

Biodegradace směsných materiálů na bázi polyesterů a minerálních plniv

Bc. Ondřej Vašulka

Diplomová práce
2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Ondřej Vašulka**
Osobní číslo: **T16205**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Biodegradace směsných materiálů na bázi polyesterů
a minerálních plniv**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte rešerši na zadané téma.
2. Provedte degradaci vybraných polyesterových směsí v kompostu, popř. anaerobním prostředí pomocí metodiky využívající MS detektor plynů.
3. Vyhodnoťte změny mechanických a morfologických vlastností materiálů před a po biodegradaci.
4. Výsledky přehledně zpracujte do písemné formy diplomové práce.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. R. Muthuraj, M. Misra, A.K. Mohanty, Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions, *J Appl Polym Sci* 132 (27) (2015).
2. Fukushima, K. Rasyida, A. Yang, M. C. Characterization, degradation and biocompatibility of PBAT based nanocomposites *Applied Clay Science* 80, 291-298 (2013).
3. Odborné články z Web of Science.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

2. února 2018


Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2018

Ve Zlíně dne 2. února 2018



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



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

Příjmení a jméno: VASÍLKA ANŽEBJ

Obor: I02P

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 15.5.2018

.....


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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývala biodegradací alifaticko-aromatického kopolyesteru PBAT, který se dodává pod komerčním názvem Ecoflex, s různými poměry syntetického zeolitu (0, 1, 5, 10 a 15 hm%). Byl zkoumán vliv na biodegradabilitu materiálu přidávkem zeolitu a ozářením vzorků UV-zářením.

Připravené vzorky byly biodegradovány v kompostu při teplotě 58°C po dobu 128 dní. Po ukončení biodegradčního pokusu bylo zjištěno, že nejvíce mineralizován byl vzorek neozářené směsi Ecoflexu s 5 hm% zeolitu a to ze 67,24%. Ozářena směs Ecoflexu s 10 hm% zeolitu byla mineralizována z 61,20%. Ostatní vzorky, ozářené i neozářené, byly mineralizovány z 25 – 50% a nejhůře mineralizován byl vzorek ozářeného Ecoflexu bez přidavku zeolitu a to jen z 17,16%.

Změny termických vlastností byly měřeny pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a bylo zjištěno, že po biodegradaci docházelo k výraznému růstu teploty krystalizace v řádu desítek °C a také teploty tání, ale u té nedošlo k tak výrazným posunům. Byla měřena také krystalinita před a po ukončení pokusu. Její nízká hodnota (5-13%), typická pro Ecoflex, na počátku byla po biodegradaci nižší o 1-5%.

Přidávkem zeolitu k Ecoflexu bylo dosaženo lepších výsledků biodegradace.

UV-zářením byly způsobeny změny ve zhutnění sítě a vznik gelové fáze ve struktuře Ecoflexu, ale přidávkem zeolitu bylo docíleno vzniku menší gelové fáze a lepší biodegradovatelnosti daných vzorků.

Klíčová slova: kopolyester, Ecoflex, biodegradace, zeolit, kompost, UV-záření

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the biodegradation of the aliphatic-aromatic copolyester PBAT, which is available under the trade name Ecoflex, with different ratios of synthetic zeolite (0, 1, 5, 10 and 15 wt%). The effect on material biodegradability by addition of zeolite and irradiation of samples by UV radiation was investigated.

The prepared samples were biodegraded in compost at 58 ° C for 128 days. Upon completion of the biodegradation experiment, it was found that most of the mineralized was a sample of the non-irradiated Ecoflex mixture with 5 wt.% zeolite from 67.24%. The irradiated Ecoflex mixture with 10 wt% zeolite was mineralized from 61.20%. Other samples, both irradiated and non-irradiated, were mineralized from 25-50% and the worst-mineralized sample was Ecoflex irradiated without the addition of zeolite, and only from 17.16%.

Changes in the thermal properties were measured by differential scanning calorimetry and it was found that after the biodegradation there was a marked increase in the crystallization temperature in the order of tens of °C and also the melting point, but no significant shifts occurred. Crystallinity was also measured before and after the experiment. Its low (5-13%), typical of Ecoflex, was initially lower by 1-5% after biodegradation.

By adding zeolite to Ecoflex, better biodegradation results have been achieved.

UV changes caused changes in mesh compaction and formation of the gel phase in the Ecoflex structure, but the addition of zeolite resulted in a lower gel phase and a better biodegradability of the samples.

Keywords: copolyester, Ecoflex, biodegradation, zeolite, compost, UV-radiation

Mé největší poděkování patří vedoucí mé diplomové práce, paní doktorce Ing. Marii Dvořákové, PhD., za cenné rady, pomoc při měření dat na diplomovou práci a hlavně trpělivost. Dále bych chtěl poděkovat panu profesoru Ing. Petru Svobodovi, PhD. za rady v oblasti problematiky DSC a paní laborantce Jiřině Dohnalové za příjemnou společnost při dlouhých měřeních v laboratoři. Poděkovat bych chtěl také v své rodině, přátelům, kamarádům a přítelkyni za podporu během mého studia.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 BIODEGRADACE POLYMERŮ	13
1.1 MECHANISMUS DEGRADACE POLYMERŮ	13
1.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIOLOGICKOU ROZLOŽITELNOST POLYMERŮ	14
2 ECOFLEX – STRUKTURA A VLASTNOSTI	16
2.1 CHEMICKÁ STRUKTURA.....	16
2.2 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ	16
3 ZEOLITY	18
3.1 STRUKTURA ZEOLITŮ	18
3.2 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ ZEOLITŮ	19
4 KOMPOSTOVÁNÍ	20
4.1 FÁZE KOMPOSTOVÁNÍ	20
4.2 KOMPOSTOVÁNÍ – FAKTORY	20
5 STUDIE ZABÝVAJÍCÍ SE BIODEGRADACÍ PBAT A SMĚSÍ	22
5.1 OBECNÝ ÚVOD	22
5.2 BIODEGRADACE KOPOLYESTERŮ A SMĚSÍ.....	22
6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	26
II PRAKTICKÁ ČÁST	27
7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	28
7.1 PŘÍSTROJE A POMŮCKY.....	28
7.2 CHEMIKÁLIE.....	28
7.3 ROZTOKY	29
7.3.1 Minerální medium.....	29
7.4 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	31
7.4.1 Příprava folií pro založení pokusu	31
7.4.2 Ozáření vzorků pomocí UV-záření	32
7.5 METODY PRO BIODEGRADACI, VYHODNOCENÍ A CHARAKTERIZACI VZORKŮ.....	33
7.5.1 Biodegradace folií Ecoflexu ve směsi se zeolity v kompostu.....	33
7.5.1.1 Biodegradace směsných folií v kompostu	33
7.5.2 Hodnocení biodegradace hmotnostní spektrometrií.....	34
7.5.2.1 Parametry UGA 300	34
7.5.2.2 Nastavení přístroje a měření	34
7.5.2.3 Kalibrace přístroje.....	35
7.5.2.4 Měření vzorků.....	35
7.5.2.5 Ukončení pokusu	36
7.5.2.6 Vyhodnocení naměřených dat	38
7.5.3 Vyhodnocení změn pomocí DSC.....	40
7.5.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)	40
7.5.3.2 Příprava vzorků a měření.....	40

8	VÝSLEDKY A DISKUZE	42
8.1	VYHODNOCENÍ BIODEGRADABILITY VZORKŮ.....	42
8.1.1	Biodegradace směsí Ecoflexu se syntetickým zeolitem v prostředí kompostu.....	42
8.1.2	Srovnání biodegradací ozářených a neozářených vzorků.....	45
8.1.3	Reologie ozářených vzorků Ecoflexu a směsí Ecoflexu se zeolitem.....	48
8.1.4	Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).....	51
8.1.4.1	Výsledky DSC pro neozářené vzorky.....	51
8.1.4.2	Výsledky DSC pro ozářené vzorky.....	53
8.1.4.3	Srovnání výsledků DSC mezi neozářenými a ozářenými vzorky.....	55
	ZÁVĚR	60
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	62
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	65
	SEZNAM OBRÁZKŮ	66
	SEZNAM TABULEK	67
	SEZNAM PŘÍLOH	68

ÚVOD

Dnešní doba s sebou přináší neustálé zvyšování produkce plastových materiálů – používáme je jako obaly, vyrábíme z nich věci denní potřeby, ale hlavně jejich množství neustále roste a jejich odstraňování z životního prostředí bývá mnohdy velký problém.

Skládkování je sice možné, ale žádná skládka není bezedná a stavbou dalších ničíme další části životního prostředí. Spalování odpadů, i přes veškeré technické postupy na vyčištění spalin, mnohdy působí problémy. Poctivou recyklací sice vracíme velké množství materiálu zpět do oběhu, ale nikdy nezaručíme, že se nám podaří vytrídit veškeré složky odpadu, které je možno využít opětovně.

Do popředí se v posledních letech dostávají materiály, které se v případě, že se dostanou do přírody, rozloží a nezatíží tak životní prostředí. Jejich použití je rozmanité – používají se jako klasické obaly a tašky místo těch, které používáme dnes a jejichž vyhození do přírody nebo na skládku znamená, že tam zůstanou po dlouhou dobu. Další využití nacházejí také například v zemědělství, lékařství a dalších oborech.

V roce 1998 se začal vyrábět materiál založený na bázi PBAT s komerčním názvem Ecoflex. Tento kopolyester obsahuje ve svém řetězci jak aromatickou, tak alifatickou část a je tedy biodegradabilní, avšak odolává působení vody a tuků. Dostane-li se však do prostředí s vhodnými mikroorganismy, ty jsou schopny jej depolymerizovat a vzniklé monomerní jednotky mineralizovat až na oxid uhličitý.

V této práci se zabývám právě tímto materiálem, jeho biodegradabilitou a také působením UV-záření na tento kopolyester, protože použitý jako folie v zemědělství, je na slunečním záření neustále a je tak vystaven působení tohoto záření. Výzkum se tedy zaměřil na to, zdali má vliv na jeho strukturu a způsobuje-li problémy při následné biodegradaci.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADACE POLYMERŮ

Biodegradace, jinak též biologický rozklad, je degradace, během níž se polymer, popř. jiné organické látky, rozkládají za pomoci organických činitelů.

Organickými činiteli rozumíme především mikroorganismy, které jsou schopné rozkládat jak přírodní látky, tak látky vzniklé lidskou činností, které se do životního prostředí dostaly zejména v posledním století.

Přítomná biomasa, jejíž metabolická aktivita zapříčiňuje rozklad daného polymeru, jej nejdříve depolymerizuje na jednotlivé monomery a teprve tyto jsou pak buňkami mikroorganismů mineralizovány na konečné produkty biodegradace – tyto produkty se liší v závislosti na podmínkách, při kterých byla biodegradace uskutečněna.

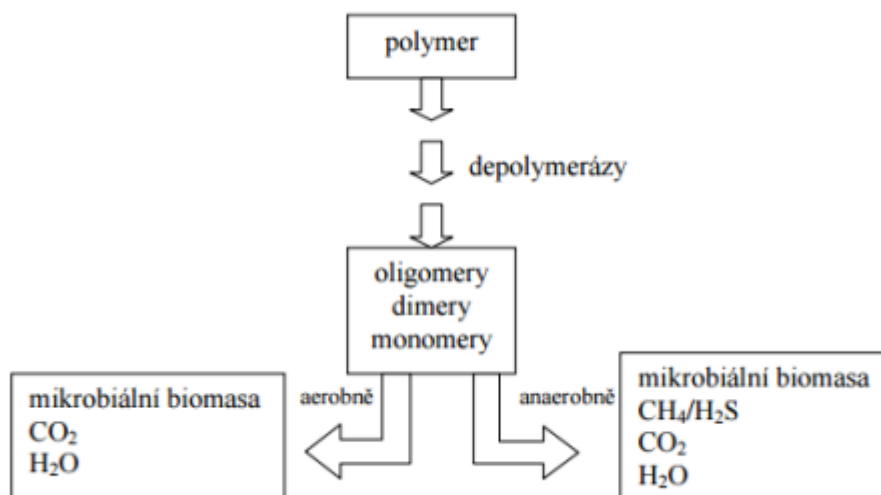
Aerobní degradace potřebuje k úspěšnému průběhu prostředí s dostatečným obsahem kyslíku a konečnými produkty jsou oxid uhličitý, voda, sírany, amoniak a po depolymerizaci také nově vzniklá biomasa.

Naopak anaerobní degradace vyžaduje prostředí s nulovou koncentrací kyslíku. Produkty, které touto degradací vzniknou, jsou metan, oxid uhličitý, minerální látky a také biomasa. [1][2]

1.1 Mechanismus degradace polymerů

Biodegradace, jako taková, probíhá u polymerů následně: dlouhý polymerní řetěz je postupně zkracován až na oligomerní jednotky, popř. až na jednotlivé monomery, tedy tzv. depolymerizován. Kdyby tento krok neproběhl, tak velká molární hmotnost celého polymeru zabraňuje prostupování molekul do buněk mikroorganismů, kde jsou oligomerní jednotky mineralizovány až na konečné produkty – můžeme vidět na *Obr. 1*.

Úspěšnost biodegradace závisí též na metabolické aktivitě dané biomasy, která k degradaci polymerů poskytuje tzv. extracelulární enzymy, které uskutečňují depolymerizaci daného polymeru mimo buňky a poté, co molární hmotnost jednotlivých meziproduktů, tedy oligomerů, je dostatečně redukována pro transport přes buněčnou stěnu, jsou transportovány do buňky a mineralizovány. [2]



Obr. 1 Obecný mechanismus biodegradace plastů v aerobním prostředí [27]

1.2 Faktory ovlivňující biologickou rozložitelnost polymerů

Faktorů, které přímo ovlivňují biodegradaci, je mnoho. Nejvíce ji však ovlivňují tyto [1-3]:

a) Mikroorganismy

Dané mikroorganismy, které se na biodegradaci podílejí a jejich enzymatický aparát, který dokáže daný polymer depolymerizovat.

Jejich účinnost závisí především na jejich schopnosti produkovat extracelulární enzymy schopné z dlouhých polymerních řetězců vytvořit oligomerní nebo monomerní jednotky schopné pronikat buněčnou stěnou a následně mineralizovat.

b) Polymer

Druhy chemických vazeb, větvení (stupeň a typ), molekulová hmotnost, krystalinita, chemické složení a další vlastnosti.

Dané vlastnosti určují, s jakou rychlostí nebo zda vůbec bude docházet k biodegradaci, protože povrch polymerního řetězce podléhá působení enzymů přítomných mikroorganismů a jejich výsledný efekt je nejvíce ovlivněn právě strukturou a vlastnostmi polymeru.

c) Samotné prostředí

Teplota, světlo, vlhkost, pH a v případě aerobní biodegradace přítomnost kyslíku a naopak u anaerobní biodegradace prostředí bez kyslíku.

Dalšími faktory prostředí mohou být například působení záření, působení hydrolýzy na daný polymer, poškození vlivem nárazů atd.

Je však důležité vždy přesně znát podmínky, při kterých k biodegradaci docházelo, abychom mohli přesně určit, v jaké míře a zda vůbec byla biodegradace úspěšná, popř. daný polymer označit za látku nerozložitelnou. [3]

2 ECOFLEX – STRUKTURA A VLASTNOSTI

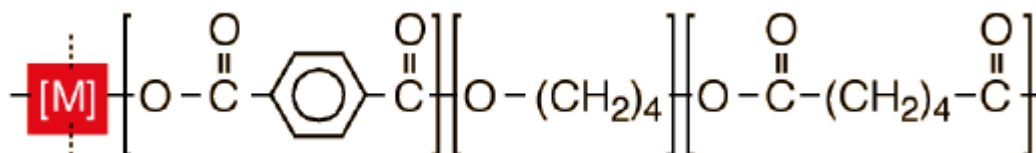
Ecoflex je komerční název pro aromaticko-alifatický kopolyester, který byl vyvinut ve firmě BASF v roce 1998 a na trh se dostal v roce 2001.

Chemický název pro daný polyester je poly (butylenadipát-co-tereftalát), zkráceně PBAT a jeho zdrojem je ropa. Jak je již z názvu patrné, chemické složení je: kyselina tereftalová, kyselina adipová a 1, 4 - butandiol.

Tento materiál je biologicky rozložitelný a jeho vlastnosti jsou neustále vylepšovány – nahrazují se některé složky řetězce, např. kyselina adipová je nahrazena dikarboxylovou, díky čemuž polymerní řetězec obsahuje množství monomerů a je tak lépe schopen degradovat.

Ecoflex se používá k výrobě folií a v dnešní době je již možné tyto folie, díky chemické struktuře, vyrábět v tloušťce jednotek až desítek nm. [4] [5]

2.1 Chemická struktura



Obr. 2 Chemická struktura Ecoflexu [6]

2.2 Vlastnosti a využití

Materiál odolný vodě a také působení tuků a olejů. Biodegradabilita Ecoflexu byla dokázána mnoha studii (viz. kapitola 5).

Folie a filmy, které se z Ecoflexu vyrábí, nemají žádný vliv na životní prostředí a mají širokou škálu použití:

Používají se jako mulčovací pytle a folie v zemědělství. Dále pak jako folie a pytle na bioodpad.

Další použití je v domácnosti jako například nákupní tašky, sáčky atd. Obecně lze tedy označit využití na obalové materiály. [7]

Tab. 1 Vlastnosti Ecoflexu [8]

Vlastnost	Jednotka	Ecoflex
Hustota	g/cm ³	1,25 - 1,27
Teplota tání T _m	°C	110 - 120
Teplota skelného přechodu T _g	°C	-30
Tvrдость podle Shorea	-	32
Mez pevnosti	N/mm ²	36/45
Propustnost kyslíku	cm ³ (1/m ² .d.bar)	1200
Propustnost vodní páry	g (1/m ² .d)	135

3 ZEOLITY

Přírodní nebo synteticky vyráběné hlinitokřemičité materiály, které mají trojrozměrnou strukturu. Tato struktura je mikroporézní.

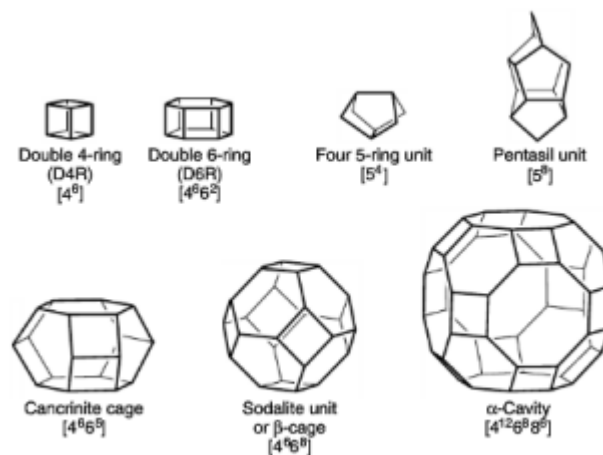
Na jejich vzniku se podílí řada faktorů – hornina (její složení a propustnost), pórovitost a velikost zrn a vlastnosti prostředí jako jsou teplota a pH.

3.1 Struktura zeolitů

Stavební jednotkou jsou tetraedry $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$. Protože se hliníky nemohou spojovat, obsahuje krystalická mřížka zeolitu vždy více křemíku.

Náboj krystalické mřížky odpovídá počtu $[\text{AlO}_4]^{5-}$ a je záporný. Kladný náboj tvoří ionty Mn^+ nebo H^+ , které se nechází mimo krystalickou mřížku.

Samotné tetraedry se skládají do tzv. klecí nebo dutin – cyklů nebo polyedrů a ty pak tvoří již zmíněnou trojrozměrnou strukturu. [9][10][11]



Obr. 3 Stavební jednotky a vzniklé klece [10]

3.2 Vlastnosti a využití zeolitů

Výzkum zeolitů probíhá od poloviny 20. století. Zeolity, přírodní ani většina syntetických, nemají škodlivý vliv na životní prostředí. Výzkum vláknitých struktur však odhalil možnou karcinogenitu těchto zeolitů.

Mikroporézní struktura dovoluje zeolitům hydratovat své molekuly a tuto vodu je možné, při zahřívání zeolitu, vypuzovat z kanálkové struktury. Záleží však na velikosti pórů.

Další vlastností je iontoměničová schopnost – ta souvisí s přítomností kationtů a závisí na jejich povaze.

Využití zeolitů je podrobováno neustálému výzkumu, používají se například na čistírnách odpadních vod, pro změkčování vody, nosiče pesticidů atd. Díky své sorpční schopnosti mohou pohlcovat zápach a těkavé látky.

Využívají se též jako krmivo pro dobytek v zemědělství. [9][10][12]

4 KOMPOSTOVÁNÍ

Proces, při kterém vzniká humus – na živiny bohatá směs odumřelých látek rostlinného a živočišného původu. Jedná se o nejurodnější část půdy, která pomáhá zlepšovat a udržovat půdní vlastnosti – tepelné, vzdušné, vodní a strukturní vlastnosti. Vzniká přirozeně, nicméně kompostováním jej můžeme získat také a podpořit tak růst a vývoj rostlin. Živiny, které jsou přítomny v humusu, jsou uvolňovány pomalu (dusík, fosfor) a dodávají tak rostlinám vše potřebné.

Humus má důležité vlastnosti pro půdu a rostliny – zvyšuje pufrací kapacitu půdy a pomáhá jí snižovat toxicitu látek, které jsou přírodně jedovaté. [12]

4.1 Fáze kompostování

Teplota, které lze kompostováním dosáhnout, se pohybuje od 50 do 70°C. Látky, které se nacházejí v půdě, v odumřelých zbytcích rostlin a živočichů, jako jsou například cukry, bílkoviny aj., jsou pomocí bakterií a hub rozkládány. Tato fáze může trvat řádově týdny (3-4 týdny).

Poté nastává doba, kdy teplota začíná klesat a humus získává podobu komplexu, ve kterém jsou zabudovány veškeré živiny, které vznikly v první fázi. Získává tak hnědou barvu. Se zabudovanými živinami je nyní humus pro rostliny a půdu nejlepší. Tato fáze trvá opět řádově týdny (4-6 týdnů).

Poslední fází, fází zralosti, rozumíme období od desátého týdne, kdy jsou živiny, které vznikly v předchozích fázích, zabudovány pevněji a kompost přechází do zemité struktury. [12]

4.2 Kompostování – faktory

Významným faktorem je vlhkost – ta by neměla přesáhnout 50-60%, protože pak dochází k utlumení aerobního procesu. Dostatečná vlhkost je ale potřebná pro správné fungování mikroorganismů.

Důležitá je také teplota, při které kompostování probíhá – optimální rozmezí je od 50-70°C. Při této teplotě neklíčí semena a potenciálně škodlivé mikroorganismy jsou zabity.

Hodnota pH by se měla pohybovat mezi 6-8.

Velmi důležitým faktorem je také poměr C:N, protože bez těchto živin by nedocházelo k tvorbě nových buněk a rozmnožování mikroorganismů, které se podílejí na procesech kompostování. Optimální poměr je 30:1. Kromě makrogenních prvků jsou pro život mikroorganismů důležité také stopové prvky. [13]

5 STUDIE ZABÝVAJÍCÍ SE BIODEGRADACÍ PBAT A SMĚSÍ

5.1 Obecný úvod

Polymery, které podléhají biologickému rozkladu, jsou v poslední době velmi často a důkladně zkoumány. Polymery typu polyethylen, polypropylen anebo polystyren vykazují mimořádnou odolnost vůči vlivům prostředí (vlhkost, mikrobiální rozklad aj.).

Polymery, které mají ve své struktuře heteroatomy, zase vykazují náchylnost k hydrolytickému štěpení a to například esterových vazeb nebo amidových.

Aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků při odstraňování polymerů z životního prostředí, byly v minulých desetiletích vyvinuty polymery, které podléhají kontrolované biologické degradaci. Tyto polymery, tzv. kopolyestery, mají ve své struktuře jak aromatickou, tak alifatickou část.

5.2 Biodegradace kopolyesterů a směsí

Müller a kolektiv se ve své práci zabývají srovnáním degradace čistě aromatických polyesterů, jako jsou například PET nebo PBT, a aromaticko-alifatických kopolyesterů, například Ecoflex (kolopolyester PBAT). Přehledně a s odkazem na provedené studie srovnávají aromatické polyestery a možnosti jejich hydrolytické degradace zavedením alifatické složky do řetězce aromatického polymeru. Přitom u každého polymeru uvádějí tu část řetězce, která se do molekuly navázala, která je schopná podlehnout hydrolyze a jakých podmínek je zapotřebí, aby k tomu došlo. Pro aromaticko-alifatické polyestery je zásadní, jak velká frakce kyseliny ftalové (v molekule PBAT) je přítomna, protože vysoká hodnota ovlivňuje rychlost biodegradace. Při biodegradaci pomocí enzymů mikroorganismů vznikají jak aromatické, tak alifatické oligomery. U těchto oligomerů taktéž záleží na množství tereftalátových jednotek – kratší jsou metabolizovány rychleji, zatím co delší oligomery (obsahující 2 a více jednotek), jsou degradovány výrazně pomaleji a zatím není jasné, zda existují enzymy, které jsou schopné štěpit esterové vazby mezi kyselinami tereftalovými. Závěr této práce tedy je, že kopolyestery kombinují vlastnosti materiálů, jako jsou PET nebo PBT, s biologickou rozložitelností a mají tak velký praktický a komerční význam. [15]

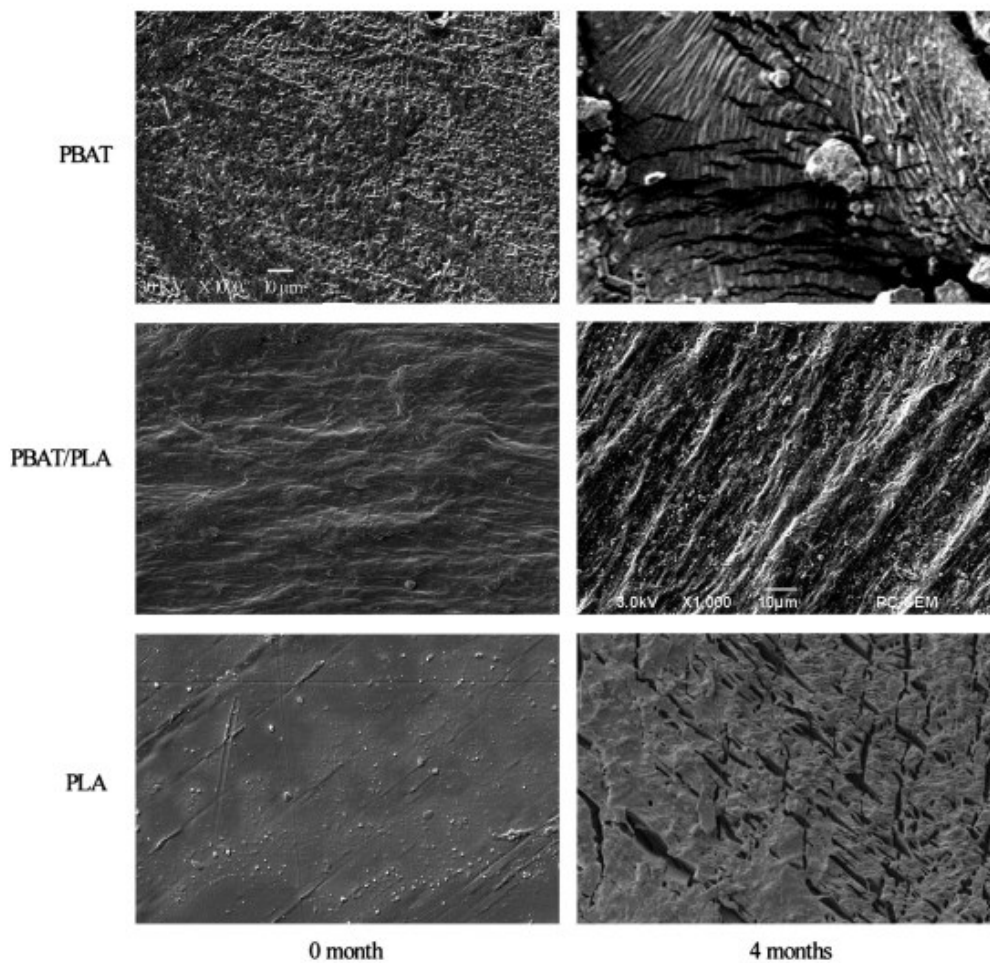
Práce Fumiriho Muroi se zabývá výzkumem mikroorganismů schopných rozkladu PBAT. Při vyšších teplotách se ukázalo, že aktinomyceta *Thermobifida fusca*, jejichž enzymy jsou schopné katalyzovat hydrolytické štěpení, jsou při biodegradaci nejuspěšnější.

Při tomto výzkumu byly detekovány další mikroorganismy (bakterie a plísně), které PBAT využívají jako zdroj uhlíku. [16]

Práce Witta a kolektivu se zabývá biodegradací samotného Ecoflexu a ekotoxikologického vlivu degradačních meziproductů. Používají termofilní kmen *Thermomonospora fusca*, který izolovali z kompostu a v definovaném syntetickém médiu při 55°C nechali kopolyester biodegradovat. 2133 mg Ecoflexu bylo použito a po ukončení experimentu, po 21 dnech, bylo zváženo jen 127 mg – polyester byl tedy depolymerizován o více než 94%. Pomocí GC byly identifikovány meziproducty při biodegradaci – bylo zjištěno, že meziproducty jsou monomery 1,4-butandiol, tereftalát a adipát, dále pak alifatické i aromatické oligomery. V toxikologických testech s *Daphnia magna* a *Photobacterium phosphoreum* nebyly pozorovány žádné toxikologické účinky a to ani pro vzniklé monomerní jednotky, tak ani pro oligomerní jednotky. Výstupem z této práce je tedy konstatování, že Ecoflex a s ním srovnatelné aromaticko-alifatické kopolyestery můžou být v procesu kompostování zcela degradovány a nepředstavují tak žádné ekotoxikologické riziko. [17]

Práce Wenga a kolektivu je srovnáním degradací PBAT, PLA a směsi těchto polymerů v poměru 40:60. Zkoumali změny vlastností před a po biodegradaci v půdním prostředí. Vyhodnocení proběhlo pomocí několika metod – infračervenou spektrální analýzou, pomocí SEM a pomocí DSC. Analýzou se přišlo na různé biodegradční mechanismy u PBAT a PLA. Pomocí DSC byly změřeny změny teploty tání a krystalizace a jen u PBAT došlo k malé změně a to poklesu teploty krystalizace a vzrůstu teploty tání. PLA a směs PBAT/PLA nevykázaly žádné významné změny.

Na Obr. 4 vidíme snímky SEM pro vzorky před a po biodegradaci. Vzorek PBAT se stal velmi drsným se spoustou trhlin. Na povrchu PLA se objevilo mnoho trhlin. U vzorku směsi PBAT/PLA se povrch po 4 měsíční degradaci stal hrubým. [18]



Obr. 4 Snímky ze SEM pro vzorky PBAT, PLA a směsi PBAT/PLA [18]

Castellani a kolektiv studovali taktéž směs PBAT/PLA (komerčního název Ecovio od firmy BASF, která vyrábí i Ecoflex), nicméně biodegradaci prováděli v kompostu z olivových mlýnů. Biodegradaci prováděli po dobu 45 dní a tato směs byla po této době rozložena až z 80%. Pro srovnání biodegradace směsi PBAT/PLA použili celulózu a PE folii. Je zajímavé, že celulóza sice degradovala rychleji, nicméně po 41 dnech směsná folie dosáhla vyššího stupně degradace. PE folie prakticky nepodlehla žádné biodegradaci. Tato studie se zabývala především vlivem podmínek a prostředí na biodegradaci – kvalita a druh kompostu hrají velmi významnou roli při biodegradaci polymerů. Další faktory, které mohou pozitivně ovlivnit celý proces biodegradace, jsou teplota, přístup vzduchu, množství vody atd. [19]

Práce, kterou provedli Fukushima a kolektiv, se zabývá zjišťováním změn vlastností PBAT, ke které bylo přidáno 5 hm% jílu (konkrétně montmorillonitů). Zjistili, že přidání jílu má vliv na mechanické a kompresní vlastnosti materiálu. Toto zlepšení je dáno disperzí jílu a chemickou kompatibilitou modifikátoru s polymerní maticí. Byl proveden test adsorpce proteinů a cytotoxicity jílového prášku, aby byl popsán účinek nanočástic na biokompatibilitu nanokompozitů PBAT. Dle výsledků se ukázalo, že tyto nanokompozity nejsou cytotoxické. [20]

Girtherp a kolektiv se věnovali výzkumu biodegradace folií vyrobených z PLA, PBAT a přísadkou kaolinitu se stříbrem. Zjistili, že přísadka kaolinitu zpomaluje hydrolytickou degradaci folií a to tak, že během degradace indukuje vzniklé krátké segmenty polymeru, aby znovu vytvořily krystaly, a tím pádem brání dalšímu štěpení řetězce. Během biodegradace kaolinitu zase zpožďovaly adsorpci vody a tím pádem i štěpení řetězce na monomerní jednotky, které by mikroorganismy mohly mineralizovat. Biodegradace probíhala při 58°C po dobu 90 dní. Jako standard byla použita celulóza. Kompostovány byly, vedle celulózy, směs PBAT/PLA a poté tato směs s kaolinitem se stříbrem. Po 90 dnech došlo k biodegradaci 71% u směsi PBAT/PLA a u směsi s kaolinitem se stříbrem 69,94%. [21]

6 CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo provedení a vyhodnocení biodegradace připravených folií Ecoflexu (aromaticko-alifatického kopolyesteru PBAT) s přídavkem zeolitu v různých hmotnostních poměrech (0 hm%, 1 hm%, 5 hm%, 10 hm% a 15hm%). Byla sledována biodegradace u folií neozářených UV-zářením a poté u folií, které byly ozářeny po dobu 100 hodin v intervalu vlnových délek 290 – 400 nm, což simulovalo dopadající záření ze Slunce na polyester použitý např. na poli a následný vliv na biodegradaci takového materiálu v kompostu ve srovnání s materiálem, který tomuto záření podroben nebyl. Vyhodnocením naměřených dat hmotnostním analyzátozem UGA 300 jsou grafy závislosti mineralizace vzorků na době, po kterou byly degradovány.

Pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie byly zjištěny teploty tání, teploty krystalizace a krystalinita jak u vzorků před biodegradací, tak jejich změny po biodegradaci.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

7.1 Přístroje a pomůcky

- Váhy KERN WEW 1500-2M, Německo
- Analytické váhy KERN ABJ 220-4NM, Německo
- Elektrická sušárna UM 100 MEMMERT, Německo
- Lednička Zanussi ZC255R, Česká republika
- Diferenční snímací kalorimetr DSC1 METTLER Toledo, Austrálie
- Aluminiové pánvičky pro DSC
- Pinzety, nůžky
- 500 ml skleněné láhve s umělohmotným vrškem a septem
- Sterilní špičky různých velikostí (Bioplastic)
- Automatické pipety
- Exsikátor
- Promývací nádoby
- Běžně používané laboratorní sklo a pomůcky
- Univerzální plynový analyzátor UGA-300, SRS

7.2 Chemikálie

$\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	dihydrát chloridu vápenatého
$\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	hexahydrát síranu železnato-amonného
KH_2PO_4	dihydrogenfosforečnan draselný
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu hořečnatého
NaCl	chlorid sodný
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	dodekahydrát hydrogenfosforečnanu sodného
NH_4Cl	chlorid amonný
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	hexahydrát dusičnanu kobaltnatého

$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu měďnatého
H_3BO_3	kyselina boritá
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	pentahydrát síranu manganatého
$(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	tetrahydrát molybdenanu amonného
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	heptahydrát síranu zinečnatého
Celulóza mikrokrytalická	
Destilovaná voda	
Chloroform	

7.3 Roztoky

7.3.1 Minerální médium

Pro přípravu minerálního média musely být nejprve připraveny následující roztoky:

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

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

Roztok $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,3 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

Roztok KH_2PO_4

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

Roztok $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 0,1 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.
Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

Roztok NaCl

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

Roztok $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Do odměrné baňky o objemu 100 ml bylo naváženo 2,4 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku destilovanou vodou.

Roztok NH_4Cl

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

Roztok stopových prvků

Na přípravu 1 l zásobního roztoku stopových prvků bylo použito:

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	0,025 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	0,040 g
H_3BO_3	0,057 g
$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,043 g
$(\text{NH}_4)_6 \text{M}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,037 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	0,043 g

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

Pro přípravu 200 ml minerálního média bylo pipetováno:

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

Směs roztoků byla doplněna destilovanou vodou na požadovaný objem 200 ml. Minerální médium bylo pro sterilizováno v autoklávu při 125 °C po dobu 30 minut. [24]

7.4 Příprava vzorků

7.4.1 Příprava folií pro založení pokusu

V diplomové práci Bc. Evy Krajíčkové (2017) byly vytvořeny folie Ecoflexu s různými poměry zeolitu (0 hm%, 1 hm%, 5 hm%, 10 hm% a 15 hm%) – v daném případě se jednalo o syntetický zeolit vyroben z jílu Blaná a vodního skla typu metakřemičitan sodného (pevný). Jeho teoretické molární poměry byly $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 3,2 a $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 1,2.

Proces přípravy vzorků je popsán podrobně v její diplomové práci. [22]

Dané folie měly tyto vlastnosti:

S přidavkem zeolitu se mění barva z bílé (0 hm%) až po rezavě červenou (15 hm%). To souvisí s obsahem oxidu železitého. [22]

Tloušťka folií je 100 – 200 μm .

Celkový uhlík (TC) pro jednotlivé folie: 0 hm% - 0,62%; 1 hm% - 0,60%;

5 hm% - 0,60%; 10 hm% - 0,57% a 15 hm% - 0,54%.

7.4.2 Ozáření vzorků pomocí UV-záření

V rámci zahraniční studijní cesty studentů doktorského studia Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí Fakulty technologické Univerzity Tomáš Bati ve Zlíně Ing. Jana Salače a Ing. Martina Jurči do Francie, byly vzorky Ecoflexu s poměry zeolitu ozářeny UV-zářením.

Ozařování probíhalo v přístroji SEPAP 14-24 (zařízení pro fotodegradační testy a procesy polymerních materiálů). Vzorky byly vystaveny UV-záření při 60°C a proces ozáření probíhal v intervalu vlnových délek 290 – 400 nm. [23]

7.5 Metody pro biodegradaci, vyhodnocení a charakterizaci vzorků

7.5.1 Biodegradace folií Ecoflexu ve směsi se zeolity v kompostu

Pomocí hmotnostní spektrometrie (kapitola 7.5.2) byl měřen stupeň mineralizace daných folií, které byly kompostovány v bioreaktorech při 58°C.

Před započítáním pokusu byly bioreaktory, skleněné láhve o objemu plynné fáze 580 ml, omyty a osušeny. Sterilizace lahví a vršků se septy probíhala při teplotě 130°C po dobu 20 minut. Celkem bylo připraveno 36 lahví – 4 pro slepé stanovení bez vzorku, 2 pro standard (mikrokrytalická celulóza) a 30 pro vzorky.

7.5.1.1 Biodegradace směsných folií v kompostu

Příprava bioreaktoru:

10,00 g ± 0,01 g kompostu

2,50 g ± 0,01 g perlitu

0,10 g ± 0,01 g vzorku

3 ml minerálního média (složení a příprava kapitola 6.3.1)

Kompost, od firmy Agro CS, bylo nutné přesít a nechat po dobu týdne až dvou v termostatu při 58°C zrát. Během zrání jej bylo nutné pravidelně zvlhčovat – pro tento účel je v termostatu zařízení pro zvlhčování, nicméně bylo nutné použít i stříčku s destilovanou vodou pro lepší zvlhčení.

Perlit, značky Agroperlit, je materiál, který se používá pro udržení vlhkosti – jedná se o zrnitý, velmi lehký materiál, který je před samotným použitím nutné důkladně promýt a poté, při 105°C, vysušit po dobu 120 minut.

Samotné vzorky folií byly nastříhány na malé čtverečky o velikosti 0,5 x 0,5 cm (popř. upravený rozměr, aby byla dodržena navážka) a umístěny do směsi kompostu, perlitu a minerálního média v bioreaktorech a uzavřeny víčky se septy. Poté byly umístěny do termostatu s teplotou 58°C.

Slepé stanovení obsahovalo jen kompost, perlit a minerální médium.

Jako standard, při tomto pokusu, byla vybrána mikrokrytalická celulóza.

7.5.2 Hodnocení biodegradace hmotnostní spektrometrií

Pro vyhodnocení biodegradačního testu byl použit hmotnostní analyzátor plynů UGA 300 od výrobce Stanford Research Systems.

Pro nastavení, měření a vyhodnocení byla použita metodika, kterou ve své diplomové práci navrhla Ing. Martina Omelková. [24]

7.5.2.1 Parametry UGA 300

Hmotnostní rozsah

- 1 – 300 amu (atomic mass units)

Inlet – kapilára (nerezová ocel, PEEK nebo sklo lemované plastem)

Typ ionizace

- Elektronová ionizace

Analyzátor

- Kvadrupólový analyzátor

Detektory

- Faradayova klec
- Elektronový násobič

Detekční limit

- Faradayova klec - < 10 ppm
- Elektronový násobič - < 1 ppm

7.5.2.2 Nastavení přístroje a měření

Z důvodu pomalejšího ustalování signálu bylo nutné přístroj uvést do chodu minimálně půl hodiny před samotným měřením.

Před měřením bylo potřeba nastavit, které plyny měl přístroj analyzovat – při tomto testu byl analyzován oxid uhličitý a jako vnitřní standard byl zvolen argon, protože jeho koncentrace je v okolním prostředí téměř neměnná.

Protože při měření docházelo k ochlazování vzorků a bylo by nutné využívat vyhřívané kapiláry, bylo nutné vždy před samotným měřením nechat ochladit vzorky z 58°C na pokojovou teplotu, při které došlo k ustálení signálu po zapnutí přístroje.

Pro měření byl vybrán jako detektor elektronový násobič, protože má nižší detekční limity.

7.5.2.3 Kalibrace přístroje

Pro kalibraci během pokusu byla zvolena reakce uhličitanu sodného s kyselinou chlorovodíkovou. Tato reakce probíhá rychle, nicméně bylo nutné láhve s kalibračními roztoky nechat chvíli stát, aby došlo ke kompletnímu prodifundování molekul oxidu uhličitého do celého objemu láhve – měřením oxidu uhličitého ihned po reakci docházelo k chybám, které se projeví na vlastnostech kalibračních křivek (např. nelineárnost). Zatímco měření po nějaké době ukázalo, že takto poskytované výsledky jsou přesnější.

Kalibrační řada byla zvolena ze začátku takto: 0; 0,2; 0,5; 1 a 5 % v/v. Po uplynutí několika týdnů od založení pokusu byly přidávány vyšší koncentrace, aby bylo dosaženo co nejpřesnějších kalibračních křivek.

Kalibrace byla vždy před měřením připravena čerstvá, dle podmínek v daném dni – teplota a tlak. Navážka uhličitanu sodného byla rozpuštěna ve 100 ml odměrné baňce a doplněna po rysku. Poté bylo do kalibračních lahví odpipetováno přesně vypočítané množství roztoku a umístěna zkumavka s 10 ml 1M kyseliny chlorovodíkové. Následně byla láhev uzavřena a opatrným nakloněním láhve došlo k vylití kyseliny chlorovodíkové ze zkumavky a reakci s přesně napipetovaným množstvím uhličitanu. Obsah láhve byl důkladně promíchán, aby zreagovaly veškeré chemikálie. Před měřením se nechaly láhve odstát a po tomto čase byla změřena kalibrační křivka pro výpočet koncentrace oxidu uhličitého v bioreaktorech pokusu.

7.5.2.4 Měření vzorků

Po vychladnutí lahví se vzorky probíhalo měření koncentrace zvolených plynů – při tomto testu oxidu uhličitého a argonu, jako vnitřního standardu.

Bylo nutné opatrně propíchnout jehlu přes septum, protože docházelo ke zkřivení jehly – to se vyřešilo změnou sept, kdy tvrdá septa byla nahrazená měkkými. To s sebou ale neslo problém v ucpávání jehly a tak bylo nutné prakticky po každém nápichu jehlu čistit.

Z počátku byly použity filtry, které bylo nutné během měření měnit, protože docházelo k jejich ucpání a následnému vypnutí měření u přístroje. Řešení spočívalo ve výměně filtrů – nové filtry se neucpávaly, vlhkost taktéž neznamenal překážku v měření a nebylo nutné je tak často vyměňovat.

Po každém měření došlo k rychlému ustálení signálu daných plynů a odečtu dat.

Láhve, u kterých bylo provedeno měření, byly poté důkladně provzdušněny pomocí provzdušňovací aparatury. Z počátku byla použita starší aparatura, kde přečištění vzduchu od oxidu uhličitého zajišťovaly adsorbéry s 5M roztokem hydroxidu sodného, destilovanou vodou a 0,5M roztokem hydroxidu barnatého, který sloužil jako pojistka pro případ vyčerpání roztoku hydroxidu sodného. Tato aparatura potřebovala cca 20 min na to, aby láhev dokonale provzdušnila. Protože množství lahví znamenalo velkou časovou prodlevu při provzdušňování, byla sestavena nová aparatura, ve které byly použity silnější vzduchové kompresory a jako adsorbér byla použita jen destilovaná voda. Bylo testováno několik časových úseků provzdušňování, po kterých byl měřen signál oxidu uhličitého v lahvích a jako nejvíce úspěšný a časově a ekonomicky výhodný byl určen interval 2 minut provzdušňování, kdy se v lahvích nenacházelo téměř žádné množství oxidu uhličitého.

Taktéž byly po několika měřeních bioreaktory malým množstvím vody zvlhčovány a byla měněna septa, která byla již množstvím nápichů poškozena a hrozilo by tak unikání vyvíjeného oxidu uhličitého.

7.5.2.5 Ukončení pokusu

Po ukončení měření byly vzorky vytaženy – ukázalo se, že biodegradace má velký vliv na mechanické vlastnosti, protože původně elastické vzorky byly po ukončení pokusu křehké a bylo velmi obtížné je z kompostu dostat (viz. Obr. 5 a Obr. 6).

Pokusy o umytí zbytků kompostu byly neúspěšné, docházelo k odplavení částí vzorku a tak byly zbytky kompostu zanechány do vyschnutí na foliích a po vyschnutí vzorků opatrně odstraněny pinzetou, aby se vzorky mohly podrobit dalšímu měření.

Láhve byly poté důkladně umyty a opětovně sterilizovány, včetně víček.



*Obr. 5 Ukázka stavu vzorku po biodegradaci
15 hm% zeolitu, ozářený vzorek*



*Obr. 6 Ukázka stavu vzorku po biodegradaci
0 hm% zeolitu, ozářený vzorek*

7.5.2.6 Vyhodnocení naměřených dat

Signál vzorku:

$$s_{vz} = \frac{s_{CO_2}}{s_{Ar}} \quad (1)$$

kde:

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

s_{CO_2} odezva detektoru pro CO₂ [1]

s_{Ar} odezva detektoru pro Ar [1]

Denní produkce C vyjádřena ve formě CO₂:

$$m_{(d)C} = \frac{p \cdot (s_{vz} - q) \cdot V_g}{100 \cdot k \cdot R \cdot T} \cdot M_C \quad (2)$$

kde:

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

p atmosférický tlak v okamžiku provzdušňování [kPa]

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

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

V_g plynný objem biometrické lahve [ml]

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

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

T termodynamická teplota v okamžiku provzdušňování [K⁻¹]

M_C atomární hmotnost uhlíku [g.mol⁻¹]

Kumulativní produkce C vyjádřena ve formě CO₂:

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

kde:

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

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

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

Substrátová produkce C:

Substrátová produkce C je vyjádřena jako kumulativní produkce CO₂ v bioreaktorech se vzorky snižené o produkci CO₂ ze slepých stanovení.

Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂:

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

kde:

D_C procentuální mineralizace uhlíku formou produkce CO₂ [%]

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

m_C hmotnost testovaného materiálu [mg]

TC obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu [%]

7.5.3 Vyhodnocení změn pomocí DSC

7.5.3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Tato metoda patří do skupiny termických analýz – během měření jsou analyzovány změny složení a vlastností při tepelném zatížení.

Vzorek na malé kovové pánvičce, je spolu s referenční prázdnou pánvičkou umístěn do měřicího prostoru a poté je zahříván a ochlazován podle předem nastaveného programu.

Výstupem této metody jsou informace o teplotě tání, teplotě krystalizace, teplotě skelného přechodu, specifického tepla tání, krystalinitě apod. u dané látky.

Pro analýzu je potřeba malé množství vzorku, obvykle 5 – 40 mg, které se umístí na kovovou pánvičku.

Inertní atmosféra měřicí komory je zajišťována promýváním dusíkem nebo argonem.

Výstupem, který je zpracováván vyhodnocovacím programem, je záznam, na kterém je vidět oblast strmého vzrůstu (sklený přechod a píkem je teplota krystalizace) a oblastí klesání (píkem je teplota tání). Každý látka má své specifické vlastnosti a na jejich základě lze z tento záznam přiřadit k dané látce, popř. zkoumat změny jejich vlastností. [25][26]

7.5.3.2 Příprava vzorků a měření

Do čisté aluminiové pánvičky bylo naváženo $7,00 \text{ mg} \pm 0,30 \text{ mg}$ vzorku. Před měřením bylo nutné zajistit, aby byl vzorek vysušený, pokud možno čistý, aby nedocházelo k chybám při měření – zbytky kompostu bylo tedy nutné opatrně z povrchu vzorku odstranit.

Umístění jak měřicí, tak referenční pánvičky, do měřicí komory musí probíhat velmi opatrně, za použití pinzet, aby nedošlo k poškození přístroje.

Byl nastaven program, při kterém byly vzorky měřeny – rychlost ohřevu/chlazení byla 20°C , počáteční teplota byla 25°C , nejvyšší teplota 200°C a nejnižší -10°C .

Před měřením se zadal zadat program, podle kterého měl přístroj provést měření, hmotnost referenční pánvičky, název vzorku a přesnou hmotnost vzorku.

Po ukončení měření bylo nutné počkat, dokud teplota v měřicí komoře neklesla zpět na počáteční hodnotu, protože ukončení měření bylo při nejvyšší teplotě.

Po ukončení bylo nutné zbytky vzorku z pánvičky vyčistit – jako nejúčinnější se ukázal chloroform, který zbytky vzorku po krátkém působení v kádince v digestoři dokázal odstranit beze zbytku.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Vyhodnocení biodegradability vzorků

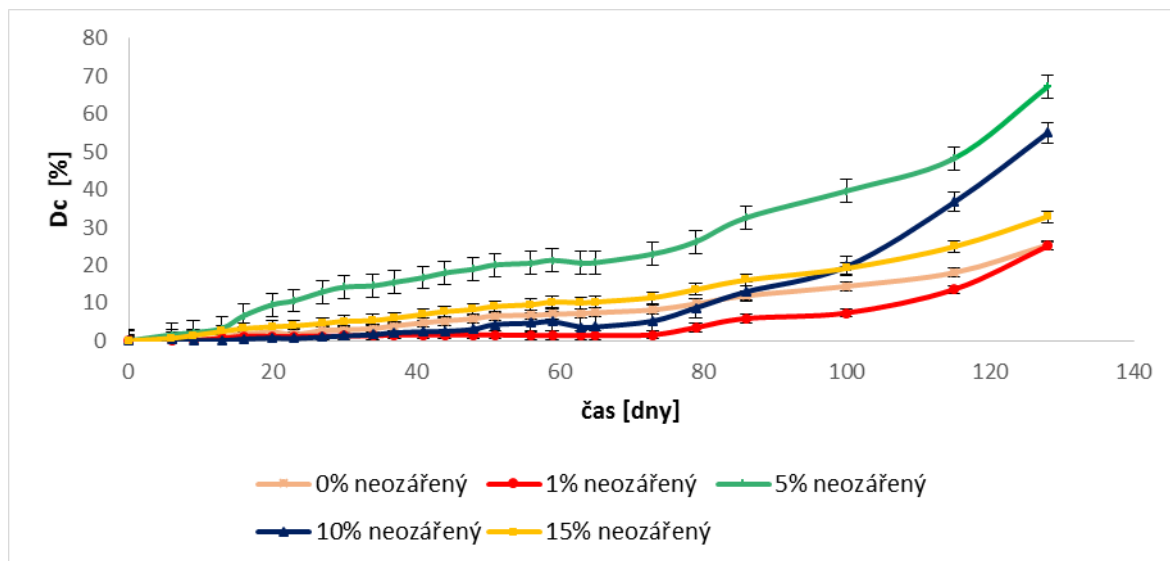
8.1.1 Biodegradace směsí Ecoflexu se syntetickým zeolitem v prostředí kompostu

Zahájení pokusu bylo 18. 7. 2017 a ukončení 23. 11. 2017, celkový čas biodegradace vzorků Ecoflexu byl 128 dní.

Podle vzorců z kapitoly 6.5.3.1. byly provedeny výpočty procentuální mineralizace uhlíku, kumulativní produkce uhlíku a tyto hodnoty byly přehledně zpracovány do grafů s vyhodnocením.

Označení vzorků: protože biodegradace probíhala pro stejný materiál (Ecoflex ve směsi s různými poměry syntetického zeolitu), ale jeden byl ozařován po dobu 100 dní UV-zářením v intervalu 290-400 nm při 60°C, jsou tyto vzorky označeny jako “ozářené“ a vzorky, které tomuto záření podrobena nebyly, jsou pak označeny jako “neozářené“.

Vzorky jsou označeny podle množství zeolitu, se kterým byla vytvořena směs s Ecoflexem – 0 hm% zeolitu, 1 hm% zeolitu, 5 hm% zeolitu, 10 hm% zeolitu a 15 hm% zeolit.

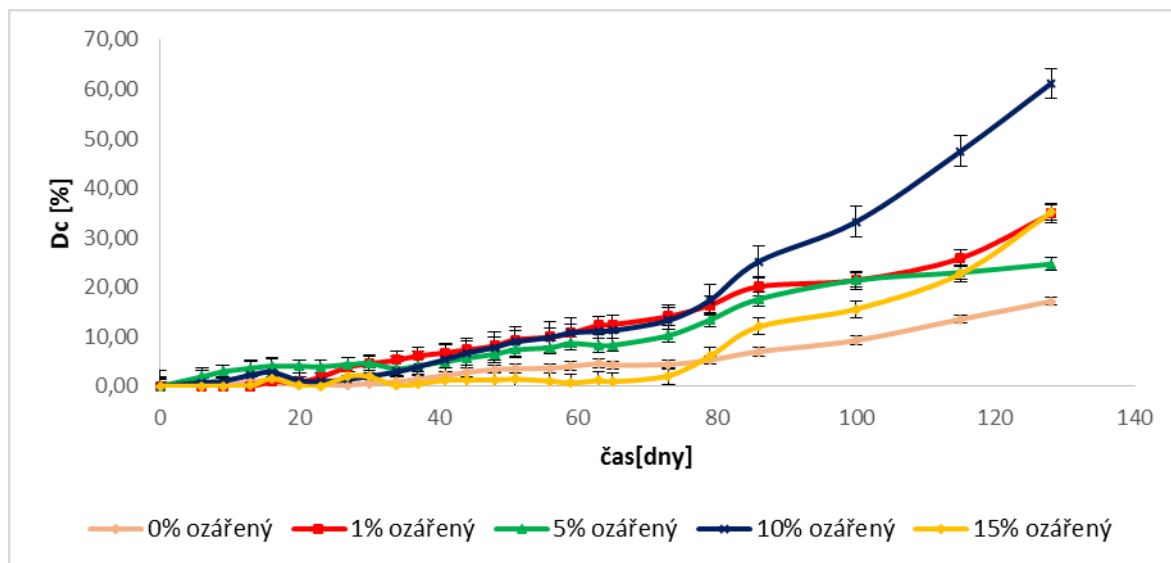


Obr. 7 Mineralizace neozářených vzorků směsi Ecoflexu a zeolitu

Na Obr. 5 vidíme průběh mineralizace vzorků Ecoflexu s různými hmotnostními poměry zeolitů, které nebyly ozářeny UV-zářením. Jak je vidět, lagová fáze, tedy období, kdy se vzorky téměř nerozkládají, je pro každý vzorek jiná. Pro vzorek s 15 hm% zeolitu je lagová fáze do 45 dne a poté se postupně mineralizace zvyšuje až na hodnotu 32,87%. Mineralizace u vzorku s 10 hm% byla při ukončení 54,98% a lagová fáze trvala 60 dní. Vzorek s 5 hm%, u kterého byla mineralizace 67,24%, měl lagovou fázi pouze pár dní a poté začala intenzivní mineralizace. Nejnižší mineralizace dosáhly vzorky s obsahem 1 hm% a to 25,07% s lagovou fází do 70 dne a poté vzorek Ecoflexu bez přídatku zeolitu, ten dosáhl mineralizace 25,34% a lagovou fází měl do zhruba 45. dne.

Bc. Eva Krajíčková [22] se ve své práci zabývá degradací stejných vzorků ve stejných podmínkách. Její pokus byl ukončen po 91 dnech, kdy nejvyšší hodnota mineralizace byla – stejně jako u mě – u vzorku s 5 hm% a to 14,42%. Ve srovnání výsledků daného vzorku z této diplomové práce s její prací byla tato hodnota téměř dvojnásobná v 91. dnu – může to být dáno jiným vyzráním kompostu a také jinou metodikou měření a zpracování výsledků. Nicméně tento vzorek se, stejně jako v její práci, ukázal jako nejlépe degradovatelný – pravděpodobně je to dáno nejlepší disperzí částic daného zeolitu ve struktuře polymeru. Ostatní hmotnostní koncentrace v její práci vyšších mineralizací nedosáhly.

Obecně lze říci, že přidavek zeolitu má vliv na biodegradaci a jako nejvhodnější se ukazuje přidavek 5 hm% a dále pak 10 hm%.



Obr. 8 Mineralizace ozářených vzorků směsi Ecoflexu a zeolitu

Na Obr. 6 vidíme průběh mineralizace vzorků Ecoflexu s různými hmotnostními poměry zeolitů, které byly ozářeny UV-zářením v intervalu 290-400 nm. Vzorek, který neobsahoval žádný přírůstek zeolitu, má lagovou fázi kolem 50 dní a mineralizace při ukončení pokusu byla 16,81%. Na rozdíl od vzorků, které ozářeny nebyly (Obr. 5), se ukazuje, že vzorek s obsahem 5 hm% zeolitu dosahuje mineralizace pouze 24,69%. Vzorky s obsahem 1 hm% a 15 hm% pak dosahují téměř stejného výsledku a to 34,82% a 35,16%. U těchto vzorků je, dle grafu, nejlépe degradovatelným vzorkem ten, kde je ve směsi s Ecoflexem 10 hm% zeolitu – tento vzorek je mineralizován z 61,20%.

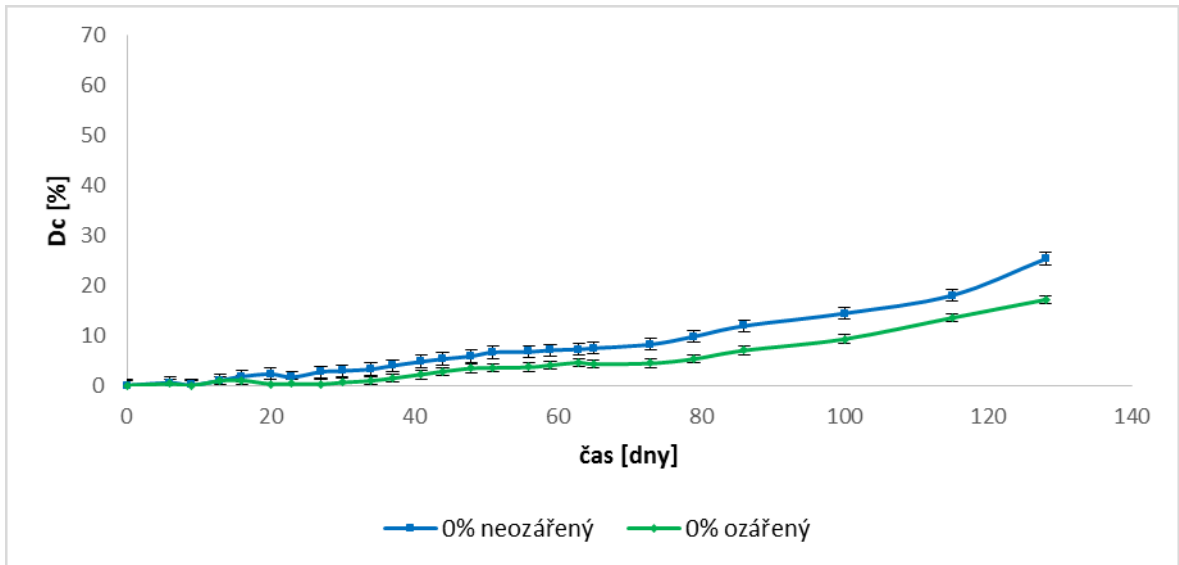
V práci Stloukala a kolektivu [23] byly vzorky Ecoflexu podrobeny stejnému typu záření a následně umístěny za stejných podmínek k degradaci do kompostu. Vzorky byly odebírány během ozařování a tak je srovnáno působení UV-záření po určitou dobu na biodegradaci. Pokus probíhal 100 dní a degradace Ecoflexu byla následně od 45% do 70%, přičemž mineralizace naposledy odebraného vzorku, odpovídajícího mým vzorkům, byla cca 60%.

V té samé práci se také pojednává o účincích UV-záření na polymery – konkrétně Ecoflex působením UV-záření o daných vlnových délkách prodělává změny na molekulární úrovni. Dojde k zesílení řetězce a vzniku polymerního gelu. V práci je srovnávána plocha, na kterou působí biodegradace – folie byly ponechány v původním stavu a také byla jejich tloušťka změněna. Výsledkem bylo, že i přes změny ve struktuře polymeru působením UV-záření, není toto rozhodujícím faktorem, ale plocha, na kterou působí biodegradace. Výsledkem této práce bylo, že působení slunečního záření na výrobky z Ecoflexu nepřed-

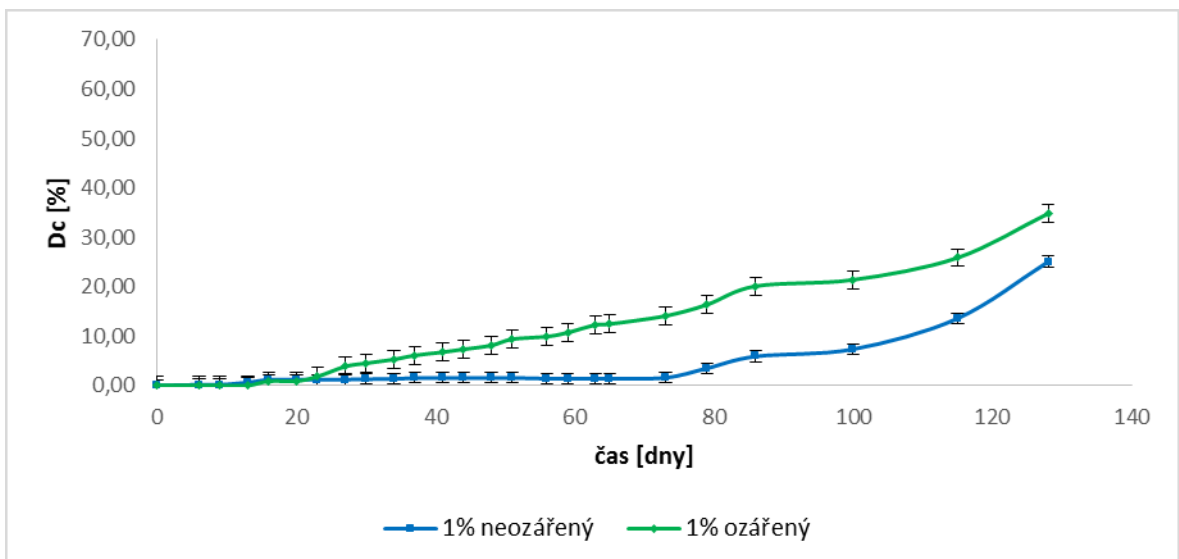
stavuje problém a jejich biodegradace, pokud bude mít vhodné podmínky pro průběh, bude probíhat bez problémů.

8.1.2 Srovnání biodegradací ozářených a neozářených vzorků

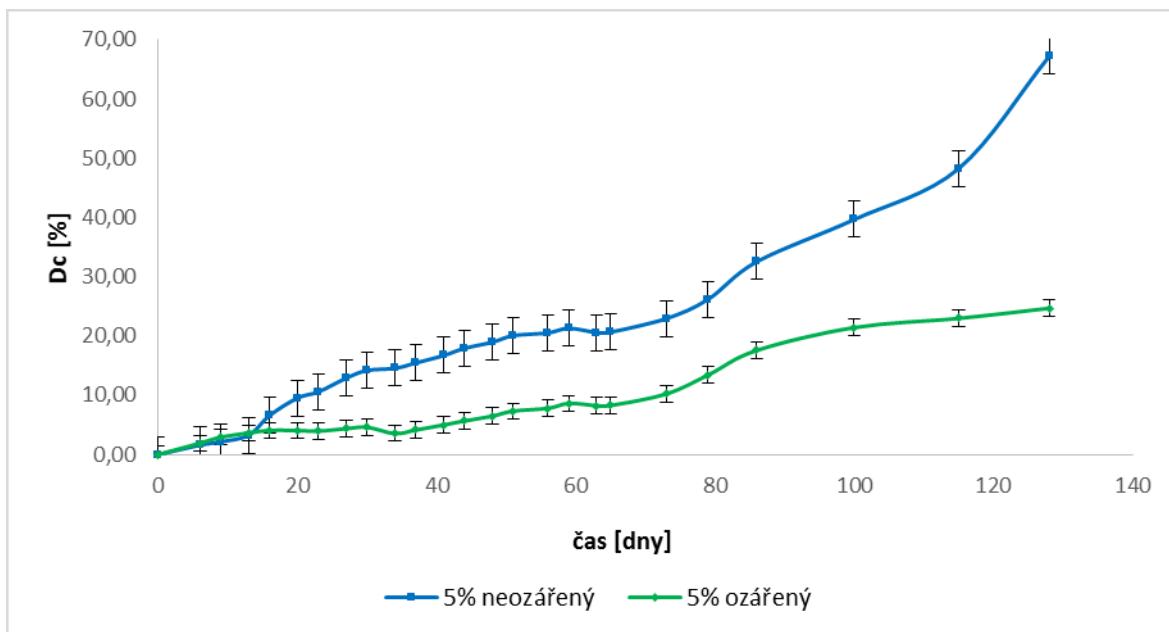
Pro přehlednost srovnání jednotlivých směsí Ecoflexu s určitým hmotnostním množstvím zeolitu pro neozářené a ozářené vzorky jsou zpracovány následující grafy:



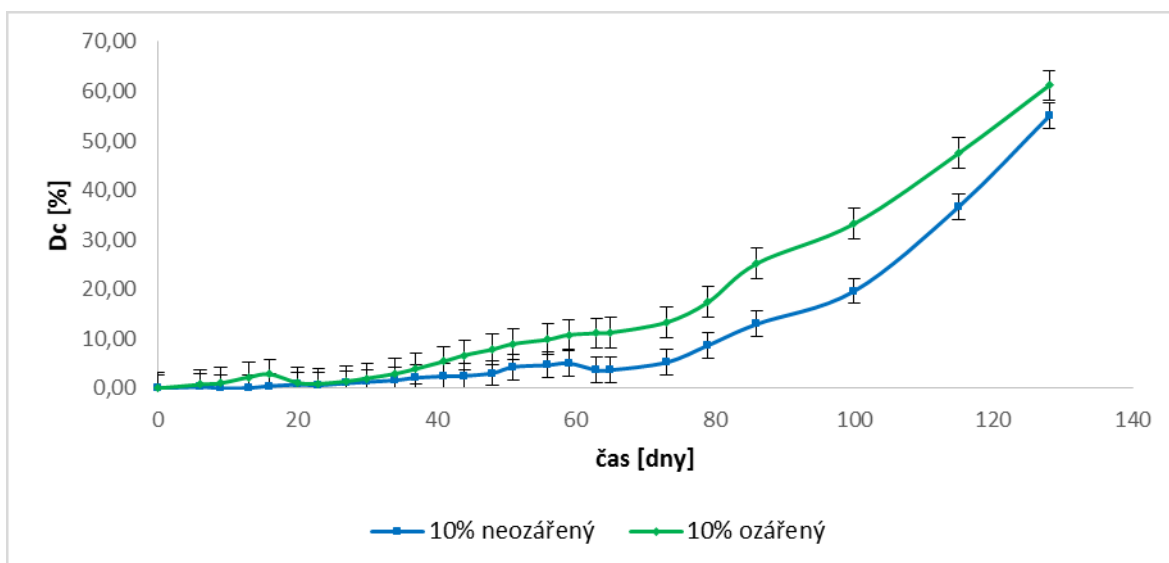
Obr. 9 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu bez přidání zeolitu pro neozářený a ozářený vzorek



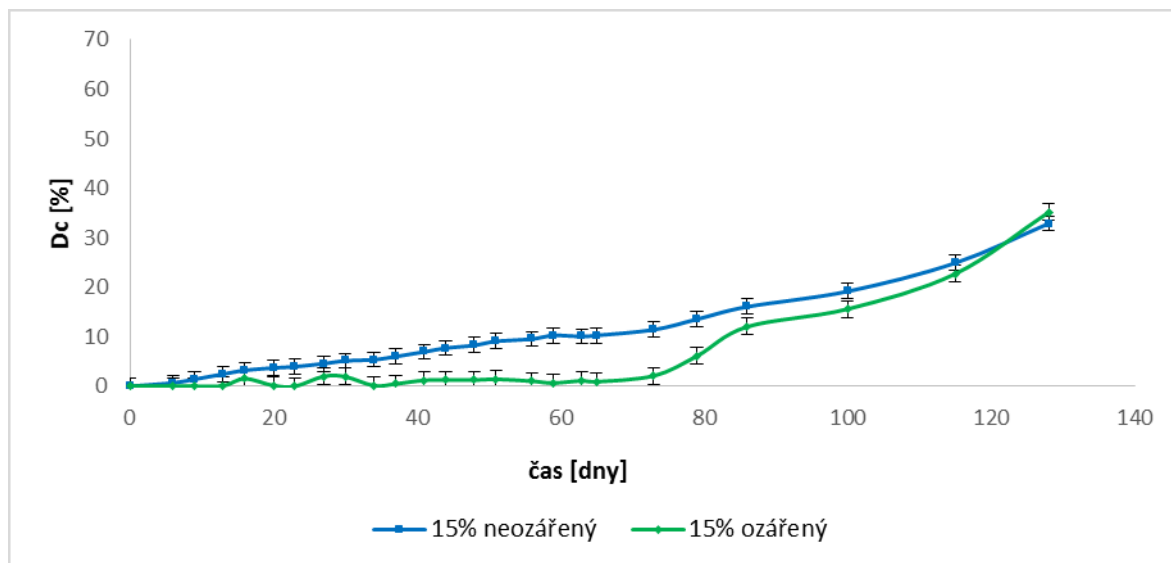
Obr. 10 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu s přidavkem 1 hm% zeolitu pro neozářený a ozářený vzorek



Obr. 11 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu s přidavkem 5 hm% zeolitu pro neozářený a ozářený vzorek



Obr. 12 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu s přidavkem 10 hm% zeolitu pro neozářený a ozářený vzorek



Obr. 13 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu s přidavkem 15 hm% zeolitu pro neozářený a ozářený vzorek

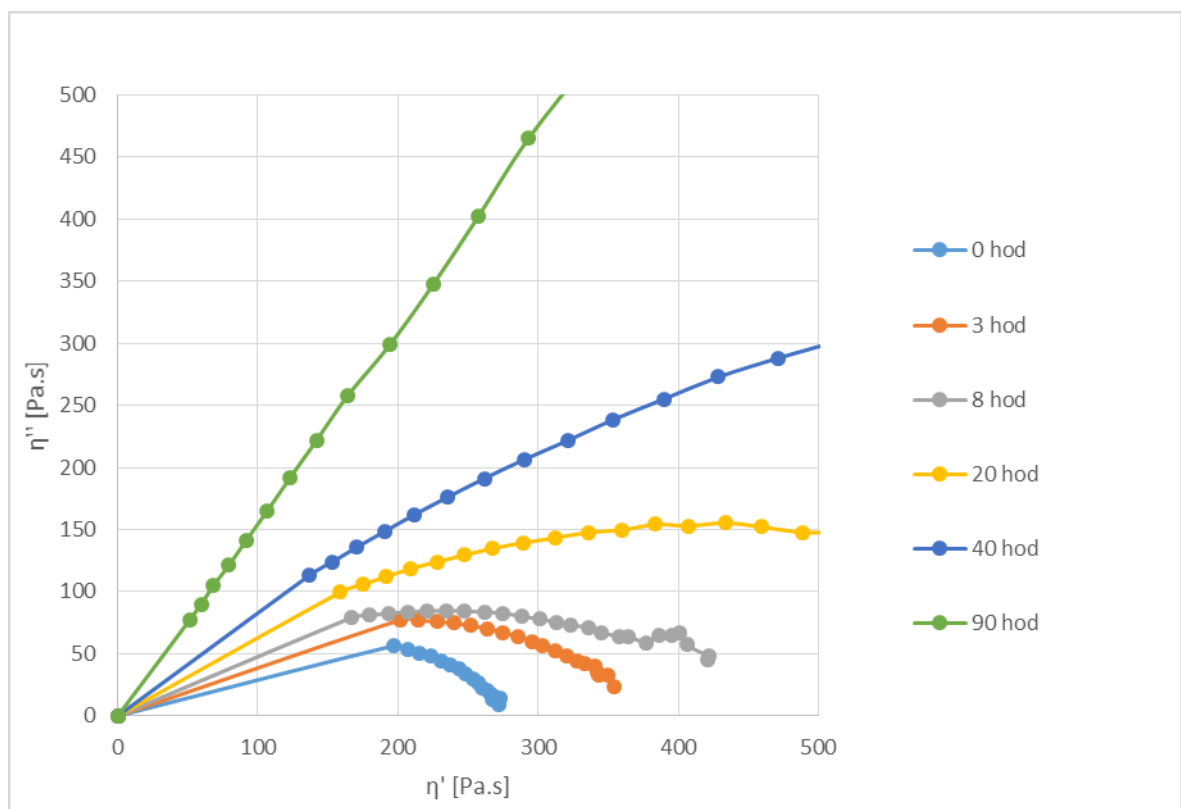
Ze zpracovaných grafů pro jednotlivé vzorky Ecoflexu s přidavkem zeolitu lze vidět, že vliv ozáření na biodegradaci není velký, nicméně u vzorků s obsahem 0 hm%, 5 hm% a 15 hm% zeolitu ve směsi s Ecoflexem probíhá biodegradace lépe pro vzorky, které nebyly ozářené UV-zářením. Jen u vzorku s 15 hm% sice ozářený vzorek dosáhl po ukončení pokusu vyšší mineralizace, ale v průběhu celého pokusu byl spíše hůře degradován, než vzorek neozářený. U vzorků s 1 hm% a 10 hm% naopak vyšší mineralizace dosáhl vzorek, který byl ozářen.

Ačkoliv rozdíly mezi vzorky ozářenými a neozářenými vidět při biodegradaci jsou, nejedná se o významné rozdíly a tak lze tvrdit, že působení UV-záření má vliv na strukturu daného polymeru, popř. směsi, který se projevuje v různé mineralizaci vůči vzorkům, které ozářeny nebyly, přesto nejsou tyto rozdíly tak významné, aby biodegradaci urychlily nebo omezily.

8.1.3 Reologie ozářených vzorků Ecoflexu a směsí Ecoflexu se zeolitem

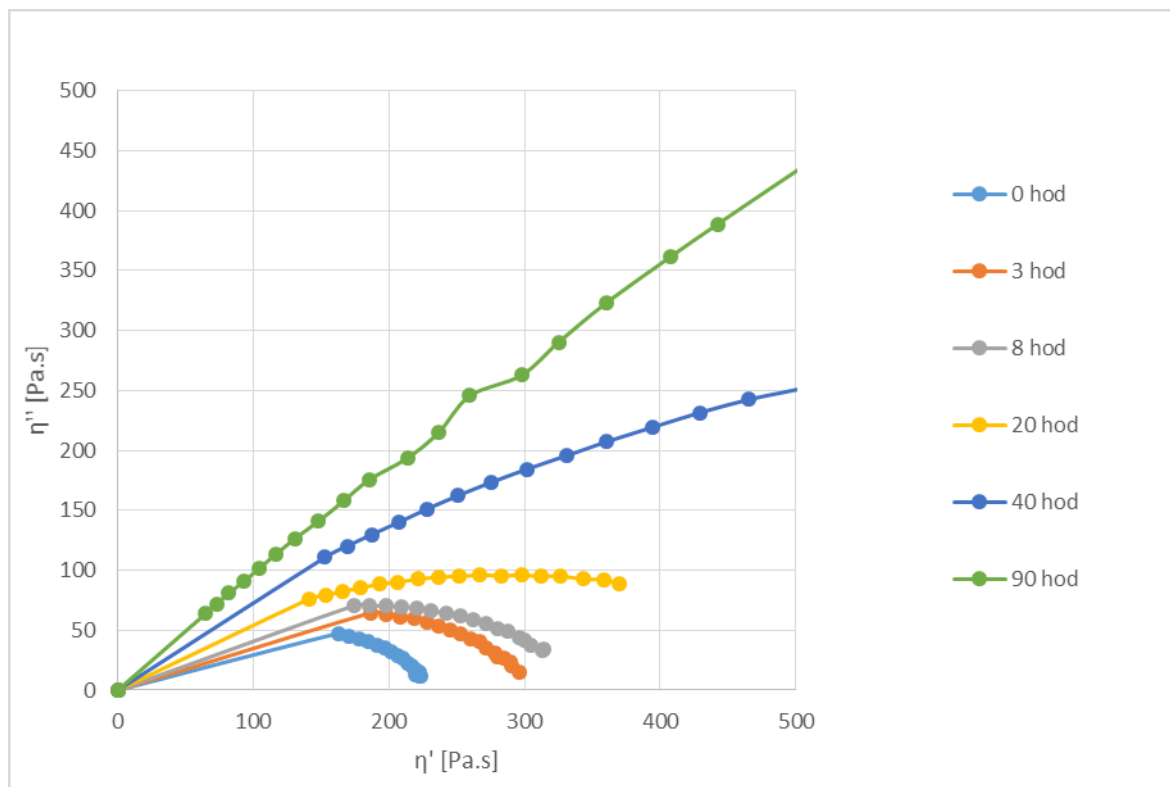
V rámci zahraniční cesty studentů doktorského studia Ing. Jana Salače a Ing. Martina Jurči, během které byly vzorky Ecoflexu podrobeny působení UV-záření, byla také změřena data pro reologické vyhodnocení daného polyesteru a směsí. Ta byla pro účely této diplomové práce zpracována a vyhodnocena.

Reologické testy byly provedeny na mechanickém spektrometru ARES TA a poté vyhodnoceny podle metodiky z práce Stloukala a kolektivu. [23]



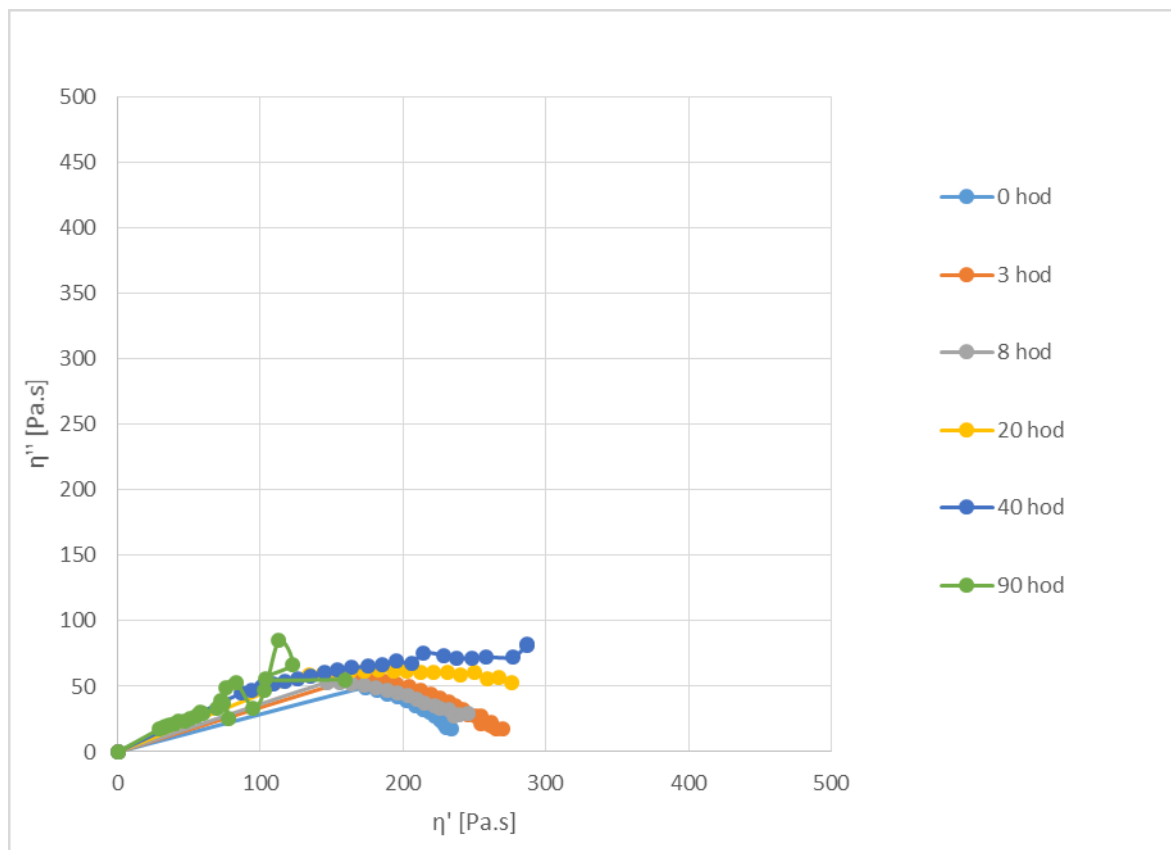
Obr. 14 Závislost kinematické viskozity na dynamické viskozitě u Ecoflexu bez přídavku zeolitu při různých dobách ozáření UV-zářením

Na Obr. 14 vidíme závislost kinematické viskozity na dynamické viskozitě pro různé doby ozáření Ecoflexu bez přídavku zeolitu. Vidíme, že i při krátkých ozařovacích časech dochází k nárůstu viskozity a elasticity a při 40 hodinách se obě složky již mění téměř lineárně – to souvisí se vznikem gelové fáze. Delší ozařovací časy poskytují mnohem strmější sklon, který indikuje zhutnění sítě daného polymeru.



Obr. 15 Závislost kinematické viskozity na dynamické viskozitě u Ecoflexu s 1 hm% zeolitu při různých dobách ozáření UV-zářením

Jak si můžeme všimnout na Obr. 15, počáteční doby ozařování probíhají stejně, jako u vzorku Ecoflexu bez přídavku zeolitu. Po 40 hodinách ozařování ale pozorujeme, vůči čistému Ecoflexu, změnu kinematické viskozity a po 90 hodinách ozařování je již kinematická viskozita oproti čistému Ecoflexu téměř o polovinu menší při stejné hodnotě viskozity dynamické. Lze tedy soudit, že přídavek zeolitu do struktury polyesteru má vliv na vznik a vlastnosti gelové fáze. Je pravděpodobné, že zeolit působí proti vzniku gelové fáze – protože čím je křivka strmější, tím větší zhutnění sítě pozorujeme a u přídavku pouze 1 hm% zeolitu pozorujeme téměř poloviční změnu sklonu a tudíž můžeme tvrdit, že došlo ke změně ve struktuře.



Obr. 16 Závislost kinematické viskozity na dynamické viskozitě u Ecoflexu s 5 hm% zeolitu při různých dobách ozáření UV-zářením

Na Obr. 16 vidíme závislost kinematické viskozity na dynamické u vzorku Ecoflexu s 5 hm% zeolitu. I když data, ze kterých je graf sestaven, způsobují nelineárnost křivky 90 hodinového ozáření, můžeme si všimnout, že teoretické lineární prodloužení křivky u 90 hodin, popř. 40 hodin ozáření, opět bude mnohem nižší, než u 1 hm% přídavku zeolitu, což opět potvrzuje tvrzení, že přídavek zeolitu má vliv na vznikající gelovou fázi a zhutňování sítě daného polymeru.

Z těchto třech grafů lze vyčíst, že už v prvních hodinách ozařování docházelo k zesíťování polymerního řetězce a vzniku gelové fáze. Čím déle bylo na daný polymer působeno UV-zářením, tím byla křivka strmější a lineárnější a bylo dosaženo hutnější polymerní sítě. Přídavek zeolitu měl vliv na průběh křivek a tím pádem i na vlastnosti daného polymeru, popř. směsi a to takový, že s přídavkem zeolitu vznikalo menší množství gelové fáze. Tento závěr odpovídal i s výsledkům biodegradčního pokusu – přídavek zeolitu a následně ozáření se projevilo v grafu na Obr. 8. Vzorek s 0 hm% zeolitu byl biode-

gradován nejhůře a ostatní vzorky, kde docházelo k menšímu vzniku gelové fáze a menšímu zhutnění polymerní sítě, byly biodegradovány daleko více.

8.1.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Po provedení biodegradačního testu byly vzorky podrobeny DSC – nejprve byly opatrně očištěny od zbytků kompostu (kvůli křehkosti vzorků po biodegradaci bylo obtížné docílit většího nepoškození vzorků) a následně byla provedena analýza pomocí přístroje DSC1 METTLER Toledo.

Metodika pro měření byla popsána v kapitole 7.5.4.2

8.1.4.1 Výsledky DSC pro neozářené vzorky

Tab. 2 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex bez zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	77,14	10,83	124,60	6,76
1. vzorek po degradaci	120,16	9,18	135,51	6,76
2. vzorek po degradaci	121,16	7,04	137,91	4,85
3. vzorek po degradaci	118,57	5,94	139,53	3,75
Průměr vzorků	119,96	7,39	137,65	5,12

Tab. 3 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex s 1 hm% zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	79,85	12,50	123,53	8,45
1. vzorek po degradaci	122,18	5,14	138,89	4,50
2. vzorek po degradaci	122,15	4,90	139,29	3,75
3. vzorek po degradaci	125,19	7,22	141,86	5,02
Průměr vzorků	123,17	5,75	140,01	4,44

Tab. 4 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex s 5 hm% zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	78,87	10,33	124,50	6,72
1. vzorek po degradaci	122,54	6,37	139,18	4,73
2. vzorek po degradaci	122,23	6,87	137,80	5,23
3. vzorek po degradaci	121,89	7,23	138,46	5,11
Průměr vzorků	122,22	6,82	138,48	5,02

Tab. 5 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex s 10 hm% zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	78,38	11,55	126,28	7,94
1. vzorek po degradaci	121,89	6,13	137,48	4,28
2. vzorek po degradaci	122,21	6,51	138,52	4,18
3. vzorek po degradaci	123,93	8,14	139,79	4,84
Průměr vzorků	122,68	6,93	138,60	4,43

Tab. 6 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex s 15 hm% zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	81,49	9,65	123,20	6,68
1. vzorek po degradaci	124,20	7,12	139,82	5,06
2. vzorek po degradaci	124,58	7,89	141,14	5,00
3. vzorek po degradaci	121,85	3,79	140,25	3,58
Průměr vzorků	123,54	6,27	140,40	4,55

Jak je vidět u všech vzorků, tak dochází ke zvýšení teploty krystalizace a také ke zvýšení teploty tání. Teplota krystalizace je zvýšena řádově o desítky stupňů, zatímco teplota tání se zvyšuje o maximálně necelých 20°C.

Jak vidíme u všech vzorků, došlo také k poklesu stupně krystalinity a to značí, že další biologický rozklad daného materiálu bude jednodušší.

Ecoflex je aromaticko-alifatický polymer a měl by být z velké části amorfní, což se potvrzuje nízkým stupněm krystalinity, který byl u všech vzorků naměřen.

8.1.4.2 Výsledky DSC pro ozářené vzorky

Tab. 7 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex bez zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	79,52	13,03	123,48	9,66
1. vzorek po degradaci	126,30	8,03	138,82	6,20
2. vzorek po degradaci	124,16	9,34	137,46	6,45
3. vzorek po degradaci	127,26	10,75	140,42	6,63
Průměr vzorků	125,91	9,37	138,90	6,43

Tab. 8 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex s 1 hm% zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	84,24	9,12	122,51	6,01
1. vzorek po degradaci	129,23	7,95	140,48	5,23
2. vzorek po degradaci	128,25	7,26	139,76	5,63
3. vzorek po degradaci	129,28	9,90	140,76	6,15
Průměr vzorků	128,92	8,37	140,33	5,67

Tab. 9 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex s 5 hm% zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	83,19	12,12	123,81	8,28
1. vzorek po degradaci	128,56	7,58	139,46	5,01
2. vzorek po degradaci	129,58	7,68	141,44	5,46
3. vzorek po degradaci	129,14	6,13	142,58	3,74
Průměr vzorků	129,10	7,13	141,16	4,74

Tab. 10 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex s 10 hm% zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	84,21	8,02	124,28	5,34
1. vzorek po degradaci	130,59	8,50	144,79	5,05
2. vzorek po degradaci	133,55	8,64	141,82	5,24
3. vzorek po degradaci	133,47	8,53	143,56	4,12
Průměr vzorků	132,54	8,56	143,39	4,80

Tab. 11 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex s 15 hm% zeolitu před a po degradaci

	T_c [°C]	X_c [1]	T_m [°C]	X_m [1]
Vzorek před degradací	85,85	11,12	124,48	7,91
1. vzorek po degradaci	129,25	8,99	143,47	3,96
2. vzorek po degradaci	126,15	4,65	141,57	2,78
3. vzorek po degradaci	126,53	7,87	142,50	3,35
Průměr vzorků	127,31	7,17	142,51	3,36

I u ozářených vzorků UV-zářením bylo změřeno zvýšení teploty krystalizace i teploty tání. Stejně jako u vzorků neozářených docházelo ke zvýšení teploty krystalizace v řádu desítek stupňů, u teploty tání se pohybovalo zvýšení v řádu maximálně 20°C.

Také u těchto vzorků byl stupeň krystalinity naměřen nízký a bylo tedy potvrzeno, že Ecoflex je látka amorfni a přídavek zeolitu ani ozáření UV-zářením tuto vlastnost významně neovlivnily.

8.1.4.3 Srovnání výsledků DSC mezi neozářenými a ozářenými vzorky

Tab. 12 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex bez zeolitu

	T_c ozářený [°C]	T_c neozářený [°C]	X_c ozářený [1]	X_c neozářený [1]
Vzorek před degradací	79,52	75,14	13,03	10,83
Vzorek po degradaci	125,91	119,96	9,37	7,39
	T_m ozářený [°C]	T_m neozářený [°C]	X_m ozářený [1]	X_m neozářený [1]
Vzorek před degradací	123,48	124,60	9,66	6,76
Vzorek po degradaci	138,90	137,65	6,43	5,12

Srovnáním hodnot u Ecoflexu, ke kterému nebyl přidán žádný zeolit, vidíme, že teplota krystalizace byla u vzorku, který byl ozářen vyšší už před biodegradací a po biodegradaci to taky zůstalo, stejně jako stupeň krystalinity. U teploty tání ale vidíme, že před degradací byla vyšší u vzorku, který ozářen nebyl, i když nepatrně. Po biodegradaci je však teplota tání u ozářeného vzorku vyšší, než u neozářeného, i když opět jen nepatrně.

Stupeň krystalinity byl u ozářeného vzorku vyšší už před biodegradací, lze předpokládat, že biodegradace probíhala pomaleji než u vzorku neozářeného – tento fakt na potvrzuje Obr. 9, kde průběh degradace ukázal, že lépe biodegradoval neozářený vzorek.

Tab. 13 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex s 1 hm% zeolitu

	T_c ozářený [°C]	T_c neozářený [°C]	X_c ozářený [1]	X_c neozářený [1]
Vzorek před degradací	84,24	79,85	9,12	12,50
Vzorek po degradaci	128,92	123,17	8,37	5,75
	T_m ozářený [°C]	T_m neozářený [°C]	X_m ozářený [1]	X_m neozářený [1]
Vzorek před degradací	122,51	123,53	6,01	8,45
Vzorek po degradaci	140,33	140,01	5,67	4,44

U vzorku s 1 hm% zeolitu ve směsi s Ecoflexem bylo změřeno, že teplota krystalizace byla vyšší u ozářeného vzorku už před biodegradací a taky zůstala vyšší i po biodegradaci. U teploty tání byla u neozářeného vzorek změřena vyšší teplota, ale po biodegradaci klesla.

U krystalinity bylo změřeno, že vzorek neozářený měl krystalinitu vyšší, než vzorek ozářený, takže biodegradace by měla probíhat rychleji u vzorku ozářeného. Tento fakt byl potvrzen záznamem biodegradace daných vzorků na Obr. 10 - ozářený vzorek dostáhl vyšší mineralizace.

Tab. 14 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex s 5 hm% zeolitu

	T_c ozářený [°C]	T_c neozářený [°C]	X_c ozářený [1]	X_c neozářený [1]
Vzorek před degradací	83,19	78,87	12,12	10,33
Vzorek po degradaci	129,10	122,22	7,13	6,82
	T_m ozářený [°C]	T_m neozářený [°C]	X_m ozářený [1]	X_m neozářený [1]
Vzorek před degradací	123,81	124,50	8,82	6,72
Vzorek po degradaci	141,16	138,48	4,74	5,02

U ozářeného vzorek, který obsahoval 5 hm% zeolitu, byla změřena vyšší teplota krystalizace už před biodegradací a taky tak zůstala i po degradaci. Teplota tání byla před kompostováním nepatrně vyšší u neozářeného, nicméně po ukončení pokusu byla teplota tání vyšší u ozářeného vzorku.

Krystalinita před biodegradací byla vyšší u vzorku ozářeného a přesně podle Obr. 11 dosáhl vyšší mineralizace vzorek, který ozářen nebyl a měl krystalinitu nižší.

Tab. 15 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex s 10 hm% zeolitu

	T_c ozářený [°C]	T_c neozářený [°C]	X_c ozářený [1]	X_c neozářený [1]
Vzorek před degradací	84,21	78,38	8,02	11,55
Vzorek po degradaci	133,54	122,68	8,56	6,93
	T_m ozářený [°C]	T_m neozářený [°C]	X_m ozářený [1]	X_m neozářený [1]
Vzorek před degradací	124,28	126,28	5,34	7,94
Vzorek po degradaci	143,39	138,60	4,80	4,43

Bylo změřeno, u vzorku s obsahem 10 hm% zeolitu, že teplota krystalizace byla u ozářeného vzorku před biodegradací vyšší a tak tomu zůstalo i po biodegradaci. Teplota tání byla vyšší na počátku u neozářeného vzorku, ale po biodegradaci byla změřena vyšší teplota tání u vzorku ozářeného.

U této tabulky bylo poprvé změřeno, že krystalinita po ukončení pokusu nepatrně vzrostla a to u píku teploty krystalizace ozářeného vzorku. Jaký byl důvod toho nárůstu, který se vymyká ostatním výsledkům, jasné není. Možná chyba mohla být ve znečištění vzorku i přes pečlivou práci.

Vzhledem k tomu, že neozářený vzorek měl krystalinitu vyšší, měla by jeho mineralizace být nižší, než u vzorku ozářeného – tento fakt byl potvrzen biodegradací, jejíž výsledek byl zpracován na Obr. 12.

Tab. 16 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex s 15 hm% zeolitu

	T_c ozářený [°C]	T_c neozářený [°C]	X_c ozářený [1]	X_c neozářený [1]
Vzorek před degradací	85,85	81,49	11,12	9,65
Vzorek po degradaci	127,31	123,54	7,17	6,27
	T_m ozářený [°C]	T_m neozářený [°C]	X_m ozářený [1]	X_m neozářený [1]
Vzorek před degradací	124,48	123,20	7,91	6,68
Vzorek po degradaci	142,51	140,40	3,36	4,55

Posledním srovnávaným vzorkem je ten, kdy bylo s Ecoflexem smícháno 15 hm% zeolitu. Teploty tání i krystalizace byly před biodegradací vyšší u vzorku, který byl ozářen a zůstalo tomu tak i po ukončení pokusu.

Krystalinita byla vyšší u vzorku ozářeného a dle Obr. 13 je skutečně potvrzeno, že mineralizace po dobu biodegradace byla vyšší u neozářeného vzorku, i když na závěr pokusu mineralizoval více vzorek ozářený.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce studovala biodegradaci aromaticko-alifatického polyesteru PBAT, který se na trh dodává pod názvem Ecoflex. Tento polyester byl smíchán s určitými hmotnostními poměry se syntetickým zeolitem – tyto poměry byly 0 hm%, 1 hm%, 5 hm%, 10 hm% a 15 hm%. Vzorky byly v rámci zahraniční cesty studentů doktorského studia Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí ve Francii vystaveny působení UV-záření v intervalu 290 - 400 nm – toto mělo simulovat podmínky slunečního záření dopadajícího na povrch Ecoflexu, který se používá např. na polích jako mulčovací nebo krycí folie. Po využití je buďto zaorán nebo kompostován. Výstupem tedy je zhodnocení, zda vystavení tomuto záření má nebo nemá vliv na rychlost a průběh biodegradace.

Celková doba biodegradace v kompostu byla 128 dní a teplota, ve které byly reaktory ponechány, byla 58°C. Mineralizace vzorku byla stanovena pomocí měření koncentrace oxidu uhličitého a to pomocí hmotnostního analyzátoru plynů UGA 300 od výrobce Stanford research systems. Signál, který přístroj zobrazil, byl přepočítán na mineralizaci daného vzorku. Pro každý typ vzorku – ozářený nebo neozářený – byly založeny 3 bioreaktory v podobě skleněných lahví s víčky se septy a výsledky byly průměrovány.

Nejvíce mineralizován byl neozářený vzorek Ecoflexu s 5 hm% zeolitu a to ze 67,24%. Dále pak dosáhl vysoké mineralizace ozářený vzorek Ecoflexu s 10 hm% zeolitu a to 61,20%. Velmi blízko tomuto vzorku byl pak neozářený vzorek Ecoflexu s 10 hm% zeolitu s mineralizací 54,98%. Dále byly mineralizací blízko sebe vzorky ozářené s 1 hm% a 15 hm% zeolitu a to 34,83% a 35,16%. Velmi blízko těmto hodnotám byl pak výsledek mineralizace neozářeného vzorku s 15 hm% zeolitu s výsledkem 32,87%. Poté jsou blízko sebe výsledky těchto vzorků: neozářený vzorek s 0 hm% zeolitu se 25,34%, dále pak neozářený vzorek s 1 hm% zeolitu s 25,07% a ozářený vzorek s 5 hm% zeolitu 24,69%. Nejhuře pak dopadl ozářený vzorek s 0 hm% zeolitu, který dosáhl pouze 17,16% mineralizace.

Dalším hodnocením vlastností vzorků bylo reologické stanovení. V daném případě proběhlo stanovení na mechanickém spektrometru ARES TA. Výstupem je graf zavislosti kinematické viskozity na viskozitě dynamické. Tomuto testu byly podrobeny vzorky ozářené s 0 hm%, 1 hm% a 5 hm% zeolitu. Analýzou dat můžeme tvrdit, že už v prvních hodinách ozařování docházelo k zesíťování polymerního řetězce a vzniku gelové fáze. Čím déle bylo na daný polymer působeno UV-zářením, tím získala křivka strmější a lineárnější průběh a bylo dosaženo hutnější polymerní sítě. Přídavek zeolitu měl vliv na průběh křivek a tím

pádem i na vlastnosti daného polymeru, popř. směsi. Tento vliv se projevil právě v omezení vzniku gelové fáze a tím pádem ke zlepšení možnosti biodegradace u daného vzorku.

Pro posouzení vlivu biodegradace na změnu teploty tání, teploty krystalizace a krystalinity byla použita metoda diferenciální skenovací kalorimetrie. Jednotlivé vzorky byly změněny před i po biodegradaci a to jak ozářené, tak neozářené. U všech srovnání vzorků ozářených a neozářených bylo změřeno, že teplota krystalizace před biodegradací byla u ozářených vzorků vyšší o 4-6°C. Tento fakt může být způsoben tím, že UV-zářením dochází k přeuspořádání polymerního řetězce a zesíťování. U teploty tání bylo změřeno, že u ozářených vzorků před biodegradací byla ve většině případů nižší než u neozářených vzorků. Pravděpodobně opět souvisí se změnami v polymerním řetězci. Po biodegradaci teplota krystalizace výrazně stoupala u všech vzorků a to v řádu desítek °C. Teplota tání také u všech vzorků vzrostla, ale pouze v řádu °C, maximálně o 20°C. Krystalinita u téměř všech vzorků po biodegradaci klesla o 4-6%, což indikovalo snadnější rozklad polymeru. Dle krystalinity před zahájením biodegradace byly odhadnuty výsledky a ve všech případech došlo k přesnému průběhu mineralizace vzorku dle počáteční hodnoty krystalinity. Jednotlivé výsledky jsou zpracovány v kapitole 8.1.4.

Závěrem lze říci, že přidavek zeolitu k aromaticko-alifatickému kopolyesteru Ecoflexu zajišťoval zlepšení biodegradace daného kopolyesteru. Vzorky, které byly ozářeny UV-zářením, nebyly tímto zářením významně ovlivněny a jejich biodegradace probíhala standardní rychlostí srovnatelnou se vzorky, které ozářeny nebyly, v několika případech i lépe. Vliv UV-záření se však projevil ve vzniku gelové fáze a zhutnění sítě polyesteru a průběhu a úspěšnosti biodegradace. V kombinaci Ecoflexu a zvětšujícího se hmotnostního přídatku zeolitu bylo změřeno, že gelové fáze vznikalo méně a biodegradace probíhala lépe.

Biodegradace způsobovala změny ve vlastnostech polymeru a to ve zvyšování teploty krystalizace a v mnoha případech ke snižování teploty tání. Krystalinita s průběhem biodegradace klesala, což značilo snadnější rozklad polymeru.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SHAH, A. A., HASAN, F., HAMEED, A., AHMED, S.: Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* 26 (2008) 246 – 265. DOI:10.1016/j.biotechadv.2007.12.005
- [2] MUELLER, R. - J.: Biological degradation of synthetic polyesters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. *Process Biochemistry* 41 (2006) 2124–2128. DOI:10.1016/j.procbio.2006.05.018
- [3] HOFFMANN, J., ŘEZNÍČKOVÁ, I., RŮŽIČKA, J.: Technologická cvičení z ochrany prostředí, část II. Zlín, srpen 2000.
- [4] MUROI, F., TACHIBANA, Y., KOBAYASHI, Takanori SAKURAI a Ken-ichi KASUYA. Influences of poly(butylene adipate-co-terephthalate) on soil microbiota and plant growth. *Polymer Degradation and Stability [online]*. 2016, 129, 338–346 [cit. 2017-01-05]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.018
- [5] DVOŘÁČKOVÁ, M., STLOUKAL, P., KOUTNÝ, M., GREGOVSKÁ, M., Biodegradability of aliphatic-aromatic copolyester in aqueous anaerobic and aerobic environments. ISBN: 978-1-61804-032-9
- [6] SILVA, L. G. A., REZENDE, M. L., ROSA, D. S., POVEDA, P. N. S.: Effect of electron beam irradiation on the biodegradability of aromatic aliphatic copolyesters film and their blend with corn starch. ISBN: 978-85-99141-03-8
- [7] MUROI, F., TACHIBANA, Y., KOBAYASHI, Y., SAKURAI, T., KASUYA, K.: Influences of poly(butylene adipate-co-terephthalate) on soil microbiota and plant growth. *Polymer Degradation and Stability* 129 (2016) 338 – 346.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.018>
- [8] BASF. Ecoflex ® F Blend C1200: Biodegradable polyester for compostable film. 2013. Dostupné z:
http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/function/conversions:/public/common/upload/biodegradable_plastics/Ecoflex_F_Blend_C1200.pdf
- [9] ČAPEK, L.: Využití zeolitů a mesoporézních materiálů v heterogenních katalytických reakcích. *Chemagazín [online]*. Pardubice, 2011, roč. 21, č. 4

- [10] ČEJKA, J., BEKKUM, J., CORMA, H., SCHUETH A.: Introduction to Zeolite science and practice. *Volume 168 (2007) (3rd Edition)*. Elsevier
- [11] SELS, KUSTOV, F., LEONID, M.: Zeolites and Zeolite-Like Materials. Elsevier. *Online version (2016) available at:*
<http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpZZLM0001/zeolites-zeolite-like/zeolites-zeolite-like>
- [12] BRYCH, P.: Zeolity. [online]. [cit. 2017-01-05] Dostupné z:
<http://zeolity.brych.cz/zeolity.php>
- [13] KALINA, M.: Kompostování a péče o půdu, 2. vyd., Praha, Grada Publishing, a.s. 2004, 116 s., ISBN 80-247-0907-4
- [14] PLÍVA, P. a kol.: Zakládání, průběh a řízení kompostovacího procesu, 1. vyd., Praha, Výzkumný ústav zemědělské techniky 2006, 65 s., ISBN 80-86884-11-2
- [15] MÜLLER, R. - J., KLEEBERG, I., DECKWER, W. – D.: Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. *Journal of Biotechnology* 86 (2001) 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00407-7)
- [16] YAMOMOTO, M., WITT, U., SKUPIN, G., BEIMBORN, D., MÜLLER, R. J. Biodegradable Aliphatic-Aromatic Polyesters: “Ecoflex®”. [on-line]. [cit. 2017-01-04]. I
- [17] WITT, U., EINIG, T., YAMAMOTO, M., KLEEBERG, I., DWECKER, W. – D., MÜLLER, R. – J.: Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. *Chemosphere* 44 (2001), 289 – 299. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(00\)00162-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(00)00162-4)
- [18] WENG, Y. – X., JIN, Y. – J., MENG, Q. – Y., WANG, L., ZHANG, M., WANG, Y. – Z.: Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), poly (lactic acid) (PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing* 32 (2013) 918–92. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.001>
- [19] CASTELLANI, F., ESPOSITO, A., STANZIONE, V., ALTIERI, R.: Measuring the Biodegradability of Plastic Polymers in Olive-Mill Waste Compost with an Experimental Apparatus. *Advances in Materials Science and Engineering [online]*. 2016, 2016, 1-7 [cit. 2017-01-24]. DOI: 10.1155/2016/6909283. ISSN 1687-8434. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2016/6909283>

- [20] FUKUSHIMA, K., RASYIDA, A., YANG, M. – C.: Biocompatibility of organically modified nanocomposites based on PBAT. *Journal of Polymer Research [online]*. 2013, 20(11), - [cit. 2017-01-22]. DOI: 10.1007/s10965-013-0302-6. ISSN 1022-9760. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10965-013-0302-6>
- [21] GIRDTHEP, S., WORAJITTIPHON, P., LEEJARKPAI, T., MOLLOY, R., PUNYODOM, W.: Effect of silver-loaded kaolinite on real ageing, hydrolytic degradation, and biodegradation of composite blown films based on poly(lactic acid) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *European Polymer Journal [online]*. 2016, 82, 244-259 [cit. 2017-01-24]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2016.07.020. ISSN 00143057. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305716305328>
- [22] KRAJÍČKOVÁ, E.: Příprava, charakterizace, a biodegradace kompozitů na bázi PBAT a zeolitů. *Zlín, 2017*. Diplomová práce, UTB ve Zlíně.
- [23] STLOUKAL, P., VERNEY, V., COMMEREUC, S., RYCHLÝ, J., MATISOVÁ-RYCHLÁ, L., PIS, V., KOUTNÝ, M.: Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. *Chemosphere* 88 (2012) 1214–1219 <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.072>
- [24] OMELKOVÁ, M.: Charakterizace materiálů na bázi směsí přírodních a syntetických zeolitů. *Zlín, 2016*. Diplomová práce, UTB ve Zlíně.
- [25] Kloužková, A., Zemenová, P., Kloužek, J., Pabst, W. Termická analýza. Grantový projekt. *Praha, 2012*. VŠCHT PRAHA.
- [26] Učební texty Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické UTB. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [27] GU, J.-D.: Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation. [online]*. 2003 [cit. 2017-01-08].

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
PBAT	Poly (butylenadipát-co-tereftalát),.
TC	Celkový uhlík
T_m	Teplota tání
T_c	Teplota krystalizace
X_c	Krystalinita při teplotě krystalizace
X_m	Krystalinita při teplotě tání
PLA	Kyselina polymléčná
PET	Polyethylen tereftalát
PBT	Polybutylen tereftalát

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Obecný mechanismus biodegradace plastů v aerobním prostředí [27]</i>	14
<i>Obr. 2 Chemická struktura Ecoflexu [6]</i>	16
<i>Obr. 3 Stavební jednotky a vzniklé klece [10]</i>	18
<i>Obr. 4 Snímky ze SEM pro vzorky PBAT, PLA a směsi PBAT/PLA [18]</i>	24
<i>Obr. 5 Ukázka stavu vzorku po biodegradaci</i>	37
<i>Obr. 6 Ukázka stavu vzorku po biodegradaci</i>	37
<i>Obr. 7 Mineralizace neozářených vzorků směsi Ecoflexu a zeolitu</i>	43
<i>Obr. 8 Mineralizace ozářených vzorků směsi Ecoflexu a zeolitu</i>	44
<i>Obr. 9 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu bez přidání zeolitu pro neozářený a ozářený vzorek</i>	45
<i>Obr. 10 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu s přidavkem 1 hm% zeolitu</i>	45
<i>Obr. 11 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu s přidavkem 5 hm% zeolitu</i>	46
<i>Obr. 12 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu s přidavkem 10 hm% zeolitu pro neozářený a ozářený vzorek</i>	46
<i>Obr. 13 Srovnání mineralizace vzorků Ecoflexu s přidavkem 15 hm% zeolitu pro neozářený a ozářený vzorek</i>	47
<i>Obr. 14 Závislost kinematické viskozity na dynamické viskozitě u Ecoflexu bez přidavku zeolitu při různých dobách ozáření UV-zářením</i>	48
<i>Obr. 15 Závislost kinematické viskozity na dynamické viskozitě u Ecoflexu s 1 hm% zeolitu při různých dobách ozáření UV-zářením</i>	49
<i>Obr. 16 Závislost kinematické viskozity na dynamické viskozitě u Ecoflexu s 5 hm% zeolitu při různých dobách ozáření UV-zářením</i>	50

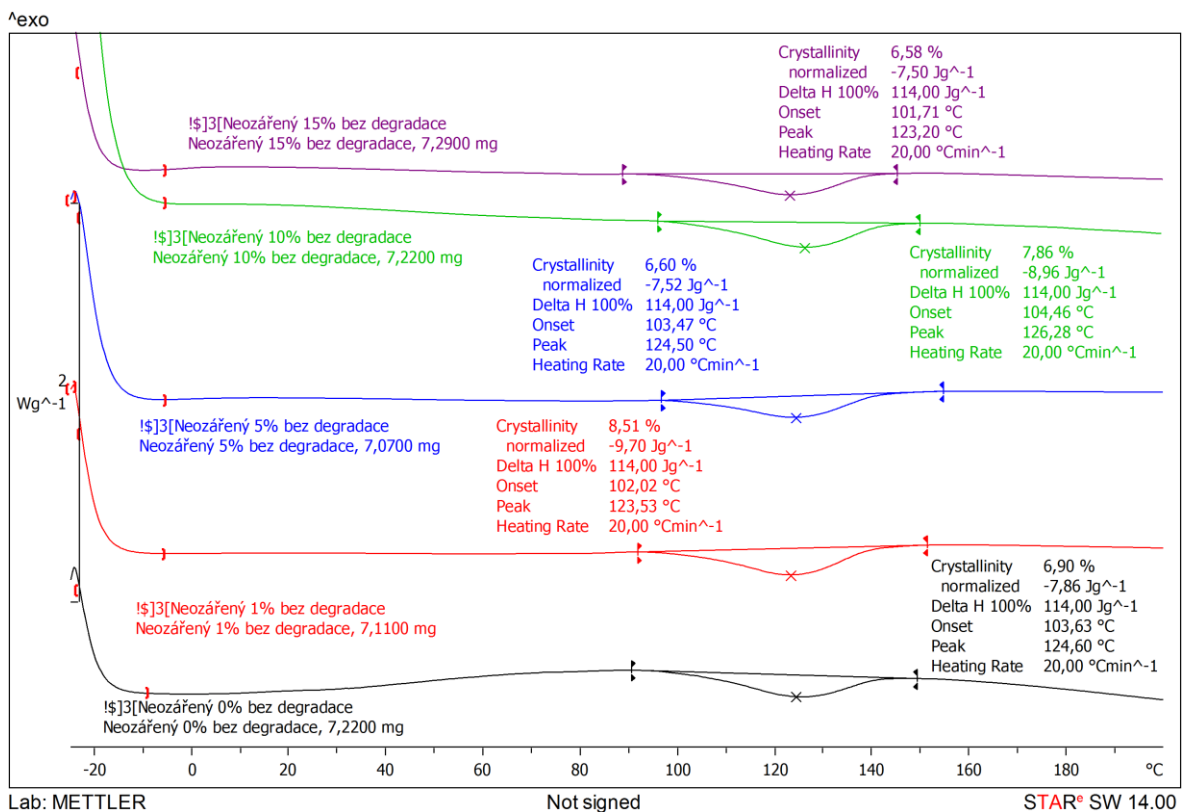
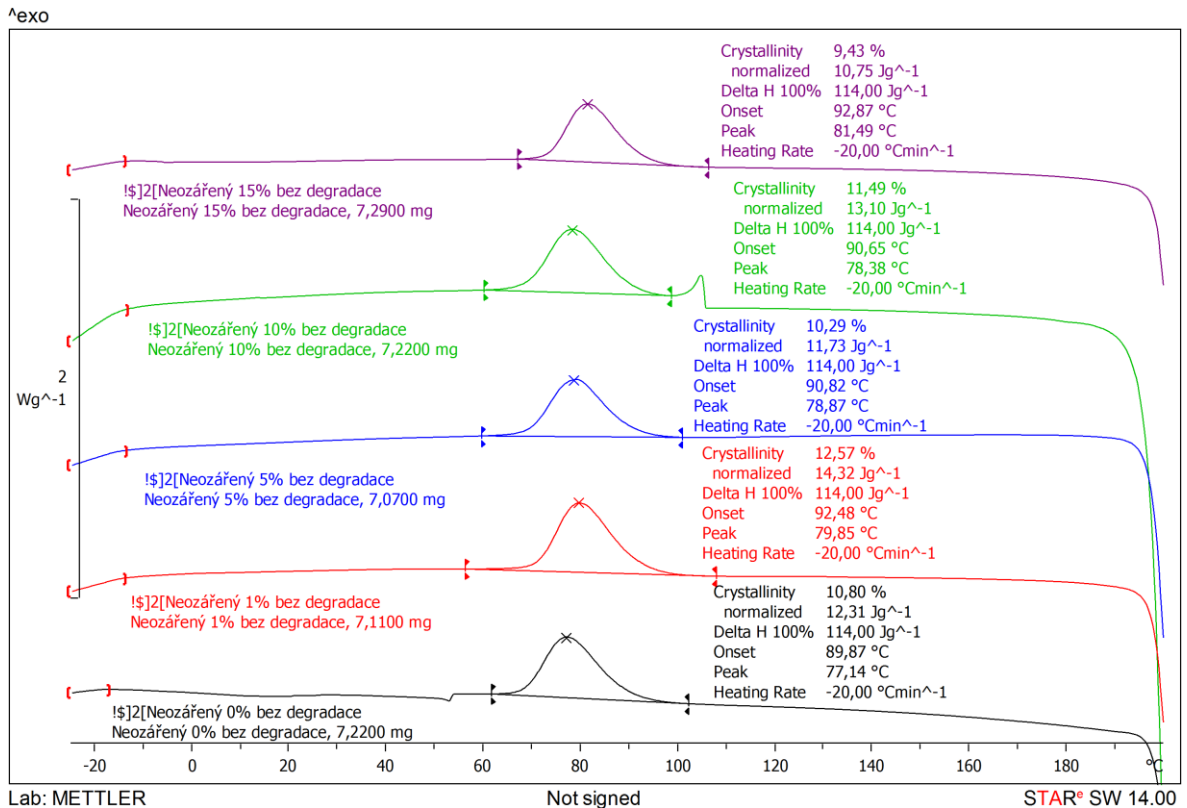
SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Vlastnosti Ecoflexu [8]</i>	<i>17</i>
<i>Tab. 2 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex bez zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>51</i>
<i>Tab. 3 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex s 1 hm% zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>51</i>
<i>Tab. 4 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex s 5 hm% zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>52</i>
<i>Tab. 5 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex s 10 hm% zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>52</i>
<i>Tab. 6 Výsledky analýzy DSC pro neozářený Ecoflex s 15 hm% zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>52</i>
<i>Tab. 7 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex bez zeolitu před a po degradaci</i>	<i>53</i>
<i>Tab. 8 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex s 1 hm% zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>53</i>
<i>Tab. 9 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex s 5 hm% zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>54</i>
<i>Tab. 10 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex s 10 hm% zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>54</i>
<i>Tab. 11 Výsledky analýzy DSC pro ozářený Ecoflex s 15 hm% zeolitu před a po degradaci.....</i>	<i>54</i>
<i>Tab. 12 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex bez zeolitu</i>	<i>55</i>
<i>Tab. 13 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex s 1 hm% zeolitu</i>	<i>56</i>
<i>Tab. 14 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex s 5 hm% zeolitu</i>	<i>57</i>
<i>Tab. 15 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex s 10 hm% zeolitu</i>	<i>58</i>
<i>Tab. 16 Srovnání výsledků DSC pro Ecoflex s 15 hm% zeolitu</i>	<i>59</i>

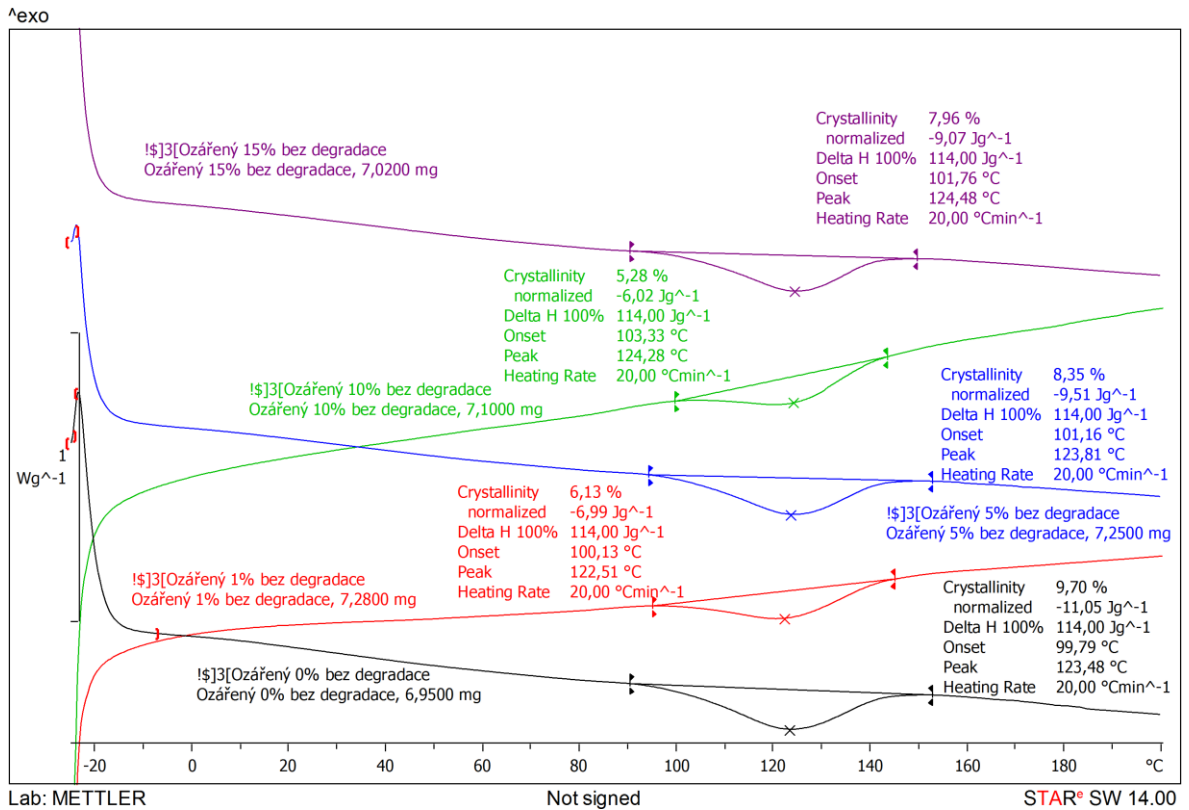
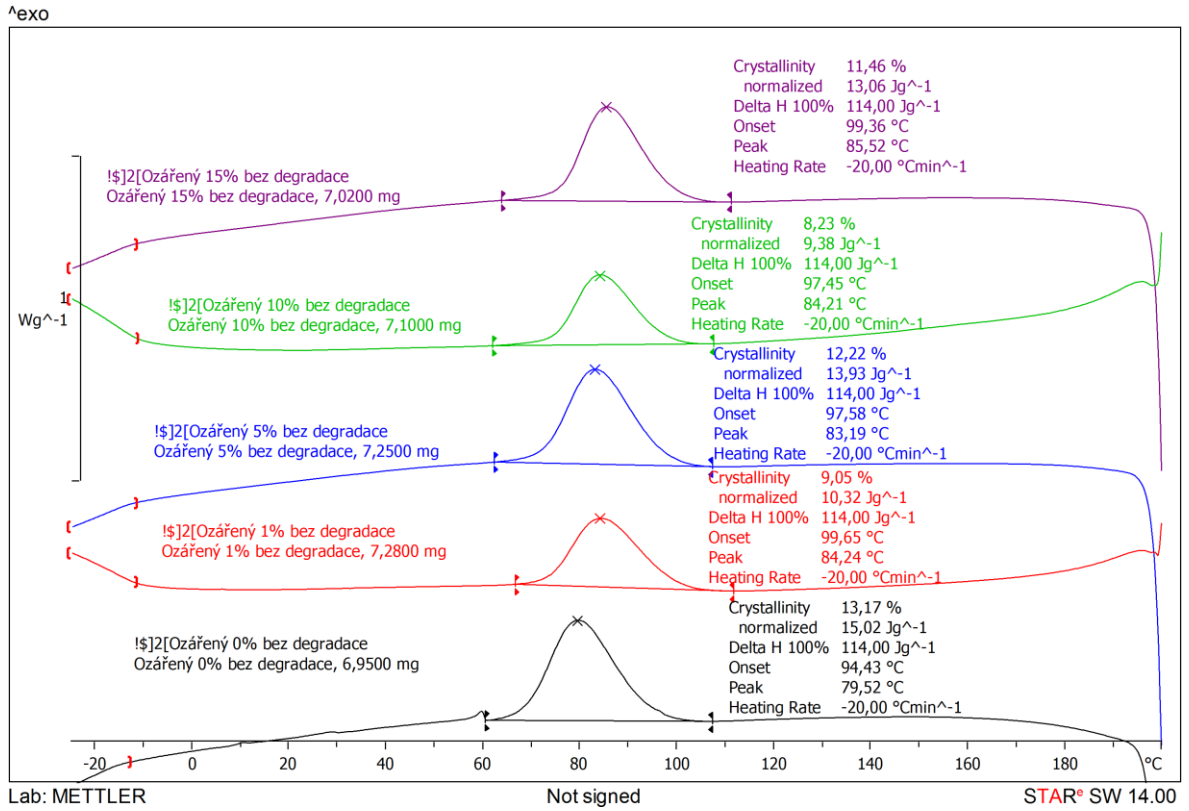
SEZNAM PŘÍLOH

- PI Neozářené vzorky před biodegradací – teploty krystalizace a tání
- P II Ozářené vzorky před biodegradací – teploty krystalizace a tání
- P III Neozářené vzorky po biodegradaci – 0 hm% přídavek zeolitu
- P IV Neozářené vzorky po biodegradaci – 1 hm% přídavek zeolitu
- P V Neozářené vzorky po biodegradaci – 5 hm% přídavek zeolitu
- P VI Neozářené vzorky po biodegradaci – 10 hm% přídavek zeolitu
- P VII Neozářené vzorky po biodegradaci – 15 hm% přídavek zeolitu
- P VIII Ozářené vzorky po biodegradaci – 0 hm% přídavek zeolitu
- P IX Ozářené vzorky po biodegradaci – 1 hm% přídavek zeolitu
- P X Ozářené vzorky po biodegradaci – 5 hm% přídavek zeolitu
- P XI Ozářené vzorky po biodegradaci – 10 hm% přídavek zeolitu
- P XII Ozářené vzorky po biodegradaci – 15 hm% přídavek zeolitu
- P XIII Srovnání mineralizací všech vzorků po biodegradaci

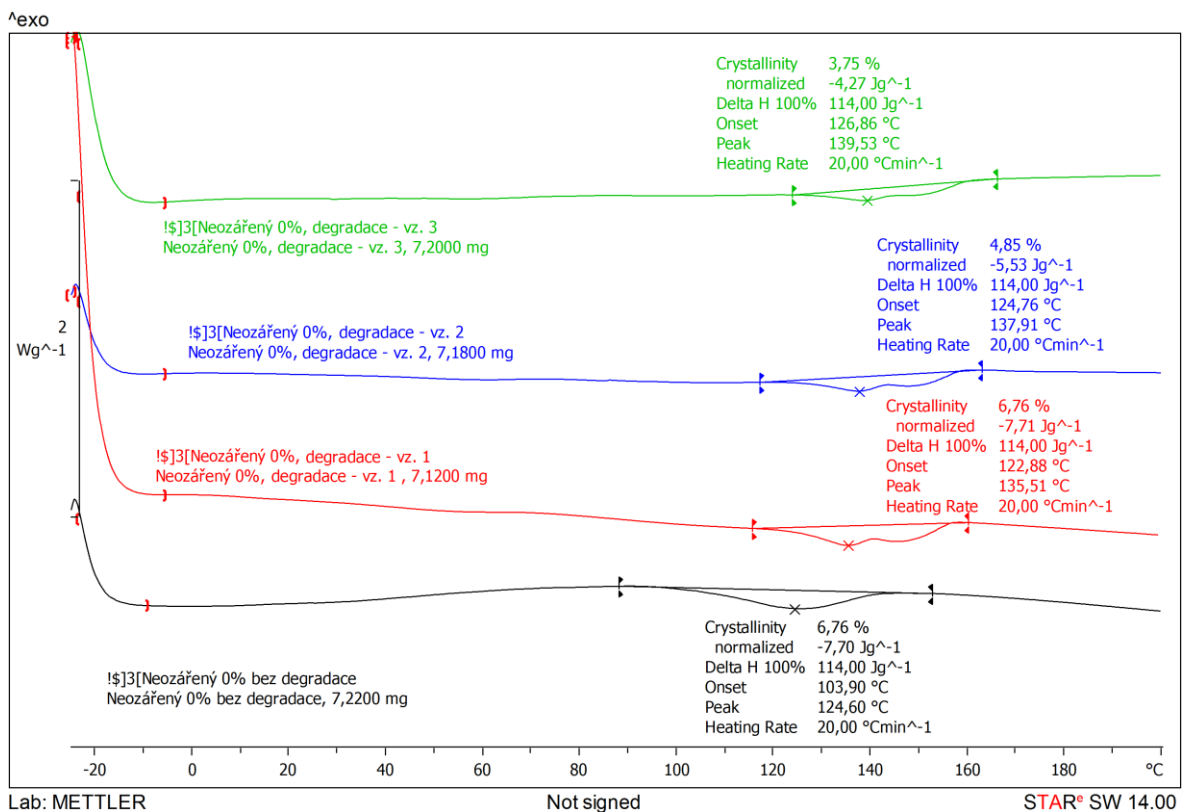
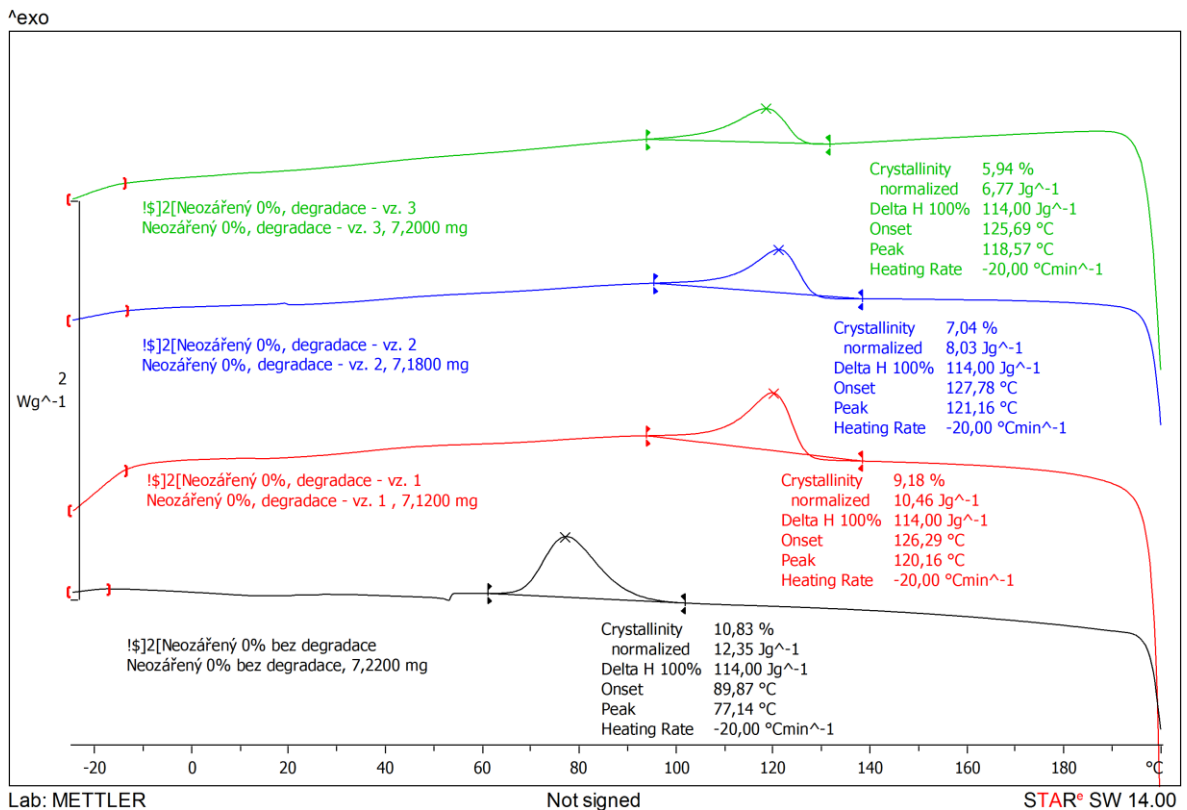
PŘÍLOHA P I: NEOZÁŘENÉ VZORKY PŘED BIODEGRADACÍ – TEPLOTY KRYSTALIZACE A TÁNÍ



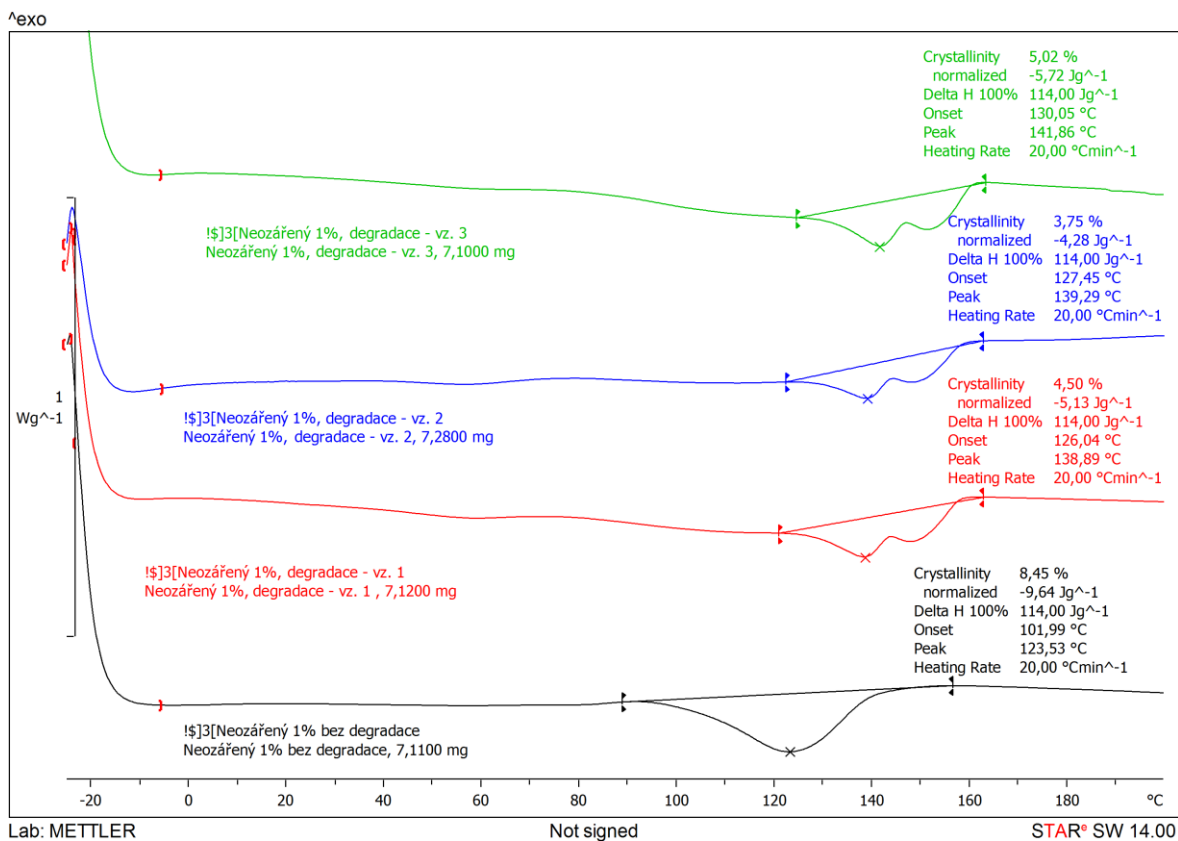
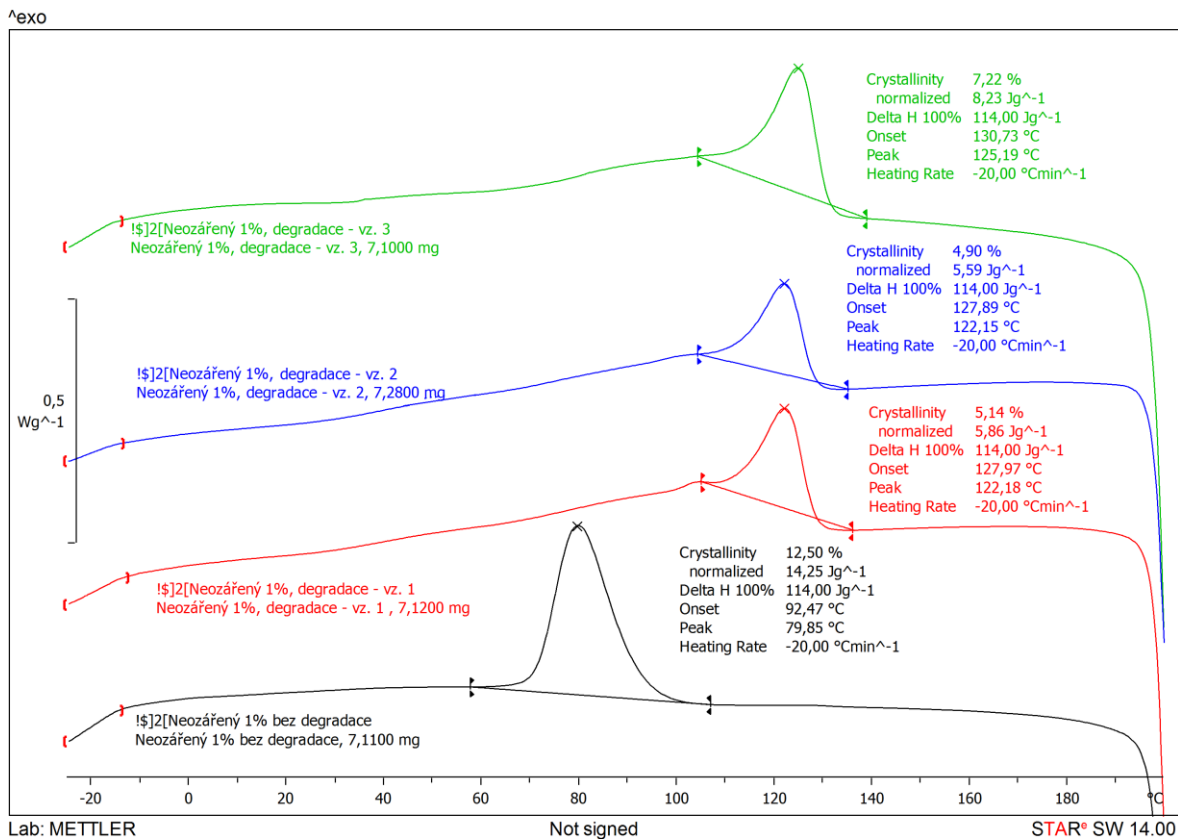
PŘÍLOHA P II: OZÁŘENÉ VZORKY PŘED BIODEGRADACI – TEPLOTY KRYSTALIZACE A TÁNÍ



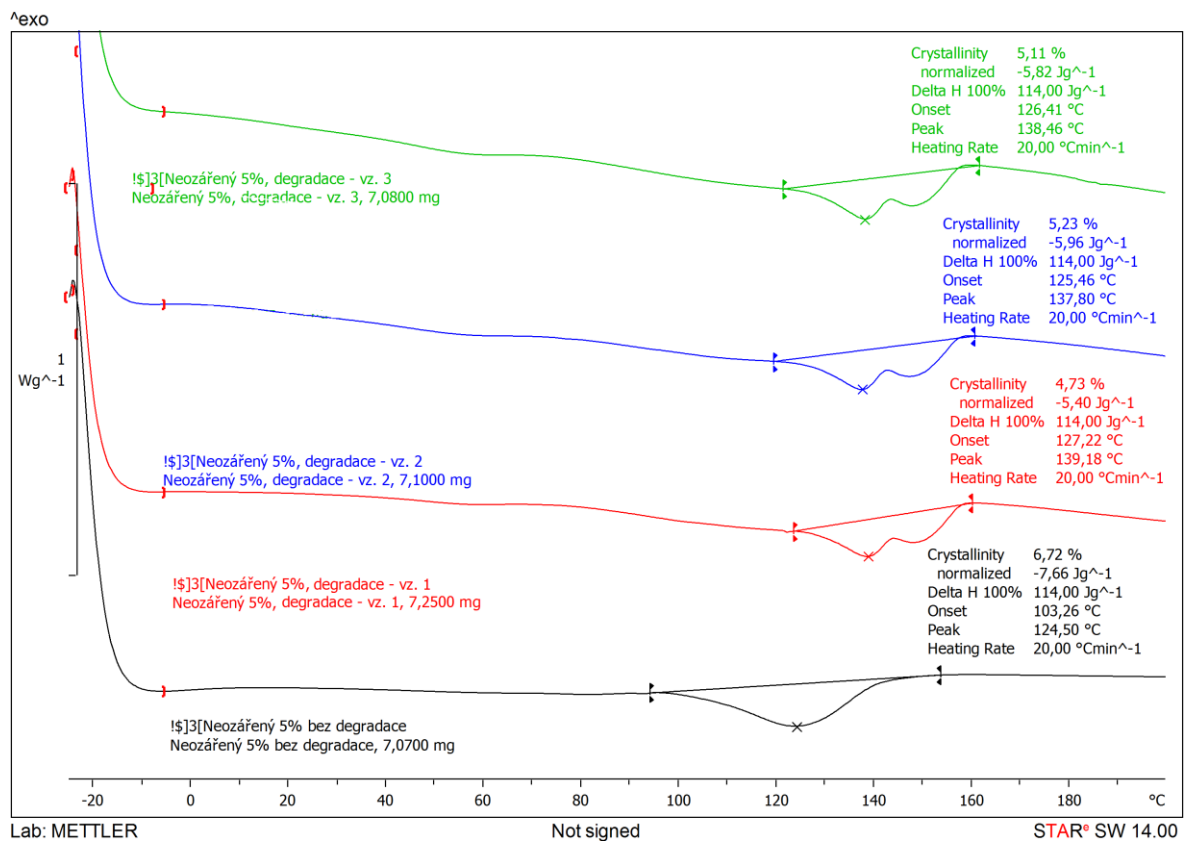
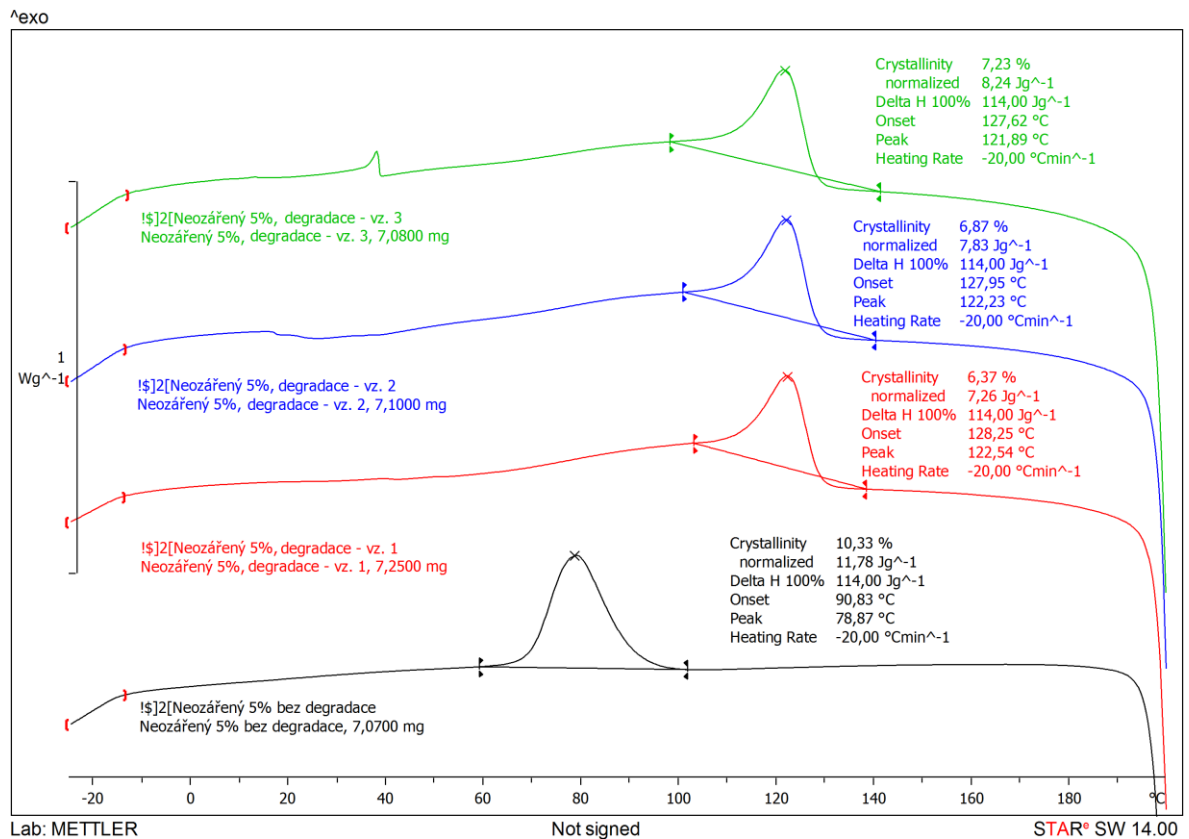
PŘÍLOHA P III: NEOZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 0 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



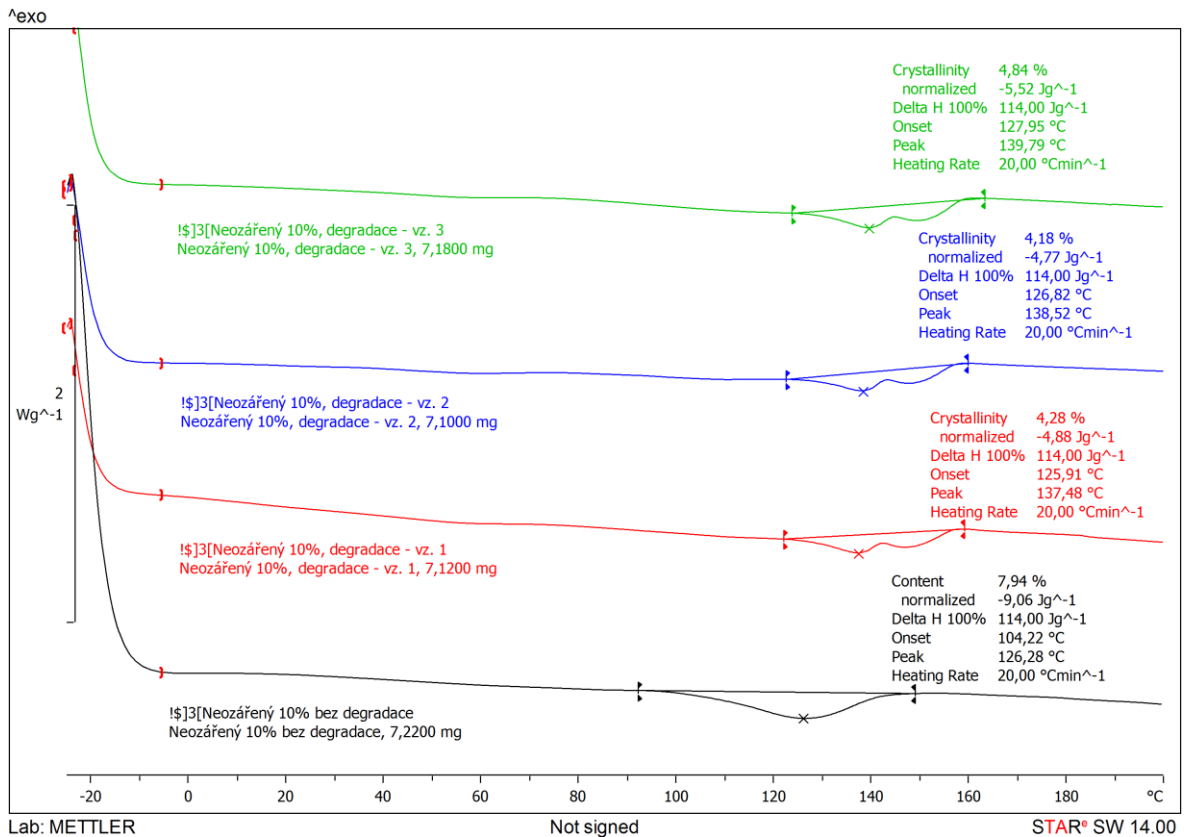
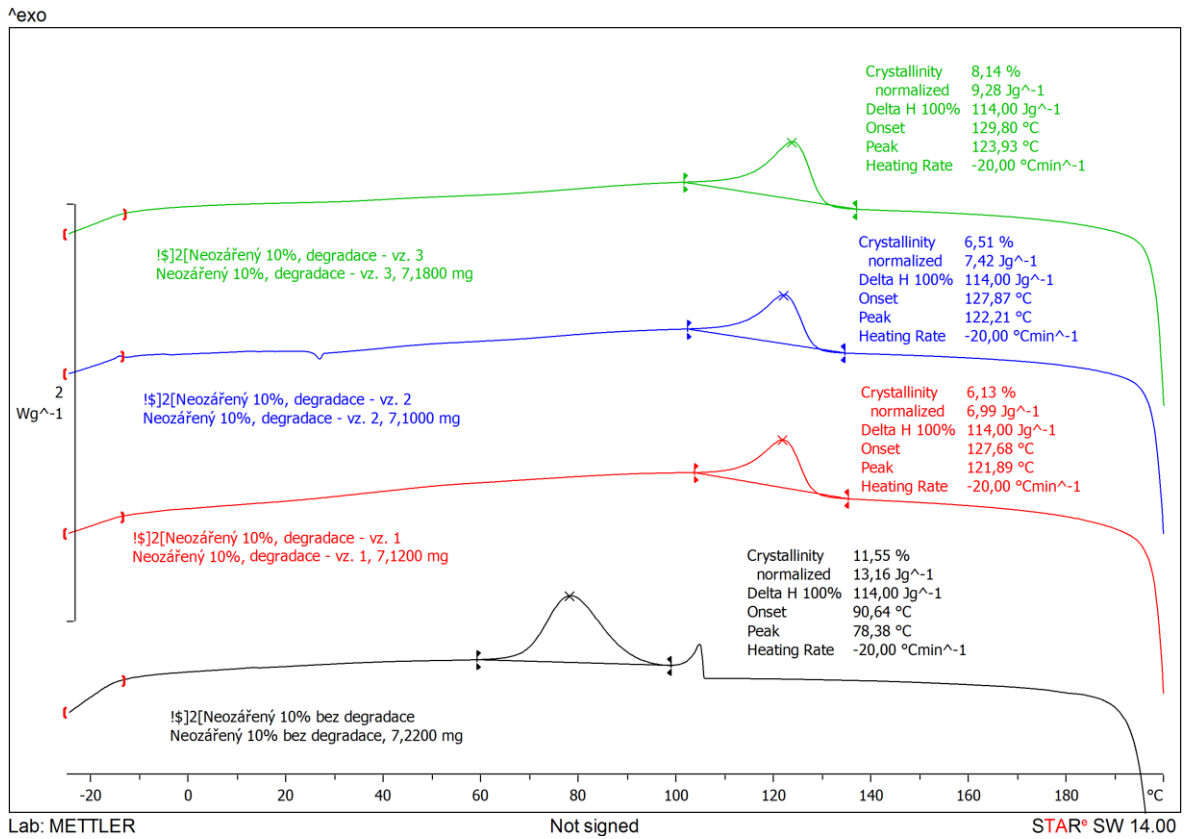
PŘÍLOHA P IV: NEOZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 1 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



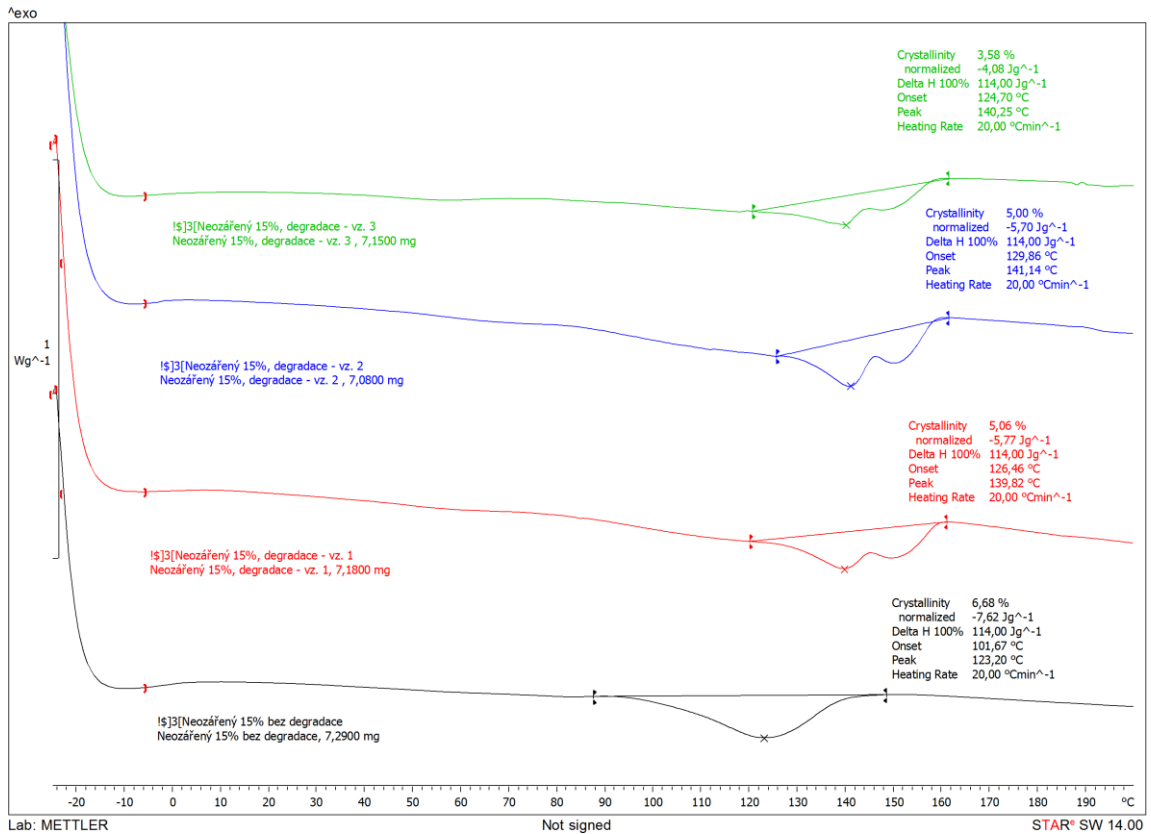
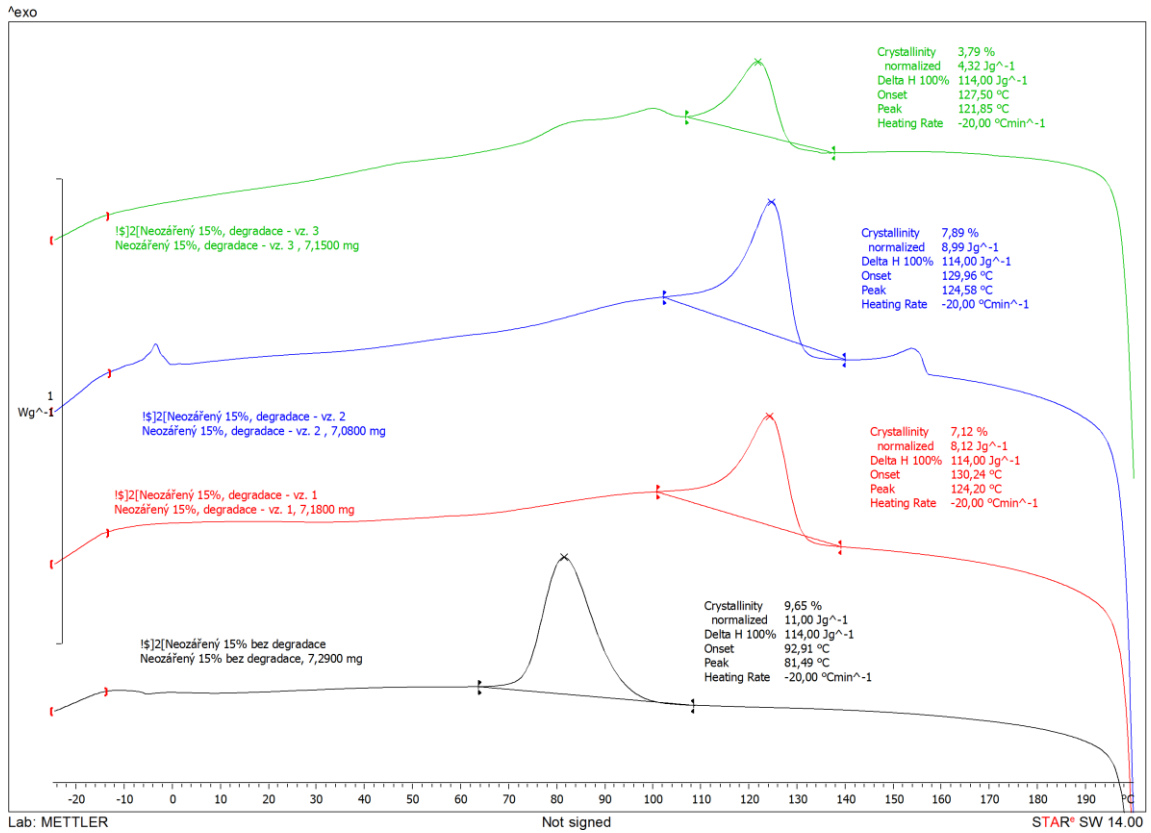
PŘÍLOHA P V: NEOZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 5 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



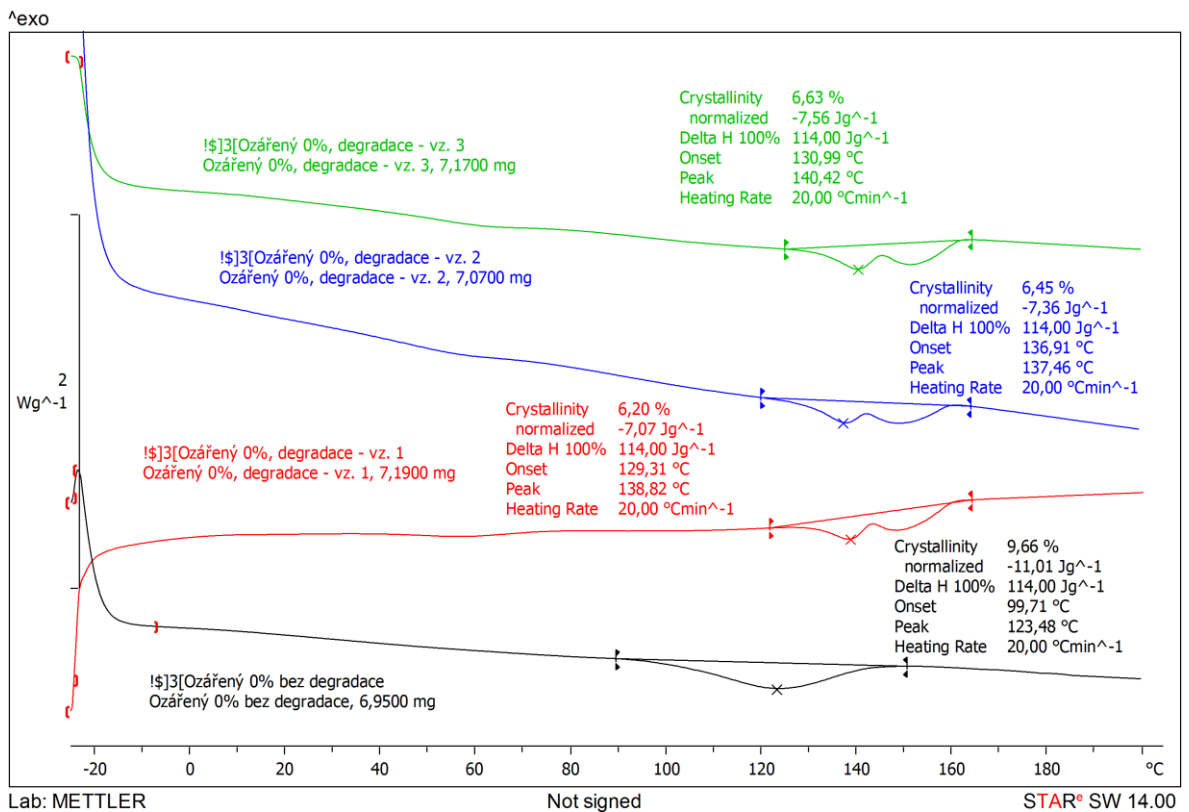
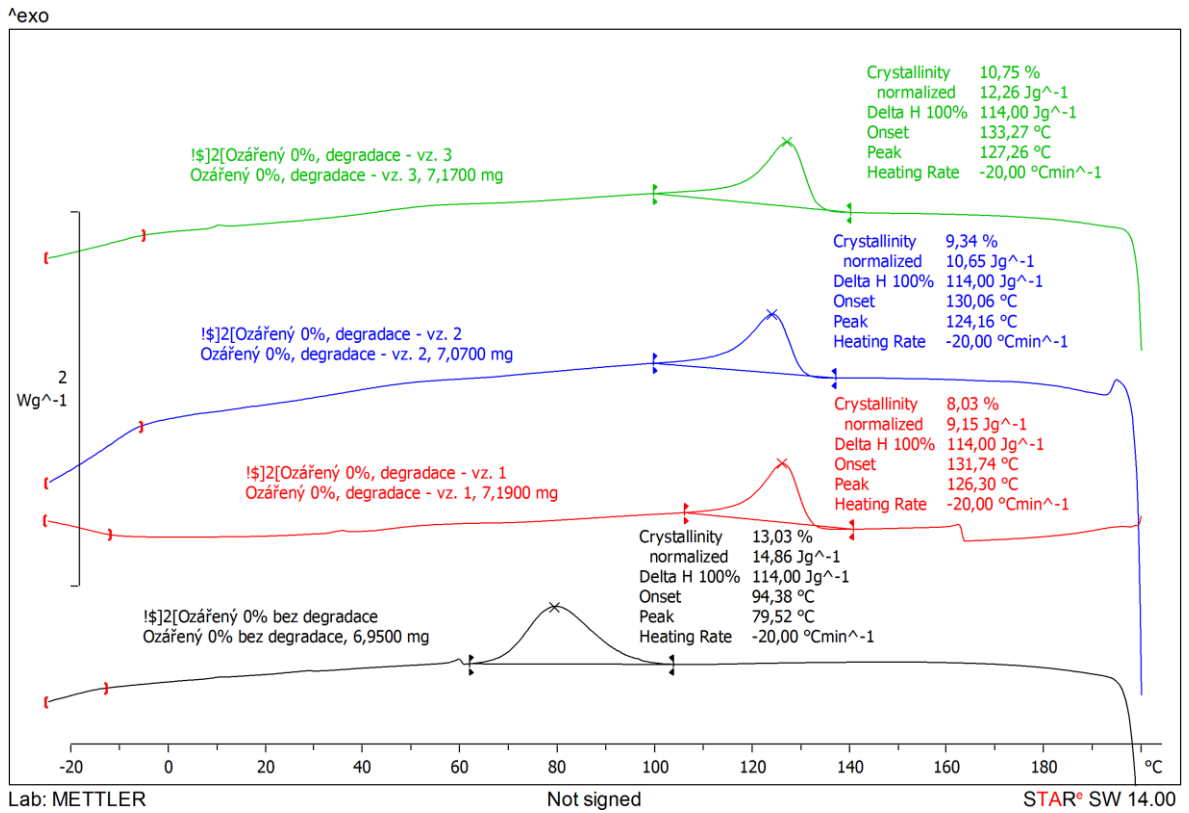
PŘÍLOHA P VI: NEOZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 10 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



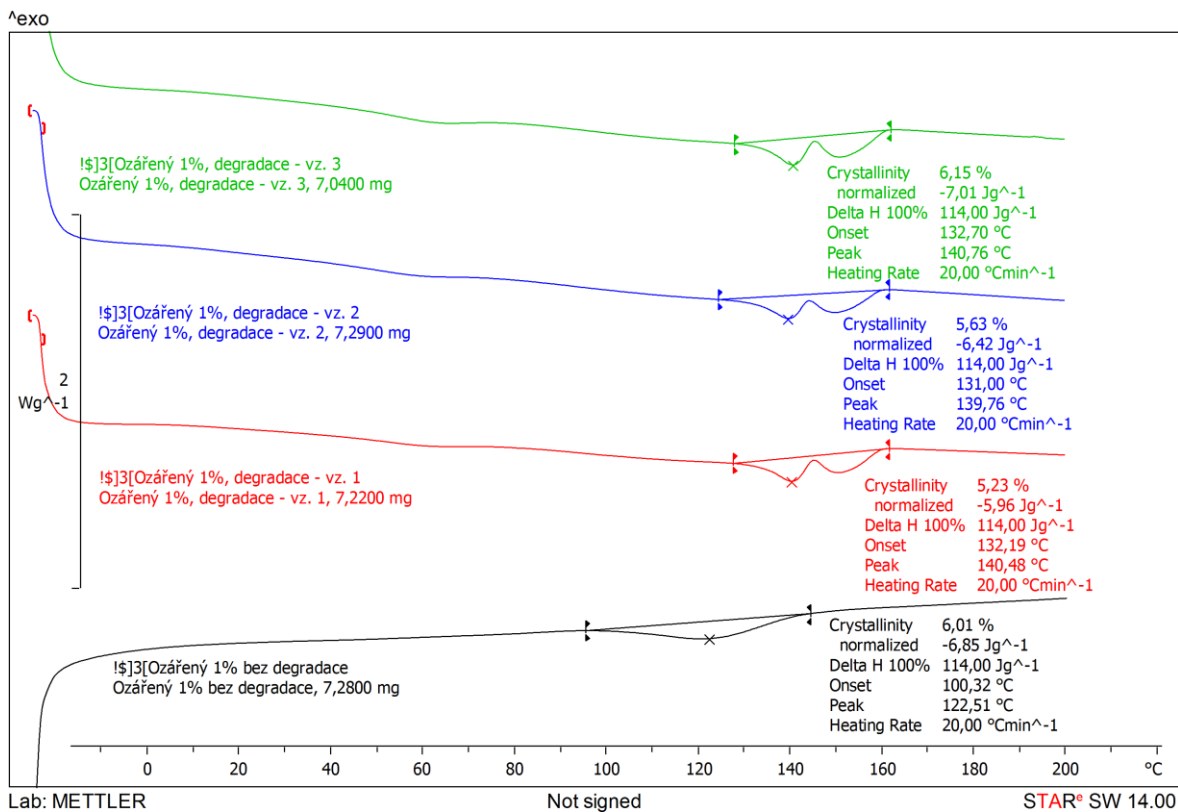
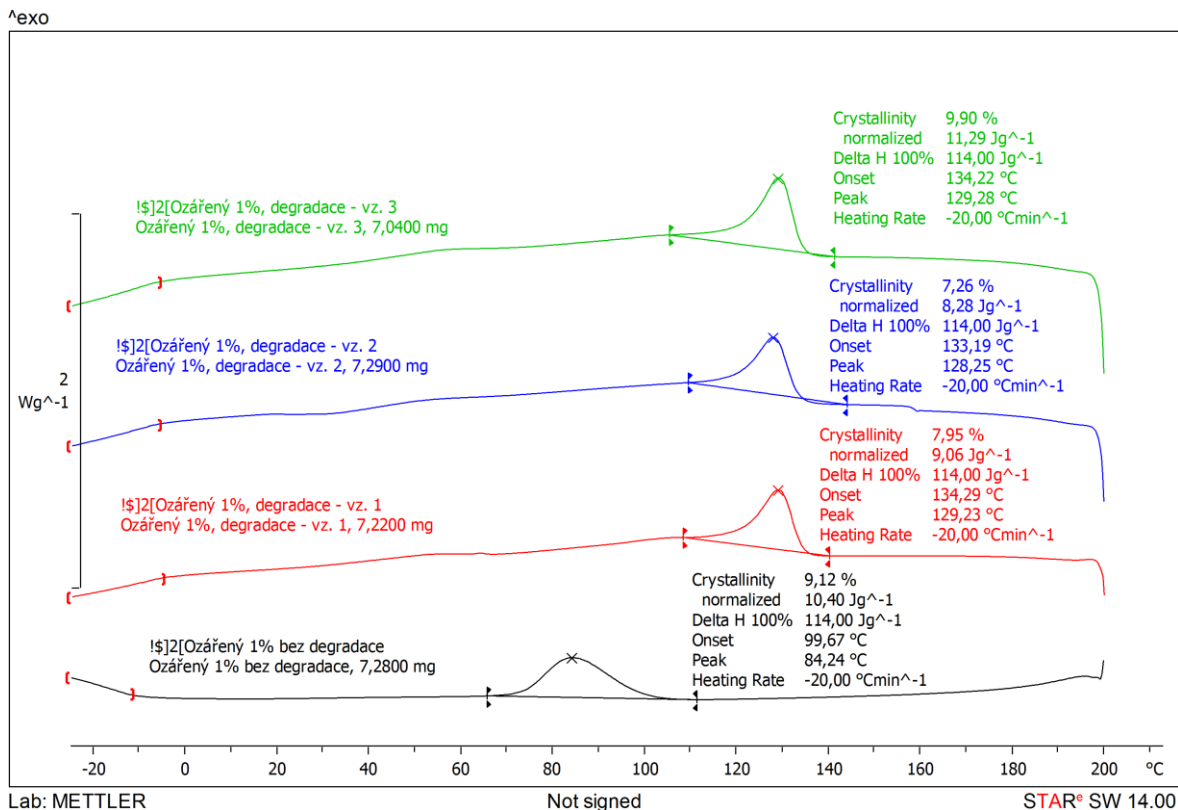
PŘÍLOHA P VII: NEOZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 15 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



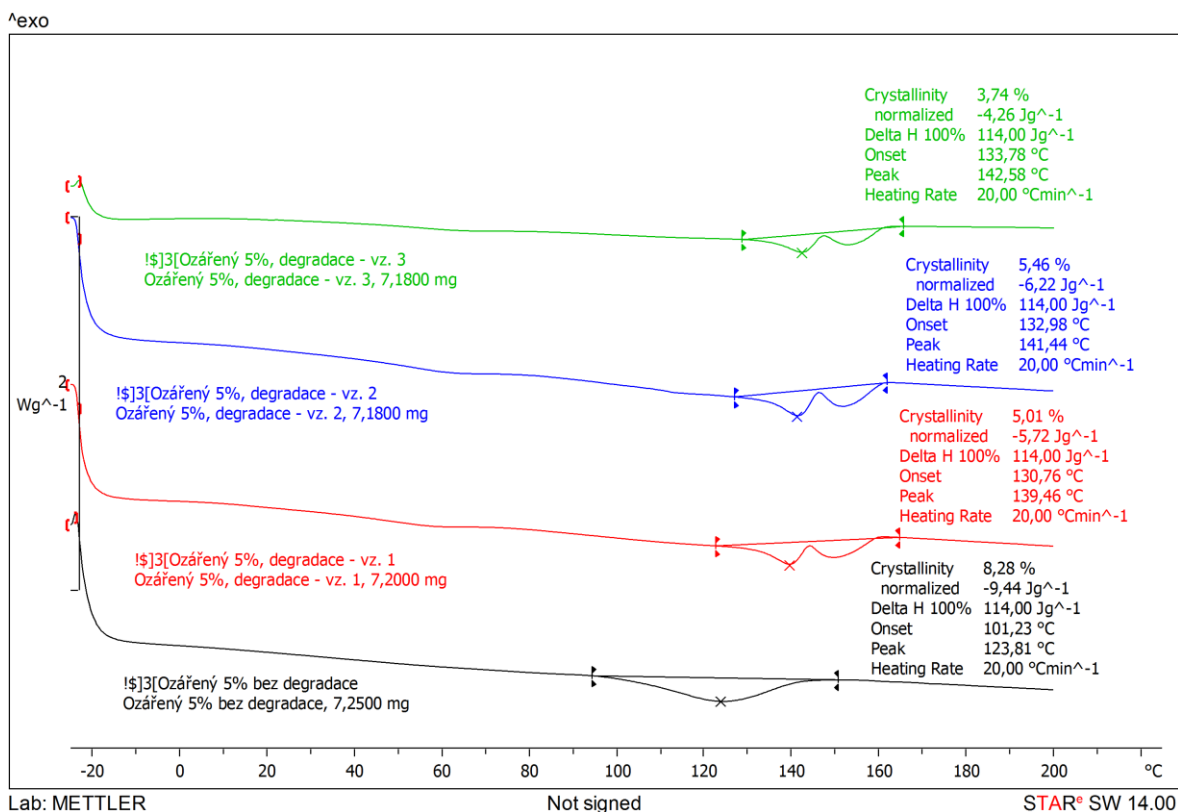
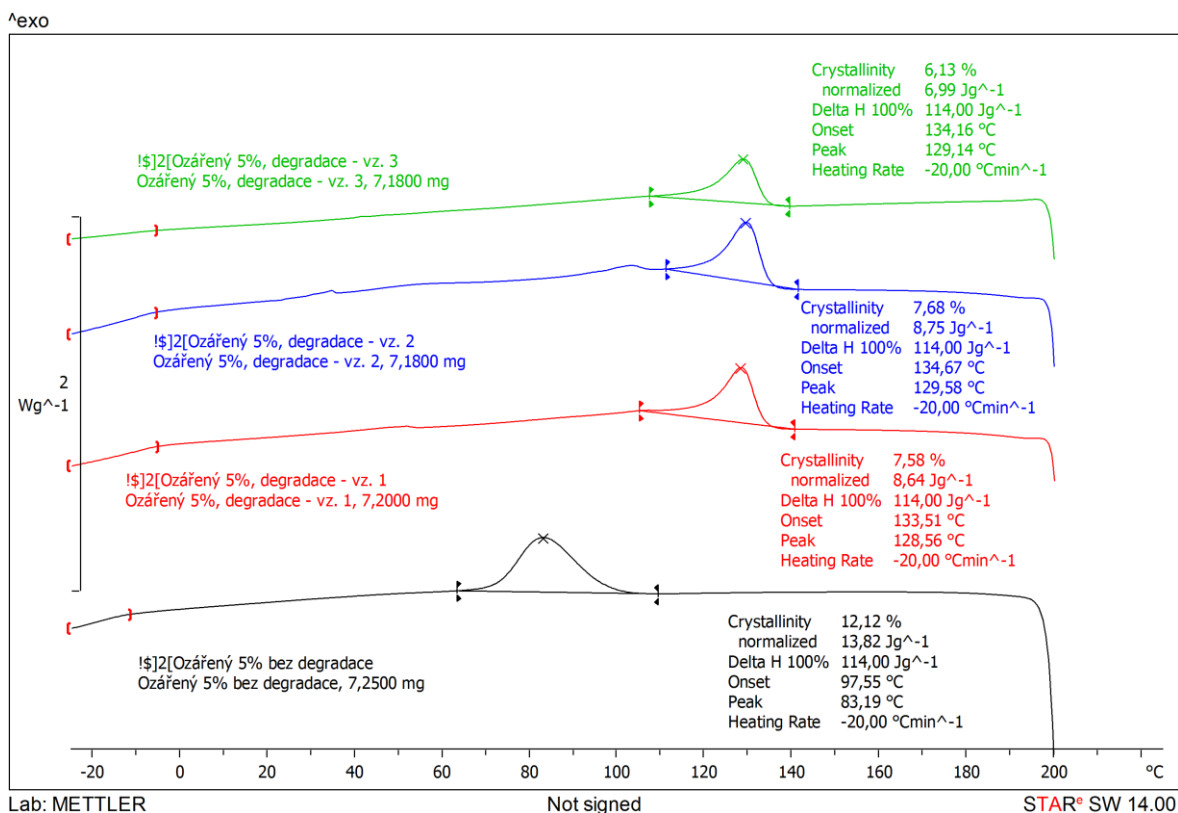
PŘÍLOHA P VIII: OZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 0 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



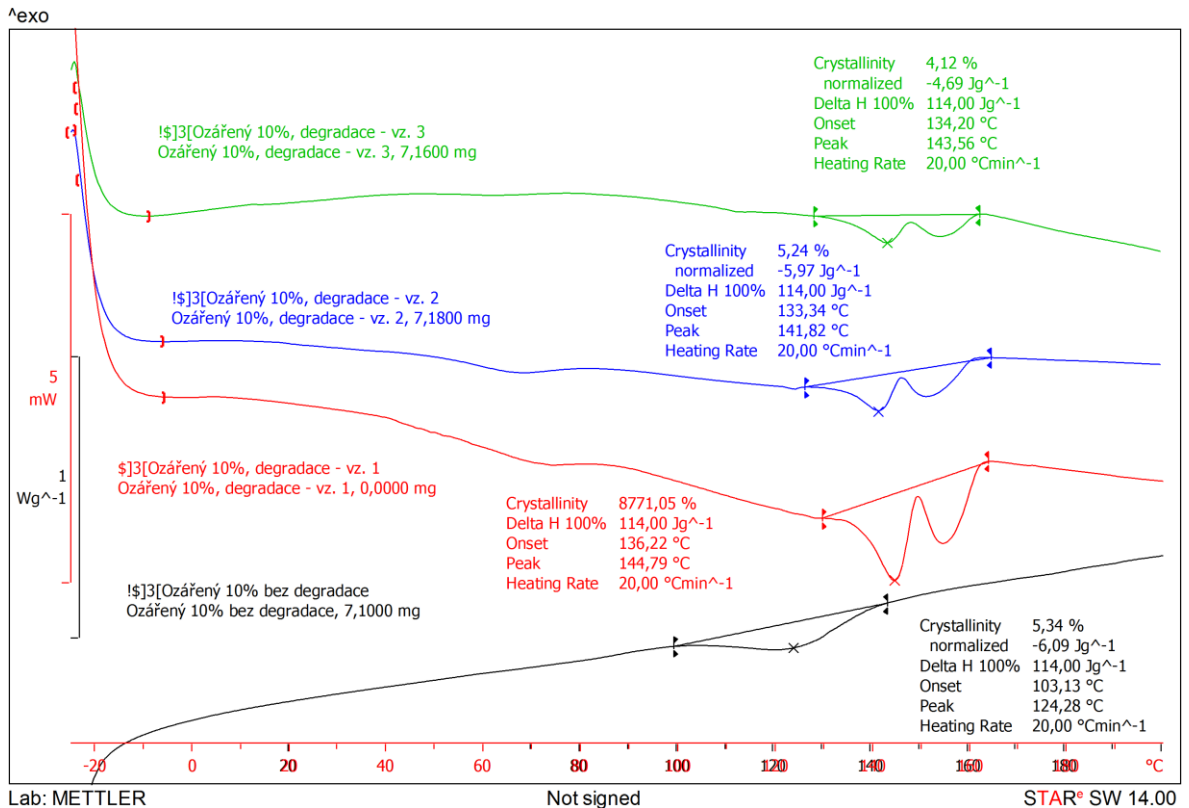
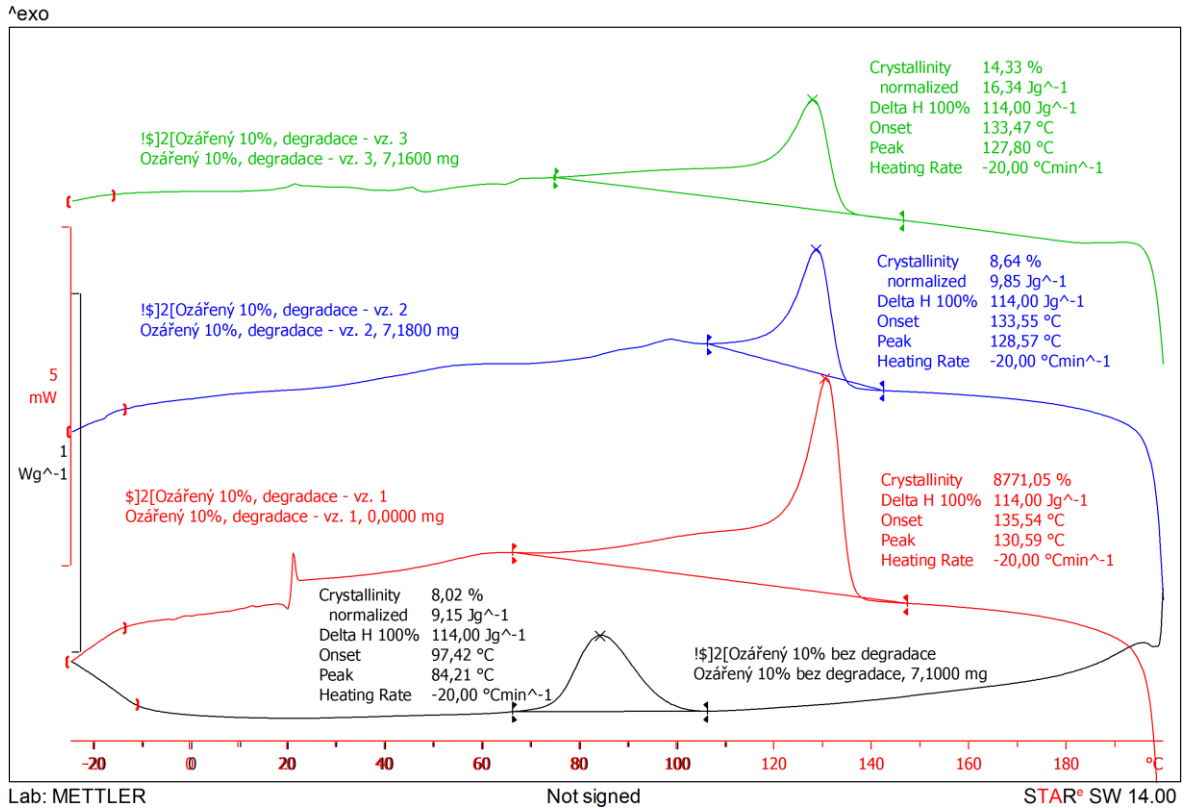
PŘÍLOHA P IX: OZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 1 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



PŘÍLOHA P X: OZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 5 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



PŘÍLOHA P XI: OZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 10 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU



PŘÍLOHA P XII: OZÁŘENÉ VZORKY PO BIODEGRADACI – 15 HM% PŘÍDAVEK ZEOLITU

