

Posouzení biodegradability PLA filmů s aditivami upravujícími jejich senzitivitu k hydrolýze

Radim Holinka

Bakalářská práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

IPROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU

Jméno a příjmení:	Radim HOLINKA
Osobní číslo:	T10839
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Inženýrství ochrany životního prostředí
Forma studia:	prezenční
Téma práce:	Posouzení biodegradability PLA filmů s aditivou upravujícími jejich senzitivitu k hydrolyze

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši na dané téma.
2. Založte biodegradační kompostovací pokus.
3. Porovnejte a diskutujte rozdíly mezi jednotlivými vzorky.
4. Výsledky přehledně zpracujte do formy BP.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Články v odborných periodících dostupných v databázích WebOfScience, Scopus, případně dalších.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

10. února 2014


Termín odevzdání bakalářské práce:

23. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním 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 bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl jsem seznámen s tím, že na moji 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 – 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 bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem 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

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

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

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

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

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

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

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

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo 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

Bakalářská práce se věnuje provedení biodegradačního testu PLA fólií s aditivy BioAdimide100, BioAdimide500 upravujícími senzitivitu k hydrolýze ve směsích s nanoplnivými na bázi vrstevnatých jílových minerálů Cloisite Na⁺ a 10A, a jeho vyhodnocení. Z pokusu bylo pozorováno, že aditiva BioAdimide výrazně zvyšují rezistivitu vzorků k mineralizaci a výrazně se nemineralizují. Nejpomaleji se mineralizoval vzorek fólie PLA obsahující aditivum BioA500, mineralizace vykazovala 95. den hodnotu 3 %. Vzorek čisté PLA z pozorovaného souboru druhů fólií se rozkládal nejrychleji, jeho mineralizace byla 67 % v 95. dni. Nanoplniva Cloisite 10A a Cloisite Na⁺ napomáhala k výrazně rychlejší mineralizaci i přes přidaná aditiva BioA100 a BioA500 výrazně zpomalující mineralizaci.

Klíčová slova:

BioAdimide 100, Bioadimide 500, PLA fólie, aditiva, hydrolýza, biodegradace

ABSTRACT

This thesis is focused on the biodegradation experiment carried out with the PLA films with additives BioAdimide100 and BioAdimide500 reducing sensitivity to hydrolysis and the nanofiller compounds based on layered clay minerals Cloisite Na⁺ and 10A, and its results. It was observed that BioAdimide additives boosted the samples' resistivity to mineralisation in a significant way, and the material did not mineralise significantly. The PLA film containing the BioA500 additive showed the slowest pace of mineralization (3 % of mineralisation only on the 95th day). The fastest rate of mineralisation was observed with the pure PLA sample (67 % of mineralisation on the 95th day). The key contributors to faster mineralization process were the nanofillers Cloisite 10A and Cloisite Na⁺; despite of using BioA100 and BioA500 additives which caused the mineralisation to slow down.

Keywords:

BioAdimide100, BioAdimide500, PLA films, additives, hydrolysis, biodegradation

Tímto bych chtěl poděkovat Doc. Ing. Marku Koutnému Ph.D. za odborné vedení a cenné rady a připomínky při zpracování diplomové práce, které mi byly z jeho strany poskytnuty. Také děkuji Ing. Petru Stloukalovi za pomoc při odborné práci v laboratoři a celému kolektivu Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí za vytvoření velmi dobrých pracovních a studijních podmínek.

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

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....
Podpis studenta

OBSAH

ABSTRAKT	6
OBSAH	8
ÚVOD	10
I. TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PLASTY SE ZKRÁCENOU ŽIVOTNOSTÍ	12
1.1 PLA – kyselina polyléčná	13
1.1.1 Vlastnosti	14
1.1.2 Výroba.....	14
1.1.3 Aplikace.....	14
1.1.4 Biodegradace PLA	15
2 BIODEGRADACE	16
2.1 Základy procesu kompostování	16
2.2 Fáze procesu kompostování	17
2.3 Složení a parametry kompostu	18
2.4 Mikrobiologické složení kompostu	19
II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3 MATERIÁLY	21
3.1 Referenční materiál.....	21
3.2 Testovaný materiál.....	21
3.3 Aditiva BioAdimide™	22
3.3.1 Aditivum BioAdimide 100™	22
3.3.2 Aditivum BioAdimide 500™	22
3.3.3 Výroba výrobků s aditivou řady BioAdimide®	23
3.4 Plniva Cloisite®	23
4 ROZTOKY A VYBAVENÍ	24
4.1 Roztok stopových prvků	24
4.2 Minerální médium.....	24
4.3 Použité vybavení	25
5 CHARAKTERISTIKA REFERENČNÍHO A TESTOVANÉHO MATERIÁLU A SUBSTRÁTU	26
5.1 Použitý kompost.....	26
6 SLEDOVÁNÍ AEROBNÍ DEGRADACE VZORKŮ PLA S NANOPLNIVY	28
6.1 Bioreaktor	28
6.2 Příprava biometrických lahví	28
6.3 Měření CO ₂ a O ₂ metodou plynové chromatografie	29

6.3.1	Provzdušňování biometrických lahví	29
6.4	Zpracování naměřených dat	30
6.5	Hydrolýza	32
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	33
7.1	Vyhodnocení biodegradace vzorků fólií.....	33
7.2	Abiotická hydrolýza	38
7.3	Mikroskopie vzorků.....	43
	ZÁVĚR	45
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	47
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	50
	SEZNAM OBRÁZKŮ	51
	SEZNAM TABULEK.....	52
	SEZNAM PŘÍLOH	53

ÚVOD

Od pradávna člověk využíval různé materiály přírodního původu a vyráběl z nich předměty denní potřeby, které se v průběhu času a působením přírodních vlivů – počasí a podnebí – beze zbytku rozložily, aniž by představovaly jakoukoli hrozbu pro životní prostředí.

Později člověk začal pro svou práci i pro své pohodlí využívat také další materiály. V 60. letech 20. století začaly zpočátku plíživě zaplavovat svět plasty, které svým širokým uplatněním v mnohých oblastech denní spotřeby dokázaly přírodní materiály zastoupit. Plastické hmoty našly široké uplatnění v oděvním průmyslu, v potravinářství jako balící materiály na potraviny, v kosmetice, k výrobě plastových výrobků denní spotřeby, v automobilovém průmyslu a stavebnictví. S vývojem nových syntetických plastů se člověk příliš nezabýval případnými negativními dopady na environment spojené s nadměrným hromaděním odpadů z těchto plastů v přírodě.

Protože plasty, jejichž monomery lze získat v přírodě, lze využít pouze v úzké škále aplikací, začal člověk vyvíjet syntetické plasty bez ohledu na to, zdali jsou za příhodných podmínek v přírodě či na skládkách rozložitelné nebo nikoliv.

Rozklad syntetických plastů probíhá velmi nesnadno a zdlouhavě, často několik desetiletí až staletí. Při rozkladu vznikají monomery, které mohou mít až toxické vlastnosti jak pro člověka, tak i pro faunu a floru. Velké množství těchto materiálů se hromadí v přírodě, například v moři nebo vodních tocích a tělesech, také se stávají potravou vodních a suchozemských živočichů, pro které je mnohdy konzumace plastových částí rizikovou.

Člověk si uvědomil potřebu šetrněji odstraňovat použité plastové výrobky, zprvu k odstranění používal recyklaci opotřebovaných výrobků, jež dostaly nový tvar, a tím i využití. V současné době dochází k intenzivnímu vývoji a výzkumu nových biodegradabilních polymerních materiálů z obnovitelných zdrojů. Takové materiály se mohou, na rozdíl od konvenčních polymerů, jednoduše odstraňovat kompostováním - degradací mikroorganismy obsaženými v půdě. Vhodnými technologickými postupy a použitím snadno dostupných biodegradabilních polymerů upravených aditivou můžeme docílit takových vlastností plastů, které by byly využitelné v řadě aplikací denní potřeby a zároveň významně nezatěžovaly životní prostředí.

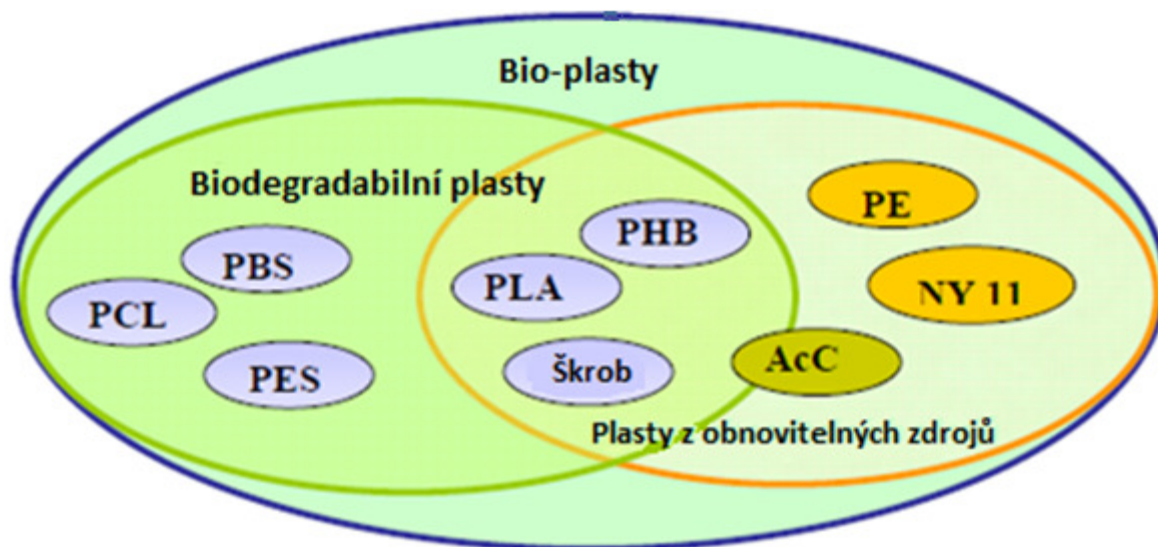
Předkládaná práce se věnuje biodegradaci PLA filmů s nanoplnivou v prostředí kompostu a jejich náchylnosti k hydrolýze a následné mineralizaci mikroorganismy.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 Plasty se zkrácenou životností

Plasty, neboli také polymery, jsou chemické makromolekuly skládající se z různých (heteropolymery) nebo stejných (homopolymery) merů (pravidelně se opakujících úseků molekuly polymeru). Polymery tvoří dlouhé řetězce s $M_w > 1000 \text{ g.mol}^{-1}$. Polymery je možno rozdělit také z hlediska primárních surovin potřebných k jejich výrobě na plasty syntetické, jejichž monomery jsou získávány z fosilních zdrojů - poly- ϵ -kaprolaktam (PCL), polybutylensukcinát (PBS), polyester (PES), a na plasty přírodní (biopolymery), jejichž monomery jsou získány z obnovitelných zdrojů (PLA – kyselina polyléčná, PHB - polyhydroxymáselná kyselina a termoplastický škrob). Navzdory faktu, že polyethylen (PE) a Nylon 11 (NY11) mohou být vyrobeny z biomasy nebo obnovitelných zdrojů, jsou nebiodegradovatelné. Acetylcelulóza (AcC) je buď biodegradovatelná, nebo nebiodegradovatelná. To záleží na stupni acetylce; acetylcelulóza s nízkým stupněm acetylce může být rozložena, s vysokým stupněm acetylce je nerozložitelná. [1] Jejich klasifikace je znázorněna na obr. 1.

Obr. 1: Zařazení biodegradabilních plastů v rámci bioplastů [2]

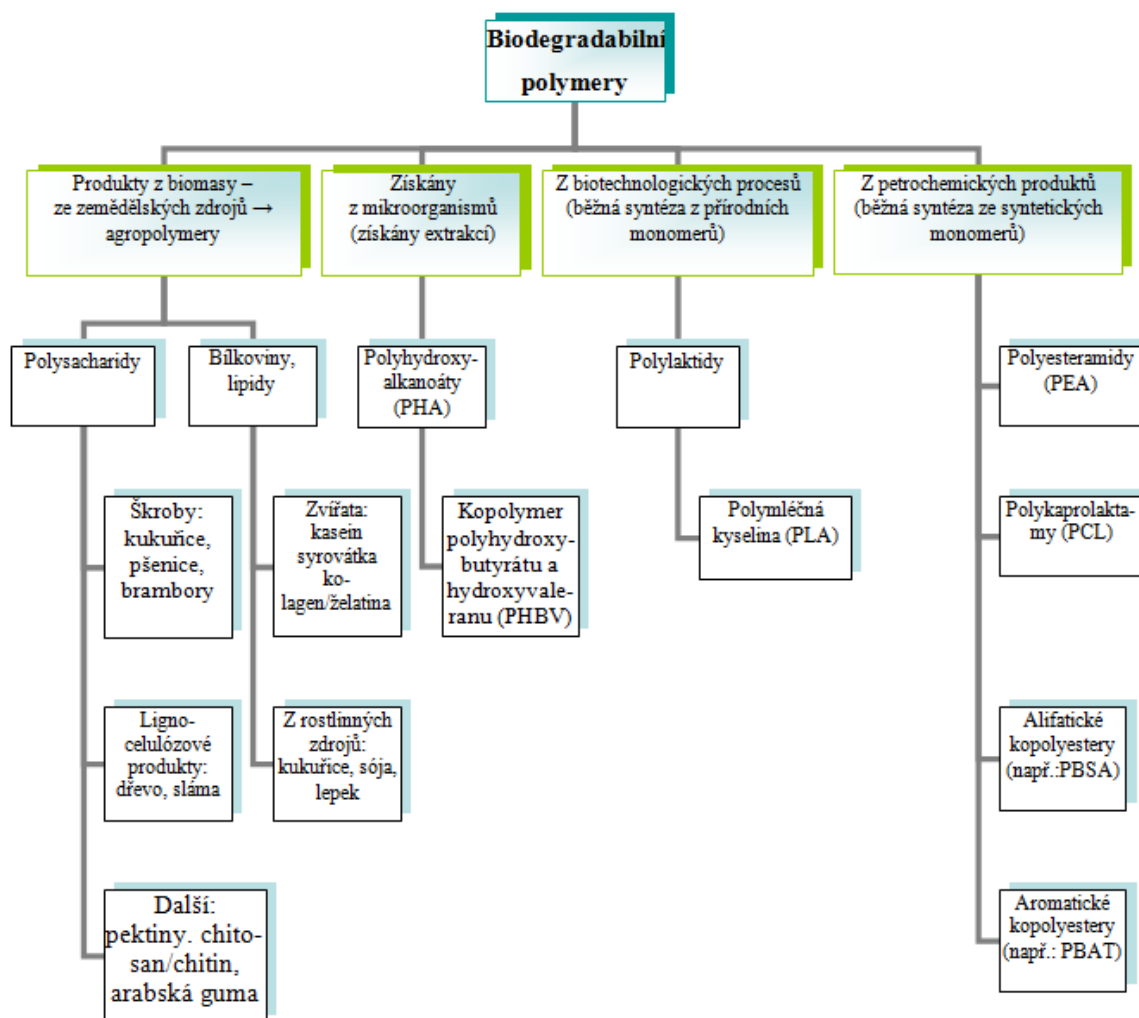


Při výrobě biodegradabilních folií a plastů je třeba nalézt pro finální výrobky širší uplatnění na trhu, vyrobené plasty musejí být lehce zpracovatelné a mít vlastnosti srovnatelné s vlastnostmi výrobků z již běžně rozšířených druhů plastů, především však musejí mít konkurenceschopnou cenu a rozsáhlou a zajištěnou distribuční síť. [2]

Při použití biodegradabilních polymerů je kladen důraz výrobky účelné, mechanicky a chemicky odolné danému prostředí, jednoduše a levně zpracovatelné a rozložitelné v určitém časovém úseku v půdním prostředí. Při rozkladu se dbá na to, aby nezanechaly

v environmentu nebezpečná rezidua, která by mohla způsobit vážnější změny mikroflóry a mikrofauny. Půdní mikroorganismy přemění polymer na jednoduché anorganické molekuly – CO₂, organické zbytky jako je biomasa a uhlíkaté sloučeniny. [2]

Obr. 2: Širší klasifikace biodegradabilních polymerů [3]



1.1 PLA – kyselina polymléčná

PLA je řazena mezi polymery polyesterového typu, jejímž monomerem je kyselina mléčná. Kyselina mléčná se získává z obnovitelných zdrojů fermentačními procesy, může být vyráběna synteticky také chemickou syntézou [3]. Fermentačními procesy rozumíme přeměnu sacharidů na kyselinu mléčnou působením mikroorganismů za anaerobních podmínek – bez přístupu vzduchu.

1.1.1 Vlastnosti

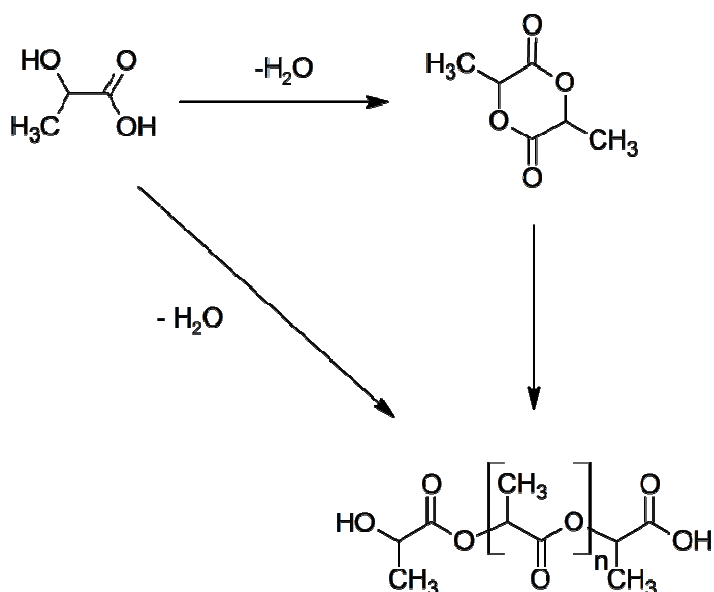
Teplota tání PLA je 150-160 °C. Teplota skelného přechodu se pohybuje od 45 do 65 °C. Pevnost v tahu je 53 MPa, pevnost je 10-100 MPa. Hustota je 1,21-1,43 g/cm³. [6]

1.1.2 Výroba

Jako výchozí surovina je volen takový zdroj, ve kterém je vysoký obsah sacharidů a surovina je cenově dostupná. Jako další výchozí suroviny mohou sloužit odpadní produkty z výroby cukru – melasa, kukuřičný škrob nebo také syrovátka – odpadní produkt v mlékárenském průmyslu [7].

Kyselinu polymléčnou lze připravit dvěma různými chemickými reakcemi. Jednou z nich je polykondenzace kyseliny mléčné a druhým postupem je otevírání laktidového cyklu s polymerací v dalším kroku, tzv. „ring opening polymeration“. Vlastní polymerací kyseliny mléčné vzniká kyselina polymléčná, druhým postupem vzniká polylaktid. Oba připravené produkty jsou označovány zkratkou PLA. [5]

Obr. 3: Schéma vzniku PLA [7]



1.1.3 Aplikace

Kyselina polymléčná je zpracovávána vytlačováním přes hlavu, vytlačováním a vstřikováním do formy, vyfukováním fólií a filmů, lisováním, válcováním, zvlákňováním a spřádáním vláken. Tyto různé způsoby zpracování poskytují širokou škálu materiálů, které slouží v praxi různým účelům. [9]

PLA polymery se v medicíně používají jako implantáty ve formě hřebíků, hřebů, tyčí a sítí. Podle způsobu aplikace v medicíně se PLA může rozložit za období šesti až dvanácti měsíců. [9]

PLA je často používána také na výrobu balicích materiálů na potraviny a nápoje, sáčků v potravinářství, kompostovatelných folií, hnojiv, květináčů v zemědělství. Slouží pro výrobu koberců, tkaného a netkaného textilu v textilním průmyslu a komponentů do interiérů automobilů v automobilovém průmyslu. [9]

1.1.4 Biodegradace PLA

Biodegradace PLA probíhá ve dvou krocích. V prvním kroku, jenž je urychlován kyselinami nebo zásadami a je ovlivňován teplotou a vlhkostí, probíhá hydrolyza esterové skupiny. Tohoto kroku se neúčastní mikroorganismy. V druhém kroku, při poklesu průměrné molekulární hmotnosti (přibližně 10 000), začínají mikroorganismy trávit oligomery nižších molárních hmotností kyseliny mléčné a produkují oxid uhličitý a vodu. V prostředí kompostu při vysoké vlhkosti a teplotě (55-70 °C) se PLA rozkládá rychle. [10,11]

PLA je plně degradovatelná, pokud je kompostována v průmyslovém měřítku při teplotách 60 °C a vyšších. V první fázi degradace (tj. 2 týdny) se PLA rozkládá prostřednictvím hydrolyzy na sloučeniny rozpustné ve vodě a kyselinu mléčnou. Poté probíhá rozklad prostřednictvím mikroorganismů a jejich metabolickými enzymy na oxid uhličitý, vodu a vzniká biomasa. [12]

PLA je za normálních podmínek do značné míry rezistentní vůči napadení mikroorganismy v půdě nebo kalu. Polymer musí nejprve být hydrolyzován při vyšších teplotách (více než 58 °C) na produkty s nižší molekulovou hmotností před tím, než může začít biodegradace. Za běžných podmínek použití a skladování je PLA poměrně stabilní. V přítomnosti kompostu může být materiál z PLA plně degradován. Nejprve je PLA hydrolyzována na menší molekuly (oligomery, dimery a monomery) v průběhu 45-60 dní při teplotě 50-60 °C. Tyto malé molekuly jsou poté mineralizovány mikroorganismy v kompostu na CO₂ a H₂O. [13]

Rozklad biodegradabilních plastů závisí na pH prostředí, vlhkosti, přítomnosti kyslíku a mikroorganismů vázaných na výše uvedené podmínky [13].

2 Biodegradace

Aerobní proces degradace půdními mikroorganismy se nazývá kompostování. Dochází zde k přeměně velkých organických látek na menší, stabilnější a pro rostliny dostupnější složky - označované jako humus, v němž jsou aktivní složkou huminové látky. Tyto látky dokáží přeměnit živiny na formy snadněji využitelné pro rostliny, usnadňují difúzi látek přes rostlinnou membránu a zajišťují v půdě přirozenou rovnováhu mezi kyslíkem, vlhkostí, makro- i mikroelementy a půdními mikroorganismy. V současnosti je kompostování považováno za jeden z nejefektivnějších způsobů zpracování biologického odpadu, neboť nezatěžuje životní prostředí a produktem tohoto procesu je dobře využitelná surovina. [12]

V přírodě probíhají nepřetržitě procesy rozkladu a přeměny látek a nevznikají žádné odpady. Na rozkladu odumřelého rostlinného materiálu a tvorbě humusu se podílejí bakterie, řasy, houby, svinky, stonožky, hmyz, larvy a další dekompozitoři. Půdní organismy volné živiny zachycují a váží je na jílovo-humusový komplex. Humus je základem přirozené úrodnosti půdy. Živiny, jež jsou vázané na humusové části, se nevyplavují vodou a jsou dobře přístupné rostlinám.

2.1 Základy procesu kompostování

Pro správné zpracování organického odpadu je třeba zajistit specifické podmínky pro život těchto mikroorganismů.

Vlhkost

Pro život potřebuje každý organismus určité množství vody. Při nedostatku vody zastavují organismy svou činnost. Při velké vlhkosti anebo nedostatku vzduchu dochází ke hnilobným procesům.

Vzduch (kyslík)

Bakterie a houby pro svou činnost v kompostu potřebují kyslík, zejména v počáteční fázi tlení. Materiál musí být kyprý, aby byl zajištěn přísun kyslíku z vnějšího prostředí do středu kompostu. Po čase je ovšem nutno kompost překopat, aby byla zajištěna aerace kompostu.

Složení výchozího materiálu

Při pestrém složení výchozího materiálu lze získat dobrý výchozí produkt. Nejčastěji respektujeme poměr uhlíku k dusíku (v poměru 20-30:1). Při dodržení tohoto poměru probíhá tlení rychleji. Při nadměrném množství uhlíku uniká nadbytečný uhlík jako oxid uhličitý do atmosféry. Při velkém množství dusíku v kompostu uniká nadbytečný dusík jako čpavek do ovzduší. Degradací děj probíhá po dobu, než je poměr uhlíku k dusíku ve výše zmíněném poměru.

Přídavek půdy

Přidáním půdy do kompostu naočkujeme potřebné mikroorganismy do organické hmoty. Přídavkem půdy obsahující jílové částice je dosaženo optimálních podmínek pro život těchto mikroorganismů. Jílové částice zajišťují hospodaření s vodou; uvolňují ji do svého okolí a vytvářejí tím prostředí s optimální vlhkostí, čímž jsou zajištěny optimální podmínky pro tlení. Během kompostování také vznikají stabilní částice stmelěním humusu a jílu do jílovo-humusového komplexu. Bez přídavku půdy zůstává kompost vláknitý a nestává se zemitým a drobtovitým. Přídavkem půdy je rovněž odstraněn charakteristický zápach.

Promíchávání

Veškerý materiál musí být pravidelně zásobován kyslíkem a pravidelně homogenizován promícháváním. Okrajová zóna často vysychá a procesy přeměny zde nemohou probíhat. Zóna intenzivního tlení reaguje rozdílně podle materiálu a výchozí vlhkosti. Vlivem vysoké teploty během deseti dnů vyschne. Při vysoké počáteční vlhkosti naopak probíhá tlení nejrychleji. Jádro kompostu je ohroženo nedostatkem kyslíku, proto zde může častěji docházet k hnití. Hniloba je indikována zápachem a změnou zbarvení do modra až černa. Hnilobě lze zabránit přimícháním suššího materiálu, použitím strukturního materiálu a častějším přehazováním.

2.2 Fáze procesu kompostování

Fáze rozkladu

Tato fáze trvá 3 až 4 týdny, teplota vystoupá až na 50-60 °C s následným prudkým poklesem. Snadno rozložitelnou organickou hmotu rozkládají mezofilní mikroorganismy aktivní v rozmezí teplot 30-37 °C. Jsou rozkládány sacharidy, polysacharidy (škroby, celuloza a další součásti dřevní hmoty) a bílkoviny. Produktem rozkladu je nejčastěji voda,

oxid uhličitý, dusičnany, čpavek, aminokyseliny a polysacharidy a další látky. Mikroorganismy nemohou rozkládat kyseliny s vyšším počtem uhlíků, proto roste obsah kyselin v kompostu a pH kompostu. Při růstu teploty na 40 °C dominují termofilní mikroorganismy schopné zvýšit teplotu na 60 °C. Při vyšších teplotách hynou mikroorganismy a prodlužuje se rozklad a zrání, tomuto úbytku flóry se zamezuje provzdušňováním a mícháním kompostu. Vysoká teplota v krátkodobém horizontu ničí hnilobné a patogenní bakterie.

Živiny vázané v organické hmotě se uvolňují a zčásti přecházejí do původní minerální formy. Tento proces nazýváme mineralizace. Vzhled kompostu se nemění, kompost se hutní, odpařuje se voda a klesá celková hmotnost.

Fáze přeměny

Trvá od čtvrtého do osmého týdne. V této fázi přeměny se rozkládají bílkoviny, tuky a polysacharidy (celulosa a hemicelulosa). Jestliže teplota poklesne na 25 °C, mění se i složení fauny – nastupují mezofilní mikroorganismy.

Mineralizované živiny se stávají součástí humusové složky a jsou dále nedostupné dalšímu mikrobiálnímu rozkladu. Kompost získává stejnoměrnou hnědou barvu, drobtovitou strukturu a charakteristickou vůni lesní zeminy. Hmotnostní ztráty jsou 10 hm. %.

Fáze syntézy

Kompost v této fázi dále zraje a získává stále více zemitou strukturu. Živný humus se přeměňuje na trvalý humus a účinnost humusu se zvyšuje.

2.3 Složení a parametry kompostu

Složení a parametry kompostu upravuje vyhláška č.341/2008 Sb. (viz Tab. 1)

Tab. 1: Složení a parametry kompostu dle vyhlášky č.341/2008 Sb. [13]

Složení	Parametr
vlhkost	40-65%
acidobazická reakce	pH 6,0-8,5
spalitelné látky v sušině	min. 25 hm. %
celkový dusík přepočtený na vysušený vzorek	min. 0,6 hm. %
poměr C:N	min 20-30:1
nerozložitelné příměsi	max. 2,0% hm. %

2.4 Mikrobiologické složení kompostu

Bakterie se řadí k nejmenším organismům vyskytujícím se v kompostu. Jsou zodpovědné za většinu rozkladů a vývoje tepla. Jsou metabolicky rozmanité, využívají řadu enzymů pro biochemický rozklad různého organického materiálu. Nejvyšší diverzitu bakterií zaznamenáváme při teplotách 50 – 55 °C.

Aktinomycety se řadí k bakteriím. Svojí schopností růst ve vláknech se podobají houbám. Hrají důležitou roli v rozkladu složitých organických látek, např. celulosy, ligninu, chitinu a proteinů. Produkují velké množství enzymů zodpovědných za rozklad obtížně rozložitelných syntetických i přírodních sloučenin.

Mezi **houby** řadíme plísně a kvasinky. V procesu kompostování jsou odpovědné za rozklad složitých rostlinných polymerů i za podmínek nepříznivých pro bakterie (např. snížená dostupnost vlhkosti, pokles pH, nedostatek dusíku apod.). Houby se nejvíce vyskytují ve fázi rozkladu a přeměny kompostu.

Prvoci se v kompostu vyskytují v kapičkách vody. V procesu rozkladu nehrají příliš velkou roli. Jejich potravou je organický materiál, bakterie a houby.

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3 Materiály

3.1 Referenční materiál

Jako referenční materiál při tomto pokusu byla použita čistá PLA 2003D společnosti Nature Works z USA.

Vybrané vlastnosti: hustota: 1,24 g/cm³; index toku taveniny (ITT) při 210 °C a 2,16 kg: 6 g/10 min; pevnost při přetržení: 53 MPa; pevnost na mezi kluzu: 60 MPa; tahuový modul: 3,5 GPa; protažení: 6 %; rázová houževnatost dle Izod: 16 J/m; teplota deformace: 55 °C. [14]

3.2 Testovaný materiál

Jako testovaný materiál byly použity vzorky PLA se 3 typy nanoplniv. V pokusu bylo celkem testováno 6 vzorků fólií a čistá fólie PLA. Výrobu vzorků fólií zajistila Montanuniversität z rakouského Leobenu. Vzorky vyrobené vyfukováním byly testovány jako fólie o tloušťce asi 30 µm.

Prvním typem plniv byla plniva s obchodním názvem BioAdimide™ Product Line. Jedná se o aromatický karbodimid. Byla použita dvě nanoplniva BioAdimide™ 100 a BioAdimide™ 500, jejichž chemická podstata je stejná, liší se obsahem carbodiimidu. U vzorku s označením BioA100 je obsah plniva ve vzorku minimálně 10,5 % a u BioA500 více než 13 %. Obě nanoplniva jsou chráněna patentem německé společnosti Rhein Chemie. Nanoplnivo BioA100 zlepšuje stabilitu fólie vůči hydrolyze a zvyšuje životnost výrobků z biodegradabilních polyesterů. Plnivo BioA500 zvyšuje viskozitu tavení o 20-30 % biopolymeru připraveného vytlačováním, zvyšuje molární hmotnost a hydrolytickou stabilitu 2 až 3krát vzhledem k čistému biopolymeru a udržuje mechanické vlastnosti v přesně definovaném prostředí.

Druhým typem plnidla bylo organicky modifikované nanoplnivo s obchodním názvem Cloisite s označením 10A. Jako organofilizační činidlo byla přidána kvartérní amoniová sůl vyráběná firmou Southern Clay Product, Inc.

Posledním typem je přírodní montmorillonit nasycený kationty Na⁺. Vyrábí jej firma Southern Clay Product Inc. Nanoplnivo 10A zlepšuje modul v tahu, moduluje bariérové vlastnosti a zvyšuje nehořlavost.

3.3 Aditiva BioAdimide™

Aditiva BioAdimide™ jsou vyráběna německou společností Rhein Chemie. Jsou speciálně navržena tak, aby zlepšovala odolnost vůči hydrolýze biodegradabilních polyesterů a rozšířila počet možností jejich aplikací. Řada aditiv BioAdimide™ tak rozšiřuje možnosti výroby obnovitelných, biodegradabilních polymerů pro odolné výrobky s nízkým negativním vlivem na životní prostředí. Tato aditiva jsou uzpůsobena k tomu, aby bylo možno s nimi pracovat v širším rozmezí procesních podmínek zpracování, např.: stabilita vůči tání při zpracování, použití většího množství recyklovaného materiálu a umožňující smíchání s plastickými hmotami s vyšší teplotou tání stabilizující polyesterovou komponentu. [15]

3.3.1 Aditivum BioAdimide 100™

BioAdimide™ 100 (dále jen „BioA100“) je aromatický karbodiimid (skupina $N=C=N$) používaný k mimořádné stabilizaci polyesterů náchylných k hydrolýze ve vlhkém a kyselém prostředí tím, že chrání koncovou karboxylovou skupinu, jež je odpovědná za hydrolýzu a tudíž i degradaci polymeru a degradaci molární hmotnosti a udržuje požadované mechanické vlastnosti polymeru. Toto aditivum pomáhá udržovat molekulární hmotnost, čímž zlepšuje mechanické vlastnosti a pevnost taveniny při zpracování. [16]

Přidáním tohoto aditiva k čisté PLA můžeme ve srovnání s čistým polymerem spotřební životnost zvýšit až sedmkrát. Takto zpracované polyestery s prodlouženou životností jsou vhodné pro nové aplikace. [16]

Vybrané vlastnosti aditiva:

Fyzikální forma: prášek bílé barvy; hustota: $0,97 \text{ g/cm}^3$; interval tání: $48\text{-}52 \text{ }^\circ\text{C}$; viskozita: $20\pm 4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; rozpustnost: rozpustný v organických rozpouštědlech např. aceton, etanol, toluen, benzín, nerozpustný ve vodě; obsah karbodiimidu: min. 10,5 %. [17]

3.3.2 Aditivum BioAdimide 500™

BioAdimide™ 500 (dále jen „BioA500“) je také aromatický karbodiimid (skupina $N=C=N$), prodlužuje životnost plastu. Biopolymery s tímto aditivem mohou mít molekulární hmotnost polymeru mírně zvýšenou. Tato skutečnost vede ke zlepšení vlastností taveniny. [16]

Vybrané vlastnosti lišící se od vlastností BioAdimiduTM 100: hustota: 1,05 g/cm³; interval tání: 70-80 °C; rozpustnost: rozpustný v organických rozpouštědlech jako toluen, xylen, benzín, nerozpustný ve vodě, ethylacetátu, etanolu; obsah karbodiimidu: min. 13 %. [17]

3.3.3 Výroba výrobků s aditivou řady BioAdimide®

Zkombinováním různých aditiv BioAdimideTM se docílí požadované pružnosti pro dané aplikace. Způsobem výroby finálních výrobků je vytlačování, vstřikování, tvarování, vytlačování ve formě filmů, pěn, vláken. Použití tyto folie nacházejí v elektronice, přístrojovém zařízení, konstrukčních materiálech, vybavení koupelen a kanceláří a výrobě biofilmů. [16]

3.4 Plniva Cloisite®

V experimentu byla použita nanoplňiva řady Cloisite® Na⁺ a 10A, přičemž plnivo Cloisite® Na⁺ je přírodní montmorillonit, dále plnivo 10A, což jsou montmorillonity modifikované kvartérními amoniiovými solemi. Nanoplňivo 10A zlepšuje modul v tahu, moduluje bariérové vlastnosti a zvyšuje nehořlavost. [18]

Obě tato nanoplňiva jsou vyráběna společností Southern Clay Products, Inc. Nanoplňivo Cloisite Na⁺ není modifikováno organickým modifikátorem. Cloisite 10A je modifikován organickým modifikátorem 2MBHT, což je chemicky dimethylbenzyl HT amonium chlorid. Kationtová výměna Cloisite Na⁺ se rovná hodnotě 92 meq/100 g a v případě Cloisite 10A je to hodnota 125 meq/100 g. Tloušťka mezivrstev u Cloisite Na⁺ je 1,17 nm, u Cloisite 10A je udávána hodnota 1,92 nm. Hustota nanoplňiva Cloisite Na⁺ je 2,86 g/cm³, Cloisite 10A má hustotu 1,9 g/cm³. [18]

V porovnání s běžnými plnivými jako například slída, saze nebo kaolín poskytují nanočástice plniva Cloisite výhodnější vlastnosti nanokompozitů při množství 3-5 hm. %. Přídavkem nanoplňiva je zvyšován modul pružnosti v tahu, bariérové vlastnosti, optická čistota, odolnost hoření a dalších materiálových charakteristik. [18]

4 Roztoky a vybavení

4.1 Roztok stopových prvků

Byly naváženy uvedené hmotnosti chemických sloučenin (viz níže), které byly rozpuštěny v destilované vodě a poté doplněny na celkový objem 1 litr. Pro přípravu roztoku stopových prvků bylo tedy použito:

- 0,043 g $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – pentahydrátu síranu manganatého,
- 0,057 g H_3BO_3 – kyseliny borité,
- 0,043 g $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – heptahydrátu síranu zinečnatého,
- 0,037 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – tetrahydrátu hexamolybdenanu amonného,
- 0,025 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – hexahydrátu dusičnanu kobaltnatého,
- 0,040 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – pentahydrátu síranu měďnatého.

4.2 Minerální médium

Bylo připraveno 200 ml minerálního média, které bylo postupně přidáváno do jednotlivých bioreaktorů. Minerální médium slouží jako výživa a pro zvlhčení prostředí bioreaktoru. Pro přípravu 200 ml minerálního média byly pipetovány následující objemy roztoků:

- 32 ml roztoku $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – dodekahydrátu hydrogenfosforečnanu disodného,
- 8 ml roztoku KH_2PO_4 – dihydrogenfosforečnanu draselného,
- 0,4 ml $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – heptahydrátu síranu hořečnatého,
- 2 ml roztoku NaCl o hmotnostní koncentraci $c = 50 \text{ g/l}$ – chloridu sodného,
- 2 ml $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – dihydrátu chloridu vápenatého,
- 2 ml NH_4Cl o hmotnostní koncentraci $c = 30 \text{ g/l}$ – chloridu amonného,
- 2 ml $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ o hmotnostní koncentraci $c = 10 \text{ g/l}$ – hexahydrátu síranu amono-železnatého,
- 0,2 ml roztoku stopových prvků.

Vzniklý roztok byl doplněn destilovanou vodou a sterilizován 30 minut v laboratorním autoklávu při teplotě $125 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3 Použité vybavení

Pro práci bylo využito běžně využívané laboratorní sklo a pomůcky a dále také následující vybavení:

- mikropipeta,
- plynotěsná dávkovací stříkačka Hamilton o objemu 100 μ l,
- analytické váhy Kern 770,
- laboratorní váhy Kern EW 1500-2M,
- elektronový mikroskop SEM, Vega-II Tescan,
- laboratorní autokláv LAM-3-20-MCS,
- elektrická sušárna UM 100, Německo,
- plynový chromatograf Agilent 7890 A,
- TOC-L Analyser značky Shimadzu.

5 CHARAKTERISTIKA REFERENČNÍHO A TESTOVANÉHO MATERIÁLU A SUBSTRÁTU

5.1 Použitý kompost

Kompost použitý jako substrát byl svým složením totožný s kompostem použitým v práci Jaromíra Krumpolce [19]. Obsah podkapitoly 5.3 byl rovněž převzat z výše zmiňované diplomové práce.

Pro získání vstupních hodnot byl zvolen následující postup: kompost byl navážen na analytických vahách (deklarovaná přesnost $\pm 0,0001$ g), samotný proces sušení do konstantní hmotnosti proběhl při teplotě 105 °C. Do exsikátoru byla vložena miska s vysušeným kompostem. Zvážení proběhlo po vychladnutí na laboratorní teplotu. Celý postup byl zopakován celkem třikrát, následující rovnice (1) slouží k vyčíslení procenta sušiny v kompostech. Poté, co bylo vyčísleno procento sušiny, byl vysušený kompost spolu s miskou vložen do pece a žhán po dobu 120 minut při teplotě 550 °C. V exsikátoru byla miska opět zvážena po vychladnutí na laboratorní teplotu. Analogicky byl celý postup proveden třikrát. Spalitelný podíl kompostu v procentech byl vyčíslen na základě rovnice (2).

i) Stanovení hodnot sušiny v kompostu

$$S_1 = \frac{m_{MK1} - m_{M1}}{m_{MK1} - m_{M1}} * 100$$

$$S_2 = \frac{m_{MK2} - m_{M2}}{m_{MK2} - m_{M2}} * 100$$

$$S_3 = \frac{m_{MK3} - m_{M3}}{m_{MK3} - m_{M3}} * 100$$

$$S = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{3} \tag{1}$$

Kde:

S	průměrná hodnota sušiny kompostu [%]
$S_{1,2,3}$	hodnoty sušiny v jednotlivých stanoveních [%]
$m_{M1,2,3}$	hmotnosti prázdných misek [g]
$m_{MK1,2,3}$	hmotnosti misek s naváženým kompostem [g]

$m_{MVK1,2,3}$ hmotnosti misek s naváženým vysušeným kompostem [g]

ii) Stanovení spalitelného podílu kompostu

$$S_{P1} = \frac{m_{MVK1} - m_{MS1}}{m_{MK1} - m_{M1}} * 100$$

$$S_{P2} = \frac{m_{MVK2} - m_{MS2}}{m_{MK2} - m_{M2}} * 100$$

$$S_{P3} = \frac{m_{MVK3} - m_{MS3}}{m_{MK3} - m_{M3}} * 100$$

$$S_P = \frac{S_{P1} + S_{P2} + S_{P3}}{3} \quad (2)$$

Kde:

S_P průměrná hodnota spalitelného podílu [%]

$S_{P1,2,3}$ hodnoty spalitelného podílu v jednotlivých stanoveních [%]

$m_{M1,2,3}$ hmotnosti prázdných misek [g]

$m_{MVK1,2,3}$ hmotnosti misek s vysušeným kompostem [g]

$m_{MS1,2,3}$ hmotnosti misek se spáleným kompostem [g]

Výsledné hodnoty sušin kompostu a spalitelného podílu kompostu vypočtené dle rovnice 1 a 2 jsou shrnuty v tabulce 2.

Tab. 2: Hodnoty sušin a spalitelného podílu kompostu. [19]

	S_1 [%]	S_2 [%]	S_3 [%]	S_P [%]
Hodnoty sušin kompostu	62,07	62,12	64,01	62,73
Hodnoty spalitelného podílu kompostu	29,51	32,30	29,92	30,54

6 Sledování aerobní degradace vzorků PLA s nanoplňivou

6.1 Bioreaktor

Jako bioreaktor byla užitá 500 ml biometrická skleněná lahev o objemu plynné fáze 580 ml. Každá lahev měla uzávěr s otvorem opatřeným septem, který sloužil k odběru vnitřní plynné fáze.

Před zahájením pokusu byly lahve řádně umyty a sterilizovány v autoklávu při teplotě 125 °C po dobu 30 minut. Uzávěry byly sterilizovány UV zářením v aseptickém laminárním boxu po dobu 30 minut.

6.2 Příprava biometrických lahví

Do pečlivě umytých a označených biometrických lahví byla přidávána zkoušená směs složená z následujících čtyř komponentů:

- 50 mg vzorku PLA fólie s nanoplňivou,
- 5 g vyzrálého kompostu,
- 5 g perlitu,
- 5 ml minerálního média.

Navážky fólií čisté PLA a s nanoplňivou byly nastříhány, naváženy na analytické váze s přesností $\pm 0,0001$ g a navážka vyzrálého kompostu a perlitu na váze s přesností $\pm 0,01$ g. Minerální médium bylo přidáváno mikropipetou.

V rámci všech biodegradačních pokusů byly připraveny vždy 3 paralelní lahve se zkoumanou fólií, tedy dohromady 28 lahví, a 4 paralelní lahve bez přidaného vzorku, pro sledování respirační aktivity samotného kompostu (slepé pokusy). Lahve byly během pokusu umístěny v termostatu vytemperovaném na 58 °C, kde byly, kromě doby měření, umístěny během celého pokusu v temnu. V jednotýdenních intervalech byl měřen obsah vyprodukovaného CO₂ a spotřebovaného O₂.

6.3 Měření CO₂ a O₂ metodou plynové chromatografie

Analýza vzniklého CO₂ a spotřebovaného O₂ byla prováděna plynovou chromatografií na plynovém chromatografu Agilent 7890. Na základě získaných hodnot byl zhodnocen stupeň biodegradace zkoumaných vzorků PLA s aditivou a nanoplňivou. Vzorek v biometrické lahvi byl jediným přidaným zdrojem organického uhlíku do systému. Podle množství spotřebovaného kyslíku v systému byl indikován jeho dostatek pro mikroorganismy.

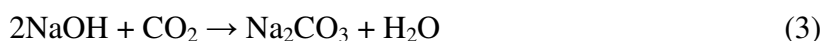
Chromatografie je analytická metoda založená na separaci jednotlivých složek vzorku dle jejich odlišné afinity ke stacionární fázi. Vzorek je vnesen do vyhřívané části - injektoru, ze které je nosným plynem unášen do kolony. Na počátku kolony jsou složky vzorku nejprve sorbovány na stacionární fázi a potom jsou mobilní fází desorbovány. Tyto složky vzorku jsou donášeny na konec kolony. Rychlost každé složky vzorku kolonou se liší a závisí na distribuční konstantě, jež je dána poměrem rovnovážných koncentrací složky ve stacionární a mobilní fázi. Z kolony složky vzorku vstupují do detektoru. Použitý chromatograf měl 2 skleněné náplňové kolony o délce 1,829 m zapojených do série. Na první koloně byly děleny polární plyny Porapack (velikost částic 80/100 MESH), na druhé koloně s molekulovým sítem 5A (velikost částic 60/80 MESH) byly stanoveny plyny s nepolárním charakterem. Po nástřiku vzorku byly zapnuty obě kolony. V čase 0,5 minut došlo k přepnutí ventilu na 1. kolonu, kde byl stanoven CO₂ a v čase 1,5 minut byl přepnut na druhou kolonu pro stanovení O₂. K přepínání obou kolon sloužil dusík přiváděný ze stlačené lahve a jako mobilní fáze se používalo helium. Parametry analýzy na GC chromatografu jsou popsány v Tab. 3 uvedené níže. K detekci jednotlivých složek byl použit tepelně vodivostní detektor.

Vyhodnocení signálu provedl program GC Chemstation přímou kalibrací. Jako standard se používal směsný plyn Linde Technoplyn.

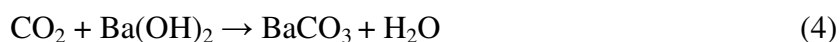
6.3.1 Provzdušňování biometrických lahví

Biometrické láhve byly při pokusu plynotěsně uzavřeny, aby bylo detekováno množství vyvinutého CO₂ z polymerního materiálu. Mineralizaci uhlíku zajišťují aerobní mikroorganismy, jež při této činnosti spotřebovávají atmosférický kyslík. Protože testy běží po mnoho dnů, je třeba hladinu kyslíku v lahvích obnovovat provzdušněním, vždy po měření, aby nedošlo k jeho poklesu na takovou míru, která by znamenala smrt těchto organismů.

Přívod vzduchu byl zajišťován čerpadlem vhánějícím kyslík do systému. Vzduch nejprve procházel roztokem 5M NaOH, kde byl odstraňován atmosférický CO₂ dle rovnice



Vzduch procházel dále lahví s roztokem 0,25M Ba(OH)₂. Ta byla zapojena do systému pro případ vyčerpání roztoku NaOH (při vyčerpání roztoku by došlo ke vzniku bílé sraženiny) podle rovnice



a dále lahví s destilovanou vodou, kde byl vzduch zvlhčován. Do biometrické lahve byl vzduch přiváděn silikonovou hadičkou.

Tab. 3: Parametry měření na GC Agilent 7890

Parametry		Analýza
Teplota (°C)	Injektor	200
	Termostat	60
	TCD detektor	250
Nosný plyn	Typ	He
	Průtok (ml.min ⁻¹)	53
Přepínání ventilu	Čas (min)	0,5
		1,5

6.4 Zpracování naměřených dat

Pro zpracování naměřených dat bylo využito těchto vzorců [20]:

Denní produkce uhlíku ve formě CO₂

$$m_{(d)C} = \frac{M_C * p}{R * T} * \frac{V_s}{1000} * w(\text{CO}_2) * \frac{V_{St}}{S_{St}} * \frac{S_{Vz}}{V_{Vz}} * 1000 \quad (5)$$

Kde:

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

M_C atomární hmotnost uhlíku [g.mol⁻¹]

p tlak v okamžiku provzdušňování [kPa]

R molární plynová konstanta [$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$]

T termodynamická teplota v okamžiku provzdušňování [K^{-1}]

V_s plynný objem biometrické láhve [ml]

$V_{St,Vz}$ dávkovaný objem plynné fáze standardu, respektive [μl] vzorku, do plynového chromatografu

$S_{St,Vz}$ signál detektoru u standardu, respektive vzorku [$\mu\text{V}\cdot\text{s}$]

$w(\text{CO}_2)$ množství CO_2 v kalibračním plynu [%]

Kumulativní produkce uhlíku ve formě CO_2

Nejsou-li testovací lahve provzdušňovány, kumulativní produkce CO_2 je totožná s denní produkcí. Je-li však systém provzdušňován, kumulativní produkce uhlíku ve formě CO_2 je dána vztahem:

$$m_{(k)C}(2) = m_{(k)C}(1) + m_{(d)C}(2) \quad (6)$$

Kde:

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

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

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

Substrátová produkce uhlíku ve formě CO_2

Substrátová produkce uhlíku ve formě CO_2 je kumulativní produkcí ze systémů se vzorky, jež je snížena o produkci uhlíku ze slepých pokusů, tzn. o produkci z vyzrálého kompostu.

$$n_{(s)C} = m_{(k)C,Vz} - m_{(k)C,SI} \quad (7)$$

Kde:

$n_{(s)C}$ substrátová produkce uhlíku ve formě CO_2 [mg]

$m_{(k)C,Vz}$ kumulativní produkce uhlíku (lahve se vzorkem) [mg]

$m_{(k)CSI}$ kumulativní produkce uhlíku (lahve bez vzorku) [mg]

Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂

$$Dc = \frac{n_{(s)C}}{m_{(c)} * TC} \quad (8)$$

Kde:

Dc podíl mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ [%]

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

$m_{(c)}$ hmotnost materiálu určeného pro testování [mg]

TC obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [%]

Procentuální obsah O₂ v lahvi

$$\%O_2 = \frac{w(O_2) * S_{Vz} * V_{St}}{S_{St} * V_{Vz}} \quad (9)$$

Kde:

$\%O_2$ aktuální procento O₂ obsaženého v lahvi [%]

$w(O_2)$ obsah kyslíku ve vzduchu [%]

6.5 Hydrolýza

Byly provedeny experimenty k určení rozsahu hydrolýzy PLA fólií při teplotě 58 °C. Vzorky různých PLA fólií (50 mg) byly nastříhány na vzorky o rozměrech 0,5 x 0,5 cm a byly suspendovány v 50 ml sodného fosfátového pufru (0,1 mol.l⁻¹, pH 7) spolu s látkou inhibující mikrobiální růst (NaN₃, 2% w/w). Pokus byl proveden ve třech reprezentacích pro každý vzorek. Podíly o objemu 1,5 ml byly odebírány v pravidelných intervalech, centrifugovány (10 000 g, 10 minut). Vzorky byly obecně zředěny 5,16 krát na objem 7,75 ml u většiny vzorků. U vzorku odebraného v 6. dni měření bylo ředění 6 krát na objem 9 ml a ve 13. dni s ředěním 7,25 krát na objem 10,9 ml. Vzorky supernatantů po centrifugaci byly analyzovány na rozpustný organický uhlík přístrojem TOC-L Analyser značky Shimadzu.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Vyhodnocení biodegradace vzorků fólií

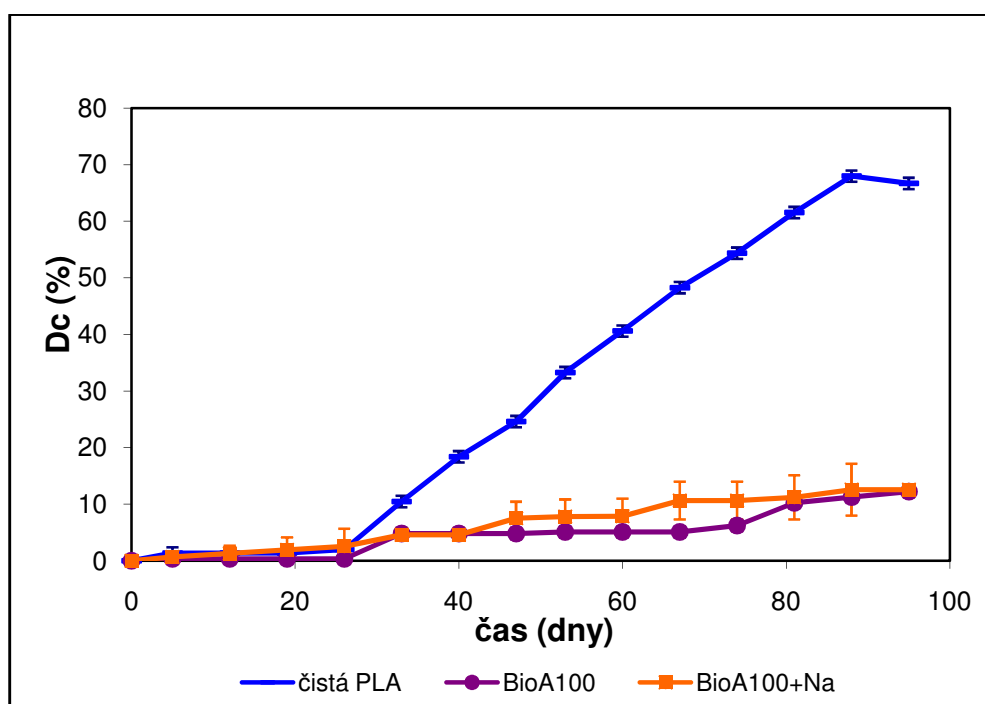
Na Montanuniversität v rakouském Leobenu byly připraveny ve spolupráci s Univerzitou Tomáše Bati vzorky PLA fólie s různými druhy aditiv a nanoplňiv, které pak byly podrobeny testu senzitivity k biodegradaci v prostředí kompostu v průběhu času a senzitivity k hydrolýze. Tato kapitola je věnována srovnání míry stupně biodegradability vzorků fólií v kompostu a stupni hydrolýzy.

Každý vzorek fólie z Leobenu byl připraven vždy do 3 paralelních biometrických lahví. Do každé biometrické lahve bylo připraveno a naváženo 0,05 g fólie, kompost, perlit a napipetováno minerální médium. Vzorky byly inkubovány ve tmě v termostatu při 58 °C. Každých sedm dnů byla měřena produkce CO₂ metodou plynové chromatografie.

V grafu na obrázku č. 4 jsou znázorněny procentní hodnoty celkové mineralizace vzorků fólií čisté PLA, BioA100 a BioA100 + Na⁺ po dobu 95 dnů. Vzorky do 26. dne vykazovaly nízký stupeň mineralizace (pouze do 3 %). Důvodem byla zřejmě nízká narušenost fólií mikroorganismy, kdy zkoumaný materiál byl téměř celistvý. Po tomto dni se vzorek čisté PLA rozkládal rovnoměrnou rychlostí (křivka mineralizace vzrůstala rovnoměrně), 33. den pokusu byla naměřena hodnota celkové mineralizace 11 %, 60. den 41 % a poslední den pokusu, tj. 95. den, 67 %. Sklon křivky způsobila vyšší narušenost testovaného vzorku.

Ve srovnání se vzorkem čisté PLA probíhala mineralizace vzorku BioA100 (obr. 4.) pomaleji. Stejně jako vzorek čisté PLA vykazovala do 26. dne pouze mírnou mineralizaci, a to přibližně 1 %. 33. den pokusu mineralizace vzrostla na 5 %. 60. den pokusu byla stále naměřena hodnota pouze mírně nad 5 %. Poslední den pokusu, 95. den, dosahovala celková mineralizace BioA100 pouze 6 %. Takto nízkou míru mineralizace způsobila přítomnost aromatického karbodiimidu BioAdimide 100, který významně upravuje senzitivitu vzorku k hydrolýze ve vlhkém prostředí a chrání koncovou karboxylovou skupinu, která může katalyzovat hydrolýzu.

Vzorek BioA100+Na⁺ se, podobně jako předchozí 2 vzorky (obr. č. 4), mineralizoval pouze mírně (2,5 %). Ve 33. dni se vzorek BioA100+Na⁺ rozkládal pomaleji než čistá PLA, avšak rychleji než BioA100. Mineralizace vzorku BioA100+Na⁺ dosahovala v rozmezí 33. až 40. dne hodnoty do 5 %, poté jeho degradace vzrostla na 8 % (60. den) a pohybovala se nad křivkou BioA100. Mezi 60. a posledním dnem pokusu (95. den) vzrostla mineralizace na 13 %, důvodem vyšší hodnoty celkové mineralizace vzorku BioA100+Na⁺ (ve srovnání se vzorkem BioA100) byla pravděpodobně přítomnost iontů sodíku v nanokompozitu urychlující hydrolyzu.



Obr. 4: Biodegradace vzorků fólií čisté PLA, BioA100 a BioA100 + Na⁺

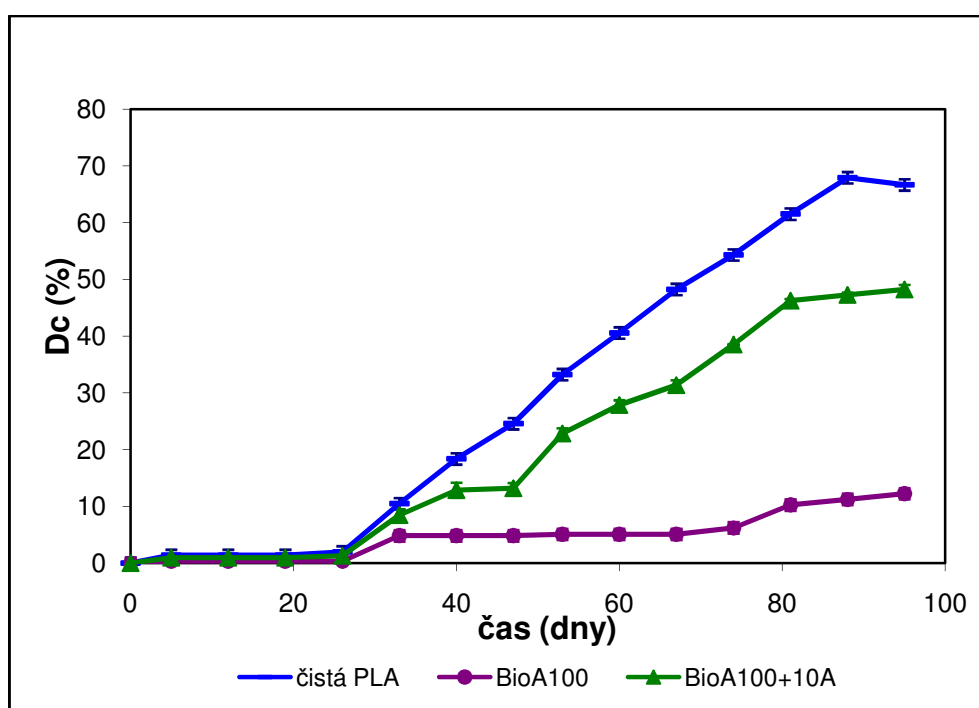
Při srovnání vzorků čisté PLA se vzorkem BioA100 a BioA100+10A (obr. 5.) můžeme vidět, že po přidání nanoplňiva 10A, což je montmorillonit modifikovaný kvartérními amoniiovými solemi, se rezistivita k mineralizaci fólie výrazně snížila a vzorek BioA100+10A byl náchylnější k hydrolyze více než BioA100.

Čistá PLA (obr. 5.) se do 26. dne mineralizovala do 2 %, poté mineralizace rostla. K 60. dni pokusu dosahovala hodnoty 43 %, na konci pokusu k 95. dni hodnoty 67 %. Podobně jako na obrázku č. 4, i zde dochází po 26. dni k postupnému narušování povrchu fólie mikroorganismy a k růstu celkové mineralizace.

Ve srovnání se vzorkem čisté PLA probíhala mineralizace vzorku BioA100 pomaleji (viz obr. 5.). Stejně jako vzorek čisté PLA vykazovala do 26. dne pouze mírnou mine-

ralizaci, a to přibližně 1 %. 33. den pokusu mineralizace vzrostla na 5 %. 60. den pokusu byla stále naměřena hodnota pouze mírně nad 5 %. Poslední den pokusu, 95. den, dosahovala celková mineralizace BioA100 pouze 6 %. Důvodem poměrně nízké hodnoty mineralizace byla zřejmě opět přítomnost aromatického karbodiimidu BioAdimide 100 výrazně upravujícího senzitivitu vzorku k hydrolýze ve vlhkém prostředí.

Vzorek BioA100+10A se, podobně jako zbylé dva vzorky, do 26. dne výrazným způsobem nemineralizoval (2 %). Ve 33. dnu byla naměřena hodnota 9 %. Výraznější růst hodnoty mineralizace vidíme od 53. dne (23 %). Poslední, tj. 95., den pokusu byla naměřena hodnota 37 %.



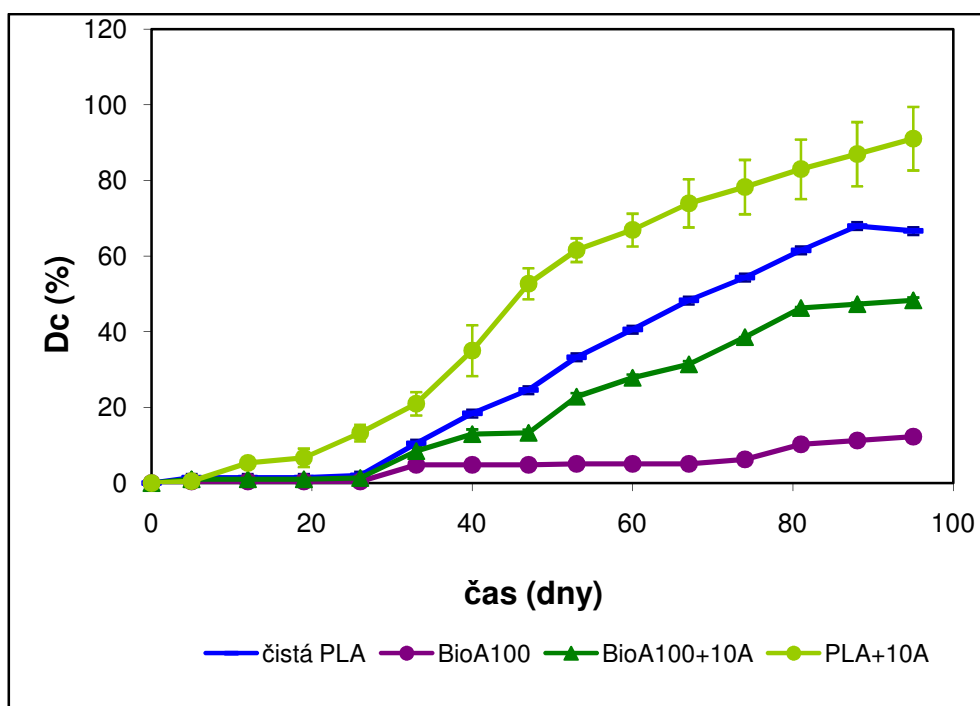
Obr. 5: Biodegradace vzorků fólií čisté PLA se vzorkem BioA100 a BioA100+10A

Následující graf č. 6 srovnává mineralizaci vzorků fólií čisté PLA, BioA100, PLA+10A a BioA100+10A. Křivka pro vzorek fólie PLA+10A byla převzata z měření provedeného pro účely bakalářské práce Martina Pelky [18].

Z tohoto měření (obr. 6.) je patrné, že přidáním nanokompozitu 10A se mineralizace čisté PLA fólie výrazně zvýšila, zatímco u vzorku BioA100 se procentuální mineralizace výrazně snížila. Po přidání nanokompozitu 10A se vzorek fólie mineralizoval rychleji než v případě PLA s aditivem BioA100. Je tedy zřejmé, že aditivum BioA100 mineralizaci zpomaluje, zatímco nanokompozit 10A ji urychluje. Pro názornost jsou hodnoty shrnuty v následující tabulce (Tab. 4):

Tab. 4: Mineralizace vzorků fólií čisté PLA, PLA+10A, BioA100 a BioA100+Na⁺

Vzorek	Doba inkubace [dny]	Mineralizace [%]	Doba inkubace [dny]	Mineralizace [%]	Doba inkubace [dny]	Mineralizace [%]
Čistá PLA	33	11	67	48	95	67
PLA+10A	33	21	67	67	95	87
BioA100	33	5	67	5	95	6
BioA100+10A	33	9	67	32	95	37

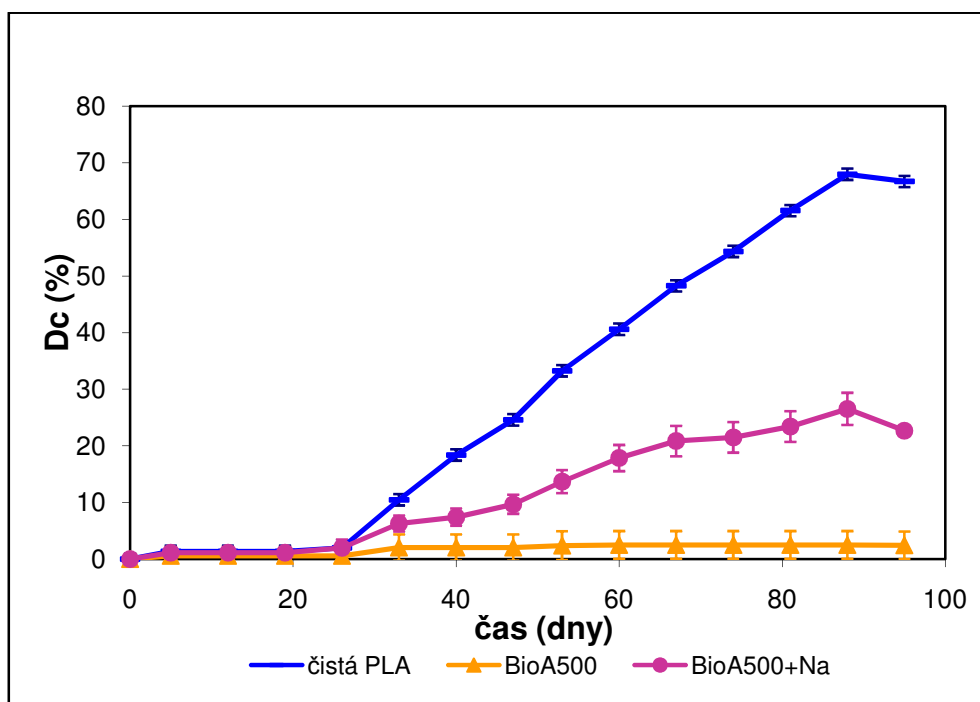
**Obr. 6:** Mineralizace vzorků fólií čisté PLA, PLA+10A, BioA100 a BioA100+Na⁺

Vzorky čisté PLA, BioA500 a BioA500+Na⁺ se do 26. dne téměř nerozkládaly (obr. 7.). Po tomto dnu se vzorek čisté PLA rozkládal výrazně rychleji a mineralizace vzrůstala rychleji než u ostatních vzorků (viz hodnocení grafu č. 4). Ve 33. dni pokusu mineralizace fólie čisté PLA dosahovala hodnoty 11 %, 67. den 48 % a poslední den pokusu, tj. 95. den, 67 %.

Zcela nejpomaleji ze sledované trojice vzorků (obr. 7.) se rozkládal vzorek fólie BioA500, který se do 26. dne mineralizoval podobně jako ostatní sledované vzorky

(obr. 7), hodnota jeho mineralizace byla 1 %. Poté byla naměřena mineralizace rostoucí z 1 % (26. den) na 3 % v 95. dni pokusu. Přítomnost vyššího obsahu aromatického karbo-diimidu v množství min. 13 % způsobilo vyšší rezistivitu k hydrolýze.

U vzorku BioA500+Na⁺ byla k 26. dni naměřena hodnota mineralizace 2 %. Ve 33. dnu se celková mineralizace zvýšila na 7 %, poté se vzorek mineralizoval rychleji než vzorek BioA500, avšak pomaleji než čistá PLA; 95. den pokusu dosahovala jeho celková mineralizace hodnoty 23 %. Přítomnost iontů sodíku v nanokompozitu Cloisite Na⁺ pravděpodobně způsobila urychlení hydrolýzy.

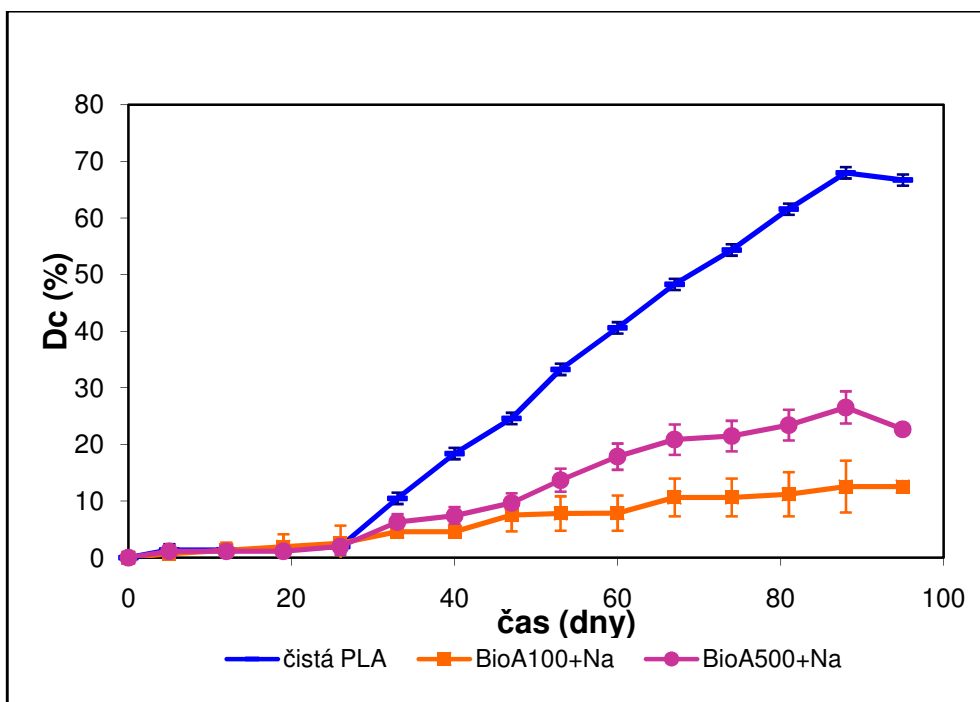


Obr. 7: Biodegradace vzorků fólií čisté PLA, BioA500 a BioA500+Na⁺

Obrázek č. 8 analyzuje vzorky čisté PLA, BioA100+Na⁺ a BioA500+Na⁺. Ty se do 26. dne téměř nerozkládaly. Po 26. dni se vzorek čisté PLA rozkládal výrazně rychleji a hodnoty mineralizace vzrůstaly prudčeji než u ostatních vzorků. Ve 33. dni pokusu hodnota mineralizace fólie čisté PLA dosahovala hodnoty 11 %, 60. den 41 % a poslední den pokusu, tj. 95. den, 67 %.

Vzorek BioA100+Na⁺ se od 1. dne do 26. dne pokusu téměř nemineralizoval. Po 33. dni se ve srovnání se sledovanými vzorky vzorek BioA100+Na⁺ mineralizoval nejméně, ve 33. dni byl mineralizován z 5 %, 67. den z 11 % a 95. den byl mineralizován ze 13 %.

U vzorku BioA500+Na⁺ byla k 26. dni naměřena hodnota mineralizace 2 %. Ve 33. dnu se celková mineralizace zvýšila na 7 %, poté se vzorek mineralizoval rychleji než vzorek BioA500, avšak pomaleji než čistá PLA; 95. den pokusu dosahovala jeho celková mineralizace hodnoty 23 %. Očekávaná nižší hodnota mineralizace u vzorku BioA500+Na⁺ nebyla potvrzena. Naopak byly naměřeny hodnoty vyšší než u vzorku BioA100+Na⁺.



Obr. 8: Biodegradace vzorků fólií čisté PLA, BioA100+Na⁺ a BioA500+Na⁺

Z provedených měření tedy vyplývá, že čistá PLA se rozkládala v celkovém měřítku nejrychleji. Aditivum BioA500 s minimálním obsahem aromatického karbodiimidu 13 % zpomalilo hydrolyzu vzorku a jeho následnou mineralizaci. 95. den byla celková mineralizace pouze 3 %. Vzorek fólie BioA100 s minimálním obsahem karbodiimidu 10,5 % dosáhl celkové mineralizace 95. den pokusu 6 %. Nanoplňiva Cloisite 10A a Cloisite Na⁺ zvyšovala celkovou mineralizaci i u vzorků fólií PLA obsahující aditiva BioA100 a BioA500.

Naměřené hodnoty, zdrojové tabulky a zpracované grafy jsou k dispozici v sešitu dokumentu BP_Holinka_Biodegradace_BioAdimide.xls na příloženém disku CD.

7.2 Abiotická hydrolyza

Při testování vzorků v rámci abiotické hydrolyzy byly zjištěny následující výsledky (viz Tab. 5):

Tab. 5: Tabulka procentuálních hodnot abiotické hydrolýzy

Dny/ hydrolýza [%]	PLA	BioA100	BioA500	BioA100 +Na+	BioA500 +Na+	BioA100 +10A
6	2,8	4,2	2,0	1,8	1,4	2,0
13	2,0	1,9	1,8	3,1	1,5	2,4
20	3,0	2,0	7,8	1,4	1,0	2,1
27	9,6	3,0	2,3	2,6	2,0	6,4
34	33,9	4,0	2,0	2,5	4,7	16,5
41	32,0	3,2	1,5	3,4	8,6	23,5
48	37,2	5,1	3,2	4,4	11,4	32,4
55	43,3	6,3	3,6	4,2	15,0	38,3
62	44,1	9,6	2,6	8,4	17,5	46,2
76	70,3	9,4	5,0	9,1	20,5	51,6
83	64,5	13,3	8,4	17,1	25,0	56,9

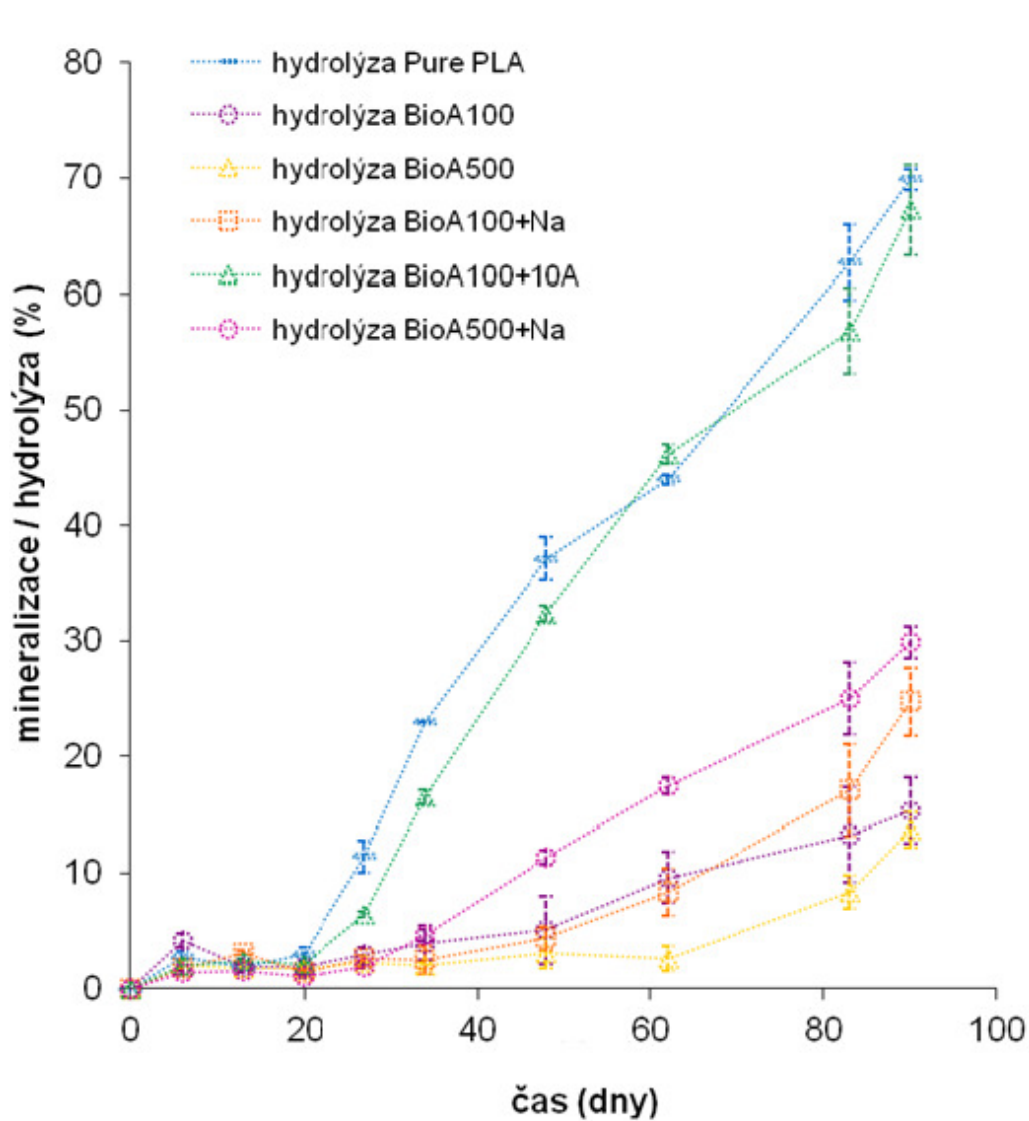
Jak je patrné z grafu na obrázku č. 9, abiotická hydrolýza probíhala nejrychleji u vzorku čisté PLA. Žádný ze vzorků s výjimkou vzorku BioA500 se do 20. dne významně nehydrolyzoval, od toho data hodnoty hydrolýzy rostly. Ve 27. den pokusu byla hodnota hydrolýzy 9,6 %, ve 48. den 37,2 % a poslední den pokusu tj. 83. den 64,5 %.

Vzorky s aditivem BioA100 se do 48. dne pokusu výrazně hydrolyticky nerozkládaly. 48. den byl vzorek procentuálně rozložen z 5,1 %, 83. den z 64,5 %.

Vzorky s aditivem BioA500 vykazovaly do 48. dne nízké hodnoty hydrolýzy (asi 2%). 83. den pokusu byla naměřena hodnota 8,4 %.

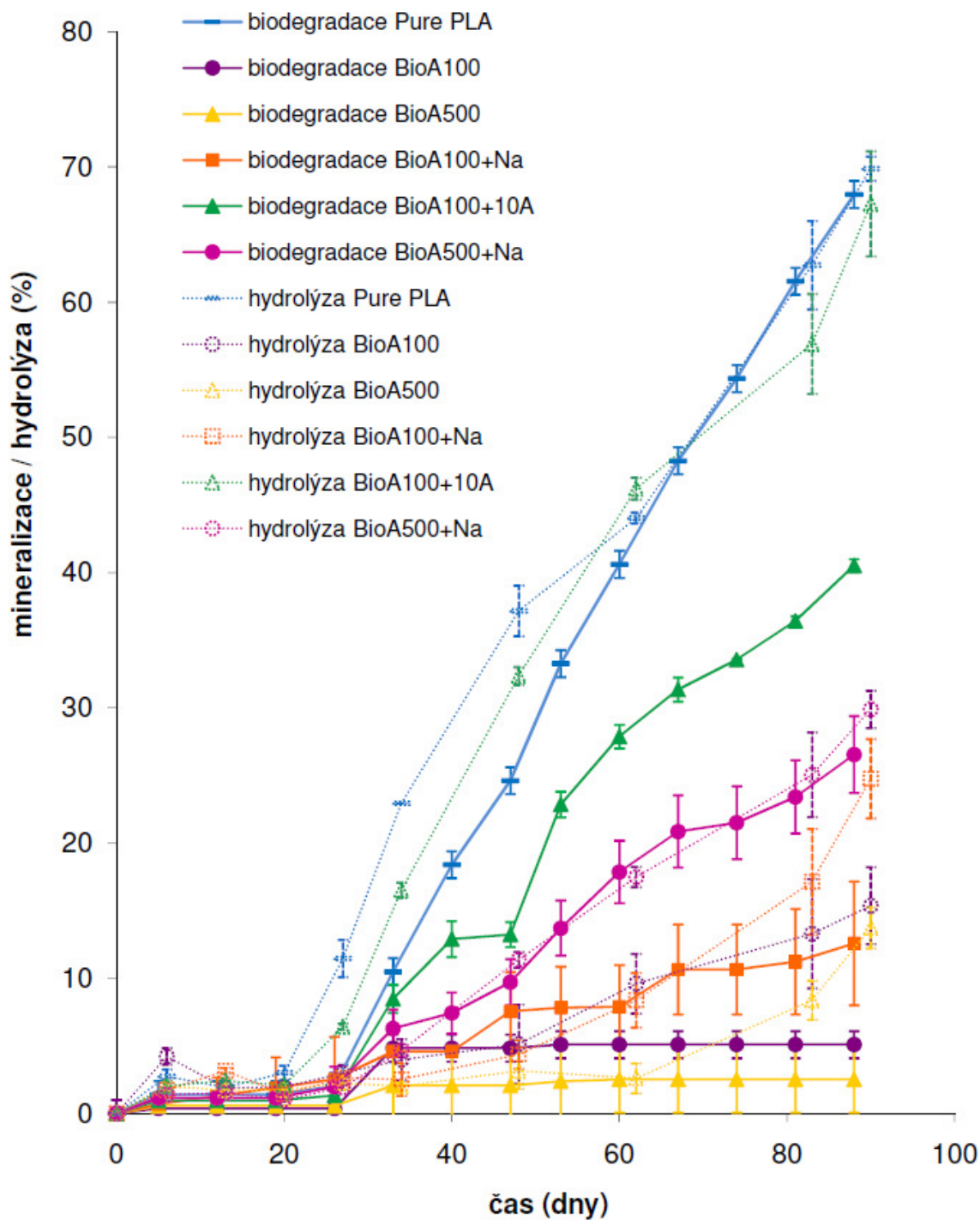
Vzorky BioA100+Na⁺ a BioA500+Na⁺ se do 34. dne pokusu rozkládaly pouze v rozmezí 1-4,7 %. Poté se rychleji rozkládal vzorek BioA500+Na⁺, poslední den pokusu dosáhla jeho míra hydrolýzy 25 %.

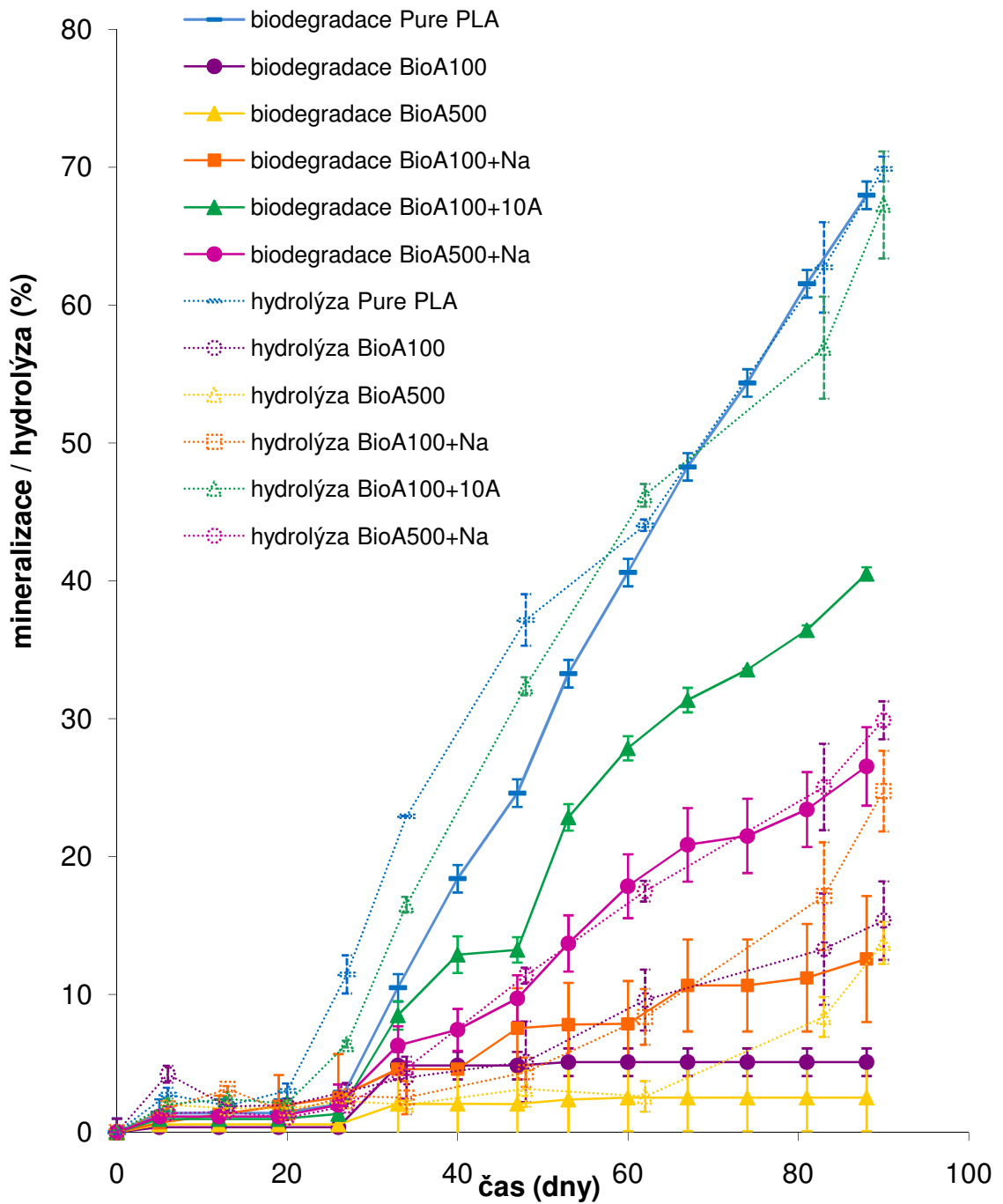
Posledním testovaným vzorkem byla BioA100+10A. Přes počáteční poměrně nízkou míru hydrolýzy (do 27. dne – 6,4 %) dosáhla poslední den pokusu 56,9%.



Obr. 9: Graf hydrolyzy vzorků fólií

Graf č. 10 je shrnutím procentní míry biodegradace a hydrolýzy testovaných vzorků během pokusu. Porovnává mineralizaci vzorků v prostředí kompostu (plné křivky) a abiotické hydrolýzy (tečkované křivky).





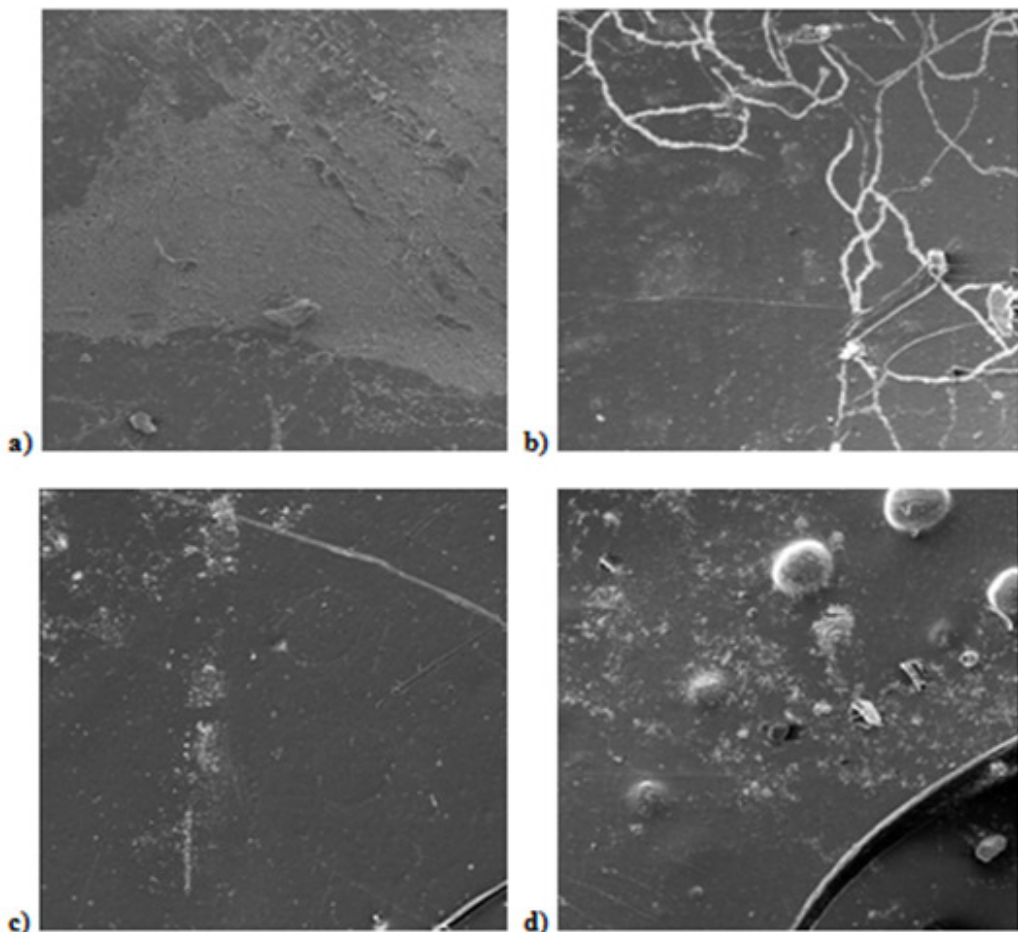
Obr. 10: Graf hydrolyzy a biodegradace vzorků fólií

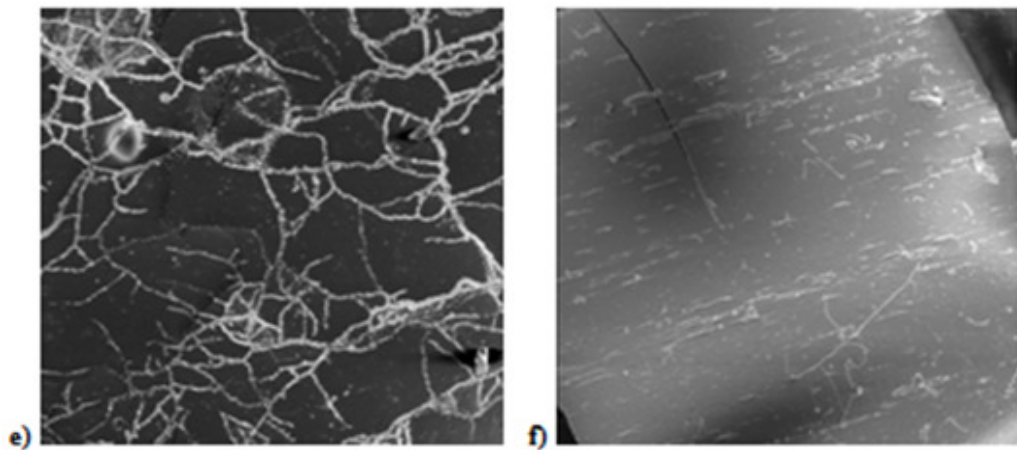
Naměřené hodnoty, zdrojové tabulky a zpracované grafy jsou k dispozici v sešitu dokument BP_Holinka_Hydrolyza_PLA_nanokompositu.xls na přiloženém disku CD.

7.3 Mikroskopie vzorků

Pro mikroskopii vzorků byly v 8. týdnu po zahájení pokusu odebrány vzorky fólií, které byly mikroskopovány na rastrovacím elektronovém mikroskopu SEM VEGA-II, Te- scan s SE detektorem. Mikroskopie byla provedena pro vzorky v 8. týdnu od zahájení po- kusu při hodnotě urychlovacího napětí elektronu 5kV a 1000 násobném zvětšení. Pro účely mikroskopie byly vzorky pokoveny vrstvou zlata a platiny.

Na snímcích z elektronové mikroskopie z 8. týdne od počátku měření můžeme u vzorků jasně vidět narušenou strukturu fólie a prorůstání fólií koloniemi mikroorganismů.





Obr. 11: Elektronová mikroskopie vzorků fólie: a) Čistá PLA b) BioA100 c) BioA500 d) Bi-oA100+10A e) BioA100+Na+ f) BioA500+ Na+ v 8. týdnu měření při zvětšení mikroskopu 1000x.

Na obrázku č. 11 můžeme vidět vzorky fólií v 8. týdnu biodegradačního pokusu. Na obrázku a) vidíme značné narušení povrchové vrstvy PLA fólie. Povrch vzorků b), d) a f) byl narušen jen mírně. U vzorků b) a e) jsou navíc vidět vlákna Aktinomycet.

ZÁVĚR

Tato práce měla za cíl vyhodnotit vliv aditiv BioAdimide a nanoplniv na biodegradabilitu polymléčné kyseliny. Vzorky s nanoplnivy byly připraveny na rakouské univerzitě Montanuniversität v Leobenu a byly testovány ve formě fólií. Test probíhal při teplotě 58 °C po dobu 95 dnů. Míra mineralizace byla pozorována na základě měření vznikajícího oxidu uhličitého na plynovém chromatografu v týdenních intervalech. Z měření byly získány následující výsledky (viz Tab. 6):

Tab. 6: Výsledky měření mineralizace

Název vzorku	Doba inkubace [dny]	Mineralizace [%]	Doba inkubace [dny]	Mineralizace [%]	Doba inkubace [dny]	Mineralizace [%]
Čistá PLA	33	5	66	41	95	67
BioA100	33	5	66	5	95	12
BioA500	33	2	66	3	95	3
BioA100+Na ⁺	33	5	66	8	95	13
BioA100+10A	33	9	66	28	95	49
BioA500+Na ⁺	33	6	66	18	95	23
PLA+10A	33	21	66	67	95	91

Z výsledků vyplývá skutečnost, že biodegradace z počátku měření neprobíhala příliš rychle. Z tabulky dále vyplývá, že přidáním aditiv BioA100 nebo BioA500 se náchylnost k hydrolyze výrazně snížila a snížila se také míra mineralizace. Přidáním nanoplniva Cloisite Na⁺ se míra biodegradace zvýšila. V případě vzorku s aditivem BioA100 a nanoplnivem 10A se celková mineralizace oproti vzorku pouze s aditivem BioA100 zvýšila.

Ze souboru vzorků testovaných v rámci této bakalářské práce probíhala mineralizace nejlépe u čisté PLA (41% mineralizace v 66. den měření a 67% mineralizace v 95. den měření). U vzorku PLA+10A, jejíž hodnoty byly převzaty z bakalářské práce Martina Pelky [18], byla pak biodegradace zdaleka nejvyšší (67 % v 66. den měření a 91 % v 95. den měření).

Mineralizace vzorků BioA100 a BioA500 byla výrazně pomalejší než u čisté PLA (12% resp. 3% v 95. den měření).

Vzorek BioA100 s přidaným nanokompozitem 10A vykazuje výrazně vyšší míru mineralizace než vzorek BioA100, který tento nanokompozit neobsahuje (49 % resp. 12 % mineralizace naměřené v 95. den pokusu). Podobné výsledky byly zjištěny také v případě vzorku BioA500 ve srovnání se vzorkem BioA500+Na⁺ obsahujícím nanokompozit Na⁺ (3 % resp. 23 % mineralizace v 95. den pokusu). Výraznou změnu nepozorujeme, pokud srovnáváme míru mineralizace vzorku BioA100 se vzorkem BioA100+Na⁺ (hodnoty dosahují 12 % resp. 13 % mineralizace v 95. den pokusu).

Můžeme tedy shrnout, že aditiva BioA100 a BioA500 výrazně zpomalují hydrolyzu a biodegradaci, přidávkem některých typů nanoplňiv lze naopak tyto procesy urychlit.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada P. CALABIA, Charles U. UGWU a Seiichi AIBA. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2009, vol. 10, issue 9, s. 3722-3742 [cit. 2014-03-21]. DOI: 10.3390/ijms10093722. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/10/9/3722/>
- [2] KIJCHAVENGKUL, Thitisilp, Rafael AURAS, Maria RUBINO, Mathieu NGOUAJIO a R. THOMAS FERNANDEZ. Development of an automatic laboratory-scale respirometric system to measure polymer biodegradability. *Polymer Testing* [online]. 2006, vol. 25, issue 8, s. 1006-1016 [cit. 2014-03-21]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2006.06.008. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941806001231>
- [3] Biodegradable polymers (Biopolymers). *Pr. Luc Averous* [online]. 2007 [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: <http://www.biodeg.net/biopolymer.html>
- [4] BOHNET ., Ed.: Matthias. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 6th ed.; Release 2000-. New York: Wiley, 2000. ISBN 978-352-7306-732. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/14356007>
- [5] WOOTHKANOKKHAN, J., P. KASEMWANANIMIT, N. SOMBATSOMPOP, A. KOSITCHAIYONG, S. ISARANKURA NA AYUTTHAYA a N. KAABBUATHONG. Preparation of modified starch-grafted poly(lactic acid) and a study on compatibilizing efficacy of the copolymers in poly(lactic acid)/thermoplastic starch blends. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2012-10-25, vol. 126, S1, E389-E396 [cit. 2014-03-29]. DOI: 10.1002/app.36896. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.36896>
- [6] MATBASE. *MATBASE* [online]. 2010 [cit. 2014-04-26]. Dostupné z: [http://www.matbase.com/material-categories/natural-and-synthetic-polymers/agro-based-polymers/material-properties-of-poly\(lactic-acid\)-monomere-pla-m.html#properties](http://www.matbase.com/material-categories/natural-and-synthetic-polymers/agro-based-polymers/material-properties-of-poly(lactic-acid)-monomere-pla-m.html#properties)
- [7] Lignocellulose Feedstocks for the Production of Lactic Acid. *Chem. Biochem. Eng.*. 2004, no. 18, s. 55-63
- [8] Polylactic acid. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2014-03-26]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/File:PLA_from_lactic_acid_%26_lactide.png

- [9] RUDNIK, Ewa. Biodegradability testing of compostable polymer materials. *Compostable Polymer Materials* [online]. Elsevier, 2008, s. 112 [cit. 2014-03-21]. DOI: 10.1016/B978-008045371-2.50008-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080453712500081>
- [10] RUDNIK, Ewa. Biodegradability testing of compostable polymer materials. *Compostable Polymer Materials* [online]. Elsevier, 2008, s. 112 [cit. 2014-03-21]. DOI: 10.1016/B978-008045371-2.50008-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080453712500081>
- [11] LUNT, James. Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 1998, vol. 59, 1-3, s. 145-152 [cit. 2014-03-21]. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00148-1. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391097001481>
- [12] AGARWAL, M., K.W. KOELLING a J.J. CHALMERS. Characterization of the Degradation of Polylactic Acid Polymer in a Solid Substrate Environment. *Biotechnology Progress* [online]. 1998-06-05, vol. 14, issue 3, s. 517-526 [cit. 2014-03-29]. DOI: 10.1021/bp980015p. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1021/bp980015p>
- [13] KVĚTUŠE, Hejátková. *Řešení bioodpadu v regionu*. První vydání. Náměšť nad Oslavou: Zemědělská a ekologická regionální agentura, o.s., 2008. ISBN 80-903548-8-2.
- [14] NatureWorks LLC. NATUREWORKS LLC. [Http://www.natureworksllc.com/](http://www.natureworksllc.com/) [online]. [cit. 2014-04-27]. Dostupné z: http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_2003D_FFP-FSW_pdf.pdf
- [15] RheinChemie: BioAdimide™ in Bioplastics: Expanding the Performance of Bio-Polyesters. [online]. 2013 [cit. 2014-03-12]. Dostupné z: <http://www.bioadimide.com/>
- [16] BioAdimide™: New additive line of bio-based polyesters. RHEIN-CHEMIE RHEINAU GMBH. [Http://www.bioadimide.com/](http://www.bioadimide.com/) [online]. 2010 [cit. 2014-03-25]. Dostupné z: <http://www.bioadimide.com/news/single-view/article//bioadimide-1.html>
- [17] SpecialChem. *SpecialChem* [online]. 2013 [cit. 2014-04-27]. Dostupné z: http://www.specialchem4polymers.com/product-directory/r_6_27/s-adimide/rhein-chemie?did=0&d=1
- [18] PELKA, M., *Posouzení biodegradability PLA filmů plněných nanoplnivy*. UTB ve Zlíně, fakulta technologická, bakalářská práce 2013.

[19] KRUMPOLC, J., *Faktory ovlivňující biodegradabilitu vybraných polyesterů*. UTB ve Zlíně, fakulta technologická, bakalářská práce 2013.

[20] GERYCH, P., *Biodegradace polyetylenů s prooxidanty*. UTB ve Zlíně, fakulta technologická, diplomová práce 2008.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PLA	Kyselina polymléčná
GC	Plynová chromatografie
TM	Obchodní značka

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Zařazení biodegradabilních plastů v rámci bioplastů	12
Obr. 2: Širší klasifikace biodegradabilních polymerů	13
Obr. 3: Schéma vzniku PLA	14
Obr. 4: Biodegradace vzorků fólií čisté PLA, BioA100 a BioA100 + Na ⁺	34
Obr. 5: Biodegradace vzorků fólií čisté PLA se vzorkem BioA100 a BioA100+10A.....	35
Obr. 6: Mineralizace vzorků fólií čisté PLA, PLA+10A, BioA100 a BioA100+Na ⁺	36
Obr. 7: Biodegradace vzorků fólií čisté PLA, BioA500 a BioA500+Na ⁺	37
Obr. 8: Biodegradace vzorků fólií čisté PLA, BioA100+Na ⁺ a BioA500+Na ⁺	38
Obr. 9: Graf hydrolýzy vzorků fólií.....	40
Obr. 10: Graf hydrolýzy a biodegradace vzorků fólií.....	42
Obr. 11: Elektronová mikroskopie vzorků fólie	44

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Složení a parametry kompostu dle vyhlášky č.341/2008 Sb.	18
Tab. 2: Hodnoty sušín a spalitelného podílu kompostu.....	27
Tab. 3: Parametry měření na GC Agilent 7890	30
Tab. 4: Mineralizace vzorků fólií čisté PLA, PLA+10A, BioA100 a BioA100+Na+.....	36
Tab. 5: Tabulka procentuálních hodnot abiotické hydrolýzy	39
Tab. 6: Výsledky měření mineralizace.....	45

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I. UKÁZKA ZPRACOVÁNÍ NAMĚŘENÝCH HODNOT VZORKU Bi-
oA500+Na⁺

