

Charakterizace biodegradabilního materiálu na bázi PVAL/kolagen

Bc. Andrea Možíšová

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Andrea MOŽÍŠOVÁ**
Osobní číslo: **T10358**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Charakterizace biodegradabilního materiálu na bázi PVAL/kolagen**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na dané téma.
2. Charakterizujte připravené směsi PVAL/hydrolyzát kolagenu z hlediska struktury, mechanických vlastností, biodegradability, tepelné stability.
3. Zhodnoťte změny v chování testovaných materiálů.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Bastioli, Catia. Handbook of Biodegradable Polymers. Shawbury: Smithers Rapra Technology, 2005. ISBN 978-1-85957-389-1, Electronic ISBN 978-1-59124-905-4, 549 p.

2. P. Alexy, D. Bakoš, G. Crkoňová, Z. Kramářová, J. Hoffmann, M. Julinová, E. Chiellini, P. Cinelli. Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends: II. Water penetration and biodegradability of melt extruded films. Polymer Testing. 2003, 22, p. 811-818.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Alena Kalendová, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

11. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

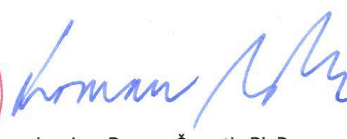
17. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan





doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít 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 20.5.2013


.....

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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

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

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

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

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

ABSTRAKT

Cílem diplomové práce byla charakterizace biodegradabilního materiálu na bázi PVAL/kolagen. V teoretické části je stručně popsán vývoj trhu biodegradovatelných polymerů a jejich možné aplikace. Největší uplatnění nacházejí biodegradovatelné polymery jako kompostovatelné tašky a obaly v potravinářském průmyslu. Dále je charakterizován poly(vinyl alkohol) a hydrolyzát kolagenu. V experimentální části byly charakterizovány směsi PVAL/hydrolyzát kolagenu/změkčovadlo. Charakterizace směsí byla provedena pomocí následujících metod: stanovení hustoty a obsahu vlhkosti, tahová zkouška, dynamická mechanická analýza, test biodegradace, RTG analýza, diferenční skenovací kalorimetrie a termogravimetrická analýza.

Klíčová slova: biodegradovatelné polymery, poly(vinyl alkohol), hydrolyzát kolagenu

ABSTRACT

The aim of thesis was the characterization of biodegradable material based on poly(vinyl alcohol)/collagen. The thesis is divided into theoretical and experimental parts. In the theoretical part, the short evolution of market of biodegradable polymers is described and their potential applications. The biodegradable polymers are widely used as compostable bags and the packaging in food industry. The basic characterization of poly(vinyl alcohol) and collagen hydrolysate is also performed in this part of the thesis. In the experimental part, the characterization of mixtures of poly(vinyl alcohol)/collagen with plasticizer was performed. The characterization of mixtures was carried out by follows methods: determination of density and the content of moisture, the tensile test, dynamic mechanical analysis, the test of biodegradability, X-ray analysis and the thermal analysis including the differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis.

Keywords: biodegradable polymers, poly(vinyl alcohol), collagen hydrolysate.

Tímto bych ráda poděkovala paní Ing. Aleně Kalendové, Ph.D. za příkladné vedení, ochotu, trpělivost a věnovaný čas při zpracování této práce. Dále bych ráda poděkovala panu doc. Ing. Jiřímu Maláčovi, CSc. za změřeni dynamické mechanické analýzy a přínosnou konzultaci. Panu Ing. Ondřeji Krejčímu za změřeni termogravimetrické analýzy a přínosnou konzultaci. Paní Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za pomoc s testováním biodegradability.

V neposlední řadě také děkuji pracovníkům Fakulty technologické za vytvoření přátelského a vlídného prostředí.

Také bych ráda poděkovala své rodině za podporu při psaní diplomové práce.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY	12
1.1 HISTORIE A VÝVOJ TRHU	13
1.2 PRŮMYSLOVÉ APLIKACE.....	16
1.2.1 Kompostovatelné obaly.....	17
1.2.2 Potravinářské aplikace.....	17
1.2.3 Medicína.....	19
1.2.4 Zemědělství	20
1.2.5 Ostatní aplikace	21
2 POLY(VINYL ALKOHOL)	23
2.1 VÝROBA PVAL.....	23
2.1.1 Výrobci PVAL	24
2.2 VLASTNOSTI PVAL.....	24
2.3 ZPRACOVÁNÍ PVAL.....	26
2.4 APLIKACE PVAL.....	26
2.5 SMĚSI PVAL.....	26
2.5.1 Vlastnosti směsí PVAL	27
3 HYDROLYZÁT KOLAGENU	28
3.1 VÝROBA HYDROLYZÁTU KOLAGENU	28
3.2 VLASTNOSTI HYDROLYZÁTU KOLAGENU	29
3.3 ZPRACOVÁNÍ HYDROLYZÁTU KOLAGENU	29
3.4 APLIKACE HYDROLYZÁTU KOLAGENU	30
3.4.1 Potravinářský průmysl.....	30
3.4.2 Výroba tenzidů	30
3.4.3 Hnojiva.....	30
3.4.4 Mikroenkapsulace v zemědělství	31
3.4.5 Další aplikace	31
3.5 POZNATKY Z OBLASTI SMĚSÍ PVAL/HYDROLYZÁT KOLAGENU	31
4 VLASTNOSTI POLYMERŮ A JEJICH TESTOVÁNÍ	35
4.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI	35
4.2 TEPelnÉ VLASTNOSTI.....	35
4.2.1 Diferenční skenovací kalorimetrie	35
4.2.2 Termogravimetrická analýza	36
4.2.3 Dynamická mechanická analýza	36
4.3 TESTY BIODEGRADABILITY	36
II PRAKTICKÁ ČÁST	39

5	CHARAKTERIZACE BIODEGRADABILNÍHO MATERIÁLU	40
5.1	CÍL EXPERIMENTU	40
5.2	POUŽITÉ PŘÍSTROJE A POMŮCKY	40
5.3	CHEMIKÁLIE	40
5.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ	42
5.5	POSTUP MĚŘENÍ.....	44
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	49
6.1	TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	49
6.2	DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	53
6.3	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	59
6.4	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA.....	67
6.5	TEST BIODEGRADACE	76
6.6	RTG ANALÝZA	78
6.7	HUSTOTA A OBSAH VLHKOSTI.....	80
	ZÁVĚR	84
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	85
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	89
	SEZNAM OBRÁZKŮ	91
	SEZNAM TABULEK.....	92
	SEZNAM GRAFŮ	93
	SEZNAM PŘÍLOH.....	95

ÚVOD

Biologicky rozložitelné polymery mají potenciál k řešení řady ekologických otázek spojených s konvenčními nerozložitelnými polymery. Prvořadá je otázka likvidace pevných odpadů. Celosvětová produkce plastů se neustále zvyšuje, to také znamená nárůst plastových odpadů. Největší část těchto odpadů končí na skládkách. V menší míře se plastové odpady spalují nebo recyklují. Při spalování však vzniká oxid uhličitý a jiné toxické látky, které se dostávají do ovzduší. Dalším problémem je snižující se objem neobnovitelných zdrojů (zejména ropy, ze které se vyrábí většina konvenčních plastů). Výhodami biodegradovatelných polymerů jsou zejména jejich rozložitelnost v prostředí a nezávislost na neobnovitelných zdrojích. Jejich hlavní nevýhodou je vyšší cena. Avšak se vzrůstajícím objemem výroby lze předpokládat pokles ceny. Z biodegradovatelných polymerů lze vyrábět velké množství produktů. Na trhu jsou k dostání kompostovatelné pytle, sáčky, nádoby na jedno použití, hygienické potřeby (pleny, dámské vložky), hračky pro děti a další. Velkého uplatnění nacházejí i v lékařství.

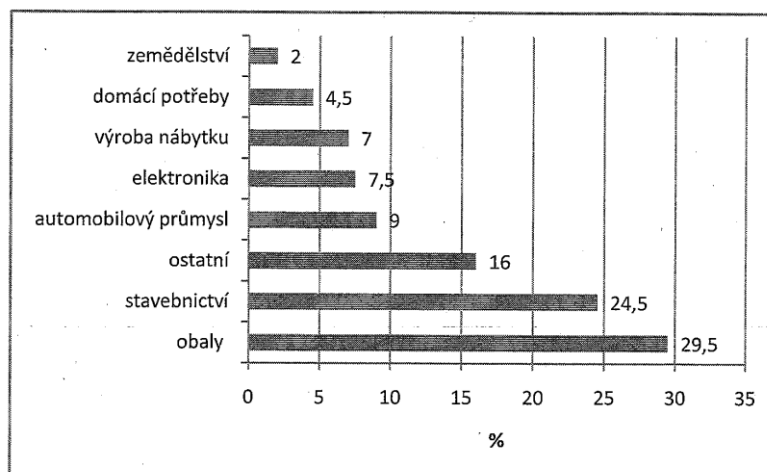
Předložená diplomová práce je zaměřena na charakterizaci biodegradabilního materiálu na bázi poly(vinyl alkoholu) a hydrolyzátu kolagenu. V rámci experimentální části byly charakterizovány směsi z hlediska biodegradace, mechanických a tepelných vlastností. Bylo také provedeno měření hustoty a obsahu vlhkosti.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADOVATELNÉ POLYMERY

Biodegradovatelné (biologicky rozložitelné) polymery jsou podle definice všechny polymery, ve kterých k degradaci dochází působením mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby a řasy. Produkty degradace jsou oxid uhličitý případně metan, voda a zbytková biomasa. Mezi biodegradovatelné polymery lze zařadit všechny biopolymery a vybrané polymery minerálního původu. Biopolymery jsou vysokomolekulární látky produkované biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů. Do této skupiny patří zejména polysacharidy (např. škrob, celulóza, chitin), proteiny (např. kolagen, elastin, kreatin) a polyestery produkované mikroorganismy (např. polyhydroxybutyrát, polyhydroxyvalerát a jejich kopolymery). Polymery minerálního původu lze rozdělit na alifatické a aromatické polyestery, poly(vinyl alkohol) a modifikované polyolefiny. Alifatické polyestery mohou být vyrobeny jak z monomerů vyskytujících se v přírodě, tak z fosilních zdrojů. Biodegradovatelné polymery se od komerčních polymerů liší chemickým složením, často materiálovými zdroji a především schopností biodegradace. [1]

Vývoj polymerních materiálů byl původně zaměřen na dosažení co možná nejlepších fyzikálních, chemických a mechanických vlastností, tedy i maximální stálosti a odolnosti těchto materiálů v životním prostředí. Tento vývojový směr se nyní stává příčinou obtíží při snahách o odstranění a následnou likvidaci polymerních výrobků z našeho životního prostředí. Z celkové produkce polymerních materiálů je využito 29 % na výrobu obalů. Plastové obalové materiály jsou často kontaminovány, proto je nelze recyklovat. Většina těchto obalů končí na skládkách odpadů a představují tak vážné ekologické problémy. [1, 2]



Obr. 1 Využití polymerních materiálů v jednotlivých průmyslových oblastech [1]

Podstatným nedostatkem biodegradovatelných polymerů je především jejich současná vysoká cena, která je dvakrát až třikrát vyšší než cena konvenčních polymerních materiálů a je tedy srovnatelná s cenou speciálních polymerů. Příkladem může být porovnání ceny běžné polyethylenové fólie $0,06 \text{ euro/m}^2$ s cenou mulčovací fólie z biodegradovatelných materiálů Ecoflex (BASF, Německo) a Mater Bi (Novamont, Itálie), která se v roce 2003 pohybovala kolem $0,15 \text{ euro/m}^2$. Lze ale předpokládat, že se cena bude snižovat s rostoucím objemem výroby a rozšířením aplikačních možností. [1]

1.1 Historie a vývoj trhu

V celé historii člověk využíval přírodní polymery pro své potřeby. Původní Američané vytvářeli nástroje z kolagenu nalezeného ve zvířecích kostech. Henry Ford v roce 1941 experimentoval s plasty na základě sóji pro části automobilů. Celofán je vyráběn z celulózy od roku 1960 a je dodnes používán. [3]

Vývoj biodegradovatelných polymerů je relativně nový trend. První výzkum byl zahájen počátkem sedmdesátých let, kdy se průmysl pokusil vyvinout materiály, které vydrží po dobu aplikace výrobku a po ukončení jejich funkčnosti se rozloží. Tyto materiály se však příliš neosvědčily. Ekologické obavy spojené s nerozložitelnými polymery pokračovaly v 80. letech. Hlavní problém je spojený s klesající dostupností skládek po celém světě. Další obavy zahrnují dostupnost surovinových zdrojů pro výrobu syntetických polymerů a otázky globál-

ního oteplování. Z výše zmíněných důvodů se začaly hledat pro výrobu polymerů suroviny v oblasti udržitelných nebo obnovitelných zdrojů. A tak v 90 letech 20. století započal v USA a v Evropě vývoj a výroba biodegradovatelných polymerů druhé generace. [4]

V roce 1981 vyvinula britská společnost Imperial Chemical Industrie (ICI) materiál na poloprovozní bázi polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) známý pod značkou Biopol. V roce 1996 odkoupila americká firma Monsanto materiál Biopol od firmy Zeneca BioProducts (dceřiná společnost ICI) a od roku 2001 prodala práva na Biopol americké společnosti Metaboli. [4]

V roce 1989 začala firma Novamont (Itálie) svou výzkumnou činnost v oblasti polymerů na bázi škrobu. V roce 1990 byla zpuštěna výroba materiálu pod značkou Mater-Bi. Výrobní kapacita byla zdvojnásobena v roce 1997 a pak znovu v roce 2001. Výrobou polymerů ze škrobu se v 90-tých letech zabývala také velká farmaceutická společnost Warner-Lambert (USA). V roce 1990 uvedla na trh biodegradabilní polymery na bázi škrobu pod značkou Novon, ale po třech letech výrobu tohoto polymeru pozastavila. [4]

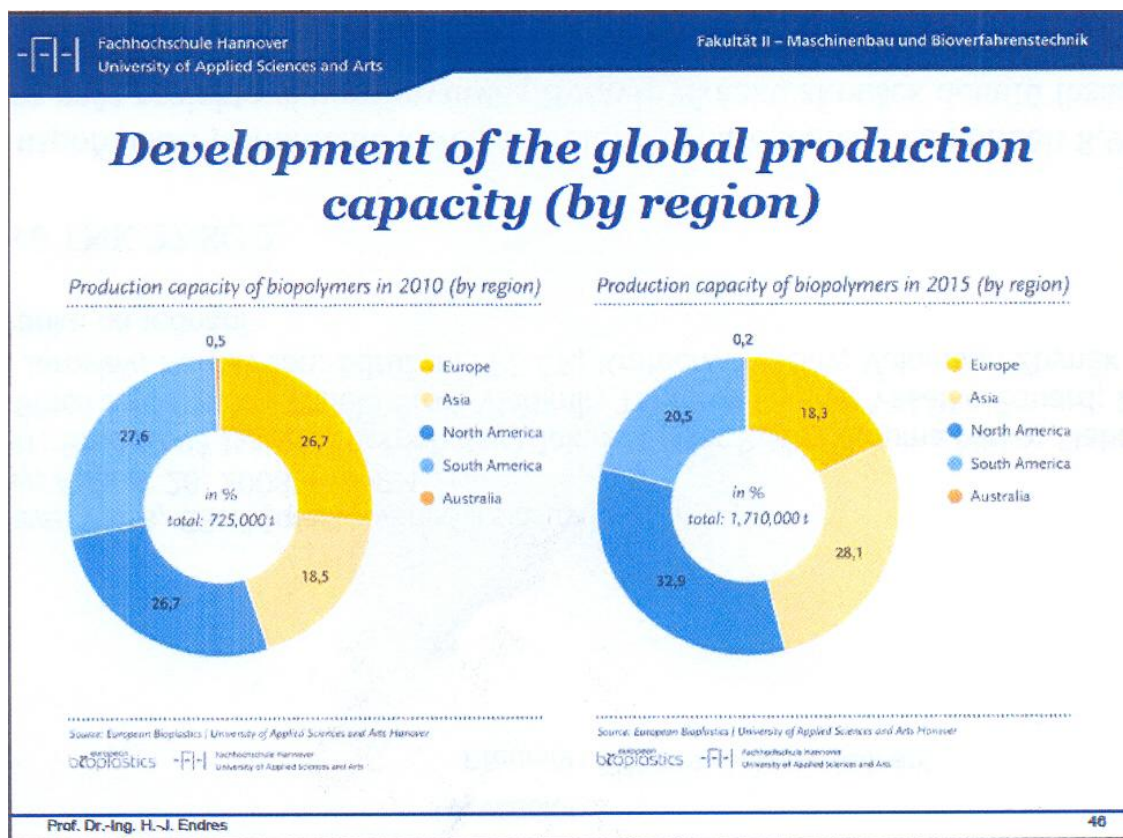
Americká společnost Cargill zahájila v roce 1994 výrobu polymeru kyseliny mléčné (PLA) pod značkou NatureWorks™ PLA. [4]

V roce 1990 zpracovala společnost BASF studii využitelnosti biodegradabilních a kompostovatelných plastů pro výrobu obalů. Studie odhalila, že nejdůležitějšími podmínkami úspěšného komerčního využití biodegradabilních plastů jsou cena, vlastnosti, dostupnost monomerů/polymerů a možnost využití již existujících továrních zařízení. Na základě těchto předběžných zjištění začala společnost BASF hledat vhodné monomery na laboratorní úrovni a v roce 1997 začala s komerční výrobou biodegradabilního kopolyesteru založeného na syntetických surovinách pod značkou Ecoflex. Při produkci Ecoflexu využívá BASF technologii výroby polymeru poly(butyltereftalátu) (PBT). Ecoflex je alifaticko-aromatický kopolyester založený na kyselinách tereftalové, adipové a 1,4-butandiolu. [5]

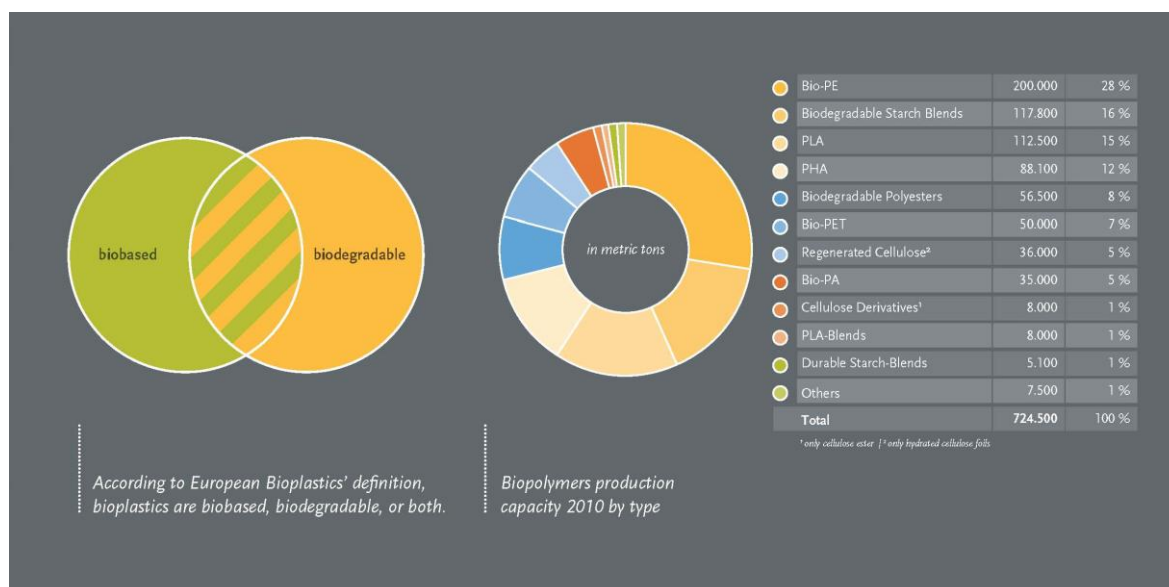
Novinky v oblasti biopolymerů představují dneska zejména výrobní technologie. Vědci využívají biotechnologie a vynalézavost přírody, aby vyrobili bioplasty z rostlin, jako například kukuřice, brambory a cukrová třtina, či je syntetizovali v buňkách bakterií a jiných živých organismů. Z těchto výsledných bioplastů mohou být vyrobeny výrobky jako pytle na odpadky, kontejnery na potraviny, jídelní přístroje a mulčovací fólie. Hnací síly poptávky se spojují s pokrokem v biotechnologiích. Protože se vlastnosti bioplastů zlepšují a ceny klesa-

jí, trhy se pro ně otevřely, aby nahradily aplikace dříve spojené s konvenčními plasty, jako jsou například poly(etylen tereftalát) (PET), polypropylen a polystyren. [3]

Na Obr. 2 je vývoj světové produkce bioplastů podle regionů v roce 2010 a očekávaná produkce v roce 2015. Na Obr. 3 jsou světové výrobní kapacity biopolymerů v roce 2011 a jejich podíly v tunách a v procentech na celkovém množství. V Tab. 1 jsou uvedeny velké evropské firmy zabývající se výrobou bioplastů.



Obr. 2 Vývoj světové produkce bioplastů podle regionů v roce 2010 a očekávaná produkce v roce 2015 [6]



Obr. 3 Světové výrobní kapacity biopolymerů v roce 2011 a jejich podíly v tunách a v procentech na celkovém množství [6]

Tab. 1 Velké evropské firmy zabývající se výrobou bioplastů [7]

Název firmy	Země	Biopolymer
Biomer	Německo	Polyhydroxyalkanoát (PHA)
Peter Holland BV	Nizozemsko	Kopolymer polyhydroxybutyrát a polyhydroxyvalerát (PHB a PHV)
FkuR Kunststoff GmbH	Německo	Kyselina polymléčná (PLA)
Polymer Chemie GmbH	Německo	Kyselina polymléčná (PLA)
Bayer materials science	Německo	Kyselina polymléčná (PLA)
Polyfea Polymer	Německo	Kyselina polymléčná (PLA)
Novamont GmbH	Německo	Škrob
Rodenburg biopolymers	Nizozemsko	Škrob
Vegeplast	Francie	Škrob

1.2 Průmyslové aplikace

Jednou z hlavních překážek k širokému využívání biodegradovatelných polymerů je jejich stále vysoká cena. Aplikace v potravinářství, jako např. kompostovatelné obaly a v medicíně představují dvě hlavní oblasti využití tvořící téměř 90 % poptávky. [4]

1.2.1 Kompostovatelné obaly

Firma HBABio vyrábí kompostovací pytle, sáčky a tašky z materiálu Mater-Bi. Suroviny pro výrobu materiálu jsou ze zemědělské produkce (škrob, kyselina polymléčná). Pytle a tašky jsou určeny ke sběru bioodpadu (slupky, skořápky, nat' ze zeleniny a další drobný zahradní a kuchyňský odpad). Tašky lze také použít pro transport zboží z obchodu, pro uchování pečiva, zeleniny a jiných potravin. Základní výhodou kompostovatelné tašky je, že ji lze v suchém prostředí skladovat, přičemž pokud se dostane do prostředí, kde jsou přítomny aerobní bakterie a vlhkost, rozloží se. Materiál Mater-Bi je 100 % kompostovatelný do 90 dnů (certifikovaný dle EN 13432). [8]

Pro výrobu kompostovatelných pytlů na organický odpad lze použít materiál Ecoflex od firmy BASF. Tento materiál splňuje požadavky kladené na kompostovatelné pytle, což zahrnuje konkrétně odolnost fólie vůči vodě, dále dobu, po kterou zůstává pytel stabilní vzhledem k organickému odpadu a otázku bezproblémového zpracování v kompostárně. Fólie z tohoto materiálu se odbourávají ve vyzrálém kompostu při 58 °C za 14 dní více než z 50 %. [5]



Obr. 4 Kompostovatelné obaly [8]

1.2.2 Potravinářské aplikace

Možnosti použití biodegradabilních polymerů v potravinářství jsou jednorázové talíře a nádoby na potraviny, příbory, kelímky na pití, desky, přebaly a laminační filmy, brčka a míchadla, které jsou používány například v provozovnách rychlého občerstvení. [2]

Materiál Ecoflex, BASF, lze použít také pro laminace materiálů, zejména papíru, pro zvýšení odolnosti vůči vodě a tuku. Takto upravené výrobky je možno bezproblémově skládkovat, kompostovat nebo energeticky využívat. Konkrétní možnosti využití laminátů proto představují obaly, na kterých zůstávají zbytky jídla - tedy například papírové sáčky, kelímky na pití, obaly v zařízeních rychlého občerstvení nebo krabice na mražené potraviny. [5] Firma BASF dále vyrábí Ecovio Foam – kombinace petrochemického, biodegradabilního Ecoflexu s Ecovio z kukuřice nebo cukru, produkt slouží jako pěnové fólie pro podnosy na potraviny, ovoce a zeleninu. Taktéž nizozemská firma Synbra vyvinula pěnový PLA. Jako nadouvadlo se používá CO_2 místo pentanu, používaného u zpěňovatelného polystyrenu (EPS). [6]



Obr. 5 Fólie Ecoflex [9]

PLA od firmy Nature Works LLC, dceřiné společnosti Cargill nahrazuje PET ve vybraných aplikacích obalů a fólií, jako například celofán a pytle na odpadky. Lahve z PLA s krátkodobou uchovatelností jsou také vhodné pro stolní vody, džusy a mléčné nápoje. Společnost Biota balí pramenitou vodu do prvních tvarovaných lahví vyrobených z PLA od zmíněného výrobce. [3]



Obr. 6 Lahve vyrobené z PLA [10]

Přední britský výrobce cereálií firma Jordans používá nový obal ze dvou kompostovatelných fólií od dvou různých výrobců. První vrstvu tvoří materiál NatureFlex™ NE30 firmy Innovia, druhou vrstvu pak tvoří fólie z materiálu Mater-Bi vyráběného firmou Novamont. Materiál se přirozeně rozloží během 6 - 12 týdnů. [9]



Obr. 7 Cereálie balené v biodegradabilním obalu [9]

1.2.3 Medicína

Biomedicínské využití biodegradabilních polymerů, například enzymaticky rozložitelné přírodní polymery jako je kolagen, sahá tisíce let do historie. Syntetické biologicky rozložitelné polymery se používají v lékařství od poloviny minulého století (1960). Nezbytným předpokladem pro tyto aplikace je biokompatibilita. [11]

Důležité vlastnosti biodegradovatelných polymerů v oblasti medicíny:

- Materiál by neměl vyvolávat zánětlivé nebo toxické reakce po implantaci do těla;
- Materiál by měl mít přijatelnou trvanlivost;
- Doba rozkladu materiálu by měla odpovídat procesu hojení a regenerace;
- Materiál by měl mít vhodné mechanické vlastnosti;
- Produkty rozkladu by neměly být toxické a měly by být schopny se z těla vyloučit;
- Materiál by měl být dobře zpracovatelný pro zamýšlené aplikace. [12]

Hlavní oblasti využití biodegradabilních polymerů jsou:

- Chirurgické fixace – stehy, klipy, kostní šrouby a desky;
 - Řízené uvolňování léčiv – mikrokuličky a nanočástice;
 - Prosté membrány pro řízené tkáňové regenerace;
 - Porézní struktury pro tkáňové inženýrství;
 - Speciální balení – obalové materiály pro farmaceutické výrobky, léky a obvazy.
- [11]



Obr. 8 Šrouby a různé destičky z biodegradovatelných polymerů používané v lékařství [13]

1.2.4 Zemědělství

Příkladem využití biodegradabilních materiálů v zemědělství jsou mulčovací fólie. Tyto fólie je možno po sklizni jednoduše zaorat společně se zbytky rostlin do země, kde se fólie postupně zcela rozloží. Vyrábí se například z materiálu Ecoflex firmy BASF. [5]

1.2.5 Ostatní aplikace

Mezi další aplikace biodegradabilních materiálů patří ekologické dětské hračky KIKKO®ECO, které jsou vyrobeny z biologicky odbouratelného materiálu EcolGreen PLA (NatureWorks) na bázi kyseliny mléčné a kukuřičného škrobu. [14]



Obr. 9 Dětská hračka KIKKO®ECO [14]

V dnešní době jsou na trhu k dostání dětské pleny a dámské vložky z biodegradabilního materiálu. Plenky KIKKO ECO jsou jednorázové ekologické plenky, které jsou z 98 % vyrobeny z obnovitelných zdrojů a biologicky rozložitelných materiálů. Vnitřní vrstva je vyrobena z velmi měkkého a příjemného materiálu Ingeo™Fibre a 100% biologicky odbouratelné celulózy. Vložky jsou vyrobeny z přírodních 100% biodegradabilních materiálů. Svrchní vrstva je vyrobena z netkané textilie Ingeo™. Základem této textilie je PLA. Jako super absorbent je použit přírodní biopolymer Lysorb™ s celulózou. Jako nepropustná a zároveň prodyšná membrána je použit materiál Ecoflex. [14]

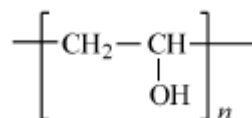


Obr. 10 Dětská plenka KIKKO ECO [14]

Společnost NEC používá směs PLA s vlákny z kenafu - ibišku (*Hibiscus cannabinus*) pro schránky přenosných počítačů – laptopů. A společnost Toyota Eco-Plastic kombinuje kenaf s PLA pro využití jako dveřní výplně. [3]

2 POLY(VINYL ALKOHOL)

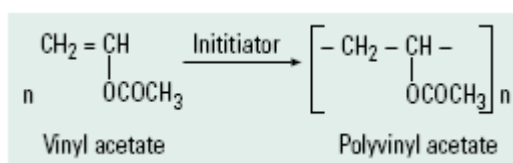
Poly(vinyl alkohol) (PVA,PVAL) je syntetický polymer používaný v celé řadě průmyslových, komerčních a lékařských aplikacích. Syntéza byla poprvé popsána v roce 1924. PVAL se vyrábí hydrolyzou polyvinylacetátu a má nejčastěji strukturu 1,3-glykolu (Obr. 3). [15, 16]



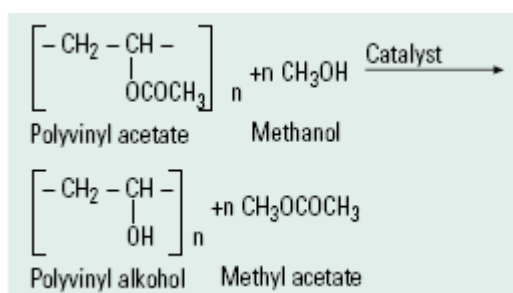
Obr. 11 Struktura PVAL

2.1 Výroba PVAL

PVAL se nevyrábí přímou polymerizací odpovídajícího monomeru, neboť vinylalkohol není stabilní. Polymerace vinylacetátu probíhá pomocí volných radikálů v organickém rozpouštědle (obvykle v metanolu). Vzniklý polyvinylacetát je hydrolyzován na PVAL za přítomnosti katalyzátoru (hydroxid sodný). PVAL se vyrábějí ve dvou formách – částečně hydrolyzovaný a plně hydrolyzovaný. Částečně hydrolyzovaný PVAL obsahuje zbytkové acetátové skupiny a lze ho tedy považovat za kopolymer. Zatím co plně hydrolyzovaný PVAL lze považovat za homopolymer. Jejich vlastnosti závisí na způsobu výroby a lze je upravovat změnou koncentrace katalyzátoru, teploty a doby reakce. [16, 17, 18, 19]



Obr. 12 Mechanismus výroby polyvinylacetátu [16]



Obr. 13 Mechanismus výroby PVAL [16]

2.1.1 Výrobci PVAL

V tab. 2 jsou uvedeni světoví výrobci PVAL a jejich obchodní názvy. [17]

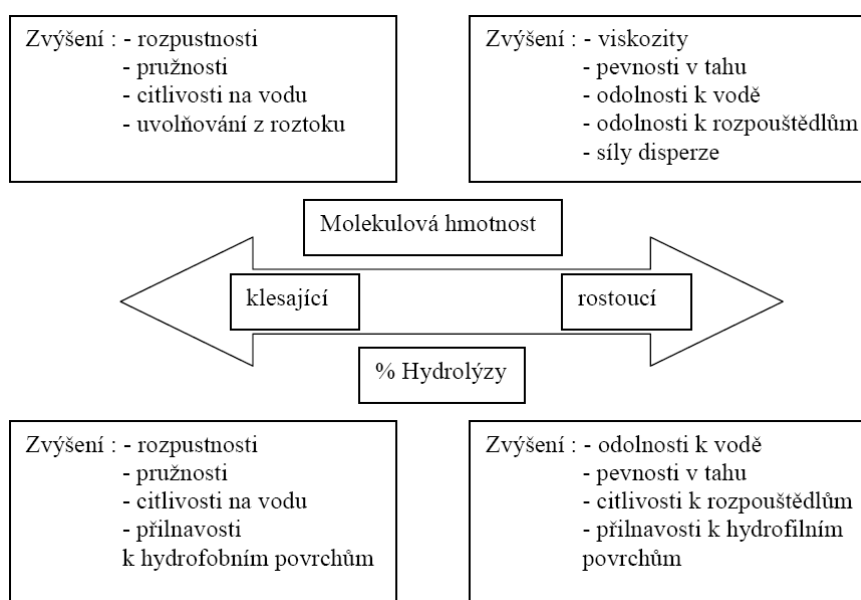
Tab. 2 Světová produkce PVAL

Výrobce	Obchodní označení
Clariant GmbH, Německo	Mowiol
Erkol S. A., Španělsko	Erkol
Novacky, Slovensko	Sloviol
Vinařil SpA, Itálie	Polyvinol
Dupot, USA	Elvanol
Celanep, USA	Cevol
Air Produkt, USA	Airvol
Kuraray Co. Ltd, Japonsko	Kuraray Poval
Unitika Ltd, Japonsko	Unitika Poval
Nippon Gohsei – The Nippom Synthetic Chemical Industry Co. Ltd, Japonsko	Gohsenol
Hap Heng, Hongkong, Čína	Hapol

2.2 Vlastnosti PVAL

Fyzikální vlastnosti jsou závislé na molekulové hmotnosti polymeru a na stupni hydrolyzy. Vliv molekulové hmotnosti a hydrolyzy je znázorněn na Obr. 6. PVAL je typický krystalický polymer. Teplota tání (T_m) silně závisí na takticitě polymeru a jeho čistotě. T_m PVAL je následující: syndiotaktický (230 – 256 °C) > ataktický (228 – 240 °C) > isotaktický (212 – 235 °C). T_m částečně hydrolyzovaného PVAL obecně klesá s rostoucím obsahem zbytkového acetátu. Teplota skelného přechodu (T_g) je 85 °C a zvyšuje se s rostoucím obsahem vinylalkoholu. Teplota zpracování je 120 – 150 °C. Pevnost v tahu je 35 – 50 MPa a dá se několikanásobným dloužením zvýšit ve směru orientace až na 400 MPa. Prodloužení při přetržení závisí na stupni orientace, u vláken bývá 14 – 20 %. Stupeň bobtnání rychle klesá

s rostoucí krystalinitou polymeru. PVAL filmy mají vysokou propustnost pro vodní páry a nízkou propustnost pro plyny. Rozpustnost ve vodě klesá s rostoucím obsahem nehydrolyzovaných acetátových skupin. Obvykle jich bývá 0,5 – 5 %; druhy odolnější proti vodě obsahují až 20 % acetátových skupin. Rozpustnost ve vodě se dá zmenšit různým způsobem tvrzení, nejčastěji působením formaldehydu nebo účinkem kyselin, kdy dochází k zesíťování éterovými můstky. PVAL jsou vysoce odolné vůči minerálním olejům a mnoha organických rozpouštědel, jako jsou například alifatické a aromatické uhlovodíky, étery, estery a ketony. Tepelná stability je závislá na způsobu syntézy, na stupni hydrolyzy a na distribuci hydroxylových skupin podél hlavního řetězce. [15, 20]



Obr. 14 Vliv molekulové hmotnosti a hydrolyzy na vlastnosti PVAL [19]

PVAL je náchylný k biodegradaci za přítomnosti vhodně přizpůsobených mikroorganismů. Většina mikroorganismů, které mohou rozkládat PVAL jsou aerobní bakterie patřící do rodu *Pseudomonas*, *Alcaligenes* a *Bacillus*. Kromě toho může být PVAL rozkládán pomocí hub (např. *Phanerochaete crysosporium*). [21]

2.3 Zpracování PVAL

Pro výrobu vláken a fólií se vyžaduje stupeň hydrolyzy min. 99,9 %, neboť zbytkové acetátové skupiny zhoršují odolnost proti vodě. Vlákno se získává vytlačení 20 %ního vodného roztoku PVAL do vodného roztoku $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ nebo směsi Na_2SO_4 a ZnSO_4 . Ve srážecí lázni se vlákna hned dlouží. Vlákno se pak suší a dlouží při teplotě 210 – 220 °C. Touto orientací a krystalizací téměř ztrácí rozpustnost ve vodě. [22]

2.4 Aplikace PVAL

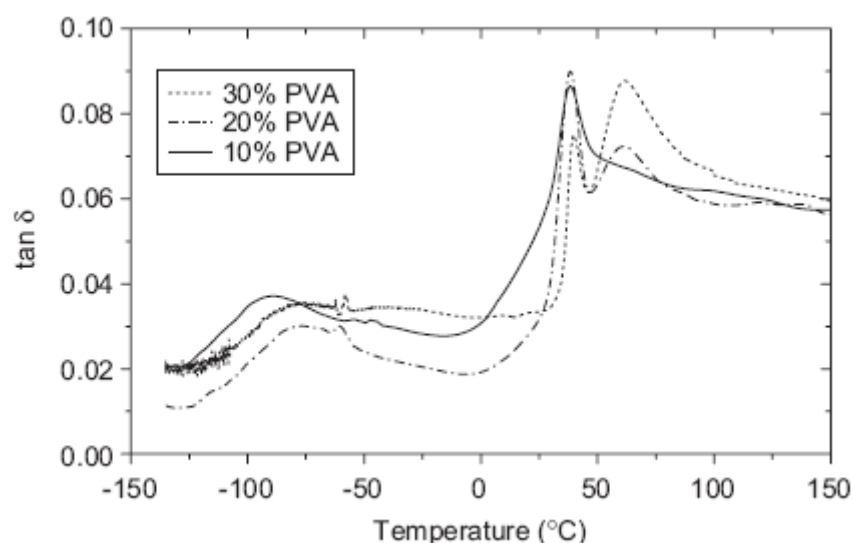
PVAL se používá hlavně na výrobu vláken. Zvlákněje se z vodného roztoku s přídavkem alkoholu do roztoku solí (síranu sodného). Vlákna se pak hydrofobizují účinkem formaldehydu a tepla. [20]

PVAL materiály se často také používají jako činidla při zpracování papíru, textilní klíždla, dispergátory, lepidla a filmy. V oblasti zpracování papíru slouží PVAL pro zlepšení kvality tiskovin. Používají se jako povrchové klížící činidla pro tisk a dopisní papír, jako rozpustná látka pro fluorescenční barviva atd. Dále se PVAL používají jako tlakově citlivá lepidla a jsou surovinou k výrobě polyacetalů. Hydrogely založené na PVAL jsou vhodnými biomateriály v lékařství. Hydrogely byly použity pro optické čočky, jako rohovkové protézy, cévky, umělé ledviny a k řízenému uvolňování léčiv. [20, 21]

2.5 Směsi PVAL

V posledních letech se počet aplikací PVAL zvýšil díky jejich míchání s jinými polymery, které vedlo k novým materiálům s lepšími vlastnostmi. PVAL lze kombinovat s mnoha polymery, za což vděčí PVAL své struktuře. Hydroxylová skupina PVAL může reagovat s jinými funkčními skupinami fyzikální nebo chemickou cestou. Je velmi obtížné pochopit přesné ohraničení mezi fyzikálním a chemickým mícháním, protože během míchacího procesu se mohou reaktivní hydroxylové skupiny účastnit mnoha chemických reakcí. Míchání PVAL s jinými polymery představuje také způsob jak získat levnější materiály, které vykazují ještě vhodné vlastnosti pro danou aplikaci. Nové směsi mohou dále poskytnout snadnější zpracovatelnost. Důraz je kladen i na možnost recyklace nově vyvinutých materiálů. [15]

Studiem směsí na bázi PVAL/želatina se zabývá např. práce [23]. Autoři hodnotili vliv koncentrace poly(vinyl alkoholu) (PVAL) na tepelné a viskoelastické vlastnosti filmů založených na směsi želatiny a PVAL. Použité metody byly diferenční skenování kalorimetrie (DSC) a dynamická mechanická analýza (DMA). Směsi byly připraveny odléváním roztoku na desky a následně byly sušeny. PVAL byl použit v koncentraci 10 – 40 %. Teplota skelného přechodu byla určena v rozmezí 43 – 49 °C a teplota tání v rozmezí 116 – 134 °C (pro filmy s různými koncentracemi PVAL). U vzorků s obsahem 20 – 40 % PVAL se při měření DMA nacházejí dvě teploty skelného přechodu (38 °C a 62 °C). Na Obr. 15 je DMA směsí PVAL/želatina.



Obr. 15 DMA směsí PVAL/želatina

2.5.1 Vlastnosti směsí PVAL

Konečné vlastnosti PVAL směsí jsou závislé na vlastnostech jednotlivých složek stejně jako na morfologii fází. Mechanické vlastnosti jsou závislé na typu matrice, složení dílčí fáze, přítomnosti, typu a koncentraci kompatibilizátoru. Obecně bylo zjištěno, že kompatibilizátor způsobuje zvýšení pevnosti v tahu a zároveň zvýšení prodloužení při přetržení. Pevnost v tahu se zvyšuje s rostoucím stupněm krystalizace polymeru a klesá s rostoucí vlhkostí a obsahem změkčovadla ve směsi. Směsi založené na PVAL a jeho kopolymerech vykazují dobré botnání ve vodě. Botnavost směsí klesá s rostoucí mírou síťování směsí a roste s rostoucí teplotou. Vodivost směsí obecně klesá s rostoucím obsahem PVAL a zvyšuje se s rostoucím obsahem vlhkosti. [15]

3 HYDROLYZÁT KOLAGENU

Při výrobě obuvi vzniká při vysekávání dílců obuvi tisíce tun manipulačních odpadů obsahujících vysoce hodnotnou bílkovinu (kolagen) a značné množství anorganického podílu (chromu). Skládkováním těchto odpadů dochází k plýtvání surovin a k zátěži životního prostředí. Proto byly vyvinuty technologie na získání hydrolyzátů kolagenu z tohoto odpadu. [24] Celosvětová produkce hydrolyzátů kolagenu je přibližně 80 000 tun/rok. [25]

3.1 Výroba hydrolyzátu kolagenu

Na výrobu hydrolyzátu kolagenu lze použít všechny kolagenní zdroje a odpady z jatek a kožedělných podniků, které lze rozdělit na:

- zdroje nativního kolagenu: odřezky z kůží jatečných zvířat, šlachy, střeva atd.
- odpady z koželužen: odřezky holiny, usní a zejména chromočiněné postružiny
- odpady z obuvnické a galanterní výroby: manipulační odpady z usní vyčiněných a upravených

Obecně lze použít pro výrobu hydrolyzátu tyto druhy hydrolýzy:

- kyselou – na připravenou směs se působí roztokem zředěné kyseliny (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4)
- alkalickou – používá se např. roztok $NaOH$, KOH nebo $Ba(OH)_2$
- enzymovou – používají se alkalázy, musí se regulovat působení enzymů, vzniká málo vedlejších zplodin, jedná se o energeticky málo náročný způsob [26]

Hydrolyzát kolagenu prodávaný pod obchodním označením „Hykol E“ se získává dvou-
stupňovou (alkalickou a kyselou) hydrolýzou chromočiněných postružin za atmosférického tlaku při následném dokonalém oddělení chromu a všech tuhých částic. Množství chromu v tomto hydrolyzátu kolagenu pak obsahuje kolem 20 – 30 ppm. Hydrolyzát je ve formě prášku a největší zastoupení mají tyto složky:

- Glycin 33,0 %
- Prolin 12,5 %

- Hydroxyprolin 10,0 % [27]

3.2 Vlastnosti hydrolyzátu kolagenu

Hydrolyzát kolagenu je formě prášku. Má bílou až mírně nažloutlou barvu a je bez zápachu. Hodnota pH se pohybuje v rozmezí 5,5 – 7,5. Ve vodě se rozpouští neomezeně. Hydrolyzát kolagenu je ekologicky nezávadný a zcela biologicky rozložitelný. [28]



Obr. 16 Hydrolyzát kolagenu [29]

Hydrolyzát kolagenu je snadno biologicky rozložitelný. Ve vodném prostředí s běžným aktivovaným kalem bylo po 100 h dosaženo 98 % rozpuštěného organického uhlíku, 55 % produkce CO₂ bylo dosaženo v půdě. Hydrolyzáty kolagenu rozkládají například bakterie čeledi *Pseudomonadaceae* rodu *Bacillus* a *Proteus*. [30]

3.3 Zpracování hydrolyzátu kolagenu

Hydrolyzát kolagenu stejně jako všechny bílkoviny lze zpracovat v přítomnosti velkého množství vody (například na filmy, povlaky) nebo malého množství vody (například vytlačování). Lití a termoplastifikace představují tedy dva hlavní postupy zpracování tohoto materiálu.

Příprava filmů, povlaků a dalších forem se obecně skládá ze tří kroků:

- Rozrušení původní formy – přerušení mezimolekulární vazby. Rozpouštění bílkovin většinou probíhá ve vodném prostředí; v některých případech je nutné použít prostředí kyselé, zásadité nebo alkohol; při zvýšené teplotě.
- Vznik tvaru – uspořádání polymerních řetězců do požadovaného tvaru.
- Stabilizace tvaru – formování nových mezimolekulárních vazeb a interakce stabilizující trojrozměrnou síť.

Obsah bílkovin ve směsi obvykle nepřesahuje 20 hm. %. Často přidávané složky jsou změkčovadla, síťující činidla, povrchově aktivní látky a další. [31]

3.4 Aplikace hydrolyzátu kolagenu

3.4.1 Potravinářský průmysl

Hydrolyzáty kolagenu se používají jako kořenící směsi, např. do polévek, omáček, salátů a dalších pokrmů. Účelem je zlepšení chuti, aroma a výživné hodnoty (když se zvolí žádaný poměr esenciálních aminokyselin (AMK)). Mohou také sloužit jako náhrada sušeného mléka v masových emulzích. Reguluje se jimi také viskozita ovocných nápojů, dále slouží jako nosiče antioxidantů. [25]

3.4.2 Výroba tenzidů

Povrchově aktivní látky z hydrolyzátu kolagenu se používají jako přísada do pracích prášků, šamponů a jiných kosmetických přípravků. Tento typ tenzidů vzniká kondenzací hydrolyzátu s chloridy mastných kyselin. V současnosti jsou chloridy mastných kyselin nahrazeny alkylsulfochloridy, alkylsulfokyselinami a podobnými látkami. Předností těchto tenzidů je dobrá povrchová aktivita, vysoké detergenční schopnosti a tvorba pěny. [25]

3.4.3 Hnojiva

Hnojiva se dodávají na trh jako kapalné koncentráty nebo jako pevné substráty. Pro tento účel se používají kolagenní hydrolyzáty vyráběné hlavně z chromočiněných postružin

s přidanými mikroelementy aktivující výživu a růst rostlin. Aplikací hnojiv na bázi hydrolyzátů kolagenu je možné dosáhnout v průměru zvýšení produkce o 5 až 10 %. Tyto přípravky vykazují navíc kladný vliv na půdní mikroflóru. [25]

3.4.4 Mikroenkapsulace v zemědělství

Jako materiál pro výrobu mikrokapsulí se hodí mimo jiných materiálů také kolagenní hydrolyzát. Kontrolované uvolňování fungicidů, pesticidů, insekticidů a herbicidů je možné zajistit použitím mikrokapsulí s polopropustnou membránou umožňující dlouhodobé postupné uvolňování hnojiv a dalších aktivních složek. [25]

3.4.5 Další aplikace

Jedná se zejména o tyto průmyslové aplikace:

- Adheziva (např. na etikety);
- Plniva do plastů a do gumárenských směsí (výroba pneumatik);
- Při výrobě dřevotřískových desek – jako absorbent formaldehydu;
- Při výrobě cementu (úspora energie při mletí);
- Koželužské pomocné přípravky: povrchové úpravy (barvy, pojidla), plnidla, přečiňovadla. [25]

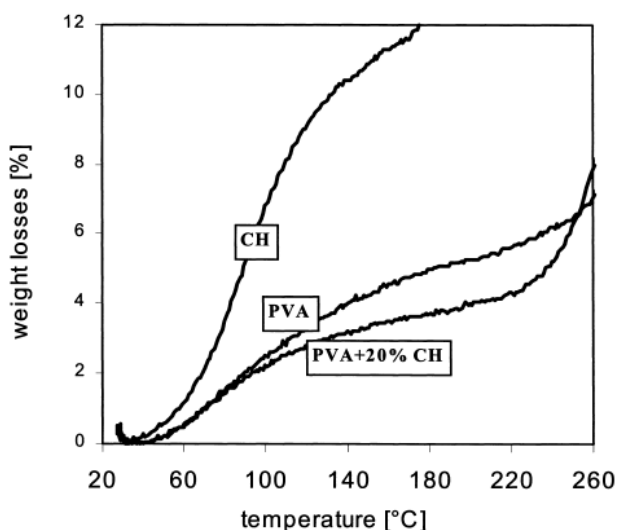
3.5 Poznatky z oblasti směsí PVAL/hydrolyzát kolagenu

Poznatky z oblasti výzkumu a vývoje z několika minulých let zachycuje tato kapitola.

Studie [32] se zaměřuje na vliv hydrolyzátu kolagenu a glycerolu na vlastnosti vodorozpustných filmů a směsí PVAL. Směs obsahovala PVAL, kolagenový hydrolyzát Hykol E (v koncentracích 10 – 35 hm. %), jako změkčovadlo byl použit glycerol (v koncentracích 10 – 25 hm. %) a jako aditiva byly použity SiO₂ a kyselina stearová (0,28 – 0,32 hm. %). Jako kritická koncentrace hydrolyzátu kolagenu byla stanovena hodnota 28 – 30 hm. %. Získané výsledky prokázaly pravděpodobnost existence chemických interakcí mezi PVAL a hydrolyzátem kolagenu, které ovlivňují zpracovatelské vlastnosti suché směsi a vyfukovaných fil-

mů. Směs s vysokým podílem Hykolu je obtížně zpracovatelná díky rychlému nástupu síťovacích reakcí. Aby nedošlo ke komplikacím při zpracování, musí být složení směsi přesně definováno.

Studie [33] se zaměřuje na tepelnou degradaci a zpracovatelské vlastnosti směsi poly(vinyl alkoholu) (PVA) a hydrolyzátu kolagenu (CH). Pro studium tepelné stability směsi byla použita metoda termogravimetrie. Termogravimetrické křivky pro čisté materiály a směs jsou na Obr. 8. Je zajímavé, že křivka směsi PVA/CH neleží mezi křivkami pro čisté materiály. Tyto výsledky potvrzují interakce mezi PVA a hydrolyzátem kolagenu. Koncentrace 5 hm. % nemá prakticky žádný vliv na teplotní stabilitu směsi, při vyšších koncentracích se silně snižuje míra degradace.



Obr. 17 TG křivky pro čistý PVA, CH a směs (PVA/CH = 80/20)

V práci [34] byla zpracována směs poly(vinyl alkoholu) a hydrolyzátu kolagenu vytlačováním taveniny na biodegradabilní filmy. Byly zkoumány mechanické vlastnosti, anaerobní biodegradace a index toku taveniny. Směs obsahovala PVAL, kolagenový hydrolyzát, glycerol, talek a směs kyseliny stearové a palmitové. Index toku taveniny se zvyšoval s obsahem hydrolyzátu kolagenu a glycerolu ve směsi. Přidání hydrolyzátu kolagenu přináší dobrou zpracovatelnost a dobré mechanické vlastnosti (do 25 hm. % hydrolyzátu kolagenu). Výsledky anaerobního biologického rozkladu filmů ukázaly, že hydrolyzát kolagenu má pozitivní vliv na rychlost biodegradace směsi PVAL a hydrolyzátem.

Cílem práce [35] bylo studium pronikání vody a biodegradace vytlačovaných filmů směsi PVAL/kolagenový hydrolyzát. Pronikání vody bylo sledováno ponořením vzorků do vody a byl sledován čas prvního průniku vody a úplné rozpuštění vzorků. Biodegradaci filmů autoři sledovali z produkce CO₂ (podle metody ASTM) a odstraňování substrátu (Zahn-Wellnes test). Zejména kolagenový hydrolyzát ovlivňoval rozpustnost filmů ve vodě při nízké teplotě. Při biodegradaci nebyly pozorovány žádné rozdíly mezi směsí PVAL a PVAL/kolagenový hydrolyzát při teplotě 20 °C. Při teplotě 5 °C byla degradace směsi PVAL/kolagenový hydrolyzát vyšší než u čistého PVAL.

Práce [36] se zabývá biodegradací směsi PVAL/kolagenový hydrolyzát v půdním a vodném prostředí. Pro stanovení biodegradace byl použit Sturm-test a test v prostředí kompostu. Byly použity 3 koncentrace hydrolyzátu kolagenu (16,8 %, 12,5 % a 0 % - čistý PVAL), jako referenční látka byla použita celulóza. Sturm-test probíhal 48 dní při teplotě 35 °C, kompostování probíhalo 94 dnů při teplotě 58 °C. Výsledky byly vyjádřeny jako teoretické procento produkce CO₂. Při kompostování dosáhla biodegradace hodnot 39 %, 40 % a 46 % (pro obsah hydrolyzátu kolagenu 16,8 %, 12,5 % a 0 %). Při Sturm-testu dosáhla biodegradace hodnot 25 %, 24 % a 17 %.

Práce [30] je zaměřena na hodnocení biodegradability plastů založených na PVAL a proteinových odpadech. Směs obsahovala PVAL (58,4 – 70,8 %), hydrolyzát kolagenu (11,5 – 23,9 %), glycerol (17,7 %) a ostatní přísady (0,6 %). Test probíhal ve vodném prostředí. Výsledky lze shrnout následovně: hydrolyzát kolagenu a glycerol jsou látky velmi snadno biodegradovatelné, PVAL je degradován se zpožděním přibližně 10 dní. Přídavek hydrolyzátu kolagenu a glycerolu přináší téměř eliminaci zpoždění rozkladu PVAL a výrazně zkracuje degradaci. Při opakované aplikaci, to je v přízpusobeném médiu (v přítomnosti bakterií metabolizujících PVAL), se zlepšují biodegradační vlastnosti a složení směsi nehraje dominantní roli. V takovém případě lze vybrat složení směsi s ohledem na zpracovatelské vlastnosti a využití. Filmy na bázi PVAL/kolagenový hydrolyzát/glycerol se vyznačují dobrou možností využití (zemědělské aplikace, obalové materiály a další). A současně umožňují využití odpadního materiálu pro získání kolagenového hydrolyzátu a glycerolu, který také představuje odpadní produkt při reesterifikaci rostlinných olejů.

V práci [37] se autoři zabývali přípravou a charakterizací nového oboustranného materiálu připraveného odléváním PVAL na kolagen. Výsledky ukázaly, že přídavek aditiv vedl ke snížení teploty skelného přechodu, teploty tání a krystalinity s ohledem na čistý materiál.

Mechanické vlastnosti tohoto materiálu jsou velmi podobné čistému PVAL, ale zlepšila se odolnost proti oděru.

4 VLASTNOSTI POLYMERŮ A JEJICH TESTOVÁNÍ

4.1 Mechanické vlastnosti

Mechanickými vlastnostmi rozumíme komplex vlastností, které vykazují polymery vlivem působení vnějších (mechanických) sil. Tyto vlastnosti závisí především na fázovém stavu polymerů, na teplotě, na čase, na velikosti a směru působení vnější síly. Mechanické vlastnosti polymerů zjišťujeme pomocí deformačních zkoušek, při nichž vyhodnocujeme vzájemný vztah čtyř proměnných veličin: napětí σ , relativní deformace ε , teplota T a čas t .

Deformační zkoušky dělíme na:

- Statické (smyk, protažení, stlačení): krátkodobé a dlouhodobé
- Dynamické: harmonické (cyklické) a neharmonické

Mezi statické zkoušky krátkodobé patří tahové, tlakové a ohybové zkoušky, smykové a torzní zkoušky a zkoušky tvrdosti. Při tahové zkoušce je zkušební těleso protahováno ve směru své hlavní podélné osy konstantní rychlostí do jeho porušení nebo do okamžiku, kdy napětí v tahu nebo protažení dosáhnou předem zvolené hodnoty. Měří se zatížení působící na zkušební těleso a prodloužení. [38, 39]

4.2 Tepelné vlastnosti

4.2.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

Princip metody je v udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, které jsou zahřívány současně vedle sebe. Udržení nulového teplotního rozdílu se dosahuje buď dodáním energie do vzorku (pokud v něm probíhá endotermní děj) nebo do referenční látky (ve vzorku probíhá exotermní děj). Používají se dva základní typy DSC analyzátorů – DSC s kompenzací příkonu a DSC s tepelným tokem. Diferenční skenovací kalorimetrií jsou studovány tepelné vlastnosti látek a materiálů. Metoda je využívána při studiu polymerů, plastů, potravin, farmaceutik, skla, keramiky, proteinů a jiných biomolekul. Nejčastěji jsou studovány následující děje: tání, krystalizace, teploty skelného přechodu, oxidační stabilita atd. [40, 41]

4.2.2 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza nebo zkráceně termogravimetrie (TG nebo TGA) je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti (přírůstek, úbytek) vzorku. Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti. Vysoká rychlost ohřevu však může vést k opominutí malých změn na křivce, které mohou mít pro charakterizaci daného materiálu značný význam. Některé přístroje zaznamenávají vedle termogravimetrické křivky také její první derivaci (DTG), která umožní lepší rozlišení jednotlivých procesů. Metoda je nejčastěji využívána ke kvalitativním měřením. Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TGA lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí, k posuzování jejich termické a oxidační stability, k určení vlivu aditiv. [42]

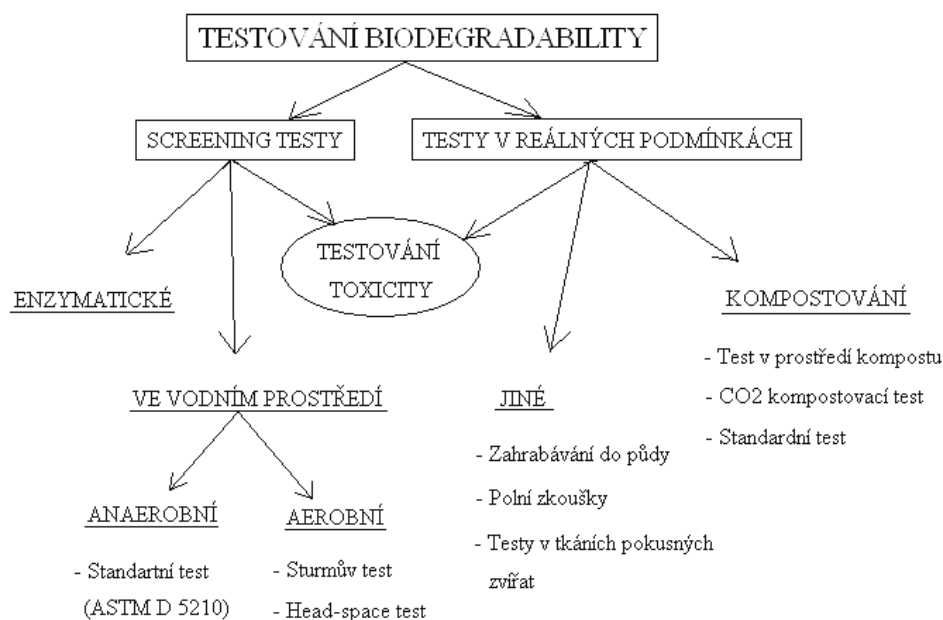
4.2.3 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) sleduje odezvu materiálu na vybuzené kmity. DMA může charakterizovat polymerní materiály závislostí modulu a útlumu (ztrátového úhlu). Tím poskytuje základní a nezbytné údaje o mechanických vlastnostech, které mají přímý vztah ke zpracování a především k použitelnosti výrobků. Z DMA lze stanovit teplotu skelného přechodu a fázové přechody (jako např. krystaliniku, síťování, atd.). [43]

4.3 Testy biodegradability

Biodegradabilita prvních biodegradovatelných plastů byla testována metodami vyvinutými pro studium schopnosti plastů odolávat mikrobiálnímu napadení. Tyto testy byly posléze nahrazeny metodami, které stanovují koncové produkty mikrobiálního metabolismu. Aby bylo vyhověno všem požadavkům na testování biorozložitelnosti plastů, byla vyvinuta řada metodik pokrývajících téměř celé spektrum prostředí, ve kterých plasty po jejich upotřebení končí. Biodegradace je většinou zapříčiněna enzymy produkovanými mikroorganismy, ale podporují ji i další procesy, např. abiotická hydrolýza, fotodegradace, mechanické narušení apod. Při testování by podmínky prostředí měly být udržovány co možná nejstandardnější a

nejkonstantnější, aby byla zajištěna spolehlivost a reprodukovatelnost výsledků. Některé testy jsou na Obr. 18.



Obr. 18 Testování biodegradability

Enzymatické testy mohou být použity jako screening testy tehdy, když je známa struktura polymeru a enzymy specifické pro daný polymer jsou dostupné. U materiálů na bázi škrobu, které byly studovány enzymatickými testy, bylo dosaženo srovnatelných výsledků jako u jiných metodik. [44]

Testy ve vodním prostředí simulují aerobní i anaerobní podmínky na skládce domovních odpadů, ale jsou také použitelné jako screening testy. Konečné produkty biodegradace, které se stanovují v těchto testech jsou u aerobní degradace CO_2 a H_2O a u anaerobní CH_4 , CO_2 a H_2O . Jejich hlavními výhodami jsou nízká cena a možnost zkoušet najednou více polymerů. [44]

Kompostování je biooxidativní proces, ve kterém jsou organické látky postupně rozloženy až na CO_2 , vodu, minerální soli a humus. Průběh kompostování je určován aktivitou a druhem mikroorganismů. Teplota by neměla překročit 60°C . Schopnost mikroorganismů degradovat organické materiály je závislá na intenzitě produkce specifických extracelulárních enzymů, přístupnosti materiálu pro enzymy, chemickém složení, struktuře a konformaci

makromolekul apod. Kompostování je doporučováno jako nejvhodnější způsob využití biodegradabilních obalových materiálů a polymerů. [44]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CHARAKTERIZACE BIODEGRADABILNÍHO MATERIÁLU

5.1 Cíl experimentu

Cílem diplomové práce je charakterizace biodegradabilního materiálu na bázi PVAL\kolagen. Práce je zaměřena na zkoušky mechanických vlastností (tahová zkouška), biodegradovatelnost materiálu a tepelnou stabilitu materiálu (DSC, TGA a DMA). Dále byla stanovena hustota a obsah vlhkosti vzorků.

5.2 Použité přístroje a pomůcky

Předvážky a analytické váhy

Lisovací stroj, chladicí lis

Vysekávací stroj

TENSOMETER 2000, Alpha Technologies

Pyris 1DSC, Perkin Elmer instruments

DMA DX 04T, RMI

TGA Q 500 V 5.3 Build 171

PANalytical X'Pert PRO (Holandsko)

Respirometr MicroOxymax

Sušárna

Topné hnízdo

Laboratorní sklo a pomůcky

Nůžky

5.3 Chemikálie

PVAL – Poly(vinyl alkohol) obchodního značení Mowiol 28-99 , DE 13 010 591, vyrábí Kuraray America, Inc.,

Tab. 3 Vlastnosti PVAL - Mowiol 28-99

Název	T_m (°C)	Vzhled a vlastnosti
Poly(vinyl alkohol) Mowiol 28-99	200	Prášek nebo šupinky, bílé barvy, bez zápachu, rozpustný ve vodě

Polyetylglykol 4000 - od firmy Sigma-Aldrich, tuhá látka (bílá šupinky bez zápachu), ve vodě rozpustný,

Tab. 4 Vlastnosti PEG 4000

Název	Sumární vzorec	M (g/mol)	T_m (°C)	T_v (°C)	ρ (g/cm ³)	Viskozita při 20°C (Pa.s)
Polyetylglykol 4000	C ₂ H ₆ O ₂	62	58 - 61	-	1,21	0,11-0,15

E-hykol – práškový hydrolyzát kolagenu získaný hydrolyzou činných usňových odpadů dodaných firmou Stopol s.r.o. Valašské Meziříčí

Tab. 5 Vlastnosti E-Hykolu – připraveno na UTB FT ve Zlíně,

Název	Obsah dusíku	T_g (°C)	T_m (°C)	Vzhled
E-hykol	14,89%	167	216	Nažloutlý prášek

Dietylglykol – od firmy Sigma-Aldrich, kapalina,

Tab. 6 Vlastnosti dietylglykolu

Název	Sumární vzorec	M (g/mol)	T_m (°C)	T_v (°C)	ρ (g/cm ³)	Viskozita při 20°C (Pa.s)
Dietylglykol	C ₄ H ₁₀ O ₃	106,1	-8	244	1.12	0,038

Glycerin – bezvodý p.a., dodává Petr Lukeš, Uherský Brod, kapalina,

Tab. 7 Vlastnosti glycerinu

Název	Sumární vzorec	M (g/mol)	T _m (°C)	T _v (°C)	ρ (g/cm ³)	γ při 20°C (Pa.s)
Glycerin	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	18	290	1,26	1,48

C₂H₅OH – etanol

MgSO₄ – síran hořečnatý

CaCl₂ – chlorid vápenatý

FeCl₃.6H₂O – chlorid železitý hexahydrát

(NH₄)₂SO₄ – síran amonný

Fosfátový pufr

Stopové prvky

K₂Cr₂O₇ – dichroman draselný

HgSO₄ – síran rtuťnatý

H₂SO₄ + Ag₂SO₄ – kyselina sírová se síranem stříbrným

Feroin

Fe(NH₄)₂(SO₄) – síran diamonno-železnatý

AK-M – aktivovaný kal Malenovice

5.4 Příprava vzorků

Pro přípravu vzorků byly použity směsi namíchané v bakalářské práci Studium možnosti zpracování biodegradabilního materiálu na bázi kolagenu, 2010, UTB Zlín, Fakulta technologická. Z těchto směsí byly vybrány vzorky s dobrou zpracovatelností. Do předehřátých lisovacích desek a rámečků o rozměrech 125x60x0,3 mm byla kvantitativně převedena navážka materiálu a vzorky byly vylisovány při teplotě 200 °C po dobu 2 minut. Výlisky byly ochlazeny v chladícím lisu po dobu přibližně 7 minut a vyjmuty z formy. Složení směsí a navážky vzorků jsou uvedeny v Tab.8.

Tab. 8 Složení vzorků

Vzorek č.	Složení	Navážka vzorku [g]
12. ref.	40 % PVAL 28-99	3,2
	60 % glycerin	
4.	30 % PVAL 28-99	3,0
	10 % kolagen	
	60 % glycerin	
11. ref.	60 % PVAL 28-99	3,3
	40 % glycerin	
7.	30 % PVAL 28-99	3,0
	30 % kolagen	
	40 % glycerin	
15. ref.	80 % PVAL 28-99	3,3
	20 % glycerin	
17.	30 % PVAL 28-99	3,2
	50 % kolagen	
	20 % glycerin	
13. ref.	40 % PVAL 28-99	3,0
	60 % dietylglykol	
5.	30 % PVAL 28-99	3,3
	10 % kolagen	
	60 % dietylglykol	
10. ref.	60 % PVAL 28-99	3,3
	40 % dietylglykol	
8.	30 % PVAL 28-99	3,2
	30 % kolagen	
	40 % dietylglykol	
18.	30 % PVAL 28-99	3,0
	50 % kolagen	
	20 % dietylglykol	
14. ref.	60 % PVAL 28-99	3,2
	20 % glycerin	
	20 % PEG 4000	
9.	30 % PVAL 28-99	3,3
	30 % kolagen	
	20 % glycerin	
	20 % PEG 4000	

5.5 Postup měření

Tahová zkouška

Pro tahové zkoušky byly z vylisovaných materiálů vyseknuty zkušební tělíska tvaru obdélníku o rozměrech přibližně 60x8x0,3 mm. Tloušťka vzorků byla měřena digitálním mikrometrem ve třech místech a pro měření byl použit průměr těchto hodnot. Poté byly vzorky uchyceny do čelistí měřicího přístroje. Měření probíhalo na přístroji TENSOMETR 2000. Rychlost posuvů čelistí byla nastavena na 1mm/min do 2 % protažení a následně 50 mm/min. Naměřená data byla následně vyhodnocena na připojeném počítači.

DSC

Diferenční snímací kalorimetrie byla měřena na přístroji Pyris DSC. Z fólie byl vystřižnut čtvereček o hmotnosti přibližně 8 mg. Vzorek byl pomocí pinzety přenesen do hliníkového kelímku, zvážen s přesností na 0,01 mg. Před vlastním měřením probíhalo sušení vzorku v sušárně po dobu 0, 15, 30, 45 a 60 minut. Poté bylo na kelímek položeno víčko. Kelímek s víčkem byl zalisován v lisu. Uzavřený kelímek byl pinzetou přenesen do cely měřicího přístroje. Průběh měření byl následovný : udržení vzorku při teplotě 30 °C po dobu 5 minut, ohřev vzorku 30 – 260 °C s krokem 10 °C/min, udržení teploty 260 °C po dobu 2 minut a poté chlazení 260 – 30 °C s krokem 10 °C/min. Jako inertní plyn byl použit dusík.

TGA

Termogravimetrická analýza byla provedena na přístroji TGA Q 500 V5.3 Build 171. Hmotnost vzorků byla v rozmezí 6,7 – 18,4 mg. Vzorek byl umístěn do hliníkové pánvičky a měřen v atmosféře dusíku s průtokem 60 ml/min v rozsahu teplot 24 – 600 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min.

DMA

DMA bylo měřeno na přístroji DMA DX O4 T. Pro dynamickou mechanickou analýzu byly z připravených materiálů vyseknuty zkušební tělíska tvaru obdélníku o rozměrech

přibližně 60x8x0,3 mm. Vzorek byl měřen od pokojové teploty do teploty přibližně 210 °C. Téměř u všech vzorků bylo měření ukončeno dříve z důvodu překročení deformace vzorku vyšší než 5 %.

Test biodegradace

Test biodegradace byl proveden dle normy ISO 14851 – Determination of the ultimate aerobic biodegradability of plastic materials in an aqueous medium – Method by measuring the oxygen demand in a closed respirometr. Biomédium bylo připraveno v laboratořích Ústavu ochrany životního prostředí na UTB Zlín. Pro stanovení bylo použito přímé navažování vzorku. Stanovení se provedlo dvakrát vedle sebe a vypočítal se průměr hodnot. Do zkušebních nádob bylo odměřeno 45 ml biomédia (u glycerinu to bylo 40 ml), 5 ml inokula a vzorek o hmotnosti přibližně 20 mg. Zkušební nádoby se vloží do vodní lázně (pro udržení stálé teploty) a vyčká se na vyrovnání teploty. Poté se nádoby uzavřou a spustí se měření. Z měření se určí biochemická spotřeba kyslíku (BSK). Pro výpočet % biodegradace je nutné určit hodnotu chemická spotřeba kyslíku (CHSK_{Cr}). Stanovení CHSK_{Cr} se provede dvojchromanovou metodou. Pro výpočty % biodegradace (BSK/CHSK_{Cr}) byl použit program Microsoft Office Excel.

Objem reaktoru: 50 ml

Substrát: Koncentrace v reaktoru: 400 mg/l vylisované vzorečky – pro pevné vzorečky

200 mg/l Glycerin – pro kapaliny

Složení biomédia (celkový objem 1 liter):

1 ml MgSO₄

1 ml CaCl₂

1 ml FeCl₃.6H₂O

5 ml (NH₄)₂SO₄

20 ml fosfátový pufr

1 ml stopové prvky

Inokulum: Koncentrace v reaktoru: 500 mg/l

AK-M – aktivovaný kal Malenovice

ATM (allylthiomočovina): nebyla použita

Tab. 9 Rozpis testu biodegradace

Pozice	Vzorek	Substrát [mg]	Biomédium [ml]	Inokulum [ml]	ATM [ml]
1	sl. pokus	-	45	5	-
2	4.	19,40	45	5	-
3	5.	20,00	45	5	-
4	7.	20,27	45	5	-
5	8.	20,63	45	5	-
6	9.	20,82	45	5	-
7	10.	20,34	45	5	-
8	13.	19,88	45	5	-
9	14.	20,60	45	5	-
10	15.	19,28	45	5	-
11	17.	20,81	45	5	-
12	18.	20,64	45	5	-
13	PEG 4000	20,19	45	5	-
14	PVAL 28-99	20,86	45	5	-
15	Glycerin	5	40	5	-
16	sl. pokus	-	45	5	-
17	4.	19,72	45	5	-
18	5.	19,70	45	5	-
19	7.	20,13	45	5	-
20	8.	20,71	45	5	-
21	9.	19,74	45	5	-
22	10.	20,40	45	5	-
23	13.	19,78	45	5	-

Pozice	Vzorek	Substrát [mg]	Biomédium [ml]	Inokulum [ml]	ATM [ml]
24	14.	19,33	45	5	-
25	15.	20,02	45	5	-
26	17.	20,29	45	5	-
27	18.	19,94	45	5	-
28	PEG 4000	19,72	45	5	-
29	PVAL 28-99	20,62	45	5	-
30	Glycerin	5	40	5	-

RTG analýza

Difrakční záznamy byly naměřeny na přístroji PANalytical X'Pert PRO s goniometrem theta-theta, CuK α zářením (0,1541 nm) a polovodičovým detektorem PIXcel. Vzorky byly před vlastním měřením sušeny při teplotě 40 °C po dobu 0, 30, 60, 120, 180 a 240 minut. Všechna měření byla provedena při pokojové teplotě v reflexním módu, při napětí a proudu 40 kV / 30 mA, s automatickým nastavením clon v rozsahu úhlů 5-45 ° (2 θ) a krokem 0,0263°, doba snímání 37,74 s na krok.

Hustota

Postup měření byl stanoven normou ČSN 64 0111 - Stanovení hustoty a relativní hustoty nelehčených plastů. Norma popisuje několik způsobů stanovení hustoty. Pro naše stanovení byla zvolena metoda A. Nejprve se stanoví hustota imerzní kapaliny. Poté se vzorek zváží na vzduchu a v imerzní kapalině a vypočítá se hustota vzorku.

Vzorec pro výpočet hustoty imerzní kapaliny:
$$\rho_{IL} = \frac{m_{IL}}{m_w} \cdot \rho_w$$

Vzorec pro výpočet hustoty vzorku:
$$\rho_{ST} = \frac{m_{SA} \cdot \rho_{IL}}{m_{SA} - m_{SIL}}$$

ρ_{IL} hustota imerzní kapaliny (etanol) [g.cm⁻³]

ρ_{ST} hustota vzorku [g.cm⁻³]

m_{IL} ... hmotnost pyknometru s imerzní kapalinou [g]

m_w ... hmotnost pyknometru s vodou [g]

ρ_{wt} ... hustota vody [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]

m_{SA} ... hmotnost vzorku na vzduchu [g]

m_{SIL} ... hmotnost vzorku v imerzní kapalině [g]

Obsah vlhkosti

Před měřením DSC byly vzorky sušeny v sušárně při teplotě 60 °C do konstantní hmotnosti. Z těchto hodnot byl vypočten obsah sušiny a následně obsah vlhkosti.

Vzorec pro výpočet obsahu sušiny: $\text{obsah sušiny} = \frac{m_2}{m_1} \cdot 100$

Vzorec pro výpočet obsahu vlhkosti: $\text{obsah vlhkosti} = 100 - \text{obsah sušiny}$

m_2 ... hmotnost vzorku po sušení [g]

m_1 ... hmotnost vzorku před sušením [g]

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

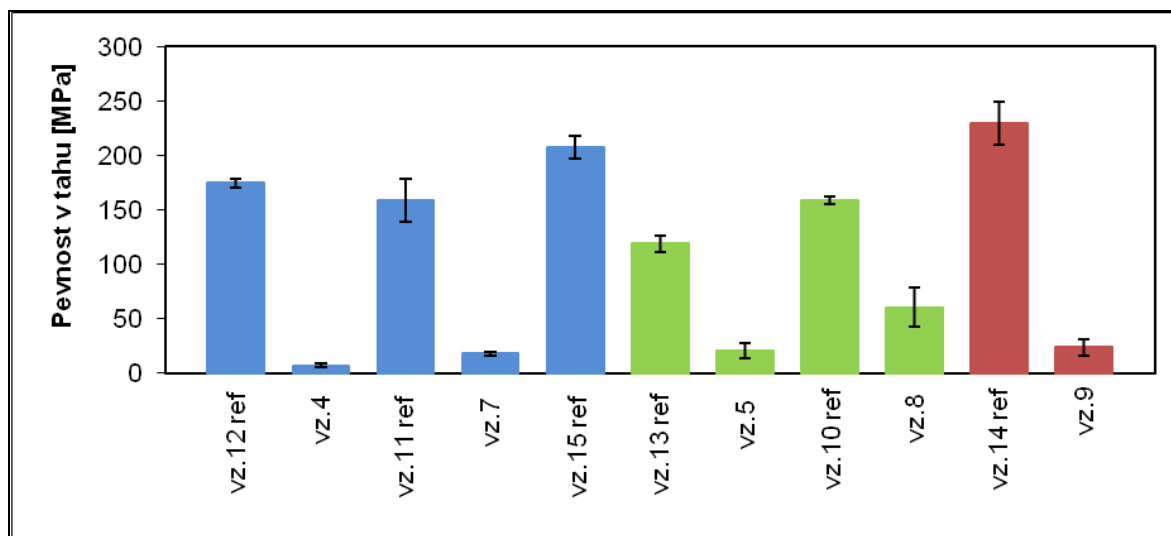
6.1 Tahové zkoušky

Z naměřených hodnot tahových zkoušek byla získána data napětí při přetržení, tažnosti, pevnosti v tahu a E modulu v závislosti na složení směsí. Vzorky č. 17 a č. 18 nebyly měřitelné.

Tab. 10 Naměřené hodnoty pevnosti v tahu a standardní odchylky

Vzorek č.	Pevnost v tahu [MPa]	Standardní odchylka
12 ref	175	8
4	7	3
11 ref	158	40
7	18	4
15 ref	207	206
13 ref	119	16
5	21	13
10 ref	156	7
8	61	36
14 ref	229	40
9	24	16

V Grafu 1 je závislost pevnosti v tahu na složení směsí. Nejvyšší pevnost v tahu vykazuje vzorek č. 14 (60PVAL/20Glycerin/20PEG). Nejnížší pevnost v tahu vykazuje vzorek č. 4 (30PVAL/10Kolagen/60Glycerin). U směsí se změkčovadlem glycerin má nejvyšší pevnost v tahu vzorek č. 15 (80PVAL/20Glycerin). U směsí se změkčovadlem DEG má nejvyšší pevnost v tahu vzorek č. 10 (60PVAL/40DEG). Přídavek kolagenu snižuje pevnost v tahu.

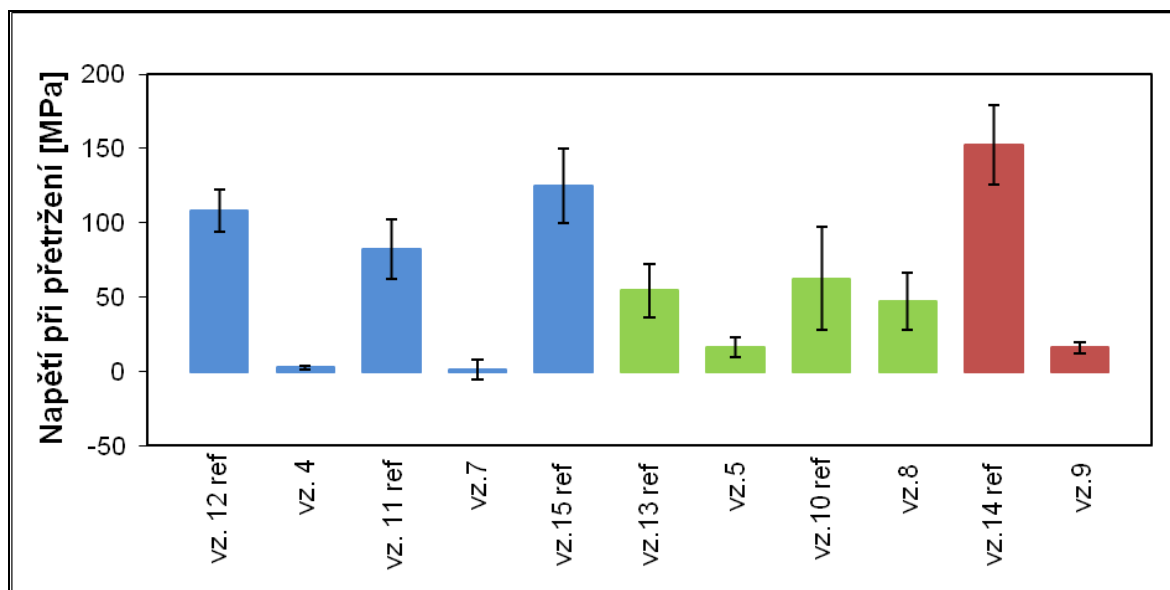


Graf 1 Závislost pevnosti v tahu na složení směsí

Tab. 11 Naměřené hodnoty napětí při přetržení a standardní odchylky

Vzorek č.	Napětí při přetržení [Mpa]	Standardní odchylka
12 ref	108	29
4	3	2
11 ref	82	40
7	1	13
15 ref	125	50
13 ref	54	37
5	16	15
10 ref	63	70
8	47	38
14 ref	152	55
9	16	8

V Grafu 2 je závislost napětí při přetržení na složení směsí. Nejvyšší napětí při přetržení vykazuje vzorek č. 14 (60PVAL20Glycerin/20PEG). Nejnižší napětí při přetržení vykazuje vzorek č. 7 (30PVAL/30Kolagen/40Glycerin). Vyšší napětí při přetržení vykazují směsi PVAL a glycerinu než směsi PVAL a DEG. U směsí PVAL, DEG a kolagen je napětí při přetržení větší než u směsí PVAL, glycerin a kolagen. Přídavek kolagenu snižuje napětí při přetržení.

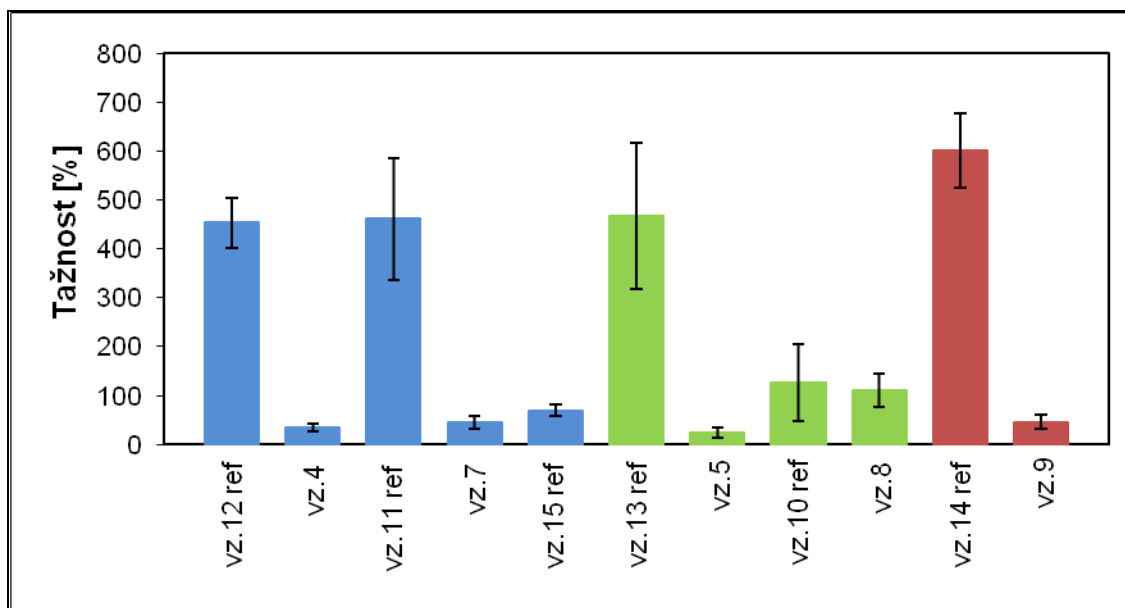


Graf 2 Závislost napětí při přetržení na složení směsi

Tab. 12 Naměřené hodnoty tažnosti a standardní odchylky

Vzorek č.	Tažnost [%]	Standardní odchylka
12 ref	454	101
4	36	16
11 ref	462	252
7	45	26
15 ref	70	22
13 ref	467	293
5	24	20
10 ref	126	78
8	111	72
14 ref	601	159
9	46	31

V Grafu 3 je závislost tažnosti na složení směsi. Nejvyšší tažnost vykazuje vzorek č. 14 (60PVAL/20Glycerin/20PEG). Nejnížší tažnost vykazuje vzorek č. 5 (30PVAL/10Kolagen/DEG). U směsi se změkčovadlem glycerin má nejvyšší tažnost vzorek č. 11 (60PVAL/40Glycerin). U směsi se změkčovadlem DEG má nejvyšší tažnost vzorek č. 13 (40PVAL/60DEG). Přídavek kolagenu snižuje tažnost.

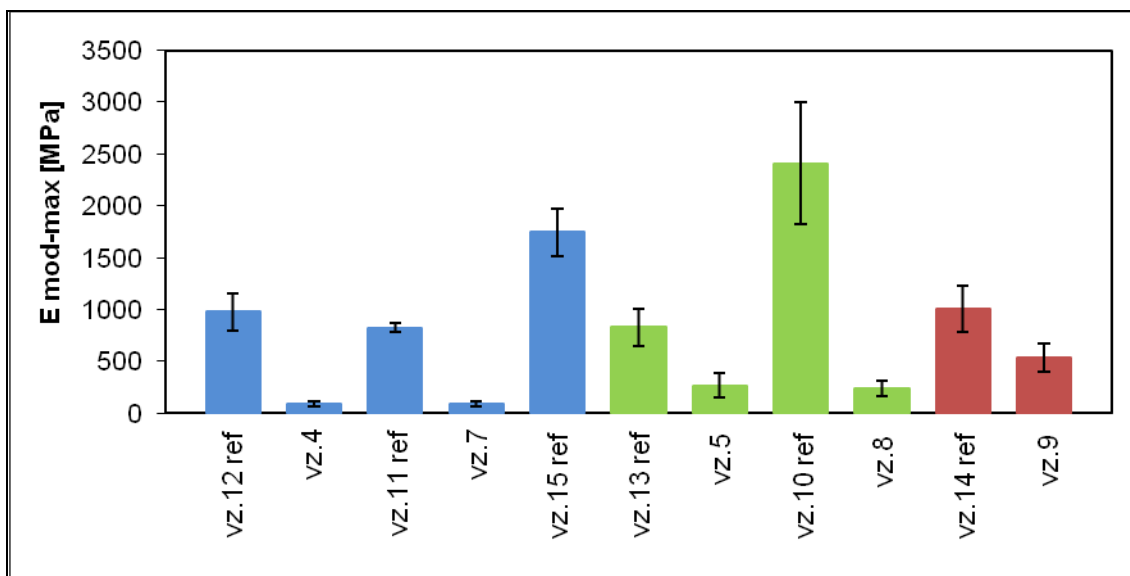


Graf 3 Závislost tažnosti na složení směsí

Tab. 13 Naměřené hodnoty E modulu a standardní odchylky

Vzorek č.	E modul [MPa]	Standardní odchylka
12 ref	979	267
4	91	49
11 ref	825	91
7	90	44
15 ref	1747	467
13 ref	829	360
5	269	244
10 ref	2411	1189
8	241	144
14 ref	1009	502
9	536	282

V Grafu 4 je závislost modulu na složení směsí. Nejvyšší modul vykazuje vzorek č. 10 (60PVAL/40DEG). Nejnižší modul vykazuje vzorek č. 7 (30PVAL/30Kolagen/40Glycerin). U směsí se změkčovadlem glycerin má nejvyšší modul vzorek č. 15 (80PVAL/20Glycerin). U směsí se změkčovadlem DEG má nejvyšší modul vzorek č. 10 (60PVAL/40DEG). Přídavek kolagenu snižuje modul.



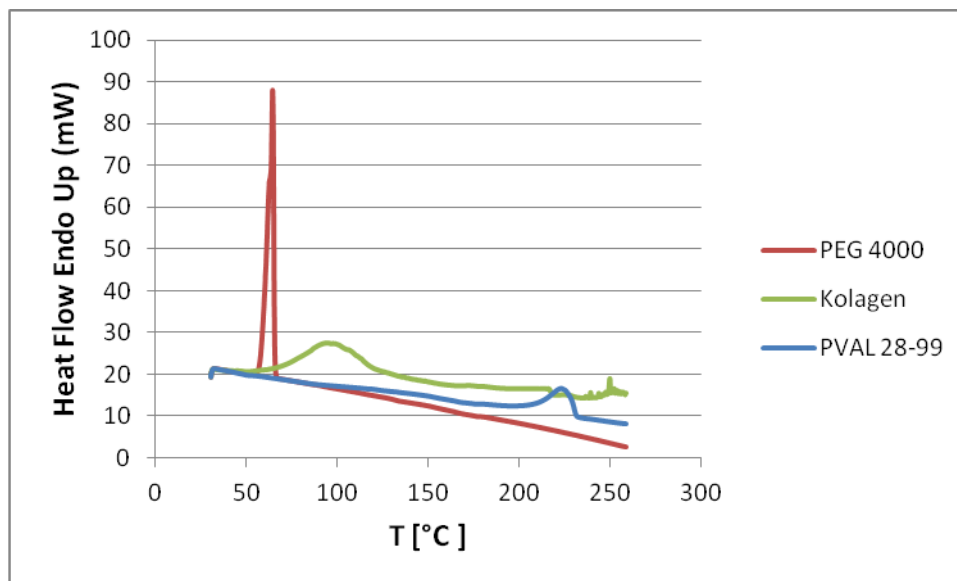
Graf 4 Závislost maximálního modulu na složení směsí

6.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

Z křivek diferenční skenovací kalorimetrie byla vyhodnocena teplota tání (T_m), teplota skelného přechodu (T_g) a teplota krystalizace (T_c). Výsledky jsou shrnuty v Tab. 14 – 15 a Grafech 5 – 12.

Tab. 14 DSC: Charakteristické teploty čistých materiálů

Vzorek	Hmotnost vzorku [mg]	T_m [°C]	T_g [°C]	T_c [°C]
PVAL 28-99	7,7	223	52	189
Kolagen	7,2	95	-	-
PEG 4000	8,5	64	-	-



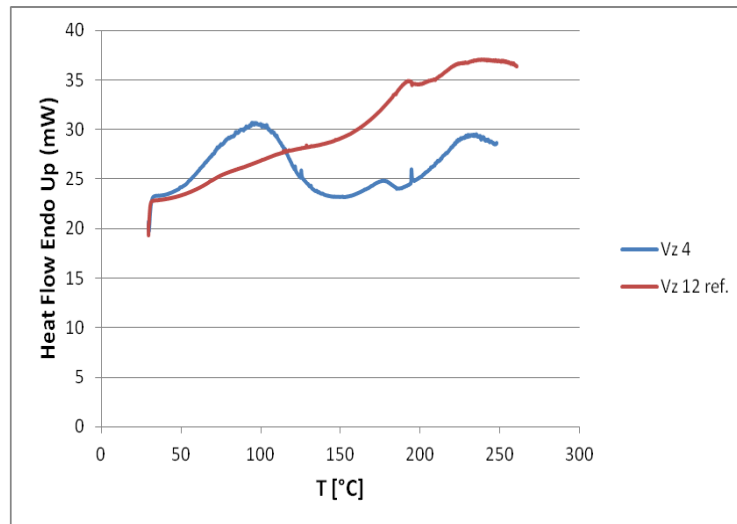
Graf 5 DSC křivky ohřevu čistých materiálů

V Tab. 14 a Grafu 5 jsou naměřené teploty tání, teploty skelného přechodu a teploty krystalizace pro čisté materiály. T_m PVAL 28-99 je 223 °C, u PEG 4000 je 64 °C a u Kolagenu je 95 °C. T_g PVAL 28-99 je 52 °C. U vzorku PEG 4000 a Kolagenu nebyla T_g ani T_c naměřena. U Kolagenu dochází při teplotě 220 °C k degradaci.

Tab. 15 DSC: Charakteristické teploty směsí

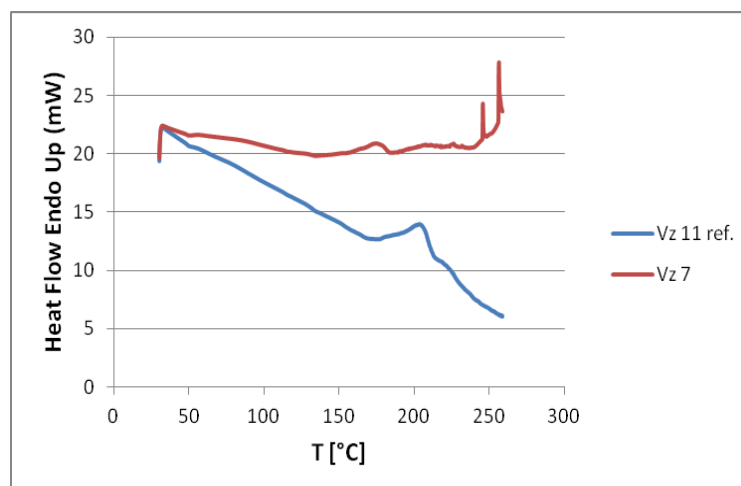
Vzorek	Hmotnost vzorku [mg]	T_m [°C]	T_g [°C]	T_c [°C]
12 ref	8,9	191	-	175
4	8,7	94	-	160
11 ref	8,4	204	53	181
7	8,4	175	53	218
15 ref	8,2	212	52	186
17	7,7	166	-	155
13 ref	7,6	206	-	202
5	7,8	186	-	137
10 ref	8,0	218	53	200
8	7,5	192	53	-
18	7,5	144	-	119
14 ref	7,9	200	-	178
9	8,0	153	-	-

V Tab. 15 a Grafech 6 - 12 jsou naměřené teploty tání, skelného přechodu a krystalizace pro směsi PVAL a hydrolyzátu kolagenu.



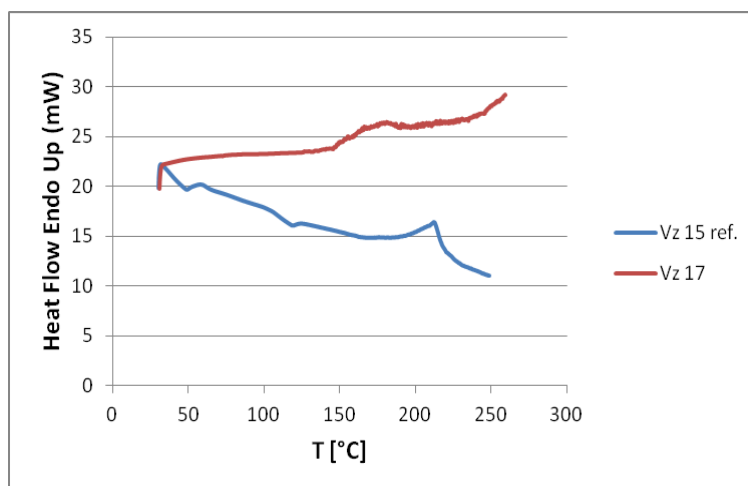
Graf 6 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 12 a č. 4

Graf 6 znázorňuje DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 12 (40PVAL/60Glycerin) a č. 4 (30PVAL/10Kolagen/60Glycerin). T_m vzorku č. 4 je 94 °C a u vzorku č. 12 je 191 °C. T_g nebyla u těchto vzorků naměřena. T_c u vzorku č. 4 je 160 °C a u vzorku č. 12 je 175 °C.



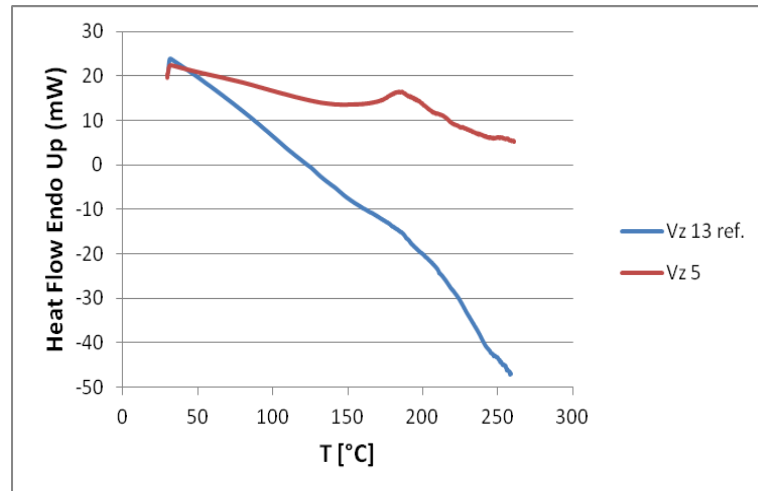
Graf 7 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 11 a č. 7

Graf 7 znázorňuje DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 11 (60PVAL/40Glycerin) a č. 7(30PVAL/30Kolagen/40Glycerin). T_m je u vzorku č. 11 204 °C a u vzorku č. 7 je 175 °C. T_g u obou vzorků je 53 °C. T_c vzorku č. 11 je 181 °C a u vzorku č. 7 je 218 °C. U vzorku č. 7 dochází při teplotě 225 °C k degradaci.



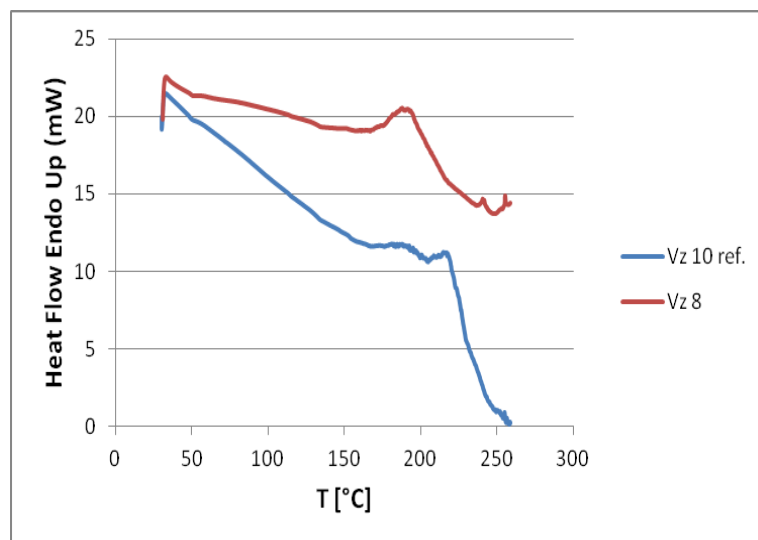
Graf 8 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 15 a č. 17

Graf 8 znázorňuje DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 15 (80PVAL/20Glycerin) a č. 17 (30PVAL/50Kolagen/20Glycerin). T_m je u vzorku č. 15 212 °C a u vzorku č. 17 je 166 °C. T_g u vzorku č. 15 je 52 °C, u vzorku č. 17 nebyla T_g naměřena. T_c vzorku č. 15 je 186 °C a u vzorku č. 7 je 155 °C.



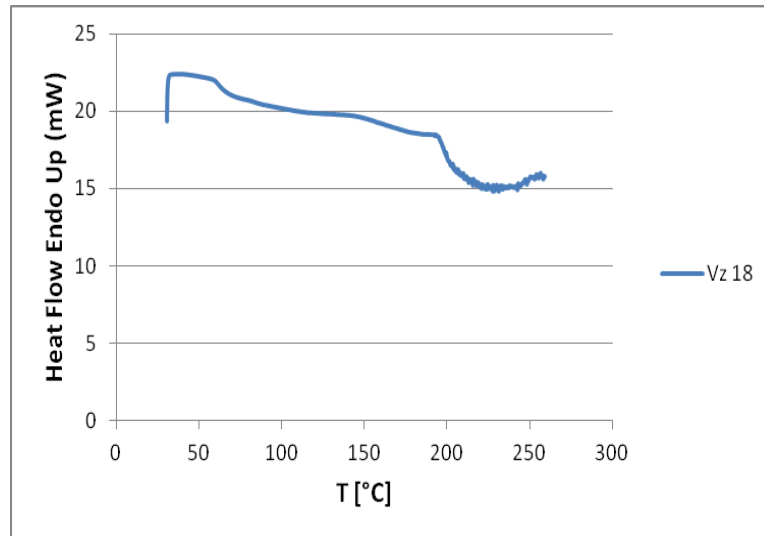
Graf 9 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 13 a č. 5

Graf 9 znázorňuje DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 13 (40PVAL/60DEG) a č. 5 (30PVAL/10Kolagen/60DEG). T_m u vzorku č. 13 je 206 °C a u vzorku č. 5 je 186 °C. T_g nebyla u obou vzorků naměřena. T_c vzorku č. 13 je 202 °C, u vzorku č. 5 je 137 °C.



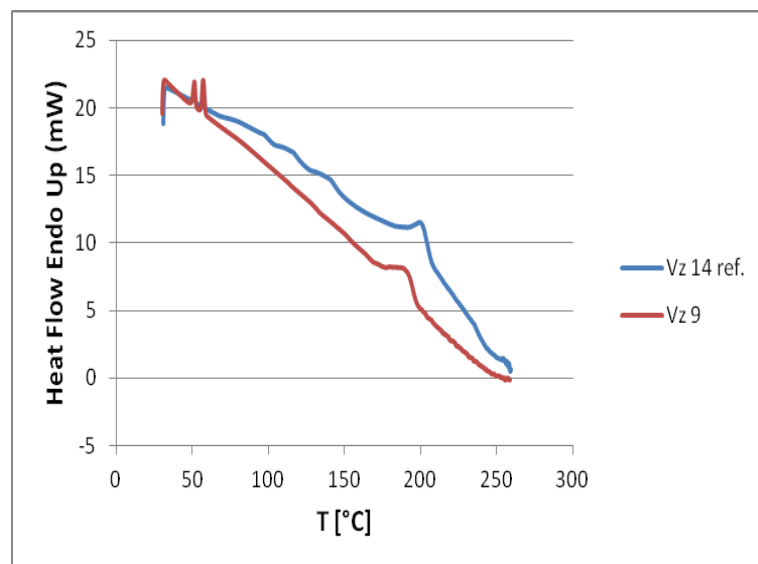
Graf 10 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 10 a č. 8

Graf 10 znázorňuje DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 10 (60PVAL/40DEG) a č. 8 (30PVAL/30Kolagen/40DEG). T_m u vzorku č. 10 je 218 °C a u vzorku č. 8 je 192 °C. T_g u obou vzorků je 53 °C. T_c vzorku č. 10 je 200 °C, u vzorku č. 8 nebyla T_c naměřena.



Graf 11 DSC křivka ohřevu pro vzorek č. 18

Graf 11 znázorňuje DSC křivku ohřevu pro vzorek č. 18 (30PVAL/50Kolagen/20DEG). T_m vzorku č. 18 je 144 °C. T_g nebyla u tohoto vzorku naměřena. T_c vzorku č. 18 je 118 °C. Nad teplotu 200 °C dochází k degradaci vzorku.



Graf 12 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 14 a č. 9

Graf 12 znázorňuje DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 14 (60PVAL/20Glycerin/20PEG) a č. 9 (30PVAL/30Kolagen/20Glycerin/20PEG). T_m vzorku

č. 14 je 200 °C a vzorku č. 9 je 153 °C. T_g u vzorku č. 14 nebyla naměřena a T_c je 178 °C. T_g a T_c nebyla u vzorku č. 9 naměřena.

Závěr můžeme říci, že přídavek hydrolyzátu kolagenu snižuje teplotu tání. Také vyšší obsah změkčovadla snižuje teplotu tání směsi. Teplota krystalizace se také při přidavku kolagenu snižuje. U vzorku č. 7 však dochází ke zvýšení teploty krystalizace.

6.3 Termogravimetrická analýza

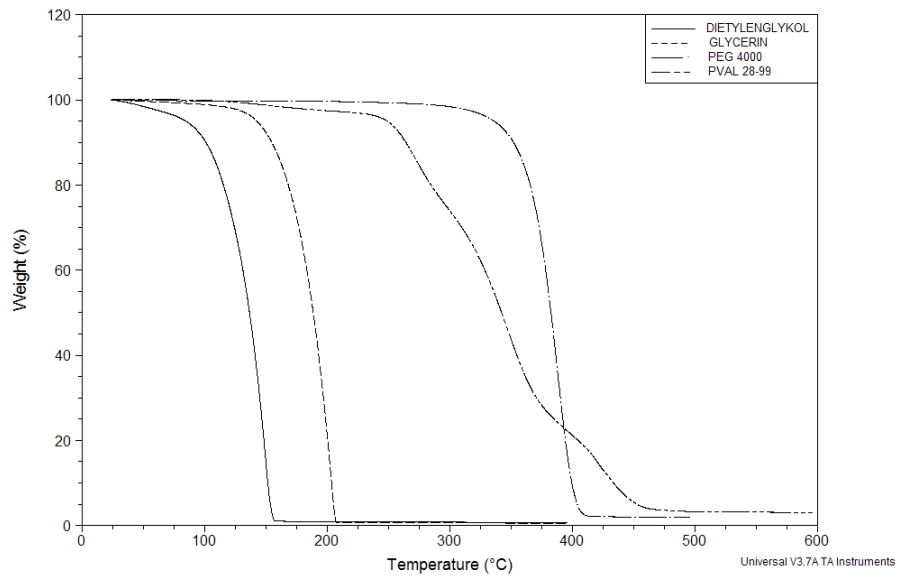
Z naměřených křivek TGA jsem stanovila teploty rozkladu složek směsí a zbytkový podíl materiálu (popel). K lepšímu stanovení teplot rozkladu byla použita 1. derivace termogravimetrické křivky.

Tab. 16 TGA: Naměřené hodnoty pro čisté materiály

Materiál	hmotnost vzorku [mg]	T _{d1} [°C]	T _{d2} [°C]	T _{d3} [°C]	Celkový úbytek [%]	Zbytkový podíl [%]
PVAL 28-99	6,758	235,89	300,49	397,39	96,95	3,05
PEG 4000	7,818	328,71	-	-	98,05	1,95
Glycerin	13,243	125,29	-	-	99,45	0,55
DEG	7,626	80,27	-	-	99,36	0,64

T_d...teplota rozkladu

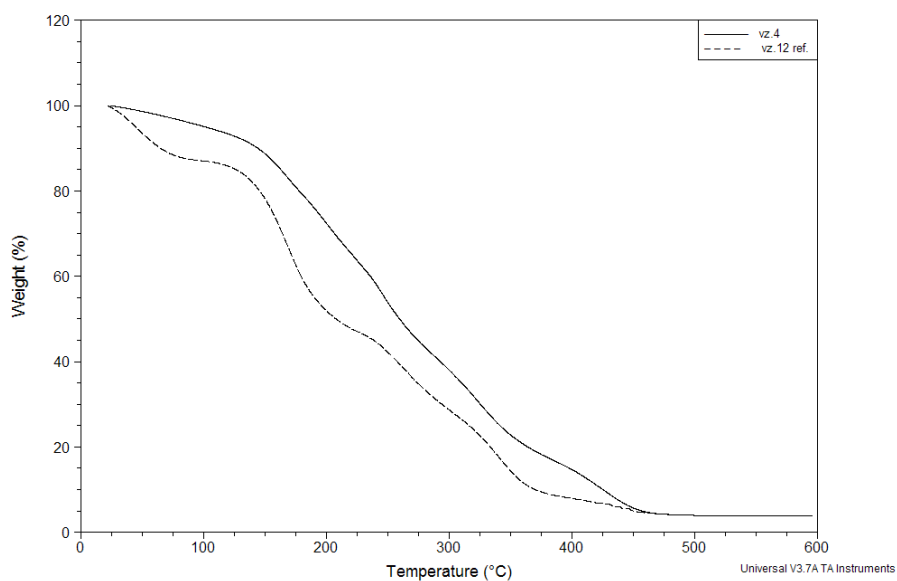
PVAL 28-99 se rozkládá ve třech stupních. První úbytek hmotnosti nastává při T_{d1} = 235,89 °C. Zbytkový podíl činil 3,05 %. Použitá změkčovadla se rozkládají v jednom stupni. Nejprve se začíná rozkládat dietylenglykol, poté glycerin a nejvíce odolný je polyetylenglykol 4000. Teploty rozkladu a zbytkové podíly jsou uvedeny v Tab. 16.



Graf 13 TG křivky pro čisté materiály

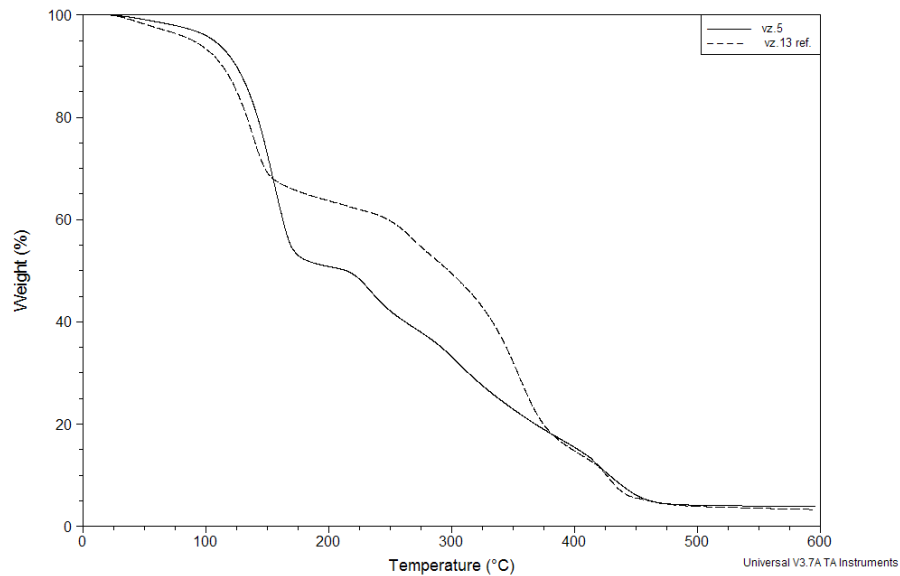
Tab. 17 Naměřené hodnoty pro směsi PVAL

Vzorek č.	hmotnost vzorku [mg]	Td ₁ [°C]	Td ₂ [°C]	Td ₃ [°C]	Celkový úbytek [%]	Zbytkový podíl [%]
vz 12 ref	8,064	115,01	230,02	-	96,01	3,99
vz 4	10,087	122,36	182,06	226,1	96,24	3,76
vz 11 ref	11,11	121,38	238,83	-	96,3	3,7
vz 7	13,77	112,57	187,93	256,45	90,84	9,16
vz 15 ref	6,782	120,4	231,98	-	96,13	3,87
vz 17	8,185	131,17	188,91	246,66	83,66	16,34
vz 13 ref	9,709	80,27	232,96	-	96,71	3,29
vz 5	18,396	82,23	204,57	-	96,1	3,9
vz 10 ref	10,727	80,27	206,53	-	96,86	3,14
vz 8	9,399	86,14	182,06	252,53	87,93	12,07
vz 18	7,659	80,27	193,81	245,68	85,61	14,39
vz 14 ref	7,676	118,44	240,79	302,45	95,91	4,09
vz 9	7,078	113,55	170,32	263,3	89,4	10,6



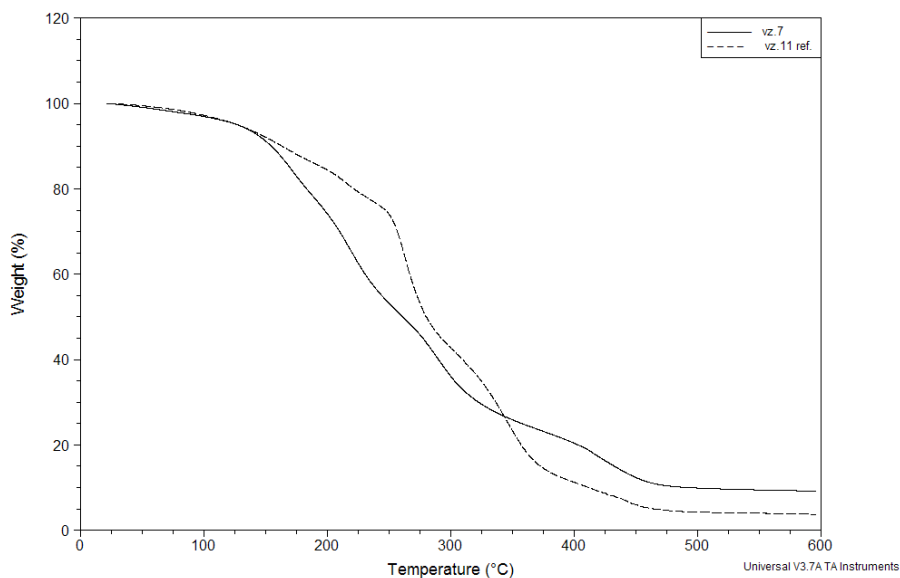
Graf 14 TG křivky pro vzorky č. 4 a č. 12

U vzorku č. 4 (30PVAL/10Kolagen/60Glycerin) dochází k degradaci první složky směsi při teplotě 122,36 °C, což odpovídá teplotě rozkladu glycerinu. Teplota rozkladu 182,06 °C odpovídá hydrolyzátu kolagenu. Jako poslední se rozkládá PVAL 28-99 a to při teplotě 226,10 °C. U referenčního vzorku (vzorek č. 12 - 40PVAL/60Glycerin) je teplota rozkladu glycerinu nižší 115,01 °C, naopak teplota rozkladu PVAL 28-99 byla 230,02 °C. Tyto rozdíly teplot rozkladu mohou být způsobeny interakcemi mezi složkami směsi. Vzorek č. 4 vykazuje vyšší tepelnou odolnost.



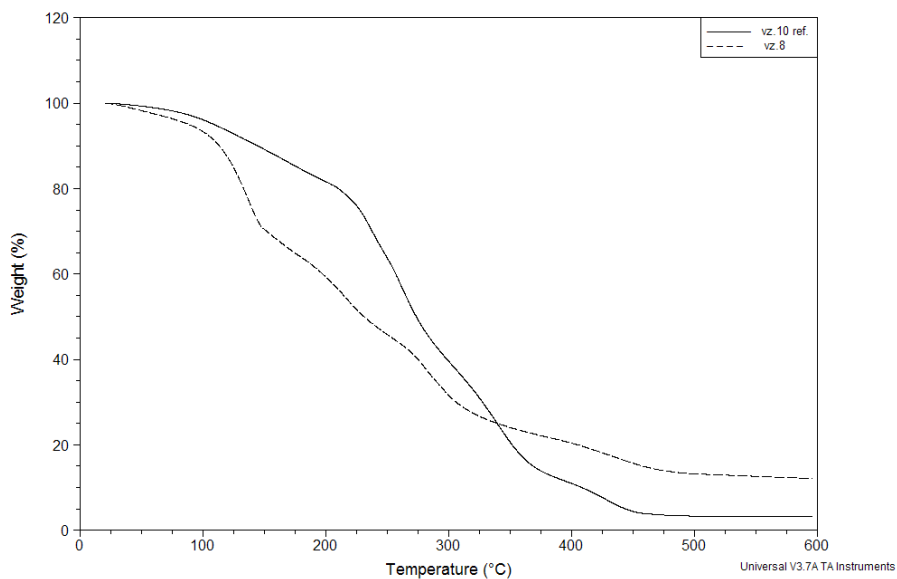
Graf 15 TG křivky pro vzorky č. 5 a č. 13

U vzorku č. 5 (30PVAL/10Kolagen/60DEG) dochází k degradaci první složky směsi při teplotě 82,23 °C, což odpovídá teplotě rozkladu DEG. Dále byla stanovena druhá teplota rozkladu na 204,57 °C. Tato teplota leží mezi teplotou rozkladu hydrolyzátu kolagenu a PVAL 28-99. U referenčního vzorku (vzorek č. 13 - 40PVAL/60DEG) je teplota rozkladu DEG = 80,27 °C, teplota rozkladu PVAL 28-99 je 232,96 °C. Vzorky vykazují přibližně stejnou tepelnou odolnost až do teploty přibližně 180 °C. Nad tuto teplotu vykazuje vyšší odolnost vzorek č. 13.



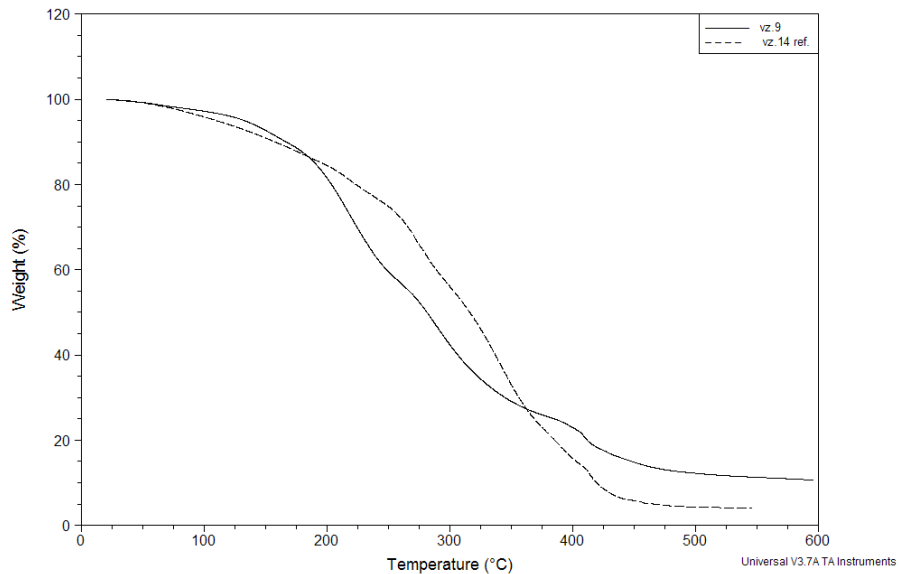
Graf 16 TG křivky pro vzorky č. 7 a č. 11

U vzorku č. 7 (30PVAL/30Kolagen/40Glycerin) dochází k degradaci první složky směsi při teplotě 112,57 °C, což odpovídá teplotě rozkladu glycerinu. Teplota rozkladu 187,93 °C odpovídá hydrolyzátu kolagenu. Jako poslední se rozkládá PVAL 28-99 a to při teplotě 256,45 °C. U referenčního vzorku (vzorek č. 11 - 60PVAL/40Glycerin) je teplota rozkladu glycerinu vyšší 121,38 °C, teplota rozkladu PVAL 28-99 byla 238,83 °C. Oba vzorky vykazují přibližně stejnou tepelnou odolnost.



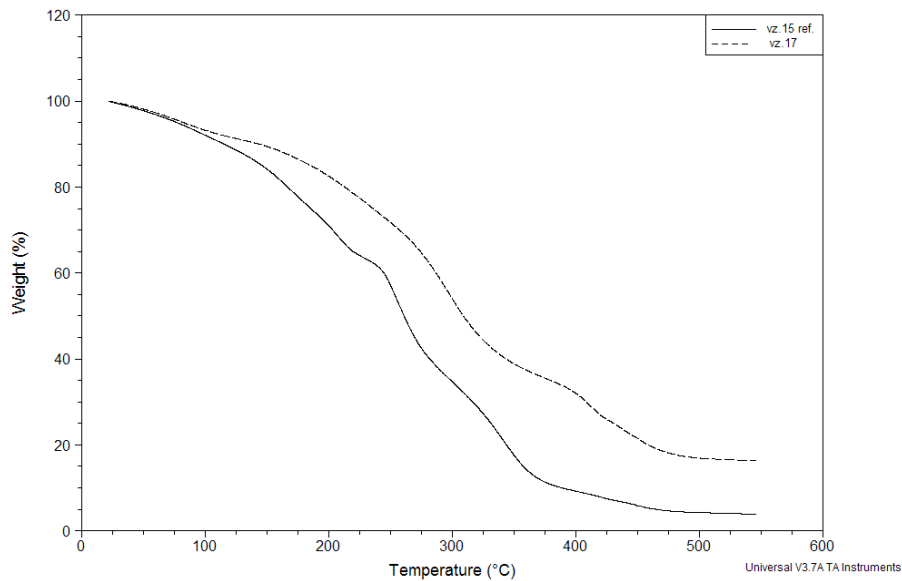
Graf 17 TG křivky pro vzorky č. 8 a č. 10

U vzorku č. 8 (30PVAL/30kolagen/40glycerin) dochází k degradaci první složky směsi při teplotě 86,14 °C, což odpovídá teplotě rozkladu DEG. Teplota rozkladu 182,06 °C odpovídá hydrolyzátu kolagenu. Jako poslední se rozkládá PVAL 28-99 a to při teplotě 252,53 °C. U referenčního vzorku (vzorek č. 10 - 40PVAL/60DEG) je teplota rozkladu DEG nižší 80,27 °C, teplota rozkladu PVAL 28-99 byla 206,53 °C. Vzorek č. 10 vykazuje vyšší tepelnou odolnost až do teploty přibližně 340 °C, pak se jeho tepelná stabilita zhoršuje ve srovnání se vzorkem č. 8.



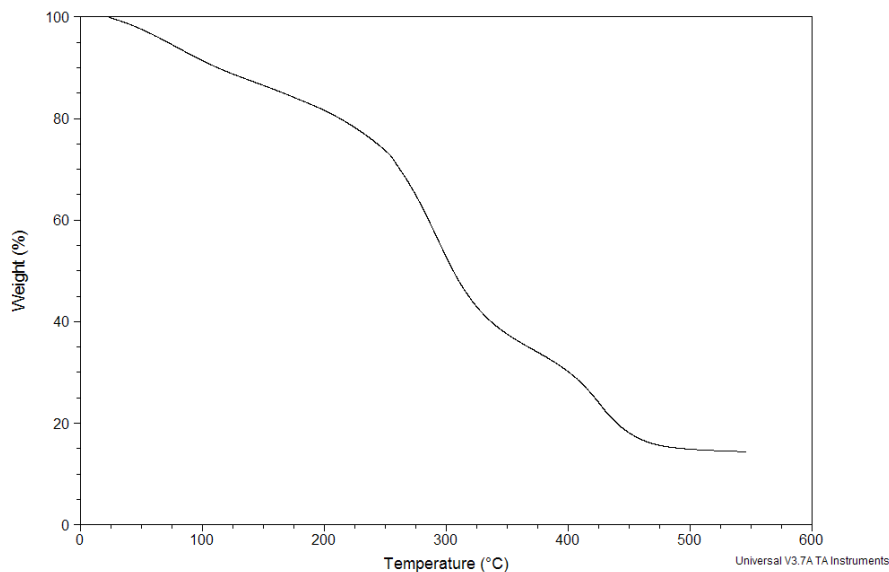
Graf 18 TG křivky pro vzorky č. 9 a č. 14

U vzorku č. 9 (30PVAL/30Kolagen/20Glycerin/20PEG) dochází k degradaci první složky směsi při teplotě 113,55 °C, což odpovídá teplotě rozkladu glycerinu. Teplota rozkladu 170,32 °C odpovídá hydrolyzátu kolagenu. Jako poslední byla určena teplota rozkladu 263,30 °C. Tato teplota leží mezi teplotou rozkladu PVAL 28-99 a PEG 4000. U referenčního vzorku (vzorek č. 14 - 60PVAL/20Glycerin/20PEG) je teplota rozkladu glycerinu 118,44 °C, teplota rozkladu PVAL 28-99 byla 240,79 °C a teplota rozkladu PEG 4000 je 302,45 °C. Oba vzorky vykazují přibližně stejnou tepelnou odolnost až do teploty přibližně 370 °C.



Graf 19 TG křivky pro vzorky č. 17 a č. 15

U vzorku č. 17 (30PVAL/50Kolagen/20Glycerin) dochází k degradaci první složky směsi při teplotě 131,17 °C, což odpovídá teplotě rozkladu glycerinu. Teplota rozkladu 188,91 °C odpovídá hydrolyzátu kolagenu. Jako poslední se rozkládá PVAL 28-99 a to při teplotě 246,66 °C. U referenčního vzorku (vzorek č. 15 - 80PVAL/20Glycerin) je teplota rozkladu glycerinu 120,40 °C, teplota rozkladu PVAL 28-99 byla 231,98 °C. Vzorek č. 17 vykazuje vyšší tepelnou odolnost.



Graf 20 TG křivka pro vzorek č. 18

U vzorku č. 18 (30PVAL/50Kolagne/20DEG) dochází k degradaci první složky směsi při teplotě 80,27 °C, což odpovídá teplotě rozkladu DEG. Teplota 193,81 °C odpovídá teplotě rozkladu hydrolyzátu kolagenu. Jako poslední se rozkládá PVAL 28-99 a to při teplotě 245,68 °C. Referenční vzorek č. 16 nebylo možné metodou extruze připravit.

Závěrem lze shrnout, že u všech směsí dochází k mírnému poklesu křivky na počátku měření. To může být způsobeno vzdušnou vlhkostí materiálu, která se dostala do vzorků před měřením. Největší tepelnou odolnost vykazuje směs změkčovadel glycerin + PEG 4000, nejmenší tepelnou odolnost vykazují směsi se změkčovadlem DEG. Odlišné teploty rozkladu složek směsí mohou být způsobeny interakcemi mezi složkami směsi. Se zvyšujícím se obsahem kolagenu se zvyšuje množství popela.

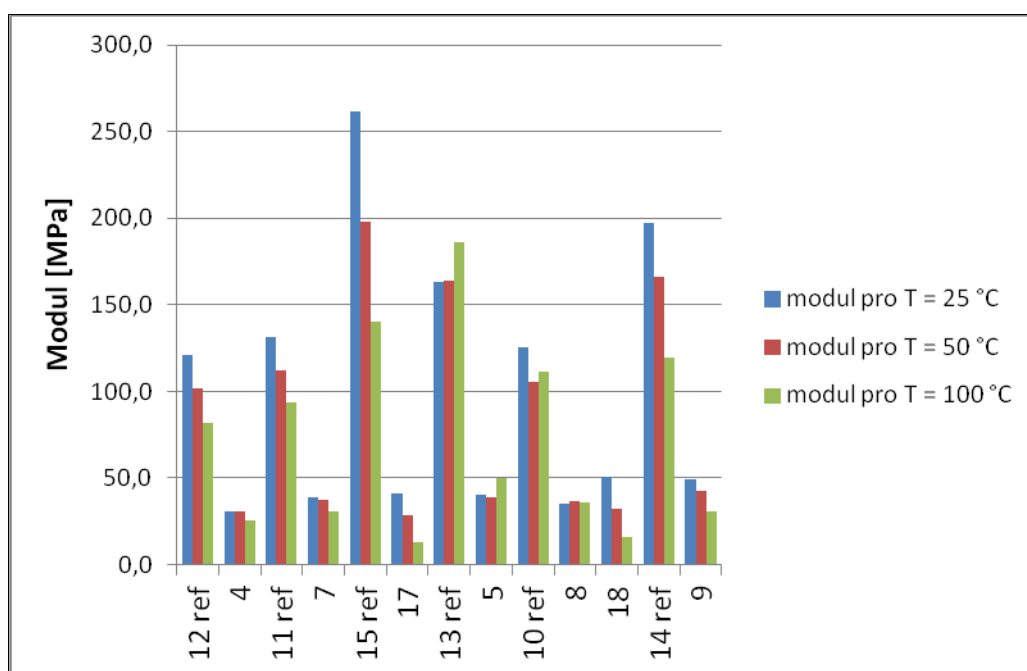
6.4 Dynamická mechanická analýza

Z měření dynamických mechanických analýz byl vyhodnocen E modul a ztrátový úhel ($\tan \delta$). V Tab. 18 a v Grafech 22 - 35 jsou zobrazeny závislosti modulu a ztrátového úhlu na teplotě.

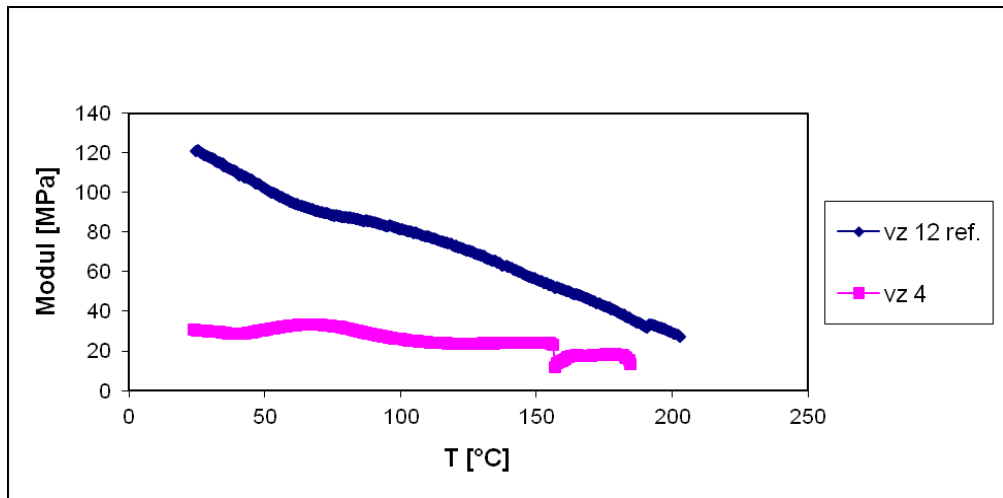
Tab. 18 DMA: modul při teplotě 25, 50, 75, 100 a 125 °C

T [°C]	25	50	75	100	125
Vzorek č.	Modul /E*/[MPa]				
12 ref	121,0	102,0	88,6	81,5	70,6
4	30,5	30,8	32,6	25,8	23,8
11 ref	131,1	112,0	96,9	93,6	84,5
7	38,6	37,1	37,7	30,7	24,0
15 ref	261,9	198,2	157,8	140,5	124,8
17	41,2	28,4	18,6	13,2	8,1
13 ref	163,2	164,2	175,8	186,5	168,4
5	40,5	38,7	39,2	49,9	64,5
10 ref	125,7	105,2	95,4	111,5	109,3
8	35,5	36,5	40,3	35,9	28,0
18	50,8	32,2	24,1	15,6	10,0
14 ref	197,2	166,3	138,5	119,3	98,8
9	49,3	42,3	33,5	30,4	24,7

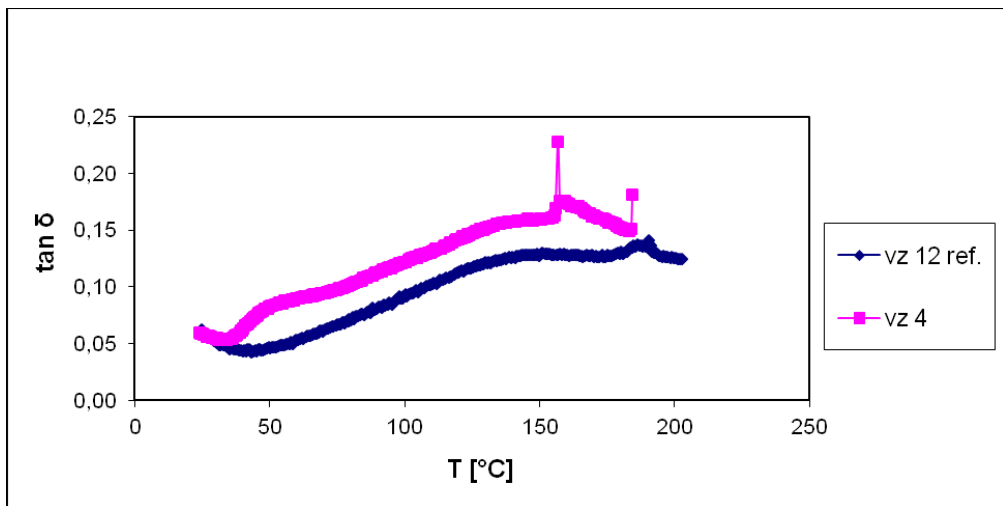
V Tab. 18 jsou hodnoty modulů vzorků při teplotě 25, 50, 75, 100 a 125 °C. Při vyšším přidavku glycerinu se modul snižuje. Největší modul vykazuje vzorek č. 15 (80PVAL/20Glycerin). Modul závisí na krystalické fázi, proto s vyšším obsahem kolagenu klesá modul a ztrátový úhel se zvyšuje. V Grafu 18 je závislost modulu na složení směsi pro teploty 25, 50 a 100 °C.



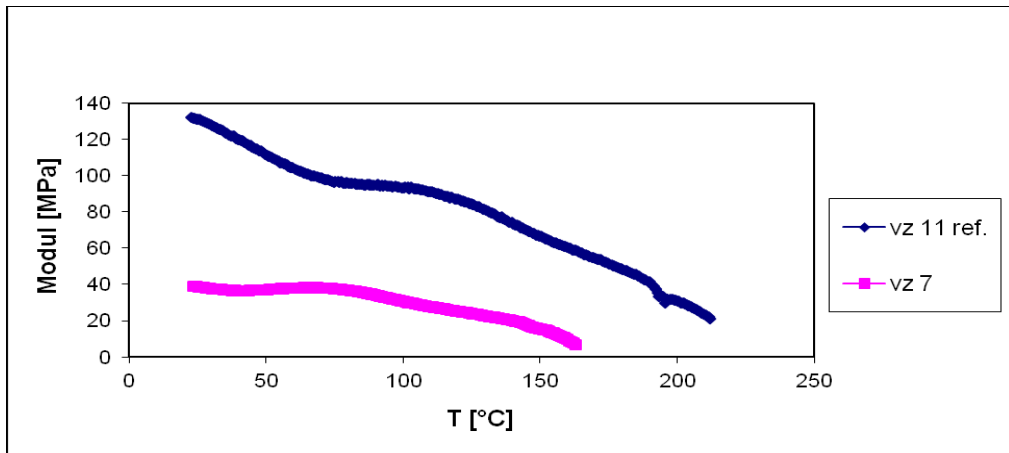
Graf 21 Závislost modul na složení směsi pro teploty 25, 50 a 100 °C



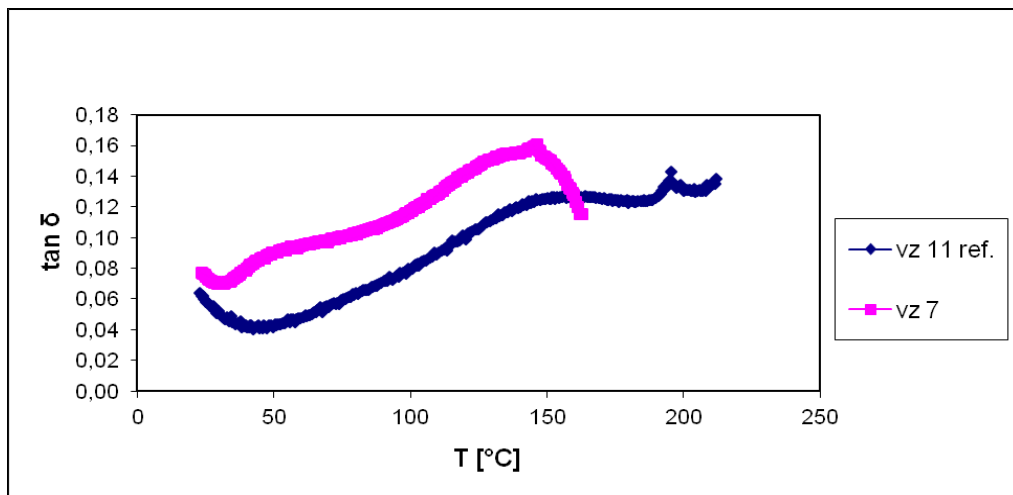
Graf 22 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 12 a č. 4

Graf 23 DMA: Závislost tan δ na teplotě pro vzorky č. 12 a č. 4

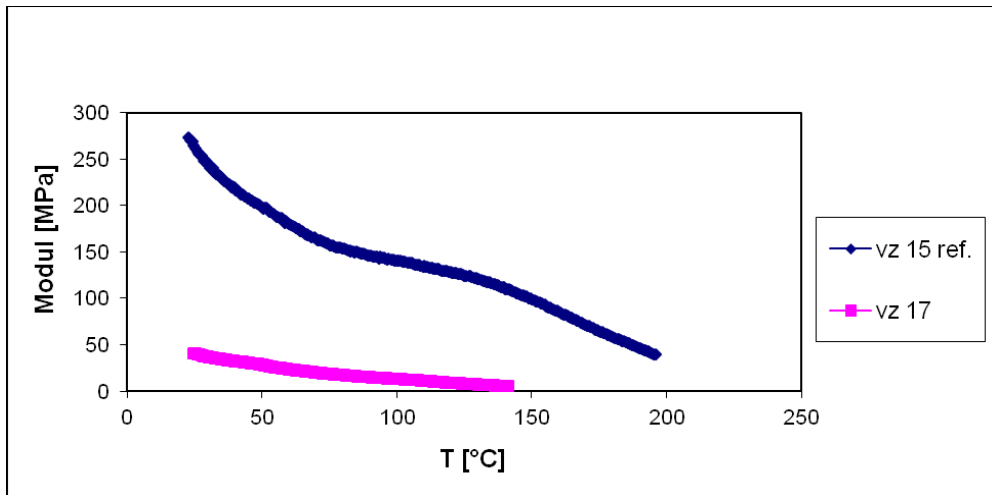
V Grafech 22 a 23 jsou znázorněny závislosti modulu a ztrátového úhlu na teplotě pro vzorky č. 12 (40PVAL/60Glycerin) a č. 4 (30PVAL/10Kolagen/60Glycerin). U vzorku č. 4 dochází při teplotě 156,7 °C k porušení vzorku. Při přidavku kolagenu se modul výrazně snížil a tan δ zvýšil.



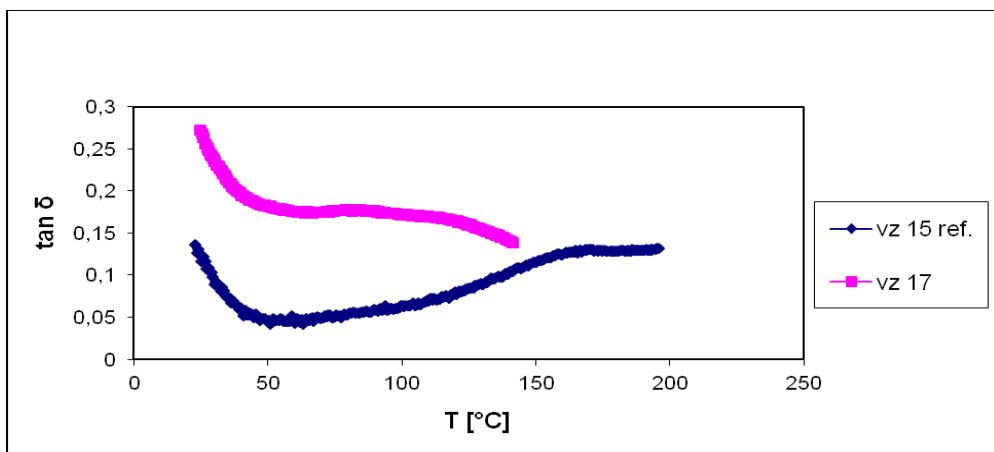
Graf 24 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 11 a č. 7

Graf 25 DMA: Závislost tan δ na teplotě pro vzorky č. 11 a č. 7

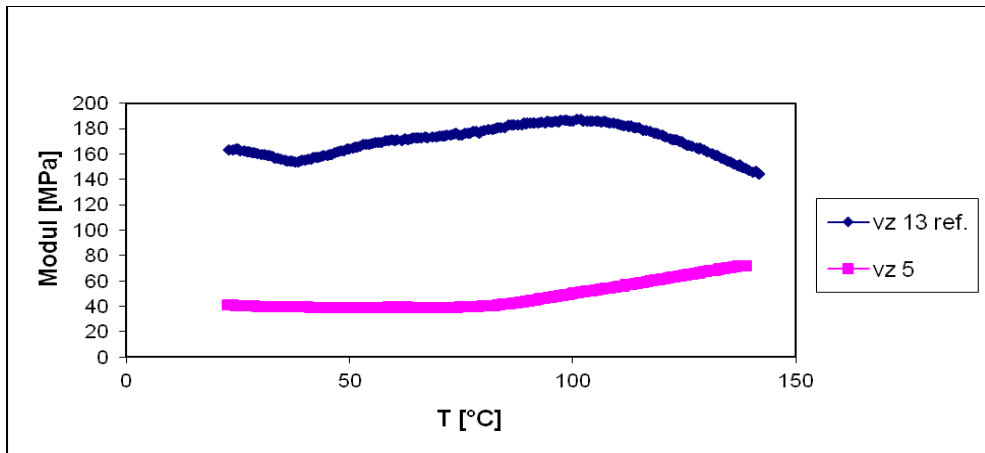
V Grafech 24 a 25 jsou znázorněny závislosti modulu na teplotě a ztrátového činitele na teplotě pro vzorky č. 11 (60PVAL/40Glycerin) a č. 7 (30PVAL/30Kolagen/40Glycerin). Při přidavku kolagenu se modul snížil a tan δ zvýšil. U vzorku č. 7 dochází k ukončení měření při teplotě 162,8 °C.



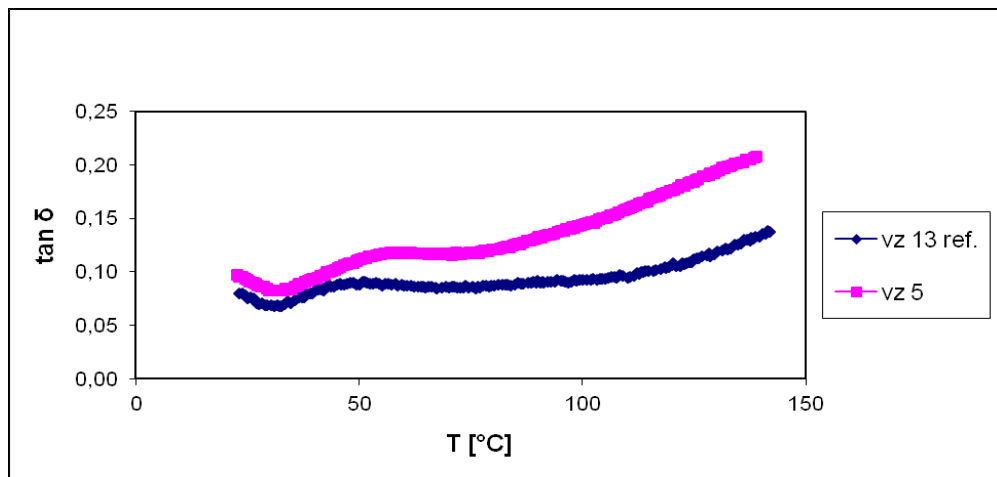
Graf 26 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 15 a č. 17

Graf 27 DMA: Závislost tan δ na teplotě pro vzorky č. 15 a č. 17

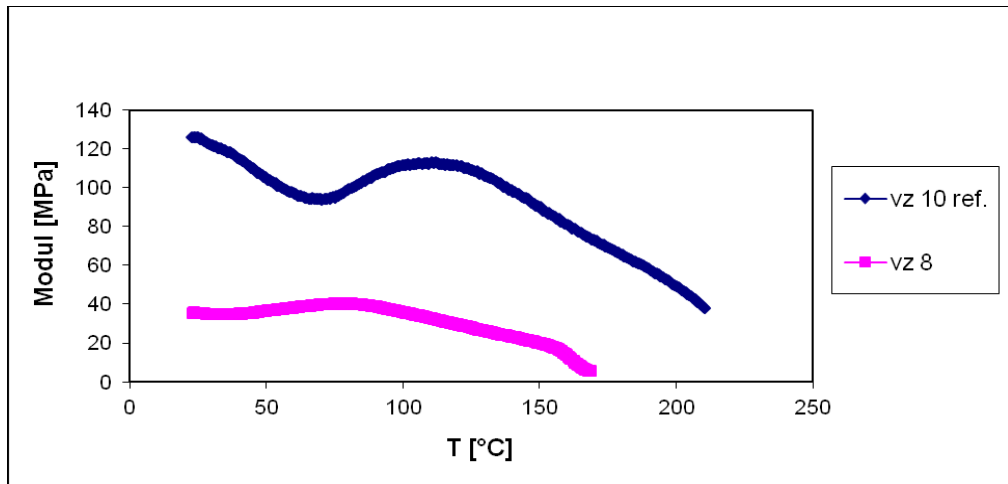
V Grafech 26 a 27 jsou znázorněny závislosti modulu na teplotě a ztrátového činitele na teplotě pro vzorky č. 15 (80PVAL/20Glycerin) a č. 17 (30PVAL/50Kolagen/20Glycerin). Při přidavku kolagenu se modul snížil a tan δ zvýšil. U vzorku č. 17 dochází k ukončení měření při teplotě 141,4 °C.



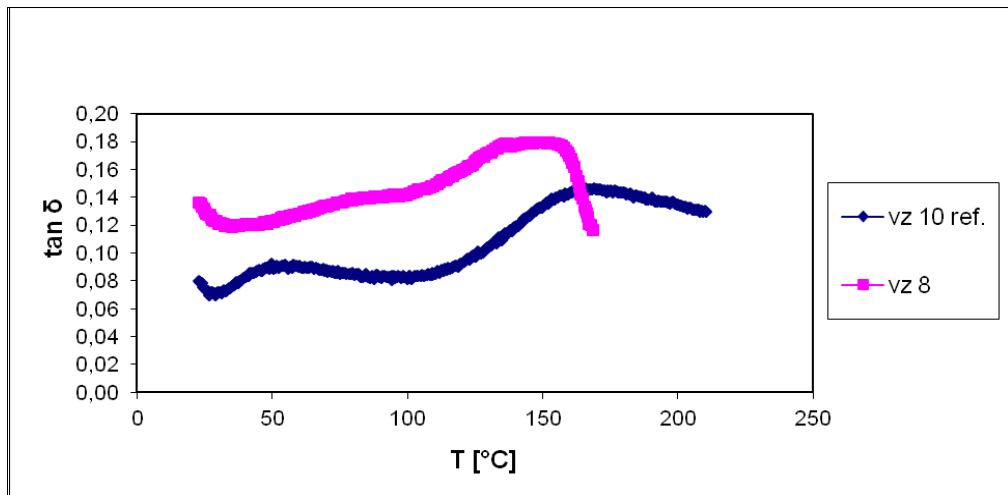
Graf 28 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 13 a č. 5

Graf 29 DMA: Závislost tan δ na teplotě pro vzorky č. 13 a č. 5

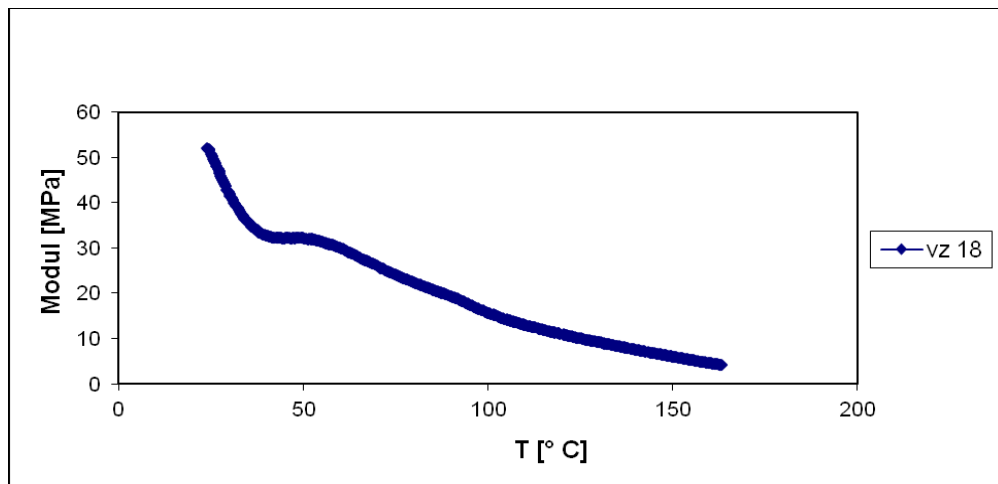
V Grafech 28 a 29 jsou znázorněny závislosti modulu na teplotě a ztrátového činitele na teplotě pro vzorky č. 13 (40PVAL/60DEG) a č. 5 (30PVAL/10Kolagen/60DEG). Při přidavku kolagenu se modul snížil a tan δ zvýšil.



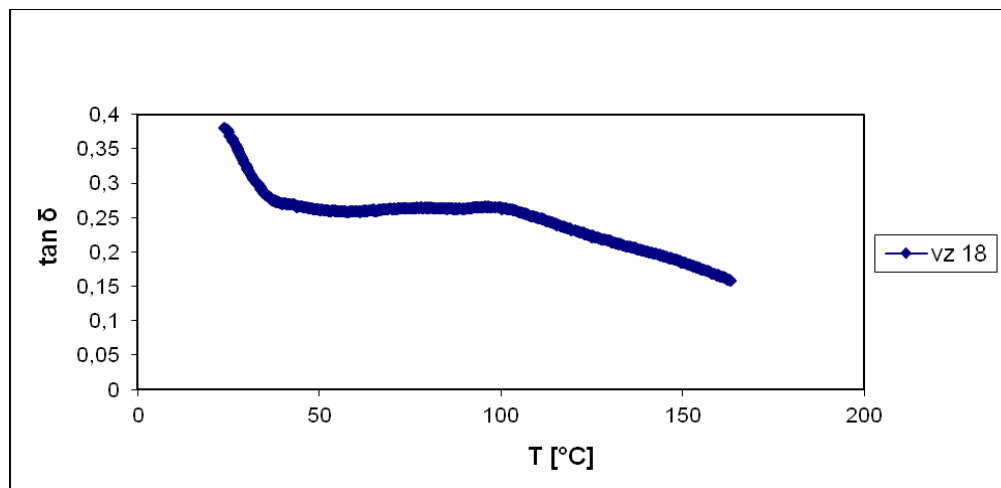
Graf 30 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 10 a č. 8

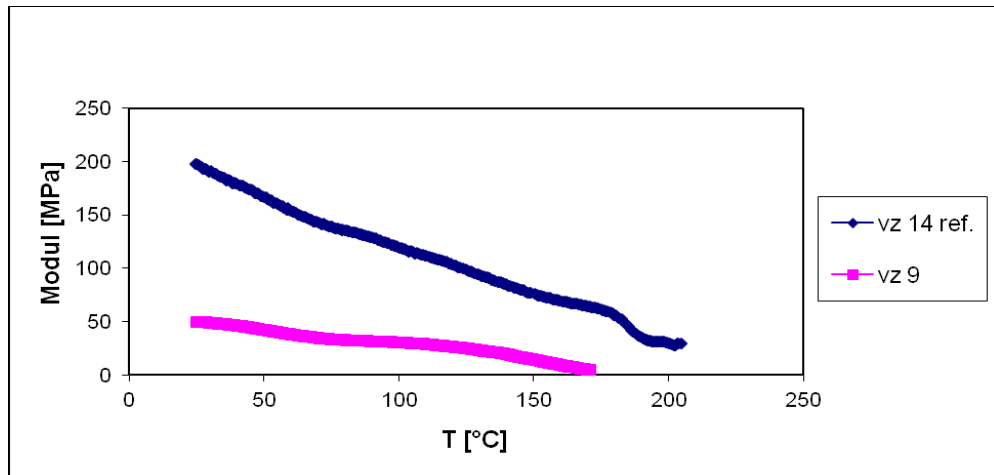
Graf 31 DMA: Závislost tan δ na teplotě pro vzorky č. 10 a č. 8

V Grafech 30 a 31 jsou znázorněny závislosti modulu na teplotě a ztrátového činitele na teplotě pro vzorky č. 10 (60PVAL/40DEG) a č. 8 (30PVAL/30Kolagen/40DEG). Při přidavku kolagenu se modul snížil a tan δ zvýšil. U vzorku č. 8 dochází k ukončení měření při teplotě 168,6 °C.

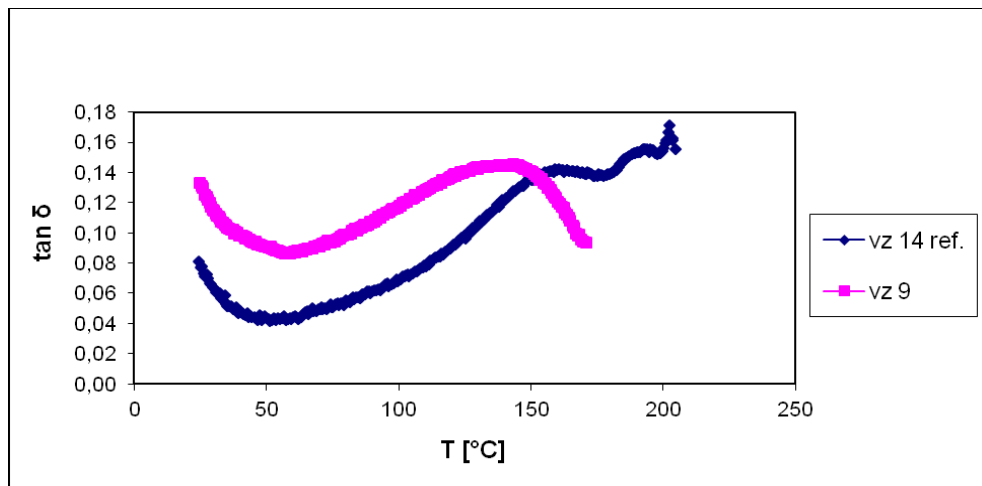


Graf 32 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorek č. 18

Graf 33 DMA: Závislost tan δ na teplotě pro vzorek č. 18



Graf 34 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 14 a č. 9

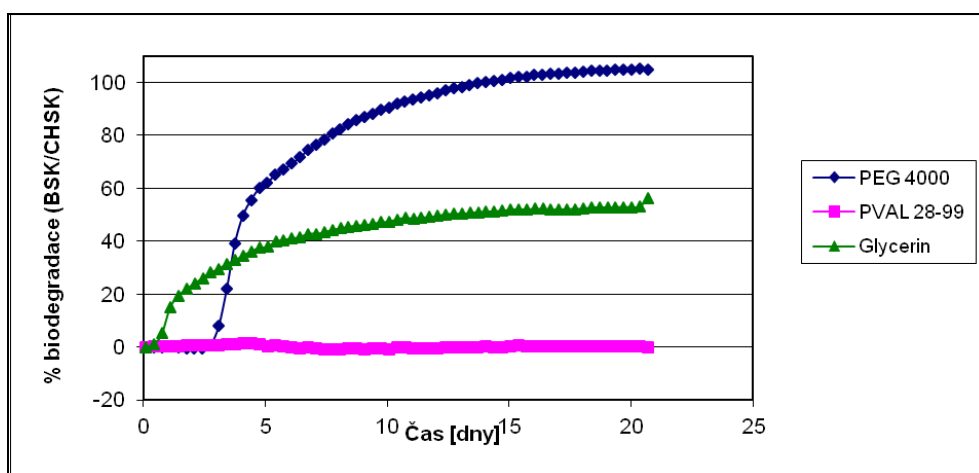
Graf 35 DMA: Závislost tan δ na teplotě pro vzorky č. 14 a č. 9

V Grafech 34 a 35 jsou znázorněny závislosti modulu na teplotě a ztrátového činitele na teplotě pro vzorky č. 14 (60PVAL/20Glycerin/20PEG) a č. 9 (30PVAL/30Kolagen/20Glycerin/20PEG). Při přidavku kolagenu se modul snížil a tan δ zvýšil. U vzorku č. 9 dochází k ukončení měření při teplotě 170,9 °C.

Závěrem lze shrnout, že přidavek kolagenu snižuje modul a zvyšuje tan δ .

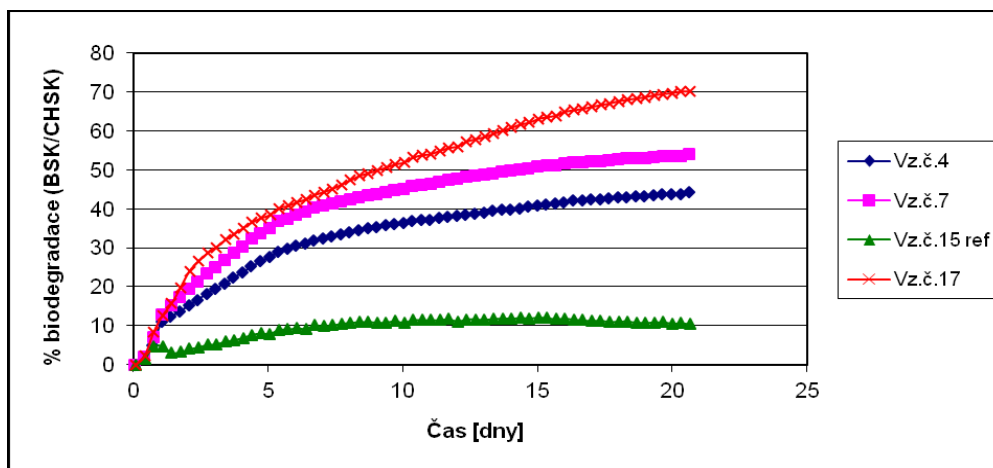
6.5 Test biodegradace

Z testů biodegradace jsem určila % biodegradace materiálů za dobu 21 dní. U PVAL 28-99 nedochází za danou dobu k biodegradaci. To může být způsobeno 99 % hydrolyzou PVAL. U PEG 4000 dochází k úplnému biologickému rozkladu. K biologickému rozkladu dochází se zpožděním 3 dny. U glycerinu dochází k 56,1 % biologického rozkladu. Graf 36 znázorňuje biodegradaci čistých složek.



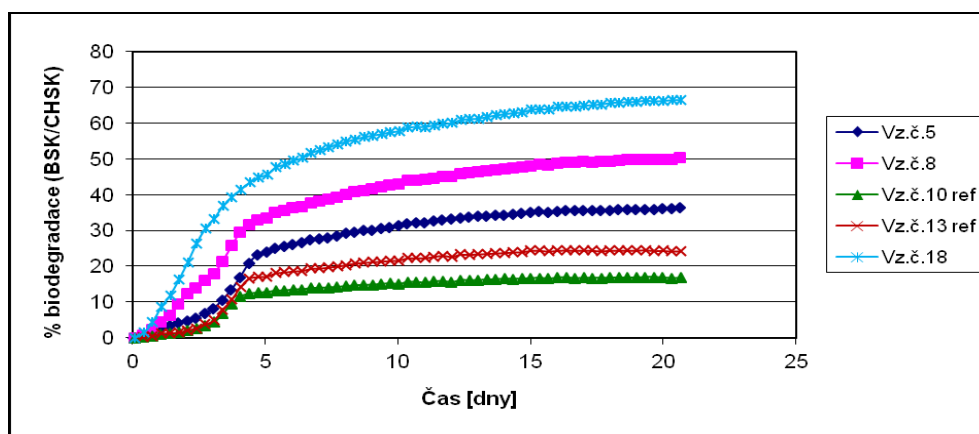
Graf 36 Biodegradace čistých složek

Biodegradace směsí se změkčovadlem glycerin je na Grafu 37. K nejvyššímu biologickému rozkladu (70,1 %) dochází u vzorku č. 17 (30PVAL/50Kolagen/Glycerin). Vzorek č. 4 (30PVAL/10Kolagen/60Glycerin) dosahuje 44,3 % biologického rozkladu. Vzorek č. 7 (30PVAL/30Kolagen/40Glycerin) dosahuje 54,1 % biologického rozkladu. Nejnižší biologický rozklad (10,4 %) vykazuje vzorek č. 15 (80PVAL/20Glycerin), který neobsahuje kolagen.



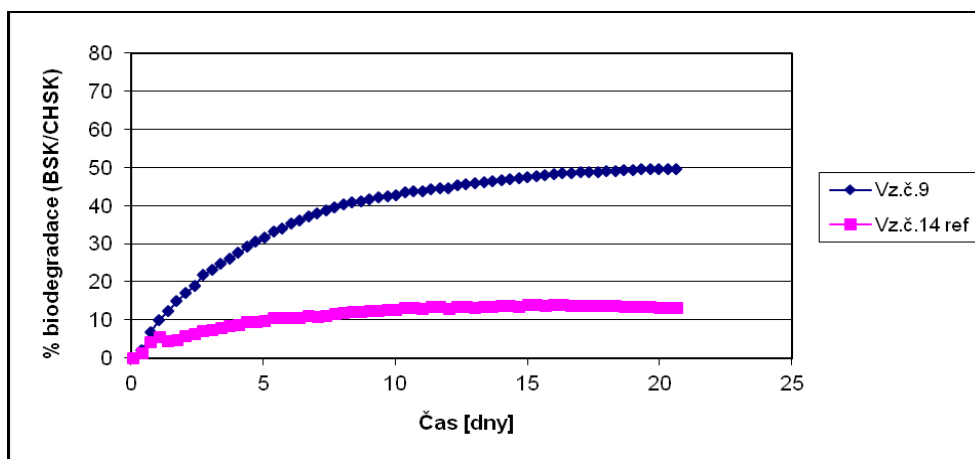
Graf 37 Biodegradace směsí se změkčovadlem glycerin

Biodegradace směsí se změkčovadlem DEG je na Grafu 38. K nejvyššímu biologickému rozkladu (66,4 %) dochází u vzorku č. 18 (30PVAL/50Kolagen/20DEG), který obsahuje 50 % kolagenu. Vzorek č. 8 (30PVAL/30Kolagen/40DEG) dosahuje 50,3 % biologického rozkladu. Vzorek č. 5 (30PVAL/10Kolagen/60DEG) dosahuje 36,3 % biologického rozkladu. Vzorek č. 13 (40PVAL/60DEG) dosahuje 24,3 % biologického rozkladu. Nejnižší biologický rozklad (16,7 %) vykazuje vzorek č. 10 (60PVAL/40DEG), který neobsahuje kolagen.



Graf 38 Biodegradace směsí se změkčovadlem DEG

Biodegradace směsí se směsí změkčovadel je na Grafu 39. Vzorek č. 9 (30PVAL/30Kolagen/20Glycerin/20PEG) dosahuje 49,6 % biologického rozkladu. Vzorek č. 14 (60PVAL/20Glycerin/20PEG) dosahuje 13,0 % biologického rozkladu.



Graf 39 Biodegradace vzorků č. 9 a č. 14 se směsí změkčovadel

Závěrem můžeme říci, že se zvyšujícím se obsahem kolagenu dochází ke zvýšení % biologického rozkladu. Vyšší hodnoty biodegradability vykázaly směsi se změkčovadlem glycerin. Např. vzorky s obsahem kolagenu 30 % dochází u vzorku č. 7 (30PVAL/30Kolagen/40Glycerin) k 54,1 % biologického rozkladu, u vzorku č. 8 (30PVAL/30Kolagen/40DEG) k 50,3 % biologického rozkladu a u vzorku č. 9 (30PVAL/30Kolagen/20Glycerin/20PEG) k 49,6 % biologického rozkladu.

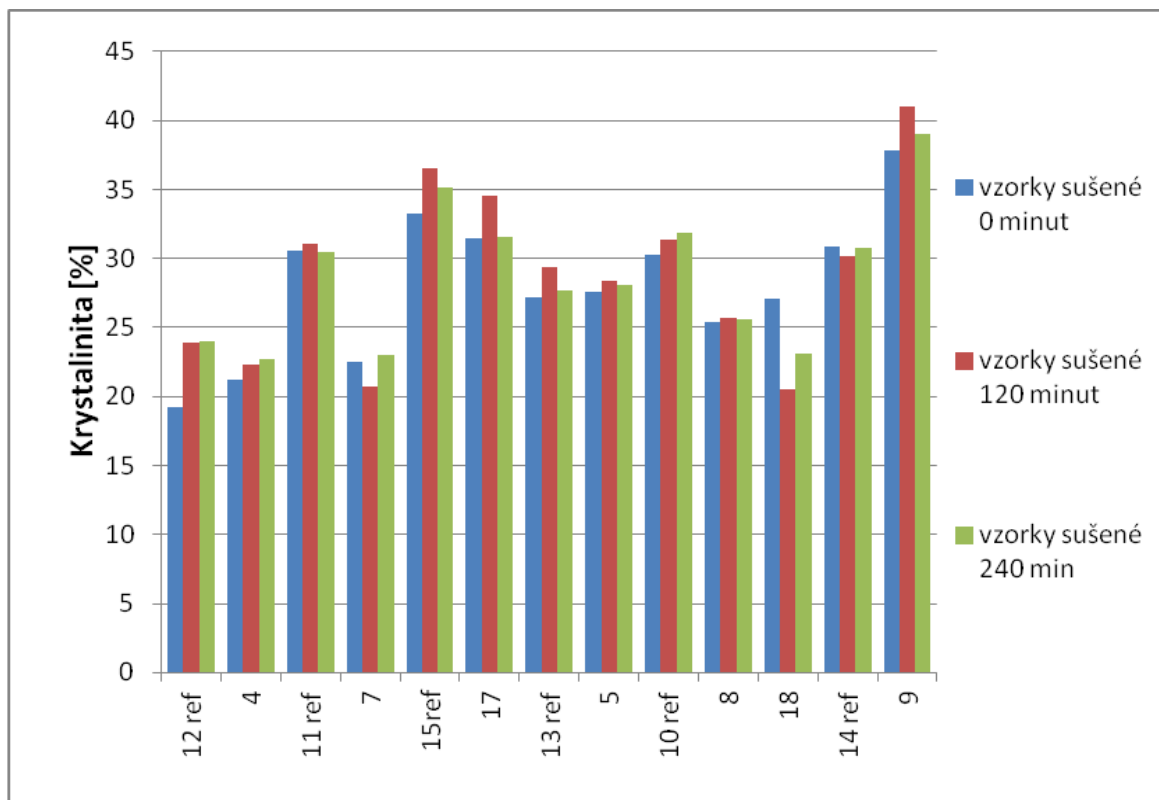
6.6 RTG analýza

Pro výpočet krystalické fáze byl zvolen rozsah úhlů $10 - 30^\circ$ (2θ). Z naměřených difrakčních křivek jsem určila % krystalické fáze. Záznamy difrakčních křivek jsou uvedeny v příloze PI. V Tab. 19 jsou uvedeny % krystalické fáze pro doby sušení 0, 30, 60, 120, 180 a 240 minut.

Tab. 19 Obsah krystalické fáze směsí

Doba sušení	0 min	30 min	60 min	120 min	180 min	240 min
Vzorek č.	Krystalinita [%]					
12 ref	19,19	21,67	23,60	23,95	25,55	23,99
4	21,26	21,45	24,12	22,28	22,77	22,67
11 ref	30,55	31,39	27,76	31,11	33,41	30,42
7	22,48	21,65	22,44	20,74	22,83	23,01
15 ref	33,24	33,86	36,14	36,54	36,97	35,12
17	31,43	30,95	34,55	34,56	32,14	31,60
13 ref	27,14	26,83	27,09	29,35	30,37	27,68
5	27,61	26,72	25,18	28,34	29,18	28,12
10 ref	30,22	31,39	30,22	31,38	30,38	31,83
8	25,38	22,91	24,80	25,70	23,09	25,58
18	27,10	24,30	22,68	20,57	23,06	23,06
14 ref	30,88	28,99	29,54	30,15	29,61	30,74
9	37,86	36,45	36,77	41,00	39,88	39,01

Obsah krystalické fáze se pohybuje v rozmezí 19 – 41 %. Ve směsích s vyšším obsahem glycerinu obsah krystalické fáze klesá. Obsah 10 % hydrolyzátu kolagenu ve směsi nemá výrazný vliv na obsah krystalické fáze. Obsah 30 % hydrolyzátu kolagenu ve směsi nejvíce snižuje obsah krystalické fáze. Obsah 50 % hydrolyzátu kolagenu ve směsi snižuje obsah krystalické fáze pouze o 3 %. Sušení vzorků před měřením vykazují rozdíly v obsahu krystalické fáze do 7 %. Nejmenší vliv sušení vzorků před měřením vykazují vzorky č. 14 (60PVAL/20Glycerin/20PEG) a č. 10 (60PVAL/40DEG). Graf 40 znázorňuje obsah krystalické fáze vzorků pro doby sušení 0, 120 a 240 minut.



Graf 40 Obsah krystalické fáze směsi pro doby sušení 0, 120 a 240 minut

6.7 Hustota a obsah vlhkosti

Naměřené hodnoty hustoty zachycuje Tab. 20. Jak je vidět, hustota se pohybuje v rozmezí $1,2512 - 1,4113 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Při použití změkčovadla glycerinu se s přidavkem kolagenu hustota snižuje. U směsí změkčovadel se s přidavkem kolagenu hustota zvýšila. U vzorku č. 5 (30PVAL/10Kolagen/60DEG) a ref. vzorku č. 13 (40PVAL/60DEG) se s přidavkem kolagenu hustota zvýšila, zatímco u vzorku č. 8 (30PVAL/30Kolagen/40DEG) a ref. vzorku č. 10 (60PVAL/40DEG) se s přidavkem kolagenu hustota snížila.

Tab. 20 Naměřené hustoty vzorků

Číslo vzorku	m_{SA} [g]	ρ_{ST} [g.cm ⁻³]
	m_{SIL} [g]	
4.	0,12650	1,2860
	0,03925	
5.	0,12766	1,3231
	0,04208	
7.	0,41694	1,2856
	0,12927	
8.	0,02086	1,3625
	0,00728	
9.	0,04809	1,3809
	0,01720	
10.	0,01362	1,4113
	0,00506	
11.	0,06651	1,3933
	0,02417	
12.	0,05243	1,3562
	0,01814	
13.	0,01900	1,2512
	0,00553	
14.	0,03340	1,3333
	0,01118	
15.	0,10640	1,3861
	0,03831	
16.	0,01698	1,4182
	0,00636	
17.	0,16075	1,3673
	0,05647	
18.	0,03779	1,2867
	0,01174	

Obsah sušiny je v rozmezí 90,70 – 98,80 %. Obsah vlhkosti je v rozmezí 9,30 – 1,20 %. Nejnižší obsah vlhkosti má vzorek č. 15 (80PVAL/20Glycerin) a nejvyšší obsah vlhkosti má vzorek č. 5 (30PVAL/10Kolagen/60DEG). U změkčovadla DEG i u glycerinu se zvyšujícím se přídatkem kolagenu obsah vlhkosti klesá. Vyšší obsah vlhkosti vykazují směsi se změkčovadlem DEG.

Tab. 21 Obsah sušiny a obsah vlhkosti vzorků

Číslo vzorku	Čas měření [min]	Hmotnost vzorku [g]	Obsah sušiny [%]	Obsah vlhkosti [%]
4.	0	0,0081	92,59	7,41
	15	0,0079		
	30	0,0075		
	45	0,0075		
	60	0,0075		
5.	0	0,0086	90,70	9,30
	15	0,0078		
	30	0,0078		
	45	0,0078		
	60	0,0078		
7.	0	0,0090	94,44	5,56
	15	0,0087		
	30	0,0086		
	45	0,0085		
	60	0,0085		
8.	0	0,0090	93,33	6,67
	15	0,0084		
	30	0,0084		
	45	0,0084		
	60	0,0084		
9.	0	0,0093	93,55	6,45
	15	0,0088		
	30	0,0087		
	45	0,0087		
	60	0,0087		
10.	0	0,0095	91,58	8,42
	15	0,0089		
	30	0,0087		
	45	0,0087		
	60	0,0087		
11.	0	0,0088	95,45	4,55
	15	0,0084		
	30	0,0084		
	45	0,0084		
	60	0,0084		
12.	0	0,0093	95,70	4,30
	15	0,0089		
	30	0,0089		
	45	0,0089		
	60	0,0089		
13.	0	0,0088	93,18	6,82
	15	0,0082		
	30	0,0082		
	45	0,0082		
	60	0,0082		
14.	0	0,0082	96,34	3,66
	15	0,0079		
	30	0,0079		

	45	0,0079		
	60	0,0079		
15.	0	0,0083	98,80	1,20
	15	0,0082		
	30	0,0082		
	45	0,0082		
	60	0,0082		
17.	0	0,0078	98,72	1,28
	15	0,0077		
	30	0,0077		
	45	0,0077		
	60	0,0077		
18.	0	0,0079	94,94	5,06
	15	0,0076		
	30	0,0075		
	45	0,0075		
	60	0,0075		

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá charakterizací biodegradabilního materiálu na bázi PVAL/kolagen. V teoretické části je stručně popsán vývoj trhu biodegradovatelných polymerů, výrobci a jejich možné aplikace. Největší výhodou biodegradovatelných polymerů je jejich rozklad ve vhodném prostředí za přijatelnou dobu. Další výhodou je možnost vyrábět tyto polymery z obnovitelných zdrojů. Výrobky z biodegradabilních polymerů nacházejí stále širší uplatnění. Používají se především v oblasti s krátkou dobou použitelnosti, jako jsou kompostovatelné tašky, jednorázové nádoby, dětské pleny a další.

Experimentální část byla zaměřena na charakterizaci směsí z hlediska mechanických vlastností, tepelných vlastností a biodegradace. Pro doplnění údajů o směsích byla stanovena hustota a obsah vlhkosti. Vzorky byly vylisovány při teplotě 200 °C po dobu 2 minut a následně ochlazeny v chladícím lisu. Z měření mechanických vlastností jsme zjistily, že přídavek hydrolyzátu kolagenu snižuje napětí při přetržení, tažnost, pevnost v tahu i E modul. Z naměřených křivek DSC je patrné, že přídavek hydrolyzátu kolagenu snižuje teplotu tání i teplotu krystalizace. Pouze u vzorku č. 7 dochází ke zvýšení teploty krystalizace. Také vyšší obsah změkčovadla snižuje teplotu tání. Z měření TGA je patrné, že největší tepelnou odolnost vykazuje směs změkčovadel glycerin + PEG 4000, nejmenší tepelnou odolnost vykazují směsi se změkčovadlem DEG. Odlišné teploty rozkladu složek směsi mohou být způsobeny interakcemi mezi složkami směsi. Se zvyšujícím se obsahem kolagenu se zvyšuje množství popela. Z měření DMA jsme zjistily, že přídavek hydrolyzátu kolagenu snižuje modul a zvyšuje $\tan \delta$. Z testu biodegradace je patrné, že se zvyšujícím se obsahem kolagenu dochází ke zvýšení % biologického rozkladu. Vyšší hodnoty biodegradability vykázaly směsi se změkčovadlem glycerin. Obsah krystalické fáze se pohybuje v rozmezí 19 – 41 %. Ve směsích s vyšším obsahem glycerinu obsah krystalické fáze klesá. Obsah 10 % hydrolyzátu kolagenu ve směsi nemá výrazný vliv na obsah krystalické fáze. Obsah 30 % hydrolyzátu kolagenu ve směsi nejvíce snižuje obsah krystalické fáze. Obsah 50 % hydrolyzátu kolagenu ve směsi snižuje obsah krystalické fáze pouze o 3 %. Sušení vzorků před měřením vykazují rozdíly v obsahu krystalické fáze do 7 %. Hustota připravených vzorků se pohybuje v rozmezí 1,2512 – 1,4113 g.cm⁻³. Obsah sušiny je v rozmezí 90,70 – 98,80 % a obsah vlhkosti je v rozmezí 9,30 – 1,20 %.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KROISOVÁ, D.: Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky, Technická univerzita v Liberci, 2009, 1. vydání, ISBN 978-80-7372-468-9
- [2] SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M.: Biodegradable polymers for food packaging: a review. *Trends in Food Science&Technology* 19, 2008, p. 634 – 643
- [3] Plasty vyráběné z rostlin, nikoli z ropy, [cit. 2013-4-10], dostupný z: <http://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/plasty-vyabene-z-rostlin-nikoli-z-ropy>
- [4] BOHLMANN, G. M.: General Characteristics, Processability, Industrial Applications and Market Evolution of Biodegradable Polymers, in *Handbook of Biodegradable polymers*, Smithers Rapra Technology, 2005, p. 183-217, ISBN 978-85957-389-1
- [5] Perspektivy biodegradabilních plastů, [cit. 2013-4-26], dostupný z: www.odpady.ihned.cz
- [6] VÖRÖS, F.: Bioplasty a odpady. 7. ročník česko-slovenského symposia ODPADOVÉ FÓRUM 2012
- [7] OBRUČA, S.: Kdo vyrábí obaly budoucnosti?, [cit. 2013-4-26], dostupný z: <http://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/kdo-vyrabi-obaly-budoucnosti>
- [8] HBABio – velkoobchod s kompostovatelnými pomůckami, [cit. 2013-4-27], dostupný z: www.hbabio.cz
- [9] Bioplasty! Ano či ne?, [cit. 2013-4-28], dostupný z: <http://www.inovace.cz/novinky/551-bioplasty-ano-ci-ne>
- [10] Bioplasty jsou stále se rozvíjející skupina obalových materiálů, [cit. 2013-5-18], dostupný z: www.enviweb.cz/clanek/odpady/67734/bioplasty-jsou-stale-se-rozvijejici-skupina-obalovych-materialu
- [11] WEI, X. W.; GUO, G.; GONG, C. Y.; GOU, M. L.; QIAN, Z. Y.: Biodegradable Polymers : Research and Applications, in *Handbook of Applied Biopolymer Technology – Synthesis, Degradation and Applications*. Royal Society of Chemistry, 2011, p. 365-387, ISBN 978-1-84973-151-5

- [12] NAIR, R. S.; LAURENCIN, C. T.: Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 32, 2007, p. 762-798
- [13] Biodegradovatelné polymery, [cit. 2013-4-24], dostupný z: www.kmt.tul.cz
- [14] Internetový obchod KIKKO, [cit. 2013-4-28], dostupný z: www.kikko.cz
- [15] PATACHIA-BODONEA, S.: Blends Based on Poly(Vinyl Alcohol) and the Products Based on This Polymer, in *Handbook of Polymer Blends and Composites Volume 1 – 4*, Smithers Rapra Technology, 2002, p. 285-364, ISBN 978-1-85957-309-6
- [16] DEMERLIS, C. C.; SCHONEKER, D. R.: Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology* 41, 2003, p. 319-326
- [17] CHIELLINI, E.; CORTI, A.; D'ANTONE, S.; SOLARO, R.: Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials. *Prog. Polym. Sci.* 28, 2003, p. 963-1014
- [18] Mowiol – Polyvinyl Alcohol, Clariant GmbH, [cit. 2013-3-24], dostupný z: www.2.cbm.uam.es/confocal/Manuales/mowiol.pdf
- [19] Thermoplastic Poly(Vinyl Alcohol) (PVOH), [cit. 2013-3-31], dostupný z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=266>
- [20] ZÁMORSKÝ, Z.: *Nauka o polymerech II. Vysoké učení technické v Brně*, 1.vydání, 1980
- [21] FINK, J. K.: Poly(vinyl alcohol), in *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, Volume 2 - Water Soluble Polymers*. John Wiley & Sons, 2011, p. 39-68, ISBN 978-1-118-06275-3
- [22] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J.: *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. vydání, Sobotáles, Praha 2000, ISBN 80-85920-72-7
- [23] MENDIETA-TABOADA, O.; et al.: Thermomechanical properties of biodegradable films based on blends of gelatin and poly(vinyl alcohol). *Food Hydrocolloids* 22, 2008, p. 1485-1492
- [24] MOŽÍŠOVÁ, A.: *Studium možnosti zpracování biodegradabilního materiálu na bázi kolagenu*. [bakalářská práce], FT UTB 2010

- [25] MOKREJŠ, P.; LANGMAIER, F.: Aplikace přírodních polymerů. 1. vydání, Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008, ISBN 978-80-7318-674-6
- [26] MOKREJŠ, P.: Technologie přírodních polymerů. Cyklus přednášek stejnojmenného předmětu, Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, zimní semestr 2010-2011, Zlín
- [27] ŠEVČÍK, L.: Příprava směsí přírodních a syntetických polymerů a vliv přípravy na fyzikální vlastnosti. [diplomová práce], FT UTB 2006
- [28] Bezpečnostní list Geprocol, [cit. 2013-5-19], dostupný z: <http://stospol.webnode.cz/products/bezpecnostni-list/>
- [29] Hydrolyzát kolagenu, [cit. 2013-5-19], dostupný z: www.4fitness.cz/suroviny/kolagen-hydrolyzovany-100-hydrolyzat-kolagenu-gelita-p-113/
- [30] HOFFMANN, J.; ŘEZNÍČKOVÁ, I.; KOZÁKOVÁ, J.; RŮŽIČKA, J.; ALEXY, P.; BAKOŠ, D.; PRECNEROVÁ, L.: Assessing biodegradability of plastics based on poly(vinyl alcohol) and protein wastes. *Polymer Degradation and Stability* 79, 2003, p. 511-519
- [31] MOKREJŠ, P.; JANÁČOVÁ, D.; et al.: The Influence of Thermal crosslinking on Solubility of Films prepared from Collagen Hydrolysate, *The Journal of The American Leather chemists Association*, 2008, Vol. 103
- [32] CRKOŇOVÁ, G.; ALEXY, P.; BAKOŠ, D.; KOLOMAZNÍK, K.; ŠIMKOVÁ, B.; PRECNEROVÁ, L.: Blends of Polyvinylalcohol with Collagen Hydrolysate : Properties of Water-Soluble Blown Films, *Macromol. Symp.* 170, 2001, p. 51-59
- [33] ALEXY, P.; BAKOŠ, D.; CRKOŇOVÁ, G.; KOLOMAZNÍK, K.; KRŠIAK, M.: Blends of Polyvinylalcohol with Collagen Hydrolysate : Thermal Degradation and Processing Properties. *Macromol. Symp.* 170, 2001, 41-49
- [34] ALEXY, P.; BAKOŠ, D.; HYNZELOVÁ, S.; KUKOLÍKOVÁ, L.; KUPEC, J.; CHARVÁTOVÁ, K.; CHIellini, E.; CINELLI, P.: Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends : I. Experimental design optimization and biodegradation behaviour. *Polymer Testing* 22, 2003, p. 801-809

- [35] ALEXY, P.; BAKOŠ, D.; CRKOŇOVÁ, G.; KRAMÁROVÁ, Z.; HOFFMANN, J.; JULINOVÁ, M.; CHIellini, E.; CINELLI, P.: Poly(vinyl alcohol)-collagen hydrolysate thermoplastic blends : II. Water penetration and biodegradability of melt extruded films. *Polymer Testing* 22, 2003, p. 811-818
- [36] LEŠINSKÝ, D.; FRITZ, J.; BRAUN, R.: Biological degradation of PVA/CH blends in terrestrial and aquatic conditions, *Bioresource Technology* 96, 2005, p. 197-201
- [37] BERNAL, A.; BALKOVÁ, R.; KUŘITKA, I.; SÁHA, P.: Preparation and characterisation of a new double-sided bio-artificial material prepared by casting of poly(vinyl alcohol) on collagen. *Polym. Bull* 70, 2013, p. 431-453
- [38] ŠVORČÍK, V.: Polymery „stručně“. [cit. 2013-4-20], dostupný z: www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf
- [39] PAVLÍNEK, V.: Kontrolní a zkušební metody. Cyklus přednášek stejnojmenného předmětu, Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, letní semestr 2010-2011, Zlín
- [40] KLOUŽKOVÁ, A.; ZEMENOVÁ, P.; KLOUŽEK, J.; PABST, W.: Termická analýza, studijní materiály VŠCHT Praha 2012
- [41] ŠTARHA, P.; TRÁVNÍČEK, Z.: Termická analýza. Katedra anorganické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 2011, [cit. 2013-4-24], dostupný z : http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [42] VANÍČEK, J.: Metody termické analýzy. Katedra textilních materiálů, TF, TÚ Liberec, [cit. 2013-4-25], dostupný z: www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf
- [43] VONDRÁČEK, P.; A KOL.: Metody studia a charakterizace struktury polymerů. 1. vydání, VŠCHT Praha, 1988
- [44] ŠLEJŠKA, A.: Testování biodegradability. [cit. 2013-4-25], dostupný z: http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr_test.html

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVAL, PVA	Poly(vinyl alkohol)
E-Hykol	Obchodní název hydrolyzátu kolagenu
CH	Hydrolyzát kolagenu
PHBV	Polyhydroxybutyrát-valerát
PLA	Kyselina polymléčná
PHB	Polyhydroxybutyrát
PHV	Polyhydroxyvalerát
PBT	Polybutyltereftalát
PET	Polyethyltereftalát
PHA	Polyhydroxyalkanoát
EPS	Zpěňovatelný polystyren
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DMA	Dynamická mechanická analýza
TGA	Termogravimetrická analýza
RTG analýza	Rentgenografická analýza
PEG 4000	Polyetylenglykol
DEG	Dietylenglykol
GL	Glycerin
T_m	Teplota tání [°C]
T_g	Teplota skelného přechodu [°C]
T_c	Teplota krystalizace [°C]
ppm	Výraz pro jednu miliontinu (celku)
AMK	Aminokyseliny
BSK	Biochemická spotřeba kyslíku

CHSK _{Cr}	Chemická spotřeba kyslíku
(NH ₄) ₂ SO ₄	Síran amonný
ZnSO ₄	Síran zinečnatý
Na ₂ SO ₄	Síran sodný
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
HCl	Kyselina chlorovodíková
H ₃ PO ₄	Kyselina fosforečná
NaOH	Hydroxid sodný
KOH	Hydroxid draselný
Ba(OH) ₂	Hydroxid barnatý
ρ _{IL}	Hustota imerzní kapaliny (etanol) [g.cm ⁻³]
ρ _{ST}	Hustota vzorku [g.cm ⁻³]
m _{IL}	Hmotnost pyknometru s imerzní kapalinou [g]
m _w	Hmotnost pyknometru s vodou [g]
ρ _{wt}	Hustota vody [g.cm ⁻³]
m _{SA}	Hmotnost vzorku na vzduchu [g]
m _{SIL}	Hmotnost vzorku v imerzní kapalině [g]
m ₂	Hmotnost vzorku po sušení [g]
m ₁	Hmotnost vzorku před sušením [g]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Využití polymerních materiálů v jednotlivých průmyslových oblastech [1].....	13
Obr. 2 Vývoj světové produkce bioplastů podle regionů v roce 2010 a očekávaná produkce v roce 2015 [6].....	15
Obr. 3 Světové výrobní kapacity biopolymerů v roce 2011 a jejich podíly v tunách a v procentech na celkovém množství [6].....	16
Obr. 4 Kompostovatelné obaly [8].....	17
Obr. 5 Fólie Ecoflex [9].....	18
Obr. 6 Lahve vyrobené z PLA [10].....	19
Obr. 7 Cereálie balené v biodegradabilním obalu [9].....	19
Obr. 8 Šrouby a různé destičky z biodegradovatelných polymerů používané v lékařství [13].....	20
Obr. 9 Dětská hračka KIKKO®ECO [14].....	21
Obr. 10 Dětská plenka KIKKO ECO [14].....	21
Obr. 11 Struktura PVAL.....	23
Obr. 12 Mechanismus výroby polyvinylacetátu [16].....	23
Obr. 13 Mechanismus výroby PVAL [16].....	23
Obr. 14 Vliv molekulové hmotnosti a hydrolýzy na vlastnosti PVAL [19].....	25
Obr. 15 DMA směsí PVAL/želatina.....	27
Obr. 16 Hydrolyzát kolagenu [29].....	29
Obr. 17 TG křivky pro čistý PVA, CH a směs (PVA/CH = 80/20).....	32
Obr. 18 Testování biodegradability.....	37

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Velké evropské firmy zabývající se výrobou bioplastů [7]	16
Tab. 2 Světová produkce PVAL	24
Tab. 3 Vlastnosti PVAL - Mowiol 28-99	41
Tab. 4 Vlastnosti PEG 4000	41
Tab. 5 Vlastnosti E-Hykolu – připraveno na UTB FT ve Zlíně,.....	41
Tab. 6 Vlastnosti dietylglykolu	41
Tab. 7 Vlastnosti glycerinu	42
Tab. 8 Složení vzorků	43
Tab. 9 Rozpis testu biodegradace	46
Tab. 10 Naměřené hodnoty pevnosti v tahu a standardní odchylky	49
Tab. 11 Naměřené hodnoty napětí při přetržení a standardní odchylky	50
Tab. 12 Naměřené hodnoty tažnosti a standardní odchylky	51
Tab. 13 Naměřené hodnoty E modulu a standardní odchylky	52
Tab. 14 DSC: Charakteristické teploty čistých materiálů	53
Tab. 15 DSC: Charakteristické teploty směsí	54
Tab. 16 TGA: Naměřené hodnoty pro čisté materiály	59
Tab. 17 Naměřené hodnoty pro směsi PVAL	60
Tab. 18 DMA: modul při teplotě 25, 50, 75, 100 a 125 °C	68
Tab. 19 Obsah krystalické fáze směsí	79
Tab. 20 Naměřené hustoty vzorků	81
Tab. 21 Obsah sušiny a obsah vlhkosti vzorků	82

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Závislost pevnosti v tahu na složení směsi.....	50
Graf 2 Závislost napětí při přetržení na složení směsi.....	51
Graf 3 Závislost tažnosti na složení směsi.....	52
Graf 4 Závislost maximálního modulu na složení směsi.....	53
Graf 5 DSC křivky ohřevu čistých materiálů.....	54
Graf 6 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 12 a č. 4.....	55
Graf 7 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 11 a č. 7.....	55
Graf 8 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 15 a č. 17.....	56
Graf 9 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 13 a č. 5.....	57
Graf 10 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 10 a č. 8.....	57
Graf 11 DSC křivka ohřevu pro vzorek č. 18.....	58
Graf 12 DSC křivky ohřevu pro vzorky č. 14 a č. 9.....	58
Graf 13 TG křivky pro čisté materiály.....	60
Graf 14 TG křivky pro vzorky č. 4 a č. 12.....	61
Graf 15 TG křivky pro vzorky č. 5 a č. 13.....	62
Graf 16 TG křivky pro vzorky č. 7 a č. 11.....	63
Graf 17 TG křivky pro vzorky č. 8 a č. 10.....	64
Graf 18 TG křivky pro vzorky č. 9 a č. 14.....	65
Graf 19 TG křivky pro vzorky č. 17 a č. 15.....	66
Graf 20 TG křivka pro vzorek č. 18.....	67
Graf 21 Závislost modul na složení směsi pro teploty 25, 50 a 100 °C.....	68
Graf 22 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 12 a č. 4.....	69
Graf 23 DMA: Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro vzorky č. 12 a č. 4.....	69
Graf 24 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 11 a č. 7.....	70
Graf 25 DMA: Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro vzorky č. 11 a č. 7.....	70
Graf 26 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 15 a č. 17.....	71
Graf 27 DMA: Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro vzorky č. 15 a č. 17.....	71
Graf 28 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 13 a č. 5.....	72
Graf 29 DMA: Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro vzorky č. 13 a č. 5.....	72
Graf 30 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 10 a č. 8.....	73
Graf 31 DMA: Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro vzorky č. 10 a č. 8.....	73

Graf 32 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorek č. 18	74
Graf 33 DMA: Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro vzorek č. 18.....	74
Graf 34 DMA: Závislost modulu na teplotě pro vzorky č. 14 a č. 9.....	75
Graf 35 DMA: Závislost $\tan \delta$ na teplotě pro vzorky č. 14 a č. 9	75
Graf 36 Biodegradace čistých složek	76
Graf 37 Biodegradace směsí se změkčovadlem glycerin.....	77
Graf 38 Biodegradace směsí se změkčovadlem DEG	77
Graf 39 Biodegradace vzorků č. 9 a č. 14 se směsí změkčovadel	78
Graf 40 Obsah krystalické fáze směsí pro doby sušení 0, 120 a 240 minut	80

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: DIFRAKČNÍ ZÁZNAMY SMĚSÍ

