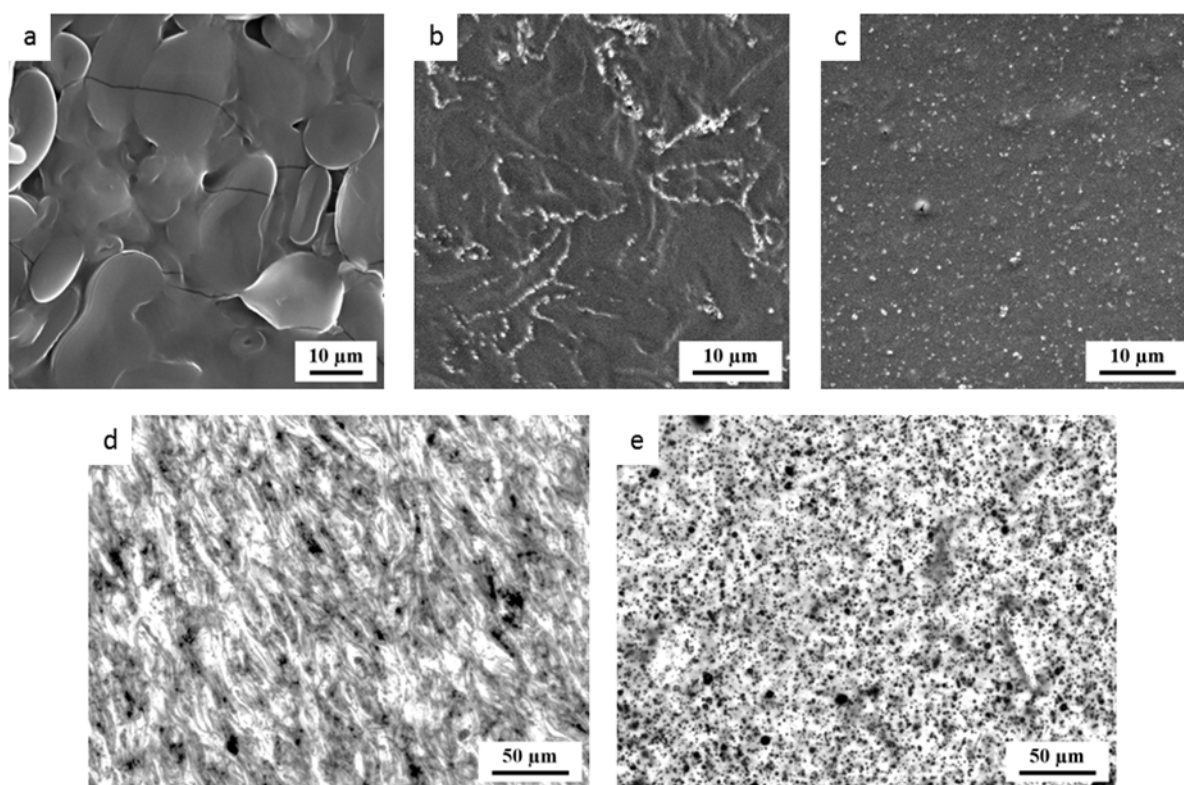
Hledáním jednoduché, spolehlivé a reprodukovatelné metody přípravy vysoce homogenního termoplastifikovaného škrobu jsme se zabývali i na Ústavu makromolekulární chemie (dále ÚMCH). V naší práci⁶ jsme ukázali, že nejlepších výsledků lze dosáhnout dvoukrokovým postupem, při kterém kombinujeme mísení ve vodném prostředí (SC) a následně mísení v tavenině (MM). Pokud použijeme pouze MM, dostáváme makroskopicky homogenní

materiál, ale pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) lomových ploch lze ukázat, že takto připravený TPS vždy ve větší či menší míře obsahuje oblasti s neplastifikovanými zrny (obr. 3a), které se nepodařilo zcela eliminovat ani změnou podmínek mísení (teplota, otáčky, opakované mísení aj.), ani změnou či kombinováním plastifikátorů (voda, glycerol aj.). Pokud použijeme pouze SC, lze sice dosáhnout homogenní struktury, v níž nejsou neplastifikovaná zrna patrná, ale přidané plnivo (v našem případě mikročástice TiO₂) má tendenci se hromadit mezi zbotnalými plastifikovanými zrny a téměř neproniká dovnitř (obr. 3b a 3d). Hlavním přínosem našich experimentů⁶ bylo zjištění, že dokonale homogenní TPS lze spolehlivě a reprodukovatelně připravit vhodnou kombinací obou postupů, tj. (SC+MM): v prvním kroku (SC) škrobová zrna v nadbytku vody dokonale zbotnají (takže nezůstanou oblasti neúplně plastifikovaných zrn, které jsou typické pro mísení v tavenině), a v následujícím kroku (MM) se rozruší hranice mezi zbotnalými zrny, což se projeví mj. velmi dobrou a rovnoměrnou distribucí plniv (srovnej obr. 3b vs. 3c a 3d vs. 3e). Technické detaily (nalezené optimální podmínky SC a MM pro dokonalou termoplastifikaci) a podrobnější charakterizaci morfologie a vlastností výsledných produktů (TPS a jeho kompozitů s mikro- a nanočásticemi na bázi TiO₂) lze dohledat přímo v původní práci⁶.

4. Využití termoplastifikovaného škrobu

4.1. Technické aplikace

Zhruba od devadesátých let minulého století je v ohnisku zájmu všech odvětví průmyslu adaptovat takové technologie, které v co nejmenší míře poškozují životní prostředí. V oblasti průmyslu plastů se zmíněný trend projevil zvýšeným zájmem o přírodní biodegradovatelné polymery, z nichž nejvíce využívaný je škrob (často v termoplastifikované formě) a jeho směsi (obr. 1). V zemědělství se kupříkladu rozšířilo využívání mulčovací biodegradovatelných fólií, kde se hojně využívá TPS díky své nízké ceně³¹. Zajímavé je využití TPS fólie plastifikované močovinou, která v průběhu degradace slouží jako hnojivo³². Rozsáhlé je též využití škrobu i TPS v oblasti obalové techniky, kde řada prací popisuje environmentálně přijatelné obaly³³, obaly s antimikrobiálními vlastnostmi³⁴ nebo TPS kompozity s vhodnými nanoplňivy^{23,35,36}. Velmi významnou aplikační oblastí je potravinářský průmysl, protože škrob je jednou z hlavních složek stravy, mj. jako klíčová část mouky. Škrob se v potravinářství využívá jak v neplastifikované formě, zejména pro úpravu funkčních vlastností potravin, jako je zahušťování či úprava textury^{3,11}, tak ve formě tepelně modifikovaného škrobu (pre-gelatinized starch), který bývá složkou tzv. instantních potravin (instantní polévky, omáčky aj.)³⁷. Tématika škrobů v potravinářství je tak rozsáhlá, že zde uvedeme již jen dva nedávné souborné články^{26,38}. Z dalších významnějších aplikací škrobu (zpravidla v ne-



Obr. 3. Morfologie termoplastického škrobu (TPS) a jeho kompozitu s 3 % TiO_2 mikročástic (TPS/TiO_2), připraveného pomocí mísení v tavenině (MM), mísení ve vodném prostředí (SC) a kombinací obou zmíněných metod (SC+MM). (a–c) SEM mikrografie lomových ploch připravených v kapalném dusíku: (a) čistý TPS připravený pomocí MM, (b) TPS/TiO_2 připravený pomocí SC a (c) TPS/TiO_2 připravený pomocí SC+MM. (d–e) LM mikrografie tenkých řezů: (d) TPS/TiO_2 připravený pomocí SC a (e) TPS/TiO_2 připravený pomocí SC+MM. (SEM = rastrovací elektronová mikroskopie, zobrazování pomocí sekundárních elektronů; LM = světelná mikroskopie, prošlé světlo)

plastifikované, ale často i v plastifikované formě) lze jmenovat kupříkladu textilní průmysl (úprava tkanin³⁹), papírenství⁴⁰, kosmetiku a hygienu (dětské pleny, hygienické vložky⁴¹), farmaceutický průmysl (škrob jako plnivo, pojivo či rozvolňovač³) a dokonce i těžební průmysl⁴⁰. Pro TPS můžeme ještě zmínit využití jeho adhezivních a lepicích účinků⁴², nebo i méně obvyklé využití v oblasti optoelektroniky a ohebných displejů²⁵ a dokonce i v laserové technice, kde použití škrobu může v určitých systémech zvýšit fotostabilitu laserové emise⁴³.

4.2. Medicinální aplikace

Škrob je považován za velmi perspektivní materiál pro biomedicínální aplikace, což dokládá neobvykle vysoké množství publikací, ze kterých zde vybíráme kvůli stručnosti jen menší část – zaměřujeme se zejména na nejnovější práce a/nebo práce reprezentující klíčové výzkumné směry. Velmi aktuální práce²⁸ shrnuje, že TPS pro medicínální účely se využívá v mnoha formách, např. jako hydrogel⁴⁴, porézní mikrokuličky⁴⁵, mikročástice⁴⁶, nanočástice^{47–49}, porézní materiál⁵⁰ nebo nanovlákná získaná pomocí elektrostatického zvlákňování (electrospinning)^{51–54}.

Protože samotný TPS je citlivý vůči vodě, relativně obtížně zpracovatelný kvůli vysoké viskozitě a trpí i horšími mechanickými vlastnostmi, používá se ve všech výše uvedených formách často ve směsích či kompozitech³⁵, velmi často ve směsích s poly(ϵ -kapolaktonem) (PCL)⁵⁵, ale i ve více-složkových směsích zahrnujících např. PCL a poly(mléčnou kyselinu) (PLA)⁴⁷, v kompozitech s neplastifikovaným škrobem či celulosou²⁸, v kompozitech s anorganickými nanoplnivými⁵⁶ nebo i s fluorescenčními nanočásticemi⁴⁹. Kvůli optimalizaci vlastností se často používá modifikovaný škrob, přičemž nejčastějším způsobem modifikace je esterifikace, která mj. snižuje rychlost hydrolyzy a biodegradace^{57–59}. Ve většině biomedicínálních aplikací je ve škrobu dispergováno též léčivo, které se uvolňuje v závislosti na změně určitého stimulu, jako je pH (cit.⁴⁸), zbotnění materiálu⁴⁵, enzymatická reakce⁴⁶ nebo teplota⁴⁴. Významnou roli při rychlosti uvolňování léčiva z některých systémů hraje i morfologie⁵², což se potvrdilo i v naší práci (viz následující sekce). Kromě využití TPS složky jako nosiče léčiva ovšem autoři často uvažují o využití TPS směsí a kompozitů v oblasti tkáňového inženýrství^{50,51,53–55,60,61}.

4.3. Výsledky z ÚMCH: systémy pro řízení uvolňování antibiotik na bázi TPS

Spolehlivou metodu přípravy vysoce homogenního TPS (viz kap. 3.2.) jsme na ÚMCH začali vyvíjet zejména kvůli potenciálním medicínám aplikacím. Ukázalo se, že dvoukroková metoda přípravy umožňuje nejen homogenní dispergaci anorganických plniv (jak je ukázáno na obr. 3c a 3e a doloženo v naší práci⁶), ale i velmi rovnoměrné smísení škrobu s vybranými typy antibiotik (ATB), která ovšem musí být odolná vůči vyšším teplotám používaným při dvoukrokové modifikaci (SC+MM; popis v kap. 3.2., max. teploty zpracování ~120 °C). Mezi často používaná a přitom dostatečně tepelně odolná ATB patří zejména cykliny (např. tetracyklin), aminoglykosidická antibiotika (např. gentamicin) a glykopeptidová antibiotika (např. vankomycin). V prvním kroku (SC) dojde k promísení škrobu a vodného roztoku ATB a ve druhém kroku (MM) dojde k finální homogenizaci systému. Rychlost uvolňování antibiotika můžeme v širokém rozmezí řídit tím, že smísíme TPS s dalším, pomaleji biodegradovatelným polymerem poly(ϵ -kapolaktonem) (PCL). Nejvyšší rychlosti uvolnění ATB, řádově hodiny až jednotky dní, dosáhneme pro systémy s vyšším obsahem TPS (taková rychlost je žádoucí zejména při silných lokálních infekcích jako je osteomyelitida). Při stoupajícím podílu PCL se rychlost uvolňování antibiotika postupně snižuje až na týdny a měsíce. Výše uvedené poznatky se staly základem českého patentu⁷ (řízení související s mezinárodní přihláškou vynálezu právě probíhá).

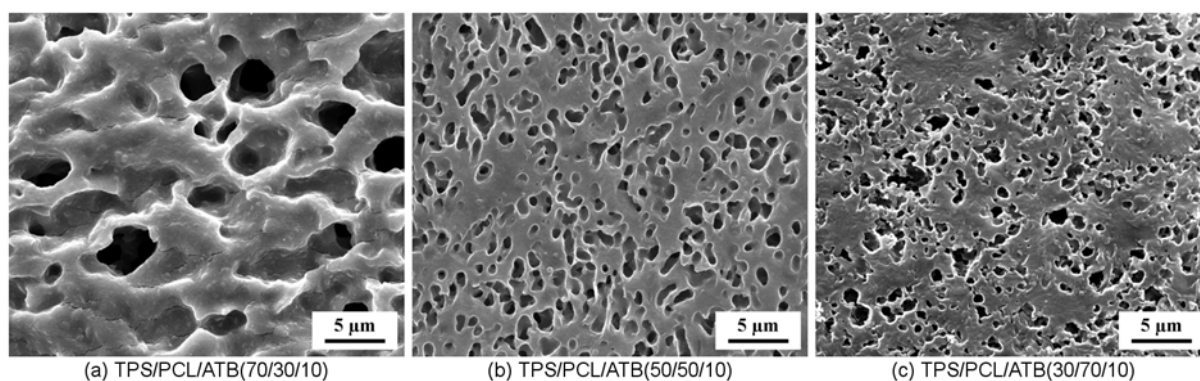
Fázová struktura připravených systémů TPS/PCL/ATB je ukázána na SEM mikrofotografiích (obr. 4). V závislosti na složení (a do jisté míry i změnou podmínek mísení v tavenině) dokážeme řídit strukturu směsi, přičemž škrobová složka (která byla při přípravě vzorků odleptána, takže při zobrazení pomocí sekundárních elektro-

nů v SEM se projeví jako díry na zobrazené ploše) postupně mění svoji morfologii z kontinuální (obr. 4a) na částečně kontinuální (obr. 4b) a částicovou neboli diskrétní (obr. 4c). Pomocí UV/Vis spektroskopie jsme prokázali, že se snižováním kontinuity škrobové fáze drasticky klesá rychlost uvolňování ATB. Podrobnější SEM experimenty kombinující zobrazování (SE a BSE imaging) a mikroprvkovou analýzu (EDX analysis) poskytly důkaz, že v případě částečně kontinuální nebo diskrétní morfologie škrobové fáze dochází k difuzi ATB přes PCL fázi porušenou zbotnáním škrobu. V tuto chvíli probíhá *in vitro* testování systémů TPS/PCL/ATB ve Fakultní nemocnici v Motole a průběžné výsledky ukazují, že použité ATB (vankomycin) nebylo v průběhu plastifikace porušeno a uchovalo si svoji antibakteriální aktivitu.

Systémy PCL/TPS/ATB se zdají být velmi perspektivními materiály pro léčbu silných lokálních infekcí v oblasti skeletu, jejichž typickým zástupcem je osteomyelitida. Ve srovnání s běžně používanými materiály pro danou aplikaci (kostní cement a fibrinové pěny s přídavkem ATB) vykazují lepší mechanické vlastnosti (lepší tvarovatelnost než kostní cement, větší pevnost než fibrinové pěny) a zejména možnost pomocí jejich morfologické struktury efektivně řídit rychlost uvolňování ATB.

5. Souhrn

Škrob je nejpoužívanější přírodní biodegradovatelný polymer, který je relativně snadno dostupný z obnovitelných zdrojů, neboť se ukládá v zásobních orgánech rostlin ve formě škrobových zrn. Po extrakci z vhodných rostlin získáme tzv. nativní, práškový škrob (prášek sestávající z granulí – resp. zrn škrobu); struktura a vlastnosti práškového škrobu byly již v české literatuře popsány^{2,3}. Tento příspěvek se soustředí na popis přípravy



Obr. 4. SEM mikrofotografie polymerních systémů TPS/PCL/ATB, kde TPS = termoplastifikovaný škrob, PCL = poly(ϵ -kapolakton) a ATB = antibiotikum vankomycin. Vzorky pro SEM byly připraveny řezáním a vyhlazením v kapalném dusíku, po kterém následovalo odleptání škrobové fáze. Mikrofotografie ukazují, jak lze složením řídit morfologii, přičemž struktura TPS fáze se mění z kontinuální (a), přes částečně kontinuální (b) až na diskrétní (c); SEM zde označuje rastrovací elektronovou mikroskopii, zobrazování v režimu sekundárních elektronů

a aplikací termoplastifikovaného škrobu (TPS), který na rozdíl od práškového škrobu (který se při vyšších teplotách rozkládá) vykazuje vlastnosti běžných termoplastických polymerů. Kromě stručného přehledu literatury uvádíme i naše vlastní nedávno publikované výsledky, které se týkají spolehlivého a reprodukovatelného způsobu přípravy vysoce homogenního TPS (kap. 3.2.) a jeho následného využití v systémech pro řízené uvolňování antibiotik (kap. 4.3.).

Vypracováno s podporou MŠMT ČR, Národní program udržitelnosti I (NPU I), projekt POLYMAT LO1507.

LITERATURA

1. *European Bioplastics*. <http://www.europeanbioplastics.org/bioplastics/materials/>, staženo 27. března 2018.
2. Šárka E., Bubník Z.: *Chem. Listy* 104, 318 (2010).
3. Šárka E., Smrčková P., Seilerová L.: *Chem. Listy* 107, 929 (2013).
4. Bertolini A. C.: *Starches: Characterization, Properties, and Applications*. Taylor and Francis Group, Boca Raton 2010.
5. Nafchi A. M., Moradpour M., Saeidi M., Alias A. K.: *Starch/Stärke* 65, 61 (2013).
6. Ostafinska A., Mikesova J., Krejčíková S., Nevoralova M., Sturcova A., Zhigunov A., Michalkova D., Slouf M.: *Int. J. Biol. Macromol.* 101, 273 (2017).
7. Šlouf M., Kruliš Z., Ostafinska A., Nevoralová M., Krejčíková S., Horák P., Pokorný D., Jahoda D., Fulín P.: CZ 307056 B6.
8. Nada S. S., Zou W., Li C., Gilbert R. G.: *Anal. Bioanal. Chem.* 409, 6813 (2017).
9. Liu H., Xie F., Yu L., Chm L., Li L.: *Prog. Polym. Sci.* 34, 1348 (2009).
10. Ao Z., Jane J. L.: *Carbohydr. Polym.* 67, 46 (2007).
11. Šárka E., Dvořáček V.: *J. Food Eng.* 206, 77 (2017).
12. Soest J. J. G., Hulleman S. H. D., Wit de D.: *Ind. Crops. Prod.* 5, 11 (1996).
13. Smits A. L. M., Ruhnau F. C., Vliegthart J. F. G., Soest U., Soest J. J. G.: *Starch/Stärke* 50, 478 (1998).
14. Visakh P. M., Mathew. A. P., Oksman K., Thomas S., v knize: *Polysaccharide Building Blocks: A Sustainable Approach to the Development of Renewable Biomaterials*, (Habibi Y., Lucia L. A., ed.), str. 287. J. Wiley, New Jersey 2012.
15. Aichholzer W., Fritz H.-G.: *Starch/Stärke* 50, 77 (1998).
16. Huang M., Yu J., Ma X.: *Polym. Degrad. Stabil.* 90, 501 (2005).
17. Pushpadass H., Marx D. B., Hanna M. A.: *Starch/Stärke* 60, 527 (2008).
18. Dai H., Chang P., Yu J., Ma X.: *Starch/Stärke* 60, 676 (2008).
19. Li G., Sarazin P., Favis B. D.: *Macromol. Chem. Phys.* 209, 991 (2008).
20. Xie F., Halley P. J., Averous L.: *Prog. Polym. Sci.* 37, 595 (2012).
21. Buleon A., Gallant D. J., Bouchet B., Mouille G., D'Hulst C., Kossmann J., Ball S.: *Plant Physiol.* 115, 949 (1997).
22. Campos A., Senta Neto A. R., Rodrigues V. B., Luchesi B. R., Moreira F. K. V., Correa A. C., Mattoso L. H. C., Marconcini J. M.: *Carbohydr. Polym.* 175, 330 (2017).
23. Dufresne A., Castano J.: *Starch/Stärke* 69, 1500307 (2017).
24. Guz L., Candal R., Goyanes S.: *Carbohydr. Polym.* 157, 1611 (2017).
25. Javanbakht S., Namazi H.: *Carbohydr. Polym.* 176, 220 (2017).
26. Liu S., Li X., Chen L., Li L., Li B., Zhu J.: *Int. J. Biol. Macromol.* 104, 1330 (2017).
27. Pelissari F. M., Andrade-Mahecha M. M., Amaral Sobral P. J., Menegalli F. C.: *J. Colloid Interface Sci.* 505, 154 (2017).
28. Ali A., Xie F., Yu L., Liu H., Meng L., Khalid S., Chen L.: *Compos. Pt. B-Eng.* 133, 122 (2018).
29. Olivato J. B., Marini J., Yamashita F., Pollet E., Grossmann M. V. E., Averous L.: *Mater. Sci. Eng., C* 70, 296302 (2017).
30. Campos-Requena V. H., Rivas B. L., Perez M. A., Figueroa C. R., Figueroa N. E., Sanfuentes E. A.: *Postharvest Biol. Technol.* 129, 29 (2017).
31. Tan Z., Yi Y., Wanf H., Zhou W., Yang Y., Wang C.: *Appl. Sci.* 6, 147 (2016).
32. Rychter P., Kot M., Bajer K., Rogacz D., Šišková A., Kapušniak J.: *Carbohydr. Polym.* 137, 127 (2016).
33. Kuswandi B.: *Environ. Chem. Lett.* 15, 205 (2017).
34. Mlalila N., Hilonga A., Swai H., Devlieghere F., Ragaert P.: *Trends Food Sci. Technol.* 74, 1 (2018).
35. Xie F., Pollet E., Halley P. J., Averous L.: *Prog. Polym. Sci.* 38, 1590 (2013).
36. Kelnar I., Kaprálková L., Brožová L., Hromádková J., Kotek J.: *Ind. Crops Prod.* 46, 186 (2013).
37. Šárka E., v knize: *Přehled tradičních potravinářských výrob: Technologie potravin* (Kadlec P., Melzoch K., Voldřich M., ed.), str. 501, Key Publishing, Ostrava 2012.
38. Zhu F.: *Food Chem.* 229, 329 (2017).
39. Li W., Xu Z., Wang Z., Liu X., Li C., Ruan F.: *Int. J. Adhes. Adhes.* 84, 101 (2018).
40. Kodet J., Babor K.: *Modifikované škroby, dextriny a lepidla*. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1991.
41. Teli M. D., Mallick A.: *J. Polym. Environ.* 26, 1393 (2018).
42. Wang Y., Xiong H., Wang Z., Din Z. U., Chen L.: *Int. J. Biol. Macromol.* 103, 819 (2017).
43. Cyprych K., Sznitko L., Mysliwiec J.: *Org. Electron.* 15, 2218 (2014).
44. Poorgholy N., Massoumi B., Jaymand M.: *Int. J. Biol. Macromol.* 97, 654 (2017).
45. Fontes G. C., Calado V. M. A., Rossi A. M., Rocha-Leao M. H. M.: *Biomed. Res. Int.* 2013, 472626.

46. Balmayor E. R., Tuzlakoglu K., Marques A. P., Azevedo H. S., Reis R. L.: *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **19**, 1617 (2008).
47. Davoodi S., Oliaei E., Davachi S. M., Hejazi I., Seyfi J., Heidari B. S., Ebrahimi H.: *RSC Adv.* **6**, 39870 (2016).
48. Yang J., Fang L., Man L., Zhang S., Liu J., Liang C., Sun Q., Xiong L.: *Carbohydr. Polym.* **173**, 223 (2017).
49. Shi Y., Xu D., Liu M., Fu L., Wan Q., Mao L., Dai Y., Wen Y., Zhang X., Wei Y.: *Mater. Sci. Eng., C* **82**, 204 (2018).
50. Neves M. N., Kouyumdzhev A., Reis R. L.: *Mater. Sci. Eng.* **25**, 195 (2005).
51. Liu G., Gu Z., Hong Y., Cheng L., Li C.: *J. Controlled Release* **252**, 95 (2017).
52. Tang S., Zhao Z., Chen G., Su Y., Lu L., Li B., Liang D., Jin R.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **77**, 594 (2016).
53. Waghmare V. S., Wadke, P. R., Dyawanapelly S., Deshpande A., Jain R., Dandekar P.: *Bioactive Mater.* **3**, 255 (2018).
54. Hemamalini T., Giri Dev V. R.: *Int. J. Biol. Macromol.* **106**, 712 (2018).
55. Ghavimi S. A. A., Ebrahimzadeh M. H., Shokrgozar M. A., Solati-Hashjin M., Osman N. A. A.: *Polym. Test.* **43**, 94 (2015).
56. Schmitt H., Creton N., Prashantha K., Soulestin J., Lacrampe M. F., Krawczak P.: *Polym. Eng. Sci.* **55**, 573 (2015).
57. Rodrigues A., Emeje M.: *Carbohydr. Polym.* **87**, 987 (2012).
58. Masina N., Choonara Y. E., Kumar P., Toit L. C., Govender M., Indermun S., Pillay V.: *Carbohydr. Polym.* **157**, 1226 (2017).
59. Khlestkin V. K., Peltek S. E., Kolchanov N. A.: *Carbohydr. Polym.* **181**, 460 (2018).
60. Mendes S. C., Reis R. L., Bovell, Y. P., Cunha, A. M., van Blitterswijk C. A., de Bruijn J. D.: *Biomaterials* **22**, 2057 (2001).
61. Li X., Ciu R., Sun L., Aifantis K. E., Fan Y., Feng Q., Cui F., Watari F.: *Int. J. Polym. Sci.* **2014**, 13.

S. Krejčíková, A. Ostafinska, and M. Šlouf
(Department of Polymer Morphology, Institute of Macromolecular Chemistry, Czech Academy of Sciences, Prague): Thermoplastic Starch and its Applications

Starch is the most widely used bio-based biodegradable polymer. This contribution briefly reviews basic information about natural starch and focuses on preparation, properties and applications of thermoplasticized starch (TPS). We present a literature review and, in addition, we show our recent results: the reliable and reproducible preparation method yielding highly homogeneous TPS and the TPS-based blends for local controlled release of antibiotics.

Keywords: starch, thermoplasticization, gelatinization, applications, controlled drug release