

Vliv technologické výroby a složení směsi PCL na jejich biodegradaci

Bc. Eva Šubertová

Diplomová práce
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2010/2011

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Eva ŠUBERTOVÁ
Osobní číslo: T090246
Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí

Téma práce: Vliv technologie výroby a složení směsí PCL/škrob
na jejich biodegradaci.

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši se zaměřením na poly(caprolakton) – PCL a jeho směsi. Pozornost věnujte především biodegradaci ve vodném aerobním prostředí.
2. U zadaných vzorků proveďte testy biologické rozložitelnosti v aerobním vodném prostředí za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z městské čistírny odpadních vod. Jako vzorky použijte dvě sady směsí PCL připravené odlišným technologickým postupem a obsahující různé typy škrobů (waxy škrob, gel instant, amarantový škrob, Meritena 100).
3. Naměřená a vypočtená data přehledně zpracujte a dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, Science Direct, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

14. února 2011

Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2011

Ve Zlíně dne 14. února 2011



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu



PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně, 13.5.2011



.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k větší výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

V této práci byl testován vliv technologické výroby a složení směsí PCL a škrobů na jejich biodegradaci ve vodném aerobním prostředí. Směsi PCL – 70 % byly míchány buď s nativními škroby – 30 % (Meritena 100, Waxy, Gel Instant, Amarant) anebo se škroby v plastifikované formě (plastifikační činidlo - glycerin). Byla sledována biodegradace jednotlivých komponent přimíchaných do směsi (škrob, glycerin) a následně rozklad směsí PCL/škrob vyrobených jedno nebo dvou-krokovou technologií. Byl proveden respirometrický a Zahn-Wellensův test za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod v aerobním prostředí. Hodnotícím kritériem biologického rozkladu byl poměr BSK vs. CHSK a u vzorků testovaných modifikovaným Zahn-Wellensovým testem byly provedeny mechanické zkoušky – hodnotily se hodnoty pevnosti v tahu a tažnost při přetržení před a po rozkladu. Změny jednotlivých vzorků byly posouzeny také podle procentuálního hmotnostního úbytku po degradaci v biotickém prostředí a vizuálně. Výsledky naznačují, že technologie výroby má významný vliv na biologický rozklad jednotlivých směsí.

Klíčová slova: poly- ϵ -kaprolakton, škrob, glycerin, biodegradace, aerobní prostředí, biologická spotřeba kyslíku

ABSTRACT

The objective of this thesis is to assess the potential influence of different technological production methods and various compositions of PCL and starch mixtures on their biodegradation in aqueous aerobic environment. The 70% PCL mixtures were prepared using 30% of either native starch (Meritena 100, Waxy, Gel Instant, Amarant) or plasticized starch (the plasticizer used is glycerine). The analyses focused on the biodegradation of individual fractions (starch, glycerine) added to the mixture and consequently the degradation of PCL/starch mixtures produced using either one-step or two-step technologies. The tests performed included respirometric testing methods and the Zahn-Wellens test which used mixed microbial culture of activated sludge from waste water treatment plants in aerobic conditions. The assessment criterion of the biological degradation was the ratio of the biological oxygen demand in comparison to the chemical oxygen demand; those samples which were analysed using modified Zahn-Wellens tests were also subject to mechanical tests – the analysed properties were tensile strength and elongation at rupture before and after the degradation. The changes to individual samples were further assessed visually and by using percental loss in weight methods after the degradation in biotic conditions. The results obtained suggest that the production technology has a major influence on the biological degradation of individual mixtures.

Key words: poly- ϵ -caprolactone (PCL), starch, glycerine, biodegradation, aerobic conditions, biologic oxygen demand

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucí své diplomové práce Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za odborné vedení, pomoc a čas, který mi věnovala v průběhu zpracování diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat pracovníkům Ústavu ochrany životního prostředí za projevenou ochotu a poskytnutí zázemí při práci na této diplomové práci.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné. Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, dne 13.5. 2011


.....

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 DEGRADACE POLYMERŮ	12
1.1 ROZDĚLENÍ PLASTU PODLE MÍRY DEGRADACE	12
1.2 TESTOVÁNÍ BIODEGRADOVATELNOSTU PLASTŮ	15
2 BIODEGRADABILNÍ PLASTY	16
2.1 POLY-E-KAPROLAKTON (PCL)	17
2.2 POUŽÍVANÉ PŘÍSADY	18
2.2.1 Škrob	18
2.2.2 Celulóza	18
2.2.3 Modifikované škroby	18
2.3 BIODERADACE PCL	19
2.3.2 Směsi PCL	21
II PRAKTICKÁ ČÁST	24
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	25
3.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ROZTOKY A PŘÍSTROJE	25
3.2 TESTOVANÉ MATERIÁLY	26
3.3 STANOVENÍ BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI TESTOVANÝCH SMĚSÍ A JEJICH KOMPONENT VE VODNÉM AEROBNÍM PROSTŘEDÍ	28
3.4 METODY STANOVENÍ	31
4 VÝSLEDKY A DISKUZE	35
4.1 STANOVENÍ BIOLOGICKÉ ROZLOŽITELNOSTI JEDNOTLIVÝCH KOMPONENT SMĚSÍ	35
4.2 ZHDNOCENÍ VZORKŮ PCL/ŠKROB – I A II PODLE PROCENTUÁLNÍHO HMOTNOSTNÍHO ÚBYTKU PO DEGRADACI V ABIOTICKÉM PROSTŘEDÍ	37
4.3 BIOLOGICKÝ ROZKLAD SMĚSÍ PCL/ŠKROB – RESPIROMETRICKÝ TEST	39
4.4 BIOLOGICKÝ ROZKLAD SMĚSÍ PCL/ŠKROB - MODIFIKOVANÝ ZAHN- WELLENSŮV TEST	44
4.4.1 Zhodnocení vzorků PCL/škrob – I a II podle procentuálního hmotnostního úbytku po degradaci v biotickém prostředí	45
4.4.2 Zhodnocení vzorků PCL/škrob – I a II podle změny mechanických vlastností po degradaci v biotickém prostředí	49
4.4.3 FTIR analýza PCL směsí se škrobem vystavených biotickým podmínkám	51
ZÁVĚR	53
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	55
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	59
SEZNAM OBRÁZKŮ	61
SEZNAM TABULEK	62
SEZNAM PŘÍLOH	63

ÚVOD

Syntetické „hmoty“ nebo-li plasty byly poprvé vyvinuty v 19. století a stejně jako ve všech materiálových odvětvích, tak i v oblasti polymerů byly technologické postupy zpočátku výsledkem empirie a náhody. Od uvedení plasty na trh celkový objem jejich výroby neustále roste (v roce 2006 byla celosvětová produkce 245 miliónů tun) a tento trend by měl pokračovat až do období kolem roku 2020, kdy se odhaduje, že rychlost nárůstu spotřeby a výroby plastů začne zpomalovat [1]. Velkou roli v oblíbě syntetických polymerů a z nich vyráběných plastů hraje především jejich cena a fyzikálně-mechanické vlastnosti, které lze prakticky přizpůsobit pro velké množství různých výrobních aplikací. Tyto vlastnosti v současné době převažují nad faktorem, že většina výrobků z nejčastěji používaných plastů - polyethylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyethylen tereftalát (PET), polyvinyl chlorid (PVC) skončí na skládkách a při své rezistenci vůči fyzikálním, chemickým a biologickým degradačním procesům tam zůstane mnohem déle, než po jakou dobu je skládka projektována [2].

Syntetické polymery se tak stávají jedním z environmentálních problémů současné průmyslově vyspělé civilizace. Výzvou pro výzkum je proto v dnešní době vývoj biodegradabilních plastů (BDP), které mohou být relativně bez problémů zlikvidovány biologickým rozkladem. Podmínkou biodegradace polymeru je tedy především rozpad jejich řetězce na netoxický, ve vodě rozpustný substrát vhodný pro v prostředí přítomné mikroorganismy. Výrobky z takových materiálů mají oproti konvenčním plastům konečnou dobu životnosti, což výrazně snižuje jejich dopad na životní prostředí. [3]

V rámci této práce byla studována biodegradabilita alifatického polyesteru poly(ϵ -kaprolaktonu) ve směsích s různými typy škrobů za aerobních podmínek. Aby byla možná komercializace takovýchto nových materiálů je nutné optimalizovat technologii výroby a následně ověřit vlastnosti a to především samotného biologického rozkladu [4]. Cílem bylo provedení série experimentů doplňujících výsledky diplomové práce Bc. Ivany Požárové [5] studující biodegradaci v anaerobním prostředí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEGRADACE POLYMERŮ

Degradace polymerů je nevratná změna v chemické struktuře, která způsobí změny vlastností polymerů. Polymery degradují vlivem pěti integrujících mechanismů: fotodegradace, oxidegradace, mechanická a tepelná degradace a biodegradace vlivem mikroorganismů.

Fotodegradace je skupinou fyzikálních procesů uplatňujících se při degradaci plastů se zkrácenou životností. Zdrojem světelného záření majícího vliv na degradaci je sluneční svit. Fotochemické změny probíhají tehdy, pokud je absorbováno světelné záření o určité vlnové délce.

Oxodegradace je další možností degradace materiálu. Degradace materiálu probíhá v předurčeném čase (do určitého rozsahu) pomocí denního světla, zahřátím nebo mechanickým napětím. Oxodegradace navíc utváří fragmenty, které mohou být smáčitelné vodou a v tom případě tedy umožňují hydrolyzu.

Mechanická degradace vzniká působením mechanických vlivů, to je sil jako jsou vibrace nebo nárazy, oděr, tlak a prasknutí, které vedou k významné změně fyzikální struktury materiálu.

Termodegradace je proces, kdy dochází k tepelnému rozkladu polymeru, který je vyvolán účinkem tepelné energie. Probíhá v inertní atmosféře nebo ve vakuu (bez přítomnosti dalších degradačních vlivů). Průběh je charakterizován vznikem těkavých produktů o různém chemickém složení a uhlíkového zbytku, jehož složení je zpravidla nedefinovatelné. V některých případech se získá monomer ve velkém výtěžku (depolymerace) [6].

Biodegradace je charakteristická jako degradace způsobená biologickou aktivitou mikroorganismů a ojediněle také makroorganismy, která vede k výrazné změně struktury materiálu a ke ztrátě některých vlastností (molekulová hmotnost, mechanická pevnost).

1.1 Rozdělení plastu podle míry degradace

Podle Kyrikou I. a Briassoulis D. [7] můžeme plasty rozdělit do skupin v závislosti na tom, jak snadno degradují během své aplikace v určitém prostředí na :

1. plasty nepodléhající degradaci
2. snadno degradující plasty

3. plasty s řízenou degradací (s tzv. naprogramovanou životností)
4. tzv. „Environmentally Degradable Plastics“ (dále jen EDP)

Plasty nepodléhající degradaci

Typickými zástupci jsou komerční plasty jako PE, PVC, PP aj. Degradují minimálně a pokud ano tak pouze do určitého stupně což se projeví obvykle jen ztrátou užitných vlastností, zůstávají tak mnoho let nedotčeny a neporušeny. Odolnost materiálu je dána především chemickou strukturou, odolností vůči vodě a mikroorganismům, které ho napadají jen v nepatrné míře [7].

Snadno degradující plasty

Jakmile je doba použití těchto plastů u konce, začnou pozvolna degradovat. Označují se jako „sebedestrukční“. Degradace těchto materiálů je pozvolná a není možno ji plně kontrolovat. Načasování je sice možné předurčit, nicméně pouze odhadem. Takový materiál, který ztratí své vlastnosti potřebné k aplikaci se snadno rozpadne a může být degradován mikroorganismy. Pokud není asimilován bakteriemi nebo jinými mikrobiálními populacemi jeho fragmenty začínají znečišťovat životní prostředí. V případě, že jsou fragmenty polymeru biodegradovány, neškodí životnímu prostředí [7].

Plasty s řízenou degradací (tzv. naprogramovanou životností)

Od plastů s řízenou životností se požaduje, aby v době užívání měly dobré technologicko-uživatelské vlastnosti bez jakéhokoliv zhoršení, a následně se v přesně danou dobu začaly degradovat. Cílem je dosáhnout toho, aby „naprogramovaný“ plast začal degradovat v předurčeném termínu za jistých specifických podmínek v závislosti na tom, kde je aplikován a jaký požadavek je kladen na jeho životnost. Rozdíl mezi plasty s řízenou degradací a s předchozí skupinou „snadno degradujících plastů“ je ve stupni kontroly (načasování a přesnosti) a dále pak je požadavek takový, aby degradace nastala ihned po ukončení aplikace a její rychlost byla mnohonásobně větší než v předchozím případě. Degradace by měla být náhlá a rychlá: Dále se požaduje, aby případná biodegradace proběhla bez jakéhokoliv ohrožení životního prostředí a aby po tomto procesu nezůstaly žádné zbytky materiálu, protože ten by se následně mohl hromadit v půdě [7].

„Environmentally Degradable Plastics“ (EDP)

Plasty s označením jako „biodegradabilní“ jsou buď plně biodegradabilní (např. polyvinylalkohol, kys. polyhydroxymáselná aj.) a nebo částečně biodegradabilní kdy k rozkladu

dochází teprve po předchozí abiotické degradaci např. působením UV záření, tepla aj. (typickým zástupcem této skupiny je polyethylen obsahující prooxidanty). Tyto různé skupiny byly některými autory seskupeny do širší kategorie s označením „Environmentally degradable plastics“. Tuto kategorii plastů můžeme definovat jako širokou škálu přírodních i syntetických plastů, které mohou podléhat chemickým změnám vlivem faktorů prostředí, ve kterém se nachází. Za chemickou změnou musí následovat kompletní mikrobiologická asimilace a konečnými produkty jsou CO_2 a voda.

EDP zahrnuje fázi desintegrace (rozpad) a mineralizace. Desintegrace je zahájena ztrátou mechanických vlastností materiálu tzn. křehnutí, fragmentace nebo změna zbarvení. Během druhé fáze dojde k úplné konverzi fragmentů materiálu následně přechází na CO_2 , biomasu a vodu (aerobní podmínky) a nebo CH_4 , CO_2 a biomasu (anaerobní podmínky). Tento proces by měl proběhnout co nejrychleji a kompletně, protože nesmí dojít k hromadění materiálu v environmentu. Druhá fáze je obtížně kontrolovatelná a její průběh je závislý na mnoha faktorech.

EDP se mohou vyrábět z obnovitelných a neobnovitelných zdrojů. Z obnovitelných jsou vyráběny např. estery škrobu, hydrolyzáty, škrob, celulóza, viskóza, acetát celulózy, kyselina polymléčná a polyhydroxyalkanoáty, z neobnovitelných jsou to směsi biodegradabilních polyesterů se škrobem.

EDP jsou používány i jako kompozity nebo směsi, ve kterých jsou dva nebo více materiálů splňujících požadavek biodegradace. Jsou kombinovány takovým způsobem, aby byla jejich výroba optimální a vyhovující aplikaci [7].

Podle normy ISO 14855 je biodegradabilní plast takový, který ve vhodném prostředí splní stanovené podmínky *a* nebo *b* v průběhu 6 měsíců [8].

Biodegradabilní plast je takový, který se ve vhodném prostředí v průběhu 6 měsíců:

- a) biologicky degraduje tak, že ztratí nejméně 90% svojí původní hmotnosti, nebo
- b) biologicky degraduje na úroveň minimálně 90% degradace referenčního materiálu za předpokladu, že referenční materiál degradoval na 70%. Za referenční materiál se považuje např. celulóza.

V případě, že materiál obsahuje více jako 5% nebiodegradovatelných přísad, nemůže být považován za biodegradabilní.

1.2 Testování biodegradovatelnosti plastů

Je známá celá řada testů stanovení biologické rozložitelnosti v závislosti na podmínkách, za kterých dochází k biodegradaci polymerních materiálů. Biodegradaci rozdělujeme na:

1. aerobní (za přístupu vzduchu),
2. anaerobní (bez přístupu vzduchu),
3. biodegradace v půdě,
4. biodegradace ve vodě (mořské nebo sladké)
5. biodegradace na skládce odpadů,
6. biodegradace v kompostu.

Jednotlivé testy se liší jednak v experimentálním uspořádání tj. způsobu vystavení testovaného vzorku biologickému prostředí a také způsobem vyhodnocení stupně rozložitelnosti materiálu vlivem aplikovaného biologického prostředí.

Schéma uspořádání testu pro stanovení biologické rozložitelnosti je v principu pro všechny metody stejná. Testovaný vzorek se umístí spolu s příslušným médiem (půda, voda) a aktivovaným mikroorganismem do uzavřené nádoby, která je opatřena vhodným měřicím zařízením pro výstupní veličiny. Jako výsledek zkoušky se obvykle udává křivka biodegradace, která znázorňuje závislost stupně přeměny organicky vázaného uhlíku v původním vzorku v závislosti na době zkoušení.

2 BIODEGRADABILNÍ PLASTY

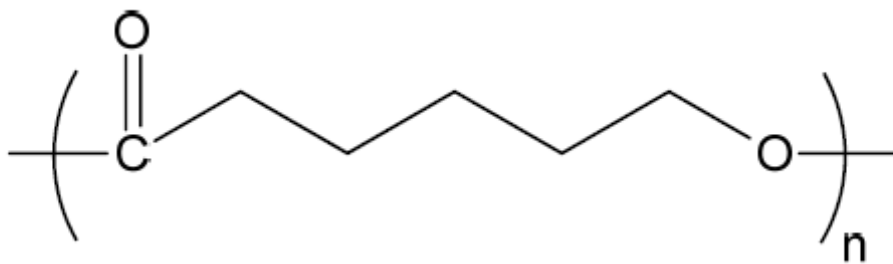
Mezi známé biologicky rozložitelné polymery patří např. poly- β -hydroxymáselná (PHB), je to termoplastický polyester produkovaný mikroorganismy např. *Alcaligenes eutrophus* nebo *Bacillus megaterium*. Je to netoxický, ve vodě rozpustný polymer, relativně odolný vůči hydrolyze, odolává UV záření, ale jen málo kyselinám a zásadám. Řadí se mezi biokompatibilní polymery a lze ho využít v medicíně (implantáty, chirurgické nitě) a ve farmacii. Uplatnění našel i jako obalový materiál. Problém rozšíření aplikace je rychlá termická degradace v blízkosti teploty tání, fyzikální stárnutí a vysoká cena. Jednou z možností jak zlepšit jeho fyzikálně-chemické vlastnosti je modifikace např. začlenění ϵ -kaprolaktonových jednotek do struktury řetězců PHB [9]. Mezi syntetické biologicky rozložitelné polymery patří i polyvinylalkohol (PVA), jedná se o vodou rozpustný polymer, který se připravuje hydrolyzou nebo alkoholýzou acetátových skupin polyvinylacetátu (PVAc) na hydroxylové skupiny. Jestliže hydrolyza PVAc neproběhne úplně, dojde ke vzniku kopolymerů PVA/PVAc. Tyto materiály jsou charakteristické dobrými fyzikálně-mechanickými a chemickými vlastnostmi (rozdílnou biodegradabilitou). PVA patří mezi nejrychlejší biodegradovatelné vinylové polymery. Počáteční krok biodegradace je způsoben enzymatickou oxidací sekundárních alkoholových skupin PVA na ketony [9]. Dalším biologicky rozložitelným polymerem je také pak kyselina polymléčná (PLA), která je snadno dostupná jako produkt fermentace prakticky jakékoliv zelené hmoty. Její polykondenzací pak vzniká biodegradabilní plast. Komerčně se PLA vyrábí většinou jako kopolymer dvou isomerních monomerů – kyseliny mléčné s minoritním podílem (40%) kyseliny D-mléčné. Tím se dosáhne optimálních mechanických vlastností, které jsou nezbytné pro následné praktické využití [10].

V současné době patří mezi komerčně rozšířené biodegradovatelné plasty PCL, díky své lehké zpracovatelnosti důsledkem nízké teploty tání, netoxicitě a v neposlední řadě také díky biokompatibilním vlastnostem využívaným především v medicíně.

2.1 Poly-ε-kaprolakton (PCL)

Poly-ε-kaprolakton je biodegradabilní polyester s nízkou teplotou tání (okolo 60°C) a teplotou skleného přechodu přibližně -60°C. Je částečně krystalický se stupněm krystalinity okolo 50 % [11]. Jeho nízká teplotní stabilita je pravděpodobně největší nevýhodou. Je rezistentní vůči vodě, rozpouštědlům, olejům i chloru.

Řadí se do skupiny alifatických polyesterů z obnovitelných zdrojů, které jsou hydrolyzovatelné díky heteroatomu kyslíku v uhlíkatém řetězci makromolekuly [12,13]. Vyrábí se katalytickou polymerizací s otevřením kruhu, přičemž monomer (obr.1.) – ε-kaprolakton – se získává z produktů zpracování ropy.



Obr. 1: Monomerní jednotka poly-ε-kaprolaktonu

Díky pěti –CH₂– skupinám v základním řetězci se rozkládá ze všech alifatických polyesterů za mezofilních podmínek nejpomaleji.[14].

Pevnost PCL dosahuje hodnoty 20 až 40 MPa. Vykazuje výborné hodnoty prodloužení při přetrhnutí (až 700%). Výhodou je lehká zpracovatelnost v důsledku nízké teploty tání.

Poly-ε-kaprolakton byl již v roce 1986 využíván pro svou degradabilitu působením mikroorganismů zejména v oblasti obalových materiálů a také jako změkčovadlo pro polyvinylchlorid (PVC) [15]. Postupně získal značnou pozornost jako implantovaný materiál, jelikož je degradován i hydrolýzou za fyziologických podmínek. Tento netoxický a biokompatibilní materiál je používán pro výrobu nosičů léků, vstřebávacích nití, materiálů k rekonstrukci kostí.

Aby bylo možno rozšířit jeho využití v mnoha dalších aplikacích, byly pro zlepšení mechanických vlastností, zpracovatelnosti popř. i permeability samotný PCL modifikován přísadami různých typů [16].

2.2 Používané přísady

2.2.1 Škrob

Řadí se k nejdůležitějším produktům metabolismu rostlin. Je to makromolekulární látka, která je tvořena ze dvou různých polysacharidů, amylopektinu (cca 80%) a amylozy (20%), které jsou složené z několika tisíců molekul glukózy. Škrob se jako zásobní polysacharid vyskytuje u většiny rostlin, převážně v semenech. Mezi hlavní plodiny poskytující škrob patří brambory, pšenice a kukuřice.

Škrob je využíván jako příměs do biodegradabilních plastů a uplatňuje se i mnoha dalších průmyslových odvětvích. Na trh bývá uváděn přírodní kukuřičný škrob s názvem Meritena 100. Další využívaný škrob s označením Amarant, který se získává z rostliny Amarant, má větší absorpční kapacitu a nižší rozpustnost v porovnání s Meritenou.

Cenu komerčního produktu snižuje použití škrobu ve směsích a zlepšuje tak biodegradabilitu polymerů. Škrob a jeho deriváty mohou být smíchány s různými syntetickými plasty (PVA, PE, PVC) stejně dobře jako s biodegradabilními plasty (PHBV, PCL) [16].

2.2.2 Celulóza

Celulóza má polymerní charakter a je hlavní složkou dřeva. Nachází se v buněčných stěnách a její obsah ve dřevě je nejméně 50%. Vyznačuje se vysokou molekulovou hmotností, krystalinitou a nerozpustností. Rozpustit ji lze jen ve velmi agresivních rozpouštědlech např. N-methylmorfolin-N-oxid.

Používá se jako plnivo do polymerních směsí z důvodu snížení ceny a na zpevňování kompozitních materiálů. Další uplatnění našla jako obalový materiál (lepenky), ovšem nevýhodou je vysoká absorpce vlhkosti a citlivost na teplo.

Příprava směsí celulózy s polyesterem je jedním ze způsobů, jak redukovat cenu výsledného obalového produktu za zlepšení jeho biodegradability [16].

2.2.3 Modifikované škroby

Modifikované škroby jsou vyráběny ze škrobů, jejichž vlastnosti jsou chemickým, biochemickým nebo fyzikálním vlivem přizpůsobeny určitému účelu. Podmínkou je zachování alespoň jedné původní charakteristické vlastnosti škrobu. Modifikace škrobu má za úkol

zvýraznit některé vlastnosti např. schopnost vázat vodu, viskozitu, tvorbu filmu a nebo jinou potlačit a nahradit jí novou.

1. Škroby z geneticky modifikovaných rostlin – obsahují převážně jen molekuly amylopektinu. Získávají se z geneticky modifikovaných odrůd rýže nebo kukuřice. Do této skupiny patří např. škrob Waxy – vysoce viskózní škrob s nízkou gelovatí schopností.
2. Termicky modifikované škroby – vznikají narušením vodíkových můstků mezi škrobovými molekulami. Uplatňují se v potravinářství, textilním a papírenském průmyslu.
3. Nesítované škroby – připravují se reakcí škrobu s vícefunkčními činidly. Nachází uplatnění ve farmaceutickém průmyslu.
4. Oxidované škroby – nejvíce se využívají v papírenském a textilním průmyslu.
5. Substituované škroby – získávají se náhradou vodíku v hydroxylové skupině alkylem nebo acetylem, mají výborné flokulační a sorpční vlastnosti
6. Hydrolyzované (odbourané) škroby – mají zvýšenou rozpustnost a sníženou viskozitu mazu. Získávají se mírnou hydrolýzou škrobu [17].

2.3 Biodegradace PCL

Práce [18] zkoumá biodegradaci v půdě, aktivovaném kalu i chemickou degradaci zchlazeného poly- ϵ -kaprolakton (PCL), pomocí methylaminu, ozářeného gama zářeními. Biodegradace v půdě měla za následek rozložení PCL z 80% na gel a po šesti měsících došlo k 60% váhovému úbytku. Aerobní degradace byla provedena za použití aktivovaného kalu pro PCL ozářeného 160 kGy a vykazovala vyšší rozložitelnost oproti neozářenému vzorku. Chemická degradace byla uskutečněna za použití 40% vodného methylaminu. Výsledkem byl síťovaný PCL (80% gelu), který měl vyšší poměr degradace ve srovnání s nesítovaným PCL. To je dáno tím, že sesítěný PCL měl menší krystaly, které se tvořily v průběhu chlazení a nižší molekulární náboj. Pro půdní test, ve kterém bylo kontrolovatelné množství mikroorganismů, byla degradace nevýznamná. Z toho vyplývá, že biodegradace nastává snadněji u sesítovaného a ozářeného PCL.

Efekt přidavku nízkomolekulárních aditiv (Erucamid (primary amide) Crodamide ER, SiO₂ Cab—O—Sil M5, CaCO₃ Omyacarb 2-GU k PCL ve formě filmů byl popsán v práci [19]. Film PCL s přidanými aditivami a PCL bez aditiv byl vystaven působení kompostu, anaerobnímu kalu z ČOV, houbovité kultuře a chemické hydrolýze (při pH 7 a 10,5) při dvou teplotách (37°C a 50°C). Degradace v rozličných prostředích byla studována změnou molekulové hmotnosti. Redukce molekulové hmotnosti pro většinu vzorků byla pozorována nejrychleji v biotickém prostředí. U kompostovaného PCL byla pozorována 75% degradace, zatímco v anaerobním kalu při teplotě 55°C byl vzorek po padesáti dnech úplně degradován. V anaerobním kalu probíhala degradace při teplotách 37°C a 50°C a byla sledována produkce bioplynu. Z měření vyplývá, že při termofilních podmínkách probíhá degradace PCL rychleji než při mezofilních. Biodegradace byla způsobena *Pullularia pullulans*, které rychleji degradují vzorky s nízkou molekulovou hmotností. Ze studie vyplývá, že degradace v biotickém prostředí probíhá rychleji než v abiotickém prostředí. Filmy PCL s přidanými aditivami vykazují pomalejší degradaci v porovnání s čistým PCL.

Ve studii Kasuya a spol. [20] byl zkoumán rozklad čistého PCL v rozdílných vodních prostředích. Biodegradční testy probíhaly za teploty 25°C po dobu 28 dnů při aerobních podmínkách. Sledovali biologickou spotřebu kyslíku a ztrátu hmotnosti filmů PCL v závislosti na změnách teploty. Během 28 dnů biodegradace PCL dosáhla 80%. Biodegradace se snižovala v následujícím pořadí: mořská voda > sladká voda (řeka) > sladká voda (jezero). Až na sladkou vodu (jezero) byla biodegradace téměř 100%. Výsledky studie ukazují, že PCL je degradabilní mikroorganismy, které se běžně vyskytují ve vodách.

Biodegradace čistého PCL v přítomnosti různých mikroorganismů byla studována v práci Oda a spol. [21] Zjistili, že *Paecilomyces lilacinus* (vláknité, hnilobné houby, dostupné v neobdělávaných půdách, lesích, pastvinách, aktivovaném kalu) má vysoký účinek na degradaci PCL. Biodegradace v průběhu 10 dnů dosáhla 10 %. Podle dostupných vědeckých materiálů může být polymerní materiál PCL degradován širokým okruhem mikroorganismů např., *Micrococcaceae*, *Bacteriaceae*, *Pseudomonadaceae*, *Thiobacteriaceae*, *Arthrobacteriaceae*, *Propionibacteriaceae*, *Penicillium funiculosum*, *Paecilomyces*.

2.3.2 Směsi PCL

Směsi PCL/škrob jsou aerobně biodegradovatelné. Přidáním škrobu snadno narůstá úbytek hmotnosti vzorku v průběhu biodegradace. Vzniklý nárůst biodegradace ukazuje redukcí krystalinity ve směsích PCL, která je způsobena přítomností škrobu [22].

Dostupný, přírodní a cenově nenáročný materiál je směs PCL/lignin. Lignin je přírodní amorfní polymer, který je společně s celulózou jednou z hlavních složek dřeva. Obecně se získává jako vedlejší produkt při výrobě papíru. Směs PCL/lignin, díky své schopnosti degradace, mechanické a tepelné odolnosti, je velmi žádaná jak v oblasti potravin, zdravotnictví tak i zemědělství. Ačkoli lignin silně stabilizuje PCL, proti UV záření odolný není [23].

Směs poly- ϵ -kaprolakton a polyuretanu s rozdílným procentuálním zastoupením byla zhodnocena v práci [24]. Zkouška tahem odhalila, že směs s vyšším obsahem PCL je jen částečně ovlivněna degradací. Směs PCL/ PU (50/50%) v kontaktu s *Pseudomonas lipase* byla o 94% méně degradabilní než čistý PCL.

V práci [25] byla popsána příprava škrobových zrn a jejich úprava pomocí sodné soli trimethylfosfátu (TSTP). Takto upravený škrob byl smíchán s PCL a následně bylo přidáno rozpouštědlo. Připravená směs PCL/škrob se testovala na mechanické, tepelné a morfologické vlastnosti tak, aby byla ukázána vyšší účinnost při přidání škrobu k PCL. Výsledkem bylo, že po přidání škrobu byla pružnost PCL vyšší, materiál se stal ohebnějším, zatímco pevnost v tahu a procento prodloužení se snížily. Biodegradace připraveného vzorku byla zkoumána v různých aerobních prostředích za přítomnosti *Pseudomonas putida*, kalu a kompostu. Biodegradace vzorků prokázala, že *Pseudomonas putida* měla minimální účinek na degradaci v průběhu devadesáti dnů, ovšem pokud byl přítomen aktivovaný kal, bylo možné pozorovat poškození filmů již po sedmi dnech. V prostředí kompostu byla biodegradace dokonce rychlejší a veškerý polymerní film byl degradován na malé fragmenty již do prvních sedmi dnů a po patnácti dnech nebyl žádný vzorek filmu detekován.

V práci [26] byl studován rozklad směsi PCL se třemi rozdílnými druhy kukuřičného škrobu (A_1 – Amidex, A_2 – Amidex 4001, A_3 – Penetrose 18). Rozklad byl sledován na základě hmotnostního úbytku vzorků po ukončení biodegradace. V případě použití čistého PCL byl prokázán úbytek jen o 1,5%. U směsi s obsahem 50% škrobu nebyla pozorována výraznější

degradace. Největšího rozkladu bylo dosaženo u směsi s obsahem 75% škrobu. Tyto vzorky po 48 hodinách biodegradovaly na 75 - 90%.

Práce [27] se zabývala biodegradací směsí PCL ve dvou prostředích: kompost inokulovaný kalem a přírodní mořské vodě. Testy prokázaly, že směs PCL/škrob byla v obou prostředích schopna rychlejší biodegradace (přibližně 5 týdnů) než PCL/CaCO₃, jehož biodegradace trvala 6-7 týdnů.

Studiem degradace PLLA a PCL tělísek v roztoku kyseliny fosforečné se zabývá práce [28] Bylo měřeno pH, změna molekulární hmotnosti a vliv strukturní změny. V závislosti na rozdílných typech tělísek a změnách teploty se projevila i rozdílná schopnost degradace. Degradace PCL probíhala rychleji a snadněji.

V práci [29] byly popsány mechanické vlastnosti, mísitelnost a schopnost degradace směsi složené z kokosového oleje, PCL a protejnů izolovaných ze soji. Bylo pozorováno, že při zvýšené koncentraci kokosového oleje se zvýšila pevnost směsi. Povrchová hydrofilnost a vyšší biodegradabilita se zvýšila přidáním SPI. Přídavek kokosového oleje neměl tak výrazný vliv na biodegradabilitu směsi, sloužil spíše jako pojivo.

Biodegradace směsi PCL a poly-vinylchloridu (PVC) byla studována v práci [30]. Studovaná směs byla smíchána z PCL/PVC v poměru 1:1 a 1:2 w/w. Obě směsi byly vystaveny působení různých druhů mikroorganismů, ovšem jejich aktivita se lišila v závislosti na složení směsi a její morfologii. Výsledkem byla snazší biodegradovatelnost směsi PCL/PVC 1/1.

Práce [31] se zabývá rozkladem směsí polymerů s chitosanem. Chitosan (CS) je přírodní polymer vyrobený z deacetylizací chitinu, nabízí velmi dobré fyzikální, chemické a biologické vlastnosti, které byly studované v různých aplikacích.. Chemickou syntézou je možné vytvořit směsi s polyvinylalkoholem (PVA) nebo s poly - (ethylenglykol) (PEG) a tím částečně eliminovat jeho negativní vlastnosti. Nejvýznamnější bylo testování CS s PCL. Vzniklá směs měla vhodné mechanické vlastnosti s nízkým skelným přechodem a byla biodegradovatelná.

V práci [32] byly vzorky směsi PCL/PGA (kyselina polyglutamová) analyzovány infračervenou spektroskopií, nukleární magnetickou rezonancí a skenovací kalorimetrií. Směs PCL/PGA není zcela kompatibilní a proto jsou mechanické vlastnosti horší než u čistého PCL. Biodegradabilní testy směsi probíhaly v půdním prostředí a výsledky ukázaly, že dané vzorky se rozkládaly po 4 týdnech.

V práci [33] byly provedeny pokusy, které se snažily aplikovat jako plnivo biomasu mořských chaluž *Ulva armoricana*. Studovaná směs vznikla smícháním biomasy s polymery PCL a PHB. Ze směsi byla vyrobena vlákna a byla sledována morfologie, tepelné a mechanické vlastnosti. U vzorků s 50% zastoupením řasy byly stanoveny dobré tepelné a mechanické vlastnosti a bylo možno tyto směsi využít jako plnivo pro přípravu hybridních směsí. Práce [34] popisuje smíchání PCL s ligninem, který je snadno a cenově dostupný. Byly použity 2 druhy ligninu připravené různým technologickým postupem. Mechanické a tahové zkoušky ukázaly, že směsi mají dobré mechanické vlastnosti a je možné z nich získávat materiály pro rozdílné aplikace.

Cíl diplomové práce

Prací zabývající se biologickým rozkladem samotného PCL a jeho směsí s různými typy plniv je v odborné literatuře dostupná celá řada (lignin, celulóza, škrob). Rozklad čistého poly- ϵ -kaprolaktonu (PCL) byl sledován jak v prostředí kompostu tak i ve vodném a půdním prostředí.

Cílem diplomové práce je zhodnocení poly- ϵ -kaprolaktonu (PCL) a jeho směsí se škroby (Meritena 100, Gel Instant, Waxy, Amarant) z hlediska aerobní degradace ve vodném prostředí za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z čistírny komunálních odpadních vod v Malenovicích. Dále následuje srovnání rozdílných výrobních technik směsí PCL a jejich vliv na biodegradaci.

Průběh biologického rozkladu je sledován měřením biologické spotřeby kysíku BSK, úbytkem hmotnosti a provedením tahových zkoušek na konci pokusu. Data získaná měřením jsou zpracována písemně, tabelárně a graficky.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, roztoky a přístroje

Použité chemikálie

Při laboratorních pokusech byly použity chemikálie čistoty p.a. od firmy Lachema a.s., Česká republika a Sigma Aldrich s.r.o.

síran hořečnatý heptahydrát, chlorid vápenatý, chlorid železitý hexahydrát, síran amonný, dihydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan draselný, hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát, kyselina trihydrogenboritá, hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát, síran zinečnatý heptahydrát, síran manganatý tetrahydrát, síran měďnatý pentahydrát, síran kobaltnatý heptahydrát, molybdenan amonný tetrahydrát, kyselina sírová, dichroman draselný, síran rtuťnatý, síran stříbrný, síran diamonno-železnatý

Minerální biomédium

Minerální biomédium bylo připraveno dle předpisů ÚIOŽP. Množství následujících roztoků bylo použito na přípravu 1 litru minerálního biomédia.

- 1 ml $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($22,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$)
- 1 ml CaCl_2 ($27,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$)
- 1 ml $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($0,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$)
- 5 ml $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($10,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$)
- 20 ml fosfátového pufru ($8,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4$; $21,75 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ K}_2\text{HPO}_4$; $44,7 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)
- 1 ml roztoku stopových prvků ($0,75 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$; $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $0,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $0,05 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $0,1813 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $0,05 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1} (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Použité přístroje

Analytické váhy R 180D, Sartorius GmbH, Německo

Analyzátor celkového organického uhlíku TOC-5000A, Shimadzu Corp., Rakousko

Bial BOD 10, JZD agrokombinát Slušovice, ČR

Centrifuga typ MPW-340, Polsko

Elektromagnetická míchačka STIRRER OP-913/3, Maďarsko

Laboratorní pH metr ionoLab Ph735 fy WTW, Německo

Laboratorní sušárna 200UM, Memmert, Německo

Přístroj na tahové zkoušky TENSOMETR 2000, Alpha Technologies

Běžné laboratorní sklo a vybavení

3.2 Testované materiály

V diplomové práci byly testovány směsné vzorky na bázi PCL a škrobu (Meritena 100, Waxy, Gel Instant, Amarant). Příprava testovaných vzorků byla předmětem disertační práce Ing. Petera Bugaje na Slovenské technické univerzitě v Bratislavě, Fakultě chemické a potravinářské technologie. V rámci jeho práce byly připraveny 2 série vzorků jejichž složení je uvedeno v Tab. 1.

Série I.: Směsné vzorky obsahující nativní formu škrobů (PCL/M100 – I, PCL/Waxy – I, PCL/G. Inst. – I, PCL/Amarant – I) byly připraveny za tepla smícháním daného škrobu s PCL v dvojzávitovém extrudéru, bez předchozí úpravy. Zkoumáním jejich morfologie bylo zjištěno, že škrobová zrna se při zpracování nezměnily – ponechaly si stejný tvar, formu i rozměry jako před zpracováním [35].

Série II.: Směsné vzorky obsahující plastifikované škroby (PCL/M100 – II, PCL/Waxy – II, PCL/G. Inst. – II, PCL/Amarant – II) byly připraveny smícháním předsměsi (škrob a glycerin) ve fluidní rychloběžné míchačce za laboratorní teploty, kde jako plastifikační činidlo byla použita směs vody a glycerolu. Následně byla směs přímo dávkována do extrudéru, kde došlo ke smíchání s granulovaným PCL. Studium morfologie vzorků bylo zjištěno, že díky plastifikaci škrobu, ke které došlo při míchání s PCL, se výrazně zlepšila homogenita směsi a struktura byla jemnější [35].

Tab. 1: Složení a základní charakteristika testovaných vzorků

Složení směsí	PCL [%]	Škrob [%]	škrob/GL [%]	CHSK _{Cr} [mg·g ⁻¹]	Tloušťka [mm]
PCL/M100 - I	70	30	-	1642	1,02
PCL/Waxy - I	70	30	-	1623	0,71
PCL/G.Inst. - I	70	30	-	1625	0,84
PCL/Amarant - I	70	30	-	1780	0,98
PCL/M100 - II	70	-	30	1669	1,4
PCL/Waxy - II	70	-	30	1767	1,6
PCL/G.Inst. - II	70	-	30	1572	1,95
PCL/Amarant - II	70	-	30	1513	1,07

Poly-ε-kaprolakton (PCL)

Obchodní název CAPA 6800, obsah uhlíku 64,34 %, bod tání 58-60 °C, teplota rozkladu 200 °C, CHSK_{Cr} = 1958,5 mg·g⁻¹, výrobce Solvay Caprolactone, UK [35].

Kukuřičný škrob Meritena 100

Přírodní kukuřičný škrob, který obsahuje 38,38 % uhlíku, obsah vlhkosti je 13 %. Velikost částic 5-20 μm, specifický povrch 1,79 m²·g⁻¹, tvar zrn – typická škrobová zrna, pH = 6,7; CHSK_{Cr} = 979 mg·g⁻¹, výrobce Amylum Slovakia, SR [35].

Kukuřičný škrob Waxy 04201

Vysoce viskózní kukuřičný škrob s vysokým obsahem amylopektinu a nízkou gelovací schopností, obsah vlhkosti 13 %, velikost částic 5-20 μm, tvar zrn - typická škrobová zrna, specifický povrch 1,49 m²·g⁻¹, pH = 4,7; CHSK_{Cr} = 1120,7 mg·g⁻¹, výrobce Cerestar [35].

Kukuřičný škrob Gel Instant 12410

Předželatinovaný kukuřičný škrob Waxy, obsah vlhkosti 6%, velikost a tvar částic do 150 μm ve formě nepravidelné amorfní struktury, specifický povrch 1,37 m²·g⁻¹, pH = 6, CHSK_{Cr} = 1048,7 mg·g⁻¹, výrobce Cerestar [35].

Amarantový škrob

Škrob získaný z rostliny Amarant, má větší absorpční kapacitu a nižší rozpustnost než kukuřičný škrob, obsah uhlíku 40,78 %, velikost částic 0,9 - 1,3 μm , tvar typická škrobová zrna, specifický povrch 5,07 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 1187 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, výrobce LIKO Bratislava [35].

3.3 Stanovení biologické rozložitelnosti testovaných směsí a jejich komponent ve vodném aerobním prostředí

Jako biologický materiál byl použit aktivovaný kal z městské čistírny odpadních vod v Malenovicích. Před použitím byl nejprve kal zbaven hrubých nečistot pomocí síta, 3krát dekatován pitnou vodou a poté byl 24 hodin provzdušňován. Před zahájením pokusů se biomasa odstředila při 3000 $\text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$ po dobu 15 minut. Po odstranění supernatanu byla biomasa suspendována v biomédiu.

Testy probíhaly ve tmě za teploty $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Vedle vzorků byly vždy při testech provedeny slepé pokusy. Na začátku a na konci pokusu byla stanovena sušina kalu, měření TOC a pH. Veškerá měření probíhala 3x vedle sebe.

Respirometrický test dle ČSN EN ISO 9408

Stanovení biologické rozložitelnosti směsí PCL/škrob probíhalo pomocí respirometru Bial BOD 10. Jedná se o přístroj umožňující sledovat biochemickou (biologickou) spotřebu kyslíku podle ČSN EN ISO 9408. Princip je založen na sledování změny tlaku v plynné fázi, ke které dochází v důsledku přestupu kyslíku do respirující kapalně fáze. Základní částí je deset dvoučlenných měřících jednotek, skládajících se vždy ze dvou cca 150 ml lahviček (měrné, kompenzační), které pracují za konstantního objemu kapalně a plynně fáze. Lahvičky jsou umístěny na roštu, který umožňuje promíchávání lahviček třepáním a tím snadnější přechod kyslíku z plynně do kapalně fáze. Rošt je umístěn v temperované lázni ($25\pm 1^\circ\text{C}$). Lahvičky jsou opatřeny plastovými uzávěry s postranním tubusem a zavzdušňovacím ventilem. Postranní tubusy slouží k propojení dvou párových lahviček přes skleněnou U-trubicí (vlastní manometr). U-trubice je dělená kapilára, která je naplněna manometrickou kapalinou. Ta se při změně tlaku v uzavřeném systému posouvá a tím vy-

rovnává tlaky v měrné a v kompenzační lahvičce. Do gumového těsnícího kružku plastového uzávěru je zasunuta skleněná zkumavka s otvory (epruventka), která obsahuje absorpční roztok pro sorpci vznikajícího CO₂ [36].

Postup měření

Celkový objem lahviček je 150 ml. Do měrných baněk byl dávkován testovaný vzorek, inokulum a do celkového objemu 50 ml bylo doplněno minerální biomédium. Kompenzační lahvičky byly plněny 49 ml provzdušňované destilované vody a 1 ml roztoku HgCl₂ (2,5 g·l⁻¹) pro zajištění abiotických podmínek. Rozpustný substrát se dávkoval ze zásobního roztoku tak, aby jeho koncentrace v testované baňce byla 100 mg·l⁻¹. Nerozpustný substrát byl navažován přímo do lahviček. Z nerozpustných folií byly vystříhnuty tělíčka o hmotnosti cca 5 – 7 mg a umístěny do jednotlivých lahviček. Do těsnění plastových uzávěrů byly zasunuty absorpční zkumavky se 2 - 3 pecičkami KOH. Poté byly uzávěry našroubovány na lahvičky a pevně dotaženy. Měrné lahvičky byly umístěny do předních pozic roštu a kompenzační do zadních pozic. Pomocí silikonových hadiček se jednotlivé lahvičky propojily s U-manometrem tak, že měrná lahvička byla propojena s levým děleným ramenem manometru. Kompenzační lahvička byla propojena s pravým ramenem U-manometru. Po propojení všech lahviček se nechal přístroj temperovat, následně se nastavila kapalina v manometrech do výchozí polohy a byly uzavřeny zavzdušňovací ventily lahviček. Pokud se hodnoty nemění, odečte se nulová hodnota V dalších zvolených intervalech byly pak odečítány hodnoty BSK. Pokud se kapalina v manometru posunula na hodnotu 130 bylo třeba systém zavzdušnit [36].

Biologická rozložitelnost $D_{CHSK_{Cr}}$ (%) jednotlivých testovaných vzorků (PCL směsí) byla vypočítána podle rovnice /1/

$$D_{CHSK_{Cr}} = \frac{BSK_S}{CHSK_{Cr}} \cdot 100 \quad /1/$$

kde: BSK_S substrátová biochemická spotřeba kyslíku zkoušené látky vypočítaná podle rovnice 2 [mg·g⁻¹]

CHSK_{Cr}chemická spotřeba kyslíku zkoušené látky [mg·g⁻¹]

$$BSK_s = \left[(N - N_0) - (N_{st} - N_{st_0}) \right] \cdot k \cdot \frac{V}{m} \quad /2/$$

kde: BSK_s.....substrátová biochemická spotřeba kyslíku v čase *t* [mg·g⁻¹]
 Npočet dílků manometrické stupnice v čase *t*
 N₀.....počet dílků manometrické stupnice na počátku pokusu
 N_{st}.....počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu v čase *t*
 N_{st0}..... počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu na počátku
 k přepočtový koeficient (1,24)
 V.....objem suspenze v lahvičce [l]
 m.....navážka zkoušené látky [g]

Modifikovaný Zahn-Wellensův test

Tato metoda se běžně používá ke sledování biodegradace ve vodném prostředí podle normy ČSN EN 29888. Aparatura je složena z osmi půl-litrových dělicích nádob. Ty byly provzdušňovány ze spodní části vzduchovými čerpadly. Proudění vzduchu zároveň promíchává suspenzi aktivovaného kalu. Koncentrace inokula byla 500 mg·l⁻¹ a substrátu cca 3 g·l⁻¹ (což odpovídá obsahu 5 zkušebních tělísek – obr.2 pro provedení tahových zkoušek). Vzorky byly v nádobách volně vloženy. Inkubace probíhala za laboratorní teploty. Pro kontrolu správného průběhu testu bylo pravidelně měřeno pH. Po uplynutí doby pokusu byly vzorky opatrně opláchnuty destilovanou vodou, za laboratorní teploty vysušeny do konstantní hmotnosti a poté podrobeny dalším analýzám (měření tahových vlastností, FTIR) včetně vizuálního zhodnocení. Ze získaných dat byl následně vypočítán pokles v pevnosti tahu $\Delta\sigma$ (%) - (rovnice 4) a v tažnosti – procento prodloužení $\Delta\varepsilon$ (%) podle rovnice /5/. Bylo také stanoveno procento hmotnostního úbytku Δm (%) podle rovnice /3/.

Hmotnostní úbytek Δm (%) byl spočítán podle rovnice /3/

$$\Delta m = 100 - \left(\frac{m_{60D} \cdot 100}{m_{0D}} \right) \quad /3/$$

kde: m_{60D}.....hmotnost vzorku po 60 dnech expozice mikroorganismů
 m_{0D}hmotnost vzorku nultý den experimentu

Změna pevnosti v tahu $\Delta\sigma$ (%) byla vypočítána z rovnice /4/

$$\Delta\sigma = 100 - \left(\frac{\sigma_{60D} \cdot 100}{\sigma_{0D}} \right) \quad /4/$$

kde: σ_{60D}pevnost v tahu vzorku po 60 dnech expozice mikroorganismy [MPa]

σ_{0D} pevnost v tahu vzorku na začátku experimentu [MPa]

Změna maximálního prodloužení - tažnost $\Delta\varepsilon$ (%) byla spočítána podle rovnice /5/

$$\Delta\varepsilon = 100 - \left(\frac{\varepsilon_{60D} \cdot 100}{\varepsilon_{0D}} \right) \quad /5/$$

kde: ε_{60D}tažnost vzorku po 60 dnech expozice mikroorganismy

ε_{0D} tažnost vzorku na začátku experimentu

Abiotické testy

Abiotické testy byly provedeny za účelem sledování abiotického rozkladu PCL a jeho směsí. Měření bylo zaměřeno na sledování vlivu abiotických podmínek (vodné prostředí) na degradaci studovaných vzorků. Velikost sledovaných tělísek viz. obr. 2. Test byl proveden ve 250 ml Erlenmayerových baňkách, v nichž bylo nadávkováno 246 ml destilované vody a 4 ml HgCl_2 (2,5 g/l). Erlenmayerovy baňky byly umístěny na třepačku s kontinuálním provozem. Po ukončení testu byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a vysušeny do konstantní hmotnosti. Následně byla u vzorků stanovena změna hmotnosti.

3.4 Metody stanovení

Stanovení sušiny aktivovaného kalu

Sušina byla stanovena vakuovou filtrací 10 ml suspenze aktivovaného kalu přes předem vysušený a zvážený filtrační papír (s červenou páskou). Filtrační papír s přefiltrovanou suspenzí se vysušil do konstantní hmotnosti (cca 2h) při teplotě 105°C. Po vychladnutí v exikatoru byl zvážen na analytických váhách. Stanovení se provádělo třikrát vedle sebe. Koncentrace sušiny kalu je vyjádřena v $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Stanovení celkového uhlíku

Celkový uhlík (TC) byl stanovován na analyzátoru uhlíku Shimadzu (model 5000A). Stanovení TC pro kapalné vzorky probíhalo ve spalovací trubici s platinovým katalyzátorem při teplotě 670°C. Zde docházelo k oxidaci veškerého uhlíku obsaženého ve vzorku v proudu kyslíku. Vzniklý CO₂ byl veden do infračerveného detektoru, kde byl vzniklý signál absorpční záření příslušné vlnové délky zapisován ve formě píku. Jeho výška byla úměrná koncentraci TC ve vzorku. Stanovení anorganického uhlíku (IC) se provádělo v nádobce s kyselinou fosforečnou, do které byl vzorek nastříknut v proudu kyslíku. Zde docházelo k vytěsnění CO₂, který byl veden na infračervený detektor. Vyhodnocení probíhá stejně jako u stanovení TC. Celkový organický uhlík (TOC) se vypočítá z rozdílu hodnot TC a IC [36].

Stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanovou metodou CHSK_{Cr}

Metoda je založena na oxidaci organických látek obsažených ve vzorku dichromanem draselným v prostředí kyseliny sírové při dvouhodinovém varu. Oxidace je katalyzována stříbrnými ionty a probíhá v nadbytku oxidačního činidla. Množství dichromanu draselného, který byl spotřebován na oxidaci organických látek se stanoví odměrnou analýzou – titrací odměrným roztokem síranu diamino-železnatého na indikátor ferronin. Vzorek byl dávkován přímou navážkou a měření každého vzorku bylo pro ověření reprodukovatelnosti provedeno celkem 3krát vedle sebe.

Měření pH

Po nakalibrování pH metru, s využitím dvou tlumivých roztoků s hodnotou pH vyšší a nižší než je pH měřeného vzorku, byla za stálého míchání stanovena hodnota pH.

Sušení testovaných tělísek

Testovaná tělíska byla po skončení testu vyjmuta, umyta destilovanou vodou a vysušena při laboratorní teplotě do konstantní hmotnosti.

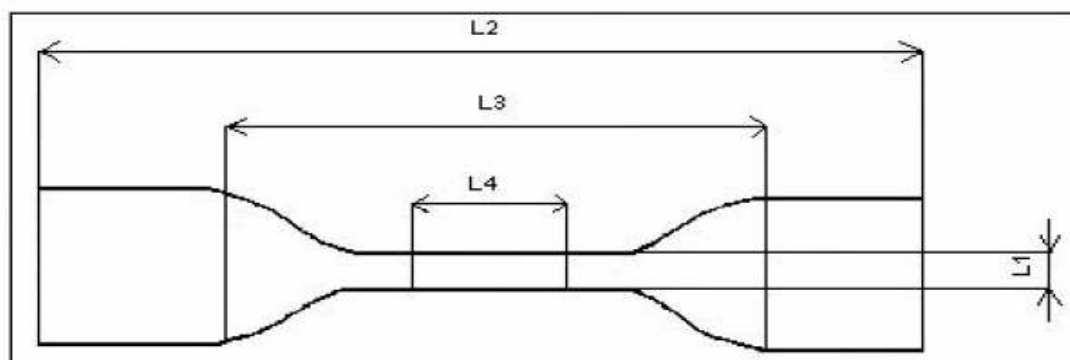
Měření infračervených spekter

Infračervená spektra vzorků byla měřena pomocí infračerveného spektrometru Nicolet IS10 s ATR nádstavcem na diamantu při vlnočtu $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Princip je založen na absorpci energie infračerveného záření ve vlnových délkách odpovídajících rotačním vibracím vazeb přítomných v dané látce. Spektra byla vyhodnocena pomocí programu Omnic verze 8.

Měření tahových vlastností materiálu

Podstata zkoušek spočívá v tom, že těleso definovaného tvaru je protahováno ve směru podélné osy konstantní rychlostí do okamžiku, kdy dojde k porušení tělesa nebo do doby, než je dosaženo požadovaných hodnot napětí v tahu nebo protažení (poměrné prodloužení).

Z PCL pásky byly vyseknuty zkušební tělíska (obr. 2). K měření byl použit stroj TENSOMETR 2000 od firmy Alpha Technologies. Před měřením tahových vlastností daných vzorků se nejprve změřila jejich tloušťka pomocí digitálního tloušťkometru. Průměr byl podkladem pro automatické vyhodnocení dat.



Obr. 2: Tvar zkušebního tělíska

Rozměry zkušebního tělíska: L1 – šířka zúžené rovnoběžné části – 0,5 cm

L2 – celková délka – 5 cm

L3 – počáteční vzdálenosti čelistí – 3,2 cm

L4 – počáteční měřená délka – 1,5 cm

Zkušební tělíska byla umístěna do čelistí přístroje. K tělísku byl připnutý extensiometr, který slouží k měření poměrného prodloužení. Rychlost zkoušky byla $3 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, zkouška

probíhala do přetržení tělíska. Od každého druhu vzorku bylo provedeno měření, které bylo automaticky vyhodnoceno softwarem přístroje [37].

Všechny hodnoty a data byly zpracovány graficky a tabelárně pomocí počítačových programů Word a Excel. V elektronické formě jsou vstupní data archivované na ústavu Inženýrství ochrany životního prostředí FT, UTB Zlín.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V diplomové práci byly testovány vzorky směsí PCL a škrobu. Tyto vzorky byly připraveny na Slovenské technologické univerzitě, Fakultě chemické a potravinářské technologie. Cílem práce bylo posoudit zda-li má technologická výroba (různé postupy) a složení směsi vliv na průběh a procento biologického rozkladu těchto směsí.

Nejprve byl studován biologický rozklad jednotlivých komponent směsí (škroby, glycerin) a následně se přistoupilo ke studiu rozkladu jednotlivých směsí PCL. Při testu byla použita směsná mikrobiální kultura v podobě aktivovaného kalu z čistírny komunálních odpadních vod. Výsledky jsou vyjádřeny jako tabulky vstupních a výstupních parametrů, grafy popisující časový průběh biologického rozkladu vyjádřený jako průměrné hodnoty biologické spotřeby kyslíku, dále potom výsledky tahových zkoušek, snímky vzorků a FTIR spektra.

Legenda k jednotlivým tabulkám a obrázkům

PCL/M100 – I (II) poly- ϵ -kaprolakton / škrob Meritana 100 - jedno (dvou) kroková výroba

PCL/Waxy – I (II) poly- ϵ -kaprolakton / škrob Waxy - jedno (dvou) kroková výroba

PCL/G. Inst. – I (II) poly- ϵ -kaprolakton / škrob Gel Instant - jedno (dvou) kroková výroba

PCL/Amarant – I (II) poly- ϵ -kaprolakton / škrob Amarant - jedno (dvou) kroková výroba

4.1 Stanovení biologické rozložitelnosti jednotlivých komponent směsí

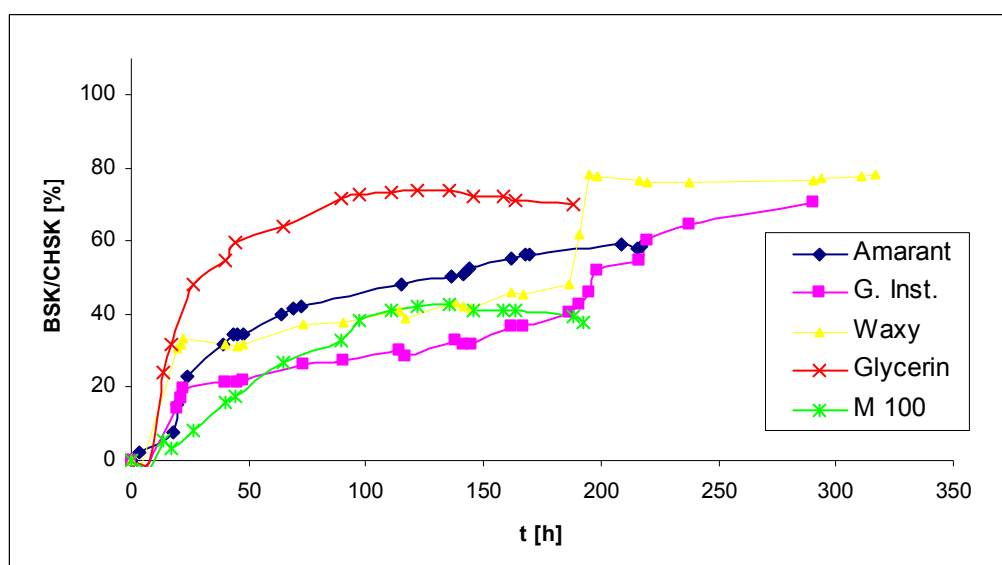
Biologický rozklad čistého PCL v aerobním vodním prostředí byl testován v diplomové práci Pavly Doležalové [38]. Během 55 dní bylo dosaženo 28 % biologického rozkladu hodnoceného podle poměru BSK/CHSK_{Cr}. Z tohoto důvodu již v této práci nebyl studován rozklad PCL a pozornost byla zaměřena pouze na samotné plniva.

Biologický rozklad jednotlivých škrobů a glycerinu byl studován za využití respirometrického testu (kap. 3.4), parametry biologického rozkladu jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2: Sledované parametry jednotlivých druhů škrobů a glycerinu

Sledované parametry	M100	Waxy	G. Inst.	Amarant	Glycerin
Doba testu [h]	219,5	186,5	309	309	219,5
pH _{poč.}	7,325	7,691	7,483	7,746	7,349
pH _{kon.}	7,115	7,238	6,982	7,521	7,125
CHSK _{Cr} [mg.g ⁻¹]	979	1120	1048	1187	1103
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	418	540	782	661	816
D_{CHSK_{Cr}} [%]	43	78	70	59	73,9

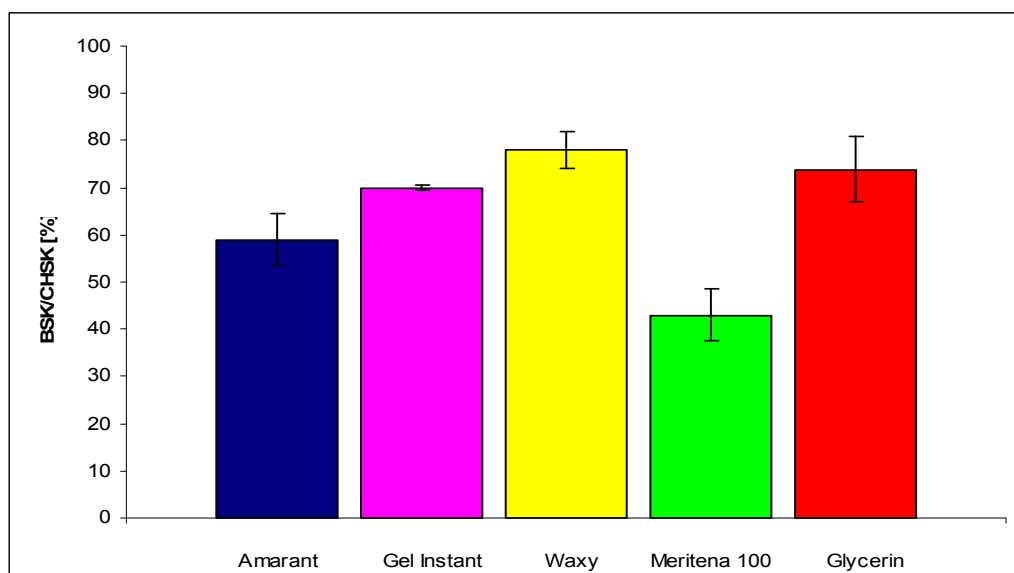
Na obr. 3 je znázorněn průběh biologického rozkladu jednotlivých plniv ve vodném aerobním prostředí za přítomnosti aktivovaného kalu z čistírny odpadních vod vyjádřený jako poměr BSK/CHSK_{Cr}.



Obr. 3: Průběh biologického (procentuálního) rozkladu jednotlivých škrobů a glycerinu

Z provedeného sledování aerobního biologického rozkladu (obr. 3) je vidět, že testované škroby i glycerin jsou podle očekávání dobře biologicky rozložitelné. U žádného testovaného vzorku se neprojevila lagová fáze (< 5 hodin). U modifikovaných škrobů Waxy a Gel Instant je z grafu patrný dvou-stupňový průběh biologického rozkladu. Měření ukazuje (obr.4), že mezi nejvíce procentuálně rozložitelné látky můžeme zařadit škrob Waxy, Gel Instant a glycerin s průměrnou hodnotou rozkladu 75 %. Glycerin se používá u námi následně testovaných směsí (tab. 1) jako plastifikační činidlo, které zajišťuje lepší zpracova-

telnost směsí a zlepšuje její biodegradaci. Přírodní škroby Amarant a Meritena 100 se rozkládají z cca 50 %. Hodnoty biologického rozkladu vzorku škrobu Meritena 100 jsou v souladu s hodnotami uvedenými v diplomové práci P. Doležalové [38], která naměřila za stejných testovacích podmínek také hodnotu biodegradace 40 %.



Obr. 4: Procentuální rozklad jednotlivých škrobů a glycerinu vyjádřený jako poměr $BSK/CHSK_{Cr}$ (průměr \pm směrodatná odchylka)

4.2 Zhodnocení vzorků PCL/škrob – I a II podle procentuálního hmotnostního úbytku po degradaci v abiotickém prostředí

Abiotické testy byly provedeny za účelem sledování případného abiotického rozkladu PCL a jeho směsí. Měření bylo zaměřeno na sledování vlivu abiotických podmínek (vodné prostředí) na degradaci studovaných vzorků. Hlavním hodnotícím kritériem byla změna hmotnosti. Parametry a výsledky abiotického testu jsou uvedeny v tab. 3 a 4.

Tab. 3: Naměřené hodnoty abiotického testu pro směsi PCL/škrob – I

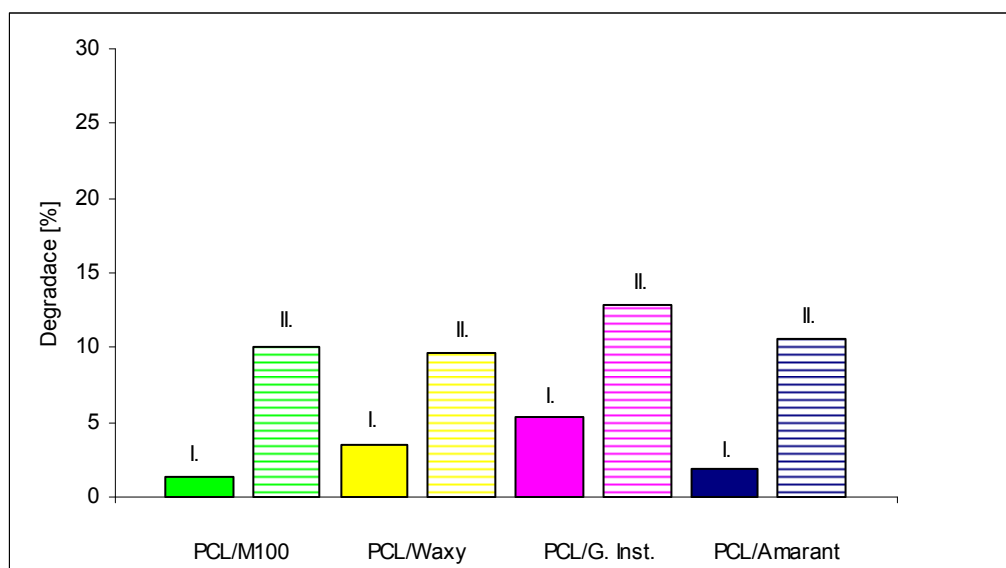
Sledované parametry	PCL/M100 - I	PCL/Waxy - I	PCL/G.Inst. - I	PCL/Amarant - I
Doba testu [h]	1420	1420	1420	1420
Hmotnost _{poč.} [g]	1,59934	1,42648	1,54379	1,57824
Hmotnost _{kon.} [g]	1,57863	1,37687	1,46071	1,54763
Δm [%]	1,3	3,5	5,4	1,9

Z dat uvedených v tab. 3 je patrné, že k nejnižší změně hmotnosti došlo u vzorků obsahujících přírodní škrob Meritena 100 a Amarant, naopak vyšší ztráty hmotnosti byly zaznamenány u vzorků obsahujících škrob Waxy a Gel Instant. Tyto výsledky korespondují s vlastnostmi jednotlivých škrobů – přírodní škroby jsou za studena ve vodě nerozpustné, tudíž jejich migrace do vodního prostředí bude nízká, naopak Waxy a Gel instant škrob jsou škroby přímo určené k technickému využití se zcela odlišnými vlastnostmi a jsou tak pravděpodobně více rozpustné ve vodě a tudíž dochází k výraznější migraci ze směsi. Tento trend se však projevil pouze u směsí připravených tzv. jednokrokovou technologií (série I). U směsí připravených dvoukrokovou technologií (série II) – tab. 4 již není zaznamenán výrazný vliv charakteru škrobu na změnu hmotnosti testovaného vzorku.

Tab. 4: Naměřené hodnoty abiotického testu pro směsi PCL/škrob – II

Sledované parametry	PCL/M100 - II	PCL/Waxy - II	PCL/G.Inst. - II	PCL/Amarant - II
Doba testu [h]	1420	1420	1420	1420
Hmotnost _{poč.} [g]	2,43239	3,01962	2,90371	2,48571
Hmotnost _{kon.} [g]	2,18724	2,72629	2,53069	2,22143
Δm [%]	10	9,7	12,8	10,6

Na grafu (obr. 5) je znázorněno porovnání procent degradace testovaných vzorků směsí PCL/škrob a pro lepší názornost je vedle sebe srovnána jedno a dvou-kroková metoda výroby dané směsi. Pro lepší orientaci a výsledné porovnání jednotlivých směsí v grafu bylo maximum degradace zvoleno na 30 %.



Obr. 5: Abiotický test - degradace jednotlivých vzorků PCL/škrob - I a II (procentuální úbytek hmotnosti)

Z obr. 5 vyplývá, že vzorky PCL/škrob - II připravené dvou-krokovou metodou vykazují větší procento migrace jednotlivých komponent do vodního prostředí cca 10 – 13 %. Tento fakt následně zvyšuje náchylnost vzorků k případné biodegradaci. To je způsobeno tím, že vzorky obsahují plastifikované škroby a dochází k úbytku nejen samotného škrobu ale i plastifikačního činidla glycerinu, který je ve vodě rozpustný. U vzorků PCL/škrob – I je procento hmotnostního úbytku velmi nízké a to jen do 5 %.

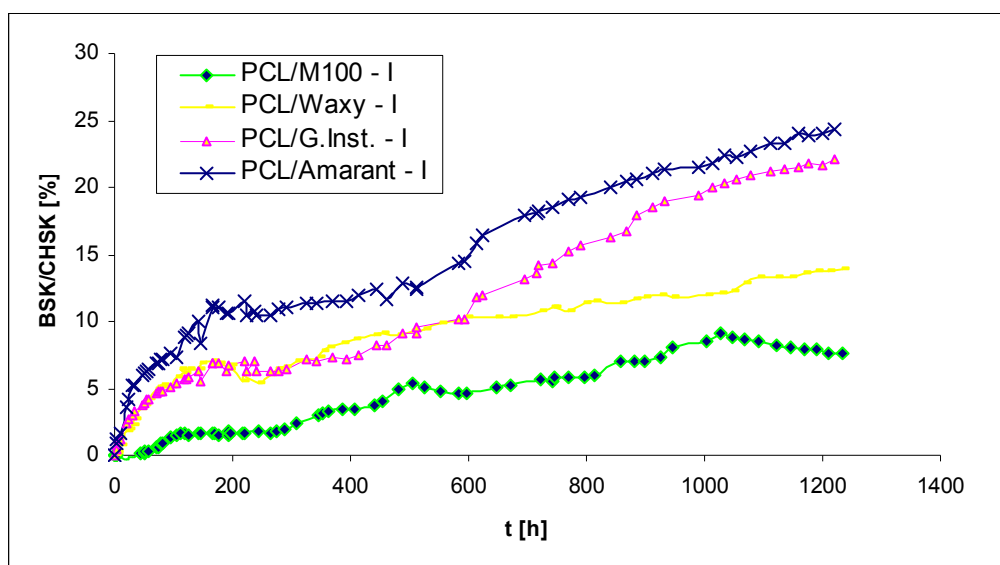
4.3 Biologický rozklad směsí PCL/škrob – respirometrický test

Biologický rozklad směsí PCL/škrob probíhal ve dvou fázích. Nejprve byly měřeny vzorky směsí vyrobené jedno-krokovou technologií a následně pak vzorky připravené dvou-krokovou technologií. Test probíhal za standardních podmínek uvedených v normě ČSN EN 29888 (100 mg·l⁻¹ testovaného materiálu a sušina inokula 100 mg·l⁻¹). Parametry biologického rozkladu jednotlivých směsí PCL/škrob - I jsou uvedeny v tab. 5.

Tab. 5: Sledované parametry jednotlivých směsí PCL/škrob - I

Sledované parametry	PCL/M100 I	PCL/Waxy I	PCL/G. Inst. I	PCL/Amarant I
Doba testu [h]	1222	1222	1222	1222
pH _{poč.}	7,211	7,374	7,689	7,613
pH _{kon.}	6,897	7,201	7,503	7,397
CHSK _{Cr} [mg.g ⁻¹]	1642	1623	1625	1780
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	149	224	360	434
D _{CHSK_{Cr}} [%]	9	14	22	24

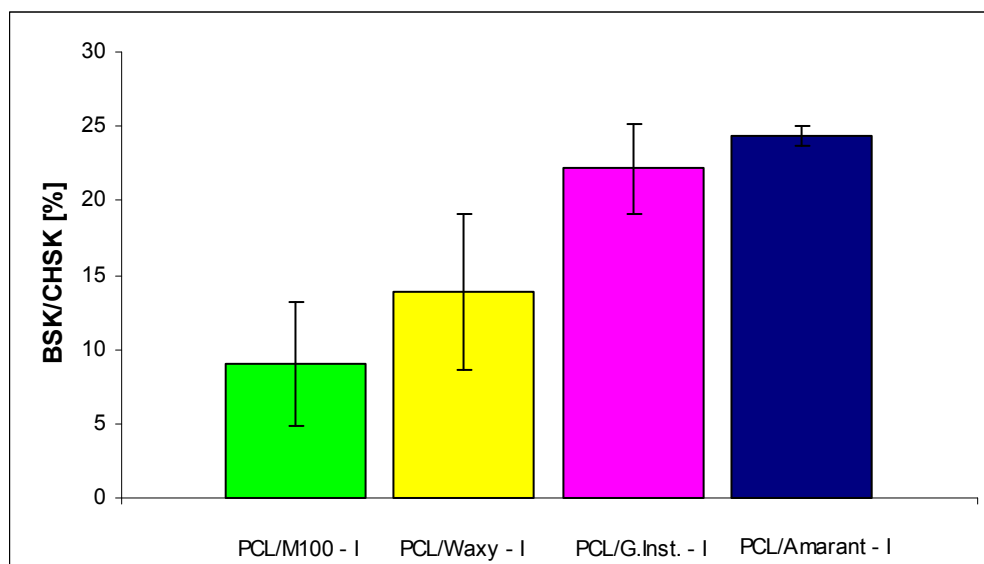
Na obr. 6 je graficky znázorněn průběh biologického rozkladu jednotlivých směsí PCL/škrob - I, připravených jedno-krokovou technologií, vyjádřený jako poměr BSK/CHSK_{Cr}. Pro lepší orientaci a výsledné porovnání směsí v grafu je maximum BSK/CHSK_{Cr} zvoleno na 30%.



Obr. 6: Průběh biologického (procentuálního) rozkladu jednotlivých směsí PLC/škrob – I v závislosti na čase

Z naměřených dat (obr. 6) vyplývá, že rozklad jednotlivých směsí PCL/škrob – I, vyrobených jedno-krokovou technologií, probíhal od začátku mírným tempem a jen u směsí PCL/M100 - I byla pozorována lagová fáze cca 45 hodin. U vzorků PCL/Amarant – I a PCL/G.Inst – I je patrný náznak dvoustupňového biologického rozkladu. To by mohlo naznačovat, že dochází nejprve k rozkladu snadno rozložitelných komponent v podobě škrobů

a teprve poté následuje rozklad samotného PCL. Z obr. 6 je vidět stále rostoucí trend křivek biologického rozkladu, proto by bylo vhodné prodloužit dobu testování.



Obr. 7: Procentuální rozklad jednotlivých vzorků PCL/škrob – I (přůměr \pm směrodatná odchylka), doba rozkladu 1222 hodin

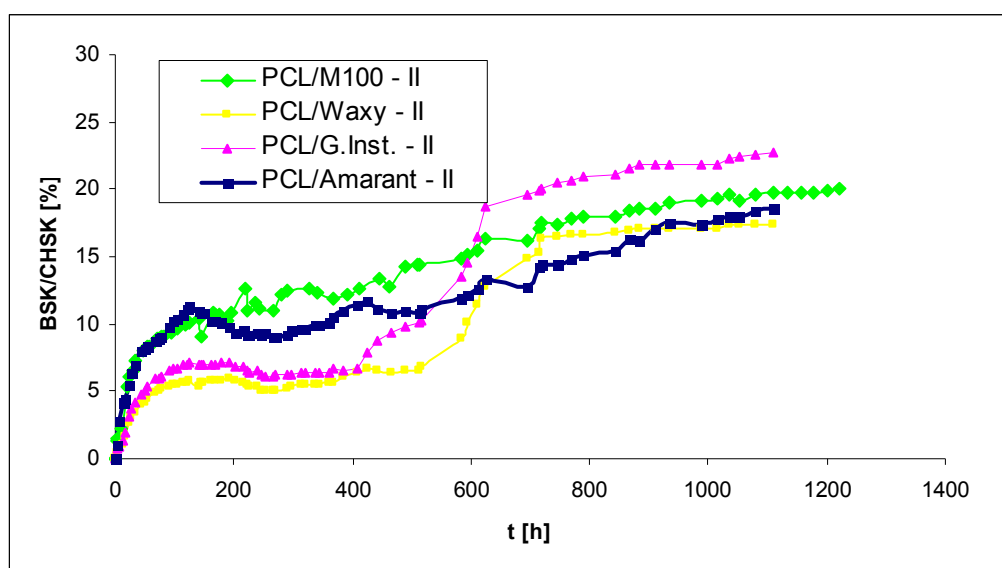
Srovnání stupně biologického rozkladu dosaženého během 60 dnů testu je na obr. 7. U vzorku PCL/M100 - I a PCL/Waxy – I byl procentuální rozklad relativně nízký cca 10 %. Vzorky PCL/G. Inst. – I a PCL/Amarant – I vykazovaly vyšší rozklad cca 23 %. Jak je z obrázku patrné, výsledky mají relativně vysokou hodnotu směrodatné odchylky. Tato skutečnost může být dána nehomogenitou směsí (při jedno-krokové technologii nedochází k lepšímu zapracování škrobu do PCL).

Studium biologického rozkladu směsí připravených dvoukrokovou technologií bylo provedeno za stejných podmínek jako předcházející série vzorků. Parametry biodegradace směsí PCL/škrob - II jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6: Sledované parametry jednotlivých směsí PCL/škrob - II

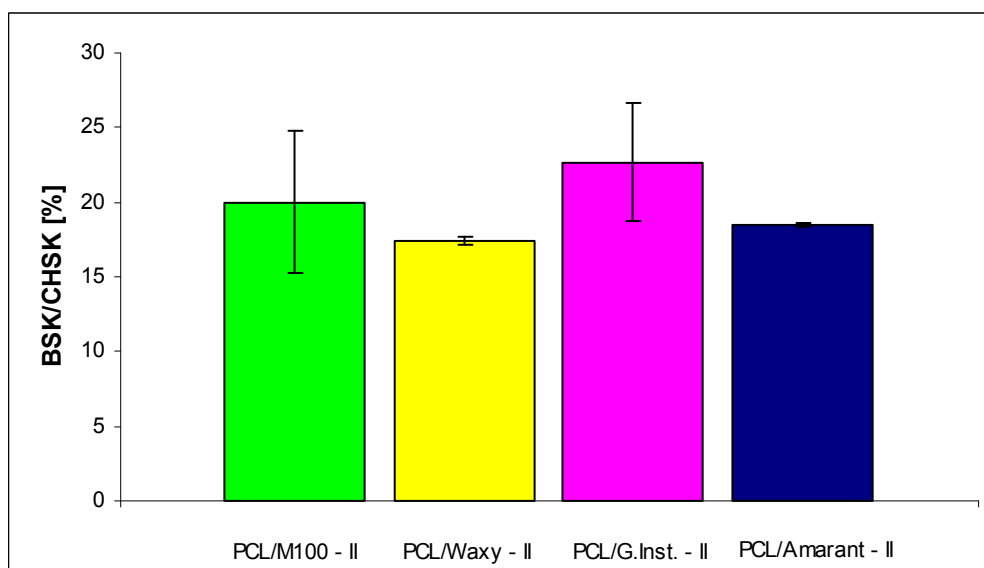
Sledované parametry	PCL/M100 II	PCL/Waxy II	PCL/G. Inst. II	PCL/Amarant II
Doba testu [h]	1222	1111	1111	1111
pH _{poč.}	7,369	7,687	7,551	7,339
pH _{kon.}	7,132	7,408	7,192	6,974
CHSK _{Cr} [mg.g ⁻¹]	1669,7	1767,2	1571,9	1513,3
BSK _{max} [mg.g ⁻¹]	149	224	360	434
D _{CHSK_{Cr}} [%]	20	17	22	18

Na obr. 8 je znázorněn průběh degradace vzorků směsí PCL/škrob, připravených dvoukrokovou technologií, vyjádřený jako poměr BSK/CHSK_{Cr}. Pro lepší orientaci a výsledné porovnání směsí v grafu byla opět hodnota maxima BSK/CHSK_{Cr} zvolena na 30 %.



Obr. 8: Průběh biologického (procentuálního) rozkladu jednotlivých směsí PLC/škrob – II v závislosti na čase

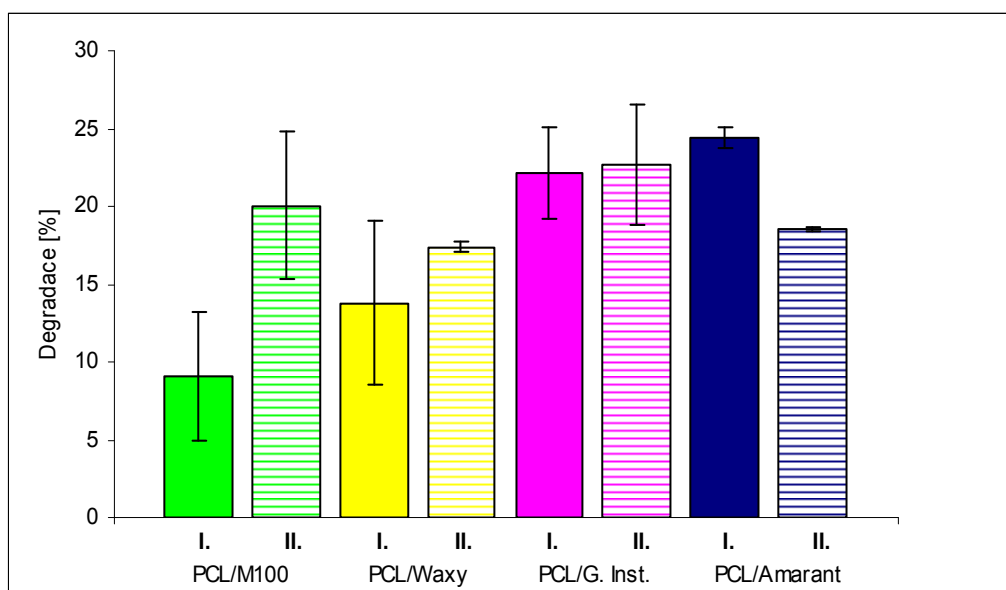
Z obr. 8 je patrné, že biologický rozklad směsí PCL/Waxy – II a PCL/G.Inst. – II probíhal dvoustupňově. Tyto výsledky korespondují s průběhy biologického rozkladu zaznamenaného při rozkladu samotných škrobů Waxy a G. Inst., což by mohlo naznačovat, že u těchto vzorků připravených dvoukrokovou technologií dochází přednostně k rozkladu plniv před rozkladem samotného PCL.



Obr. 9: Procentuální rozklad jednotlivých vzorků PCL/škrob – II (průměr ± směrodatná odchylka), doba rozkladu cca 1200 hodin

Jako nejvíce biologicky rozložitelná směs se ze série II jeví PCL/G. Inst. – II a PCL/Meritena - II cca 20 %. Vzorky PCL/Waxy- II a PCL/Amarant - II vykazují procento rozkladu okolo 18 % za 46 dní (obr.9). Plastifikace škrobu ve většině případů ovlivňuje pozitivně celkovou biodegradabilitu směsi, což se nám dokázalo prokázat u vzorku PCL/G. Inst. – II a PCL/Meritena – II. Směrodatná odchylka vzorků PCL/Waxy- II a PCL/Amarant – II je téměř zanedbaltelná, což nasvědčuje tomu, že připravená směs byla homogenní oproti vzorkům PCL/Meritena – II a PCL/G. Inst – II, kde je její hodnota podstatně vyšší.

Ze sumarizovaných výsledků (obr. 10) provedeného respirometrického testu se můžeme domnívat, že technologie výroby a typ škrobu ovlivňuje průběh a stupeň biologického rozkladu směsi. Avšak nelze určit přesný trend mezi jednotlivými typy vzorků. Z pohledu rychlosti biodegradace se jeví jako nejvhodnější směs PCL/Amarant - I a nejhůře rozložitelná PCL/M100 – I. Pokud jsou vzaty v úvahu hodnoty směrodatných odchylek % biologického rozkladu, lze konstatovat, že technologie výroby významně ovlivňuje výsledný biologický rozklad pouze v případě směsí obsahujících přírodní škroby.



Obr. 10: Srovnání vzorků PCL/škrob – I a II podle BSK/CHSK_{Cr}, doba rozkladu cca 1200 hodin (průměr ± směrodatná odchylka)

4.4 Biologický rozklad směsí PCL/škrob - modifikovaný Zahn-Wellensův test

Vzhledem k nejednoznačným výsledkům respirometrického testu se v této části práce hodnotila míra biologického rozkladu testovaných směsí PCL/škrobu - I a II pomocí statické zkoušky (Zahn-Wellensova metoda). Koncentrace inokula byla zvýšena na $500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, aby se dosáhlo zintenzivnění biodegradčního procesu a tím se podpořily zaznamenané změny v případě respirometrického testu. Hodnotícími kritérii byly především změna hmotnosti, změna technologicko-uživatelských vlastností (pevnost v tahu, procento prodloužení – tažnost), studium změn ve struktuře materiálu pomocí FTIR analýzy a změna barevnosti vzorku.

4.4.1 Zhodnocení vzorků PCL/škrob – I a II podle procentuálního hmotnostního úbytku po degradaci v biotickém prostředí

Tab. 7 a 8 obsahuje rozepsaná jednotlivá hodnotící kritéria a výsledky hmotnostního úbytku po degradaci jednotlivých směsí PCL.

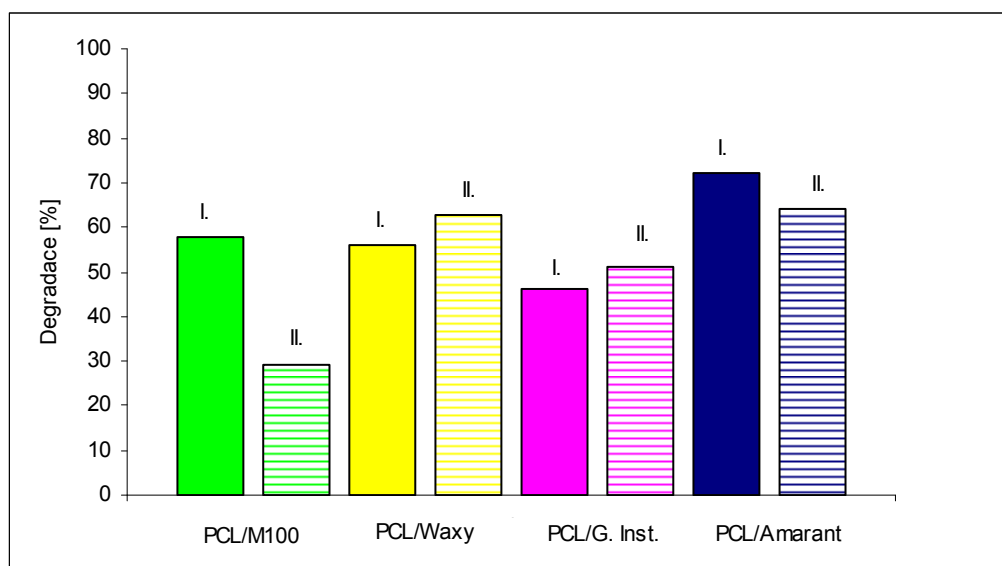
Tab. 7: Naměřené hodnoty modifikovaného Zahn-Wellensova testu pro směsi PCL/škrob-I

Sledované parametry	PCL/M100 - I	PCL/Waxy - I	PCL/G.Inst. - I	PCL/Amarant - I
Doba testu [h]	1420	1420	1420	1420
Hmotnost _{poč.} [g]	1,5364	1,46553	1,50015	1,56156
Hmotnost _{kon.} [g]	0,65467	0,65491	0,81004	0,44378
Δm [%]	58	56	46	72

Tab. 8: Naměřené hodnoty modifikovaného Zahn-Wellensova testu pro směsi PCL/škrob-II

Sledované parametry	PCL/M100 - II	PCL/Waxy -II	PCL/G.Inst. - II	PCL/Amarant -II
Doba testu [h]	1420	1420	1420	1420
Hmotnost _{poč.} [g]	2,4541	2,89682	3,51528	2,33124
Hmotnost _{kon.} [g]	1,74212	1,08356	1,73145	0,83148
Δm [%]	29	63	51	64

Na obr. 11 je graficky znázorněné srovnání procenta degradace testovaných vzorků směsí PCL/škrob a pro lepší názornost je vedle sebe srovnána jedno a dvou-kroková technologie výroby dané směsi.



Obr. 11: Modifikovaný Zahn-Wellensův test – procentuální úbytek hmotnosti vzorků PCL/škrob - I a II, sušina AK 500 mg·l⁻¹

Z naměřených a zpracovaných dat (obr. 11) můžeme usoudit, že u všech námi zkoumaných vzorků došlo k výrazné biodegradaci. U vzorků PCL/Amarant - I a II došlo k cca 68 % hmotnostnímu úbytku působením mikroorganismů na materiál. U vzorků PCL/G. Inst. - I a II byl pozorován hmotnostní úbytek okolo 50 % a podobně se chovaly vzorky PCL/Waxy – I a II, u kterého byl hmotnostní úbytek cca 55 %. Rozdílná degradace a následný větší rozdíl mezi hmotnostním úbytkem byl sledován u vzorků PCL/M100 - I a II. Vzorek PCL/M100 - I měl hmotnostní úbytek 58 % a u PCL/M100 - II byl pozorován hmotnostní úbytek 29%.

Rozdíl ve stupni biodegradace může být způsoben druhem použitého škrobu ve vzorku. U jedno-krokové výroby byl větší hmotnostní úbytek u přírodních škrobů (Amarant, Meritena) oproti dvoukrokové výrobě, kde byl naopak větší váhový úbytek u upravených (modifikovaných) škrobů (Gel Instant, Waxy).

Na obr. 12 jsou porovnány jednotlivé vzorky do sloupců podle technologie výroby a následně do řádků dle druhu použitého škrobu. Jsou patrné výrazné barevné změny a výsledky tak korespondují s procentuálními hmotnostními úbytky (obr. 11) u vzorků PCL/škrob.

PCL/G. Inst. - I



PCL/G. Inst. - II



PCL/Waxy - I



PCL/Waxy - II



PCL/M 100 - I



PCL/M100 - II



PCL/Amarant - I



vysoký stupeň defragmentace

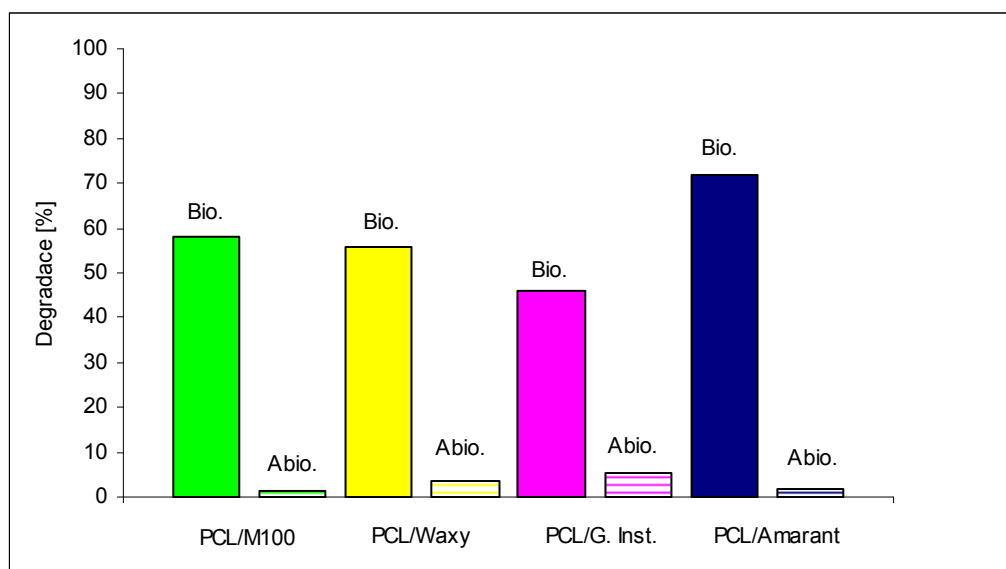
PCL/Amarant - II



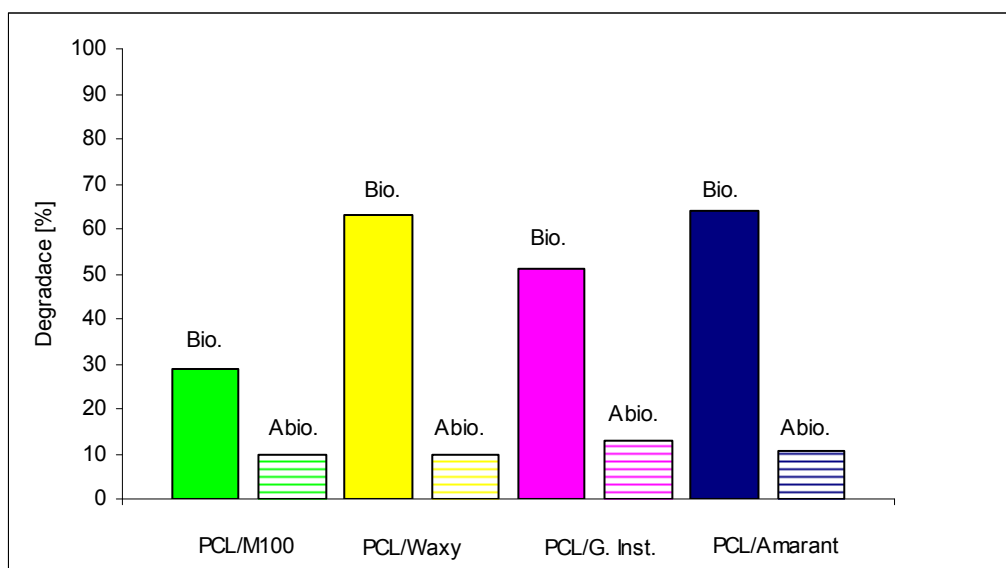
Obr. 12: Zahn-Wellensův test - dokumentace degradace jednotlivých vzorků PCL/škrob – I a II

Z vizuálního srovnání jednotlivých vzorků je zřejmé, že u směsi PCL/Amarant – I došlo k největší defragmentaci, což potvrzuje procentuální rozklad uvedený v grafu (obr. 11). Dále následuje vzorek směsi PCL/M100 – I, PCL/Waxy – I a jako poslední PCL/G. Inst. – I. Srovnání by mohlo naznačovat, že u směsi PCL/škrob – I docházelo k většímu rozkladu u vzorků, kde byl ve směsi jako plnivo použit přírodní škrob (Amarant. Meritena 100). Vzorky PCL/škrob – II nevykazovaly žádnou defragmentaci. Pokud budeme posuzovat vliv technologické výroby jednotlivých směsí z obr. 12 můžeme říci, že vzorky PCL/směs – I vyrobené jedno-krokovou metodou mají lepší předpoklady k biodegradaci.

Na obr. 13 a 14 jsou uvedena srovnání vzorků směsí PCL/škrob – I a II, které byly také testované v biotickém a abiotickém prostředí. Hmotnostní úbytek vzorků, které byly testovány v biotickém prostředí je znatelně vyšší než u vzorků, které degradovaly v abiotickém prostředí, kde bylo procento degradace okolo 5 resp. 10 %. Z výsledků je patrné, že podstatné změny ve vlastnostech směsí jsou způsobené působením mikroorganismů.



Obr. 13: Srovnání směsí PCL/škrob – I v biotickém a abiotickém prostředí – degradace směsí vyrobených **jedno-krokovou technologií**



Obr. 14: Srovnání směsí PCL/škrob – II v biotickém a abiotickém prostředí – degradace směsí vyrobených **dvou-krokovou technologií**

Celkovým posouzením dat nelze určit, jestli v tomto konkrétním případě má odlišná technologie výroby vliv na rozklad směsí PLC/škrob – I a II, i když u vzorků vyrobených dvou-krokovou metodou je procento degradace vyšší.

4.4.2 Zhodnocení vzorků PCL/škrob – I a II podle změny mechanických vlastností po degradaci v biotickém prostředí

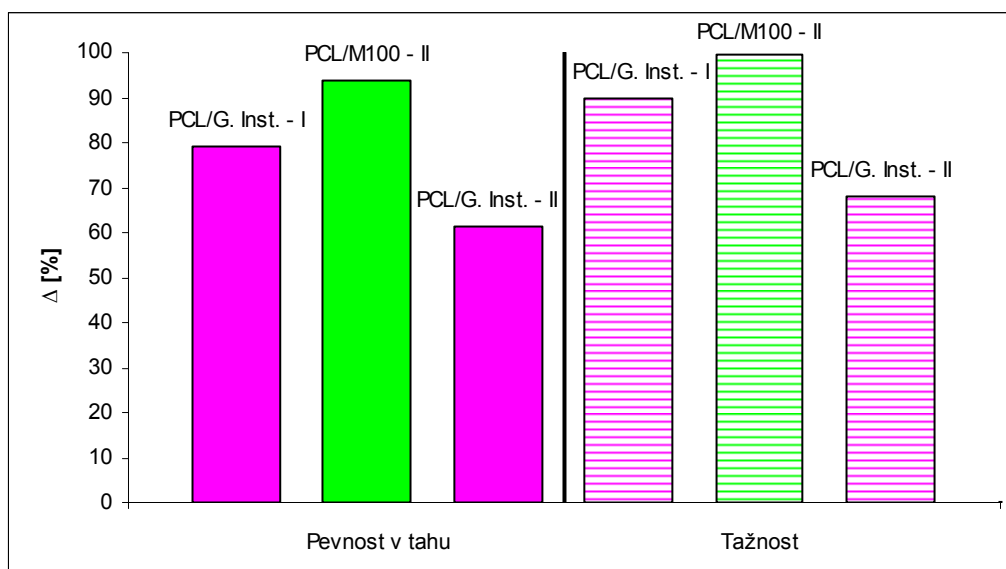
Vzorky testované modifikovaným Zahn-Wellensovým testem byly podrobeny mechanickým zkouškám. Mechanické vlastnosti tj. pevnost v tahu a prodloužení při přetržení nebylo možné testovat u vzorků PCL/M100 – I, PCL/Waxy – I a II a PCL/Amarant – II, u kterých došlo v průběhu testů k vysoké defragmentaci. Vzorek PCL/Amarant – I nebyl testován, jelikož mez citlivosti přístroje za daných podmínek nebyla dostatečná. Hodnoty jsou uvedeny v tab. 9.

Tab. 9: Hodnoty max. pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení pro testované vzorky před a po biodegradaci

Vzorek	Mechanické vlastnosti vzorků před biodegradací		Mechanické vlastnosti vzorků po biodegradaci			
	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	Pevnost v tahu [MPa]	Prodloužení [%]	$\Delta\sigma$ [%]	$\Delta\varepsilon$ [%]
PCL/M100 - I	5,237	525,1	-	-	-	-
PCL/Waxy - I	5,175	476	-	-	-	-
PCL/G. Inst. - I	5,377	489,9	1,106	45,85	79	90
PCL/Amarant - I	2,834	163,6	<MPC *	<MPC *	-	-
PCL/M100 - II	9,335	1050	0,565	6	94	99,4
PCL/Waxy - II	4,953	679,1	-	-	-	-
PCL/G. Inst. - II	1,160	157,6	0,488	49,58	61,4	68
PCL/Amarant - II	1,413	494,1	-	-	-	-

*MCP – pod mezí citlivosti přístroje za testovaných podmínek

Na obr. 15 je graficky znázorněn pokles pevnosti v tahu (%) a tažnosti vzorků (%), u kterých bylo možné dané parametry stanovit.



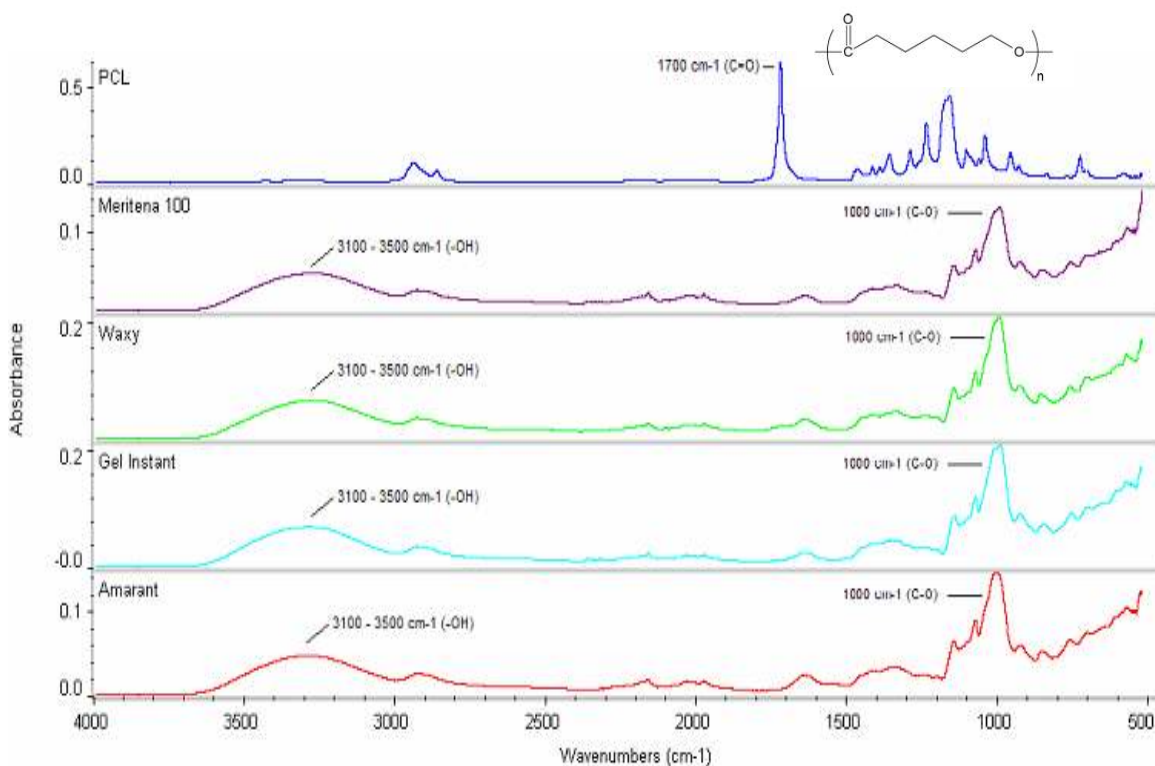
Obr. 15: Změny mechanických vlastností testovaných vzorků po biodegradaci – pokles pevnosti v tahu a tažnosti (%)

Pokud vezmeme v úvahu vizuální zhodnocení, defragmentaci a křehkost materiálu hodnocenou pohmatem s výsledky tahových zkoušek můžeme říci, že v případě jednokrokové i

dvoukrokové technologie výroby podléhají biodegradaci vzorky v následujícím pořadí PCL/Amarant > PCL/M100 = PCL/Waxy > PCL/G. Inst.

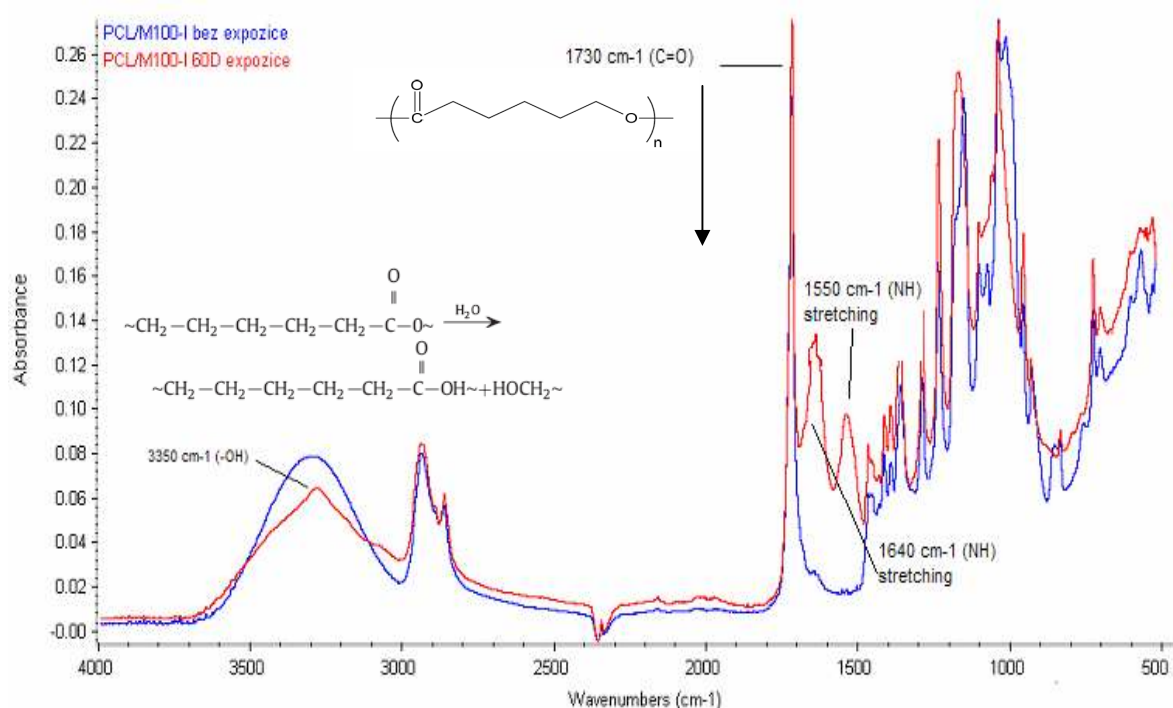
4.4.3 FTIR analýza PCL směsí se škrobem vystavených biotickým podmínkám

Na závěr práce byla provedena FTIR analýza. Nejprve byly změřeny FTIR spektra jednotlivých komponent a poté byly podrobeny FTIR analýze vzorky jednotlivých škrobů a směsí PCL/škrub – I a II. Na obr.16 jsou znázorněna spektra jednotlivých škrobů a PCL s vyznačenými významnými specifickými funkčními skupinami.



Obr. 16: FTIR spektra čistého PCL a jednotlivých škrobů

FTIR spektra jednotlivých směsí jsou součástí přílohy této diplomové práce, níže (obr.17) je uvedeno pouze příkladové spektrum směsi PCL/M100 - I, spektra ostatních směsí mají obdobný charakter.



Obr. 17: Obr. FTIR spektra PCL/M100 – I před a po 50 denní expozici ve vodném biotickém prostředí

Z naměřených FTIR spekter je patrné, že první výraznější změna nastala v rozmezí vlnůtu 3100 – 3500 cm⁻¹ (valenční skupinu –OH). Další změna byla pozorována na vlnůtu 1730 cm⁻¹. Zde se jedná o valenční vibrace C=O skupiny obsažené v řetězci PCL. Obě tyto změny by mohly být způsobeny štěpením esteru karboxylu a alkoholu [39]. Pokles intenzity absorpance v této oblasti tak naznačuje biologický rozklad i samotného PCL nikoliv pouze snadno rozložitelných komponent jak bychom se mohli domnívat z výsledků získaných z respirometrického testu.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce je posouzení vlivu technologické výroby a složení směsi PCL na její biodegradaci. Jako plnivo směsi byl použit nativní a plastifikovaný škrob. Degradace vzorků byla prováděna v aerobním vodném prostředí za přítomnosti směsné mikrobiální kultury v podobě aktivovaného kalu z ČOV. Jednotlivé vzorky byly testované ve formě tělísek definované velikosti. Celkový průběh biodegradace byl monitorován měřením BSK a hmotnostním úbytkem vzorků.

Pro zlepšení degradability jsou ve směsích používány škroby (přírodní materiály), protože patří mezi lehce biologicky rozložitelné látky. Toto potvrzují i získané výsledky, kdy škrob Waxy byl degradován z 78 % za cca 310 hodin.

Při testování polymerních směsí PCL, kde jako plnivo byla použita nativní forma škrobů, byly zjištěny následující hodnoty. Vzorek PCL/Amarant – I (30 % amarantového škrobu) a PCL/G. Inst. – I (30 % předželatinovaného kukuřičného škrobu Gel Instant) byla degradace za dobu 60 dnů v průměru 23 %. U dalších vzorků tj. PCL/M100 – I s obsahem 30 % kukuřičného škrobu Meritena a PCL/Waxy – I obsahujícím 30 % geneticky modifikovaného kukuřičného škrobu Waxy se pohybovala biodegradace okolo 12 %. Z toho plyne, že směsi obsahující škrob Waxy a Meritena 100 jsou hůře rozložitelné než ostatní typy. Testy polymerních směsí PCL obsahující plastifikované škroby, kde byl použit glycerin jako plastifikační činidlo, přinesly následující výsledky: vzorky PCL/M100 – II a PCL/G. Inst. – II byly z testovaných směsí rozloženy nejvíce a to z 20 %. Ostatní směsi tzn. PCL/Waxy – II a PCL/Amarant – II byly degradovány průměrně okolo 18 %.

Pokud budeme posuzovat vliv technologické výroby jednotlivých směsí podrobených modifikovanému Zahn-Welensovu testu, můžeme říci, že vzorky PCL/směs – I vyrobené jedno-krokovou technologií mají lepší předpoklady k biodegradaci. Toto tvrzení je podpořeno vizuálním zhodnocením testovaných vzorků. Z naměřených dat lze soudit, že všechny testované vzorky byly výrazně degradovány. U vzorků PCL/Amarant - I a II došlo k cca 68 % hmotnostnímu úbytku, u vzorků směsi PCL/G. Inst. - I a II byl pozorován hmotnostní úbytek 50 % a podobně tomu bylo u vzorků PCL/Waxy – I a II, kde byl úbytek hmotnosti cca 55 %. Vzorky PCL/M100 - I a II měly větší procentuální rozdíl a to u PCL/M100 – I byl úbytek 58 % a PCL/M100 – I jen 29 %.

Testování mechanických vlastností (pevnost v tahu a prodloužení) nebylo možné provést u všech vzorků, protože vzorky PCL/M100 – I, PCL/Waxy – I a II a PCL/Amarant – II byly značně defragmentovány.

Provedené abiotické testy směsí PCL/škrob – I a II naznačují, že vzorky připravené dvoukrokovou technologií mají vyšší procento degradace (10 %) než vzorky, které byly vyrobeny jednokrokovou technologií, kde bylo procento hmotnostního úbytku nízké tj. jen do 5 %.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Wolf, O.: Techno-economic Feasibility of Large-scale production of Biobased polymer in Europe, 2005, Technical report EUR , ISBN: 92-79-01230-4
- [2] Ducháček, V., Prokopová, I., Dobiáš, J.: Biodegradovatelné polymery v obalové technice, *Packaging*, 2004, s. 11-13
- [3] Knapp, J.S.; Brmley-Challoner, K.C.A. Recalcitrant organic compounds, . *The Handbook of Water and Wastewater Mikrobiology*, London 2003, s. 670-678,
- [4] Mlčoch A.: Materiálová technologie, *Chemické listy* 2010, s 261-262
- [5] Požárová I.: Testování biodegradace směsí poly e-caprolaktonu se škroby v anaerobním vodním prostředí, Diplomová práce, FT, UTB 2009
- [6] Hagen, V.: Únava a stárnutí materiálu, s. 76, VUT Brno 1977
- [7] Kyrikou, I., Briassoulis, D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A critical review, *J Polymer Environ* 2007, s. 125-150
- [8] Národný program environmentálneho hodnotenia a označovania výrobkov v SR, SMERNICA č. 0013/2003, Ministerstvo životného prostredia, SR 2003
- [9] Yahya G.O., Ali S.K., Hamad Z., *Polymer* 37 1996, s. 1183
- [10] Ray, S. S., Bousmina, M.: Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: Ingreeting the 21st century materials world, *Progress in Materials Science* 2005, s. 962–1079
- [11] Making Packaging greener – Biodegradable plastics, 2002, Australian Academy of Science
- [12] Gassner F., Owent A.J.: Physical properties of poly (β -hydroxybutyrate) – poly (e caprolactone) blends, *Polymer* 1994, s. 2233-2236
- [13] Szmigaj, J., Zakowska, Z., Klimek, L., Rosicka-Kaczmarek, J., Bartowiak, A.: Assessment of polylactid foil degradation as a result of filamentous fungi activity, *Polish Journal of Environmental Studies* 2008, s. 335–341
- [14] Kale, G., Kijchavengkul, T., Auras, R., Rubino, M., Selke, S. E., Singh, S. P.: Compostability of bioplastic packaging materials: an overview, *Macromolecular*

Bioscience 2007, s. 255–277

- [15] Bajgai, M. P., Kim, K. W., Parajuli, D. C., Yoo, Y. C., Kim, W. D., Khil, M. S., Kim, H. Y.: In vitro hydrolytic degradation of poly(3-caprolactone) grafted dextran fibers and films, *Polymer Degradation and Stability* 2008, s. 2172–2179
- [16] Corradina, E. Mechanical, thermal and morphological properties of poly(ϵ -caprolactone)/zein blends. *Polymers for advanced technologies*. 2007, s. 340-345
- [17] Blažková A.: Modifikované škroby a jejich využití v potravinářském průmyslu, Bakalářská práce, UTB Zlín, 2007
- [18] Yvuz, Hülya; Babac, Ceyhun. : Preparation and biodegradation of starch/polycaprolactone. *Journal of Polymers and the Environment* 2003, s. 3-11
- [19] Alberttson M., Effect of processing additives on (bio) "degradability of film blown poly(ϵ -caprolactone) *Journal of applied polymer science* 1998, s 61-74
- [20] Guzman, Agnieszka ; Janik, Helena ; Kosakowska, Alicja . Preliminary Testing of the Influence of Modified. *Springer Science Business Media* 2010, s. 679–684,
- [21] Darwis, Darmawan ; Mitomo, Hiroshi ; Yoshii, Fumio. Degradability of radiation crosslinked PCL in the supercooled state under various environments. *Elsevier* 1999, s. 279-285
- [22] Pascente, C., Use of modified poly(ϵ -caprolactone) in the compatibilization of poly(ϵ -caprolactone)/maize starch blends. *Journal of applied polymer science*. 2008, s. 4089-4098.
- [23] Yoshikuni, Teramoto; Seung-Hwan, Lee; Yoshiyuki, Nishio. Scale of homogeneous mixing in miscible blends of organosolv lignin esters with poly(ϵ -caprolactone), *Journal of wood chemistry and technology* 2010
- [24] Ashton, J. H; Mertz, J. A. M; Harper, J. L. Polymeric endoaortic paving: Mechanical, thermoforming, and degradation properties of polycaprolactone/polyurethane blends for cardiovascular applications. *Acta biomaterialia* 2011

- [25] Darvis, Darmawan ; Mitomo, Hiroshi ; Yoshii, Fumio. Degradability of radiation crosslinked PCL in the supercooled state under various environments. *Elsevier* 1999,s. 279-285
- [26] Rosa D.S., Lopes D.R., Calil M.R., Thermal properties and enzymatic degradation of blends of poly(ϵ -caprolactone) with starches. *Polymer trstiny* 2005 , s. 756-761
- [27] Yavuz, Hülya ; Babac, Ceyhun . Preparation and Biodegradation of Starch/Polycaprolactone. *Journal of Polymers and the Environment* 2003
- [28] Guoping, Chen ; Tetsuya, Tateishi; Naoki, Kawazoe. Structural Changes and Biodegradation of PLLA, PCL, and PLGA Sponges During In Vitro Incubation. *Polymerengineering and science*, s. 50-58
- [29] Paquet, Olivier; Krouit, Mohammed; Bras, Julien. Surface modification of cellulose by PCL grafts. *Acta materialia*, Vol. 58.
- [30] Martins-Frangchetti, Sandra M. ; Egerton, T. A.; White, J. R. Morphological Changes in Poly(Caprolactone)/Poly (Vinyl Chloride) Blends Caused by Biodegradation. *Science+Business Media*, 2010
- [31] Wang, Yeh ; Yang, Jiang-F. Physical properties and biodegradation of acrylic acid-grafted poly(ϵ -caprolactone)/chitosan blends. *Springer Science + Business Media*, 2009, Vol. 10
- [32] Su S.K, Wu C.S, Siao J.W, Biodegradable blends prepared from polycaprolactone and poly(glutamic acid), Structure, thermal properties and biodegradability, *Polymer-plastic technology and engineering* 2010, s. 1361-1370
- [33] Barghini A, Ivanova V.I, Imam S.H.: Poly-(epsilon-caprolactone) and poly(hydroxy-butyrate) (PHB) blends containing seaweed fibers: Morphology and thermal-mechanical properties, *Journal of science part a-polymer chemistry* 2010, s. 5282-5288

- [34] Pucciariello R, D'Auria M, Villani V.: Lignin/poly(ϵ -caprolacton) with tuneable mechanical properties prepared by high energy ball-milling, *Journal of polymers and the environment* 2010, s. 326-334
- [35] Ing. Bugaj P.: Biodegradovatelné polymérne obalové materiály na báze polykaprolaktónu, STU, 2007
- [36] Hoffmann J., Řezníčková I., Růžička J.: Technologická cvičení z ochrany prostředí II, FT, UTB, 2000
- [37] Kratina J.: Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí, FT, UTB, 2005
- [38] Doleželová P.: Polymerní obalové materiály a jejich chování v environmentu, Diplomová práce, FT, UTB 2009
- [39] Juan Peña, Teresa Corrales, Isabel Izquierdo-Barba: Long term degradation of poly(3-caprolactone) films in biologically related fluids, *Polymer Degradation and Stability*, s. 1424-1432, 2006

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Abio.	Abiotické prostředí
AK	Aktivovaný kal
BDP	Biodegradabilní plast
Bio.	Biotické prostředí
BSK	Biochemická spotřeba kyslíku
BSK _S	Substrátová biochemická spotřeba kyslíku
CS	Chitosan
ČOV	Čistírna odpadních vod
D _{CHSK_{cr}}	Biologická rozložitelnost
D _{HM}	Hmotnostní úbytek
EDP	Environmentally degradable plastics
G. Inst.	Škrob Gel Instant
CHSK _{Cr}	Chemická spotřeba kyslíku
IC	Anorganický uhlík
k	Přepočtový koeficient (1,24)
M100	Škrob Meritena 100
m	Navážka zkoušené látky
N	Počet dílků manometrické stupnice v čase t
N ₀	Počet dílků manometrické stupnice na počátku pokusu
N _{S1}	Počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu v čase t
N _{SLO}	Počet dílků manometrické stupnice slepého pokusu na počátku
PE	Polyethylen
PEG	Polyethylenglykol
PET	Polyethylentereftalát

PGA	Kyselina polyglutamová
PHB	Kyseliny poly- β -hydroxy máselná
PLA	Kyselina polyléčná
PS	Polystyren
PVA	Polyvinylalkohol
PVAc	Polyvinylacetát
PVC	Polvinylchlorid
PU	Polyuretan
TC	Organický uhlík
TOC	Celkový organický uhlík
TSTP	Trimethylfosfát
V	Objem suspenze v lahvičce

SEZNAM OBRÁZKŮ

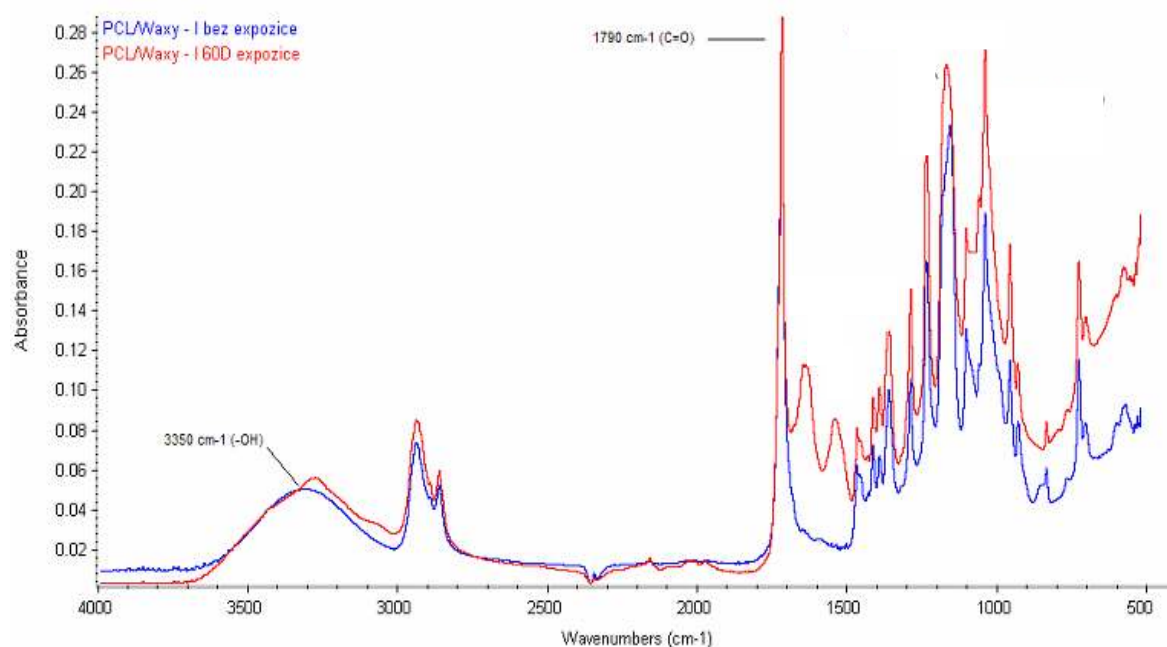
Obr. 1: Monomerní jednotka poly- ϵ -kaprolaktonu	17
Obr. 2: Tvar zkušebního tělíska	33
Obr. 3: Průběh biologického (procentuálního) rozkladu jednotlivých škrobů a glycerinu	36
Obr. 4: Procentuální rozklad jednotlivých škrobů a glycerinu vyjádřený jako poměr BSK/CHSK _{Cr} (průměr \pm směrodatná odchylka)	37
Obr. 5: Abiotický test - degradace jednotlivých vzorků PCL/škrob - I a II (procentuální úbytek hmotnosti).....	39
Obr. 6: Průběh biologického (procentuálního) rozkladu jednotlivých směsí PLC/škrob – I v závislosti na čase.....	40
Obr. 7: Procentuální rozklad jednotlivých vzorků PCL/škrob – I (průměr \pm směrodatná odchylka), doba rozkladu 1222 hodin.....	41
Obr. 8: Průběh biologického (procentuálního) rozkladu jednotlivých směsí PLC/škrob – II v závislosti na čase	42
Obr. 9: Procentuální rozklad jednotlivých vzorků PCL/škrob – II (průměr \pm směrodatná odchylka), doba rozkladu cca 1200 hodin.....	43
Obr. 10: Srovnání vzorků PCL/škrob – I a II podle BSK/CHSK _{Cr} , doba rozkladu cca 1200 hodin (průměr \pm směrodatná odchylka).....	44
Obr. 11: Modifikovaný Zahn-Wellensův test – procentuální úbytek hmotnosti vzorků PCL/škrob - I a II, sušina AK 500 mg·l ⁻¹	46
Obr. 12: Zahn-Wellensův test - dokumentace degradace jednotlivých vzorků	47
Obr. 13: Srovnání směsí PCL/škrob – I v biotickém a abiotickém prostředí – degradace směsí vyrobených jedno-krokovou technologií	48
Obr. 14: Srovnání směsí PCL/škrob – II v biotickém a abiotickém prostředí – degradace směsí vyrobených dvou-krokovou technologií	49
Obr. 15: Změny mechanických vlastností testovaných vzorků po biodegradaci – pokles pevnosti v tahu a tažnosti (%).....	50
Obr. 16: FTIR spektra čistého PCL a jednotlivých škrobů.....	51
Obr. 17: Obr. FTIR spektra PCL/M100 – I před a po 50 denní expozici ve vodném biotickém prostředí.....	52

SEZNAM TABULEK

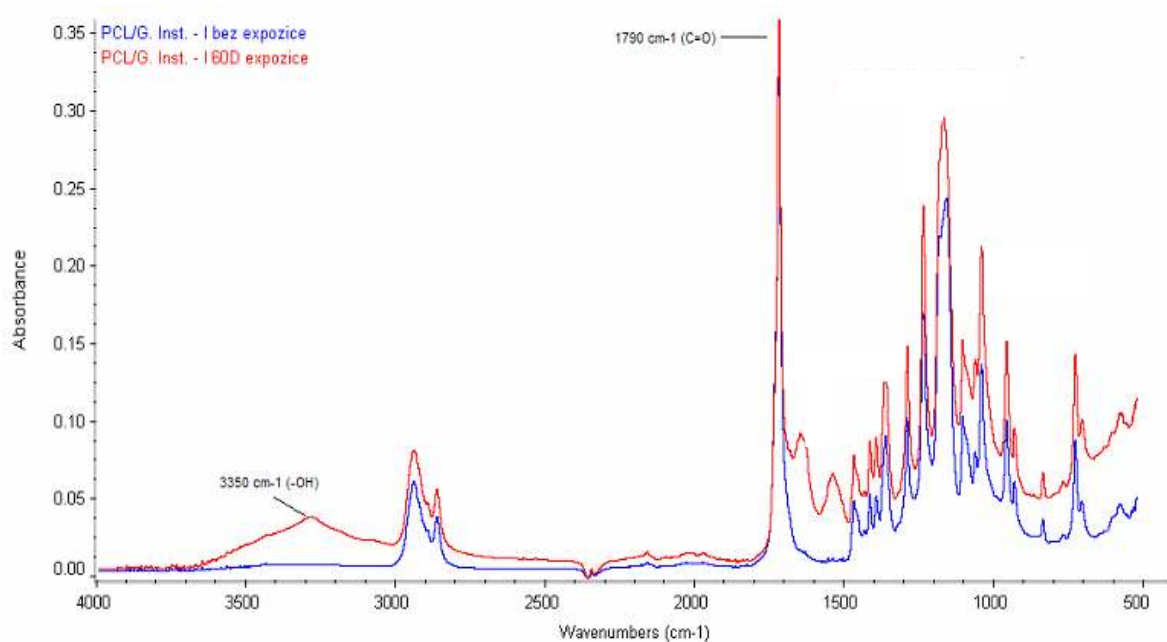
Tab. 1: Složení a základní charakteristika testovaných vzorků	27
Tab. 2: Sledované parametry jednotlivých druhů škrobů a glycerinu	36
Tab. 3: Naměřené hodnoty abiotického testu pro směsi PCL/škrob – I.....	38
Tab. 4: Naměřené hodnoty abiotického testu pro směsi PCL/škrob – II	38
Tab. 5: Sledované parametry jednotlivých směsí PCL/škrob - I.....	40
Tab. 6: Sledované parametry jednotlivých směsí PCL/škrob - II	42
Tab. 7: Naměřené hodnoty modifikovaného Zahn-Wellensova testu pro směsi PCL/škrob-I.....	45
Tab. 8: Naměřené hodnoty modifikovaného Zahn-Wellensova testu pro směsi PCL/škrob-II.....	45
Tab. 9: Hodnoty max. pevnosti v tahu a poměrného prodloužení při přetržení pro testované vzorky před a po biodegradaci.....	50

SEZNAM PŘÍLOH

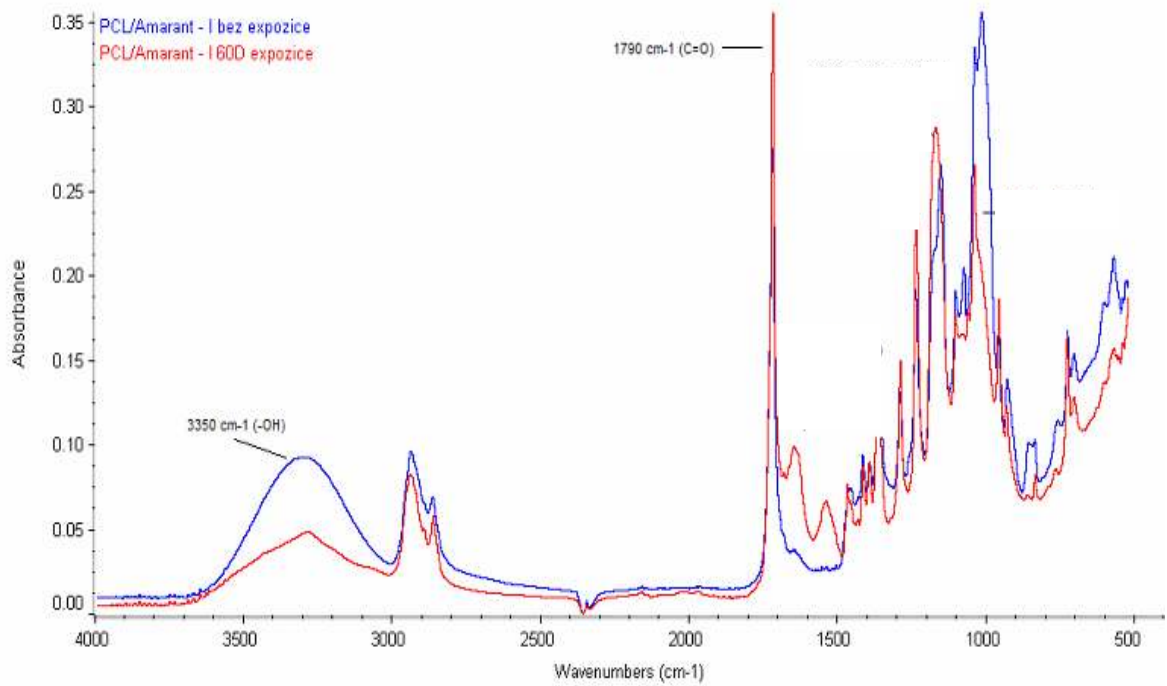
P 1: FTIR spektra pro vzorek PCL/Waxy – I před a po expozici ve vodném biotickém prostředí.....	64
P 2: FTIR spektra pro vzorek PCL/G. Inst. – I před a po expozici ve vodném biotickém prostředí.....	64
P 3: FTIR spektra pro vzorek PCL/Amarant – I před a po expozici ve vodném biotickém prostředí.....	65
P 4: FTIR spektra pro vzorek PCL/M100 – II před a po expozici ve vodném biotickém prostředí.....	65
P 5: FTIR spektra pro vzorek PCL/Waxy – II před a po expozici ve vodném biotickém prostředí.....	66
P 6: FTIR spektra pro vzorek PCL/G. Inst. – II před a po expozici ve vodném biotickém prostředí.....	66
P 7: FTIR spektra pro vzorek PCL/Amarant. – II před a po expozici ve vodném biotickém prostředí.....	67

PŘÍLOHA: FTIR SPEKTRA

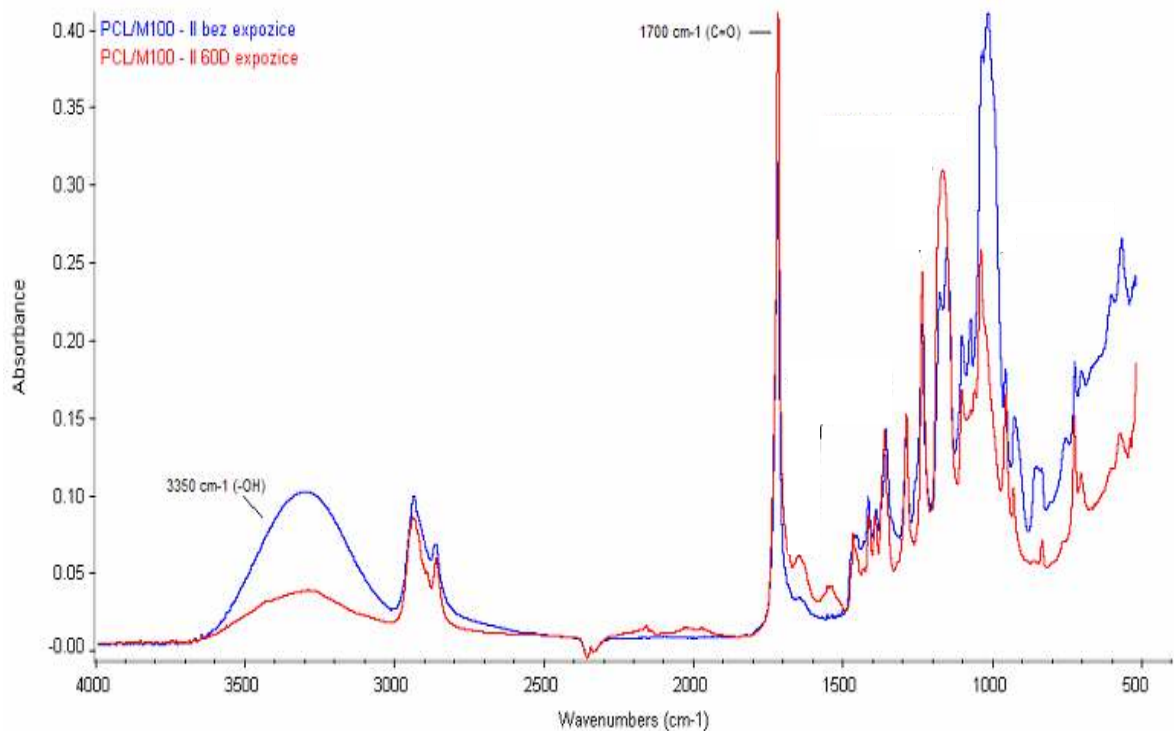
P 1: FTIR spektra pro vzorek PCL/Waxy – I před a po expozici ve vodném biotickém prostředí



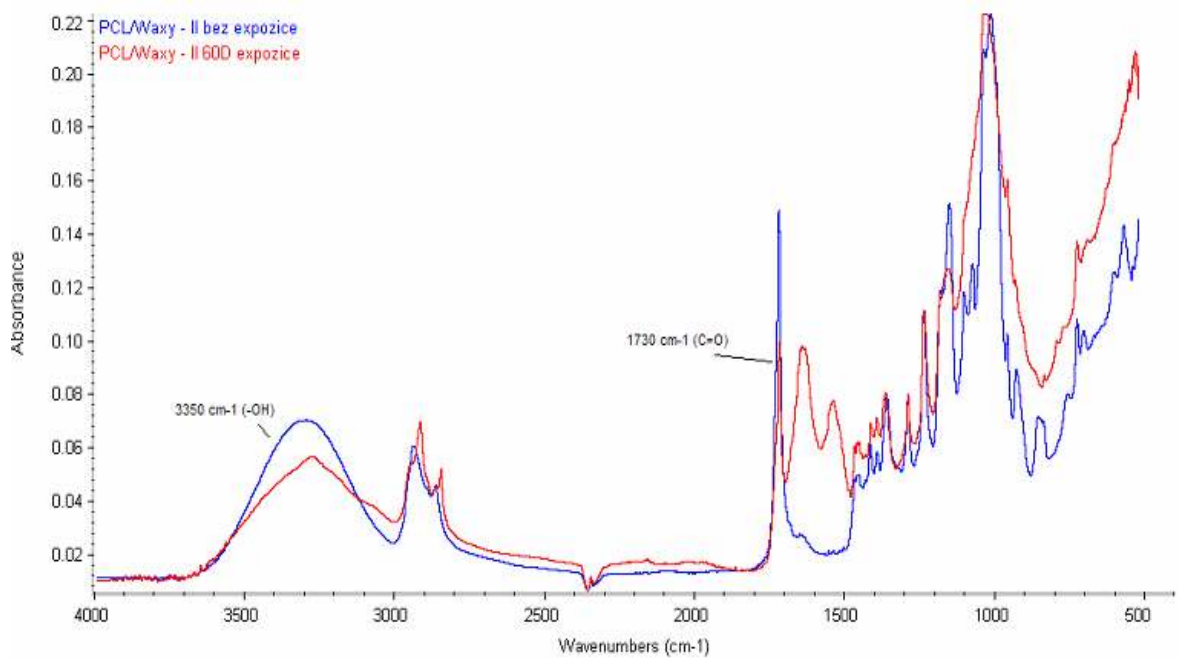
P 2: FTIR spektra pro vzorek PCL/G. Inst. – I před a po expozici ve vodném biotickém prostředí



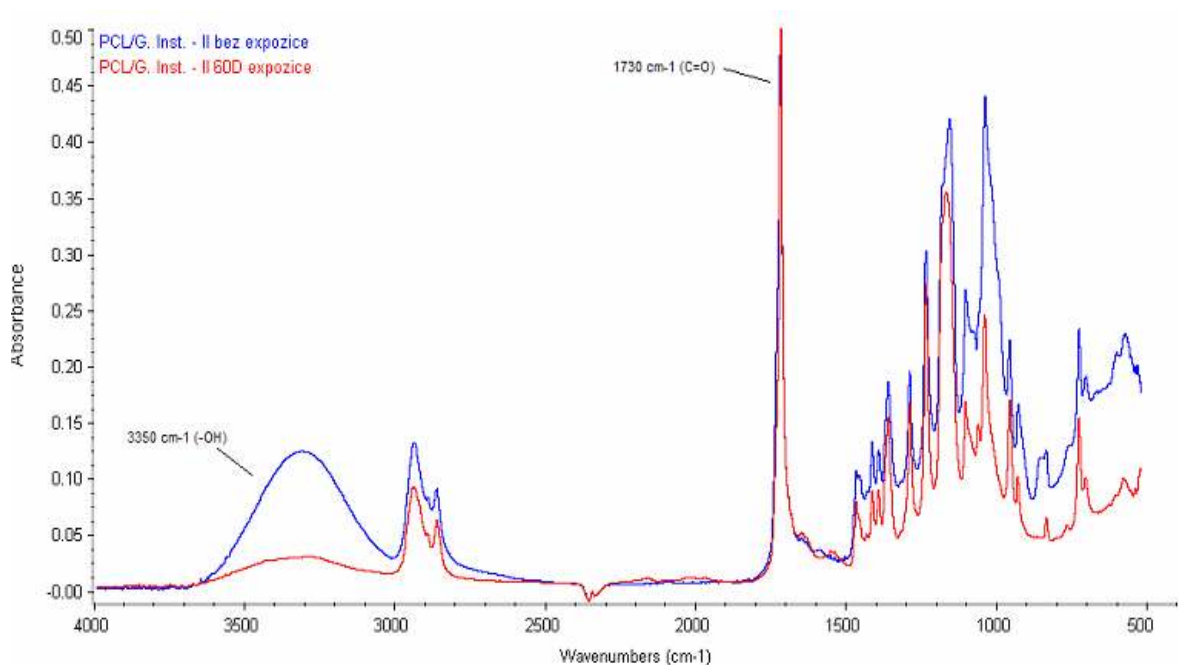
P 3: FTIR spektra pro vzorek PCL/Amarant – I před a po expozici ve vodném biotickém prostředí



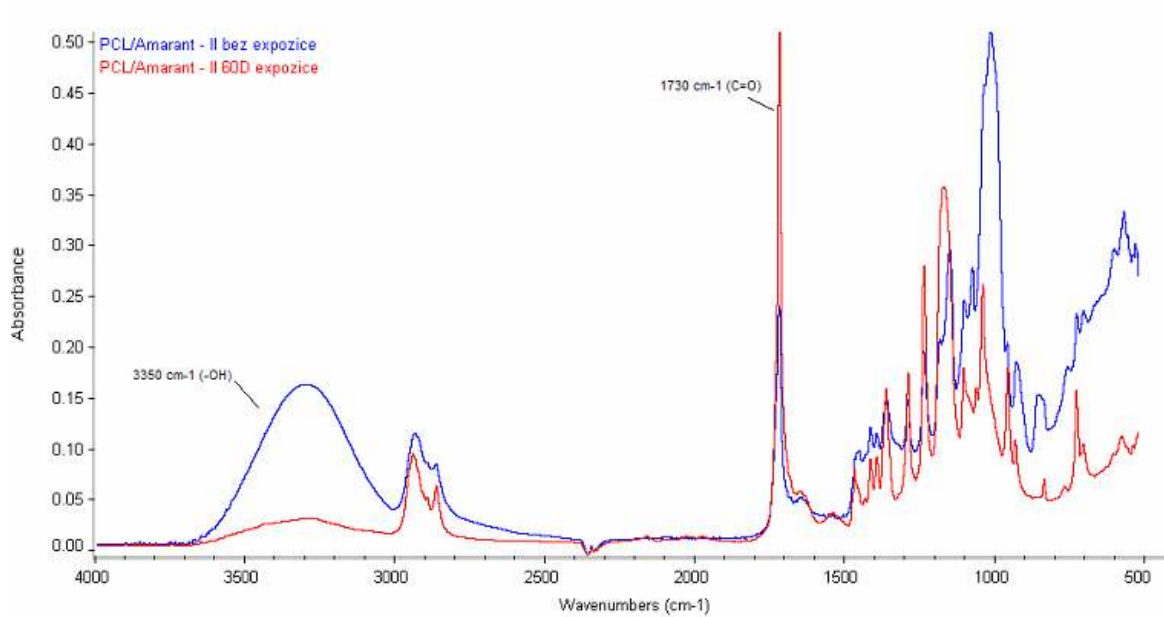
P 4: FTIR spektra pro vzorek PCL/M100 – II před a po expozici ve vodném biotickém prostředí



P 5: FTIR spektra pro vzorek PCL/Waxy – II před a po expozici ve vodném biotickém prostředí



P 6: FTIR spektra pro vzorek PCL/G. Inst. – II před a po expozici ve vodném biotickém prostředí



P 7: FTIR spektra pro vzorek PCL/Amarant. – II před a po expozici ve vodném biotickém prostředí

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení diplomové práce)	Ústřední knihovna UTB ve Zlíně
Název diplomové práce	Vliv technologie výroby a složení směsi PCL na jejich biodegradaci Influence of technological process and blends composition on biodegradation of PCL/ Starch blends.
Autor diplomové práce	Bc. Eva Šubertová
Vedoucí diplomové práce	Ing. Markéta Julinová, Ph.D.
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. T. G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín Fakulta technologická, nám. T.G. Masaryka 275, 762 72 Zlín Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení DP	2011
Počet stran	67
Počet svazků	3
Vybavení	17 obrázků, 9 tabulek
Klíčová slova	poly- ϵ -kaprolakton, škrob, glycerin, biodegradace, aerobní prostředí, biologická spotřeba kyslíku