



# Degradace biokompozitů ve vodném prostředí

## Bakalářská práce

*Studijní program:*

B2301 Strojní inženýrství

*Studijní obor:*

Strojní inženýrství

*Autor práce:*

**Michal Podroužek**

*Vedoucí práce:*

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

*Konzultant práce:*

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





## Zadání bakalářské práce

# Degradace biokompozitů ve vodném prostředí

*Jméno a příjmení:* **Michal Podroužek**  
*Osobní číslo:* S18000092  
*Studijní program:* B2301 Strojní inženýrství  
*Studijní obor:* Strojní inženýrství  
*Zadávací katedra:* Katedra strojírenské technologie  
*Akademický rok:* **2020/2021**

### Zásady pro vypracování:

1. Rozbor problematiky degradace biopolymerů.
2. Rešerše oblasti degradace biopolymerů ve vodném prostředí.
3. Návrh a realizace experimentálního měření degradace biokompozitů.
4. Vyhodnocení degradace biokompozitů.
5. Závěr.



Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování práce:  
Jazyk práce:

tabulky, grafy  
cca 30 stran  
tištěná/elektronická  
Čeština



### Seznam odborné literatury:

- [1] MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (ed.). *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*. CRC press, 2005.
- [2] EBNEAJJAD, Sina (ed.). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. William Andrew, 2012.
- [3] CHIELLINI, Emo; SOLARO, Roberto (ed.). *Biodegradable polymers and plastics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [4] PILLA, Srikanth, ed. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. Hoboken: Wiley, 2011.
- [5] GRIFFIN, G. J. L. *Chemistry and technology of biodegradable polymers*. London: Chapman & Hall, 1994.

Vedoucí práce:

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.  
Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Martin Borůvka, Ph.D.  
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání práce:

15. listopadu 2020

Předpokládaný termín odevzdání:

1. července 2022

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.  
vedoucí katedry

## Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

28. června 2022

Michal Podroužek

## **Degradace biokompozitů ve vodném prostředí**

### **Anotace**

Tato bakalářská práce se zabývá biodegradabilitou fólií PLA s příměsemi ATBC, CaCO<sub>3</sub> a L-CNC ve vodném prostředí. V teoretické části se práce věnuje představení problematiky biodegradace a biopolymerů. Dále se zabývá stručným představením PLA, jeho složením, vlastnostmi, biodegradovatelností a využitím. Následuje kapitola o typických přísadách polymerů. V neposlední řadě se teoretická část věnuje vlivu složení biokompozitů a prostředí na biodegradaci biokompozitů. V závěru teoretické části je vysvětlena problematika bioplynové stanice a digestátu.

Experimentální část se skládá z analýzy biodegradace ve vodném anaerobním prostředí (digestát) fólií z čistého PLA a biokompozitu PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>, podle normy ČSN EN ISO 15985 pomocí respirometru ECHO. V druhé části se věnuje biodegradaci (PLA, PLA/ATBC, PLA/ATBC/L-CNC a PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>) ve sladkovodním aerobním prostředí (sladkovodní akvárium).

**Klíčová slova:** biokompozity, biodegradace, aerobní prostředí, anaerobní prostředí, PLA

## **Degradation of biocomposites in aquatic media**

### **Abstract**

This bachelor thesis focuses on biodegradability of PLA films with plasticizer ATBC and nucleating agents CaCO<sub>3</sub> and L-CNC in aquatic conditions. In the theoretical part is explained the problematics of biodegradability and biopolymers. Furthermore, PLA and its composition, properties, biodegradability and usage, followed by common polymer additives are introduced. Next are mentioned the effects of different mediums and composition on biodegradability of biocomposites. Finally, the topic of a biogas station is broken down.

The experimental part consists of anaerobic degradation analysis in aquatic media (digestate) of films composed of neat PLA and biocomposite PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> according to ISO 15985 technical norm, using respirometer ECHO. In the second part is conducted the test of biodegradability in freshwater biotope of PLA, PLA/ATBC, PLA/ATBC/L-CNC and PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> films (freshwater aquarium).

**Keywords:** biocomposites, biodegradation, aerobic media, anaerobic media, PLA

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce panu Ing. Pavlovi Brdlíkovi, Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost a odborné rady v průběhu má práce. Poděkování patří také celé Katedře strojírenské technologie za jejich vstřícný přístup po celou dobu mého bakalářského studia. Poděkování patří také mé rodině a přátelům za morální podporu a pomoc při úpravě mé bakalářské práce. V neposlední řadě bych rád poděkoval RNDr. Martinovi Vohníkovi, Ph.D. za pomoc při identifikaci mikroorganismů vyskytujících se v mém výzkumu.

## Obsah

|   |    |
|---|----|
| Seznam zkratk a symbolů .....                               | 9  |
| 1 Úvod.....   | 11 |
| 2 Teoretická část.....                                      | 12 |
| 2.1 Biodegradace biopolymerů .....                          | 12 |
| 2.1.1 Biopolymery.....                                      | 12 |
| 2.1.2 Biodegradace .....                                    | 15 |
| 2.2 Představení PLA .....                                   | 16 |
| 2.2.1 Kyselina mléčná, jako chirální molekula.....          | 16 |
| 2.2.2 Vlastnosti PLA .....                                  | 17 |
| 2.2.3 Biodegradovatelnost samotného PLA .....               | 18 |
| 2.2.4 Využití PLA .....                                     | 18 |
| 2.3 Přísady do polymerů .....                               | 19 |
| 2.4 Vliv složení biokompozitů .....                         | 21 |
| 2.4.1 Degradace PHA-PLA kopolymerů.....                     | 21 |
| 2.4.2 Vliv přírodních plniv na degradaci PLA-kompozitů..... | 21 |
| 2.5 Vlivy prostředí.....                                    | 22 |
| 2.5.1 Aerobní x anaerobní prostředí .....                   | 22 |
| 2.5.2 Vodné prostředí .....                                 | 23 |
| 2.5.3 Vliv pH prostředí na biodegradaci biopolymerů.....    | 23 |
| 2.5.4 Vliv teploty.....                                     | 25 |
| 2.5.5 Vliv úpravy povrchu biopolymerů plasmou.....          | 25 |
| 2.6 Bioplynová stanice.....                                 | 26 |
| 3 Praktická část.....                                       | 28 |
| 3.1 Volba materiálu a výroba fólií.....                     | 28 |
| 3.2 Stanovení anaerobní degradace .....                     | 30 |
| 3.2.1 Respirometr ECHO.....                                 | 31 |

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 3.2.2 | Stabilizace digestátu .....   | 31 |
| 3.2.3 | Stanovení biodegradace vzorků.....                                    | 34 |
| 3.3   | Sladkovodní biotop.....   | 36 |
| 3.3.1 | Spektroskopie (FT-IR).....  | 36 |
| 3.3.2 | Termická analýza vzorků (DSC).....                                    | 37 |
| 3.3.3 | Termogravimetrická analýza (TGA) .....                                | 38 |
| 3.3.4 | Snímkování elektronovým mikroskopem (SEM).....                        | 38 |
| 3.3.5 | Stupeň rozpadu .....  | 38 |
| 4     | Vyhodnocení.....  | 40 |
| 4.1   | Vyhodnocení anaerobní degradace vzorků .....                          | 40 |
| 4.1.1 | Okamžitá produkce bioplynu .....                                      | 40 |
| 4.1.2 | Kumulativní produkce bioplynu.....                                    | 41 |
| 4.2   | Vyhodnocení upraveného pokusu s 250 ml digestátu a 5 g vzorků .....   | 43 |
| 4.2.1 | Okamžitá produkce bioplynu .....                                      | 43 |
| 4.2.2 | Kumulativní produkce bioplynu.....                                    | 44 |
| 4.3   | Vyhodnocení upraveného pokusu s 125 ml digestátu a 2,5 g vzorků.....  | 46 |
| 4.3.1 | Okamžitá produkce bioplynu .....                                      | 46 |
| 4.3.2 | Kumulativní produkce bioplynu.....                                    | 48 |
| 4.4   | Vyhodnocení degradce ve sladkovodním biotopu (aerobní prostředí)..... | 52 |
| 4.4.1 | Spektroskopie (FT-IR).....  | 52 |
| 4.4.2 | Teplotní stabilita vzorků (DSC) .....                                 | 56 |
| 4.4.3 | Termogravimetrická analýzou (TGA) .....                               | 59 |
| 4.4.4 | Snímkování elektronovým mikroskopem (SEM).....                        | 62 |
| 4.4.5 | Stupeň rozpadu vzorků .....   | 65 |
| 5     | Závěr .....   | 66 |
|       | Seznam použité literatury .....                                       | 68 |
|       | Seznam příloh.....  | 75 |

## Seznam zkratek a symbolů

|                   |  |
|-------------------|--|
| bio-PA            | bio-Polyamid                               |
| bio-PE            | bio-Polyethylen                            |
| bio-PET           | bio-Polyethylentereftalát                  |
| bio-PTT           | bio-Polytrimethyltereftalát                |
| LA                | Kyselina mléčná                            |
| PBAT              | Polybuthylenadipát-tereftalát              |
| PBS               | Polybutylsukcinát                          |
| PCL               | Polykaprolakton                            |
| PDLA              | Kyselina poly(D-mléčná)                    |
| PDLLA             | Kyselina poly(D,L-mléčná)                  |
| PE                | Polyethylen                                |
| PEF               | Polyethylenfuranoát                        |
| PET               | Polyethylentereftalát                      |
| PGA               | Polyglykolid                               |
| PHA               | Polyhydroxyalkanoát                        |
| PHBV              | Polyhydroxyvutyrát-co-hydroxyvalerát       |
| PLA               | Kyselina polymláčná                        |
| PLLA              | Kyselina poly(L-mléčná)                    |
| PP                | Polypropylen                               |
| PVA               | Polyvinylacetát                            |
| PVC               | Polyvinylchlorid                           |
| DNA               | Deoxyribonukleová kyselina                 |
| RNA               | Ribonukleová kyselina                      |
| ATBC              | Acetyl tributylcitrát                      |
| CaCO <sub>3</sub> | Uhličitan vápenatý                         |
| CSN               | hedvábné nano-disky                        |
| L-CNC             | Ligninem potažená nanocelulóza             |
| ORMOGLASS         | Organicky modifikované sklo na bázi titanu |
| TiO <sub>2</sub>  | Oxid titaničitý                            |
| ZnO               | Oxid zinečnatý                             |

|   |  |                   |
|---|--|-------------------|
| CO <sub>2</sub>                                 | Oxid uhličitý  |                   |
| H <sub>2</sub> S                                | Syrovodík  |                   |
| CH <sub>4</sub>                                 | Metan  |                   |
| N <sub>2</sub>                                  | Dusík  |                   |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                    | Dusitany   |                   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                    | Dusičnany  |                   |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | Uhličitan amonný   |                   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                   | Sírany   |                   |
| -OH   | Hydroxylová funkční skupina                                  |                   |
| -COOH   | Karboxilová funkční skupina                                  |                   |
| $m_{c,g}$                                       | Kumulativní hmotnost uhlíku vyprodukovaného při biodegradaci | [g]               |
| $C_{\%}$  | Podíl organického uhlíku ve vzorcích                         | [-]               |
| $M_C$   | Molární hmotnost uhlíku                                      | $[\frac{g}{mol}]$ |
| $m_{c,i}$                                       | Teoretická původní hmotnost uhlíku                           | [g]               |
| $m_{celk}$                                      | Celkové množství testovaných vzorků                          | [g]               |
| $M_{CO_2}$                                      | Molární hmotnost oxidu uhličitého                            | $[\frac{g}{mol}]$ |
| $M_{CH_4}$                                      | Molární hmotnost metanu                                      | $[\frac{g}{mol}]$ |
| $H_{cc}$  | Změna entalpie sekundární krystalizace                       | [J/g]             |
| $H_m$   | Změna měrné entalpie tání                                    | [J/g]             |
| $H_m^0$   | Změna entalpie tání 100% krystalické PLA                     | [J/g]             |
| $H_{pc}$  | Změna entalpie sekundární krystalizace před roztavením       | [J/g]             |
| $T_f$   | Teplota viskózního toku                                      | [°C]              |
| $T_g$   | Teplota skelného přechodu                                    | [°C]              |
| $T_m$   | Teplota tání krystalické fáze                                | [°C]              |
| $T_{cc}$  | Teplota sekundární krystalizace                              | [°C]              |
| $w_m$   | Hmotnostní zlomek PLA v kompozitech                          | [-]               |
| $D$   | Stupeň rozpadu vzorků  | [%]               |
| $m_i$   | váha na počátku pokusu                                       | [g]               |
| $m_r$   | váha na konci pokusu   | [g]               |



# 1 Úvod

V důsledku rozvoje lidské společnosti, se stává znečištění životního prostředí, způsobené plasty na ropné bázi, jedním z palčivých problémů, jímž musí v současnosti naše planeta čelit. Jedním z důležitých nástrojů snížení produkce tohoto znečištění a snížení závislosti naší společnosti na stále se snižujících zásobách ropy, se jeví vývoj a využití biodegradovatelných materiálů z obnovitelných zdrojů. Jedním z těchto materiálů je stále populárnější PLA.

Tato bakalářská práce se zabývá biodegradací PLA fólií modifikovaných změkčovadlem ATBC a nukleačními činidly L-CNC a  $\text{CaCO}_3$  ve vodném aerobním a anaerobním prostředí. Za anaerobní prostředí byl zvolen digestát z bioplynové stanice a za aerobní prostředí bylo zvoleno sladkovodní akvárium. Tyto přísady jsou zdravotně nezávadné a vhodné jako alternativy pro konvenční přísady. Změkčovadlo ATBC bylo použito v koncentraci 10 hm.%. Nukleační činidla byla použita v koncentracích 10 hm.% pro  $\text{CaCO}_3$  a 1 hm.% pro L-CNC.

Z výsledků lze konstatovat, že proces biodegradace probíhá rychleji v anaerobním prostředí oproti aerobnímu prostředí a je ovlivňován použitými přísadami. Pokus anaerobní biodegradace se zkušel řídit normou ČSN EN ISO 15985. V anaerobním prostředí byla srovnávána rychlost biodegradace biokompozitu PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$  s čistým PLA, kde byl potvrzen pozitivní vliv synergického efektu změkčovadla ATBC a nukleačního činidla  $\text{CaCO}_3$ . Biodegradace zde probíhala rychleji než, na katedře dříve zkoumaném, aerobním prostředí (řízené kompostování), ačkoliv se nepodařilo provést pokus v celé délce. Při vyhodnocení výsledků experimentu v aerobním prostředí (sladkovodní biotop) dosahoval nejlepších výsledků biokompozit PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$ , poté následovalo PLA změkčené ATBC a biokompozit PLA/ATBC/L-CNC. Nejhuře pak degradovalo čisté PLA.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Biodegradace biopolymerů

#### 2.1.1 Biopolymery

Polymery lze rozdělit podle následujícího obrázku (Obrázek 1 Rozdělení plastů) do více kategorií, na polymery získávané z obnovitelných a neobnovitelných zdrojů a podle schopnosti biodegradace. Biopolymery vykazují alespoň jednu z výše uvedených vlastností a mají také většinou kratší uhlíkový cyklus než fosilní polymery. [1], [2] Biopolymery lze dělit dle typu použitých monomerních jednotek, dle původu surového materiálu biopolymerů, dle jejich biodegradability a dle doby, kdy byly uvedeny na trh.

Dělení dle typu použitých monomerních jednotek:

- Polynukleotidy jsou polymery s dlouhými řetězci složených ze 13 nebo více nukleotidových monomerů. Zástupci polynukleotidů jsou ribonukleová kyselina (RNA) a deoxyribonukleová kyselina (DNA), které jsou důležité při tvorbě života.
- Polypeptidy jsou polymery s krátkými řetězci složených z aminokyselin.
- Polysacharidy jsou lineárně vázané polymerické karbohydrátové skupiny. Nejčastějším zástupcem této skupiny je celulóza, tvořící přibližně 33 % veškeré rostlinné hmoty na planetě Zemi. Obsah celulózy v rostlinách se liší, v bavlně se jedná o přibližně 90 % a ve dřevě kolem 50 %. [3]

Dělení biopolymerů dle jejich biodegradability:

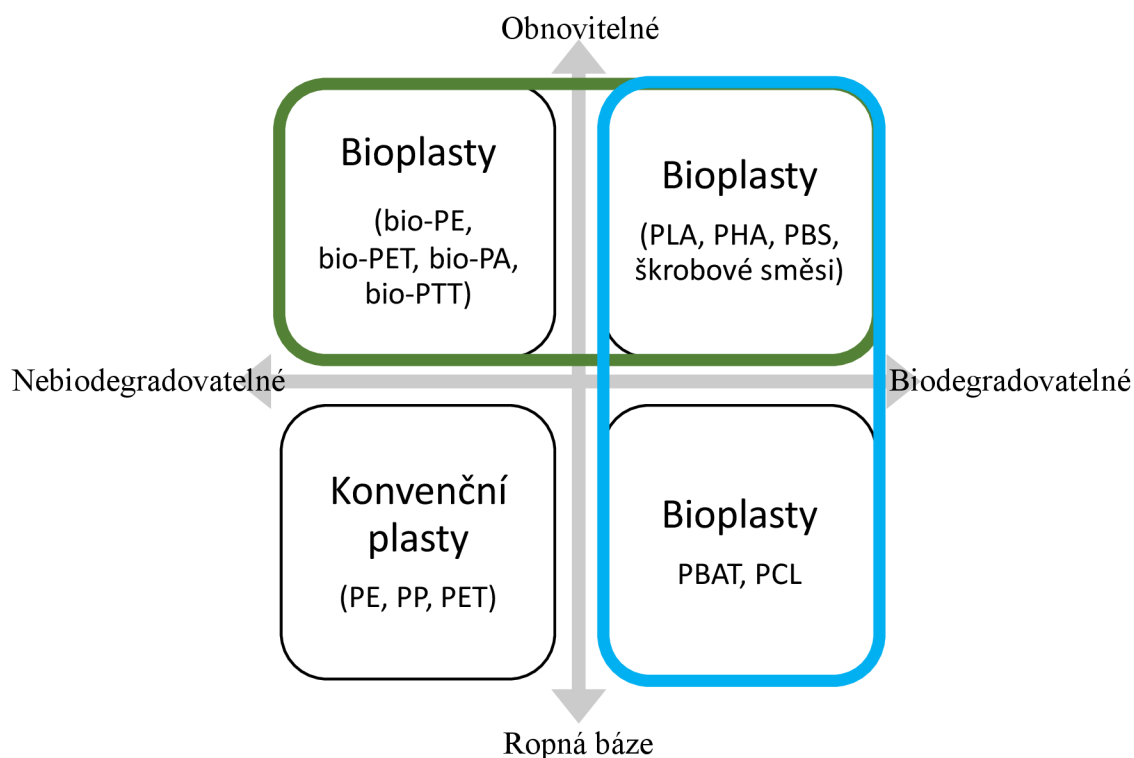
- Nebiodegradovatelné, ale obnovitelné polymery (přírodní PET, PA, PTT).
- Biodegradovatelné a obnovitelné polymery (PLA, PHA, PBS).
- Biodegradovatelné, ale neobnovitelné polymery (PBAT, PCL). [1], [2], [4]

Dělení dle původu surového materiálu biopolymerů:

- Biopolymery extrahované z biomasy jako například škrob, bílkoviny, celulóza, kolagen a další.
- Chemicky syntetizované biopolymery.
  - Z ropy jako například PCL, PVA, PGA,
  - z biomasy jako například PLA, PBAT.
- Biopolymery produkované mikrobiální fermentací jako například PHB, PHBV. [5]

Dělení z hlediska doby, kdy byly uvedeny na trh:

- „Old Economy“ biopolymery byly vyvinuty již před počátkem využívání ropy jako většinového surového materiálu. Patří mezi ně regenerovaná celulóza, pryž (jež nebyly nahrazeny ropnými ekvivalenty), nebo linoleum, celofán a jiné.
- „New Economy“ biopolymery, které z důvodu ekonomických a ekologických tlaků ve společnosti dostávají každoročně větší místo na trhu.
  - Biopolymery s novou chemickou strukturou, jako například PLA, PHA, PEF a škrobové směsi.
  - Biopolymery se starou chemickou strukturou, ale z obnovitelných zdrojů, jako například Bio-PET, Bio-PE, nebo Bio-PA.

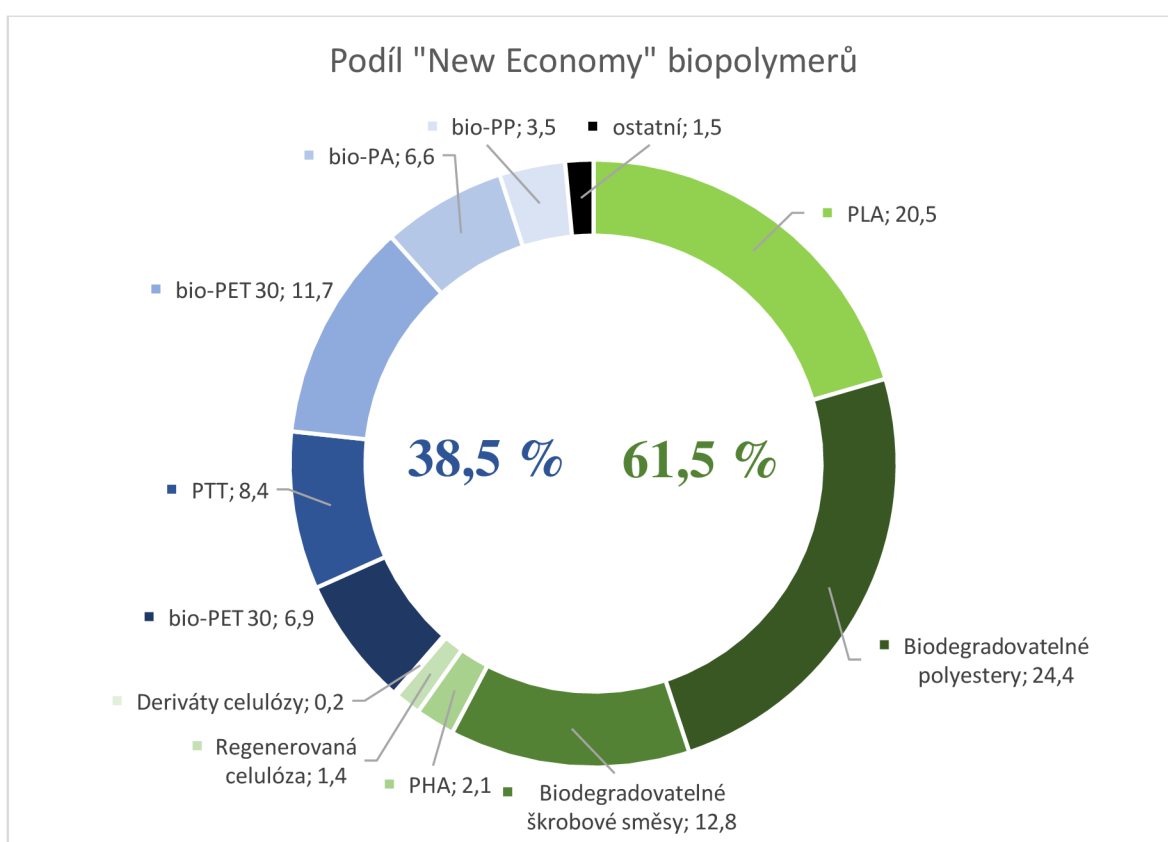


Obrázek 1 Rozdělení plastů [2]

Pro tuto práci jsou důležité biodegradovatelné polymery z obnovitelných zdrojů, které jsou zobrazeny v horním pravém kvadrantu.

Z důvodu neustálého znečišťování ekosystému naší planety a neustále se zvyšující ceně ropy v důsledku jejich tenčících se zásob a nestabilní geopolitické situaci, se zvyšují požadavky na využitelnost biopolymerních materiálů a na zlepšení jejich kvality. Důležitým faktorem jsou také někdy jejich unikátní vlastnosti. V roce 2020 byla produkce „Old Economy“ biopolymerů přibližně 17 miliónů metrických tun a produkce

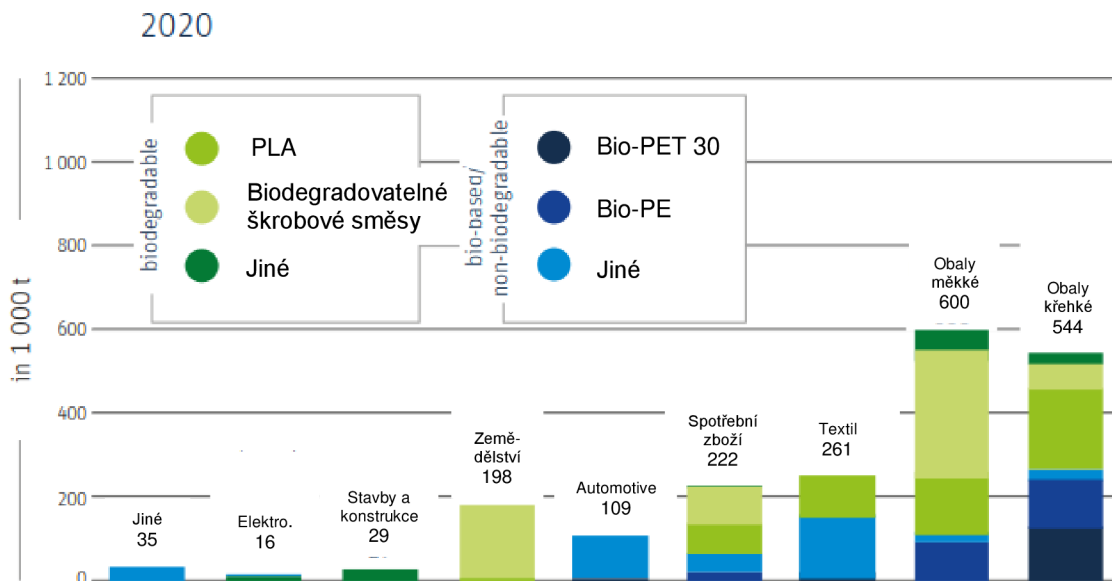
„New Economy“ biopolymerů přibližně 2 miliónů metrických tun (11 %). 1,144 miliónů metrických tun z toho případně na obaly. Tato produkce biopolymerních materiálů zabírá přibližně 6 % globální produkce polymerů. Surový materiál pro všechny biopolymerní materiály zabíral přibližně 15,8 milionů hektarů, což je přibližně 1 % světové zemědělské půdy a 1 % světové orné půdy, z toho „New Economy“ biopolymery zabírají přibližně 5 %. Předpokládá se, že každoroční produkce „New Economy“ biopolymerů stoupne přibližně na 2,9 miliónů metrických tun do roku 2025 a v blízké budoucnosti by se měla produkce těchto biopolymerů až ztrojnásobit. Podíl jednotlivých „New Economy“ biopolymerů k roku 2020 lze pozorovat na obrázku 2. [6]



Obrázek 2 Podíl „New Economy“ bioplastů (zelené=biodegradovatelné; modré=biobased/nebiodegradovatelné) [6]

Jednou ze zásadních limitací využití biopolymerních materiálů je jejich relativně vysoká cena oproti konvenčním termoplastům. Cena na výrobu kilogramu materiálu jako například PVC, PP, PET je mezi 0,77-0,81 €, oproti PLA (až 2 €), nebo PHA (4-12 €). [7]

Dominanci obalového průmyslu na trhu s „New Economy“ biopolymery lze sledovat na obrázku 3.



Obrázek 3 využití „New Economy“ biopolymerů k roku 2020 (zelené=biodegradovatelné; modré=biobased/nebiodegradovatelné) [6]

## 2.1.2 Biodegradace

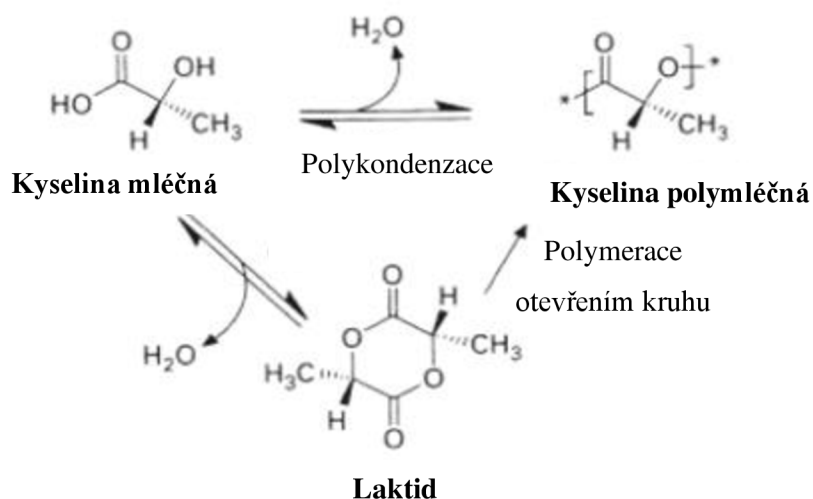
Termín biodegradovatelnost běžně označuje vlastnost materiálu relativně rychle degradovat díky biologickým prostředkům v bioaktivním prostředí a rozložit se na metan ( $\text{CH}_4$ ), oxid uhličitý ( $\text{CO}_2$ ) a biomasu. [8] Oproti tomu většina konvenčních polymerů, jakožto PE, PP, PS, PET degraduje ve stejném prostředí mnohem pomaleji. [1] Vzhledem k velikosti polymerních částic vylučují mikroorganismy nejprve na svém povrchu extracelulární enzymy, které depolymerizují polymer na menší molekuly jako jsou monomery, dimery a oligomery. Extracelulární enzymy jsou však příliš velké na to, aby pronikly hluboko do polymerního materiálu. Z tohoto důvodu probíhá biodegradace jen na povrchu polymeru a projevuje se povrchovou erozí polymeru. Ačkoliv zkracování polymerních řetězců depolymerizací je v mnoha případech hlavní proces biodegradace, mohou proces biodegradace způsobit i nebiotické, chemické a fyzikální vlivy, jako například fotolýza, oxidace, radiolýza, tepelná degradace, chemická hydrolyza nebo rozštěpení hlavního anebo vedlejšího řetězce makromolekul. Biodegradaci také ovlivňuje velikost částic a případně stabilita prostředí, kdy může materiál kontakty s jinými částicemi fyzikálně degradovat. [9] Obecně se předpokládá, že je degradace biopolymerů výborná, přesto se rychlost degradace těchto materiálů liší.

Pro polyestery jsou nejdůležitějšími faktory biodegradace hydrolyza a mikrobiální, či enzymatická aktivita. Tudíž vlastnosti média (jako například teplota, pH, přítomnost kyslíku či proudění média) jsou velmi důležité pro proces jejich biodegradace. [10]

## 2.2 Představení PLA

V současné době je na trhu několik různých biopolymerů. Jeden z nejpoužívanějších biopolymerů je kyselina polymléčná (PLA), jenž zabírá 20,5 % světové produkce „New Economy“ biopolymerů, což je přibližně třetina světové produkce „New Economy“ biodegradovatelných biopolymerů. [6]

PLA je biodegradovatelný a přírodní alifatický polyester. Vyrábí se z obnovitelných zdrojů, jako jsou kukuřice, bramborový škrob a cukrová třtina. PLA je vyráběna polykondenzací anebo polymerací cyklických monomerů (ROP) z kyseliny mléčné (LA) [11] (viz obrázek 4). PLA je  $\alpha$ -hydroxykyselina, což znamená, že se u ní v řetězci vyskytuje jak karboxylová funkční skupina (-COOH), tak hydroxylová skupina (-OH), jenž je navázána na atom uhlíku sousedící s karboxylovou skupinou. [12]



Obrázek 4 Výroba kyseliny polymléčné přímou kondenzací nebo polymerací za otevření kruhu [13]

### 2.2.1 Kyselina mléčná, jako chirální molekula

Ačkoliv je chemické složení laktidové kyseliny vždy stejné, mohou se její molekuly lišit svou orientací v prostoru. Laktidová kyselina je totiž chirální molekula, což znamená, že její molekulová struktura má dva zrcadlové obrazy, které se od sebe liší. Tyto obrazy se nazývají enatiomery neboli optické izomery (viz obrázek 5). Pro rozlišení těchto dvou optických izomerů se pro pravotočivé používá písmeno D a pro levotočivé písmeno L podle toho, jakým směrem stáčí polarizované světlo. Z toho plyne označení L-mléčná a D-mléčná kyselina. Výsledný typ optického izomeru, ze kterého bude mléčná kyselina tvořena, závisí na procesu výroby, včetně typu bakterií použitých při fermentaci výsledné

laktidové kyseliny. Je také důležité zmínit, že L-mléčné a D-mléčné kyseliny mají rozdílné vlastnosti a může vzniknout jejich směs nazývaná DL-mléčná kyselina. Po polymerizaci tvoří polymery nazývané kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), kyselina poly(D-mléčná) (PDLA) a kyselina poly(DL-mléčná) PDLLA. [14]



Obrázek 5 Fischerova projekce optické izomerie kyseliny mléčné (vlevo) kyselina L-mléčná. vpravo) kyselina D-mléčná [15]

### 2.2.2 Vlastnosti PLA

PLA má schopnost dobře izolovat pachy a má relativně vysokou mechanickou pevnost a tažnost. Nedostatky PLA jako například její malá teplotní odolnost a vysoká křehkost se v praxi často kompenzují aditivami, které zlepšují tyto nedostatky. Dalším nedostatkem PLA je jeho krátké teplotní okno pro zpracování. PLA je také silně hydrofilní a také špatně odděluje vodní páry, kyslík a oxid uhličitý.

Mezi další výhody PLA patří například vysoká odolnost vůči poškrábání, vysoká průhlednost a nízký zákal, vysoký lesk, dobrá barvitelnost, snadné pokovení, dobrá potisknutelnost, výborná schopnost oddělovat zápachy a chutě, vysoká odolnost vůči alkoholu, vodě, olejům a tukům, výborná odolnost vůči UV záření, biodegradovatelnost, zdravotní nezávadnost (vyskytuje se i v lidském těle). [16]

Vlastnosti jednotlivých laktidů se od sebe liší (viz tabulka 1). PLLA a PDLA jsou semikrystalické polymery s obsahem krystalické fáze kolem 37 %, s teplotou tání krystalické fáze ( $T_m$ ) mezi 170 a 180 °C a teplotou skelného přechodu ( $T_g$ ) mezi 60 a 67 °C. Oproti tomu diastereoisomer PDLLA, nebo racemická směs D,D-laktidu a L,L-laktidu se vyskytuje v amorfni fázi s teplotou viskózního toku ( $T_f$ ) okolo 160 °C a teplotou skelného přechodu ( $T_g$ ) v oblasti 50 až 60 °C. [1]

Tabulka 1 Rozdíly v teplotách  $T_g$  a  $T_m$  u [17]

| Poměr kopolymerů<br>L/D,L | $T_g$ (°C) | $T_m$ (°C) |
|---------------------------|------------|------------|
| 100/0                     | 63         | 178        |
| 95/5                      | 59         | 164        |
| 90/10                     | 56         | 150        |
| 85/15                     | 56         | 140        |
| 80/20                     | 56         | 125        |

### 2.2.3 Biodegradovatelnost samotného PLA

Díky své krystalinitě je PLLA pomaleji degradující polymer než PDLLA. Vysoká molární hmotnost PLLA může zapříčinit dobu kompletního rozkladu čisté PLLA mezi 2 až 5 lety v přirozeném prostředí (aerobní prostředí za přístupu vody). Oproti tomu PDLLA je hydrolyzované a je schopné kompletního rozkladu v horizontu 12 až 16 měsíců. [1]

### 2.2.4 Využití PLA

PLLA je jedním z nejvíce využitelných biodegradovatelných materiálů mezi stereotypy PLA, jelikož jeho stavební blok, kyselina L-mléčná, je produkována fermentací škrobu hojně rozšířených zemědělských rostlin. Ačkoliv je momentálně PLLA dražší než mnoho polymerů na ropné bázi, jeho cena klesá s narůstajícím objemem výroby.

Vzhledem ke své pomalé rychlosti degradace a dobré mechanické pevnosti a tažnosti, se PLLA hodí k nosným aplikacím v lidském těle, jako jsou například ortopedické fixační implantáty. V lidském těle se tyto implantáty rozkládají mezi 6 měsíce a 2 roky. PLLA mikročástice také při degradaci stimulují záněty v lidských tkáních. [18] Další zdravotnické využití spočívá v ošetřování ran a cílené dopravě léčiv. PLA je také hojně využíváno jako obalový materiál, jelikož je produkováno z kyseliny mléčné, netoxické látky, která se hojně nachází v lidském těle, může se zanedbat kontaminace produktů. Krystalinita PLA je velmi podobná polyethylentereftalátu (PET), který je často používán jako nádoba na nápoje, tudíž může PLA poskytnout adekvátní bariéru vůči aromátům a parám. [1]



## 2.3 Přísady do polymerů

V praxi se používají čisté polymery zřídka. Velmi často obsahují různé přísady, které nám umožňují modifikovat jejich vlastnosti. Základní vlastnosti jsou však vždy určeny typem makromolekulární látky (polymeru). Přísady do polymerů lze rozdělit mezi zpracovatelské přísady, které zlepšují přípravu a zpracovávání polymerů, antidegradanty, které chrání dlouhodobě výrobky před vnějšími vlivy, síťovací přísady (nukleační činidla), které se účastní přímo síťovacích reakcí. Napomáhají vzniku příčných vazeb mezi lineárními makromolekulami do prostorové sítě a na ostatní přísady ovlivňující fyzikální vlastnosti.

Zpracovatelské přísady:

- Maziva (lubrikanty) zajišťují lepší tekutost taveniny při zpracování a/nebo usnadňují vyjímání dílu z formy. U maziv se předpokládá, že budou plnit jednu nebo obě úlohy zároveň. Jakou úlohu budou plnit, ovlivňuje rozpustnost maziva a polymeru. Dobře rozpustná maziva v polymeru snižují viskozitu a oproti tomu maziva špatně rozpustné vystoupí na jeho povrch. Maziva také zlepšují vzhled povrchu, tepelnou stabilitu a odolnost vůči povětrnosti. Patří mezi ně například uhlovodíky, mastné kyseliny, vosky a alkoholy. Může se použít i kombinace maziv. Dávkuji se standartně v rozmezí 0,5 až 3 hm.%.
- Změkčovadla jsou organické málo těkavé látky, které dodávají polymerům tvárnost, rázovou houževnatost, ohebnost a snižují viskozitu taveniny a  $T_g$ . Při jejich použití dochází k oddálení makromolekul polymeru, zvýšení pohyblivosti makromolekul a poklesu mezimolekulárních sil. Pro účinkování přísady jako změkčovadla musí být přísada schopna snadno pronikat mezi makromolekulární řetězce a oddalovat je, to znamená, že musí být pro daný polymer rozpouštědlem. Rozpustnost souvisí s podobnou polaritou, tudíž polární změkčovadla změkčují polární polymery a naopak. Mezi změkčovadla patří například PEG, ATBC, MC2178, MC2192, nebo ftaláty. Dávkuji se standartně v rozmezí 5 až 20 hm.%.
- Tepelné stabilizátory umožňují tvarování za tepla a tváření polymerů, jejichž teploty rozkladu a měknutí leží blízko sebe. Zlepšují odolnost polymerů vůči zvýšeným teplotám při jejich zpracování a zpomalují degradační procesy (síťování, autooxidace, dehydrochloraci, štěpení makromolekul). Patří mezi ně převážně

homopolymery a kopolymery vinylchloridu. Dávkují se standartně v rozmezí 0,5 až 5 %.

Antidegradanty:

- Světelné stabilizátory zpomalují degradaci polymerů v důsledku světelného, hlavně UV, záření. Světelné stabilizátory buďto světelné záření nepropustí (saze), nebo zajišťují přeměnu světelného záření na tepelné, nebo jiné o vyšší vlnové délce. Kromě sazí mezi ně patří deriváty benzofenonu, kyseliny salicylové, nebo pigmenty (bílé –  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ ). Dávkují se standartně v rozmezí 1 až 3 hm. %.
- Antioxidanty jsou látky zpomalující tepelně-oxidační stárnutí polymerů zabráněním řetězového průběhu oxidace, která by bez nich probíhala autokatalyticky (urychlovaná vlastními reakčními produkty). Dávkují se standartně v rozmezí 1 až 3 hm. %.

Síťovací přísady (nukleační činidla):

- Síťovací činidla (vulkanizační činidla, tvrdidla) jsou přísady, bez nichž nemůže proběhnout síťování makromolekul. Patří mezi ně síra, sloučeniny peroxidu, nebo polyaminy.
- Aktivátory síťování jsou přísady, které aktivují síťovací reakci, za důsledku menší závislosti rychlosti síťování na teplotě. Dávkování je v jednotkách procent.
- Urychlovače síťování urychlují reakci síťovacího činidla s polymerem, pro zlepšení ekonomické stránky výrobku.

Ostatní přísady ovlivňující fyzikální vlastnosti:

- Plniva mohou být přísady jak organického, tak anorganického původu. Plniva se používají v podobě vláken, kuliček, nebo prášku. Plniva mohou zlepšovat fyzikální a mechanické vlastnosti, ty se nazývají plniva vyztužující (textilní materiály, skelná vlákna, uhlíková vlákna, nebo kevlar). Plniva mohou mít také nevyztužující charakter, který nijak nezvyšuje vlastnosti samotného polymeru, ale může přispět k nižší ceně výrobku, ke snížení smršťování, zlepšit tvarovou a rozměrovou stabilitu při vyšších teplotách, nebo zlepšit odolnost proti poškrábání ( $\text{CaCO}_3$ ). Mohou také přidat dílu vizuální efekt například dřevěného povrchu, nebo zvýšit odolnost proti kyselinám či zásadám.

- Adhezní prostředky jsou chemická aditiva, ve kterých jsou přítomny dva typy reaktivních skupin, které zesilují vazby mezi povrchovým reaktivními skupinami anorganického plniva s organickým polymerem. Patří mezi ně například organofunkční silany, nebo organotitanáty.
- Nadouvadla jsou přísady, které se při tváření polymerů rozkládají za vzniku plynných produktů. Vytváří ve výsledku póry (uzavřené nebo otevřené). Patří mezi ně například uhličitan amonný  $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ . Dávkují se v rozmezí 1 až 5 hm. %.
- Barviva a pigmenty jsou přísady ve formě barevných prášků, které mohou být organického i anorganického původu. Organická barviva jsou v polymerech rozpustná a zachovávají jeho průhlednost. Patří mezi ně například cheláty kovů, nebo křída, či grafit. Organická barviva bývají drahá na použití. [19], [20]

## 2.4 Vliv složení biokompozitů

V obalovém průmyslu se vysoké křehkosti PLA předchází přidáním změkčovadel. Ve dvacátém prvním století jsou nejhojněji využívaná změkčovadla estery kyseliny ftalové. Bohužel byla zjištěna migrace ftalátů z obalových materiálů do výrobků, například masa [21] a zároveň jejich toxicita a negativní vliv na zdraví lidí a jiných živočichů. [22] V důsledku těchto zjištění je důraz na vývoj a použití jiných změkčovadel, šetrnějších k životnímu prostředí a zdraví živočichů.

### 2.4.1 Degradace PHA-PLA kopolymerů

Při výzkumu Sohaila a Jamila [23] za účelem prozkoumání rychlosti degradace směsí PHA-PLA (v poměru 1:1) kopolymerů ve více prostředích byla ověřena při stálé teplotě 37 °C lepší schopnost degradace PLA oproti PHA-PLA směsím, které degradovaly lépe než čisté PHA. Po ukončení pokusu po 20 týdnech byla zjištěna nejvyšší rychlost degradace v půdě, poté vodě a na vzduchu.

### 2.4.2 Vliv přírodních plniv na degradaci PLA-kompozitů

Studie Chaturvediho a Rakeshe [24] se také zabývala vlivem přírodních plniv na biodegradaci, jakožto například biokompozitem složeným z PLA matrice a plnivem z mletých skořápek vlašských ořechů a z prášku z jehlic borovic. Tato studie ukázala, že je vhodnější použít biokompozit PLA s plnivem z mletých skořápek ořechů, z důvodu větší náchylnosti k navlhávání tohoto plniva.

Další studie Bezzera Limy a kol. [25], zabývající se plnivem z odpadních semen plodů manga. V této studii bylo poukázáno na rychlejší degradaci biopolymerů ve vodě než v půdě. Degradace biokompozitu plněného směsí mletých jader a obalu semena manga, které jsou složeny z mastných kyselin, škrobu a aminokyselin, byla efektivnější než u biokompozitu PLA a semena manga. Dalším bodem výzkumu této práce bylo plnění PLA matrice organickými montmorillonitními jíly, jakožto „Čokoládový jíl“ a „Bofe jíl“. „Bofe jíl“ je používán například k odstraňování těžkých kovů z materiálů, jak uvedl Vieira a kol. [26]. Z výsledků studie Bezzera Limy a kol. je zřejmé, že PLA-Bofe kompozit je méně vhodný, než biokompozit PLA-semeno-obal semena. Ostatní kombinace materiálů plniv vykazovaly lepší biodegradabilitu (PLA-semeno-obal semena-Bofe, PLA-čokoládový jíl) než PLA-semeno-obal semena-čokoládový jíl, ačkoliv stále nebyly tak efektivní jako kombinace PLA-semeno-obal semena. Autor toto odůvodňuje interakcemi mezi plnivem ze zbytků mangového semena a čokoládového jílu.

Studie Nadege Sachota a kol. [27] ukázala skvělou využitelnost biokompozitu PLA-ORMOGLASS (organicky modifikované sklo na bázi titanu), vyrobených elektrospinningovou metodou (70/30 % – L-laktid/DL-laktid), jako alternativu pro řízenou kostní regeneraci. PLA-ORMOGLASS biokompozit a PLA zde byly testovány in vitro po dobu 3 týdnů v c-SBF (simulovaná tělní tekutina blízká složením krevní plasmě – 93 % vody). Výsledky těchto testů ukázaly rychlejší degradaci hybridních vláken oproti čistým PLA vláknům. U hybridních vláken byla degradace znatelná již po prvním dni. Navíc studie ukázala vytvoření angiogeneziho prostředí bohatého na vápník.

## 2.5 Vlivy prostředí

### 2.5.1 Aerobní x anaerobní prostředí

Aerobní prostředí je takové prostředí, ve kterém je dostatečné množství volného kyslíku O<sub>2</sub> pro oxidaci organického materiálu a také dostatečné množství pro potřeby mikroorganismů, které se v něm nachází. Do této skupiny se řadí prostředí zemské atmosféry, komposty a také vodní prostředí (potoky, řeky, jezera, moře). K zajištění aerobního prostředí musí být prostředí provzdušňováno. [28] Je tedy možné například ve vodním prostředí dosáhnout jak aerobního, tak anaerobního prostředí, pokud není důkladně provzdušňováno (dna moří). V tomto prostředí aerobické bakterie rozkládají organické molekuly na jednodušší anorganické složky. Tyto organismy potřebují volný

kyslík jako jejich akceptor elektronů pro výrobu energie, za vzniku  $H_2O$ ,  $CO_2$  a mikrobiální biomasy. [29]–[31]

V anaerobním prostředí, podmínkách bez přístupu kyslíku, se vyskytují anaerobní bakterie a metanogenní archebakterie, které nevyužívají kyslík jako svůj elektronový akceptor. Mikroorganismy zde využívají atomový kyslík vázaný ve sloučeninách, jako jsou například dusitany ( $NO_2^-$ ), dusičnany ( $NO_3^-$ ), sírany ( $SO_4^{2-}$ ) a oxid uhličitý ( $CO_2$ ). [32] V anaerobním prostředí dochází k anaerobní digesci, což je mikrobiální přeměna organických látek prováděná mikroorganismy bez přístupu kyslíku. Při anaerobní digesci, vzniká bioplyn, složený převážně z oxidu uhličitého ( $CO_2$ ) (30-40 %) a metanu ( $CH_4$ ) (60-70 %) se stopami vodíku  $H_2$  a sirovodíku  $H_2S$  a digestát bohatý na živiny, který se využívá například v zemědělství. Probíhá zde jev zvaný anaerobní digesce. Anaerobní digesce může být provedena v jedno nebo ve dvou fázových systémech, probíhá také v prostředích jako skládky, bažiny a kaly. Ve dvoufázových systémech probíhá v prvním reaktoru hydrolýza a acidogeneze a tyto kyseliny jsou využity během tvorby metanu ve druhém reaktoru. [28]

### 2.5.2 Vodné prostředí

Vodné prostředí představuje veškerá sladkovodní prostředí (jezera, řeky, rybníky, bažiny), mořské prostředí, ale také odpadní vody (aerobní i anaerobní) a laboratorní tekutiny. Mikroorganismy ve vodném prostředí stejně jako enzymy, mají klíčovou roli v procesu biodegradace. Rozdíl koncentrací mezi médiem a mikroorganismy při difuzi ve vodném prostředí, obklopujícím buněčnou membránu, je dalším významným faktorem při přenosu živin z degradujících materiálů do nitra mikroorganismů. Vodné prostředí je tím ideální pro difuzi živin a vyloučených enzymů či metabolitů. [33]

Kolstadem a kol. [34], také objevil rozdíl mezi biodegradabilitou semikrystalické a amorfni PLA ve vodném anaerobním prostředí, které bylo simulováno kalu skládky odpadu. Semikrystalická PLA biodegraduje mnohem pomaleji než amorfni PLA. Toto je způsobeno tím, že molekuly vody snadněji pronikají do amorfni částí vzorků a tyto části jsou snadněji asimilovány mikroorganismy.

### 2.5.3 Vliv pH prostředí na biodegradaci biopolymerů

Zásadité podmínky při kompostování, mohou zlepšit hydrolýzu a tím pádem i biodegradaci. Kyselost či zásaditost prostředí je také další vlastnost prostředí, jenž musí

být brána v potaz. Pro většinu mikroorganismů a enzymů je ideální pH neutrální prostředí. Během procesu biodegradace může sám polymer ovlivnit pH prostředí. Při degradaci PLA jsou uvolňovány metabolity, jež snižují pH a tím pádem snižují mikrobiální aktivitu. [35]

Studie Patwi a kol. [36] zkoumala mimo jiné také hydrolytickou biodegradaci PLA a PLA-hedvábného nanobiokompozitu složeného ze základní matrice z PLA a plnivem z hedvábných nano-disků (CSN) ve sladkovodním biotypu. Při hydrolytické degradaci zde byly testovány fólie ve vodném prostředí, při teplotě 37 °C a 60 °C při pH 2, 7 a 12. Ačkoliv se CSN projevilo jako vhodný materiál pro využití jako nukleační agent (krystalit), který urychluje krystalizaci PLA, tak bionanokompozit PLA-CSN degradoval pomaleji ve většině měření než čisté PLA. Toto bylo zapříčiněno tím, že CSN má hydrofobickou povahu.

Ve studii Patwi a kol. [36] PLA-CSN bionanokompozit však překvapivě vykazoval vyšší rychlost biodegradace v zásaditém vodném prostředí než čisté PLA. Toto bylo zapříčiněno tím, že v pH zásaditém prostředí dochází k biodegradaci převážně na povrchu, kdežto v pH neutrálním a kyselém prostředí dochází k degradaci v objemu, což zapříčiňuje lepší možnost pozorování biodegradace u zásaditého prostředí. Tento fenomén dále podporuje fakt, že testovaný vzorek ovlivňoval při své degradaci pH prostředí. Kyselina mléčná, kterou vypouštěl degradovaný vzorek, se v zásaditém prostředí disociovala, což urychlovalo hydrolyzu oproti kyselému, kde se vyskytovala v asociované formě, která prováděla proces hydrolyzy pomocí autoakcelerace. Dostupnost rozhraní na povrchu totiž napomáhá disociaci PLA do média. Proces byl nadále podpořen homogenním rozložením CSN částic v matrici PLA-CSN bionanokompozitu, což mělo za následek tvorbu dalších mnohých PLA-CSN rozhraní, které fungovaly jako nová místa pro hydrolytickou biodegradaci. Tento fenomén povrchové eroze zde zastínil hydrofobickou povahu CSN, bránící biodegradaci v kyselém a neutrálním prostředí.

Velkou roli má také pH při anaerobní biodegradaci. pH ovlivňuje aktivitu hydrolytických enzymů, které jsou aktivní v úzké škále pH spektra. Proces anaerobické digesce probíhá v intervalu pH 6,0-8,3. Pro většinu methanogenních mikroorganismů je optimální pH v rozmezí 7,0-8,0. Pokud je pH anaerobního prostředí mimo ideální interval pH, může dojít k inhibici metanogenního procesu, a tudíž k podcenění metanového potenciálu. [37]

#### 2.5.4 Vliv teploty

Kolstad a kol. [34] také při svém zhodnocení anaerobní degradace PLA Ingeo™ uvádí, že když je PLA vystaveno vyšším teplotám než teplotě skelného přechodu, tak se zvyšuje flexibilita jejího polymerního řetězce. V důsledku tohoto jevu PLA usnadňuje hydrolyzu a zachycování mikrobů a enzymů. Při vyšší teplotě dochází k lepší hydrolytické biodegradaci PLA. Dále byly nalezeny signifikantní rozdíly v biodegradaci PLA vystavené mezofilním (20 až 45 °C) a termofilním podmínkám (45 až 65 °C). Ndazi a Karlsson [38] zjistili nejvyšší rychlost biodegradace při termofilních podmínkách oproti mezofilním podmínkám. Nicméně teploty vyšší, než při termofilních podmínkách nejsou žádoucí, jelikož mají za následek umírání mikroorganismů a zpomalení biodegradace.

Z výsledků předešlých studií Kawashimy a kol. [39] je známo, že pro mezofilní podmínky (kolem 37 °C) je nejvhodnější použít kompostování na základě prasečího trusu, kde byl objeven obsah mikroorganismů o dva řády vyšší než u kompostu na základě trusu kravského ačkoliv i zde biodegradace probíhala. Kompost na základě kravského trusu je vhodný pro termofilní podmínky (kolem 58 °C). Kompost s koňským trusem dosahuje pozitivních hodnot biodegradace i při teplotách vyšších (70 °C), než je běžné pro termofilní podmínky, je-li podpořena hydrolyza v ranné fázi kompostování.

Vlivem teploty na anaerobní degradaci se také zabývala práce Ruggero a kol. [28], která vyzdvihla výsledky Yagi a kol. [40], který zaznamenal vyšší míru biodegradace při teplotě 55 °C u PCL i PLA než ostatní autoři, například Zhang a kol. [41] a Massardier-Nageotte a kol. [42] při 37 °C. Je tedy zřejmý pozitivní vliv teploty na rychlost biodegradace. Zde je nutné podotknout, že Yagi a kol. provedli experiment pomocí přístroje MODA-B (Microbial Oxidative Degradation Analyzer) měřící přímo kumulativní množství vyprodukovaného bioplynu. MODA-B je ideální pro testování vzorků s velkou (a rychlou) produkcí bioplynu. [43] Ostatní autoři používali metodu průběžného stanovení produkce bioplynu na základě jeho průtoku (okamžité produkce) a následné analýze protékajícího bioplynu senzory.

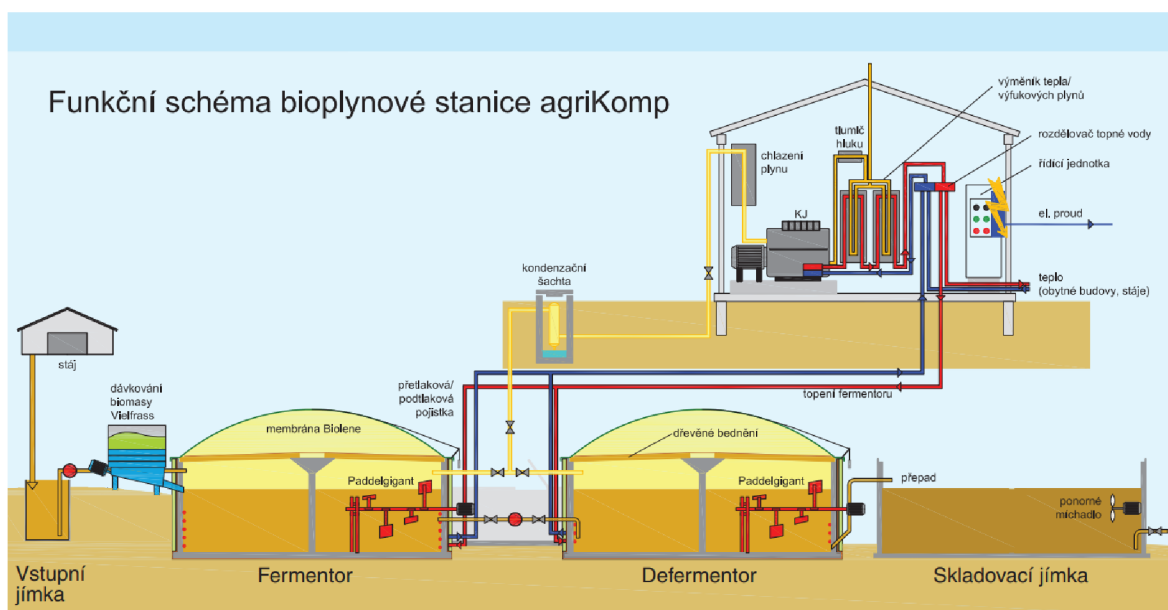
#### 2.5.5 Vliv úpravy povrchu biopolymerů plasmou

Výzkumy Antunes a kol. [44], úpravy povrchu korónovou a RF plasmovou povrchovou úpravou ukázaly při zrychlených testech stárnutí za použití standartního UV ozařování po dobu přibližně 2000 hodin. Výsledky testu ukázaly zvýšenou navlhavost povrchů PLA vzorků a tudíž i zrychlenou hydrolytickou biodegradaci PLA. Jako

efektivnější pro rychlejší biodegradaci PLA se jevila úprava povrchu RF plasmovou úpravou.

## 2.6 Bioplynová stanice

Bioplynová stanice (viz obrázek 6) je zemědělské zařízení, které zpracovává biomasu (materiál a suroviny organického původu) ve fermentačních nádržích pomocí řízené anaerobní digesce. Plyn vyrobený v bioplynové stanici je v ní nadále zpracováván a následně spalován pro výrobu tepla a elektřiny v tzv. kogenerační jednotce. V České republice se vyskytují převážně zemědělské bioplynové stanice, případně průmyslové nebo komunální. Zemědělské bioplynové stanice zpracovávají biomasu ze statkových hnojiv (hnuj, močůvka, kejda skotu a prasat) a energetických plodin (například kukuřičná, obilná, travní siláž nebo senáž). Digestát vzniklý v bioplynových stanicích se pak dále používá, jako hnojivo. [45]



Obrázek 6 Schéma bioplynové stanice [46]

Proces anaerobní digesce probíhá ve velkých krytých kruhových jímkách, jenž se nazývají fermentor a dofermentor. Bioplyn produkovaný ve spodní části fermentoru se hromadí v horní části a vydouvá membránu z polymerovaného kaučuku. Nejvhodnější biomasou pro aktivitu mikroorganismů ve fermentoru je kukuřice nebo kejda, jelikož mají nejvhodnější koncentraci dusíku. Bioplyn je nadále odváděn do části pro výrobu elektřiny a tepla. Digestát je skladován v tuhém i tekutém stavu ve skladovací jímce. Skladovací jímka musí mít dostatečný objem, aby pojmula vyprodukovaný digestát po dobu, kdy se nesmí hnojit. Velikost skladovací jímky většinou odpovídá půlroční



produkci bioplynové stanice. Digestát patří mezi organominerální hnojiva a podle zákona č. 254/2001 Sb., o vodách je nutné zamezit jeho úniku do povrchových nebo podzemních vod. Digestát, jenž prošel procesem fermentace a dofermentace v bioplynové stanici, již zpravidla nezapáchá, jelikož je zbavený veškerého bioplynu.

Digestát se dělí na dvě části, fugát a separát. Fugát (také procesní voda) je tekutý produkt, který tvoří 80 % digestátu. Jedná se o zakalenou převážně hnědou tekutinu, ve které však mohou být zbytkové pevné částice. Separát je tuhá složka digestátu.

### 3 Praktická část

Tato práce navazuje na vědeckovýzkumnou činnost katedry KSP TUL a práci pana Y. Touatiho [47]. Pan Touati se zabýval ve své práci termofilním kompostováním fólií PLA obsahující přísady ATBC, CaCO<sub>3</sub>, L-CNC. Cílem předkládané práce je analyzovat problematiku biodegradace PLA biokompozitních fólií v prostředí anaerobním tak i v aerobním vodném prostředí.

#### 3.1 Volba materiálu a výroba fólií

K výrobě PLA fólií byl použit materiál ve formě granulátu od společnosti Nature Works (Minnetonka, MN, USA), pod obchodním názvem Ingeo 3001D. Jedná se o PLA s obsahem 95 hm.% L-laktidu a vlastnostmi uvedenými v tabulce 2:

Tabulka 2 Vlastnosti použitého PLA (Ingeo 3001D) [48]

| Vlastnosti                                  | Hodnoty                |
|---|------------------------|
| Napětí na mezi kluzu                        | 62 MPa                 |
| Napětí na mezi pevnosti                     | 62 MPa                 |
| Hustota                                     | 1,24 g/cm <sup>3</sup> |
| Molární hmotnost                            | 155 000 g/mol          |
| Teplota skelného přechodu                   | 60 °C                  |
| Teplota tání krystalické fáze               | 170°C                  |
| Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení | 3,5 %                  |
| Modul pružnosti v ohybu                     | 3600 MPa               |
| Vrubová houževnatost podle Izoda            | 16 J/m                 |

Stejně jako v práci pana Y. Touatiho [47] bylo kromě čistého PLA zvolena kombinace PLA se změkčovadlem ATBC, konkrétně s změkčovadlem s označením Citroflex A-4 (Vertellus Holding LLC, Indianapolis, IN, USA), s molekulovou hmotností 402 g/mol, hustotou 1,048 g/cm<sup>3</sup> a viskozitou 25-55 cp, aplikovaného v množství 10 hm.%. Změkčovadlo by mělo zajistit zvýšení houževnatosti fólií. Za účelem zvýšení uspořádanosti struktury byla k přípravě PLA fólií použita také nanocelulóza (L-CNC) (BioPlus-L<sup>TM</sup> Crystals, Orlando, FL, USA) s průměrnou velikostí částic 4-5 nm na šířku a 500 nm na délku, která byla zakoupena od firmy American Process Inc. (Atlanta, GA, USA). L-CNC bylo přidáváno v 1 hm.% a mělo v PLA plnit funkci nukleačního činidla. Jako další nukleační činidlo byl použit vysrážený uhličitan vápenatý (CaCO<sub>3</sub>) (Honeywell Fluka, Seelze, Německo) s průměrnou velikostí částice menší než 1 μm. CaCO<sub>3</sub>

se standardně používá v koncentracích kolem 10 hm.%. V této práci bylo cílem sledovat vliv těchto přísad, popřípadě vliv synergického efektu jejich kombinací na výslednou biodegradabilitu ve vodném prostředí. Koncentrace jednotlivých složek jsou uvedeny v následující tabulce (tabulka 3).

Tabulka 3 Koncentrace složek v testovaných fóliích

| Označení fólie             | Koncentrace jednotlivých složek v [hm.%] |      |       |                   |
|----------------------------|--|------|-------|-------------------|
|                            | PLA                                      | ATBC | L-CNC | CaCO <sub>3</sub> |
| PLA                        | 100                                      | 0    | 0     | 0                 |
| PLA/ATBC                   | 90                                       | 10   | 0     | 0                 |
| PLA/ATBC/CaCO <sub>3</sub> | 80                                       | 10   | 0     | 10                |
| PLA/ATBC/CNC               | 89                                       | 10   | 1     | 0                 |

Před vlastním zpracováním byl granulát PLA s nukleačními činidly L-CNC a CaCO<sub>3</sub>, sušen po dobu 12 hodin při teplotě 70 °C ve vakuové sušárně VD53 (Binder GmbH, Tuttlingen, Německo) (obrázek 7) s cílem odstranění případné vlhkosti.

Ke kompaundaci jednotlivých výše uvedených materiálových kombinací byl použit laboratorní kompaundér MC 15 HT (Xpolore, Sittard, Nizozemsko) (obrázek 8) se dvěma diskontinuálními vertikálními kónickými šrouby, které mají stejný smysl otáčení, což zajišťuje simultánně efektivní tavení polymeru a odvádění těkavých látek vznikajících během tohoto procesu. Ve stroji MC 15 HT materiál v komoře cirkuluje, na rozdíl od běžných vytlačovacích strojů, což zapříčiňuje lepší homogenitu materiálu. Materiály byly kompaundovány při otáčkách 100 ot./min a konstantním teplotním profilem 185 °C. Distribuce neboli promísení jednotlivých komponent bylo kontrolováno velikostí kroučícího momentu. Pro dosažení dostatečné homogenity přísad byla směs v komoře ponechána vždy 5 minut.

Před finálním vytlačením fólií, byly kompaundované biokompozity opět sušeny po dobu 12 hodin ve vakuové sušárně při teplotě 70°C. Vysušený granulát byl následně vytlačován za použití dvou-šnekového diskontinuálního kompaundéru MC 15 HT, s příčnou vytlačovací hlavou s velikostí otvoru 0,4 mm při teplotě vytlačovací hlavy 195 °C a otáčkách šneku 100 ot./min. Extrudované fólie byly kontinuálně odtahovány chlazenými kalandrovacími válci.



Obrázek 7 Vakuová sušárna Binder VD53 [50]



Obrázek 8 Kompaundér MC 15 HT[49]

### 3.2 Stanovení anaerobní degradace

Experiment stanovení anaerobní degradace byl provedený pomocí respirometru ECHO, který měří okamžitý průtok částic bioplynu ( $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ ). Cílem experimentu bylo co nejvíce se přiblížit podmínkám definovaných normou ČSN EN ISO 15985:2014.

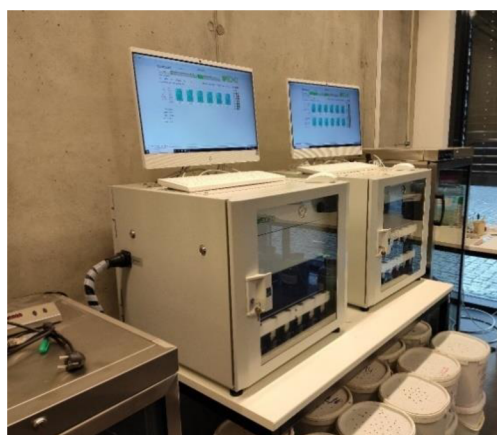
Tato norma je určena ke stanovení úplné anaerobní biodegradace za podmínek anaerobního rozkladu při vysokém obsahu pevných látek a je založena na analýze uvolněného bioplynu. Inokulum by mělo pocházet z anaerobní vyhnívací jednotky zpracovávající především organický odpad. V inokulu by neměly být částice větší než 60 mm. Vyhnívací jednotka by měla operovat po dobu alespoň 4 měsíců s tímto inokulem. Inokulum by mělo být stabilizováno po dobu alespoň 15 dní za teploty  $52 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  nebo déle, dokud se produkce bioplynu neustálí. Testovaný materiál promíchaný s inokulem by měl být v šeru, za teploty  $52 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  digestován ve vzduchotěsné nádobě. Experiment by měl probíhat po dobu alespoň 15 dní nebo déle, dokud není dosaženo „plateau“ fáze (je dosaženo 90 % biodegradace materiálu, křivka biodegradace pomalu přestává růst). Při experimentu je neustále monitorována okamžitá produkce bioplynu pro určení kumulativní produkce bioplynu. Úroveň biodegradace je určena poměrem množství vyprodukovaného bioplynu ku maximálnímu teoreticky možnému množství vyprodukovaného bioplynu (nezahrnuje bioplyn, obsahující uhlík, který se přeměnil v novou buněčnou biomasu). Maximální plocha jednotlivých testovaných fólií by neměla být větší než 2 x 2 cm. V každé nádobě je doporučeno použít alespoň 500 ml inokula.

### 3.2.1 Respirometr ECHO

Ke stanovení biodegradace v anaerobním digestátu byl použit respirometr ECHO (obrázek 9) od firmy ECHO Instruments d.o.o. (Slovenske Koncje, Slovinsko). Jak již bylo řečeno, respirometr je zařízení, které umožňuje stanovení produkce  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , která jedána aktivitou mikroorganismů během procesu rozkladu plastů. [51]

Respirometr ECHO je složený z části respirometru, do které je přiváděn analyzovaný plyn z jednotlivých hermeticky uzavřených komor (nádob) o objemu 1000 ml. K analýze bylo možné použít 6 nádob. Transport analyzovaného plynu do respirometru je zajištěn přiváděným inertním plynem – dusíkem ( $\text{N}_2$ ). Tento plyn zároveň zajišťuje dosažení anaerobního prostředí. Za cílem rovnoměrného rozpadu všech složek jsou vzorky v nádobách kontinuálně míchány pomocí elektromagnetických prvků. Kromě produkce  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  respirometr umožňuje také sledovat podíl  $\text{O}_2$  vstupujícího do nádob, průtokovou rychlost inertního plnu –  $\text{N}_2$ , spotřebu  $\text{O}_2$ , tlak v nádobách, relativní vlhkost a teplotu odcházejícího plynu.

Respirometr ECHO by měl ideálně pracovat v rozmezí 2000 až 4000 ppm (částice na milion) v případě produkce  $\text{CO}_2$ . Limitní rozlišovací schopnost je pak 6082 ppm. U  $\text{CH}_4$  je limitní rozlišovací schopnost respirometru ECHO 12 000 ppm.



Obrázek 9 Respirometr ECHO - vlevo komora s testovacími nádobami, vpravo respirometr s ovládacím rozhraním

### 3.2.2 Stabilizace digestátu

Jako příklad anaerobního vodného prostředí, kterým se bude zabývat tato práce, byl zvolen tekutý digestát, který byl odebrán z bioplynové stanice (viz kapitola 2.7) zemědělského



družstva Sever Loukovec (středisko Chocnějovice viz obrázek 10 a 11). Základní suroviny pro tuto bioplynovou stanici jsou sláma a kravský trus, které jsou zde digestovány ve dvou komorách a následně odváděny do skladovací jímky kontinuálně přes přepad. Odhadovaná doba skladování digestátu v této stanici byla 3 měsíce. Odběr proběhl na podzim roku 2020. Digestát byl zvolen, jelikož se jedná o prostředí bohaté na anaerobní mikroorganismy a je také vhodným inokulem v souladu s normou ČSN EN ISO 15985. Digestát byl také zvolen vzhledem k budoucí možnosti likvidace biopolymerů v bioplynových stanicích pro získání tepelné, případně elektrické energie. [45]



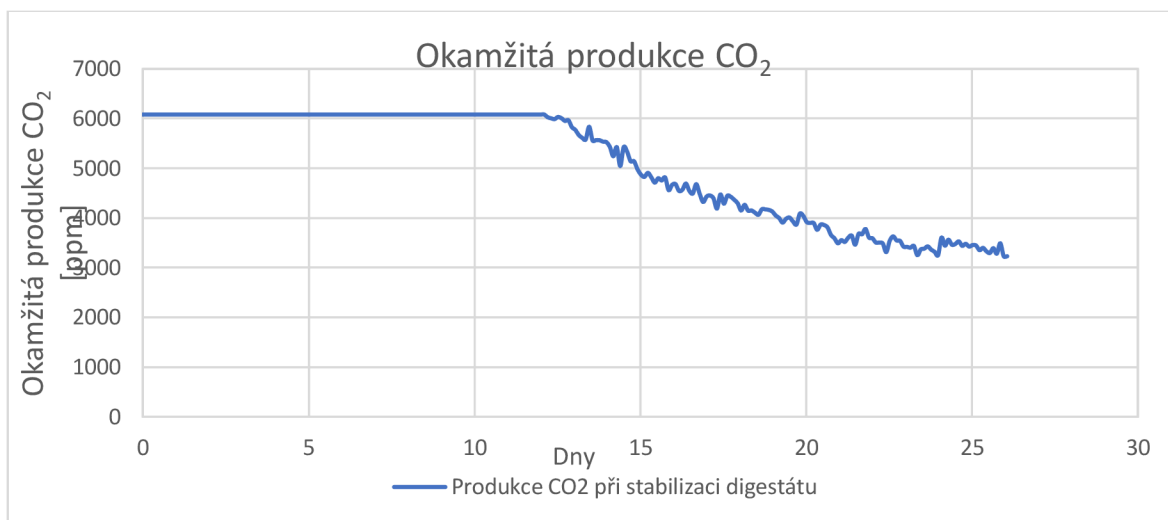
Obrázek 10 bioplynové stanice zemědělského družstva Sever Loukovec (středisko Chocnějovice) a) jedna z fermentačních nádrží, b) skladovací jímka, c) kogenerační jednotka



Obrázek 11 Odběr digestátu z bioplynové stanice

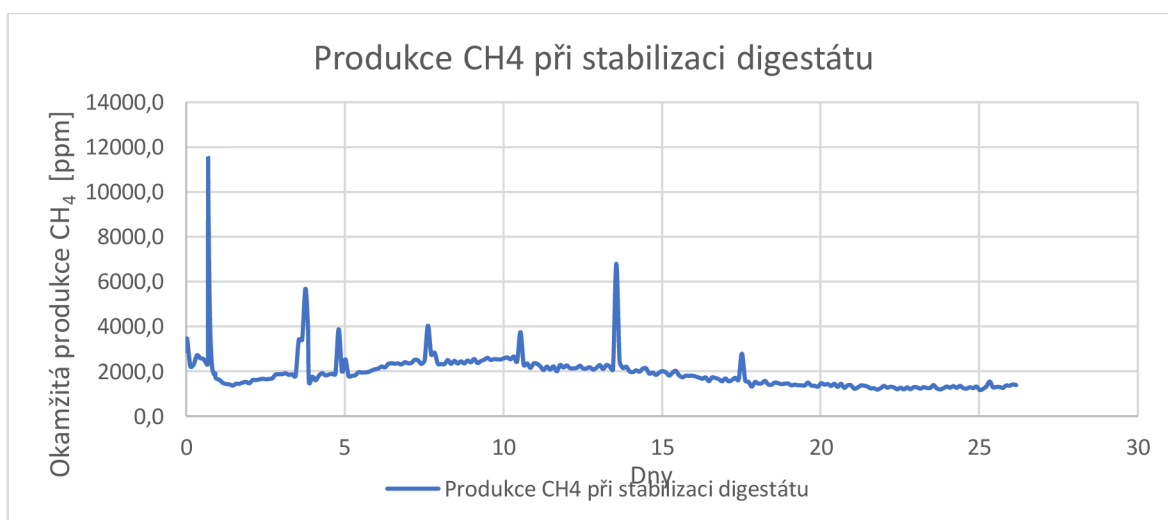
Dle ČSN EN ISO 15985 je nutné před realizací experimentálního měření digestát stabilizovat. Důvodem je případná redukce zbytkového uhlíku, který by mohl zapříčinit zkreslení dosahovaných výsledků (jeho příliš vysoká produkce mikroorganismy). Další důvod stabilizace je skutečnost, že při stabilizaci dochází k iniciaci termofilních mikroorganismů a také ukončení aktivity aerobních bakterií. Stabilizace digestátu byla provedena dle výše uvedené normy. Z digestátu byly odstraněny větší zbytkové

částice a poté byly vloženy do jednotlivých nádob. Stabilizace probíhala po dobu jednoho měsíce za stálé teploty  $52^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  v zařízení ECHO, při konstantním průtoku  $\text{N}_2$  (bez přítomnosti kyslíku). Během této doby byla sledována produkce  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$  v nádobách, jak je uvedeno na obrázcích 12 a 13.



Obrázek 12 Okamžitá produkce  $\text{CO}_2$  při stabilizaci digestátu

Zpočátku, po dobu prvních 12 dní, lze sledovat hodnoty okamžité produkce  $\text{CO}_2$ , které se nachází nad rozlišovacím limitem respirometru z důvodu vysoké aktivity digestátu. Vysoká aktivita digestátu je zapříčiněna jeho nedostatečnou vyzrálostí, která byla způsobena pravděpodobně velkým podílem uhlíkových složek (původní surovina sláma). 13 den se produkce  $\text{CO}_2$  následně dostane do rozlišovacího spektra respirometru a po dobu 14 dní postupně klesá. Po měsíci dochází ke snížení poklesu produkce  $\text{CO}_2$ , kde se produkce ustálila kolem hodnoty 3000 ppm.



Obrázek 13 Okamžitá produkce  $\text{CH}_4$  při stabilizaci digestátu

Z grafu okamžité produkce CH<sub>4</sub> (obrázek 13) lze pozorovat, že jeho produkce se zastaví přibližně na hodnotě 1800 ppm a jeho produkce byla relativně konstantní po celou dobu stabilizace.

### 3.2.3 Stanovení biodegradace vzorků

Použitý respirometr obsahuje pouze 6 nádob. Dle normy ČSN EN ISO 15985 je nutné jednotlivé experimenty provádět duplicitně, proto je při použití referenčního vzorku (samostatný digestát) možné aplikovat v rámci jednoho experimentálního měření pouze dvě varianty. Vzhledem k závěrům předchozích studií [47], [52], kde byl vyhodnocen jako nejrychleji degradující materiál PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>, byl výzkum anaerobní degradace v prvotní fázi převážně zaměřen na tento materiál. Společně s touto variantou byl testováno rovněž čisté PLA, jelikož z testovaných materiálů biodegradovalo nejhůře.

Dle normy ČSN EN ISO 15985 nesmí mít testované fólie plochu větší než 2 x 2 cm. Fólie byly rozřezány na vzorky o rozměrech 1x1cm. Větší počet menších vzorků by mohl zapříčinit větší rychlost biodegradace. Po důkladném vyčištění testovacích nádob, bylo do každé nádoby bylo nalito 500 ml digestátu a přidáno 10 g vzorků, viz tabulka 4.

Tabulka 4 Obsah testovacích nádob

| Číslo zkušební komory | Obsah                                 |
|-----------------------|---------------------------------------|
| 1 a 2                 | Digestát                              |
| 3 a 4                 | Digestát + PLA                        |
| 5 a 6                 | Digestát + PLA/ATBC/CaCO <sub>3</sub> |

Úroveň biodegradace je podíl mezi hmotností plynného uhlíku vzniklého při biodegradaci a hmotností uhlíku před začátkem biodegradčního procesu a je dán vztahem (1) z normy ČSN EN ISO 15985. Kde  $m_{C,g}(test)$  je kumulativní hmotnost uhlíku vyprodukovaného při biodegradaci v nádobách obsahující testované vzorky (g),  $m_{C,g}(blank)$  je kumulativní hmotnost uhlíku vyprodukovaného v nádobách obsahující pouze digestát (g) a  $m_{C,i}$  je teoretické množství uhlíku v testovaných vzorcích (g). [53] Jedná se o kumulativní množství vyprodukovaného uhlíku jak ve formě CO<sub>2</sub>, tak ve formě CH<sub>4</sub>.

$$\% \text{ biodegradace} = \frac{m_{C,g}(test) - m_{C,g}(blank)}{m_{C,i}} * 100 \quad (1)$$



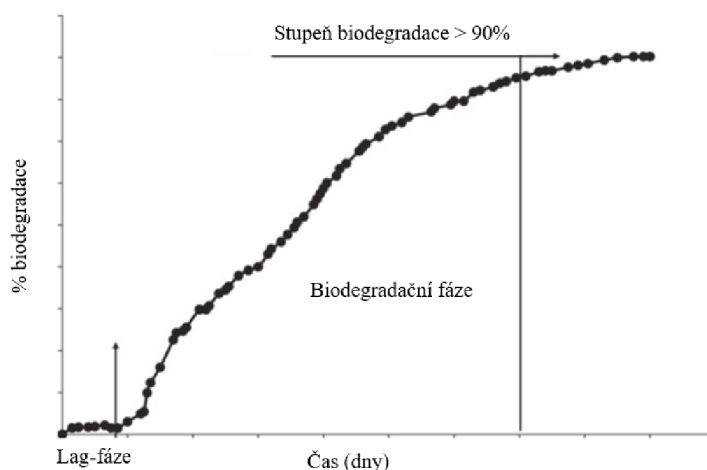
Teoretické množství uhlíku, které je na začátku v nádobách, se vypočítá podle následující rovnice (2), kde  $m_{celk}$  je celkové množství testovaných vzorků v gramech,  $C\%$  je podíl organického uhlíku ve vzorcích (viz tabulka 5).  $M_{CO_2}$  je molární hmotnost  $CO_2$  (g/mol),  $M_{CH_4}$  je molární hmotnost  $CH_4$  (g/mol) a  $M_C$  je molární hmotnost uhlíku (g/mol).

$$m_{c,i} = m_{celk} * C\% * \left( \frac{M_{CO_2} + M_{CH_4}}{M_C} \right) \quad (2)$$

Tabulka 5 Podíl organického uhlíku v testovaných materiálech

| Materiál          | Podíl organického uhlíku |
|-------------------|--------------------------|
| PLA               | 50 %                     |
| ATBC              | 50,1 %                   |
| CaCO <sub>3</sub> | 0 %                      |
| L-CNC             | 44,4 %                   |

Úroveň biodegradace znázorňuje biodegradační křivka, která znázorňuje procento biodegradace materiálu v daném časovém intervalu (viz obrázek 14). Skládá se ze tří různých částí. První je „lag-fáze“, ve které křivka ztlačně neroste a mikrobiální populace se přizpůsobuje prostředí. Dále následuje biodegradační fáze, během níž probíhá proces biodegradace adaptovanou mikrobiální populací a je při ní zvýšená produkce bioplynu. Třetí a poslední fáze je „plateau“ fáze. Do ní se křivka dostává zhruba po dosažení 90 % biodegradace, křivka v ní znovu ztlačně neroste.



Obrázek 14 Biodegradační křivka [54]

### 3.3 Sladkovodní biotop

Biodegradovatelnost biokompozitních fólií byla testována také v aerobním prostředí sladkovodního biotopu. Pro experiment ve sladkovodním biotopu byly použity vzorky stejných složení, jako při experimentu anaerobní degradace (viz tabulka 3). Vzorky stejné velikosti (5 mm x 15 mm) byly vloženy do akvária (80 litrové akvárium) se stabilním biotopem (pH 8,1, 28 °C) s vodními rostlinami, řasami, rybami, šneky atd. po dobu 3 měsíců. Jelikož v tomto experimentu nelze stanovit množství odcházejícího plynu, byly pro určení efektivity biodegradace použity pouze kvalitativní analýzy. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FT-IR), diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), termogravimetrická analýza (TGA), pro zhodnocení kvality povrchu byly vzorky na konci experimentu skenovány elektronovým mikroskopem (SEM) a byl určený také stupeň rozpadu vzorků. Testované fólie byly odebírány z vodního biotopu jen pro ořezávání vzorků pro kvalitativní analýzy. Odebrané vzorky byly dále kondicionovány po dobu 10 dnů při teplotě 25 °C, před testováním jednotlivými metodami. Prezentované výsledky z výše uvedených analýz byly vyhodnocovány ze třech měření, které se odehrály vždy po 1 měsíci. Jelikož byl soubor dat malý, byly prezentovány jen průměrné hodnoty, tím pádem nebyla specifikovaná směrodatná odchylka.

#### 3.3.1 Spektroskopie (FT-IR)

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací je analytická metoda určená k identifikaci a strukturní charakterizaci anorganických i organických sloučenin. Metoda sleduje interakce infračerveného záření se studovanou látkou. Interferometr pomocí pohyblivého zrcadla mění energii paprsku ze zdroje infračerveného záření a výsledné infračervené záření je pak nasměrováno skrz měřicí krystal na rozhraní testovaného vzorku a měřicího krystalu, kde interaguje se vzorkem. Infračervené záření může v závislosti na svoji energii spustit vibrace některých molekulových vazeb vzorku. Energie vyvolávající tyto vibrace může následně chybět v původním infračerveném paprsku. Z tohoto rozdílu je poté vytvořeno spektrum. [55], [56]

Chemické změny fólií z PLA byly analyzovány infračerveným spektrometrem Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) v módu ATR (celkové tlumené odrazivosti), který je osazen diamantovým krystalem. FTIR-ATR spektra byla měřena v rozsahu 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  dosažením 64 skenů pro každé spektrum, při rozlišení 2  $\text{cm}^{-1}$ . Vyhodnocené výsledky jsou prezentovány v tabulce 8.

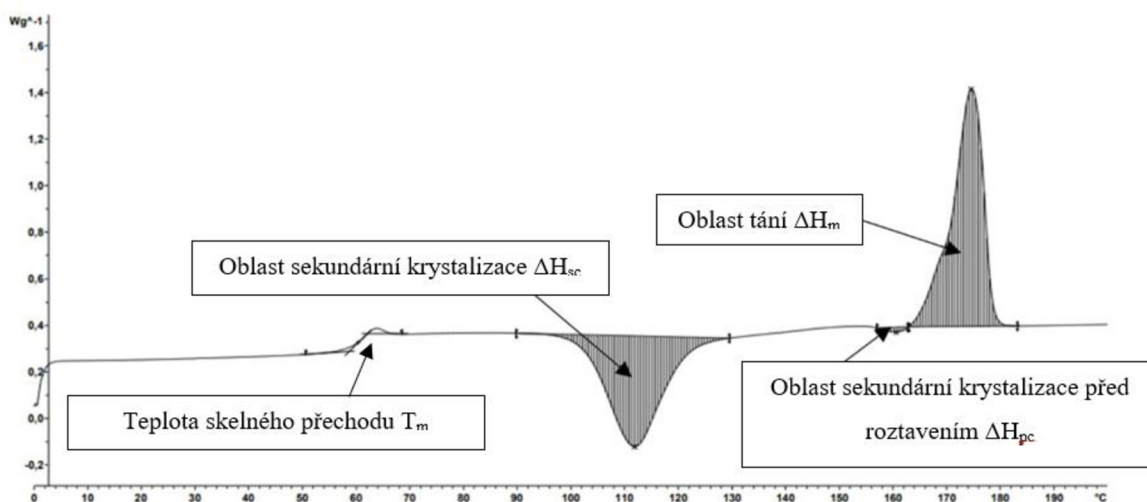
Vyhodnocována byla typická spektra absorpce typická pro PLA korespondující s:

- Asymetrickým protahováním O-C=O etherových skupin při 1127, 1080, 1043  $\text{cm}^{-1}$ .
- C-O protahováním CH-O vazeb při 1180  $\text{cm}^{-1}$ .
- Asymetrickým a symetrickým protahováním  $\text{CH}_3$  při 2995 a 2945  $\text{cm}^{-1}$ .
- Protahováním esterových C=O skupin, při 1747  $\text{cm}^{-1}$ .

Stejná spektra absorpce byly zaznamenána Wengem a kol. [57], Sessinim a kol. [58], nebo Matějkou. [59] Dále byly identifikovány frekvence ohýbání (symetrická deformace)  $\text{CH}_3$  při 1452, 1382 a 1359  $\text{cm}^{-1}$ . Dále byl sledován „peak“ o frekvenci 3300  $\text{cm}^{-1}$ , který reprezentuje absorpci vody a může indikovat proces hydrolyzy. Hodnoty jednotlivých „peaků“ jsou uvedeny v tabulce 8.

### 3.3.2 Termická analýza vzorků (DSC)

Podstatou metody je porovnávání rozdílu energie, která je potřeba k získání nulového teplotního rozdílu mezi referenčním materiálem a testovanými vzorky při určitém teplotním průběhu. Výslednou závislost rozdílů tepelného toku dodaného vzorkům znázorňuje DSC křivka (viz obrázek 15).



Obrázek 15 křivka DSC analýzy

Termické vlastnosti vzorků byly určeny za pomoci kalorimetru DSC 1/700 (Mettler Toledo, Greifensee, Švýcarsko). PLA fólie byly nastříhány na vzorky o hmotnosti přibližně 5 mg a byly umístěny do hliníkových mističek. Z důvodu odvodu plynů, které vznikají při měření, byly pokličky pro hliníkové mističky propíchnuté špendlíkem. Pokličky byly následně nalisovány na mističky se vzorky, které byly následně vloženy do DSC komory. Referenčním vzorkem byla prázdná hliníková mistička, tudíž vzduch.

Ohřev probíhal v atmosféře N<sub>2</sub>. Při prvním ohřevu byly vzorky zahřáty od 0 °C do 200 °C, s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Následovala výdrž po dobu 180 sekund, kvůli odstranění předešlé teplotní historie vzorku, a následně byly vzorky schlazeny znovu s rychlostí chlazení 10 °C/min znovu na teplotu 0 °C. Tímto mohly být zhodnoceny následující parametry: Teplota a změna entalpie sekundární krystalizace (T<sub>cc</sub>, ΔH<sub>cc</sub>), teplota rekrystalizace (T<sub>pm</sub>), změna měrné entalpie tání (ΔH<sub>m</sub>). Následoval druhý ohřev, opět na teplotu 200 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min, tím mohla být zhodnocena primární teplota skelného přechodu (T<sub>g</sub>). V průběhu druhého ohřevu, mohlo dojít k migraci změkčovadla a jiným strukturním změnám, znemožňujícím přesné určení krystalinity. Stupeň krystalinity (X<sub>C</sub>) byl určen následujícím vzorcem (3), kde ΔH<sub>m</sub><sup>0</sup> je entalpie tání 100% krystalické PLA (93,1 J/g) a w<sub>m</sub> je hmotnostní zlomek PLA v kompozitech.

$$X_C = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 * w_m} * 100 [\%] \quad (3)$$

### 3.3.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Teplotní degradace byla provedena využitím metody TGA za použití přístroje TGA2 (Mettler Toledo, Greifensee, Švýcarsko) s nepřesností vážení 0,005 %. Vzorky o hmotnosti přibližně 5 mg ± 0,5 mg byly nastříhány z testovaných PLA fólií. Během této analýzy probíhá ohřev vzorků v atmosféře N<sub>2</sub> od 50 do 600 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min

Teplota rozkladu byla určena na základě 5% váhové ztráty (T<sub>5%</sub>) a 50 % váhové ztráty (T<sub>50%</sub>). Vyhodnocené výsledky z jednotlivých měření jsou uvedeny v tabulce 10.

### 3.3.4 Snímkování elektronovým mikroskopem (SEM)

Povrchové změny použitých PLA fólií byly zkoumány pomocí analytického skenovacího mikroskopu s nanometrickým rozlišením (FE-SEM) [60] Carl Zeiss ULTRA (Carl Zeiss, Oberkochen, Německo) s urychlovacím napětím 3 kV. Upravené vzorky byly po kondicionování (25 °C/96 h) připevněny karbonovou lepicí páskou na hliníkový stůlek a byly pokryty 1 nm platiny za použití Q150R ES (Quorum Technologies Ltd, Lewes, VB). Následně byly pořízeny snímky v rozlišení 1500 μm.

### 3.3.5 Stupeň rozpadu

Pro toto měření byly před vložením do sladkovodního biotopu vzorky zváženy a po třech měsících byly vzorky. Po kondicionování (25 °C, 10 dnů) proběhlo druhé vážení. Vážení proběhlo na laboratorní váze GF-300 (A&D Weighing, San Jose CA, USA).

Výsledky jsou uvedeny v tabulce 6. Stupeň rozpadu vzorků byl spočítán na základě vzorce (4), kde  $D$  je stupeň rozpadu vzorků (%),  $m_i$  je váha na počátku pokusu (g) a  $m_r$  je váha na konci pokusu (g) po kondicionování (25 °C, 10 dní). Je nutné upozornit, že vzhledem k malému množství vzorků jsou tyto výsledky pouze informativní.

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} * 100 [\%] \quad (4)$$

*Tabulka 6 Stupeň rozpadu vzorků*

| Označení vzorku                  | Ø stupeň rozpadu | Směrodatná odchylka |
|----------------------------------|------------------|---------------------|
| <b>PLA</b>                       | 2,17 %           | 1,43 %              |
| <b>PLA/ATBC</b>                  | 7,74 %           | 1,59 %              |
| <b>PLA/ATBC/L-CNC</b>            | 2,53 %           | 0,69 %              |
| <b>PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub></b> | 13,24 %          | 2,37 %              |

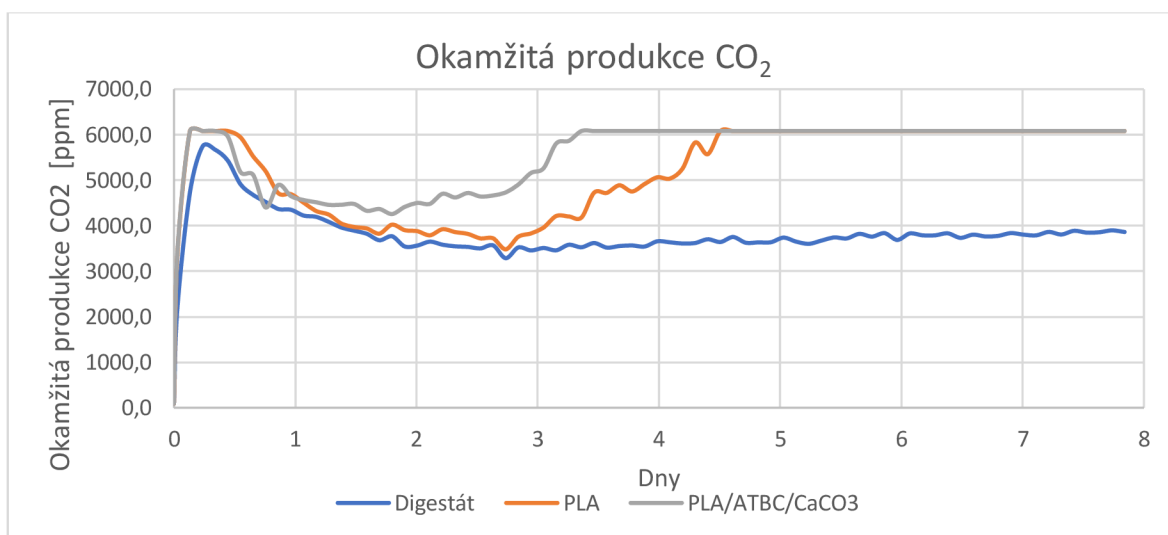
## 4 Vyhodnocení

### 4.1 Vyhodnocení anaerobní degradace vzorků

Parametr okamžité produkce CO<sub>2</sub> je na respirometru ECHO měřen v ppm, částicích na milion. Hodnota okamžité produkce CO<sub>2</sub> v ppm ukazuje, kolik částic CO<sub>2</sub> připadá na milion molekul protékajícího plynu. Výsledky byly zpracovány vždy průměrem hodnot ze dvou testovacích nádob s korespondujícími vzorky.

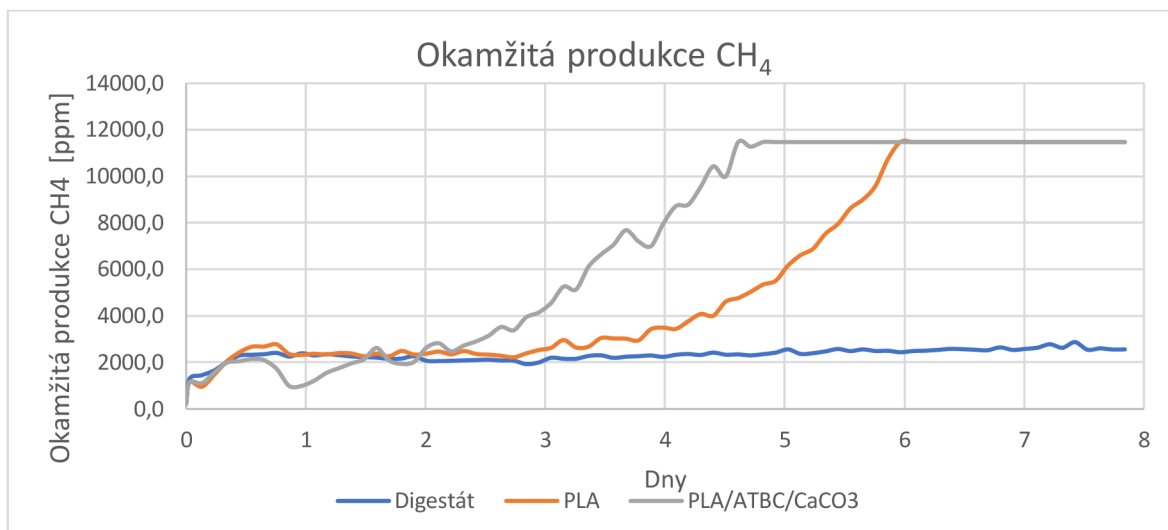
#### 4.1.1 Okamžitá produkce bioplynu

Na obrázcích 16 a 17 jsou uvedeny průběhy okamžité produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> při anaerobní digesci 10 g testovaných fólií v 500 ml digestátu.



Obrázek 16 Okamžitá produkce CO<sub>2</sub> při anaerobní digesci 10 g vzorků v 500 ml digestátu

Je zde patrné, že zpočátku je produkce CO<sub>2</sub> několik hodin nad limitem rozlišovacích schopností respirometru. Jedná se však o velmi krátkou dobu, po které nastane znatelný pokles produkce CO<sub>2</sub>. U PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> produkce CO<sub>2</sub> klesne na 4258 ppm a po 2 dnech se začne zvyšovat. Čtvrtý den experimentu, již překročí rozlišující schopnosti respirometru. U materiálové čistého PLA nedochází k tak rychlému nárůstu produkce CO<sub>2</sub>, kde limitní rozlišovací hranice bylo dosaženo až po 5 dnech. Potvrdil se tak vyšší biodegradační potenciál PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>, který byl zjištěn práci Y. Touatiho. [47] Je proto možné tvrdit, že přísada CaCO<sub>3</sub> zrychluje proces degradace i v anaerobním prostředí digestátu. Hodnoty produkce komor obsahující pouze deigestát jsou relativně ustálené, kolem 4000 ppm, což vypovídá o dostatečném času stabilizace.

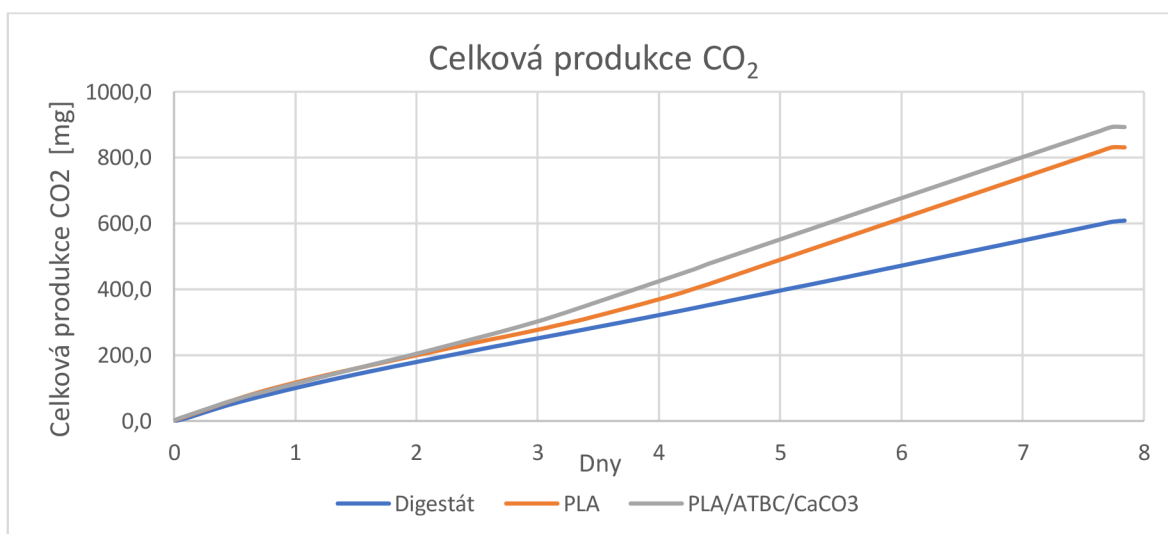


Obrázek 17 Okamžitá produkce CH<sub>4</sub> při anaerobní digesci 10 g vzorků v 500 ml digestátu

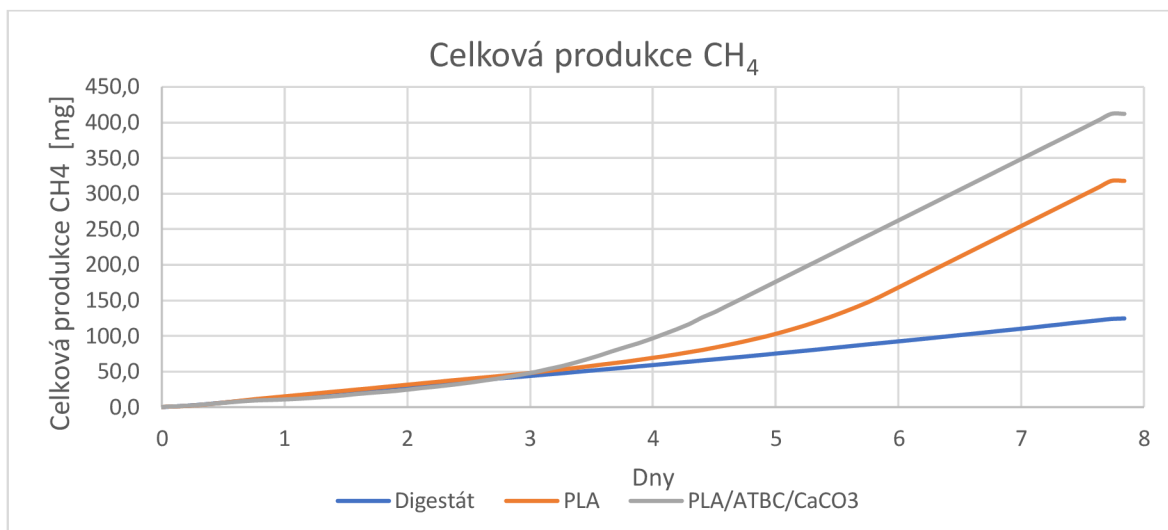
Z obrázku 17 je zřejmá lag-fáze u produkce CH<sub>4</sub>, trvající přibližně dva dny. Poté se termofilní mikroorganismy adaptují na anaerobní prostředí, což dokazuje růst produkce CH<sub>4</sub>. Rovněž u produkce CH<sub>4</sub> jsou zjevné rozdíly mezi PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> a samotným PLA. Nárůst produkce CH<sub>4</sub> je v případě samotného PLA ztelně pomalejší než v případě PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. K dosažení limitní hranice rozlišovací schopnosti senzoru u PLA došlo za 6 dní oproti 4,5 dnům u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. Produkce CH<sub>4</sub> u digestátu opět dosahuje relativně konstantních průběhů, jako v případě produkce CO<sub>2</sub>.

#### 4.1.2 Kumulativní produkce bioplynu

Na obrázcích 18 a 19 jsou uvedeny průběhy kumulativní produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, dosažené jednotlivými zkoumanými materiály.



Obrázek 18 Celková produkce CO<sub>2</sub> při anaerobní digesci 10 g vzorků v 500 ml digestátu



Obrázek 19 Celková produkce CH<sub>4</sub> při anaerobní digestaci 10 g vzorků v 500 ml digestátu

Dosažení vyšší produkce bioplynu (CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>) v nádobách obsahujících digestát a testované vzorky oproti nádobám s čistým digestátem, dokazuje existenci biodegradace těchto vzorků v anaerobních podmínkách. Lze také pozorovat vyšší kumulativní produkci bioplynu v nádobách obsahující PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> oproti nádobám s čistým PLA. Proto je možné říci, že PLA fólie obsahující ATBC změkčovadla a současně CaCO<sub>3</sub> během 8 dnů dosáhly vyššího podílu biodegradace, a to 2,64 % oproti 1,73 % fólií u z čistého PLA.

Z dosažených výsledků je evidentní intenzivní nárůst produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>, která již po několika dnech přesáhla rozlišovací schopnosti senzorů. Je-li tato rozlišovací schopnost senzorů překročena po časově významný úsek není možné výslednou biodegradaci relevantně stanovit. Stanovená produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> by neodpovídala skutečnému stavu. Proto byl experiment ukončen. V době ukončení experimentu byla celková produkce CO<sub>2</sub> 892 mg pro PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> a 831 mg pro čisté PLA. Produkce CH<sub>4</sub> se vyšplhala na 412 mg u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> a 318 mg u PLA.

V případě, že by bylo použito menší množství vzorků a menší množství digestátu, tak by teoreticky mohlo dojít k eliminaci tohoto limitního stavu. Proto byl v dalším kroku experiment opakován s polovičním množstvím testovaného materiálu a digestátu čili s 5 g vzorků a 250 ml digestátu.

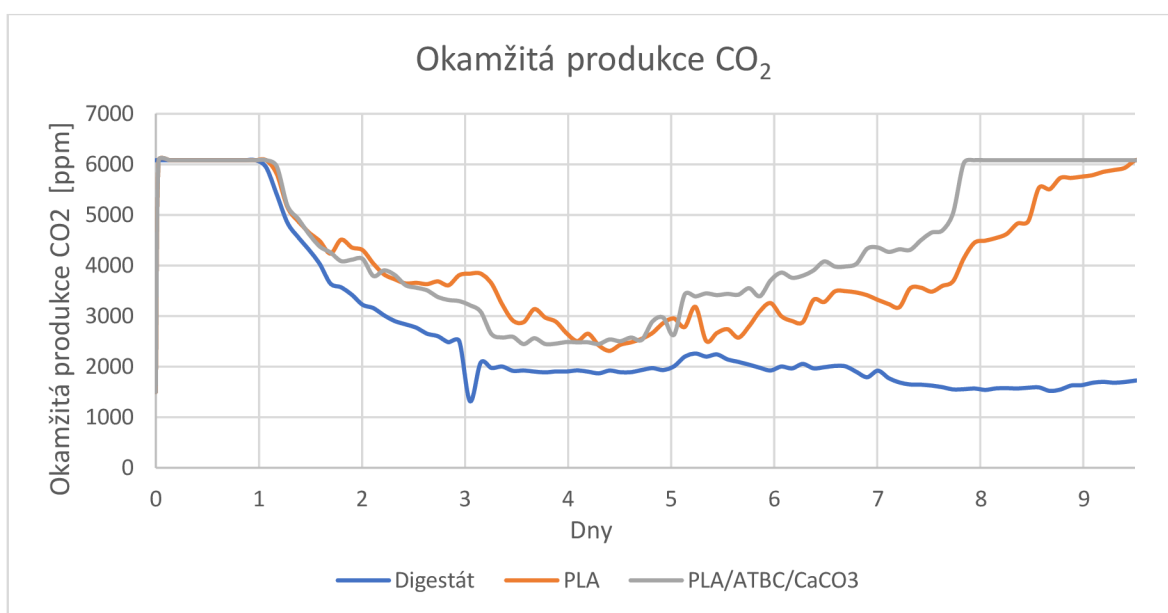


## 4.2 Vyhodnocení upraveného pokusu s 250 ml digestátu a 5 g vzorků

Experiment byl zopakován za použití nově připravených vzorků z původních fólií. Použita byla polovina původní hmotnosti testovaných vzorků (5 g) a také poloviční objem digestátu (250 ml).

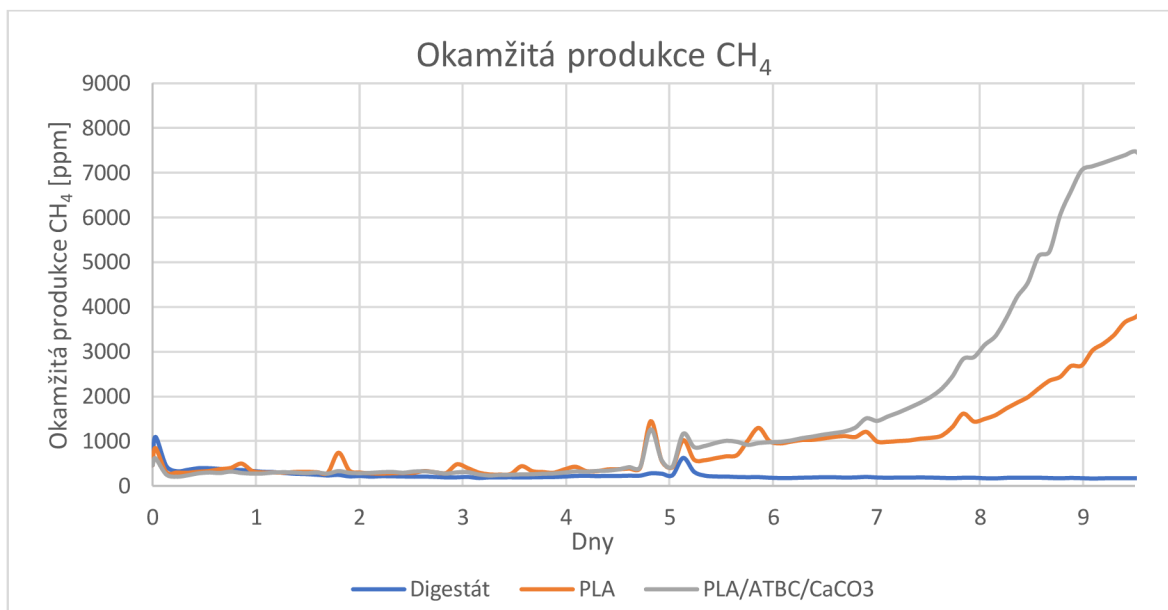
### 4.2.1 Okamžitá produkce bioplynu

Na obrázcích 20 a 21 jsou uvedeny průběhy okamžité produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> při anaerobní digesci 5 g testovaných fólií v 250 ml digestátu.



Obrázek 20 Okamžitá produkce CO<sub>2</sub> při anaerobní digesci 5 g vzorků v 250 ml digestátu

Z grafu (obrázek 20) je opět patrná počáteční produkce CO<sub>2</sub>, nad limitem rozlišovacích schopností respirometru po dobu přibližně jednoho dne. Jde opět o relativně krátkou dobu, po které opět nastane znatelný pokles produkce CO<sub>2</sub>. Produkce CO<sub>2</sub> klesne čtvrtý den experimentu u PLA/ATBCCaCO<sub>3</sub> přibližně na 2446 ppm a po zhruba jednom dni začne opět růst. Produkce CO<sub>2</sub> u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> překročí 8. den experimentu rozlišovací schopnosti respirometru. U materiálově čistého PLA opět, stejně jako u předešlého experimentu, k tak rychlému nárůstu produkce CO<sub>2</sub> nedojde. Rozlišovací schopnost respirometru překročí až v průběhu 9. dne. Opět se potvrzuje vyšší biodegradční potenciál materiálu PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. Hodnoty produkce komor obsahující čistý digestát jsou relativně ustálené kolem hodnoty 1800 ppm.

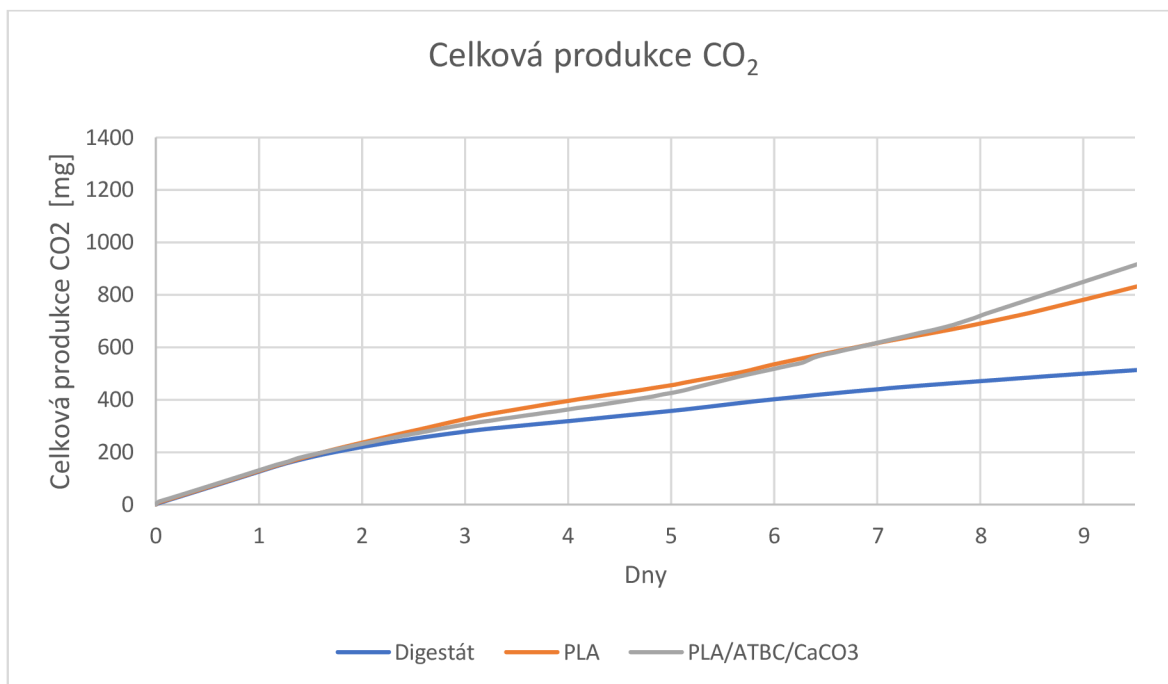


Obrázek 21 Okamžitá produkce CH<sub>4</sub> při anaerobní digesci 5 g vzorků v 250 ml digestátu

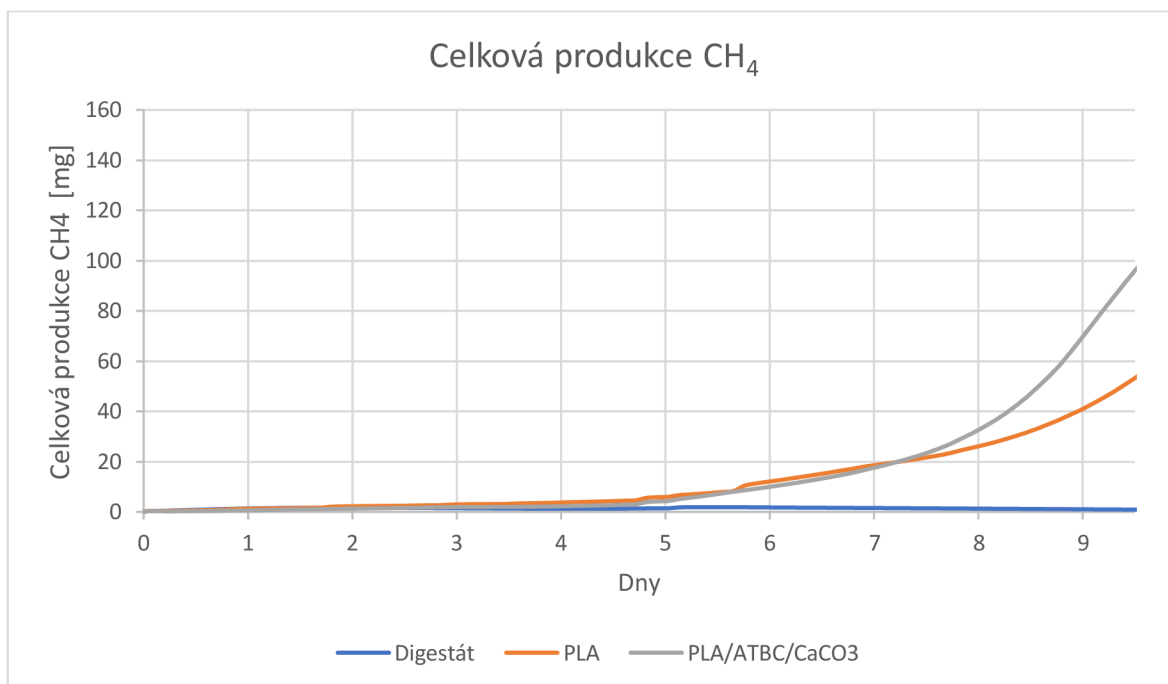
Na obrázku 21 můžeme opět sledovat lag-fázi, při níž se termofilní mikroorganismy adaptují na anaerobní prostředí. Tato fáze je však v tomto experimentu delší (trvá přibližně 5 dní). Po ní začíná znatelný nárůst produkce CH<sub>4</sub> potvrzující aktivitu anaerobních bakterií. U produkce CH<sub>4</sub> je rovněž patrný rozdíl mezi materiály PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> a samotným PLA. Produkce CH<sub>4</sub> u samotného PLA roste mnohem pomaleji, nežli u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. Oproti předešlému experimentu však nedojde k překročení rozlišovacích schopností respirometru. V době ukončení experimentu se dostala hodnota produkce CH<sub>4</sub> na hodnotu 7475 ppm u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> a 3773 ppm u materiálově čistého PLA. Toto zjištění opět potvrzuje pozitivní vliv ATBC v kombinaci s CaCO<sub>3</sub> na biodegradabilitu PLA i v anaerobních podmínkách.

#### 4.2.2 Kumulativní produkce bioplynu

Z obrázků 22 a 23 lze opět pozorovat vyšší kumulativní produkci bioplynu v nádobách obsahující vzorky, oproti nádobám s čistým digestátem, což potvrzuje předešlé zjištění o existenci anaerobní biodegradace těchto vzorků. Lze také pozorovat, vyšší kumulativní produkci bioplynu v nádobách obsahující PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> oproti nádobám s čistým PLA. Proto je možné říci, že PLA fólie obsahující ATBC změkčovadla a současně CaCO<sub>3</sub> během 9,5 dnů dosáhly vyššího podílu biodegradace, a to 5,2 % oproti 3,49 % fóliím z čistého PLA.



Obrázek 22 Celková produkce CO<sub>2</sub> při anaerobní digesci 5 g vzorků v 250 ml digestátu



Obrázek 23 Celková produkce CH<sub>4</sub> při anaerobní digesci 5 g vzorků v 250 ml digestátu

Z dosažených výsledků jsou evidentní změny v intenzitě nárůstu produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. Produkce CH<sub>4</sub> nedosáhla limitních rozlišovacích schopností respirometru. U produkce CO<sub>2</sub> došlo k posunu dosažení tohoto mezního stavu nicméně se jedná stále o velice krátký časový úsek (8 dnů). Ani v tomto experimentu nebylo možné stanovit celkovou degradaci testovaných materiálů. Proto byl experiment ukončen. V době ukončení testu byla

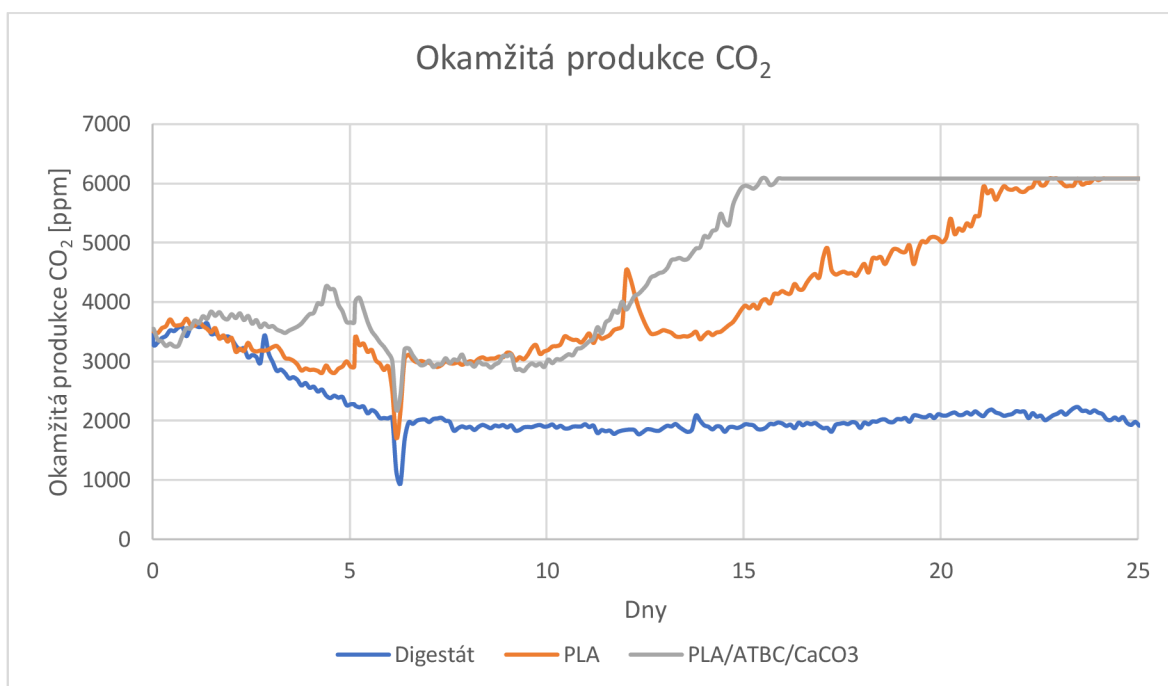
kumulativní produkce CH<sub>4</sub> u PLA 53,4 mg a 96,3 mg u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. Produkce CO<sub>2</sub> byla u PLA 830 mg a u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> 901 mg. Oproti pokusu s 10 g vzorků a 500 ml digestátu probíhala degradace výrazně pomaleji. Vzhledem k dosaženým změnám měřených veličin byl v dalším kroku experiment opakován s 2,5 g vzorků a 125 ml digestátu.

### 4.3 Vyhodnocení upraveného pokusu s 125 ml digestátu a 2,5 g vzorků

Experiment byl zopakován za použití nově připravených vzorků z původních fólií. Použita byla hmotnost testovaných vzorků 2,5 g a objem digestátu 125 ml, což je čtvrtina původně použitého objemu digestátu a fólií.

#### 4.3.1 Okamžitá produkce bioplynu

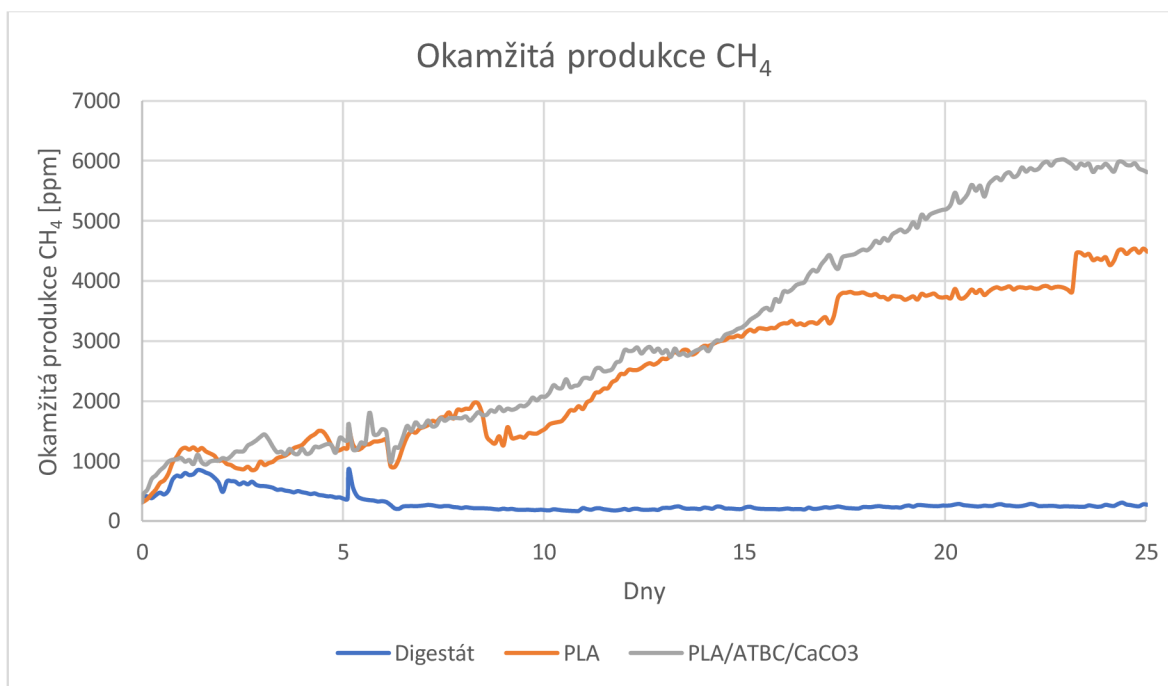
Na obrázcích 24 a 25 jsou uvedeny průběhy okamžité produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> při anaerobní digesci 2,5 g testovaných fólií v 125 ml digestátu.



Obrázek 24 Okamžitá produkce CO<sub>2</sub> při anaerobní digesci 2,5 g vzorků v 125 ml digestátu

Na obrázku 24 lze oproti předešlým měřením pozorovat, že počáteční produkce CO<sub>2</sub> nepřesáhne z počátku experimentu rozlišovací schopnosti respirometru. Je zde ovšem znovu patrná počáteční lag-fáze, při níž se termofilní mikroorganismy adaptují na nové prostředí. Tato fáze je stále relativně krátká a trvá nyní přibližně 7 dní. Produkce CO<sub>2</sub> při ní klesne přibližně až na 3000 ppm, jak u PLA, tak u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. Poté nastává 10 den experimentu aklimatizování termofilních bakterií na podmínky experimentu

a produkce  $\text{CO}_2$  následně roste. Produkce  $\text{CO}_2$  přesáhne u PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$  přibližně po 15 dnech rozlišovací schopnosti respirometru. U materiálově čistého PLA se produkce  $\text{CO}_2$  dostane na hranici rozlišovacích schopností respirometru až 23 den experimentu. U materiálově čistého PLA nedochází opět k tak rychlému nárůstu produkce  $\text{CO}_2$  oproti PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$ , což znovu potvrzuje jeho vyšší biodegradační potenciál. Hodnoty produkce komor obsahující čistý digestát jsou relativně ustálené kolem hodnoty 2000 ppm.

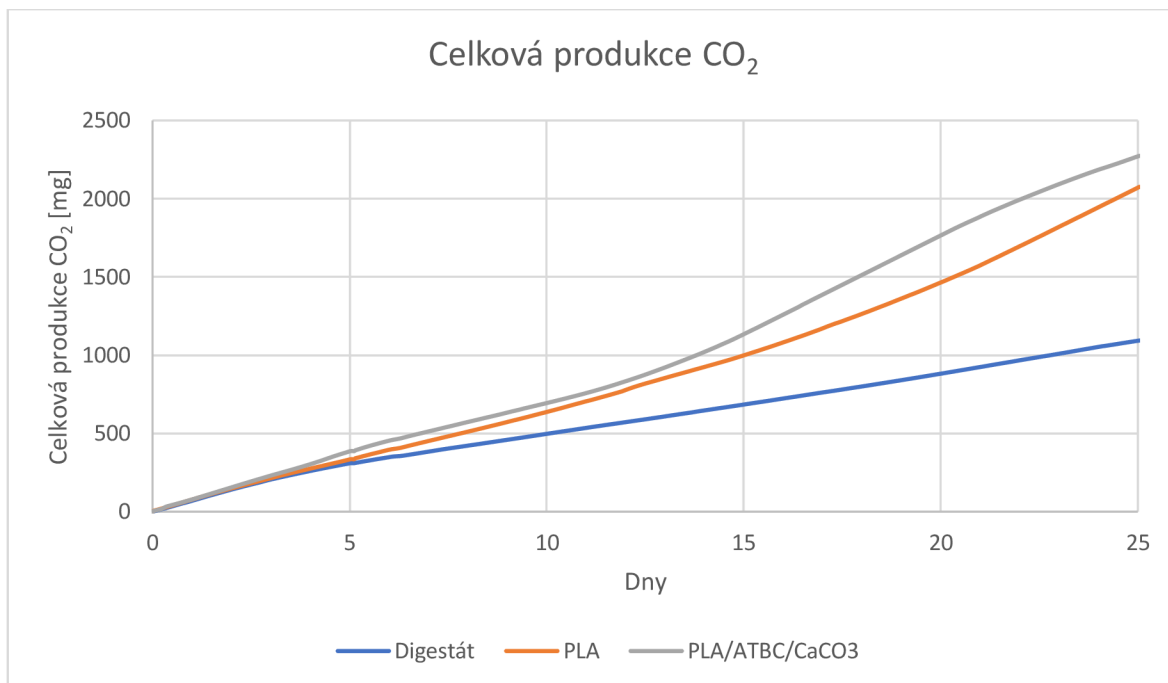


Obrázek 25 Okamžitá produkce  $\text{CH}_4$  při anaerobní digesci 2,5 g vzorků v 150 ml digestátu

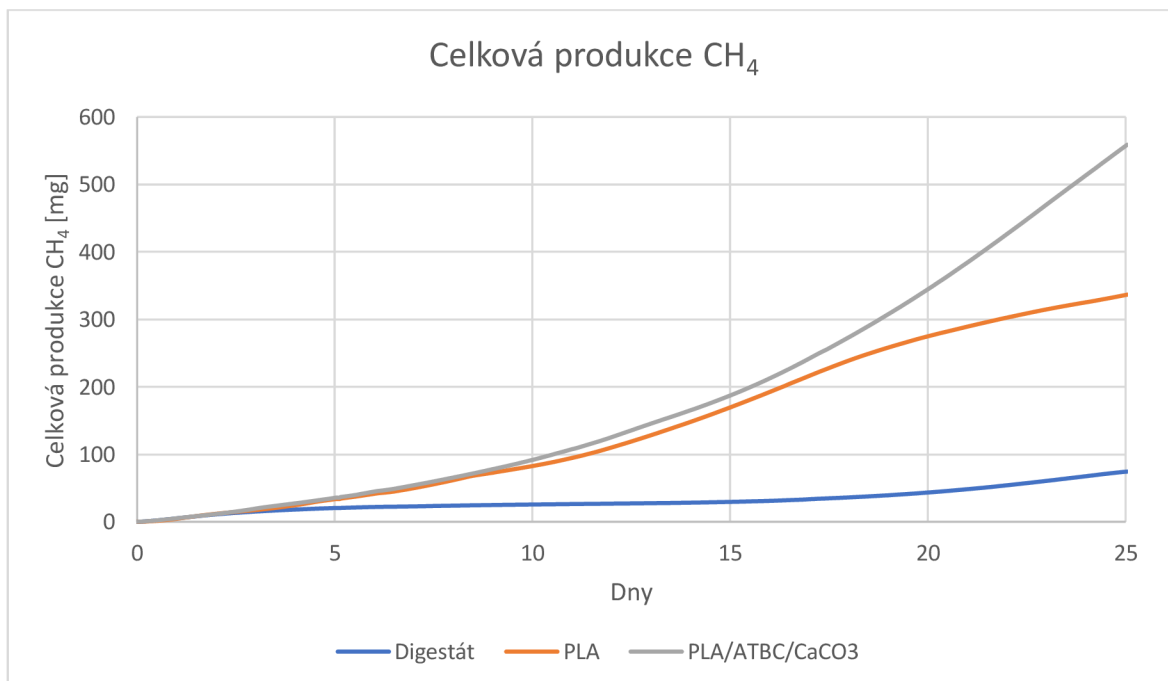
Z grafu produkce  $\text{CH}_4$  (obrázek 25) je opět zřejmá lag-fáze, která značí dobu aklimatizace termofilních bakterií na anaerobní prostředí. Lag fáze v tomto experimentu trvá přibližně 7 dní. Poté produkce  $\text{CH}_4$  roste stabilním tempem. Jak již bylo řečeno, experiment je prováděn ve velmi malém měřítku a výsledky tudíž mohou být více zkresleny chybou měření. Rovněž u produkce  $\text{CH}_4$  jsou zjevné rozdíly mezi PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$  a samotným PLA. Nárůst produkce  $\text{CH}_4$  je v případě samotného PLA lehce pomalejší než v případě PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$ . K dosažení limitní hranice rozlišovací schopnosti senzoru zde nedošlo. V době ukončení experimentu se dostaly hodnoty produkce  $\text{CH}_4$  u čistého PLA na hodnotu 4487 ppm a u PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$  na hodnotu 5811 ppm. Produkce  $\text{CH}_4$  u digestátu opět dosahuje relativně konstantních průběhů, jako v případě produkce  $\text{CO}_2$ .

### 4.3.2 Kumulativní produkce bioplynu

Na obrázcích 26 a 27 jsou uvedeny průběhy kumulativní produkce  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , dosažené jednotlivými zkoumanými materiály.



Obrázek 26 Celková produkce  $\text{CO}_2$  při anaerobní digestaci 2,5 g vzorků v 125 ml digestátu



Obrázek 27 Celková produkce  $\text{CH}_4$  při anaerobní digestaci 2,5 g vzorků v 125 ml digestátu

Z obrázků 26 a 27 lze opět pozorovat vyšší produkci bioplynu v nádobách obsahující vzorky s biopolymerní materiály, oproti nádobám s čistým digestátem, což potvrzuje

předešlé zjištění o existenci anaerobní biodegradace těchto vzorků. Lze také pozorovat vyšší kumulativní produkci bioplynu v nádobách obsahující PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> oproti nádobám s čistým PLA. Proto je možné říci, že PLA fólie obsahující ATBC změkčovadla a současně CaCO<sub>3</sub> během 25 dnů dosáhly vyššího podílu biodegradace a to 27,99 % oproti 20,91 % fóliím z čistého PLA. Celková produkce CO<sub>2</sub> byla 2265 mg a 554 CH<sub>4</sub> u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. U materiálově čistého PLA byla celková produkce 2062 mg CO<sub>2</sub> a 331 mg CH<sub>4</sub>.

Jsou-li porovnány dosahované výsledky, tak může být konstatováno, že v rámci jednotlivých experimentů byl pozorován s klesajícím množstvím použitých biopolymerních vzorků a klesajícím obsahem digestátu pokles v rozdílech produkce CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. Zároveň je nutno podotknout, že dle norem (ISO 15985 a ISO 14855) je doporučeno vyšší množství digestátu a biopolymeru (500 ml/10 g). Dále byl pozorován značný pokles v produkci CH<sub>4</sub>, který by měl tvořit 60 % celkové produkce bioplynu. Tato podmínka nebyla splněna. Na konci prvního experimentu (500 ml a 10 g) tvořilo CH<sub>4</sub> z celkové produkce bioplynu pouze přibližně 30 %, na konci druhého experimentu (250 ml a 10 g) pouze 8 % a na konci třetího experimentu (125 ml a 2,5 g) pouze 17 %. Je však nutné podotknout, že v prvním experimentu byla při ukončení produkce CH<sub>4</sub> mnohem vyšší a lze tedy předpokládat, že by hodnoty 60 % CH<sub>4</sub> z celkově vyprodukovaného bioplynu tato varianta dosáhla. V následujících experimentech je měření značně zkresleno malým množstvím testovaného materiálu.

Dalo by se očekávat že za stejný časový úsek by v případě experimentu č. 1 (500 ml/10 g) bylo dosaženo mnohem vyšší biodegradace i mnohem vyšších rozdílů mezi jednotlivými materiálovými variantami. To však díky překročení rozlišovacích schopností nebylo možné. Hodnocení celé biodegradační křivky nelze provést, jelikož není možné určit, jestli bylo dosaženo „plateau“ fáze biodegradace, nebo byl jen dosažen rozlišovací limit senzorů respirometru ECHO.

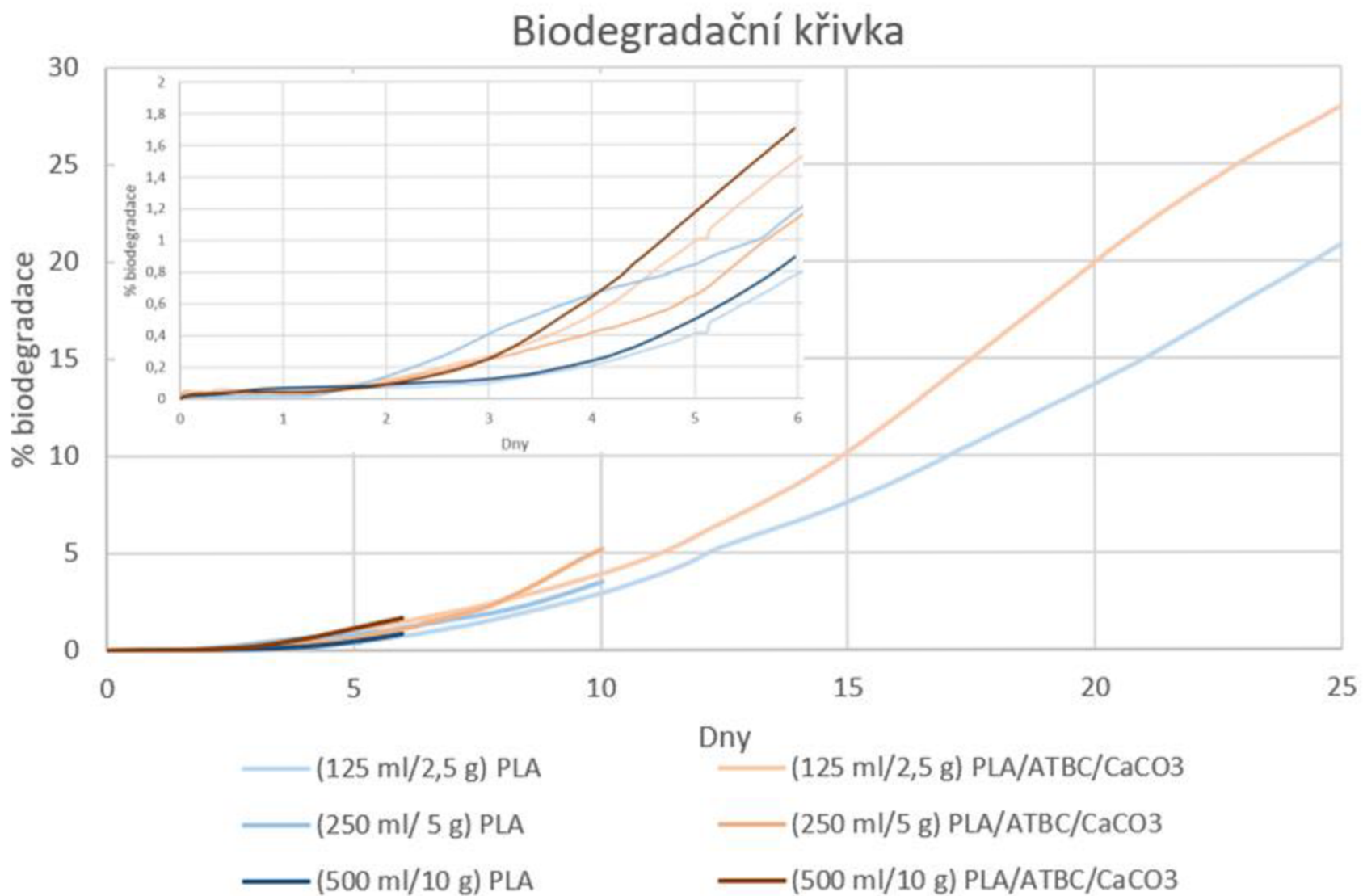
Na obrázku 28 můžeme sledovat jednotlivé teoretické biodegradační křivky z předešlých experimentů, které byly vypočteny za pomoci vzorce (1). V tabulce 7 lze vidět z kolika procent materiál zdegradoval při ukončení experimentů.

Tabulka 7 procenta biodegradace ve dnech ukončení pokusů – srovnání

|                            | Počet dní                                     | 4              | 8      | 25      |
|----------------------------|---|----------------|--------|---------|
| Materiál                   | Obsah digestátu / hmotnost testovaných vzorků | % biodegradace |        |         |
| PLA                        | 500 ml / 10 g                                 | 0,24 %         | -      | -       |
|                            | 250 ml / 5 g                                  | 0,65 %         | 2,05 % | -       |
|                            | 125 ml / 2,5 g                                | 0,19 %         | 1,62 % | 20,91 % |
| PLA/ATBC/CaCO <sub>3</sub> | 500 ml / 10 g                                 | 0,64 %         | -      | -       |
|                            | 250 ml / 5 g                                  | 0,42 %         | 2,64 % | -       |
|                            | 125 ml / 2,5 g                                | 0,49 %         | 2,49 % | 27,98 % |



Obrázek 28 Biodegradční křivky degradace v anaerobním prostředí včetně detailu



Z výše uvedených biodegradačních křivek (na obr 28) lze pozorovat, že pokusy byly ukončeny v biodegradační fázi, jelikož byla překročena lag-fáze (prudký nárůst 3. až 7. den), ale zároveň nebylo dosaženo „plateau“ fáze. U křivek biodegradace pokusu s 250 ml digestátu a 5 g vzorků lze také pozorovat, že prvních 6 dní je procento biodegradace PLA vyšší oproti PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>, to může být dáno chybou měření.

Orientační biodegradační křivka pro experiment s 2,5 g fólií a 125 ml digestátu dosahuje nejvyšších hodnot biodegradace, přesto jsou stále menší než 90 %, tudíž nemůžeme říct, že jsme dosáhli „plateau“ fáze.

#### 4.4 Vyhodnocení degradce ve sladkovodním biotopu (aerobní prostředí)

##### 4.4.1 Spektroskopie (FT-IR)

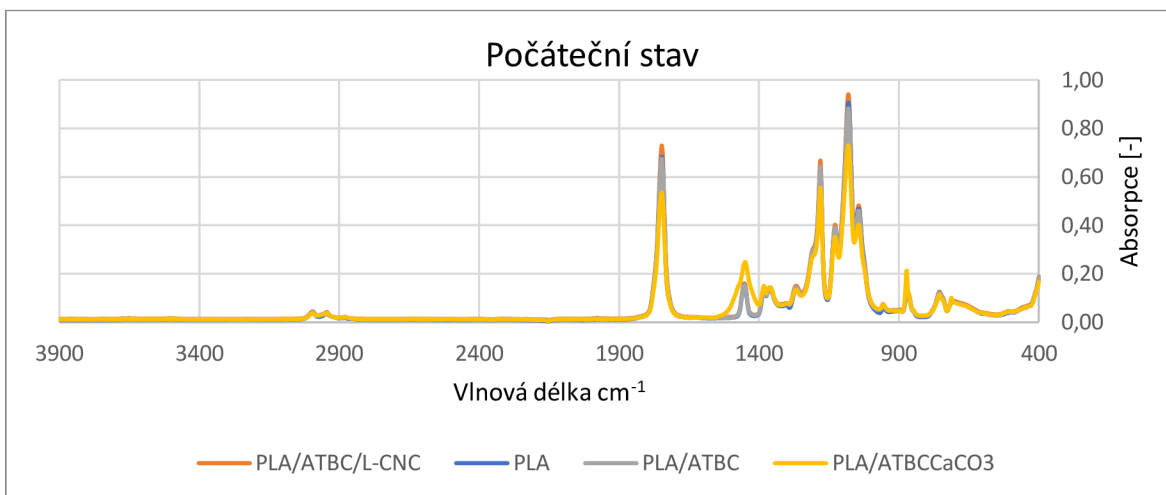
ATR-FT-IR spektra jsou zobrazena na obrázcích 29 až 32. Při měření před vložením vzorků do sladkovodního biotopu nebyly zaznamenány žádné značné rozdíly mezi absorpčními pásy čistého PLA, PLA/ATBC a PLA/ATBC/L-CNC. Oproti tomu u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> byly zaznamenány vyšší „peaky“ při frekvencích 1450 cm<sup>-1</sup> a 872 cm<sup>-1</sup> a naopak nižší kolem 1750 cm<sup>-1</sup>. Z absorpčních pásů PLA fólií, které byly vystaveny 3 měsíce sladkovodnímu biotopu, je evidentní, že se výška všech „peaků“ značně snížila. Dalo by se tedy říci, že došlo k jistým změnám chemické povahy v důsledku degradačních procesů. U všech absorpčních pásů testovaných materiálů se vyskytl nový „peak“ kolem 3300 cm<sup>-1</sup>, který indikoval výskyt hydrolytické degradace a můžeme jej sledovat na obrázcích 33 až 36.

Při porovnání spektra fólií z čistého PLA oproti PLA biokompozitům obsahujícím ATBC, CaCO<sub>3</sub> a L-CNC, je evidentní snížení ve výšce „peaků“. Největší rozdíl mezi výškou „peaků“ a zároveň největší chemické změny byly pozorovány v biokompozitu PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. Pro posouzení rozdílů v degradační kinetice, byly velikosti „peaků“ zaznamenány v tabulce 8. Z vyhodnocených hodnot „peaků“ lze pozorovat značné rozdíly v degradační kinetice materiálů. Čisté PLA vykazovalo značné snížení FTIR „peaků“ teprve až po 3 měsících. Oproti tomu PLA změkčené 10 hm.% ATBC změkčovadlem vykazovalo značný pokles FTIR „peaků“ již po 2 měsících vystavení sladkovodnímu biotopu. PLA/ATBC/L-CNC biopolymer vykazoval zvýšenou odolnost vůči degradaci v prvním měsíci. Je však nutné zmínit, že poté u něj bylo zaznamenáno intenzivní snížení

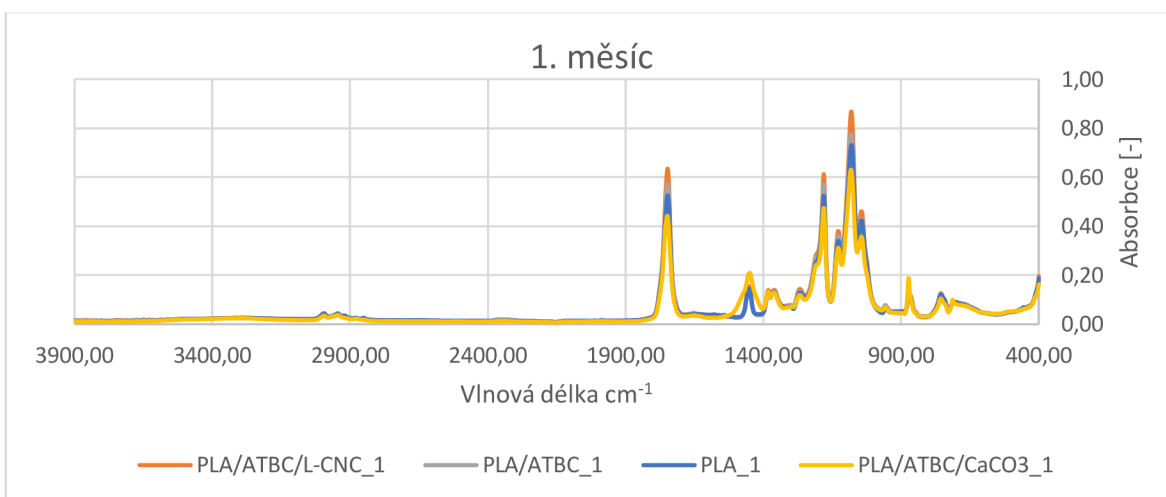
„peaků“. Nejvyšší snížení absorpčních pásů bylo pozorováno u biokompozitu PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>, a to již po 2 měsících degradace.

Tabulka 8 výsledky ATR-FT-IR analýzy v průběhu 3 měsíců

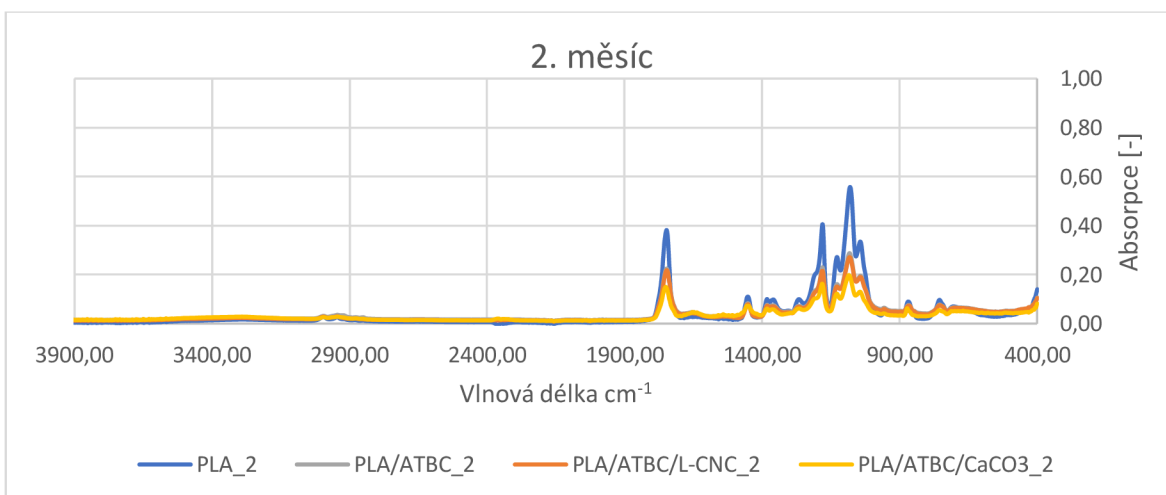
| <b>Materiál</b>                  | <b>Doba expozice (měsíce)</b> | <b>3300 cm<sup>-1</sup></b> | <b>1747 cm<sup>-1</sup></b> | <b>1452 cm<sup>-1</sup></b> | <b>1382 cm<sup>-1</sup></b> | <b>1359 cm<sup>-1</sup></b> | <b>1127 cm<sup>-1</sup></b> | <b>1080 cm<sup>-1</sup></b> |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>PLA</b>                       | 0                             | 0,01                        | 0,68                        | 0,15                        | 0,14                        | 0,14                        | 0,38                        | 0,91                        |
|                                  | 1                             | 0,02                        | 0,53                        | 0,15                        | 0,13                        | 0,13                        | 0,34                        | 0,73                        |
|                                  | 2                             | 0,01                        | 0,38                        | 0,11                        | 0,10                        | 0,10                        | 0,27                        | 0,56                        |
|                                  | 3                             | 0,02                        | 0,21                        | 0,07                        | 0,07                        | 0,07                        | 0,16                        | 0,31                        |
| <b>PLA/ATBC</b>                  | 0                             | 0,01                        | 0,68                        | 0,15                        | 0,14                        | 0,14                        | 0,39                        | 0,88                        |
|                                  | 1                             | 0,02                        | 0,57                        | 0,15                        | 0,13                        | 0,13                        | 0,36                        | 0,77                        |
|                                  | 2                             | 0,02                        | 0,22                        | 0,08                        | 0,08                        | 0,07                        | 0,16                        | 0,29                        |
|                                  | 3                             | 0,02                        | 0,19                        | 0,07                        | 0,07                        | 0,06                        | 0,13                        | 0,24                        |
| <b>PLA/ATBC/L-CNC</b>            | 0                             | 0,01                        | 0,73                        | 0,16                        | 0,14                        | 0,14                        | 0,40                        | 0,94                        |
|                                  | 1                             | 0,02                        | 0,64                        | 0,16                        | 0,14                        | 0,14                        | 0,38                        | 0,86                        |
|                                  | 2                             | 0,02                        | 0,22                        | 0,08                        | 0,07                        | 0,07                        | 0,15                        | 0,27                        |
|                                  | 3                             | 0,04                        | 0,14                        | 0,07                        | 0,07                        | 0,06                        | 0,12                        | 0,21                        |
| <b>PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub></b> | 0                             | 0,01                        | 0,54                        | 0,24                        | 0,15                        | 0,14                        | 0,35                        | 0,73                        |
|                                  | 1                             | 0,02                        | 0,44                        | 0,21                        | 0,13                        | 0,13                        | 0,31                        | 0,63                        |
|                                  | 2                             | 0,03                        | 0,15                        | 0,07                        | 0,06                        | 0,06                        | 0,12                        | 0,20                        |
|                                  | 3                             | 0,02                        | 0,08                        | 0,05                        | 0,04                        | 0,04                        | 0,07                        | 0,15                        |



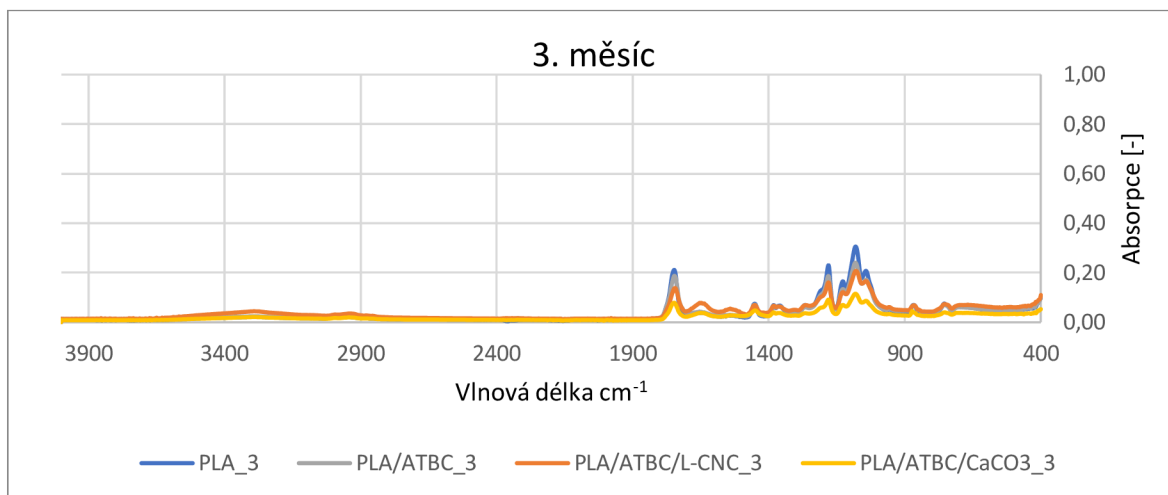
Obrázek 29 FTIR analýza na počátku experimentu



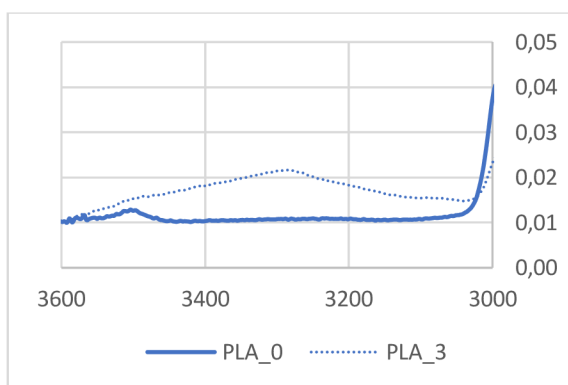
Obrázek 30 FTIR analýza po 1. měsíci degradace



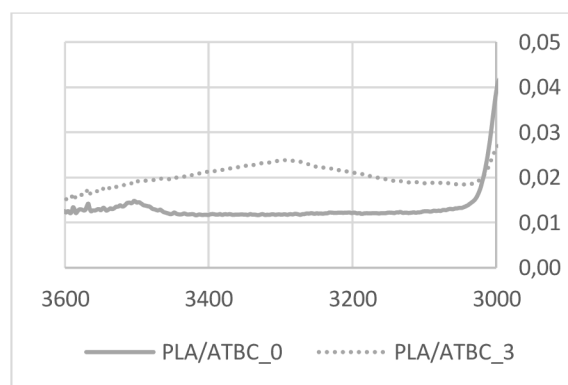
Obrázek 31 FTIR analýza po 2. měsíci degradace



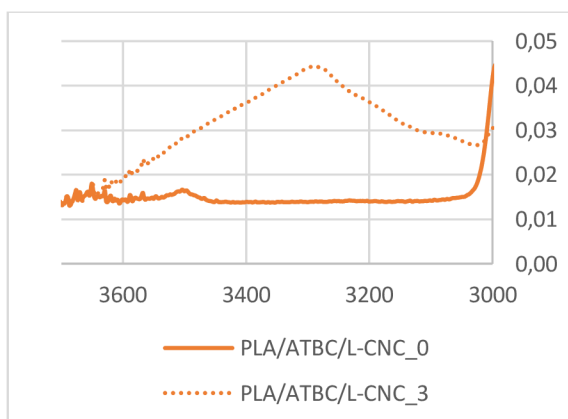
Obrázek 32 FTIR analýza po 3. měsíci degradace



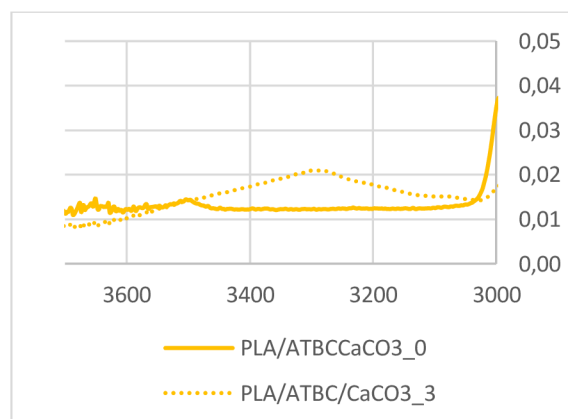
Obrázek 33 Detail FTIR analýzy PLA



Obrázek 34 Detail FTIR analýzy PLA/ATBC



Obrázek 35 Detail FTIR analýzy PLA/ATBC/L-CNC



Obrázek 36 Detail FTIR analýzy PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>

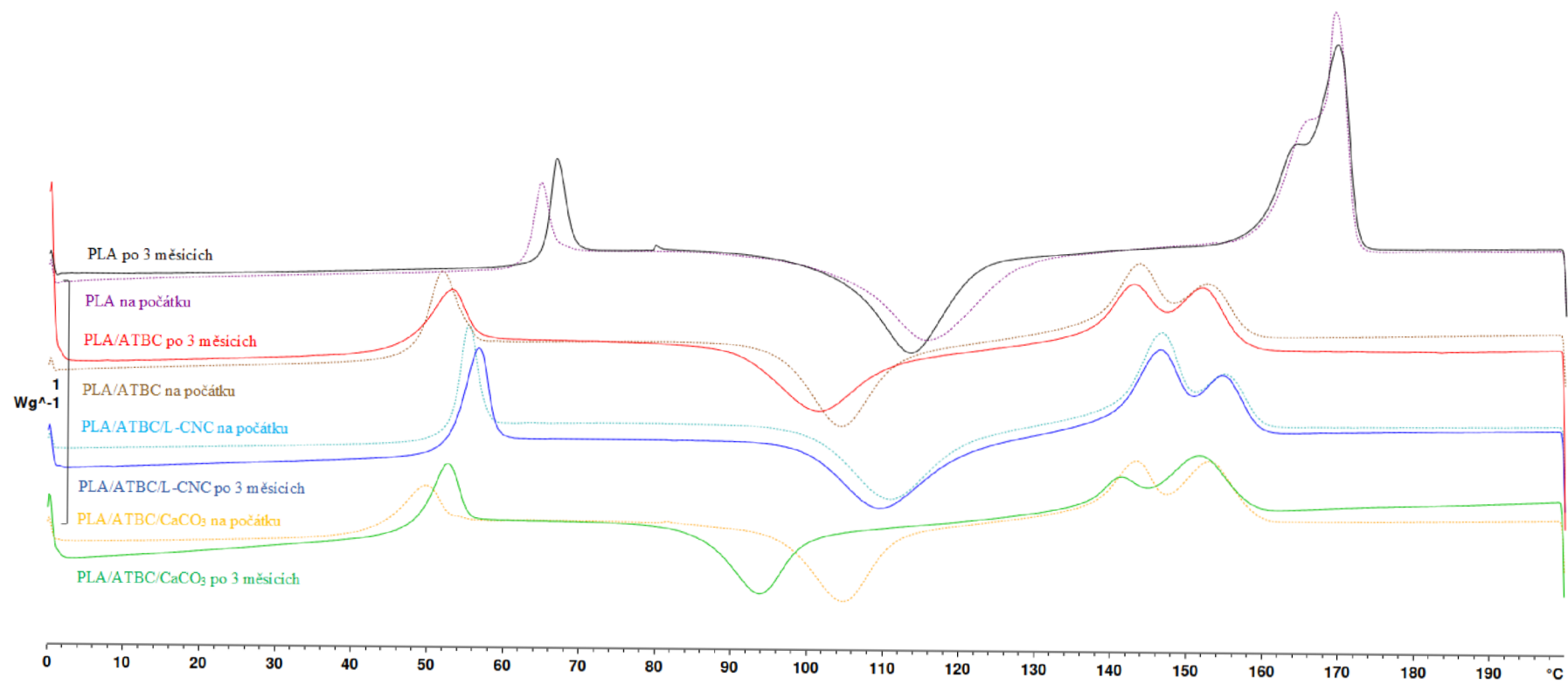
#### 4.4.2 Teplotní stabilita vzorků (DSC)

Výsledky neizotermních podmínek byly vyhodnoceny během prvního ohřevu pro vyrobené fólie a pro vzorky degradované ve sladkovodním biotopu po dobu 3 měsíců. Byly zkoumány efekty procesních parametrů a podpůrných účinků příměsí ATBC, L-CNC a CaCO<sub>3</sub> na teplotní parametry a chování krystalizace. Jak lze vidět z DSC křivek (obrázek 37), čisté PLA, změkčené PLA (PLA/ATBC) a biokompozity obsahující CaCO<sub>3</sub> a L-CNC, vykazovaly charakteristické teploty zeskelnění (~37–64 °C), krystalizace za studena (~79-116 °C) a tání (~139-171 °C). Přehled přechodových teplot a rozdílů entalpií můžeme sledovat v tabulce 9.

Tabulka 9 DSC analýza vzorků

| Materiál                       |   | T <sub>g</sub> | Δc <sub>p</sub>          | T <sub>p,cc</sub> | ΔH <sub>cc</sub> | T <sub>p,m</sub> |       | ΔH <sub>m</sub> | ΔH <sub>cel</sub> | X <sub>c</sub> |
|--------------------------------|---|----------------|--------------------------|-------------------|------------------|------------------|-------|-----------------|-------------------|----------------|
|                                |   | [°C]           | $[\frac{J}{kg \cdot K}]$ | [°C]              | [J/g]            | [°C]             | [°C]  | [J/g]           | [J/g]             | (%)            |
| PLA                            | 0 | 59,4           | 0,460                    | 115,7             | 35,62            | 169,2            |       | 36,3            | 0,72              | 0,8            |
|                                | 1 | 59,6           | 0,431                    | 115,2             | 33,98            | 170,6            |       | 37,7            | 3,71              | -              |
|                                | 2 | 59,7           | 0,341                    | 114,2             | 32,20            | 170,1            |       | 36,6            | 4,35              | -              |
|                                | 3 | 59,9           | 0,368                    | 113,5             | 31,02            | 169,4            |       | 36,6            | 5,58              | -              |
| PLA/ATBC                       | 0 | 43,3           | 0,411                    | 104,5             | 22,64            | 143,7            | 152,5 | 3,48            | 19,84             | 4,2            |
|                                | 1 | 38,0           | 0,522                    | 87,3              | 20,63            | 139,7            | 151,2 | 5,28            | 14,70             | -              |
|                                | 2 | 39,8           | 0,438                    | 89,3              | 20,94            | 139,1            | 149,7 | 5,45            | 15,46             | -              |
|                                | 3 | 44,5           | 0,365                    | 101,5             | 22,78            | 142,8            | 151,8 | 3,17            | 17,73             | -              |
| PLA/ATBC<br>/L-CNC             | 0 | 47,6           | 0,495                    | 110,8             | 25,70            | 146,5            | 154,9 | 0,06            | 17,80             | 0,1            |
|                                | 1 | 48,5           | 0,487                    | 110,5             | 26,01            | 147,2            | 155,1 | -0,20           | 18,01             | -              |
|                                | 2 | 49,1           | 0,471                    | 110,8             | 26,77            | 147,2            | 155,3 | -0,51           | 17,76             | -              |
|                                | 3 | 46,9           | 0,449                    | 109,3             | 26,52            | 146,4            | 154,6 | -0,75           | 16,11             | -              |
| PLA/ATBC<br>/CaCO <sub>3</sub> | 0 | 41,8           | 0,433                    | 104,7             | 22,51            | 143,4            | 153,0 | 2,19            | 15,06             | 2,9            |
|                                | 1 | 36,0           | 0,431                    | 81,5              | 15,81            | 137,4            | 149,0 | 10,17           | 17,01             | -              |
|                                | 2 | 39,2           | 0,488                    | 78,5              | 15,96            | 148,3            |       | 23,1            | 6,91              | -              |
|                                | 3 | 44,6           | 0,388                    | 93,8              | 19,15            | 141,2            | 151,4 | 3,27            | 12,37             | -              |

Obrázek 37 DSC analýza testovaných folií pro 1. ohřev na začátku experimentu a po 3 měsících.



U PLA/ATBC můžeme na počátku experimentu sledovat snížení teploty skelného přechodu oproti čistému PLA z 59,4 °C na 43,3 °C, což je dáno vlivem změkčovadla ATBC. Tato změna proběhla z důvodu zvýšení vzdáleností mezi makromolekulami a zvýšení pohyblivosti makromolekulárních řetězců. Nejvyšší pokles teploty skelného přechodu pak vykazoval PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> (na hodnotu 41,8 °C) a nejnižší u PLA/ATBC/L-CNC (na hodnotu 47,6 °C). V důsledku snížení mezimolekulárních sil se snížila také teplota krystalizace za studena ( $T_{cc}$ ) a teplota tání kompozitů v porovnání s čistým PLA. Dále byl pozorován dvojitý „peak“ teploty tání ve vzorcích obsahujících ATBC. Vzorky obsahující 1 hm. % L-CNC (PLA/ATBC/L-CNC) vykazovaly mírný nárůst  $T_g$  a  $T_{cc}$  v porovnání se změkčeným PLA (PLA/ATBC). Vzorky obsahující 10 hm. % CaCO<sub>3</sub> (PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>) vykazovaly, jak již bylo zmíněno, další pokles  $T_g$  (na hodnotu 41,8 °C).  $T_{cc}$  zůstala u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> nezměněna oproti PLA/ATBC, což může znamenat, že CaCO<sub>3</sub> nefunguje jako správné nukleační činidlo při rychlém chlazení PLA matrice.

Během třech měsíců degradace PLA došlo k mírnému nárůstu  $T_g$  (asi o 0,5 °C), což značí nárůst krystalinity během této doby a potenciální rezistenci vůči degradaci. Oproti tomu můžeme pozorovat pokles v hodnotách  $T_g$  během prvních dvou měsíců u změkčeného PLA (o 5,3 °C). Toto může být připsáno zkracováním makromolekulárních řetězců (hydrolytickou reakcí) v amorfních oblastech, což má příznivý vliv na biodegradaci testovaných fólií. Po 3 měsících degradace ve sladkovodním biotopu můžeme sledovat nárůst  $T_g$ . (o 6,5 °C). Toto může mít spojitost s degradací hůře přístupných semikrystalických oblastí a vylučováním ATBC a oligomerního PLA do prostředí. Těmto výsledkům odpovídá také snížení  $T_{cc}$  v prvních dvou měsících a její následný nárůst po třech měsících.

U kompozitu PLA/ATBC/L-CNC byla zaznamenána stagnace  $T_g$  v prvních dvou měsících (značící rezistivitu vůči degradaci) a poté její nepatrný pokles. To může být způsobeno zpomalením mikrobiální aktivity díky ligninovému povlaku nanocelulózy v prvních dvou měsících. Oproti tomu u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> můžeme pozorovat, že se hodnoty  $T_g$  a  $T_{cc}$  zmenšily po dobu prvních dvou měsíců (o 6,8 a 17,2 °C) a pak rostli během třetího ( $T_g$  vyrostlo nad svou původní hodnotu). Pokles hodnot  $T_g$  a  $T_{cc}$  byl znatelnější než u PLA/ATBC a můžeme tu tedy pozorovat synergický efekt ATBC a CaCO<sub>3</sub> při degradaci PLA. Jelikož chování tohoto biokompozitu odpovídá PLA/ATBC, měl by se zde vyskytovat stejný degradační mechanismus (vyluhování oligomerů LA



a ATBC do prostředí), který je podporovaný mastnými kyselinami přidanými do fólie díky postřiku  $\text{CaCO}_3$ .

Stupně krystalinity ( $X_c$ ) mohou být spočítány s jistotou jen po výrobě fólií. Ve vzorcích analyzovaných později již nemohl být garantován přesný váhový obsah jednotlivých složek, z důvodu rozpadu vzorků. Proto byly porovnávány změny celkové entalpie ( $\Delta H_{\text{celk}}$ ). Při degradaci dochází u materiálově čistého PLA k nárůstu  $\Delta H_{\text{celk}}$ . Klesá zde plocha oblasti sekundární krystalizace (vyjádřená  $\Delta H_{\text{cc}}$ ) při prakticky konstantní velikosti plochy oblasti tání krystalů (vyjádřená  $\Delta H_{\text{m}}$ ). Z nárůstu  $\Delta H_{\text{celk}}$  lze usoudit, že během degradace došlo pravděpodobně k douspořádání struktur. Toto může znamenat, jak již bylo řečeno, zvyšování rezistence vůči degradaci. PLA/ATBC/L-CNC nevykazovalo velké změny  $\Delta H_{\text{celk}}$ , projevil se u něj až výraznější pokles  $\Delta H_{\text{celk}}$  ve 3. měsíci, což lze považovat za známku biodegradace. Biodegradace zde byla pravděpodobně zpomalena díky ligninovému povlaku nanocelulózy. PLA/ATBC vykazovalo pokles  $\Delta H_{\text{celk}}$  v prvním měsíci a pak pozvolný nárůst ve druhém a třetím měsíci. Což potvrzuje začátek degradace semikrystalických částí. PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$  zaznamenalo nárůst  $\Delta H_{\text{celk}}$  v prvním měsíci, značící douspořádání struktur a poté prudký pokles  $\Delta H_{\text{celk}}$  znamenající rychlou degradaci. Jeho degradační mechanismus opět odpovídal PLA/ATBC. Jako nejrychleji degradující materiál byl díky synergickému efektu ATBC a  $\text{CaCO}_3$  označen biokompozit PLA/ATBCCaCO<sub>3</sub>.

Detailní grafy jednotlivých DSC křivek lze nalézt také v přílohách.

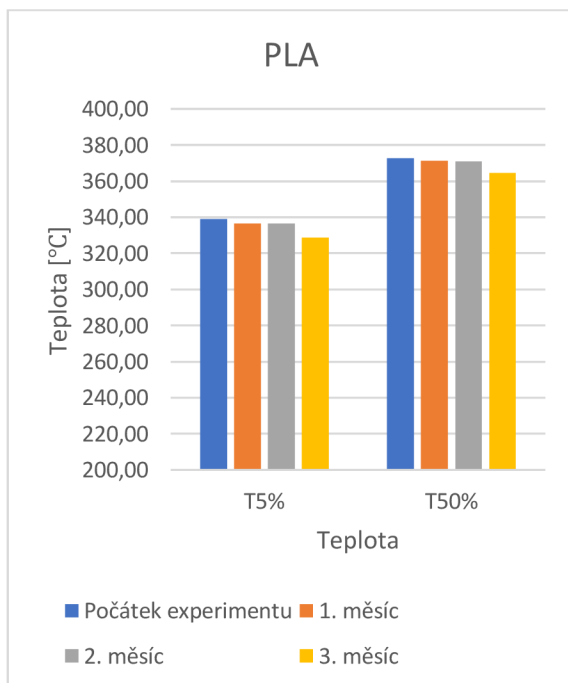
#### 4.4.3 Termogravimetrická analýzou (TGA)

S přidáním změkčovadla ATBC bylo zaznamenáno značné snížení teplotní stability PLA fólií, jelikož se značně snížila iniciační teplota termického rozkladu ( $T_{5\%}$ ), která klesla na 36 °C u PLA/ATBC hodnota  $T_{50\%}$  se nepatrně zvýšila, přibližně o 2 °C. Ve studii Borůvky a kol. [61] je uvedeno, že přítomnost L-CNC v PLA zvyšuje stupeň krystalinity, který má za následek vyšší teplotní stabilitu. Jak již bylo zmíněno, nízká koncentrace (1 hm. %) L-CNC nezvýšila krystalinitu za podmínek výroby testovaných fólií (intenzivní chlazení relativně malých tloušťek stěn). Dále nutno poznamenat, že v práci M. Borůvky byla použita jiná výrobní technologie i výrobky (technologie vstřikování/ tahových těles). U PLA/ATBC/L-CNC biokompozitů byla zaznamenána nepatrně nižší teplotní stabilita. Přítomnost 1 hm.% L-CNC snížilo  $T_{5\%}$  o 17 °C, ale naopak zvýšilo  $T_{50\%}$  o 2 °C. Přítomnost 10 hm.%  $\text{CaCO}_3$  ve změkčeném PLA způsobilo největší teplotní nestabilitu

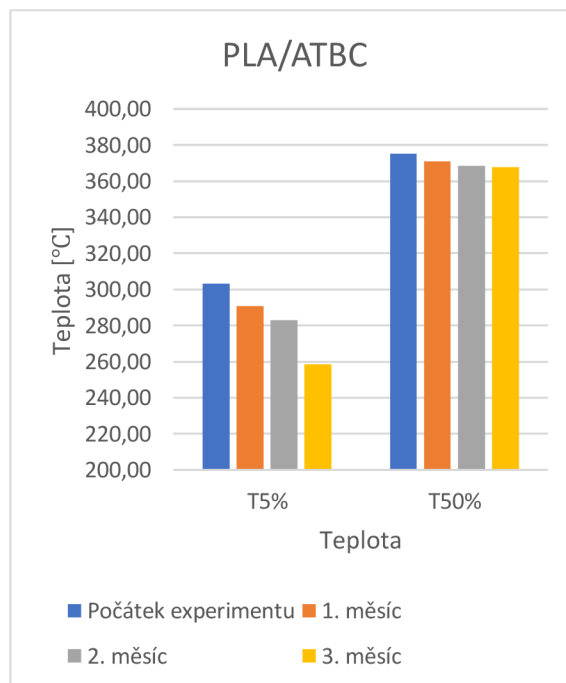
ze všech testovaných vzorků. Iniciační teplota termického rozkladu ( $T_{5\%}$ ) se snížila o přibližně o 63°C a střední teplota termického rozkladu ( $T_{50\%}$ ) se snížila přibližně o 42 °C.

Tabulka 10 TGA analýza vzorků

| Označení<br>vzorku             | Čas expozice      |                    |                   |                    |                   |                    |                   |                    |
|--------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|                                | 0                 |                    | 1                 |                    | 2                 |                    | 3                 |                    |
|                                | $T_{5\%}$<br>[°C] | $T_{50\%}$<br>[°C] | $T_{5\%}$<br>[°C] | $T_{50\%}$<br>[°C] | $T_{5\%}$<br>[°C] | $T_{50\%}$<br>[°C] | $T_{5\%}$<br>[°C] | $T_{50\%}$<br>[°C] |
| PLA                            | 339,08            | 372,76             | 336,60            | 371,32             | 336,50            | 370,80             | 328,67            | 364,52             |
| PLA/ATBC                       | 303,13            | 375,23             | 290,67            | 370,70             | 282,74            | 368,53             | 258,43            | 367,50             |
| PLA/ATBC/<br>L-CNC             | 322,29            | 375,85             | 321,77            | 372,04             | 318,99            | 369,87             | 317,34            | 366,27             |
| PLA/ATBC/<br>CaCO <sub>3</sub> | 275,85            | 330,32             | 254,51            | 308,90             | 240,81            | 308,49             | 240,51            | 308,38             |

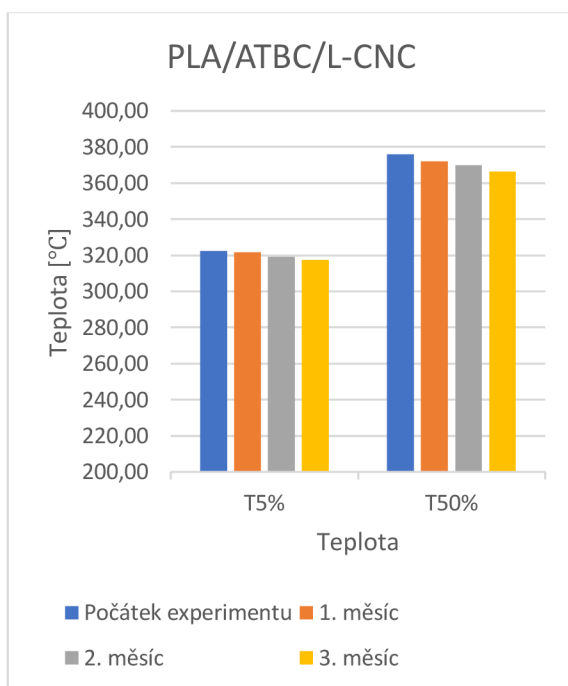


Obrázek 38 Výsledky TGA pro čisté PLA

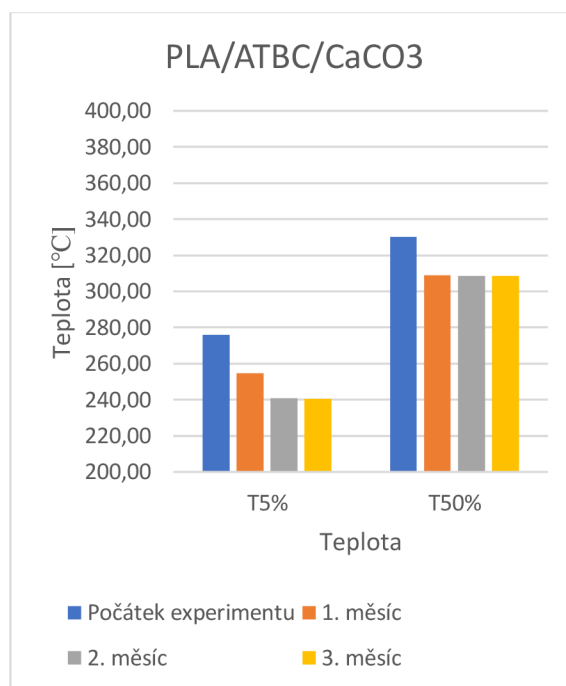


Obrázek 39 Výsledky TGA pro PLA/ATBC

Při porovnání výsledků TGA analýzy čistého PLA (obrázek 38) vystaveného sladkovodnímu prostředí lze pozorovat malé snižování teplot  $T_{5\%}$  a  $T_{50\%}$ , což by značilo dosažení nízkého stupně degradace. Teplota  $T_{5\%}$  se nížila nejvíce během třetího měsíce (o 8 °C), což může značit zrychlování degradace ke konci experimentu, v předešlých měsících šlo o snižování o ~1 °C. Teplota  $T_{50\%}$  kopírovala trend  $T_{5\%}$ , kde největší snížení přišlo 3. měsíc (o přibližně 6 °C). PLA fólie obsahující změkčovadla (obr 39) se vyznačovala vyšším poklesem teplot  $T_{5\%}$  (ze 303 °C na 258 °C a až o 24 °C ve třetím měsíci) a menším poklesem  $T_{50\%}$ . Přidání změkčovadel tak pravděpodobně vyvolalo rychlejší hydrolyzu a hydrolytické napadení vzorků mikroorganismy, které urychluje proces biodegradace.



Obrázek 40 Výsledky TGA pro PLA/ATBC/L-CNC

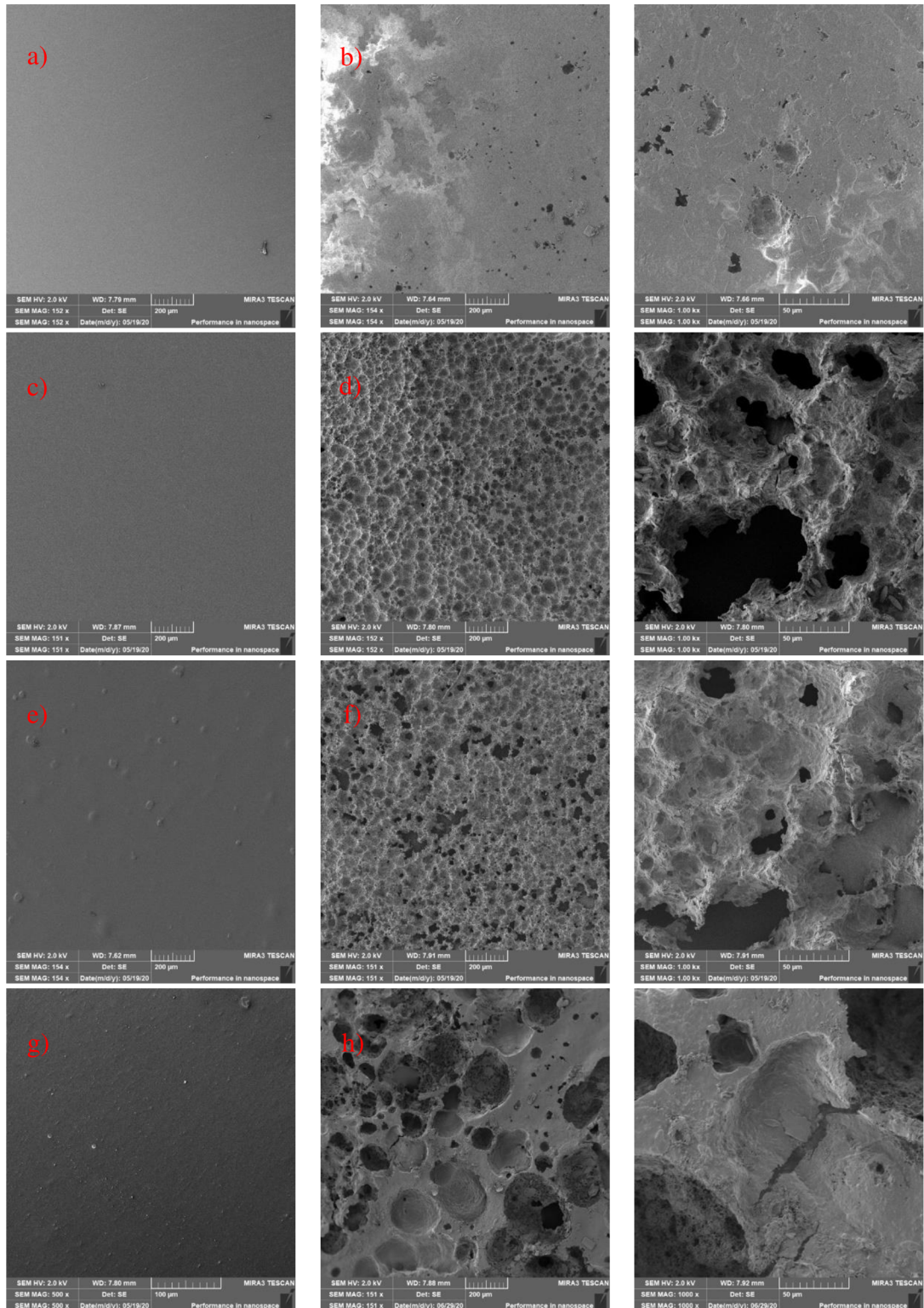


Obrázek 41 Výsledky TGA pro PLA/ATBC/CaCO3

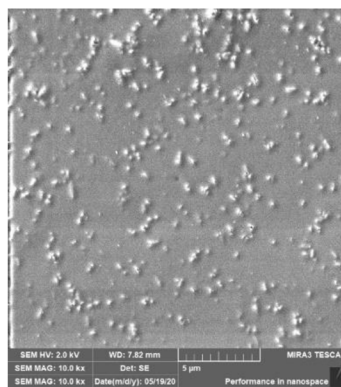
Největší rychlost i celkovou úroveň poklesu teplotní stability (největší předpokládané zkracování řetězců) bylo stanoveno u biokompozitu PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> (obrázek 41), kde došlo k rychlému poklesu  $T_{5\%}$  v prvních dvou měsících (o 21 a 14 °C), jenž značí rychle probíhající hydrolyzu a hydrolytické napadení fólií mikroorganismy. U fólií PLA/ATBC/L-CNC (obrázek 40) nedošlo v průběhu 3 měsíců k velkému snížení teplot  $T_{5\%}$  a  $T_{50\%}$ , což může znamenat zvýšenou rezistenci vůči biodegradaci oproti PLA fóliím změkčených ATBC. Pokles  $T_{5\%}$  byl v průběhu 3 měsíců dokonce menší oproti čistým PLA fóliím (5 °C oproti 10 °C).

#### 4.4.4 Snímkování elektronovým mikroskopem (SEM)

Na obrázku 42 můžeme vidět SEM snímky povrchů PLA fólií po zpracování a na konci biodegradace ve sladkovodním aerobním prostředí (po 3 měsících).



Obrázek 42 SEM snímky: (a) čisté PLA na počátku experimentu, (b) čisté PLA po 3 měsících biodegradace, (c) PLA/ATBC na počátku experimentu, (d) PLA/ATBC po 3 měsících biodegradace, (e) PLA/ATBC/L-CNC na počátku experimentu, (f) PLA/ATBC/L-CNC po 3 měsících biodegradace, (g) PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> na počátku experimentu, (h) PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> po 3 měsících biodegradace. Třetí sloupec je vždy detail předchozího snímku



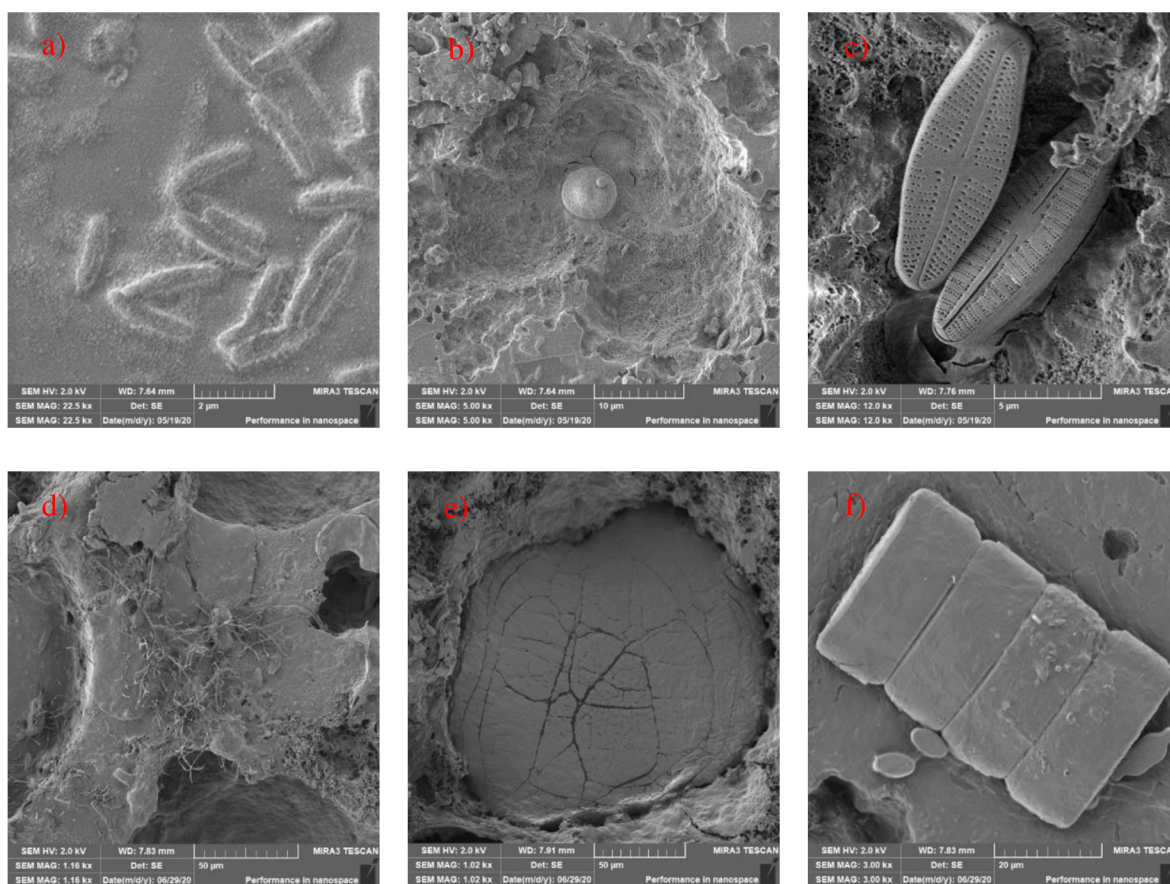
Obrázek 43 Detail povrchu PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> fólie před uvedením do sladkovodního prostředí

Všechny PLA fólie vykazovaly po výrobě relativně hladký povrch. Jen na povrchu PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> byly ve větším rozlišení patrné jisté povrchové útvary, pravděpodobně shluky CaCO<sub>3</sub> (viz obrázek 43). Jsou-li porovnány povrchy fólií po třech měsících expozice sladkovodnímu aerobnímu biotopu, je možné konstatovat jisté rozdíly v narušení povrchu mezi fóliemi s čistým PLA a mezi PLA obsahující změkčovadlo ATBC, nebo ATBC společně s nukleačními činidly (L-CNC, CaCO<sub>3</sub>). I po 3 měsících vystavení sladkovodnímu biotopu mělo čisté PLA relativně hladký povrch. Oproti tomu PLA fólie obsahující změkčovadlo ATBC vykazovaly drsný povrch se spoustou „jamek“. Zvýšená pohyblivost makromolekul, způsobená přidáním změkčovadla ATBC, měla pravděpodobně za následek rychlejší hydrolyzu, která urychlila hydrolytické napadání vzorků mikroorganismy, znatelnější povrchovou erozi a mikrobiální enzymatickou degradaci.

Jak již bylo zmíněno (výsledky DSC, TGA a FTIR analýzy), efekt ligninového povlaku nanocelulózy způsobil zpomalení degradačních procesů. Nicméně při porovnání SEM snímků povrchů PLA/ATBC a PLA/ATBC/L-CNC na konci experimentu (po 3 měsících) nelze zaznamenat značnější rozdíl mezi těmito povrchy. Nejdrsnější povrch a největší jamky byly zaznamenány u PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>. Změkčovadlo ATBC a úprava CaCO<sub>3</sub> mastnými kyselinami měly za následek intenzivní hydrolyzu, která zvyšovala povrchovou erozi a způsobovala uvolňování CaCO<sub>3</sub>. Uvolňování CaCO<sub>3</sub> dále vedlo k vyšší drsnosti povrchu, což mělo pravděpodobně za následek rychlejší hydrolytickou a enzymatickou degradaci tohoto biokompozitu. Drsnost povrchu i velikost „jamek“ je v tomto případě znatelněji vyšší. Lze tak také z této analýzy potvrdit vyšší degradační potenciál této materiálové varianty. Výsledky SEM snímkování odpovídají předešlým měřením.

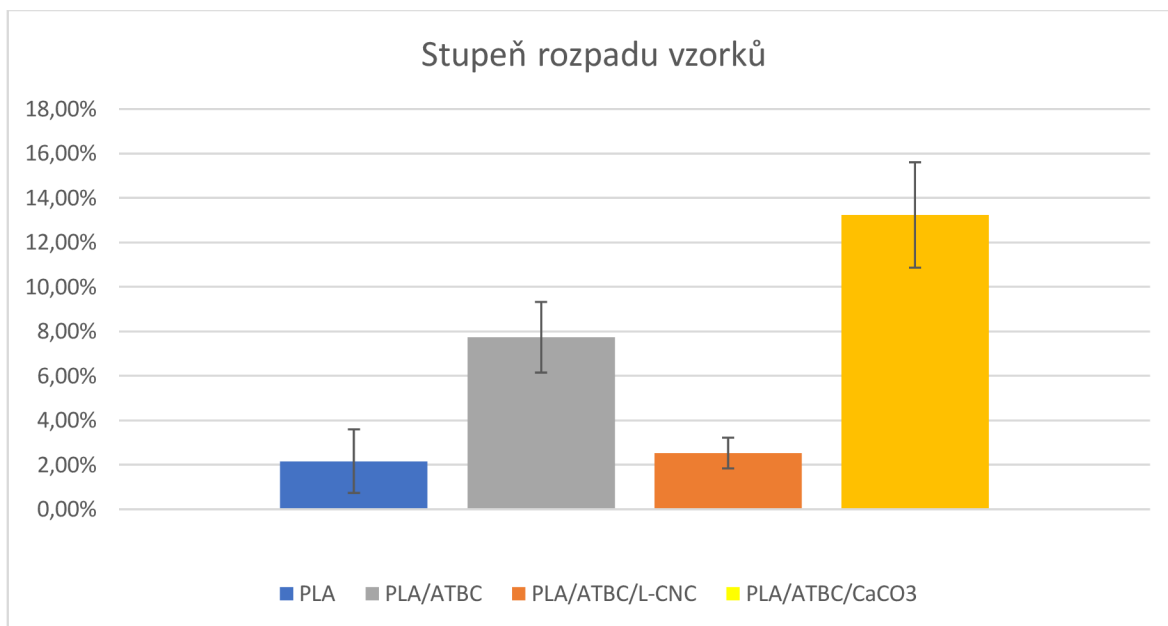


Dále byla také při bližším prozkoumávání povrchu zaznamenána značná mikrobiální aktivita na téměř všech testovaných fóliích až na PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>, což podporuje tvrzení o zpomalení mikrobiální aktivity díky ligninovému povlaku nanocelulózy. Na obrázku 44a lze vidět velké heterotrofní bakterie nebo fototrofní sinice. Na obrázku 44b se nepodařilo identifikovat o jaký organismus se jedná, mohlo by se však jednat o enzym. Krásný příklad rozsivek (*Diatomeae*) lze vidět na obrázku 44c. Na obrázku 44d lze vidět shluk hyf (houbová vlákna). Mohlo by jít o hyfy *Fusaria moniliforme*. Na obrázku 44e může jít o napadení biokompozitu houbou *Penicillium roqueforti*. Na obrázku 44f můžeme v kolonii rozsivek vidět blíže nespecifikovaný útvar pravděpodobně organického původu.



Obrázek 44 SEM snímky mikrobiální aktivity zaznamenané na fóliích po 3 měsících. a-b) na povrchu PLA, c) na povrchu PLA/ATBC, d-f) na povrchu PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>

#### 4.4.5 Stupeň rozpadu vzorků



Obrázek 45 Stupeň rozpadu vzorků

Stupeň rozpadu byl určen na základě ztráty hmotnosti na základě vzorce 4. Na obrázku 45 můžeme vidět grafické znázornění úbytku hmotnosti jednotlivých vzorků. Jak lze pozorovat již v předešlých analýzách, největšího stupně degradace po vystavení sladkovodnímu prostředí biotopu dosahuje PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub>, a to v průměru 13,24 %. Znatelně menší úroveň rozpadu lze pozorovat u biokompozitu PLA/ATBC, a to průměrně 7,74 %. Výrazně menší úbytek hmotnosti vykazovaly vzorky PLA/ATBC/L-CNC (2,53 %) a poté vzorky z čistého PLA (2,17 %). Výsledky opět souhlasí s předešlými analýzami, ačkoliv lze ze SEM snímků pozorovat větší drsnost povrchu PLA/ATBC/L-CNC oproti čistému PLA, není rozdíl úbytků jejich hmotností značný.

## 5 Závěr

Tato bakalářská práce navazuje na výzkumnou aktivitu Katedry strojírenské technologie, TUL v Liberci, kde v rámci své bakalářské práce Y. Tovati [47] analyzoval biodegradovatelnost PLA biokompozitu v prostředí termofilního kompostování. Stejně jako v této bakalářské práci byly zkoumány vliv přísad ATBC,  $\text{CaCO}_3$  a L-CNC. K výrobě PLA fólie byl použit laboratorní kompaundér MC 15 HT. Důvod aplikace těchto přísad je odstranění limitních vlastností PLA. Aplikace změkčovadla ATBC zajistila zvýšení houževnatosti systému (pokles teploty zesklnění a teplot tepelného rozkladu). Při aplikaci  $\text{CaCO}_3$  a L-CNC bylo očekáváno zvýšení uspořádanosti systému či zvýšení teplotní odolnosti. Ani jedno z těchto očekávání nebylo naplněno. Na rozdíl od práce Y. Touatiho bylo cílem této práce zhodnotit degradaci PLA biokompozitů ve vodném prostředí, a to v prostředí aerobním a aneobním. Analyzování anaerobního prostředí bylo realizováno pomocí respirometru ECHO. Jako surovina byl použit digestát z bioplynové stanice zemědělského družstva Sever Loukovec (středisko Chocnějovice). Cílem bylo se co nejvýše přiblížit podmínkám daným normou ČSN EN ISO 15985. Proto byl digestát nejprve stabilizován po dobu 1 měsíce v anaerobních termofilních podmínkách. Po stabilizaci byl realizován experiment při použití 500 ml digestátu a 10 g zkoumaných vzorků. Bohužel použité zařízení nepokryje celou kapacitu připravených materiálových variací (měření probíhalo duplicitně, využito bylo všech 6 komor), proto bylo vzhledem k výsledkům Y. Touatiho rozhodnuto, že prvotní experiment bude realizován pro potenciálně nejrychleji degradující kombinaci (PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$ ) a nejpomaleji degradující materiál (PLA). Výsledky experimentálního měření potvrzují vyšší rychlost degradace biokompozitu PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$  oproti fóliím vyrobených pouze z materiálově čistého PLA. Bohužel však po 3 dnech experimentu došlo k dlouhodobému překročení rozlišovacích schopností respirometru, a to jak v produkci  $\text{CO}_2$ , tak  $\text{CH}_4$ . Pokračování v experimentu vzhledem k dalšímu zkreslení výsledku, tedy nebylo dále možné a experiment byl přerušen. Následně bylo v dalším (novém) experimentu provedeno měření s polovičním množstvím biopolymeru a digestátu. Během experimentu byl zaznamenán pomalejší nárůst  $\text{CO}_2$  i  $\text{CH}_4$ . Nicméně i v tomto případě došlo po 8 dnech k překročení limitní rozlišovací hodnoty  $\text{CO}_2$  senzoru. Mnohem delšího času anaerobního termofilního degradačního procesu (25 dní) bylo docíleno při čtvrtinovém obsahu obou složek (125 ml digestátu a 2,5 g biopolymeru). Po této době opět došlo k dosažení limitní hodnoty rozlišovacího senzoru  $\text{CO}_2$  produkce respirometru. U všech experimentů PLA



fólie obsahující ATBC a  $\text{CaCO}_3$  vykazovaly vyšší produkci  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$ , tedy vyšší biodegradační rychlost než PLA fólie bez jakýchkoliv přísad. Rozdíly mezi jednotlivými výsledky se však se snižujícím množstvím digestátu a biopolymeru snižovaly. Produkce  $\text{CH}_4$  by měla tvořit dle normy 60% celkové podílu biodegradace. Této podmínky nebylo docíleno v žádném experimentu (500ml digestátu a 10 g biokompozitu). Je však nutné podotknout, že v prvním experimentu byla při ukončení produkce  $\text{CH}_4$  mnohem vyšší a lze tedy předpokládat, že by hodnoty 60 %  $\text{CH}_4$  z celkově vyprodukovaného bioplynu tato varianta dosáhla. Proto lze ostatní výsledky brát pouze jako informativní nelze je z hlediska rychlosti biodegradace brát jako za směrodatné. Jelikož nebylo možné experiment na respirometru ECHO realizovat v plném rozsahu, je možné při dalších experimentech použít méně aktivní digestát, nebo jinou metodu měření produkce bioplynu.

Druhým analyzovaným prostředím byl sladkovodní biotop (28 °C, pH 8,1), do kterého byly vzorky umístěny po dobu 3 měsíců. Po každém měsíci, byly vzorky odebrány a byly analyzovány pomocí FT-IR, DSC a TGA analýz. Na konci experimentu byl také pozorován povrch fólií SEM a byla u nich určen stupeň rozpadu. Z FT-IR, DSC a TGA analýz bylo patrné, že čisté PLA vykazovalo v prvním měsíci minimální biodegradaci. Nepatrné zrychlení jeho biodegradace bylo pozorováno až v posledním měsíci. Oproti tomu mělo změkčovadlo PLA pozitivní vliv na degradaci PLA fólií z důvodu zvýšení vzdáleností mezi makromolekulami a snažší degradaci amorfních částí v prvních dvou měsících. PLA/ATBC vykazovalo snížení rychlosti degradace v posledním měsíci, značící začátek degradace hůře degradovatelných semikrystalických oblastí a vylučování ATBC a PLA do prostředí. Přidáním nanocelulózy do změkčeného PLA bylo docíleno zpomalení degradace v prvních dvou měsících, pravděpodobně díky ligninovému povlaku nanocelulózy, který zpomaloval mikrobiální aktivitu. Jako nejlépe degradující byl vyhodnocen biokompozit PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$ , který vykazoval stejný degradační mechanismus jako PLA/ATBC. Můžeme u něj pozorovat synergický efekt ATBC a  $\text{CaCO}_3$ , který urychlil biodegradaci vzorků pravděpodobně díky oddělování relativně velkých částic  $\text{CaCO}_3$  v průběhu degradace a také díky úpravě  $\text{CaCO}_3$  mastnými kyselinami, což podporovalo hydrolýzu a hydrolytické napadení fólií mikroorganismy. Při pozorování povrchu fólií SEM byly tyto tvrzení potvrzena. Povrch PLA/ATBC/ $\text{CaCO}_3$  vykazoval nejvyšší drsnost, následovaná PLA/ATBC, poté PLA/ATBC/L-CNC a povrch čistého PLA byl téměř hladký.

## Seznam použité literatury

- [1] ROSS, Gareth, Sukunya ROSS a Brian J. TIGHE. Bioplastics. Brydson's Plastics Materials. 8th ed. Oxford ; Waltham, MA: Elsevier, 2017, s. 631-652. ISBN 978-0-0323-35824-8. Dostupné z: [doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00001-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00001-3)
- [2] Bioplastics & Degradables. Plastics New Zealand [online]. [cit. 2022-06-28]. Dostupné z: <https://www.plastics.org.nz/environment/bioplastics-degradables>
- [3] THOMAS, Sabu, ed. Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNs. Toronto: Apple Academic Press, 2013. Advances in materials science volume 2. ISBN 9781926895161.
- [4] EBNESAJJAD, Sina, ed. Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications. Oxford ; Waltham, MA: Elsevier/William Andrew, 2013. PDL handbook series. ISBN 9781455728343.
- [5] RHIM, Jong-Whan, Hwan-Man PARK a Chang-Sik HA. Bio-nanocomposites for food packaging applications. Progress in Polymer Science. 2013, roč. 38, č. 10, s. 1629–1652. ISSN 0079-6700. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008
- [6] BECKER, Nico a Andrea SIEBERT-HANS. Biopolymers facts and statistics 2021. Heisterbergalle 10 A | Německo, 2021. Dostupné také z: [https://www.researchgate.net/publication/356987907\\_Biopolymers\\_facts\\_and\\_statistics\\_2021](https://www.researchgate.net/publication/356987907_Biopolymers_facts_and_statistics_2021). Prezentace. Hochschule Hannover.
- [7] MARAVEAS, Chrysanthos. Environmental Sustainability of Greenhouse Covering Materials. Sustainability. 2019, roč. 11, č. 21, s. 6129. ISSN 2071-1050. DOI: 10.3390/su11216129
- [8] FBR BP BIOREFINERY & SUSTAINABLE VALUE CHAINS et al. Bio-based and biodegradable plastics : facts and figures : focus on food packaging in the Netherlands. Wageningen: Wageningen Food & Biobased Research, 2017. DOI: 10.18174/408350
- [9] MÜLLER, Rolf-Joachim. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. In: STEINBÜCHEL, Alexander, ed. Biopolymers Online. 1. vyd. Wiley, 2002. ISBN 9783527302901. DOI: 10.1002/3527600035.bpola012

- [10] LARRAÑAGA, Aitor a Erlantz LIZUNDIA. A review on the thermomechanical properties and biodegradation behaviour of polyesters. *European Polymer Journal*. 2019, roč. 121, s. 109296. ISSN 0014-3057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109296
- [11] CASTRO-AGUIRRE, E. et al. Poly(lactic acid)—Mass production, processing, industrial applications, and end of life. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016, roč. 107, s. 333–366. ISSN 0169-409X. DOI: 10.1016/j.addr.2016.03.010
- [12] Hydroxykyseliny. In: Wikiwand [online] [cit. 28.06.2022]. Dostupné z: <https://www.wikiwand.com/cs/Hydroxykyseliny>
- [13] SEIDLOVÁ, Dana. Zvláknování biodegradabilního polymeru kyseliny mléčné. Liberec, 2009. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/4026>
- [14] PLLA vs PDLA vs PDLA: What Is the Different? [online]. 2020 [cit. 28.06.2022]. Dostupné z: <https://polylactide.com/plla-vs-pdla-vs-pdlla/>
- [15] VIDA, Mikuláš. Studium využití esterů kyseliny mléčné pro přípravu laktidů a PLA. Brno, 2014. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/72771>
- [16] ENDRES, Hans-Josef a Andrea SIEBERT-RATHS. *Engineering Biopolymers: Markets, Manufacturing, Properties and Applications*. München: Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2011. ISBN 9783446424036. DOI: 10.3139/9783446430020
- [17] MURARIU, Marius a Philippe DUBOIS. PLA composites: From production to properties. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2016, roč. 107, s. 17–46. ISSN 0169-409X. DOI: 10.1016/j.addr.2016.04.003
- [18] PLLA Polymer Manufacturer and Supplier In China [online] [cit. 28.06.2022]. Dostupné z: <https://polylactide.com/poly-l-lactide/>
- [19] BĚHÁLEK, Luboš, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA a Irena LENFELDOVÁ. Úvod do technologií zpracování plastů. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. ISBN 978-807-4944-604.

- [20] 1.5 Přísady do polymerů. BĚHÁLEK, Luboš, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA a Irena LENFELDOVÁ. Úvod do technologií zpracování plastů. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2019. ISBN 978-807-4944-604.
- [21] MUSILOVÁ, Eva. Sledování obsahu ftalátů v obalech a jejich migrace z obalů do masných výrobků. Brno, 2017. Diplomová práce. Mendelova universita v Brně.
- [22] SEVELA, K. a V. GAJDŮSKOVÁ. [Phthalic acid esters and the human body]. Casopis Lekarů Ceskych. 1996, roč. 135, č. 21, s. 679–682. ISSN 0008-7335.
- [23] SOHAIL, Rafeya a Nazia JAMIL. Characterization and Degradation of Polyhydroxyalkanoates (PHA), Polylactides (PLA) and PHA-PLA Blends. In Review, 2020. DOI: 10.21203/rs.3.rs-113670/v1
- [24] CHATURVEDI, Adarsh a Pawan Kumar RAKESH. Study on the degradation behavior of natural fillers based PLA composites. In: Advances in Bio-Based Fiber. Elsevier, 2022, s. 499–509. ISBN 9780128245439. DOI: 10.1016/B978-0-12-824543-9.00003-7
- [25] LIMA, Edla Maria Bezerra et al. Degradation of PLA Biocomposites Containing Mango Seed and Organo Montmorillonite Minerals. Journal of Natural Fibers. 2022, roč. 19, č. 5, s. 1783–1791. ISSN 1544-0478, 1544-046X. DOI: 10.1080/15440478.2020.1788488
- [26] VIEIRA, M. G. A. et al. Removal of nickel on Bofe bentonite calcined clay in porous bed. Journal of Hazardous Materials. 2010, roč. 176, č. 1–3, s. 109–118. ISSN 1873-3336. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.128
- [27] SACHOT, Nadège et al. Fast-degrading PLA/ORMOGLASS fibrous composite scaffold leads to a calcium-rich angiogenic environment. International Journal of Nanomedicine. 2017, roč. 12, s. 4901–4919. ISSN 1178-2013. DOI: 10.2147/IJN.S135806
- [28] RUGGERO, Federica, Riccardo GORI a Claudio LUBELLO. Methodologies to assess biodegradation of bioplastics during aerobic composting and anaerobic digestion: A review. Waste Management & Research. 2019, roč. 37, č. 10, s. 959–975. ISSN 0734-242X, 1096-3669. DOI: 10.1177/0734242X19854127

- [29] ELGAMAL, Ayman A. Aerobic Environments. In: KENNISH, Michael J., ed. Encyclopedia of Estuaries. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, s. 2–2. ISBN 9789401788007. DOI: 10.1007/978-94-017-8801-4\_157
- [30] KUBAL, M., J. BURKHARD a M. BŘEZINA. Dekontaminační technologie: 8.3.1. Vymezení pojmu bioremediace. WWW učební texty VŠCHT [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2002 [cit. 2022-06-28]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/8-nejcasteji/3-1.html>
- [31] EUBELER, Jan P., Marco BERNHARD a Thomas P. KNEPPER. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2010, roč. 29, č. 1, s. 84–100. ISSN 0165-9936. DOI: 10.1016/j.trac.2009.09.005
- [32] ELGAMAL, Ayman A. Anaerobic Environments. In: KENNISH, Michael J., ed. Encyclopedia of Estuaries. Dordrecht: Springer Netherlands, 2016, s. 19–19. Encyclopedia of Earth Sciences Series. ISBN 9789401788014. DOI: 10.1007/978-94-017-8801-4\_158
- [33] SIRACUSA, Valentina. Microbial Degradation of Synthetic Biopolymers Waste. Polymers. 2019, roč. 11, č. 6, s. 1066. ISSN 2073-4360. DOI: 10.3390/polym11061066
- [34] KOLSTAD, Jeffrey J. et al. Assessment of anaerobic degradation of Ingeo™ polylactides under accelerated landfill conditions. Polymer Degradation and Stability. 2012, roč. 97, č. 7, s. 1131–1141. ISSN 0141-3910. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2012.04.003
- [35] KALE, Gaurav et al. Compostability of Bioplastic Packaging Materials: An Overview. Macromolecular Bioscience. 2007, roč. 7, č. 3, s. 255–277. ISSN 16165187, 16165195. DOI: 10.1002/mabi.200600168
- [36] PATWA, Rahul, Amit KUMAR a Vimal KATIYAR. Crystallization kinetics, morphology, and hydrolytic degradation of novel bio-based poly(lactic acid)/crystalline silk nano-discs nanobiocomposites: ARTICLE. Journal of Applied Polymer Science. 2018, roč. 135, č. 33, s. 46590. ISSN 00218995. DOI: 10.1002/app.46590

- [37] ANGELIDAKI, Irini a Wendy SANDERS. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. 2004, roč. 3, č. 2, s. 117–129. ISSN 1569-1705, 1572-9826. DOI: 10.1007/s11157-004-2502-3
- [38] NDAZI, B. S. a S. KARLSSON. Characterization of hydrolytic degradation of polylactic acid/rice hulls composites in water at different temperatures. *Express Polymer Letters*. 2011, roč. 5, č. 2, s. 119–131. ISSN 1788618X. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2011.13
- [39] KAWASHIMA, Nobuyuki et al. Isolation of A Nocardiosis Chromatogenes Strain That Degrades PLA (Polylactic Acid) From Pig Waste–Based Compost. In *Review*, 2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-990367/v1
- [40] YAGI, Hisaaki et al. Bioplastic biodegradation activity of anaerobic sludge prepared by preincubation at 55°C for new anaerobic biodegradation test. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, roč. 95, č. 8, s. 1349–1355. ISSN 01413910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.023
- [41] ZHANG, Wei, Sonia HEAVEN a Charles J. BANKS. Degradation of some EN13432 compliant plastics in simulated mesophilic anaerobic digestion of food waste. *Polymer Degradation and Stability*. 2018, roč. 147, s. 76–88. ISSN 01413910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2017.11.005
- [42] MASSARDIER-NAGEOTTE, V. et al. Aerobic and anaerobic biodegradability of polymer films and physico-chemical characterization. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, roč. 91, č. 3, s. 620–627. ISSN 01413910. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.02.029
- [43] Our Technology: MODA. Saida FDS [online]. ISSIKI YAIZU-SHI SHIZUOKA-KEN, 2022 [cit. 2022-06-28]. Dostupné z: [https://www.saidagroup.jp/fds\\_en/moda/technology](https://www.saidagroup.jp/fds_en/moda/technology)
- [44] ANTUNES, A. et al. Effect of plasma treatment on accelerated PLA degradation. *Express Polymer Letters*. 2021, roč. 15, č. 8, s. 725–743. ISSN 1788618X. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2021.60

- [45] Zemědělská bioplynová stanice Bořetice. AgriKomp Bohemia [online]. [cit. 2022-06-28]. Dostupné z: [https://www.sunfin.cz/file/cz\\_naucna\\_stezka\\_boretice.pdf](https://www.sunfin.cz/file/cz_naucna_stezka_boretice.pdf)
- [46] BERÁNEK, Daniel. Princip bioplynových stanic. Sunfin [online]. 2015 [cit. 2022-06-28]. Dostupné z: <https://www.sunfin.cz/princip-bioplynovych-panic>
- [47] TOUATI, Yakoub. Biodegradability jednorázových produktů. Liberec, 2021. Bakalářská práce. Technická Univerzita v Liberci. Vedoucí práce Pavel Brdlík.
- [48] NatureWorks | 3 Series for Injection Molding. In: [cit. 28.06.2022]. Dostupné z: <https://www.natureworkslc.com/Products/3-series-for-injection-molding>
- [49] NEW Xplore MC15 HT Micro Compounder. In: Engelmann & Buckham [online] [cit. 28.06.2022]. Dostupné z: <https://www.buckham.co.uk/machines/new-xplore-mc15-ht-micro-compounder/>
- [50] BINDER VD 53 Vacuum drying oven for non-flammable solvents. In: ProfiLab24 BINDER VD 53 Vacuum drying oven for non-flammable solvents [online] [cit. 28.06.2022]. Dostupné z: <https://profilab24.com/en/laboratory/incubators-drying-cabinets/binder-vd-53-vacuum-drying-oven-for-non-flammable-solvents>
- [51] Respirometer – Echo instruments [online] [cit. 28.06.2022]. Dostupné z: <http://www.echoinstruments.eu/respirometers/respirometer/>
- [53] ČSN EN ISO 15985:2014. Plasty – Stanovení úplné anaerobní biodegradace za podmínek anaerobního rozkladu při vysokém obsahu pevných látek – Metoda založená na analýze uvolněného bioplynu. 2 vyd. Praha: Úřad pro technickou normalizaci metrologii a státní zkušebnictví, 2018.
- [54] GOEL, Vishal et al. Biodegradable/Bio-plastics: Myths and Realities. Journal of Polymers and the Environment. 2021, roč. 29, č. 10, s. 3079–3104. ISSN 1566-2543, 1572-8919. DOI: 10.1007/s10924-021-02099-1
- [55] KANIA, Patrik. Infračervená spektrometrie. Praha, 2013. Článek. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.
- [56] Guide to FT-IR Spectroscopy. In: [cit. 28.06.2022]. Dostupné z:

<https://www.bruker.com/en/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>

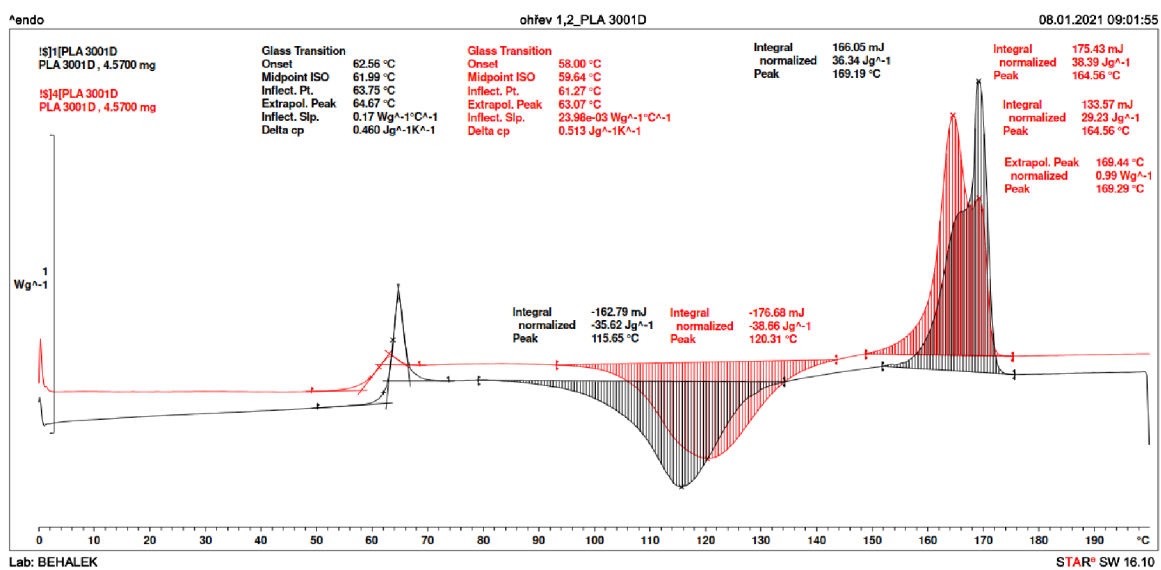
- [57] WANG, David K. et al. FT-IR characterization and hydrolysis of PLA-PEG-PLA based copolyester hydrogels with short PLA segments and a cytocompatibility study. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2013, roč. 51, č. 24, s. 5163–5176. ISSN 0887624X. DOI: 10.1002/pola.26930
- [58] SESSINI, Valentina et al. Bio-based polyether from limonene oxide catalytic ROP as green polymeric plasticizer for PLA. *Polymer*. 2020, roč. 210, s. 123003. ISSN 00323861. DOI: 10.1016/j.polymer.2020.123003
- [59] MATĚJKA, Pavel. Vliv aplikace změkčovadel na kompostovatelnost PLA. Liberec, 2022. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci.
- [60] EIBLOVÁ, Veronika. Možnosti využití nanočástic různých kovů jako markerů pro imunoznačení ve skenovacím mikroskopu s autoemisní tryskou [online]. České Budějovice, 2011 [cit. 2022-06-28]. Dostupné z: <https://theses.cz/id/0lz4th/>. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Faculty of Science. Vedoucí práce Ing. Jana Nebesářová, CSc.
- [61] BORUVKA, Martin et al. Structure-related properties of bionanocomposites based on poly(lactic acid), cellulose nanocrystals and organic impact modifier. *Materials Technology*. 2019, roč. 34, č. 3, s. 143–156. ISSN 1066-7857, 1753-5557. DOI: 10.1080/10667857.2018.1540332



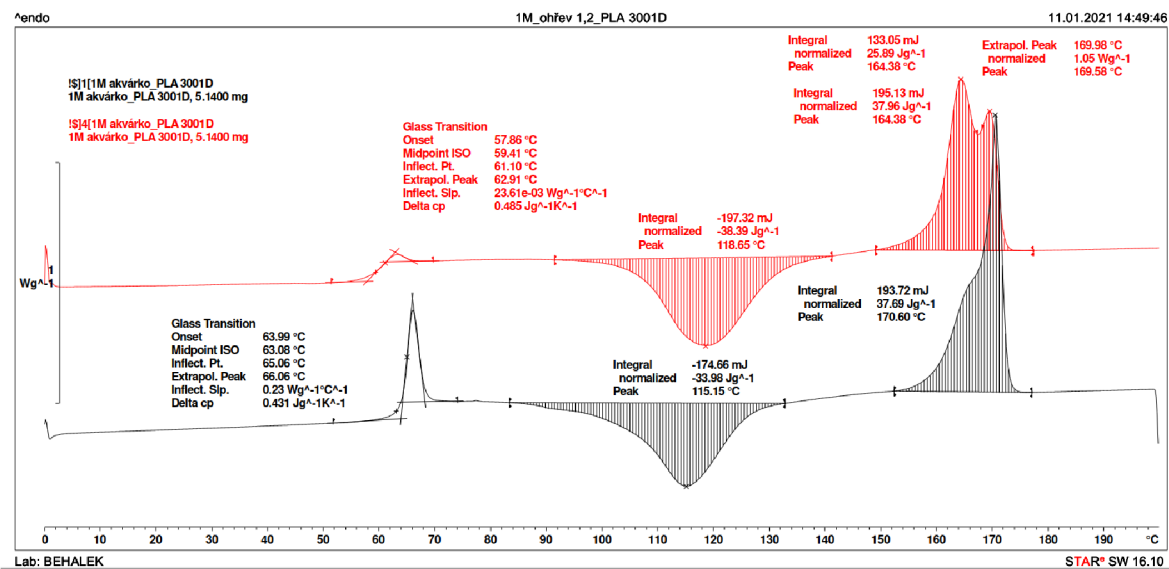
## Seznam příloh

**Příloha 1:** Detailní DSC křivky

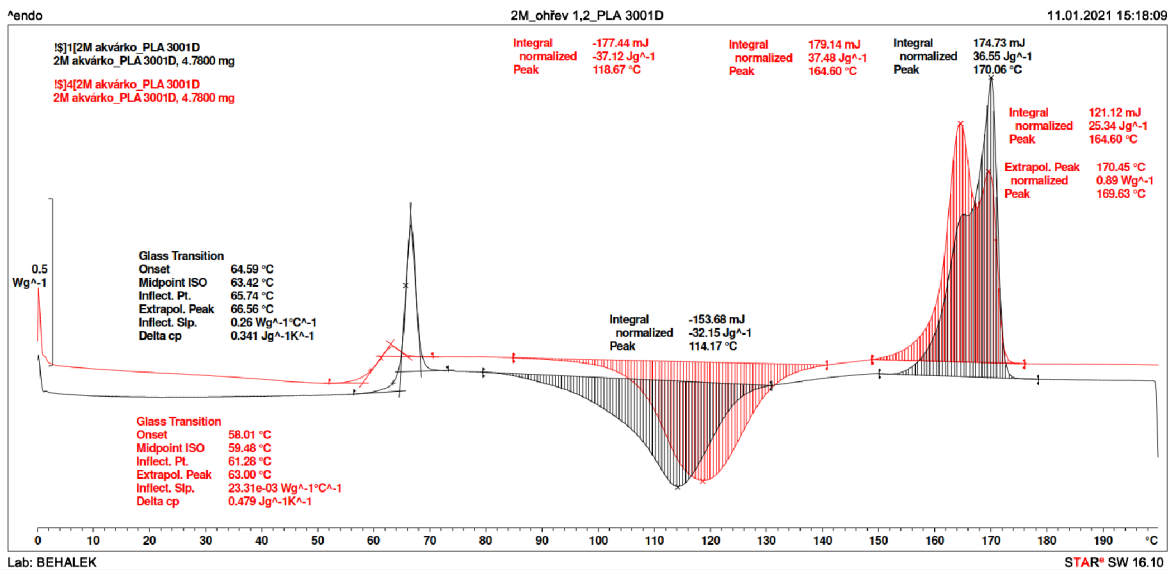
## Příloha 1: Detailní grafy jednotlivých DSC křivek 1. i 2. ohřevu pro všechny materiály



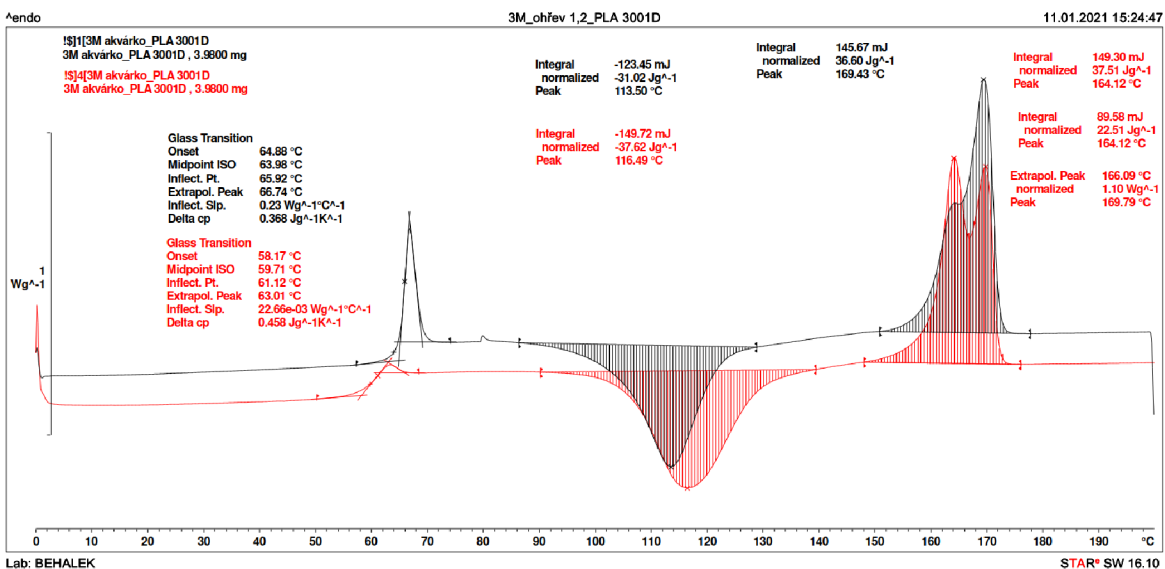
Příloha 1/1 DSC křivka čistého PLA před začátkem experimentu



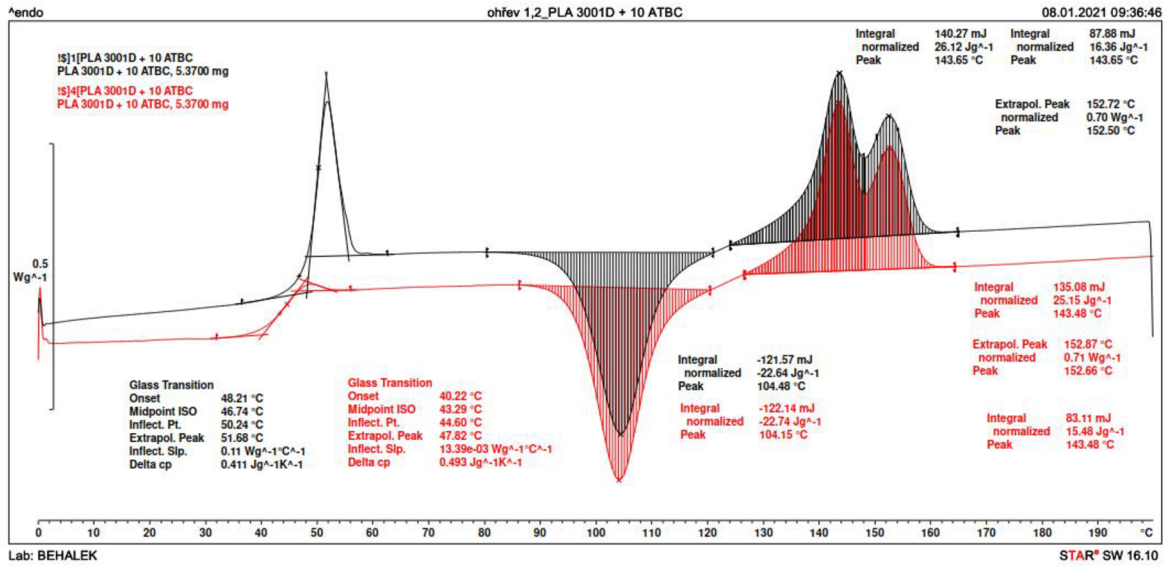
Příloha 1/2 DSC křivka čistého PLA 1. měsíc experimentu



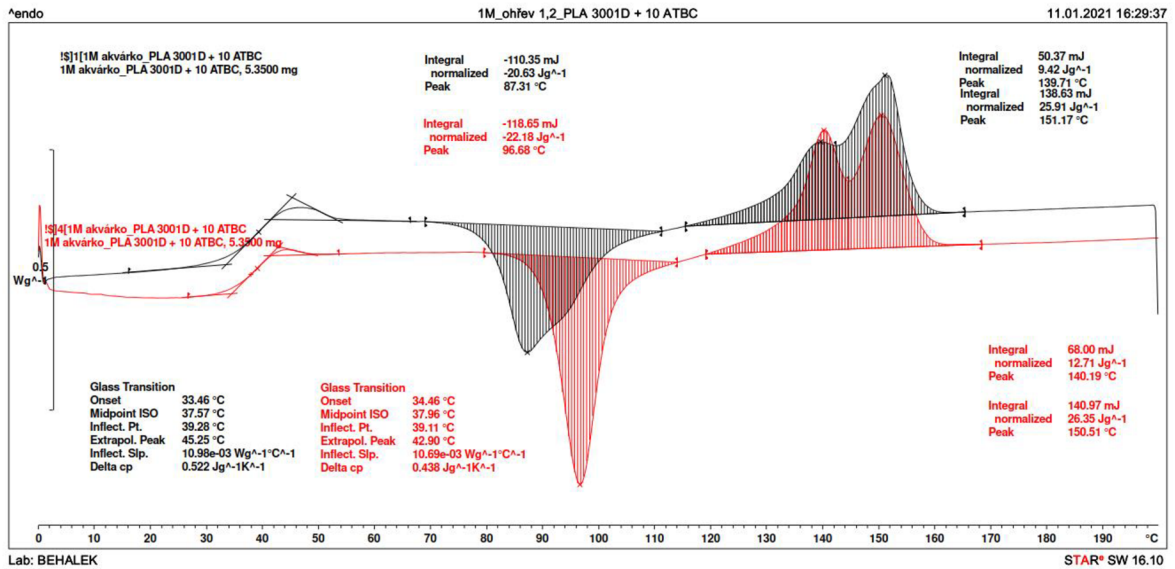
Příloha 1/3 DSC křivka čistého PLA 2. měsíc experimentu



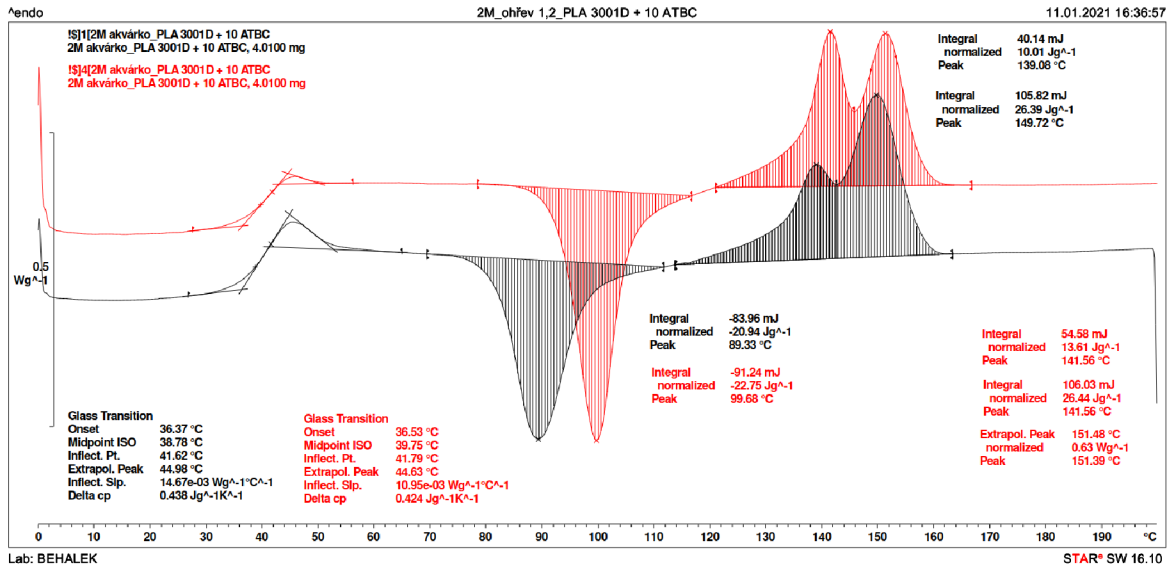
Příloha 1/4 DSC křivka čistého PLA 3. měsíc (na konci) experimentu



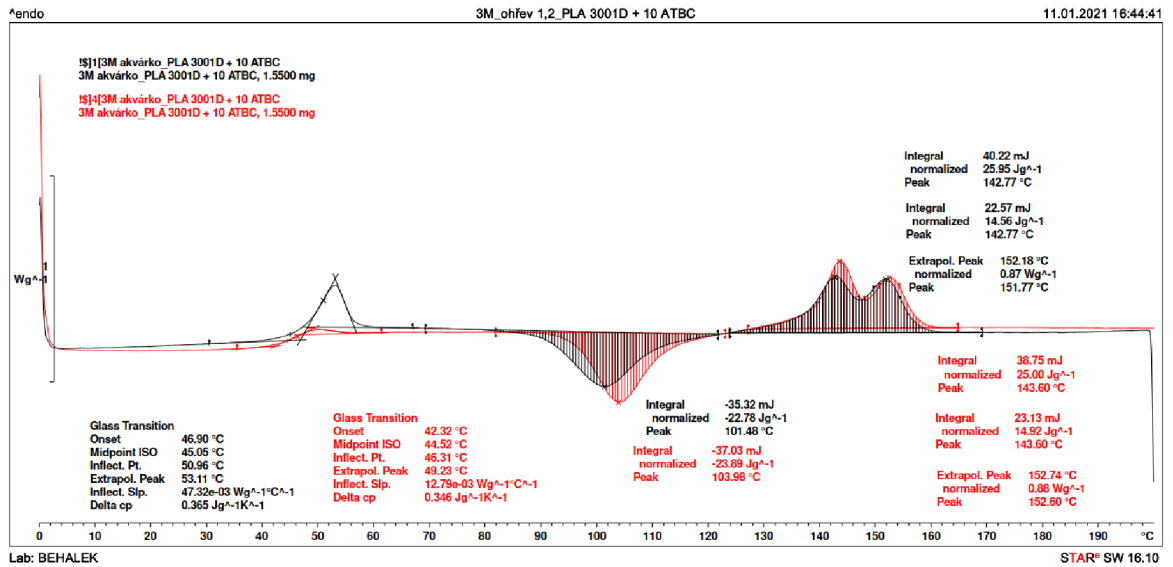
Příloha 1/ 5 DSC křivka PLA/ATBC před začátkem experimentu



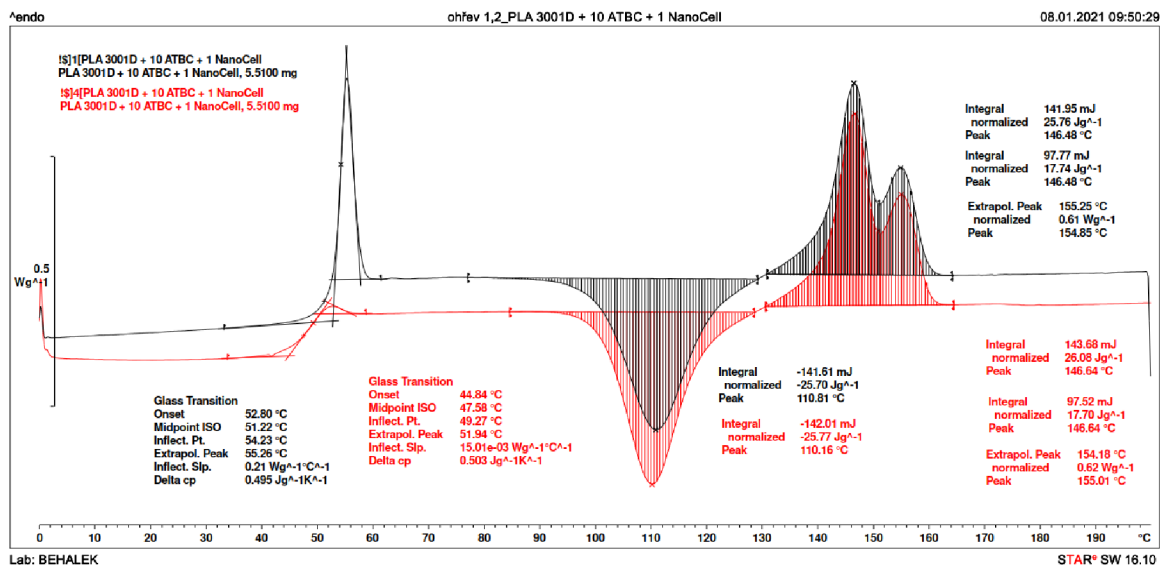
Příloha 1/ 6 DSC křivka PLA/ATBC 1. měsíc experimentu



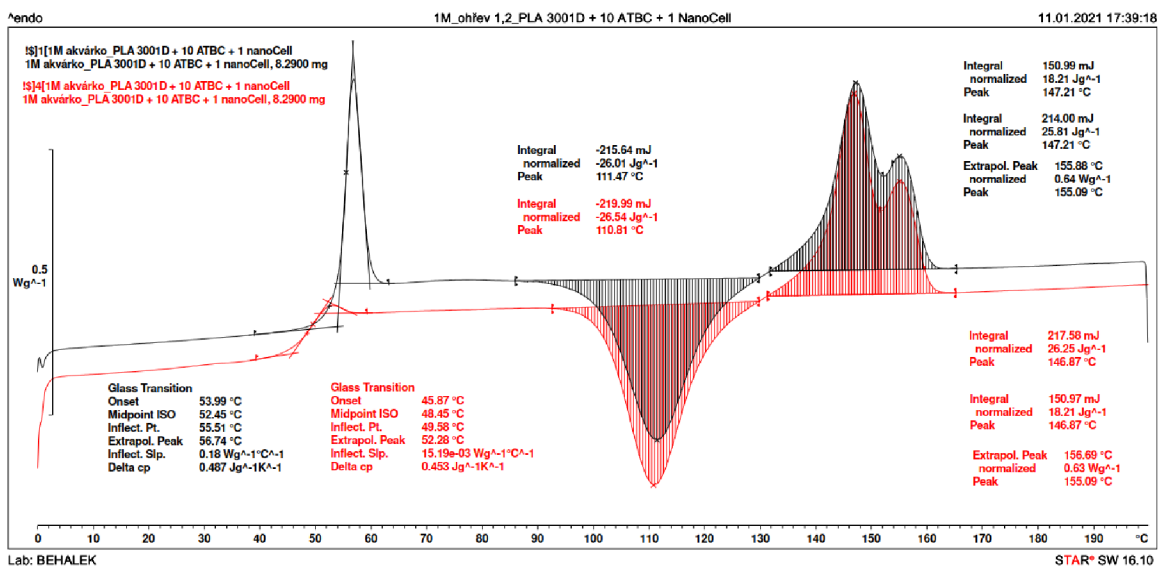
Příloha 1/7 DSC křivka PLA/ATBC 2. měsíc experimentu



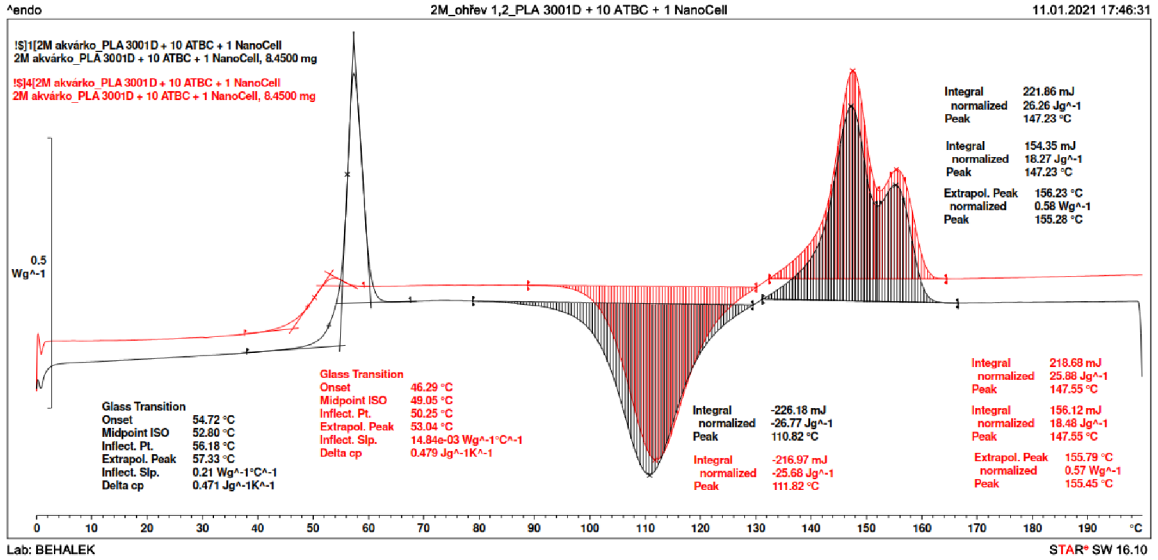
Příloha 1/8 DSC křivka PLA/ATBC 3. měsíc (na konci) experimentu



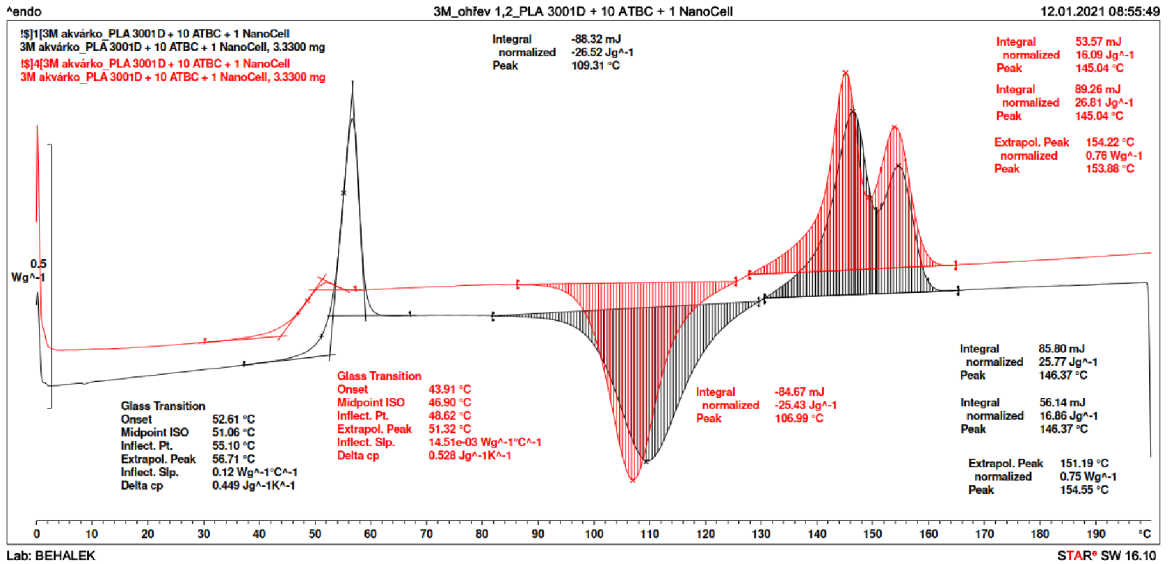
Příloha 1/ 9 DSC křivka PLA/ATBC/L-CNC před začátkem experimentu



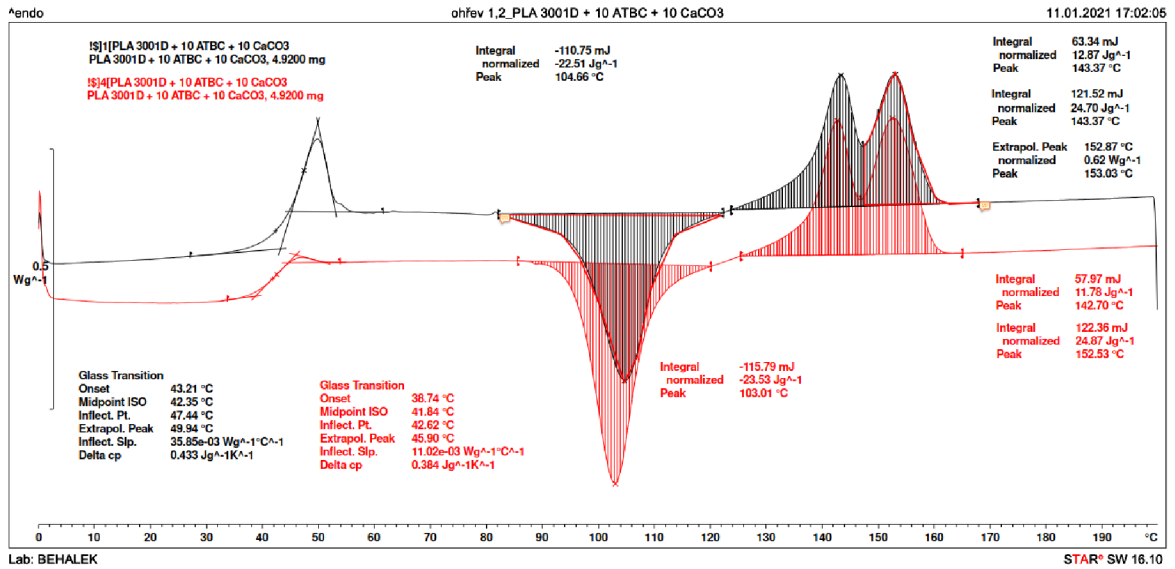
Příloha 1/ 10 DSC křivka PLA/ATBC/L-CNC 1. měsíc experimentu



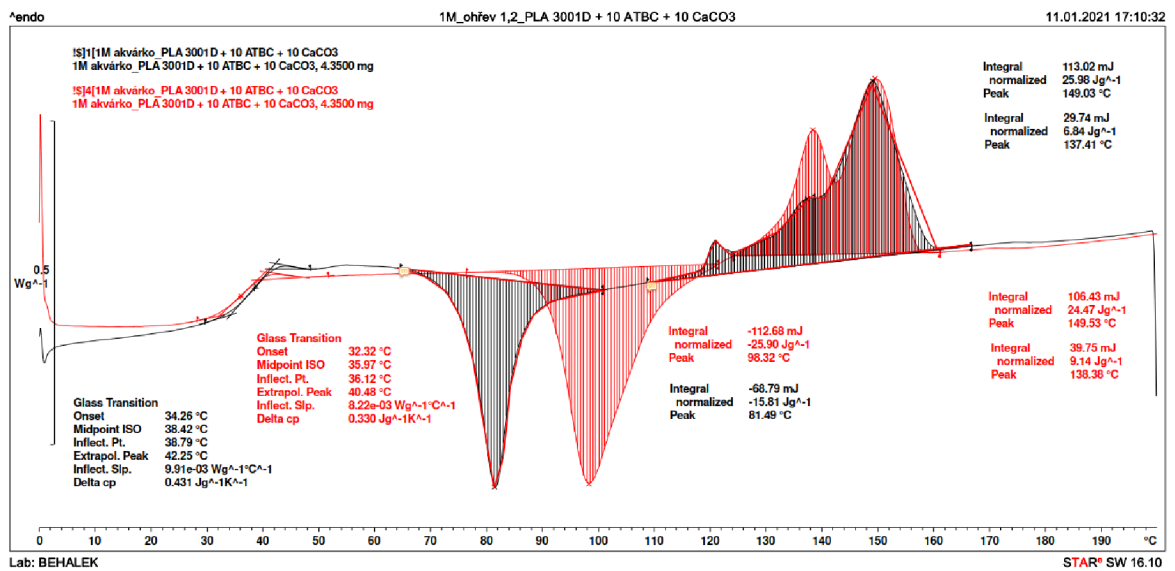
Příloha 1/ 11 DSC křivka PLA/ATBC/L-CNC 2. měsíc experimentu



Příloha 1/ 12 DSC křivka PLA/ATBC/L-CNC 3. měsíc (na konci) experimentu

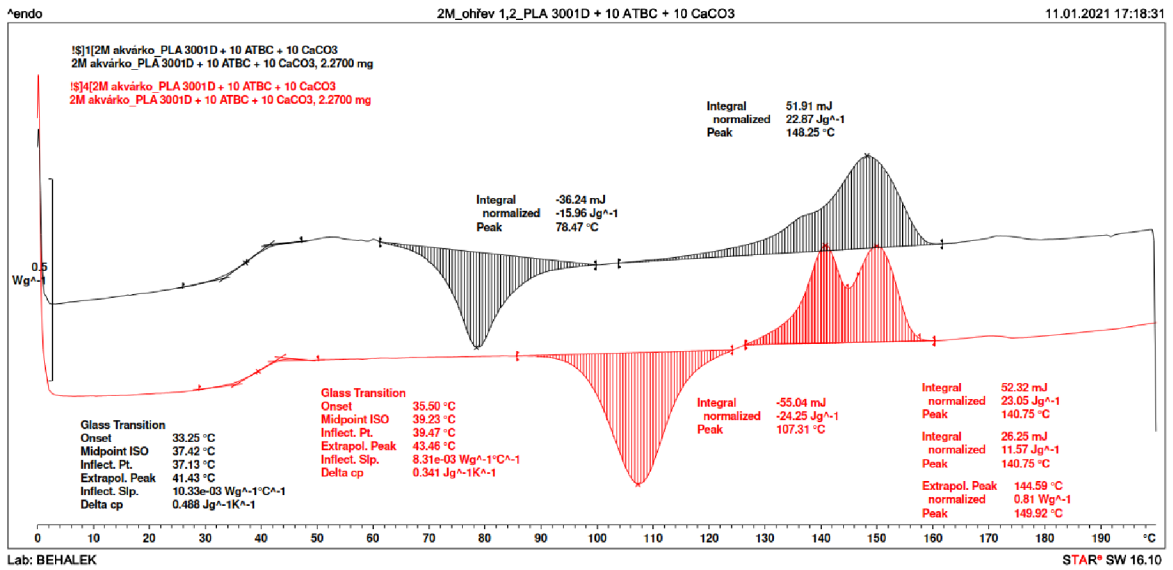


Příloha 1/ 13 DSC křivka PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> před začátkem experimentu

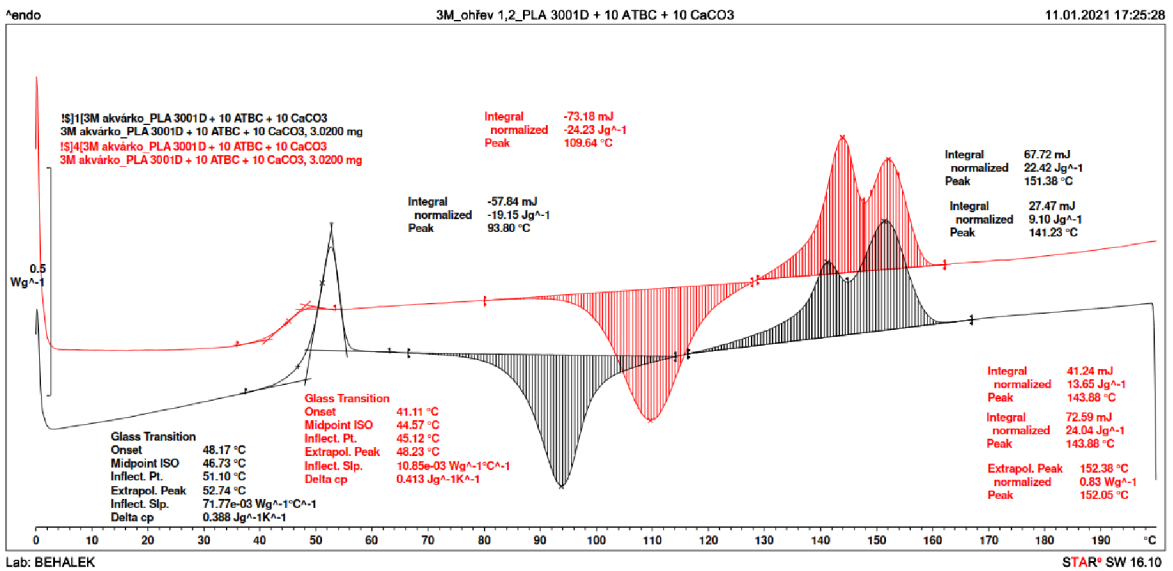


Příloha 1/ 14 DSC křivka PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> 1. měsíc experimentu





Příloha 1/ 15 DSC křivka PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> 2. měsíc experimentu



Příloha 1/ 16 DSC křivka PLA/ATBC/CaCO<sub>3</sub> 3. měsíc (na konci) experimentu