

Charakterizace materiálů na bázi směsí přírodních a syntetických polymerů

Bc. Martina Omelková

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martina Omelková**
Osobní číslo: **T15251**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Charakterizace materiálů na bázi směsí přírodních a syntetických polymerů**

Zásady pro vypracování:

1. Provedte literární rešerši na dané téma.
2. Osvojte si metodiku sledování biodegradace pomocí GC, pracujte na vývoji metody využívající MS detektor plynů.
3. Přizpůsobte metodiku charakteru zkoumaných vzorků.
4. Výsledky přehledně zpracujte do formy DP.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Web of Science

Scopus

Vedoucí diplomové práce:

prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

3. února 2017

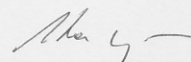
Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017

Ve Zlíně dne 3. února 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Přijmení a jméno: Omelková Martina

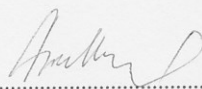
Obor: IOŽP

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 9.5.2017



.....

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 nevydělečně 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 vzdělávacího 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 užit 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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.



Vě Xline 9.2.2017

1) Všechny díla neprofitně vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní díla) jsou považována za díla vytvořená v rámci výkonu zaměstnání a jejich užití nebo poskytnutí jinému licenci je povoleno bez svolení autora. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

ABSTRAKT

V první části se práce zabývá sledováním biodegradačního chování několika různých typů materiálů v prostředí kompostu. Jedná se o vzorky na bázi plastifikovaného škrobu, vzorky polyuretanů, kde je sledován vliv použitého polyolu při výrobě, vzorky směsí polykaprolaktonu s termoplastickým škrobem a v neposlední řadě práce pojednává o biodegradačním chování bisfenolu A, který je adsorbován na povrchu částic PBAT. Druhá část práce se věnuje vývoji metodiky hodnocení aerobní degradace pomocí hmotnostní spektrometrie.

Klíčová slova: biodegradace, kompostování, plastifikovaný škrob, polyuretany, polykaprolaktony, bisfenol A, hmotnostní spektrometrie

ABSTRACT

First of all, the diploma thesis deals with the study of biodegradation behavior of several different types of samples in compost. There are samples based on plasticized starch, samples of polyurethanes, where we studied effect of used polyol during production, blends of polycaprolactone with thermoplastic starch and also we studied biodegradation behavior of bisphenol A, which was adsorbed onto the surface of PBAT particles. The second part of the thesis deals with the methodology development for evaluation of aerobic degradation by mass spectrometry.

Keywords: biodegradation, composting, thermoplastic starch, polyurethanes, polycaprolactones, bisphenol A, mass spectrometry

Tímto bych ráda poděkovala mému vedoucímu diplomové práce prof. Mgr. Marku Koutnému, Ph.D. za trpělivost, ochotu a cenné rady při tvorbě této práce. Dále bych ráda poděkovala panu Ing. Petru Stloukalovi, Ph.D., taktéž za odbornou účast na mé diplomové práci.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 BIODEGRADACE POLYMERŮ	13
1.1 MECHANISMUS BIODEGRADACE POLYMERŮ	13
1.2 KLASIFIKACE BIOLOGICKY ROZLOŽITELNÝCH POLYMERŮ	14
1.3 METODICKÉ NORMY PRO TESTOVÁNÍ BIODEGRADABILITY	15
1.3.1 Aerobní test biodegradability ve vodní fázi	15
1.3.1.1 Test založený na konverzi uhlíku	15
1.3.2 Kompostovací biodegradační test	16
2 ŠKROB	19
2.1 STRUKTURA ŠKROBU	19
2.2 PŘÍPRAVA PLASTIFIKOVANÉHO ŠKROB	20
2.3 VYUŽITÍ ŠKROBU	21
2.4 STUDIUM BIODEGRADABILITY POLYMERNÍCH SMĚSÍ SE ŠKROBEM	22
2.4.1 Biodegradace konvenčních a biologicky rozložitelných plastů a kompozitů z přírodních vláken při kompostování	22
2.4.2 Chování termoplastického škrobu (TPS) a termoplastického dialdehyd škrobu (TPDAS) při biodegradaci za kontrolovaných kompostovacích podmínek.....	23
2.4.3 Biodegradační charakteristika škrob-polystyrenových volně sypaných pěn v kompostovacím médiu.	24
2.4.4 Biodegradace biokompozitů PLA/škrob/kokosové vlákno za kompostovacích podmínek.....	25
2.4.5 Biodegradace a tepelný rozklad kyseliny polymléčné v kombinaci s hydrofilními plnivý	26
3 POLYURETANY	28
3.1 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI POLYURETANŮ.....	28
3.2 STUDIUM BIODEGRADABILITY POLYURETANŮ.....	29
3.2.1 Vliv chemické struktury polyuretanů na jejich biodegradabilitu	29
3.2.2 Degradální chování polyuretanů na bázi PLA za abiotických a biotických podmínek	31
3.2.3 Studie polyuretanových kompozitních vláken s polysacharidy	31
3.2.4 Degradace polyuretanů v kompostu za přirozených podmínek	32
4 POLYKAPROLAKTONY	33
4.1 SYNTÉZA POLY(E-KAPROLAKTONU)	33
4.2 STUDIUM BIODEGRADACE PCL	34
4.2.1 Studium biodegradace směsi PCL/škrob a kompozitů za kompostovacích podmínek.....	35
4.2.2 Studium biodegradability PCL/škrob s a bez expanzoru	35
4.2.3 Biodegradační vlastnosti PCL, škrobu a kompozitu acetát butyrát celulosy	35
4.2.4 Povrchová úprava celulózy pomocí PCL štěpů	36
4.2.5 Studium biodegradability směsi TPS/PCL.....	36

5	POLYPROPYLEN.....	38
5.1	RECYKLACE POLYPROPYLENU.....	39
5.2	STUDIUM BIODEGRADABILITY POLYPROPYLENU	40
5.2.1	Studie rozkladu směsi TPS/PP při aerobní biodegradaci a zkoušce zahrabání do zeminy	40
5.2.2	Biodegradace kopolymeru PP/želatina	41
5.2.3	Degradabilita kompozitů připravených z etylen-propylen kopolymeru a jutových vláken	41
5.2.4	Radiačně vyvolané roubování kyseliny akrylové na polypropylenový film a jeho biologická rozložitelnost.....	42
6	BISFENOL A.....	44
6.1	STUDIUM BIODEGRADABILITY BPA	45
6.1.1	Simultánní biodegradace BPA a biogenního substrátu pomocí aktivovaného kalu v semi-kontinuálních reaktorech.....	45
6.1.2	Adsorpce bisfenolu A na lignin.....	45
6.1.3	Biodegradace bisfenolu A (BPA), bisfenolu S (BPS), bisfenolu F (BPF) v mořské vodě	46
6.1.4	Biodekontaminace vody od BPA za pomoci ligninolytických hub a huminových kyselin	46
II	PRAKTICKÁ ČÁST	47
7	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ROZTOKY, POMŮCKY A PŘÍSTROJE	48
7.1	CHEMIKÁLIE A ROZTOKY.....	48
7.2	POMŮCKY A PŘÍSTROJE.....	48
8	METODIKA AEROBNÍ BIODEGRADACE.....	50
8.1	PŘÍPRAVA BIOREAKTORŮ	50
8.2	PŘÍPRAVA KOMPOSTU.....	50
8.3	PŘÍPRAVA PERLITU	50
8.4	PŘÍPRAVA MINERÁLNÍHO MÉDIA	50
8.5	ANALÝZA CO ₂ POMOCÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE	52
8.6	PROVZDUŠŇOVÁNÍ BIOREAKTORŮ.....	52
8.7	VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	53
9	HODNOCENÍ AEROBNÍ DEGRADACE METODOU HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE.....	55
9.1	PARAMETRY UGA-300	55
9.2	METODIKA MĚŘENÍ A NASTAVENÍ PŘÍSTROJE	55
9.2.1	Kalibrace	56
9.2.2	Úprava technologických postupů	57
9.3	VYHODNOCENÍ NAMĚŘENÝCH DAT	58
10	NAMĚŘENÁ DATA, VÝSLEDKY A DISKUZE	59
10.1	VZOREK NA BÁZI ŠKROBU	59
10.1.1	Charakteristika vzorku	59
10.1.2	Aerobní degradace v prostředí kompostu	59
10.1.3	Vyhodnocení experimentu	60

10.2	SÉRIE VZORKŮ NA BÁZI POLYURETANŮ (PUR).....	61
10.2.1	Charakteristika vzorků	61
10.2.2	Aerobní degradace v prostředí kompostu	62
10.2.3	Vyhodnocení experimentu	63
10.3	SÉRIE VZORKŮ NA BÁZI POLYKAPROLAKTONU (PCL)	64
10.3.1	Charakteristika vzorků	64
10.3.2	Aerobní degradace v prostředí kompostu	64
10.3.3	Vyhodnocení experimentu	65
10.3.4	Aerobní degradace v půdě.....	66
10.3.5	Vyhodnocení experimentu	67
10.4	POLYPROPYLEN S OBSAHEM PŘÍRODNÍHO PROOXIDANTU.....	69
10.4.1	Charakteristika vzorků	69
10.4.2	Aerobní degradace v prostředí kompostu	69
10.5	BIODEGRADACE POLYMERNÍCH ČÁSTIC S ADSORBOVANÝM BISFENOLEM A.....	69
10.5.1	Charakteristika vzorků	69
10.5.2	Metodika aerobní degradace	70
10.5.3	Vyhodnocení experimentu	71
	ZÁVĚR	74
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	75
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ	81
	SEZNAM TABULEK.....	83

ÚVOD

Žijeme v době vzestupu moderních technologií. Při výrobě materiálů již existuje nepřehledné množství možností. Produkujeme materiály, které jsou odolné vůči velmi vysokým teplotám, nepodléhají snadno opotřebení a nalézají uplatnění ve velmi širokém spektru průmyslových odvětví. Asi nikdo z nás by si již nedokázal představit život bez igelitových sáčků, počítačů, aut a mnoha dalších výdobytků moderní doby, které se postupem času pro nás staly samozřejmostí. Na co ale často zapomínáme je fakt, že velmi výhodné vlastnosti těchto materiálů s sebou nesou i značná rizika a mohou mít významný vliv na kvalitu životního prostředí. V současnosti se stále častěji potýkáme právě s problémy spojenými s dopady lidské činnosti na životní prostředí. Z mnoha důvodů se proto čím dál více pracuje na vývoji nových technologií, které by tento dopad aspoň zmírnily.

S novými technologiemi přicházejí i nové materiály. Trendem se tak stává výroba materiálů, které jsou k životnímu prostředí šetrnější, případně jsou zcela biologicky odbouratelné a to při zachování jejich kladných technologických vlastností. Tento úkol je velmi náročný, neboť vlastnosti biologicky odbouratelných materiálů se často neslučují s vlastnostmi, které jsou od materiálů při výrobě nejrůznějších produktů očekávány. Častým problémem je jejich vysoká propustnost pro vodu, což zabraňuje jejich přímému využití ve většině aplikací. Jsou snahy o tvorbu nejrůznějších směsí biodegradabilních materiálů s nebiodegradabilními plasty, případně jsou tyto materiály nejrůznějšími způsoby modifikovány tak, aby pozitiva převažovala nad negativy při zachování jejich biodegradability.

Touto problematikou se zabývá i má diplomová práce, jejímž cílem je charakterizace biodegradčního chování předložených vzorků a případné nalezení vhodných podmínek pro jejich biodegradaci.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADACE POLYMERŮ

Podle standardu ASTM D-5488-94d a evropské normy EN 13432 znamená "biologicky rozložitelný" schopnost podléhat rozkladu, jehož konečnými produkty jsou kromě adenosin trifosfátu (ATP) plynné produkty (oxid uhličitý, metan, dusík, vodík), voda, anorganické sloučeniny (soli) a biomasa, přičemž převládajícím mechanismem je enzymatická činnost mikroorganismů. Kompostovatelnost je biologická materiálová rozložitelnost využívaná jako médium kompost. Biodegradaci pak můžeme definovat jako rozklad organického materiálu, který je zapříčiněn biologickou aktivitou především mikroorganismů. [1]

1.1 Mechanismus biodegradace polymerů

Biodegradace polymerů probíhá ve dvou základních krocích. Nejprve dochází ke štěpení polymerního řetězce neboli depolymeraci. Během tohoto kroku je dlouhý polymerní řetězec štěpen na oligomerní fragmenty. Tato fáze je velmi důležitá, neboť velká molekulová hmotnost makromolekul brání přestupu polymeru přes membránu žijících buněk mikroorganismů. Hlavní biochemické reakce zahrnují hydrolýzu a/nebo proces oxidace. Depolymerizace makromolekulárních řetězců se účastní extracelulární enzymy. Druhým krokem je tzv. mineralizace, ke které dochází uvnitř buňky. Oligomerní fragmenty, které vznikly díky depolymerizaci, jsou přeměněny na biomasu, minerály, soli, vodu a plynné produkty, kterými jsou oxid uhličitý, metan, dusík nebo vodík, v závislosti na způsobu biodegradace. [2,3,4]

Polymerní substráty do tohoto procesu vstupují jako zdroj uhlíku pro metabolismus mikroorganismů a výstupem je oxid uhličitý v aerobních podmínkách a metan v podmínkách anaerobních. Dalším produktem procesu biodegradace jsou huminové látky. Během kompostovacího procesu je uhlík obsažený v polymerním materiálu environmentem recyklován. Kompostování lze definovat jako zrychlený rozklad heterogenní organické hmoty pomocí směsné mikrobiální populace za specifických podmínek. Kompostování je ovlivněno mnoha faktory. Především je ovlivněno strukturou polymeru, chemickým složením polymeru a prostředím, zejména jeho vlhkostí, obsahem nutrientů, teplotou, pH, obsahem kyslíku, přítomností mikroorganismů a jejich enzymatickou aktivitou. [4,5]

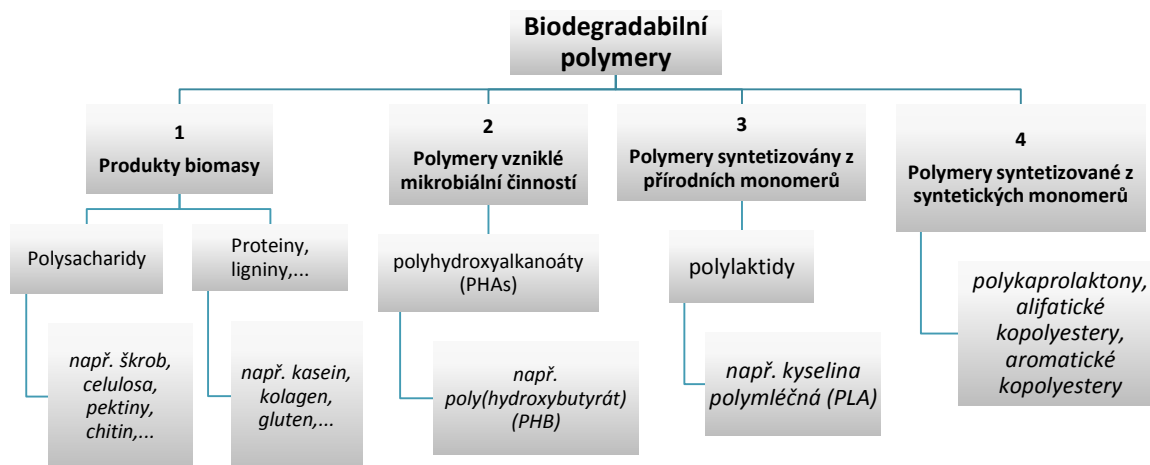
1.2 Klasifikace biologicky rozložitelných polymerů

Nejvíce komerčně důležité polymery mohou být rozděleny do tří tříd [4]:

1. Přírodní biodegradabilní polymery (nemodifikované přírodní polymery).
2. Syntetické biodegradabilní polymery (hlavně polyestery).
3. Modifikované přírodní biodegradabilní polymery (přírodní biodegradabilní polymery, které jsou modifikovány nejrůznějšími aditivami a plnivami).

Přírodní biologicky rozložitelné polymery jsou produkovány v přírodě a jsou vždy obnovitelné (škrob, celulóza,...). Některé syntetické biologicky rozložitelné polymery jsou také obnovitelné, ale pouze v případě, kdy jsou vyrobeny z obnovitelných surovin. Příkladem může být kyselina polymléčná (PLA). Modifikované přírodní biologicky rozložitelné polymery mohou být obnovitelné zcela nebo částečně v závislosti na látce, která byla pro modifikaci použita. [4]

Další možností jak rozdělit biodegradabilní polymery je jejich dělení podle způsobu jejich vzniku [1]:



Obr. 1 – Klasifikace polymerů podle způsobu jejich vzniku. [1]

Polymery vzniklé jako produkty biomasy můžeme dále zařadit do kategorie agropolymerů. Tyto polymery jsou často využívány jako modifikátory syntetických polymerů. Zbývající kategorie tvoří skupinu biodegradabilních polyesterů. Dále rozlišujeme obnovitelné (PLA, PHA,...) a neobnovitelné (PCL, PBAT,...) polyestery. Obnovitelné polyestery jsou

založeny na využití agro-polymerů. Pro neobnovitelné polyestery jsou pak základem chemicky získané syntetické monomery pocházející především z ropných zdrojů. [1]

1.3 Metodické normy pro testování biodegradability

Existují různé normy, které popisují metody testování biodegradability, nicméně mají několik společných znaků. Zprvė určují testovací proceduru a harmonizují testovací podmínky jako je teplota, nutrienty, pH, koncentrace testované látky, zdroj inokula a další. Tyto normy ale nezahrnují specifikaci, ani neřikají, kdy jsou výsledky správné či nikoliv. Dalším společným znakem norem je, že poskytují optimální podmínky pro biodegradaci s ohledem na teplotu, vlhkost, úroveň živin, biologickou aktivitu a další. Limitním faktorem je zdroj uhlíku, který je omezen pouze na vzorek. Vzorek tedy může být jediným dostupným zdrojem uhlíku pro mikroorganismy. Kvalita biologického inokula je stanovena počtem mikroorganismů, jejich biodiverzitou a počtem jednotlivých druhů. Toho může být dosaženo současným využitím různých zdrojů inokula. [4]

Schematické znázornění biodegradace za aerobních podmínek uvádí rovnice č. 1. Organický uhlík testované látky je primárně přeměněn na oxid uhličitý. Minoritní část je přeměněna na mikrobiální uhlík, tedy biomasu. Produkce biomasy se obvykle pohybuje mezi 10-40% v závislosti na druhu substrátu. Dále mohou vznikat rezidua, která představují část substrátu, kterou nelze již dále rozložit. [4]



1.3.1 Aerobní test biodegradability ve vodní fázi

Existují dvě možnosti provedení tohoto testu. První možnost je založena na konverzi uhlíku na oxid uhličitý, jehož produkce je měřenou veličinou a je využita pro výpočet procenta biodegradace. Druhá metoda je pak založena na měření spotřeby kyslíku.

1.3.1.1 Test založený na konverzi uhlíku

Jedná se o jeden z nejstarších a nejlépe prozkoumaných biodegradačních testů. Byl standardizován jako ISO 9439. Tato testovací procedura byla navržena pro látky s nízkou molekulovou hmotností a nízkou koncentrací a je méně vhodná pro látky s vysokou molekulovou hmotností. Proto byla v roce 1999 tato metoda modifikována. Modifikovaná metoda byla standardizována jako ISO 14852. [4,6]

Principem této metody je umístění testované látky do vodného minerálního média, které je zaočkováno inokulem a následně inkubována za daných podmínek. Inokulem může být aktivovaný čistírenský kal, výluh kompostu, půdní výluh nebo jejich kombinace. Doba inkubace není v této normě specifikována, nicméně obvykle je tento test prováděn nejméně po dobu čtyř týdnů. Maximum trvání testu je pak šest měsíců. [4]

1.3.2 Kompostovací biodegradační test

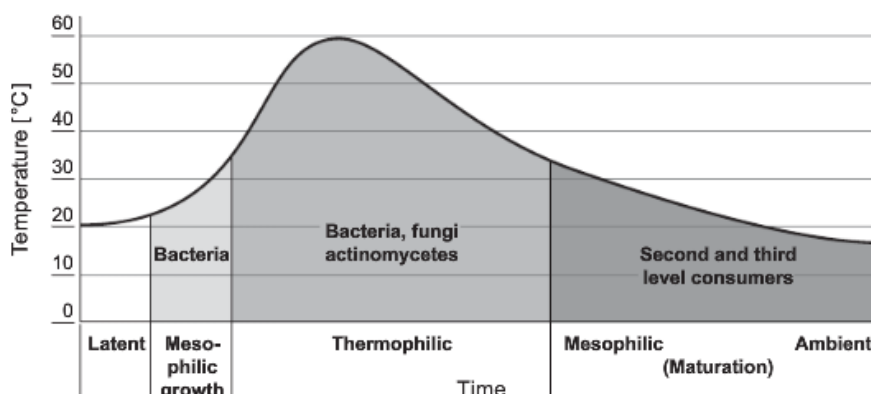
Jak již bylo řečeno, kompostování je biologický proces, při kterém mikroorganismy, zejména bakterie, aktinomycety a houby, využívají organické látky jako substrát. Během kompostování je mimo jiné produkováno také teplo. Proces přeměny organické látky kompostováním na stabilní organickou hmotu rovněž nazýváme humifikace. Kompostování zahrnuje 3 samostatné fáze, přičemž aktivita mikroorganismů je asociována teplotou. [7]

Zpočátku mikroorganismy metabolizují snadno dostupný uhlík. První mesofilní fáze je charakteristická rychlým růstem mesofilních mikroorganismů. Tento růst je doprovázen růstem teploty, která dosahuje k hodnotám 20-40°C (mesofilní podmínky). [7,8]

Následuje fáze termofilní, kdy procento mesofilních mikroorganismů s rostoucí teplotou klesá. Kompost je kolonizován především termofilními bakteriemi a houbami. Tyto mikroorganismy mají vysokou aktivitu a reprodukční kapacitu, což zapříčiňuje další růst teploty. Teplota kompostu může vystoupat až k 70°C. Maximální rozklad a stabilizace organického materiálu nastává právě v termofilním pásmu. Mikrobiální aktivita se začíná zpomalovat ve chvíli, kdy dojde k poklesu teploty, což umožní kolonizaci prostředí houbami, které pomalu konzumují zbývající hůře rozložitelné formy uhlíku.[7,8]

Finální mesofilní fáze neboli fáze zrání je typická vyčerpáním organické hmoty, klesající teplotou a úbytkem populace termofilních mikroorganismů, což umožňuje opětovný výskyt mesofilních mikroorganismů, které ale mají již nižší aktivitu v důsledku vyčerpání organické hmoty. Procesem kompostování dochází kromě konverze uhlíku také k významnému snížení objemu a hmotnosti materiálu.[7,8]

Obecný průběh kompostování **Obr. 2:**

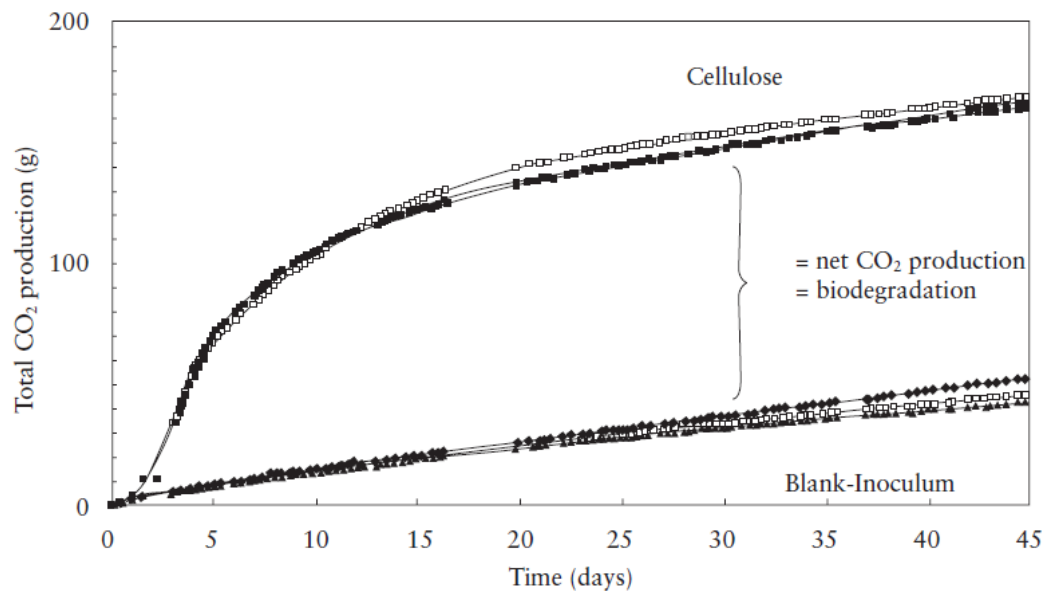


Obr. 2 – Obecný průběh procesu kompostování. [7]

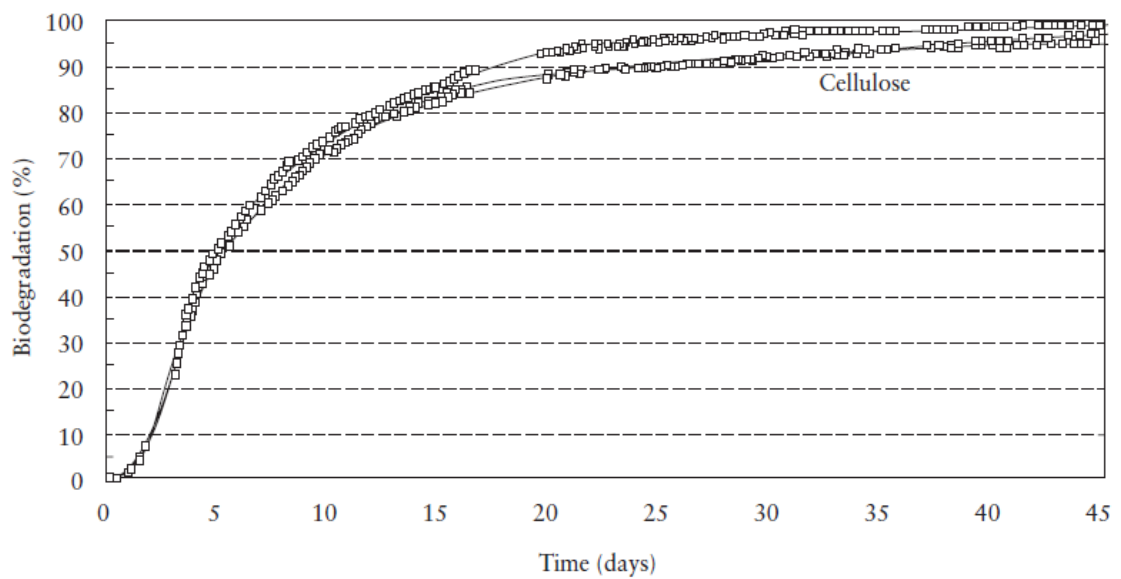
Jedním z často využívaných testů je kontrolovaný kompostovací test. Kompostovací testy se oproti testům ve vodní fázi mírně odlišují. Zprv se liší teplotou, která při kompostování dosahuje poměrně vysokých hodnot, dále vlhkostí, ale také aktivitou hub a aktinomycet, které mohou být ve vodě detekovány, ale nejsou příliš aktivní. Naproti tomu v kompostu představují dominantní skupinu mikroorganismů a jsou zde velmi aktivní. Je známo, že houby mohou degradovat některé materiály mnohem lépe a rychleji než bakterie. Tyto zjištění vedly k rozvoji nových norem a novelizaci metod kompostování založených na konverzi uhlíku na oxid uhličitý a nakonec byla v roce 1999 vytvořena norma ISO 14855. [4]

Principem metody je smíchání testované látky s vyzrálým kompostem a inkubace této směsi při 58°C s optimální vlhkostí a koncentrací kyslíku. Vyzrálý kompost působí současně jako nosné médium matrice, zdroj mikroorganismů a nutrientů. Směs je neustále provzdušňována a v plynné fázi je analyzován oxid uhličitý. Maximální doba trvání testu je zpravidla 6 měsíců. Minimální doba trvání testu pak 45 dní. Po odečtení pozadí, tedy produkce oxidu uhličitého samotným kompostem (slepé stanovení), je procento biodegradace určeno množstvím uhlíku testované látky, který byl přeměněn na oxid uhličitý. Jako pozitivní kontrolní reference může být použita celulóza, která je testována paralelně s testovanou látkou a slouží pro ověření aktivity inokula. Na rozklad celulózy jsou kladeny striktní požadavky z důvodu ověření testovací metody. Testovanou látku je preferováno přidávat ve formě jemného prášku. [4]

Průběh produkce oxidu uhličitého a průběh biodegradace **Obr. 3**, **Obr. 4**:



Obr. 3 – Křivka produkce CO₂ pro celulosu. [4]



Obr. 4 – Biodegradační křivka celulosy. [4]

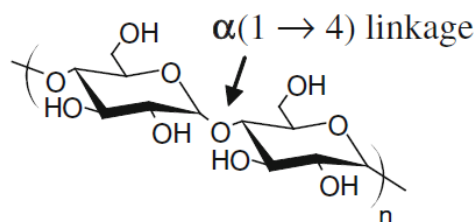
2 ŠKROB

Škrob je přírodním produktem z obnovitelných zdrojů produkovaný během fotosyntézy jako zásobní zdroj potravy rostlin. Z hlediska biomasy se jedná o druhý nejhojnější přírodní materiál. Je obsažen v kořenech, stoncích a semenech rostlin. Nejvíce je extrahován z obilnin, jako je kukuřice, rýže, pšenice a z hlíz brambor, manioku a dalších. Škrob je obecně levnou a snadno dostupnou surovinou. Jedná se o zcela biologicky rozložitelný materiál v širokém rozsahu prostředí a umožňuje vývoj zcela degradovatelných produktů pro specifické potřeby trhu. [4,9,10]

2.1 Struktura škrobu

V závislosti na botanickém původu rostliny mohou mít granule škrobu rozdílné tvary a velikost. Tyto granule jsou složeny ze dvou homopolymerů α -D-glukopyranos, amylosy a amylopektinu. Dále škrob v menší míře obsahuje další složky, jako jsou proteiny, lipidy a minerály. [10,11]

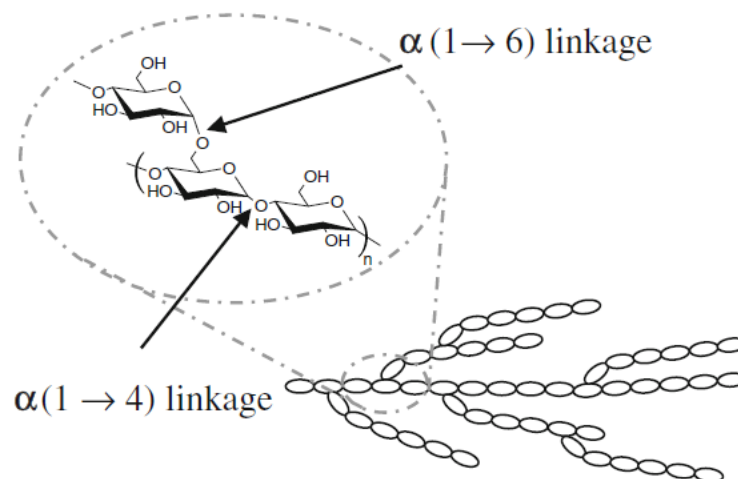
Amylosa je lineární polysacharid tvořený spojenými jednotkami D-glukosy pomocí vazby $\alpha(1\rightarrow4)$. [10]



Obr. 5 – Struktura amylosy. [10]

Tyto řetězce jsou částečně rozvětveny $\alpha(1\rightarrow6)$ vazbami. Řetězce amylosy vytváří jednoduché nebo dvojité helikální konformace s rotací na straně vazeb $\alpha(1\rightarrow4)$. [10]

Amylopektin je hlavní složkou škrobu a má stejnou monomerní jednotku jako amylosa. Z 95 % je představován vazbami $\alpha(1\rightarrow4)$ a z 5 % vazbami $\alpha(1\rightarrow6)$. Struktura amylopektinu je značně rozvětvená. V důsledku struktury a organizace, může být amylopektin vnímán jako řetěz zrněk. [10]



Obr. 6 – Struktura amylopektinu. [10]

Uspořádání granulí škrobu spočívá ve střídání amorfních a krystalických oblastí, což vede ke koncentrické struktuře. Amorfní oblasti jsou především tvořeny řetězci amylosy a řetízujícími strukturami amylopektinu. Krystalické oblasti jsou tvořeny převážně postranními řetězci amylopektinu. V závislosti na botanickém původu mohou mít granule škrobu variabilní krystalinitu a to od 20 do 45 %. [10]

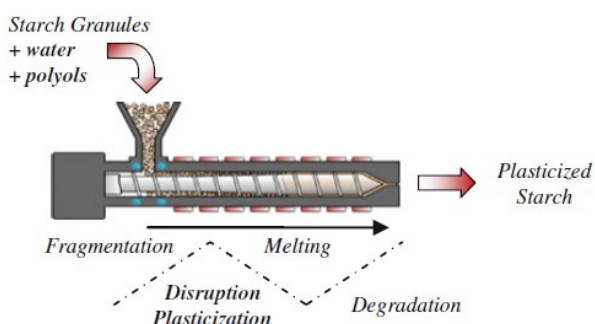
2.2 Příprava plastifikovaného škrob

Díky početným intermolekulárním vodíkovým vazbám mezi řetězci je teplota tání škrobu vyšší než jeho degradační teplota. V důsledku toho si zpracování plastického materiálu žádá vysoký obsah vody a/nebo netěkavé plastifikátory (glycerol, sorbitol,...), které sníží teplotu skelného přechodu a teplotu tání. Takto připravené materiály se nazývají termoplastické škroby nebo plastifikované škroby. Pro výrobu plastifikovaného škrobu je nutné rozrušit jeho granulovou strukturu. Rozrušení této struktury se provádí pomocí rozpouštědla nebo tavení, kdy plastifikátor a škrob je při mixování tepelně a mechanicky ošetřován. [10]

Rozbití škrobových zrn za použití rozpouštědla je většinou prováděno ve vodě. Při pokojové teplotě je škrob ve vodě nerozpustný a udržuje si zrnitou strukturu. Zvýšení teploty vody vyvolá nevratný proces bobtnání, který je také nazýván želatinace. V průběhu želatinace je amylosa dobře solubilizována, zrnitá semikrystalická struktura zmizí a granule rychle bobtnají. Tento jev je pozorován při určité teplotě, kterou nazýváme želatinační teplota a je závislá na botanickém původu škrobu. Pro úplné rozpuštění škrobu je jako rozpouštědlo

často využíván horký dimethylsulfoxid. Ten je možné na závěr vakuově tepelně odpařit. [10]

Proces tavení škrobu se často provádí ve spojení s plastifikátory, aby byla získána homogenní roztavená fáze. V průběhu termomechanického procesu, například při vytlačování, dochází k různým po sobě následujícím procesům jako je fragmentace, rozrušení, tání a degradace. [10]



Obr. 7 – Schématické znázornění procesu vytlačování plastifikovaného škrobu. [10]

Během zpracování dochází k degradaci amylosy a amylopektinu. Tento jev je samozřejmě závislý na tepelné a mechanické energii, která bylo do systému přivedena. Vzhledem k tomu, že je škrob hydrofilní materiál, je nejlepším plastifikátorem voda. Nicméně obsah vody a tím i plastifikační vlastnosti škrobu jsou silně závislé na podmínkách skladování (teplota a relativní vlhkost prostředí). Tento nedostatek může být částečně vyřešen použitím méně těkavých plastifikátorů, ačkoli snižují účinnost plastifikace. Je dokázáno, že čím vyšší je obsah vody, tím nižší je teplota skelného přechodu plastifikovaného škrobu. Mechanické vlastnosti plastifikovaného škrobu se vyvíjejí s časem v důsledku molekulární reorganizace, která je závislá na způsobu zpracování a skladování. [10]

2.3 Využití škrobu

Jedním z hlavních problémů spojených s použitím většiny přírodních polymerů, jako je právě škrob, je jejich vysoká propustnost vody a související chování, kterým je bobtnání v kontaktu s vodou. To vše přispívá ke značné ztrátě mechanických vlastností, což zabraňuje přímému použití ve většině aplikací. Díky hydrofilním a nízkým mechanickým vlastnostem škrobu, je profil vlastností těchto materiálů dostačující pro pokročilé aplikace, jako je balení potravin. Několik málo aplikací pro nemoifikované termoplastické škroby jsou

například obaly léků nebo obaly pro potravinářské výrobky (dílčí vrstvy v bonboniérách), ale nikdy je nenalezneme v přímém styku s potravinami. Hydrofilní charakter komplikuje jejich zpracovatelnost a nedostatečné mechanické vlastnosti představují určité nevýhody. [9]

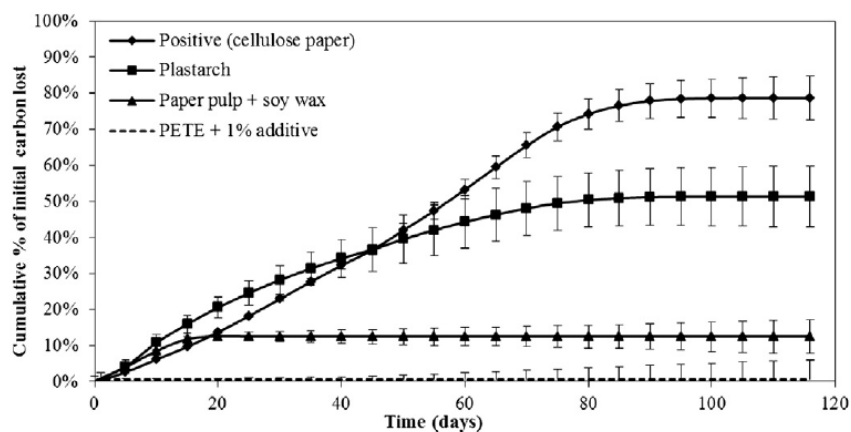
Hlavní využití nalézá termoplastický škrob (TPS) v rozpustných kompostovatelných pěnách, případně jako náhrada polystyrenu. Může být také kompatibilizován s různými polymerními materiály pro uspokojení širokého spektra potřeb trhu. Můžeme se setkat s termoplastickými kompozity škrobu, které mohou obsahovat i více než 50 % škrobové složky. Nejčastěji bývají pro tvorbu směsí se škrobem využívány alifatické biodegradabilní polyestery, jako například PCL. Pro zlepšení kompatibility škrobu a syntetického polyesteru může být použit kompatibilizátor obsahující anhydridovou funkční skupinu začleněnou do polyesterového řetězce. Studiemi bylo prokázáno, že i malý přírůstek kompatibilizátoru výrazně zvyšuje pevnost směsi. Často jsou tyto směsi ve formě filmu. Tyto filmy jsou biologicky rozložitelné a kompostovatelné. Další možností využití škrobu je jeho začlenění do nebiodegradabilních plastů. Škrob může být začleněn jako aditivum nebo může být plast koextrudován se škrobem. Vzniklá směs je více biologicky odbouratelná než čistý termoplast nebo dochází ke zvýšení rychlosti biodegradace syntetického polymeru. [9,12]

2.4 Studium biodegradability polymerních směsí se škrobem

2.4.1 Biodegradace konvenčních a biologicky rozložitelných plastů a kompozitů z přírodních vláken při kompostování

Tato studie se mimo jiné zabývá biodegradací schopnostmi materiálů obsahujícími škrob. Testovaným materiálem obsahujícím škrob byl Plastarch. Jedná se o biodegradabilní, termoplastický polymer, který je složen ze škrobu v kombinaci s jinými biodegradabilními materiály. V tomto případě se jednalo o směs polypropylenu s kukuřičným škrobem. Použitý kompost byl získán z kompostárny a obsahoval směs hnoje a dřevitých pilin. Vzorky byly inkubovány při 55°C. Odpadní vzduch obsahující CO₂ byl analyzován pomocí infračerveného plynového analyzátoru. [13]

Plastarch byl za 115 dní v přítomnosti kompostu rozložen z 51,3 ± 4,9 %. Počáteční rychlost rozkladu byla velmi vysoká. Závěrečná analýza na skenovacím elektronovém mikroskopu ukázala, že k rozkladu polypropylenové části vzorku Plastarch nedocházelo. [13]

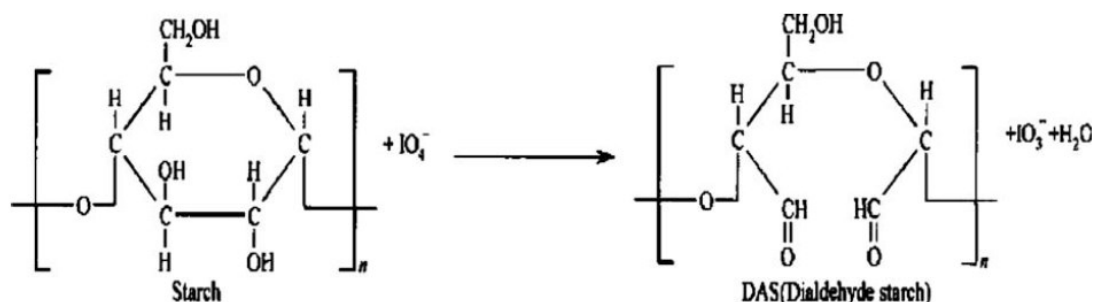


Obr. 8 – Graf kumulativní ztráty uhlíku jako procento počátečního uhlíku pro Plastarch během 115 denního termofilního kompostovacího testu. [13]

2.4.2 Chování termoplastického škrobu (TPS) a termoplastického dialdehyd škrobu (TPDAS) při biodegradaci za kontrolovaných kompostovacích podmínek

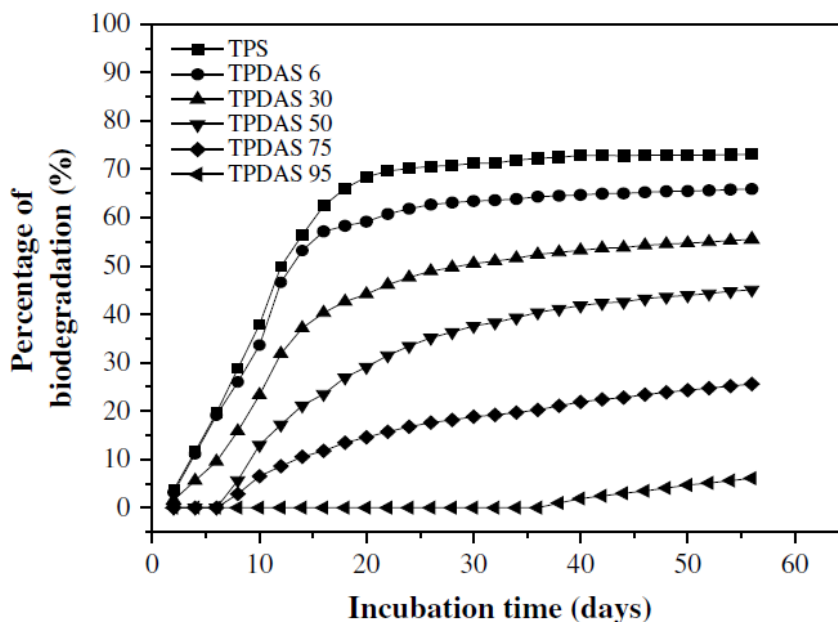
Test biologické rozložitelnosti kompostováním za laboratorních podmínek byl prováděn na základě normy ISO 14855. Jako inokulum byl použit vyžralý kompost, který byl získán z organické frakce tuhého komunálního odpadu. Směs vyžralého kompostu a testované látky byla zavedena do uzavřené nádoby a inkubována po dobu 56 dní při 58°C. [14]

Testované vzorky byly připravovány v laboratoři autorů článku. Nejprve byl připraven dialdehyd škrobu (DAS), viz. Obr. 9. Termoplastický škrob a termoplastický dialdehyd škrob byly připraveny smícháním kukuřičného škrobu a DAS s 25 w/w % glycerolu. Byl vyroben jeden vzorek TPS a pět vzorků TPDAS, přičemž jednotlivé vzorky TPDAS obsahovaly 6, 30, 50, 70 a 95 % DAS. Všechny materiály byly vyrobeny ve formě jemného prášku. [14]



Obr. 9 – Příprava dialdehydu škrobu. [14]

Tato studie ukázala, že míra biodegradace TPDAS je do značné míry ovlivňována obsahem karbonylových skupin. Se zvyšujícím se oxidačním stupněm TPDAS dochází ke snižování procenta biologického rozkladu. Nejrychlejší degradační schopnost byla pozorována u TPS. [14]

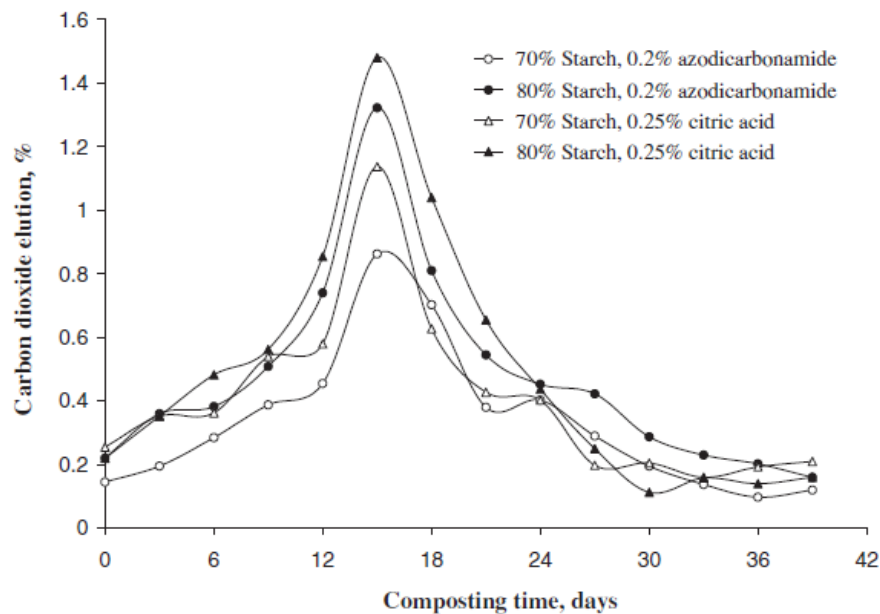


Obr. 10 – Graf biodegradace modifikovaného škrobu za kontrolovaných kompostovacích podmínek. [14]

2.4.3 Biodegradační charakteristika škrob-polystyrenových volně sypaných pěn v kompostovacím médiu.

Studie se zabývá biodegradabilitou volně sypaných pěn, které obsahují škrob a polystyren v poměru 70:30 a 80:20. Biodegradabilita byla hodnocena pomocí kompostovacího testu. Byl zkoumán také vliv postupu zpěňování, přičemž byl využit buď 0,2% azodikarboxamid nebo 0,25% kyselina citronová. Generace CO₂ dosáhla vrcholu asi po 15 dnech kompostování. Po 39 dnech byl pokus ukončen, neboť již byla zaznamenána minimální produkce CO₂. Množství eluovaného CO₂ silně závisela na obsahu škrobu ve vzorcích. Byly také zjištěny rozdíly v produkci CO₂ mezi vzorky, které se lišily použitým zpěňovacím činidlem. Vzorek, který byl zpěňován pomocí 0,2% azodikarboxyamidu a obsahoval 70 % škrobu, se degradoval ze všech vzorků nejpomaleji. Důvodem je menší povrch ve srovnání se vzorky, u kterých byla využita kyselina citronová a nejnižší obsah škrobu. Oba vzorky, u kterých byla využita kyselina citronová, se degradovaly mnohem rychleji. Tuto skuteč-

nost vysvětluje relativně větší velikost buněk a slabší vazba mezi škrobovými řetězci u pěn na bázi kyseliny citronové. [15]



Obr. 11 – Biodegradační křivka škrob-polystyrenových pěn. [15]

Bylo zjištěno, že začlenění škrobu do porézní struktury polystyrenu zvyšuje poměr povrch/hmotnost a polystyren se tak stává dostupnější pro kyslík a mikroorganismy. Jakmile je škrob obklopující polystyren mikroorganismy spotřebován, ztrácí syntetický polymer svou strukturální integritu, což by mohlo vést ke zvýšení biologické rozložitelnosti. [15]

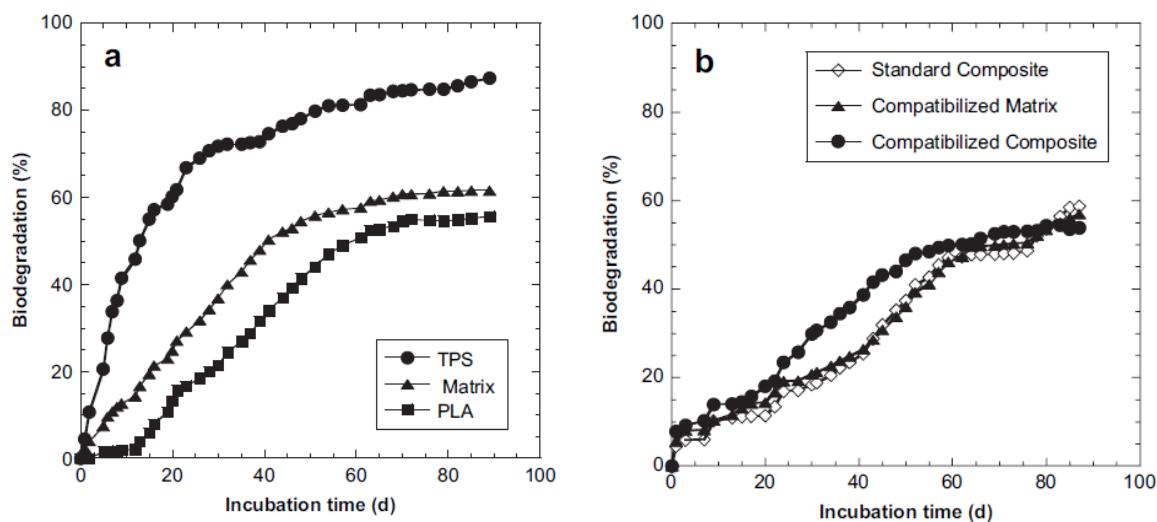
2.4.4 Biodegradace biokompozitů PLA/škrob/kokosové vlákno za kompostovacích podmínek

V této studii byla zkoumána biodegradabilita biokompozitů, které byly tvořeny kyselinou polymléčnou (PLA) s a bez přidavku anhydridu kyseliny maleinové (MA), jako kondenzačního činidla, termoplastickým škrobem a krátkými přírodními vlákny (kokosové vlákna). Pro srovnání byly testovány také výchozí suroviny, jako například termoplastický škrob (TPS) a také byla testována matrice obsahující 75 w/w % PLA a 25 w/w % TPS. Obrázek č. 13 zobrazuje složení jednotlivých vzorků. [16]

Materials	PLA (wt%)	TPS (wt%)	Coir (wt%)	MA (wt%)
PLA	100	—	—	—
TPS	—	100	—	—
MAgPLA	100	—	—	1 (PLA basis)
Standard matrix	75	25	—	—
Standard composite	52	17	30	—
Compatibilised matrix	75	25	—	1 (PLA basis)
Compatibilised composite	52	17	30	1 (PLA basis)

Obr. 12 – Procentuální složení testovaných vzorků. [16]

Kompostovací test byl prováděn po dobu 90 dní. Překvapivé je, že rozklad ať už kompatibilizovaného či nekompatibilizovaného kompozitu nevykazoval žádnou lagovou fázi. Díky přítomnosti TPS vykazovaly matrice vyšší stupeň biologické rozložitelnosti než samotné PLA. Stupeň biologického rozkladu standardního kompozitu byl také o něco vyšší, než jak tomu bylo u PLA a kompatibilizovaný kompozit naopak vykazoval a o něco nižší stupeň biologického rozkladu než PLA, což je pravděpodobně způsobeno přítomností kyseliny maleinové, která nejspíše zvyšuje odolnost kompozitu proti pronikání vody do matrice, čímž se mírně zpomaluje biodegradace. Kokosová vlákna na biodegradaci neměla žádný vliv. [16]

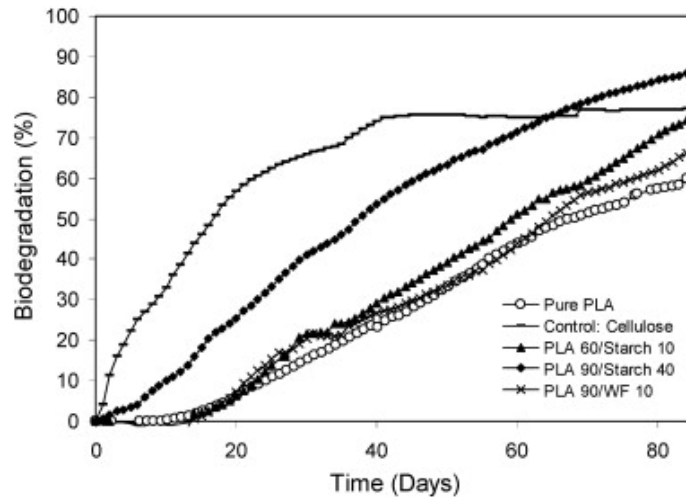


Obr. 13 – Degradční křivky výchozích materiálů kompozitů a degradační křivky kompozitů PLA/TPS/kokosové vlákno. [16]

2.4.5 Biodegradace a tepelný rozklad kyseliny polymléčné v kombinaci s hydrofilními plnivými

Byl zkoumán vliv hydrofilních plniv (škrob, dřevitá mouka) na degradaci kyseliny polymléčné (PLA). Biodegradční vlastnosti byly zkoumány pomocí kompostovacího testu po

dobu 80 dní. První vzorek obsahoval 60 % PLA a 40% škrobu, druhý vzorek se skládal z 90 % PLA a z 10 % škrobu a třetí vzorek z 90 % PLA a 10 % dřevité mouky. Vzorek obsahující 40 % škrobu vykazoval lepší biorozložitelnost než vzorek obsahující pouze 10 % škrobu a také než vzorek obsahující dřevitou moučku. Degradabilita PLA se přidavkem 40 % škrobu zvýšila z 60 % na 80 %, což dokazuje pozitivní vliv hydrofilních plniv na biodegradační vlastnosti PLA. [17]



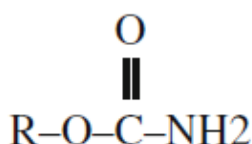
Obr. 14 – Biodegradační křivka pro směsi PLA/škrob a PLA/dřevitá moučka. [17]

3 POLYURETANY

Polyuretany (PU) představují třídu polymerů, která našla široké využití v lékařských, automobilových a průmyslových oborech. Polyuretany můžeme nalézt v produktech jako je nábytek, nátěrové hmoty, lepidla, konstrukční materiály, vlákna, elastomery a syntetické kůže. Polyuretany nahrazují starší polymery z různých důvodů. Například chlorkaučuk využívaný v nátěrových hmotách pro lodě a letadla je nahrazován právě polyuretany, neboť chlorkaučuky obsahují těkavé organické sloučeniny, které jsou nebezpečné pro životní prostředí. Výrobci automobilů zase využívají polyuretany jako náhradu za latexovou pryž ve vnitřní výplni autosedaček z důvodu nižší hustoty a větší pružnosti. Dalšími výhodami polyuretanů jsou vlastnosti jako odolnost vůči vodě, olejům a rozpouštědlům, dobrá přilnavost k mnoha materiálům, odolnost proti otěru, dobré elektrické vlastnosti a odolnost proti povětrnostním vlivům. V závislosti na chemické struktuře polyisokyanátů a polyolů, mohou polyuretany existovat v různých formách od flexibilních po tuhé materiály a od nízkohustotních materiálů po pevné elastomery. Chemické složení polyuretanů je nedovoluje označovat jako čisté plasty a proto jsou nazývány jako plasty smíšené. Uretanová skupina, která je základem této třídy směsných polymerů, představuje jen malou část makromolekuly a některé polymery z této kategorie nemusí tuto základní jednotku obsahovat. Navzdory nedostatku této základní jednotky, je složení všech polyuretanů založeno na polyisokyanátech. [18, 19]

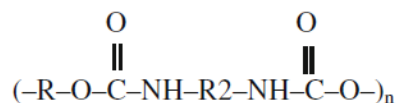
3.1 Fyzikální a chemické vlastnosti polyuretanů

Polyuretan je polymer, který ve své struktuře obsahuje opakující se jednotku, tedy uretanovou skupinu. Uretany jsou deriváty karbamových kyselin, které existují pouze ve formě svých esterů. Tato struktura může být všeobecně znázorněna jako amid-ester kyseliny uhlíčitě: [19]



Změnou v R-skupině a substitucí amidového vodíku může vznikat nepřeberné množství uretanů. Ačkoli polyuretany mohou obsahovat uretanové skupiny, mohou být rovněž zařazeny další skupiny jako močovinová, esterová, etherová nebo aromatická skupina. Adice těchto funkčních skupin může mít za následek menší počet uretanových skupin v polymeru

než funkčních skupin. Urethanové vazby jsou nejnáze získávány reakcí isokyanátů s alkoholem. Nejjednodušší řetězec polyuretanu je lineární a je možné jej zobrazit jako: [19]



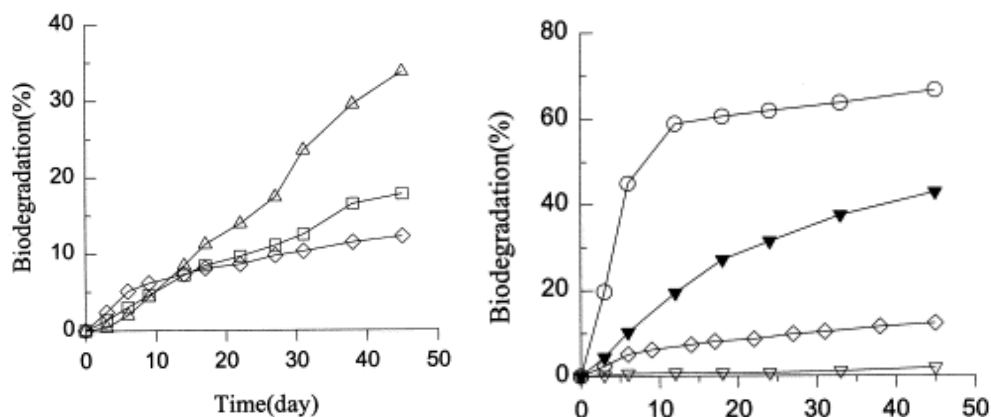
R představuje uhlovodík obsahující alkoholovou skupinu, R₂ je uhlovodíkový řetězec a n je počet opakování. Diisokyanáty se využívají při výrobě polyuretanů z toho důvodu, že jsou schopny reagovat s jakoukoli sloučeninou obsahující aktivní vodík. Změnou polyhydroxylových a polyfunkčních dusíkatých sloučenin mohou být syntetizovány různé polyuretany. K výrobě polyester- nebo polyether- polyuretanů bývají využívány polyesterové nebo polyetherové pryskyřice obsahující hydroxylové skupiny. Rozdíly v počtu substitucí, v rozestupu mezi řetězcí nebo uvnitř řetězců, umožňuje vyrábět polyuretany lineární až větvené, flexibilní až pevné. [19]

3.2 Studium biodegradability polyuretanů

3.2.1 Vliv chemické struktury polyuretanů na jejich biodegradabilitu

Byly syntetizovány polyuretany s odlišnou chemickou strukturou. Jako polyolové komponenty byly využity poly(ethylen-adipát)glykol (PEA), poly(butylem-adipát)glykol (PBA), poly(hexametylen-adipát)glykol (PHA), poly(dekametylen-adipát)glykol (PDA) a poly(kaprolakton)glykol (PCL). Použitými diisokyanáty byly 4,4'-difenylmetan diisokyanát (MDI), 1,6- hexametylen diisokyanát (HDI) a 4,4'-dicyklohexyl metan diisokyanát (H₁₂MDI). Testovanými vzorky byly PEA/MDI-PU, PBA/MDI-PU, PHA/MDI-PU, PDA/MDI-PU, PCL/MDI-PU, PCL/HDI-PU a PCL/ H₁₂MDI-PU. Testování biodegradability bylo prováděno pomocí kompostovacího testu při 50°C po dobu 45 dní. [20]

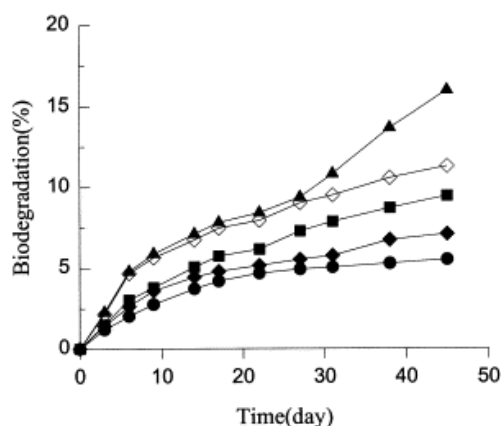
Nejprve byly srovnávány polyuretany, pro jejichž přípravu byl využit PCL. Ukázalo se, že nejvyšší procento biodegradace vykazoval vzorek PCL/HDI-PU i přesto, že segment diisokyanátu má vyšší krystalinitu. [20]



Obr. 15 – Biodegradační křivka polyuretanů obsahující ve své struktuře PCL.

(○-škrob; Δ-PCL/HDI-PU (MDI=34,6%); ◇- PCL/MDIPU(MDI=24,6%);

▶-PCL/MDIPU (MDI=11%); □- PCL/ H₁₂MDI-PU) [20]



Obr. 16 – Biodegradační křivka polyuretanů o různém chemickém složení.

(●- PEA/MDI-PU; ■- PBA/MDI-PU;

▲- PHA/MDI-PU; ◆- PDA/MDI-PU;

◇- PCL/MDI-PU)

Bylo zjištěno, že syntetické polyuretany byly biodegradabilní za kompostovacích podmínek do určité míry v závislosti na jejich chemickém složení. S rostoucím počtem diolových uhlíku v polyolu vzrostlo i procento biologické rozložitelnosti. Nejvyšší procento rozkladu tak vykazovaly vzorky, které obsahovaly poly(hexametylen-adipát)diol a poly(kaprolakton)diol. Dále bylo zjištěno, že polyolový segment je biologicky lépe rozložitelný, než diisokyanátový segment, neboť s jeho rostoucím procentuálním obsahem v polyuretanu docházelo ke snižování biodegradability. Polyuretan obsahující alifatický dii-

sokyanát vykazoval vyšší rychlost biodegradace, než polyuretan složený z aromatického diisokyanátu. Na biodegradační rychlost má tedy dominantní vliv diisokyanátový segment. [20]

3.2.2 Degradační chování polyuretanů na bázi PLA za abiotických a biotických podmínek

Studie se zabývá degradací polyuretanů na bázi kyseliny polymléčné a polyetylenglykolu, obsahující 3 různé koncentrace diisokyanátové sloučeniny. Jako diisokyanátová sloučenina byl použit hexametylen diisokyanát (HDMI). Se vzorky (2,3-HDMI – 36,7 g/mol; 2,7-HDMI – 117 000 g/mol; 3,2-HDMI – 300 000 g/mol) byl proveden kompostovací test při 58°C po dobu 90 dní. Po ukončení kompostovacího testu vykazovaly všechny vzorky více než 80% mineralizaci, což vypovídá o jejich jednoduché biodegradabilitě za kompostovacích podmínek. I přes značnou rozmanitost ve složení jednotlivých vzorků a molekulové hmotnosti, neexistuje žádný významný rozdíl v rychlosti biologického rozkladu mezi vzorky. Zajímavé je, že ani vzorek s nejvyšší molekulovou hmotností, téměř 300 000 g/mol, nevykazoval lagovou fázi nebo jakékoli zpoždění na počátku procesu, které je typické pro biodegradaci čisté PLA s vysokou molekulovou hmotností. Počáteční zpoždění nebo autokatalytický tvar křivek byl pozorován při biodegradaci materiálů o podobném chemickém složení, obsahující PLA a 1,4-butanediol monomery, 1,6-hexametylen diisokyanát nebo 1,4-butan diisokyanát. Rychlý nástup mineralizace může být způsoben širokou polydisperzitou materiálu, kdy biodegradace začíná rozkladem fragmentů o nízké molekulové hmotnosti. Rychlejší rozklad by mohl být také připisován přítomnosti hydrofilního polyetylenglykolu, který účinně zvyšuje množství absorbované vody do polymerní matrice, čímž dochází ke zrychlené depolymeraci řetězců hydrolyzou esterových vazeb. [21]

3.2.3 Studie polyuretanových kompozitních vláken s polysacharidy

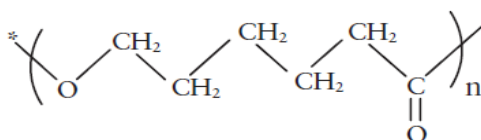
Byly připraveny kompozity obsahující polyuretanový a polysacharidový segment (škrob, dextrin a chitosan) a byly studovány jejich biodegradační vlastnosti. Studie prokázala, že přidavek až do 25 w/w % chitosanu vede ke strukturální a chemické modifikaci polyuretanu a umožňuje zvýšit jeho mechanické vlastnosti, jako je pevnost a současně zlepšuje biologickou rozložitelnost. V případě škrobu je optimální biologické rozložitelnosti dosaženo při zavedení 15–25 w/w% škrobu do polyuretanu. Použití dextrinu se pro tento účel ukázalo jako neefektivní. [22]

3.2.4 Degradace polyuretanů v kompostu za přirozených podmínek

Byly sledovány 3 vzorky polyuretanů o různém složení po dobu 24 měsíců v prostředí kompostu za přirozených podmínek. Testovanými vzorky byly poly(ester-uretan)A [poly(etylen-butylen-adipát + MDI)], poly(ester-uretan)B [poly(kaprolakton)diol + MDI] a poly(ether-močovina-uretan) [poly(propylen oxid)diol + MDI]. Proces degradace polyuretanů byl analyzován sledováním různých vlastností vzorků včetně úbytku hmotnosti, změny pevnosti v tahu, morfologie a krystalinity. Zesíťovaný poly(ether-močovina-uretan) byl vůči degradaci v kompostu velmi odolný. Naopak poly(ester-uretany) byly k degradaci velmi náchylné. Vzorek polyesteru B byl k degradaci v kompostu náchylnější než vzorek polyesteru A, což je způsobeno přítomností polykaprolaktonu v hlavním řetězci, neboť ten je velmi náchylný k mikrobiálnímu rozkladu v přirozeném prostředí. [23]

4 POLYKAPROLAKTONY

Polykaprolakton (PCL) je lineární polyester vyrobený otevřením kruhu polymerací ϵ -kaprolaktamu. Jedná se o biodegradabilní, hydrofobní, semikrystalický, pružný polymer se stupněm krystalinity cca 50 %. Jeho teplota skelného přechodu je -60°C a teplota tání kolem 60°C . Jeho fyzikální vlastnosti a komerční dostupnost z něj dělá velmi atraktivní materiál a to nejen jako náhradní materiál za nebiodegradabilní polymery, ale také jako specifický materiál pro lékařské a zemědělské aplikace. Hlavní nevýhodou PCL je jeho nízká teplota tání, což lze vyřešit mícháním s jinými polymery nebo radiačními síťovacími procesy. Tato úprava vede ke zlepšení jeho vlastností pro široké spektrum aplikací. Kvůli vysoké ceně a dlouhému biodegradačnímu cyklu bývá často míchán s jinými polymery jako je chitosan nebo škrob. [9, 24, 25]



Obr. 17 – Struktura polykaprolaktonu.

[25]

4.1 Syntéza poly(ϵ -kaprolaktonu)

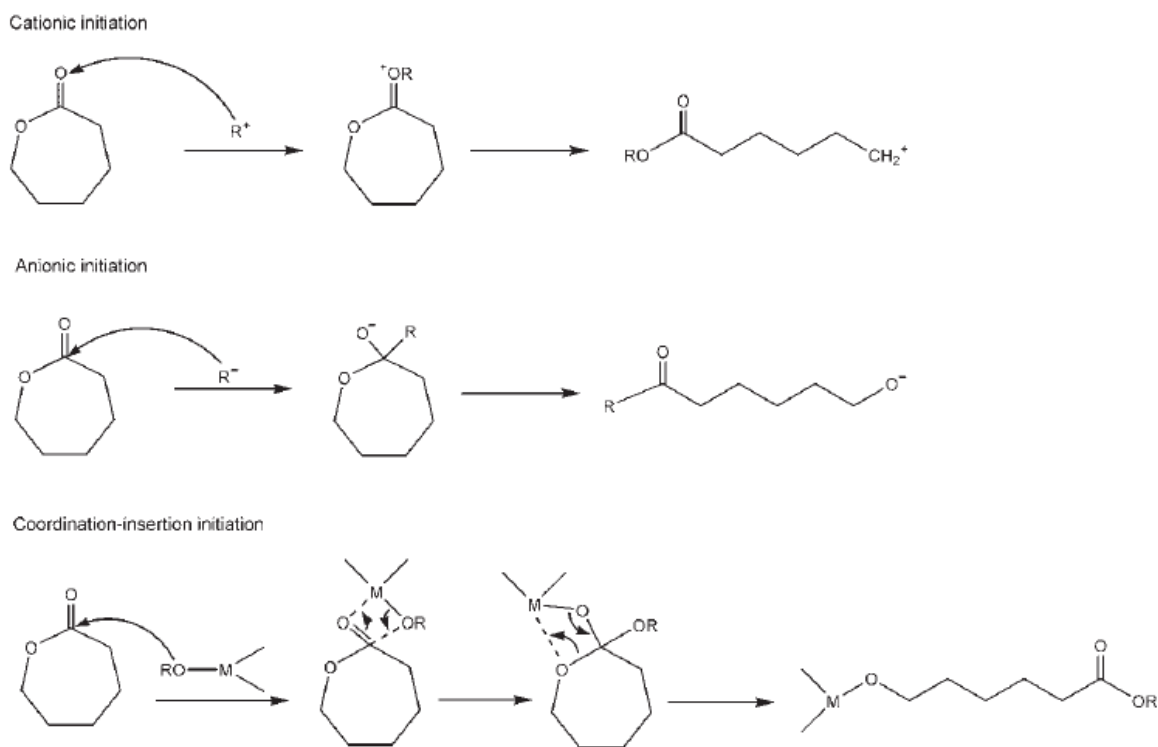
Poly(ϵ -kaprolaktam) je složen z opakujících se jednotek hexanoátu. Je to nejdůležitější syntetický, biologicky odbouratelný, alifatický polyester. Může být syntetizován polykondenzací odpovídající hydroxy- kyseliny (6-hydroxykapronová nebo 6-hydroxyhexanoová kyselina). Nicméně tento způsob syntézy má jisté nedostatky. Poly(ϵ -kaprolakton) je tedy převážně vyráběn polymerizací prostřednictvím otevírání kruhu (ROP – ring opening polymerisation) cyklického monomeru ϵ -kaprolaktonu. Tento monomer se vyrábí oxidací cyklohexanonu s kyselinou peroctovou. V závislosti na použitém iniciátoru/katalytickém systému může ROP ϵ -kaprolaktonu probíhat pomocí aniontového, kationtového nebo koordinačního mechanismu. [26]

Jako iniciátory pro kationtovou polymeraci mohou být využity protické kyseliny, Lewisovy kyseliny, stabilizované karbokationty a acylační činidla. Tento mechanismus zahrnuje tvorbu nabitých částic, následuje otevření kruhu aktivovaného laktonu útokem dalšího monomeru a vložení do řetězce. Tento typ polymerace není pro výrobu PCL příliš významný.

Reakce je obtížné kontrolovat a vyskytující se transesterifikační reakce omezují molekulovou hmotnost získaného polymeru. Nicméně může být užitečná pro výrobu kopolymerů, které nemohou být syntetizovány jinými cestami. [26]

Aniontová polymerace probíhá tak, že se odštěpí vazba acyl-kyslík, což vede k alkoxidu jako koncové skupině. Iniciátory pro tento typ reakce zahrnují alkalické kovy, alkoxidy alkalických kovů, komplexy alkalických kovů s naftalenidy a další. Nevýhodou této reakce je výskyt intramolekulární transesterifikační reakce. [26]

Koordinační mechanismus je pro výrobu PCL o vysoké molekulové hmotnosti používán nejčastěji. Reakce probíhá prostřednictvím koordinace monomeru na aktivním místě iniciátoru. Dochází ke štěpení vazby acyl-kyslík a vložení do vazby kov-kyslík. Iniciátory pro tento typ reakce zahrnují dibutyl zinek, alkoxidy a halogenidy hliníku, hořčíku, zinku a titanu, chlorid a oktoát cínatý a některé lanthanoidové sloučeniny. [26]



Obr. 18 – Mechanismy syntézy PCL prostřednictvím ROP. [26]

4.2 Studium biodegradace PCL

Velmi cennou vlastností PCL je schopnost tvořit směsi s řadou dalších polymerů. Často byly zkoumány směsi PCL s jinými biologicky odbouratelnými polymery jako je kyselina polymlečná nebo PLGA (kopolymer kyseliny polymlečné a kyseliny polyglykolové) a

škrobu za účelem řízení rychlosti rozkladu. Ve směsích s nebiodegradabilními polymery, jako je například PVC, chlorovaný PE, bisfenol A polykarbonát slouží PCL hlavně jako plastifikátor. Mikroorganismy, které degradují PCL, jsou v přírodě široce distribuovány. PCL je snadno degradováno bakteriálními a houbovými kmeny nacházejícími se v různých prostředích jako je říční voda, kompost, půda nebo čistírenský kal. Degradace pomocí mikroorganismů probíhá prostřednictvím povrchové eroze a je doprovázena rychlým poklesem hmotnosti materiálu. Kompletní degradace PCL v prostředí kompostu byla prokázána do 14 dnů. Produkty degradace o nízké molekulové hmotnosti, jako je například kaprolaktam, kyselina 6-hydroxyhexanová, cyklický dimer a trimer, mohou být snadno asimilovány kompostovacími mikroorganismy v průběhu dvou týdnů. [26]

4.2.1 Studium biodegradace směsi PCL/škrob a kompozitů za kompostovacích podmínek

Byly připraveny směsi a kompozity PCL s granulovaným škrobem. Připravenými vzorky byly směs PCL/škrob, PCL s hydrofobním povlakem ze škrobových zrn, PCL kompatibilizovaný pomocí směsi PCL se škrobem, který obsahoval roubované kopolymery dextranu, PCL s roubovanými částicemi škrobu. Bylo zjištěno, že ztráty hmotnosti v průběhu kompostování se zvyšují s poklesem mezifázového napětí mezi plnivem a polymerem. Obecně bylo zjištěno, že vlastní biologická rozložitelnost nezávisí na obsahu škrobu v polyesterové matici, ale na efektivitě kompatibilizace. [27]

4.2.2 Studium biodegradability PCL/škrob s a bez expanzoru

Práce je založena na studiu biodegradability PCL ve směsi s kukuřičným škrobem bez a po přidání expanzoru, kterým byl azodikarbonamid (ADC). Byl zvolen přídavek expanzoru na 0,1, 0,2 a 0,3 w/w%. Expanzor byl přidán do čistého PCL a směsi PCL/škrob (50/50). Biologicky odbouratelná směs PCL a škrobu má vyšší hustotu než samotný PCL a přídavek ADC snižuje hustotu materiálu. Materiály byly podrobeny kompostovacímu testu po dobu 180 dní a byl sledován hmotnostní úbytek studovaných materiálů. Nejrychleji byla degradována směs PCL/škrob (50/50) než samotné PCL. ADC neměl žádný významný vliv na biodegradaci směsí, ale inhiboval degradaci PCL. [28]

4.2.3 Biodegradční vlastnosti PCL, škrobu a kompozitu acetát butyrát celulosy

Míchání acetát butyrát celulosy (CAB) s PCL a škrobem bylo pozorováno zlepšení u většiny fyzikálních mechanických vlastností. Pravděpodobně je to způsobeno tím, že CAB pů-

sobí jako kompatibilizátor mezi PCL a škrobem. Byly připraveny směsi v různém poměru PCL/škrob s obsahem CAB. Bylo zjištěno, že CAB mírně snižoval biologickou rozložitelnost směsí. S ohledem na zlepšení různých vlastností směsi PCL/škrob je toto zhoršení biologické rozložitelnosti vyhodnoceno jako přijatelné. [29]

4.2.4 Povrchová úprava celulózy pomocí PCL štěpů

Dva celulóзовé substráty (mikrokrystalická celulóza a bělené měkké dřevo) byly naroubovány polykaprolaktonovými řetězci s různou molekulovou hmotností. Biodegradabilita těchto materiálů byla zkoumána pomocí kompostovacího testu. Zkoušky biologické rozložitelnosti prokázaly, že u roubovaných vzorků došlo ke snížení rychlosti degradace, přesto roubované materiály prošly prakticky úplnou biodegradací po 50 denním kompostovacím testu. Rozdíl v biodegradční rychlosti byl patrný zhruba po 10 dnech inkubace. Závěr studie říká, že vytvořený materiál obsahuje vysoký podíl celulóзовých substrátů a roubování prakticky nepoškozují biologicky odbouratelný charakter modifikovaných celulóзовých substrátů. Tímto způsobem by bylo možné vytvářet kompozitní fólie bohaté na celulózu. [30]

4.2.5 Studium biodegradability směsi TPS/PCL

Termoplastický škrob byl tavením smíchán s polykaprolaktonem v extrudéru. Termální analýza ukázala, že PCL a TPS jsou termodynamicky mísitelné směsi a tvoří kompatibilizovanou směs. Vzorky obsahovaly TPS v rozsahu od 10 do 70 %. Testované směsi byly podrobeny kompostovacímu testu, který trval 4 týdny. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem TPS ve směsi dochází k lepší biologické rozložitelnosti vzorků. Také TPS a směsi obsahující více než 50 % TPS vykazovaly vyšší počáteční rychlost biodegradace než celulóza nebo samotné PCL. Tato skutečnost může být přičítána faktu, že během kompostování byl nejprve degradován TPS, což vedlo k vytvoření jamek, díky kterým byl tak PLC přístupnější a právě to vedlo ke zrychlené degradaci PCL. [31]

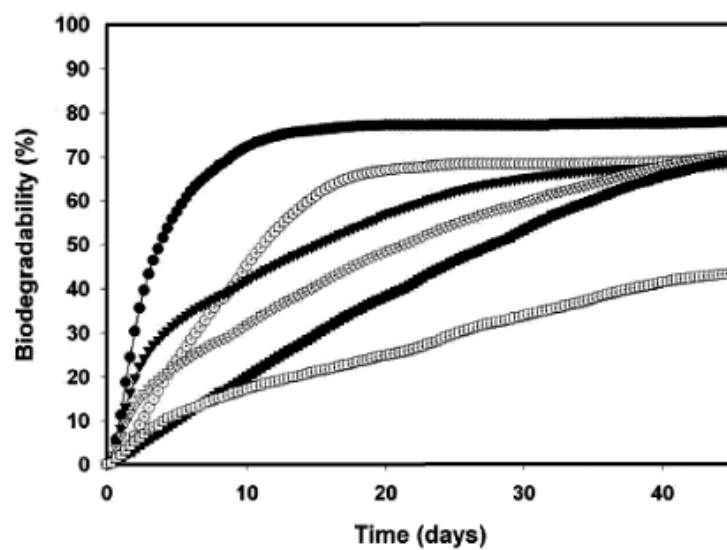


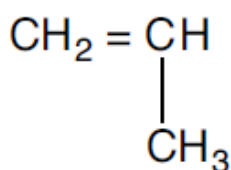
Fig. 14. Cumulative biodegradability of tested materials under controlled aerobic composting conditions. —●— R-TPS, ○ Cellulose, —▼— PRT60, —▽— PRT40, —■— PRT20, —□— PCL.

Obr. 19 – Biodegradační křivka směsi PCL s variabilním obsahem TPS. [31]

5 POLYPROPYLEN

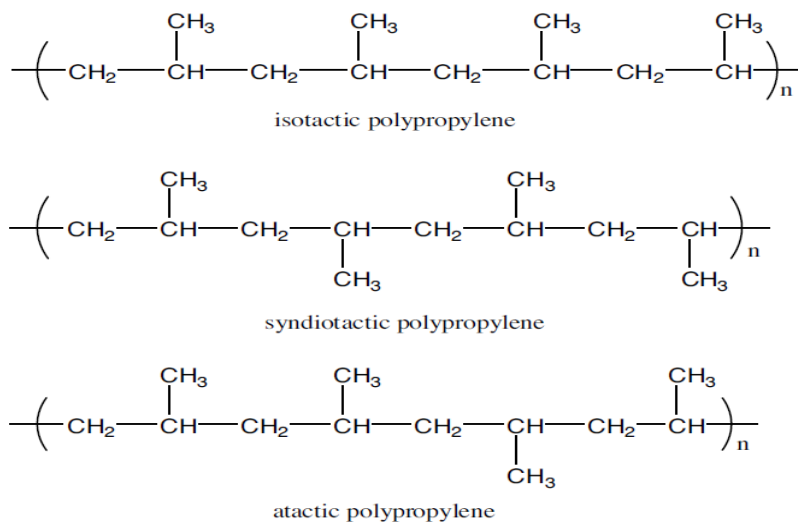
Polypropylen (PP) byl poprvé vyroben polymerací monomeru propylenu v roce 1954. Jedná se o materiál, který je velmi široce využíván pro mnoho aplikací. Důvodem velmi rozmanité využitelnosti je jeho relativně nízká cena, hustota, vysoká tepelná stabilita a odolnost vůči korozi. PP našel využití při výrobě vyfukovaných lahví, v automobilovém průmyslu, ale i v technologii vláken například při výrobě kobereců. [9, 32]

Makromolekula PP se skládá z 10 – 20 tisíc monomerních jednotek. Sterické uspořádání metylových skupin, které jsou navázány na každý druhý atom uhlíku v řetězci, se může lišit. Pokud jsou všechny metylové skupiny na jedné straně vinutého spirálového řetězce molekuly, označujeme je jako izotaktický polypropylen. Jsou-li metylové skupiny v řetězci navázány střídavým způsobem, mluvíme pak o syndiotaktickém polypropylenu a v případě, kdy jsou metylové skupiny vázány na řetězci náhodným způsobem jde o ataktický polypropylen. Pouze izotaktický polypropylen má potřebné vlastnosti, aby mohl být využíván jako plastový materiál. [32]



Obr. 20 – Propylen.

[32]



Obr. 21 – Způsoby sterického uspořádání metylových skupin v polypropylenu. [32]

Molekulární řetězce polypropylenu jsou lineární, tudíž vlastní schopnost se sbalit do uspořádané krystalické struktury. Vzhledem k tomu, že řetězce polypropylenu mohou být spleteny nebo mohou vykazovat jiné nedokonalosti (např. větvení), jejich struktura není zcela pravidelná. Z tohoto důvodu lze polypropylen popsat spíše jako semi-krystalický polymer. Stupeň krystalinity a krystalové struktury závisí na jeho tepelné historii. Rychlé ochlazení poskytuje tvrdý, čirý produkt, neboť potlačuje tvorbu krystalů, zatímco žhání nebo pomalé chlazení vede k poměrně křehkému a kalnému produktu. Mechanické a tepelné vlastnosti polymeru jsou závislé na jeho isotakticitě, molekulové hmotnosti a její distribuci, krystalinitě a na typu a množství komonomeru. Polypropylen je stejně jako ostatní termoplasty viskoelastický materiál. V důsledku toho jsou jeho mechanické vlastnosti silně závislé na čase, teplotě a stresu materiálu. [32]

5.1 Recyklace polypropylenu

Vzhledem k tomu, že moderní plastové výrobky často nejsou biologicky odbouratelné, ačkoli většina čistých polymerů degradují poměrně rychle za podmínek prostředí tedy tepla, světla, vystavení vlhkosti a chemikálií, moderní plastové výrobky jsou navrženy a chemicky stabilizovány pro dlouhou životnost. Některé plastové výrobky jsou recyklovány nebo spalovány, nicméně většina z nich je ukládána na skládky. Vzhledem k vysokému poměru objemu a hmotnosti, se plasty ve společnosti staly jednou z nejviditelnějších forem odpadů a veřejnost považuje plasty za hlavní příčinu zvýšeného množství odpadu na skládkách. Polypropylen je považován za nebiodegradabilní materiál a je využíván v mnoha aplikacích. Vzhledem k nutnosti třídění materiálu není jeho recyklace snadná. Olověné baterie s polypropylenovým obalem byly vždy recyklovány ve velkém měřítku s cílem zpětného zisku olova. Obsah olova se snížil, nicméně hlavním důvodem pro recyklaci baterií se stalo zpětné získání polypropylenu. Tkané pytle, podklady koberců a stahovací pásy jsou velmi těžko recyklovatelné vzhledem k nízkému množství požadovaného tříděného materiálu. Hlavní použití recyklovaného polypropylenu z vláken je jeho využití při výrobě květináčů. Jiné aplikace vyžadují separovaný sběr z různých typů aplikací a efektivní recyklace tak není možná. Také z těchto důvodů vychází snahy o výrobu biologicky degradovatelných materiálů, které by se svými vlastnostmi blížily k vlastnostem současně využívaných biologicky nedegradabilních materiálů a také snahy o zlepšení biologické rozložitelnosti stávajících polymerů tvorbou směsí s biodegradabilními polymery. [33]

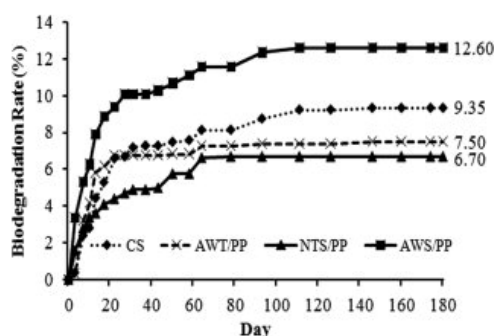
5.2 Studium biodegradability polypropylenu

Obecně je propylen považován za biologicky nedegradabilní materiál a často bývá využíván jako negativní reference při biodegradčních testech, nicméně jsou snahy o výrobu modifikovaných polypropylenových materiálů nebo směsí polymerů, které by vykazovaly aspoň jistou míru biodegradace.

5.2.1 Studie rozkladu směsi TPS/PP při aerobní biodegradaci a zkoušce zahrabání do zeminy

V této studii byl polypropylen smíchán s termoplastickým škrobem ze zemědělského odpadu sestávající z různých poměrů amylosy a amylopektinu. Byly připraveny 3 druhy vzorků, které se lišily původem škrobu (zemědělské odpadní osivo-AWS, zemědělská odpadní hlíza – AWT, nativní tapiokový škrob – NTS). Obsah škrobu v jednotlivých zdrojích byl v AWS 43,2 %, v AWT 50,4% a v NTS 85,4 %. Tyto vzorky byly podrobeny celkem třem biodegradčním testům. Jednalo se o vnitřní a venkovní zkoušku zahrabání do zeminy a o aerobní biodegradční test. [34]

Aerobní biodegradční test byl prováděn po dobu 180 dní. Nejvyšší rychlost biodegradace byla pozorována prvních 30 dní a následně došlo ke zpomalení. Tento fakt je způsoben tím, že na počátku docházelo k rozkladu TPS a po jeho vyčerpání k rozkladu polypropylenu prakticky nedocházelo. Bylo zjištěno, že rychlost biodegradace směsí závisí na chování absorpce vody a struktuře škrobu. Amylopektin méně odolává působení mikroorganismů než amylosa. [34]

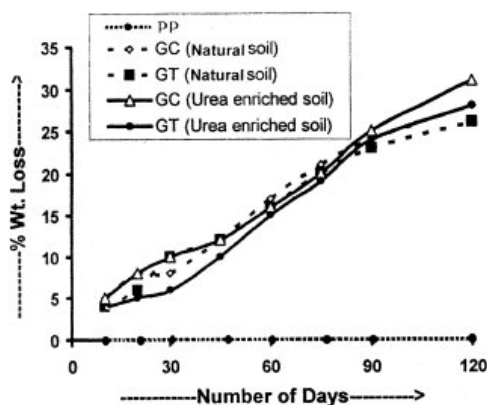


Obr. 22 – Biodegradční křivka směsí TPS/PP. [34]

Při venkovní zkoušce zahrabání do zeminy byl pozorován větší úbytek na váze a větší zhoršení tahových vlastností ve srovnání s vnitřní zkouškou. Na zhoršení mechanických vlastností se podílelo vyčerpání škrobu a matrice tak ztratila svou integritu. [34]

5.2.2 Biodegradace kopolymeru PP/želatina

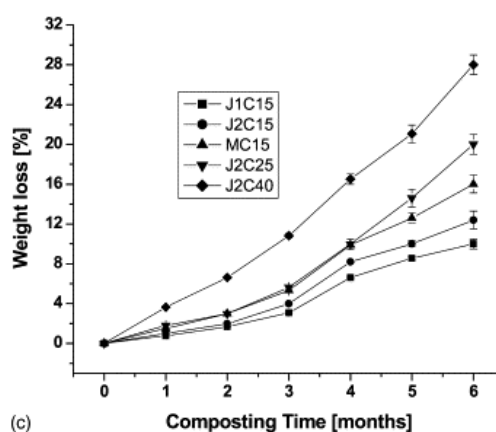
V této práci byly vyrobeny dva vzorky, jejichž biodegradabilita byla studována pomocí testu zahrabání do zeminy. První vzorek byl kompozit PP/želatina, druhým vzorkem byl kopolymer PP/želatina, který byl připraven roubováním. Tyto vzorky byly zahrabány do přírodní půdy a do půdy obohacené močovinou na dobu 120 dní. V půdě obohacené o močovinu byl pozorován úbytek hmotnosti u vzorku kompozitu o 31 % a u vzorku kopolymeru o 28 %. V přírodní půdě byla ztráta hmotnosti u obou vzorků o něco nižší, u kompozitu 28 % a u kopolymeru 26 %. Termogravimetrickou analýzou bylo prokázáno, že degradace vzorků započala rozkladem želatinových zbytků. [35]



Obr. 23 – Graf úbytku hmotnosti vzorků směsí PP/želatina. [35]

5.2.3 Degradabilita kompozitů připravených z etylen-propylen kopolymeru a juto- vých vláken

Autoři studie vyrobili 3 sady vzorků kopolymerů, které se lišili v použitém roztoku NaOH pro mercerizaci (zušlechtování) jutowých vláken (3% NaOH – J1; 17,5% NaOH – J2), obsahu jutowých vláken (C) resp. mikrokrystalické celulózy (MC) a obsahu etylen-propylen kopolymeru. Biodegradabilita těchto vzorků byla zkoumána pomocí kompostovací metody. Vzorky byly nastříhány na kousky o velikosti 4x4 cm a umístěny do kompostovacího kontejneru. Vyhodnocení bylo prováděno na základě ztráty hmotnosti vzorků. Kompostovací test byl prováděn po dobu 6 měsíců. Z hlediska biodegradability si vzestupně v tomto testu nejlépe vedly vzorky J1C15, J2C15, MC15, J2C25, J2C40 (pozn. číslice na konci znamenají procentuální obsah jutowých vláken resp. Mikrokrystalické celulózy). [36]

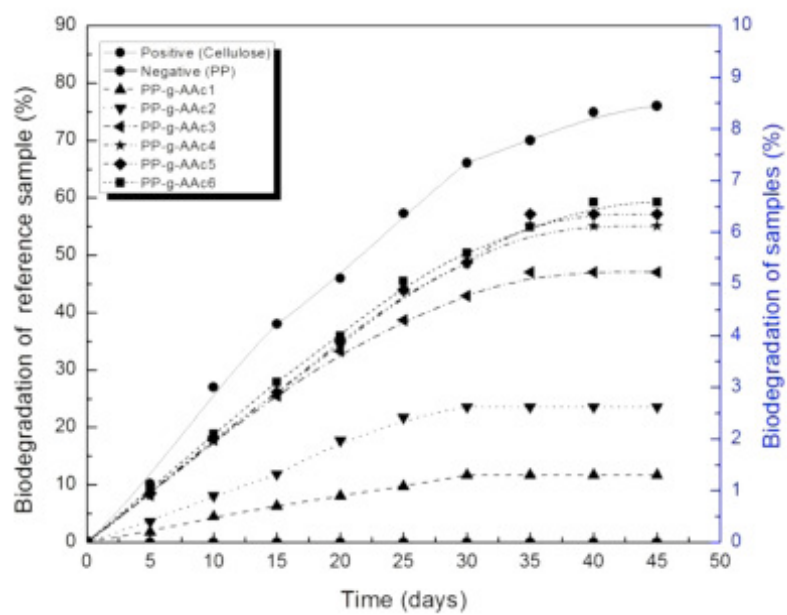


Obr. 24 – Graf ztráty hmotnosti kompozitů na bázi PP/jutové vlákno. [36]

Studie kromě biodegradability zkoumala také jiné materiálové vlastnosti, jako jsou mechanické a tepelné vlastnosti a trvanlivost. Bylo zjištěno, že na kvalitu a životnost kompozitů má vliv úprava vláken. Kompozity připravené z jutových vláken, které byly ošetřeny roztokem o nižší alkalitě, vykazovaly lepší mechanické vlastnosti a tepelnou stabilitu. Na druhou stranu byla pozorována nižší biodostupnost. To může být způsobeno přítomností ligninu, který je tvořen zesíťovanými celulózovými řetězci. Kompozity na bázi jutových vláken, které byly ošetřeny roztokem o vyšší alkalitě, prokázaly lepší biodegradabilitu, ale byly ovlivněny jejich mechanické vlastnosti. [36]

5.2.4 Radiálně vyvolané roubování kyseliny akrylové na polypropylenový film a jeho biologická rozložitelnost

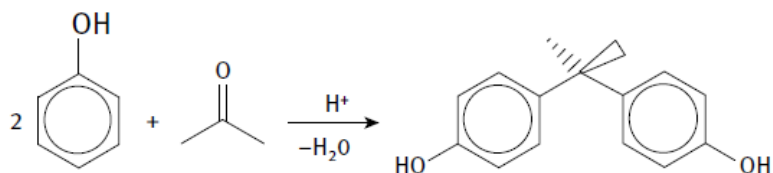
Radiálně vyvolaným roubováním bylo vyrobeno 6 vzorků s různým stupněm roubování kyseliny akrylové na polypropylenový film (0; 4,7; 23,7; 33,8; 75,7; 81,4; 90,5 %). Vzorky byly podrobeny kompostovacímu testu po dobu 45 dní. Hydrofilní charakter roubovaných vzorků polypropylenu se zvyšuje s nárůstem stupně roubování. Ukázalo se, že biodegradabilita vzorků je tím vyšší, čím vyšší je stupeň roubování. Výsledky také ukázaly, že biologický rozklad se výrazně zvýšil od 33,8 % stupně roubování, v důsledku tvorby hydrogelové sítě. Na vyšší úrovni roubování jsou totiž řetězce delší a tvoří tak hydrogelovou síť. Hydrogelová síť zvyšuje hydrofilní charakter, ale snižuje biodegradabilitu roubovaných vzorků tím, že omezuje štěpení řetězce a je odolná vůči útoku mikroorganismů. Maximální biodegradace dosáhla 6,85% u 90,5 % roubování. [37]



Obr. 25 – Biodegradční křivka kopolymeru PP/AAc. [37]

6 BISFENOL A

Bisfenol A (BPA) je bílá až světle hnědá, krystalická, pevná látka, vyráběna reakcí dvou relativně jednoduchých a velmi cenově výhodných sloučenin, fenolu a acetonu, v molárním poměru 2:1, za přítomnosti kyselého katalyzátoru. [38, 39, 40]



Obr. 26 – Syntéza bisfenolu A. [38]

V roce 1950 vědci zjistili, že reakcí BPA s fosgenem vzniká jasná tvrdá pryskyřice známá jako polykarbonát, která se stala široce používanou při výrobě plastů. BPA polykarbonátové plasty jsou mimořádně silné a stabilní. Mohou vydržet vystavení vysokým teplotám i vystavení mikrovlnnému ohřevu. Staly se neocenitelnou součástí bezpečnostního vybavení, jako jsou ochranné brýle, motocyklové helmy nebo neprůstřelná okna. Pružnost BPA plastů také vedla k jejich použití v lékařských aplikacích, jako jsou inkubátory, umělé ledviny, zubní tmely a plniva. Jako součást epoxidových pryskyřic je využíván v ochranných nátěrech, jako je obložení vnitřních ploch plechovek, kde napomáhá prodloužit trvanlivost potravin a nápojů. Dalším využitím BPA polykarbonátů a epoxidových pryskyřic je aplikace do lahví na vodu, dětských lahvíček a dalších nádob na potraviny. Bylo zjištěno, že BPA má tendenci k výluhu z těchto výrobků a tak se stal předmětem veřejného zdraví a péče o životní prostředí. [39]

Bisfenol A byl charakterizován jako reprodukčně toxická látka kategorie 1B, což znamená, že pravděpodobně působí negativně na schopnost reprodukce člověka. Jedná se o tzv. endokrinní disruptor, který má tendenci napodobovat působení přirozeně produkovaných hormonů v lidském těle a tak v buňkách blokuje receptory hormonů a ovlivňuje syntézu, transport, metabolismus a vylučování hormonů. Konkrétně BPA napodobuje hormon estrogen. Pro zvířata žijící ve vodním prostředí je BPA škodlivý zejména kvůli svým teratogenním účinkům a je schopen feminizovat samce obojživelníků a ryb. Dále také může měnit načasování reprodukce u volně žijících ryb. Vzhledem k tomu, že je BPA součástí mnoha spotřebních výrobků a jedná se o poměrně nestabilní sloučeninu, uvolňuje se snadno z výrobků do prostředí a kontaminuje ho. Z hlediska současné legislativy prakticky existují pouze 2 omezení pro BPA. V České republice je na základě nařízení vlády č.

23/2011 Sb. stanoven limit nejvyšší přípustné průměrné hodnoty pro povrchové vody na 35 µg/l. V roce 2011 bylo Evropskou unií zakázáno používání BPA v kojeneckých lahvích. I přes rozsáhlé studie o působení BPA na lidský organismus je i nadále BPA klasifikován jako látka neklasifikovatelná jako lidský karcinogen. [40]

6.1 Studium biodegradability BPA

Biodegradace BPA je velmi důležitým krokem pro jeho odstranění nebo detoxikaci z vodního prostředí nebo vodních mikroorganismů. Bakterie schopné degradovat BPA jsou distribuovány v řekách a průměrný poločas biodegradace BPA je více než 5 dní. Podle studií se na biodegradaci BPA nejvíce podílejí bakterie rodu *Pseudomonas* a *Streptomyces*. Biodegradace BPA pomocí bakterií je ovlivňována především teplotou a počtem bakterií schopných degradace. Velikost bakteriální populace hraje velmi důležitá pro rychlou a úplnou biodegradaci a mineralizaci BPA. Existují také rozdíly v biodegradaci BPA za aerobních a anaerobních podmínek. V řekách je BPA degradováno za aerobních podmínek, ale za anaerobních podmínek rozklad neprobíhá. [41, 42]

6.1.1 Simultánní biodegradace BPA a biogenního substrátu pomocí aktivovaného kalu v semi-kontinuálních reaktorech

Tato práce se zabývala studií simultánní degradace BPA a syrovátky (CW) pomocí aktivovaného kalu v semi-kontinuálních reaktorech. Byl také analyzován proces aklimatizace a mikrobiální růst na BPA a BPA/CW. Kromě toho byl také studován vliv zvyšující se koncentrace CW na degradaci BPA. Výsledky ukázaly, že koncentrace BPA nižší než 40 mg/l má zanedbatelný vliv na růst nativního aktivovaného kalu. Přítomno CW prodloužila dobu aklimatizace z 5 na 8 dní. Jakmile aktivovaný kal získá schopnost degradovat BPA, není odstranění BPA ovlivněno přítomností CW. [43]

6.1.2 Adsorpce bisfenolu A na lignin

Studie se zabývá adsorpcí BPA na lignin izolovaný z černého louhu, který vzniká jako odpadní produkt v papírenském průmyslu. Byla zkoumána možnost využití ligninu pro odstranění BPA z vody. Adsorpční rovnováha mezi ligninem a BPA byla nastolena po 5 hodinách. Adsorpční kapacita BPA na lignin dosahovala až 237,07 mg/g. Výsledky studie ukazují, že lignin je slibným adsorpčním materiálem pro odstranění BPA z odpadní vody. [44]

6.1.3 Biodegradace bisfenolu A (BPA), bisfenolu S (BPS), bisfenolu F (BPF) v mořské vodě

Práce se zabývá biodegradací sloučenin ze skupiny bisfenolů v mořské vodě. Vzorky byly zkoumány pomocí TOC testu a simulačního testu (SDA). Hlavní rozdíl mezi testy je, že původní mikrokosmosy zůstávají ve vzorku surové mořské vody pro testy SDA a pro TOC experimenty jsou odstraněny filtrací a dispergovány do umělé mořské vody. Metoda SDA vykazovala lepší biodegradaci výsledky než metoda TOC z hlediska času degradace. Závěrem testu je, že jak BPA, tak BPF jsou náchylné k biodegradaci v mořské vodě, přičemž BPF vykazoval vyšší stupeň degradace než BPA. Rozdíly v degradaci BPA a BPF mohou být způsobeny jejich chemickou strukturou. Atomy vodíku BPF připojené ke kvarternímu uhlíku mohou být mikroorganismy jednodušeji napadeny než metylové skupiny centrálního atomu BPA. Degradace BPS nebyla pozorována, neboť pravděpodobně dochází k jeho hromadění ve vodním prostředí. BPS tak představuje nižší riziko pro lidské zdraví a životní prostředí než BPA nebo BPF, nicméně není přístupný pro biodegradaci a může se časem stát ekologickou zátěží. Pro odstranění BPS je zapotřebí nalézt jiné degradační metody. [45]

6.1.4 Biodekontaminace vody od BPA za pomoci ligninolytických hub a huminových kyselin

Cílem studie bylo zhodnotit schopnost tří ligninolytických hub, *Trametes versicolor* (TRA), *Stereum hirsutum* (STE) a *Pleurotus ostreatus* (PLE), odstraňovat BPA v koncentraci 4,6 mg/l. Houby byly kultivovány na agaru z bramborové dextrózy. V průběhu biodekontaminace byl hodnocen vliv huminových kyselin na proces odstranění kontaminantu z prostředí. Byly využity dva typy huminových kyselin s různým původem (leonardit, kompost). Zvolený metodický postup vyloučil přítomnost mycelia v kontaminované vodě. Výsledkem studie byl závěr, že všechny tři typy hub jsou v různé míře schopny odstranit BPA z kontaminované vody. Přídavek huminových kyselin, které pocházely z kompostu, měl pozitivní vliv na dekontaminační schopnost TRA a STE. Přídavek huminových kyselin pocházejících z leonarditu, stimuloval aktivitu pouze u TRA. Přítomnost huminových kyselin vyvolala příznivý vliv na růst hub. Výsledky této práce potvrzují velký potenciál ligninolytických hub k sanaci organických polutantů. [46]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE, ROZTOKY, POMŮCKY A PŘÍSTROJE

7.1 Chemikálie a roztoky

2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan	Bisfenol A
$(C_6H_{10}O_5)_n$	Celulóza
H ₂ O	Destilovaná voda
KH ₂ PO ₄	Dihydrogenfosforečnan draselný
C ₂ H ₆ O	Etanol
Na ₂ HPO ₄ · 12 H ₂ O	Hydrogenfosforečnan sodný dodekahydrát
NH ₄ Cl	Chlorid amonný
NaCl	Chlorid sodný
CaCl ₂ · 2 H ₂ O	Chlorid vápenatý dihydrát
HCl	Kyselina chlorovodíková
MgSO ₄ · 7 H ₂ O	Síran hořečnatý heptahydrát
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ · 6 H ₂ O	Síran železnato-amonný hexahydrát
(NH ₄) ₂ CO ₃	Uhličitan amonný
K ₂ CO ₃	Uhličitan draselný

Použité chemikálie pocházely od firem Penta, Lachema a Sigma Aldrich. Všechny chemikálie byly v čistotě p.a.

7.2 Pomůcky a přístroje

V průběhu práce byly využívány tyto přístroje a pomůcky:

- Analytické váhy KERN 770, Německo
- Automatické pipety, Nicciipet (Eppendorf AG)
(2, 10, 20, 100, 200, 500, 1000 a 5000 µl)
- Laboratorní předvážky KERN 440-47
- Plynotěsná laboratorní injekční stříkačka Hamilton o objemu 100 µl, Bonaduz
- Sterilní špičky různých velikostí (Bioplastic)
- Trouba Mora 524

- Tedlarový vak o objemu 0,5 l
- Plynový chromatograf 7890 A, Agilent Technologies
- Univerzální plynový analyzátor RGA-300, SRS
- Magnetické míchadla
- Třepačka
- Ultrafiltrační cela, Micon
- Laboratorní pomůcky běžně dostupné v laboratoři

8 METODIKA AEROBNÍ BIODEGRADACE

8.1 Příprava bioreaktorů

Jako bioreaktory byly využity skleněné lahve o objemu 500 ml. Objem plynné fáze činil 580 ml. Reakční lahve byly nejprve důkladně omyty a usušeny. Před použitím je dále bylo nutné sterilizovat. Sterilizace byla prováděna při 120°C v troubě po dobu 30 minut. Takto sterilizované lahve byly okamžitě uzavřeny sterilními vršky. Vršky opatřené septy byly sterilizovány po dobu 30 minut pod UV lampou.

8.2 Příprava kompostu

Pro kompostovací pokusy byl využit komerčně dostupný kompost firmy Agro CS a.s., který obsahoval kompostovatelné suroviny rostlinného původu, humus a dolomitický vápennec. Kompost zrál po dobu minimálně dvou týdnů v termostatu při 58 °C a byl pravidelně zvlhčován tak, aby bylo dosaženo optimální vlhkosti kolem 55 %. Pro zajištění aerobních podmínek bylo před vyzrávací reaktor umístěno čerpadlo, které vhánělo vzduch do reaktoru skrz promývačku s destilovanou vodou. Ta zároveň plnila funkci zvlhčovací aparatury. Po ukončení fáze zrání byl kompost přesit přes síto o velikosti ok 5 mm, za účelem homogenizace materiálu a odstranění velkých nečistot.

V jednom z pokusů byl využit také domácí kompost, který obsahoval kompostovatelné suroviny rostlinného původu. Domácí kompost byl pak namíchan v poměru 1:1 s komerčním kompostem.

8.3 Příprava perlitu

Použitý perlit značky Agroperlit byl před dávkováním důkladně promyt vodou a vysušen při 105 °C v sušárně.

8.4 Příprava minerálního média

Pro přípravu minerálního média musely být nejprve připraveny následující roztoky:

- *Roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$*

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,1 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

- *Roztok $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$*

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,3 g $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

- *Roztok KH_2PO_4*

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,9 g KH_2PO_4 . Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

- *Roztok $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$*

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,1 g $MgSO_4 \cdot 7 H_2O$. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

- *Roztok $NaCl$*

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 5 g $NaCl$. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

- *Roztok $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$*

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 2,4 g $Na_2HPO_4 \cdot 12 H_2O$. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

- *Roztok NH_4Cl*

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 3 g NH_4Cl . Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

- *Roztok stopových prvků*

Na přípravu 1 l zásobního roztoku stopových prvků bylo použito:

$Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$	0,025 g
$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$	0,040 g
H_3BO_3	0,057 g
$MnSO_4 \cdot 5 H_2O$	0,043 g
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4 H_2O$	0,037 g
$ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$	0,043 g

Navážky byly nejprve rozpuštěny v potřebném množství destilované vody. Po rozpuštění chemikálií byla baňka doplněna po rysku a na závěr byl obsah baňky důkladně promíchán.

Pro přípravu 200 ml minerálního média bylo pipetováno:

$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	2 ml
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	2 ml
KH_2PO_4	4 ml
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	2 ml
NaCl	2 ml
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	16 ml
NH_4Cl	2 ml
Roztok stopových prvků	0,4 ml

Směs roztoků byla doplněna destilovanou vodou na požadovaný objem 200 ml. Minerální médium bylo pro naše potřeby sterilizováno v autoklávu při 125 °C po dobu 30 minut.

8.5 Analýza CO_2 pomocí plynové chromatografie

Před vlastní analýzou bylo zapotřebí bioreaktory ochladit na laboratorní teplotu. Následoval odběr plynu přes septum pomocí injekční mikrostříkačky o objemu 100 μl . Celý objem plynu v mikrostříkačce byl nastříknut do plynového chromatografu GC Agilent 7890 A a následovala analýza. Přístroj se skládá ze dvou skleněných náplňových kolon o délce 1,829 m umístěných sériově za sebou. Nejprve docházelo k analýze CO_2 na koloně s náplní Porapak Q (velikost částic 80/100 MESH), po přepnutí ventilu na druhou kolonu s molekulovým sítem (velikost částic 60/80 MESH) následovala analýza O_2 , která slouží pro kontrolu dodržení aerobních podmínek. K přepínání ventilů mezi kolonami dochází pomocí tlakového dusíku resp. vzduchu. Jako nosný plyn slouží helium o čistotě 4,6. Pro detekci jednotlivých složek je využíván tepelně vodivostní detektor (TCD). Pro vyhodnocení byl využit program Clarity, přičemž vyhodnocovací metodou byla metoda přímé kalibrace s využitím plynného standardu.

8.6 Provzdušňování bioreaktorů

Neprodleně po analýze byly všechny bioreaktory provzdušněny přečištěným vzduchem vhaněným silikonovými trubičkami připojenými k čerpadlům. Přečištění vzduchu od CO_2 zajišťovala série absorberů s 5M roztokem NaOH, destilovanou vodou a 0,5M roztokem

Ba(OH)₂, který sloužil jako pojistný absorbér pro případ, že by došlo k vyčerpání roztoku NaOH. Pro vzdušňování bylo vždy prováděno po dobu 20 minut a následně byly bioreaktory umístěny zpět do termostatu.

8.7 Vyhodnocení naměřených dat

- Denní produkce C vyjádřená ve formě CO₂

$$m_{(d)C} = \frac{M_c \cdot p}{R \cdot T} \cdot \frac{V_g}{1000} \cdot w(CO_2) \cdot \frac{V_{st}}{S_{st}} \cdot \frac{S_{vz}}{V_{vz}} \quad (2)$$

Kde:

$m_{(d)C}$	množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO ₂ [mg]
M_c	atomární hmotnost uhlíku [g.mol ⁻¹]
p	atmosférický tlak v okamžiku provzdušňování [kPa]
R	molární plynová konstanta [J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
T	termodynamická teplota v okamžiku provzdušňování [K ⁻¹]
V_g	plynný objem biometrické lahve [ml]
$w(CO_2)$	množství CO ₂ v kalibračním plynu [%]
V_{st}	dávkový objem plynné fáze standardu [μl]
S_{st}	signál detektoru pro standard [μV.s]
V_{vz}	dávkový objem plynné fáze vzorku [μl]
S_{vz}	signál detektoru pro vzorek [μV.s]

- Kumulativní produkce C vyjádřená ve formě CO₂

$$m_{(k)C}(2) = m_{(k)C}(1) + m_{(d)C}(2) \quad (3)$$

Kde:

$m_{(k)C}(2)$	kumulativní produkce uhlíku z aktuálního měření [mg]
$m_{(k)C}(1)$	kumulativní produkce uhlíku z předchozího měření [mg]
$m_{(d)C}(2)$	denní produkce uhlíku z aktuálního měření [mg]

- Substrátová produkce C je vyjádřena jako kumulativní produkce CO₂ v bioreaktorech se vzorky snížené o produkci CO₂ ze slepých stanovení.
- Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂

$$D_C = \frac{n_{(s)C}}{m_C \cdot TC} \quad (4)$$

Kde:

D_C procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ [%]

$n_{(s)C}$ substrátová produkce uhlíku ve formě CO₂ [mg]

m_C hmotnost testovaného materiálu [mg]

TC obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [%]

9 HODNOCENÍ AEROBNÍ DEGRADACE METODOU HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE

Součástí diplomové práce, kromě biodegradačních testů, bylo vytvoření metodiky měření CO₂ pomocí hmotnostní spektrometrie. Pro tyto účely byl pořízen hmotnostní analyzátor plynů UGA 300 od výrobce Stanford research systems.

9.1 Parametry UGA-300

- Hmotnostní rozsah
 - 1 – 300 amu (atomic mass units)
- Inlet – kapilára (nerezová ocel, PEEK nebo sklo lemované plastem)
- Typ ionizace
 - Elektronová ionizace
- Analyzátor
 - Kvadrupólový analyzátor
- Detektory
 - Faradayova klec
 - Elektronový násobič
- Detekční limit
 - Faradayova klec - < 10 ppm
 - Elektronový násobič - < 1 ppm

9.2 Metodika měření a nastavení přístroje

Přístroj je nutné uvést do chodu minimálně půl hodiny před samotným měřením vzorků. Důvodem je pomalejší ustalování signálu. Vzorky by před samotným měřením měly mít pokojovou teplotu, pokud jsou totiž měřeny vzorky, které byly například temperovány na 58°C, během měření dochází k výraznému kolísání signálu z důvodu rychlého ochlazení vzorku. Pro měření vzorků o jiné než pokojové teplotě je proto nutné využít vyhřívanou kapiláru, která udržuje vytemperovaný vzorek na požadované teplotě.

Přístroj nabízí několik možných režimů měření. V prvním režimu přístroj měří celé spektrum přítomných plynů a jeho výsledkem je hmotnostní spektrum. Tento režim byl využíván pouze pro kontrolní účely na počátku měření. Toto nastavení je vhodné zejména pro kvalitativní analýzu. Druhou možností je pak režim, kdy přístroj měří signál pouze předna-

stavených plynů. Nabízí tak aktuální odezvu přístroje na konkrétní plyn. Tento režim poskytuje signál s přesností na jedno desetinné místo. Pro naše účely byl využit režim reálné odezvy přístroje v čase. Zobrazuje tak graf závislosti odezvy přístroje na čase, tedy závislost tlaku na čase. Před měřením je nutné v nastavení zadat požadovaný plyn, či plyny, které chceme sledovat. Tento režim byl zvolen z toho důvodu, že poskytuje odezvu přístroje na dvě desetinná místa a je možné sledovat ustalování signálu a tak vybrat vhodný moment pro odečet odezvy. V nabídce nastavení je také možný výběr detektoru pro dané měření. Standardně přístroj využívá jako detektor Faradayova klec, ale je možné ruční přenastavení na elektronový násobič. V průběhu našeho měření byl využit právě elektronový násobič a to z toho důvodu, že dosahuje nižších detekčních limitů.

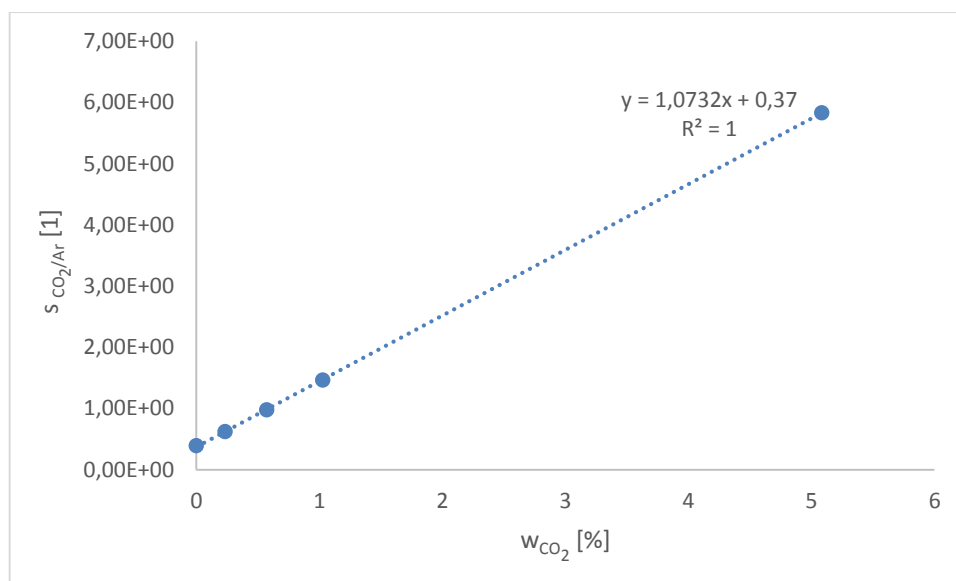
9.2.1 Kalibrace

Pro vytvoření kalibrační křivky oxidu uhličitého, který byl v průběhu pokusu sledován, bylo zapotřebí si připravit kalibrační standardy z vhodné chemikálie. Pro tento účel byl testován rozklad uhličitanu amonného při 120°C a uhličitanu draselného 1M kyselinou chlorovodíkovou. Jako výhodnější se ukázal rozklad uhličitanu draselného kyselinou chlorovodíkovou, neboť reakce probíhá velmi rychle a prakticky okamžitě lze kalibrační standardy podrobit měření, reakce je efektivní a není zapotřebí kalibrační lahve po rozkladu chladit, jako v případě druhém.

Při první kalibračním pokusu byly připraveny kalibrační standardy tak, aby výsledná koncentrace vzniklého oxidu uhličitého byla 0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 2; 3; 6 a 10 % v/v. Příslušné navážky uhličitanu draselného byly rozloženy vždy 10 ml 1M HCl. Takto připravené standardy byly změřeny, vytemperovány na 58°C, druhý den ochlazeny na pokojovou teplotu a znovu změřeny. Vzhledem k tomu, že kalibrační křivky z měření stejné kalibrační řady standardů spolu napříč dny nekorespondovaly a bylo sledováno snižování jejího koeficientu determinace, bylo rozhodnuto, že kalibrační standardy budou před každým měřením připravovány čerstvé.

Následoval pokus, kdy byly připraveny 3 lahve kalibračních standardů o různé koncentraci CO₂ a 3 lahve pokusné, které obsahovaly stejnou koncentraci CO₂. Ukázalo se, že signál pokusných lahví neodpovídá signálům naměřeným u kalibračních lahví. Tento problém byl nakonec vyřešen využitím vnitřního standardu. Jako vnitřní standard byl na doporučení pana RNDr. Marka Ingra, Ph.D. zvolen argon, jehož koncentrace v okolním ovzduší je

prakticky neměnná. Kalibrační křivka pak byla vytvořena ze závislosti poměru oxidu uhličitého a argonu na odezvě přístroje.



Obr. 27 – Kalibrační křivka CO₂ pro hmotnostní spektrometr. Závislost poměru signálu CO₂/Ar na obsahu CO₂ v kalibrační lahvi.

9.2.2 Úprava technologických postupů

V průběhu hledání vhodného kalibračního postupu bylo zjištěno, že stávající septa jsou pro tento přístroj naprosto nevyhovující. Jednak bylo velmi obtížné provést nápich jehly, čímž mohlo docházet k prázdné odezvě přístroje, další nevýhodou těchto sept byla jejich drolivost. Během používání docházelo velmi rychle k opotřebení a uvolňování materiálu a tento uvolněný materiál následně ucpával kapiláru, která přivádí vzorek do nitra přístroje. Důsledkem bylo kolísání tlaků v přístroji s následným odstavením přístroje z chodu. Proto byla hledána vhodná alternativa. Podmínkou bylo, aby nová septa dobře těsnila, byla snadno propichovatelná a nedocházelo k uvolňování jemných částeczek materiálu během delšího používání. Jako nejvhodnější septa se po několika testovacích pokusech ukázala septa vyrobená ze silikonového kaučuku. Jedná se o velmi poddajný, pružný materiál, který lze velmi snadno propíchnout jehlou a také má velmi dobré těsnící vlastnosti.

Protože se ukázalo, že je přístroj velmi citlivý na jakékoliv nečistoty, které se mohou během měření dostat do kapiláry nasávající vzorek, byl před kapiláru umístěn filtr. Ten zabraňuje jakýmkoliv cizím předmětům pronikat do kapiláry a tak i do útrobu přístroje. Dalším problémem bylo ucpávání jehly, což opět vedlo ke stejným problémům jako ucpávání kapiláry. Řešením byla výměna vzorkovací jehly s bočním otvorem za jehlu se seříznutým

koncem. To z toho důvodu, aby byla jehla snadno čistitelná. Po několika měřeních se ukázalo, že je zapotřebí pravidelně měnit filtr (jeden filtr vydrží cca 1-2 měření v závislosti na počtu vzorků) a jehlu je nutné čistit nejlépe po každém druhém nápichu.

9.3 Vyhodnocení naměřených dat

- signál vzorku

$$s_{vz} = \frac{s_{CO_2}}{s_{Ar}} \quad (5)$$

Kde:

s_{vz} poměr odezvy detektoru pro CO₂ a argon (Ar) [1]

s_{CO_2} odezva detektoru pro CO₂ [1]

s_{Ar} odezva detektoru pro Ar [1]

- výpočet denní produkce C vyjádřená ve formě CO₂

$$m_{(d)C} = \frac{p \cdot (s_{vz} - q) \cdot V_g}{100 \cdot k \cdot R \cdot T} * M_C \quad (6)$$

Kde:

$m_{(d)C}$ množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO₂ [mg]

p atmosférický tlak v okamžiku provzdušňování [kPa]

s_{vz} poměr odezvy detektoru pro CO₂ a Ar [1]

q absolutní člen získaný z lineární regrese pro kalibraci [1]

V_g plynný objem biometrické lahve [ml]

k směrnice přímky získaná z lineární regrese pro kalibraci [1]

R molární plynová konstanta [J.mol⁻¹.K⁻¹]

T termodynamická teplota v okamžiku provzdušňování [K⁻¹]

M_C atomární hmotnost uhlíku [g.mol⁻¹]

Pro výpočet kumulativní, substrátové produkce C ve formě CO₂ a procentuální mineralizace uhlíku byl využit stejný postup uvedený v kapitole 8.7.

10 NAMĚŘENÁ DATA, VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této práce bylo zhodnotit biodegradační schopnosti několika různých typů vzorků v prostředí kompostu, případně nalézt optimální podmínky pro jejich degradaci. Vzorky byly získány ze spolupracujících laboratoří Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, laboratoře sídlící ve Francii a část vzorků byla připravena přímo na UTB ve Zlíně. Aby nedošlo k vyzrazení know-how studií těchto laboratoří, nebyl nám sdělen přesný postup přípravy získaných vzorků, vyjma vzorků připravených na naší univerzitě.

Dalším úkolem bylo navrhnout a zpracování nové metodiky analýzy CO₂ pomocí hmotnostní spektrometrie. Snahou bylo zpracovat co nejjednodušší a spolehlivý postup kalibrace přístroje, vyřešit případné technologické překážky a následně otestovat zpracovanou metodiku na reálném vzorku. Testování nové metodiky na reálném vzorku mělo probíhat paralelně s již dlouhodobě zažitou metodikou využívající pro stanovení CO₂ plynovou chromatografii.

10.1 Vzorek na bázi škrobu

10.1.1 Charakteristika vzorku

Jednalo se o vzorek směsi škrobu s glycerolem, který byl doplňkem k sérii vzorků zkoumaných v rámci diplomové práce Ing. Evy Lušovjanové s názvem Biodegradabilita materiálů na bázi přírodních, modifikovaných a syntetických polymerů. Stanovení biodegradability bylo nutné pro doplnění dané série vzorků. Vzorek byl obdržěn ve formě fólie a do bioreaktoru byl nastříhán na velikost cca 3x3 mm. Složení vzorku je uvedeno v následující tabulce:

Tab. 1 – Charakteristika vzorku škrobu.

Označení vzorku	W _{škrob} [m/m %]	W _{glycerol} [m/m %]
TPSg 1-1	70	30

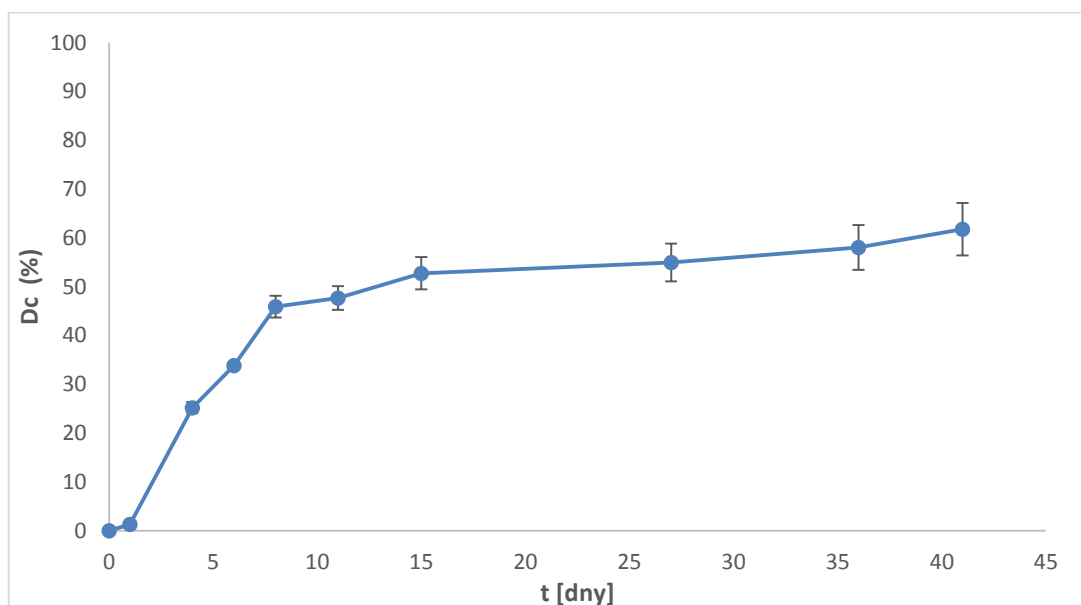
10.1.2 Aerobní degradace v prostředí kompostu

Pro rozklad vzorku obsahující škrob byly do bioreaktoru použity komponenty v následujícím množství:

Komponenty	Množství
Vyzrálý kompost	5 g (komerční)
Perlit	5 g
Minerální médium	5 ml
Vzorek	100 mg

Byly zavedeny 4 lahve sloužící jako slepé stanovení, 2 lahve s pozitivní kontrolou (mikrokrystalická celulóza) a 3 lahve obsahující vzorek. Takto připravené lahve byly inkubovány v termostatu při 58°C po dobu 41 dní. Analýza produkce CO₂ probíhala pomocí plynové chromatografie a na závěr každé analýzy byly lahve vždy důkladně provzdušněny.

10.1.3 Vyhodnocení experimentu



Obr. 28 – Biodegradační křivka vzorku škrobu. Velikost chybových úseček je rovna velikosti směrodatné odchylky měření (n=3).

Již velmi krátce po založení experimentu vzorek vykazoval vysokou biodegradační rychlost, která se začala postupně snižovat od cca 9 dne po nasazení biodegradačního pokusu. 15. den byl již vzorek rozložen z více než 50 %. Další průběh degradace byl podstatně pomalejší, což poukazuje na postupné vyčerpávání využívaného substrátu, kterým byl s největší pravděpodobností škrob, neboť po 41 denní inkubaci byl vzorek rozložen z 61,8 %, což prakticky odpovídá obsahu škrobu ve vzorku. Takový výsledek je ovšem velmi překvapivý, neboť vzorek obsahoval pouze dobře degradovatelné složky. Možným vysvětle-

ním by mohla být částečná degradace materiálu při zpracování a následný vznik inhibičních látek.

10.2 Série vzorků na bázi polyuretanů (PUR)

10.2.1 Charakteristika vzorků

Při výrobě získaných vzorků polyuretanů byly použity různé typy polyolů. Jednalo se o sloučeniny na bázi polyethylenglykolu, který je známý svou biokompatibilitou, nízkou toxicitou a je rozpustný ve vodě prostřednictvím interakcí vodíkových vazeb. Pro výrobu byl dále využit alifatický isokyanát, komerčně dostupný jako DesmodurTM N3300 od firmy Bayer MaterialScience AG. Jako plnivo byl u dvou vzorků využit pšeničný B-škrob Soltex NP6 od firmy Amylon. Vzorky měly charakter polyuretanových pěn a jejich tloušťka se pohybovala cca kolem 3 – 5 mm. Do bioreaktoru byly vzorky dávkovány nastříhané na velikost cca 3x3 mm. Vzorek s označením PUR A sloužil jako kontrolní vzorek, který neobsahoval biosložku jako ostatní vzorky. Následující tabulka obsahuje podrobné složení jednotlivých vzorků.

Tab. 2 – Podrobné složení vzorků polyuretanů.

Složky [w/w%]	PUR BIO 8	PUR BIO 9	PUR BIO 10
Polyol 1	72	-	-
Polyol 2	-	58	56
Polyol 3	14,5	-	-
Polyol 4	-	21	28
Voda	7,1	13,8	8,8
Katalyzátor 1	2	1,6	2,1
Katalyzátor 2	1,9	1,6	2
Surfaktant	2,5	4	3,1
CELKEM	100	100	100
Isokyanát	163	314	211
Plnivo - škrob	105	-	125

Složky:

Polyol 1: poly[(diethylenglykol)adipát] triol, OH číslo = 40 mg KOH/g, připraven na ÚMCH

Polyol 2: poly[(diethylenglykol)adipát] triol, OH číslo = 23 mg KOH/g, připraven na ÚMCH

Polyol 3: Songstar™ SS-107 (Songwon) - poly[(diethylenglykol)adipát], Mn = 1000 g/mol, OH číslo = 107 mg KOH/g

Polyol 4: polyethylenglykol (99%, Fluka), Mn = 400 g/mol, OH číslo = 250 mg KOH/g

Isokyanát: alifatický isokyanát Desmodur™ N3300 (Bayer MaterialScience AG), 5,1 mmol NCO/g

Katalyzátor 1: dibutylcín dilaurát, DBTL (98%, Sigma-Aldrich)

Katalyzátor 2: Polycat™ 9 (Air Products)

Surfaktant: Nix silicone L-6900 (Momentive)

Plnivo: pšeničný B-škrob Soltex NP6 (Amylon)

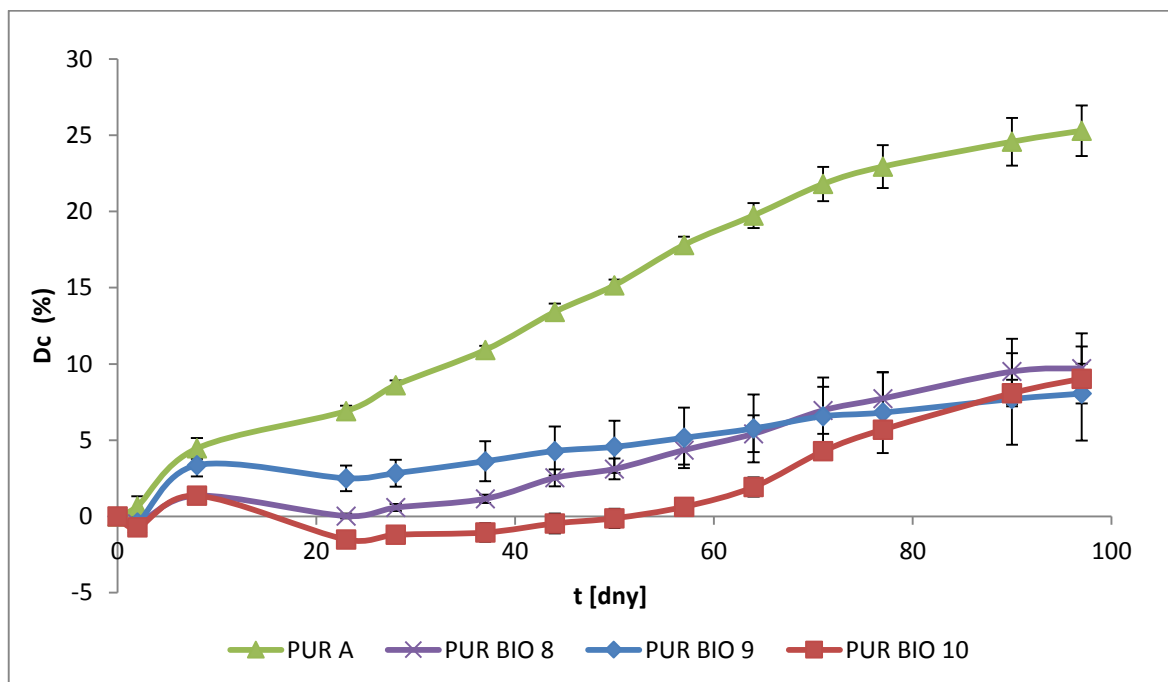
10.2.2 Aerobní degradace v prostředí kompostu

Komponenty využitě pro biodegradaci polyuretanů v prostředí kompostu byly do bioreaktoru dávkovány v následujícím množství:

Komponenty	Množství
Vyzrálý kompost	5 g (komerční)
Perlit	5 g
Minerální médium	5 ml
Vzorek	100 mg

Pokus sestával ze 4 lahví sloužících jako slepé stanovení, 2 lahví s pozitivní kontrolou (mikrokrytalická celulóza) a vždy 3 paralelních lahví se vzorkem. Takto připravené vzorky byly umístěno do termostatu s udržovanou teplotou na 58 °C po dobu 97 dní. Analýza probíhala pomocí plynové chromatografie, po níž vždy následovalo provzdušnění lahví.

10.2.3 Vyhodnocení experimentu



Obř. 29 – Biodegradační křivka vzorků polyuretanů. Velikost chybových úseček je rovna velikosti směrodatné odchylky měření (n=3).

Na počátku experimentu se předpokládalo, že získané vzorky nebudou vykazovat příliš vysokou biodegradabilitu, vzhledem k tomu, že polyuretany nejsou považovány za příliš dobře biodegradabilní polymery.

V grafu si můžeme povšimnout, že vzorky PUR BIO 8 a 10 z počátku vykazovaly prakticky nulové degradační chování a to i přesto, že oba vzorky obsahovaly jako plnivo škrob. Degradace započala až po asi 25 dnech u vzorku PUR BIO 8 a u vzorku PUR BIO 10 dokonce až po 50 dnech inkubace. Zajímavé ovšem je, že vzorek PUR BIO 9 škrob neobsahoval a přesto jeho rozklad započal velmi krátce po založení pokusu.

Stěžejní byla domněnka, že vzorek PUR A, který neobsahoval biosložku, bude vykazovat menší procento degradace než ostatní vzorky. Tento předpoklad se ovšem nepotvrdil a naopak kontrolní vzorek vykázal jasný trend k biodegradaci, která se zastavila po 97 dnech inkubace asi na 25 %. Tato skutečnost může být způsobena mnoha důvody. Vliv na biodegradaci materiálů má i samotný způsob přípravy, kdy každá okolnost může následně sehrát v procesu degradace důležitou roli. Teoreticky by toto chování mohlo být vysvětleno tím, že vzorky mají toxický charakter, který může být způsoben přítomností zbytku katalyzátoru.

Co se týká celkového procenta biodegradability, není mezi vzorky příliš rapidní rozdíl, přesto lze říci, že nejlépe se rozkládal vzorek PUR BIO 8, který se po 97 dnech rozložil z 9,7 %. Následoval vzorek PUR BIO 10, který se za stejnou dobu rozložil z 9,03 % a vzorek PUR BIO 9, který se rozložil z 8,06 %. Z předchozích studií bylo zjištěno, že zásadní vliv na biodegradaci má použitý isokyanát, což může vysvětlovat právě velmi malý rozdíl v biodegradabilitě mezi jednotlivými vzorky, neboť u získaných vzorků byl pro výrobu využit stejný isokyanát (3.2.1).

10.3 Série vzorků na bázi polykaprolaktonu (PCL)

10.3.1 Charakteristika vzorků

Získané vzorky byly tvořeny směsí polykaprolaktonů s termoplastickým škrobem v zastoupení od 0 – 70 w/w%. Výrobní postup byl volen tak, aby bylo možné řídit morfologii jednotlivých vzorků. Vzorky byly dodány ve formě fólií, které byly do bioreaktorů nastříhány na velikost cca 3x3 mm. Detailnější složení jednotlivých vzorků je uvedeno v následující tabulce:

Tab. 3 – Procentuální zastoupení jednotlivých složek ve vzorcích PCL/TPS.

Označení vzorku	W _{škrob} [%]	W _{PCL} [%]
TPS	100	0
PCL 30	70	30
PCL 50	50	50
PCL 70	30	70
PCL	0	100

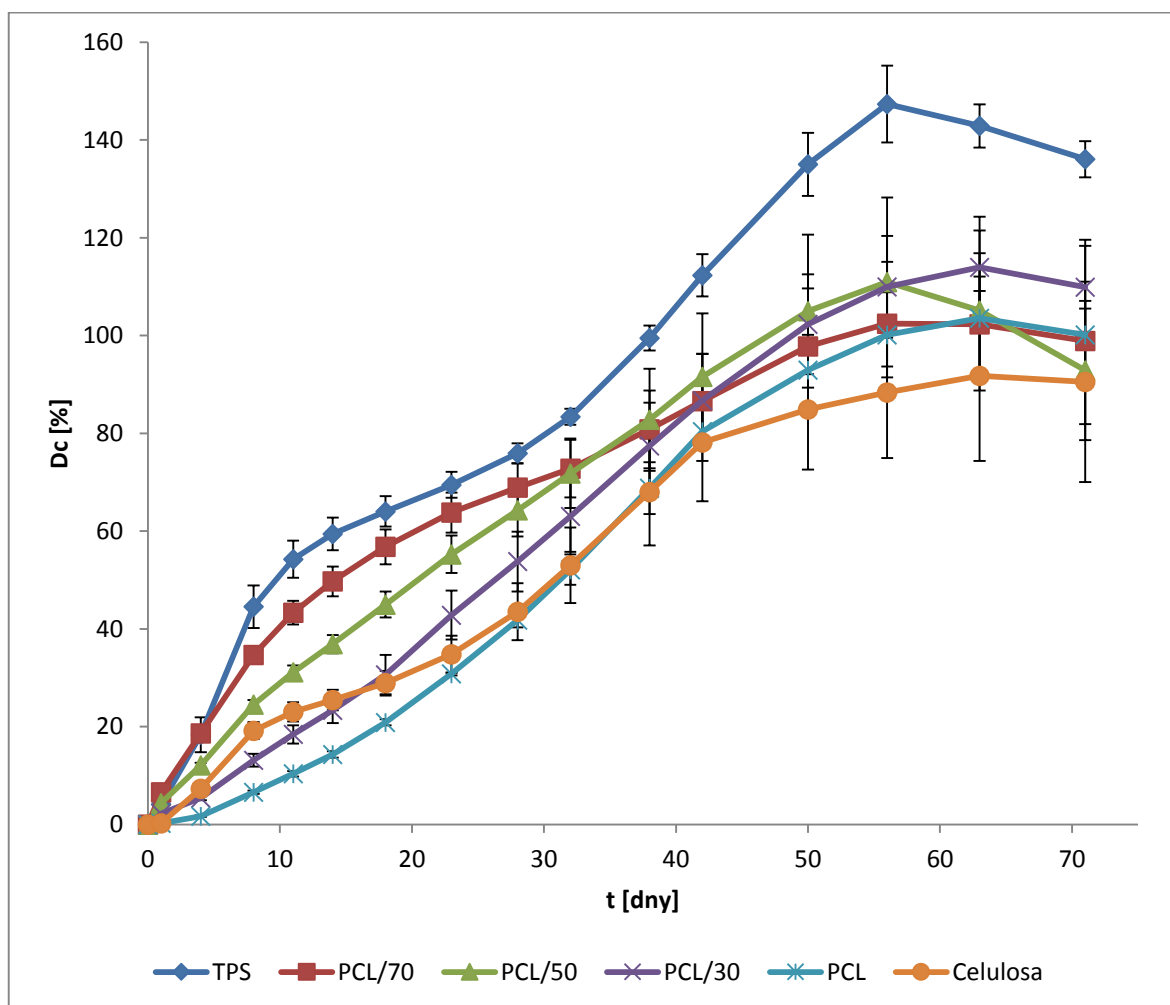
10.3.2 Aerobní degradace v prostředí kompostu

Pro tento experiment byly upraveny gramáže jednotlivých komponent v bioreaktoru. Tato změna byla provedena na základě průběhu předchozích experimentů. Zdálo se, že vzhledem k ekvivalentnímu poměru kompostu a perlitu nedochází k dostatečnému kontaktu kompostu se vzorkem, což mohlo mít za následek menší produkci CO₂ a s tím spojený pomalejší proces degradace vzorku. Bioreaktory v tomto případě tedy obsahovaly:

Komponenty	Množství
Vyzrálý kompost	5 g (domácí) + 5 g (komerční)
Perlit	2,5 g
Minerální médium	3 ml
Vzorek	200 mg

Jednotlivé vzorky byly testovány paralelně 3x vedle sebe. Dále byly připraveny 4 bioreaktory sloužící jako slepé stanovení a 2 bioreaktory sloužili jako pozitivní kontrola, pro kterou sloužila mikrokrystalická celulóza. Bioreaktory byly umístěny do termostatu s teplotou 58 °C. Experiment probíhal po dobu 71 dní.

10.3.3 Vyhodnocení experimentu



Obr. 30 – Biodegradaci křivka vzorků směsi PCL/TPS. Velikost chybových úseček je rovna velikosti směrodatné odchylky měření (n=3).

Na počátku experimentu bylo pracováno s předpokladem, že získané vzorky budou velmi dobře biologicky rozložitelné. Jak samotné PCL tak samozřejmě škrob jsou v prostředí kompostu pro mikroorganismy velmi dobře využitelným substrátem.

Degradační proces započala prakticky okamžitě po založení experimentu. Nebyla pozorována žádná lagová fáze, což svědčí o velmi dobré využitelnosti testovaných vzorků mikroorganismy. Již od prvních dní vzorky vykazovaly velmi vysokou degradační rychlost, která přetrvávala po celou dobu experimentu. Z grafické závislosti procenta degradace na čase si můžeme všimnout, že v prvních 30 dnech je biodegradační rychlost závislá na obsahu škrobu ve vzorcích, kdy s rostoucím zastoupením škrobu dochází ke zvyšování degradační rychlosti. Také je velmi dobře patrné, že během tohoto období docházelo k rozkladu škrobu, neboť procento degradace odpovídá právě jeho zastoupení ve vzorcích. Zajímavé je, že degradace vzorku PCL/70 vykazuje zpomalení po dosažení hodnoty 70 %, která odpovídá obsahu škrobu. Naopak degradace čistého PCL vykazuje rysy autokatalytického zrychlování, což může být způsobeno vývojem mikrobiálního společenstva degradujícího PCL a zvětšováním specifického povrchu vzorku. Vzorky vykazovaly úplnou nebo téměř úplnou biologickou rozložitelnost v časového horizontu cca 40 – 60 dní. Vzorek TPS, tedy čistý termoplastický škrob, byl zcela degradován po asi 40 denní inkubaci. Čistý polykaprolakton se zcela rozložil po cca 55 dnech. O velmi dobré rozložitelnosti také svědčí fakt, že všechny vzorky se rozkládaly lépe než mikrokrystalická celulóza. Vzhledem k tomu, že v podstatě všechny vzorky dosáhly hranice rozkladu 100 % a závěrečná fáze rozkladu je u všech vzorků dalo by se říci srovnatelná, je vhodné pouze konstatovat, že všechny vzorky vykazovaly velmi dobrou biologickou rozložitelnost v prostředí kompostu a můžeme je považovat za zcela biologicky odbouratelné substráty, přičemž nejvyšší degradační rychlost vykazoval vzorek s nejvyšším obsahem škrobu.

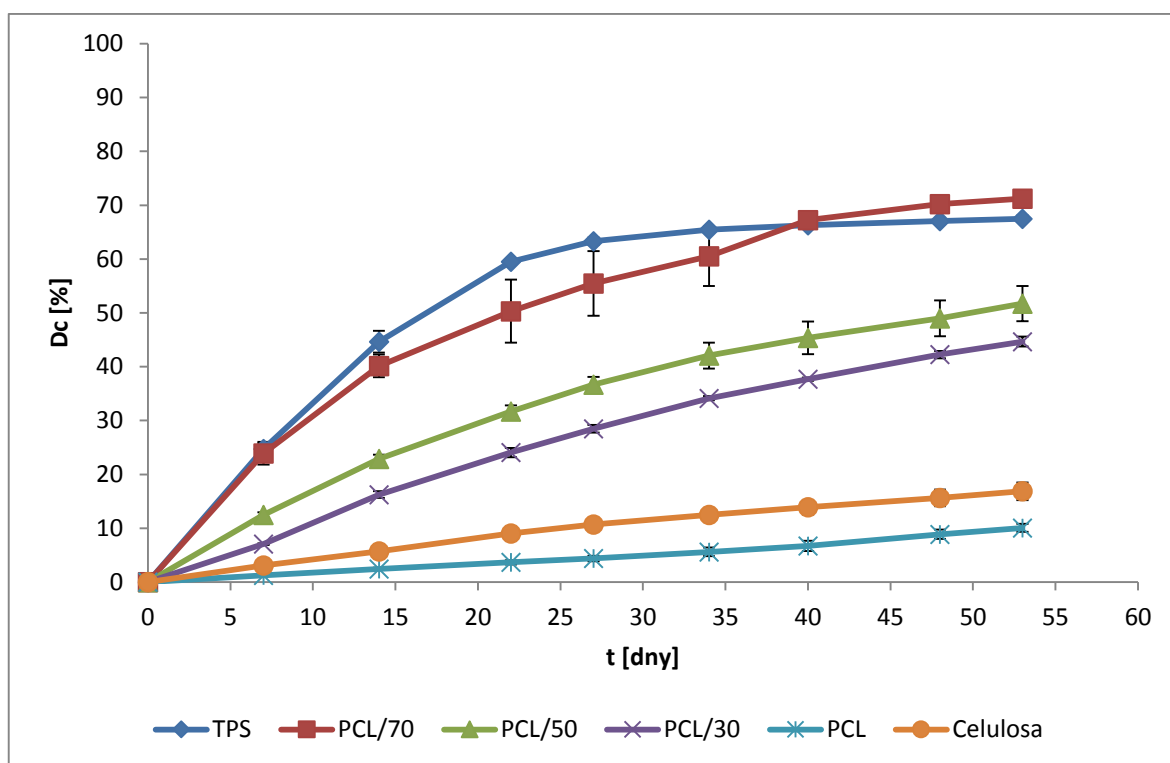
10.3.4 Aerobní degradace v půdě

Vzhledem k výborné biologické rozložitelnosti směsi PCL/TPS, byl proveden také test aerobní degradace v půdním prostředí. Místo kompostu byla tedy využita černoze získaná v oblasti Kroměřížska. Podmínky experimentu byly voleny tak, aby odpovídaly podmínkám při kompostovacím testu. Bioreaktory tedy obsahovaly:

Komponenty	Množství
Kroměřížská černozem	10 g
Perlit	2,5 g
Minerální médium	3 ml
Vzorek	200 mg

Experiment se skládal ze 4 lahví sloužících jako slepé stanovení, 2 lahví s pozitivní kontrolou (mikrokrytalická celulóza) a vždy 3 paralelních lahví s příslušným vzorkem. Bioreaktory byly umístěny do termostatu vytemperovaného na 58°C a inkubovány po dobu 53 dní. Pro vyhodnocení biodegradability byla zvolena plynová chromatografie a u vzorku s nejvyšším obsahem TPS byla biodegradabilita hodnocena také pomocí hmotnostní spektrometrie.

10.3.5 Vyhodnocení experimentu

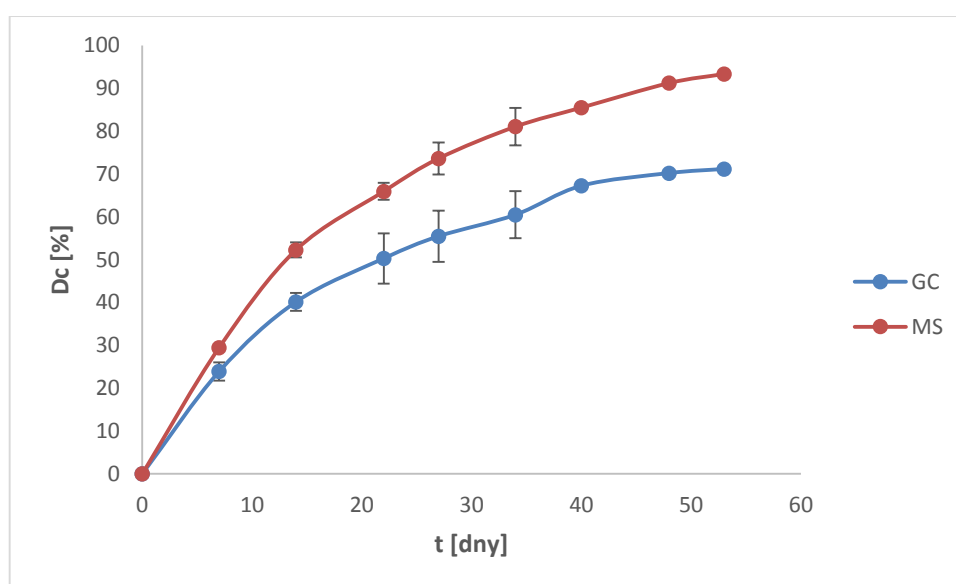


Obr. 31 – Biodegradční křivka vzorků PCL/TPS v půdě. Velikost chybových úseček je rovna dvojnásobku směrodatné odchylky měření ($n=3$).

V půdním prostředí vykazoval opět nejlepší biologickou rozložitelnost vzorek s nejvyšším obsahem TPS. K rozkladu čistého PCL v půdě docházelo jen velmi omezeně, nicméně biodegradční test probíhá i nadále a stále může nastat určité progresivní chování. Stejně

jako u kompostovacího testu je schopnost biodegradability vzorků tím vyšší, čím vyšší je obsah TPS ve vzorku. Za 53 dní se v půdním prostředí vzorek TPS rozložil z 68 %, PCL/70 z 71 %, PCL/50 z 52 %, PCL/30 z 45 % a PCL z 10 %. Procenta biologické rozložitelnosti tedy v této fázi poukazují na rozklad škrobové části a teoreticky by měla následovat fáze rozkladu PCL.

Biodegradabilita vzorku PCL/70 byla hodnocena dvěma způsoby. Jednak bylo provedeno hodnocení biodegradability pomocí plynové chromatografie, ale také byla testována nová metoda hodnocení pomocí hmotnostní spektrometrie.



Obr. 32 – Hodnocení biodegradability pomocí GC a MS. Velikost chybových úseček je rovna dvojnásobku směrodatné odchylky měření (n=3).

Ukázalo se, že hmotnostní spektrometrie vyhodnotila o 20 % vyšší procento biologické rozložitelnosti než plynová chromatografie. Z grafické závislosti procenta biodegradace na čase je patrné, že v čase rozdíl mezi jednotlivými metodami narůstá. Vysvětlením může být buď nám neznámá systematická chyba, která v čase způsobuje nárůst rozdílu mezi hodnotami získanými z měření na GC a MS, nebo může jedna z metod poskytovat přesnější výsledky. V současné době se na vysvětlení tohoto jevu stále pracuje, tudíž jednoznačné vysvětlení není zatím známo. Velmi pozitivní ovšem je, že rozdíl v hodnotách mezi jednotlivými lahvemi je nižší při použití hmotnostní spektrometrie.

10.4 Polypropylen s obsahem přírodního prooxidantu

10.4.1 Charakteristika vzorků

Tyto vzorky byly získány od spolupracující laboratoře sídlící ve Francii. Jednalo se o dva vzorky polypropylenu, které obsahovaly přírodní prooxidační aditivum. Jeden ze vzorků byl fotooxidován po dobu 40 minut při teplotě 60°C, což zhruba odpovídá 1 měsíci vystavení slunečnímu světlu. Vzorky byly dodány ve formě tenkých filmů. Do bioreaktorů byly nastříhány na velikost cca 3x3 mm.

10.4.2 Aerobní degradace v prostředí kompostu

Komponenty	Množství
Vyzrálý kompost	5 g (domácí) + 5 g (komerční)
Perlit	2,5 g
Minerální médium	3 ml
Vzorek	200 mg

Vzorky byly testovány paralelně 3x vedle sebe. Dále byly připraveny 4 bioreaktory sloužící jako slepé stanovení a 2 bioreaktory sloužili jako pozitivní kontrola (mikrokrystalická celulóza). Bioreaktory byly umístěny do termostatu s teplotou 58 °C. Experiment byl po 42 dnech ukončen, neboť byla získána nepochybně chybná data. Přestože bylo zřejmé, že k rozkladu téměř nedochází, neboť vzorky na pohled nevykazovaly žádné stopy po degradaci, vyhodnocení na základě GC ukazovalo na rozklad asi 30 %. Tyto výsledky se zdály být zjevně chybné, neboť i slepé vzorky vykazovaly neustálý růst produkce CO₂. Jednou z možných příčin může být nedostatečná vyzrállost použitého kompostu.

10.5 Biodegradace polymerních částic s adsorbovaným bisfenolem A

10.5.1 Charakteristika vzorků

Vzorky bisfenolu A (BPA) adsorbovaného na částicích Ecoflexu byly připraveny přímo na naší univerzitě. Částice PBAT byly vyrobeny panem Ing. Petrem Stloukalem, Ph.D, přičemž byly připraveny 2 druhy částic a to neexpandované (NEXČ) a expandované neboli porézní (EXČ). Podrobnější popis přípravy částic a adsorpce BPA na Ecoflex je popsán

v diplomové práci Ing. Daniely Koudelníčkové s názvem Využití mikro a submikro poréz-
ních struktur z biodegradabilních materiálů pro adsorpci fenolických látek.

Pro adsorpci BPA bylo vždy smícháno 700 mg částic Ecoflexu s 700 ml roztoku BPA o
koncentraci 300 mg/l. Adsorpce pak za stálého míchání probíhala po dobu 7 dní při 25 °C.
Po této době byly jednotlivé suspenze zfiltrvány pomocí ultrafiltrační cely tak, aby se
výsledný objem suspenze pohyboval kolem 50 ml. Tato suspenze byla následně dávkována
do bioreaktorů a podrobena biodegradačnímu testu v prostředí kompostu.

10.5.2 Metodika aerobní degradace

Pro rozklad BPA adsorbovaného na částicích Ecoflexu byla vyvíjena nová metodika, ne-
bot' v práci Ing. Daniely Koudelníčkové se ukázalo, že částice s adsorbovaným BPA se
rozkládají hůře než částice čisté. V našem případě při klasickém kompostovacím testu
k rozkladu prakticky nedocházelo. Na základě studií, kde se uvádí, že bisfenol A poměrně
dobře podléhá rozkladu v přítomnosti aerobního čistírenského kalu, byla přijata myšlenka,
že nejprve se vzorky podrobí částečnému rozkladu v aerobním kalu při pokojové teplotě a
po určité době bude do reakčních lahví doplněn kompost a zahájí se klasický kompostovací
test při 58 °C.

Do všech sterilních reakčních lahví bylo tedy nadávkováno 10 ml aerobního kalu. Lahve,
které sloužily jako slepé stanovení, obsahovaly pouze aerobní kal o sušině 6,75 g/l. Dále
byl pokus složen z 6 lahví s čistým BPA a to v množství, které odpovídalo množství ad-
sorbovaného BPA na částicích Ecoflexu. Toto množství bylo stanoveno výpočtem
z adsorpční izotermy. Další 6 lahví obsahovalo samotné částice Ecoflexu, z čehož 3 ob-
sahovaly částice expandované a 3 lahve částice neexpandované. Kritériem pro dávkované
množství částic byla sušina použitého aerobní kalu. Záměrem bylo, aby množství částic v
lahvi bylo ekvivalentní sušině kalu. Stejně kritérium bylo využito i pro dávkování vzorků
suspenzí. Pro každý typ částic byl tedy na základě sušiny suspenze volen příslušný objem
dávkovaného vzorku (neexpandované – 15,2 mg/ml; expandované - 9,9 mg/ml). Každý typ
vzorku byl do lahví dávkován 6 krát vedle sebe. Vyšší počet opakování byl zvolen z toho
důvodu, že po fázi rozkladu v aerobním kalu měla být část vzorků podrobena analýze po-
mocí infračervené spektroskopie (FTIR). Takto připravené lahve byly umístěny na třepač-
ku a po dobu degradace pomocí aerobního kalu byl obsah bioreaktorů promícháván. Fáze
rozkladu aerobním kalu trvala po dobu 19 dní.

Tab. 4 – Obsah bioreaktorů při aerobní degradaci aktivovaným kalem.

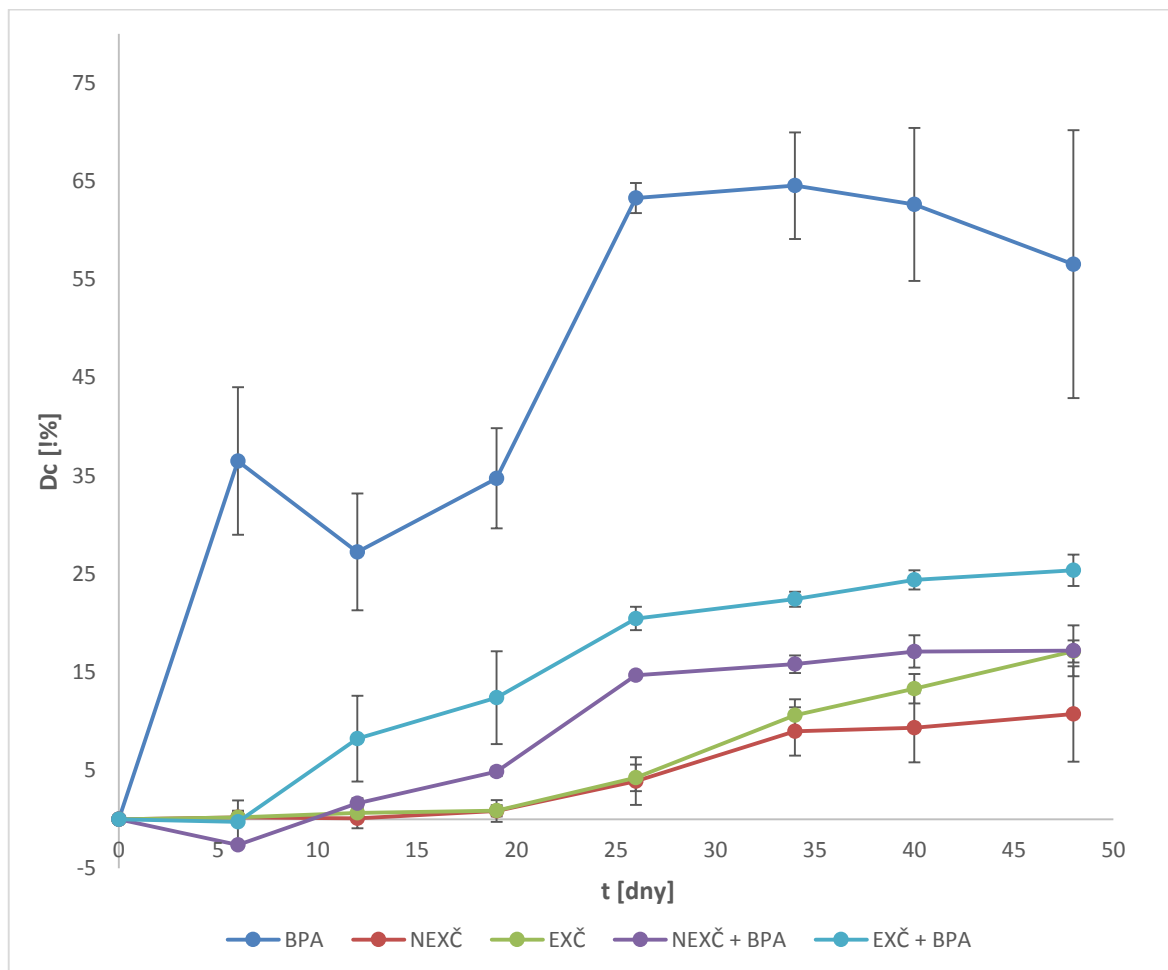
Bioreaktor	Komponenty	Množství komponent
Slepé stanovení	aktivovaný kal	10 ml
BPA	aktivovaný kal BPA	10 ml 12 mg
NEXČ	aktivovaný kal neexpandované částice	10 ml 67,5 mg
EXČ	aktivovaný kal expandované částice	10 ml 67,5 mg
NEXČ+BPA	aktivovaný kal suspenze NEXČ+BPA	10 ml 4,4 ml
EXČ+BPA	aktivovaný kal suspenze EXČ+BPA	10 ml 6,8 ml

Po této době bylo do rekčních lahví přidáno 10 g vyzrálého komerčního kompostu a 2,5 g perlitu. Bioreaktory byly umístěny do termostatu a inkubovány při 58°C. Vzhledem k tomu, že hledání způsobu jakým částice s adsorbovaným BPA rozložit trvalo velmi dlouhou dobu a degrační test je stále v chodu, obsahuje tato práce výsledky z období 48 denní kombinované inkubace. Jako analytická metoda pro stanovení produkovaného CO₂ byla zvolena plynová chromatografie.

10.5.3 Vyhodnocení experimentu

Experiment byl v průběhu roku opakován hned několikrát, neboť pouze v prostředí kompostu se nedařilo dosáhnout významné degradace. I přes použití čerstvého kompostu více i méně vyzrálého stále nedocházelo prakticky k žádné degradaci. Proto byl po sléze experi-

ment prováděn ve dvou krocích s aerobním kalem a následně s kompostem. Při prvním pokusu ovšem nebyl využit úplně čerstvý kal a degradace opět vykazovala špatné výsledky. Teprve až po použití čerstvého aerobního kalu, který byl dovezen z městské ČOV v Malenovicích bylo sledováno zlepšení degradačních vlastností.



Obr. 33 – Biodegradační křivka vzorků Ecoflexu s adsorbovaným BPA. Velikost chybových úseček je rovna velikosti směrodatné odchylky měření ($n=3$).

V prostředí aerobního kalu a především za pokojové teploty jsou částice PBAT prakticky nedegradovatelné, proto není překvapením, že v prvních dvou týdnech experimentu vykazovaly částice nulovou degradační schopnost. 19. den po přidání kompostu došlo prakticky okamžitě k zahájení degradačního procesu. Nicméně přesto, že byl využit čerstvý komerční kompost, který byl nechán dostatečně dlouhou dobu zrát, nebylo dosaženo prakticky žádné významné degradační odezvy. Vliv na degradaci mohlo mít značné spektrum okolností ať už samotná příprava částic, kvalita využitých chemikálií při přípravě částic, či kvalita použitého kompostu. Po 29 denní inkubaci částic v prostředí kompostu bylo dosaženo

u expandovaných částic 17 % mineralizace a u neexpandovaných téměř 11 % mineralizace.

BPA hned v prvním týdnu vykazoval velmi rychlý nástup degradace a již po 6 dnech byl rozložen z 36 %. "Předdegradace" BPA aktivovaným kalem zvýšila jeho rozložitelnost také v prostředí kompostu. Po 48 dnech kombinované inkubace byl BPA rozložen téměř z 65 %.

Při porovnání částic, na jejichž povrchu byl adsorbován BPA, vykazovaly lepší degradační vlastnosti také částice porézní (expandované). Porézní povrch částic pravděpodobně přispívá k lepší dostupnosti substrátu pro mikroorganismy a degradace může probíhat současně na větší ploše povrchu. Expandované částice s adsorbovaným BPA byly za 48 dní kombinované inkubace rozloženy z 25,4 % a neexpandované z 17,2 %.

ZÁVĚR

U získaných vzorků polyuretanů nebylo potvrzeno zlepšení biodegradačních vlastností po začlenění biosložky při jejich výrobě. Naopak referenční vzorek, který biosložku neobsahoval, vykazoval mnohem lepší biodegradační schopnosti než vzorky s obsahem biosložky. Také volba různých směsí polyolů na bázi polyethylenglykolu pro výrobu polyuretanů nesehrála v biodegradačním procesu žádnou důležitou roli.

Naproti tomu vzorky směsi polykaprolaktonu s termoplastickým škrobem vykazovaly výborné výsledky při biodegradaci v prostředí kompostu. Biodegradační rychlost byla ovlivněna zastoupením termoplastického škrobu, přičemž s jeho rostoucím obsahem vzrostla i rychlost biodegradace. V časovém horizontu 40 – 60 dní došlo k úplné mineralizaci všech zkoumaných vzorků. Na základě těchto pozitivních výsledků byly vzorky podrobeny také rozkladu v půdním prostředí. V tomto případě došlo prozatím pouze k rozkladu termoplastického škrobu. Svědčí o tom fakt, že po 53 denní inkubaci procento biodegradace odpovídá procentuálnímu zastoupení termoplastického škrobu ve vzorcích. Čistý polykaprolakton se za stejnou dobu rozložil pouze z 10 %, nicméně rozklad je monitorován i po odevzdání této práce, tudíž jeho degradace může být zaznamenána později.

V případě bisfenolu A adsorbovaného na částicích PBAT byl využit kombinovaný způsob degradace. Zpočátku byly vzorky inkubovány s aerobním aktivovaným kalem pocházejícím z městské čistírny odpadních vod a po určité době byl zahájen klasický kompostovací test. Byl potvrzen kladný vliv expanze částic, kdy tato úprava částic vede ke zlepšení jejich biodegradačního chování. Pozitivním zjištěním bylo, že při klasickém kompostování k rozkladu samotného BPA nedochází, ale při zařazení aerobní degradace aktivovaným kalem došlo následně k rozkladu i v prostředí kompostu. Po 48 denní inkubaci byl samotný BPA degradován téměř z 65 %. V současné době je tento pokus stále monitorován, proto data uvedená v této práci nemusí být konečná.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] AVÉROUS, Luc a Eric POLLET. *Biodegradable Polymers*, s. 13.
DOI: 10.1007/978-1-4471-4108-2_2.
- [2] D.L. Kaplan, J.M. Mayer, D. Ball, J. McCassie, A.L. Allen and P. Stenhouse in *Biodegradable Polymers and Packaging*, Eds., C. Ching, D.L. Kaplan and E.L. Thomas, Technomic, Lancaster, PA, USA, 1993
- [3] R. J. Muller, DECHEMA *Monographs*, 1966
- [4] BASTIOLI, Catia. *Handbook of biodegradable polymers*. Shrewsbury: Rapra Technology, 2005
- [5] R. Narayan in *Proceedings of the International Composting Research Symposium*, Eds., H.A.J. Hoiting and H.M. Kenner, Renaissance Publications, Worthington, OH, USA, 1993
- [6] R.N. Sturm, *Journal of American Oil Chemists' Society*, 1973
- [7] Larsen, Tove A. Udert, Kai M. Lienert, Judit. (2013). Source Separation and Decentralization for Wastewater Management - 18.4 Composting. IWA Publishing.
- [8] Andreoli, Cleverson Vitorio Sperling, Marcos von Fernandes, Fernando. (2007). Sludge Treatment and Disposal, Volume 6 - 6.4.2 Composting. IWA Publishing.
- [9] Bhattacharya, Sati N. Kamal, Musa R. Gupta, Rahul K.. (2008). Polymeric Nanocomposites - Theory and Practice - 7. Application of Polymer Nanocomposites. Hanser Publishers.
- [10] AVEROUS, Luc; POLLET, Eric. Biodegradable polymers. In: *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*. Springer London, 2012
- [11] Guilbot A., Mercier C., The polysaccharides. In: Aspinall GO (ed) *Molecular biology*, vol 3. Academic Press Incorporation, New York, 1985
- [12] Kulshreshtha, A.K. Vasile, C.. (2002). *Handbook of Polymer Blends and Composites*, Volumes 1-4. Smithers Rapra Technology.
- [13] GÓMEZ, Eddie F. a Frederick C. MICHEL JR. Biodegradability of conventional and bio-based plastics and natural fiber composites during composting, anaerobic digestion and long-term soil incubation. *Polymer Degradation and Stability*. 2013, **98**(12), 2583–2591.

- [14] DU, Yan-Li, Yu CAO, Fang LU, Yi CAO, Xiu-Li WANG a Yu-Zhong WANG. Biodegradation behaviors of thermoplastic starch (TPS) and thermoplastic dialdehyde starch (TPDAS) under controlled composting conditions. *Polymer testing*. 2008, **27**, 924-930.
- [15] Robert W. WEBER, Joseph J. DUMAIS a Milford A. HANNA. Biodegradation characteristics of starch-polystyrene loose-fill foams in a composting medium. *Bioresource Technology*. 2010, (101), 7258–7264.
- [16] IOVINO, R., R. ZULLO, M.A. RAO, L. CASSAR a L. GIANFREDA. Biodegradation of poly(lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, (93), 147-157.
- [17] PETINAKIS, Eustathios; LIU, Xingxun; YU, Long; WAY, Cameron; SANGWAN, Parveen; DEAN, Katherine; BATEMAN, Stuart; EDWARD, Graham. Biodegradation and Thermal Decomposition of Poly(lactic Acid)-based Materials Reinforced by Hydrophilic Fillers. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, vol. 95, no. 9 s. 1704-1707.
- [18] HOWARD, Gary T. Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2002, (49), 245 – 252.
- [19] HOWARD, Gary T. *Polyurethane Biodegradation*, s. 371
DOI:10.1007/978-3-642-23789-8_14.
- [20] KIM, Young Duk a Sung Chul KIM. Effect of chemical structure on the biodegradation of polyurethanes under composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 1998, **62**(2), 343-352
DOI: 10.1016/S0141-3910(98)00017-2.
- [21] KUCHARCZYK, Pavel; PAVELKOVÁ, Alena; STLOUKAL, Petr; SEDLAŘÍK, Vladimír. Degradation Behaviour of PLA-based Polyesterurethanes Under Abiotic and Biotic Environments. *Polymer Degradation and Stability*. 2016.
- [22] RYABOV, S.V; BOIKO, V.V; KOBRINA, L.V; BORTNITSKII, V.I; SHTOMPEL', V.I; DMITRIEVA, T.V; KERCHA, Yu.Yu. Study and Characterization of Polyurethane Composites Filled with Polysaccharides. *Polymer Science - Series a*. 2006, vol. 48, no. 8 s. 841-853. ISSN:0965-545X.
- [23] KRASOWSKA, Katarzyna; JANIK, Helena; GRADYS, Arkadiusz; RUTKOWSKA, Maria. Degradation of Polyurethanes in Compost Under Natural

- Conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2012, vol. 125, no. 6 s. 4252-4260. ISSN:0021-8995.
- [24] Barros-Velázquez, Jorge. (2016). *Antimicrobial Food Packaging - 29. Antimicrobial Food Packaging Based on Biodegradable Materials*. Elsevier.
- [25] Bastioli, Catia. (2014). *Handbook of Biodegradable Polymers (2nd Edition) - 10. Biodegradable Polyesters*. Smithers Rapra Technology.
- [26] Sharma, Sanjay K. Mudhoo, Ackmez. (2011). *Handbook of Applied Biopolymer Technology - Synthesis, Degradation and Applications - 6. Biodegradable Polyesters: Synthesis and Physical Properties*. Royal Society of Chemistry.
- [27] SINGH, R. P., J. K. PANDEY, D. RUTOT, Ph. DEGÉE a Ph. DUBOIS. Biodegradation of poly(o-caprolactone)/starch blends and composites in composting and culture environments: the effect of compatibilization on the inherent biodegradability of the host polymer. *Carbohydrate Research*. 2003, (338), 1759/1769.
- [28] ROSA, Derval S., Cristina G.F. GUEDES a Fabricio CASARIN. Mechanical Behavior and Biodegradation of Poly(ϵ -caprolactone)/Starch Blends with and without Expansor. *Polymer Bulletin*, 2005, **54**(4-5), 321-333.
- [29] ALI, Salah F Abdellah. Biodegradation Properties of Poly- ϵ -caprolactone, Starch and Cellulose Acetate Butyrate Composites. *Journal of Polymers and the Environment*. 2014, **22**(3), 359-364. DOI: 10.1007/s10924-014-0675-6. ISSN 1566-2543.
- [30] PAQUET, Olivier; KROUIT, Mohammed; BRAS, Julien; THIELEMANS, Wim; BELGACEM, Mohamed Naceur. Surface Modification of Cellulose by PCL Grafts. *Acta Materialia*. 2010, vol. 58, no. 3 s. 792-801. ISSN:1359-6454.
- [31] SHIN, Boo- Young; LEE, Sang- II; SHIN, Young- Sub; BALAKRISHNAN, Sunder; NARAYAN, Ramani. Rheological, Mechanical and Biodegradation Studies on Blends of Thermoplastic Starch and Polycaprolactone. *Polymer Engineering & Science*. 2004, vol. 44, no. 8 s. 1429-1438. ISSN:0032-3888.
- [32] Tripathi, Devesh. (2002). *Practical Guide to Polypropylene*. Smithers Rapra Technology.
- [33] Maier, C. Calafut, T.. (1998). *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook - 9. Recycling*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library.

- [34] PANG, Ming- Meng; PUN, Meng- Yan; ISHAK, Zainal Arifin Mohd. Degradation Studies During Water Absorption, Aerobic Biodegradation, and Soil Burial of Biobased Thermoplastic Starch from Agricultural Waste/polypropylene Blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, vol. 129, no. 6 s. 3656-3664. ISSN:0021-8995.
- [35] KHANNA, N. Deepika; KAUR, Inderjeet; BHALLA, T.C; GAUTAM, Neena. Effect of Biodegradation on Thermal and Crystalline Behavior of Polypropylene-gelatin Based Copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010, vol. 118, no. 3 s. 1476-1488. ISSN:0021-8995.
- [36] KUMAR, Annamalai Pratheep; SINGH, Raj Pal; SARWADE, Bhimrao D. Degradability of Composites, Prepared from Ethylene-propylene Copolymer and Jute Fiber Under Accelerated Aging and Biotic Environments. *Materials Chemistry and Physics*. 2005, vol. 92, no. 2 s. 458-469. ISSN:0254-0584.
- [37] MANDAL, Dev K; BHUNIA, Haripada; BAJPAI, Pramod K; CHAUDHARI, C.V; DUBEY, K.A; VARSHNEY, L. Radiation-induced Grafting of Acrylic Acid Onto Polypropylene Film and Its Biodegradability. *Radiation Physics and Chemistry*. 2016, vol. 123 s. 37-45. ISSN:0969-806X.
- [38] Benvenuto, Mark A.. (2015). Industrial Chemistry - For Advanced Students - 10. Bisphenol A. De Gruyter.
- [39] <https://www.britannica.com/science/bisphenol-A>
- [40] <http://arnika.org/bisfenol-a>
- [41] KANG, Jeong-Hun, Daisuke AASI a Yoshiki KATAYAMA. Bisphenol A in the Aquatic Environment and Its Endocrine-Disruptive Effects on Aquatic Organisms. *Critical Reviews in Toxicology*. 2008, **37(7)**, 607-625. DOI: 10.1080/10408440701493103. ISSN 1040-8444.
- [42] KANG, J.-H. a F. KONDO. Bisphenol A Degradation by Bacteria Isolated from River Water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*. 2002-10-1, **43(3)**, 265-269. DOI: 10.1007/s00244-002-1209-0. ISSN 0090-4341.
- [43] FERRO OROZCO, A; CONTRERAS, E; ZARITZKY, N. Simultaneous Biodegradation of Bisphenol a and a Biogenic Substrate in Semi-continuous Activated Sludge Reactors. *Biodegradation*. 2015, vol. 26, no. 3 s. 183-195. ISSN:0923-9820.

- [44] HAN, W., L. LUO a S. ZHANG. Adsorption of bisphenol A on lignin: effects of solution chemistry. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2012, **9**(3), 543-548. DOI: 10.1007/s13762-012-0067-1. ISSN 1735-1472.
- [45] DANZL, Erica; SEI, Kazunari; SODA, Satoshi; IKE, Michihiko; FUJITA, Masanori. Biodegradation of Bisphenol A, Bisphenol F and Bisphenol S in Seawater. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2009, vol. 6, no. 4 s. 1472-1484. ISSN:1660-4601.
- [46] LOFFREDO, Elisabetta; TRAVERSA, Andreina; SENESI, Nicola. Biodecontamination of Water from Bisphenol a Using Ligninolytic Fungi and the Modulation Role of Humic Acids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2012, vol. 79 s. 288-293. ISSN:0147-6513.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BPA	bisfenol A
GC	plynová chromatografie
MS	hmotnostní spektrometrie
PBAT	polybutylenadipát-co-tereftalát (komerčně známý jako Ecoflex)
PCL	polykaprolakton
PLA	kyselina polyléčná
PP	polypropylen
PUR	polyuretan
TPS	termoplastický škrob
ÚMCH	ústav makromolekulární chemie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 – Klasifikace polymerů podle způsobu jejich vzniku. [1]	14
Obr. 2 – Obecný průběh procesu kompostování. [7]	17
Obr. 3 – Křivka produkce CO ₂ pro celulosu. [4]	18
Obr. 4 – Biodegradční křivka celulosy. [4]	18
Obr. 5 – Struktura amylasy. [10]	19
Obr. 6 – Struktura amylopektinu. [10]	20
Obr. 7 – Schématické znázornění procesu vytlačování plastifikovaného škrobu. [10]	21
Obr. 8 – Graf kumulativní ztráty uhlíku jako procento počátečního uhlíku pro Plastarch během 115 denního termofilního kompostovacího testu. [13]	23
Obr. 9 – Příprava dialdehydu škrobu. [14]	23
Obr. 10 – Graf biodegradace modifikovaného škrobu za kontrolovaných kompostovacích podmínek. [14]	24
Obr. 11 – Biodegradční křivka škrob-polystyrenových pěn. [15]	25
Obr. 12 – Procentuální složení testovaných vzorků. [16]	26
Obr. 13 – Degradční křivky výchozích materiálů kompozitů a degradční křivky kompozitů PLA/TPS/kokosové vlákno. [16]	26
Obr. 14 – Biodegradční křivka pro směsi PLA/škrob a PLA/dřevitá moučka. [17]	27
Obr. 15 – Biodegradční křivka polyuretanů obsahující ve své struktuře PCL	30
Obr. 16 – Biodegradční křivka polyuretanů o různém chemickém složení.	30
Obr. 17 – Struktura polykaprolaktonu. [25]	33
Obr. 18 – Mechanismy syntézy PCL prostřednictvím ROP. [26]	34
Obr. 19 – Biodegradční křivka směsi PCL s variabilním obsahem TPS. [31]	37
Obr. 20 – Propylen. [32]	38
Obr. 21 – Způsoby sterického uspořádání metylových skupin v polypropylen. [32]	38
Obr. 22 – Biodegradční křivka směsi TPS/PP. [34]	40
Obr. 23 – Graf úbytku hmotnosti vzorků směsí PP/želatina. [35]	41
Obr. 24 – Graf ztráty hmotnosti kompozitů na bázi PP/jutové vlákno. [36]	42
Obr. 25 – Biodegradční křivka kopolymeru PP/AAc. [37]	43
Obr. 26 – Syntéza bisfenolu A. [38]	44
Obr. 27 – Kalibrační křivka CO ₂ pro hmotnostní spektrometr. Závislost poměru signálu CO ₂ /Ar na obsahu CO ₂ v kalibrační lahvi.	57

- Obr. 28** – Biodegradační křivka vzorku škrobu. Velikost chybových úseček je rovna velikosti směrodatné odchyly měření (n=3). 60
- Obr. 29** – Biodegradační křivka vzorků polyuretanů. Velikost chybových úseček je rovna velikosti směrodatné odchyly měření (n=3). 63
- Obr. 30** – Biodegradační křivka vzorků směsi PCL/TPS. Velikost chybových úseček je rovna velikosti směrodatné odchyly měření (n=3). 65
- Obr. 31** – Biodegradační křivka vzorků PCL/TPS v půdě. Velikost chybových úseček je rovna dvojnásobku směrodatné odchyly měření (n=3). 67
- Obr. 32** – Hodnocení biodegradability pomocí GC a MS. Velikost chybových úseček je rovna dvojnásobku směrodatné odchyly měření (n=3). 68
- Obr. 33** – Biodegradační křivka vzorků Ecoflexu s adsorbovaným BPA. Velikost chybových úseček je rovna velikosti směrodatné odchyly měření (n=3). 72

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 – Charakteristika vzorku škrobu.	59
Tab. 2 – Podrobné složení vzorků polyuretanů.	61
Tab. 3 – Procentuální zastoupení jednotlivých složek ve vzorcích PCL/TPS.	64
Tab. 4 – Obsah bioreaktorů při aerobní degradaci aktivovaným kalem.	71