

Polymery s řízenou životností

Petra Melichárková

Bakalářská práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Petra MELICHÁRKOVÁ**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Polymery s řízenou životností**

Zásady pro vypracování:

Polymery s řízenou životností představují v současné době významnou skupinu materiálů, která nachází uplatnění zejména v aplikacích, kde doba používání je řádově kratší než životnost použitého plasty. Bakalářská práce se bude zabývat literárním zhodnocením krátké historie, současnými trendy v této oblasti a vyhlídkami a nadějemi pro budoucnost.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná/elektronická

Seznam odborné literatury:

1. Koutný M.; Biodegradace polytelyenu s prooxidanty; Plasty a kaučuk; 2007; 3-4; 8
2. Hagen V.; Únava a stárnutí materiálu; SNTL; 1977
3. Doležel B.; Odolnost plastů a pryží; SNTL; 1981
4. www.;Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace;
<http://biom.cz/index.shtml?x=194542>

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Roman Čermák, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **11. února 2008**

Termín odevzdání bakalářské práce: **30. května 2008**

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

ABSTRAKT

Problematika současnosti spočívá v hromadícím se plastovém odpadu. Polymery s řízenou životností jsou navrženy tak, aby po ukončení jejich aplikace podlely kompletní degradaci. Tato bakalářská práce se zabývá minulým i současným výzkumem, který navrhuje řešení, vysvětluje a zároveň otevírá mnoho otázek ohledně biodegradace plastů. Cílem bakalářské práce je utřídit stav výzkumu a nastínit vyhlídky do budoucna.

Klíčová slova:

Polymer, plast, řízená životnost, degradace, biodegradace

ABSTRACT

The plastics waste, which is accumulated everywhere, makes the main problem of the present. Polymers with controlled durability are designed to undergo a complete degradation after their application. This thesis considers research work of last few years and also of present, which proposes a solution, interprets and simultaneously opens many questions about biodegradability of plastics. The purpose of thesis is to codify the present size of research work and to outline view point in future.

Keywords:

Polymer, plastics, controlled durability, degradation, biodegradation

Poděkování, motto

Děkuji Ing. Romanu Čermákovi, Ph.D. za odborné vedení při vypracovávání bakalářské práce. Dále děkuji panu doc. Ing. Karlu Stoklasovi, CSc. za poskytnutí odborné konzultace.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 POLYMERY V MINULOSTI, SOUČASNOSTI	11
1.1 ZPŮSOBY LIKVIDACE PLASTOVÉHO ODPADU	12
2 ZPŮSOBY DEGRADACE POLYMERŮ	15
2.1 DEGRADAČNÍ PROCESY	15
2.1.1 Termodegradace	15
2.1.2 Termooxidace.....	16
2.1.3 Fotodegradace	16
2.1.4 Degradace povětrnostními vlivy	17
2.1.5 Biodegradace obecně.....	17
2.2 OBECNÉ ROZDĚLENÍ PLASTŮ.....	18
2.2.1 Plasty nepodléhající degradaci	19
2.2.2 Snadno degradující plasty	19
2.2.3 Plasty s řízenou degradací (naprogramovanou životností).....	19
2.2.4 „Environmentally degradable plastics“ (EDP).....	21
3 BIODEGRADOVATELNÉ PLASTY	23
3.1 PLASTY JAKO OBALOVÉ MATERIÁLY	23
3.2 BIODEGRADACE PLASTŮ	25
3.2.1 Objasnění pojmů	25
3.2.2 Biodegradace	25
3.2.3 Faktory ovlivňující biodegradaci.....	30
3.2.4 Materiály podléhající biodegradaci	31
3.3 KOMPOSTOVÁNÍ	31
3.4 BIODEGRADACE PŘÍRODNÍCH POLYMERŮ	33
3.4.1 Škrob	33
3.4.2 Polyhydroxyalkanoáty	34
3.5 BIODEGRADACE SYNTETICKÝCH POLYMERŮ.....	36
3.5.1 Aditiva.....	36
3.5.1.1 Obecné funkce aditiv	36
3.5.1.2 Nejdůležitější znaky aditiv.....	37
3.5.1.3 Aditiva související s biodegradací - prooxidanty.....	37
3.5.2 Biodegradace polyethylenu	37
3.5.2.1 Polyetylen.....	37
3.5.2.2 Odolnost PE vůči biodegradaci.....	38
3.5.2.3 Foto- a termo-oxidace PE s prooxidanty	38
3.5.2.4 Biodegradace oxidovaného PE	40
3.5.2.5 Mechanismus biodegradace PE	41
3.5.2.6 Význam lignolytických enzymů.....	42
3.5.2.7 Shrnutí poznatků o biodegradaci PE.....	42
3.5.3 Polylaktidy.....	42

3.5.3.1	Výroba polylaktidů	42
3.5.3.2	Použití PLA.....	44
3.5.3.3	Vlastnosti PLA.....	45
3.5.3.4	Biodegradace PLA	45
3.5.4	Biodegradace polymerních směsí.....	46
3.5.5	Ostatní rozložitelné plasty.....	48
3.5.5.1	Etylvinylalkohol (EVOH)	48
3.5.6	Biodegradace termosetů – POLYURETANY.....	48
4	APLIKACE BIODEGRADOVATELNÝCH PLASTŮ	50
4.1	APLIKACE V ZEMĚDĚLSTVÍ.....	50
4.2	MATER-BI	51
4.3	APLIKACE OSTATNÍCH BIODEGRADOVATELNÝCH PLASTŮ.....	52
5	ZÁVĚR.....	54
6	VÝHLEDY	56
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	57
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	59
	SEZNAM OBRÁZKŮ	61
	SEZNAM TABULEK.....	62

ÚVOD

Polymery s řízenou životností. Co si pod takovým tématem lze představit? O čem lze diskutovat? Jaká problematika se tohoto tématu týká? Čím je toto téma aktuální pro dnešní dobu a situaci? Řekněme, že ho lze brát ze dvou hledisek.

První z nich - Polymery s prodlouženou životností, které jsou již naší civilizaci známy několik desítek let. Představují plasty, u kterých byla snaha nějakým způsobem prodloužit dobu použití, tzn. schopnost uchovat si fyzikální vlastnosti, odolnost vůči chemikáliím a prostředí, ve kterém jsou používány, co nejdélejší možnou dobu. Rozvoj výroby syntetických polymerů v minulém století zásadně ovlivnil technický rozvoj moderní společnosti. Přinesl spoustu výhod ve výrobě a konstrukci výrobků, které byly a jsou používány jak v průmyslu, tak i v nemalé míře jako výrobky pro denní spotřebu každého z nás. Plasty postupně začaly nahrazovat klasické materiály, jako jsou dřevo, keramika, porcelán a v neposlední řadě kovy.

Snaha vyrovnat jejich fyzikální vlastnosti těmto klasickým materiálům se postupně začala dařit přidávkou plniv a přísad, díky nimž se postupně stávaly odolnější vůči okolnímu prostředí, mechanickému namáhání a rychlému stárnutí. Polymery se staly trendem minulého století, všechny klasické materiály, pokud to bylo možné, byly nahrazeny plastickými se srovnatelnými vlastnostmi. Každoročně stoupala jejich výroba rekordním tempem. Ukázalo se však, že u masově vyráběných plastů určených ke spotřebě, je jejich vysoká odolnost vůči okolnímu prostředí spíše negativním prvkem vzhledem k jejich krátkému „životnímu cyklu“. Jakmile tento plastový výrobek dosloužil, nastala otázka, kam s ním?

Recyklace, jedna s možností, jak se zbavit nadbytečného odpadu s jeho opakovaným využitím při výrobě, je v dnešní době realizována, avšak ne všichni spotřebitelé mají snahu odpad třídit. Důsledkem toho jsou skládky, plastický odpad všude kolem nás, který se rekordně navrhuje každým dnem. Recyklace tedy představuje určité řešení, ale ne sto procentní. Dalším způsobem je spalování, které však představuje riziko uvolňování škodlivých látek do ovzduší, tedy újmu životního prostředí nás všech. Začátkem devadesátých let se začalo spekulovat o ještě jiné možnosti, jak těmto problémům předcházet.

Tímto se zabývá téma mé bakalářské práce z druhého hlediska: Polymery se zkrácenou životností, nebo také jinak řečeno, Polymery s předurčenou (nastavitelnou) dobou

použitelnosti. Touto problematikou se zabývá teorie, že lze nějakým způsobem nastavit při výrobě polymeru jeho mechanické vlastnosti a odolnost vůči prostředí jen po tu dobu, kdy je používán ve formě výrobku. Následně, až doslouží, stává se náchylným prostředím a podléhá degradaci. Je třeba zdůraznit, že tato myšlenka je spojována s plasty, které jsou masově vyráběny a slouží k denní spotřebě, tzn. především obalové materiály.

Co se týče přírodních obalových materiálů, existuje jich velké množství (polysacharidy, proteiny), např. papír, avšak i ten byl v posledních desetiletích nahrazen polyolefiny. Příčina jeho náhrady je jasná, neboť papír je hydrofilní, nemá dostatečné vlastnosti pro technické aplikace a nepřilíší dobré mechanické vlastnosti. Jeho chemickou modifikací se sice stává více odolným biopolymerem, ale na druhou stranu podléhá obtížněji biologickému rozkladu. Jako příklad lze uvést celulózu a její chemickou modifikací vyrobený cellofán, který se ve spodních vrstvách skládek téměř nerozkládá ani po deseti letech.

Zaměření mé bakalářské práce se bude ubírat směrem biologicky degradovatelných plastů, z nichž některé jsou již známy a některé zatím ve výzkumu. Problematika spojená s výrobou a zpracováním těchto biodegradovatelných plastů neustále představuje různá řešení, které bych zde chtěla uvést, a cílem mé práce je pokusit se tato řešení sumarizovat.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERY V MINULOSTI, SOUČASNOSTI

První plast z názvem *Celuloid* se začal vyrábět už v roce 1869, kdy měl nejprve sloužit jako náhrada slonoviny při výrobě kulečnickových koulí, poté se osvědčil při výrobě filmů do fotoaparátů Kodak. Následně se začal vyrábět tzv. *Ebonit* – silně vulkanizovaný kaučuk. Plasty v té době sloužily k nahrazování luxusních materiálů, následně se staly užitečným materiálem pro tehdy nové technologie – fotografie a elektrotechnika. [1]

V roce 1907 byl objeven *Bakelit* – fenolformaldehydový kondenzát, po něm nastoupily animoplasty, většina z nich sloužila jako nábytkářský a užitkový design. Rok 1928 představuje nástup polyvinylchloridu (tehdy s názvem *vinylit*), který se používal na výrobu gramofonových desek, poté měkčený PVC jako folie s názvem *Igelit*. Ve 20. a 30. letech plasty pronikají do domácností jako běžné spotřební výrobky. [2]

Expanze výroby polymerních materiálů nastala ve vyspělých zemích ve 40 – 50. letech díky pokroku v chemii ropy. Výrobci spotřebního i jiného zboží si plasty oblíbili pro jejich pružnost a pevnost, nízkou hustotu, omyvatelnost, chemickou odolnost a pomalé stárnutí, také pro jejich možnosti zpracování, které nebyly nijak složité zejména ve srovnání se zpracováním kovů. [2]

V České republice se začínalo během šedesátých let s výrobou polystyrenu nebo také v neposlední řadě polyamidu-6 (*Silon*), na jehož výzkumu se podílel tajně prof. O. Wichterle již za 2. světové války v prostorách zlínských laboratoří firmy Baťa. Plasty se v tomto období stávají součástí každodenního života. [1], [2]

V současnosti si bez plastů nelze představit fungování civilizace. Pro představu je možné uvést jejich používání v domácnosti. Např. lino z polyvinylchloridu, popř. koberec z polyamidových vláken, transparentní spotřební zboží z polystyrenu, CD z polykarbonátu, domácí elektronika z akrilonitril-butadien-styrenového kopolymeru, obalové materiály z vysokohustotního polyetylenu (*Mikroten*), z nízkohustotního jako potravinové obaly, v neposlední řadě zastoupení polyacetalů nebo třeba teflonu. Polymery zajišťují funkci dopravy, veškeré elektroniky, domácností, kanceláří, firem, rozvodů energií, samotných elektráren, v neposlední řadě přenosů informací a s nimi spojeného počítače, jehož součásti nelze nahradit klasickými materiály. [1]

Výhody polymerů oproti klasickým materiálům spočívají např. v nízké měrné hmotnosti, snadné zpracovatelnosti, možnosti kombinace s dalšími materiály (polymerní směsi, kompozity) a jejich modifikace přidávkem aditiv, v neposlední řadě v relativně nízké ceně. Naproti tomu mají také nevýhody, neboť se stále nevyrovnaly kovům např. v pevnosti, mají nižší tepelnou odolnost, jsou více hořlavé, a představují již zmiňovaný problém – objemný odpad. Polymer se stává obtíží v případě jeho likvidace jako problematického odpadu. [3]

1.1 Způsoby likvidace plastového odpadu

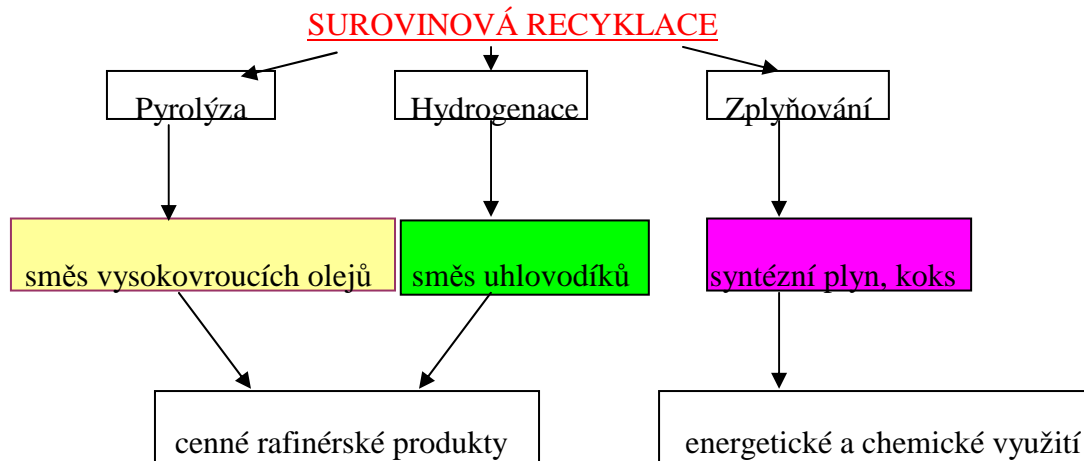
Již v minulém století nastala potřeba minimalizace množství plastových odpadů a s tím související snižování jejich hmotnosti, tedy odlehčení materiálu, např. plastových obalů (jejich hmotnost za posledních deset let klesla o 30%). Redukce hmotnosti výrobku se projeví nižším zatížením životního prostředí a snížením spotřeby energie související s odstraňováním odpadů. Dalším způsobem, jak snížit zátěž na životní prostředí, je recyklace. Recyklace se provádí různými způsoby, rozlišujeme recyklaci materiálovou, chemickou, surovinovou a energetickou. [2], [3]

Materiálová recyklace spočívá v přepracování polymerního odpadu v tavenině. Nejprve se surovina upraví (drcení, praní, mletí) a následně se přepracuje běžnou zpracovatelskou technologií (vytlačovací, vstřikovací stroje). Materiálová recyklace má své výhody v nejúčinnějším využití surovinového a energetického vkladu do původního plastu, a také v tom, že pro její provedení není zapotřebí žádných speciálních technologických zařízení. Na druhou stranu jedno z negativních hledisek je to, že kvalita recyklátu je silně závislá na charakteru vstupní suroviny a jeho výsledná aplikace závisí na jeho užitečných vlastnostech. [3]

Chemickou recyklací je myšlen rozklad polymeru na původní složky (monomery), což lze provést dvěma různými způsoby, a to termickou depolymerací, kdy je polymer degradován tzv. *zipovým mechanismem* (z konců řetězců se postupně odštěpují monomerní jednotky), či chemolýzou, při níž se polymer rozkládá vlivem účinku chemického činidla, a to *hydrolýzou* (bazická, kyselá, neutrální), nebo *alkoholýzou*. Termická depolymerace se využívá např. pro polystyren nebo polymetylmetakrylát, zatímco chemolýza lze provést u polyesterů, polyuretanů, polyamidů či polykarbonátů. Nevýhoda chemické recyklace spočí-

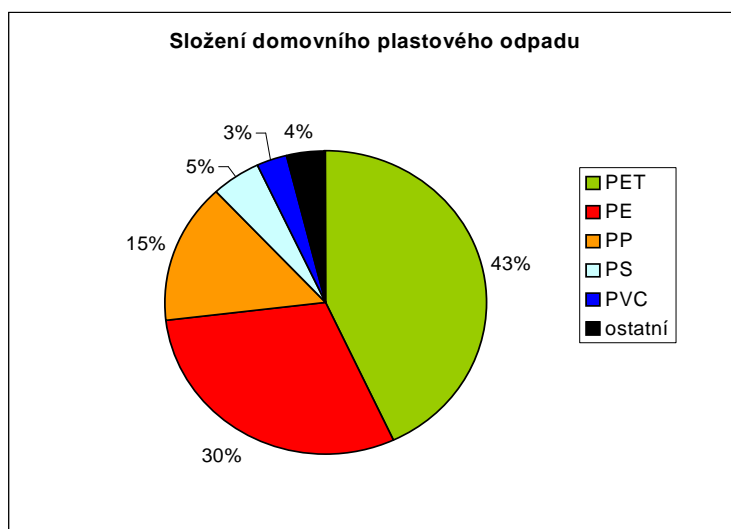
vá v tom, že zpracovávaná surovina musí být druhově vytríděna. Důsledkem toho jsou vysoké investiční náklady. [3]

Surovinovou recyklaci lze popsat pomocí schématu:



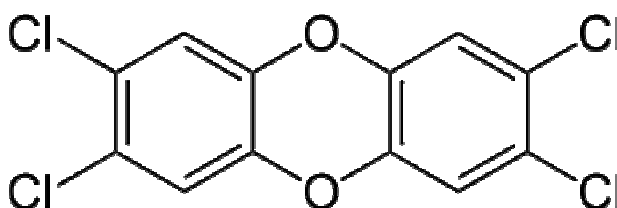
Obr. 1. Schéma surovinové recyklace [3]

Při **Surovinové recyklaci** dochází k termickému rozkladu polymeru (obvykle za přispění dalšího reagentu) na nízkomolekulární produkty chemicky odlišné od původních monomerů. Vstupní surovinou je směsný polymerní odpad. Mezi výhody pyrolýzních postupů lze zařadit nízké nároky na kvalitu vstupní suroviny, vysoká konverze zpracovaného materiálu na produkt (více než 90 %) a kapalné produkty jsou zpracovatelné společně se surovou ropou. Mezi nevýhody patří tak jako u chemické recyklace vysoké investiční náklady na technologická zařízení a v neposlední řadě také fakt, že cena kapalných produktů mírně překračuje cenu surové ropy. [3]



Obr. 2. Graf zastoupení plastového odpadu v domácnostech [3]

Spalování zařazujeme do energetické recyklace; např. spalování směsného plastového odpadu v cementárnách nebo společné spalování komunálního plastového odpadu s uhlím (*co – combustion*). Spalování má řadu výhod i nevýhod. Hlavní nevýhodou například při spalování polyvinylchloridu (PVC) je uvolňování toxických emisí, a to – *Polychlorované dibenzo-p-dioxiny, polychlorované dibenzofurany*. Nejvyšší toxicitu představuje 2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-dioxin (TCDD). (viz. obrázek č.1) [3]



Obr. 3. TCDD (2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-dioxin) [4]

Výhledy budoucího vývoje zpracování odpadu:

- Ekonomiku všech recyklačních technologií budou dlouhodobě zvýhodňovat stoupající ceny ropy
- Lze očekávat zvýšení produktů materiálové recyklace neomezované estetickými nároky (stavebnictví, přepravní prostředky)
- Je možné očekávat rozvoj technologií chemické recyklace některých typů plastů, především u polyethylentereftalátu (PET)
- Surovinové zhodnocení plastových odpadů se pravděpodobně zaměří na rizikové odpady obtížně zpracovatelné jinými technologiemi (např. elektronický odpad, biologicky kontaminovaný odpad)[3]

Při rozhodování o recyklaci je třeba si uvědomit, že používané recyklační procesy jsou industriální procesy, které mohou představovat obdobnou zátěž na životní prostředí jako standardně používané technologie. Pro případnou recyklaci je třeba zhodnotit „Životní cyklus výrobku“ – *Life Cycle Assessment*. Je třeba se zaměřit také spíše na prevenci – předcházení vzniku plastového odpadu. [2], [3]

2 ZPŮSOBY DEGRADACE POLYMERŮ

Pro popis různých degradací polymerů je třeba nejprve vysvětlit pojem *Stárnutí polymerů*. Při výrobě, zpracování a skladování polymerů nebo používání výrobků z těchto materiálů dochází ke zvýšení teploty, působení záření, mechanickému namáhání a to v přítomnosti kyslíku, ozonu, vlhkosti či různých chemických kontaminantů. Působením těchto faktorů se zhoršují vlastnosti polymerních materiálů, což může vést k selhání výrobku nebo k omezení jeho použitelnosti. Souhrn nevratných změn materiálových vlastností se označuje jako *stárnutí polymeru*. Stárnutí tedy limituje životnost výrobku. *Životnost materiálu* je doba, během níž se prakticky významné vlastnosti udržují na úrovni, postačující pro správnou funkci výrobku. Životnost závisí na vlastnostech materiálu a na podmínkách, za kterých je výrobek používán.

Jako *únava materiálu* se označuje proces probíhající v materiálu v důsledku dlouhodobého statického nebo časově proměnného namáhání, které způsobuje, že k porušení materiálu dochází při napětích nižších, než odpovídá pevnosti zjištěné krátkodobými zkouškami. Například účinkem ozonu vznikají na povrchu napjatého pryžového výrobku ozonové trhliny, jejichž směr je kolmý ke směru napětí. [2], [3]

2.1 Degradací procesy

2.1.1 Termodegradace

Termodegradace je proces, kdy dochází k tepelnému rozkladu polymeru, který je vyvolán účinkem tepelné energie. Probíhá v inertní atmosféře nebo ve vakuu (bez přítomnosti dalších degradačních vlivů). Průběh je charakterizován vznikem těkavých produktů o různém chemickém složení a uhlíkového zbytku, jehož složení je zpravidla nedefinovatelné. V některých případech se získá monomer ve velkém výtěžku (depolymerace). Tento proces hraje důležitou roli při zpracování některých polymerů, obsahujících substituenty, v tavenině – např. PVC – při termodegradaci dochází k eliminační reakci (dehydrochloraci) za současného vzniku dvojných vazeb. Následně v řetězci polymeru vznikají polyenové sekvence absorbující záření ve viditelné oblasti. Materiál žloutne a odštěpující se agresivní HCl koroduje zpracovatelské zařízení. K odštěpování dochází u polymerů obsahujících chlor – PVC, PVDC, polychloropren, chlorovaný polyetylen, chlorkaučuk, také u polymerů

jako je polyvinylalkohol (odštěpování vody) a polyvinilacetát (odštěpování kyseliny octové). [3], [5]

2.1.2 Termooxidace

Proces termooxidace, jindy nazývaný taktéž *autooxidace*, může být uskutečněn pouze v atmosféře obsahující kyslík. Je to radikálová reakce probíhající *autokatalyticky*, která zahrnuje tři kroky: iniciace, propagace a terminace. Při iniciaci je nepravděpodobné, že by reagoval uhlovodík s molekulárním kyslíkem, neboť tato reakce je nevýhodná z hlediska kinetiky i termodynamiky. Předpokládá se proto, že pro zahájení oxidace je zapotřebí nějakých nečistot v monomeru, nebo např. zbytků kovových katalyzátorů, které reagují s kyslíkem za vzniku peroxy radikálu, a ten následně odejme z polymeru atom vodíku za vzniku hydroperoxidu.

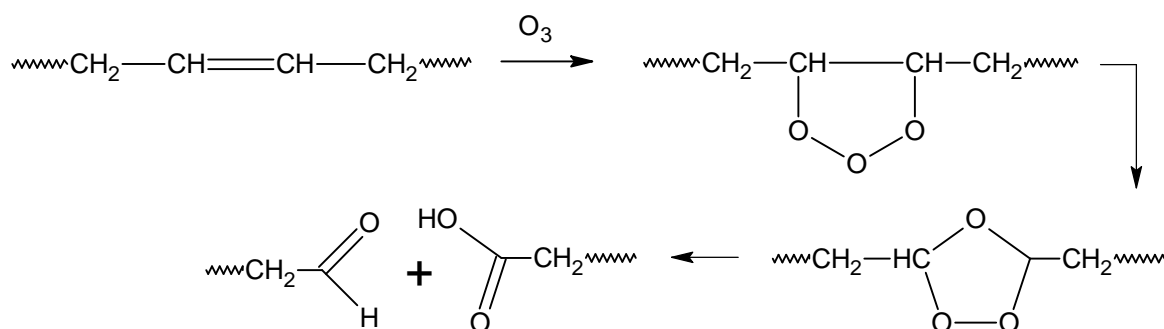
V této souvislosti je třeba zmínit pojem *indukční perioda*, která nastává na počátku reakce – nejprve je reakce pomalá, následně se zrychluje s rostoucí koncentrací vznikajících hydroperoxidů. Uvolňující se alkyldradikály reagují velmi ochotně s kyslíkem a autooxidační cyklus se opakuje. Terminace probíhá rekombinací radikálů. Protože reakce plynného kyslíku s uhlovodíky probíhají v kondenzované fázi (tj. v tuhém polymeru nebo viskozní tavenině), jsou všechny reakce závislé na difuzi kyslíku. Znalost rozpustnosti kyslíku (absorpční koeficient) a rychlosti jeho transportu (difuzní koeficient) v daném polymeru jsou nezbytným předpokladem pro posouzení oxidačních procesů v polymerech. [3], [5]

2.1.3 Fotodegradace

Ultrafialový podíl slunečního záření vyvolává obdobné reakce jako tepelná energie, dochází k trhání řetězců, k síťování, k aktivaci oxidačních reakcí (*fotooxidace*). Nejkratší vlnová délka záření dopadajícího na zemský povrch je asi 290 nm. Celkový podíl UV složky ve slunečním záření o vlnové délce pod 400 nm je asi 6 % (kolísá v závislosti na geografických faktorech). Působení světelného záření na polymer bez žádných jiných degračních vlivů je výjimečné. Většinou spíše dochází k fotooxidaci, která má stejný průběh jako termooxidace, avšak s tím rozdílem, že fotooxidační reakce je iniciována ozářením. [3], [5]

2.1.4 Degradace povětrnostními vlivy

Degradace povětrnostními vlivy je proces probíhající u polymerních výrobků s aplikacemi ve venkovním prostředí, kde materiál čelí dlouhotrvajícímu působení všech klimatických faktorů – vítr, voda, ozon, oxid siřičitý, oxidy dusíku či prašný spad. Různé faktory se mění v závislosti na denní době, na ročním období a v neposlední řadě na klimatických podmínkách daného místa. Degradace se projevuje erozí povrchu (trhliny, praskliny) spojenou s úbytkem hmotnosti, změnou zbarvení a poklesem mechanických a tím pádem i užitných vlastností. Např. mezi odolné plasty vůči této degradaci patří fluoroplasty nebo akryláty, mezi málo odolné můžeme zařadit masově vyráběné a užívané styrenové plasty. [3], [5]



Obr. 4. Degradace působením ozonu [3]

2.1.5 Biodegradace obecně

Plasty mohou být napadány některými mikroorganismy a ojediněle také makroorganismy. Existují různé příčiny, např. může polymerní materiál sloužit jako potrava, dále může být poškozován enzymy, které mikroorganismy při svých životních pochodech vylučují. Napadení makroorganismy (hlodavci) může být vyvoláno tím, že napadený výrobek jim „stojí v cestě“, anebo v něm mohou cítit potravu. [5]

Poškození plasty bakteriemi je možné jen za určitých podmínek. Záleží tedy na okolním prostředí místa, na kterém se výrobek nachází. Toto prostředí musí umožňovat existenci mikroorganismů. Dále také záleží na povaze polymeru a jeho přísadách. Nejčastěji bývají plasty napadány plísněmi. Každá z těchto plísní vyžaduje pro své působení a existenci určité optimální podmínky, jestliže nejsou splněny, organismus odumírá. Přesto však

v místě napadení mohou i po odumření organismu zůstat spóry, z nichž mnohé mohou přežít i velmi tvrdé podmínky. [5]

Pro většinu plísní je optimální teplota 25 – 35 °C, pod touto teplotou dochází ke zpomalení růstu, který se po dosažení určité minimální teploty zastaví a vegetativní části organismů odumírají. Tato minimální teplota se u většiny z nich pohybuje kolem 0 °C, v některých případech je i nižší. Nad optimální teplotou plísně rostou do teploty cca 45 °C, další zvyšování teploty vede k jejich zániku. Růst plísní však nezávisí pouze na teplotě, ale také na množství vody ve vzduchu – vlhkosti. Pro většinu z nich je optimální relativní vlhkost vzduchu nad 95 %, pod touto hranicí dochází k poklesu růstu, v suchém prostředí nejsou plasty plísněmi napadány. [5]

Mezi další podmínky, které musí být splněny pro růst mikroorganismů, můžeme zařadit pH. Rozmezí hodnot pH pro růst plísní je 4 – 7, některé typy vyžadují pH = 9. Bakterie se dobře vyvíjejí v alkalickém prostředí při pH 7,4 až 8,5. Nejen pH, ale i sluneční záření, zejména ultrafialové, má vliv na funkci plísní. Delší působení tohoto záření mikroorganismy ničí. Infračervené záření zvyšuje teplotu nad hranici optimální teploty, což vede, jak je uvedeno výše, také k zániku plísně. [5]

Důležitým faktorem odolnosti plastů je rovněž jejich chemické složení a složení použitých přísad. Mikroorganismy při biodegradaci plastových materiálů získávají jejich rozkladem některé biogenní prvky (uhlík, dusík, síra, fosfor atp.), které jsou nezbytné pro jejich výstavbu a také jim slouží jako zdroj energie. Převážná část mikroorganismů, které jsou schopny napadat polymery a jejich přísady, patří do kmene hub rodu *Aspergillus*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Cladosporium* apod. [5]

2.2 Obecné rozdělení plastů

Plasty mohou být rozděleny v závislosti na tom jak snadno degradují během své aplikace v určitém prostředí na následující:

1. plasty nepodléhající degradaci
2. snadno degradující plasty
3. Plasty s řízenou degradací (s naprogramovanou životností)

4. tzv. „Environmentally Degradable Plastics“ (dále jen EDP)

2.2.1 Plasty nepodléhající degradaci

Spotřební plastové zboží zůstává typicky stabilní pro specifickou dobu používání, která závisí na prostředí, v němž dochází k aplikaci. Degradují následně pouze do určitého stupně (ztrácejí mechanické vlastnosti). V některých prostředích plastové výrobky sice mírně degradují, ale i když ztrácejí mechanické vlastnosti, tak po mnoho let zůstávají nedotčeny a neporušeny. Jejich vytrvalost je způsobena jejich třemi důležitými vlastnostmi, a to: mají dobré mechanické vlastnosti (pevnostní charakteristiky), jsou vodě odolné, mikroorganismy je nenapadají, a když ano, tak v nepatrné míře. [6]

2.2.2 Snadno degradující plasty

Jakmile je doba použití těchto plastů u konce, začnou pozvolna degradovat – označují se spojením „*sebedestrukční*“. Avšak degradace těchto materiálů je pozvolná a není možno ji úplně reálně kontrolovat. Načasování degradace je možné předurčit, nicméně pouze zkusmo pro určitý rozsah materiálu, navíc musí být znám typ příslušného polymeru a v něm množství použitých přísad. Takový materiál, po skončení doby použití, kdy ztratil všechny vlastnosti potřebné k aplikaci, se jednoduše rozpadne a může, ale nemusí, být degradován mikroorganismy. Jestliže není asimilován bakteriemi či jinými mikrobiálními populacemi, stává se křehkým a jeho fragmenty začínají znečišťovat životní prostředí. Pokud jsou fragmenty polymeru biodegradovány, navrací se do ekosystému způsobem, který nijak neškodí životnímu prostředí. [6]

2.2.3 Plasty s řízenou degradací (naprogramovanou životností)

Myšlenka naprogramované neboli kontrolované degradace se objevila již před dvaceti lety z důvodu tehdy nastávajícího problému hromadícího se plastového odpadu. Jejím cílem je „naprogramovat“ plasty tak, aby začaly degradovat, resp. zdegradovaly, v předurčeném termínu za jistých specifických podmínek v závislosti na tom, kde jsou aplikovány, čili, jaký je požadavek na jejich životnost. Rozdíl mezi plasty s řízenou degradací a předchozí skupinou „snadno degradujících plastů“ je ve stupni kontroly (přesnosti a načasování) a v neposlední řadě spočívá v tom, že požadavek na řízenou degradaci je takový,

aby nastala ihned po ukončení aplikace a její rychlost byla mnohokrát vyšší než v předchozím případě. Degradace má být stupňovitá, náhlá, rychlá a prudká. [6]

Jeden z návrhů spočívá v tom, že se do struktury polymeru chemicky „zabuduje“ složka citlivá na sluneční záření a materiál následně podlehe fotodegradaci. Jakmile bude tato skupina atomů vystavena dennímu světlu (např. v podmínkách aplikací v zemědělství), absorbuje záření, které způsobí rozpad řetězce na malé fragmenty (štěpení). Následně bude tedy řetězec štěpen na mnoha místech, což způsobí křehnutí plastového materiálu. Větrná eroze a déšť dokončí rozpad křehkého materiálu na sypký prášek. [6]

Oxodegradace je další možnost řízené degradace materiálu. Některé přísady přidávané do polyolefinů umožňují iniciaci oxidativní degradace v předurčeném čase (do určitého rozsahu) pomocí denního světla, zahřátím nebo mechanickým napětím. Oxodegradace navíc utváří fragmenty, které mohou být smáčitelné vodou a v tom případě tedy umožňují hydrolyzu. Polyolefin tedy podléhá progresivnímu štěpení řetězců, které vede k rozsáhlé fragmentaci. Fragmentace však neznamená totální degradaci neboť plastový výrobek může po vyhození fragmentovat, ale nemusí snadno degradovat a být lehce rozložitelný např. mikroorganismy. Během procesu křehnutí materiálu se jeho velká část stává lámavou a rozpadá se na malé kousky, které následně vytvoří jen prach sotva spatřitelný pouhým okem. Fragmentace (jiným slovem též desintegrace = rozpad na malé části) přispívá k průběhu degradace, neboť jestliže se materiál rozpadne na menší části, stává se citlivějším k různým způsobům degradace, tedy je možné, že bude následně např. biodegradován, avšak to rozhodně není pravidlem. [6]

Od plastů s řízenou životností se tedy požaduje, aby po dobu použití měly dobré mechanické i jiné vlastnosti bez jakéhokoliv zhoršení, a následně v přesně určenou dobu začaly fragmentovat, popř. by u nich nastala povrchová eroze apod. V každém případě musí být zajištěno, že oba z těchto způsobů poškození materiálu (fragmentace nebo eroze) budou pokračovat 100% biodegradací. Navíc se požaduje, aby tato biodegradace proběhla bez jakéhokoliv ohrožení životního prostředí a v neposlední řadě, aby po tomto procesu nezůstaly žádné zbytky materiálu, jak viditelného, tak mikroskopického, z důvodu nechtěného hromadění v půdě. [6]

2.2.4 „Environmentally degradable plastics“ (EDP)

Mnoho plastů označovaných jako „biodegradabilní“ je ve skutečnosti pouze částečně biodegradabilní či fotodegradabilní nebo hydrobiodegradabilní apod. Tyto různé skupiny byly některými autory seskupeny do širší kategorie, která je označována jako „*Environmentally degradable plastics*“. Tuto kategorii plastů lze definovat jako širokou škálu syntetických i přírodních plastů, které podléhají chemickým změnám vlivem faktorů prostředí, v němž se nachází. Za touto chemickou změnou musí následovat kompletní mikrobiologická asimilace a konečné produkty – CO₂ a voda. [6]

EDP zahrnuje dvě fáze – *desintegraci* (rozpad) a *mineralizaci*. Desintegrace je zahájena ztrátou mechanických vlastností materiálu – změna zbarvení, křehnutí, fragmentace. Během druhé fáze dochází k úplné konverzi fragmentů materiálu na části velikosti jedné molekuly polymeru, která následně přechází pomocí např. mikroorganismů na CO₂, vodu, biomasu (aerobní podmínky), anebo CH₄, CO₂, biomasu (anaerobní podmínky). EDP musí proběhnout kompletně a s co nejvyšší rychlostí, neboť nesmí docházet k hromadění materiálu v půdě. Existuje řada otázek týkajících se druhé fáze, neboť je obtížně kontrolovatelná a její průběh závisí na mnoha faktorech. [6]

EDP mohou být vyráběny z obnovitelných i neobnovitelných zdrojů. Z obnovitelných jsou vyráběny např. celulóza, škrob, estery škrobu, kolagen, viskóza, acétát celulózy, polyhydroxyalkanoáty a kyselina polymléčná, z neobnovitelných zdrojů jsou to: polyvinylalkohol, polykaprolakton, alifaticko-aromatické kopolyestery, směsi škrobu s biodegradabilními polyestery apod. Do obnovitelných surovin lze zahrnout přírodní látky jako aminokyseliny, sacharidy, výtažky z rostlin nebo zdroje živočišného původu apod., anebo to mohou být deriváty přírodních látek, které jsou chemicky modifikovány tak, aby splňovaly vhodné uspořádání molekul pro výslednou funkci EDP. Z neobnovitelných zdrojů lze zahrnout např. ropu, olej nebo plyn. [6]

EDP jsou používány i jako směsi nebo kompozity, ve kterých jsou dva nebo více materiálů splňujících požadavek biodegradace a jsou kombinovány tak, aby bylo jejich provedení optimální a vyhovující aplikaci. EDP tedy musí splňovat následující požadavky (dle ICS-UNIDO – International Centre for Science and High Technology of the United Nations Industrial Development Organization):

- Rychlá degradace a/nebo biodegradace
- Biologická přizpůsobivost produktů degradace (vedoucí k CO₂ a H₂O pomocí biologických cest)
- Snadná výroba
- Vysoká přizpůsobivost
- Přijatelný výkon
- Přijatelná cena pro zamýšlenou aplikaci

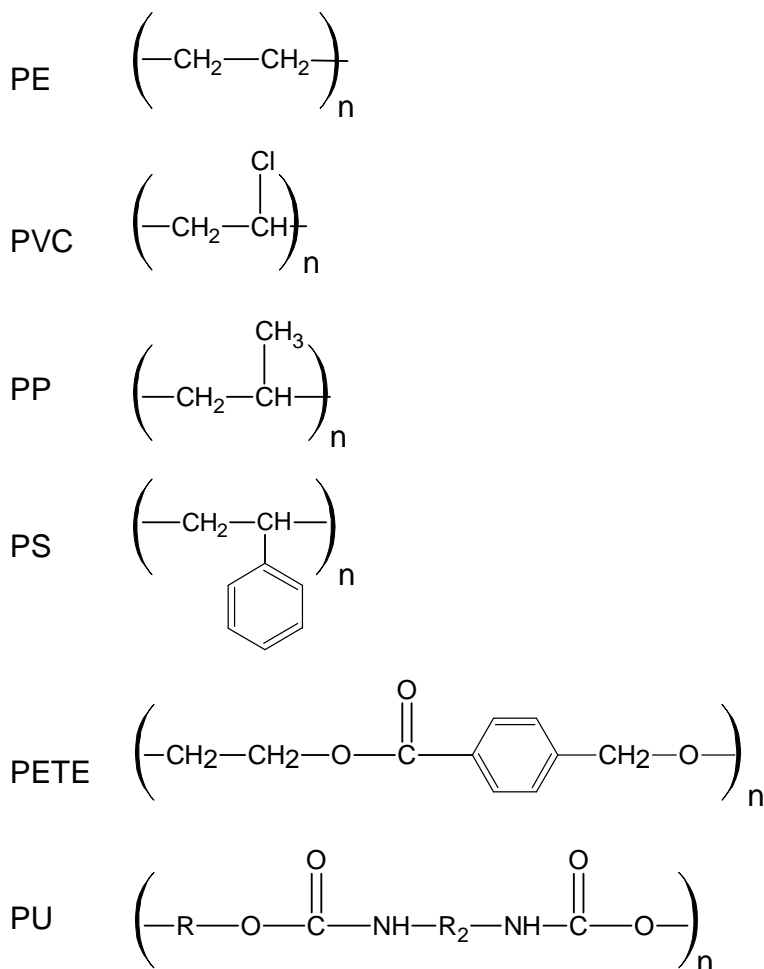
Mezi EDP je možno zařadit následující:

- Biodegradabilní polyestery
- Biodegradabilní směsi škrob – polymer
- Polymery rozpustné ve vodě
- Fotodegradabilní polymery
- Koncentráty na výrobu polymerů s řízenou degradací

3 BIODEGRADOVATELNÉ PLASTY

3.1 Plasty jako obalové materiály

Obalová technika představuje oblast, kde syntetické polymery postupně vytlačují materiály „klasické“. V některých případech už dokonce syntetické polymery zaujaly v tomto oboru monopolní postavení. Největší uplatnění v obalové technice našly polyetylen (LDPE, MDPE, HDPE, a LLDPE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyethyltereftalát (PET) a polyvinylchlorid (PVC), dále pak polyuretan (PUR), polybutyltereftalát (PBT) a nylon. [7]



Obr. 5. Chemické vzorce některých polymerů pro obalovou techniku [8]

Syntetické plasty jsou jako obalové materiály nejvíce používány v potravinářství, farmacii, kosmetice a drogerii, v neposlední řadě jako obaly chemikálií. Asi 30 % celosvětové výroby plastů představuje podíl v obalovém průmyslu, který neustále velmi rychle

narůstá, pro představu přibližně 12 % ročně. Plasty nahradily klasické materiály v mnoha aplikacích pro jejich lepší fyzikální a chemické vlastnosti, jako jsou např. pevnost, lehkost, hydrofobnost a celková odolnost prostředí. [8]

Plast	Aplikace
Polyetylen	plastové tašky, lahve na mléko a vodu, potravinová folie, hračky, vodovodní trubky, lahve na benzín
Polypropylen	uzávěry lahví, slámka, lahve v lékařství, autosedacla, autobaterie, nárazníky, stříkačky na jedno použití, podložky kobereců
Polystyren	plastové kelímky na jedno použití, obalové materiály, laboratorní pomůcky, elektronika
Polyvinylchlorid	potahy na autosedacla, závěsy do sprchovacích koutů, pláštěnky, lahve, stínítka, podrážky, stříkačky, elektrické kabely
Polyetylentereftalát	PET-lahve, textilní vlákna, plnivo pro spací pytle
Polyuretan	pneumatiky, těsnění, nárazníky, izolace, houby, záchranné vesty
Nylon	ložiska, součástky tachometru, stěrače, hadice na vodu, fotbalové helmy, boty pro dostihy, padáky, celofán
Polytetrafluoretylen	elektronika, teflonové pánve

Tab. 1. *Přehled aplikací některých syntetických polymerů* [8]

V posledních třech desetiletích se rozvíjejí snahy využít, zvláště v obalové technice, ve větší míře biologicky rozložitelné materiály. Ve vhodném prostředí, např. v kompostu, v kalesích z čistíren odpadních vod nebo v mořské vodě, se mohou takové plasty vlivem působení mikroorganismů rozložit až na vodu a oxid uhličitý, případně amoniak, pokud by v polymeru byl zastoupen dusík. Při anaerobní biodegradaci (bez přístupu kyslíku) jsou konečnými produkty voda a metan. Na rozkladu některých typů plastů se může významně podílet sluneční záření v kombinaci s působením vzdušného kyslíku. [7], [8]

3.2 Biodegradace plastů

3.2.1 Objasnění pojmů

Nejprve je třeba objasnit pojem „plast“ a pojem „polymer“, neboť v některé literatuře nejsou tyto pojmy od sebe odlišeny, což může vést k mystifikaci a nepřesnému pojetí biodegradace. Plast je polymer s přísadami (aditivy), kdežto polymer je pouze samostatný soubor různě velkých makromolekul bez jakýchkoliv jiných přísad. Plast tedy může být polymer s biodegradovatelnou přísadou (např. biopolymer škrob), která podléhá biodegradaci a dopomáhá k rozpadu samotného plastu na malé fragmenty, které mohou mít velikost molekuly polymeru. Následně, jestliže se materiál takto rozpadne, zůstane samotný polymer ve formě fragmentů, které mají povahu samotného polymeru bez přísad – tzn. jsou hydrofobní a nepoživatelné mikroorganismy. V tomto případě nelze směs – polyetylen a škrob – považovat za biodegradabilní materiál, protože podmínky pro biodegradaci splňuje pouze škrob, nikoli polyetylen.

Pro samotnou biodegradaci polymeru je třeba, aby splňoval spoustu různých podmínek. Např. polyvinylalkohol je sice rozpustný ve vodě, ale ani to není zárukou biodegradace. Dále polyetylen, který je vysoce hydrofobní, není sám o sobě biologicky rozložitelný, neboť nepředstavuje pro mikroorganismy žádnou formu potravy. Jakmile však zvolíme vhodné podmínky (přístup kyslíku), z hydrofobního PE se rázem může stát hydrofilní PE, neboť díky oxidaci se může stát polárním – rozpustným ve vodě. Navíc biodegradaci syntetických materiálů nelze spojovat s biodegradací přírodních polymerů, neboť ty jsou k biodegradaci přímo uzpůsobeny – podléhají biologickému rozkladu samy o sobě bez jakýchkoliv přísad. Biodegradace syntetických polymerů zahrnuje spoustu otázek, které jsou objasněny jen v minimu případů.

3.2.2 Biodegradace

Mikroorganismy jako bakterie a houby jsou spojovány s biodegradací mnohých nejen přírodních polymerů, ale i syntetických plastů. Biodegradace plastů probíhá aktivně při různých půdních podmínkách v souladu s jejich vlastnostmi, neboť mikroorganismy zodpovídající za jejich degradaci se od sebe navzájem liší. Každá z bakterií či hub roste v půdě za určitých optimálních podmínek. Plasty představují potenciální substráty pro hete-

rotrofní mikroorganismy. Biodegradace se řídí mnoha různými faktory, které hrají důležitou roli při samotném průběhu degradace a zahrnují například vlastnosti polymeru - jako je jeho pohyblivost, takticita, krystalinita, molární hmotnost, typy substituentů a funkčních skupin ve struktuře polymeru, v neposlední řadě přidávaná aditiva, plniva apod. [8]

Během jakékoliv degradace je polymer nejprve převeden na příslušné monomery, které jsou následně mineralizovány (tzn. přeměněny na anorganické látky za současného uvolňování oxidu uhličitého). U biodegradace musí být polymer depolymerizován z důvodu velikosti jeho makromolekul, které přes svou rozsáhlost a vysokou molekulovou hmotnost nemohou být pohlceny a následně biodegradovány uvnitř buňky bakterie. Monomery, dimery a oligomery pravidelně opakujících se jednotek (skupin atomů) jsou mnohem snáze degradovatelné a mineralizovatelné. [6], [8]

Biodegradace je iniciována fyzikálními nebo biologickými vlivy. Plast je ve většině případů aplikací vystaven působení např. světelného záření, teplotě, chladu, chemickým sloučeninám aj., což všechno způsobuje jeho mechanické poškození jako různé praskání materiálu, poškození povrchu, snížení mechanických vlastností apod. Mezi biologické vlivy můžeme zařadit houby rostoucí na povrchu materiálu, kterým se podaří proniknout dovnitř a tím iniciovat degradaci. [8]

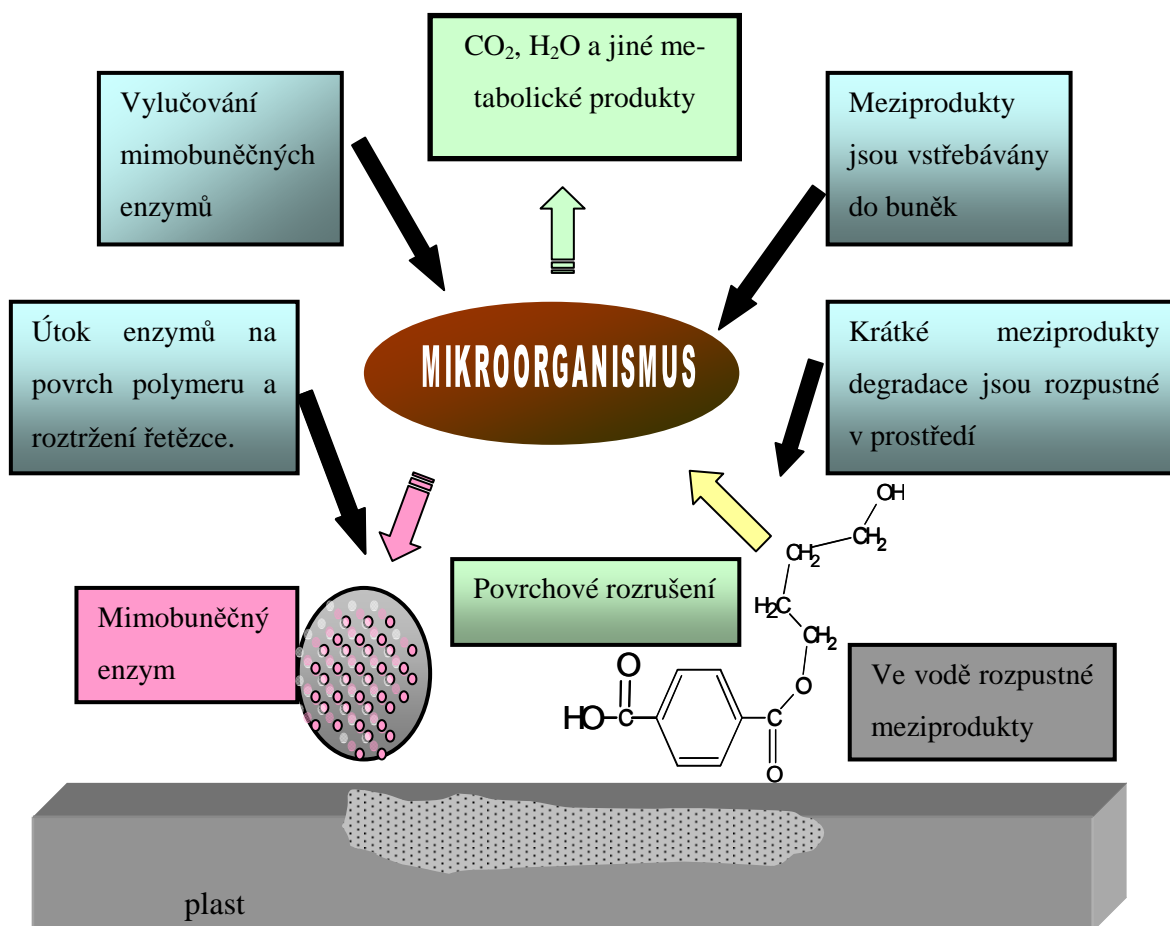
Syntetické polymery, jako např. poly- ϵ -kaprolakton, jsou nejprve depolymerizovány mikrobiálními enzymy, následně jsou jejich monomery pohlceny bakterií a biodegradovány. Abiotická hydrolyza je jedna z nejdůležitějších reakcí zahajujících degradaci syntetických polymerů, jako např. polykarboxyláty, polyetylentereftaláty, kyselina polymléčná a její kopolymery, polydimetylsiloxany nebo silikony. [8]

U polymerů obecně platí, že čím vyšší mají molekulovou hmotnost (čím větší soubor velkých makromolekul obsahují), tím méně jsou biodegradovatelné mikroorganismy, neboť vysoká molární hmotnost znemožňuje rozpustnost polymeru a tím pádem i průchod buněčnou membránou a následnou biodegradaci buněčnými enzymy. Existují dvě kategorie buněčných enzymů, které se podílejí na biologické degradaci polymerů: extracelulární a intracelulární depolymerázy. [8]

Úloha extracelulárních enzymů při biodegradaci spočívá v „rozbití“ polymerních řetězců a jejich přetvoření na menší molekuly s krátkými řetězci, tzn. oligomery, dimery

nebo monomery, které jsou dostatečně malé nato, aby prošly vnější semipermeabilní (výběrově propustnou) bakteriální membránou, a posléze byly použity jako zásoby uhlíku a energie. Tento proces se nazývá „depolymerizace“. Následně probíhá mineralizace – viz výše – převedení na anorganické látky: voda, oxid uhličitý, methan, soli, minerální látky apod. Mineralizace je kompletní, pokud je všechen uhlík převeden na oxid uhličitý, pokud jsou všechny chemické prvky zařazeny do přírodních biochemických cyklů. [8]

Dominantní skupiny mikroorganismů a způsoby degradace jsou určeny převážně podmínkami okolního životního prostředí. Tyto podmínky lze rozdělit na dvě základní – aerobní degradace (za přítomnosti kyslíku) a anaerobní degradace (bez přístupu kyslíku). Při aerobní degradaci jsou konečnými produkty voda a oxid uhličitý, při anaerobní je to biomasa, voda a místo oxidu uhličitého methan.



Obr. 6. Schematicky vyjádřený postup biodegradace [8]

Na biodegradaci plastů s naprogramovanou degradací (viz výše) se nejčastěji podílejí plísně. Podmínkou jejich růstu je vysoká vzdušná vlhkost. Důležitou roli hrají i faktory

jako jsou: kombinace materiálů, stupeň stáří plastů, mikroklima apod. Metabolity produkované plísněmi a bakteriemi způsobují degradaci samotného polymeru. Enzymy jako je např. peptidáza mohou štěpit polyamidovou vazbu a dokonce i vazbu esterovou. [9]

Při mikrobiální degradaci dochází k těmto chemickým pochodům:

1. dehydrogenace polymerů a adice vody, vznik alkoholů, které jsou oxidovány na mastné kyseliny;
2. adice volného kyslíku za vzniku hydroxyperoxidu, který se rozpadá a produkty reagují za vzniku alkoholů a dalších sloučenin, které jsou odbourávány až na octovou nebo propionovou kyselinu;
3. celulóza a některé termoplasty jsou přes pyruvát a acetylkoenzym-A převáděny do trikarboxylového cyklu → vznikají tak: kyselina citronová, jantarová, fumarová, jablečná aj.;
4. redukci dvojně vazby mohou vyvolat aktinomycety → nejběžnější zástupci mikrobiálního života v půdě, hrají důležitou roli v rozkladu organických látek, a proto jsou součástí koloběhu uhlíku v přírodě a tvorby humusu, většina z nich je aerobních.

[9]

Syntetické plasty	
Plast	Mikroorganismus
Polyetylen	<i>Brevibacillus borstelensis</i>
	<i>Rhodococcus rubber</i>
	<i>Penicillium simplicissimum</i> YK
Polyuretan	<i>Comamonas acidovorans</i> TB-35
	<i>Curvularia senegalensis</i>
	<i>Fusarium solani</i>
	<i>Aureobasidium pullulans</i>
	<i>Cladosporium</i> sp.
Polyvinylchlorid	<i>Pseudomonas chlororaphis</i>
	<i>Pseudomonas putida</i> AJ
	<i>Ochrobactrum</i> TD
	<i>Pseudomonas fluorescenc</i> B-22
Měkčený polyvinylchlorid	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Aureobasidium pullulans</i>
Přírodní plasty	
Poly(3-hydroxybutyrát-3-merkaptopropionát)	<i>Schlegelella thermodepolymers</i>
Poly(3-hydroxybutyrát)	<i>Pseudomonas lemoignei</i>
Poly(3-hydroxybutyrát-3-merkaptopropionát)	<i>Pseudomonas indica</i> K2
Poly(3-hydroxybutyrát) poly(3-hydroxybutyrát-3-hydroxyvalerát)	<i>Streptomyces</i> sp. SNG9
Poly(3-hydroxybutyrát-3-merkaptopropionát)	<i>Ralstonia pikettii</i> T1
Poly(3-hydroxybutyrát-3-merkaptopropionát)	<i>Acidovorax</i> sp. TP4
Poly(3-hydroxybutyrát)	<i>Alcaligenes faecalis</i>
	<i>Schlegelella thermodepolymers</i>
Poly(3-hydroxybutyrát)	<i>Caenibacterium thermophilum</i>
	<i>Clostridium botulinum</i>
Poly(3-hydroxybutyrát-3-hydroxyvalerát)	<i>Clostridium acetobutylicum</i>
	<i>Clostridium botulinum</i>
Polykaprolakton	<i>Clostridium botulinum</i>
	<i>Fusarium solani</i>
Polylaktid	<i>Fusarium moniliforme</i>
	<i>Penicillium roquefort</i>
	<i>Amycolatopsis</i> sp.
	<i>Bacillus brevis</i>
	<i>Rhizopus delemer</i>
Polymerní směsi	
škrob/polyetylen	<i>Aspergillus niger</i>
	<i>Penicillium funiculosm</i>
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>
škrob/polyester	<i>Streptomyces</i>
	<i>Phanerochaete chrysosporium</i>

Tab. 2. Přehled mikroorganismů podílejících se na degradaci odlišných typů plastových materiálů [8]

Biodegradaci lze obecně popsat dvěma vzájemně se prostupujícími fázemi, a to:

- Plastový výrobek je během své aplikace vystavován mnoha působícím vlivům – např. mechanickému namáhání, UV záření, teplo atp. Během tohoto působení mohou mikroskopické houby a bakterie, či jiné organismy (žížaly, hmyz popř. hlodavci) také degradovat materiál (biofragmentovat). Tato první fáze je velmi užitečná, neboť napomáhá zvětšení plochy výrobku vystavované působení mikroorganismů, tedy podmiňuje druhou fázi;
- Mikroorganismy napadají polymerní materiál a převádí jej na meziprodukty, které jsou následně asimilovány buňkami a biodegradovány na výsledné produkty – CO₂ nebo CH₄, voda a biomasa.

[6]

3.2.3 Faktory ovlivňující biodegradaci

Pokud má proběhnout biodegradace pomocí mikroflóry (houby, bakterie apod.), musí být splněna řada kritérií. Polymer, představující substrát pro mikroorganismy, musí být hydrofilní a jeho řetězce (molekuly) musejí být dostatečně krátké natolik, aby konce těchto řetězců byly přístupné na povrchu plastového materiálu. Termoplasty jsou bioinertní (tzn. netečné vůči okolnímu prostředí), protože jsou hydrofobní. Navíc požadavek na jejich dobré mechanické vlastnosti má za důsledek jejich vysokou molární hmotnost, což vede k rozsáhlým molekulám (dlouhým řetězcům) a tudíž k málo přístupným koncům řetězců na povrchu materiálů. Přítomnost antioxidantů, stabilizátorů a různých plniv zároveň zabraňuje oxidaci, biodegradaci a zároveň jsou tyto plasty rezistentní vůči hydrolyze, která představuje jednu ze stěžejních reakcí zahajujících biodegradaci.

Široká škála organických materiálů je snadno degradována za aerobních podmínek. Jestliže je přítomen kyslík, mikrobiologické populace se rychle adaptují a dosahují vysokých hustot. Následkem toho je rychlost biodegradace limitována rychlostí přísunu kyslíku. Jakmile není přítomen kyslík, mluvíme o anaerobním prostředí, kde také může probíhat biodegradace, avšak v přítomnosti jiného plynu, a to např. dusičitan (NO₃⁻), síran (SO₄²⁻), železitý (Fe³⁺), manganatý nebo manganičitý (Mn³⁺, Mn⁴⁺) kov, nebo také hydrouhličitan

(HCO_3^-). V anaerobních podmínkách je rychlost degradace ovlivňována hlavně mikroorganismy a jejich adaptací, která je velmi pomalá – trvá měsíce a mnohdy i roky.

Faktory ovlivňující průběh degradace můžeme stručně shrnout na: vlhkost obsaženou v půdě, pórovitost a teplotu půdy, pH, přístup kyslíku, přítomnost mikroorganismů, přítomnost kontaminantů a jejich koncentrace, dostupnost živin atp. Nízké teploty v půdě silně zabraňují biodegradaci stejně jako nedostatek vody, na jejíž koncentraci závisí hydrolytická degradace. Dále aerace (provzdušnění) podporuje oxodegradaci a stupeň aerace určuje, zda-li biodegradace může probíhat, a následně také kde probíhá.

V několika případech je také možné, že biodegradace bude mít negativní vliv na životní prostředí v tom směru, že metabolity mikroorganismů (produkty látkové přeměny) mohou být škodlivé a představovat určitou hrozbu pro zdraví, růst nebo vitalitu nejen člověka, ale i zvířat, v neposlední řadě rostlin. Avšak ne každý metabolit vyprodukovaný škodlivým mikroorganismem musí být toxický. [2], [5], [6], [8]

3.2.4 Materiály podléhající biodegradaci

Materiály, které podléhají biodegradaci, lze rozdělit do tří skupin:

1. přírodní polymery jako je škrob, celulóza, proteiny, poly-b-hydroxybutyrát atd.
2. přírodní polymery biologicky či chemicky modifikované – acetát celulózy, estery lignocelulózy, kopolymery polyalkanoátů aj.
3. směsi snadno biologicky degradujících polymerů s přírodními komponenty (škrob, modifikovaná celulóza, přírodní kaučuk atd.), které jsou taktéž biodegradabilní (pozn. Např. směs polyetyleny, který nepodléhá biodegradaci, se škrobem, nelze považovat za biodegradabilní materiál) [6]

3.3 Kompostování

Kompostování je biologická metoda využívání biologicky rozložitelného odpadu (BRO), kterou se za kontrolovaných podmínek aerobních procesů (za přístupu vzduchu) a činností mikroorganismů přeměňuje BRO na kompost (viz. obr.č.). Stručně je to aerobní proces přeměny organických materiálů vlivem mikrobiální aktivity. [10]

Pokud je vlhkost a teplota optimální, organická hmota se začne rychle rozkládat. Nerozkládá se ovšem sama, rozkládají ji živé organismy, množící se velkou rychlostí. Jsou to houby, aktinomycety, řasy, kvasinky, bakterie, roztoči, červi, chvostoskoci a mnoho dalších drobných živočichů. Souběžně s rozkladem se zároveň vytvářejí nové sloučeniny. Organický odpad se přeměňuje na složité látky trvalého humusu. Organická hmota se mění na kyprou zeminu. [10]



Obr. 7. Kompost [10]

V 1. fázi kompostování dochází díky bakteriím, houbám, plísním, vodě, teplotě, mrazu apod. k rozkladu na jednoduché anorganické látky, např. H_2O , CO_2 , H_2S , NH_4 (proces se nazývá mineralizace, viz výše). Následně pak dochází díky biologické aktivitě ke vzniku velmi složitých organických sloučenin, např. humusových kyselin = fáze humifikace. Tyto dvě fáze jsou spolu úzce propojeny a navzájem se prolínají. Dle velikosti a způsobu kompostování rozeznáváme tři základní způsoby kompostování: domácí kompostování (viz obr. č.), komunitní kompostování (zajišťuje skupina lidí) a komunální kompostování (rozsáhlé). Při domovním a komunitním kompostování je aerace (provzdušňování) zajišťována převážně přírodními fyzikálními pochody – difuzí (rozptylování částic) a konvekcí (prouděním). Při komunálním kompostování je aerace ve větší míře realizována mechanizovaným překopáváním pomocí překopávačů. Aeraci lze také zajistit nucenou aerací, kdy je výměna vzduchu do kompostovaného materiálu zabezpečena vhněním či odsáváním vzduchu. [10]

Mnoho přírodních a některé syntetické polymery se biologicky rozkládají právě v kompostu. Dle požadavku na kompostovatelné plasty by měl tento rozklad trvat okolo

12-ti týdnů při teplotách vyšších než 50°C. Kompost musí splňovat mnoho důležitých kritérií, jako dostatečná vlhkost, přístup kyslíku (viz výše) a v neposlední řadě by měl obsahovat těžké kovy a po rozpadu polymeru neobsahovat žádné zřetelně rozpoznatelné zbytky. [8]

3.4 Biodegradace přírodních polymerů

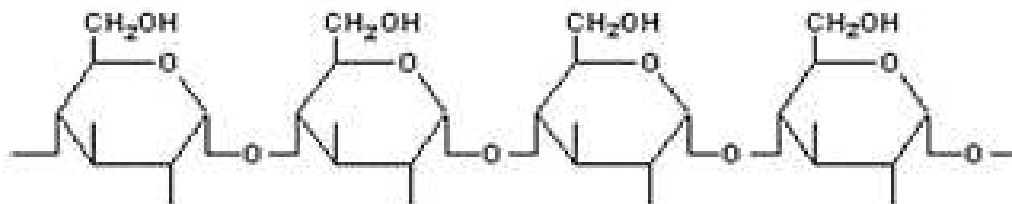
Řešení problematiky přebytečného odpadu lze nalézt v přírodě, a to v *biopolymerech* (přírodních polymerech), jako jsou různé typy polysacharidů a proteinů. Nevýhoda v jejich použití však spočívá v jejich nedostatečných vlastnostech pro technické aplikace a musejí být více či méně chemicky modifikovány. Avšak čím více biopolymer chemicky modifikujeme, tím obtížněji poté podléhá biodegradaci. [7]

3.4.1 Škrob

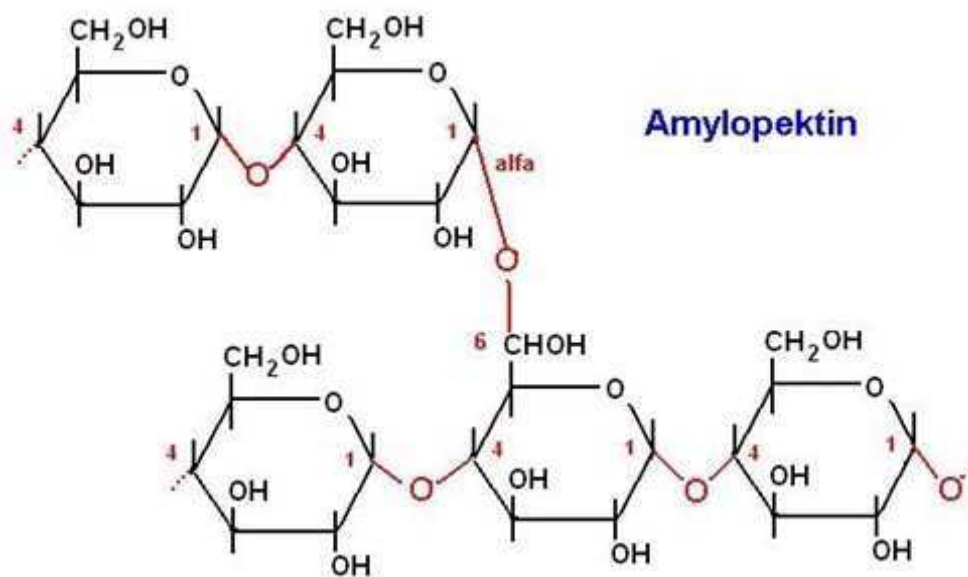
Před více než třemi desítkami let vzbudil značný zájem jeden z biopolymerů, který je izolován přímo z obnovitelných zdrojů – *škrob* – jeden z nejlevnějších biodegradovatelných materiálů, představující potenciální materiál pro obaly. Jeho zdrojem jsou kukuřice, brambory, pšenice a dokonce i rýže. [7]

Přírodní škrob, upravený tepelně nebo působením mechanické síly, popř. kombinací obojího (*destrukturovaný škrob*), lze upravovat vytlačováním s přísadou plastifikátoru (vody, glycerolu). Získávají se výrobky s krátkým „životním cyklem“, tzn. mají limitované použití – jsou vysoce hydrofilní a nedisponují vysokou pevností. Mají jisté použití v obalové technice – např. jako fixační prostředky nahrazující pěnový polystyren. Pro jiné aplikace, kde je vyžadována větší pevnost a odolnost (tácky, misky apod.) je nutno škrob hydrofobizovat – ve hmotě nebo povrchovou úpravou výrobku. Mechanické vlastnosti se zlepšují přidáním aditiv, organických plniv nebo přísadou vláken. [7]

Škrob obsahuje dva typy molekul (viz.obr.).



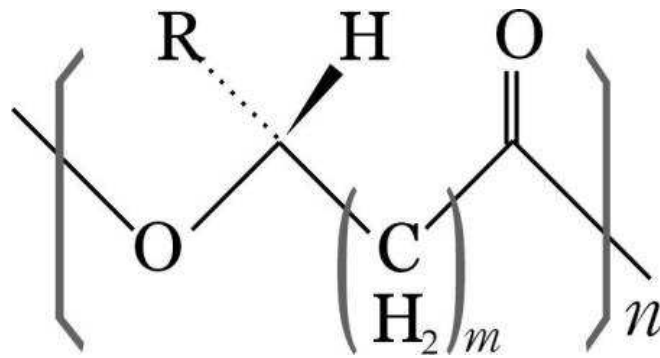
Obr. 8. *Amylosa* (složka škrobu) [11]



Obr. 9. *Amylopektin* (složka škrobu) [11]

3.4.2 Polyhydroxyalkanoáty

Jedná se o přírodní polymery, které produkuje řada bakterií jako zásobní zdroj uhlíku a energie. Už v roce 1926 izoloval Lemoigne první z polyhydroxyalkanoátů → polyhydroxybutyrát (homopolymer jehož stavební jednotkou je kyselina 3-hydroxybutanová) z bakterie *Bacillus megaterium*. Na konci 50. let minulého století byla prokázána přítomnost polyhydroxybutyrátu jako zásobní formy energie a uhlíku u řady dalších bakterií. V roce 1974 byly kromě polyhydroxybutyrátu izolovány také kopolymery obsahující kromě 3-hydroxybutyrátu také 3-hydroxyvalerát a 3-hydroxyhexanoát. Od té doby byla identifikována řada mikroorganismů schopných syntézy různých polyhydroxyalkanoátů. [8]



Obr. 10. Obecný vzorec PHA [12]

Polyhydroxyalkanoáty jsou zajímavé především proto, že mají dobré mechanické vlastnosti – *polyhydroxybutyrát* (PHB) se svými mechanickými vlastnostmi velmi podobá polypropylenu, tedy materiálu, který ve formě různých fólií a misek často používáme. Na rozdíl od něj je však v přírodě rozložitelný v rozumném časovém horizontu. Zatímco rozpad PHB například v prostředí skládky trvá řádově měsíce, u polypropylenu můžeme uvažovat o desítkách let až o staletích. Nevýhodou PHB je, že se poblíž svého bodu tání rozkládá, je tedy obtížné jej tavit a to znesnadňuje jeho zpracování. Pokud je však do struktury zabudován jiný monomer (např. 3-hydroxyvalerát), tak u takto vzniklého kopolymeru tento problém odpadá a mechanické vlastnosti se dále výrazně zlepšují. Právě možnost kopolymerace nabízí široké možnosti přípravy materiálů o různých mechanických vlastnostech, ale také o různé biodegradabilitě a tedy potenciální možnost regulovat poločas rozpadu a mechanické vlastnosti připraveného materiálu. [8], [12], [13]



Obr. 11. Výrobky z PHB [12]

Už v roce 1976 britská společnost Imperial Chemical Industrie (ICI) rozpoznala potenciál polyhydroxybutyrátu nahradit syntetické polymery připravované z ropy. Přestože bakteriální produkce polyhydroxybutyrátu byla drahá, předpokládalo se, že prudký růst cen ropy umožní rentabilní bakteriální výrobu polyhydroxybutyrátu. Princip bakteriální výroby spočívá v kultivaci vhodné bakteriální kultury ve speciální nádobě o velkém objemu – fermentoru. Bakteriím jsou nastaveny podmínky (teplota, živiny, pH prostředí atd.) tak, aby došlo k maximální produkci polymeru. V čase, kdy dojde k vytvoření největšího množství polymeru, je produkt z bakterií extrahován a nakonec čištěn. Proces je po finanční stránce dosti náročný. Drahé jsou živiny pro bakterie, nákladné je udržení požadovaných podmínek a ekonomicky náročná je především izolace a čištění produktu. K očekávanému nárůstu cen ropy ovšem nedošlo, a proto nachází polyhydroxyalkanoáty i v dnešní době své uplatnění především jako speciální biodegradabilní a biokompatibilní materiál, a ne jako náhrada syntetických polymerů, jak bylo původně zamýšleno. Uplatnění na trhu je spíše sporadické, polyhydroxybutyrát a kopolymer hydroxybutyrátu a hydroxyvalerátu se objevují pod obchodní značkou Biopol (fy Monsanto). [12], [13]

3.5 Biodegradace syntetických polymerů

3.5.1 Aditiva

3.5.1.1 Obecné funkce aditiv

Aditiva se přidávají do většiny tradičních plastů k usnadnění jejich zpracování a také ke zlepšení jejich fyzikálních charakteristik. Některé z nejběžnějších aditiv jsou např. aditiva na usnadnění zpracování, stabilizátory, plastifikátory atd. [6] Aditiva se podílejí:

- na úpravě estetických, mechanických, tepelných, elektrických, optických vlastností;
- při zpracování polymeru (lisování, vytlačování, přesnost tvarování atd.);
- na prodloužení životnosti: zabraňují stárnutí (teplo, sluneční záření, zvětrávání, vlhkost aj.), creep, relaxace, únava;
- na ceně materiálu.

3.5.1.2 *Nejdůležitější znaky aditiv*

- Jsou chemicky aktivní a jejich reakce s polymerem vede k nové chemické struktuře nebo také ke zpomalení degradace polymeru;
- Jsou fyzikálně aktivní a upravují reologické vlastnosti, mechanické vlastnosti, optické nebo elektrické charakteristiky;
- Jejich cena závisí na jejich aplikaci, tj. jak důležitou funkci v polymeru zastávají.

Teoreticky, každá přísada je přidána do směsi polymeru na zlepšení jeho určité jednotlivé vlastnosti, aby tento polymer splňoval podmínky pro následnou přesnou aplikaci. [2], [5], [6]

3.5.1.3 *Aditiva související s biodegradací - prooxidanty*

Podstatou prooxidantů jsou ionty přechodných kovů většinou přidávané ve formě organických komplexů; mohou to být například stearáty Fe^{3+} , Mn^{2+} nebo Co^{2+} . Tyto látky se používají jako aditiva do syntetických polymerů (polyetylen) na podporu jejich následné biodegradace. Přesněji, prooxidanty zrychlují termooxidaci polymerů. [6], [14]

3.5.2 **Biodegradace polyetylen**

3.5.2.1 *Polyetylen*

Polyetylen (PE) patří k nejmasověji vyráběným a používaným syntetickým polymerům (od r.1956). Z polyetyleny se vyrábí široká škála výrobků jako např. obaly, fólie, sportovní oblečení, lepicí pásy, sáčky na odpad apod. V zemědělství má tento materiál také velké zastoupení – konstrukce fóliovníků nebo tzv. *mulčovací fólie*. Výrobky z PE, hlavně fólie, jsou velmi pevné, vykazují mimořádné mechanické vlastnosti a navíc jsou levné. Kvůli těmto výhodným vlastnostem jsou PE výrobky většinou použity jednorázově a následně vyhozeny. Tato krátká doba využití PE výrobku ostře kontrastuje s jeho výjimečnou odolností vůči biodegradaci. Stává se tedy všudypřítomným odpadem, poslední údaje dokonce uvádějí, že světová produkce a spotřeba všech polymerních materiálů (hlavně PE) je 215 miliónů tun za rok. [14]

3.5.2.2 *Odolnost PE vůči biodegradaci*

Polyetylen je tvořen molekulami, které mají vysokou molekulovou hmotnost, a právě to představuje pro biodegradaci velký problém, neboť takovéto molekuly jsou vysoce nepolární (tzn. hydrofobní), imobilní, tedy nemůžou vstoupit do buňky. Také způsobují to, že množství volných konců molekul (řetězců) exponovaných na povrchu materiálu je velmi malé. V pevném stavu je PE semikrystalický, vysoce hydrofobní, a jen povrch s malým množstvím konců řetězců je přístupný mikrobiálnímu ataku. Difúze kyslíku či vody je zanedbatelná, zvláště v krystalických zónách. [14]

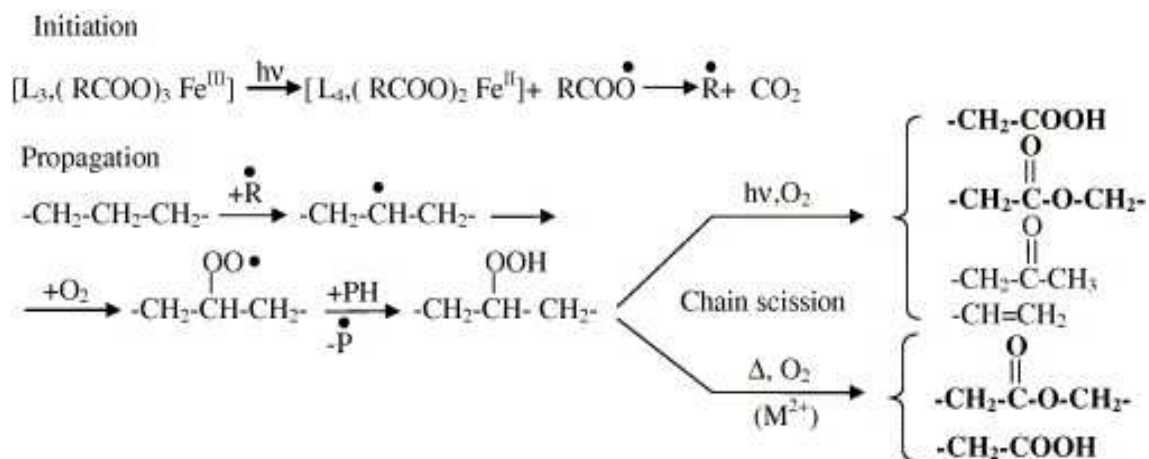
Mikroorganismy mají schopnost produkovat extracelulární enzymy a následně jimi štěpit makromolekuly na menší části, které mají pak schopnost projít buněčnou stěnou a cytoplazmatickou membránou. U PE je však toto štěpení obtížné, neboť obsahuje pouze nepolární H-H a C-H vazby, které neposkytují centra pro nukleofilní či elektrofilní atak a možnosti jeho chemické reaktivity jsou silně limitovány především na radikálové reakce. Nejreaktivnější lze uvést ojedinělé defekty ve struktuře (rozvětvené terciální uhlíky, dvojné vazby nebo náhodně se vyskytující skupiny obsahující kyslík). Avšak těchto defektů není mnoho, a proto je jejich vliv na případnou biodegradaci zanedbatelný. [14]

3.5.2.3 *Foto- a termo-oxidace PE s prooxidanty*

Polyetylen je vůči biodegradaci odolný, avšak odolnost vůči ostatním vlivům vnějšího prostředí je docela malá. Při zpracování PE je třeba přidávat aditiva, aby se zabránilo oxidačním procesům. Za vyšších teplot a ve stavu taveniny jsou oxidační reakce řádově rychlejší a proto je nutno polymer stabilizovat. Každý PE film obsahuje určité množství stabilizačních aditiv, jejichž rezidua pak inhibují oxidaci PE i v dalších etapách jeho životního cyklu a zvyšují enormně jeho odolnost vůči fyzikálním a následně i biologickým vlivům prostředí. Je však všeobecně známo, že i silně stabilizovaný polyetylen podléhá účinkům slunečního záření a díky tomu se rozpadá během několika let, tedy naprosto ztratí své mechanické vlastnosti. Avšak i po rozpadu molekulární struktura nepodléhá biodegradaci. [14], [15]

Radikálních změn vlastností PE lze dosáhnout přidáním prooxidantů, které na rozdíl od stabilizátorů přispívají k iniciaci a propagaci radikálových reakcí. Optimální kombinací množství a typů antioxidantů a prooxidantů lze tak připravit PE fólie, které si zachovají

vají všechny své užité vlastnosti v průběhu nastavené doby a následně, když je veškerá antioxidační kapacita vyčerpána, relativně rychle ztratí mechanické vlastnosti a dojde k jejich rozpadu. Tímto způsobem je možné připravit materiály s řízenou životností, tedy naprogramovanou degradací (viz výše). [14], [15]



Obr. 12. Schéma abiotické oxidace [15]

Uvedené schéma popisuje zjednodušený průběh abiotické oxidace, kterého se účastní Fe^{3+} ionty, a to tak, že se podílejí na reakci, která je zdrojem radikálů iniciujících další oxidační reakce, a která probíhá za účasti fotonů světelného záření. Rychlost mechanismu abiotické oxidace určuje rozklad poměrně stabilních hydroperoxidů. Tento rozklad mohou ovlivňovat svým katalytickým účinkem dvojmocné kationy přechodných kovů – např. Mn^{2+} nebo Co^{2+} , avšak za přítomnosti světla se hydroperoxydy mohou rozkládat i bez přítomnosti těchto iontů, a to díky absorpci fotonu. Při rozkladu hydroperoxidů dochází ke klíčovému momentu reakce - štěpení řetězce polymeru. [14], [15], [16]

Výsledkem abiotické oxidace je výrazný posun distribuční křivky molekulární hmotnosti a snížení průměrné molekulární hmotnosti PE z několika set tisíc na několik tisíc. Rozštěpené řetězce jsou nejčastěji zakončeny karboxylovými skupinami (-COOH), avšak mohou být přítomny také estery, ketony, alkoholy či dvojně vazby. Rychlost termo- a foto-oxidačních procesů je řízena teplotou a intenzitou světla, a proto je možno ji v laboratorních podmínkách zvýšit. Dochází tedy k umělému urychlování stárnutí a testování životnosti materiálů. Tímto způsobem lze laboratorně získat materiál. V němž abiotická oxidace dosáhla míry odpovídající zvolené době používání reálného výrobku, a který je vhodný pro test biodegradability. [14], [15]

Z dosavadních poznatků vyplývá, že prooxidanty by měly být přítomny pouze v amorfních oblastech materiálu, takže oxidace by měla probíhat právě v těchto místech, přičemž krystalické zóny jsou nedotčeny. Oxidace představuje ztrátu mechanických vlastností a rozpad fólie, z mikroskopického hlediska dochází k přerušení řetězců mezi semi-krystalickými oblastmi. Velmi významným efektem abiotické oxidace je zvýšení počtu polárních skupin → tzn. zvýšení hydrofilnosti povrchu fólie, a tím pádem lepší přístupnost mikroorganismů než u původní PE fólie. [14], [15]

3.5.2.4 Biodegradace oxidovaného PE

Jakmile je PE oxidován, do vodného prostředí se uvolní podstatné množství nízkomolekulárních sloučenin, které mohou být velmi snadno a rychle degradovány mikroorganismy. Například lze uvést bakterie typu *Arthrobacter paraffineus* nebo *Rhodococcus rhodochrous*, kde byla prokázána biodegradace těchto nízkomolekulárních produktů během několika dnů. [14]

Výzkum se však nesoustředil pouze na nízkomolekulární produkty abiotické oxidace, ale také na podstatné části oxidovaného PE pomocí definovaných bakteriálních kmenů. Jejich výběr se řídil třemi hledisky:

- 1) byly vybrány bakterie náležící ke druhu *Streptomyces* a vybrané druhy plísní → obě skupiny mikroorganismů produkují tzv. *lignolytické enzymy*; autoři vycházejí z názoru, že lignin je nerozpustný makromolekulární substrát (stejně jako PE), při jehož biodegradaci mikroorganismy produkují a vylučují širokou škálu oxidačních enzymů s širokou substrátovou specificitou, které by mohly eventuelně atakovat i PE;
- 2) další bakterie – *grampozitivní* – rostou na vyšších n-alkanech, kterým je oxidovaný PE strukturně podobný; navíc tyto kmeny mohou také produkovat povrchově aktivní látky - tzv. *biosurfaktanty*, které mobilizují nerozpustné hydrofobní molekuly substrátu;
- 3) dále byly izolovány také kmeny přímo z půdního prostředí kontaminovaného v průběhu mnoha let PE odpadem.

Navzdory množství experimentů s různými mikroorganismy a vzorky PE nelze konstatovat ani v jednom případě, že biodegradace oxidovaného PE byla jasně prokázána. Avšak bylo prokázáno to, že mikroorganismy mohou růst na povrchu a mohou degradovat nízkomolekulární sloučeniny produkované biotickou oxidací. Jiné experimenty, u kterých se autoři snažili napodobit prostředí blízké přírodnímu (půda, kompost), jsou nadějnější, neboť těchto procesů se účastní bohatá mikrobiální společenstva, na druhou stranu jsou však tyto procesy obtížněji kontrolovatelné. [14], [15]

Pro příklad výzkumu biodegradace v prostředí půdy lze uvést výzkum Chielliniho, který se svými spolupracovníky sledoval produkci oxidu uhličitého v průběhu biodegradace LDPE fólie s prooxidanty, která byla předem termooxidována. Při této abiotické oxidaci klesla mnohonásobně průměrná molekulová hmotnost. Po zahájení biodegradace nebylo možno sledovat žádné změny po dlouhou dobu, avšak po 160 dnech, kdy se autoři pokusili oživit mikroorganismy inokulací čerstvou lesní půdou, nakypřením a zvlhčením vzorku, bylo možno pozorovat počátek biodegradace vzorku. V průběhu jednoho roku inkubace dosáhla 50-60 % v půdním prostředí, v kompostu to bylo až 80 %. V podmínkách kompostu provedl experiment i Jakubowitz. Po zahájení experimentu s termooxidovaným PE bylo možno okamžitě pozorovat vývoj oxidu uhličitého, jehož množství bez dalších výkyvů v rychlosti produkce dosáhlo v průběhu asi 6 měsíců úrovně odpovídající asi 60% mineralizaci. [14], [15]

3.5.2.5 *Mechanismus biodegradace PE*

V současné době existuje málo poznatků k vyhodnocení mechanismu biodegradace a význam mikroorganismů pro degradaci PE. Bylo prokázáno, že nízkomolekulární produkty abiotické oxidace jsou mikrobiálními populacemi degradovány rychle, avšak význam pojmu nízkomolekulární produkt není v případě PE zcela jasný, neboť u každého jednotlivého experimentu (PE vosk, termooxidovaná PE fólie atd.) byla různá bakteriální společenstva schopna biodegradovat molekuly s rozdílnou molekulovou hmotností. Není zcela jasné, jestli jsou tyto molekuly přímo asimilovány, nebo musejí být nejprve zkráceny dosud neznámým mechanismem. [14], [15]

3.5.2.6 Význam lignolytických enzymů

Mikroorganismy jako některé bakterie a plísně produkující lignolytické enzymy (uvedeno výše) mohou hrát významnou roli při biodegradaci. Enzymy, jako např. *peroxidasa*, jsou schopny oxidovat a rozbít strukturu poměrně odolného nerozpustného vysokomolekulárního ligninu. Jsou produkovány v podmínkách nutričního nedostatku a tudíž mohou být přítomny při degradaci PE. Lignin je však strukturně velmi vzdálený PE. Pro rozrušení struktury vysokomolekulárního ligninu nepůsobí mikroorganismy a jejich enzymy pouze přímo na substrát, ale rovněž produkují reaktivní radikály jako je superoxid, peroxidový radikál, hydroxylový radikál a radikály derivované ze sloučenin jejich sekundárního metabolismu, které mají funkci difuzibilních vysoce reaktivních oxidačních agens. Je možné, že v průběhu biodegradace mohou tyto malé molekuly proniknout do materiálu a urychlit další radikálovou oxidaci za katalýzy přechodných kovů z prooxidantů nebo z prostředí. [14], [15]

3.5.2.7 Shrnutí poznatků o biodegradaci PE

Experimenty v půdním prostředí či kompostu (viz výše) prokázaly, že předem termooxidovaný PE s prooxidanty může být z významné části biodegradován a mineralizován v průběhu zhruba jednoho roku. Navíc lze konstatovat, že mikroorganismy nejsou pouhými spotřebiteli nízkomolekulárních produktů abiotické oxidace, ale taktéž se aktivně podílejí na samotné biodegradaci. [14]

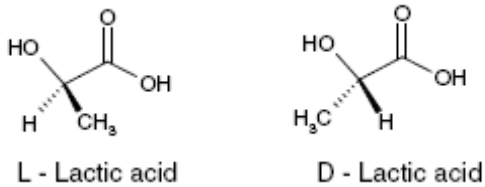
3.5.3 Polylaktidy

Polylaktid je biodegradabilní lineární alifatický polyester. Tento termoplast je 100 % výrobkem z kukuřice, jako surovina k výrobě však mohou sloužit i jiné obnovitelné zdroje sacharidů ve formě škrobu nebo cukrů jako ječmen, cukrová řepa nebo zemědělské odpady s fermentovatelnými rostlinnými cukry. Největší předností PLA je jeho biologická odbouratelnost v přírodě a při kompostování. [7], [8]

3.5.3.1 Výroba polylaktidů

Polylaktid se vyrábí z *kyseliny mléčné*. Kyselina mléčná (2-hydroxypropanová kyselina) je nejjednodušší hydroxykyselina s asymetrickým uhlíkem, která existuje ve dvou

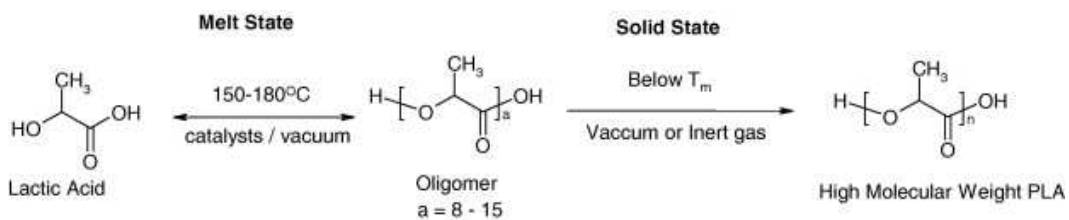
různých konfiguracích – L- a D-mléčná kyselina (viz obr. č.). Získává se *fermentací* (=přeměna látky za účasti enzymů mikroorganismů) škrobu a dalších polysacharidů, které se nacházejí v kukuřici, cukrové řepě, cukrové třtině, bramborách aj. [17], [18]



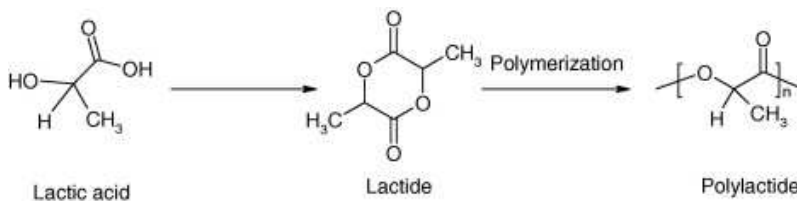
Obr. 13. Různé konfigurace kyseliny mléčné [17]

PLA lze vyrobit různými způsoby a to [17]:

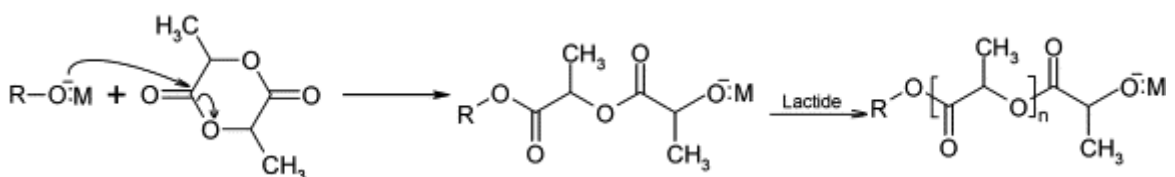
- přímou katalytickou polykondenzací kyseliny mléčné za sníženého tlaku;
- azeotropickou polykondenzací;
- polymerace v pevném skupenství (SSP – „Solid state polymerisation“);



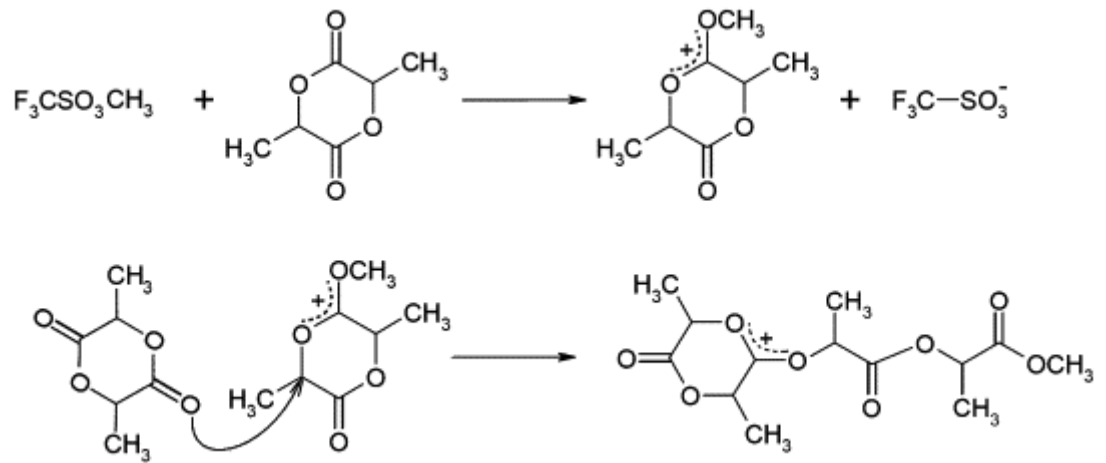
- polymerace otevřením cyklu (ROP - „Ring opening polymerisation“);



- aniontová polymerace otevřením cyklu;



- kationtová polymerace otevřením cyklu;



3.5.3.2 Použití PLA

Z granulátu PLA se nejčastěji vyrábí biaxiálně orientované fólie, které se používají přímo jako obalové a zemědělské fólie nebo zpracovávají tepelným tvarováním (thermoforming) vakuem a tlakovým vzduchem nebo vyfukováním na duté tvarové obaly - pohárky, kelímky, láhve, vaničky, misky, talíře, aj. Menší část se zpracovává vstřikováním např. na květináče a přístroje na jedno použití. [19]



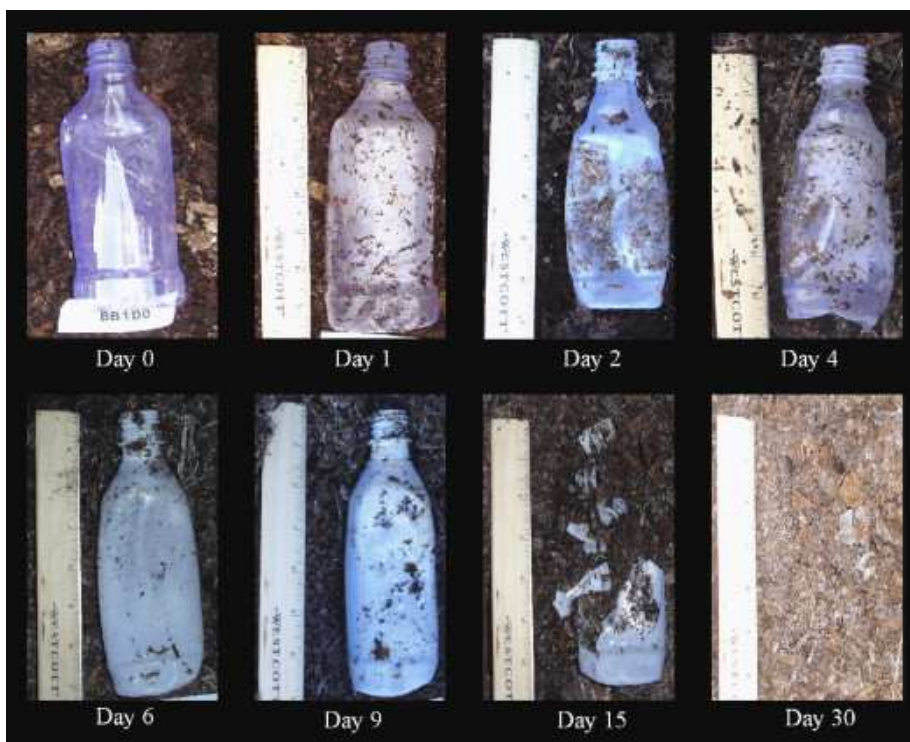
Obr. 14. Láhev z polylaktidu [18]

3.5.3.3 Vlastnosti PLA

Výhodou PLA je jeho vysoký modul pružnosti E v tahu až 3,5 GPa, nejvyšší z běžných obalových plastů PP, PS a PET, jenž umožňuje z PLA vyrábět lehké, pevné, tuhé a tenkostěnné výrobky. Omezením je nižší teplota měknutí, která nedovoluje plnění za tepla a omezuje trvalé použití pouze do teplot 45 °C. Proto se hodí na studené a chlazené potraviny do -20 °C. Je dostatečně transparentní a má požadované hodnoty propustnosti plynů a světelného záření pro balení masa, mléčných výrobků, čerstvého ovoce a zeleniny. Po úpravě koronovým výbojem se dobře potiskuje, metalizuje a opatřuje bariérovými povlaky. [17], [18], [19]

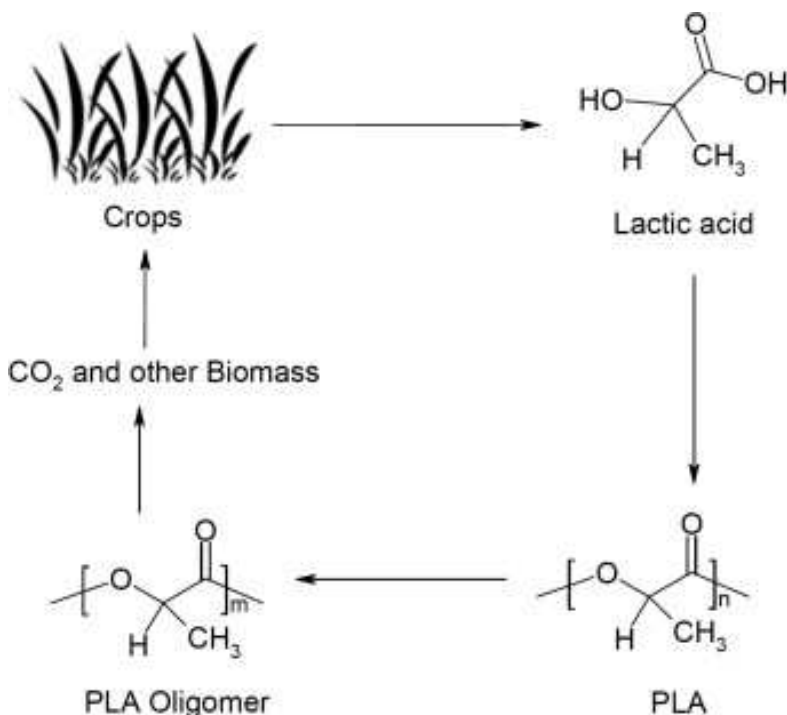
3.5.3.4 Biodegradace PLA

Biologická odbouratelnost spočívá v hydrolýze a rozrušení esterových řetězců za přítomnosti vlhkosti a zvýšené teploty, běžné v podmínkách kompostování. Zatímco při teplotě 4 °C a 100% relativní vlhkosti trvá plné odbourání na CO₂ a vodu přes 10 let, při 25°C a 20 % relativní vlhkosti ještě 4,8 roku, při 60 °C trvá za stejné vlhkosti jen 2,5 měsíce.[18]



Obr. 15. Biodegradace PLA v prostředí kompostu [18]

Obalový materiál na přírodní bázi uvítali producenti biopotravin, jimž umožňuje prodej bioproduktu v bioobalu, zatímco ekologicky uvědomělý spotřebitel ocenil a možnost odkládání obalu do biologického odpadu. Předpoklad, že by cena těchto obalů byla oproti běžným obalům dvojnásobná, však již veřejnost neakceptuje. Bioplasty mají předpoklad stát se při zajímavé ceně a při správném využití výrobků ekonomickým a ekologickým řešením. [18], [19]



Obr. 16. Životní cyklus PLA [17]

3.5.4 Biodegradace polymerních směsí

Polymerní směsi jsou vyráběny za účelem snížení ceny produktu a možností získání materiálu se specifickými vlastnostmi. Polymerní směsi můžeme rozdělit do dvou skupin:

- částečně biologicky rozložitelné (např. syntetický polymer – škrob);
- úplně biologicky rozložitelné (např. syntetický biodegradovatelný polymer – škrob);

Rychlost biodegradace polymerních směsí závisí na tom, která z komponent směsi lépe podléhá biologickému rozkladu. Zahajující proces degradace spočívá v poškození celistvosti materiálu a ke značnému zvýšení povrchu pro přístup enzymů. Například u polymerní směsi polyetyleny se škrobem biodegradaci nejprve podléhá škrob. Následuje roz-

klad materiálu na fragmenty polyetyleny, které dále mohou, ale nemusejí podléhat biodegradaci, v závislosti na tom, o kterou směs s předešlého rozdělení se jedná. [8]

Polyetylen je inertní polymer s velkou odolností vůči mikrobiálnímu ataku. Možnost jeho biodegradace se snižuje s velikostí jeho makromolekul. Molekuly lineárního parafinu, které mají molekulovou hmotnost pod 500 Da mohou být využity některými mikroorganismy, avšak nejprve musí dojít k oxidaci, aby se snížila velikost molekul na dostatečnou velikost potřebnou k asimilaci mikroorganismy. Biodegradaci lze podpořit různými přísadami, které podporují oxidaci materiálu - prooxidanty (uvedeno výše). [8]

Polyetylen s prooxidanty ve směsi se škrobem dokazuje přítomnost bakterií, které se podílejí na biodegradaci ligninu - *Streptomyces*, a také přítomnost „bílé hniloby“ kmene *Phanerochaete chrysosporium*. Rychlost degradace směsi PE – škrob závisí na množství škrobu, je citlivá na podmínky prostředí a ostatní přísady v preparátu. Jestliže polyetylen obsahuje nějaké nečistoty, jejich oxidace je „spouštěčem“ jeho vlastní biodegradace. [8]

Mezi mnohem snadněji biodegradovatelné směsi patří směs poly- ϵ -kaprolakton – škrob, neboť obě složky této směsi jsou biologicky rozložitelné, kompostovatelné. Tato směs se vyrábí pod obchodním názvem *Bionolle*. Jedná se o alifatický polyester, který je svými mechanickými vlastnostmi srovnatelný s polyolefiny. Dále lze uvést směs ve vodě rozpustného syntetického polyvinylalkoholu (PVA) se škrobem. PVA je zcela kompatibilní se škrobem, fólie z tohoto materiálu mají dobré mechanické vlastnosti. Rozpustnost PVA ve vodě však neznamena, že je automaticky biologicky degradovatelný, neboť studie prokázaly, že bakterie podílející se na biodegradaci této směsi rozkládají pouze amorfní část PVA, zatímco krystalická část zůstává nedotčena. Navíc rozpustnost PVA ve vodě představuje omezení pro mnoho aplikací tohoto materiálu. [7], [8]

Mezi další syntetické polymery, které mohou tvořit jednu ze složek směsí, lze zařadit například:

- polybutylen sukcinát (PBS) – syntetický alifatický polyester se srovnatelnými mechanickými vlastnostmi k polyethylentereftalátu (PET), je hydro-biodegradabilní;
- alifaticko-aromatické kopolyestery (AAC) – kombinují biodegradabilní vlastnosti alifatických polyesterů s pevností a výkony aromatických polyesterů, jsou biode-

gradovatelné a kompostovatelné, vyrábějí se pod obchodním názvem EcoflexTM (BASF) nebo Eastar BioTM (Eastman);

- modifikovaný polyethyltereftalát (PET) – obsahuje monomery (éter, amid, alifatické monomery), které jsou začleněny ve struktuře PET a zajišťují „oslabené“ vazby, které jsou citlivé na hydro-biodegradaci; modifikace umožňuje kombinaci hydrolýzy esterových vazeb a enzymatického působení na éter a amidové vazby; vyrábějí se pod obchodním názvem BiomaxTM (DuPont).

[8]

3.5.5 Ostatní rozložitelné plasty

3.5.5.1 Etylenvinylalkohol (EVOH)

Jedná se o další syntetický plast rozpustný ve vodě. Používá se jako bariérová vrstva u vícevrstvých obalových fólií. Velkou nevýhodou EVOH je jeho vysoká cena, která zabraňuje širšímu upotřebení tohoto biologicky rozložitelného plastu. [8]

3.5.6 Biodegradace termosetů – POLYURETANY

Polyuretan je součástí běžných výrobků jako např. nábytku, používá se i jako konstrukční materiál, na výrobu vláken a nátěrů apod. PUR je produkt kondenzace polyisokyanátů s polyoly. Obsahuje uretanové vazby –NHCOO–, které jsou náchylné k degradaci mikroorganismy. Hydrolýza esterových vazeb v PUR je považována za proces iniciující biodegradaci. Dochází ke štěpení těchto vazeb a rozpadu PUR. [8], [20]

U PUR jsou známy tři typy degradace:

1. plísňová biodegradace:

Plísně jako např. *Curvularia senegalensis*, *Fusarium Solani*, *Aureobasidium pullulans* a *Cladosporium* byly získány z půdy a bylo zjištěno, že se podílejí na biodegradaci PUR. [8]

2. bakteriální biodegradace

Dále bylo izolováno a zkoumáno 16 různých bakterií, které se podílejí na biodegradaci PUR, následně při jiném výzkumu v Japonsku byla objevena bakterie *Comamonas acidovorans*, pro kterou PUR představuje zdroj uhlíku a dusíku. Další významné bakterie byly izolovány z půdy, do které byla šest měsíců předem zaorána fólie z PUR (např. *Bacillus sp. AF8*, *Pseudomonas sp. AF9*, *Mikrococcus sp. AF10* aj.). [8]

3. degradace enzymy – polyuretanázy

Enzymy se podílejí na štěpení esterových vazeb - hydrolýze. Hydrolýza je rozhodující proces biodegradace PUR. V roce 1999 byly izolovány a charakterizovány dva druhy enzymů – enzym vázaný na buněčnou membránu PU – esteráza a extracelulární PU – esteráza. Tyto dva typy enzymů hrají odlišnou roli při biodegradaci PUR. Enzym vázaný na buněčnou membránu zprostředkovává přístup buňky bakterie k hydrofobnímu povrchu PUR. Poté se extracelulární PU – esteráza doslova přilepí na povrch PUR. Díky těmto dvěma enzymům může bakterie přilnout k povrchu PUR materiálu a hydrolyzovat PU substrát na metabolity. Esterázy se podílejí na hydrolýze polyesterových řetězců v PUR na produkty: dietylenglykol a kyselina adipová. [8]

4 APLIKACE BIODEGRADOVATELNÝCH PLASTŮ

Všechny polymery uvedené výše v této bakalářské práci mají své využití, i když ve všech případech je vždy nějakým způsobem omezeno. Jestliže uvažujeme například polyvinylalkohol (PVA), jehož hydrofilní charakter podporuje rozložitelnost organismy, představuje tato rozpustnost ve vodě mnoho problémů při následné aplikaci. PVA se používá například jako vodorozpustný obal některých kosmetických přípravků, nebo slouží k výrobě sběrných pytlů v nemocničních prádelnách – tedy jako obalový materiál. [7]

Jeho schopnost přijímat vodu však omezuje pro příklad aplikaci v oblasti potravinářských obalů. Jestliže tento materiál z těchto důvodů hydrofobizujeme, stává se mnohem hůře biodegradovatelným. Je tedy nutné najít nějaký kompromis mezi biodegradabilitou a rozsahem hydrofobní úpravy. Další problém také představuje nejen zmíněná rozpustnost ve vodě, ale také to, že potravinový obal by měl balenou potravinu chránit proti působení mikroorganismů. Zajistit tuto funkci u plastů, které mají být rozloženy právě těmito mikroorganismy, je velmi obtížné. [7]

Nemalou překážkou pro použití těchto plastů je také jejich cena, která převyšuje cenu standardního papíru, který je používán dodnes jako obalový materiál suchých potravin. Nový materiál, který by měl nahradit právě tento papír, by měl nabízet jiné výhody, tzn. nižší cenu, lepší bariérové vlastnosti, možnost tepelných úprav (svařování), snadnější tvarování apod. Zatím byly uvedeny pouze překážky v aplikaci biodegradabilních plastů. Tyto plasty však nabízejí i spoustu výhod, a proto jsou využívány v některých odvětvích produkce (např. zemědělství). [7]

4.1 Aplikace v zemědělství

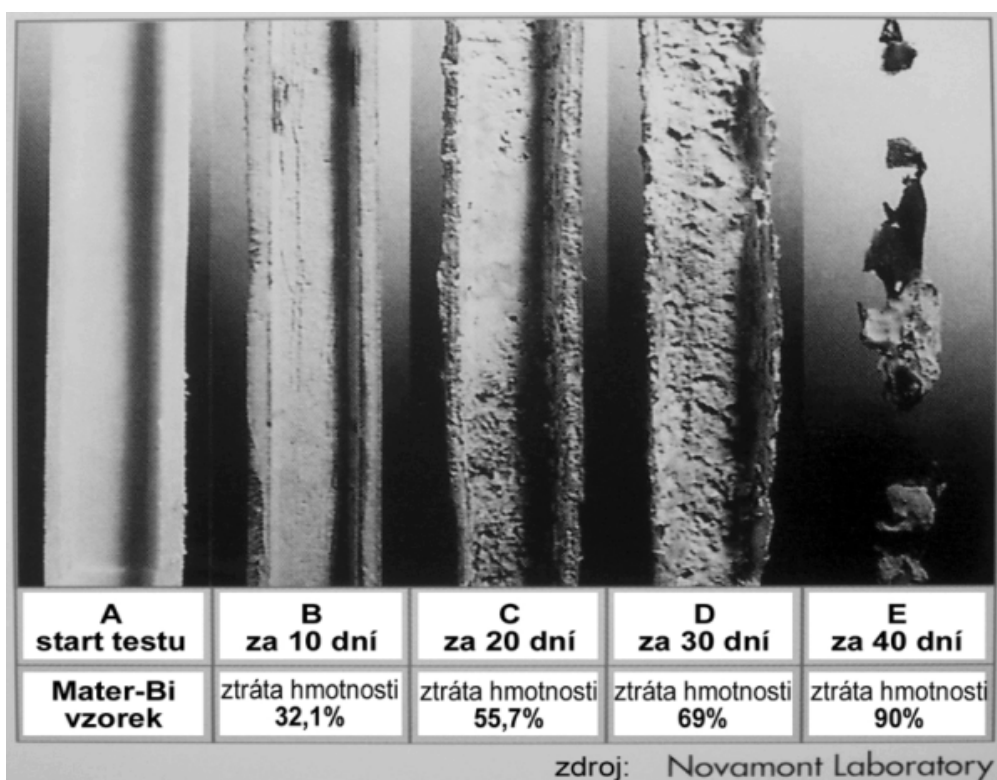
Plasty jsou používány v zemědělství (zahradnictví) již od poloviny minulého století. S růstem používání plastů se zemědělcům začala zvyšovat produkce. Dnešní aplikace plastů v zemědělství představuje pro pěstitele zvýšení výnosů, dřívější sklizeň, nižší spotřebu pesticidů a herbicidů, lepší ochranu plodin a efektivnější zadržování vody. [6]

Plastové fólie jsou používány jako pokrývky skleníků, jako tunely přes řádky zasazených plodin, pokrývky siláže, fólie na obalování snopů, a v neposlední řadě jako mulčovací fólie - *mulčováním* (tzv. nastýláním půdy) se chrání půdní struktura, vláha, udržuje se půdní teplota, zvyšuje se mikrobiální činnost a potlačuje růst plevelů. Obecně, plastové

filmy se podílejí na zlepšení kvality produktu, zmírnění důsledku extrémních změn počasí na plodiny, optimalizaci podmínek růstu, prodloužení růstové sezóny a také redukce onemocnění rostlin. [21], [6]. Používání těchto plastových fólií se odhaduje okolo 1 miliónu tun za rok. Celkově jsou v zemědělství využívány 2-3 miliony tun plastových materiálů za rok. Z těchto plastů je nejvíce zastoupen polyetylen, a to konkrétně LDPE (nízkohustotní PE), neboť má dobré mechanické a optické vlastnosti kombinované s nízkou cenou. Po upotřebení tohoto plastového materiálu je např. v případě mulčovací fólie zaorán do země. Poté se můžou kousky LDPE hromadit v půdě, v důsledku toho je neustále ve výzkumu řešena možnost kompletní biodegradace. [6]

4.2 Mater-Bi

Dostupné materiály, které se již dnes pro výrobu biodegradabilních plastů používají, jsou na bázi škrobu, ropných produktů, celulózy, nebo různých směsí. Jedním z předních světových výrobců biodegradabilních plastů na bázi škrobu je italská společnost Novamont, která vyrábí granulát pro výrobu těchto plastů pod obchodním názvem Mater-Bi.



Obr. 17. Ztráta hmotnosti materiálu Mater-Bi při biodegradaci v kompostu [22]

Pytle a sáčky vyrobené z Mater-Bi se v prostředí kompostu působením vlhkosti a bakterií rozkládají tak, že již za 40 dní ztratí 90% své hmotnosti (dle normalizované metody pro zkoušení biodegradability ISO 14852). Zaručená doba kompletní biodegradace pro fólie vyrobené z Mater-Bi je 3 měsíce. Základním produktem pro výrobu Mater-Bi je kukuřičný a bramborový škrob ve směsi s poly- ϵ -kaprolaktonem (PKL), tedy syntetickým polymerem splňujícím požadavek biodegradovatelnosti. [22]

Kompostovatelné sáčky vyrobené z plastu Mater-Bi jsou tzv. *paropropustné*, a proto se používají při sběru bioodpadů. Pokud je sáček umístěn tak, aby kolem něj mohl proudit vzduch, dochází k vysychání bioodpadu uvnitř sáčku. Úbytkem vlhkosti se může dosáhnout snížení hmotnosti odpadu až o 40 % za týden, což již může mít reálný ekonomický dopad při svozu a platbách za zpracování bioodpadu. [7], [22]

Dochází také ke snížení hnilobných procesů, což vede k úbytku zápašných látek a snížení tvorby plísní. Využitelnost kompostovatelných plastů z hmoty Mater-Bi je limitována jeho stávající cenou. V porovnání s konvenčními plasty z fosilních zdrojů je cena 4-8x vyšší. Tento rozdíl je dán nepoměrem cen prvotních surovin a absencí podpory pro využívání obnovitelných zdrojů v tomto segmentu trhu. Vliv má stále ještě relativně komplikovaný způsob výroby biopolymeru. I přes tyto nepříznivé aspekty již dnes může být používání kompostovatelných sáčků z plastu Mater-Bi ekonomické, pokud jsou správně používány a pokud jsou vyčísleny veškeré přínosy, které užití těchto sáčků přináší. [22]

4.3 Aplikace ostatních biodegradovatelných plastů

Mezi další významné a výše jmenované plasty patří kyselina polymléčná - polylaktid (PLA), která má významné uplatnění v medicíně, jednak např. jako šicí materiál v chirurgii, některé implantáty, nebo se využívá pro řízené uvolňování léčiv. [7] Dále Ecoflex – aromaticko-alifatický kopolyester) – zcela kompostovatelný a biologicky rozložitelný syntetický materiál. Používá se na výrobu sáčků, pytlů a obalových materiálů jednorázové aplikace. V kompostu nebo v půdě se rozkládá během několika týdnů. [8]

Obchodní název Bionolle nese alifatický polyester na bázi diolů a dikarboxylových kyselin. Vzniká polykondenzací glykolů (etylenglykol, butan-1,4-diol) a alifatických dikarboxylových kyselin (kyselina adipová). Bionolle má srovnatelné vlastnosti s LDPE, je

měkký a pevný. Používá se především jako obalový materiál. [23] Stejně tak nelze opomenout materiál BAK – poly(esteramid), který taktéž slouží pro obalovou techniku. [7]

PBS – polybutylen sukcinát – (viz biodegradace polymerních směsí) se používá jako mulčovací fólie, obalový film, nebo například jako taška. Problém v aplikaci těchto plastů spočívá v jejich ceně, která mnohonásobně přesahuje ceny syntetických polymerů nepodléhajících biologickému rozkladu (běžný PE). [8]

5 ZÁVĚR

Pro posouzení biodegradability materiálu existují dvě normy. První z nich, norma EN 13432, určuje biodegradabilní takový materiál, který je za dobu šesti měsíců testování mineralizován, tzn. uhlík je v něm převeden na oxid uhličitý alespoň z 90 %. Například polyetylen s prooxidanty není schopen této normě vyhovět, takže ho tím pádem nelze považovat za biodegradabilní. Avšak jestliže uvažujeme materiál, o jehož biodegradabilitě nikdo nepochybuje (např. borovicové jehlice), nastává otázka, pro které materiály je norma určena, neboť právě tyto jehlice výše uvedeným kritériím normy nevyhovují. Navíc je třeba pochybovat i o tom, zda-li je 90% přeměna na oxid uhličitý pozitivní vlastností materiálu, neboť jestliže zaoráme materiál vyhovující normě EN 13432 do půdy, nebude nijak zlepšena její kvalita přeměnou materiálu na humus a biomasu. Druhá z norem → ASTM D 6954-04, se lépe přizpůsobuje skutečností. Zohledňuje nutnost předchozí abiotické oxidace materiálu a zmírňuje požadavky na mineralizaci na 60 %. Avšak i této normě PE s prooxidanty zatím nevyhovuje. Optimální norma, která by přesně vymezovala za kterých podmínek může či nesmí být materiál považován za biodegradabilní, zatím neexistuje. Pracovníci ve výzkumu tedy nemohou mít při zkoumání stejného materiálu jednotný cíl. [14]

Existuje široká řada testů, které jsou používány pro určení rozsahu degradace materiálu, který je zkoumán sám o sobě nebo ve formě směsi. Mnohé z těchto testů se zabývají druhy bakterií či hub, které se podílejí na biodegradaci, množstvím uvolněného oxidu uhličitého a také tím, zda se materiál lépe rozkládá v kompostu, půdě či kalu (aerobně nebo anaerobně). Další testy zkoumají ztrátu hmotnosti materiálu, změnu fyzikálních vlastností – např. spektroskopické metody (FTIR, DSC). [8]

Cílem mé práce bylo utřídit výsledky různých výzkumů, které byly provedeny za účelem minimalizace odpadů. Tato sumarizace je však velmi obtížná, neboť každý z těchto výsledků závisí na názoru pozorovatele a každý může být posuzován z hlediska jiné normy. Kdyby měla obsáhnout všechny dosavadní výzkumy a výsledky dle všech norem, musela by posuzovat každý materiál zvlášť z mnoha hledisek pozorovatelů. Na polymery s řízenou životností je třeba pohlížet objektivně. Na jednu stranu představují řešení v oblasti problematického a hromadícího se odpadu a v oblasti jednorázové obalové techniky, kde některé z nich jsou a nejspíše v blízké budoucnosti budou využívány.

Na druhou stranu existuje mnoho zatím nezodpovězených otázek týkajících se jejich výroby, zpracování a samotné biodegradability, neboť není nikdy možné v reálných podmínkách, například po zaorání biologicky rozložitelné plastové fólie do půdy, přesně určit, zda byla rozložena do posledního fragmentu polymeru. Aplikace širokého množství materiálů rozložitelných organismy jsou omezeny jejich nedostatečnými mechanickými vlastnostmi. Jakmile se však pokusíme tyto vlastnosti zlepšit chemickou modifikací materiálu, snížíme tím možnost jeho následné biodegradace, a tím pádem se vzdáváme možnosti řídit jeho životnost.

Dále je třeba zvážit i další názor. Třídění plastů a jejich následná recyklace a „znovupoužití“ šetří energii na výrobu zcela nového plastu. Recyklací sice získáváme materiály s nižšími pevnostními charakteristikami, avšak i tyto se dají v mnoha případech ještě efektivně využít, například tam, kde není požadována vysoká pevnost materiálu. Jestliže se vyrábí plasty se strukturou, ve které je „zabudováno“ množství skupin atomů podporujících (bio)degradaci, je možno říci, že dochází k plýtvání energie, která by mohla být efektivněji využita na výrobu plastu s dlouhou životností a využitelností. Existuje tedy možnost, že by se již nerecyklovatelné odpady zpracovávaly tak, aby do jejich struktury byly zavedeny skupiny atomů podporující degradaci (např. oxidaci), a tím pádem by byly tyto již nepoužitelné materiály (bio)degradabilní a nepředstavovaly by problém hromadícího se odpadu na skládkách.

Jestliže uvažujeme například polylaktid, plast, který se vyrábí z kyseliny mléčné, která vzniká fermentací škrobu a dalších polysacharidů vyskytujících se v kukuřici a dalších plodinách na výrobu potravin, naskytuje se otázka, zda vyrábět tyto plasty pro minimalizaci odpadů, nebo zda raději zohlednit potřebu pěstování plodin za účelem pomoci hladovějícím národům ve světě.

V současné době cena těchto materiálů s řízenou (bio)degradací vysoko převyšuje ceny klasických nebiodegradovatelných materiálů. Problém s navrhováním odpadu se však neustále zvětšuje a jen těžko si dokážeme představit návrat k obalům z papíru, celofánu a kartonu. Nebylo by tedy od věci zařadit výrobu těchto biologicky rozložitelných plastů do určitých jednotlivých aplikací.

6 VÝHLEDY

Jestliže budeme diskutovat o polyetyleny, který představuje nejmasověji vyráběný a používaný plast současnosti, můžeme shrnout poznatky, které již byly objasněny, a to:

- Díky prooxidantům se průměr molární hmotnosti prudce snížil z několika stovek tisíc na několik tisíc;
- Nízkomolekulární produkty abiotické oxidace byly zkonsumovány mikroorganismy;
- Některé mikroorganismy mohou tvořit biofirmy na povrchu oxidovaných PE fólií;
- Vysoce oxidovaný PE film byl v půdě i v kompostu degradován ve značném rozsahu během zhruba jednoho roku ve dvou provedených studiích (Chiellini et al., 2003; Jakubowitz, 2003).

Jakým směrem se má ubírat další výzkum?

- Jaké minimální množství prooxidantů je zapotřebí k úplné biodegradaci během laboratorního testu, kdy doba trvání testu je jeden rok?
- Účastní se mikroorganismy přímo nebo nepřímo štěpení řetězce polymeru?
- Jaké skupiny mikroorganismů a enzymů se účastní biodegradace PE?

[15]

Používání biodegradovatelných plastů by se mohlo v budoucnosti stát příspěvkem k ochraně životního prostředí a k minimalizaci hromadění odpadu na skládkách. Je však třeba vždy pečlivě uvážit, pro jakou aplikaci jsou tyto plasty s řízenou životností vhodné či nevhodné.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Historie plastů* [online]. 2004 [cit. 2008-02-19]. Dostupný z WWW:
<<http://www.referaty.cz/referaty/referat.asp?id=6868&pageTitle=Historie%20plast>>
- [2] Ducháček V.: *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6
- [3] Horák Z. *Studijní materiály do předmětu AMCH*
- [4] *Dioxin* [online]. 2003 [cit. 2008-03-18]. Dostupný z WWW:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Dioxin>>
- [5] HAGEN, V. *Únava a stárnutí materiálu*. [s.l.] : [s.n.], 1977. 76 s. VUT Brno
- [6] KYRIKOU, I., BRIASSOULIS, D. Biodegradation of Agricultural Plastic Films : A critical review. *J Polymer Environ* [online]. 2007 [cit. 2008-02-14], s. 125-150
- [7] Biodegradovatelné polymery v obalové technice. *Obal a věda* [online]. 2005 [cit. 2008-03-15], s. 11-13
- [8] ALI SHAH, A., et al. Biological degradation of plastics : A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. 2007 [cit. 2008-03-25]
- [9] HONZÍK, Roman: Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace. *Biom* [online]. 2004-08-18 [cit. 2008-05-26]. Dostupné z WWW:
<<http://biom.cz/index.shtml?x=194542>>. ISSN: 1801-2655
- [10] *Kompostování* [online]. 2001 [cit. 2008-04-19]. Dostupný z WWW:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/Kompostov%C3%A1n%C3%AD>>.
- [11] *Polysacharidy* [online]. 2000 [cit. 2008-04-03]. Dostupný z WWW:
<<http://www.sszdra-karvina.cz/bunka/che/pl/plpol.pdf>>.
- [13] OBRUČA, S.. *Polyhydroxyalkanoáty - přirozeně odbouratelné plasty* [online]. 2007 [cit. 2008-04-25]. Dostupný z WWW:
<http://www.petrecycling.cz/phalkanoaty_bdplasty.htm>.
- [12] *Polyhydroxyalkanoáty* [online]. 2004 [cit. 2008-04-25]. Dostupný z WWW:
<<http://www.gate2biotech.cz/polyhydroxyalkanoaty-prorozene-odbouratelne-plasty/>>.

- [14] Koutný, M. Biodegradace polyetylenů s prooxidanty. *Plasty a kaučuk*, 2007, č. 3-4, s.68-71
- [15] KOUTNÝ, M., et al. Biodegradation of polyethylene films with prooxidant additives. *Chemosphere* 64 [online]. 2006 [cit. 2008-03-23], s. 1243-1252
- [16] JAKUBOWITZ, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polym Degrad Stabil* [online]. 2003 [cit. 2008-04-23], s. 39-43.
- [17] GUPTA, A.P., KUMAR, V. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers - Polylactide : A critique. *European Polymer Journal* 43 [online]. 2007 [cit. 2008-05-15], s. 4053-4074.
- [18] GAURAV, K., et al. Biodegradability of polylactide bottles in real and simulated composted conditions. *Polymer Testing* 26 [online]. 2007 [cit. 2008-05-15], s. 4053-4074
- [19] *Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice* [online]. 2004 [cit. 2008-04-26]. Dostupný z WWW:
http://www.enviweb.cz/?env=odpady_archiv_eiigc/Biologicky_odbouratelne_obaly_z_kukurice.html
- [20] MLEZIVA, J. *Polymery : struktura, vlastnosti a použití*. [s.l.] : Sobotáles, 1993. 525 s
- [21] *Mulčování půdy* [online]. 1997 [cit. 2008-05-19]. Dostupný z WWW:
<<http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/74174-nastyvani-pudy>>.
- [22] HODEK, Tomáš: Kompostovatelné plasty v systému separace biologicky rozložitelných odpadů. *Biom.cz* [online]. 2004-02-16 [cit. 2008-05-23]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/index.shtml?x=164734>>. ISSN: 1801-2655.
- [23] FUJIMAKI, T. Processability and properties of aliphatic polyesters, \Bionolle\, synthesized by polycondensation reaction. *Polym Degrad Stabil* [online]. 1998 [cit. 2008-05-19].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PVC	Polyvinylchlorid
PET	Polyetylentereftalát
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PVA	Polyvinylalkohol
PLA	Polylaktid
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PHB	Polyhydroxybutyrát
PBS	Polybutylensukcinát
PKL	Poly- ϵ -kaprolakton
PBT	Polybutylentereftalát
PUR	Polyuretan
AAC	Aromaticko-alifatický kopolyester
BAK	Poly(esteramid)
BRO	Biologicky rozložitelné odpady
ICI	Imperial Chemical Industrie
EDP	Environmentally degradable plastics
SSP	Solid state polymerisation (polymerace v pevném skupenství)
ROP	Ring opening polymerisation (polymerace otevřením cyklu)
TCDD	2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-dioxin
PVDC	polyvinyldichlorid
LDPE	Low density polyethylene (nízkohustotní polyetylen)
MDPE	Medium density polyethylene (středně hustotní polyetylen)

HDPE High density polyethylene (vysokohustotní polyetylen)

LLDPE Linear low density polyethylene (lineární nízkohustotní polyetylen)

EVOH etylenvinylalkohol

BASF Firma vyrábějící Ecoflex

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. <i>Schéma surovinové recyklace</i> [3]	13
Obr. 2. <i>Graf zastoupení plastového odpadu v domácnostech</i> [3]	13
Obr. 3. <i>TCDD (2,3,7,8-tetrachloro-dibenzo-dioxin)</i> [4]	14
Obr. 4. <i>Degradace působením ozonu</i> [3]	17
Obr. 5. <i>Chemické vzorce některých polymerů pro obalovou techniku</i> [8]	23
Obr. 6. <i>schematicky vyjádřený postup biodegradace</i> [8]	27
Obr. 7. <i>Kompost</i> [10]	32
Obr. 8. <i>Amylosa (složka škrobu)</i> [11]	34
Obr. 9. <i>Amylopektin (složka škrobu)</i> [11]	34
Obr. 10. <i>Obecný vzorec PHA</i> [12]	35
Obr. 11. <i>Výrobky z PHB</i> [12]	35
Obr. 12. <i>Schéma abiotické oxidace</i> [15]	39
Obr. 13. <i>Různé konfigurace kyseliny mléčné</i> [17]	43
Obr. 14. <i>Láhev z polylaktidu</i> [18]	44
Obr. 15. <i>Biodegradace PLA v prostředí kompostu</i> [18]	45
Obr. 16. <i>Životní cyklus PLA</i> [17]	46
Obr. 17. <i>Ztráta hmotnosti materiálu Mater-Bi při biodegradaci v kompostu</i> [22]	51

SEZNAM TABULEK

Tab.1. <i>Přehled aplikací některých syntetických polymerů [8]</i>	24
Tab.2. <i>Přehled mikroorganismů podílejících se na degradaci odlišných typů plastových materiálů [8]</i>	29