



Vliv aplikace změkčovadel na kompostovatelnost PLA

Diplomová práce

Studijní program:

Autor práce:

Vedoucí práce:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Bc. Pavel Matějka

Ing. Pavel Brdlík, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie





Zadání diplomové práce

Vliv aplikace změkčovadel na kompostovatelnost PLA

Jméno a příjmení: **Bc. Pavel Matějka**
Osobní číslo: S20000247
Studijní program: N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů
Zadávací katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2021/2022**

Zásady pro vypracování:

1. Rozbor problematiky biopolymerů a biokompozitů.
2. Rešerše oblasti změkčovadel a degradace biopolymerů.
3. Návrh a realizace experimentálního měření procesu kompostování PLA.
4. Vyhodnocení vlivu změkčovadel na kompostovatelnost PLA.
5. Závěr.

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

tabulky, grafy
cca 50 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] THAKUR, V.K.; M.K.; KESSELER, M.R. *Handbook of Composites from Renewable Materials, Structure and Chemistry*; John Wiley & Sons, 2016; Vol. 1; ISBN 1-119-22423-3.
- [2] MOHANTY, Amar K.; MISRA, Manjusri; DRZAL, Lawrence T. (ed.). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC press, 2005.
- [3] EBNESAJJAD, Sina (ed.). *Handbook of biopolymers and biodegradable plastics: properties, processing and applications*. William Andrew, 2012.
- [4] SMITH, R. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 1-85573-934-8.
- [5] CHIPELLINI, E.; SOLARO, R. (ed.). *Biodegradable polymers and plastics*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [6] PILLA, Srikanth, ed. *Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications*. Hoboken: Wiley, 2011.
- [7] GRIFFIN, G. J. L. *Chemistry and technology of biodegradable polymers*. London: Chapman & Hall, 1994.
- [8] BABEL, W, aand STEINBÜCHEL., A, ed. *Biopolyesters*. Berlin: Springer, 2001. Advances in biochemical engineering/biotechnology, 71. ISBN 3-540-41141-0.

Vedoucí práce:

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

Datum zadání práce:

30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

30. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

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

Prohlášení

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

Jsem si vědom toho, že na mou diplomovou 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 diplomové práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li diplomovou 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 diplomová 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.

9. května 2022

Bc. Pavel Matějka

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu diplomové práce panu ing. Pavlu Brdlíkovi , Ph.D. za vedení práce a odbornou konzultaci. Dále bych rád poděkoval panu Ing. Janu Novákovi za odborné konzultace ohledně analýzy DSC a TGA. Nakonec bych rád poděkoval své rodině, přátelům a přítelkyni za podporu a trpělivost v průběhu studia na Technické univerzitě v Liberci.

v Liberci dne.....

Pavel Matějka

VLIV APLIKACE ZMĚKČOVADEL NA KOMPOSTOVATELNOST PLA

Anotace

Diplomová práce zkoumá vliv čtyřech vybraných změkčovadel na biodegradovatelnost PLA fólií. K účelům experimentu byl použit PLA Luminy L130. Vybraná změkčovadla jsou pak: ATBC, PEG 400, MC2178 a MC2192. Dále srovnává rozdíly procesu biodegradace stárnutých a nestárnutých fólií. Tento výzkum proběhl pro aerobní degradaci.

V rámci práce byly provedeny 2 experimenty. První dle normy ISO 14855-1 a běžel 10 týdnů. Druhý experiment pozoroval první měsíc biodegradace. Pro druhý experiment byla vymyšlena prototypová testovací nádoba.

EFFECT OF PLASTICIZER APPLICATION ON THE COMPOSTABILITY OF PLA

Annotation

This diploma thesis investigated an influence of four chosen plasticizers on PLA foils. In this experiment it was used PLA Luminy L130. The selected plasticizers were: ATBC, PEG 400, MC2178 and MC2192. It was also investigated the difference between aged and unaged films. This research was conducted for aerobic degradation. I

During this work they were done two experiments. The first one followed the norm ISO 14855-1 and it ran for 10 weeks. The second one observed the first month of biodegradation. For the second experiment it was also invented prototype test vessel.

Obsah

SEZNAM ZKRATEK.....	9
1. ÚVOD	11
2. TEORETICKÁ ČÁST	12
2.1. PLA a jeho aplikace	13
2.1.1. Výroba PLA a formy výskytu.....	14
2.1.2. Vlastnosti PLA	17
2.2. Modifikace PLA	18
2.2.1. Kopolymerace s PLA	19
2.2.2. Polymerní směsi s PLA.....	19
2.2.3. Aditiva pro PLA.....	20
2.2.4. Změkčovadla pro PLA	20
2.2.5. Plniva pro PLA.....	22
2.3. Degradční mechanismy polymerů.....	23
2.3.1. Mechanická degradace.....	24
2.3.3. Termodegradace a termooxidace	24
2.3.2. Fotodegradace a fotooxidace	25
2.3.4. Hydrolitická degradace	26
2.4. Mechanismus Biodegradace.....	27
2.4.1. Biodegradace PLA.....	30
2.4.2. Biodegradovatelnost a kompostovatelnost PLA	33
2.5. Metody hodnocení biodegradace.....	35
3. PRAKTICKÁ ČÁST.....	37
3.1. Příprava vzorků.....	37
3.1.1. Použitá změkčovadla.....	38
3.1.2. Výroba fólií.....	38
3.2. Návrh experimentu č. 1	42
3.3. Návrh experimentu č. 2.....	44
3.4. Experiment č. 1- průběh měření a výsledky	47
3.5. Experiment č. 2- průběh měření a výsledky	52
3.5.1. Průběh změny hmotností při procesu biodegradace.....	52
3.5.2. SEM.....	59
3.5.3. FT-IR	64
2.5.4. DSC	72

2.5.5. TGA	75
4. DISKUSE O VÝSLEDKÁCH	81
4.1. Měření změn hmotnosti (rozbor 1.měsíc degradace).....	81
4.2.Skenovací elektronová mikroskopie (Rozbor 1. měsíce degradace)	84
4.3. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (1. měsíc)	85
4.4. Diferenciální snímací kalorimetrie (1. měsíc)	85
4.5.Termogravimetrie (1. měsíc)	89
4.6. Stanovení biodegradace z degradačních křivek (10. týdnů)	90
5. ZÁVĚR	95
ZDROJE	97
PŘÍLOHY	107

SEZNAM ZKRATEK

PGA	Poly(glykol acid)
PDS	Polydioxanon
PCL	Polykaprolaktan
PHB	Polyhydroxabutyrát
PPF	Poly (propylen furmate)
PLA	Kyselina polymléčná / Poly-laktid
CO ₂	Oxid uhličitý
H ₂ O	Voda
LA	Kyselina mléčná
CH ₃	Methyl
O ₂	Kyslík
OH	Hydroxyl
CH ₄	Methan
PS	Polystyren
M _w	Molekulová hmotnost
PLLA	Poly-L-laktid
PDLA	Poly-D-laktid
PDLLA	Poly-DL-laktid
T _m	Teplota tání
T _g	Teplota zesklenní
PE-LD	Nízkohustotní polyetylen
PC	Polykarbonát
PVC	Poly vyvinyl chlorid
PA 6	Polyamid 6
PLGA	Poly-DL-laktid-glykol
GA	Kyselina glykolová
PPO	Poly-p-fen
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
PBT	Polybutylen tereftalát

BP	Bakalářská práce
DP	Diplomová práce
PEG (600/400...)	Polyetylenglykol
Hmot%	Hmotnostní procenta
PBS	Polybutylen sukcinát
PHO	Polyhydroxybutyrát
ISO	International organization for standardization
ASTM	American society for testing and materials
CEN	European Committee for Standardization
ATBC	Acetyl tributyl citrát
°C	Stupně Celsia
%	Procenta
W/m ²	Watt/metr
mm	Milimetr
mg	Miligramy
mBar	Milibary
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
TGA	Termogravimetrie
FT-IR	Infračervená spektroskopie
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
ΔH_{cc}	Změna měrné entalpie sekundární krystalizace
ΔH_{pc}	Změna měrné entalpie rekrystalizace
T_{cc}	Teplota sekundární krystalizace
T_{pm}	Teplota rekrystalizace
ΔH_m	Změna měrné entalpie tání
ΔH_m^e	Změna měrné entalpie tání 100% krystalického vzorku
X	Hmotnostní podíl aditiv v materiálu

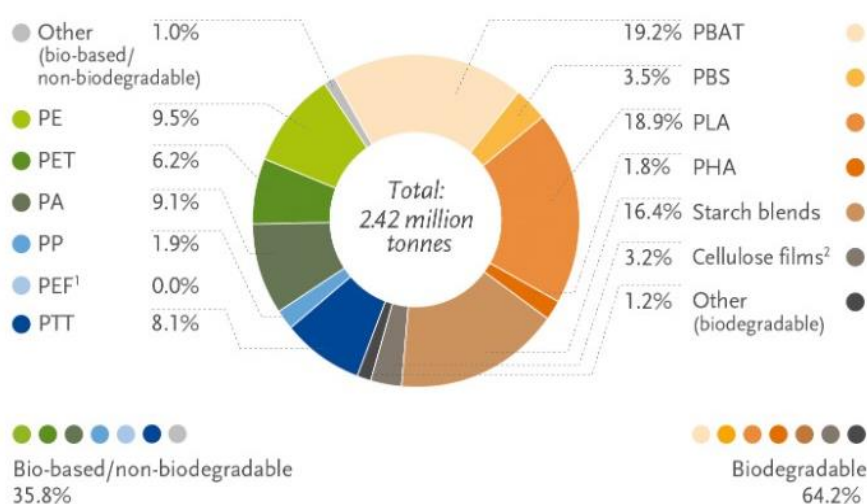
1. ÚVOD

Rostoucí míra znečištění planety Země jednorázovými plastovými obaly je jeden z velkých problémů 21. století. Průměrná doba použití igelitového sáčku 12 minut, přičemž doba rozkladu může být třeba i 20 i více let [1]. Masová výroba v kombinaci s příliš dlouhou dobou rozkladu je problém. Stále častější jsou proto snahy nahradit syntetické polymery nějakým alternativním (rychleji degradovatelným materiálem). Jednou z poměrně hojně využívaných náhrad [2] je bioplast PLA (kyselina polymléčná). Je třeba si přiznat, že v čisté formě PLA rozhodně nepatří mezi nejrychleji degradovatelné plasty. V technické praxi je však díky své křehkosti často obohacováno změkčovadly. Nabízí se tak otázka, mají užívané plastifikátory vliv na biologické odbourávání? A jestli ano, jak se odlišuje biodegradace při použití různých změkčovadel?

Diplomová práce navazuje na dlouhodobou snahu Technické univerzity v Liberci o hlubší porozumění problematice biodegradace bioplastů, a srovnání vlivu vybraných změkčovadel.

V teoretické části byl brán zřetel na rešerši ohledně biopolymeru PLA, druhů změkčovadel a degradačních mechanismů.

V rámci experimentální části byly provedeny 2 experimenty. První z nich probíhal dle normy **ISO 14855-1** a srovnává průběh aerobní degradace PLA se 4 různými změkčovadly. V rámci druhého experimentu byla provedena řada materiálových analýz pro hlubší pochopení změn v průběhu prvního měsíce biodegradčního procesu.

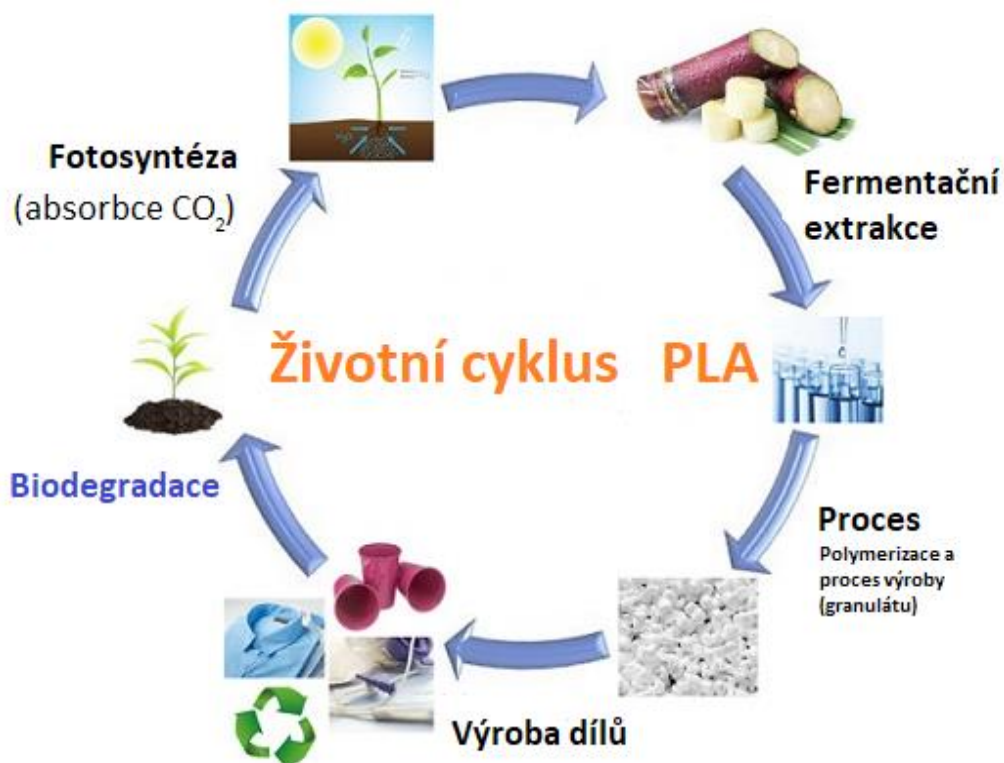


Obr. 1 Globální produkce bioplastů s odlišením biodegradovatelných a nebiodegradovatelných biopolymerů (2021) [2]

2. TEORETICKÁ ČÁST

Biopolymery jsou vysokomolekulární organické látky, **kteře se částečně nebo zcela skládají z biologicky odbouratelných látek**. [3] Lze je rozdělit na Biopolymery syntetické (PLA, PGA, PDS, PCL, PHB, PPF apod.) a biopolymery vznikající přirozenými biochemickými procesy v přírodě (proteiny, polysacharidy). Syntetické biopolymery nejsou produktem živých organismů, ale jsou výtvořem člověka (z přírodních surovin). Jedná se o syntézu biomolekul monomerů. Oproti tomu biopolymery přírodního původu vznikají během přirozených biochemických pochodů živých organismů (rostlin, hub, živočichů či mikroorganismů).

To, že se (zcela či částečně) skládají z biologicky odbouratelných látek však neznamená, že jsou biologicky odbouratelné. Biologická odbouratelnost znamená, že podléhají biodegradaci. Procesu, při kterém mikroorganismy, plísně či řasy rozkládají organické sloučeniny na jednodušší látky. Konečným produktem takové degradace je pak voda (H_2O), oxid uhličitý (CO_2) popřípadě methan (CH_4) a nakonec biomasa. [4]. Biodegradční proces sestává ze dvou fází. V první dochází k depolymeraci (rozklad řetězce) a v druhé k mineralizaci (rozklad organických látek na jednoduché anorganické látky). Výsledkem mineralizace je pak uzavření tzv. bio-geo-chemické smyčky (životního cyklu), který zároveň (alespoň částečně) vytváří vstupní podmínky pro počátek cyklu nového. Viz příklad PLA na **obr.2** [4, 5].

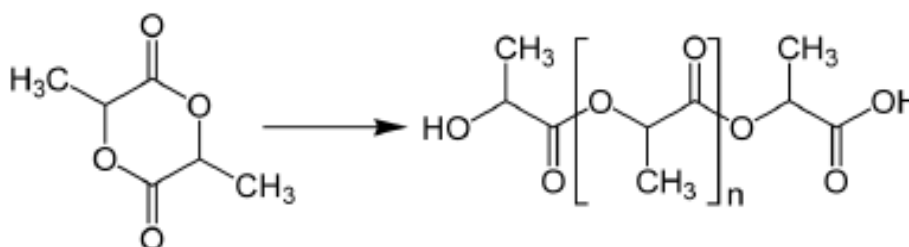


Obr. 2 Cyklus biopolymeru PLA [5]

2.1. PLA a jeho aplikace

PLA (kyselina polymléčná) je termoplastický bio-alifatický polyester. Skládá se z monomerů kyseliny mléčné (LA), kterou lze vyrábět ze 100% obnovitelných zdrojů (kukuřice, cukrová řepa). Sumární vzorec PLA je na **obr. 3** [6].

Základem PLA jsou monomerní jednotky kyseliny mléčné (LA). LA se skládá z methylu (CH₃) a dvou kyslíků (O), přičemž jeden z kyslíků je se strukturou propojen dvojnou vazbou. Methyl se skládá z jednoho atomu uhlíku a třech atomů vodíku. Jednotky LA tvoří dlouhý řetěz, na jehož koncích se kromě methylu nachází jeden kyslík s dvojnou vazbou a Hydroxyl (OH). Ten obsahuje jeden atom vodíku a jeden atom kyslíku. Chemická struktura definuje určité specifické vlastnosti PLA. Tyto vlastnosti budou vysvětleny v dalších kapitolách.



Obr. 3 Sumární vzorec PLA [6]

PLA nachází uplatnění v různých formách v celé řadě různých průmyslových odvětvích. Výzkum Mosaba Kaseema a kolektivu autorů ([7]) například hovoří o využití PLA v **medicíně**. Z něj vyplývá, že PLA lze využít například v systémech řízeného uvolňování léčiv (drug delivery systems). Dále však může být PLA využito i k výrobě ortopedických pomůcek. Například biologicky odbouratelných šroubů nebo fixačních kolíků [7]. O aplikaci biologicky odbouratelné PLA dlahy a šroubů, pak hovoří vědecká studie Pieta Eduarda Haerse [8]. Z jeho práce vyplývá, že aplikace PLA šroubů a dlahy do dutiny ústní za účelem nápravy předkusu proběhla úspěšně. Aplikace PLA v tomto případě eliminovala nutnost sekundárního zásahu. V případě použití klasické titanové dlahy, by musela být dlahy po určité době opět vyoperována. [8] Známější oblastí, kde je hojně využíváno PLA je **3D tisk**. Využívá se při metodě FDM. Materiál se zde nachází ve formě struny.

Další známou aplikací PLA je **obalový průmysl** (packing). Díky svým vlastnostem může být využit i jako obal pro potraviny. Například studii Vibeke Haugaarda a kol. [9] srovnávala obal z HDPE, PS a PLA pro skladování čerstvého nepasterizovaného pomerančového džusu. Výsledky prokázaly, že druh obalu opravdu má vliv na výslednou kvalitu a trvanlivost nápoje. Z výsledků vyplývá, že při použití HDPE obalů došlo k nejvýraznějšímu zhoršení kvality džusu. Výsledky skladování nápoje v PS a PLA obalech se příliš nelišily. Nicméně lze říci, že nejlépe ze studie vyšla právě kyselina polymléčná. [9]

PLA však nachází uplatnění i v jiných oblastech. PLA vlákna lze využít **při výrobě oblečení** či **výrobě lahví** vyfukováním. V **automotive** z něj lze vyrábět rohože a polštáře. **Ve stavebnictví** se pak využívá pro výrobu koberců či součástí laminátových podlahových materiálů (nahrazuje PVC). **Nevodivé části elektrických zařízení** (izolace, či zásuvka). A v neposlední řadě se PLA využívá i v **zemědělství** např. ve formě ochranných fólií rostlin proti plevelu.[10]

V další kapitole budou přiblíženy možné způsoby výroby PLA a následně i tři formy, ve kterých se může nacházet.

2.1.1. Výroba PLA a formy výskytu

Monomer PLA, kyselinu mléčnou lze získávat ze 100% obnovitelných přírodních zdrojů (rostlin nebo odpadních produktů jako je celulóza a syrovátka). Zde budou popsány nejznámější metody výroby PLA granulátu.

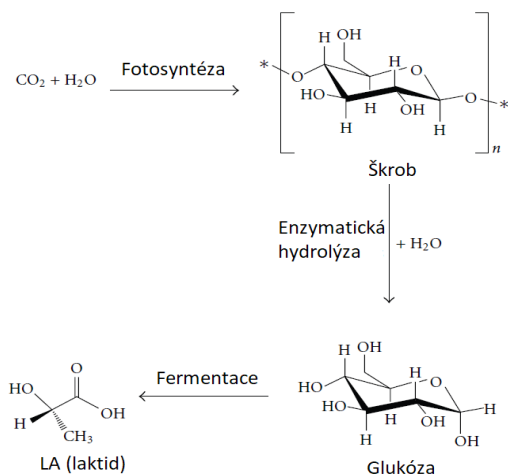
Proces lze rozdělit do dvou částí. Nejdříve je potřeba vyrobit monomery kyseliny mléčné (LA), a následně se vyrobí makromolekuly kyseliny polymléčné.

Monomery kyseliny mléčné jsou standardně získávány ze zemědělských plodin (kukuřice, brambory apod.). Na počátku je **fotosyntéza**.

Zjednodušeně řečeno, rostlina pohlcuje oxid uhličitý (CO₂) a vylučuje kyslík. Zajímavé je, že kyslík je zde pro rostliny v podstatě odpadním produktem, který vylučují. Konečným produktem tohoto biochemického procesu je **škrob**.

Škrob je makromolekulární látka, směs polysacharidů. Touto formou v sobě rostlinné buňky ukládají energie, pro pozdější využití. Pro výrobu LA je však škrob nutné rozložit tzv. enzymatickou hydrolýzou na monomerní stavební jednotky zvané glukózy (jednoduché cukry) a vodu (H₂O)[11].

Následuje fermentace (kvašení) glukózy. Proces probíhá bez přítomnosti kyslíku (anaerobní podmínky prostředí). LA tak vzniká díky metabolické aktivitě mikroorganismů v tzv. bioreaktorech. Podrobnější schéma viz. **Obr.4** [11–13].

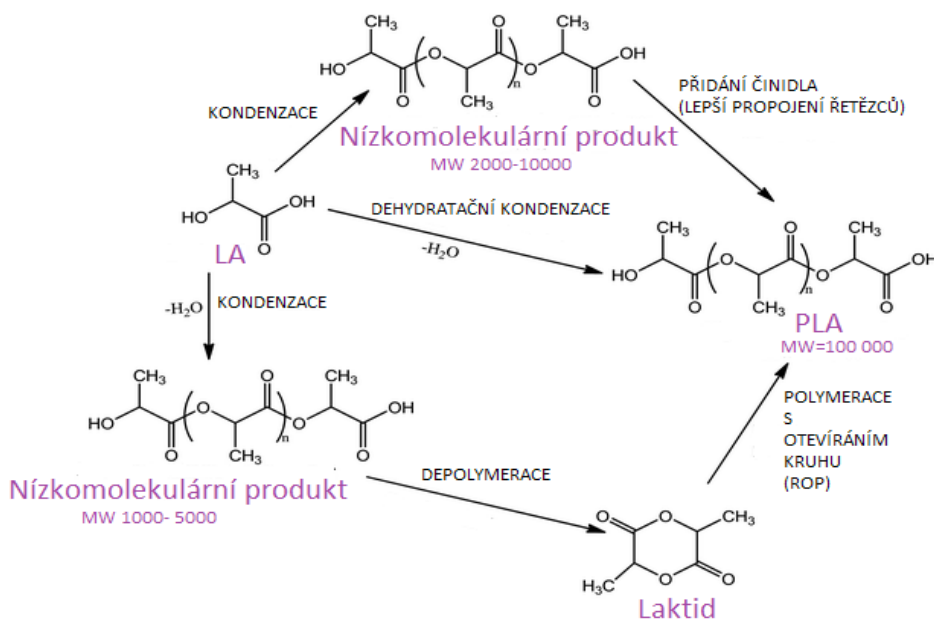


Obr. 4 Obecné schéma výroby monomeru LA [11]

Existují v podstatě tři hlavní cesty, kterými lze získat makromolekulární PLA. Nejjednodušší a nejlevnější metodou je: **1) Příímá polykondenzace**. Problém spočívá v tom, že sama o sobě vede k zisku nízkomolekulárních produktů (produkt s malou molekulovou hmotností). Pro její zvýšení je potřeba přidat speciální činidlo. Tím mohou být například diisokyanáty, bis-2-oxazoliny nebo bis-epoxidy, které reagují s hydroxylovými (OH) nebo s karboxylovými (COOH) koncovými skupinami [14]. Hlavním důvodem, proč má PLA (bez použití činidla) touto metodou nižší molární hmotnost je voda, která je vedlejším produktem polykondenzace, a kterou je potřeba kontinuálně odstraňovat.

Další možný způsob výroby PLA je: **2) Azetropická dehydratační polykondenzace**. Do reakční směsi jsou přidávány organická rozpouštědla (anisol, difenyl, ether apod.), která usnadňují odstraňování vody. Díky tomu má výsledný produkt podstatně vyšší molekulovou hmotnost než v případě přímé kondenzace, a to i bez nutnosti přidání činidel [14].

Poslední a doposud nejvýhodnější metoda je: **3) Polymerace s otevíráním kruhu (ROP)**. Oblíbenost této výrobní cesty spočívá v lepším řízení stereochemie výsledného produktu, oproti předchozím dvěma metodám [14]. Nejprve je z vodného roztoku LA připraven polykondenzací nízkomolekulární prepolymer ($M_w=5000\text{g/mol}$). Přidáním katalyzátoru za zvýšené teploty a nižšího tlaku vzniká tzv. **Laktid** (cyklický dimer LA). Surový laktid se vakuově čistí. Jeho čistota hraje klíčovou roli pro molekulovou hmotnost, a tím i kvalitu výsledného produktu. Čištěním je myšleno odstraňování přebytečných monomerů, oligomerů apod. Po důkladném vyčištění již následuje polymerace s otevíráním laktidových kruhů, jejímž výsledkem je vysokomolekulární PLA ($M_w>100\,000\text{g/mol}$) [14–16]. Schémata těchto třech výrobních cest pro získání PLA jsou na **obr.5** [5].



Obr. 5 Obecné schéma výroby PLA [5]

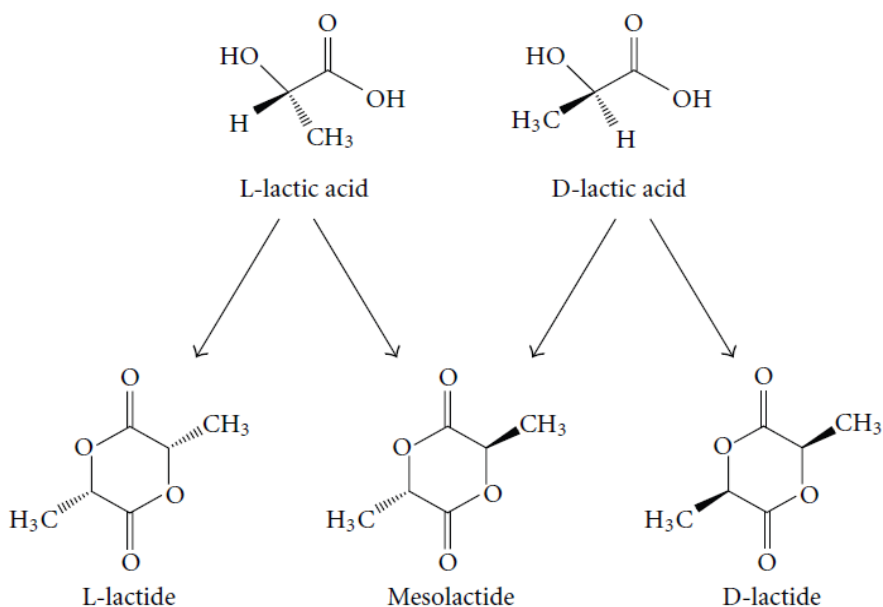
Kyselina mléčná existuje ve dvou formách, a to kyselina L-mléčná (levotočivá) a kyselina D-mléčná (pravotočivá). Obě mají stejný sumární vzorec i pořadí funkčních skupin. Liší se pouze v prostorovém uspořádání viz **obr.6**. Jsou tzv. **enantiomery** (dva odlišné zrcadlové obrazy).

Každá z nich polarizuje světlo v jiném směru [17]. Výskyt těchto dvou forem LA se liší. Kyselinu L-mléčnou lze např. nalézt převážně v mléčných produktech (jogurty, sýry...).

Oproti tomu Kyselinu D-mléčnou vytváří mikroorganismy či chemickým procesem tzv. racemizací. Při ní však vzniká stejné množství kyseliny L-mléčné i kyseliny D-mléčné.[18, 19]

Díky existenci dvou forem LA lze vytvořit celkem tři odlišné druhy PLA. A to **PLLA, PDLA a PDLLA**. PLLA vzniká z L-laktidů, které pocházejí z kyseliny L-mléčné. PDLA vzniká z D-laktidů, které pocházejí z kyseliny D-mléčné. Smícháním kyseliny L-mléčné a kyseliny D-mléčné vzniká tzv. Mezo-laktid (DL-laktid). A z něj pochází PDLLA. Pro lepší představu je níže **obr.6**

Tyto tři formy kyseliny polymléčné se navzájem odlišují vlastnostmi, a díky tomu se každá z nich hodí pro jinou aplikaci. Srovnání vlastností bude provedeno v následující kapitole.



Obr. 6 Formy kyseliny mléčné a laktidů LA [4, 5]

2.1.2.Vlastnosti PLA

Poměrem izomerů (L-laktid, D-laktid) lze do velké míry ovlivnit vlastnosti výsledného PLA. Metodou ROP lze tento výsledný poměr řídit, a to je jeden z hlavních důvodů, proč je tak oblíbená. Např. PLLA (100% L-laktidu) i PDLA (100% D-laktidu) jsou semikrystalické. Krystalinita PLLA může dosahovat až 40%. Je-li poměr L-laktidu a D-laktidu 1:1, vzniká díky odlišnosti izomerů amorfní PDLLA.

Krystalinita má klíčový vliv na řadu vlastností. Interval teploty tání polymeru se u vyšší krystalinity posouvá do vyšších hodnot. Stejně tak se posouvá interval teploty skelného přechodu [20].

Opticky se semikrystalický materiál jeví mléčně zakalený. Amorfní PDLLA je zase transparentní. S rostoucí mírou krystalinity roste i houževnatost materiálu a klesá tvrdost i křehkost.

V neposlední řadě má velký vliv i na dobu biodegradace [21]. Například výzkum Roberta Pantaniny a Andrey Sorrentino ([22]) prokázal následující. Přestože difuzivita a sorpce vody se u amorfní a semikrystalické fáze liší jen nepatrně. Hydrolyza a následné degradační procesy působí rychleji právě u amorfního PLA, nebo u PLA s vyšším poměrem amorfní fáze [21, 22].

Shrnutí některých výsledných vlastností PDLA, PLLA a PDLLA lze nalézt v **tab.1**.

Tabulka 1 Srovnání vlastností PLLA PDLA PDLLA [19-22]

VLASTNOSTI	PDLA	PLLA	PDLLA
Rozpustnost	Všechny jsou rozpustné v benzenu, chloroformu, dioxanu, acetonitrilu, tetrahydrofuranu (THF) Nejsou ale rozpustné v methanolu, ethanolu ani v alifatických uhlovodících.		
Struktura	semikrystalická	semikrystalická	amorfní
Hustota [kg/m ³]	1248	1290	1250
T _m [°C]- (teplota tání)	120-150	173-178	XX (u 100% amorfního)
T _g [°C]- (teplota zesklnění)	40-50	55-80	43-53
Teplota rozkladu [°C]	~200	~200	185-200
Prodloužení při přetržení [%]	20-30	20-30	variabilní
Pevnost v tahu [MPa]	43-50	45-55	variabilní
Poločas rozpadu při 37°C v normálním fyziologickém roztoku	4-6 měsíců	4-6 měsíců	2-3 měsíce

Ze srovnání v **tab. 2** je patrné, že se může čisté PLA z hlediska tuhosti a pevnosti vyrovnat některým konvenčním plastům. Toto srovnání platí za předpokladu pokojové teploty. V praxi tak může PLA nahradit například PS, PC, PVC, PE apod.. V některých méně náročných aplikacích může být dokonce použito místo PA6.

Tabulka 2 Srovnání vlastností PLA s jinými konvenčními polymery [19-22]

	PLA	PE-LD	PS	PC	PVC	PA 6
Modul pružnosti v tahu [MPa]	3500	300-500	2300-3200	2000-2200	3000-5000	2500-3200
Mez pevnosti v tahu [MPa]	48-53	8-20	32-60	60-65	45-65	75-85
Prodloužení při přetržení [%]	30-240	100-1000	3-4	80-120	20-50	50-150

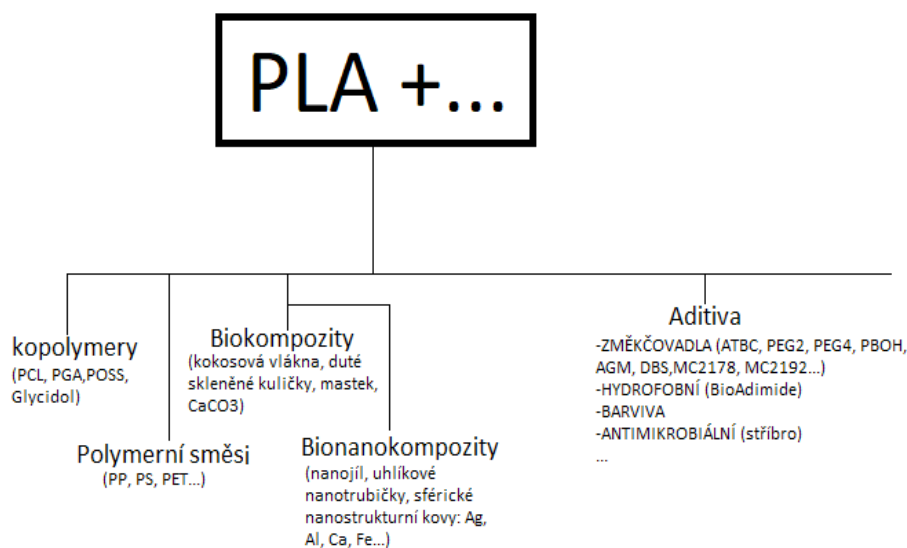
Kruciální vliv na mechanické vlastnosti také má molekulová hmotnost. Výzkum Izraela Engelberga a Joachima Kohna ([23]) **prokázal 20% zvýšení meze pevnosti v tahu**. A to při navýšení molekulové hmotnosti z $M_w=107\ 000\text{g/mol}$ na $M_w=550\ 000\text{g/mol}$.

Za velkou nevýhodu PLA je považována jeho **poměrně vysoká křehkost, nízká tažnost a rázová houževnatost**. To do jisté míry limituje jeho použití v čisté formě. Na tyto vlastnosti má velký vliv teplota zesklenní viz **tab. 1**. Její hodnota je poměrně vysoká, a tudíž se PLA za pokojových teplot nachází ve sklovitém (křehkém) stavu. Pro snížení křehkosti, zlepšení tažnosti, popřípadě zlepšení některých dalších vlastností lze PLA modifikovat. Existuje více možností, jak tak lze učinit. Možné modifikace PLA budou blíže rozebrány v další kapitole.

2.2. Modifikace PLA

PLA lze stejně jako jiné polymery modifikovat pro zlepšení konkrétních vlastností dle aplikace, anebo eliminaci některých slabých stránek materiálu. Metody modifikace, které lze použít jsou následující:

- 1) **Kopolymerace** (míšení monomerních jednotek následováno polyreakcí)
- 2) **polymerní směs** (míšení polymerů)
- 3) přidání **Aditiva** (přidávají se do polymerů během výroby)
- 4) **Biokompozit/bionanokompozit** s PLA maticí a plnivem (částicové, dlouhá/krátká vlákna)



Obr. 7 Příklady modifikací PLA [22, 23]

2.2.1. Kopolymerace s PLA

Kopolymer vzniká smíšením odlišných monomerních jednotek do výsledných makromolekul. Kopolymery lze rozdělit dle řazení monomerů na:

- 1) STŘÍDAVÉ (odlišné monomery se pravidelně střídají)
- 2) STATISTICKÉ (výskyt monomerů v řetězci je náhodný)
- 3) BLOKOVÉ (monomerní jednotky jsou řazeny do tzv. bloků)
- 4) ROUBOVANÉ (Propojení odlišných monomerů je provedeno tzv. postranními řetězci)

Kopolymerací lze krom mechanických a tepelných vlastností ovlivnit i proces degradace. Jedním z příkladů může být kopolymer **PLGA**=poly(DL-lactide-coglykol). Lineární kopolymer kyseliny mléčné (LA) a kyseliny glykolové (GA). Dle výsledků práce middletona J. C. a Tiptona A.J. ([24]) je doba degradace PLGA až 3x kratší než degradace čistého PLA. Navíc čím vyšší je koncentrace GA, tím je degradace rychlejší. S větším poměrem GA však dochází ke zhoršení mechanických vlastností.

2.2.2. Polymerní směsi s PLA

Polymerní směsi vznikají smíšením dvou a více různých polymerů. Lze je rozdělit dle vzájemné mísitelnosti jednotlivých složek (polymerů) na směsi s dokonalou mísitelností (PPO/PS, SMA/SAN), směsi s omezenou mísitelností (PC/ABS, PC/BBT) a směsi nemísitelných polymerů (PC/PBT, PC/ABS)

Chen Chien-Chung s kol. [25] ve svém výzkumu docílili zvýšení houževnatosti i tvrdosti PLLA. A to tím že jej smísili s PDLLA (poměr 40/60 PLLA/PDLLA). Stejně jako v případě kopolymerace může i polymerní směs značně ovlivnit proces

degradace. Rozsáhlý výzkum v této oblasti provedl Naranicic Tanja s kol. [26], který srovnával polymerní směsi biopolymerů s různou koncentrací, a to v různých prostředích. Výsledkem studie bylo zjištěno, že zatímco čisté PLA není (dle experimentu) biodegradovatelné v domácích podmínkách, směs 80/20 PLA/PCL v domácích podmínkách odbourat již lze.

2.2.3. Aditiva pro PLA

Aditiva jsou přísady, které se do polymerů běžně přidávají. A to z důvodů požadovaného zlepšení vlastností, ať už mechanických či tepelných. Přidáním aditiva lze ovlivnit i životnost dílu či např. snížení ceny. Aditiva lze dělit např. dle složení na **organická** (navlhavá) a **anorganická** (nenavlhavá)

Aditiva se obvykle dělí dle vlastností, které polymeru propůjčují. Níže jsou uvedeny příklady druhů aditiv, které mohou mít pravděpodobně vliv na následnou degradaci výrobku.

-ANTISTATIKA (zvýšení elektrické vodivosti polymerů)

-HYDROFILNÍ ADITIVA (zvýšují navlhavost polymeru, zrychlení degradace ve vodním prostředí pro lepší biologickou odbouratelnost)

-HYDROFÓBNÍ ADITIVA (odpuzují vodu, snižují smáčivost polymeru)

-SVĚTELNÉ STABILIZÁTORY (zpomalují degradační procesy vlivem záření. Hlavně pak UV záření (290-400nm))

-TEPELNÉ STABILIZÁTORY (zpomalují degradační procesy za vyšších teplot a mají pozitivní vliv na odolnost polymerů za vyšších teplot)

-RETARDÉRY HOŘENÍ (různými mechanismy zpomalují proces hoření)

-ANTIMIKROBIÁLNÍ – např. modifikace stříbrem [27]

-ZMĚKČOVADLA (Zvyšují houževnatost a snižují křehkost. Lepší ohebnost, rázová houževnatost i tekutost taveniny. To vše na úkor snížení jiných mechanických charakteristik. Typicky pak pevnosti a tvrdosti)

-PLNIVA

2.2.4. Změkčovadla pro PLA

V principu se jedná o nízkomolekulární kapaliny s vysokým bodem varu, které po přidání do polymeru oddalují polymerní řetězce. Vměstávají se do mezer a tím pak zvyšují volný objem. Zvětšení prostoru mezi řetězci dojde k zeslabení mezimolekulových kohezních sil, což zvyšuje pohyblivost řetězců [28–30].

Fáze probíhající při aplikaci změkčovadla [31]:

- 1) **Gelace** (částice polymeru absorbují změkčovadlo díky vyšší teplotě)
- 2) **Tavení** (Vznik homogenního mat. v důsledku tání částic polymeru i změkčovadla)

Změkčovadla (plastifikátory) jsou do polymerů přidávána za účelem zvýšení houževnatosti (ať už statické, tak dynamické). Jejich velkým benefitem je, že snižují křehkost, zlepšují tvárnost, ohebnost, tekutost i rázovou houževnatost. A to proto, že zvyšují pohyblivost makromolekulárních řetězců **a snižují teplotu zeskelnění** [32], jejíž hodnota je krucální pro míru tvrdosti a křehkosti polymeru. Mnohé výzkumy či komerční aktivity se zabývají hledáním vhodných změkčovadel pro PLA právě proto, aby eliminovaly křehkost tohoto biopolymeru.

Zvýšení houževnatosti přidáním změkčovadel bývá však na úkor snížení tuhosti a pevnosti biopolymeru. To vyplývá například i z práce Jacobsena S. a Fritze H. G. [33], kde byla na PLA testována změkčovadla: PEG1500, Dehydát a Loxil. K podobnému výsledků pak ve své BP došel i Hložek J. [32], který do PLA přidával změkčovadla: ATBC, PEG, MC2178 a MC2192. Ten ve své práci mimo jiné potvrdil, že přidání změkčovadel do PLA mělo za následek snížení teploty zeskelnění. Navíc ze závěru práce lze konstatovat, že u vzorků se změkčovadly došlo i ke zvýšení krystalinity. Plastifikátory totiž zvyšují pohyblivost řetězců, a díky tomu pak mohou snadněji vytvářet uspořádané struktury (krystaly). Již v kapitole „Vlastnosti PLA“ bylo dokázáno, že krystalinita má vliv na dobu degradace. **Lze tudíž očekávat, že přidání změkčovadel bude mít vliv i na dobu trvání biodegradace.**

Závěr, že změkčovadla mohou mít vliv na dobu biologické odbouratelnosti potvrzuje např. práce Sharmana S. a kol. [34], který pro PLA zvolil změkčovadla: TEC a PEG-600. Z výsledků experimentu bylo zjištěno, že po 60 dnech inkubace (při 40°C) vzorky obsahující plastifikátory degradovaly rychleji. Přítomnost aditiv tedy může zvýšením rychlosti degradace pomoci k větší šetrnosti vůči přírodě.

Parametry, které mohou být kladeny na změkčovadla [31, 35, 36]:

- bezbarvost
- stálost proti vodě
- bez zápachu
- tepelná/světelná/chemická odolnost
- nízká těkavost
- kompatibilita s polymerem
- extrahovatelnost
- nízká cena
- malá/žádná toxicita (bez orthoftalátů)
- nízká/žádná tendence plastifikátoru migrovat mimo polymer do okolních materiálů (dotykem)
- zisk z obnovitelných zdrojů
- biodegradovatelnost (alespoň částečná)

Každé změkčovadlo vyvolá jiný změkčovací efekt. A to kvůli různé velikosti interakčních sil mezi polymerem a změkčovadlem, a mezi molekulami změkčovadla.

Při nižší koncentraci změkčovadla mají větší vliv interakční síly polymer-změkčovadlo, zatímco při jeho vysoké koncentraci nabývají na důležitosti interakční síly mezi molekulami změkčovadla. Z toho vyplývá, že změkčovací efekt závisí na chemické struktuře a složení plastifikátoru, molekulové hmotnosti a funkčních skupinách [35].

2.2.5. Plniva pro PLA

Dalším populárním druhem aditiva je plnivo. Spojením matrice a plniva může vzniknout materiál s unikátními vlastnostmi jimiž složky samostatně nedisponují. Lze mluvit o tzv. **synergickém efektu**.

Takovému materiálu se říká kompozit. Je-li alespoň jedna z přidaných substancí (matrice či plnivo) tvořená materiálem biologického původu, jedná se o biokompozit viz **obr.8**.

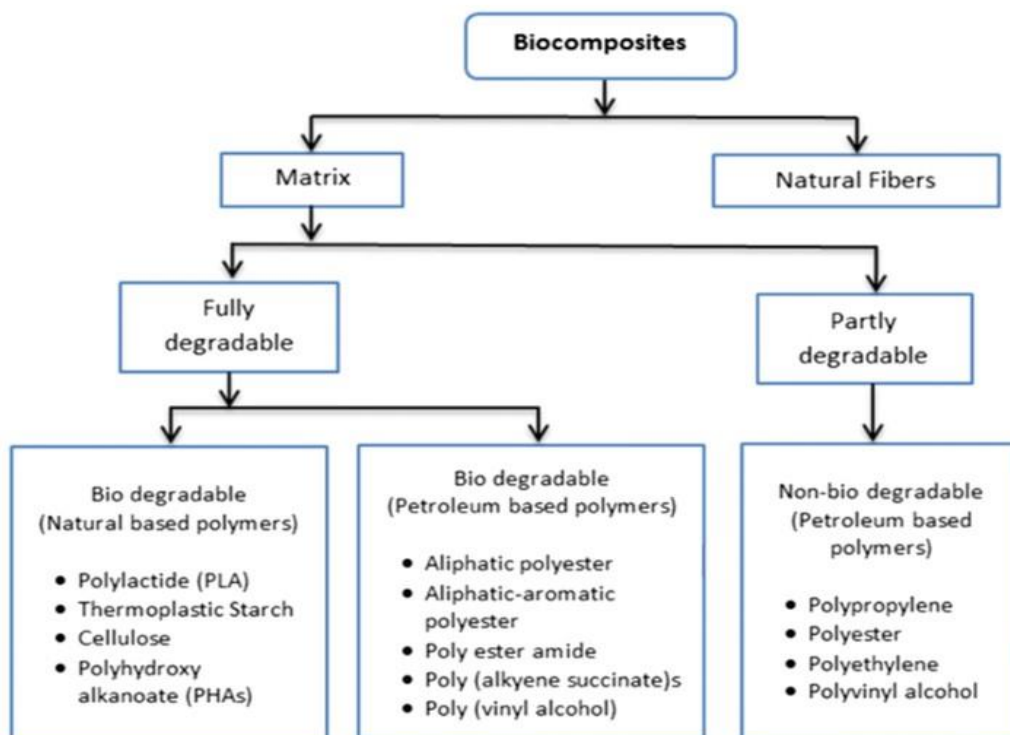
Plnivo může být ve formě částic libovolného rozměru, krátkých vláken či dlouhých vláken. Lze je pak rozdělit na plniva **anorganická** (talek, skelná vlákna, kevlarová vlákna) a **organická** (živočišného či rostlinného původu).

Přičemž přidání plniva do PLA matrice může mít vliv na mechanické vlastnosti, tepelné vlastnosti, fyzikální vlastnosti a v neposlední řadě i na biodegradabilitu.

Vliv organických vláken na PLA z hlediska mechanických vl. Zkoumala ve své BP např. Drašíková I. [37]. Do PLA přidávala vlákna z: ramie, vlny, lnu, sóji, banánu bambusu, bavlny a konopí. Ze závěru lze říct, že plniva opravdu mají vliv na mechanické vlastnosti. Tento závěr potvrzuje i závěr BP Štehy M. [38], který do PLA přidával kokosová vlákna.

Jak zjistila Mikulová P. [39], přidání kokosových vláken má vliv i na míru navlhavosti. Organická plniva navlhavost PLA zvyšují, zatímco anorganická by jí měla snižovat. A navlhavost by do určité míry měla být spojena s biodegradovatelností materiálů (jak bude vysvětleno v další kapitole).

Další vlastnost, která se přidáním plniv mění a má vliv na dobu biodegradace je krystalinita. Výzkum Běhálek L. a kol [40] např. zjistil, že stupeň krystalinity PLA se po přidání 10hmot% rýžových slupek (zemědělský odpad) zvýšila 1,6-2,5x. A u stejného množství celulózových vláken došlo k jejímu zvýšení dokonce 2,8-19x. Zvýšení tepelné stability po přidání plniva (vláken z peří kuřat) do PLA pak bylo zaznamenáno v práci Cheng S. a kol [41].



Obr. 8 Biokompozity [36]

2.3. Degradáční mechanismy polymerů

Degradace je přirozený nezvratný a proces, při kterém postupně dochází k rozpadu složitějších chemických sloučenin na sloučeniny jednodušší.

Dochází k němu v každém prostředí a je jedním z nejzákladnějších mechanismů, který je klíčový pro život [42]. Shrnutí degradačních prostředí a typů degradace je v **tab.3**.

Degradáční mechanismy mohou působit souběžně. Dole pod **tab 3**. bude uvedeno několik příkladů mechanismů, které mohou v technické praxi působit souběžně s biodegradací, nebo ji mohou předcházet či iniciovat.

Tabulka 3 Degradační prostředí a typy degradace [42,43,44,45,,47,48,49,50]

Degradační činitelé (Typ degradace a rozkladu
Světlo (UV,...)	Fotochemická degradace
Radiace (rentgenové záření, gama záření apod.)	Degradace způsobená vysokoenergetickým zářením
Laser (pulzy)	Fotodegradace zahrnující fototermické i fotochemické procesy, laserová záblesková fotolýza
Elektrické pole	Elektrické stárnutí
Plazma	Korozivní degradace, leptání
Mikro-organismy	Biodegradace/Biologický rozklad
Enzymy (produkty živých organismů)	Bioeroze: Hydrolýza, ionizace nebo rozpouštění
Mechanické namáhání	Mechanická degradace, únava materiálu
Abrazivní síly	Fyzikální degradace, fyzikální opotřebení, namáhání okolním prostředím, praskání
Ultrazvuk	Ultrazvuková degradace
Chemická deg. (acidy, voda, sole, rozpouštědla apod.)	Chemická degradace i dekompozice (rozklad), reaktivní plyny, leptání, hydrolýza
Teplo	Termodegradace, a dekompozice
Kyslík, ozón	Oxidace, oxidační degradace i dekompozice, ozónolýza
Teplo a kyslík	Termooxidace, dekompozice, spalování
Světlo a kyslík	Fotooxidace

2.3.1. Mechanická degradace

Rozkladu makromolekulárních řetězců polymerů lze běžně dosáhnout při mechanickém namáhání dílů. Snáze k ní dochází při zpracování, kdy je materiál vystaven vyšším teplotám. Např. při válcování, míchání, hnětení či jiném mechanickém zpracování. Capone C. s kolektivem autorů zkoumal mechanickou degradaci konvenčních plastů při Extruzi ([43]), a to PS a PMMA.

Z výsledků experimentu lze konstatovat, že mechanická degradace snižuje molekulární hmotnost polymerů, **a to dokonce i v případě, že nedojde k překročení tepelné stability polymeru.** V takovém případě **záleží na míře mechanického namáhání, a na době jeho trvání.**

2.3.3. Termodegradace a termooxidace

Jsou-li polymery vystaveny zvýšené teplotě. Část této energie absorbují. Následkem je rozpad makromolekulárního řetězce. Zrádné je, že se nemusí projevit ihned po zpracování. Můžou vzniknout poruchová centra, která budou mít neblahý vliv na životnost zdegradovaného dílu [44].

Je rozlišována:

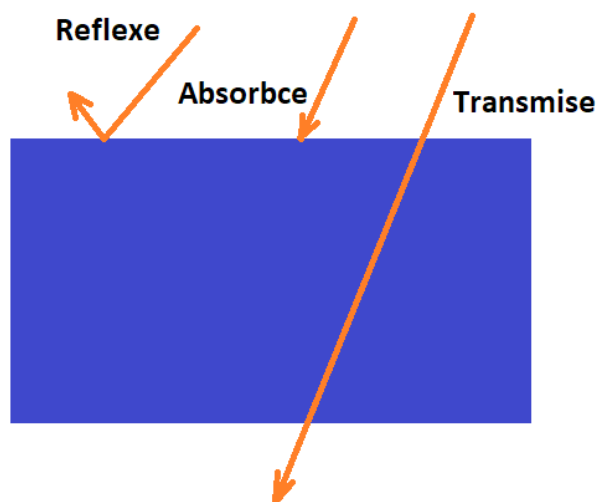
Termodegradace= vysoké teploty a bezkyslíkaté prostředí (vstřikování ve vakuu)

Termooxidace= Vysoké teploty při působení atmosférického kyslíku. (vstřikování, extruze, vyfukování apod. Díky kyslíku je proces rozpadu rychlejší než v případě termodegradace.

Amorin N. S. Q. S. s kol. se ve své práci [45] zabývala termodegradací PLA . V práci byl zkoumán vliv aditiv (Irganox 1010, Irganox 1076, Irgafos 168, B 900). Výsledky studie potvrdili, že mechanismy této degradace jsou řízeny především štěpnými reakcemi. Dále bylo prokázáno, že kombinace vysoké teploty a smykového namáhání dokáže účinky termické stability potlačit a dochází tak ke zvýšení degradace materiálu.

2.3.2. Fotodegradace a fotooxidace

Do polymeru je stejně jako v případě termodegradace dodáváno až moc energie, která následně rozrušuje řetězce makromolekul. Tentokrát je však vstupní energie ve formě elektromagnetického záření. Nejškodlivější je UV světlo. Dopadající energie se rozdělí na tři složky. Část energie odraženou, **reflexi**. Část energie, která projde skrze materiál, **transmisi**. A poslední část energie je materiálem pohlcena, **absorbce** viz. **Obr. 9**. Absorbovaná část energie excituje elektrony atomů molekul. Tyto částice díky tomu získají větší kinetickou energii. Je-li v materiálu přítomen kyslík (může se do něj dostat už při výrobě), může vést excitace k dalším degradačním procesům [46, 47].



Obr. 9 Dopad záření na povrch tělesa [46]

Je rozlišována:

Fotodegradace= probíhá bez přítomnosti kyslíku.

Fotooxidace= probíhá za přítomnosti atmosférického kyslíku.

Dle Belbachira ([48]), může vést fotodegradace či fotooxidace k: Norrishovým reakcím, síťovacím reakcím nebo k oxidačním procesům. V jeho experimentu byl sledován průběh stárnutí pod vlivem UV záření.

Z výsledků dat bylo prokázáno, že fotodegradace vedla ke zhoršení mechanických vlastností vzorků. Zejména ke snížení tuhosti a pevnosti.

2.3.4. Hydrolitická degradace

U navlhavých polymerních materiálů může voda způsobovat hydrolýzu (hydrolytickou degradaci) [49, 50]. A to zejména za vysoké teploty či v přítomnosti zásad nebo kyselin.

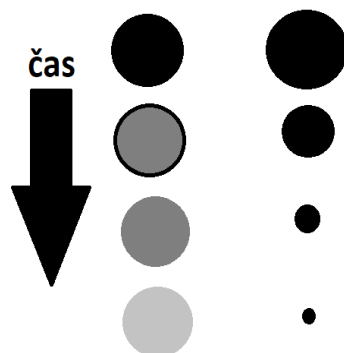
Pro hydrolýzu jsou významné tyto 4 parametry [49, 50]:

- 1) **Množství absorbované vody (lze zvýšit organickými plnivy [39]**
- 2) **Rychlost difúze** (rozptyl částic v médiu/materiálu)
- 3) **Koeficient fragmentů řetězce vzorku**
- 4) **Rozpusťnost degradačních produktů** (oligomerů, monomerů)

Existují dva degradační mechanismy:

Heterogenní (povrchová) degradace: Dochází k ní, probíhá-li hydrolýza rychleji než difúze vody do materiálové struktury. Probíhá na povrchu částic, které se vlivem jejího působení zmenšují [49, 50].

Homogenní (objemová / bulk) degradace: Tvar částic je zachován. Dochází však k objemovým ztrátám [49, 50].



Obr. 10 Mechanismy hydrolitické degradace homogenní degradace (vlevo), heterogenní degradace (vpravo) [20, 50]

Dle ([49]) lze hydrolytickou degradaci pro semikrystalický PLA rozdělit do dvou fází.

1)NÁHODNÁ FÁZE: Hydrolytické štěpení esterových vazeb. Probíhá difúze vody do amorfních oblastí. Iniciace štěpení esterových vazeb. Rozpad amorfních částí biopolymeru a tím i nárůst krystalinity.

2) Další fáze: Další štěpení probíhá nejprve podél hranic krystalů. S časem postupuje směrem ke středu krystalových oblastí. Nejvíce degradují stále amorfní fáze.

Parametry, které při procesu hydrolýzy hrají důležitou roli [49, 50]:

-Teplota (vyšší teplota podporuje hydrolytickou degradaci)

-pH (rychlost hydrolýzy je vyšší v případě pH=1,5 a 7,4 než v případě pH=4,5)

-Molární hmotnost (vyšší molekulární hmotnost rozštěpených oligomerů prodlužuje dobu rozpouštění ve vodě)

-Míra blokace koncovou skupinou (-OH) (vyšší míra blokace snižuje rychlost hydrolýzy)

2.4. Mechanismus Biodegradace

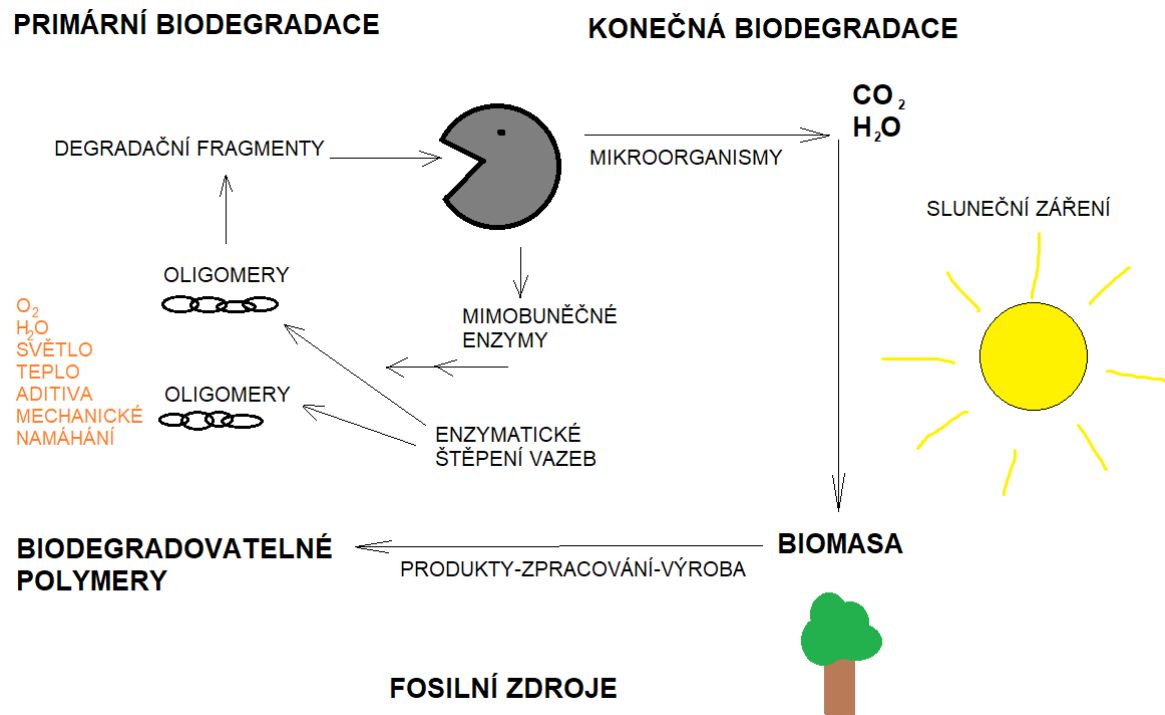
Biodegradace neboli biologická odbouratelnost je speciální případ degradace. Jak již bylo řečeno v úvodu teoretické části, biodegradace je rozklad materiálů za působení mikroorganismů, hub, řas apod. Konečným produktem je voda, oxid uhličitý či methan a nakonec i zbytková biomasa.

Fáze biodegradace:**1)Rozpad řetězce (fragmentace)**

2)Mineralizace

1) První fáze biodegradace začíná v momentě, kdy povrch biologicky rozložitelného polymeru kolonizují mikroorganismy. Zpočátku jsou makromolekuly polymerů příliš velké, než aby prošly buněčnými membránami mikroorganismů. Ty proto vypouští speciální extracelulární enzymy, které působí jen na povrchu degradovaného materiálu. Jejich cílem je tzv. depolymerace. Tedy rozštěpení řetězce na menší fragmenty (monomery, oligomery, dimery), které již jsou mikroorganismy schopné zpracovat. Když dojde k dostatečnému snížení molekulární hmotnosti, vytvoří ve vodě rozpustné meziprodukty. Ty mohou být transportovány do mikroorganismů, a zapojit se do příslušného biochemického procesu (trávení). Na procesu depolymerace se krom extracelulárních enzymů podílejí i jiné degradační procesy. Ať už abiotické, chemické či fyzikální. Ty mohou působit paralelně s enzymy nebo jako předstupeň enzymatického rozkladu. Pomocnou rozkladnou reakcí může být: hydrolýza, termodegradace, termooxidace, fotodegradace, fotodegradace apod. U některých materiálu se některý z těchto druhů degradace používá přímo k vyvolání biodegradace [30, 51].

2) Fragменты полимерных макромолекул jsou uvnitř mikroorganismů zpracovány v příslušných metabolických drahách uvnitř buněk těchto organismů. Dochází k přeměně organické hmoty na jednoduché anorganické sloučeniny tzv. mineralizaci. Celý proces je schématicky popsán na **obr.11**. [30] a **obr.12** [52]

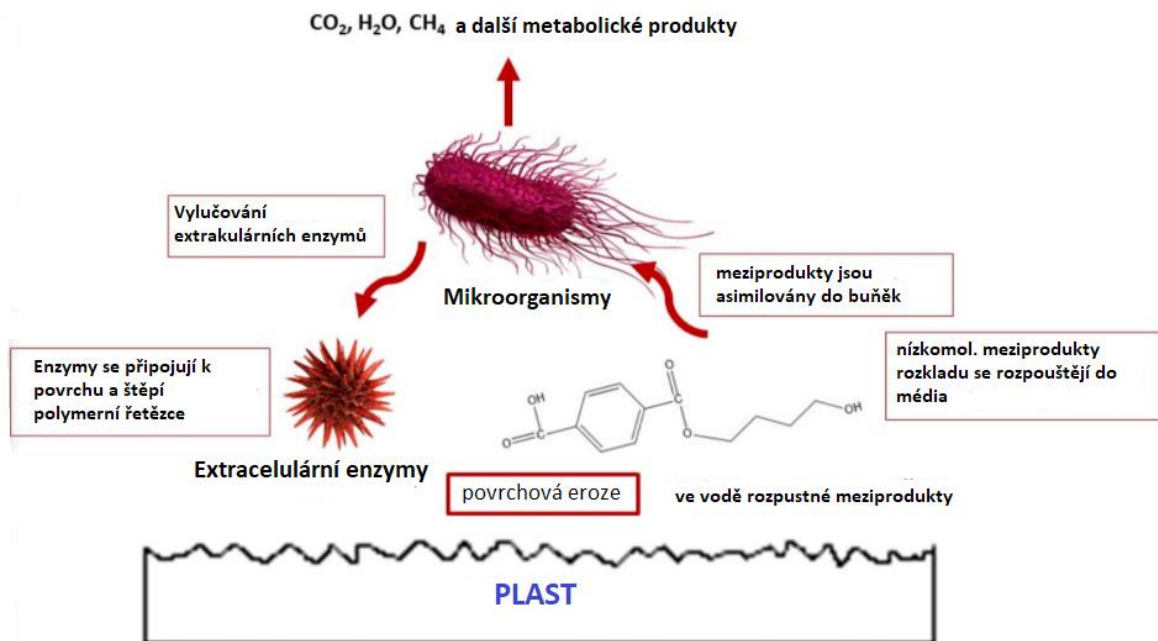


Obr. 11 Cyklus biodegradace [30]

Parametry důležité pro biodegradaci [30, 53–58]:

- chemická struktura** (prvky jako kyslík, dusíky, aditiva)
- nadmolekulární struktura** (míra krystalinity)
- Teplota prostředí** (určuje, jakému druhu bakterií se bude dařit)
- tepelné vlastnosti materiálu** (zejména teplota zesklnění)
- aerobní/anaerobní proces** (definuje výskyt aerobních či anaerobních bakterií)
- Vlhkost prostředí** (vyšší míra vlhkosti usnadňuje biodegradaci, navlhavost mat.)
- pH prostředí** (pro kolonie bakterií je lepší mírné pH)
- obsah živin v prostředí** (půda bohatší na živiny=lepší pro mikroorganismy)
- **množství bakteriálních kolonií** (čím víc, tím rychlejší biodegradace)
- Velikost plochy, která je ve styku s mikroorganismy** (větší plocha= rychlejší rozpad)

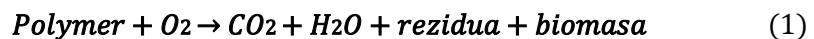
- toxicita materiálu před či během biodegradace** (hubí kolonie bakterií)
- množství biodegradovaného materiálu** (domácí/ průmyslové podmínky)
- antibakteriální aditiva** (hubí kolonie bakterií)



Obr. 12 Mikrobiální rozklad [52]

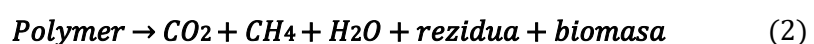
Biodegradace za přítomnosti kyslíku se nazývá aerobní. Na odbourání polymerů se podílejí aerobní mikroorganismy. Výsledný (měřitelný) produkt je oxid uhličitý (CO₂). [30, 59] viz **obr.13** [60].

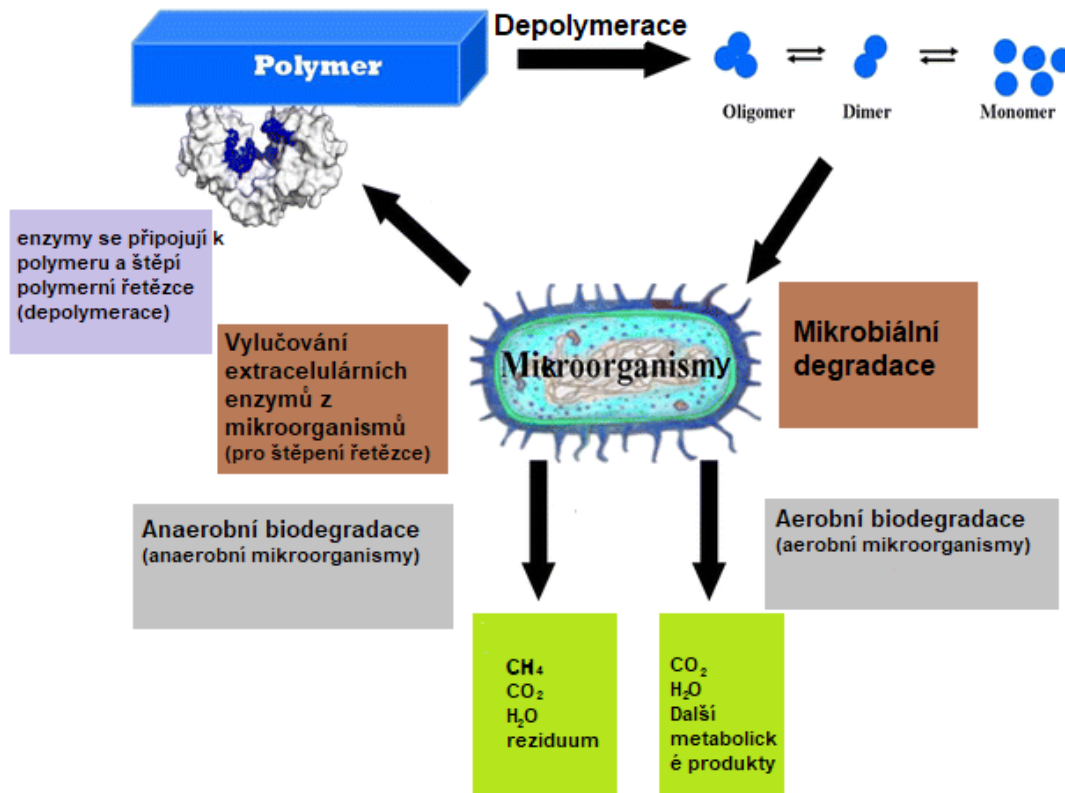
Produkty aerobních procesů biodegradace:



Biodegradace bez přítomnosti (s minimem) kyslíku se nazývá anaerobní. Na odbourávání polymerů se podílejí anaerobní mikroorganismy. Výsledný produkt je krom CO₂ i methan (CH₄) [30, 59, 60].

Produkty anaerobních procesů biodegradace:





Obr. 13 Schéma aerobní a anaerobní biodegradace [60]

Prostředí biodegradace lze dělit.:

- aerobní:
 - půda (polymer je zahrabán pod vrstvou zeminy)
 - kompost (domácí, komunitní, průmyslový, vermikompostéry)
 - vodní prostředí (potoky, řeky, jezera, oceány)
 - skládky
- anaerobní:
 - bioplynové stanice
 - dna skládek (kalů)
 - dna vodních toků (rybníků, jezer, oceánů)

2.4.1. Biodegradace PLA

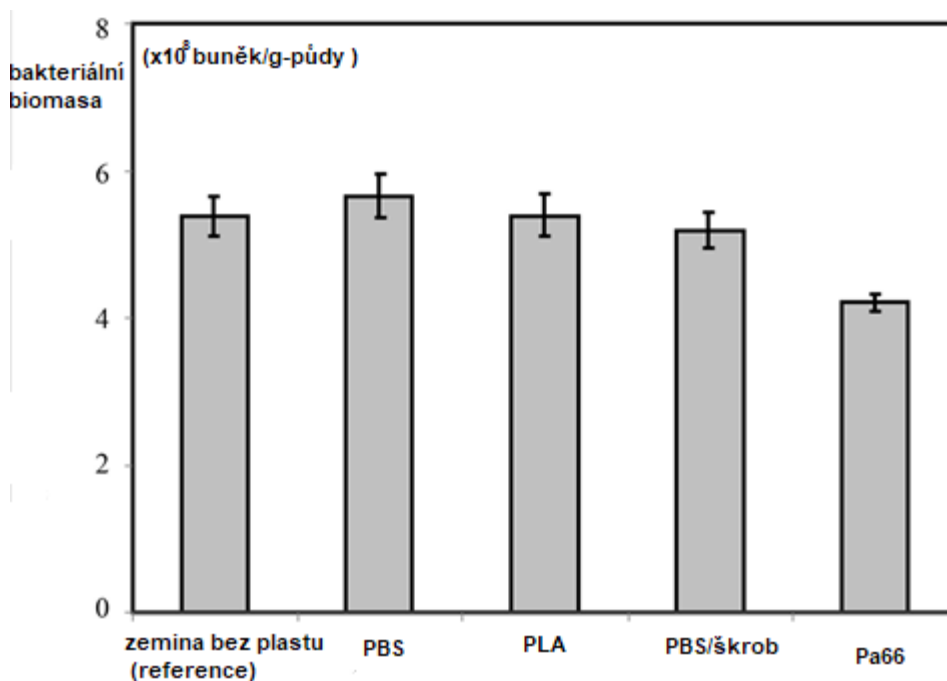
Pro proces biodegradace je klíčová především bakteriální diverzita prostředí. Různé polymery napadají různé druhy bakterií. Doposud bylo objeveno zhruba 200 druhů bakterií, které dokáží rozkládat PLA. Každý druh vyžaduje odlišné podmínky prostředí pro život. Při nevhodně zvolené teplotě prostředí, vlhkosti či pH prostředí hrozí, že kolonie mikroorganismů začnou umírat. Celý proces biodegradace se následně zpomalí, nebo dokonce téměř zastaví.

Degradované plasty mají vliv na mikrobiální biomasu a diverzitu. Při rozpadu mohou měnit podmínky prostředí (např. snižují nebo zvyšují pH, a uvolňují do prostředí nové chemické látky). Např. výzkum Adhikariho D. a kol. [54] srovnával vliv degradovaných PLA a dalších plastů na mikrobiální biomasu.

Během 28 dní trvajících experimentu bylo pod zem umístěny vzorky několika biopolymerů (PLA, PBS, PBS-škrob) a jednoho syntetického polymeru (Pa 6).

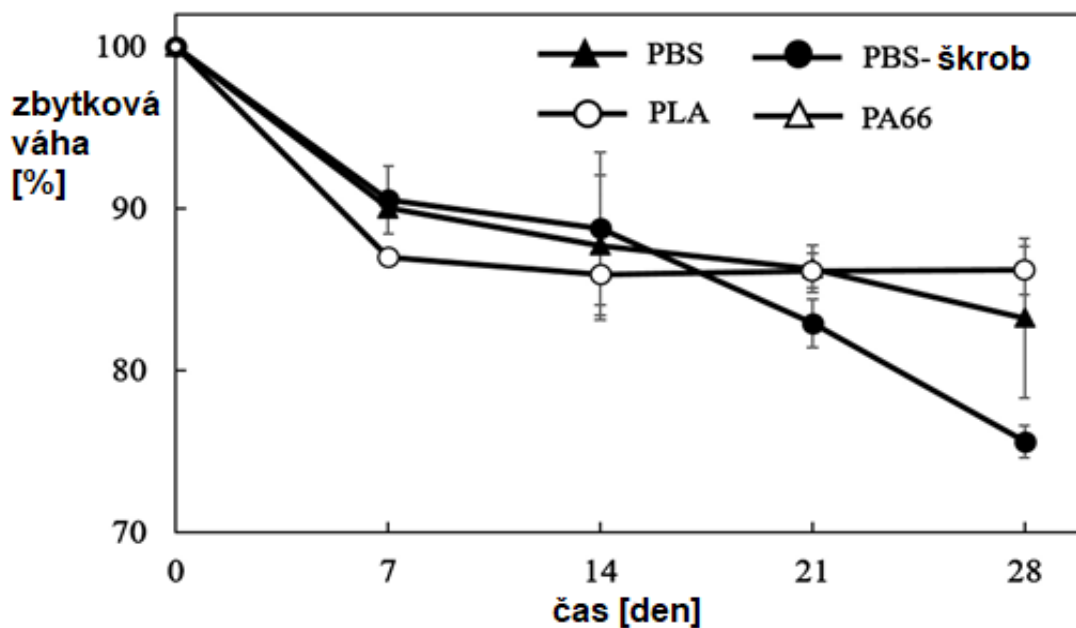
Z výsledků studie lze konstatovat, že zvolené bioplasty neměly v daném množství vliv na bakteriální diverzitu půdního prostředí. Dále, že rychlost rozkladu bioplastů byla přímo úměrná bakteriální biomase.

Po 28 dnech byla nejvyšší rychlost degradace u PBS-škrobu. PLA i PBS se za daných podmínek rozkládaly pomaleji. Nejvyšší negativní efekt na bakteriální biomasu mělo Pa6. Srovnání bakteriální diverzity po 28 dnech je na **obr. 14** a průběh úbytku %hmot. Vzorků za stejnou dobu je na **obr. 15**. [54]



Obr. 14 Srovnání bakteriální diverzity po 28 dnech degradace, PBS, PLA, PBS-škrob a Pa66

[54]



Obr. 15 Úbytek hmotnosti po 28 dnech: PBS, PLA, PBS-škrob [54]

Vliv teploty na biodegradaci PLA potvrzují výsledky celé řady studií [61–63]. Výsledky výzkumů prokázaly, že pro rychlejší biodegradaci je vhodné držet teplotu prostředí nad teplotou zesklenní (T_g) PLA (platí pro plasty obecně). Plasty se pod intervalem T_g nachází v tzv. sklovitém stavu. Jsou tvrdé, křehké, a to z důvodu velmi omezené pohyblivosti makromolekulárních řetězců. Nad intervalem T_g se materiál dostane do tzv. houževnatého stavu.

Dochází ke zvýšení pohyblivosti makromolekulárních řetězců a tím i ke snížení tvrdosti a křehkosti [30, 53]. Dochází ke snížení sil mezi řetězci a ty díky tomu snáze podléhají biodegradaci. Pro PLA se jeví jako nejvhodnější teplota biodegradace mezi 50-70°C [50]. Na procesu se při zvýšené teplotě podílejí termofilní druhy mikroorganismů. Vliv teploty je na **tab. 4** [51, 56].

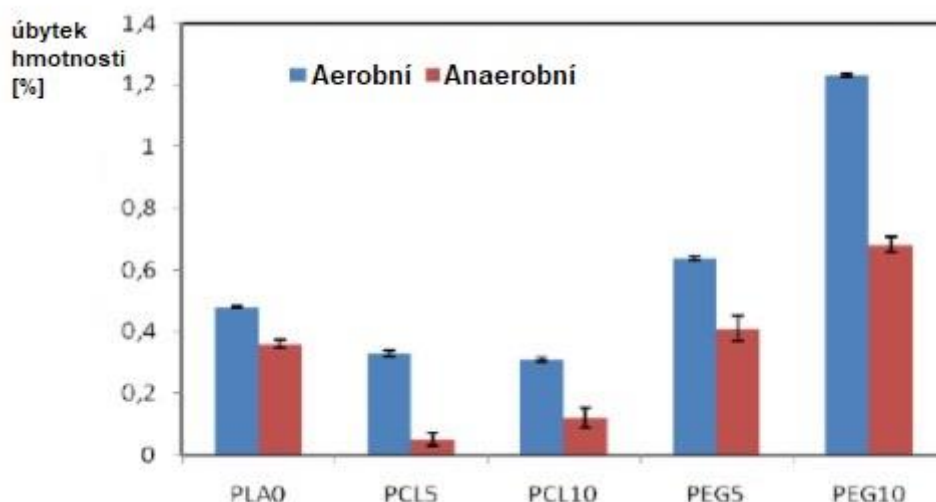
Přítomnost vlhkosti v prostředí je dalším důležitým parametrem biodegradaci PLA, a to hned z několika důvodů. Hydrolitická degradace je u PLA předstupněm biodegradace. Makromolekuly jsou zprvu příliš velké, než aby je mohli mikroorganismy vstřebat. Proto během první fáze biodegradace dochází k difundování vody do materiálu a následně k hydrolýze esterových vazeb řetězců PLA [64].

Hydrolýza esterových vazeb má za následek rozpad řetězců na oligomery a monomery, které jsou dále rozkládány bakteriálními enzymy. Navlhnutí polymerů má dále za následek zvýšení pohyblivosti makromolekulárních řetězců, což celý proces biologického odbourání usnadňuje [65]. A posledním důvodem, proč je určitá míra vlhkosti důležitá je, příliš suché prostředí nesevčí mikrobiální biomase.

Tabulka 4 Doba biodegradace PLA dle v závislosti na teplotě prostředí [51,56]

	4°C + 100% relativ vlhkosti	25°C +20% relativ vlhkost	60°C+20% relativ vlhkost
Doba biodegradace PLA	10 let	4 roky	2,5 měsíce

Přítomnost či nepřítomnost kyslíku je dalším důležitým faktorem, který má přímý vliv, jaké produkty jsou výsledkem biodegradace. Výzkum Kallela T. K. a kol [57] se zabýval srovnáním aerobních a anaerobních podmínek biodegradace PLA a jeho směsí. Materiály vzorků: PLA, 95/5 PLA/PCL, 90/10 PLA/ PCL, 95/5 PLA/PEG, a 90/10 PLA/PEG. Z výsledků lze konstatovat, že biodegradace za přítomnosti kyslíku působila za daných podmínek prostředí (teplota, vlhkost, pH) rychleji viz. **Obr. 16.** [57]



Obr. 16 Aerobní vs anaerobní tekuté prostředí [57]

Z hlediska pH jsou pro biodegradaci PLA vhodnější mírnější hodnoty (kolem pH=7), popřípadě pozitivní dopad by mohlo mít mírně zásadité prostředí. Kyselější prostředí, či příliš zásadité prostředí by mohlo biodegradaci procesy naopak zpomalit [50, 57, 66]. **Zmenšení velikosti částic a s tím i spojené zvětšení stykové plochy degradovaného materiálu** má také vliv na rychlost rozpadu[26]. Větší styková plocha usnadňuje přístup mikroorganismům, které díky tomu mohou působit na větší ploše a ve větším množství [58].

2.4.2. Biodegradovatelnost a kompostovatelnost PLA

Biodegradabilita= schopnost materiálu podlehnout biodegradaci. V zásadě je každá sloučenina biologicky odbouratelná. Tato teze vychází z faktu, že organický uhlík jakékoliv látky může být po určité sérii rozkladných procesů,

v určitých podmínkách, po určitém čase zoxidován (přeměněn na oxid uhličitý). Zásadní otázkou je ovšem jednak: za jak dlouho a za jakých podmínek je materiál biologicky odbourán.

Kompostovatelnost= Schopnost biodegradace materiálu uložením do půdy/kompostu a ponecháním přirozeným biologickým procesům v ní probíhající. Za zcela kompostovatelné materiály za běžných podmínek prostředí lze považovat např: dřevo, škrob, bavlnu. Po jejich rozpadu v půdě nezůstávají ekotoxické látky ani velké koncentrace těžkých kovů. Tyto materiály během svého odbourání nemají negativní vliv na prostředí, kterému jsou ponechány.

Podmínky kompostovatelnosti plastových obalů definuje norma ČSN EN 13432 (770153) 2001 (Evropská norma EN 13432). Ta vyžaduje, aby se kompostovatelné plasty rozpadly po 12 týdnech a zcela biologicky rozložily po 6 měsících. Tedy po 6 měsících musí být nejméně 90% plastového odpadu přeměněno (aerobní proces) na CO₂, vodu a biomasu (tzv. cenný kompost). Dále nesmí materiál během rozpadu měnit vlastnosti výsledného kompostu. Splní-li plastový obal z daného materiálu tyto kritéria, získá certifikát a může být označen odpovídajícím způsobem dle výše zmíněné normy.

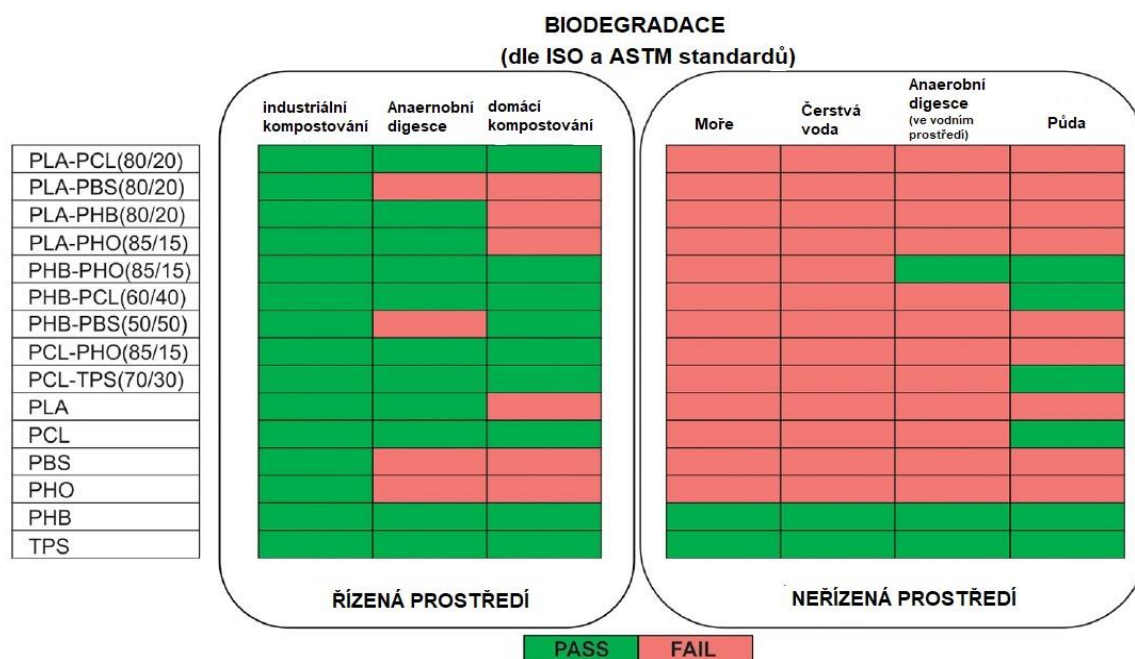
Analýzy kompostovatelnosti zahrnují měření: objemové hmotnosti (hustoty), celková sušina těkavé látky, obsah solí, pH, množství živin (celkový dusík, amoniakální dusík, fosfor, hořčík) [4].



Obr. 17 Logo certifikátu pro průmyslově kompostovatelné produkty dle EN 13432

Některé materiály mohou být kompostovatelné jen za určitých podmínek prostředí. Důležitý je zejména faktor teploty. Narancic T. a kol. [26] provedli rozsáhlý výzkum v oblasti biodegradovatelnosti bioplastů a jejich polymerních směsí v různých prostředích. Zkoušené materiálové varianty: PLA, PCL, PBS, PHO, PHB, TPS, PLA-PCL (80/20), PLA-PBS (80/20), PLA-PHB (80/20), PLA-PHO (85/15), PHB-PHO (85/15), PHB-PCL (60/40), PHB-PBS (50/50), PCL-PHO (85/15), PCL-TPS (70/30). Z výsledků lze konstatovat, že PLA není kompostovatelné v domácích podmínkách (domácí kompost).

A to zejména kvůli příliš nízké teplotě prostředí. V průmyslových kompostárnách lze teplotu daleko lépe řídit a díky tomu zde PLA kompostovat lze. Zajímavostí je, že dle výsledků výzkumu stačí do PLA přidat 20hmot% PCL a následná polymerní směs již v domácích podmínkách kompostovatelná je. Výsledky studie viz. **Obr. 18** [26].



Obr. 18 Biodegradabilita a kompostovatelnost biopolymerů a jejich směsí dle prostředí [26]

2.5. Metody hodnocení biodegradace

Metody hodnocení biodegradability a kompostovatelnosti definuje celá řada norem. Dodržení standardizovaných postupů je klíčové pro srovnání materiálů.

Tři hlavní normalizační orgány v oblasti tvorby standardizovaných postupů (nejen v oblasti biodegradace):

- ISO** – International Organization for standardization (mezinárodní organizace)
- ASTM** – American Society for Testing and materials (USA)
- CEN** – European Committee for Standardization (EU)

V České republice existuje řada technických norem, které se touto oblastí zabývají. Jejich seznam lze nalézt v **tab. 5**.

Tabulka 5 České normy zabývající se biodegradací

Název normy	Čím se zabývá
ČSN EN ISO 20200 (640873)	PLASTY-Stanovení stupně rozkladu plastů za simulovaných podmínek kompostování v laboratorním měřítku
ČSN EN 13432 (770153)	OBALY-Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci-Zkušební schéma a kritéria hodnocení pro konečné přijetí obalu
ČSN EN 14045 (770316)	OBALY-Hodnocení rozpadu obalových materiálů pomocí prakticky zaměřených zkoušek při definovaných podmínkách kompostování
ČSN EN ISO 14855-1 (640512)	Stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování-Metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého-Část 1: Obecná metoda
ČSN EN 14806 (770320)	OBALY-Předběžné hodnocení rozpadu obalových materiálů v modelových podmínkách kompostování v laboratorním měřítku
ČSN EN 14046 (770317)	OBALY-Hodnocení úplné aerobní biodegradace obalových materiálů při řízených podmínkách kompostování-Metoda analytického stanovení uvolněného CO ₂

3. PRAKTICKÁ ČÁST

Experimentální část DP se zabývala rozdíly vlivu **15hmot.% změkčovadel** (různé chemické složení i molekulová hmotnost) na kompostovatelnost PLA fólií. Dále byl hodnocen vliv procesu stárnutí na rychlost biodegradace.

Ke zhodnocení procesu byly provedeny dva experimenty. **První, normovaný** byl zajištěn na respirometru „**ECHO**“ od firmy ECHO Instruments d.o.o.. Ten umožňuje řízenou aerobní i anaerobní biodegradaci dle normy ISO 14855-1. V rámci experimentu byl použit řízený aerobní proces a metodou stanovení bylo množství uvolněného oxidu uhličitého (CO₂). **Druhý, nestandardizovaný experiment** byl proveden za účelem bližší materiálové analýzy změn, ke kterým došlo v průběhu prvních 4 týdnů biodegradčního procesu. K tomuto účelu byly s pomocí 3D tiskárny vyrobeny speciální nádoby, které byly v rámci experimentu samotného umístěny do pece VENTICELL od firmy BMT MMM Group.

3.1. Příprava vzorků

Nejprve bylo zapotřebí vyrobit fólie. K tomu účelu byl použit PLA s obchodním názvem **LUMINY® L130** od firmy Corbion purac. Základní vlastnosti LUMINY® L130 jsou shrnuty v **tab 6**. [67]

Tabulka 6 PLA LUMINY® L130 [67]

Fyzikální vlastnosti	Hustota (ISO 1183) [g/cm ³]	1,24
	Teplota tání [°C]	175
	Teplota zesklnění [°C]	55-60
	Stereochemická čistota (corbinova metoda) [%]	99 (L-laktid)
	Vzhled	Semikrystalický
	Zbytkový monomer [%]	max. 0,3
	Voda/vlhkost (metoda Coulometrická Karl-Fisher)	max. 400ppm
Mechanické vlastnosti	Modul v tahu (ISO 527-1) [MPa]	3500
	Pevnost v tahu (ISO 527-1) [MPa]	50
	Protažení při přetržení (ISO 527-1) [%]	max. 5
	Vrubová houževnatost dle Charpyho (23°C) [kJ/m ²]	max. 5

Změkčovadla použitá v rámci experimentu: **ATBC, PEG 400, MC2178, MC2192**. DP v jistém ohledu navazuje na BP Hložka J. [32], který zkoumal výsledné mechanické vlastnosti PLA v kombinaci s výše zmíněnými změkčovadly. A to o dvou různých koncentracích 10% a 15%. Pro účely DP byla použita koncentrace 15%, protože při vyšším obsahu změkčovadla budou změny, které vyvolá větší, a tím lépe pozorovatelné. Dále DP práce navazuje na BP Theodora L. [68], který

se v ní zabýval stanovením vlivu účinnosti (15% koncentrace) změkčovadel (dle strukturálních, mechanických a reologických vlastností) a zjištění vlivu stárnutí na problematiku stability změkčovadla a změnu vlastností.

3.1.1. Použitá změkčovadla

ATBC (acetyl-tri-butyl citrát): nese obchodní název CITROFLEX A4 a je 100% vyráběn z obnovitelných zdrojů. Je získáván z kyseliny citrónové, a to především z kukuřice. Disponuje relativně malou molekulovou hmotností 402 g/mol. Neškodí lidskému zdraví, a i díky tomu našel uplatnění jako přísada do hraček pro děti či v potravinářském průmyslu. A při $T=25^{\circ}\text{C}$ vykazuje relativně nízkou hustotu ($1,128\text{g}/\text{cm}^3$) i viskozitu (25-55 cp). Navíc je odolný vůči žloutnutí [32, 69]

PEG400 (polyethylene glykol 400): je produkován společností Sigma Aldrich. Jedná se o nízkomolekulární variantu polyethylenglykolu. Čirý, bezbarvý a je charakteristický velmi nízkou molekulovou hmotností (380-420 g/mol), která je nejnižší ze všech v experimentu použitých plastifikátorů. Je taktéž zdravotně nezávadný, a tak nachází uplatnění v potravinářském, obalovém kosmetickém průmyslu a pak i v lékařství. Díky netečnosti vůči zdraví může být součástí zubních past, projímadel i mýdel. Má nižší hustotu než ATBC $1,1048\text{g}/\text{cm}^3$ a o trochu větší viskozitu 90cp [32].

MC2178 je vyráběno firmou Emery Oleochemicals z kyseliny dikarboxylové. Stejně jako ATBC i PEG400 je zdravotně nezávadný, a proto je vhodný k aplikacím v potravinářství a obalovém průmyslu. Výrobce deklaruje, že je vyroben ze 100% obnovitelných zdrojů. Oproti ATBC a PEG400 má násobně větší molekulovou hmotnost 1250 g/mol, a při 25°C nižší hustotu $1,03-1,07\text{g}/\text{cm}^3$ a vyšší viskozitu 650-750 cp [70].

MC2192 je vyráběn stejnou firmou jako MC2178 taktéž z kyseliny dikarboxylové. Jediné, v čem se od MC2178 odlišuje je **podstatně vyšší molekulová hmotnost** 4336 g/mol a za 25°C daleko vyšší viskozita, a to 4000-6000cp. Uplatnění nachází ve stejných oblastech jako MC2178 [70].

Tabulka 7 Plastifikátory použité v experimentální části společně s PLA [32, 69–71]

plastifikátor	Molekulová hmotnost [g / mol]	Hustota (25°C) [g [cm ³]	Viskozita (25°C) [cp]
ATBC	402	1,128 (-)	25-55 (-)
PEG400	380-420	1,1048 (-)	90 (-)
MC2178	1250	1,03-1,07 (DIN 51757)	650-750 (DIN 53019)
MC2192	4236	1,03-1,07 (DIN 51757)	4000-6000(DIN 53019)

3.1.2. Výroba fólií

Nejprve byl vstupní materiál (ve formě granulí) **sušen** ve vakuové sušárně **Binder VD53** po dobu 12 hodin. Teplota sušení byla nastavena na 70°C .

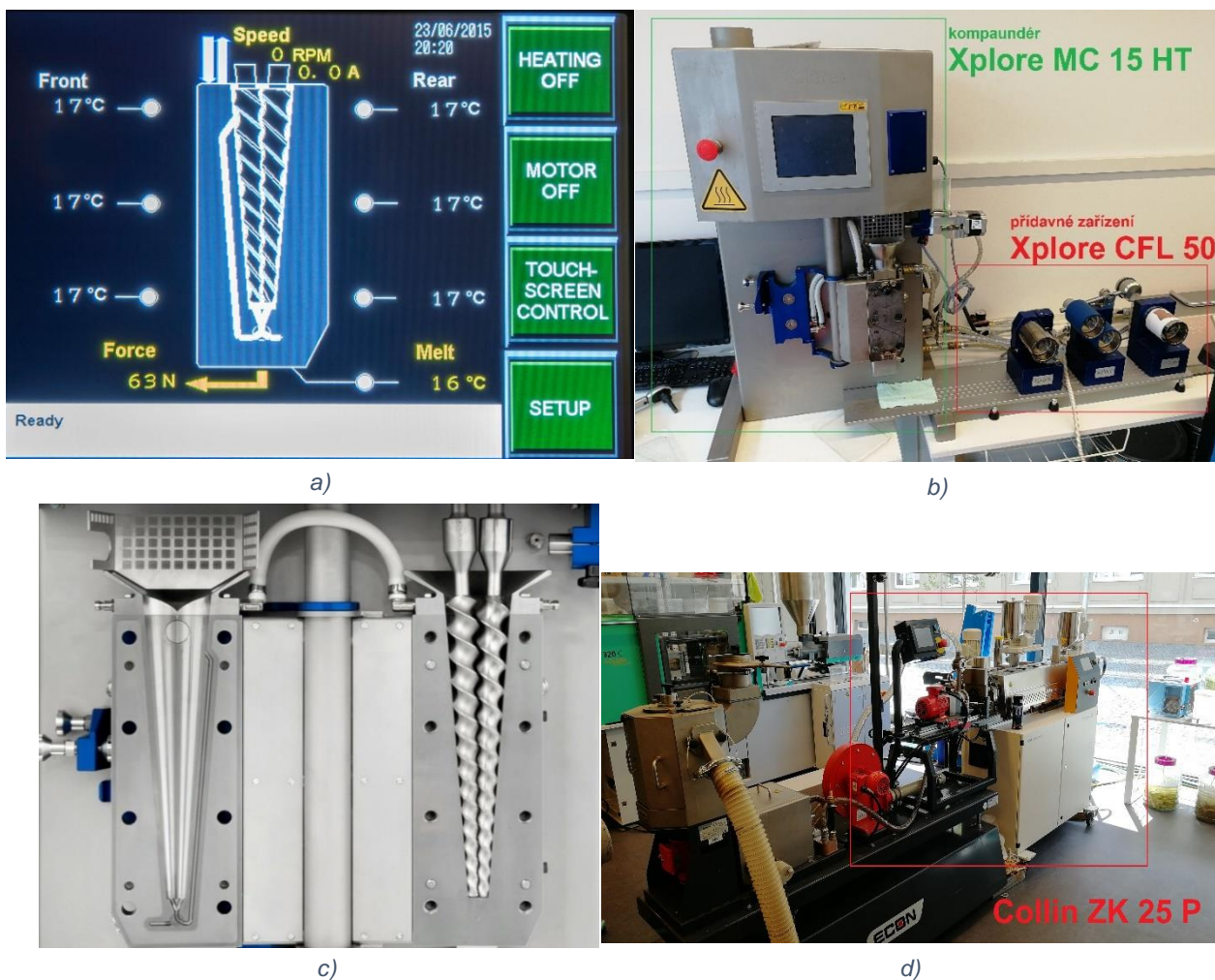
Další fází bylo kompaundování PLA s 15hmot.% změkčovadly. Pro změkčovadla ATBC, PEG 400 a MC2178 byl využit kompaundér **Collin ZK 25 P**, do kterého bylo změkčovadlo dávkováno díky pomocnému zařízení **DVL LIQUIDOSER**. Synchronizace otáček šneku kompaundovacího zařízení a dávkovače změkčovadel umožnila rovnoměrné dávkování, a tím požadovaný podíl změkčovadla v polymeru. Kompaundér má 6 teplotních zón.

Bohužel takto nešla zpracovat materiálová varianta PLA-MC2192. Plastifikátor MC2192 bylo tedy nutné společně s PLA zkompaundovat na mikro kompaundéru Xplore MC 15 HT viz. **Obr. 19**. Xplore MC 15 HT má 4 teplotní zóny [72], dva kónické šneky, které se otáčejí stejným směrem (díky tomu dochází k získu kvalitní taveniny) a umožňuje přímé řízení a kontrolu nad koncentrací přísad. Procesní parametry obou kompaundérů a přídavného zařízení pro výrobu fólií jsou uvedeny v **tab. 8**.

Po kompaundaci všech variant změkčovadel s PLA následovalo opět sušení ve vakuové sušárně Binder VD53 (12 hodin a 70 °C) z důvodu eliminace vlhkosti. Po sušení následovalo samotné vytlačování fólií. K tomuto účelu byl využit speciální stroj **Xplore CFL 50** [73].

Tabulka 8 Výroba fólií PLA +15% změkčovadla [72, 73]

Stroje a zařízení	Parametry	Hodnoty	
Kompaundér Collin ZK 25 P	Teplotní zóny [°C]	Zóna 1	145
		Zóna 2	155
		Zóna 3	160
		Zóna 4	165
		Zóna 5	165
		Zóna 6	165
	Teplota vytlačovací hlavy [°C]	180	
Teplota přepínacího ventilu [°C]	170		
Otáčky šneku [ot/min]	160		
Otáčky nožové hlavy [ot/min]	3000		
Mikro Kompaundér Xplore MC 15 HT	Teploty všech teplotních zón [°C]	190	
	Otáčky šneku při kompaudaci [ot/min]	100	
Přídavné zařízení Xplore CFL 50 + Široko štěrbinová vytlačovací hlava (extruze fólií)	Tl. Vytlačovací hlavy [mm]	0,4	
	Teplota v komoře [°C]	PEG	190
		ATBC	195
		MC2178	205
		MC2192	205
	Teplota u vytlačovací hlavy [°C]	PEG	205
		ATBC	210
		MC2178	220
		MC2192	220
	Otáčky šneku [ot/min]	100	
Otáčky válce odvíjejícího válce [ot/min]	100		
Poměry otáček válců přídavného zařízení [ot/min]	1:1,2		



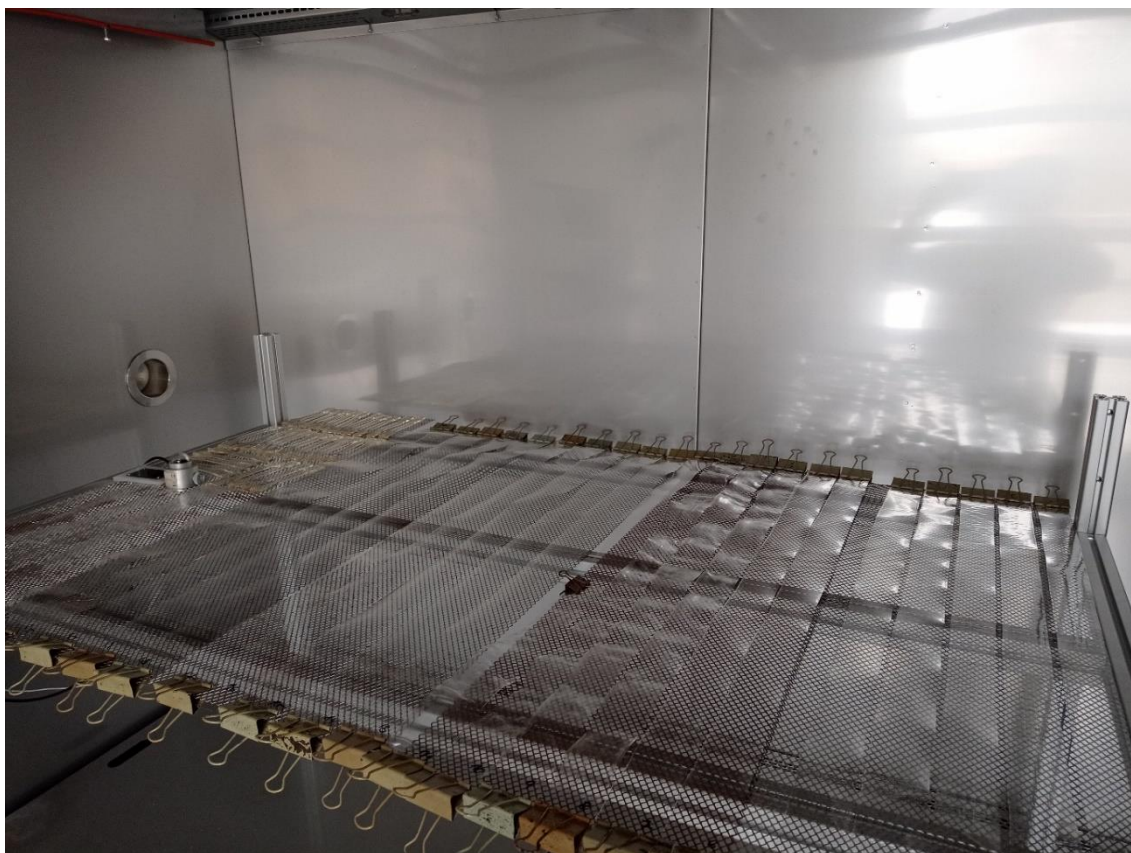
Obr. 19 Mikro kompaundér Xplore MC 15 HT a) Teplotní zóny šneku kompaundéru [65] b) Zařízení kompaundéru c) Kónické šneky v komoře d) Kompaundér Collin ZK 25 P

Výsledné fólie byly vyrobeny o délkách 20m. Polovina všech vyrobených vzorků byla poté vystavena stárnutí ve zkušební klimatické komoře na stroji **SUN 3600** (Vötsch Industrietechnik, Německo). Klimatická komora slouží k simulaci záření na úrovni zemského povrchu. Zařízení obsahuje dvě metal-halogenidové výbojky o příkonu 4 kW, které splňují standardní spektrální složení energie dle normy ČSN EN IEC 60068-2-5 [74]. V něm lze dosáhnout intenzity záření v intervalu od 400-1150w/m². Spektrální oblast celkového záření je od 300-2450nm [75].

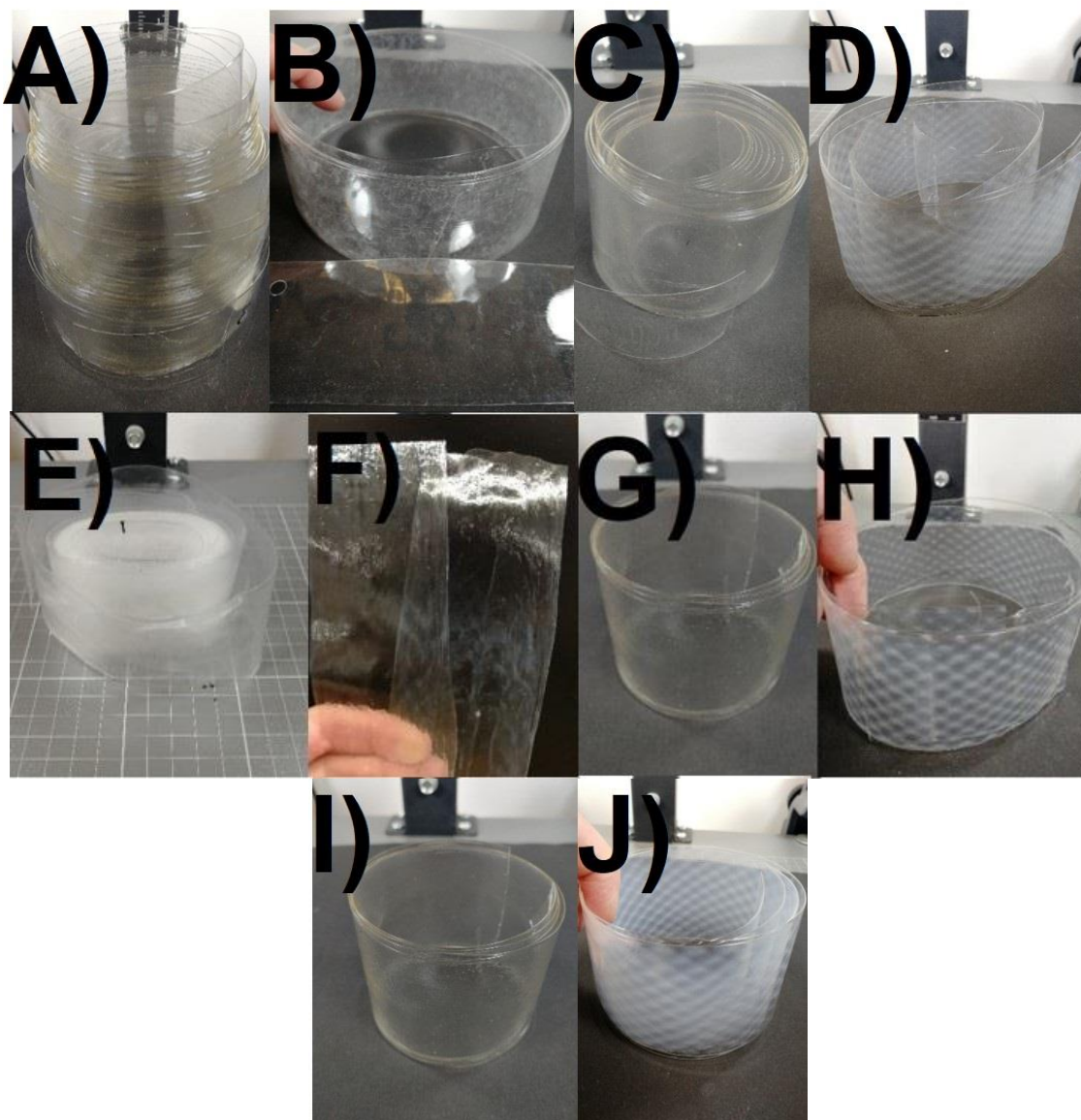
Proces v klimatické komoře pro účely DP proběhl dle **DIN 75 220** [76]. Podmínky ozařování (relativní vlhkost, intenzita záření a teplota) jsou konstantní. Čas programu je 240 hodin. Fólie byly vystaveny simulaci venkovského, vlhkého klimatu hodnoty konkrétních parametrů jsou vypsány v **tab. 9**.

Tabulka 9 Podmínky simulace stárnutí dle normy DIN 75 220

Parametr	Hodnota parametru
Relativní vlhkost [%]	65 ±5 (dle požadavku DIN 75220 a [77])
Intenzita záření [W/m ²]	1000±100
Teplota zkušební skříně [°C]	25±2
Doba trvání programu [hodin]	240



Obr. 20 Komora pro stárnutí polymerů SUN 3600



Obr. 21 Vyrobené fólie (změkčovadlo vždy 15%) A)PLA B)PLA stárnuté C)PLA-ATBC D) PLA-ATBC stárnuté E) PLA-PEG400 F) PLA-PEG400 stárnuté G) PLA-MC2178 H) PLA-MC2178 stárnuté I)PLA-MC2192 J) PLA-MC2192 stárnuté

3.2. Návrh experimentu č.1

K měření biodegradace byl použit respirometr značky ECHO [78] a experiment probíhal dle náležitostí normy **ISO 14855-1**. Do 150g kompostu bylo přidáno vždy 10g fólie. Dle výše zmíněné normy nesmí být vzorky větší než 2 cm. Proto bylo vždy z každé fólie nastříháno 10g čtverečků o rozměrech 1x1cm. Vlhkost kompostu musela být dle normy cca 50%. Vlhkost byla kontrolována a upravena dle měření na přístroji Moisture Analyzer viz **obr. 23**. Pro účely experimentu byl použit kompost od AGRO CS a. s. Přístrojem Voltacraft PH-100ATC byla stanovena hodnota **pH kompostu=5,2**. To byla překvapivě nízká hodnota oproti předchozím experimentům, které na TUL proběhli (předchozí experiment kompost pH=6,5).

Průběh experimentu je následující: Do experimentálních hermeticky uzavřených nádob (sklenic) je vloženo kovové síto a na něm se průběhu experimentu nachází kompost se vzorky. Síto je spojené s kovovou trubicí, kterým byl do nádoby přiváděn tlakový vzduch. Trubice končí pod sítem, kde se nachází demineralizovaná (v podstatě destilovaná) voda. Přiváděný vzduch se ve vodě navlhčí a vlhkost dále přenáší do kompostu, čímž se stará o to, aby nevyschl, protože nádoby jsou umístěny v komoře, kde je udržována konstantní teplota 58°C. Proto je důležité v každé nádobě udržovat určité množství demineralizované vody a v případě větších úbytků ji doplňovat. Proudění vzduchu se krom vlhčení stará i o transport oxidu uhličitého, který je jedním z výsledných produktů aerobní mikrobiální degradace. Plyny i s oxidem uhličitým jsou odváděny výstupem, pryžovou hadicí do části respirometru, která výstupní produkty analyzuje a vyhodnocuje. Zařízení pak sleduje:

- **podíl kyslíku ve vzduchu** [%]
- **Produkci CO₂** (v parts per million [ppm]), tedy částic na milion částic
- **Kumulativní spotřebu** (v gramech [g]) a kumulativní produkci (v miligramech [mg]) CO₂
- **Teplotu plynů na výstupu** (ve stupních Celsia [°C])
- **Tlak uvnitř komor** (milibarech [mBar])
- **Relativní vlhkost** [%]
- **Teplota v komoře** [°C]

Měření bylo provedeno vždy duplicitně (dvě nádoby pro každý ze vzorků). Krom nádob se vzorky obsahovaly 2 nádoby pouze čistý kompost. Ten slouží jako reference pro vyhodnocení výsledků (odečtení vlivu kompostu na produkci CO₂). Dále dvě z nádob obsahovaly mikrocelulózu (zde od společnosti SIGMA-ALDRICH spol. s.r.o.). Dle ní je hodnocena validita experimentu. Dle výše zmíněné normy musí dojít k 70% úbytku mikrocelulózy během 45 dní.

Možnost řízení průběhu experimentu: existuje v zásadě pouze jedna. V jeho průběhu lze měnit rychlost průtoku vzduchu (litr za minutu [l/min]). Směrodatný parametr pro řízení procesu byla produkce CO₂ v ppm. Čím vyšší ppm je, tím bouřlivější mikrobiální degradace uvnitř nádoby probíhá. V průběhu experimentu je snaha, o dosažení co nejvyšších hodnot ppm. Nicméně přístroj ECHO deklaruje měřitelnost biodegradace jen do produkce CO₂= 6000ppm. Měření probíhá periodicky a začne-li se hodnota ppm některé ze sklenic přibližovat horní hranici, je potřeba rychlost průtoku zvýšit. Zvýšením průtoku vzduchu dojde ke snížení produkce CO₂ a zpomalení biodegradčních procesů. Naopak, jsou-li hodnoty produkce CO₂ příliš nízké, lze rychlost průtoku vzduchu snížit a tím dojde ke zvýšení vyprodukovaného CO₂. Důležité je při změně rychlosti průtoku, aby byl totožný u všech nádob. Díky tomu pak lze jednotlivé křivky produkce CO₂ u všech experimentálních nádob srovnat.



Obr. 22 a) Zařízení ECHO (práce dle normy ISO 14855-1. b) Nádoba se vzorky

V průběhu experimentu: bylo zapotřebí pravidelně kontrolovat množství demineralizované vody, a v případě výraznějších ztrát jí doplnit. Každý týden bylo také zapotřebí vzorky s kompostem promíchat, pro udržování homogenních podmínek rozpadu.

Tabulka 10 Rozsah senzorů plynů [78]

Senzory	Rozsah [ppm]	Rozsah [%]	Přesnost do [%]
O ₂	-	0-25	2
CO ₂	0-2000 / 0-5000	-	
	-	0-1	
	-	0-5 / 0-10 / 0-30 / 0-100	
CH ₄	-	0-5	5
	-	0-10 / 0-30 / 0-100 / 100	
H ₂ S	0-100 / 0-1000	-	5

3.3. Návrh experimentu č. 2

Pro účely experimentu č. 2 byly vytvořeny první prototypy experimentálních nádob, které byly umístěny do pece VENTICELL od firmy BMT MMM Group. Ty se skládají ze speciálně navržených a na 3D tiskárně vytisknutých přípravků, a z jedné větší a druhé menší skleněné nádoby. Ačkoli experiment není standardizovaný, bylo snahou přiblížit se standardizovaným podmínkám experimentu č. 1.

Do menší sklenice bylo naváženo 400g kompostu, který byl stejného původu jako v případě experimentu č. 1 (pH=5,2 a vlhkost=50%). Fólie byly tentokrát nastříhány na rozměry 100x35mm, a do každé sklenice byly umístěny dvě tyto fóliové „pásky“, a to na výšku. (rozměr 100 umístěn vertikálně). Bylo dbáno na to, aby byly vzorky pod vrstvou kompostu a navzájem se během experimentu nedotýkaly. Menší nádoba s kompostem a vzorky byla umístěna do sklenice větší, ve které se nacházelo určité množství demineralizované vody. Ta slouží jednak pro vlhčení kompostu, a též pro rovnoměrný (lepší) ohřev menší sklenice se vzorky vlivem vyšší teploty (58°C).

Bohužel nešlo rámci experimentu č. 2 simulovat průtok tlakové vzduchu. Vlhčení kompostu tedy neprobíhá průtokem navlhčovaného vzduchu od spodu kompostu, ale kondenzací vody na spodku víček experimentálních nádob. V případě nádob se jedná o první prototyp, který bude pravděpodobně dále vylepšován. Již v rámci této DP proběhla první změna, při prvotním testování nádob. Během tohoto testovacího týdne byl zjištěn masivní úbytek vlhkosti. Ukázalo se, že vzduch uniká skrze víko, které bylo vytisknuto na 3D tiskárně. Vzhledem k technologii výroby nedocházelo ke kondenzaci vody, a ta unikala skrz víko pryč z experimentální nádoby. V první modifikaci byla tedy pod víko přidána dvojitá fólie, která již dokázala úbytek vlhkosti redukovat na přijatelnou úroveň viz. **tab. 9**.

Průběh měření: Každý týden byly nádoby vyndány z pece. Došlo ke kontrolnímu měření vlhkosti na zařízení HX204 Moisture Analyzer. V případě jejího příliš velkého úbytku, byl kompost v nádobě dovlhčen. Při vlhčení byl dbán důraz na to, aby nedošlo ke smíšení kompostů různých vzorků. V opačném případě by mohlo dojít ke smíšení mikroorganismů, což by mohlo mít následně vliv na proces biodegradace. Ještě před případným vlhčením byly vyndány vzorky. Ty byly na určitý počet dnů ponechány na vzduchu, aby zkonduovaly. Po uběhnutí čekací doby byly vzorky očištěny a zváženy. Poté byl z každé z nich odebrán kousek pro další pozdější analýzy (DSC, FTIR, TGA a mikroskopie), a zbytek vzorků byl opět uložen do příslušné nádoby na další týden. Výstupy z druhého experimentu by tedy měly být následující:

- Průběh změny hmotnosti
- Fotky vzorků z každého týdne měření
- Výsledky DSC, FTIR a TGA analýzy
- Snímky z elektronové mikroskopie (SEM)

Tabulka 11 Nádoby přidání folie (vlhkost po týdnu v peci byla stanovena aritmetickým průměrem ze třech na sobě nezávislých měření)

vlhkost	Nádoba bez fólie	Nádoba s fólií
po navlhčení [%]	50	50
po týdnu v peci [%]	30	48



a)

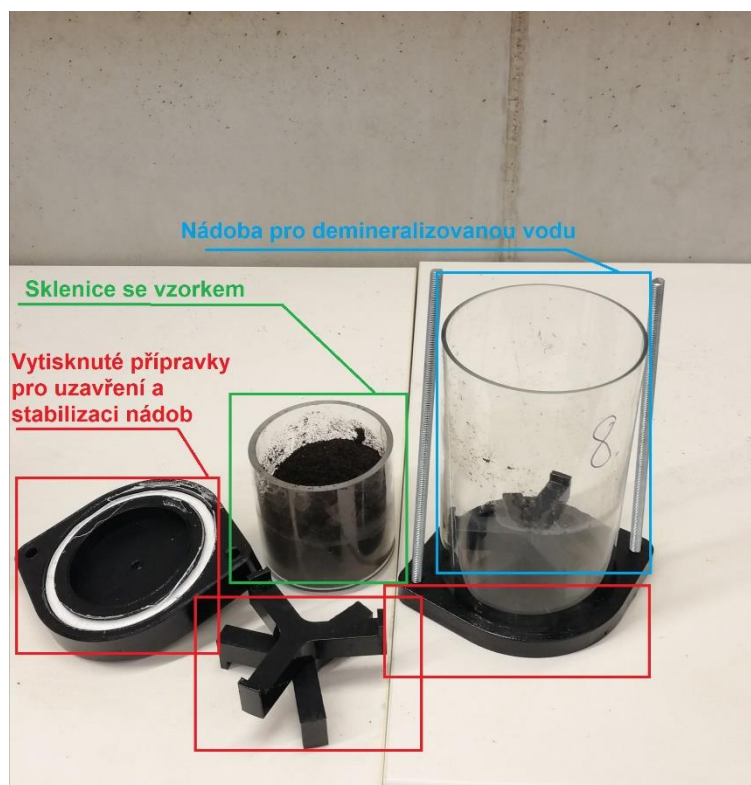


b)



c)

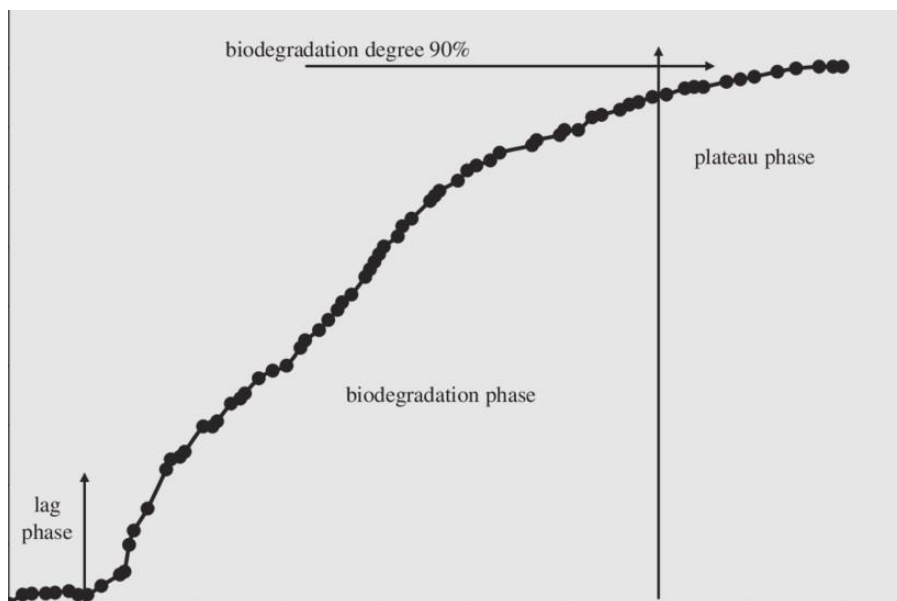
Obr. 23 a) pec Venticell pro experiment č. 2 b) přípravek se vzorky HX204 c) Moisture Analyzer (čítelnost MC= 0,001%, min. doporučený rozsah vlhkosti= 0,01%/MC)



Obr. 24 Konstrukční prvky nádob pro druhý experiment

3.4. Experiment č. 1- průběh měření a výsledky

Výsledkem prvního experimentu jsou biodegradační křivky. Ty reflektují procento biodegradace vzorku v závislosti na čase. Křivku lze obecně rozdělit do třech fází. 1. fáze (*Lágová*), kdy dochází k přizpůsobování mikroorganismů biodegradovanému materiálu. 2. fáze (*biodegradace*) spočívá v procesu mineralizace materiálu adaptovanými mikroorganismy. Pro tuto fázi je typická zvýšená produkce CO₂. A konečně 3. fáze (*plateau*), kde dochází ke „zploštění křivky“ a vzniká plato [79].



Obr. 25 Biodegradační křivka (svislá osa % biodegradace, horizontální osa čas) [77]

Dle normy ISO 14855-1 byl k vytvoření biodegradační křivky použit následující vztah (4). Kde $(CO_2)_T$ je kumulativní množství CO₂, které se uvolní z každé testovací sklenice se zkušební vzorkem v gramech na nádobu. $(CO_2)_B$ je kumulativní množství CO₂, které se uvolní v testovacích nádobách či nádobě s kompostem bez vzorku. $ThCO_2$ je teoretická hodnota (množství) CO₂, který vyprodukuje zkušební materiál v gramech na zkušební komoru. M_{TOT} je celková hmotnost vzorku v nádobě na začátku zkoušky. C_{TOT} reprezentuje podíl celkového organického uhlíku vzorku v gramech na gram. 44/12 reprezentuje molekulovou hmotnost oxidu uhličitého a atomová hmotnost uhlíku.

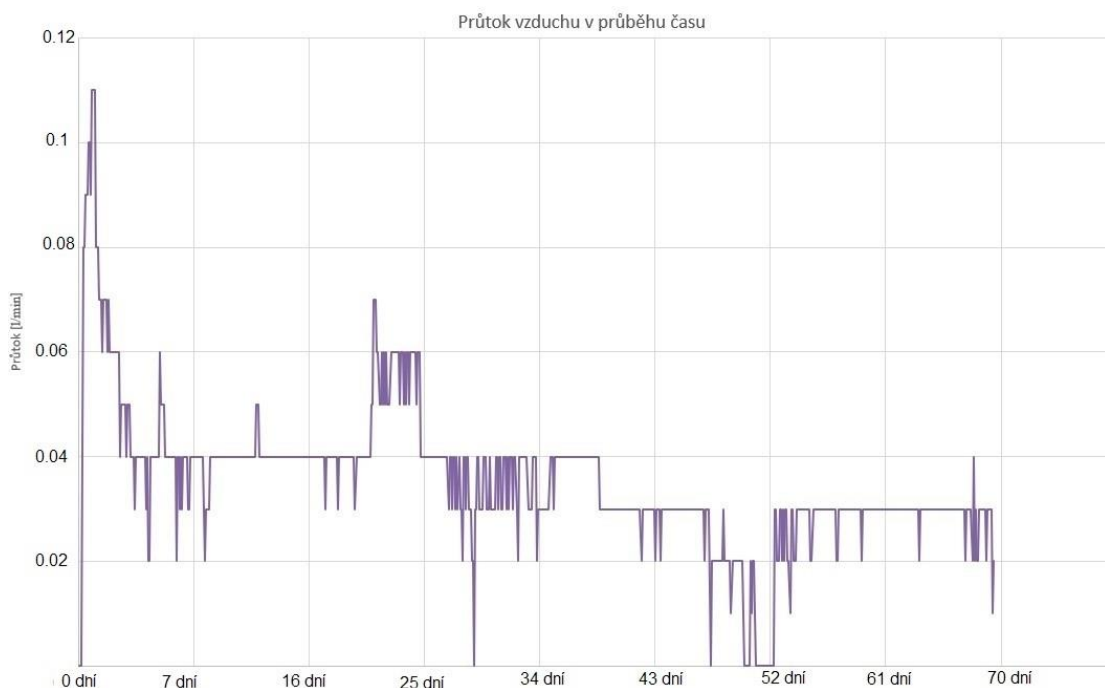
$$ThCO_2 = M_{TOT} * C_{TOT} * \frac{44}{12} \quad (3)$$

$$D_t = \frac{(CO_2)_T - (CO_2)_B}{ThCO_2} * 100 [\%] \quad (4)$$

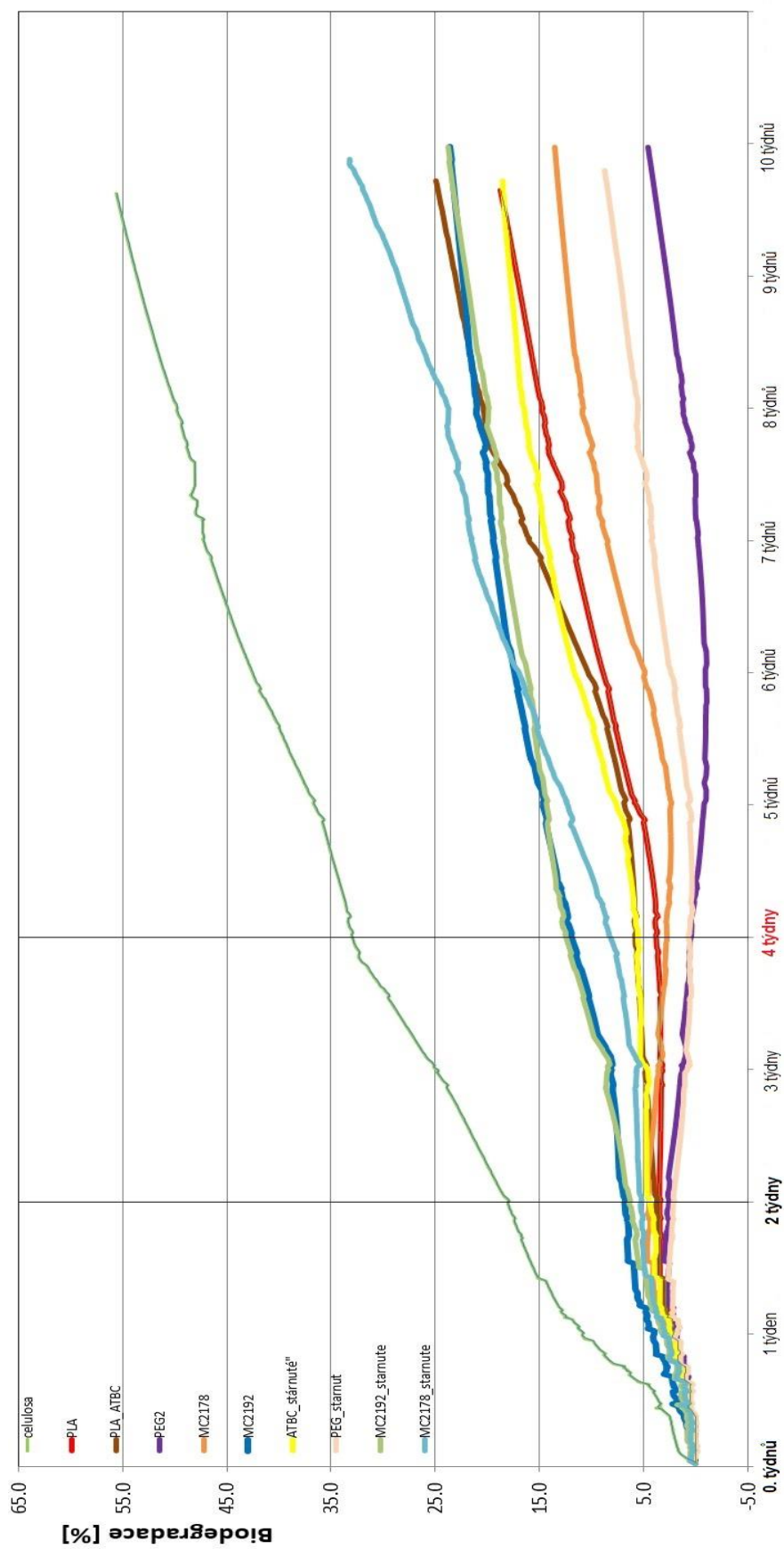
Pro kompletaci výpočtu bylo potřeba určit podíl uhlíku v materiálu. Pro PLA=50%, a pro ATBC, PEG 400, MC2178 a MC2192=60%. Vzorky v každé ze sklenic vážily 10 gramů. Procenta a hmotnost se dosadí do vztahu (3) a byla získány hodnoty teoretického obsahu CO₂. Dosazením do vztahu (1) je vypočítána míra degradace za čas trvání zkoušky pro každý ze vzorků dle **obr. 26**. Úroveň biodegradace je poté podrobněji uvedena v **tab. 12**. Dále je na **obr. 25** vidět průtok tlakového vzduchu, což byl jediný parametr, kterým bylo možné průběh biodegradace řídit. Okamžitá produkce CO₂ na **obr. 27** byla pro lepší přehlednost rozdělena do několika grafů, které mají stejné osy.

Tabulka 12 Úroveň biodegradace PLA fólií dle experimentu č. 1

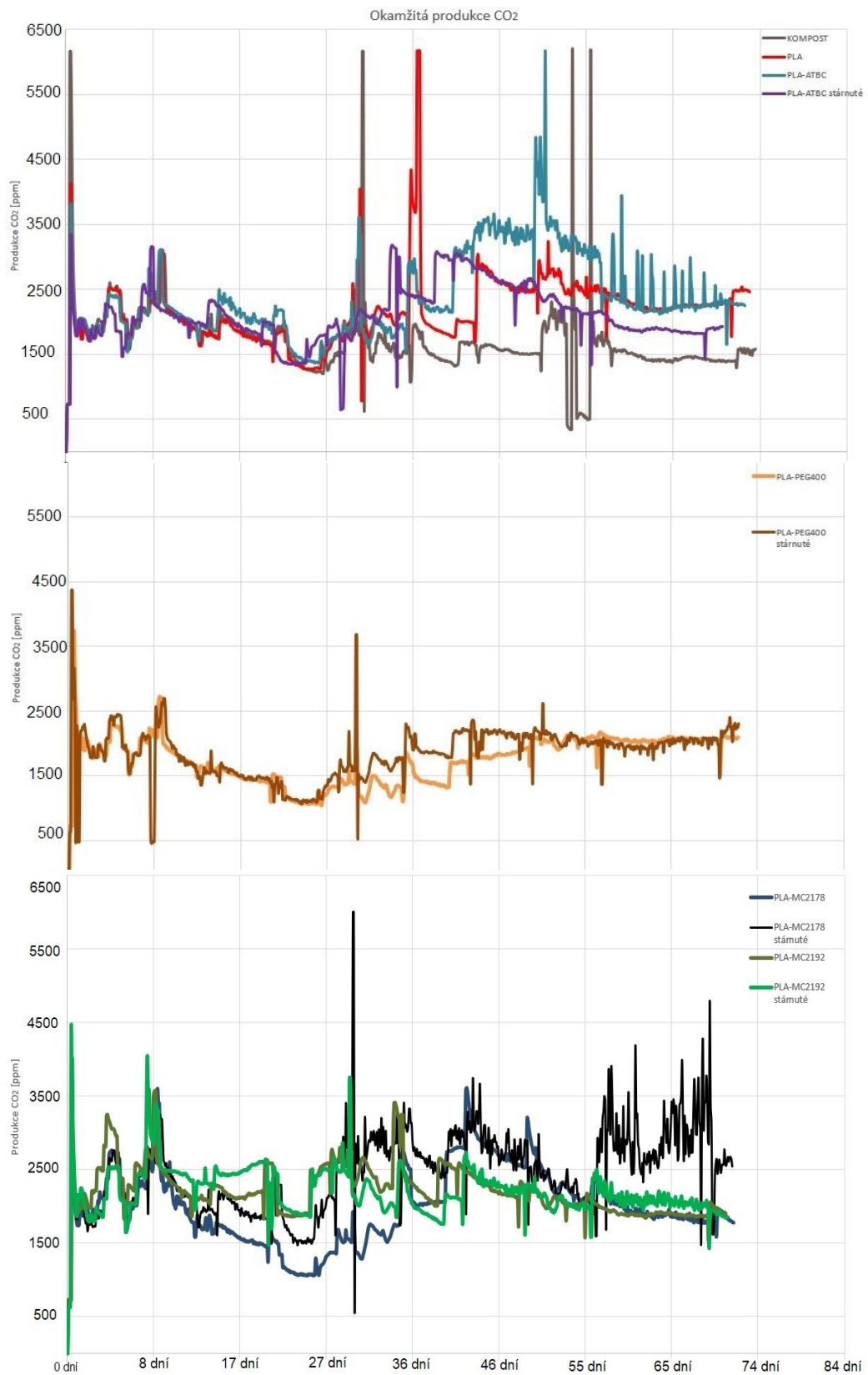
Doba [dnů]	Biodegradace [%]				
	(Experiment č. 2) (běžel 1. měsíc)		45	60	66 (ukončení experimentu)
	14	30			
PLA	3,4	3,9	10,4	16,2	18,8
PLA-ATBC	4	6	13	22	25
PLA-ATBC stárnuté	4	6	12	17	18
PLA-PEG400	2,7	0	0,7	2,1	4,2
PLA-PEG 400 stárnuté	2,1	0,3	3,4	6,6	8,5
PLA-MC2178	4,6	2,5	6,6	11,8	13,3
PLA-MC2178 stárnuté	5,2	9,1	19,3	26,7	32,6
PLA-MC2192	6,7	12,9	18,5	21,8	23,3
PLA-MC2192 stárnuté	6,3	13,3	17,3	21,3	23,9



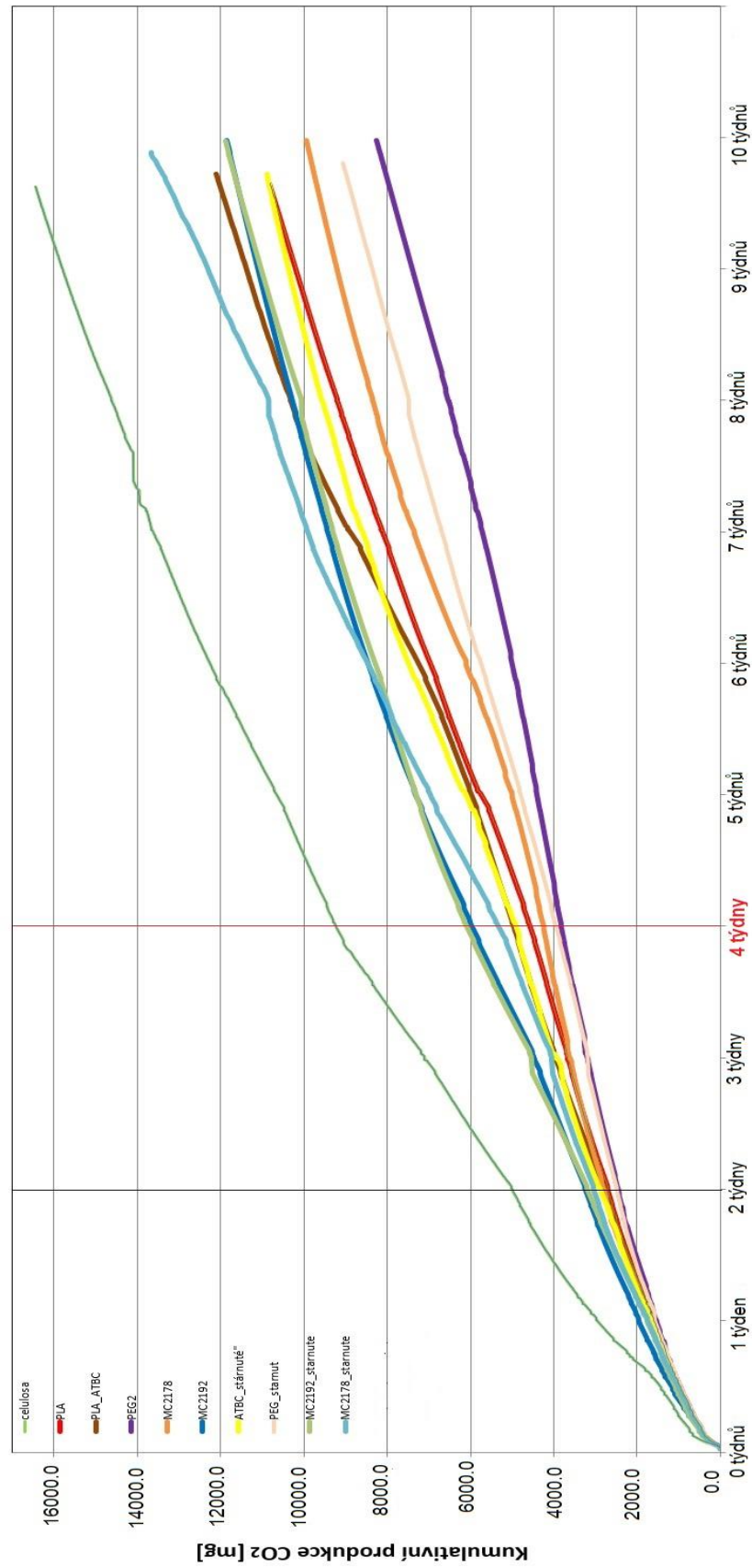
Obr. 25 Průtok vzduchu KOMPOST (totožné pro všechny vzorky)



Obr. 26 Biodegradační křivka (experiment č.1)



Obr. 27 Graf okamžité produkce CO₂



Obr. 28 Kumulativní produkce CO₂ v průběhu 10. týdnů

3.5. Experiment č. 2- průběh měření a výsledky

V rámci experimentu č. 2 byla provedena hlubší analýza 1. měsíce procesu biodegradace.

3.5.1. Průběh změny hmotností při procesu biodegradace

Měření hmotnosti vzorků probíhalo pravidelně jednou týdně. Vzorky bylo zapotřebí vyndat z kompostu, opatrně očistit od částeczek kompostu a poté z kondicionovat při 23°C a vlhkosti 50%. Kondicionování probíhalo vždy alespoň 10 dní, během nichž došlo k přizpůsobení vzorků podmínkám prostředí a ustálení vlhkosti. Dle normy **ISO 17556:2012** byly částecčky menší než 2mm považovány za součást kompostu. Při zaznamenání většího rozpadu vzorku bylo k separaci plastu od kompostu použito síto s otvory velkými 2 mm. Částice plastu, které prošly sítím, tak již nebyly brány v potaz v rámci vážení.

Vždy po deseti dnech od vyndání z kompostu došlo k dočištění a samotnému vážení. Vzorky byly váženy na GF-300 (od firmy A&D Weighing) s přesností opakovaného měření 0.001g [80]. **Tab 13.** obsahuje úbytek hmotností v procentech. Vzhledem k faktu, že byla po každém měření odebrána část vzorku pro další analýzy však byla procentuální změny hodnoceny vždy vzhledem k předchozímu týdnu, nikoliv k původnímu nultému týdnu (referenci). Jinými slovy vzhledem k prvnímu měření byl brán v potaz 0. týden jako 100%. Vzhledem k druhému měření byl brán v potaz 1. týden jako 100%. Vzhledem ke čtvrtému měření byl brán 3. týden jako 100%.

Dále k přesnosti vážení. S každým dalším měřením se vzorky stávaly křehčí a náchylnější k praskání a lámání. Nejkritičtější byly tyto změny u PLA-MC2192 stárnutý, PLA-MC2192, PLA-PEG 400 stárnutý, PLA-PEG 400. Pro ně jsou hodnoty procentuálního úbytku ve 3. a 4. týdnu měření pouze orientační (měření bylo zatíženo příliš velkou nepřesností vlivem křehkosti). Čtvrtý týden je brán obecně spíše jako orientační, neboť během něj začínaly jevit větší křehkost i všechny ostatní vzorky. Nepřesnost měření navíc zvyšuje i fakt, že čím byly vzorky křehčí, tím těžší je bylo oddělit od částeczek hlíny.

V průběhu experimentu byly každý týden pořízeny fotografie, které reflektují viditelné změny vzorků v průběhu degradace. Pozor v průběhu čtvrtého týdne došlo k velkému zkřehnutí PLA-MC2192 a PLA-MC2192 stárnuté. I přes co nejopatrnější manipulaci s pomocí pinzety nebylo ve 4. týdnu možné získat dostatek materiálu pro jakékoli další analýzy.

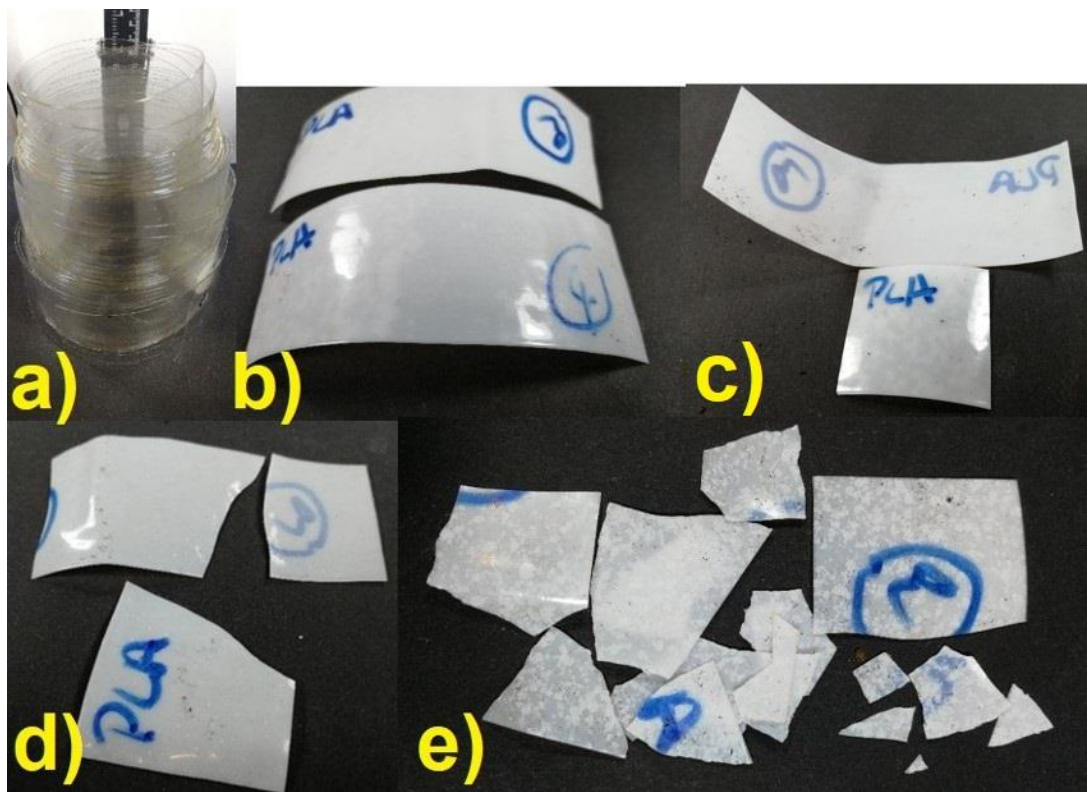
Tabulka 13 Procentuální změny hmotnosti v průběhu 2. Experimentu (Procentuální úbytek je vždy počítán tak, jako by byl předchozí týden =100%. Tedy pro 1. týden je hmotnost v 0. týdnu=100%. Pro 2. týden je hmotnost z 1. týdne=100%. Pro 3. týden je hmotnost ze 2. týdne=100% a konečně pro 4. týden je hmotnost ze 3. týdne=100%.) K vážení byla použita váha GF-300 od A&D Weighing se stabilizačním časem= 1s, kapacitou=310g a opakovatelností=1mg. A linearitou $\pm 0.02g$)

Materiál	průběh úbytku hmotnosti mezi jednotlivými týdny [%]				
	0. týden	1. týden	2. týden	3. týden	4. týden
PLA	0	0	0,2	0,2	0
PLA/ATBC	0	1,6	2,6	2,6	3,2
PLA/PEG	0	18,5	20	21,5	0,4
PLA/MC2178	0	3,8	4,1	4,8	1
PLA/MC2192	0	3,5	4,1	20,8	19,7
PLA	0	0,1	0,9	2	0,2
PLA/ATBC	0	0,4	2,1	3,1	4
PLA/PEG	0	17,1	21,9	24,9	7,8
PLA/MC2178	0	4,7	6	6,1	0,2
PLA/MC2192	0	4,6	5,3	19	47,7

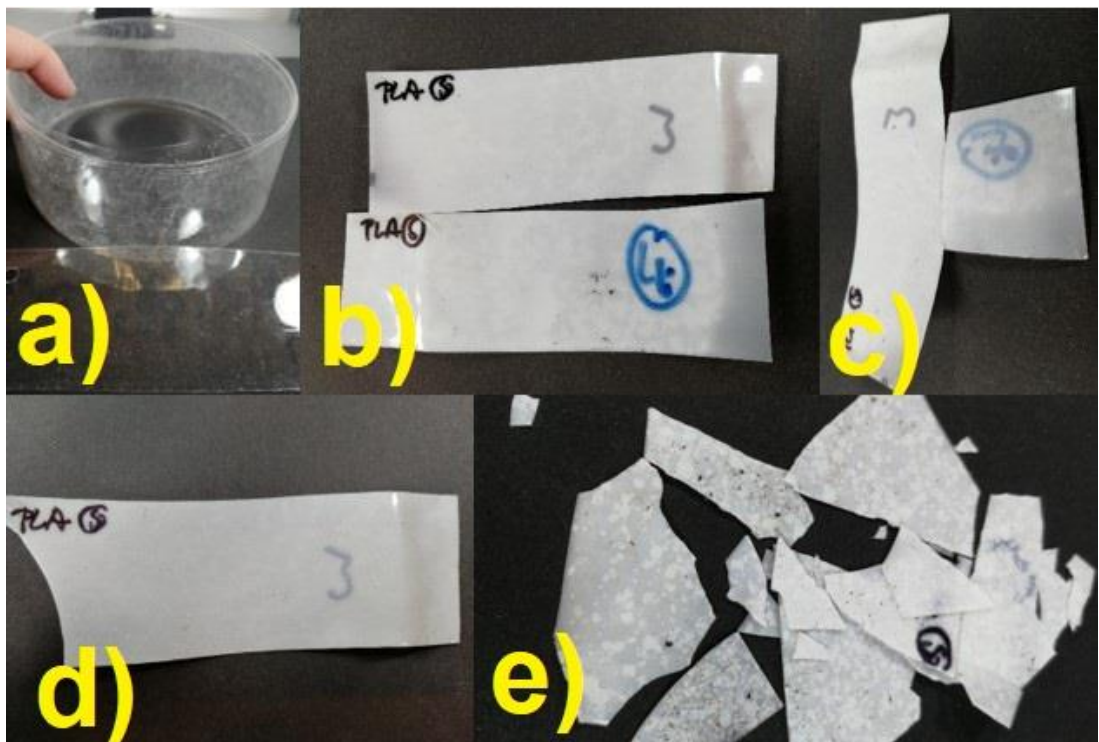
legenda	
	nestárnuté
	stárnuté



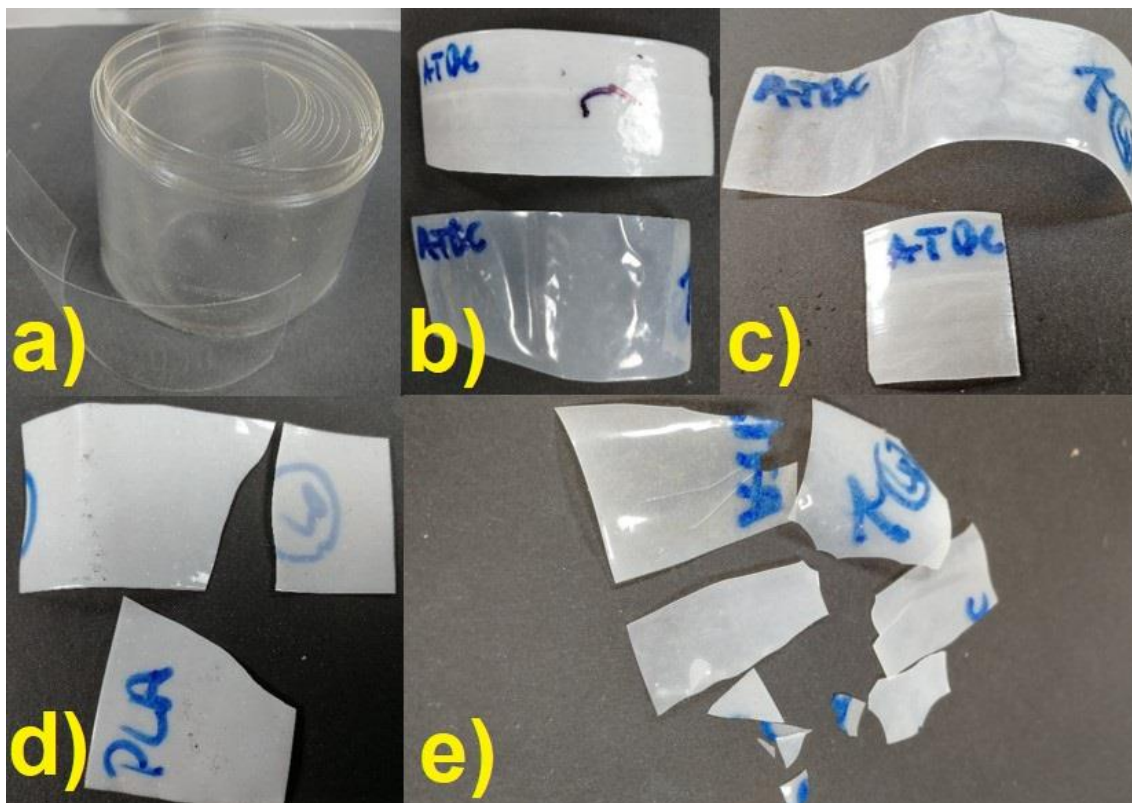
Obr. 29 Váha AND GF-300 (od firmy A&D Weighing)



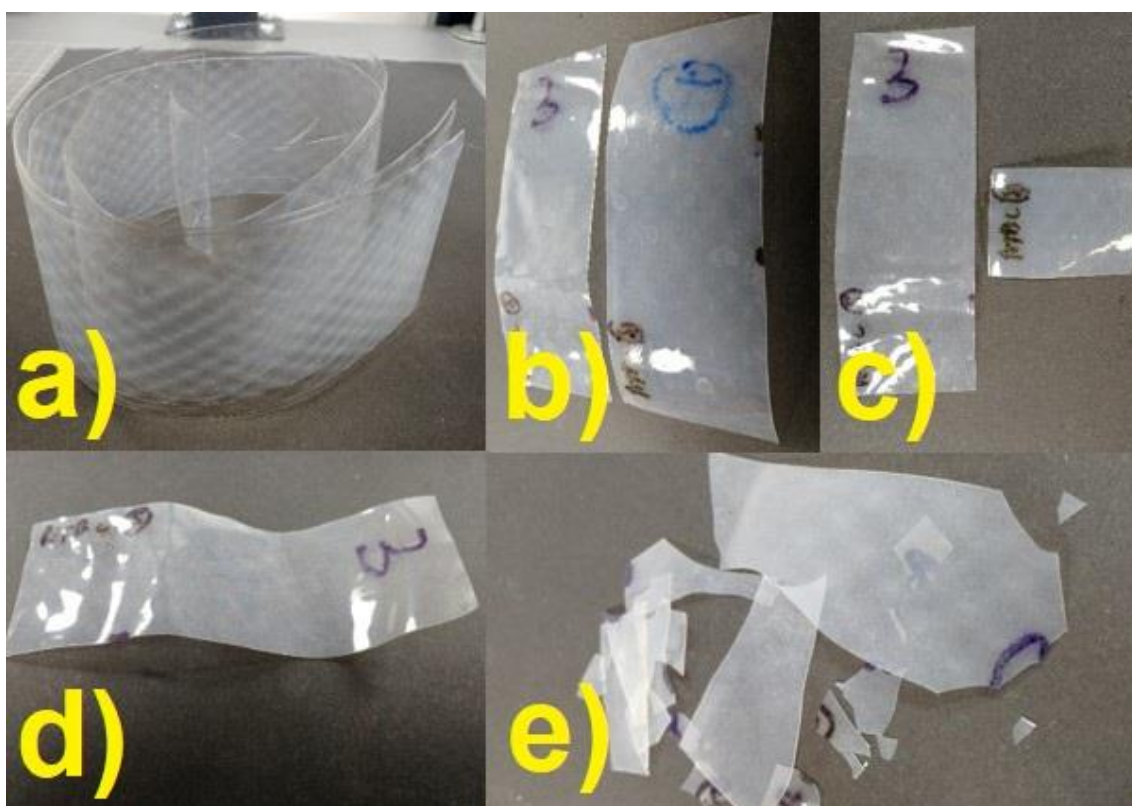
Obr. 30 Biodegradace PLA fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden



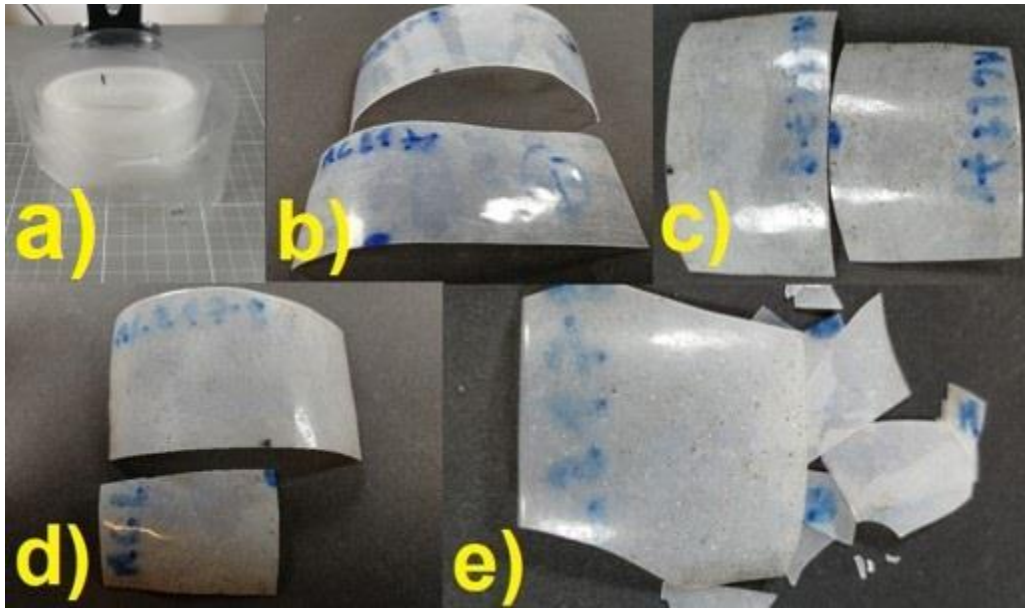
Obr. 31 Biodegradace PLA stárnutá fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden



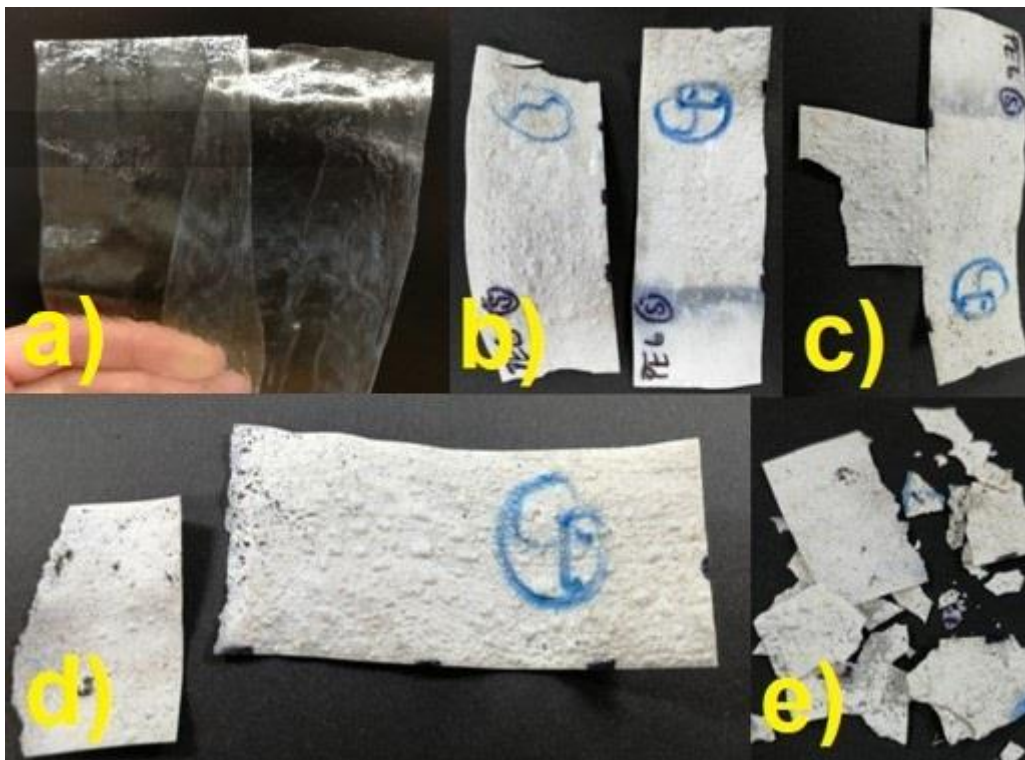
Obr. 32 Biodegradace PLA-ATBC fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden



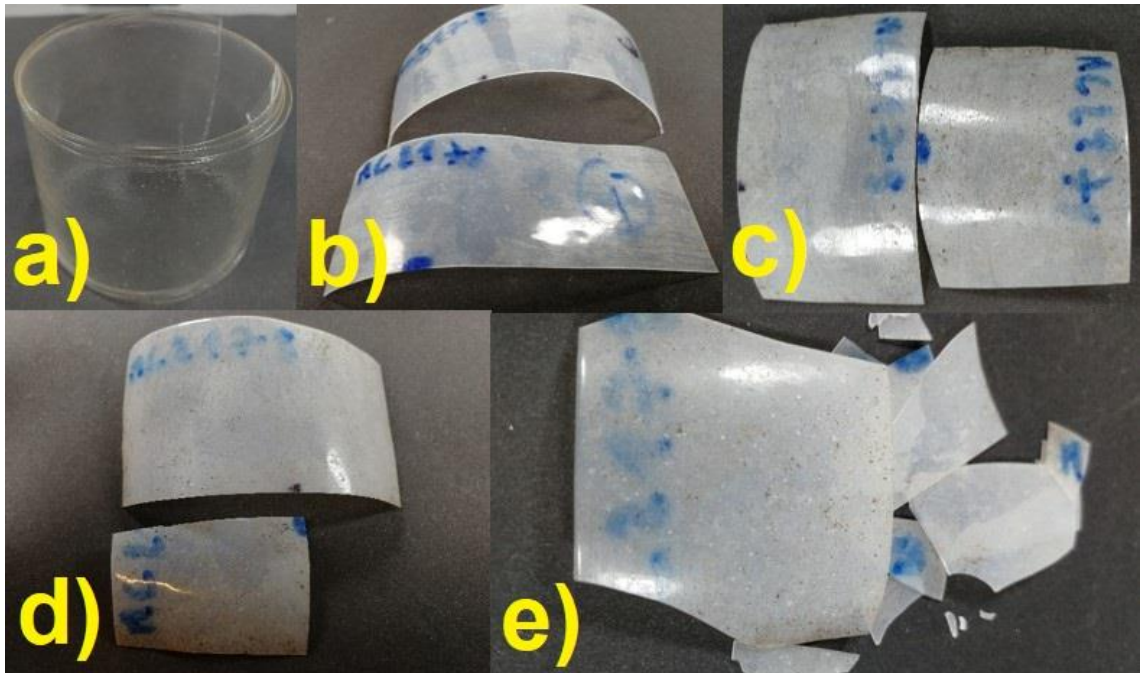
Obr. 33 Biodegradace PLA-ATBC stárnutá fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden



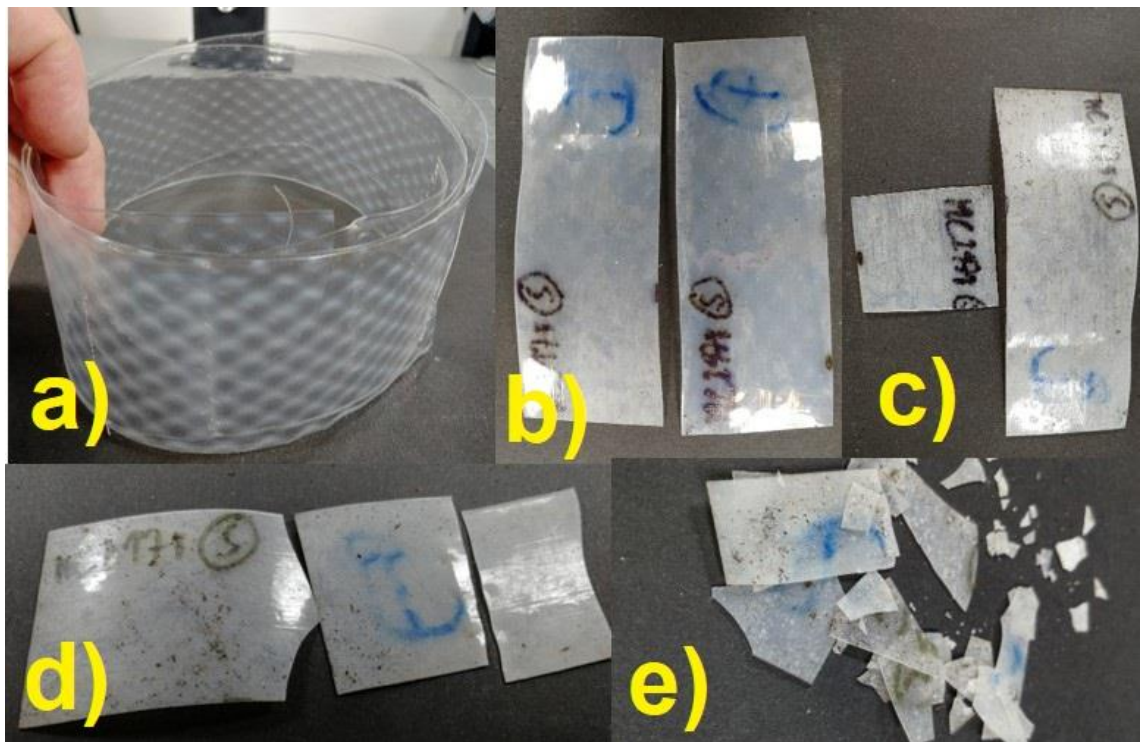
Obr. 34 Biodegradace PLA-PEG 400 fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden



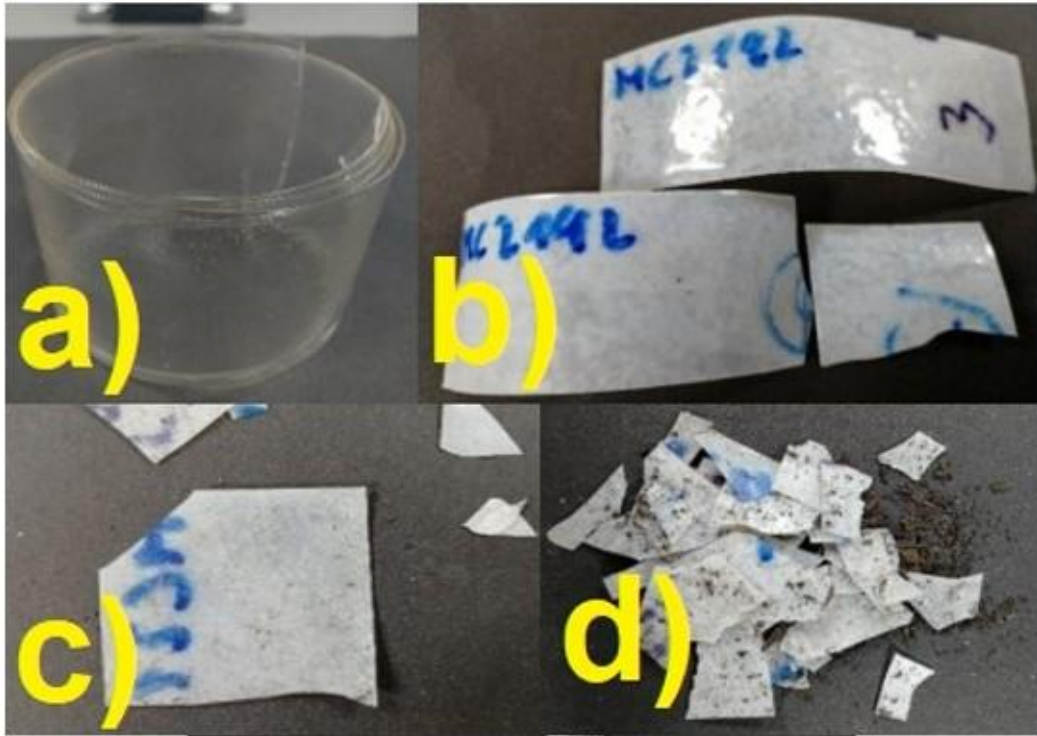
Obr. 35 Biodegradace PLA-PEG 400 stárnutá fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden



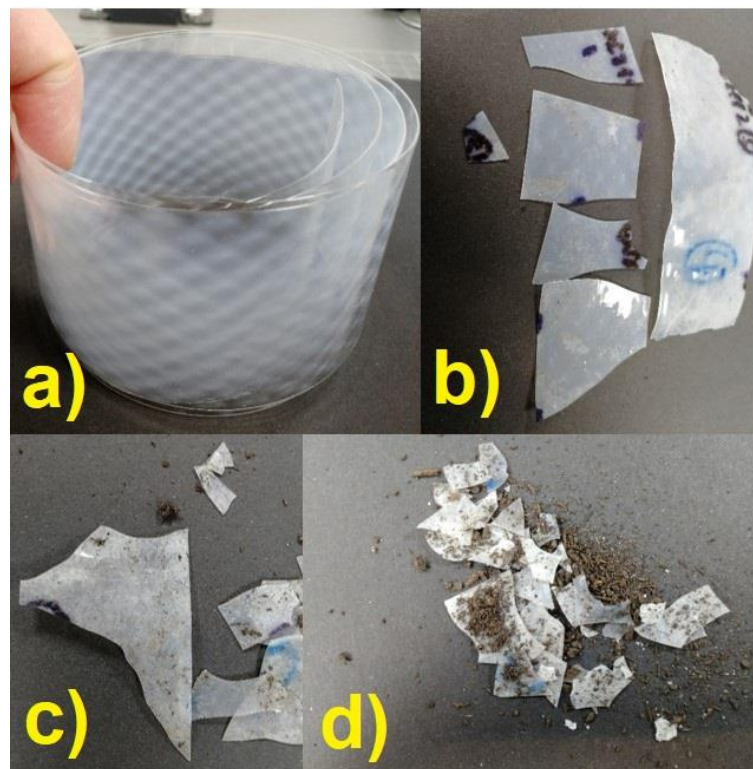
Obr. 36 Biodegradace PLA-MC2178 fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden



Obr. 37 Biodegradace PLA-MC2178 stárnutá fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden



Obr. 38 Biodegradace PLA-MC2192 fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden

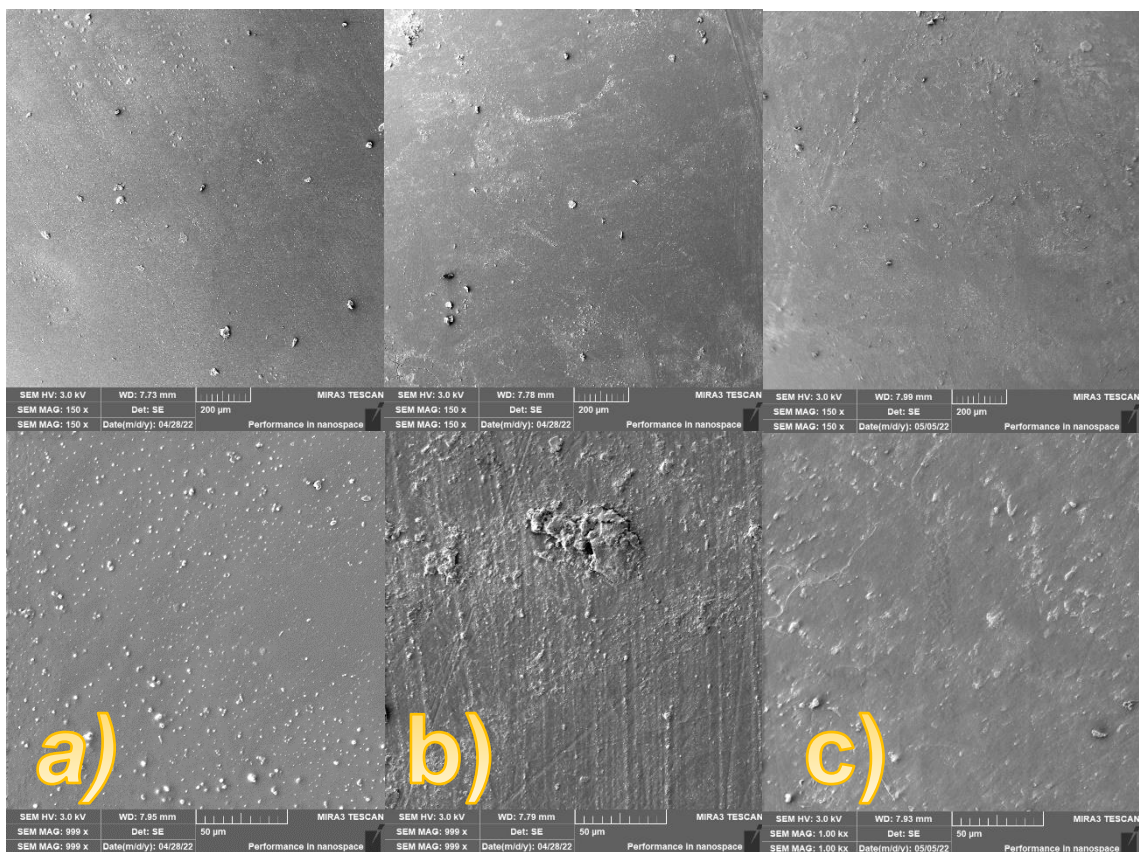


Obr. 39 Biodegradace PLA-MC2192 stárumutá fólie a) 0. týden (reference) b) 1. týden c) 2. týden d) 3. týden e) 4. týden

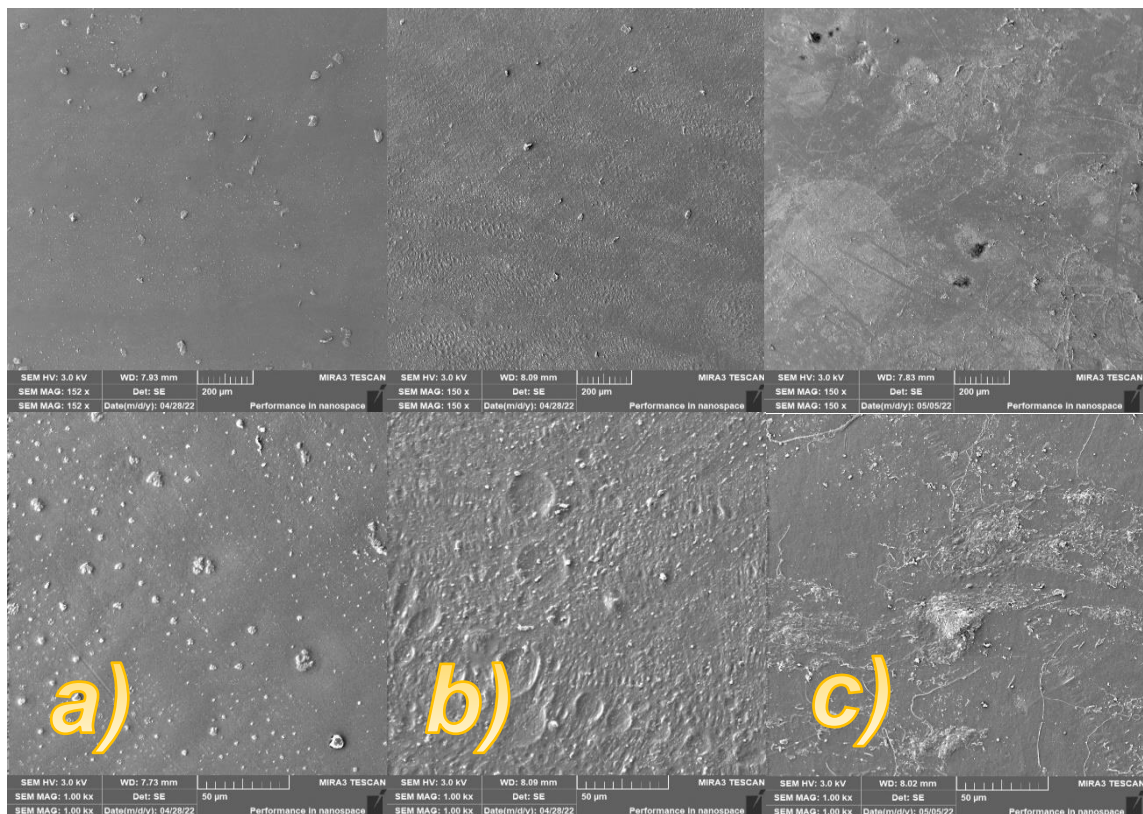
3.5.2. SEM

K pořízení snímků byl použit elektronový mikroskop (FE-SEM) Carl Zeiss ULTRA (Carl Zeiss, Oberkochen, Německo). Ten pracuje s rozlišením 1nm @ 15kV; 1,6nm @ 1kV se zvětšením v intervalu 12-1 000 000x v SE módu, a to s urychlovacím napětím v intervalu 0,02-30 kV [81].

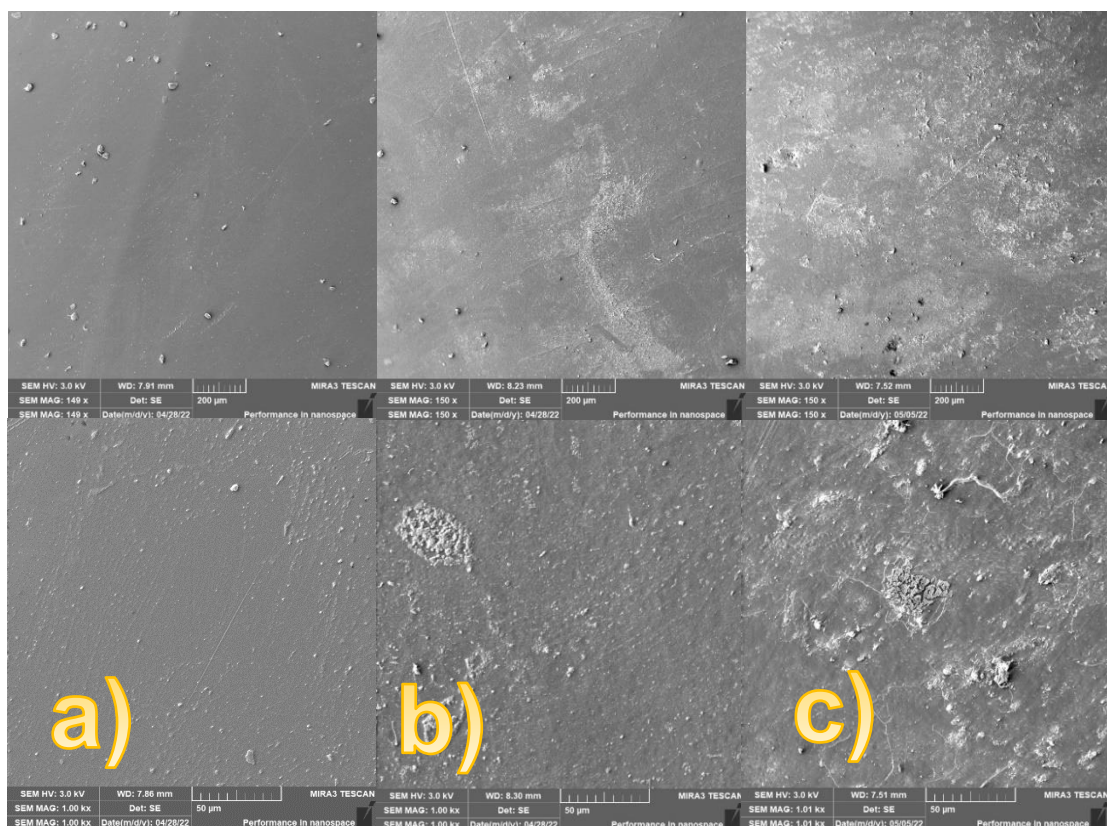
Pro účely SEM byly vzorky očištěny, uhlíkovou oboustrannou lepící páskou přilepeny na měřicí terčíky, a následně pozlaceny pro zvýšení vodivosti. K vytvoření dodatečné vodivé vrstvičky bylo použito zařízení Q150R ES (Quorum Technologies Ltd, Lewes, UK).



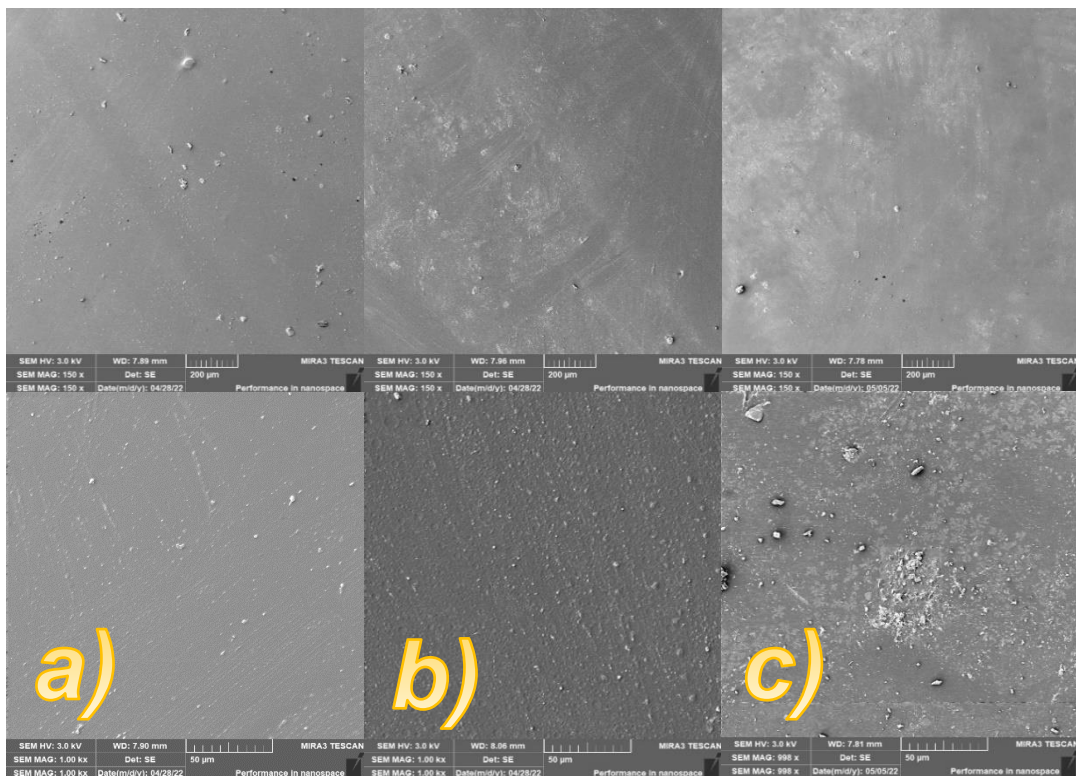
Obr. 40 SEM PLA fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 μ m, dolní 50 μ m)



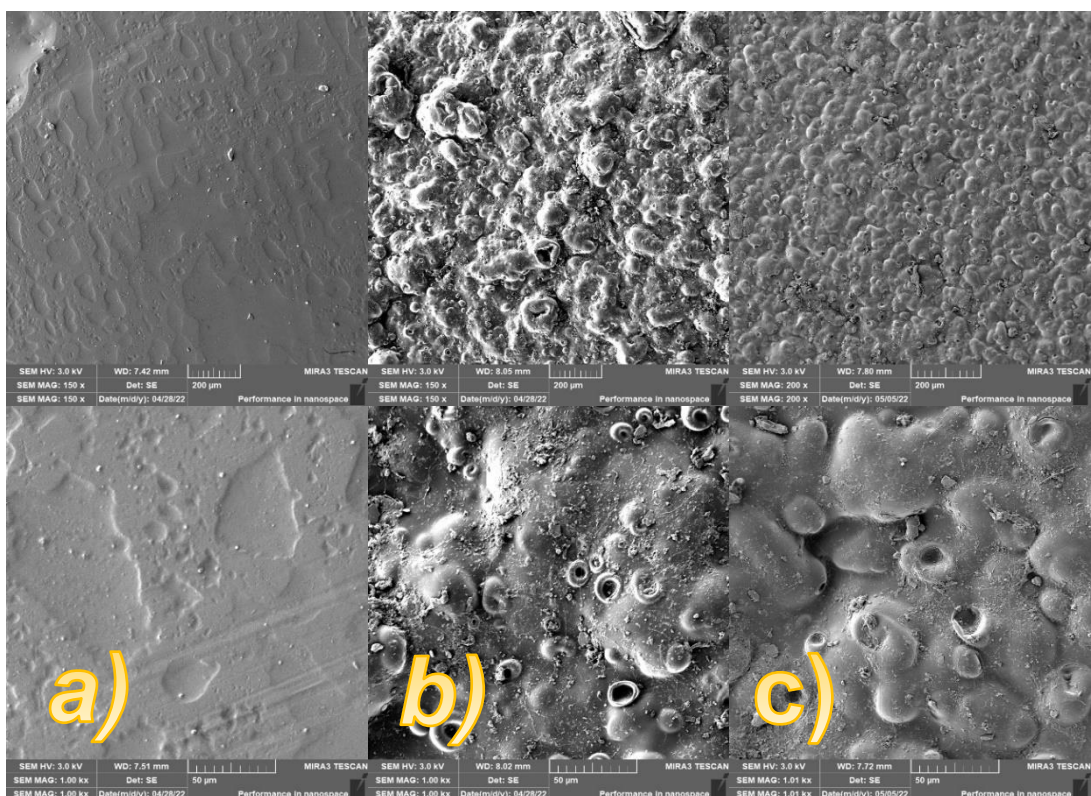
Obr. 41 SEM PLA stárnutá fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 μm, dolní 50 μm)



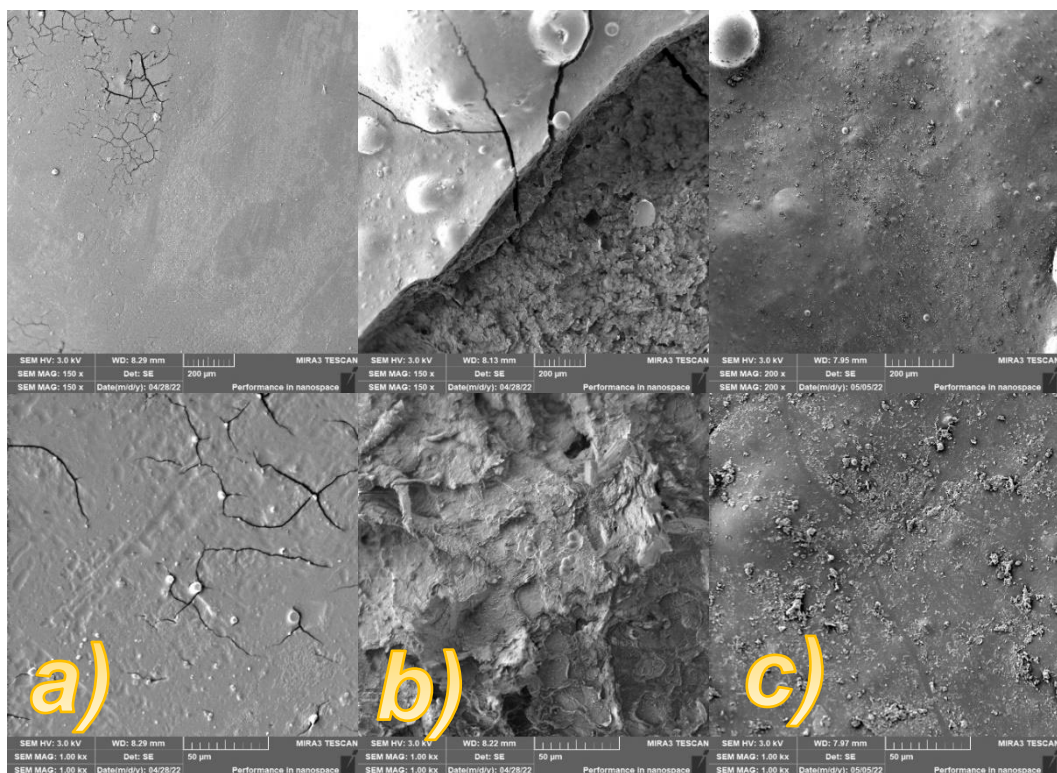
Obr. 42 SEM PLA-ATBC fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 μm, dolní 50 μm)



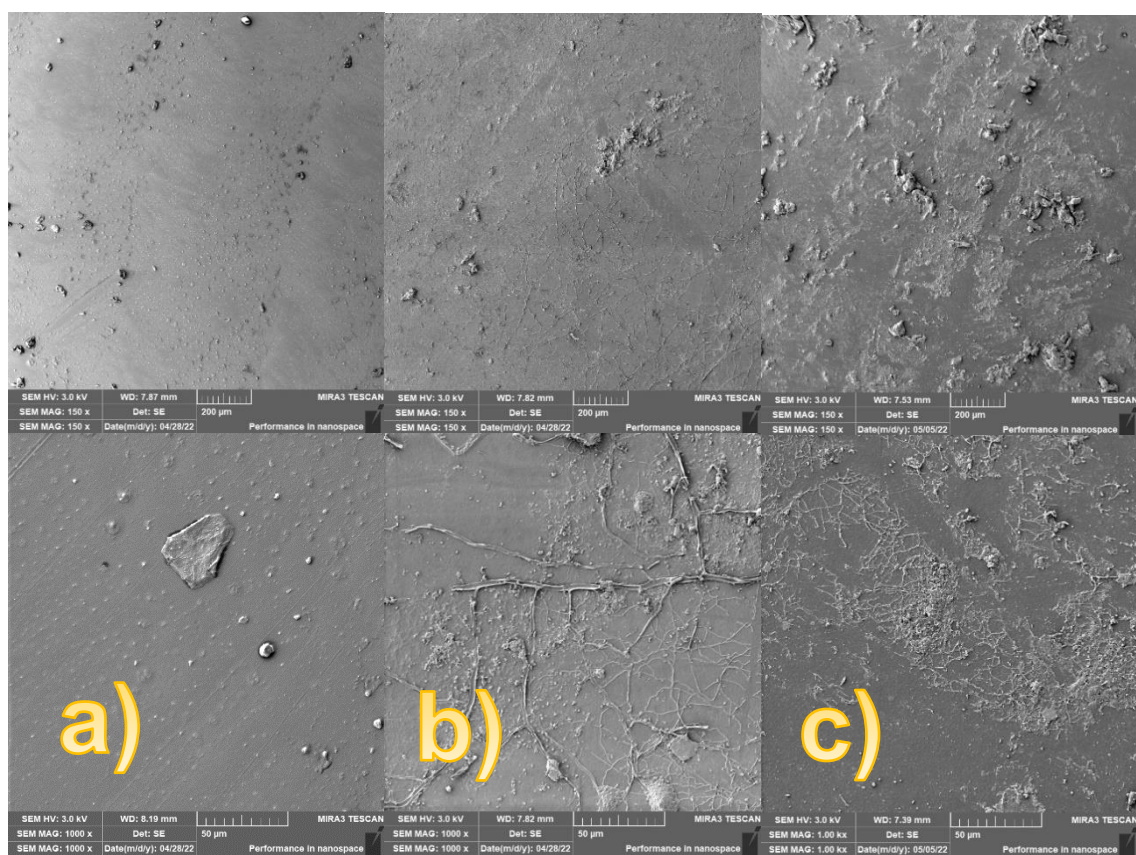
Obr. 43 SEM PLA-ATBC stárnutá fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 μ m, dolní 50 μ m)



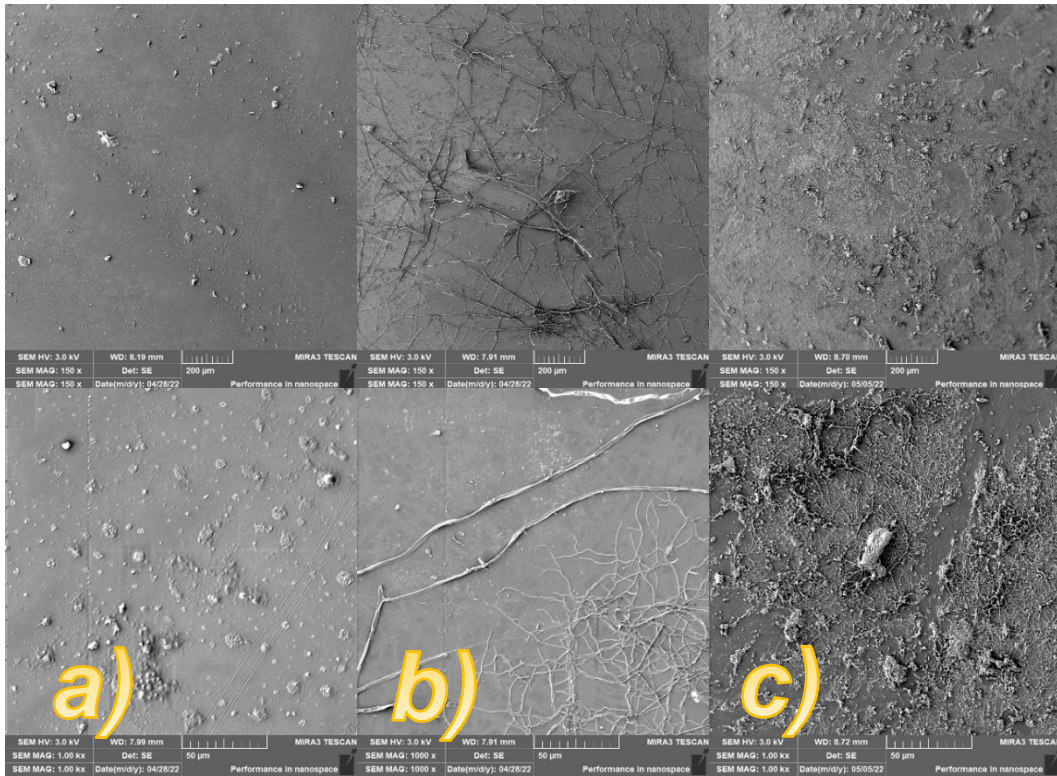
Obr. 44 SEM PLA-PEG 400 fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 μ m, dolní 50 μ m)



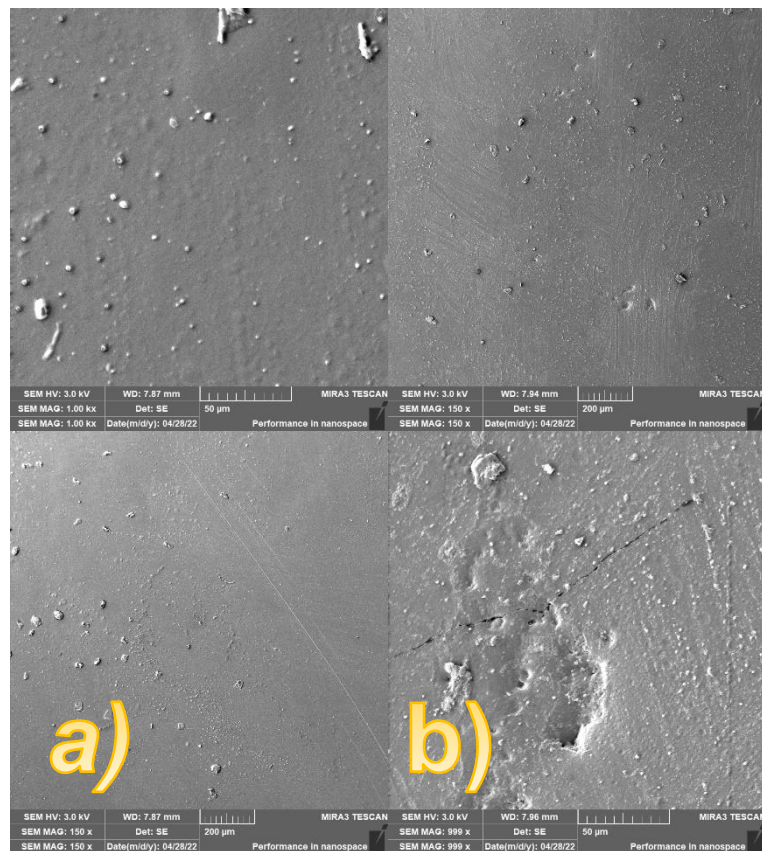
Obr. 45 SEM PLA-PEG 400 stárnutá fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 µm, dolní 50 µm)



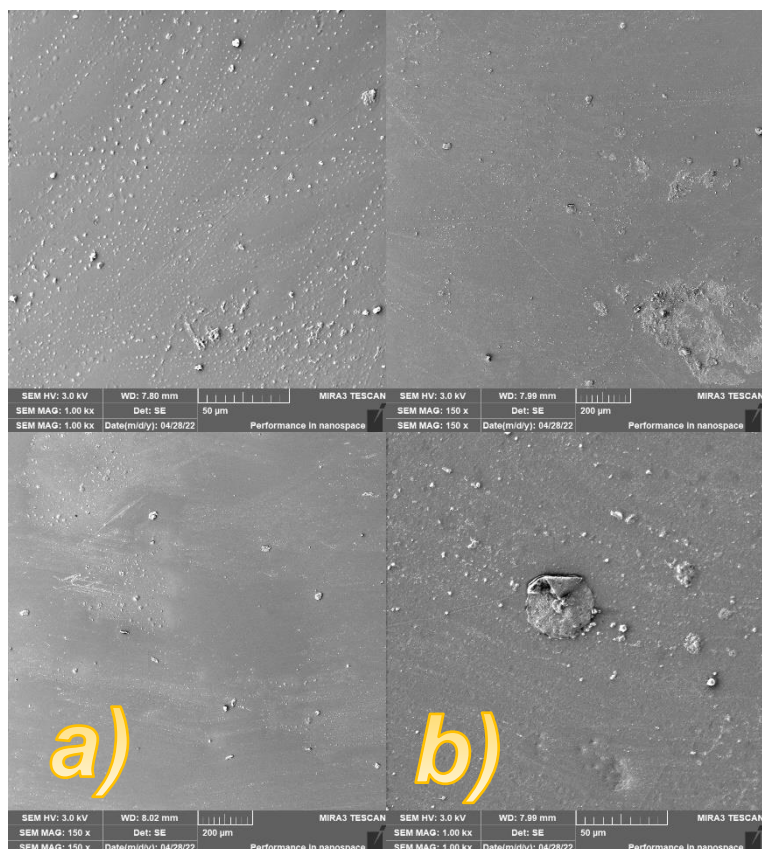
Obr. 46 SEM PLA-MC2178 fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 µm, dolní 50 µm)



Obr. 47 SEM PLA-MC2178 stárnutá fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 µm, dolní 50 µm)



Obr. 48 SEM PLA-MC2192 fólie a) 0. týden b) 2. týden (horní obrázek měřítko vždy 200 µm, dolní 50 µm)



Obr. 49 SEM PLA-MC2192 stárutá fólie a) 0. týden b) 2. týden c) 4. týden (horní obrázek zvětšení vždy 200 μm , dolní 50 μm)

3.5.3. FT-IR

Infračervený spektroskopie je jedna z analytických technik určená k identifikaci a strukturní charakterizaci organických i anorganických sloučenin a stanovení anorganických látek, ze kterých se měřené vzorky skládají. Měří vzorkem pohlcené infračervené záření o různé vlnové délce.

Metoda funguje na principu jednoduchého nebo vícenásobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřicího krystalu. Přičemž krystal musí mít dostatečně velký index lomu [82].

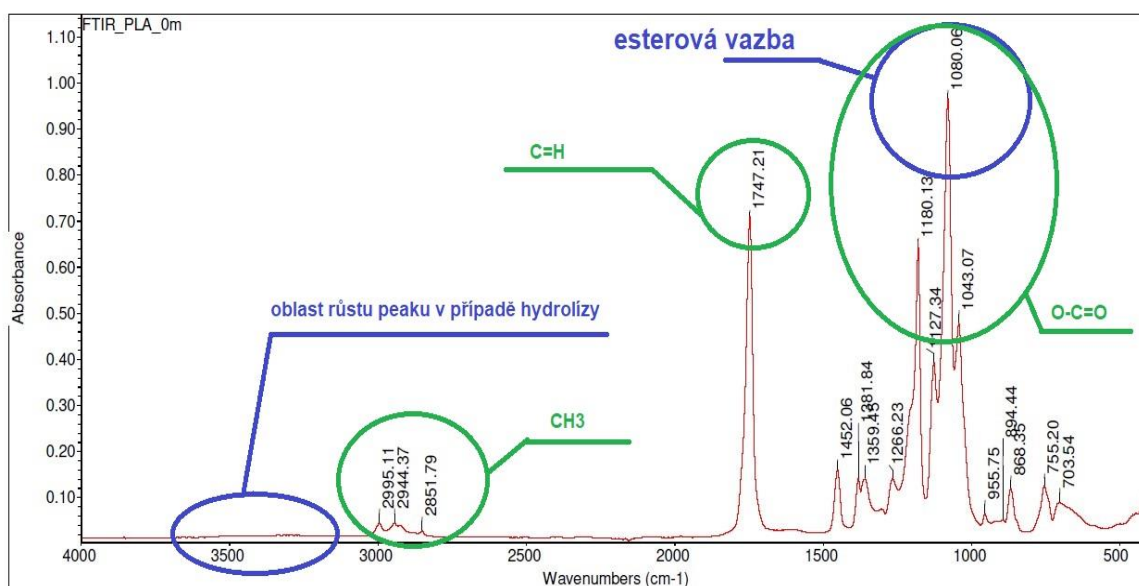
Vzorky byly měřeny na zařízení Nicolet™ iS50 FTIR Spectrometer od výrobce Thermo Fisher SCIENTIFIC se spektrálním rozsahem 15-27000 cm^{-1} . Stroj pracuje dle normy ASTM E1421.

K měření byl jako krystal použit diamant. Pro každé spektrum bylo provedeno 32 skenů. Rozsah měření 400 - 4000 cm^{-1} . Před měřením samotným bylo potřeba nasnímat pozadí neboli „background“, kvůli eliminace narušení skenování vnějšími vlivy.

Hodnocena byla typická spektra absorpce, kterými se PLA vyznačuje. Protažení C=O eseterových skupin, při 1747 cm^{-1} . Dále symetrické protažení CH₃ při 2995

cm^{-1} a 2945 cm^{-1} . Protažení píku 1180 cm^{-1} a 1043 cm^{-1} , které reprezentují $\text{O}-\text{C}=\text{O}$. Obdobné charakteristické pásy identifikovali: pan Lee J. kol [83], Brdlík P. a kol [84] a Weng a kol. [85]. Dále byl sledován vrchol 3400 cm^{-1} , který reprezentuje absorpci vody do vzorku. Může indikovat proces hydrolýzy [86]. Grafické znázornění spektra PLA je na **obr. 49**.

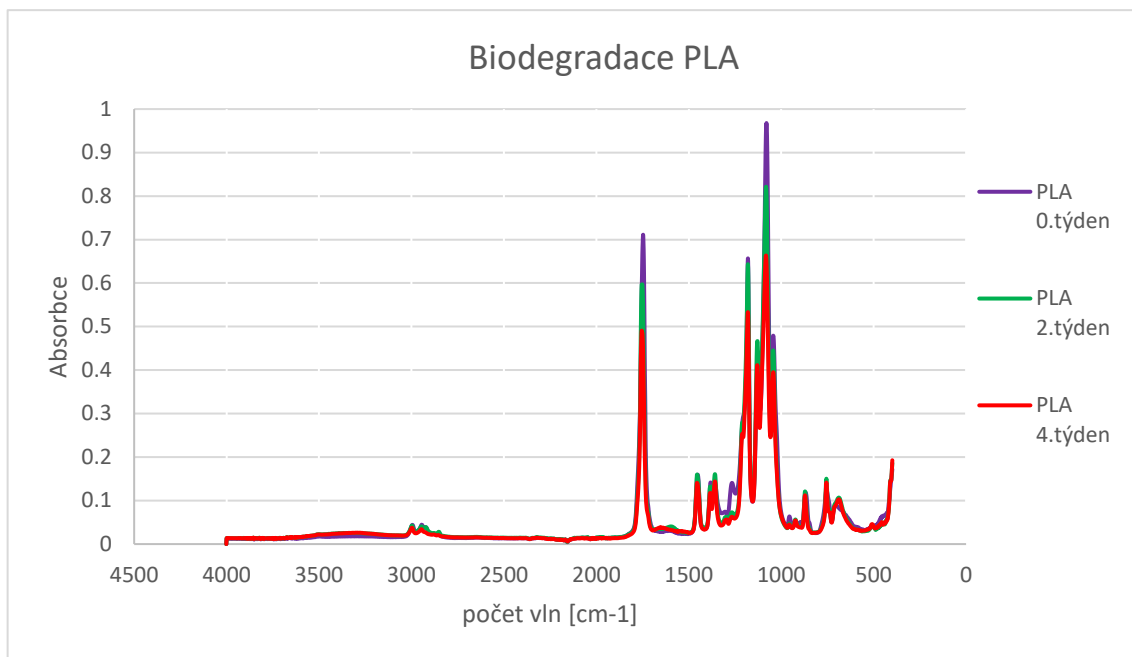
Velikosti naměřených specifických píků byly vypsány do **tab. 14**. Naměřená data byla poté srovnána dle průběhu degradace ve 2. a 4. týdnu na **obr.51-60**.



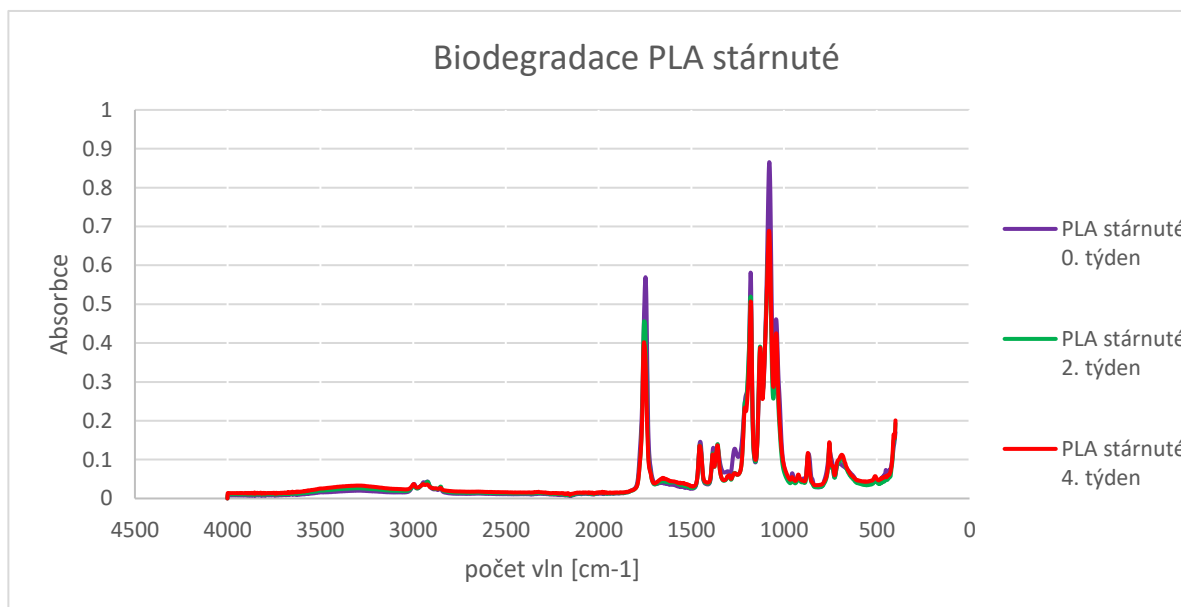
Obr. 50 ukázka FT-IR PLA

Tabulka 14 FT-IR analýza vzorků

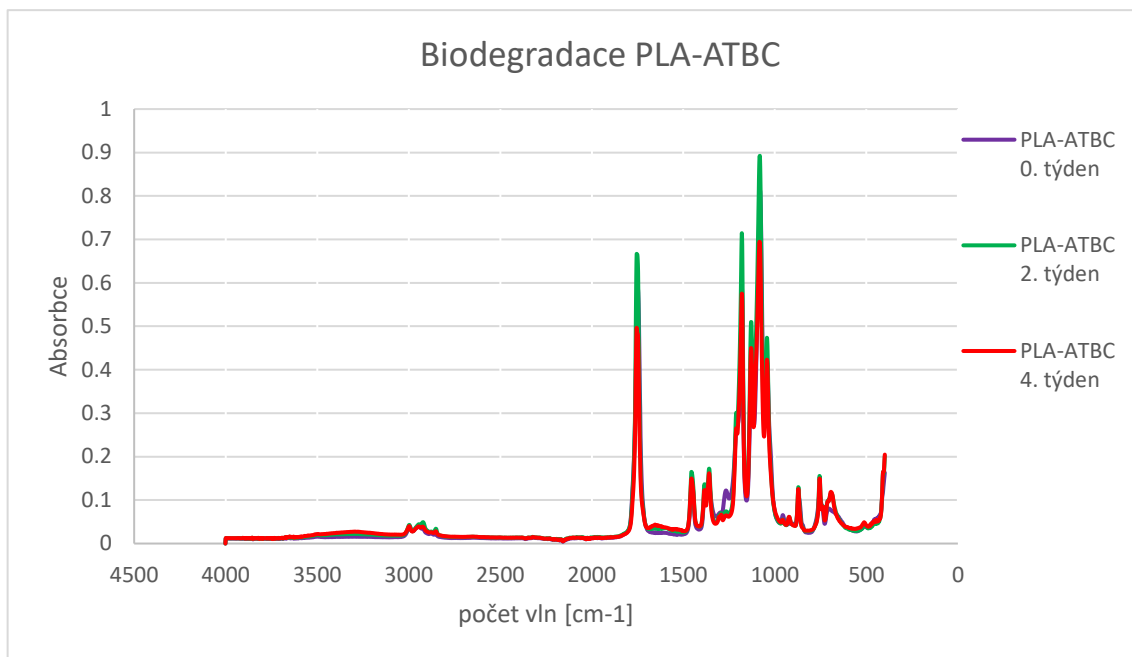
Vzorek	Doba degradace	3400 cm ⁻¹	1747 cm ⁻¹	1452 cm ⁻¹	1382 cm ⁻¹	1359 cm ⁻¹	1127 cm ⁻¹	1080 cm ⁻¹
PLA	Reference	-	0.71	0.16	0.14	0.14	0.39	0.97
	2. týden	0.026	0.60	0.16	0.13	0.16	0.47	0.82
	4. týden	0.03	0.49	0.14	0.12	0.14	0.41	0.66
PLA stárnuté	Reference	0.020	0.57	0.15	0.13	0.13	0.36	0.87
	2. týden	0.03	0.46	0.14	0.12	0.14	0.39	0.68
	4. týden	0.03	0.40	0.14	0.11	0.14	0.39	0.69
PLA-ATBC	Reference	-	0.59	0.14	0.13	0.13	0.37	0.81
	2. týden	0.022	0.67	0.17	0.14	0.17	0.51	0.90
	4. týden	0.03	0.50	0.15	0.12	0.16	0.45	0.70
PLA-ATBC stárnuté	Reference	-	0.58	0.14	0.13	0.13	0.37	0.88
	2. týden	0.21	0.60	0.15	0.13	0.17	0.48	0.82
	4. týden	0.21	0.56	0.15	0.12	0.17	0.50	0.77
PLA-PEG 400	Reference	0.04	0.51	0.15	0.13	0.15	0.41	0.91
	2. týden	0.05	0.34	0.12	0.11	0.13	0.32	0.53
	4. týden	0.05	0.32	0.12	0.11	0.12	0.31	0.51
PLA-PEG 400 Stárnuté	Reference	0.03	0.59	0.15	0.14	0.15	0.39	0.91
	2. týden	0.02	0.28	0.09	0.08	0.10	0.23	0.40
	4. týden	0.02	0.24	0.08	0.08	0.09	0.24	0.34
PLA-MC2178	Reference	0.026	0.55	0.15	0.14	0.14	0.38	0.84
	2. týden	0.06	0.34	0.14	0.12	0.14	0.35	0.56
	4. týden	0.08	0.26	0.13	0.12	0.14	0.33	0.51
PLA-MC2178 stárnuté	Reference	0.02	0.54	0.14	0.12	0.14	0.41	0.86
	2. týden	0.05	0.38	0.13	0.11	0.14	0.39	0.68
	4. týden	0.06	0.13	0.09	0.09	0.10	0.23	0.35
PLA-MC2192	Reference	-	0.66	0.16	0.14	0.14	0.40	0.93
	2. týden	0.09	0.29	0.13	0.12	0.14	0.35	0.54
	4. týden	-	-	-	-	-	-	-
PLA-MC2192 stárnuté	Reference	0.03	0.47	0.14	0.12	0.15	0.43	0.77
	2. týden	0.06	0.23	0.11	0.10	0.12	0.31	0.49
	4. týden	-	-	-	-	-	-	-



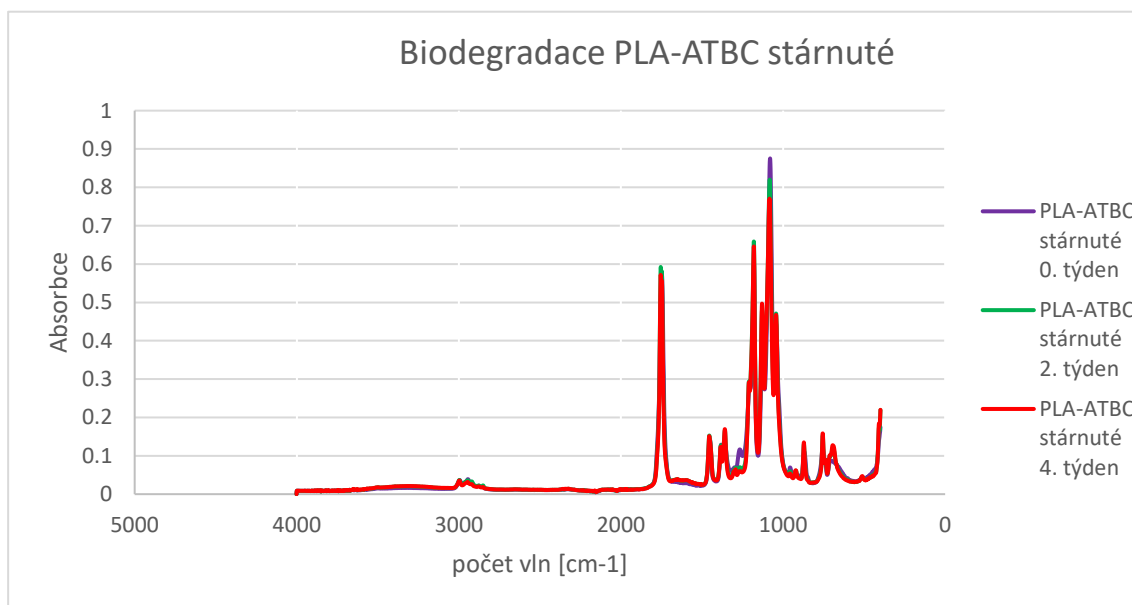
Obr. 51 FT-IR PLA



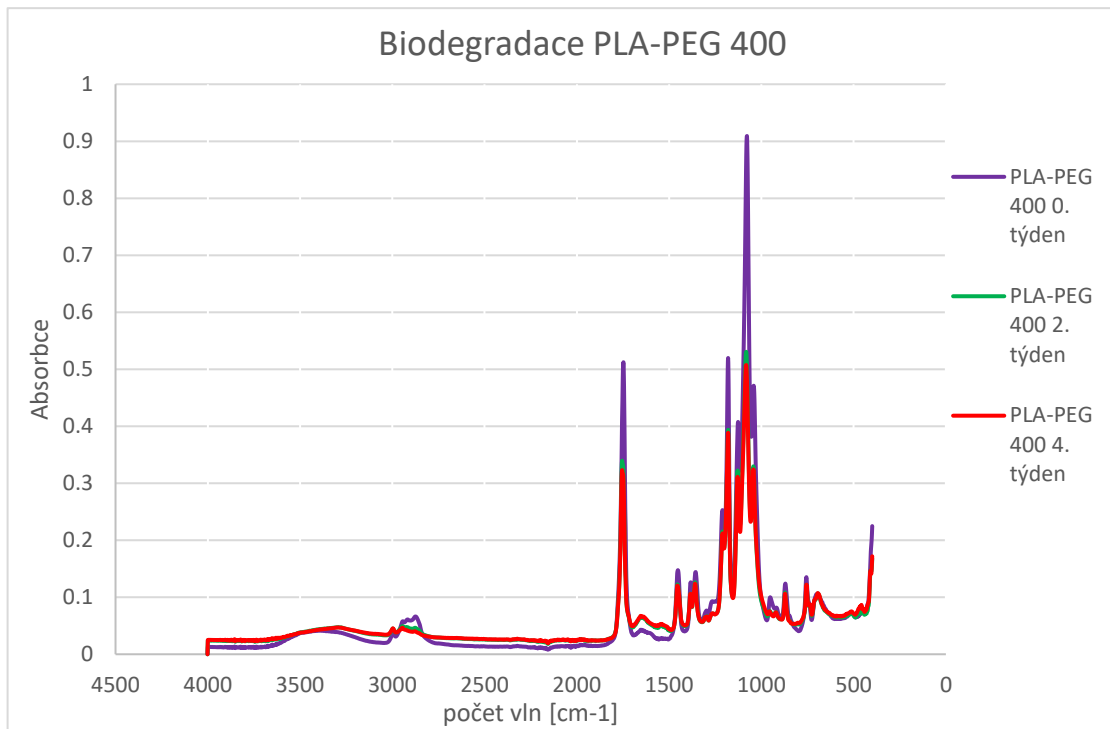
Obr. 52 FT-IR PLA stárnutá



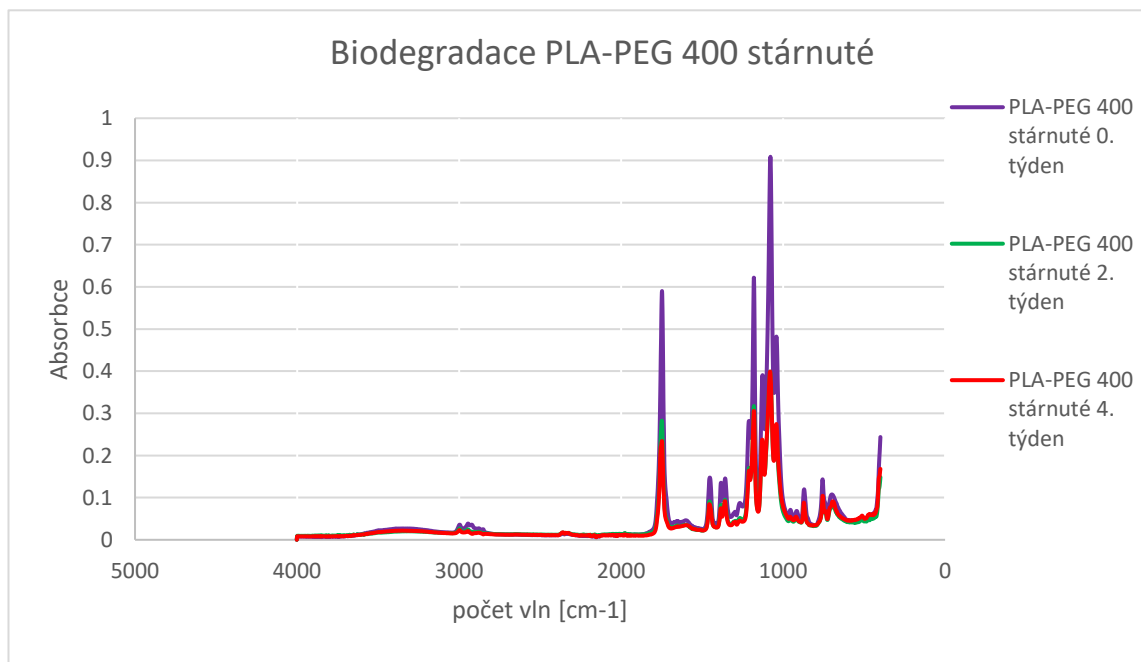
Obr. 53 FT-IR PLA-ATBC



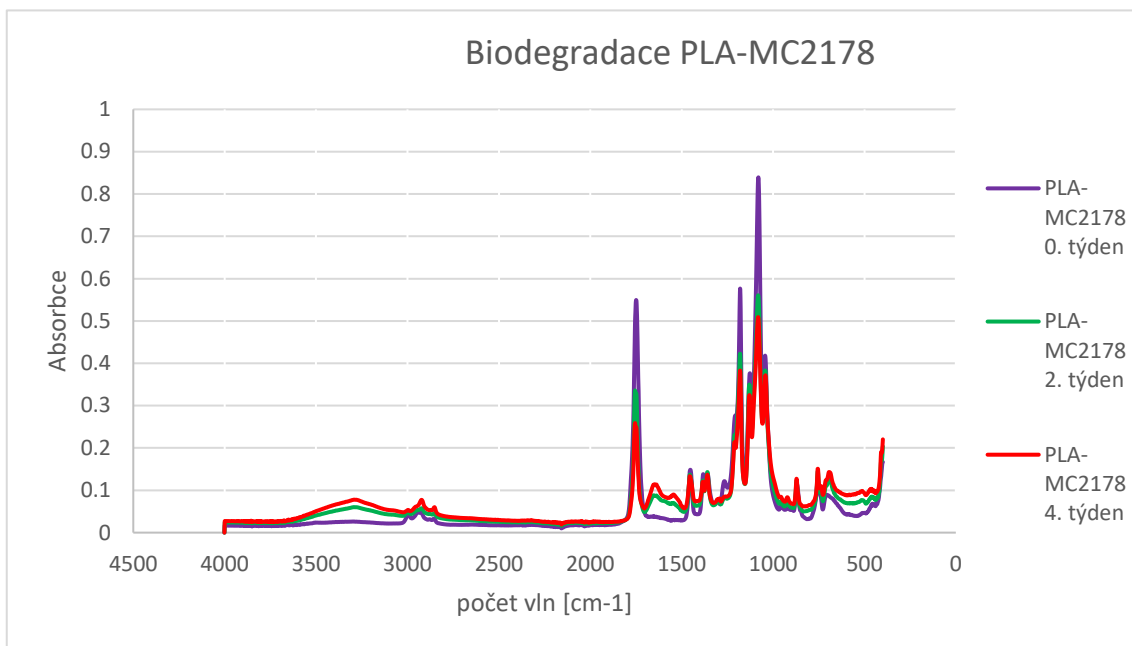
Obr. 54 FT-IR PLA-ATBC stárnutá



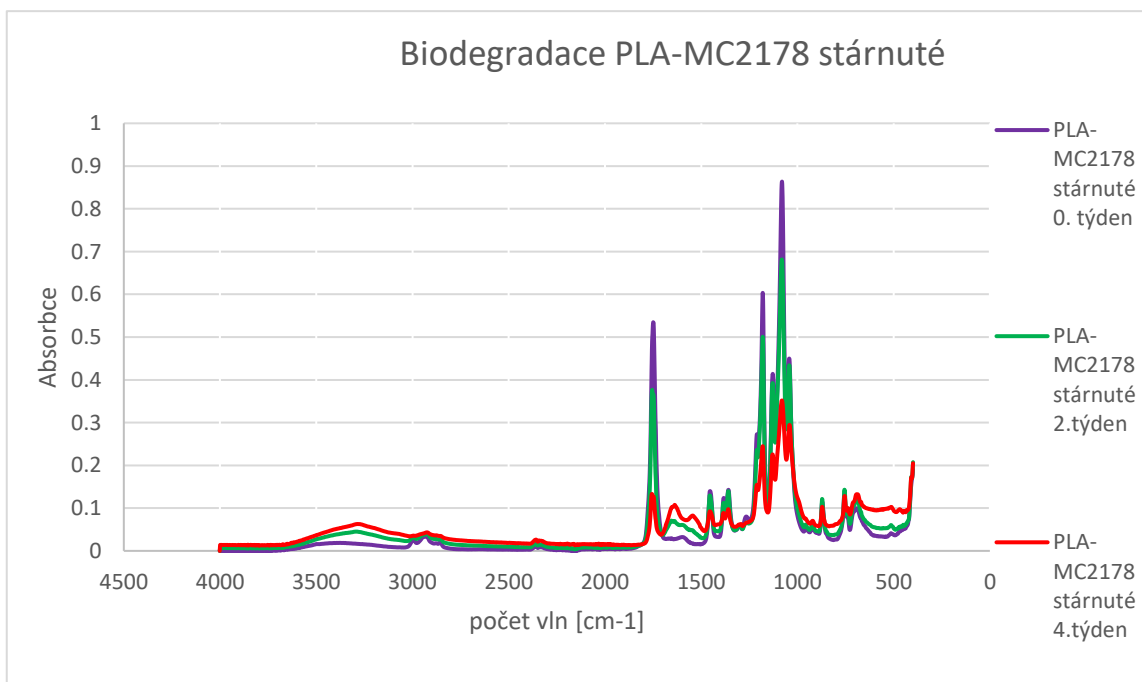
Obr. 55 FT-IR PLA-PEG 400



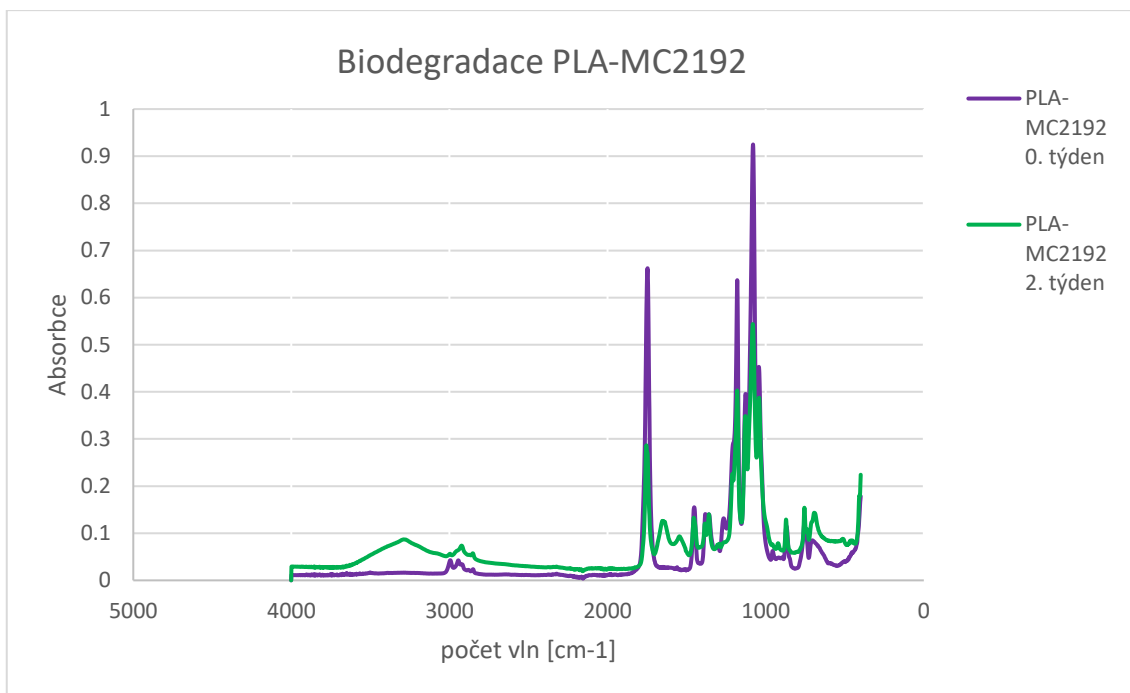
Obr. 56 FT-IR PLA-PEG 400 stárnuté



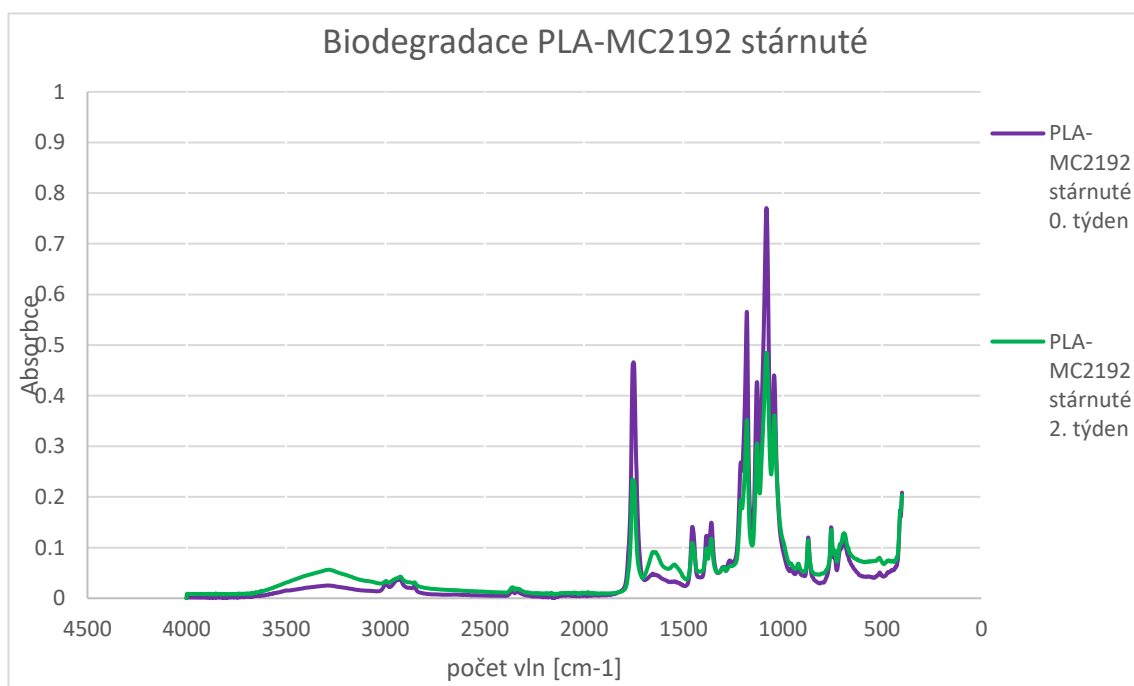
Obr. 57 FT-IR PLA-MC2178



Obr. 58 FT-IR PLA-MC2178 stárnuté



Obr. 59 FT-IR PLA-MC2192



Obr. 60 FT-IR PLA-MC2192 stárnuté

2.5.4. DSC

Pro DSC měření byl použit Kalorimetr DSC 1/700 značky Mettler Toledo, (Greifensee, Switzerland). Vzorky byly připraveny dle návodu k použití [82] a jejich hmotnost byla větší než 5mg. Kousky nastříhaných vzorků byly vloženy do hliníkových mističek. Pokličky patřící k mističkám byly propíchnuty špendlíkem (pro odvod plynů vzniklých při měření), a následně byly nalisovány na mističky se vzorky.

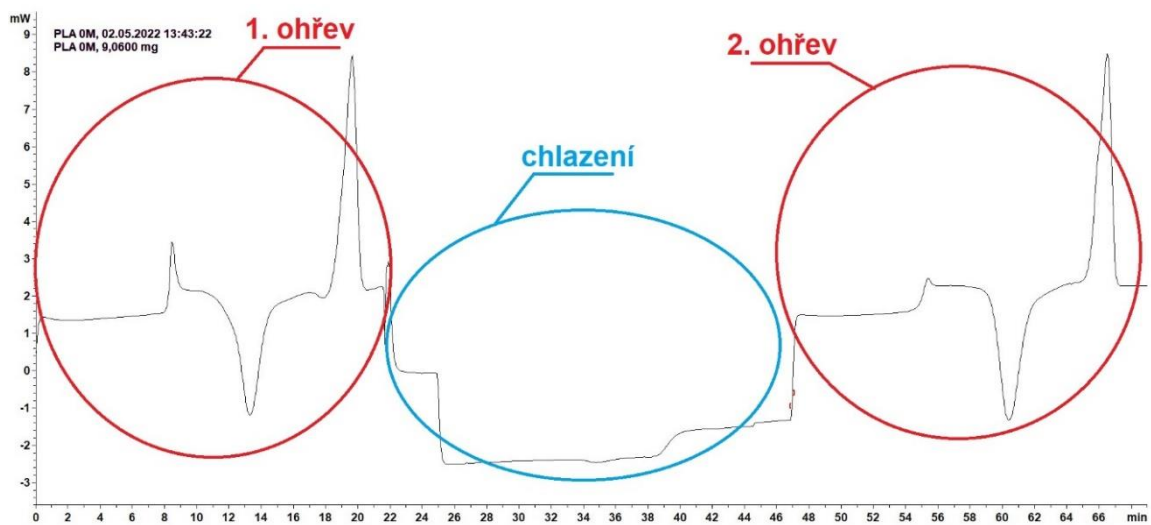
Teplotní program DSC analýzy byl následující: Ohřev probíhal v atmosféře dusíku (N₂). Rychlost ohřevu i chlazení byla vždy 10 °C/min. První ohřev (pro smazání teplotní historie vzorků) probíhal od T=-20 °C do 200 stupňů. Následovala výdrž na této vysoké teplotě po dobu t=180 s a chlazení opět na T=-20 °C. Druhý ohřev probíhal opět na teplotu T=200 °C. Z křivek DSC analýzy byla stanovena teplota zeskelnění a míra krystalinity.

T_g	[°C]	Teplota zeskelnění
ΔH_m	[J/g]	Změna měrné entalpie tání
ΔH_{cc}	[J/g]	Změna měrné entalpie sekundární krystalizace
ΔH_{pc}	[J/g]	Změna měrné entalpie rekrystalizace
T_{cc}	[°C]	Teplota sekundární krystalizace
T_{pm}	[°C]	Teplota rekrystalizace
ΔH^o_m	[J/g]	Změna měrné entalpie tání 100% krystalického vzorku
x		hmotnostní podíl aditiv v materiálu

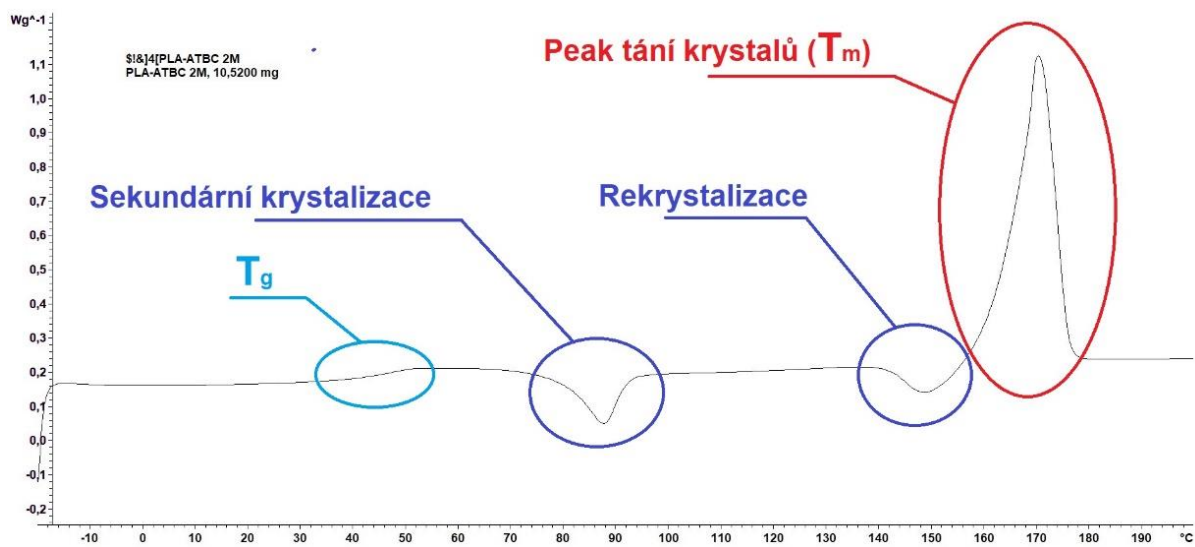
$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{cc} - H_m^*}{\Delta H_m^o * (1-x)} * 100 [\%]$$

(5)

Hodnota změny měrné entalpie tání 100% krystalického PLA je **ΔH^o_m= 106 J/g** [87]. Měrné entalpie, teploty a krystalinita byly stanoveny z prvního ohřevu. V průběhu druhého experimentu by mohlo dojít k migraci změkčovadla a dalším strukturním změnám, které znemožňují přesné určení krystalinity dle vzorce (5). Dalším důležitým parametrem byla také celková změna entalpie viz **tab. 14**. A to hlavně v případě, kdy nelze spolehlivě určit krystalinitu (viz níže). Teplota zeskelnění byla stanovena z druhého ohřevu.



Obr. 61 DSC PLA v 0. týdnu



Obr. 62 Ukázka DSC křivky (PLA-ATBC 2. týden měření)

Tabulka 15 Srovnání výsledků termická analýzy DSC (obsah změkčovadel vždy 15%) v průběhu 1 měsíce biodegradace

Vzorek	Týden měření	T _g [°C]	T _{cc} [°C]	T _{pc} [°C]	ΔH _{cc} [J/g]	ΔH _{pc} [J/g]	T _m [°C]	ΔH _m [J/g]	ΔH _{celk} [J/g]	X _c [%]
PLA	0.	60.2	113.05	159.58	33.59	0.59	176.09	41.17	6.99	6.59
	2.	59.8	-	161.88	-	1.43	175.42	51.29	49.86	-
	4.	54.31	-	-	-	-	164.01	59.87	59.87	-
PLA stárnuté	0.	59.83	113.04	155.91	38.19	0.14	174.75	42.72	4.39	5.52
	2.	59.36	-	160.79	-	1.98	172	42.22	40.24	-
	4.	54.57	-	-	-	-	165.5	59.66	59.66	-
PLA-ATBC	0.	42.4	86.35	146.63	22.88	6.04	171.3	38.66	9.74	12.25
	2.	46.19	-	153.42	-	3.21	172.22	46.58	43.37	-
	4.	-	-	-	-	-	170.39	49.35	49.35	-
PLA-ATBC stárnuté	0.	39.77	-	147.44	-	1.42	170.78	37.52	36.10	-
	2.	44.85	-	160.79	-	2.28	172	41.71	39.43	-
	4.	-	-	-	-	-	169.55	50.96	50.96	-
PLA-PEG 400	0.	37.57	84.07	149.26	13.36	1.65	167.99	41.27	26.26	33.03
	2.	48.83	-	-	-	-	173.03	47.71	47.71	-
	4.	45.49	-	-	-	-	172	48.03	48.03	-
PLA-PEG 400 stárnuté	0.	-	84.9	145.93	18.97	0.08623	166.03	44.6	25.54	-
	2.	-	93.97	-	6.92	-	168.79	50.87	43.95	-
	4.	-	-	-	-	-	166.66	53.05	53.05	-
PLA-MC2178	0.	-	69.89	153.76	19.94	3.41	175.06	44.28	20.93	26.33
	2.	-	-	159.9	-	1.77	176.3	46.19	44.42	-
	4.	-	-	-	-	-	168.83	55.54	55.54	-
PLA-MC2178 stárnuté	0.	42.83	75.63	153.56	12.16	1.48	172.47	42.18	28.54	-
	2.	51.12	-	-	-	-	172.04	46.82	46.82	-
	4.	-	-	-	-	-	169.6	55.87	55.87	-
PLA-MC2192	0.	57.86	88.41	152.14	27.38	6.42	175.5	41.55	7.75	9.75
	2.	-	-	-	-	-	168.44	54.11	54.11	-
	4.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PLA-MC2192 stárnuté	0.	56.85	-	-	-	-	168.44	54.18	54.18	-
	2.	60.2	113.05	159.58	33.59	0.59	176.09	41.17	6.99	-
	4.	59.8	-	161.88	-	1.43	175.42	51.29	49.86	-

2.5.5. TGA

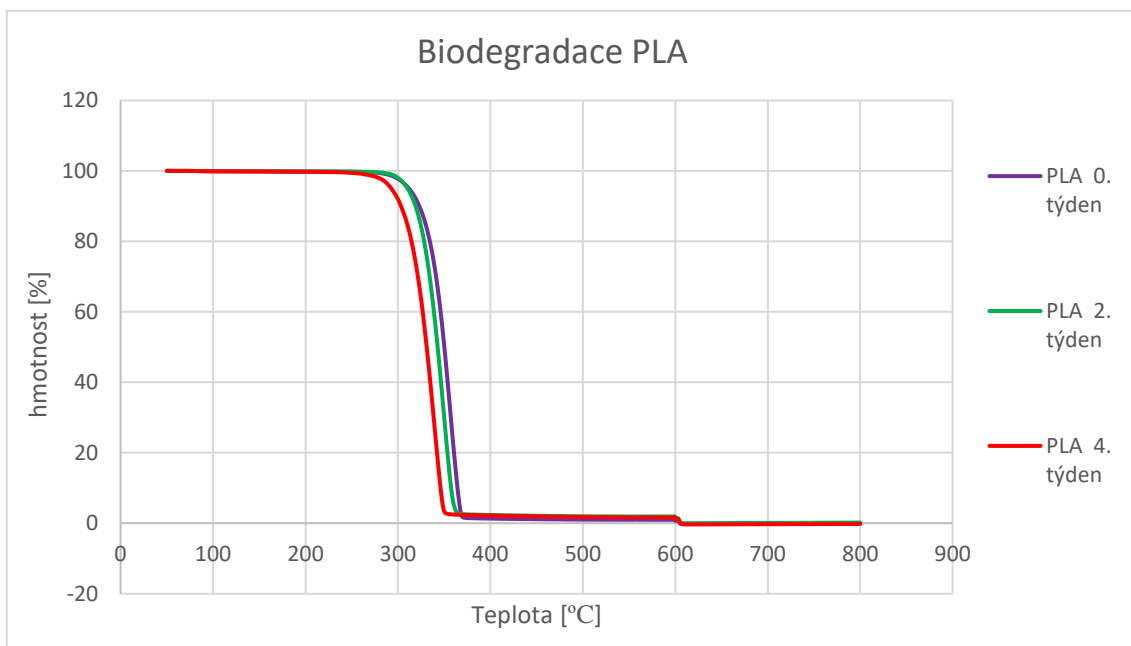
Pro TGA měření byl použit přístroj TGA (TGA2) od firmy Mettler Toledo (Greifensee Switzerland, nepřesnost vážení= 0.005%). Teplotní program analýzy je ohřev v N₂ atmosféře od 50 do 600°C, a následně ohřev do 800 °C v atmosféře O₂. Rychlost ohřevu byla=10°C/min. Vyhodnocení proběhlo v programu STARe evaluation.

T_{5%} Iniciační teplota termického rozkladu

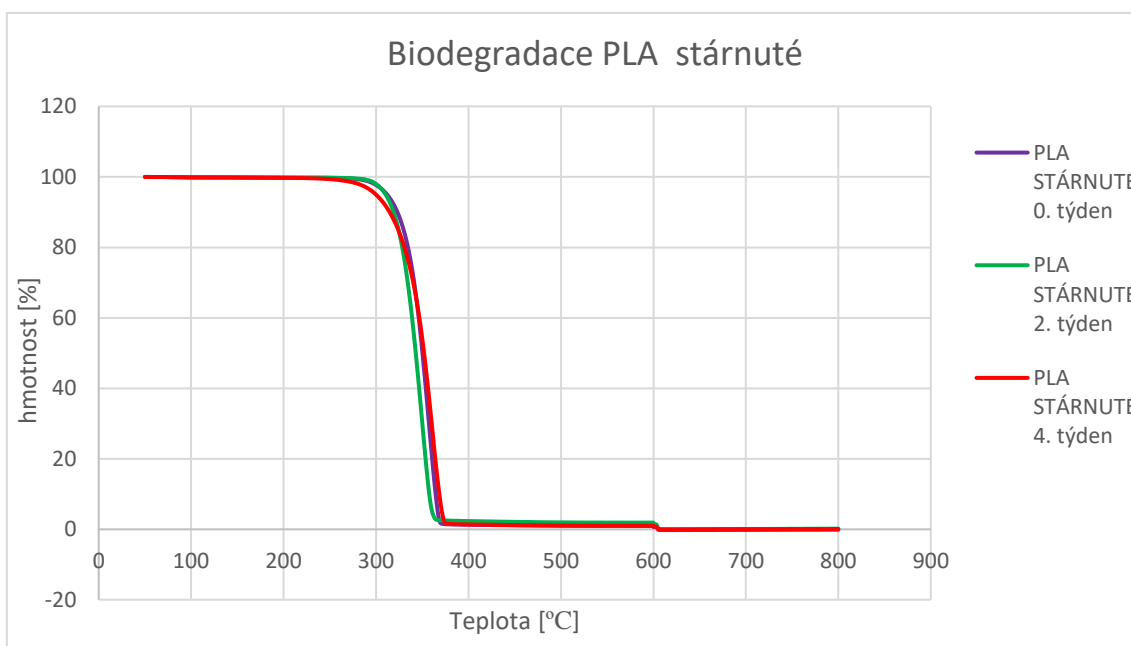
T_{50%} Teplota termického rozkladu (midpoint)

Tabulka 16 Srovnání výsledků termické analýzy TGA (obsah změkčovadel vždy 15%) v průběhu 1 měsíce biodegradace

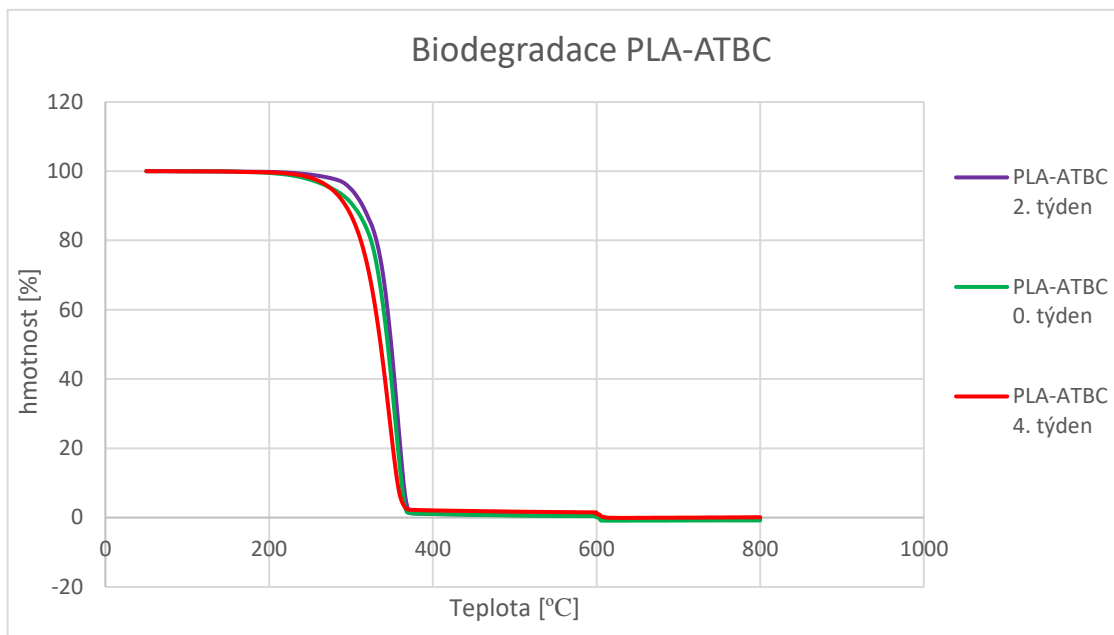
Vzorek	Doba experiment [týden]					
	0. týden		2. týden		4. týden	
	T _{5%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _{5%} [°C]	T _{50%} [°C]	T _{5%} [°C]	T _{50%} [°C]
PLA	313.37	349.94	310.94	342.51	293.92	330.68
PLA (stárnuté)	315.8	352.49	306.89	335.00	288.80	351.68
PLA-ATBC	310.53	349.04	283.79	344.82	276.90	335.67
PLA-ATBC (stárnuté)	301.62	356.68	297.16	341.22	273.26	329.33
PLA-PEG400	259.39	321.73	250.39	301.62	244.08	282.96
PLA-PEG400 (stárnuté)	296.76	348.52	280.96	332.33	250.57	300.67
PLA-MC2178	297.98	355.87	295.14	340.40	283.79	340.12
PLA-MC2178 (stárnuté)	308.51	353.04	293.11	338.37	272.94	331.31
PLA-MC2192	309.64	357.02	299.13	350.07	-	-
PLA-MC2192 (stárnuté)	311.79	356.13	297.28	350.08	-	-



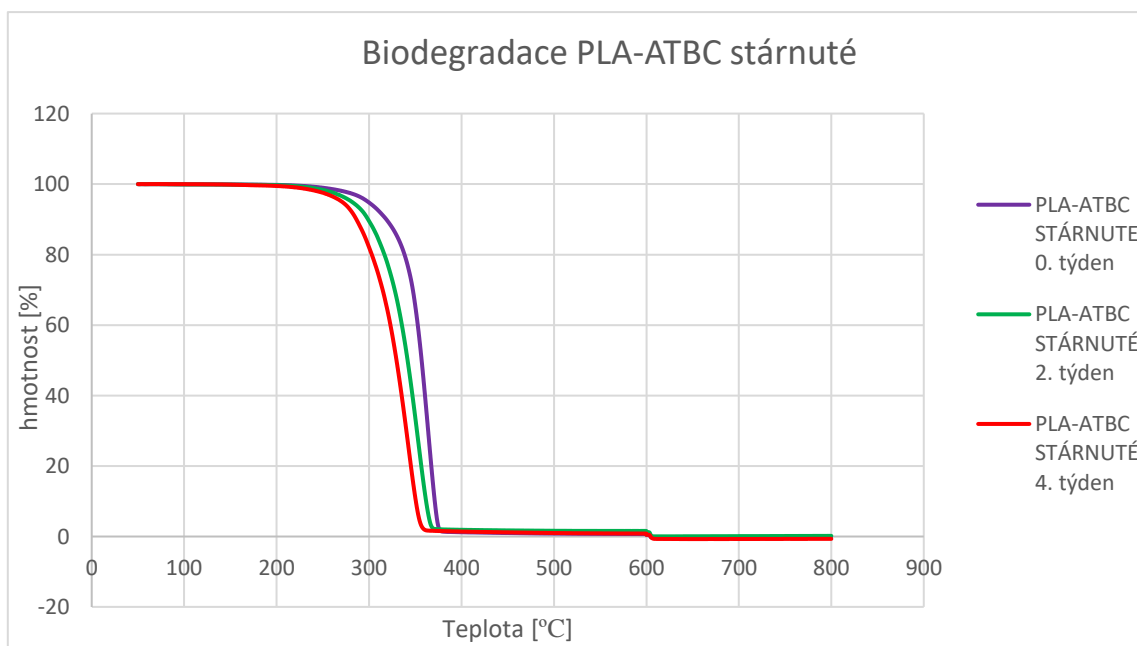
Obr. 63 TGA srovnání PLA



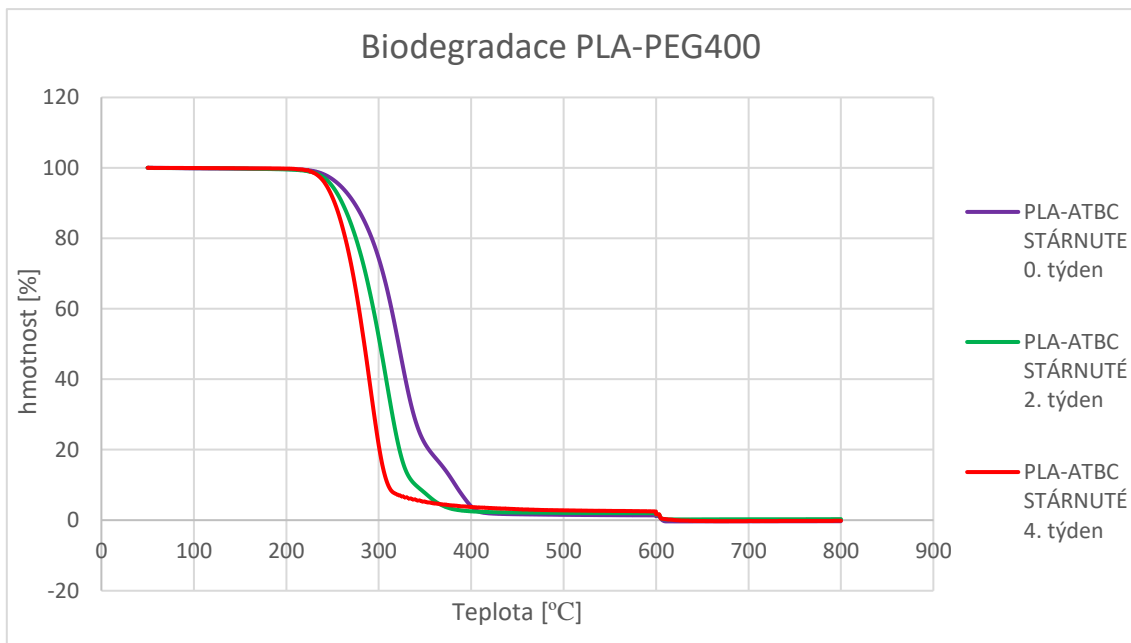
Obr. 64 TGA srovnání PLA stárnuté



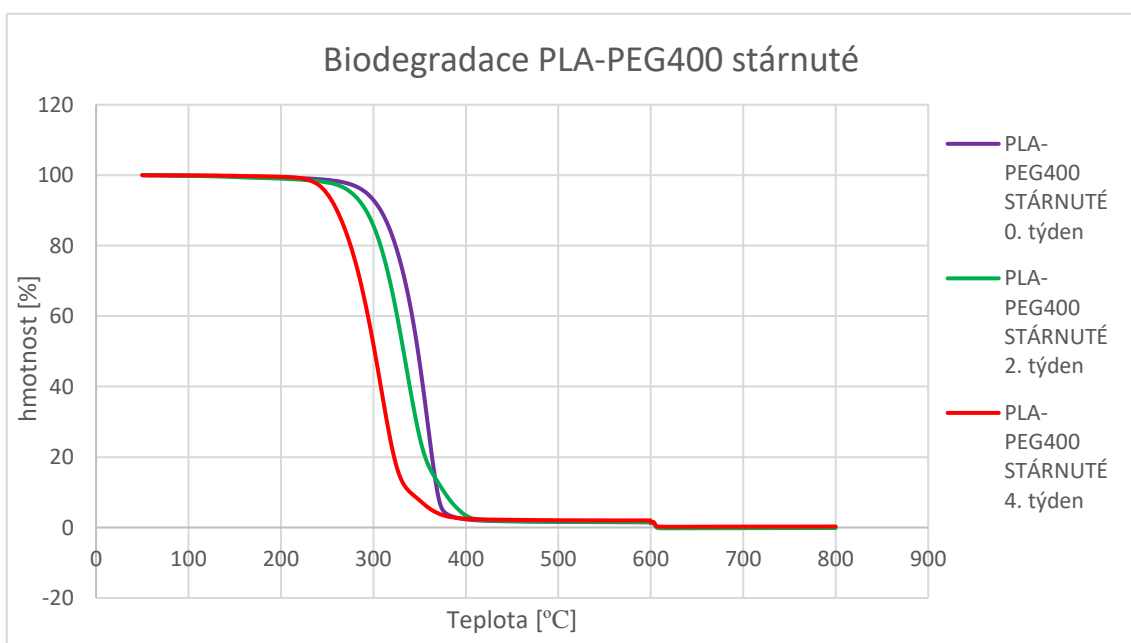
Obr. 65 TGA srovnání PLA-ATBC



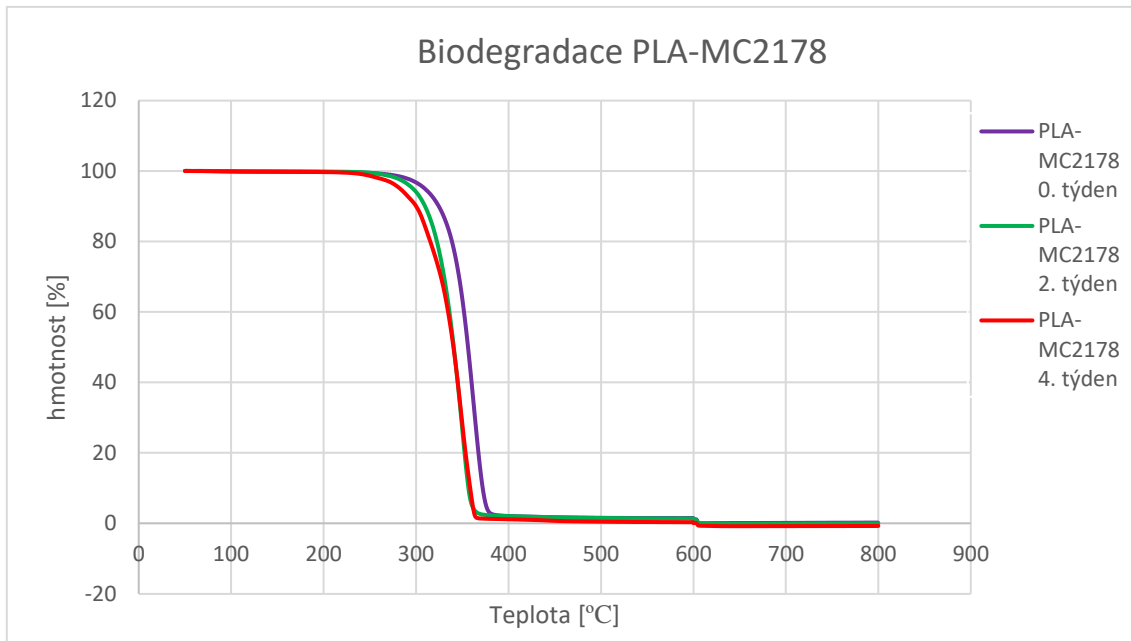
Obr. 66 TGA srovnání PLA-ATBC stárnuté



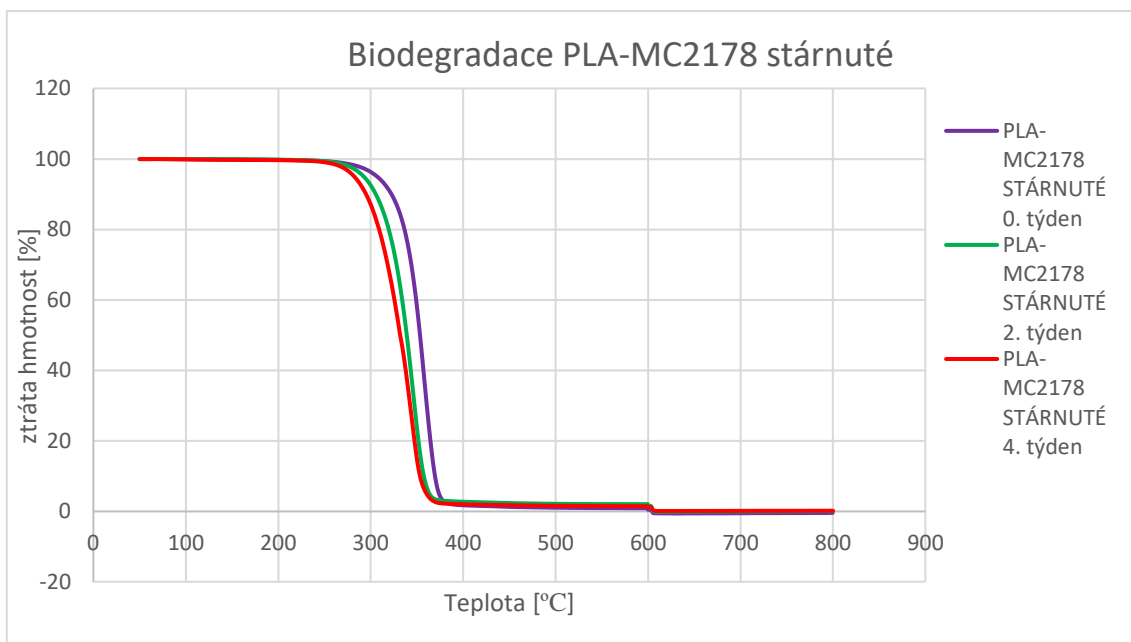
Obr. 67 TGA srovnání PEG400



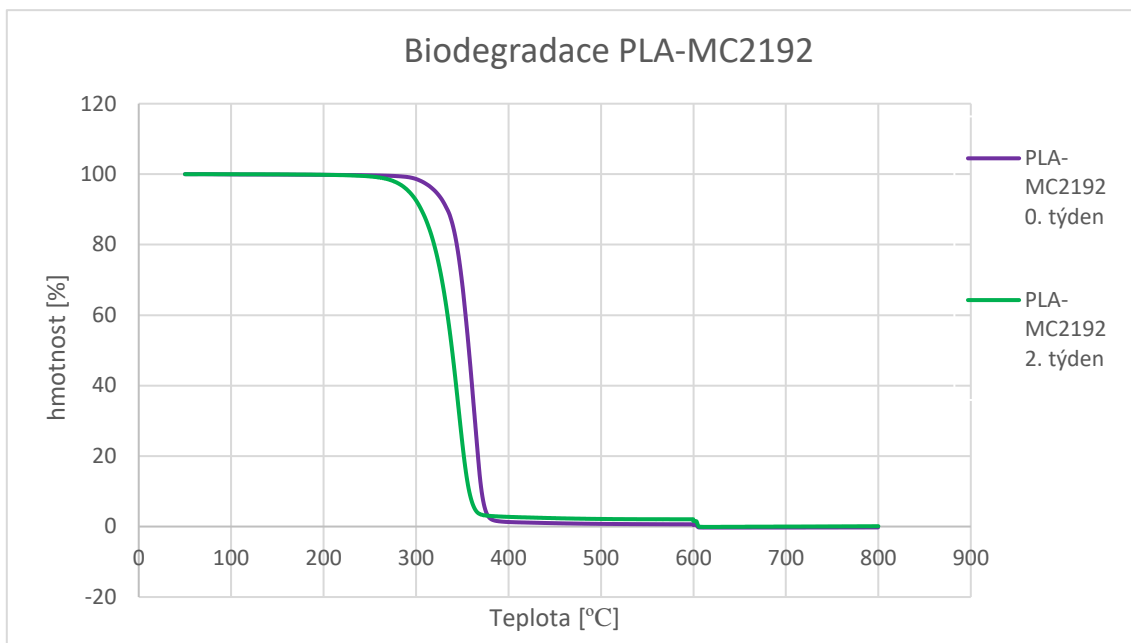
Obr. 68 TGA srovnání PLA-PEG 400 stárnuté



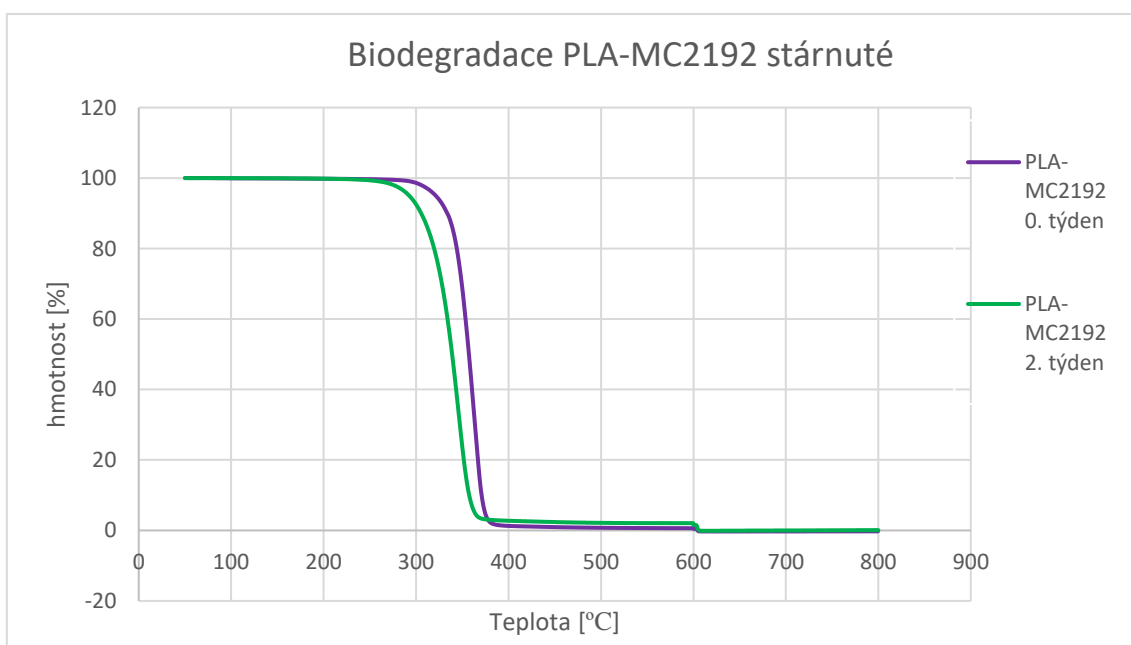
Obr. 69 TGA srovnání PLA-MC2178



Obr. 70 TGA srovnání PLA-MC2178 stárnuté



Obr. 71 TGA srovnání PLA-MC2192



Obr. 72 TGA srovnání PLA-MC2192 stárnuté

4. DISKUSE O VÝSLEDKÁCH

Pro lepší pochopení degradačních procesů zkoumaných vzorků budou použity závěry Lukáše T. ve své práci [68] zkoumal účinky 15% změkčovadel ATBC, PEG 400, MC2178 a MC2192 na PLA Luminy L130. Dále tento počáteční stav srovnal se stavem po stárnutí. V rámci své BP zjistil.

Během procesu stárnutí dochází v zásadě k těmto třem procesům:

- Dokrytalizace** (materiál se stává tvrdším a křehčím)
- Zkrácení řetězců** (Zhoršení tekutosti, rychlejší degradace)
- migrace změkčovadla** (postupné vytékání změkčovadla ze vzorku, postupné vyprchávání změkčovacích účinků plastifikátoru)

K těmto třem procesům dochází při stárnutí pravděpodobně současně. Záleží pak na charakteristikách daného změkčovadla (chemické složení, molekulová hmotnost, tekutost) a podmínkách prostředí, který z nich převládne.

Z výsledků měření [68] ohledně změn při stárnutí bylo zjištěno, že ATBC vykazuje velmi nízkou míru migrace (je relativně stabilní). Změkčovadlo PEG 400 mělo největší vliv na zvýšení houževnatosti a krystalinity, nicméně po procesu stárnutí u něj byla zjištěna největší míra migrace z použitých změkčovadel. MC2178 dle naměřených dat vykazovalo určitou míru migrace změkčovadla. MC2192 má stejné chemické složení jako MC2178, nicméně pravděpodobně díky vyšší molekulové hmotnosti nebyly po stárnutí pozorovány žádné významné strukturní změny v porovnání s ostatními vzorky.

4.1. Měření změn hmotnosti (rozbor 1.měsíc degradace)

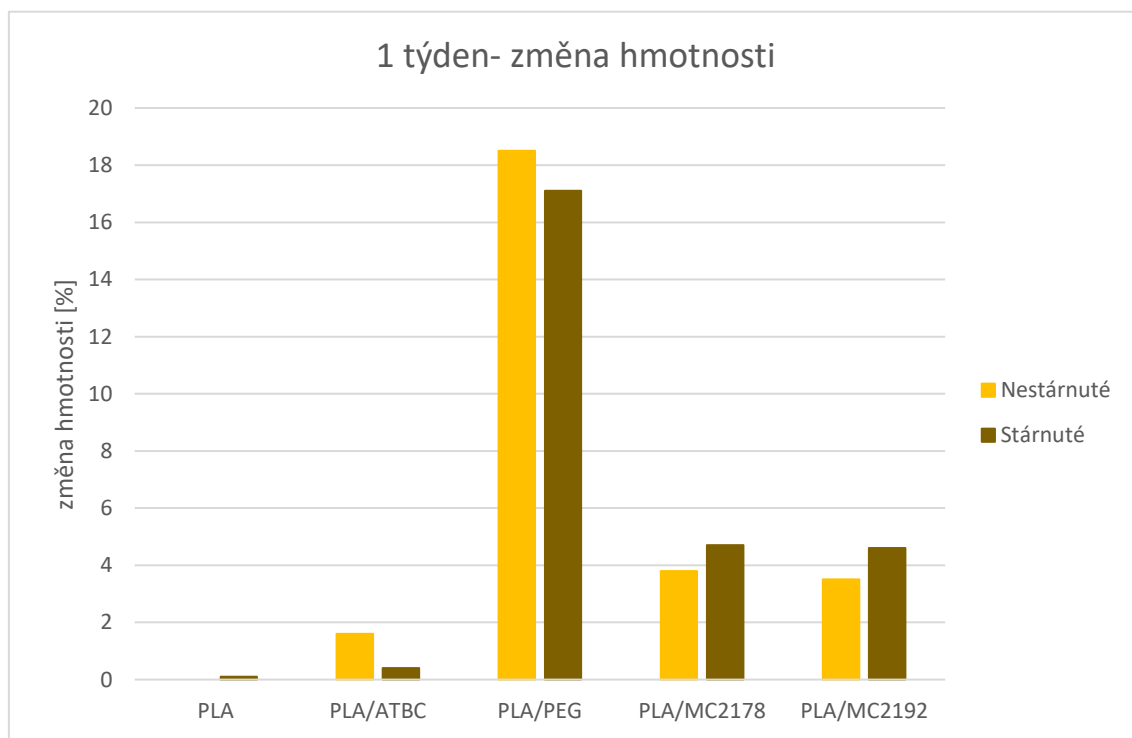
U čistého PLA nebyly během degradace zaznamenány žádné hmotnostní změny. Obdobně na tom je i stárnuté PLA.

Kombinace PLA-ATBC vykazuje hmotnostní změny v řádu jednotek procent. 1. týden= 1,6%, 2. týden=2,6%, 3. týden=2,6% a 4. týden=3,2. Stárnutá fólie PLA-ATBC se během 1. měsíce nijak výrazně neodlišuje od nestárnuté varianty. 1. týden=0,4%, 2. týden=2,1%, 3. týden=3,1% a 4. týden=4%. Koresponduje s BP Lukáše T. [68], kde byla zjištěna stabilita tohoto změkčovadla. V porovnání s ostatními změkčovadly byly hmotnostní změny u ATBC menšího rázu.

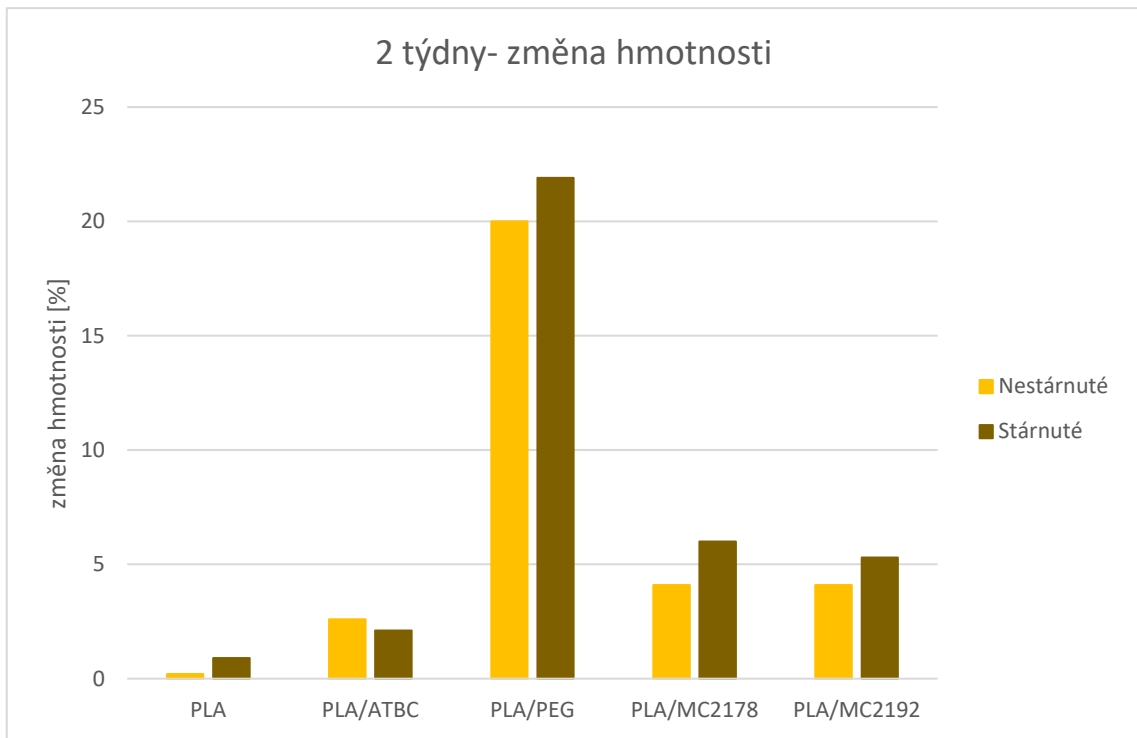
PLA-PEG 400 vykazovalo během prvních 3 týdnů experimentu společně s PLA-PEG 400 stárnuté jednoznačně největší hmotnostní změny. Každý z těchto týdnů byl zaznamenán cca 20% úbytek materiálu fólie. Stárnutá fólie vykazuje dokonce ještě o pár jednotek procent vyšší hmotnostní změny ve 2. 3. a 4. týdnu. To by mohlo naznačovat velkou míru migrace plastifikátoru, o které hovoří Lukáš T. [68], nicméně k potvrzení této teze je potřeba zanalyzovat výsledky zbylých měření.

PLA-MC2178 a PLA-MC2178 vykazuje patrnější hmotnostní změny než třeba vzorky s ATBC. 1. týden=3,8%, 2. týden=4,1%, 3. týden=4,8% a 4. týden=1%. Stárnutá varianta PLA-MC2178 opět vykazuje průměrně 1-2% větší změnu hmotnosti než nestárnutá varianta. Větší úbytek by částečně mohl být způsoben sklonem k migraci MC2178 [68], nicméně opět jsou potřeba rozborů výsledků zbývajících měření.

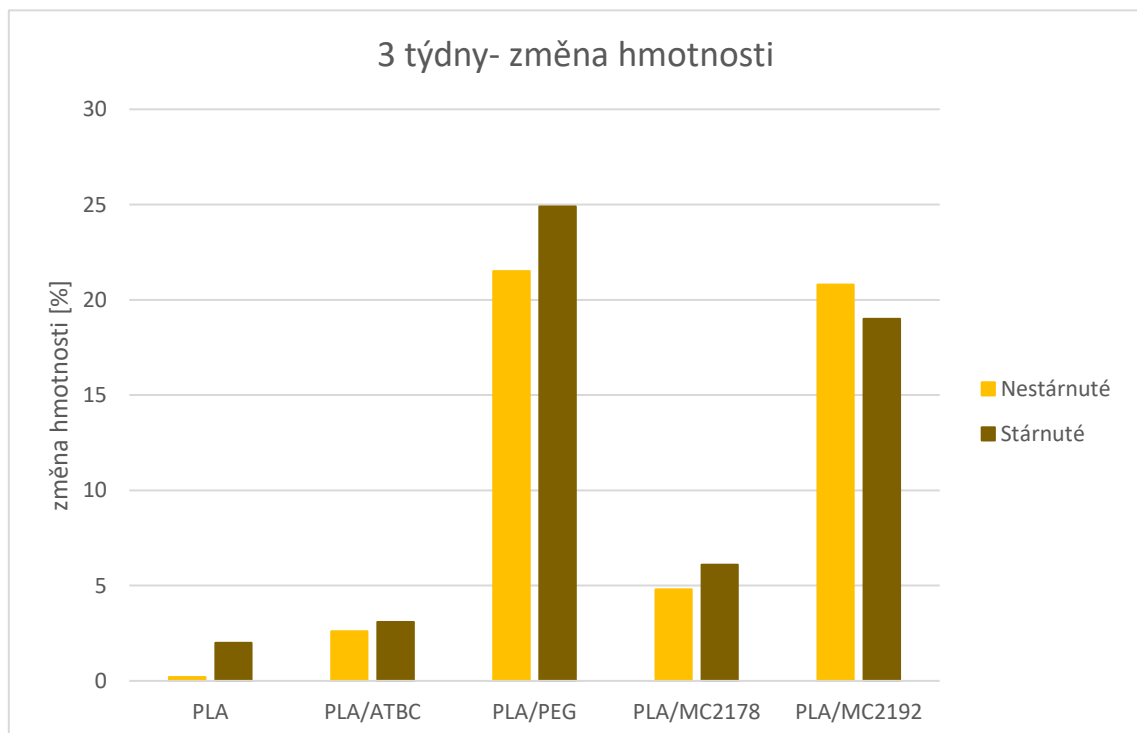
PLA-MC2192 vykazuje obdobné hmotnostní změny jako změkčovadlo MC2178. Tedy alespoň v 1. a 2. týdnu. Ve 3. a 4. týdnu došlo u tohoto změkčovadla k obrovskému nárůstu křehkosti, který měl částečně na svědomí skokové zvýšení změny hmotnosti. Data ze 4. týdne v tomto případě již nejsou díky enormní křehkosti validní, ale spíše pouze informativní. Obdobně na tom je i PLA-MC2192 stárnuté.



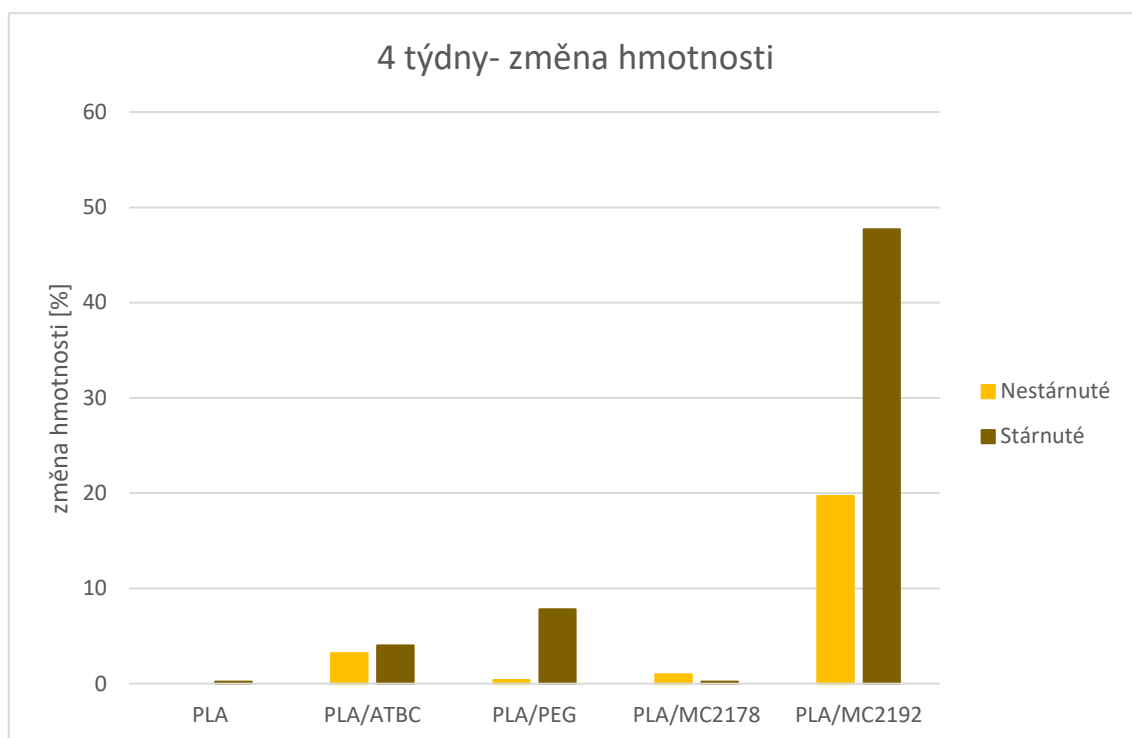
Obr. 73 Srovnání hmotnostních změn v 1. týdnu degradace



Obr. 74 Srovnání hmotnostních změn v 2. týdnu degradace



Obr. 75 Srovnání hmotnostních změn v 3. týdnu degradace



Obr. 76 Srovnání hmotnostních změn v 4. týdnu degradace

4.2.Skenovací elektronová mikroskopie (Rozbor 1. měsíce degradace)

Čisté PLA nevykázalo žádné strukturní změny povrchu. Povrch zůstal stejný i ve 4. týdnu měření. Obdobně na tom bylo PLA stárnuté. To koresponduje s výsledky změny hmotnosti.

U PLA-ATBC a PLA-ATBC stárnuté také nebyly zaznamenány žádné viditelnější strukturní změny povrchu.

PLA-PEG 400 vykázal již po dvou týdnech velké strukturní změny povrchu. Z hladkého povrchu se v 2. týdnu stal hrubý povrch plný boulí, puchýřů a dutin. Mezi 2. a 4. týdnem již nelze pozorovat tak velké strukturní změny. Obdobně na tom byla i stárnutá varianta PLA-PEG 400. Největší změny ve 2. týdnu měření.

U PLA-MC2178 byly detekovány určité strukturní změny povrchu již ve 2. týdnu degradace. Tento trend změn pokračoval i při 4. týdnu. Pozorovatelné změny v důsledku mikrobiálních aktivit. Povrch se zdá být kolonizovaný již ve 2. týdnu měření. Stejně je na tom i PLA-MC2178 stárnuté.

U PLA-MC2192 nelze pozorovat tak velké strukturní změny povrchu. Nicméně už ve 2. týdnu jsou patrné určité náznaky mikrobiální aktivity.

4.3. Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (1. měsíc)

Čisté PLA nevykazuje žádné výraznější změny. Krom poklesu píku dvojně vazby OH (1266.23cm^{-1}). To není v souladu s předešlými měřeními. Je nutné vyhodnotit výsledky zbylých měření. Stárnuté PLA je na tom obdobně.

U PLA-ATBC je patrný pozvolný nárůst píku absorpce vody na 3400cm^{-1} . Ten může předznamenávat hydrolyzu. Dále je opět patrné oslabení píku dvojně vazby OH (1266.23cm^{-1}). PLA-ATBC stárnuté je beze změn až na pokles píku dvojně vazby OH (1266.23cm^{-1}).

PLA-PEG 400 vykazuje už v 0. týdnu pík absorpce vody, který přetrvává i v dalších týdnech. Také je patrný pokles píku 2995cm^{-1} , 2945cm^{-1} , který reflektuje vazbu CH_3 . To může být způsobeno velkou migrací změkčovadla v průběhu biodegradace. Opět došlo k oslabení dvojně vazby OH (1266.23cm^{-1}). U PLA-PEG 400 stárnuté je patrnější oslabení vazeb, což taktéž mohla způsobit migrace PEG 400. Není patrný pík hydrolyzy, ale je patrné oslabení dvojně vazby OH (1266.23cm^{-1}).

PLA-MC2178 vykazuje jasně patrný trend růstu píku absorpce vody (3400cm^{-1}). Také je patrný nárůst píku na 1654cm^{-1} , který označuje $-\text{CO}-\text{NH}_2$ [86]. A došlo také k nárůstu píku 693cm^{-1} , který označuje $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ [86]. Tyto změny mohou být vyvolány degradačními procesy. Nicméně nebyla nalezena studie, která by to potvrdila. U stárnutého PLA-MC2178 jsou patrné stejné změny jako v případě nestárnuté varianty.

U PLA-MC2192 je opět jasně patrný trend růstu píku absorpce vody (3400cm^{-1}). Nárůst píku je však patrnější než v případě změkčovadla MC2178. Již ve 2. týdnu dosáhl intenzity 0.0868, zatímco v případě MC2178 dosáhl tento pík v 2. týdnu intenzity 0.0602, a ve 4. týdnu intenzity 0.0779. PLA-MC2192 vykázalo tedy již za 2. týdny větší nárůst absorpce vody, než změkčovadlo MC2178 za 4. týdny. Jinak je opět patrný vznik píku na 1654cm^{-1} značící $-\text{CO}-\text{NH}_2$ a taktéž vznik píku na 693cm^{-1} , který pravděpodobně označuje $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. PLA-MC2192 stárnuté je na tom obdobně jako PLA-MC2192.

4.4. Diferenciální snímací kalorimetrie (1. měsíc)

V porovnání s čistým PLA byly po přidání změkčovadel v 0. týdnu měření zaznamenány následující změny. Posun teploty zeskelnění do nižších hodnot. To způsobila změkčovadla, která jednak zvyšují pohyblivost makromolekulárních řetězců a také zvětšují vzdálenost mezi makromolekulami, čímž dochází k oslabení intramolekulárních sil [68, 84, 88, 89]. Největší pokles T_g byl patrný u změkčovadla PEG 400 (o cca 38% oproti čistému PLA). Nejnižší pokles byl evidován u MC2192 (o cca 4% oproti čistému PLA). U MC2178 nebylo možné teplotu zeskelnění z výsledků DSC analýzy vyčíst, a u ATBC byl evidován pokles o cca 30% oproti čistému PLA. Dále byl zpozorován nárůst krystalinity. To je opět způsobeno zvýšenou pohyblivostí řetězců, které díky tomu snáze tvoří pravidelné struktury. Největší nárůst byl opět dedikován u PEG 400. To díky velké tekutosti

a nízké molekulové hmotnosti. Ty umožní PLA vykristalizovat již během výrobního procesu. Nejnižší nárůst míry krystalinity byl u MC2192. O něco větší byla míra krystalinity po aplikaci ATBC. Změkčovadlo MC2178 pak umožnilo relativně velkou krystalizaci.

Po procesu stárnutí byly detekovány změny, co se týče teploty zesklennění. U změkčovadla ATBC došlo k jejímu dalšímu poklesu, což koresponduje s [68]. U PEG 400 nebylo možné teplotu zesklennění po stárnutí zjistit. U MC2178 taktéž ne. U MC2192 se po stárnutí teplota zesklennění téměř nezměnila. Krystalinitu již po stárnutí nebylo možné hodnotit, kvůli možné migraci změkčovadel (změna hmotnostního poměru polymer/změkčovadlo). Nicméně lze hodnotit změnu celkové entalpie (ΔH_{celk}), která na ni má přímou návaznost dle vztahu (5). Obecně došlo ke zvýšení ΔH_{celk} u všech vzorků obsahujících změkčovadlo krom PLA-PEG 400. Zvýšení ΔH_{celk} může indikovat dokrystalizaci. Snížení u PEG 400 lze vysvětlit tím, že již při výrobě zaujmuly řetězce díky velké ohebnosti velkou míru uspořádání, nebylo možné, aby proces stárnutí uspořádanost dále zvyšoval.

Během procesu degradace dochází u čistého PLA k nárůstu ΔH_{celk} . Pokles píku sekundární krystalizace (pokles ΔH_{cc}) a pokles píku rekrystalizace (ΔH_{pc}) a nárůst entalpie tání krystalů (ΔH_{m}). Pík sekundární krystalizace a rekrystalizace dokonce při 4. měření zcela zmizí. Z toho lze usoudit, že během kompostování došlo (pravděpodobně vlivem teploty prostředí $T=58^\circ\text{C}$) k dokrystalizování. To koresponduje i s fotografiemi na **obr. 29**, kde se v průběhu 1. měsíce staly z transparentních fólií, fólie mléčně zakalené. Dále je patrný menší pokles teploty zesklennění. U PLA stárnuté dochází také k nárůstu ΔH_{celk} , a tedy i k dokrystalizování vlivem podmínek prostředí. Teplota zesklennění klesá v ještě menším měřítku než v případě nestárnuté varianty. Dle DP Pelky M. [90] může být pokles T_g v případě čistého PLA zapříčiněn vznikem nízkomolekulárních produktů během procesu degradace.

PLA-ATBC vykazuje také nárůst ΔH_{celk} . To by v případě relativně stabilního změkčovadla jako je ATBC mohlo znamenat nárůst krystalinity, což koresponduje se snímkem na **obr. 31**. T_g ve 2. týdnu nepatrně vzrostla. Teoreticky by růst T_g mohl indikovat určitou migraci v 2. týdnu degradace nebo také degradaci změkčovadla. To by vysvětlovalo i postupný nárůst křehkosti. Nicméně to v tuto chvíli nelze potvrdit žádnou další analýzou.

PLA-ATBC stárnuté se také vyznačuje růstem ΔH_{celk} (srovnatelným s PLA-ATBC), což stejně jako u nestárnuté varianty indikuje dokrystalizaci v průběhu degradace (viz změna z transparentní na mléčně zakalenou fólii na **obr. 32**). Byl také identifikován nepatrně větší růst T_g v průběhu degradace. Po stárnutí následované degradací by mohlo být stabilní změkčovadlo změkčovadlo náchylnější k určité mírnější migraci nebo k degradaci. Z provedených měření však důvod této změny, nelze přesně určit.

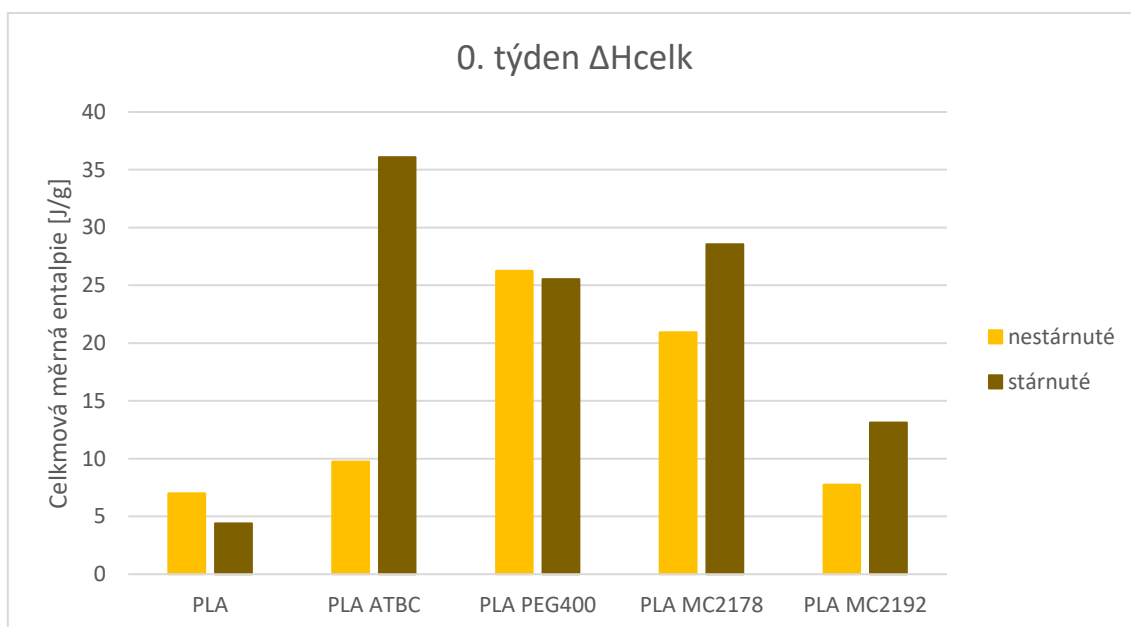
U PLA-PEG 400 byl také identifikován růst ΔH_{celk} , což bylo způsobeno eliminací sekundárního píku a píku rekrystalizace. Díky vyšší teplotě prostředí mohlo do určité míry dojít k dokrystalizaci. Oproti stárnutí ($T=25^\circ\text{C}$) byla teplota při degradaci stabilních 58°C . Tudíž mohli dokrystalizovat oblasti, kterým by se to

dle zvoleného programu v klimatické komoře nepodařilo. Určité dokrystalizování pak dokládají i pořízené fotografie na **obr. 33**. Byl zaznamenán velký růst T_g . To lze vysvětlit migrací, kterou částečně prokázala již změna hmotnosti, velká změna struktury povrchu a výsledky práce Lukáše T. [68].

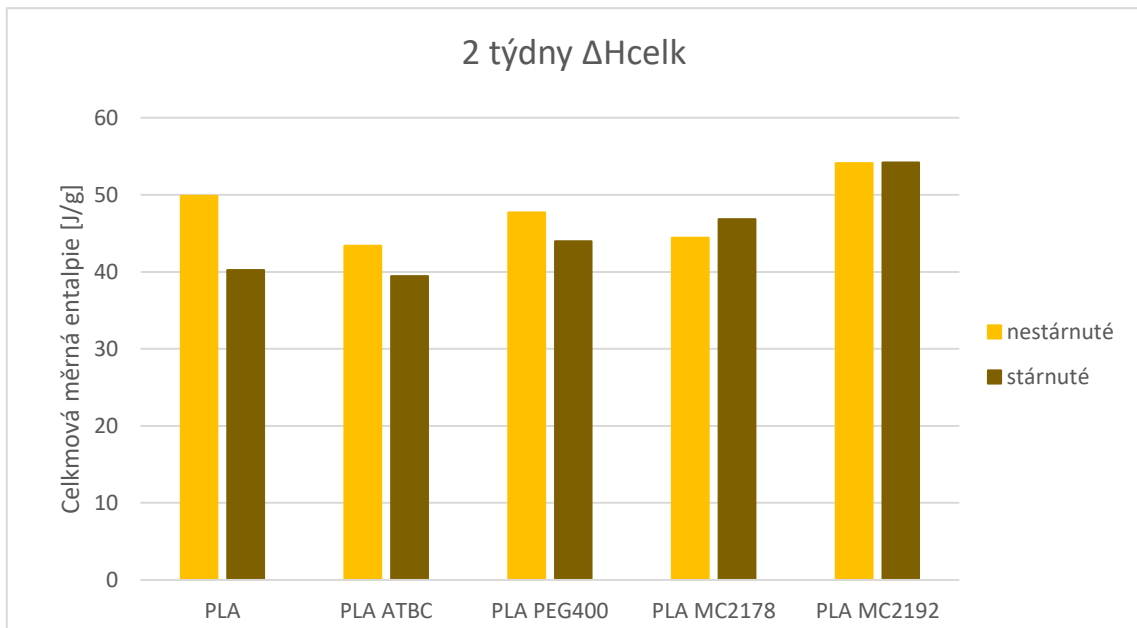
U PLA-PEG stárnutého nebylo možné zjistit T_g . A byl stejně jako v předchozích případech identifikován nárůst ΔH_{celk} , který reflektuje dokrystalizování. Růst je větší než u PLA-PEG 400.

U PLA-MC2178 nebylo možné určit T_g . Opět růst ΔH_{celk} , značící dokrystalizaci. Stárnutá varianta vykazuje stejnou míru růstu ΔH_{celk} a nárůst T_g ve 2. týdnu degradace. Ten může být způsoben určitou mírou migrace, ke které má MC2178 tendenci [68].

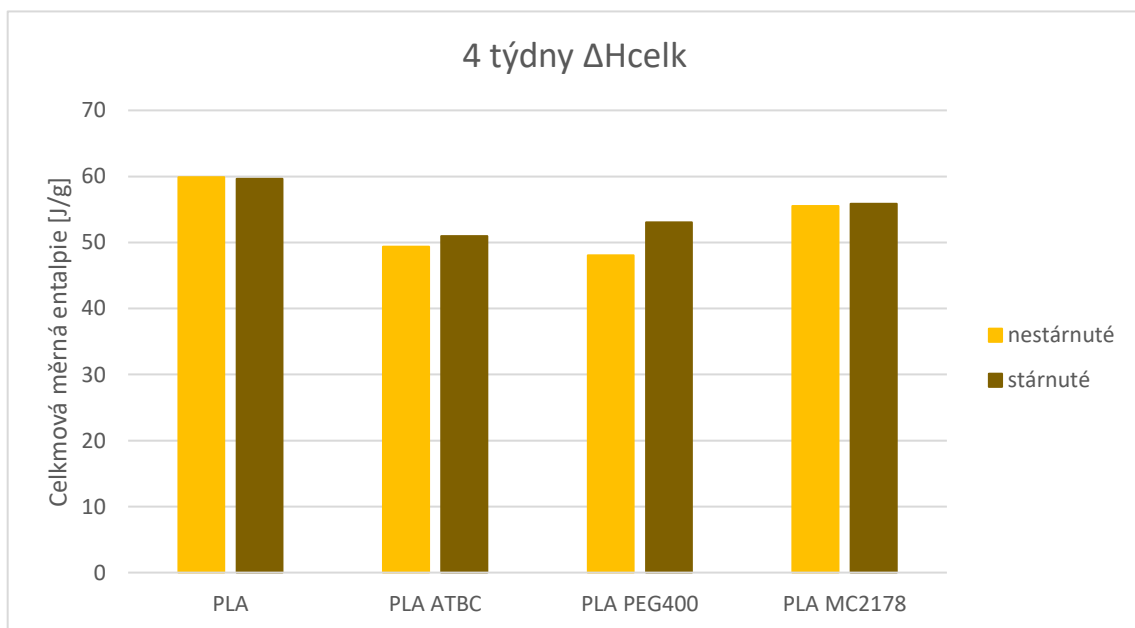
U PLA-MC2192 došlo ve 2. týdnu k největšímu růstu ΔH_{celk} v porovnání s ostatními změkčovadly. T_g nebylo možné identifikovat. Stárnutá varianta vykázala ve 2. týdnu růst T_g a ve 4. týdnu již nedošlo k žádné patrnější změně.



Obr. 77 Srovnání celkové změny měrné entalpie před zahájením experimentu



Obr. 78 Srovnání celkové změny měrné entalpie po 2 týdnech experimentu



Obr. 79 Srovnání celkové změny měrné entalpie po 4. týdnech experimentu

4.5. Termogravimetrie (1. měsíc)

Po přidání změkčovadel byla obecně pozorována ztráta termické stability (posun $T_{5\%}$ a $T_{50\%}$ směrem k nižším teplotám). To koresponduje s dalšími měřeními [84, 91, 92]. Pouze po aplikaci MC2178 a MC2192 byl dedikován určitý růst $T_{50\%}$. Jednoznačně největší pokles byl pozorován po přidání změkčovadla PEG 400.

Po procesu stárnutí došlo u čistého PLA k nepatrnému růstu termické stability (růst $T_{5\%}$ i $T_{50\%}$). U ATBC došlo vlivem stárnutí k poklesu $T_{5\%}$ ($\Delta T_{5\%}=9^{\circ}\text{C}$) a nárůstu $T_{50\%}$ ($\Delta T_{50\%}=7^{\circ}\text{C}$). U plastifikátoru PEG 400 byl viditelný nárůst termické stability po procesu stárnutí. Teoreticky by to mohlo být způsobeno migrací. Růst byl pozorován i u MC2178, i když v menším měřítku než u PEG 400. V případě migrace by to korespondovalo s faktem, že je k ní PEG 400 náchylnější než MC2178. Drobný růst $T_{5\%}$ a pokles $T_{50\%}$ byl zpozorován u MC2192. Potvrzuje, že vlivem stárnutí u tohoto změkčovadla nedošlo k výrazným strukturním změnám [68].

V průběhu degradace vykázalo čisté PLA mírnou ztrátu termické stability. Patrný je trend poklesu $T_{5\%}$ i $T_{50\%}$. Koresponduje s výsledky měření FT-IR. Tyto změny však nebyly detekované měřeními změny hmotnosti ani analýzou SEM. V podstatě stejně je na tom i stárnuté PLA, kde je pozorovaná ztráta termické stability o pár jednotek stupňů vyšší.

Určité oslabení termické stability bylo pozorováno i u PLA-ATBC. To koresponduje se FT-IR. Změny však opět nebyly dedikovány na SEM. 0. a 4. týden podobný pokles $T_{5\%}$ i $T_{50\%}$ jako u čistého PLA. Stárnutá varianta PLA-ATBC se v trendu poklesu termické stability nijak neodlišuje od nestárnuté.

U PEG 400 je pokles termické stability patrnější než u čistého PLA či PLA-ATBC (0. vs 4. týden: $\Delta T_{5\%}=15^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{50\%}=39^{\circ}\text{C}$). Ještě větší je pokles u PLA-PEG 400 stárnuté ($\Delta T_{5\%}=46^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{50\%}=48^{\circ}\text{C}$).

Varianta MC2178 vykazuje při srovnání 0. a 4. týdne o trochu menší ztrátu termické stability než čisté PLA ($\Delta T_{5\%}=14^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{50\%}=15^{\circ}\text{C}$). Výraznější pokles je u stárnutého PLA-MC2178 (0. vs 4. týden: $\Delta T_{5\%}=36^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_{50\%}=22^{\circ}\text{C}$).

U PLA-MC2192 je při srovnání 0. a 2. týdne patrný pokles ($\Delta T_{5\%}=10^{\circ}\text{C}$ a $\Delta T_{50\%}=7^{\circ}\text{C}$). Obdobný pokles je patrný u stárnuté varianty.

4.6. Stanovení biodegradace z degradačních křivek (10. týdnů)

Výsledky průběhu biodegradace čistého PLA potvrzují určité změny detekované FT-IR a TGA a DSC (T_g). Degradační procesy v PLA během 1. měsíce probíhaly. Nicméně pouze v malém měřítku v porovnání s ostatními vzorky. Proto je nebylo možné pozorovat na SEM ani při určování hmotnostních změn. 14. den byla míra degradace=3,4%. Na konci měsíce=3,9%. To mohlo být způsobeno delší lágovou fází. Přechod křivky do fáze biodegradace nastal až po 1 měsíci. Míra degradace 45 den=10,4%, a ke dni ukončení experimentu 66. den=18.8%.

Pro stárnuté PLA nebyla provedena zkouška na respirometru z kapacitního důvodu zařízení.

PLA-ATBC vykazuje už od počátku rychlejší degradaci než v případě čistého PLA. To koresponduje s již viditelnými změnami hmotnosti vzorku a výsledky TGA. Na SEM však viditelné změny stále nebyly. Míra degradace je po 2 týdnech=4% a po 1 měsíci=6%. Růst po 1. měsíci ještě zrychlil, a po 45 dnech byla míra degradace=13% a po 66 dnech= 25%. V době ukončení vykazoval vzorek nejvyšší míru zdegradování hned po PLA-MC2172 stárnuté. Z výsledků lze předpokládat, že i přes pomalejší degradaci v 1. měsíci má ATBC pozitivní dopad na rychlost degradace v pozdějších fázích. Pomalejší počátek (ve srovnání s MC2192) mohl být způsoben větší mírou krystalinity vlivem přidání změkčovadla oproti čistému PLA.

PLA-ATBC stárnuté vykazovalo zpočátku stejnou míru degradace jako nestárnutá varianta. Zpomalení oproti nestárnuté variantě bylo patrné až 45 den, kdy byla míra degradace= 12%. 66 den byla míra degradace=18%. Zpomalení degradačních procesů mohl mít za následek větší podíl semikrystalických oblastí, které degradují pomaleji. To částečně potvrzují výsledky DSC analýzy. K dokrystalizaci došlo vlivem stárnutí, a pak i při degradaci vlivem zvýšené teploty prostředí.

U vzorku PLA-PEG 400 dosahovala míra degradace po celou dobu experimentu nejnižších hodnot. To definitivně potvrzuje tezi, že za velkými strukturními změnami povrchu úbytky hmotnosti stojí migrace. Pomalý průběh degradace mohla mít na svědomí velká míra krystalinity, kterou fólie vykazovala již po vyrobení, a také se zdá, že změkčovadlo PEG 400 mělo negativní vliv na kolonie mikroorganismů.

Obdobnou rychlost degradace vykazovalo i PLA-PEG 400 stárnuté. Po 1 měsíci však došlo ke zrychlení biodegradace u stárnuté varianty. 45. den byla míra degradace=3,4% a po 66 dnech=8,5, což je 2x větší procento degradace než u nestárnuté varianty. To mohlo být způsobeno migrací, ke které došlo stárnutím a dle hmotnostních změn i v průběhu degradace. Vytékání dostatečně velkého množství změkčovadla, které mělo negativní vliv na mikroorganismy mohlo způsobit zrychlení biodegradačních procesů.

U PLA-MC2178 byly z předchozích měření (změna hmotnosti, SEM, FT-IR a TGA) patrné známky probíhající degradace. Po 14 dnech byla míra zdegradování= 4,6%, 1 měsíc=2,5%, 45. den=6,6% a míra degradace po 66

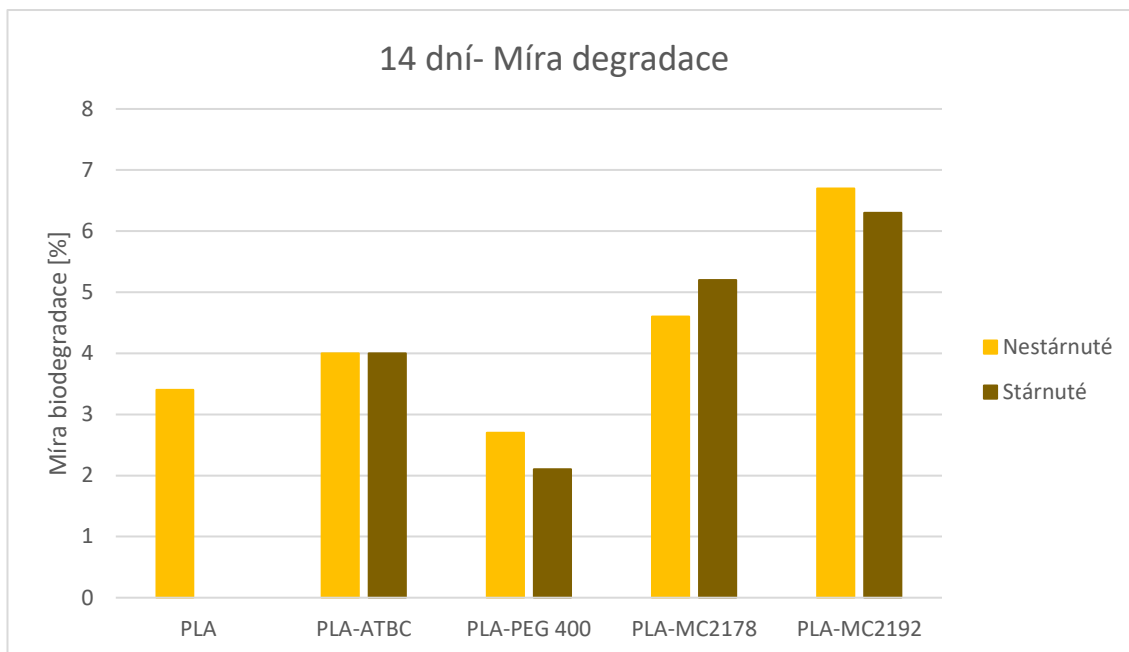
dnech= 13,3. I přes celkem rychlý start byla nakonec míra degradace menší než u čistého PLA. To mohlo být způsobeno velkou mírou krystalinity. Tu (dle výsledků DSC) způsobilo přidání změkčovadla a následné dokrystalizování v průběhu degradace.

PLA-MC2178 stárnuté vykazovalo po prvních 14 dnech stejnou míru degradace jako nestárnutá varianta. Po druhém týdnu však došlo k postupnému narůstání rychlosti biodegradace (Míra biodegradace: 1 měsíc=9,1%, 45. den=26,7% a 66. den=32,6%). Na konci experimentu bylo procento biodegradace nejvyšší ze všech testovaných vzorků. To mohlo být způsobeno štěpením řetězců, ke kterému mohlo dojít v průběhu procesu stárnutí. Díky patrné mikrobiální aktivitě u obou variant MC2178 se navíc zdá, že toto změkčovadlo má pozitivní efekt na průběh degradace PLA (oproti třeba PEG 400).

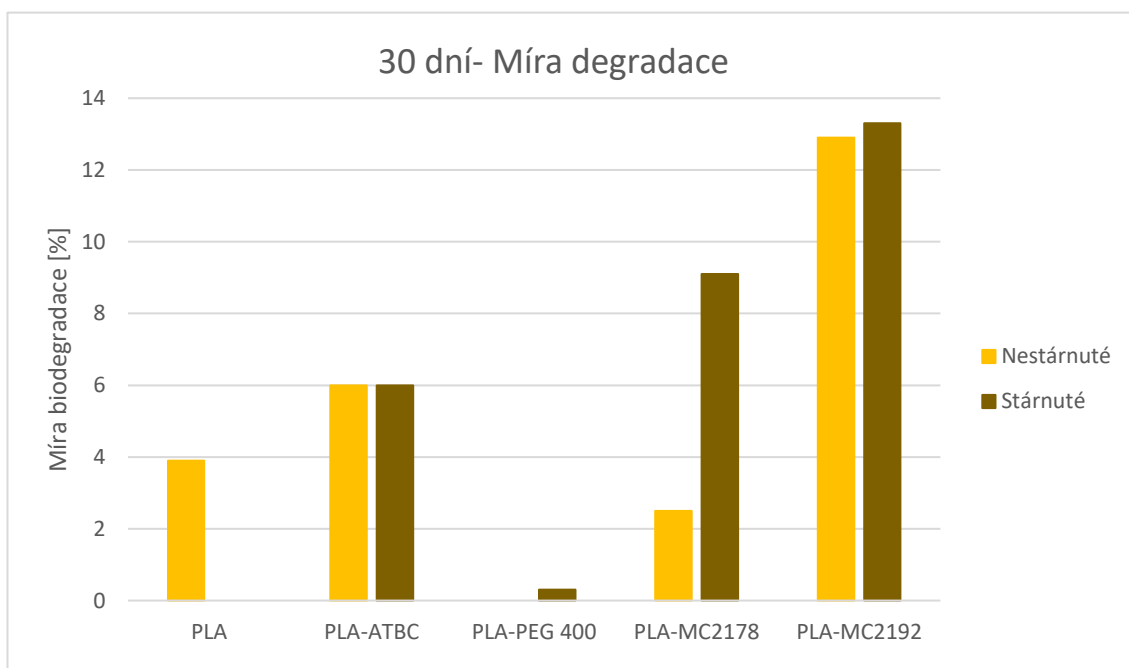
PLA-MC2192 vykazovalo vysokou rychlost degradace po celou dobu trvání experimentu. To koresponduje s výsledky hmotnostních změn, SEM, FT-IR i TGA. Koresponduje to i s velkým nárůstem křehkosti materiálu již během 1. měsíce. Procento biodegradace je: 14. den=6,7%, 1 měsíc=12,9%, 45. den=18,5% a po 66. den= 23,3%. Vzhledem ke stejné chemické povaze jako MC2178 lze předpokládat, že MC2192 také vytvářelo dobré podmínky pro kolonie mikroorganismů. Navíc po přidání změkčovadla došlo dle DSC pouze k mírnějšímu vzrůstu krystalinity.

PLA-MC2192 stárnuté vykazovalo obdobnou míru degradace po celou dobu experimentu. To potvrzuje zjištění v BP Lukáše T. [68], že MC2192 je díky vyšší molekulové hmotnosti stabilní a zůstává bez větších strukturních změn i po stárnutí.

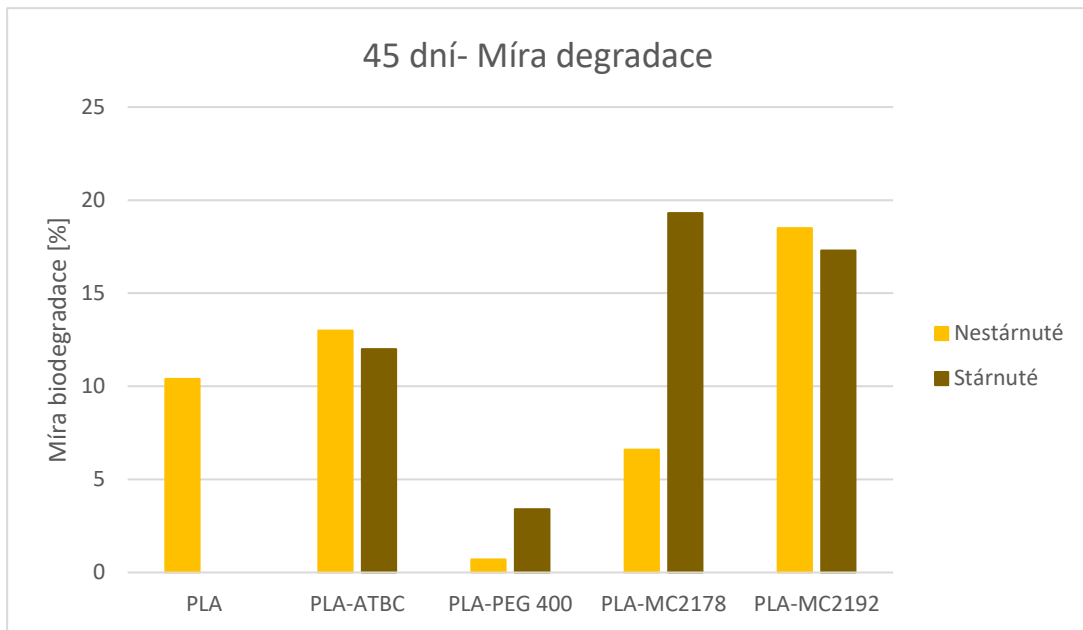
Degradace celulózy nedosáhla během 45 dnů požadovaného stupně degradace dle normy ISO 14855-1. Experiment tedy z formální stránky nelze považovat za validní. Degradací procesy byly v porovnání s předchozími experimenty [55] pomalejší, i při velice nízké rychlosti průtoku vzduchu, která by měla mít pozitivní účinky na mikrobiální aktivitu. Na vině pomalejší degradace by mohlo být kyslejší prostředí vlivem použitého kompostu (pH=5,2).



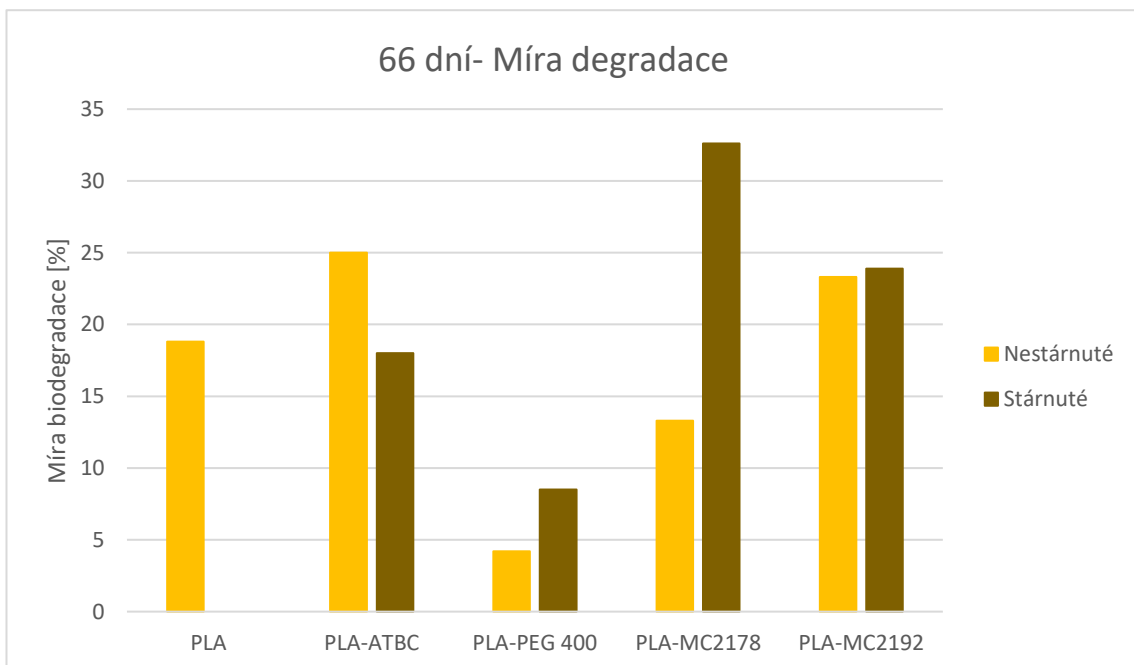
Obr. 81 Míra degradace po 14 dnech



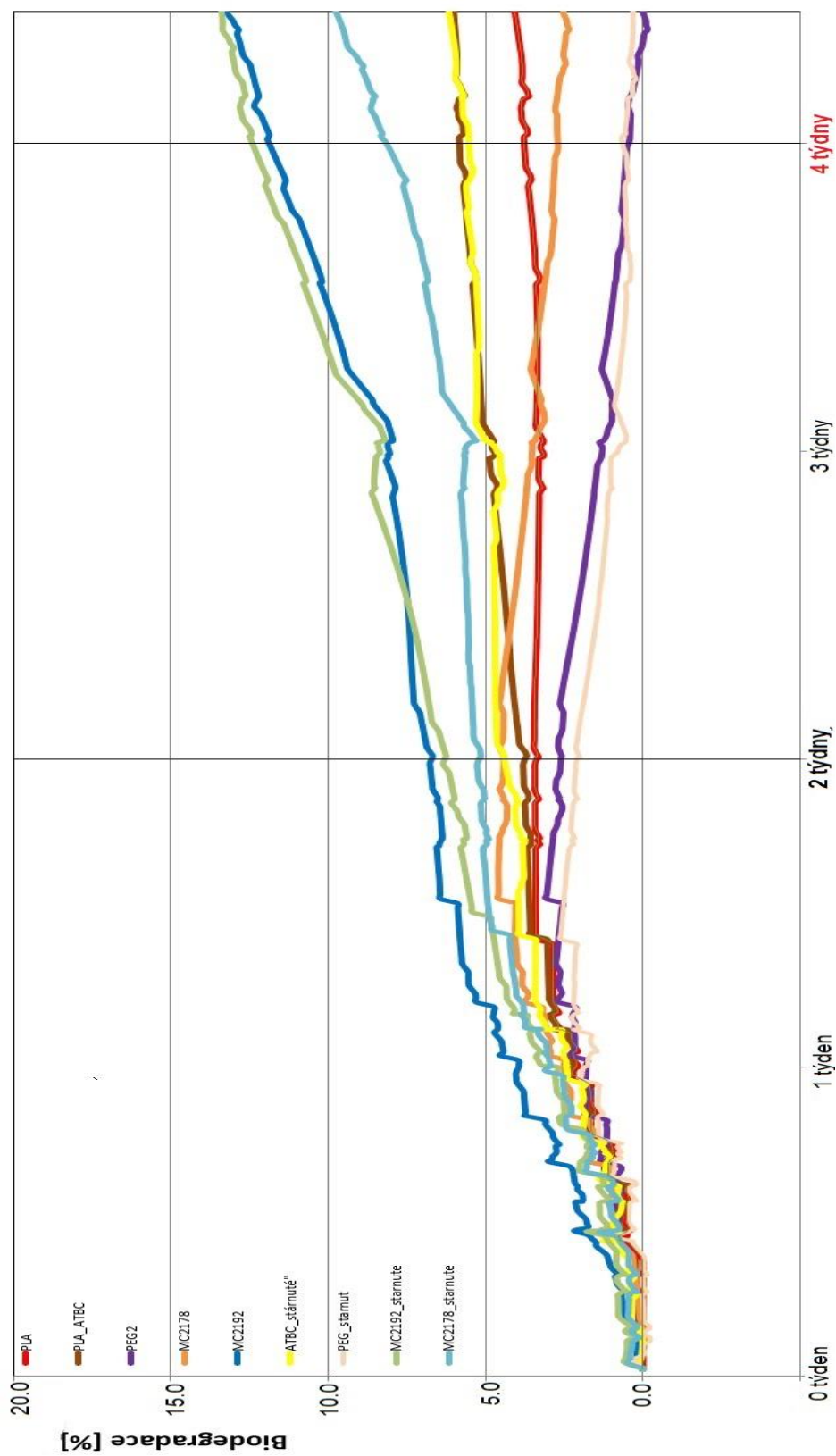
Obr. 82 Míra degradace po 30 dnech



Obr. 83 Míra degradace po 45 dnech



Obr. 84 Míra degradace po 45 dnech



Obr. 80 Biodegradční křivky v průběhu 1. měsíce experimentu

5. ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo prozkoumání vlivu změkčovadel na kompostovatelnost PLA. V rámci práce byl prozkoumán i vliv stárnutí na průběh biodegradace. Pro účely práce bylo využito PLA Luminy L130 a změkčovadla: ATBC, PEG 400, MC2178 a MC2192.

Práce navazovala na výsledky dvou bakalářských prací. BP pana Hložka J. [32], který zkoumal vliv výše zmiňovaných změkčovadel na mechanické a fyzikální vlastnosti Luminy L130. Ve své práci testoval dvě koncentrace změkčovadel, a to 10% a 15%. Pro účely DP bylo použito 15%, a to proto, že při vyšší koncentraci změkčovadel bude jejich vliv patrnější a rozdíly mezi vzorky výraznější. Dále DP navazuje na BP Lukáše T. [68]. Ten ve své práci zanalyzoval a popsal vliv procesu stárnutí na fólie a zkušební tělíška z Luminy 130 a výše zmiňované plastifikátory. V rámci práce byly vyrobeny fólie a část vzorků byla stárnutá v klimatické komoře dle normy DIN 75 220.

Pro zjištění vlivu změkčovadel a stárnutí na kompostovatelnost, byly provedeny 2 experimenty. 1. proběhl dle normy ISO 14855-1 a jeho výsledkem byly biodegradací křivky, které reflektují proces biodegradace během 10 týdnů. Experiment č. 2 popisuje změny během 1. měsíce biodegradace. Jeho výsledkem jsou analýzy: úbytku hmotnosti, SEM, FT-IR, DSC a TGA. V rámci 2. experimentu byla navíc navržena prototypová testovací nádoba pro zkoumání vlivu biodegradace.

U čistého PLA byl potvrzen pomalejší průběh biodegradace. V průběhu 1 měsíce byly změny způsobené degradací menšího rázu a nebylo je možné zachytit při měření změny hmotnosti a SEM. Odhalily je až zbylé analýzy. Rychlost degradace se mírně zvýšila až 6. týden experimentu. Obdobně na tom bylo stárnuté PLA. 1. Z kapacitních důvodů však nebylo možné provést experiment č. 1, takže pro tuto variantu není znám průběh biodegradací křivky.

PLA-ATBC degradovala 1. měsíc jen nepatrně rychleji než čisté PLA. To potvrdila provedená měření. Nebyla pozorována výrazná migrace. Zprvu pomalejší průběh degradace začal zrychlovat zhruba ve 4. týdně. V den ukončení experimentu už byl PLA-ATBC materiál s druhým největším procentem biodegradace. Lze předpokládat, že má ATBC sám o sobě pozitivní vliv na rychlost degradace. U stárnuté varianty došlo v 6. týdně ke zpomalení degradace. Na konci vykazovala stejné procento biodegradace jako čisté PLA. Zde pozitivní vliv ATBC pravděpodobně přešla dokrystalizace materiálu během procesu stárnutí.

PLA-PEG 400 vykazovalo už od 2. týdne experimentu velké strukturní změny povrchu i změny hmotností. Po zanalyzování zbylých měřeních bylo zjištěno, že zároveň vykazoval nejpomalejší průběh biodegradace. Pozorované změny lze vysvětlit nestabilitou změkčovadla v degradačním prostředí, což se projevilo velkou migrací. Navíc dle výsledků se zdá, že má PEG 400 negativní dopad na kolonie mikroorganismů. Stárnuté PLA-PEG 400 degradovalo podobně a vykazovalo stejné změny. V 5. týdně však došlo ke zrychlení biodegradace. To mohlo být způsobeno tím, že k migraci došlo už během stárnutí. Další migrace

v průběhu biodegradace mohla způsobit vytěkání dostatečně velkého množství plastifikátorů, aby došlo ke zvýšení mikrobiální aktivity, a tím ke zrychlení biodegradace.

U PLA-MC2178 byly během 1. měsíce zpozorovány změny působením biodegradačních procesů. Už ve 2. týdnu byly detekována přítomnost mikroorganismů (SEM). Na FT-IR byl pozorován růst píku absorpce vody. Mimo jiné byly detekovány i nezanedbatelné změny hmotnosti, které však lze částečně vysvětlit i určitou mírou migrace, na kterou poukázaly výsledky DSC. I přes slibný začátek byla ale výsledná míra degradace nakonec nižší i než u čistého PLA. To mohlo být způsobeno poměrně velkou úrovní krystalinity, kterou vykazoval vzorek už po výrobě. V prostředí kompostu mohlo vlivem vyšší teploty dojít k další dokrystalizaci. Stárnuté PLA-MC2178 vykazovalo prvních 14 dní obdobnou míru degradace jako nestárnutá varianta. Poté však začala rychlost degradace růst, až byla míra degradace na konci experimentů nejvyšší ze všech vzorků. To lze vysvětlit tím, že během procesu stárnutí převládl vliv štěpení řetězců.

PLA-MC2192 i PLA-MC2192 stárnuté vykazovalo po celou dobu experimentu obdobné chování. To lze vysvětlit, že proces stárnutí nezpůsobil větší strukturní změny. Větší stabilita změkčovadla, než v případě MC2178 je pravděpodobně způsobena vyšší molekulovou hmotností. Rychlost degradace byla po celou dobu experimentu relativně vysoká. Byla pozorována zvýšená mikrobiální aktivita (SEM), velký růst křehkosti, a na FT-IR se objevuje i pík absorpce vody (roste rychleji než u MC2178).

Vzhledem k výsledkům experimentů a stejné chemické povaze MC2178 a MC2192 lze tvrdit, že obě tyto změkčovadla vytvářela dobré podmínky pro kolonie mikroorganismů.

V průběhu experimentu nedosáhla míra degradace mikrocelulózy dostatečné úrovně, jak požaduje norma ISO 14855-1. Vzorky obecně vykazovaly nižší rychlost degradace, než při předchozích měřeních. Nižší rychlost degradace mohla být způsobena kyselějším prostředím kompostu (pH=5.2).

I přes nesplnění požadavku normy lze z výsledků konstatovat, že změkčovadla i proces stárnutí mohou ovlivnit proces biologického odbourání. Dle výsledků hraje roli: chemická struktura, molekulová hmotnost a tekutost PLA. Z hlediska stárnutí pak záleží, zda-li převládne migrace, štěpení řetězců nebo dokrystalizace.

Bylo by vhodné experiment zopakovat po delší časové období a s použitím kompostu, který má neutrální hodnotu pH.

ZDROJE

- [1] THEWORLDCOUNTS. *Plastic Bags Used Per Year* [online]. [vid. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://www.theworldcounts.com/challenges/planet-earth/waste/plastic-bags-used-per-year/story>
- [2] EUBIO_ADMIN. Materials. *European Bioplastics e. V.* [online]. [vid. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>
- [3] DUFRESNE, Alain, Sabu THOMAS, Laly A. POTHAN a Richard F. GROSSMAN. *Biopolymer Nanocomposites: Processing, Properties, and Applications | Wiley* [online]. B.m.: WILLEY, 2013 [vid. 2022-03-12]. WILEY Series on Polymer Engineering and Technology. ISBN 978-1-118-21835-8. Dostupné z: <https://www.wiley.com/en-us/Biopolymer+Nanocomposites%3A+Processing%2C+Properties%2C+and+Applications-p-9781118218358>
- [4] CHIELLINI, Emo a Roberto SOLARO. *Biodegradable Polymers and Plastics | SpringerLink* [online]. B.m.: Springer Science & Business Media, 2003 [vid. 2022-02-09]. Dostupné z: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-1-4419-9240-6>
- [5] OMNEXUS, The material selection platform. *Polylactic Acid or Polylactide, PLA Plastic, Lactic Acid Polymer Guide* [online]. [vid. 2022-02-01]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polylactide-pla-bioplastic>
- [6] JÜ. *File:Polylactide synthesis v.1.png - Wikimedia Commons* [online]. 23. červen 2010 [vid. 2022-03-12]. Dostupné z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Polylactide_synthesis_v.1.png
- [7] KASEEM, Mosab. *Properties and Medical Applications of Polylactic Acid: A Review | Request PDF* [online]. [vid. 2022-02-01]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/272354462_Properties_and_Medical_Applications_of_Polylactic_Acid_A_Review
- [8] HAERS, Piet Eduard, Riitta SUURONEN, Christian LINDQVIST a Hermann SAILER. Biodegradable polylactide plates and screws in orthognathic surgery: technical note - ScienceDirect. In: *Journal of Cranio-Maxillofacial Surgery* [online]. 1998 [vid. 2022-03-12]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/S1010-5182\(98\)80045-0](https://doi.org/10.1016/S1010-5182(98)80045-0)
- [9] HAUGAARD, Vibeke, Claus WEBER, Bente DANIELSEN a Grete BERTELSEN. Quality changes in orange juice packed in materials based on polylactate | SpringerLink. In: *European Food Research and Technology* [online]. 2002 [vid. 2022-03-12]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1007/s00217-001-0474-x](https://doi.org/10.1007/s00217-001-0474-x)
- [10] EBNESAJJAD, Sina. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics* [online]. B.m.: William Andrew, 2012. ISBN 978-1-4557-2834-3. Dostupné

z: <https://www.sciencedirect.com/book/9781455728343/handbook-of-biopolymers-and-biodegradable-plastics>

- [11] HONG, Chae Hwan, Si Hwan KIM, Ji-Yeon SEO a Do Suck HAN. Development of Four Unit Processes for Biobased PLA Manufacturing. *Hindawi* [online]. 2012 [vid. 2022-02-01]. Dostupné z: <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/938261/>
- [12] KODÍČEK, Milan. *Biochemické pojmy (výkladový slovník)* [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2004 [vid. 2022-03-12]. ISBN 80-7080-551-X. Dostupné z: https://vydavatelstvi-old.vscht.cz/knihy/uid_es-002_v1/index.html
- [13] VIJAYAKUMAR, J, R. ARAVINDAN a T. VIRUTHAGIRI. *Recent Trends in the Production, Purification and Application of Lactic Acid* [online]. 15. srpen 2007 [vid. 2022-03-12]. Dostupné z: <https://hrcak.srce.hr/en/24811>
- [14] BELGACEM, Mohamed a Alessandro GANDINI. *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources - 1st Edition* [online]. B.m.: © Elsevier Science 2008, 2008 [vid. 2022-03-12]. 1st Edition. ISBN 978-0-08-056051-9. Dostupné z: <https://www.elsevier.com/books/monomers-polymers-and-composites-from-renewable-resources/belgacem/978-0-08-045316-3>
- [15] MOHANTY, Amar K., Manjusri MISRA a Lawrence T. DRZAL. *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*. Boca Raton: CRC Press, 2005. 1st Edition. ISBN 978-0-429-21160-7.
- [16] CAROTHERS, Wallace H., G. L. DOROUGH a J. Van NATTA. *STUDIES OF POLYMERIZATION AND RING FORMATION. X. THE REVERSIBLE POLYMERIZATION OF SIX-MEMBERED CYCLIC ESTERS* | *Journal of the American Chemical Society* [online]. říjen 2021 [vid. 2022-03-15]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja01341a046>
- [17] LI, Ge, Menghui ZHAO, Fei XU, Bo YANG, Xiangyu LI, MENG, Sun FENGYING a Youxin LI. Synthesis and Biological Application of Polylactic Acid. In: [online]. 2020 [vid. 2022-03-15]. Dostupné z: [doi:10.3390/molecules25215023](https://doi.org/10.3390/molecules25215023)
- [18] AURAS, Rafael A., Loong-Tak LIM, Susan E. M. SELKE a Hideto TSUJI. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications* | *Wiley* [online]. 2010 [vid. 2022-03-15]. ISBN 978-0-470-29366-9. Dostupné z: [https://www.wiley.com/en-ie/Poly\(lactic+acid\):+Synthesis,+Structures,+Properties,+Processing,+and+Applications-p-9780470293669](https://www.wiley.com/en-ie/Poly(lactic+acid):+Synthesis,+Structures,+Properties,+Processing,+and+Applications-p-9780470293669)
- [19] AHMED, Jasim a Sunil K. VASHNEY. Full article: Polylactides—Chemistry, Properties and Green Packaging Technology: A Review. In: [online]. 2011 [vid. 2022-03-15]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1080/10942910903125284](https://doi.org/10.1080/10942910903125284)

- [20] HENTON, David E, Patrick GRUBER, Jim LUNT a Jed RANDALL. *Polylactic Acid Technology*. nedatováno, 53.
- [21] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE. Plasticization of Poly(lactide). In: *CHAPTER 5 - Poly(lactic acid) Science and Technology (RSC Publishing)* [online]. 2014 [vid. 2022-03-18], Polymer Chemistry Series, s. 124–170. ISBN 978-1-78262-480-6. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/chapter/bk9781849738798-00124/978-1-84973-879-8>
- [22] PANTANI, Roberto a Andrea SORRENTINO. Influence of crystallinity on the biodegradation rate of injection-moulded poly(lactic acid) samples in controlled composting conditions - ScienceDirect. In: *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2013 [vid. 2022-03-18]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.005)
- [23] ENGELBERG, Israel a Joachim KOHN. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications: A comparative study - ScienceDirect. In: [online]. 1991 [vid. 2022-03-19]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/0142-9612\(91\)90037-B](https://doi.org/10.1016/0142-9612(91)90037-B)
- [24] MIDDLETON, J C a A J TIPTON. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices - PubMed. In: [online]. 2000 [vid. 2022-03-24]. Dostupné z: [doi:10.1016/S0142-9612\(00\)00101-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(00)00101-0)
- [25] CHEN, Chien-Chung, Ju-Yu CHUEH, How TSENG, Haw-Ming HUANG a Sheng-Yang LEE. Preparation and characterization of biodegradable PLA polymeric blends - ScienceDirect. In: *Biomaterials* [online]. 2003 [vid. 2022-03-24]. Volume 24. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00466-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00466-0)
- [26] NARANIC, Tanja, Steven VERSTICHEL, Reddy CHAGANTI, Laura MORALES*GAMEZ, Shane T. KENNY, T. KENNY, Bruno De WILDE, Ramesh Rabu PADAMATI a Kevin E. O'CONNOR. Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution | Environmental Science & Technology. In: *Environmental Science and Technology* [online]. 2018 [vid. 2022-03-25]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02963](https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02963)
- [27] TURALIJA, Marina, Sandra BISHOF, Ana BUDIMIR a Sabysachi GAAN. Antimicrobial PLA films from environment friendly additives - ScienceDirect. In: [online]. 2016 [vid. 2022-03-24]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.07.017](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.07.017)
- [28] GEOFFREY, Pritchard. *Plastics Additives | SpringerLink* [online]. Springer Science+Business Media Dordrecht 1998. nedatováno [vid. 2022-04-07]. Polymer Science and Technology Series, 1. ISBN 978-0-412-72720-7. Dostupné z: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-011-5862-6>
- [29] GEORGE, Wyphych. *Handbook of Plasticizers - 2nd Edition* [online]. 2012 [vid. 2022-04-07]. 2. ISBN 978-1-4557-3002-5. Dostupné

z: <https://www.elsevier.com/books/handbook-of-plasticizers/wypych/978-1-895198-50-8>

- [30] KROSIOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky - Portaro - katalog knihovny* [online]. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009 [vid. 2022-03-19]. ISBN 978-80-7372-468-9. Dostupné z: <https://knihovna-opac.tul.cz/records/7730ae0c-ec93-4e4a-bbe1-be670adb01db?back=https%3A%2F%2Fknihovna-opac.tul.cz%2Fsearch%3Ftype%3Dglobal%26q%3Dkroisova&group=7730ae0c-ec93-4e4a-bbe1-be670adb01db,153754a6-c123-4579-b9a6-cbe6a655a730,6398e823-5a79-4cf9-b7bf-90f93eda134b,8833eaeb-6e7f-463c-8ae3-3d5aef1e6c5f,e6fcea01-c44c-4723-b583-334c67fa1659,159da378-0a6f-4a19-8e1e-f0405e9a83ab,a4c91a37-c031-411f-aff9-155f254809ff,13e912e8-d858-4031-b433-77d9e9aa1a42,b74f2fe0-d302-4276-b4cc-0e68f992f969,380b1ea5-b9c4-4fcf-b283-cc512c56304a>
- [31] WYPYCH, George. *Knovel - Handbook of Plasticizers* [online]. 2017 [vid. 2022-04-10]. 3rd edition. ISBN 978-1-927885-16-1. Dostupné z: <https://app.knovel.com/kn/resources/kpHPE00024/toc>
- [32] HLOŽEK, Jiří. *Vliv změkčovadel na mechanické vlastnosti PLA* [online]. Liberec, 2021 [vid. 2022-02-04]. Bakalářská práce. Technická univerzita Liberec. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/161274>
- [33] JACOBSEN, S. a H. G. FRITZ. Plasticizing polylactide—the effect of different plasticizers on the mechanical properties - Jacobsen - 1999 - Polymer Engineering & Science - Wiley Online Library. In: [online]. 2004 [vid. 2022-03-19]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/pen.11517](https://doi.org/10.1002/pen.11517)
- [34] SHARMA, Swati, Abhijit MAJUMDAR a Singh BUTOLA. Tailoring the biodegradability of polylactic acid (PLA) based films and ramie- PLA green composites by using selective additives - ScienceDirect. In: [online]. 2021 [vid. 2022-03-25]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.108](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.108)
- [35] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití* [online]. 1. 1993 [vid. 2022-04-10]. ISBN 80-901570-4-1. Dostupné z: <https://katalog.vsb.cz/records/4b9f702f-f7f5-4363-8557-871b987af817?locale=cs>
- [36] ADEODATO VIEIRA, Melissa Gurgel, Mariana Altenhofen de SILVA, Lucielen Oliveria dos SANTOS a Marisa Masumi BEPPU. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review - ScienceDirect. In: *European Polymer Journal* [online]. 2011 [vid. 2022-04-10]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011](https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011)
- [37] DRAŠTÍKOVÁ, Inka. *Pevnostní a rázové charakteristiky PLA kompozitů s přírodními vlákny* [online]. Liberec, 2013 [vid. 2022-03-20]. Bakalářská práce. Technická univerzita Liberec. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/19049>

- [38] ŠTECHA, Michal. *Biopolymerní kompozity na bázi PLA matrice s rostlinnými vlákny kokosu* [online]. Liberec, 2015 [vid. 2022-03-20]. Bakalářská práce. Technická univerzita Liberec. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/149715>
- [39] MIKULOVÁ, Pavlína. *Navlhavost PLA kompozitů s kokosovým plnivem* [online]. B.m., 2013 [vid. 2022-03-20]. Bakalářská práce. Technická univerzita Liberec. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/149341>
- [40] BĚHÁLEK, Luboš, Martin BORŮVKA, Pavel BRDLÍK, Jiří HABR, Petr LENFELD, Dora KROISOVÁ a Filip VESELKA. Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres. In: *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2020 [vid. 2022-03-20]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1007/s10973-020-09894-3](https://doi.org/10.1007/s10973-020-09894-3)
- [41] CHENG, Sha, Kin-tak LAU, Yongqing ZHAO, Pou-Man LAM a Yansheng YIN. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites - ScienceDirect. In: [online]. 2009 [vid. 2022-03-20]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.011](https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.04.011)
- [42] VASILE, Cornelia. *Handbook of Polyolefins - Knihy Google* [online]. 2000 [vid. 2022-03-27]. ISBN 0-8247-8603-3. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=RBkrKvKR_xQC&oi=fnd&pg=PA413&dq=degradation+vs+decomposition&ots=PLmt6nMdU1&sig=votXaR6pVg-1LjRY7n1XAm8HCpg&redir_esc=y#v=onepage&q=degradation%20vs%20decomposition&f=false
- [43] CAPONE, C., L. Di LANDRO, F. INZOLI, M. PENCO a L. SARTONE. Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing - Capone - 2007 - Polymer Engineering & Science - Wiley Online Library. In: [online]. 2007 [vid. 2022-03-29]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.20882>
- [44] PIELICHOWSKI, Krzysztof a James NJUGUNA. *Thermal Degradation of Polymeric Materials - Krzysztof Pielichowski, James Njuguna - Google Livres* [online]. B.m.: iSmithers Rapra Publishing, 2005 [vid. 2022-02-08]. Dostupné z: https://books.google.fr/books/about/Thermal_Degradation_of_Polymeric_Materia.html?id=bo8MVDXVy9kC&redir_esc=y
- [45] AMORIN, Nathalia S. Q. S., Jefferson Fenandes ALVES, Suley P. C. CONGCALVES, Sandra M. M. FRANCHETTI a Guilhermino J. M. FECHINE. Study of thermodegradation and thermostabilization of poly(lactide acid) using subsequent extrusion cycles - Amorin - 2014 - Journal of Applied Polymer Science - Wiley Online Library. In: [online]. 2013 [vid. 2022-03-29]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1002/app.40023](https://doi.org/10.1002/app.40023)
- [46] RABEK, Jan F. *Photodegradation of Polymers: Physical Characteristics and Applications - Jan F. Rabek - Google Livres* [online]. B.m.: Springer Science

- & Business Media, 2012 [vid. 2022-02-08]. Dostupné z: https://books.google.fr/books?id=ru_9CAAAQBAJ
- [47] TREJBALOVÁ, Ivona a Petr ŠMEJKAL. Spektroskopické vlastnosti látek. In: [online]. Praha. 20. duben 2007 [vid. 2022-02-24]. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20091024190744/http://www.natur.cuni.cz/~psmejkal/Spektroskopie/Spektroskopie.ppt#256,1,SPEKTROSKOPICK%C3%89>
- [48] BELBACHIR, S., F. ZAIRI, G. AYOUB, M. NAIT-ABDELAZIZ, J. M. GLOAGUEN, M. BENGUEDIAB a J. M. LEFEBVRE. Modelling of photodegradation effect on elastic–viscoplastic behaviour of amorphous polylactic acid films. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* [online]. 2009 [vid. 2022-02-24]. ISBN 10.1016/j.jmps.2009.10.003 10.1016/j.jmps.2009.10.003. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2009.10.003>
- [49] MOATAZ, A. Elsayy, Kim KI-HYUN, Park JAE-WOO a Akash DEEP. *Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites - ScienceDirect* [online]. 2017 [vid. 2022-02-10]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1364032117307876>
- [50] ZAABA, Nor Fasihah a Mariatti JAAFAR. A review on degradation mechanisms of polylactic acid: Hydrolytic, photodegradative, microbial, and enzymatic degradation [online]. 2020, 15. Dostupné z: [doi:10.1002/pen.25511](https://doi.org/10.1002/pen.25511)
- [51] MILLER, Rolf-Joachim. Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing. In: *Polymers: Regulations and Methods for Testing*. nedatováno.
- [52] TEIXEIRA, Stefanie, Katarzyna Morawa EBLAGON, Filipa MIRANDA, M. Fernando PEREIRA a José Luis FIGUEIREDO. Towards Controlled Degradation of Poly(lactic) Acid in Technical Applications [online]. 2021 [vid. 2022-02-26]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/2311-5629/7/2/42>
- [53] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery 1, Díl II. Základní přehled polymerů, vlastností a aplikace* [online]. nedatováno [vid. 2022-03-15]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/157809?show=full>
- [54] ADHIKARI, Dinesh, Masaki MUKAI, Kenzo KUBOTA, Takamitsu KAI, Nobuyuki KANEKO a Motoki KUBO. Degradation of Bioplastics in Soil and Their Degradation Effects on Environmental Microorganisms. *Journal of Agricultural Chemistry and Environment* [online]. 2016, **Vol.05**(No.01) [vid. 2022-03-27]. Dostupné z: https://www.scirp.org/html/3-2750175_64039.htm
- [55] TOUATI, Yakoub. *Biodegradability jednorázových produktů* [online]. Liberec, 2021 [vid. 2022-03-06]. Bakalářská práce. Technická univerzita Liberec. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/160673>

- [56] PROSTŘEDÍ, EnviWeb cz-zpravodajství o životním. Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice - EnviWeb.czEnviWeb.cz. *EnviWeb.cz* [online]. [vid. 2022-04-13]. Dostupné z: <https://www.enviweb.cz/48862>
- [57] KALLEL, Tasnim Kossentini, H. HOUICHI, Adel SAYARI a Kammoun MAHER. *Assessment of biodegradation of PLA/PCL and PLA/PEG biopolymers under aerobic and anaerobic conditions* [online]. leden 2015 [vid. 2022-04-02]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/285602294_Assessment_of_biodegradation_of_PLAPCL_and_PLAPEG_biopolymers_under_aerobic_and_anaerobic_conditions
- [58] BEE, Soo-Ling, Z. A. Abdul HAMID, M. MARIATTI, B. H. YAHAYA, Keemi LIM, Soo-Tueen BEE a Lee Tin SIN. Approaches to Improve Therapeutic Efficacy of Biodegradable PLA/PLGA Microspheres: A Review. *Polymer Reviews* [online]. 2018, **58**(3), 495–536. ISSN 1558-3724. Dostupné z: [doi:10.1080/15583724.2018.1437547](https://doi.org/10.1080/15583724.2018.1437547)
- [59] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: Processing and Products - Michael Niaounakis - Knihy Google* [online]. 2015 [vid. 2022-04-02]. Boston: Elsevier/WA, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2015. PDL Handbook Series. ISBN 978-0-323-26698-7. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=TSqOAwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Biopolymers:+processing+and+products.&ots=IJYIxQqgvY&sig=4L68d9tCD53xA9A2L5XL2H5YJaE&redir_esc=y#v=onepage&q=Biopolymers%3A%20processing%20and%20products.&f=false
- [60] AHMED, Temoor, Muhammad SHAHID, Farrukh AZEEM, Ijaz RASUL, Asad SHAH, Muhammad NOMAN, Amir HAMEED, Natasha MANZOOR, Irfan MANZOOR a Sher MUHAMMAD. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2018, **25**, 1–12. Dostupné z: [doi:10.1007/s11356-018-1234-9](https://doi.org/10.1007/s11356-018-1234-9)
- [61] KARAMANLIOGLU, Mehlika a Geoffrey D. ROBSON. The influence of biotic and abiotic factors on the rate of degradation of poly(lactic) acid (PLA) coupons buried in compost and soil - ScienceDirect. In: [online]. 2013 [vid. 2022-03-27]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.004)
- [62] GILL-CASTELL, O., J. D. BADIA, S. INGLES-MASCAROS, R. TERUEL-JUANES a A. RIBES-GEUS. Polylactide-based self-reinforced composites biodegradation: Individual and combined influence of temperature, water and compost - ScienceDirect. In: [online]. 2018 [vid. 2022-04-02]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.017](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.10.017)
- [63] GRIMA, Sophie, Véronique BELLON-MAUREL, Pierre FEUILLOLEY a Francoise SILVESTRE. Aerobic Biodegradation of Polymers in Solid-State Conditions: A Review of Environmental and Physicochemical Parameter Settings in Laboratory Simulations | SpringerLink. In: *Journal of Polymers*

- and the Environment volume* [online]. 2000 [vid. 2022-04-02]. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1023/A:1015297727244](https://doi.org/10.1023/A:1015297727244)
- [64] STOYKO, Fakirov. *Handbook of Engineering Biopolymers* [online]. nedatováno [vid. 2022-04-13]. Dostupné z: <https://www.martinus.cz/?ultem=141863>
- [65] CAIRNCROSS, Richard A., Jeffrey G. BECKER, Shri RAMASWAMY a Ryan O'CONNOR. Moisture Sorption, Transport, and Hydrolytic Degradation in Polylactide. In: James D. MCMILLAN, William S. ADNEY, Jonathan R. MIELENZ a K. Thomas KLASSON, ed. *Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals* [online]. Totowa, NJ: Humana Press, 2006 [vid. 2022-04-13], ABAB Symposium, s. 774–785. ISBN 978-1-59745-268-7. Dostupné z: [doi:10.1007/978-1-59745-268-7_63](https://doi.org/10.1007/978-1-59745-268-7_63)
- [66] KUMAR, Sunil a Pralay MAITI. Understanding the controlled biodegradation of polymers using nanoclays. *Polymer* [online]. 2015, **76**, 25–33. ISSN 0032-3861. Dostupné z: [doi:10.1016/j.polymer.2015.08.044](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.08.044)
- [67] MATERIAL, DATA CENTER. *Material Data Center | Datasheet Luminy® L130* [online]. [vid. 2022-04-17]. Dostupné z: <https://www.materialdatacenter.com/ms/en/Luminy/Total+Corbion+NV/Luminy%C2%AE+L130/f6f4dded/7260>
- [68] LUKÁŠ, Theodor. *Vliv účinnosti změkčovadel a zjištění vlivu stárnutí na problematiku stability změkčovadla a změnu vlastností*. [online]. Liberec, 2022. Bakalářská práce. Technická univerzita Liberec. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/19471/discover>
- [69] *ATBC -Henan GO Biotech Co.,Ltd* [online]. [vid. 2022-04-28]. Dostupné z: https://www.go-plasticizer.com/acetyl-tri-n-butyl-citrate-atbc.html?google-network=g-campaignid=1768789814-adgroupid=72160388335-target=kwd-308623136627-creative=493064010657-device=c-placement=-keyword=%2Batbc%20%2Bplasticizer&gclid=CjwKCAjw9qiTBhBbEiwAp-GE0dl4KIXPwFk6koszwZqoalctrXpx0u_NaFRtgW3ukTDF89uw7WCgCBoCpIMQAvD_BwE
- [70] MULLER, Christian a Martin SCHAFER. Calaméo - Bioplastics 02 2021 [online]. 2021, **02**(02 2021) [vid. 2022-02-05]. Dostupné z: <https://en.calameo.com/books/006578376ee870d1ef01b>
- [71] *Polyethylenglykol 400 MSDS - 807485 - Merck* [online]. [vid. 2022-04-28]. Dostupné z: https://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/msds/MDA_CHEM-807485?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F
- [72] *MC 15 HT Micro compounders - Xplore Instruments* [online]. [vid. 2022-04-28]. Dostupné z: <https://www.xplore-together.com/products/micro-compounders-mc-15-ht>
- [73] Micro Cast Film Lines. *Nativas Sciences* [online]. [vid. 2022-04-28]. Dostupné z: <https://www.nativasciences.com/micro-cast-film-lines>

- [74] ESTUDIO.CZ. ČSN EN IEC 60068-2-5 ED.2 (345791) [online]. [vid. 2022-05-07]. Dostupné z: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-iec-60068-2-5-ed-2-345791-183331.html>
- [75] Multimedia center / downloads. *Weiss Technik* [online]. [vid. 2022-05-07]. Dostupné z: <https://www.weiss-technik.com/en/multimedia-center-downloads/operating-manual/weiss-technik>
- [76] *DIN 75220:1992-11 1.11.1992 | Technická norma | NORMSERVIS s.r.o.* [online]. [vid. 2022-05-07]. Dostupné z: <https://eshop.normservis.cz/norma/din-75220-1.11.1992.html>
- [77] *Grafické rozhraní pro zobrazení měření teploty, vlhkosti a tlaku vzduchu v Chlumci nad Cidlinou* [online]. [vid. 2022-05-07]. Dostupné z: <https://www.qpro.cz/Archiv-teploty-vlhkosti-tlaku-v-Chlumci>
- [78] *Respirometer – Echo instruments* [online]. [vid. 2022-05-01]. Dostupné z: <http://www.echoinstruments.eu/respirometers/respirometer/>
- [79] SONG, J., R.J. MURPHY, R NARAYAN a G DAVIES. Biodegradable and compostable alternatives to plastics. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences* [online]. 2009, **364**, 2127–39. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2008.0289
- [80] *GX/GF Series Precision Balances | Balances | Weighing | Products | A&D* [online]. [vid. 2022-05-20]. Dostupné z: https://www.aandd.jp/products/weighing/balance/toploader/gx_gf.htm
- [81] *Elektronový mikroskop Carl Zeiss ULTRA Plus | nano.TUL.cz* [online]. [vid. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://nano.tul.cz/pristroj/elektronovy-mikroskop-carl-zeiss-ultra-plus>
- [82] RESERVED, Mettler-Toledo International Inc all rights. *Differential Scanning Calorimetry (DSC)* [online]. [vid. 2022-05-03]. Dostupné z: https://www.mt.com/int/en/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DSC.html
- [83] LEE, Jae Choon, Jung Heun MOON, Jae-Hoon JEONG, Mi Yeon KIM, Bo Mi KIM, Myeon-Cheon CHOI, Jung Rae KIM a Chang-Sik HA. Biodegradability of poly(lactic acid) (PLA)/lactic acid (LA) blends using anaerobic digester sludge. *Macromolecular Research* [online]. 2016, **24**(8), 741–747. ISSN 2092-7673. Dostupné z: doi:10.1007/s13233-016-4100-y
- [84] BRDLÍK, Pavel, Martin BORŮVKA, Luboš BĚHÁLEK a Petr LENFELD. Biodegradation of Poly(Lactic Acid) Biocomposites under Controlled Composting Conditions and Freshwater Biotope. *Polymers* [online]. 2021, **13**(4), 594. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13040594
- [85] WENG, Yun-Xuan, Lei WANG, Min ZHANG, Xiu-Li WANG a Yu-Zhong WANG. Biodegradation behavior of P(3HB,4HB)/PLA blends in real soil environments. *Polymer Testing* [online]. 2013, **1**(32), 60–70. ISSN 0142-9418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2012.09.014

- [86] *Infračervená spektroskopie a její techniky* [online]. [vid. 2022-05-07]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [87] *PLA Luminy® L130 - Polylactic Acid (PLA) - Matmatch* [online]. [vid. 2022-05-14]. Dostupné z: <https://matmatch.com/materials/tota0004-pla-luminy-l130>
- [88] ABDELWAHAB, Mohamed A., Allison FLYNN, Bor-Sen CHIOU, Syed IMAM, William ORTS a Emo CHIELLINI. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, **97**(9), 1822–1828. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polyimdegradstab.2012.05.036
- [89] OZKOC, Guralp a Sebnem KEMALOGU. Morphology, biodegradability, mechanical, and thermal properties of nanocomposite films based on PLA and plasticized PLA. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2009, **114**(4), 2481–2487. ISSN 1097-4628. Dostupné z: doi:10.1002/app.30772
- [90] PELKA, Martin. *Biodegradation of PLA/PHB Blend under Compositing Conditions* [online]. 15. květen 2015. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/10563/34109>
- [91] MAIZA, Mounira, Mohamed BENANIBA, Guilhem QUINTARD a Valérie MASSARDIER-NAGEOTTE. Biobased additive plasticizing Polylactic acid (PLA). *Polímeros* [online]. 2015, **25**, 581–590. Dostupné z: doi:10.1590/0104-1428.1986
- [92] SESSINI, Valentina, Miguel PALENZUELA, Jesús DAMIÁN a Marta E. G. MOSQUERA. Bio-based polyether from limonene oxide catalytic ROP as green polymeric plasticizer for PLA. *Polymer* [online]. 2020, **210**, 123003. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2020.123003

PŘÍLOHY