

## BIOPOLYMERY JAKO PLNIVA V PLASTECH

JAN KUPEC, KATEŘINA CHARVÁTOVÁ  
a MARTINA KŘESÁLKOVÁ

Ústav technologie životního prostředí a chemie, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, nám. TGM 275, 762 72 Zlín  
e-mail: kupec@ft.utb.cz

Došlo 15.3.02, přepracováno 12.8.02, přijato 20.10.02.

Klíčová slova: biopolymery, biologický rozklad, plasty, aerobní, anaerobní, blendy

### Obsah

1. Úvod
2. Aplikace biopolymerů jako plniv plastů
3. Využitelné biopolymery
  - 3.1. Polysacharidy
  - 3.2. Bílkoviny
  - 3.3. Ostatní
4. Závěr

### 1. Úvod

Naprostá většina syntetických polymerů (plastů) je přirozenou biologickou cestou nerozložitelná, nebo je v nejlepší případě rozložitelná za velmi dlouhou dobu, přesahující environmentální požadavky. Naopak biopolymery jsou díky své chemické struktuře biologicky snadno rozložitelné a po splnění své funkce se rozpadají na fragmenty, které se zařadí do látkového koloběhu. Biologickou rozložitelností biopolymerů i plastů se zabývá řada studií, jejichž výčet v tomto přehledu není vhodné uvádět; zásadní skutečnosti v tomto ohledu najdeme v pracích z posledních let<sup>1-4</sup>. Převážná část pouze zdůrazňuje nutnost zvýšení stupně biologického rozkladu, ale pouze zlomek z nich uvádí skutečně naměřené výsledky tohoto efektu. Více úsilí je věnováno především vlastnostem dielektrickým, mechanickým aj.

### 2. Aplikace biopolymerů jako plniv plastů

Pro většinu technických aplikací plastů je důležité, aby tyto materiály byly stabilní. V některých odvětvích (zemědělství, výroba obalů aj.) je však naopak žádoucí, aby plastové výrobky – po splnění své primární funkce – mohly být biologicky rozloženy. K tomuto cíli vede řada modifikací (změna struktury, kopolymerace, zavádění funkčních skupin), které jsou zásahem do chemické stavby daného polymeru a mohou částečně splnit alespoň minimální požadavek primárního biologického rozkladu. Další alternativou je mísení (plnění) plas-

tu s biologicky rozložitelným substrátem – biopolymerem. Těmito systémy (blendy) skládajícími se z biopolymeru a biologicky obtížně odbourávaného plastu se zabývá toto sdělení. Nejsou zde tedy citace prací popisujících biologický rozklad samotných biopolymerů, ať již v původním stavu nebo po jejich chemické modifikaci.

Je třeba zdůraznit, že skutečnosti uvedené v dalším textu se týkají prakticky vždy pouze biopolymerní složky diskutovaných směsí. Plastová část nepodléhá (až na výjimky) biologickému rozkladu; její destrukce tkví obvykle pouze ve ztrátě původních mechanických vlastností.

### 3. Využitelné biopolymery

Biopolymery přicházející v úvahu pro daný účel můžeme v zásadě rozdělit do následujících základních skupin (podle četnosti citací):

- polysacharidy,
- bílkoviny,
- ostatní.

Lze říci, že v uvedeném pořadí klesá jejich využití jako plniv v řadě dnes vyráběných plastů. V této souvislosti je nutno si uvědomit, že zakomponování plniva není schůdné cestou pouhého mechanického mísení, ale že je nutné tepelné zpracování, případně za zvýšeného mechanického namáhání či tlaku. Za těchto podmínek pak samozřejmě může docházet ke změnám ve struktuře složek blendu, což může vést ke snížení ochoty k biologickému rozkladu.

#### 3.1. Polysacharidy

V této skupině zaujímá jako plnivo zásadní místo škrob nejrozličnějšího rostlinného původu. Z počtu citací a rozsahu prací je zřejmé, že tento produkt je nejvíce používaným biopolymerem ve funkci degradabilního plniva v plastech. Důvodem jsou jednak ekonomické přednosti, dostupnost z řady zemědělských plodin (např. brambory, kukuřice) i možnost jeho úpravy před vlastní aplikací do plastu. Škála plastů modifikovaných tímto způsobem je velmi široká, a to znovu dokazuje rozmanitost a účelnost využití tohoto plniva. Rychlost biologického rozkladu škrobu je určena řadou jeho vlastností (velikost částic, teplota zpracování, vlhkost), dále obsahem pro-oxidantů, fotoakceleratorů či iniciátorů volných radikálů<sup>5</sup>; z tohoto hlediska není nemodifikovaný škrob ideálním plnivem. Také obsah vody v použitém škrobu je při mísení s plastem důležitý; vyšší vlhkost (nad 0,5 %) např. způsobuje potíže při zpracování<sup>5</sup> (vzduchové bubliny). Zásadní podmínkou úspěšné degradace jsou vhodné životní podmínky pro biomasu (aerobní či anaerobní), typ kultury (homogenní, heterogenní) a druh mikroorganismů.

Nejčastěji jsou škrobem plněny polyolefiny, zejména polyethylen (PE) o nízké hustotě (LDPE). Přehledy této problematiky – s přihlédnutím k systému škrob/PE – uvádějí i některé starší práce<sup>6,7</sup>.

Podstatnou úlohu při použití škrobu hraje velikost částic.

Menší částice se v plastu lépe dispergují a jsou přístupnější pro mikroorganismy. Ahameda<sup>8</sup> uvádí např. výsledky plnění LDPE škrobem z rostlin *Chenopodium quinoa* a *Amaranthus paniculatas*. Granule škrobu tohoto původu (menší než 1 µm) tvoří např. ve srovnání s kukuřičným škrobem v daném filmu lepší disperze, což vede k vyššímu sklonu k degradaci.

Důležitým fyzikálním zásahem je termické opracování škrobu před jeho aplikací<sup>9–11</sup>. Oxidace byla realizována při teplotách 70–130 °C ve vzdušné lázni či Brabenderově extrudéru. Škrob je touto cestou převáděn na modifikace vhodnější jako zdroj organického uhlíku pro mikroorganismy. Dalším zásahem do struktury škrobu je jeho předřazená částečná destrukce (na kratší fragmenty) pomocí enzymového štěpení. Byla využita zejména  $\alpha$ -amylasa<sup>10,12</sup> např. při teplotě 95 °C (cit.<sup>9</sup>). Menší molekulová hmotnost každého využitelného organického substrátu je příznivým faktorem pro jeho využití aerobní i anaerobní mikroflorou.

Rovněž UV záření (254 nm) je významným faktorem ovlivňujícím svým degradačním účinkem fragmentaci makromolekul škrobu a přispívá tak k lepší výchozí pozici pro degradaci mikroorganismy. Shaha a spol.<sup>9</sup> uvádějí, že již zmíněné faktory působí synergicky a ve svém důsledku (zvětšení povrchu a změny jeho morfologie, zvýšení koncentrace karbonylových či vinylových skupin v blendu) vedou ke zvýšenému stupni biologického rozkladu.

Významným zásahem do složení směsí je přidávek aditiv, zejména tzv. pro-oxidantů. Podrobné výsledky jsou např. uvedeny<sup>10</sup> pro sledování filmů škrob/PE s obsahem 5 hm.% kukuřičného škrobu za přítomnosti či absence pro-oxidativních aditiv. Urychlení rozkladu bylo dosahováno v pufrovaném roztoku  $\alpha$ -amylasy izolované z *Bacillus sp.* a oxidativní degradace inkubací filmů při 70 °C. Postup rozkladu byl podrobně sledován na základě fyzikálních a chemických změn (HPLC, IČ spektra aj.). Filmy bez pro-oxidativního aditiva se během tepelného zpracování neměnily; s aditivem po 20 dnech ztrácely mechanické vlastnosti. U směsí (10–50 hm.% škrobu) hydrolyzovaných zmíněným enzymem se zhoršovaly mechanické vlastnosti a rostl stupeň biologického rozkladu v závislosti na obsahu škrobu.

Další autoři<sup>13</sup> uvádějí příznivé výsledky degradace pro systém škrob/LDPE (3–8 hm.% plniva) získané pomocí IR spektroskopie, diferenční řádkovací kalorimetrie, chemiluminiscence a elektronové mikroskopie. Autoři u popsání směsi (s pro-oxidantem) sledovali rozložitelnost po dobu jednoho roku ve vodném prostředí po inokulaci bakteriemi či houbami (při různých teplotách). Pro-oxidanty podléhají autooxidaci přes hydroperoxydy<sup>11</sup>, které v synergické kombinaci s biologickým rozkladem škrobu případně iniciují autooxidaci matrice LDPE. Délka indukční periody závisí na tloušťce filmu a aktivitě mikrobiálního systému. Více než 48 % škrobu je odstraněno během prvního roku.

Naopak Krupp a Jewell<sup>14</sup> v případě dvou druhů PE filmů obsahujících škrob (D-Grad a Polar, výrobce Manchester Packaging Co., St. James, MO, příp. Polar Plastics Inc., North St. Paul, MN) nezískali lepší výsledky aerobního i anaerobního rozkladu ani s přidávkem pro-oxidantu a nebyla účinná ani disintegrace vzorků.

Podstatnou roli hraje samozřejmě i množství přidaného plniva. Byly připraveny směsi s širokou škálou koncentrací (do 67 hm.%); zde je nutno mít ovšem na paměti předchozí typ úpravy škrobu. Optimální hodnota (jak z hlediska rozkla-

du, tak vyhovujících mechanických vlastností) se uvádí kolem 30 hm.% (cit.<sup>15</sup>). Trznadel<sup>11</sup> popsal a potvrdil jeho lepší uplatnění po tepelné modifikaci. Při nižším obsahu byl škrob zabudován ve své původní struktuře; materiály s vyšším obsahem byly plněny plnivem tepelně destruovaným. Směsi s nízkým obsahem plniva podléhají rozkladu za přispívku autooxidantů tvořících peroxidy, které napomáhají štěpení polymerních řetězců škrobu. Polymery s vyšším obsahem modifikovaného škrobu (uspokojivých mechanických vlastností) podléhají mikrobiálnímu rozkladu a residua se dispergují do prostředí.

V Barenbergově monografii<sup>16</sup> byla věnována značná pozornost chování směsi škrob/LDPE za aerobních i anaerobních podmínek s inokulací půdními bakteriemi, říčními sedimenty i aktivovaným kalem. Při obsahu škrobu od 3 do 67 hm.% byl rozklad sledován úbytkem hmotnosti, FTIR spektroskopii či podle produkce CO<sub>2</sub>. Výsledky byly kolísavé a neprůkazné, příčinou byla pravděpodobně špatná přístupnost dispergovaných částic plniva pro mikroorganismy. Lze mít také výhrady např. ke kvantitativnímu stanovení rozkladu podle úbytku hmotnosti.

V již citované práci<sup>1</sup> je uváděna výroba a vlastnosti (včetně biologické rozložitelnosti) směsí škrobu s polyolefiny [(LDPE, PE o vysoké hustotě (HDPE), lineární PE u nízké hustotě (LLDPE), polypropylen (PP)]. Protože škrob je stabilní do teploty 265 °C, lze tyto směsi pro obalové materiály bez problémů připravovat při 170–230 °C různými zpracovatelskými postupy. Jejich obchodní název je Polyclean<sup>TM</sup>. Testování ochoty k biologickému rozkladu byla věnována značná pozornost i s ohledem na obsah dalších komponent (katalyzátory, antioxidanty) a molekulovou hmotnost.

Andrady v již uvedené monografii<sup>2</sup> také shrnuje využití škrobu jako plniva do PE, směsí obsahujících PE nebo kopolymerů ethylenu. Filmy s 6–60 hm.% ve většině případů nesplnily očekávání masivního biologického rozkladu. Např. u směsí chudších škrobem (do 10 %) se polymerem limituje dostupnost škrobových granulí pro mikrobiální flóru, a tím se omezuje rozklad plněného plastu.

Přehled výsledků výzkumu prováděného v United States Department of Agriculture v oblasti blendů některých plastů popsal Doane<sup>12</sup>. Zkoumal mechanismus biologického rozkladu plastů plněných škrobem v různých prostředích; šlo zejména o kombinace škrobu s PE a poly(ethylen-co-akrylovou) kyselinou (PEA). Některé bakterie degradují v těchto blendech více než 80 % škrobu (při jeho obsahu 40 hm.%) v kapalném mediu za 60 dní. Elektronovou mikroskopii bylo zjištěno, že amylolytické bakterie (*Arthrobacter sp.*) mohou ze směsi metabolizovat škrob za 56 dní. Práškový polymer tohoto typu byl hydrolyzován amylasami ze 40–60 % během několika dní. Při vyšších obsazích škrobu je rozklad vyhovující, ale fólie mají velmi špatné mechanické vlastnosti. Optimum je kolem 30 hm.%, kdy je škrobová složka přístupná bakteriím; PE je samozřejmě rezistentní.

V již uvedených citacích byly zmíněny některé údaje o biologickém rozkladu diskutovaných směsí škrob/PE; pro úplnost je vhodné některá fakta doplnit. Řada autorů se zabývala aerobními i anaerobními podmínkami<sup>14,16–18</sup> (s rozmanitými typy inokula) a uváděla nejhrůznější doby rozpadu (či jeho stupně) diskutovaných směsí. Např. při kompostování, kdy aerobní podmínky přecházejí postupně na anaerobní, byly zjištěny doby až do dvou let<sup>18</sup>. Byl např. korelován obsah škrobu s biochemickou spotřebou kyslíku (BSK) a procentem

degradace<sup>13</sup>; potvrdil se opět rozpad pouze biopolymerní složky. Inokulace houbami či bakteriemi<sup>13</sup> vede např. k odbourání asi 50 % škrobové složky za 1 rok. Intenzifikací podmínek kompostování<sup>17</sup> provzdušňováním v reaktoru při teplotách 60 a 100 °C se proces urychlí, ale i prodraží.

Málo četné jsou údaje o blendách škrobu s poly(methylakrylátem) (PMA); nicméně podrobné výsledky jsou v práci<sup>14</sup>, ve které byl studován aerobní a anaerobní biologický rozklad roubovaného kopolymeru obsahujícího tyto dvě složky i řady dalších směsí. Pro zmíněný systém je opět uveden závěr, že biologicky odbouratelná je pouze neplastová část směsi, a to i v případě desintegrace vzorků a přídavku pro-oxidativních aditiv.

Kromě již uvedených polyolefinů je škrob uváděn jako plnivo do dalších plastů; směsi s polystyrenem (PST) a polyvinylchloridem jsou popsány v přehledném článku Seppaly a spol.<sup>7</sup> bez konkrétnějších údajů o biologické rozložitelnosti těchto systémů. Směs škrobu s poly( $\epsilon$ -kaprolaktonem) (PKL) (cit.<sup>19</sup>) byla sledována z hlediska vlivu půdního prostředí. Autoři uvádějí, že optimálními podmínkami jsou neutrální pH, 60–100% vlhkost a 0,25% obsah polymeru v půdě; v případě vyššího zatížení půdy přidaným materiálem rostlo jeho zbytkové množství.

Plnění polyvinylalkoholu (PVA) a poly(*N*-methylolakrylamidu) (PMAA) škrobem<sup>20</sup> bylo patentováno již v sedmdesátých letech pro povrchovou úpravu papíru. Tento systém byl z hlediska biologické rozložitelnosti již více sledován<sup>21–23</sup>. Uvedené práce sice zdůrazňují výhody využití těchto blendů, ale opět málo konkrétně. Zajímavý je článek popisující chování spřádacích roztoků<sup>24</sup> na bázi PVA obsahujícího enzym proteasu C a další aditiva (alginát sodný); zde byla prokázána korelace mezi proteolytickou aktivitou připravených filmů a složením připravených roztoků.

Bezner<sup>25</sup> popisuje přípravu obalového materiálu z blendů škrobu (bramborového, kukuřičného a pšeničného v množstvích 20–47 hm.%) s PVA technologií extruze s glycerolem jako změkčovadlem. Rozklad připravených směsí byl sledován simulací přírodních podmínek (kompostování) pomocí světelného a elektronového řádkovacího mikroskopu. Obecný závěr byl, že procento mikroorganismů hydrolyzujících škrob (*Aspergillus spp.*, *Fusarium spp.*, *Penicillium spp.* a sterilních mycelií) v kompostu roste s obsahem škrobu. Zajímavý článek<sup>22</sup> uvádí výsledky biologické rozložitelnosti blendů na bázi termoplastického škrobu a PVA, anebo některých alifatických bakteriálních polyesterů. Tyto biopolymery nemají dobré mechanické vlastnosti a mohou být pro jejich zlepšení modifikovány jak syntetickými, tak přírodními polymery. Obsáhlé informace podává přednáška<sup>26</sup> zabývající se využitím škrobu ve směsích s různými polymery s důsledným přihlédnutím k jejich biologickému rozkladu v prostředí. Důležitou okolností je, že v těchto směsích byl použit škrob plastifikovaný (termoplastický). Pro směsi škrobu s poly(ethylen-co-vinylalkoholem) se uvádí po zpracování běžnými technologiemi (vstřikování, vyfukování) destrukce mikroorganismy v rozmezí 2–3 let. Uspokojivý biologický rozklad vykazují např. i směsi škrobu s alifatickými polyesterů či PKL; výrobky jsou dobře kompostovatelné. Totéž lze říci i o směsích termoplastického škrobu s PVA či polyalkylenglykoly (PAG). Pod značkou Mater-Bi firmy Novamont je produkována řada biologicky rozložitelných materiálů založených na kombinacích škrobu s různými syntetickými materiály. Jsou zařazeny do

různých tříd podle vlastností. Z hlediska biologické rozložitelnosti je materiál např. ve třídě Z biologicky rozložitelný a kompostovatelný, ve třídě A biologicky rozložitelný, ale nevhodný ke kompostování.

Do kategorie plniv na bázi polysacharidů lze zařadit mimo již obsáhleji diskutovaný škrob i méně obvyklé látky. Gartiser a spol.<sup>27</sup> uvádějí, že směsi různých polymerů se škrobem či deriváty celulozy vykazovaly biologický rozklad za anaerobních podmínek v rozsahu mezi 45 až 87 % i za 15 dnů; výsledky byly ovlivněny postupy použitými při jeho stanovení. Polští autoři<sup>28,29</sup> se podrobně zabývali plněním některých plastů (PP, PE, modifikované polyesterů) celulozou, alginátem sodným či chitosanem (5–21 hm.%) v lyofilizované formě; u směsí s různým zastoupením polymerních složek a aditiv sledovali zejména jejich rozložitelnost v půdě i vodě. Působení mikroorganismů bylo posuzováno ztrátou hmotnosti filmů, sorpční kapacitou vody a elektronovou mikroskopií. V některých případech docházelo ke ztrátám hmotnosti vyšším, než odpovídalo obsahu přírodních plniv; docházelo tedy i k rozkladu ostatních složek. Výsledky samozřejmě silně závisí na velikosti částic plniv a jejich distribuci v polymerním filmu. Filmy plněné celulozou se lépe rozkládaly v půdě, filmy plněné alginátem sodným zase ve vodné fázi.

### 3.2. Bílkoviny

Bílkoviny nejrůznějšího typu v kombinaci se syntetickými polymery tvoří další (již méně početnou) skupinu směsí, vyráběných s cílem zvýšit schopnost výrobku podléhat biologickému rozkladu. Lim a spol.<sup>30</sup> popisují přípravu směsí z pšeničného glutenu a alifatických polyesterů, které mimo dobré fyzikální a termické vlastnosti jsou i biologicky rozložitelné. Jako plastifikátorů v těchto blendách bylo využito některých nízkomolekulárních polyolů, které zvyšují technologickou zpracovatelnost glutenu.

Jiný autor<sup>31</sup> uvádí blendy složené ze sojové bílkoviny a polyfosfátů s cílem zvýšit afinitu k vodě.

Kenawy a spoluautoři<sup>32</sup> uvádějí přípravu a rozklad půdními bakteriemi u filmů složených z blendů odpadní želatiny a PVA. Fólie byly mj. i síťovány glutardialdehydem kvůli možnosti řízení rychlosti jejich rozkladu v půdě. Za stejných podmínek se PVA v intervalu 40 dnů téměř nerozkládala.

V poslední době se objevilo zajímavé využití bílkovinných hydrolyzátů (BH) připravených enzymovou cestou z chromem vyčinených usňových odpadů. Slovenští autoři<sup>33</sup> se zabývali přípravou folií ze směsí BH a PVA, které vykazovaly dobré vlastnosti z hlediska tepelné stability při jejich zpracování na fólie vyfukováním. Mechanické vlastnosti těchto folií byly srovnatelné s čistým PVA a za anaerobních podmínek poskytly nadějně výsledky i z hlediska biologické rozložitelnosti v půdě, jak prokázala indikace vývojem oxidu uhličitého. Další práce z téhož pracoviště<sup>34–36</sup> popisují podrobně výsledky zkoumání blendů BH/PVA ve formě vyfukovaných folií z hlediska biologického rozkladu na základě standardních testů (opět na stejném indikačním principu). Fólie tohoto typu byly také testovány třicetidenní inkubací s vyhnílym aktivovaným kalem za anaerobních podmínek<sup>37,38</sup>. Tyto vzorky podle obsahu BH mezi 11–24 hm.% vykazovaly 12–17% rozklad (vliv síťování během termického zpracování folií), zatímco příslušné mechanické směsi vykazovaly příbližně dvojnásobný efekt.

### 3.3. Ostatní

Jako příklad jiného plniva lze uvést lignin. Klason a Kubat<sup>39</sup> využili ligninu k plnění HDPE a PP spolu s dalšími aditivami pro zvýšení adheze mezi matricí a částicemi plniva. Stejně jako další autoři<sup>40,41</sup> si ale nekladli za cíl sledovat biologický rozklad; zaměřili se především na změny v mechanických vlastnostech výsledných směsí (kromě PE i PP) a nevěnovali se degradaci biologickým – spíše světelné a tepelné stabilitě.

## 4. Závěr

Výsledky prací citovaných v předloženém přehledu odrážejí snahu technologů o zvýšení biologického rozkladu některých plastů pomocí přísady biopolymerů. Je zřejmé, že až na výjimky dochází vlastně jen k určitému typu primárního rozkladu, na kterém se podílí pouze biopolymerová složka. Plastová matrice je však přitom někdy alespoň částečně mechanicky destruuována, a tím je splněn základní předpoklad pro další dlouhodobý rozpad v prostředí. Nejvíce využívaným biopolymerem je škrob nejružnějšího původu a stupně zpracování. Z plastů jsou plněny především polyolefiny nebo poly(vinylalkohol). V budoucnu je možno očekávat i uplatnění bílkovin (zejména odpadních a jejich hydrolyzátů). Jejich ekonomická nenáročnost (vedle stále naléhavější nutnosti přípravy plastů nezatažujících životní prostředí) bude rozhodujícím kritériem pro využití těchto blend zejména v obalové technice.

### Seznam symbolů

BH	bílkovinný hydrolyzát
BSK	biochemická spotřeba kyslíku
FTIR	Fourierova transformační infračervená spektroskopie
HDPE	polyethylen o vysoké hustotě
HPLC	vysokotlaká kapalinová chromatografie
IR	infračervená spektroskopie
LDPE	polyethylen o nízké hustotě
LLDPE	lineární polyethylen o nízké hustotě
PAG	polyalkylenglykoly
PE	polyethylen
PEA	poly(ethylen-co-akrylová) kyselina
PEVA	poly(ethylen-co-vinylalkohol)
PKL	poly( $\epsilon$ -kaprolakton)
PMA	poly(methyl-akrylát)
PMAA	poly( <i>N</i> -methylolakrylamid)
PP	polypropylen
PST	polystyren
PVA	poly(vinylalkohol)
PVC	poly(vinylchlorid)

*Tato práce byla vypracována v rámci výzkumných záměrů MSM 281100002 a MSM 265200014 za finanční podpory Fondu rozvoje MŠMT.*

### LITERATURA

1. Griffin G. L. J. (ed.): *Chemistry and Technology of Bio-*

- degradable Polymers*. Blackie Academic and Professional, London 1994.
2. Mark J. E. (ed.): *Physical Properties of Polymers Handbook*. AIP Press, Woodbury 1996.
3. Mohanty A. K., Misra M., Honrichsen G.: *Macromol. Mater. Eng.* 276, 1 (2000).
4. Wool R. P., v knize: *Degradable Materials, Perspectives, Issues and Opportunities* (Barenberg J., ed.), str. 511. CRC Press, Boca Raton 1990.
5. Armistead C. R., v knize: *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers Handbook* (Griffin G. L. J., ed.), str. 97. Blackie Academic and Professional, London 1994.
6. Griffin G. L. J.: *Degradability of Polymers and Plastic Conference, London, 27–28 November 1973*. Conf. Papers No. 15, str. 11.
7. Seppala J., Linko J., Sutti Y.: *Acta Polytech. Scand.-Chem.Tech. Metall. Ser.* 198, 1 (1991).
8. Ahamed T. N., Singhal R. S., Kulkarni P. R., Kalea D. D., Mohinder P.: *Carbohydr. Polym.* 31, 157 (1996).
9. Shaha P. B., Bandopadhyay S., Bellare J. R.: *Polym. Degrad. Stab.* 47, 165 (1995).
10. Sung W., Nikolov Ž. L.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 2332 (1992).
11. Trznadel M.: *Polimery (Warsaw)* 40, 485 (1995).
12. Doane W. M.: *Starch/Staerke* 44, 293 (1992).
13. Albertsson A. C., Barenstedt C., Karlsson S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 51, 1097 (1994).
14. Krupp L. R., Jewell W. J.: *Environ. Sci. Technol.* 26, 193 (1992).
15. Goheen S. M., Wool R. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 42, 2691 (1991).
16. Austin R.G., v knize: *Degradable Materials, Perspectives, Issues and Opportunities* (Barenberg J., ed.), str. 237. CRC Press, Boca Raton 1990.
17. Albertsson A. C., Barenstedt C., Karlsson S.: *Polym. Degrad. Stab.* 37, 163 (1992).
18. Johnson K. J., Pometto A. L., Nikolov Z. L.: *Appl. Environ. Microbiol.* 59, 1155 (1990).
19. Shin P. K., Jung E. J.: *J. Microbiol. Biotechnol.* 9, 784 (1999).
20. Ayukawa Y., Shinya S., Kakegawa T., Ito M.: US 3625746 (1971), (C 08 B 25/02).
21. Bastioli C., Bellotti V., Del Tredici G., Ponti R. (Novamont S.p.A.): US 5462981 (1995). (T091A 0849).
22. Bastioli C.: *Macromol. Symp.* 135, 193 (1998).
23. Chodák I.: *ICS-UNIDO Expert Group Meeting on Environmentally Degradable Polymers, Trieste, 14–16 April 1998*. Selected Papers, str. 111.
24. Yudanova T. N., Skokova I. F., Aleshina E. Y., Galbraigh L. S.: *Fibre Chem.* 32, 347 (2000).
25. Beczner J., Vásárhelyi-Perédi K., Fehér J., Keszler B.: *The Food Biopack Conference, Copenhagen, 27–29 August 2000*. Proceedings, Poster str. 117.
26. Degli-Innocenti F., Bastioli C.: *ICS-UNIDO Expert Group Meeting on Environmentally Degradable Polymers, Trieste, 14–16 April 1998*. Selected Papers, str. 35.
27. Gartner S., Wallrabenstein M., Stiene G.: *J. Environ. Polym. Degrad.* 6, 159 (1998).
28. Ratajska M., Boryniec S.: *Polym. Adv. Technol.* 10, 625 (1999).

29. Ratajska M., Boryniec S., Wilczek A., Szadkowski M.: *Fibres & Textiles in Eastern Europe, 1998 Juli/September*, 41 (1998).
30. Lim S. W., Jung I. K., Lee K. H., Jin B. S.: *Eur. Polym. J.* 35, 1875 (1999).
31. Otaigbe J. U., Goel H., Babcock T., Jane J.: *J. Elastom. Plast.* 31, 56 (1999).
32. Kenawy E. R., Cinelli P., Corti A., Miertus S., Chiellini E.: *Macromol. Symp.* 144, 351 (1999).
33. Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Javoreková S., Podstránska G., Kršiak M., Matej M.: *Proceedings of International Workshop on Environmentally Degradable Plastics, Smolenice, 4–8 October 1999*, str. 76.
34. Crkoňová G., Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Šimková B.: *Proceedings of 14<sup>th</sup> Bratislava International Conference on Modified Polymers, Bratislava, 1–4 October 2000*, Poster No. P31, str. 129.
35. Lešínský D., Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Javoreková S.: *Proceedings of the Food Biopack Conference, Copenhagen, 27–29 August 2000*, str. 96.
36. Crkoňová G., Alexy P., Bakoš D., Kolomazník K., Šimková B., Precnerová L.: *Macromol. Symp.* 170, 51 (2001).
37. Křesálková M., Kupec J., Kolomazník M.: *Plasty Kauc.* 38, 295 (2001).
38. Křesálková M., Hnaníčková L., Kupec J., Kolomazník K., Alexy P.: *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 97, 143 (2002).
39. Klason C., Kubat J.: *Plast. Rubber Process. Appl.* 6, 17 (1986).
40. Kharade A. Y., Kale D. D.: *J. Appl. Polym. Sci.* 72, 1321 (1999).
41. Alexy P., Košíková B., Podstránska G.: *Polymer* 41, 4901 (2000).

**J. Kupec, K. Charvátová, and M. Křesálková** (*Department of Environmental Technology and Chemistry, Faculty of Technology, Tomáš Baťa University, Zlín*): **Biopolymers as Fillers in Plastics**

The review deals with blends of biopolymers and plastics and their biodegradability in environment. Starch and waste proteins are most frequently used as biodegradable materials, while polyolefins and poly(vinyl alcohol) serve as plastics. The use of these blends is an important way of the preparation of environmental-friendly materials.