

Posouzení biodegradability PLA filmů plněných nanoplňivy

Martin Pelka

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin PELKA**
Osobní číslo: **T10628**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Posouzení biodegradability PLA filmů plněných nanoplnivými**

Zásady pro vypracování:

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

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Články v odborných periodících dostupných v databázích Web of Science, Scopus, případně dalších.

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání bakalářské práce:

8. února 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

24. května 2013

Ve Zlíně dne 8. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




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

Příjmení a jméno:

Obor:

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

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá zhodnocením vlivu jílových nanoplňiv na biodegradaci PLA fólie. Biodegradabilita vzorků PLA s nanoplňivy byla sledována v prostředí vyzrálého kompostu a byla vyhodnocována analýzou vznikajícího CO₂ pomocí plynového chromatografu. Vzorky byly testovány ve formě fólie. Bylo pozorováno, že nanoplňiva zvyšují rychlost biodegradace, zvláště na začátku měření. Nejmarkantněji se vliv uplatnil u vzorku PLA obsahující nanoplňivo Cloisite 10A, kde během 34. dne inkubace mineralizace dosáhla 20%, zatímco mineralizace čistého PLA byla jen 4%.

Klíčová slova: Biodegradace, PLA, polyester, nanoplňivo

ABSTRACT

This thesis deals with evaluation of influence of clay nanofillers on the biodegradation of PLA film. Biodegradability of the PLA samples with nanofillers was observed in mature compost and was evaluated by analysis of CO₂ by gas chromatography. Samples were tested in the form of film. It was observed, that nanofillers increased the rate of biodegradation, especially at the beginning of the measurement. Most obvious effect is applied on the sample PLA containing nanofiller Cloisite 10A, where during 34th day of incubation mineralization was 20%, while mineralization of pure PLA was only 4%.

Keywords: Biodegradation, PLA, polyester, nanofiller

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce doc. Mgr. Marku Koutnému Ph.D., a Ing. Petru Stloukalovi za vedení, odbornou pomoc a poskytnutí cenných rad během zpracování bakalářské práce. Můj velký dík patří i všem technickým pracovníkům ÚIOŽP za ochotu a vytvoření velmi dobrých pracovních podmínek.

„Neříkej, že to nejde. Raději řekni, že to zatím neumíš.“

Tomáš Baťa st.

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

Ve Zlíně

.....

Podpis studenta

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 10 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 1 BIODEGRADACE | 12 |
| 1.1 PRŮBĚH BIODEGRADACE | 12 |
| 1.2 PODMÍNKY BIODEGRADACE..... | 12 |
| 1.3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIODEGRADACI..... | 13 |
| 2 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY | 14 |
| 2.1 PLA | 14 |
| 2.1.1 Vlastnosti..... | 14 |
| 2.1.2 Výroba..... | 15 |
| 2.1.3 Použití | 15 |
| 2.1.4 Biodegradabilita | 16 |
| 3 NANOKOMPOSITY | 17 |
| 3.1 JÍLOVÁ NANOPLNIVA | 17 |
| 3.1.1 Typy jílových nanokompozitů | 19 |
| 3.1.2 Modifikace jílu | 19 |
| 3.1.3 Výroba jílových nanokompozitů..... | 20 |
| 3.1.4 Vlastnosti jílových nanokompozitů..... | 21 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 22 |
| 4 CHEMIKÁLIE, ROZTOKY A VYBAVENÍ | 23 |
| 4.1 MINERÁLNÍ MÉDIUM | 23 |
| 4.2 ROZTOK STOPOVÝCH PRVKŮ | 23 |
| 4.3 POUŽITÉ VYBAVENÍ..... | 24 |
| 5 CHARAKTERISTIKA TESTOVANÉHO MATERIÁLU A SUBSTRÁTU | 25 |
| 5.1 REFERENČNÍ MATERIÁL..... | 25 |
| 5.2 TESTOVANÝ MATERIÁL | 25 |
| 5.3 SUBSTRÁT | 26 |
| 6 AEROBNÍ DEGRADACE PLA PLNĚNÉHO NANOPLNIVY V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU | 27 |
| 6.1 BIOREAKTOR | 27 |
| 6.2 PŘÍPRAVA JEDNOTLIVÝCH BIOREAKTORŮ..... | 27 |
| 6.3 MĚŘENÍ CO ₂ A O ₂ POMOCÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE | 28 |
| 6.4 PRŮBĚH MĚŘENÍ..... | 29 |
| 6.4.1 Zpracování naměřených dat | 30 |
| 7 VÝSLEDKY A DISKUSE | 32 |
| 7.1 VYHODNOCENÍ BIODEGRADACE VZORKŮ FÓLIÍ | 32 |
| 7.2 MIKROSKOPIE FÓLIÍ..... | 35 |
| ZÁVĚR | 37 |
| SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY | 39 |
| SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK | 42 |
| SEZNAM OBRÁZKŮ | 43 |

| | |
|----------------------------|-----------|
| SEZNAM TABULEK..... | 44 |
| SEZNAM PŘÍLOH..... | 45 |

ÚVOD

Díky prudkému rozvoji a výrobě plastikářských výrobků během 20. století začaly plasty postupně nahrazovat tradiční materiály, jako jsou kovy, keramika nebo dřevo. Oproti konvenčním materiálům plasty poskytují řadu výhod, jako je snadná zpracovatelnost, houževnatost, nízká cena ve srovnání s užitnými vlastnostmi nebo nízká hustota. V současnosti je v podstatě ukončen vývoj nových druhů polymerů a výzkum se zaměřuje na modifikace polymerních materiálů k novým aplikacím.

V současné době je velká pozornost věnována nanokompozitním materiálům založeným na vrstevnatých silikátech z důvodu jejich velkého povrchu, kdy ke zlepšení daných vlastností stačí malé množství nanoplňiva. Zlepšují například mechanické vlastnosti, odolnost vůči teplotě nebo bariérové vlastnosti. Předností vrstevnatých silikátů je také široká oblast jejich uplatnění.

Rapidní vzrůst spotřeby plastových výrobků má však i své nevýhody. Jednou z nevýhod jsou problémy spojené s jejich likvidací. Důvodem je jejich vysoká odolnost vůči okolnímu prostředí. Díky rostoucím problémům s plastovým odpadem roste zájem o biodegradabilní polymery, které lze rozložit vlivem působení mikroorganismů. Pozornost vzbuzují hlavně ty biodegradabilní polymery, které lze připravit z obnovitelných zdrojů. Nejvýznamnější z těchto polymerů je kyselina polyléčná, která díky svým vlastnostem může nahrazovat konvenční plasty a lze ji zpracovávat běžnými technologiemi pro termoplasty.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 BIODEGRADACE

Biodegradace je typ degradace, při níž dochází k rozkladu polymerů enzymatickým působením živých organismů. Polymery jsou tak substráty pro heterotrofní organismy. Biodegradace provádějí zejména mikroorganismy vzhledem k jejich bohatšímu metabolismu ve srovnání s vyššími organismy. U biodegradací se využívají zejména plísně a bakterie. Účinnost biodegradace je závislá na typu bakterií, popř. plísní a typu rozkládaného materiálu. [1, 2]

Jedním ze způsobů biodegradace je kompostování, což je řízený rozklad organických materiálů působením mikroorganismů na humus neboli kompost. Kompostování je považováno za nejvhodnější způsob biologického zpracování odpadních polymerních materiálů. [1]

1.1 Průběh biodegradace

Biodegradace je většinou iniciována abiotickou degradací, kdy je plast vystaven světelnému záření, vlhkosti, chladu nebo chemikáliím. Tak dojde k narušení povrchu a mikroorganismy tak mohou proniknout dovnitř materiálu a snáze začít materiál rozkládat.

Dalším krokem je depolymerizace, při které dochází ke snížení molekulové hmotnosti polymeru, aby jednotlivé molekuly byly schopné projít semipermeabilní membránou. Využívají se k tomu extracelulární enzymy. Vzniklé fragmenty polymeru slouží mikroorganismům jako živiny.

Posledním krokem je mineralizace - přeměna organických látek mikroorganismy na jednoduché látky, jako je CH_4 , O_2 , N_2 , CO_2 , H_2S nebo H_2O . Při aerobní biodegradaci vzniká ze substrátového uhlíku CO_2 , u anaerobní biodegradaci vzniká CH_4 a CO_2 . [2, 3, 4]

1.2 Podmínky biodegradace

Biodegradace je ovlivněna hlavně obsahem živin, dostupností kyslíku, vlhkostí, teplotou prostředí a pH.

Živiny - Heterotrofní organismy potřebují pro svůj růst dostatek uhlíku a akceptory elektronů k dýchání. Pro aerobní mikroorganismy je akceptorem elektronů kyslík, pro anaerobní oxid uhličitý, nitrát nebo železité ionty. Pro růst mikroorganismů je důležitý přísávek dusíku a fosforu. Nedostatek těchto látek brání růstu mikroorganismů, čímž dochází ke snížení rychlosti biodegradace. Optimální hodnota poměru C/N je přibližně 20-40 a během kompostování se v důsledku vzniku oxidu uhličitého a denitrifikaci snižuje. [3, 4]

Dostupnost kyslíku - aerobní biodegradace probíhá mnohem rychleji než biodegradace anaerobní. Nedostatek kyslíku vede k růstu anaerobních mikroorganismů. Nevýhodou anaerobní biodegradace je dlouhá doba aklimatizace mikroorganismů k rozkladu daného materiálu.

Vlhkost - je nezbytná pro proces rozkladu, protože většina rozkladu probíhá na povrchu ve formě kapalného filmu. [4]

Teplota prostředí – Mikroorganismy jsou zcela závislé na teplotě okolí. Při teplotách vyšších než 60°C dochází ke snížení rychlosti rozkladu v důsledku snížení mikrobiální rozmanitosti. Teplo také vzniká důsledkem metabolické aktivity. Při snížení aktivity mikroorganismů teplota klesá a kompost přechází do mezofilní fáze.

pH - ovlivňuje rozpustnost látek. Většina biodegradací probíhá při neutrálním nebo slabě zásaditém pH. Mikroorganismy jsou schopny pH prostředí měnit. Jestliže se degradace účastní více druhů organismů, reakce probíhá v širokém rozmezí pH. Houby, které obvykle degradují pomaleji, upřednostňují kyselé podmínky. Závisí hlavně na množství přítomného kyslíku a na vlhkosti kompostu. [3, 4]

1.3 Faktory ovlivňující biodegradaci

Biodegradabilita polymeru závisí nejen na molekulové hmotnosti, ale i na konformaci, větvení, krystalinit, hustotě polymerní sítě a typu funkčních skupin.

Molekulová hmotnost - čím vyšší má polymer molekulovou hmotnost, tím je rychlost biodegradace menší. Pokud je molární hmotnost plastu příliš vysoká, zůstává imunní mikrobiálnímu útoku. Plasty s vyšší molární hmotností mají také malou rozpustnost. Rozvětvené polymery také podléhají biodegradaci pomaleji, než lineární.

Krystalinita - hraje důležitou roli v degradačním procesu polymeru. Degradace amorfních částí probíhá rychleji - krystalické části jsou skládány do těsných uspořádání, čímž vzniknou krystalické domény, které omezují působení enzymů.

Aditiva - biocidní přísady zeslabují účinek mikroorganismů, naopak přísady jako jsou změkčovadla účinek zesilují. [4]

2 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY

V poslední době se věnuje díky problémům s plastovými odpady pozornost biodegradabilním polymerům. Problém je způsoben vzrůstající spotřebou plastových výrobků a jejich většinou vysokou odolností na klimatické vlivy. Biodegradabilní polymery jsou schopné se rozkládat prostřednictvím přírodních činitelů. U polymerů obsahujících heteroatom probíhá biodegradace snadněji.

Biodegradabilní polymery musí mít vhodné mechanické a užitkové vlastnosti a být schopné se rozkládat, aniž by jejich rozklad způsoboval negativní dopad na životní prostředí. Mohou být vyráběné z obnovitelných, nebo fosilních zdrojů. Z obnovitelných zdrojů se vyrábí např. polyhydroxybutyral (PHB), kyselina polymléčná (PLA) nebo termoplastický škrob. Z ropy se vyrábí polybutylen sukcinát (PBS), poly- ϵ -kaprolaktam (PCL), nebo aromaticko-alifatický kopolyester Ecoflex. [5, 6]

2.1 PLA

Kyselina polymléčná je alifatický termoplastický polyester, který se vyrábí z kyseliny mléčné. Proto bývá řazena mezi bioplasty. Je známa hlavně díky své biologické odbouratelnosti. Může být amorfni nebo semikrystalická.

Stejně jako kyselina mléčná, i PLA se může vyskytovat v D nebo L formě. L-PLA se ale využívá častěji, protože může být vyrobena z obnovitelných zdrojů a zvyšuje hodnotu tepelné odolnosti. [7, 9]

2.1.1 Vlastnosti

Teplota skelného přechodu PLA je 55°C. Teplota tání čisté PLLA je kolem 170°C a lze ji měnit různým poměrem D a L izomeru. Má velký modul pružnosti v tahu (přes 3,8 GPa), což je výhodné pro výrobu pevných tenkostěnných výrobků. Hustota je 1,2 - 1,3 g.cm⁻³ a je nižší než hustota PET. [7, 11]

Mezi jeho další vlastnosti patří nehořlavost, průhlednost a biokompatibilita - snášenlivost v lidském těle. Této vlastnosti se využívá v medicíně, kde se PLA používá na implantáty a samovstřebatelné stehy. Je odolná vůči UV záření a má nízké bariérové vlastnosti. [8]

Kyselina polymléčná má také velkou propustnost pro plyny, zejména pro vodní páru, má nízkou pružnost a je křehká - tyto a další její vlastnosti mohou být upraveny přidáním vhodného nanoplňiva. [7, 20]

2.1.2 Výroba

Jak již bylo řečeno, monomerem pro výrobu PLA je kyselina mléčná. Ta se získá fermentačním procesem ze škrobu (kukuřice, ječmene), nebo jiných sacharidů (řepa cukrovka).

Samotnou PLA lze získat buď kondenzací kyseliny mléčné nebo otevřením laktidového kruhu a následnou polymerací. [8, 11]

Výroba kondenzací kyseliny mléčné má nevýhodu, že při ní vzniká PLA o nízké molekulové hmotnosti. Proto musí reakce běžet při vysoké teplotě (až 200 °C) a musí být použit vhodný katalyzátor. Voda vzniklá v průběhu reakce se oddestilovává. Po ochlazení se PLA granuluje. [8, 12]

Další možností je polymerace laktidu. Laktid je cyklický ester, který vzniká zahříváním kyseliny mléčné. Polymerace probíhá většinou v tavenině a katalyzátorem jsou alkoholy. Mechanismus reakce je buď aniontový, nebo koordinační. [10]

Vyrobený PLA se zpracovává běžnými technologiemi používanými pro termoplasty, jako je vytlačování, vstřikování, lisování, nebo vyfukování. Jeho zpracovatelské vlastnosti jsou však horší, než je tomu u běžně používaných termoplastů.

2.1.3 Použití

PLA se nejvíce používá v zemědělském (mulčovací fólie) a potravinářském průmyslu (známé kompostovatelné tašky, sáčky, kelímky, nápojové lahve). U výrobků, kde je požadována tvarová stálost se nesmí používat nad teplotou vyšší než 41 - 45 °C, neboť nad touto teplotou může nastat deformace výrobku. Vstřikováním se z PLA vyrábí květináče, nebo přístroje. Uplatňuje se také jako vlákna v textilním průmyslu, nebo v medicíně (již zmíněné implantáty a samovstřebávací stehy). [7, 11]

2.1.4 Biodegradabilita

Biologický rozklad probíhá tak, že PLA nejdříve absorbuje vodu. Pak bakterie prostřednictvím extracelulárních enzymů hydrolyzují esterové vazby v řetězci polymeru. Tím dojde k poklesu molární hmotnosti a vzniklé produkty jsou solubilizovány ve vodě. Ty pak projdou buněčnou membránou do buněk mikroorganismů, kde jsou přeměněny na nízkoenergetické metabolity - CO₂, H₂O a další látky. [13, 20]

Na biodegradaci PLA se podílejí především termofilní druhy bakterií. Bylo sledováno, že při nízkých teplotách probíhá biodegradace jen velmi pomalu. Dle výzkumu například v aerobních podmínkách při teplotách 25 a 37 °C se za 210 dní uvolnilo jen 10 % teoretického množství uhlíku, kdežto při 60°C za 120 dní se uvolnilo 90 % uhlíku. [13]

3 NANOKOMPOSITY

Nanokompozity jsou heterogenní materiály složené ze dvou nebo více složek, z nichž alespoň jedna se v kompositu vyskytuje ve formě částic menších než 100 nm. Nanoplňiva jsou většinou anorganické látky a jelikož mají větší povrch než konvenční plniva, ke zlepšení daných vlastností vystačí menší množství, než u konvenčních plniv. Objemový zlomek nanoplňiva větší než 10% je neobvyklý. Ke zlepšení mechanických a jiných vlastností se dospěje interakcemi mezi plnivem a matricí, jako jsou Van der Waalsovy síly či vodíkové můstky. Nejdůležitější však je vytvoření fázového rozhraní mezi plnivem a matricí, které znehybní polymerní řetězec. Nanoplňiva zlepšují vlastnosti nanokompositu, jako je modul pevnosti, pružnosti, tvrdost, tepelná stabilita, větší odolnost proti hoření, zvýšení bariérových vlastností, v neposlední řadě také větší biodegradabilita a spousta dalších. Kompozitní materiály charakterizuje synergismus - jev, který dá výslednému kompositu lepší vlastnosti, než pouhé sečtení vlastností plniva a matrice. [16, 17]

Dle tvaru rozdělujeme nanoplňiva na:

- izometrická - kulatá, všechny 3 rozměry v nanometrech,
- vláknitá - tyčinkovitá, 2 rozměry v nanometrech a jeden větší,
- vrstevnaté - destičkovitá, mají pouze jeden rozměr v nanometrech. [16]

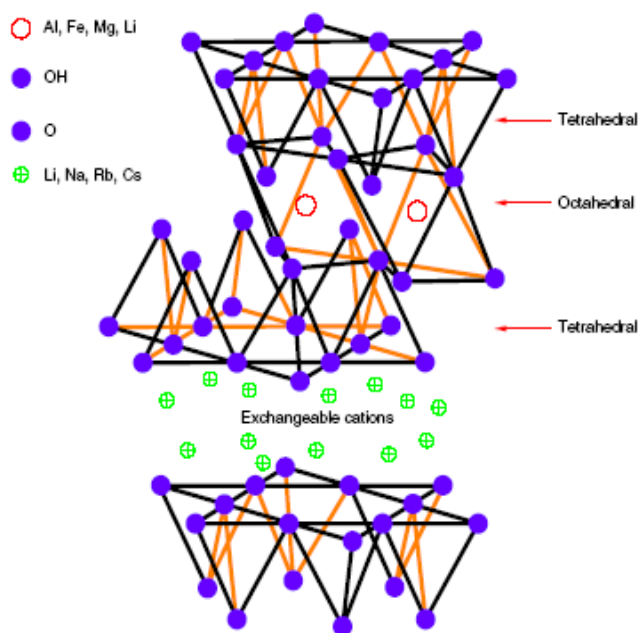
3.1 Jílová nanoplňiva

Mezi nejpoužívanější nanoplňiva do polymerních matric patří jíly. Jsou snadno dostupné a mají nízkou cenu a poskytují lepší vlastnosti ve srovnání s plnivem konvenčními. Jejich hlavní složkou jsou jílové minerály, které jim dávají jejich typické vlastnosti, jako je schopnost vázat vodu, tixotropie, výměna iontů, být po navázání přiměřeného obsahu vody plastické a být schopné se vytvrzovat při vypálení. Nejvýznamnějšími jílovými minerály jsou fylosilikáty - vrstevnaté silikáty. [14]

Vrstva fylosilikátu se skládá z rovinných sítí křemíkových tetraedrů a hliníkových oktaedrů v poměru buď 1:1, nebo 2:1. Zatímco ve struktuře 1:1 se opakují tetraedry a oktaedry, ve struktuře 2:1 je jeden oktaedr obklopen z každé strany jedním tetraedrem, jak je patrné z obrázku. Tloušťka jedné vrstvy se pohybuje okolo 1 nm a postranní rozměr může dosahovat až několika mikronů. Mezi jednotlivými vrstvami se nacházejí mezivrstvy. [14, 19]

Křemík v tetraedrech může být nahrazen ionty Al^{3+} nebo Fe^{3+} . Hliník v oktaedrech zase ionty Fe^{2+} nebo Mg^{2+} . Tato náhrada kovy s menším mocenstvím vytváří na vrstvě záporný náboj, který je kompenzován kladným nábojem v mezivrstvích. V mezivrstvích jsou přítomny vyměnitelné kationty Na^+ , Mg^{2+} , nebo Ca^{2+} a molekuly vody. Náhrada kationtů v mezivrstvích například za organické soli se využívá v řadě aplikací, například jako selektivní sorbenty organických látek, řízené uvolňování léčiv, zvýšení účinku pesticidů a zabránění jejich únikům do prostředí, nebo optoelektronice. [18, 19]

Jedním z nejpoužívanějších jílových nanoplňiv patří montmorillonit. Je to měkký jílový minerál patřící do skupiny smektitů. Struktura vrstev montmorillonitu je 2:1. Je obsažen v bentonitu. [17]

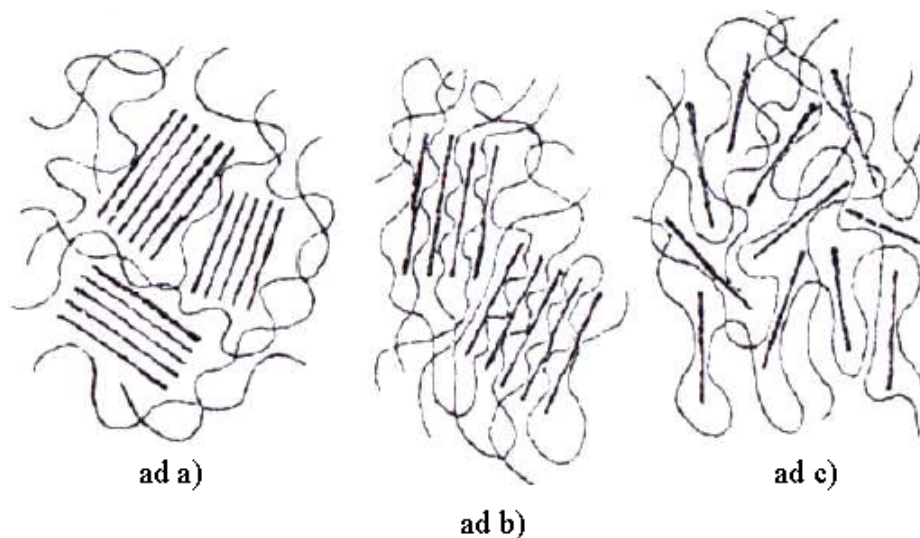


Obrázek 1. Struktura vrstev montmorillonitu [14]

3.1.1 Typy jílových nanokompozitů

Dle míry rozvrstvení jílových nanokompozitů rozeznáváme 3 druhy nanokompozitů, znázorněných na obrázku č. 2:

- konvenční kompozity - vrstvy nejsou odděleny. Tvoří klasický plněný materiál.
- Interkalované kompozity - jednotlivé vrstvy jsou od sebe oddáleny a polymerní molekuly jsou vsunuty mezi vrstvami.
- Exfoliované kompozity - úplné rozvrstvení. Jednotlivé vrstvy mají jakýkoliv směr. Poskytují nejlepší vlastnosti. [16]



Obrázek 2. Typy jílových nanokompozitů

3.1.2 Modifikace jílu

V polymerním nanokompozitu s jílovým minerálem jsou jíly interkalované polymerními řetězci. Interkalací se rozumí zabudování atomů nebo molekul do mezivrstev. Interkalace může dospět až do takové úrovně, že jsou jednotlivé vrstvy od sebe natolik vzdálené a rozorientované, že zanikne vrstevnatá struktura a dojde k exfoliaci. Aby po smíchání jílu s polymerem měl výsledný nanokompozit patřičné vlastnosti a jíl místo sedimentace (která by byla typická vzhledem k jeho vlastnostem v porovnání s většinou polymerů) interkaloval, je třeba, aby interakce polymer-jíl byly větší, než interakce jíl-jíl. Z toho důvodu se musí hydrofilní jíl před smíchání s hydrofobním polymerem upravovat. [17]

Jedním ze způsobů úpravy jílových minerálů před jejich použitím jako nanoplňiv je jejich modifikace pomocí organických látek - organofilizace. Provádí se pro hydrofobizaci povrchových vrstev silikátu a zvětšením jejich mezivrstevní vzdálenosti. [18]

Nejčastěji probíhá ve vodní suspenzi, kde dochází k výměně převážně sodných kationtů za kationty organické. Používají se primární, sekundární či kvarterní amoniové soli, alkylfosfoniové kationty nebo aminokyseliny. Nabobtnáváním vody a interkalací těchto organických kationtů dochází k oddalování vrstev. Čím větší je organický kationt, tím se vrstvy mezi sebou více oddálí a zároveň klesne jejich elektrostatická přitažlivost. Rovněž se sníží povrchová energie vrstev a vytvoří se funkční skupiny pro navázání polymeru a tím se sníží volná exfoliační energie, která umožní interkalaci polymeru. Po modifikaci se vrstevnaté silikáty musí vypírat horkou vodou a etanolem, protože při jejich přípravě vzniká vedlejší produkt. OMLS s použitím alkylamoniových solí vzhledem k jejich nízké toxicitě bývají nevhodná ve výrobcích, které se dostávají do kontaktu s potravinami. Kvarterních amoniových solí jako modifikátorů se využívá pro jejich bakteriocidní účinky. [16, 18]

Dalším typem modifikace vrstevnatých silikátů, se kterými jsem pracoval v této práci, je sycení jílu příslušným anorganickým kationtem, za účelem co nejvyššího zvýšení jeho obsahu, například kationtem Na^+ . Využívá se zde toho, že přítomné kationty mají vliv na vlastnosti výsledného nanokompozitu. [14, 17]

3.1.3 Výroba jílových nanokompozitů

Jedním ze způsobů výroby jílových nanokompozitů je interkalace v roztoku polymeru. Nejdříve se připraví suspenze jílu v roztoku, kde je jíl nabobtnáván. Tato suspenze se pak smíchá s roztokem polymeru. Po smíchání polymerní řetězce vytlačí z mezivrstev jílu rozpouštědlo a interkalují.

Dalším způsobem je interkalace in situ, kdy je jíl nabobtnáván roztokem polymeru a polymerní řetězec vznikne mezi vrstvami. Polymerace může být zahájena zvýšením teploty, UV zářením nebo vhodným iniciátorem. Tato metoda je časově náročnější. [15]

Posledním způsobem je interkalace v tavenině, kdy se organicky upravený jíl smíchá s taveninou polymeru. Je ekonomicky i ekologicky nejvýhodnější (nejsou třeba rozpouštědla) a tento způsob je kompatibilní s dalším zpracováním nanokompozitů. Po smíchání organicky modifikovaného jílu s taveninou polymeru následuje míchání - kompondace.

Provádí se z toho důvodu, aby se nanoplňivo co nejlépe smíchalo s polymerem a lépe exfoliovalo. [15, 17]

3.1.4 Vlastnosti jílových nanokompozitů

Nanoplňiva zajišťují zlepšení mechanických vlastností, jako je modul pružnosti nebo pevnosti v tahu. Také zajišťují zvýšení tvarové stálosti, plynotěsnost, snížení hořlavosti a zlepšení biodegradability. [15]

Mezi nejsledovanějšími mechanickými vlastnostmi patří modul pružnosti, který nanoplňiva zlepšují díky interakcemi mezi plnivem a maticí pomocí vodíkových vazeb. Zlepšení modulu závisí na obsahu nanoplňiva v polymeru. [15]

Mezi dalšími vlastnostmi nanokompozitů je nízká hořlavost, způsobená tvorbou nespalitelného zbytku při hoření. Efektivnější jsou exfoliované nanokompozity, než interkalované. Snížení hořlavosti způsobuje i přítomný hydroxid hlinitý, který se používá jako retardér hoření. [15]

Velkou výhodou pro různé aplikace je i nízká propustnost plynů, způsobená vznikem složitých bludišť, kterými plyn musí projít - zvýší se difuzní dráha kolem vrstev jílu. Tím se snižuje i koeficient teplotní roztažnosti. [15, 17]

Další významnou vlastností je zvýšení biodegradability - u biodegradace plní jílové nanoplňivo katalytickou úlohu. U PLA nanojíly přispívají k biologickému rozkladu tak, že po absorbování vody z kompostu hydroxilové skupiny nanojílu iniciují hydrolyzu PLA. [20]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CHEMIKÁLIE, ROZTOKY A VYBAVENÍ

4.1 Minerální médium

Bylo připraveno 200 ml minerálního média, které bylo poté přidáváno do jednotlivých bioreaktorů. Slouží jako výživa pro bakterie a pro zvlhčení prostředí. Pro přípravu 200 ml minerálního média byly pipetovány následující objemy roztoků:

| | |
|---|--------|
| Roztok KH_2PO_4 | 8 ml |
| Roztok $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ | 32 ml |
| $\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | 0,4 ml |
| NH_4Cl (c= 30 g/l) | 2 ml |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 2 ml |
| NaCl (c = 50 g/l) | 2 ml |
| $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (c = 10 g/l) | 2 ml |
| Roztok stopových prvků | 0,2 ml |

Vzniklý roztok byl doplněn destilovanou vodou a sterilizován 30 minut v autoklávu při teplotě 125°C.

4.2 Roztok stopových prvků

Bylo připraveno 1000 ml roztoku stopových prvků. Pro jeho přípravu bylo použito:

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

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,040 g

Všechny navážky byly smíchány s vodou, doplněny na příslušný objem a promíchány.

4.3 Použité vybavení

Analytické váhy Kern 770

Laboratorní váhy Kern EW 1500-2M

Elektronový mikroskop SEM, Vega-II Tescan

Laboratorní autokláv LAM-3-20-MCS

Plynový chromatograf Agilent 7890 A

Plynotěsná dávkovací stříkačka Hamilton o objemu 100 μl

Mikropipeta

další běžná laboratorní skla

5 CHARAKTERISTIKA TESTOVANÉHO MATERIÁLU A SUBSTRÁTU

5.1 Referenční materiál

Jako referenční materiál byla použita čistá PLA 2003D vyrobená firmou NatureWorks.

5.2 Testovaný materiál

Testovaným materiálem byly vzorky PLA plněné 3 typy nanoplňiv. Bylo testováno celkem 9 vzorků.

Prvním typem byla organicky modifikovaná nanoplňiva s obchodním názvem Cloisite. Patřila mezi ně nanoplňiva s označením 10A, 20A a 30B. Organofilizačním činidlem jsou kvarterní amoniové soli. Vyrábí je firma Southern Clay Product, Inc. Tyto nanoplňiva zvyšují modul v tahu, barierové vlastnosti a nehořlavost. Firma Southern Clay Product, Inc. vyrábí také plňiva s názvem Garamite.

Dalším typem byla nanoplňiva značená jako Nanofil. Zlepšují mechanické, termické a barierové vlastnosti. Patřila mezi ně nanoplňiva s označením Nanofil 3010 a Nanofil 116. Tento typ nanoplňiv vyrábí firma Süd-Chemie.

Posledním, třetím typem byl přírodní montmorillonit sycený kationty Na^+ , který byl obsažen v polymeru o objemovém zlomku 1%, 3% a 5%. Vyrábí je firma Southern Clay Product Inc. [14, 21]

Vzorky byly dodány univerzitou z Leobenu. Byly testovány ve formě folie vyrobené vyfukováním, o tloušťce cca 30 μm .

Tabulka 1. Vlastnosti nanoplňiv

| Název | Firma | Organický modifikátor | kationová výměnná kapacita (m _{eq} /100g) | tloušťka mezivrství (nm) | hustota (g/cm ³) |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------|--|--------------------------|------------------------------|
| Cloisite 10A | Southern Clay Product, Inc. | 2MBHT | 125 | 1,92 | 1,90 |
| Cloisite 20A | | 2M2HT | 95 | 2,42 | 1,77 |
| Cloisite 30B | | MT2etOT | 90 | 1,85 | 1,98 |
| Cloisite Na ⁺ | | - | 92 | 1,17 | 2,86 |
| Garamite 1958 | | 2M2HT | | 1,21 | 1,60 |
| Nanofil 3010 | Süd Chemie | 2MBS | | 1,84 | |
| Nanofil 116 | | - | 120 | | 2,86 |

2MBHT - dimetyl benzyl HT amonium chlorid

2M2HT - dimetyl di-(HT) amonium chlorid

MT2etOT - methyl bis-2-hydroxyethyl HT amonium chlorid

2MBS - dimetyl benzyl stearyl amonium chlorid

HT - hydrogenovaný tuk (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14)

5.3 Substrát

Jako substrát byl použit kompost, který byl totožný s kompostem používaným v práci Jaromíra Krumpolce [22].

6 AEROBNÍ DEGRADACE PLA PLNĚNÉHO NANOPLNIVY V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU

6.1 Bioreaktor

Jako bioreaktor byla použita biometrická skleněná láhev o objemu 580 ml. Každá lahev byla opatřena uzávěrem s otvorem se septem, který sloužil k odběru plynné fáze. Uzávěry byly sterilizovány pod UV v aseptickém laminárním boxu a lahve byly sterilizovány v autoklávu při teplotě 125°C po dobu 30 minut.

6.2 Příprava jednotlivých bioreaktorů

Do každé biometrické lahve bylo naváženo:

- 50 mg vzorkované PLA folie obsahující nanoplňniva
- 5 g kompostu
- 5 g perlitu
- 5 ml mineralizačního roztoku

Fólie byla nastříhána na proužky o straně cca 5 mm. Jednotlivé navážky fólie byly naváženy na analytických vahách s přesností na 0,0001 g. Kompost byl navážen na vahách s přesností na 0,01 g a perlit na vahách s přesností na 0,1 g. Bylo připraveno celkem 34 lahví, kde každý vzorek byl navážen 3x vedle sebe. Jedním ze vzorků bylo čisté PLA. 4 lahve, které byly připraveny stejným způsobem ale bez navážky vzorku, sloužily jako slepý pokus. Takto připravené lahve byly umístěny do termostatu vytemperovaného na teplotu 58°C, kde byly uchovány ve tmě celou dobu pokusu, mimo vlastního měření. Měřil se obsah vyprodukovaného CO₂ a spotřebovaného O₂ přibližně v jednotýdenních intervalech.

6.3 Měření CO₂ a O₂ pomocí plynové chromatografie

Analýza vzniklého CO₂ a spotřebovaného O₂ byla provedena pomocí plynové chromatografie na plynovém chromatografu Agilent 7890. Z takto získaných hodnot byl vyhodnocen stupeň biodegradace.

Chromatografie je analytická metoda založená na separaci jednotlivých složek vzorku díky jejich odlišné afinitě ke stacionární fázi. Vzorek se vnese do vyhřívané části - injektoru, ze které je unášen nosným plynem do kolony. Na začátku kolony se složky vzorku nejprve sorbují ke stacionární fázi a následně desorbují mobilní fází. Ta pak složky vzorku odnáší až na konec kolony. Rychlost, jakou je unášena každá složka vzorku kolonou je rozdílná a závisí na distribuční konstantě, která je dána poměrem rovnovážných koncentrací složky ve stacionární a mobilní fázi. Z kolony složky vzorku vstupují do detektoru.

Námi používaný chromatograf měl 2 náplňové kolony o délce 1,829 m, které byly zapojeny do série. Na první se dělí polární plyny (Porapack), na druhé pak plyny nepolární (molekulové síto). Po nástřiku vzorku byly zapnuté obě kolony. V čase 0,5 minut došlo k přepnutí ventilu na 1. kolonu, kde se stanovoval CO₂ a v čase 1,5 minut došlo k přepnutí na druhou kolonu na stanovení O₂. K přepínání obou kolon sloužil dusík přiváděný ve stlačené lahvi a jako mobilní fáze bylo použito helium. Parametry analýzy na GC chromatografu jsou popsány v níže uvedené tabulce. K detekci jednotlivých složek byl použit teplotně vodivostní detektor.

Vyhodnocení signálu bylo provedeno programem GC Chemstation metodou přímé kalibrace. Jako standard byl použit směsný plyn Linde Technoplyn.

Tabulka 2: Parametry GC Agilent 7890

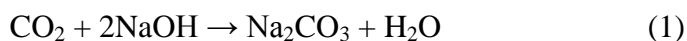
| Parametr | jednotka | Hodnota |
|----------------------|----------------------|---------|
| teplota injektoru | °C | 200 |
| teplota termostatu | °C | 60 |
| teplota detektoru | °C | 250 |
| Průtok nosného plynu | ml*min ⁻¹ | 53 |
| Přepínání ventilu | min | 0,5 |
| | | 1,5 |

6.4 Průběh měření

Všechna biodegradační měření v této práci měla stejný průběh. Biometrické lahve se vzorky se vytáhly z termostatu a nechaly se chladnout 20 minut na pokojovou teplotu. Poté byl pomocí plynotěsné injekční stříkačky Hamilton přes pryžové septum odebrán z lahve plyn o objemu 100 µl a vpraven do připraveného plynového chromatografu. Po ukončení analýzy se zaznamenávaly hodnoty naměřeného CO₂ a O₂. Z naměřených hodnot byla vypočtena pro každý vzorek denní spotřeba uhlíku a z ní hodnota biodegradace v procentech. Měření byla prováděna jednou za týden.

Po každém měření byly biometrické lahve provzdušňovány vzduchem, aby se z lahví odstranil vyprodukovaný CO₂. Ve vhaněném vzduchu nesměl být přítomen oxid uhličitý. Vzduch byl do lahví vhaněn pomocí hadiček napojených na čerpadlo. Pro zabránění přítomnosti atmosférického CO₂ byl vzduch nejprve probubláván lahví s 5M roztokem NaOH, kde probíhalo odstranění CO₂ pomocí rovnice /1/. Dále byl vzduch probubláván roztokem Ba(OH)₂ z důvodu možného vyčerpání NaOH. Provzdušňování každé lahve trvalo 20 minut.

Po provzdušení byla každá láhev pevně uzavřena víčkem opatřeným těsněním a dána zpět do tmy do termostatu vytemperovaného na 58°C.



6.4.1 Zpracování naměřených dat

Pro vyhodnocení biodegradace vzorků z naměřených hodnot byly použity následující vztahy:

denní produkce uhlíku

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

kde:

| | | |
|--------------|--|---|
| $m_{d(C)}$ | množství vyprodukovaného uhlíku ve formě CO ₂ za den | [mg] |
| M_c | molární hmotnost uhlíku | [g/mol] |
| p | tlak během provzdušňování | [kPa] |
| R | molární plynová konstanta | [J*K ⁻¹ *mol ⁻¹] |
| T | termodynamická teplota během provzdušňování | [K] |
| V_g | plynný objem biometrické lahve | [ml] |
| w_{CO_2} | množství CO ₂ v kalibračním plynu | [%] |
| $V_{st, vz}$ | dávkový objem standardu, respektive vzorku do plynného chromatografu | [μl] |
| $S_{st, vz}$ | signál detektoru u vzorku respektive standardu | [μV*s] |

kumulativní produkce uhlíku

Pokud by se lahve neprovzdušňovaly, je kumulativní produkce rovna produkci denní. V opačném případě platí pro kumulativní produkci vztah:

$$m_{kC} (2) = m_{kC} (1) + m_{dC} (2) \quad (3)$$

kde:

| | | |
|-------------|--|------|
| $m_{kC}(2)$ | kumulativní produkce uhlíku z aktuálního měření | [mg] |
| $m_{kC}(1)$ | kumulativní produkce uhlíku z předchozího měření | [mg] |
| $m_{dC}(2)$ | denní produkce uhlíku z aktuálního měření | [mg] |

Substrátová produkce uhlíku ve formě CO₂

Jde o rozdíl kumulativních produkcí systémů se vzorky a kumulativních produkcí se slepými pokusy. Jedná se tedy o výpočet produkce CO₂ připadajícího na vlastní biodegradaci.

$$m_{sC} = m_{kC(Vz)} - m_{kC(sl)} \quad (4)$$

kde:

| | | |
|--------------|--|------|
| m_{sC} | substrátová produkce uhlíku ve formě CO ₂ | [mg] |
| $m_{kC(Vz)}$ | kumulativní produkce uhlíku lahve se vzorkem | [mg] |
| $m_{kC(sl)}$ | kumulativní produkce uhlíku lahve bez vzorku | [mg] |

Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂

$$D_C = \frac{m_{sC}}{m_C * TC} \quad (5)$$

kde:

| | | |
|----------|--|------|
| D_C | procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO ₂ | [%] |
| m_{sC} | substrátová produkce uhlíku ve formě CO ₂ | [mg] |
| m_C | hmotnost testovaného materiálu | [mg] |
| TC | obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu | [%] |

7 VÝSLEDKY A DISKUSE

7.1 Vyhodnocení biodegradace vzorků fólií

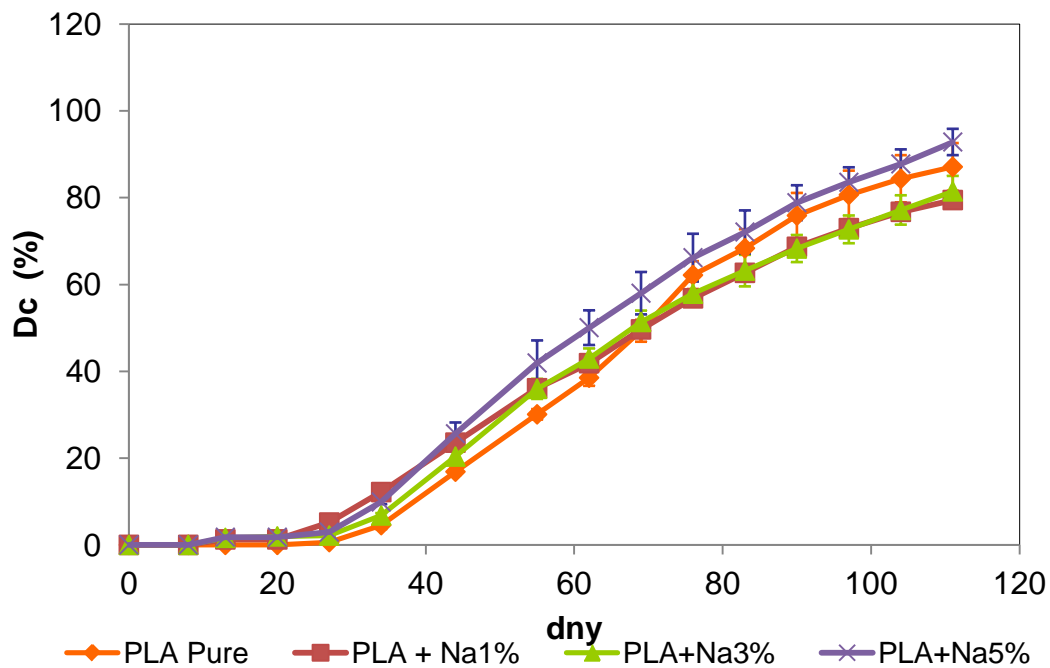
Na univerzitě v Leobenu byly připraveny vzorky PLA fólie obsahující různé druhy jílových nanopolniv a účelem této práce bylo porovnat biodegradabilitu těchto vzorků.

Pro každý vzorek byly připraveny 3 paralelní biometrické láhve. Do každé lahve bylo naváženo přibližně přesně 0,05 g vzorku fólie, 5 g kompostu, 5 g perlitu a odměřeno 5 ml mineralizačního roztoku. Vzorky se inkubovaly ve tmě při 58 °C v termostatu. Každý týden byla změřena produkce CO₂ pomocí plynové chromatografie.

Test běžel celkem 111 dnů. Jak je patrné z níže uvedených grafů, biodegradace vzorků PLA obsahující nanopolniva již od počátku probíhala rychleji než biodegradace čistého PLA a také konečná procentuální mineralizace na konci testu byla u většiny vzorků vyšší než mineralizace čistého PLA.

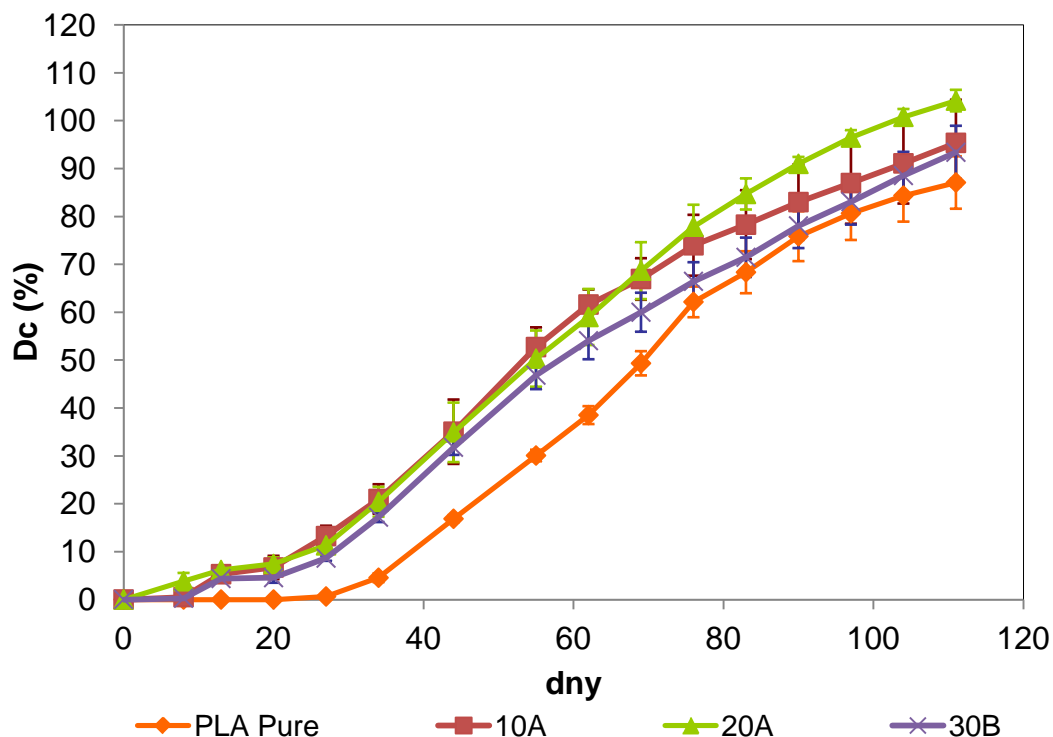
Výjimkou jsou vzorky PLA obsahující jíly sycené ionty Na⁺ o objemovém podílu 1 a 3 %, kde konečná mineralizace dosáhla menších hodnot, než je tomu u čistého PLA. Jak je patrné ze směrnice křivky z obrázku, na začátku pokusu ale biodegradace u všech vzorků s jílem syceným ionty Na⁺ probíhala rychleji. Největšího rozdílu biodegradace oproti čistému PLA došlo během 55 dne, kdy biodegradace u nanokompositu Na 1% a Na 3 % dosáhla shodně 35% a biodegradace nanokompositu Na 5 % byla 41 %. Čistá PLA v tomto dni dosáhla mineralizace ze 30 %.

Během 69. a 70. dne se však křivky nanokompositu Na 1 % a Na 3 % protnuly s křivkou čistého PLA. Biodegradace vzorku Na 1 % a čistého PLA byla v 69 dni shodně 49,6 % a biodegradace vzorku Na 3 % dosáhla 51,3 %. Biodegradace vzorku Na 5 % dále probíhala oproti čistému PLA rychleji. V dalších dnech mineralizace vzorků dále pokračovala, biodegradace vzorků Na 1 % a Na 3 % probíhala se zpožděním. Po 90. dni měření se biodegradace začínala ustalovat. Výsledná mineralizace na konci měření u vzorku Na 1 % byla 79 %, u vzorku Na 3 % byla 81 % a u vzorku Na 5 % dosáhla mineralizace 92 %. Čistá PLA byla zmineralizována na 87 %.



Obrázek 3. Mineralizace vzorků PLA s obsahem nanoplniv sycených Na^+ o příslušných objemových podílech.

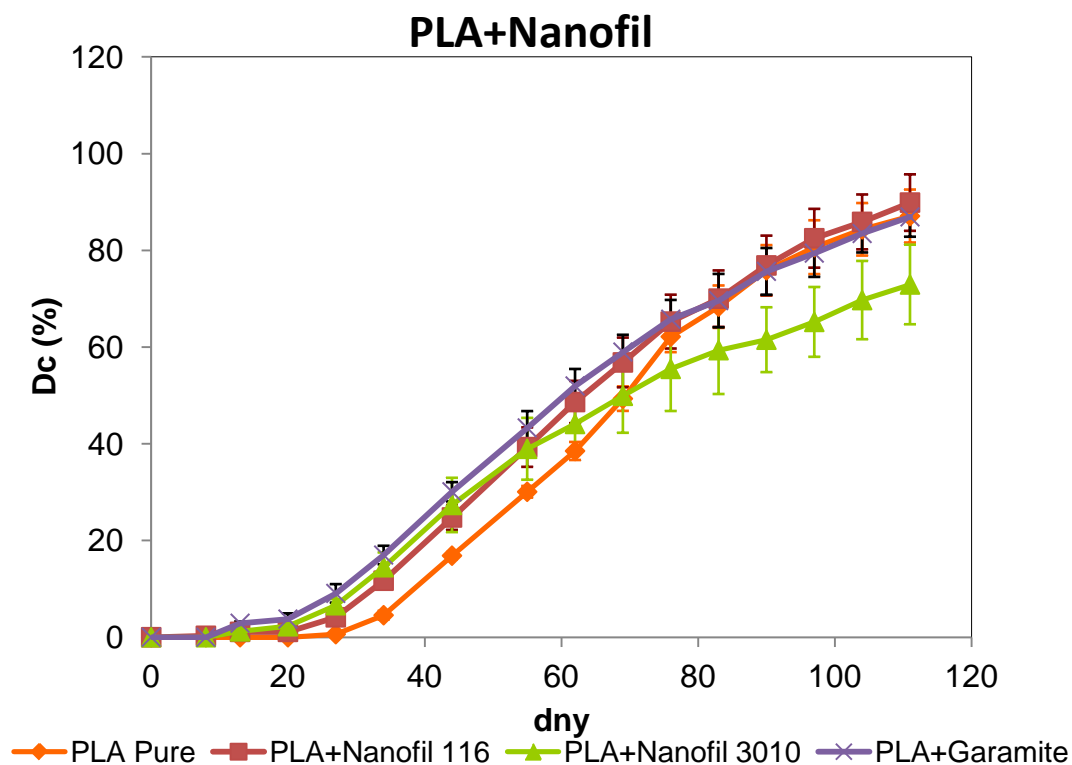
Nejrychleji ze začátku probíhala biodegradace u vzorků 10 A, 20A a 30B. U těchto vzorků také dosáhla biodegradace nejvyšších hodnot. Protože, stejně jak u předchozího typu vzorků, produkce CO_2 se v prvních 3 týdnech měření přibližně rovnala respirační aktivitě kompostu, procento mineralizace v tomto období bylo velmi malé a u žádného vzorku nepřekročilo 10 %. Po tomto období mineralizace probíhala nejrychleji z celého měření. V polovině měření, 55 dnů po začátku pokusu, dosahovala biodegradace u vzorku 10A 52%, u vzorku 20A 50 % a u vzorku 30B 46 %. V tomto období, jak je patrné z obrázku, také začala biodegradace více zpomalovat. Na konci měření u vzorku 10A byla biodegradace 95 %, u vzorku 20A byla 104 % a u vzorku 30 B byla 93 %.



Obrázek 4. Mineralizace vzorků PLA s nanoplňivy 10A, 20A a 30B

Vzorky Nanofil 116, Nonafil 3010 a Garamite rovněž všechny ze začátku podléhaly biodegradaci rychleji, než čisté PLA. Nejrychleji ze začátku biodegradoval vzorek Garamite. Následoval vzorek Nanofil 3010 a Nanofil 116. Mineralizace vzorku Nanofil 3010 však postupně zpomalovala.

V polovině měření, 55 dnů po zahájení pokusu, biodegradace vzorku Garamite činila 43 %, biodegradace Nanofil 116 a Nanofil 3010 byla 38 % a biodegradace čistého PLA byla 30 %. V dalších dnech začaly biodegradace vzorků oproti čistému PLA zpomalovat, nejvýrazněji však vzorek PLA 3010. Křivka tohoto vzorku během 69 dne protнула křivku PLA a vzorek dále biodegradoval pomaleji než čisté PLA až do konce měření. Mineralizace vzorku Garamite se od 90 dne měření až do konce pokusu přibližně rovnala mineralizaci čistého PLA. Křivka vzorku Nanofil 116 se během měření postupně přibližovala čistému PLA, avšak křivku čistého PLA nikdy neprotнула. Na konci měření biodegradace vzorku Nanofil 3010 byla 72 %, biodegradace vzorku Garamite a čistého PLA byla shodně 86% a biodegradace vzorku Nanofil 116 byla 89 %.

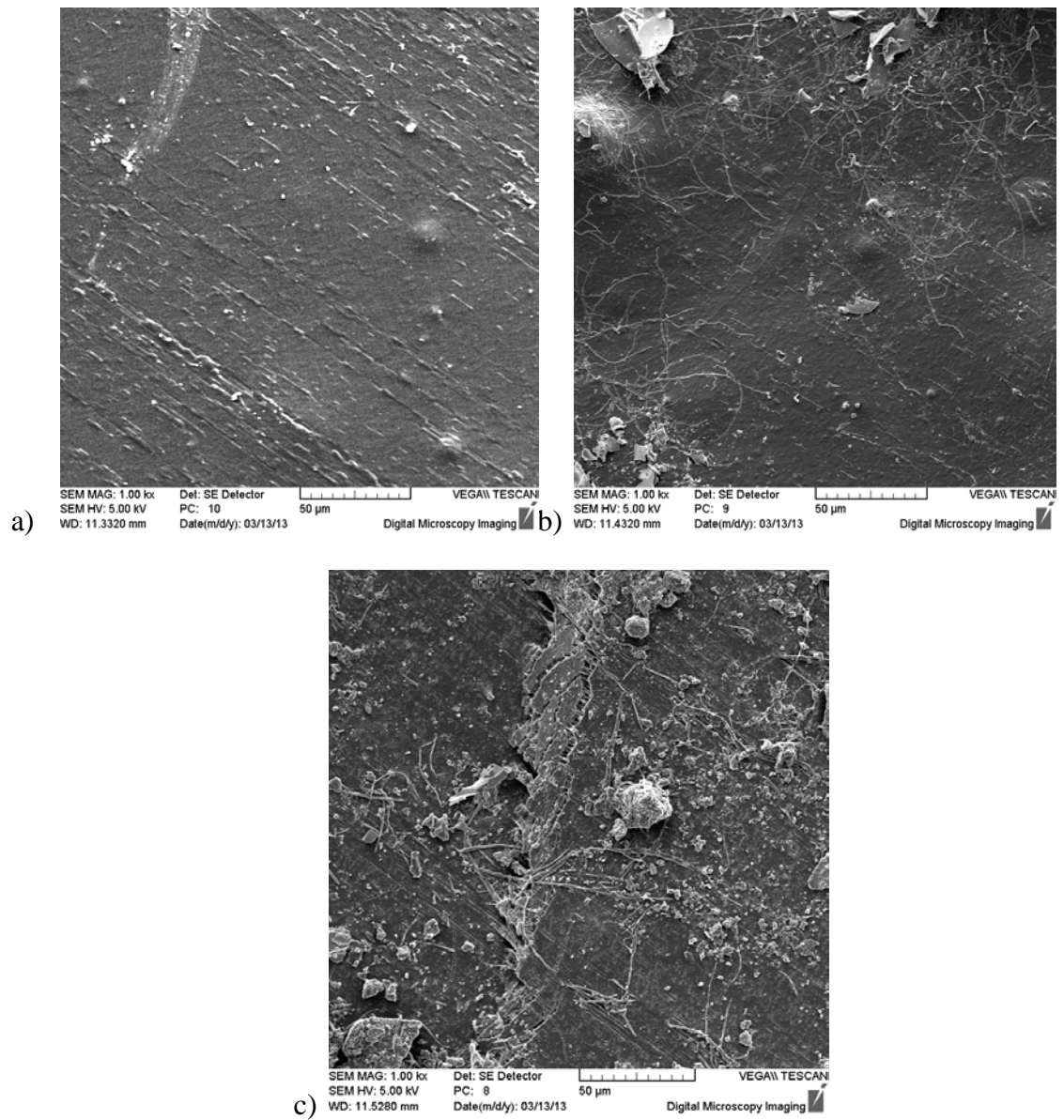


Obrázek 5. Mineralizace vzorku PLA s nanoplňivy Nanofil 116, Nanofil 3010 a Garamite

7.2 Mikroskopie fólií

Před začátkem biodegradace, 3. týden a 7. týden po zahájení pokusu byly odebírány vzorky fólií, které byly mikroskopovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu SEM VEGA-II, Tescan. Mikroskopie byla provedena pro urychlovací napětí elektronu 1kV při 1000 násobném zvětšení. Před vlastním zobrazením byly vzorky pokoveny vrstvou zlata a platiny.

Čím déle biodegradace probíhala, tím vzorek byl křehčí a snadněji se rozpadal. Na snímcích vzorků odebraných během biodegradace je vidět narušená struktura fólie a kolonie mikroorganismů rozkládajících fólii.



Obrázek 6. Elektronová mikroskopie vzorků fólií PLA + 30B zvětšení 1000x a) před zahájením pokusu b) během 3. týdne měření c) během 7. týdne měření

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo zhodnotit vliv jednotlivých nanoplňiv na biodegradabilitu polymléčné kyseliny. Vzorky s obsahem různých nanoplňiv byly připraveny na univerzitě v Leobenu a byly testovány ve formě fólií. Testy probíhaly ve tmě při teplotě 58°C. Biodegradace byla sledována měřením vznikajícího oxidu uhličitého na plynovém chromatografu v pravidelných jednotýdenních intervalech. Experiment běžel 111 dní a byly získány tyto výsledky:

Tabulka 3: Výsledky měření

| Název vzorku | doba inkubace [dny] | Mineralizace [%] | doba inkubace [dny] | Mineralizace [%] | doba inkubace [dny] | Mineralizace [%] |
|--------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|---------------------|------------------|
| Na 1% | 34 | 12 | 55 | 36 | 111 | 79 |
| Na 3% | 34 | 6 | 55 | 35 | 111 | 81 |
| Na 5% | 34 | 9 | 55 | 41 | 111 | 92 |
| 10 A | 34 | 20 | 55 | 52 | 111 | 95 |
| 20 A | 34 | 20 | 55 | 50 | 111 | 104 |
| 30 B | 34 | 17 | 55 | 47 | 111 | 93 |
| Nanofil 3010 | 34 | 14 | 55 | 39 | 111 | 72 |
| Garanite | 34 | 17 | 55 | 43 | 111 | 86 |
| Nanofil 116 | 34 | 11 | 55 | 39 | 111 | 89 |
| PLA | 34 | 4 | 55 | 30 | 111 | 87 |

Z výsledků je patrné, že nanoplňiva urychlují biodegradaci zvláště na začátku měření. Důvodem může být jejich katalytický účinek na tvorbu karboxylových aniontů, které biodegradaci podporují. Konečná mineralizace vzorků s nanoplňivou se v porovnání s čistým PLA o mnoho nelišila.

Nejvíce se osvědčily vzorky 10A, 20A a 30B, u kterých biodegradace na počátku měření probíhala nejrychleji a které také dosáhly nejvyšších hodnot mineralizace.

Biodegradace vzorků Cloisite Na⁺ a Nanofil dosáhla menších hodnot z důvodu menšího specifického povrchu mezi vzorkem a kompostem.

Měřením se nepodařil prokázat vliv povrchového napětí a úhlu smáčení vzorků na biodegradaci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Shah A. A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S.: Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. 2008 [cit.2012-05-08]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975008000141>
- [2] Gu, J.-D.: Microbiological deterioration and degradation of synthetic polymeric materials: recent research advances. *International Biodeterioration & Biodegradation*. [online]. 2003 [cit.2012-05-08]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0964830502001774>
- [3] SLEJŠKA, Antonín. Testování biodegradability. *ČASOPIS BIOM*. [online]. 1997 [cit.2012-05-08]. Dostupné z: http://stary.biom.cz/clen/as/biodegr_test.html#mul
- [4] ZICHOVÁ, Miroslava. Možnosti odbourávání syntetických makromolekulárních látek se zaměřením na biodegradace. Brno, 2008. Dostupné z: http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=7963. Bakalářská práce. VUT v Brně. Vedoucí práce Ing. Libor Babák Ph.D.
- [5] KOLYBABA, M. a L. G. TABIL. Biodegradable Polymers: Past, Present, and Future. *University of Saskatchewan: Department of Agricultural and Bioresource Engineering* [online]. 2003, roč. 2003, č. 7, s. 1-15 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: http://www.academia.edu/1644568/Biodegradable_polymers_past_present_and_future
- [6] HONZÍK, Roman: Plasty se zkrácenou životností a způsoby jejich degradace. *Biom.cz* [online]. 2004-08-18 [cit. 2012-05-05]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/plasty-se-zkracenou-zivotnosti-a-zpusoby-jejich-degradace>>. ISSN: 1801-2655.
- [7] GUPTA, A. P. a Vilam KUMAR. New emerging trends in synthetic biodegradable polymers – Polylactide: A critique. *European Polymer Journal* [online]. 2007, roč. 43, č. 10, s. 4053-4074 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707003850>

- [8] KUCHARCZYK, P., *Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu*. UTB ve Zlíně, fakulta technologická, diplomová práce 2008.
- [9] ANDO, Yohei a Harumi SATO. Isothermal melt crystallization behavior of neat poly(l-lactide) (PLLA) and PLLA/organically modified layered silicate (OMLS) nanocomposite studied by two-dimensional (2D) correlation spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* [online]. 2012, roč. 60, s. 158-162 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924203112000446>
- [10] *Poly lactide (PLA) - a new way of production*. - Free Online Library. [online]. [cit. 2012-01-08]. Dostupné z [http://www.thefreelibrary.com/Poly+lactide+\(PLA\)+-+a+new+way+of+production.-a055683836](http://www.thefreelibrary.com/Poly+lactide+(PLA)+-+a+new+way+of+production.-a055683836)
- [11] EnviWeb.cz - odpady : Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice [online]. 2004 [cit. 2013-04-30]. Dostupný z: http://www.enviweb.cz/?env=odpady_archiv_eiigc/Biologicky_odbourateln_e_obaly_z_kukurice.html
- [12] TUOMINEN, Jukka. CHAIN LINKED LACTIC ACID POLYMERS: POLYMERIZATION AND BIODEGRADATION STUDIES. *Helsinki University of Technology* [online]. 2002 [cit. 2012-04-30]. Dostupný z: <http://lib.tkk.fi/Diss/2003/isbn951226403X/isbn951226403X.pdf>
- [13] ITAVAARA, Merja, Sari KARJOMAA a Johan SELIN. Biodegradation of polylactide in aerobic and anaerobic thermophilic conditions. *Chemosphere* [online]. 2002, roč. 46, s. 879-885 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653501001631>
- [14] PAVLIDOU, S. a C.D. PAPASPYRIDES. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* [online]. 2008, roč. 33, 1119–1198 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670008000701>
- [15] RAY, S.S. a Masami OKAMOTO. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*

- [online]. 2003, roč. 28, č. 11, 1539–1641 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670003000790>
- [16] OLAD, Ali. Polymer/Clay Nanocomposites. University of Tabriz [online]. 2008, s. 113-138 [cit. 2012-05-09]. Dostupné z: http://cdn.intechopen.com/pdfs/14377/InTechPolymer_clay_nanocomposites.pdf
- [17] SMETANOVÁ, E., *Vliv koncentrace plniva na vlastnosti PVC/jíl nanokompozitů*. UTB ve Zlíně, fakulta technologická, diplomová práce 2006.
- [18] PUFFR, Rudolf a Jiří BROŽEK. NANOKOMPOZITY POLYAMIDŮ S VRSTEVNATÝMI SILIKÁTY. *Chemické listy* [online]. 2010, roč. 104, s. 138-146 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_03_138-146.pdf
- [19] PLACHÁ, Daniela. VÝZNAM JÍLŮ A JÍLOVÝCH MINERÁLŮ V NANOTECHNOLOGIÍCH. *Chemické listy* [online]. 2010, roč. 104, s. 582-583 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_06_582-584.pdf
- [20] RAY, S.S, Kazunobu YAMADA a Masami OKAMOTO. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* [online]. 2003, roč. 44, č. 3, 857–866 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102008182>
- [21] GAREA, Sorina, Horia IOVU a Ancut-a BULEARCA. New organophilic agents of montmorillonite used as reinforcing agent in epoxy nanocomposites. *Polymer Testing* [online]. 2008, roč. 27, č. 1, 100–113 [cit. 2013-04-30]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941807001432>
- [22] KRUMPOLC, J., *Faktory ovlivňující biodegradabilitu vybraných polyesterů*. UTB ve Zlíně, fakulta technologická, diplomová práce 2012.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PLA Kyselina polymléčná

OMLS Organicky modifikovaný vrstevnatý silikát

MMT Montmorillonit

PET Polyethylentereftalát

GC Plynová chromatografie

HT Hydrogenovaný tuk

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|---|----|
| Obrázek 1. Struktura vrstev montmorillonitu | 18 |
| Obrázek 2. Typy jílových nanokompozitů | 19 |
| Obrázek 3. mineralizace vzorků PLA s obsahem nanoplniv sycených Na ⁺ | 33 |
| Obrázek 4. mineralizace vzorků PLA s nanoplnivy 10A, 20A a 30B | 34 |
| Obrázek 5. mineralizace vzorku PLA s nanoplnivy Nanofil 116, Nanofil 3010 a Garamite | 35 |
| Obrázek 6. elektronová mikroskopie vzorků fólií PLA + 30B zvětšení 800x a) před zahájením pokusu b) během 3. týdne měření c) během 7. týdne měření | 36 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1. Vlastnosti nanoplňiv | 26 |
| Tabulka 2: parametry GC Agilent 7890 | 29 |
| Tabulka 3: Výsledky měření | 37 |

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I.

