



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Disertační práce

Studium biologického rozkladu ekologicky šetrných materiálů plněných odpadními surovinami

**Study of biological decomposition of environmentally friendly
materials filled with waste raw materials**

Autor: **Ing. Dagmar Foldynová**

Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí

P0531D130061

Školitel: doc. Ing. Markéta Julinová, Ph.D.

Zlín, 2026

© Dagmar Foldynová

Publikace byla vydána v roce 2026.

Klíčová slova: *biodegradace, biodegradabilní polyestery, řízení biologické rozložitelnosti, odpadní materiály, udržitelný rozvoj*

Key words: *biodegradation, biodegradable polyesters, control of the biodegradability, sustainable development, waste materials*

Práce je dostupná v Knihovně UTB ve Zlíně.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěla poděkovat všem pracovníkům Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, za pomoc, ochotu, cenné rady a zkušenosti, a to především:

- své školitelce, doc. Ing. Markétě Julinové, Ph.D., za pečlivost, trpělivost, daný výzkumný směr a za provedení doktorským studiem;
- doc. Ing. Aleně Kalendové, za pomoc při měření DSC a dalších charakteristik polymerů;
- Ing. Lence Trhlíkové, za elementární analýzy materiálů;
- Ing. Markétě Kadlečkové, Ph.D., za ochotu, pečlivost a snímky ze SEM mikroskopu;
- laborantkám, především Ing. Zuzaně Vinterové a Ing. Olze Vlčkové, za udržování pořádku v laboratořích, za jejich nesčetné rady a povzbuzení;
- svým spolu-doktorandům:
 - Ing. Barboře Tomáškové, za dobrou kávu a psychickou podporu při výjezdu na Erasmus,
 - Ing. Pavlu Jeřábkoví, za chemické tipy, triky a příjemnou laboratorní společnost,
 - Ing. Barboře Vand'urkové, za pomoc při dopisování této práce a dalším, jejichž jména jsou napsána v projektech IGA: 2020, 2021, 2022, 2023 a 2024.

Dále bych chtěla poděkovat svým rodičům, kteří ve mně neustále rozvíjeli zvědavost, svým sourozencům, kteří mě naučili soutěživosti, svému manželovi, který mě ve výzkumu vždy podpořil a povzbudil, když výsledky nebyly zrovna takové, jaké bych chtěla, i když tohle povzbuzení jsem dostávala i ode všech výše jmenovaných.

Na závěr bych také chtěla poděkovat celému kolektivu Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí, který se časem mění, ale zdravé jádro zůstává. Děkuji.

Oficiální poděkování patří rovněž projektům:

- IGA/FT/2024/004
- IGA/FT/2023/002
- IGA/FT/2022/006
- IGA/FT/2021/009
- IGA/FT/2020/009
- European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Program under grant agreement No 862910 (SEALIVE) 2019-2023.

*„Má-li problém řešení, nemá smysl si dělat starosti. Pokud řešení nemá,
starosti nepomohou.“*

Dalajláma

ABSTRAKT

Předložená disertační práce je rozdělena do několika částí. Úvodní část se věnuje literární rešerši současné odborné literatury, zabývající se ekologicky šetrnými materiály. V této části je kromě legislativních záležitostí věnována pozornost současným trendům ekologicky šetrných polymerních materiálů, zejména poly(3-hydroxybutyrátu) (PHB) a poly(butylen sukcinátu-adipátu) (PBSA). Další kapitoly řeší především možnost modifikace těchto látek tak, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností především v oblasti řízení biologického rozkladu v různých prostředích. Rovněž jsou uvedeny studie biologického rozkladu těchto materiálů.

Na základě literární rešerše byly stanoveny cíle disertační práce, které jsou definovány v samostatné kapitole. Jedná se o možnosti úpravy materiálů PHB a PBSA.

V další části disertační práce jsou popsány metody, které byly využity pro splnění cílů disertační práce, včetně přípravy modifikovaných polymerních materiálů reaktivní extruzí, charakterizačních technik jako je infračervená spektroskopie nebo diferenciální skenovací kalorimetrie, a především stanovení biologického rozkladu měřením produkce oxidu uhličitého. Následuje kapitola Výsledky a diskuze, která rozebírá dosažení jednotlivých cílů: Modifikace PHB za využití organického peroxidu a maleinanhydridu, modifikace PHB za využití upraveného biocharu a modifikace PBSA za využití organického peroxidu a lignosulfonátu vápenatého. V jednotlivých podkapitolách jsou diskutovány výsledky, kterých bylo v rámci studia dosaženo. Výsledky ukazují, že biologický rozklad PHB probíhá ve 2-3 fázích, a to především v mezisferulitických oblastech. Modifikace pomocí organického peroxidu a maleinanhydridu vedla ke změnám krystalických struktur, kdy došlo po 90 dnech biodegradace k nárustu o 10 %, a tím ke změnám v průběhu biodegradace. Přídavek biocharu ovlivnil krystalinitu a povrchovou morfologii PHB a zpomalil biodegradaci polymeru v půdě asi o 26 %. Modifikace PBSA pomocí lignosulfonátu a organického peroxidu umožnila řízeně ovlivnit jeho tepelné vlastnosti i rychlost biodegradace, přičemž kombinace obou aditiv poskytl možnost optimalizovat rovnováhu mezi stabilitou a biologickou rozložitelností materiálu.

ABSTRACT

The presented dissertation is divided into several parts. The introductory part is devoted to a literature search of the current professional literature dealing with environmentally friendly materials. In addition to legislative issues, this part pays attention to current trends in environmentally friendly polymer materials, especially poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(butylene succinate-adipate) (PBSA). The following chapters mainly address the possibility of modifying these substances in order to achieve the desired properties, especially in the area of biodegradation management in various environments. Studies of the biodegradation of these materials are also presented.

Based on the literature search, the objectives of the dissertation were determined, which are defined in a separate chapter. These are the possibilities of modifying PHB and PBSA materials.

The next part of the dissertation describes the methods that were used to meet the objectives of the dissertation, including the preparation of modified polymer materials by reactive extrusion, characterization techniques such as infrared spectroscopy or differential scanning calorimetry, and especially the determination of biodegradation by measuring carbon dioxide production. The following is the chapter Results and Discussion, which discusses the achievement of individual objectives: Modification of PHB using organic peroxide and maleic anhydride, modification of PHB using modified biochar, and modification of PBSA using organic peroxide and calcium lignosulfonate. The individual subchapters discuss the results that were achieved in the study. The results show that the biodegradation of PHB occurs in 2-3 phases, mainly in interspherulitic regions. Modification using organic peroxide and maleic anhydride led to changes in the crystal structures, with an increase of 10% after 90 days of biodegradation, and thus to changes in the course of biodegradation. The addition of biochar affected the crystallinity and surface morphology of PHB and slowed down the biodegradation of the polymer in soil by about 26%. Modification of PBSA with lignosulfonate and organic peroxide allowed for a controlled influence on its thermal properties and biodegradation rate, while the combination of both additives provided the opportunity to optimize the balance between stability and biodegradability of the material.

OBSAH

ABSTRAKT	6
1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	10
1.1 Ekologicky šetrné polymerní materiály	11
1.2 Biologicky odbouratelné polyestery.....	14
1.3 Biodegradabilita polyesterů.....	20
1.4 Možnosti řízení biologické rozložitelnosti alifatických polyesterů ...	27
2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	37
3. MATERIÁL A METODIKA	38
3.1 Metodika práce	39
3.2 Příprava testovaných materiálů	40
3.3 Metody charakteristiky připravených materiálů	41
3.4 Biodegradace v půdním prostředí	43
3.5 Biodegradace na rozhraní voda/říční sediment	46
3.6 UV degradace	47
3.7 Screeningový test fytotoxicity.....	47
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	49
4.1 Modifikace PHB reaktivní extruzí za využití iniciátoru PEX a malein anhydridu (MA).....	49
4.2 Modifikace PHB plněním upraveného biocharu.....	65
4.3 Modifikace folií PBSA pomocí lignosulfonátu vápenného	78
ZÁVĚR.....	89
PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI	90
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	91
SEZNAM OBRÁZKŮ	103
SEZNAM TABULEK	105
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK	106

ÚVOD

Výzkumné práce realizované v rámci předkládané disertační práce na téma „Studium biodegradace ekologicky šetrných polymerů plněných odpadními surovinami“ probíhaly na pracovišti Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí Fakulty technologické UTB ve Zlíně. Toto pracoviště se v průběhu mého doktorského studia zapojilo do mezinárodního evropského projektu „European Union’s Horizon 2020 Research and Innovation Program under grant agreement No 862910 (SEALIVE) 2019-2023“. Cílem projektu bylo 8 koncových aplikací biopolymerů tak, aby došlo k omezení znečištění vod a půd. Konkrétně se jednalo o pevné potravinové obaly, flexibilní obaly, zemědělské folie, přepravky na ryby, rybářské sítě a síťované pytle pro využití v rybářství. Dalším úkolem byl výzkum plastů za účelem zlepšení současných standardů pro biodegradaci, kompostování a recyklaci s ohledem na ekotoxicitu, bezpečnost a vliv stárnutí plastů (Sealive, 2020).

Projekt SEALIVE byl rozdělen do 6 pracovních úkolů:

- vývoj nových polymerů na biologické bázi s využitím udržitelných zdrojů biomasy a účinných technologií zpracování;
- realizace studií na podporu standardizace biodegradace;
- optimalizace udržitelných obchodních modelů a strategie návrhu produktů;
- propagace používání nových biodegradabilních produktů mezi občany, firmami a veřejnými autoritami;
- podpora rozvoje evropských a globálních politik pro bioplasty;
- zlepšení technologie třídění bioplastů a zkoumání konce životnosti výrobků.

Tyto úkoly plnilo celé spektrum účastníků projektu, od firem zabývajících se výrobou a zpracováním plastů a obalů (Bio4Pack GmbH, SP Berner plastic group, TotalEnergies Corbion PLA, VEnvirotech Biotechnology SL, Cittadini Spa) přes organizace zabývající se výzkumem biodegradací a inženýrstvím polymerů (Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Sigma Clermont) až po firmy, které se zabývají likvidací odpadu (Pellenc Selective Technologies).

Tým, jehož jsem byla součástí, se podílel na řešení pracovního úkolu č. 1. Ten se týkal problematiky zlepšení stability vybraných biopolymerů v půdě. Průběh řešení úkolů disertační práce byl tak významně ovlivněn mou účastí na tomto projektu – tématem projektu i předkládané disertační práce je výzkum ekologicky šetrných polymerů.

1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

Už téměř 100 let je lidstvu znám pojem plast a více než 70 let lidská společnost koexistuje ruku v ruce s plastovými výrobky. Počínaje nylonkami, přes plastové nádoby k uchovávání potravin až po „životně důležité“ doplňky a hračky pro děti – všechny tyto předměty jsou vyrobeny z plastu. Lehká, levná a líbivá náhrada jiných materiálů však zanechává dlouhodobě stopu ve formě plastového odpadu (Cosgrove, 2014). Současný stav životního prostředí úzce souvisí s množstvím produkovaného plastového odpadu. Hromadění tohoto typu odpadu v řekách a oceánech, nepříznivě ovlivňuje ekologické aspekty složek životního prostředí a také organismy, které v nich žijí (Ojeda, 2013). Výsledkem působení přírodních sil na tento odpad je jeho rozpad na mikročástice. Tyto malé plastové kousky, menší než 5 mm, jsou označovány jako mikroplasty (Thompson et al., 2004). Tak vyvstává problém akumulace mikroplastů v jednotlivých složkách životního prostředí a jejich vliv na půdní a vodní prostředí (Wei et al., 2021; Wei et al., 2022).

V prostředí je pohyb mikroplastů ovlivňován větrem, prouděním řek, mořskými proudy či působením živočichů. Proto byly mikroplasty nalezeny i v místech mimo zdroje plastového odpadu. Jako příklad lze uvést transport skrze ptáky, kteří se živí drobnými mořskými organismy snadno zaměnitelnými s mikroplasty. Výskyt mikroplastů v trávicím traktu byl potvrzen např. u alkouna malého, který žije poblíž Arktidy. Pozření mikroplastů a následná defekace v Arktidě pak dokončí transport těchto mikročástic (Amélineau et al., 2016). Tento poznatek je v souladu se studií Cittericha (2023), která uvádí prostředí kontaminovaná mikroplasty v Arktidě, Antarktidě a na tzv. „třetím pólu“ (Hindúkuš-Karakoram-himalájský systém ledovců). V tomto (od běžné civilizace) relativně vzdáleném prostředí byly nalezeny částice mikroplastů v jezerních sedimentech, v ledu, ve sněhu a v ledovcích. Jednalo se nejčastěji o polyethylen, polystyren či polypropylen.

V roce 2018 zveřejnila Evropská unie svou vizi pro udržitelnější vývoj v oblasti plastů a obalů, které má být dosaženo v roce 2030. Jedná se o předcházení vzniku plastových obalů, o recyklaci použitých plastů a současně jde o podporu vývoje biodegradabilních plastů. Tato zpráva vedla k zákazu plastových tašek v některých zemích a zákazu plastových mikrokuliček, často používaných v kosmetice. Veřejnost se tedy odvrací od plastových tašek a vrací se k taškám textilním a přechází od „umělohmotných“ textilií k přírodním materiálům. Tento trend se týká i plastových výrobků používaných pro jednorázové potravinové obaly či pro produkty používané v zemědělství, např. jako mulčovací folie, nebo v rybářství jako alternativa polyamidových rybářských sítí. Snaha nalézt materiál vhodný „na jedno použití“, který by současně splňoval náročné požadavky

odběratelů, se promítla i do politiky firem a společností, kterým jde o zlepšení stavu životního prostředí na Zemi. Nejdůležitějším požadavkem je biodegradabilita materiálu bez vzniku mikroplastů při zachování požadovaných technologicko-uživatelských vlastností (European Green Deal, 2022).

1.1 Ekologicky šetrné polymerní materiály

Za ekologicky šetrné polymerní materiály označujeme takové materiály, jejichž produkce, využití ani likvidace nezatěžují životní prostředí. Materiály, které splňují toto kritérium, jsou označovány, mnohdy nesprávně, různými názvy. Legislativní ošetření jak v České republice, tak v Evropské unii v současné době chybí. Jayakumar, et al. ve své studii z roku 2023 klasifikovala a definovala jednotlivé typy ekologicky šetrných polymerních materiálů následovně:

Bioplasty – biologicky odbouratelné plasty připravené z přírodních nebo obnovitelných zdrojů.

Bioplasty lze dále rozdělit podle příčiny rozkladu a podle způsobu rozkladu. Podle příčiny rozkladu plasty dělíme na:

Biologicky odbouratelné plasty – plasty, které jsou degradovány mikroorganismy na vodu, oxid uhličitý a metan (v anaerobních podmínkách).

Oxodegradabilní plasty – plasty obsahující přísady, které při oxidaci urychlují štěpení materiálu a způsobují tak jeho rozpad na mikročástice nebo způsobují chemický rozklad. Následuje biologický rozklad materiálu (v míře závislé na životním prostředí). Jako jediné jsou definovány zákonem č. 477/2001 Sb. O obalech, ve znění pozdějších předpisů. Dle něho se tento obal nepovažuje za obal biologicky rozložitelný. Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2019/904, ze dne 5. června 2019, o omezení dopadu některých plastových výrobků na životní prostředí, zakázala uvádění jednorázových výrobků obsahujících oxo-degradabilní plasty na trh.

Hydrodegradabilní plasty – plasty podléhající hydrolýze, tedy degradaci, která je vyvolána polárními skupinami, které jsou k hydrolýze náchylné (Atiweh et al., 2021; Filiciotto and Rothenberg, 2020).

Podle způsobu rozkladu bioplasty dělíme na:

Nerazložitelné – plasty na biologické bázi (bio-based plastics) – plasty připravené zcela nebo částečně z biomasy rostlin. Při výrobě bioplastů je používána biomasa, která pochází obvykle z kukuřice, celulózy nebo cukrové třtiny. Jako příklad lze uvést biopolyethylen (bioPET), který obsahuje ethylenový monomer získaný dehydrogenací alkoholu pocházejícího z biomasy.

Rozložitelné – z fosilních zdrojů – bioplasty, které obsahují příměsi, pomocí kterých je materiál schopen se přirozeně rozkládat a je vyroben z fosilních zdrojů (Atiwesh et al., 2021).

Rozložitelné – z biomasy – bioplasty se schopností rozkladu za pomoci mikroorganismů, vyrobené z biomasy (European Bioplastics, 2024).

Kompostovatelné plasty – bioplasty, které splňují legislativní požadavky normy EN 13432 a mohou být využívány ke kompostování (Atiwesh et al., 2021).

V souvislosti s výše uvedenou terminologií a surovinami použitými pro výrobu lze ekologicky šetrné polymerní materiály dále dělit. Obr. 1 zobrazuje dělení podle výzkumníků Mehrpouya & Vahabi (2023), které tyto materiály rozdělují následovně:

a) vyrobené z přírodních zdrojů

- zde se jedná o dobře známé látky – škrob, chitin, celulóza, lignin;

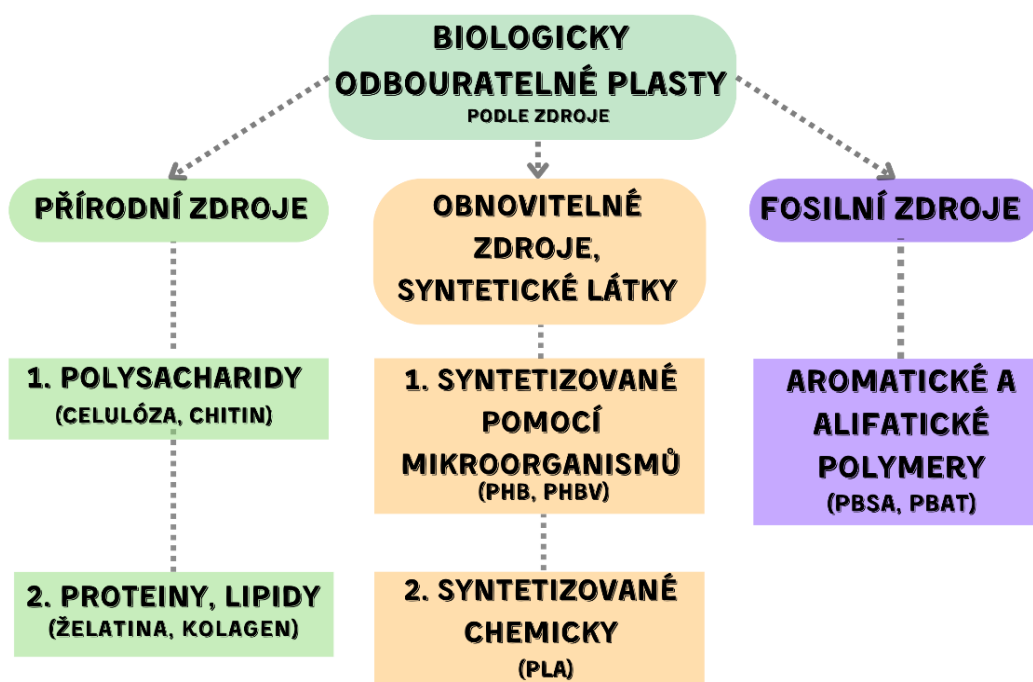
b) vyrobené z obnovitelných zdrojů

- z obnovitelných zdrojů mohou být produkovány biologicky odbouratelné plasty dvěma způsoby:

- biologickými procesy (např. kyselina poly-3-hydroxy máselná (PHB) či stejně známý poly (3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát) (PHBV));
- chemickou syntézou (např. kyselina polymléčná (PLA)).

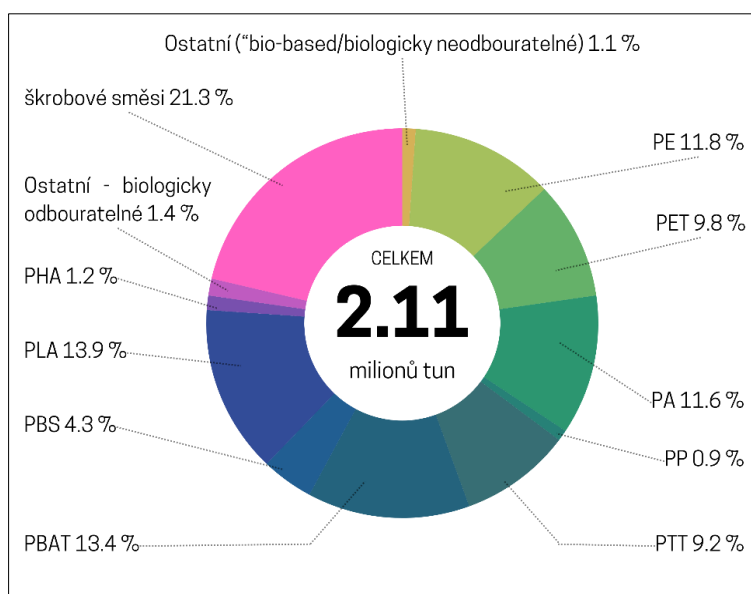
c) vyrobené z fosilních zdrojů

- látky z fosilních zdrojů, které podléhají biologickému rozkladu, např. polybutylen sukcinát-adipát (PBSA) či polybutylen adipát-tereftalát (PBAT).



Obrázek 1: Základní rozdělení biologicky odbouratelných plastů podle zdroje výroby (převzato a upraveno; Mehrpouya & Vahabi, 2023).

V globálním měřítku je o biodegradabilní polymery čím dál větší zájem, jelikož jejich využití, a to zejména pro potřeby jednorázové, jako jsou např. obaly nebo mulčovací folie, nezatěžuje životní prostředí množstvím odpadu. Životní cyklus těchto výrobků je totiž ukončen buď v průmyslovém kompostu či volně v přírodě. Tam jsou podrobeny řadě přírodních procesů, jako je UV záření, mechanická abrazie, vlhkost, oxidace a biodegradace. Např. globální produkce plastů za rok 2019 činila asi 460 milionů tun. Z toho pouze 0,45 % produkce tvoří bioplasty (viz obrázek 2). Z této produkce je 55,5 % biologicky odbouratelných



◀Obrázek 2: Globální výrobní kapacity bioplastů 2023 (převzato z Bioplastics Europe, 2019).

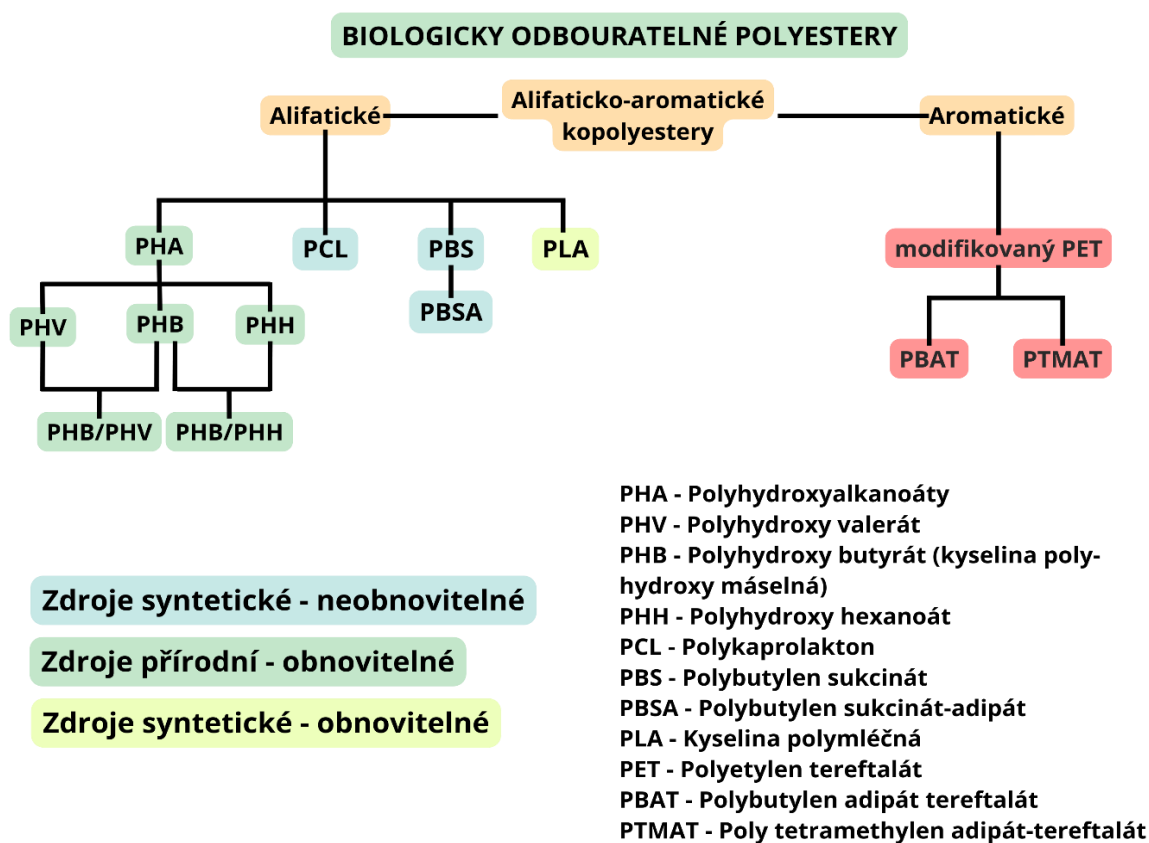
PHA – polyhydroxyalkanoáty, PLA – kyselina polymléčná, PBS – polybutylen sukcinát, PBAT – polybutylen adipát tereftalát, PE – polyethylen, PET – polyethylen tereftalát, PA – polyamid, PTT – polytrimethylen tereftalát, PP – polypropylen

(BIOPLASTICS Europe, 2019). Podle výhledů do dalších let se bude produkce bioplastů (i biologicky odbouratelných) zvyšovat.

1.2 Biologicky odbouratelné polyestery

Širokou skupinou biodegradabilních látek jsou polyestery. Jedná se o nejpřijatelnější a nejvíce prozkoumanou skupinu biodegradabilních polymerů. Na základě monomerů přítomných v řetězci lze biologicky odbouratelné polyestery rozdělit na alifatické polyestery, polyestery aromatické a alifaticko-aromatické kopolyestery (viz obr. 3).

Alifatické polyestery mají lineární řetězcovou strukturu a jsou snadno biologicky odbouratelné, mají však horší mechanické vlastnosti. Do této skupiny patří např. PHA (PHB, PHBV), PLA nebo PBS. Aromatické polyestery mají sice lepší mechanické vlastnosti nežli alifatické, ale je to na úkor jejich biologické odbouratelnosti (např. modifikovaný PET nebo PBAT).



Obrázek 3: Dělení biologicky odbouratelných polyesterů.

Kopolyestery mají vlastnosti obou zmíněných skupin – mají dobré mechanické vlastnosti, ale zároveň jsou biologicky odbouratelné. Alifatické polyestery jsou nejvíce prostudovanou skupinou biodegradabilních polyesterů, ať už se jedná o alifatické polyestery přírodního nebo syntetického původu (tab. 1).

Biodegradabilní alifatické polyestery přírodního původu mají svůj základ v látkách jako je laktid, glykolid nebo kaprolakton. Kromě poly(α -hydroxy) kyselin jsou všechny degradovatelné enzymaticky. Alifatické polyestery jsou syntetizovány buď přímou polykondenzací (polyalkylen dikarboxyláty, poly α -hydroxykyseliny) nebo polymerizací s otevíráním kruhu (smíšené poly ω -hydroxyalkanoáty). Jinak je tomu u PHA, které jsou biosyntetizovány pomocí mikroorganismů (např. *Bacillus megaterium*) (Ikada & Tsuji, 2000).

Tabulka 1: Klasifikace biodegradabilních alifatických polyesterů (Ikada & Tsuji, 2000; převzato a upraveno).

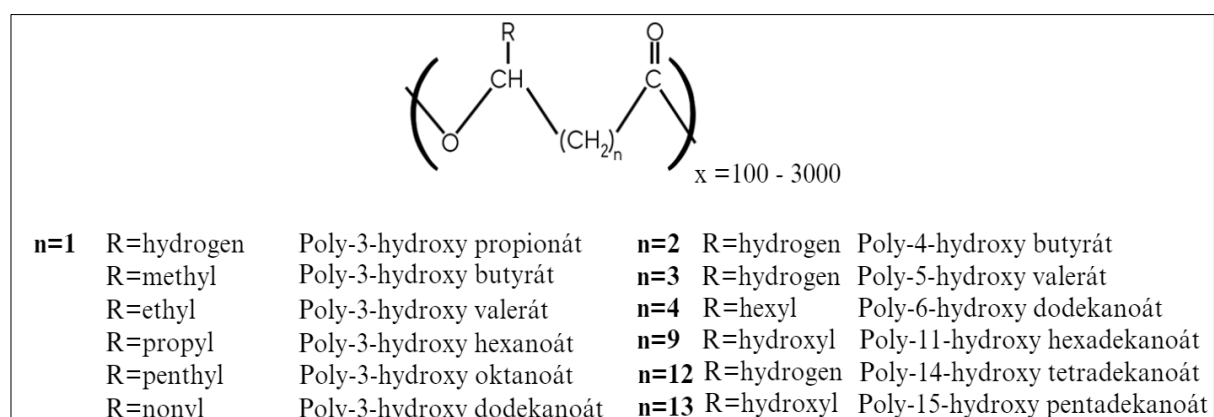
Polyester	Chemická struktura	Příklad
Poly α -hydroxykyseliny	$-(O-CHR-CO)_n-$	R= H: Poly(glykolid) (PGA) R= CH ₃ : Poly(L-laktid) (PLLA)
Poly 3-hydroxyalkanoáty	$-(O-CHR-CH_2-CO)_n-$	R= CH ₃ : Poly 3-hydroxy butyrát (PHB) R= CH ₃ , C ₂ H ₅ : Poly 3-hydroxy butyrát-ko-3-hydroxy valerát (PHBV)
Smíšené poly ω -hydroxyalkanoáty	$-[O-(CH_2)_m-CO]_x-$ m=3-5	m=3: Poly γ -butyrolakton m=4: Poly δ -valerolakton m=5: Poly ϵ -kaprolakton
Polyalkylen dikarboxyláty	$-[O-(CH_2)_m-O-CO-(CH_2)_n-CO]_x-$	m=2; n=2: Polyethylen sukcinát (PES) m=4; n=2: Polybutylen sukcinát (PBS) m=4; n=2,4: Polybutylen sukcinát-adipát (PBSA)

Polyhydroxyalkanoáty

Mezi nejvýznamnější biodegradabilní alifatické polyestery řadíme skupinu polyhydroxyalkanoátů (PHA). Jedná se o polyestery různých hydroxyalkanových kyselin (viz obr. 4), které jsou syntetizovány mnoha gramnegativními, i některými grampozitivními bakteriemi. Z gramnegativních bakterií se jedná např. o rody

Azomonas, *Pseudomonas*, *Vibrio*, z grampozitivních, kterých je méně, jsou to např. rody *Actinomycetes*, *Clostridium* či *Micrococcus* (Jingnan et al., 2009). Syntéza těchto látek probíhá v podmínkách, kdy se bakterie nachází v prostředí nadbytku uhlíku, ale zároveň nedostatku ostatních živin (dusíku, fosforu) důležitých pro množení buněk. Protože se bakterie nachází v podmínkách nepříznivých pro množení, je uhlík použit pro tvorbu uhlíkových zásob. V organismech produkujících PHA jsou akumulovány intracelulárně, a to v podobě granulí jako zdroj uhlíku a energetická rezerva (Alves et al., 2023).

Základní jednotkou PHA jsou různé hydroxyalkanové kyseliny, spojené esterovou vazbou stylem „hlava-pata“. Podle délky monomeru se PHA dělí na monomery krátké (short-chain length – sclPHA – obsahují 3 až 5 atomů uhlíku, nejčastěji kyselina poly-3-hydroxy máselná), střední (medium-chain length – mclPHA – obsahují 6-14 atomů uhlíku) a dlouhé (long-chain length – lclPHA – mají více než 14 atomů uhlíku). Délka monomeru ovlivňuje vlastnosti výsledného polymeru (Vermachová, 2008). Molekulová hmotnost PHA se pohybuje v oblasti 50 000 – 1 000 000 g/mol. Tato hmotnost se liší podle producenta PHA.

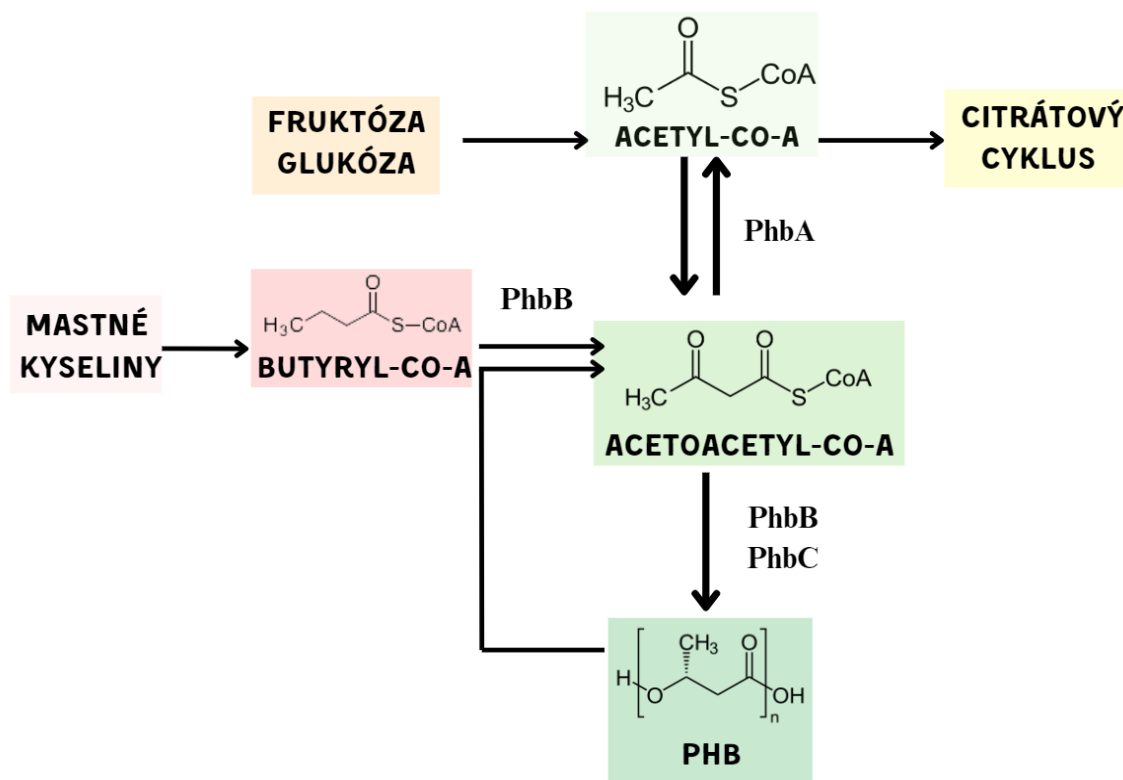


Obrázek 4: Obecné schéma struktury PHA

Syntéza polyhydroxyalkanoátů probíhá ve dvou krocích. Prvním je dodávka substrátového monomeru, druhým jeho následná polymerizace. Důležitým faktorem je přítomnost enzymů. Jedna z hlavních cest biosyntézy PHA začíná u acetyl-koenzymu-A a pokračuje ve třech po sobě jdoucích krocích (enzymaticky katalyzovaných). Tyto kroky jsou přehledně znázorněny na obr. 5.

B-ketothioláza (PhbA) katalyzuje reverzibilní kondenzaci acetyl-koenzymu-A na acetoacetyl-CoA. Ten je redukován reduktázou (PhbB) na d-(-)-3-hydroxybutyryl-koenzym-A (zde dochází ke spotřebě NADPH) a následné polymeraci podporované P(3-HB) syntázou (PhbC). V dalších krocích je cyklus uzavřen acetoacetyl-CoA syntetázou (AACS), zatímco acetoacetyl-CoA je regenerován a přeměněn na acetyl-CoA, který se dále účastní citrátového cyklu (Winnacker, 2019).

Průmyslová výroba PHA vyžaduje separaci biomasy, její dezintegraci a následnou izolaci a purifikaci PHA. V současné době se výzkumy zabývají možnostmi extracelulární produkce PHA u mikroorganismů, např. Beaver et al. (2023) syntetizovali PHB extracelulárně pomocí geneticky modifikovaných bakterií *E-coli*. Tyto postupy jsou však ekonomicky velmi náročné. Kromě bakteriální produkce je proto v současné době zkoumána možnost produkce PHA geneticky modifikovanými rostlinami (např. řepkou), protože jako autotrofní organismy jsou schopny využít fixovaný oxid uhličitý přímo k produkci polyesteru (Dobrogojski et al., 2018).



Obrázek 5: Biosyntéza PHA v *E-coli*. Převzato a upraveno podle Winnacker, 2019.

Světový trh je zásobován PHA společnostmi uvedenými v tab. 2. Mezi hlavní výrobce PHA patří např. Danimer Scientific (USA), Kaneka (Japonsko), Novamont (Itálie), Bio-On (Itálie) a další (viz tabulka 2). Mezi tuzemské producenty pak patří NAFIGATE, které PHB využívá i pro svou značku NAFIGATE Cosmetics (jako peelingové částice) (Nafigate Corporation, 2021).

Tabulka 2: Hlavní producenti dodávající PHA na světový trh.

Společnost	Země	Rok zahájení výroby	Produkt	Použitý substrát/organismus	Obchodní název	Zdroj
Danimer Scientific	Georgie, USA	2007	mcl-PHA	-	Nodax™	https://danimerscientific.com/
Bio-OnGruppo Maip	Itálie	2007	PHA	Bramborový odpad	IamNature®	https://www.maipsrl.com/greenhope/biopolimeri?lang=en
Kaneka	Japonsko	1949 (PHA 1990)	PHB	Rostliny	PHBH™	https://www.kaneka.co.jp/en/
Metabolix	Massachusetts, USA	1992	PHA	Rostliny – proso, lnička setá	Yield10 Bioscience MIREL	https://www.yield10bio.com/commitment/pha-biopolymers
NAFIGATE	Česká republika	2015	PHB	Odpadní jedlý olej	NAFIGATE P3HB	https://www.nafigate.com/p3hb-biopolymer/
Novamont	Itálie	1989	PHA	Přírodní odpad/mikroorganismy/kompost	Mater-Bi	https://www.novamont.com/eng/mater-bi

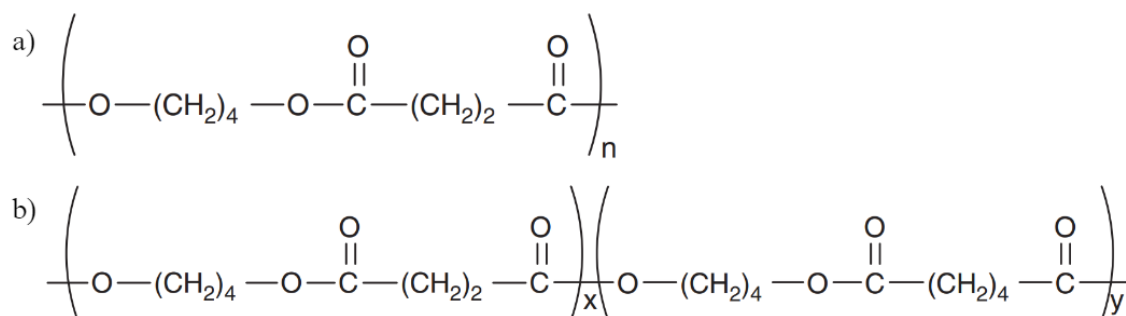
Tabulka 2 – pokračování: Hlavní producenti dodávající PHA na světový trh.

Společnost	Země	Rok zahájení výroby	Produkt	Použitý substrát/organismus	Obchodní název	Zdroj
Rodenburg Biopolymer	Nizozemsko	2000	PHA	lilek brambor	Optinyl®	https://biopolymers.nl/biopolymer/
Technaro	Německo	-	PHA	Surové obnovitelné zdroje	ARBOBLEND	https://www.tecnaro.de/en/
TinAn Biological Materials co. Ltd	Čína	2000	PHBV	kukuřice bez GMO	ENMAT™	http://en.tianan-enmat.com/

Polybutylen sukcinát

Mezi alifatické polyestery patří také polybutylen sukcinát (PBS). Je to látka biologicky odbouratelná s vlastnostmi podobnými polyethylen tereftalátu. Chemicky je syntetizován polykondenzací 1,4-butane diolu a kyseliny jantarové. Pokrok ve výrobě PBS znamená jeho produkce z obnovitelných zdrojů – cukrové třtiny či kukuřice. Teplota tání tohoto materiálu se pohybuje kolem 114 °C, teplota skelného přechodu je -32 °C. Pro tyto vlastnosti je v současné době používán v zemědělství (mulčovací folie), rybářství (rybářské sítě) a jako obalový materiál co by alternativa polypropylenu (Aliotta et al., 2022).

Kopolymerem PBS je polybutylen sukcinát-adipát (PBSA). Chemická syntéza PBSA je podobná PBS s rozšířením o kyselinu adipovou (viz obr. 6). Stejně jako pro PBS i pro PBSA jsou hledány možnosti biologické syntézy základních látek pro tento materiál (Platnieks, 2021). PBSA je náhodný kopolymer, biologicky rozložitelný, s vlastnostmi podobnými polyolefinům (Fujimaki et al., 1998). Díky nižší krystalinitě podléhá biodegradaci snadněji než polybutylen sukcinát. Teplota tání PBSA se pohybuje kolem 86 °C, teplota skelného přechodu (T_g) kolem -44 °C. Je používán především jako biologicky rozložitelný obalový materiál (potravinové obaly), jako materiál pro výrobu jednorázového nádobí (přístroje, talíře), na obaly kosmetických přípravků, kompostovatelné tašky anebo pro výrobu mulčovacích folií používaných v zemědělství, je znám pod názvem Bionolle™ 3000 series (Puchalski et al., 2018; Siracusa et al., 2015).



Obrázek 6: Chemická struktura a) PBS a b) PBSA. Převzato od Ebnesajjad, 2013.

1.3 Biodegradabilita polyesterů

Biologická odbouratelnost polyesterů je zkoumána v různých prostředích, při různých teplotách, pomocí různých metod. Objektivní vyhodnocení rychlosti biologického rozkladu je v jednotlivých prostředích v reálných podmínkách obtížné. Zároveň je náročné vytvořit laboratorní prostředí, které simuluje prostředí přírodní. Proto organizace Americká společnost pro testování

a materiály – ASTM a Mezinárodní organizace pro standardizaci – ISO vyvinuly standardní testy na zjišťování biologické odbouratelnosti materiálů, a to pomocí měření uvolněného oxidu uhličitého nebo produkce bioplynu daných materiálů. Měření uvolněného CO₂ patří mezi spolehlivé metody pro identifikaci biologického rozkladu mikroorganismy, a to za předpokladu, že je polymer jediným zdrojem uhlíku v prostředí. Standardní testy jsou prováděny především v aerobních podmínkách, ale uplatňují se i v podmínkách anaerobních a anoxických. Doba testování je dána především stupněm biologického rozkladu testovaného plastu.

Uvedené standardy přesně popisují druh a stav prostředí, ve kterém je plast degradován, a také dobu, za kterou by měl být experiment ukončen. Výčet standardů a podmínek experimentů je uveden v tabulce 3. Jedná se především o standardy ISO a jejich ekvivalenty z ASTM.

Tabulka 3: Přehled amerických a evropských norem pro biologický rozklad plastů.

	Standard	Médium	Teplota	Čas
Aerobní	ASTM D6691-17 Stanovení aerobního biologického rozkladu plastových materiálů v mořském prostředí definovaném mikrobiálním konsorciem nebo přírodním inokulem mořské vody	Mořská voda	30±2 °C	28 dnů
	ČSN EN ISO 14855-1 (640512) Stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování – Metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého – Část 1: Obecná metoda	kompost	58±2 °C	180 dnů
	ASTM D5338 Stanovení aerobního biologického rozkladu plastových materiálů za řízených podmínek kompostování zahrnujících termofilní teploty; ekvivalentem je ISO 14855			
	ČSN EN ISO 17556 (640513) Plasty – Stanovení úplné aerobní biodegradability v půdě měřením spotřeby kyslíku v respirometru nebo měřením množství uvolněného oxidu uhličitého	půda	25±2 °C	6 měsíců, prodloužení max. na 2 roky
	ASTM D5988-18 Stanovení aerobní biodegradace plastových materiálů v půdě; ekvivalentem je ISO 17556			
	ČSN EN ISO 14851 (640510) Stanovení úplné aerobní biodegradability plastů ve vodném prostředí – Metoda měření spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru	Inokulum aktivovaného kalu	20-25 °C	2 měsíce, prodloužení max. na 6 měsíců
	ČSN EN ISO 14852 (640511) Stanovení úplné aerobní biodegradability plastových materiálů ve vodném prostředí – Metoda založená na analýze uvolněného oxidu uhličitého	Inokulum aktivovaného kalu	20-25 °C	2 měsíce, prodloužení max. na 6 měsíců

Tabulka 3 - pokračování: Přehled amerických a evropských norem pro biologický rozklad plastů.

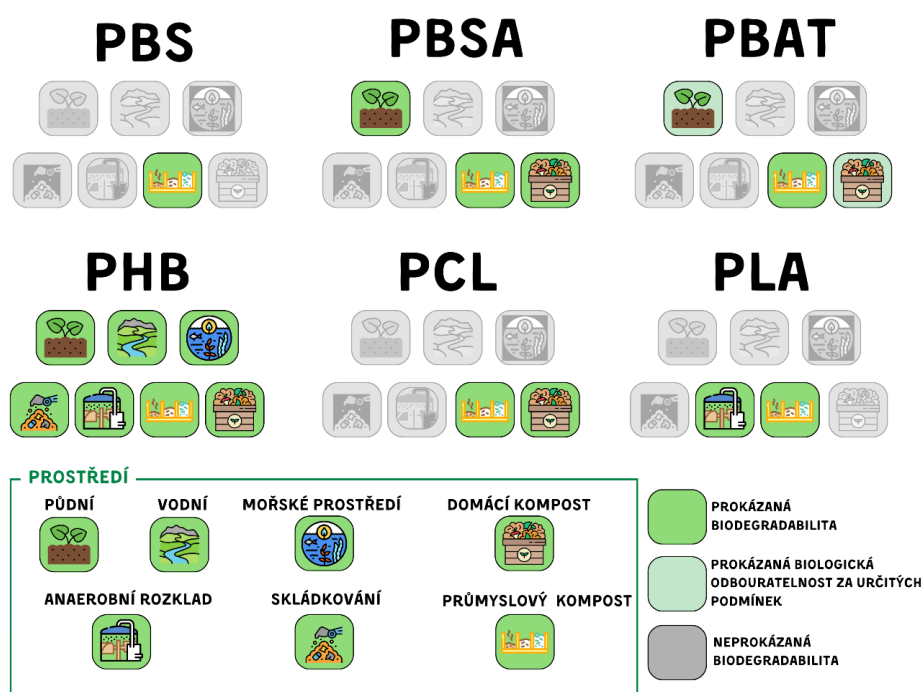
	Standard	Médium	Teplota	Čas
Aerobní	ČSN EN ISO 22404 Plasty – Stanovení aerobní biodegradace neplovoucích materiálů vystavených mořskému sedimentu – Metoda analýzou uvolněného oxidu uhličitého	Mořský sediment	15–25 °C; ne více než 28 °C	2 roky
	ČSN EN ISO 23977-1 Plasty – Stanovení aerobní biodegradace plastových materiálů vystavených mořské vodě – Část 1: Metoda analýzou uvolněného oxidu uhličitého; ISO 23977-2 Část 2: Metoda měřením spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru	Mořská voda	15-25 °C, ne více než 28 °C	1 rok, prodloužení max. 2 roky
Aerobní	ČSN EN ISO 18830 Plasty – Stanovení aerobní biodegradace neplovoucích plastových materiálů na rozhraní mořská voda/sediment písku – Metoda měření spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru	Mořská voda a pískový sediment	15-25 °C, ne více než 28 °C	24 měsíců
	ČSN EN ISO 19679 Plasty – Stanovení aerobní biodegradace neplovoucích plastových materiálů na rozhraní mořská voda/sediment – Metoda analýzou uvolněného oxidu uhličitého	Mořská voda a pískový sediment	15-25 °C, ne více než 28 °C	24 měsíců
	ČSN EN 14046 Obaly – Hodnocení úplné aerobní biodegradace obalových materiálů při řízených podmínkách kompostování – Metoda analytického stanovení uvolněného oxidu uhličitého	kompost	58 °C	45 dnů, max. 6 měsíců

Tabulka 3 - pokračování: Přehled amerických a evropských norem pro biologický rozklad plastů.

Anaerobní	ČSN EN ISO 14853 Plasty – Stanovení úplné anaerobní biodegradace plastů ve vodném prostředí – Metoda založená na stanovení produkce bioplynu	Inokulum anaerobního kalu	35±2 °C	60 dnů, max. 90 dnů
	ČSN EN ISO 15985 Plasty – Stanovení úplné anaerobní biodegradace za podmínek anaerobního rozkladu při vysokém obsahu pevných látek – Metoda založená na analýze uvolněného bioplynu	Anaerobní kal	37±2 °C nebo 52±2 °C	15–30 dnů
	ASTM D5511-18 Stanovení anaerobního biologického rozkladu plastových materiálů za podmínek anaerobního trávení s vysokým obsahem pevných látek; ekvivalentem je ISO 15985			
	ASTM D5526-18 Stanovení anaerobního biologického rozkladu plastových materiálů za podmínek skládkování	Upravená frakce komunálního odpadu a anaerobní inokulum z anaerobního vyhnívacího reaktoru	35±2 °C	30 dnů
Anoxické	ČSN EN ISO 17417 Stanovení celkové biodegradace plastových materiálů ve vodném systému za anoxických (denitrifikačních) podmínek – Metoda měření nárůstu tlaku	Inokulum aktivovaného kalu z denitrifikace	20±1 °C	56 dnů

Výše uvedené standardy jsou základem pro hodnocení biologické rozložitelnosti polymerů. Podle výsledků lze pak srovnávat biologický rozklad plastů v různých prostředích, viz obr. 7, který zobrazuje biologický rozklad plastu v prostředí moře, sladké vody, půdy, domácího kompostu, průmyslového kompostu, při skládkování a při anaerobní digesti. Z obrázku 7 je zřejmé, že jediným plastem, který se rozkládá ve všech uvedených prostředích, je PHB. Biodegradabilita v půdě, domácím kompostu i průmyslovém kompostu byla prokázána u PBSA, PBS je rozložitelné pouze v průmyslovém kompostu. Průmyslový kompost je vhodným prostředím i pro PCL, PBAT a PLA. Rychlost biologického rozkladu polyesterů je ovlivněna krystalinitou a molekulovou hmotností materiálu. V následujícím textu jsou podrobněji popsány studie biologického rozkladu vybraných polyesterů, konkrétně PHB a PBSA.

Biodegradabilita PHB



Obrázek 7: Biologická rozložitelnost plastů v různých prostředích: v půdě, ve vodě, v mořském prostředí, v domácím kompostu, v průmyslovém kompostu, při skládkování a při anaerobní digesti. Převzato (a upraveno) z Kim et al., 2023.

Nejrychleji se rozkládajícím polyesterem je bezpochyby PHB. Biologický rozklad ataktického PHB (α -PHB; $M_n = 13\ 000$; $M_w/M_n = 1.3$) v prostředí kompostu inokulovaném biomasou aktivovaného kalu a v mořské vodě zkoumala Rutkowska et al. (2008). Pro vyhodnocení biologického rozkladu autoři využili gravimetrické stanovení a prokázali, že v obou prostředích došlo k 100 % rozpadu folií vyrobených z PHB už za 6 týdnů, a to při teplotách 21,0 °C (pro inokulum kompost/aktivovaný kal) a 18,6 °C (mořská voda). Při kompostování (při teplotě

58±2 °C a vlhkosti 50-55 %) bylo PHB o molekulární hmotnosti 450 000 g/mol rozloženo dle produkce CO₂ z 80 % za 60 dnů (Ruka et al., 2015).

Lotto et al. (2004) v rámci svých výzkumů testovali rozklad PHB o molekulární hmotnosti 250 000 g/mol v půdním prostředí při různých teplotách. Při teplotě 46 °C byla ztráta hmotnosti testovaného vzorku 90 % za 100 dnů, při teplotě 24 °C za stejný čas byla ztráta 30 %, za 300 dnů 50 %. Výsledky jejich výzkumu jsou v souladu s výsledky testů uvedených v tab. 4.

V prostředí kompostu byla zkoumána biodegradabilita PBSA, kde došlo téměř ke 100% mineralizaci materiálu na CO₂ za dobu 60 dnů. Ve srovnání s biodegradací PHB je rozdíl především v průběhu biodegradace. Zatímco PHB má rychlý nárůst hned od začátku, rychlost biodegradace PBSA je pozvolnější. Zhruba 90 % rozkladu dosáhnou oba materiály asi za 70 dnů při teplotě 58 °C (Lotto et al., 2004; Salomez et al., 2019).

V katalogovém listu komerčního materiálu pod obchodním označením 3000 series Bionolle™ (Showa Denko K. K., 2013) výrobce uvádí biodegradabilitu PBSA (krystalinita 20-35 %) v různých prostředích. V prostředí kompostu při teplotě 45 °C byl materiál rozložen z 99 % za 100 dnů. Biodegradace byla pozorována také v prostředí aktivovaného kalu, kde bylo dosaženo 75% biodegradace za 80 dnů. V případě biodegradačních testů v půdě v přirozeném prostředí při teplotě v rozmezí 20-25 °C byly zjištěny značné rozdíly – nejrychlejší rozklad (asi 99 %) proběhl za 270 dnů, nejpomalejší rozklad po 360 dnech dosahoval hodnoty biodegradace pouze kolem 15 %. Zde je však nutno uvést, že testy probíhaly v přírodních podmínkách. Byla zde tedy různá teplota prostředí, vlhkost i typ půdy. Biodegradační testy byly provedeny také ve vodě – jak v řece, tak v oceánu. Biodegradace v říční vodě dosahovala téměř 100 % za 200 dnů, v oceánu bylo za 360 dnů rozloženo asi 65 % materiálu. Podle studie, ve které Puchalski et al., (2018) podrobili rozkladu PBSA v kompostu a půdě, jsou čísla následující: během 24 týdnů došlo k úplnému rozkladu PBSA v kompostu, za stejnou dobu došlo v půdním prostředí k rozkladu PBSA pouze asi z 20 % (Puchalski et al., 2018).

Rozklad PHB ($M_w = 223\,000$ g/mol) v prostředí mořského sedimentu při teplotě 25 °C byl sledován De Falcem et al. (2021) na základě úbytku hmotnosti. Za 200 dnů činil úbytek PHB folie asi 70 %. Stejný experiment byl proveden i pro PBSA ($M_w=112\,300$ g/mol), zde došlo za 200 dnů k úbytku hmotnosti pouze asi z 20 %. K propadu poté došlo za dalších 100 dnů, kdy byl zaznamenán úbytek hmotnosti asi z 50 % (De Falco et al., 2021).

Tabulka 4: Biodegradace polyesterů v různých prostředích (Kim et al., 2023; převzato a upraveno). ¹ – podle normy ISO 17556; ² – podle normy ISO 14855; ³ - podle normy ASTM D6691; ⁴- podle normy 14852.

	PHB	PBSA	PBS
Biodegradace v půdě¹	30 % za 100 dnů (24 °C) (Lotto et al., 2004)	20 % za 170 dnů (Puchalski et al., 2018)	85,1 % za 150 dnů (25 °C) (Šerá et al., 2020)
Biodegradace v průmyslovém kompostu²	90 % za 45 dnů (Narancic et al., 2018)	100 % za 170 dnů (Puchalski et al., 2018)	90 % za 207 dnů (Narancic et al., 2018)
Biodegradace v mořské vodě/sedimentu³	70 % za 200 dnů (De Falco et al., 2021).	70 % za 300 dnů (De Falco et al., 2021).	-
Biodegradace v prostředí inokula aktivovaného kalu⁴	83 % za 117 dnů (García-Depraect et al., 2022).	75 % za 80 dnů (Showa Denko K. K., 2013).	2 % za 117 dnů (García-Depraect et al., 2022).

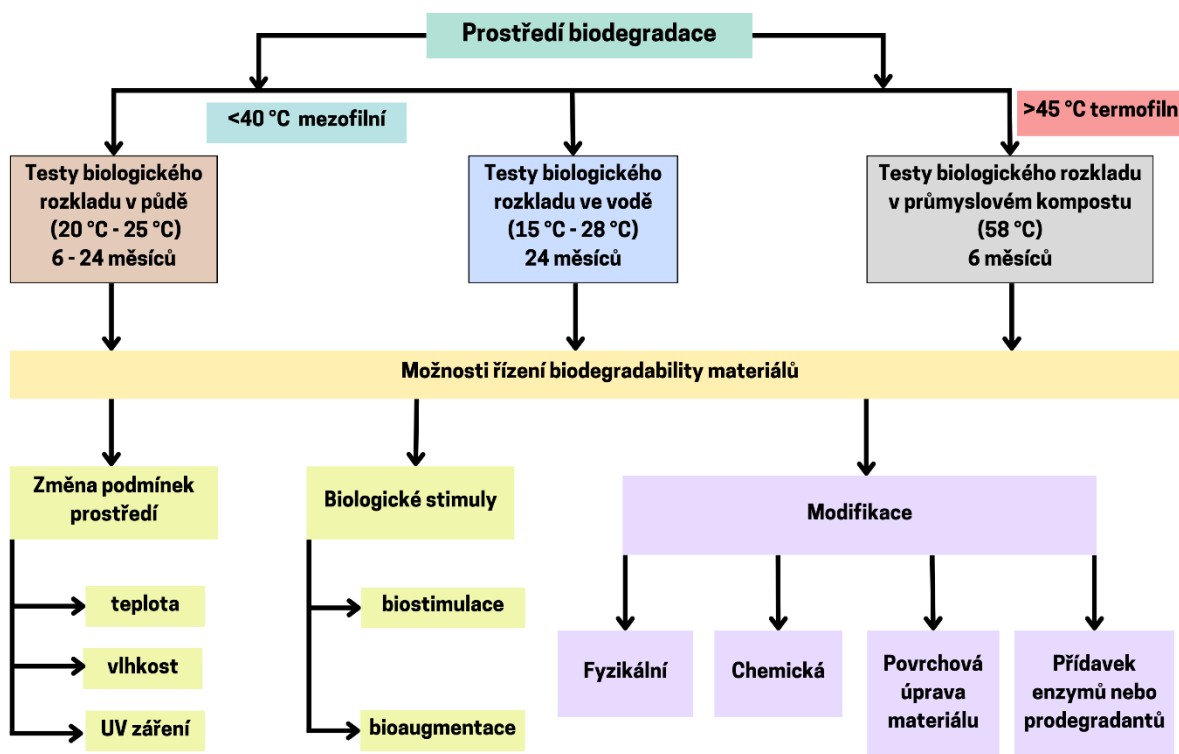
Tabulka 4 zároveň srovnává biodegradaci PBSA a PBS. Z výsledků vyplývá, že PBSA je více biologicky rozložitelný materiál než PBS. Jak již bylo zmíněno, biologická rozložitelnost je ovlivnitelná vlastnostmi samotného materiálu. V dalších kapitolách následuje výčet možností ovlivnění biologické rozložitelnosti materiálů.

1.4 Možnosti řízení biologické rozložitelnosti alifatických polyesterů

Rychlost biodegradace je omezujícím faktorem pro aplikační potenciál těchto materiálů. V současné době je předmětem výzkumu optimalizace vlastností a biologického rozkladu polyesterů pomocí různých technik. Obr. 8 znázorňuje obecné schéma možností ovlivnění biologického rozkladu materiálů. Ze schématu je patrné, že jednou z možností je změna podmínek v testovaném prostředí, konkrétně se může jednat např. o změnu teploty (nejčastěji její zvýšení) (Lotto et

al., 2004), změnu vlhkosti a přítomnost či absenci UV záření. Změny těchto faktorů sice ovlivňují biologický rozklad, ale ne vždy jsou dostačující.

Další možností je modifikace vlastností polyesterů tak, aby došlo k ovlivnění biologického rozkladu. Sem lze zařadit změny týkající se fyzikálně-chemických vlastností materiálů. Nejjednodušší je modifikace fyzikální, což v podstatě znamená smíchání dvou nebo více polymerů. Např. PHB je nejčastěji mícháno



Obrázek 8: Přehled možností řízení biodegradability materiálů. Převzato z: Kalita & Hakkarainen, 2023.

s jiným biologicky rozložitelným polymerem (PLA, PCL) nebo s přírodním materiálem (škrob, deriváty celulózy, lignin) (Sharma et al., 2021). Výzkumem biodegradabilních směsí polyesterů se zabýval Narancic et al. (2018). Jeho výsledky shrnuje tabulka 5. Ta zobrazuje, jak byl ovlivněn biologický rozklad v případě čistých materiálů a jejich směsí při testování pomocí mezinárodních ISO norem. Z výsledků vyplývá, že např. PLA v kombinaci s PCL je schopno rozkladu i v domácím kompostu, stejně tomu bylo i v případě směsi PHB/PBS. Některé typy směsí biologický rozklad urychlí, v jiných zůstane proces nezměněn (např. rozklad PBS zůstane stejný i v případě směsi PBS/PLA).

Tabulka 5: Provedené biodegradační experimenty dle zavedených norem pro vybrané materiály a jejich směsi. Zelená – materiál byl rozložen, červená – materiál nebyl rozložen.

	kontrolované prostředí			nekontrolované prostředí			
norma	14855	15985	14855	AST M D6691	14851	14853	17556
médium	průmyslový kompost	anaerobní rozklad	domácí kompost	mořské prostředí	vodní prostředí	anaerobní vodní prostředí	půdní prostředí
PLA/PCL							
PLA/PBS							
PLA/PHB							
PHB/PCL							
PHB/PBS							
PLA							
PCL							
PBS							
PHB							

Jinou možností je chemická modifikace polyesterů. Při té jsou využívány reakce a procesy jako např.:

- karboxylace (zvyšuje hydrofilitu);
- halogenace (např. chlorinace zvyšuje krystalinitu, tvrdost a křehkost);
- hydroxylace;
- epoxidace;
- roubování (grafting);
- síťování.

Mezi nejpoužívanější metody patří *roubování (grafting)*, protože při něm nedochází ke ztrátě původních vlastností polymeru. Při roubování jde o připojení postranních řetězců k hlavnímu řetězci kovalentní vazbou. Existuje mnoho typů roubování – roubování zářením (např. gama), roubování s využitím volných radikálů nebo ionizované roubování (aniontové, kationtové) (Sharma et al., 2021). Při *síťování* polymerů dochází ke vzájemnému spojování polymerních řetězců do prostorové sítě. Sesíťováním ztrácí polymer tavitelnost, termoplasticitu a rozpustnost – v rozpouštědlech pouze bobtná. K provedení takovéto modifikace slouží tzv. síťovací činidla (Ducháček, 2006).

Povrchové úpravy PHB skafoldů provedl Mohammadalipour et al., (2023), a to pomocí systému kyslík/argon-plazma. Takto ozářený materiál vykazoval změny v drsnosti povrchu, morfologii a smáčivosti vzorku. Úpravou povrchu PHB ($M_w = 550\,000$ g/mol) pomocí nízkotlakého plazmového systému (v kombinaci se

vzduchem) se zabýval Akdoğan et al., (2024). Při této úpravě došlo ke změně povrchu z hydrofobního na hydrofilní a také až k 10násobnému zvýšení jeho drsnosti. Tato modifikace vedla k 1,5x rychlejšímu rozkladu vzorků v půdním prostředí. Další možností je využití CO₂ laseru, jehož vliv na vybrané typy PHB popsala ve své studii Shishatskaya et al., (2023).

Modifikace vedoucí k urychlení biologického rozkladu jsou žádoucí zejména u těch materiálů, které mu podléhají obtížně. V těchto případech je na místě použití tzv. prodegradantů nebo zabudování enzymů do čistého materiálu. Toto využili ve své studii Huang et al., (2020). Do PLA ($M_w=227\,000$ g/mol) matrice byl zabudován enzym proteináza K z organismu *Tritirachium album*, která je součástí PLA depolymerázy, a ta způsobila vlastní povrchovou biodegradaci materiálu. Experiment enzymatické degradace ukázal, že přídavek proteinázy K urychlil rozklad PLA – za 21 dnů činila hmotnostní ztráta asi 14 %.

Zabudování enzymu do polymeru umožňuje dvě degradační cesty, a to povrchovou erozi s náhodným štěpením řetězce, anebo procesní depolymerizaci, probíhající, díky nanoskopickému omezení, na konci řetězce. Toho bylo využito pro polymery PCL (s přídavkem lipázy) a PLA (s přídavkem proteinázy K) (Delre et al., 2021). Rozklad byl poté sledován ve vodním prostředí a v prostředí kompostu v souladu se standardy ASTM. V prostředí kompostu (40 °C) byl testován PCL ($M_w=80\,000$ g/mol); za 4 dny činila hmotnostní ztráta 70 %. Pro PLA ($M_w=85\,000 - 160\,000$ g/mol) byly hmotnostní ztráty nižší (8 %) než pro PLA ($M_w=40\,000$ g/mol), kde byla hmotnostní ztráta kolem 34 %. Ve všech případech byly ale hmotnostní ztráty vyšší než u čistých materiálů bez enzymů.

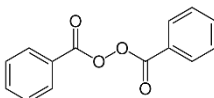
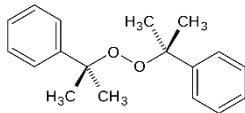
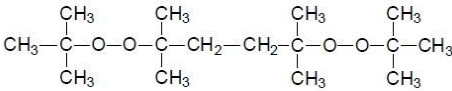
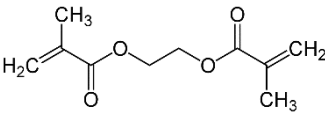
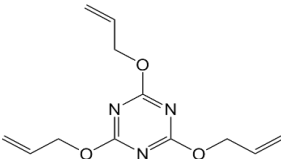
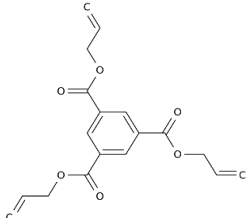
Látky, které jsou používány pro řízení biologického rozkladu polyesterů, je možno rozdělit do následujících základních skupin:

- modifikátory: plastifikátory, síťovací a nukleační činidla;
- stabilizátory: antioxidanty, tepelné a UV stabilizátory a biocidy;
- látky pomocné při zpracování (kompatibilizátory).

Pro síťování je nejrozšířenější použití organických peroxidů. Nejpoužívanější peroxidy jsou uvedeny v tabulce 6. Při reakci dochází k jejich rozkladu za vzniku volných radikálů RO•, které reagují s vodíkovými skupinami v polymerním řetězci (tzv. radikálové síťování). Tím dojde ke změně vlastností polymeru. Účinnost tohoto procesu je ale ovlivněna mnoha faktory, např. u krátkých, nízkomolekulárních polymerních řetězců (např. PLA) nemusí k zesílení s jinými řetězci vůbec dojít, méně rozvětvené polymery a polymery s methylovými skupinami mají tendenci degradovat v důsledku nežádoucího štěpení řetězce. Často přítomné tepelné stabilizátory (antioxidační lapače radikálů) mohou proces zesíťování zcela potlačit. Zde je na místě použít správnou teplotu a čas, aby došlo

k rozkladu peroxidu na volné radikály. Teplotní rozhraní je pro každý organický peroxid jiné; mezi nejčastěji používané patří dicumyl peroxid (DCP), benzoyl peroxid (BPO) nebo lauroyl peroxid (LPO) (Przybysz-Romatowska et al., 2020).

Tabulka 6: Chemická struktura látek používaných při síťování.

Typ	Název	Struktura
Organické peroxidy	Lauroyl peroxid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OOC}(=\text{O})\text{CH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$
	Benzoyl peroxid	
	Dicumyl peroxid	
	2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexan (PEX)	
Multifunkční přísady	Ethylen glykol dimethakrylát	
	Triallyl kyanurát	
	Triallyl trimezát	

Kromě organických peroxidů lze použít i další chemické sloučeniny. Níže jsou uvedeny výzkumy, ve kterých došlo při použití těchto látek k ovlivnění biologického rozkladu, a tyto výsledky jsou poté shrnuty v tabulce 7.

Tabulka 7 je přehledem použití dalších látek pro úpravu biologického rozkladu biologicky odbouratelných alifatických polyesterů. Např. při použití ethylen vinyl acetátu v kombinaci s PHB o molekulární hmotnosti 600 000 g/mol došlo ke snížení rychlosti biodegradace v zahradním kompostu při 30 °C (pohřbívací testy, terénní test). Použitý chlorid amonný zde působil jako nukleační činidlo. K posouzení biologického rozkladu využili autoři stanovení ztráty hmotnosti. S rostoucím přídatkem ethylen vinyl acetátu se degradace snižovala, naopak

pokud byl přídavek chloridu amonného vyšší než přídavek ethylen vinyl acetátu, došlo opět ke zvýšení degradace (El Taweel & Al-Ahmadi, 2021).

Z dalších chemických činidel byla použita i kyselina akrylová. Roubování PHB o molekulární hmotnosti $M_w=130\,000$ g/mol s kyselinou akrylovou bylo indukováno pomocí radiačního záření, přičemž byl stupeň roubování ovlivněn dávkou záření. Enzymatická degradace probíhala při 37 °C v 0,1M fosfátovém pufru (pH = 7,4). PHB depolymeráza byla získána z *Ralstonia pickettii*. Při vyšším stupni roubování (>5 %) byla enzymatická degradace zcela retardována. Proto bylo realizováno přetavení vzorku. U přetaveného vzorku došlo ke snížení stupně krystalinity a enzymatická degradace byla opět pozorována (Wada et al., 2006). Roubování kyseliny akrylové na PHB využil i Wu (2006). Ten použil PHB o $M_w=772\,000$ g/mol, přičemž ke kompozitu přidal i dřevěnou moučku, která způsobila zlepšení fyzikálních vlastností materiálu a rovněž využití odpadních surovin do kompozitu. Biologický rozklad vzorků byl pozorován jak v půdním prostředí, tak v enzymatickém prostředí. Enzymatické prostředí obsahovalo fosfátový pufr (0,1M) a pH=6.3, *p*-Cresol (1,8mM) a α -amylázu (20 U/mL). Tyto vzorky byly inkubovány v kompostu při teplotě 30 ± 2 °C a vlhkosti 50 ± 5 %. Folie byly před inkubací zváženy a ztráta jejich hmotnosti byla pozorována v čase, a to po dobu 12 týdnů. Výsledky prokázaly zlepšení kompatibility a mechanických vlastností vzorků a v menší míře došlo i ke snížení biologického rozkladu.

Kromě organických peroxidů jsou často používány látky z řad polyfunkčních monomerů, např. triallyl kyanurát nebo ethylen glykol dimethakrylát, jejichž chemická struktura je zobrazena v Tabulce 6. Radiační síťování PBSA ($M_w=296\,000$ g/mol) za přítomnosti těchto látek popisuje Yoshii et al., (2003). Modifikace PBSA měla za následek zvýšenou tepelnou stabilitu vzorků. Při sledování biologického rozkladu v půdním prostředí byla ztráta hmotnosti snížena ve srovnání s čistým ozářeným PBSA.

Také použití tzv. nanoplniv na bázi podvojných vrstevnatých hydroxidů vedlo ke snížení rychlosti enzymatické biodegradace PBSA (Chen et al., 2017). Kopolymery PBSA ($M_w=20\,000 - 34\,000$ g/mol) syntetizované s různými poměry kyseliny jantarové a adipové byly smíchány s těmito nanoplnivy (1, 3 a 5 % pro každý kopolymer). Rychlost rozkladu pomocí lipázy z *P. fluorescens* byla zkoumána v enzymatickém prostředí. Zkoumání prokázalo vyšší rychlost degradace PBSA-25 (vyšší poměr kyseliny adipové) než PBSA-75 (vyšší poměr kyseliny sukcinové). Ztráta hmotnosti, která byla po rozkladu pozorována, se snižuje s vyšším obsahem podvojných vrstevnatých hydroxidů, a to naznačuje, že jejich přítomnost brání degradaci PBSA.

Další možností, jak ovlivnit biodegradace, je využití některých odpadních látek. Tyto látky biologický rozklad ve většině případů urychlují. Kang a Min

(2010) použili pro výrobu potravinářských obalů čistě zemědělský odpad – bramborové slupky. Stejný postup převzal Wei (2015) a v tomto případě byl daný odpad smíchan s PHB. Výsledný kompozit měl horší mechanické vlastnosti než čisté PHB a současně došlo ke zrychlení biodegradace v půdním prostředí.

Ve studii Vostrejše et al. (2020) bylo použito PHB ($M_w=350\,200$ g/mol) ve směsi s PHA a ligninem získaným z jader hroznů. Ke směsi byl přidán i Joncryl, který funguje jako síťovací činidlo. Zde sice došlo ke změnám ve struktuře, které mohly vést ke zpomalení biodegradace, avšak účinek byl přesně opačný. V prostředí kompostu byly vytvořené směsi inkubovány 90 dnů (dle normy ČSN EN ISO 20200). Směs PHB s PHA zvýšila biologický rozklad o 26 %. Přídavek ligninu v koncentraci 1 % a 10 % rovněž zvýšil biologický rozklad, a to o 7,9 % a 14,9 % oproti směsi PHB s PHA. Lišil se pouze vzorek obsahující 5 % ligninu, v němž se snížil biologický rozklad o 13,1 %.

V práci Angelini et al., (2014) použití lignincelulózové biomasy a alkalického ligninu s nízkým obsahem sulfonátů (kde $M_w=10\,000$ g/mol) znamenalo zlepšení vlastností folií připravených lisováním a zároveň došlo ke zpomalení biodegradace oproti čistému PHB ($M_w=890\,000$ g/mol). Angelini et al. vysvětlují pozorovaný retardační účinek lignincelulózové biomasy různými okolnostmi. Nejprve bylo autory pozorováno, že lignincelulózová biomasa působí jako nukleační činidlo, protože podporuje krystalizaci PHB, čímž snižuje jeho citlivost k hydrolýze a mikrobiálnímu napadení. Lignin je ale méně citlivý na enzymatickou degradaci, protože má antimikrobiální vlastnosti (Li et al., 2023). Autoři se domnívají, že během inkubace v půdním prostředí mohl lignin působit jako bariéra a zpomalit tak biologický rozklad.

Výsledky Angelini et al. byly v souladu s údaji uvedenými ve studii provedené Mousaviounem et al. (2012), kteří smíchali PHB ($M_w=440\,000$ g/mol) s ligninem (extrahovaným z cukrové třtiny) a tuto směs vystavili biologickému rozkladu v zahradní půdě po dobu 12 měsíců. Jejich práce odhalila, že lignin inhiboval kolonizaci mikroorganismů. To bylo přičítáno ligninovým funkčním skupinám obsahujícím kyslík, které hrají roli při antimikrobiální aktivitě.

Látky přírodního původu byly využity i při studiích biodegradability PBSA. Použití celulózy (Avolio et al., 2015), kolagenního hydrolyzátu (Altieri et al., 2015) či kukuřičného škrobu (Jbilou et al., 2013) biodegradaci veskrze podpořilo. Např. Strangis et al., (2023) testovali použití pšeničných otrub jako plniva do PBSA (dostupné pod komerčním názvem BioPBS™ FD92PM). Směsi PBSA s pšeničnými otrubami si zachovaly mechanické vlastnosti jako čistý PBSA. Tyto vzorky pak byly inkubovány v prostředí mořského sedimentu. Čisté PBSA dosáhlo 25 % ztráty hmotnosti za 34 měsíců, PBSA s nejvyšším obsahem pšeničných otrub (15 %) bylo kompletně rozloženo za 9 měsíců. Autoři konstatují,

že tento výsledek mohl být způsoben hydrofilitou pšeničných otrub, která mohla pomoci defragmentaci materiálu.

Povrch biopolymerů je snadno kolonizován bakteriemi a houbami, což způsobuje tvorbu tzv. biofilmu, a to vede k biologickému rozkladu. Další možností, jak ovlivnit biodegradaci PHB, je tedy použití biocidních látek. Tyto látky redukuje růst a vývoj mikroorganismů. Brzezinka et al. (2021) ve své práci použili pro úpravu PHB polyhexamethylene guanidiniové soli, které v hlavním řetězci obsahují guanidiniové kationty vykazující antimikrobiální aktivitu. Při stanovení biologického rozkladu extrudovaného PHB obsahujícího 0,1 – 2 hm% polyhexamethylene guanidiniové soli metodou měření biologické spotřeby kyslíku docházelo jak v prostředí říční vody, tak v prostředí kompostu ke snížení biodegradace. Jak bylo popsáno výše, existuje mnoho látek a způsobů modifikace biologicky rozložitelných polyesterů. Výčet těchto látek a jejich efekt je uveden v tabulce 7.

Tabulka 7: Některá aditiva použitá pro úpravu biologického rozkladu biologicky odbouratelných alifatických polyesterů

typ	aditivum	matrice	účinek	prostředí a teplota	metodika měření	autor
Přírodní aditiva	fermentované bramborové slupky (bioodpad)	PHB	Zvýšení hydrofobity povrchu, zvýšení rychlosti biodegradace	Půda, 25 °C	FT-IR, DSC	Wei et al., 2015
	kolagenní hydrolyzát	PBSA	Zvýšení rychlosti biodegradace	Kompost, 58 °C a 25 °C	Měření produkce CO ₂	Altieri et al., 2021
	kukuřičný škrob	PBSA	Zvýšení rychlosti biodegradace	Aerobní a anaerobní prostředí aktivovaného kalu, 35 °C	Měření biologické spotřeby kyslíku	Jbilou et al., 2013
	lignin	PHB	Zvýšení krystalinity materiálu a odolnosti vůči biodegradaci	Půda, 12–27 °C	gravimetrie	Mousavioun et al., 2012
	lignin, získaný z jader hroznů	PHB	Zvýšení krystalinity a tuhosti, zvýšení rychlosti biodegradace	Kompost, 58 °C	gravimetrie	Vostrejs et al., 2020
	lignincelulózová biomasa, alkalický lignin	PHB	Snížení rychlosti biodegradace	Půda, ~20 °C (přírodní podmínky)	SEM mikroskopie	Angelini et al., 2014

Tabulka 7 – pokračování: Některá aditiva použitá pro úpravu biologického rozkladu biologicky odbouratelných alifatických polyesterů

typ	aditivum	matrice	účinek	prostředí a teplota	metodika měření	autor
Sít'ovadla	celulózová vlákna/maleinanhydrid/glycidyl methakrylát	PBSA	Zvýšení rychlosti biodegradace	Půda, 15-25 °C	gravimetrie	Avolio et al., 2015
Mikrobicidy	Deriváty polyhexametylen guanidinových solí	PHB	Snížení rychlosti biodegradace	Říční voda 20 °C, kompost 20 °C	měření biologické spotřeby kyslíku	Brzezink a et al., 2021
Nanoplňiva	organicky modifikované podvojně vrstevnaté hydroxidy	PBSA	Snížení rychlosti biodegradace	Enzymatická degradace, 37 °C	gravimetrie	Chen et al., 2017
Sít'ovadla	ethylen vinyl acetát, chlorid amonný	PHB	Změna sférolitické struktury, snížení rychlosti biodegradace	Půda, 30 °C	gravimetrie	El Taweel a Ahmadi, 2021
	kyselina akrylová	PHB	Snížení rychlosti enzymatické degradace	Enzymatické prostředí (PHB-depolymeráza) 37 °C	měření kontaktního úhlu	Wada et al., 2006
	polyfunkční monomery/ β a γ záření	PBSA	Zvýšení tepelné stability, snížení rychlosti biodegradace	Půda	gravimetrie	Yoshii et al., 2003
	Dicumyl peroxid	PBS	Zlepšení tahových vlastností a elasticity, snížení rychlosti biodegradace	Enzymatická degradace 37 °C kompost, 50 °C	měření organického uhlíku	Kim et al., 2000
Sít'ovadla/ Odpadní látky	kyselina akrylová/dřevěná moučka	PHB	Pevnost v tahu, snížení rychlosti biodegradace	Půda, enzymatické prostředí	gravimetrie	Wu et al., 2006

2. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Z uvedené rešerše odborné literatury vyplývá potřeba modifikace ekologicky šetrných polymerů s cílem ovlivnit jejich biologickou rozložitelnost. Tyto modifikace jsou proveditelné několika způsoby: použitím síťovacích činidel (organické peroxidy aj.) nebo přidavkem látek typu lignin, a biochar. Ačkoli některé z použitých aditiv nejsou samy o sobě odpadem, jedná se o materiály vznikající při zpracování odpadní nebo nízkohodnotné biomasy. Z hlediska cirkulární ekonomiky tak představují využití vedlejších produktů a zbytkových lignocelulózových surovin, což je v souladu s cílem modifikovat polymery pomocí udržitelných bioaditiv.

Protože byla naše práce součástí projektu Sealive, bylo zkoumání rozděleno do tří dílčích cílů:

1. modifikace PHB za využití organického peroxidu a maleinanhydridu;
2. modifikace PHB za využití biocharu;
3. modifikace PBSA za využití organického peroxidu a lignosulfonátu vápenatého.

Pro dosažení cílů byly podle potřeby zvoleny základní metody:

Pro charakteristiku materiálů:

- diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC),
- rastrovací elektronová mikroskopie (SEM),
- elementární analýza,
- měření navlhavosti,
- měření kontaktního úhlu.

Pro biodegradační testy v půdním prostředí:

- měření produkce oxidu uhličitého s využitím:
 - a) hmotnostní spektrometrie s membránovým vstupem (MI-MS),
 - b) kontinuálního měření produkce CO₂ pomocí respirometru MicroOxymax,
- mikroskopická analýza vzorků s využitím technik:
 - a) SEM,
 - b) analýza mikrobiálního osídlení povrchu vzorků v průběhu biodegradace, fluorescenční mikroskopie,
- DSC analýza vzorků v průběhu biodegradace.

3. MATERIÁL A METODIKA

Použité materiály a chemikálie:

- Kyselina poly-3-hydroxy máselná (PHB) v technické kvalitě, $M_n = 87\,910$ g/mol, $M_w = 437\,900$ g/mol, $M_z = 1\,350\,000$ g/mol, index disperzity 4,98 (podle GPC), biosyntetizovaná z *Cupriavidus necator* s D-glukózou jako médiem (získáno od Tianan Biologic Materials Co., Ltd., Čína);
- Polybutylen sukcinát-adipát (PBSA) (Unilong Industry Co., Ltd., Čína);
- 2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexan (PEX), p.a., (Sigma Aldrich);
- Anhydrid kyseliny maleinové 99% (MA) (Sigma Aldrich);
- Chloroform stabilizovaný ethanolem 99,8% (PENTA);
- Mikrokrytalická celulóza 99,9% (Sigma Aldrich);
- Hydrogenuhlíčan draselný 99% (PENTA);
- Kyselina chlorovodíková 35% (PENTA);
- Benzoan sodný 99% (Sigma Aldrich);
- Lignosulfonát vápenatý (Borremment CA 120, Borregaard, Německo) (LS); $M_w = 24000$ g/mol, obsah Ca 5 %, obsah cukrů 6 %, obsah síry 7 %, pH 10% roztoku = 4,5. Z 99,7 % rozpustný ve vodě, biologicky odbouratelný. LS byl poskytnut prof. Ing. Pavlem Alexym, PhD. (Slovenská technická univerzita);
- Biochar byl poskytnut doc. Ing. Michaellem Pohořelým, Ph.D. z Ústavu chemických procesů AV ČR.

Použité laboratorní přístroje:

- Digitální analytické váhy (Sartorius, KERN);
- Analyzátor uhlíku TOC-L (Shimadzu, Japonsko);
- Centrifuga ROTANA 460R (Andreas Hettich, Německo);
- Spektrometr Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, USA);
- Fluorescenční mikroskop (Olympus);
- Hmotnostní spektrometr s membránovým vstupem HPR-40 DSA (Hiden Analytical, United Kingdom);
- Respirometr MicroOxymax (Columbus Instruments, USA);
- Hydraulický lis (Svit, Česká republika)
- Diferenciální skenovací kalorimetr Mettler Toledo DSC1 (Sartorius, Německo);
- Mikroextrudér HAAKE™ MiniLab 3 Micro Compounder (Thermo Fisher Scientific Inc., USA);
- Dvoušnekový extrudér LTE 20–40 (Labtech Engineering Co., Ltd.);
- pH metr inoLab pH/ION 735 SenTix 81(WTW, Německo);
- Vlhkostní analyzátor MB23 (OHAUS, USA);

- Vysekávací stroj (Svit, Česká republika).

Všechny použité chemikálie byly v p. a. čistotě. Dále byly pro práci použity běžné laboratorní pomůcky, jako automatické dávkovače, čerpadla, kapátka a běžné laboratorní sklo.

3.1 Metodika práce

Níže jsou popsány použité postupy přípravy polymerních materiálů:

- **příprava filmu metodou odpařování rozpouštědla (solvent casting method)**

Fólie byly připravovány odléváním z roztoku a odpařením rozpouštědla (solvent-casting). Příprava fólií byla prováděna v prostředí chloroformu. V digestoři byla sestavena aparatura skládající se z varné baňky opatřené míchadlem a zpětným chladičem. Ve varné baňce byl rozpuštěn polymerní materiál v chloroformu. Roztok byl zahříván do úplného rozpuštění po dobu jedné hodiny při požadované teplotě a rychlosti míchání. Po 1 hodině bylo přidáno požadované aditivum. Vzniklá reakční směs byla míchána dalších 60 minut při požadované teplotě. Po 60 min byla reakce ukončena a roztok byl ještě za horka dávkován do skleněných forem o průměru 8 cm. Vzorky byly sušeny do konstantní hmotnosti při laboratorní teplotě. Po odpaření chloroformu byla výsledná folie sejmuta z povrchu formy.

- **příprava filmu metodou reaktivní extruze a lisování (reactive extrusion)**

Fólie z PHB byly připravovány metodou reaktivní extruze a lisování. Pro přípravu biodegradabilního materiálu metodou reaktivní extruze byl použit jak mikroextrudér, tak dvoušnekový extrudér LTE 20-40 se šneky o průměru 20 mm a délce 40D.

Při míchání v mikroextrudéru byl materiál dávkován do násypky a pěchován pomocí pístu. Extruze probíhala při teplotě 185 °C a otáčkách 50 rpm v N₂ atmosféře. Po zamíchání směsi byl uvolněn výstup z mikroextrudéru a došlo k vyjití taveniny do pracovní formy. Extrudát byl poté předlisován ve studeném ručním lisu, a to z důvodu snadnější následné manipulace s materiálem. Pro další zpracování do formy folie byl použit vyhřátý ruční lis, rovněž na teplotu 185 °C a hydraulický chladičí lis na dolisování materiálu. Pro lisování byly kusy extrudátu o hmotnosti 2,5 g vloženy do lisovací formy čtvercového tvaru (120x120x0,1 mm), přičemž z důvodu zachování stejné kvality výlisku byla vložena mezi kovové nerezové destičky a materiál krycí PET fólie. Do lisovacího prostoru ručního, resp. hydraulického chladičího lisu byla tedy vložena kovová

lisovací deska z nerezového materiálu – krycí PET fólie – rámeček z PET fólie – extrudát – krycí PET fólie – nerezová kovová lisovací deska. Doba lisování byla nastavena na 3 min. Po zalisování byla forma s fólií chlazená ve studeném hydraulickém lisu po dobu 5 minut za lisovacího tlaku 15 MPa. Výsledným produktem byly folie o tloušťce cca 100 μm .

Při použití dvoušnekového extrudéru LTE 20–40 byly teploty v jednotlivých zónách nastaveny na 180 – 183 – 185 °C. Otáčky šneků byly rovněž 50 rpm. Výsledkem taveniny byla vzduchem chlazená struna, která byla ihned zgranulována. Z granulí byly následně vylisovány folie stejným způsobem, jako je popsáno výše.

3.2 Příprava testovaných materiálů

V následujících kapitolách je popsána příprava konkrétních polymerních materiálů.

Příprava folií PHB/MA/PEX

Příprava folií z PHB/MA/PEX byla realizována metodou reaktivní extruze pomocí dvoušnekového extrudéru LTE 20–40.

Příprava folií PHB/biochar

Inkorporace biocharu do PHB folie vyžadovala předchozí homogenizaci obou látek. Práškové PHB bylo homogenizováno s práškovým biocharem a tato směs byla poté zpracována pomocí mikroextrudéru Haake.

Příprava folií PBSA/LS/PEX

Pro přípravu folií PBSA/LS/PEX byla využita metoda odpařování rozpouštědla. Jako rozpouštědlo byl použit chloroform. Folie byly připravovány následovně:

- Čistá PBSA folie: Navážka 0,3 g PBSA byla rozpuštěna ve 30 ml chloroformu a zahřívána na teplotu 120 °C po dobu jedné hodiny. Poté byla směs nalita do skleněné formy a po odpaření rozpouštědla z ní byla sejmuta výsledná fólie o tloušťce přibližně 50 μm .
- PBSA/PEX: Navážka 0,3 g PBSA byla rozpuštěna ve 30 ml rozpouštědla a zahřívána na teplotu 120 °C. Po úplném rozpuštění granulí PBSA bylo přidáno množství PEX (1 a 2 hm. %). Po uplynutí doby reakce (1 h) byla směs vylita do skleněné formy a po odpaření rozpouštědla byla sejmuta výsledná fólie o tloušťce cca 50 μm .
- PBSA/LS/PEX: Navážka g LS byla rozpuštěna v chloroformu po dobu 24 hodin. Roztok byl přefiltrován, výsledná koncentrace LS ve

chloroformu byla 728,1 mg/l. Do 30 ml tohoto roztoku byla přidána navážka 0,3 g PBSA. Po rozpuštění PBSA granulí bylo přidáno množství PEX (1 a 2 hm. %). Po uplynutí doby reakce (1 h) byla směs vylita do skleněné formy a po odpaření rozpouštědla byla sejmuta výsledná folie o tloušťce cca 50 µm.

3.3 Metody charakteristiky připravených materiálů

U připravených folií byly provedeny následující analýzy:

Elementární analýza

Prvkové složení vzorků (C, H, N, S) bylo stanoveno pomocí přístroje Flash EA 1112 analyzátoru (Thermo Fisher Scientific, Inc). Navážka vzorku (2–3 mg) pro měření probíhala pomocí mikroanalytických vah Mettler MX-5 (Toledo International Inc., USA).

Stanovení gelové frakce

Podíl gelové frakce ve vzorku byl stanoven rozpuštěním známé hmotnosti vzorku ve vhodném rozpouštědle. Detailní postup byl stanoven pomocí upravené ISO normy 10147, jako rozpouštědlo byl použit chloroform. Gelová frakce (%) byla poté vypočtena dle vzorce

$$GF = \frac{m_2}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

kde:

m_1 = počáteční hmotnost vzorku před extrakcí

m_2 = hmotnost suchého vzorku po extrakci (nerozpustný gel).

Navlhavost materiálů

Navlhavost materiálu byla sledována gravimetricky. Vzorky o stejném rozměru byly nejprve vysušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 105 °C. Poté byly kondicionovány při vlhkosti 54 % a teplotě 25±1°C. Takto uchované vzorky byly váženy v pravidelných intervalech až do konstantní hmotnosti. Navlhavost (%) byla poté vypočtena odečtením hmotnosti suchého vzorku (m_s) od vzorku kondicionovaného (m_v) podle následující rovnice:

$$Navlhavost = \frac{m_v - m_s}{m_v} \times 100 \quad (2)$$

Diferenciální skenovací kalorimetrie

Krystalinita vzorků byla měřena před biodegradací, v průběhu biodegradace i po biodegradaci pomocí přístroje Mettler Toledo DSC1 STAR system. Měření bylo provedeno v teplotním rozmezí od -30 do 200 °C. Sledované teploty byly odečítány z druhého měřicího cyklu. Stupeň krystalinity (X_c , %) materiálů z PHB byl vypočten podle rovnice 1, kde ΔH_m je entalpie tání vzorků, ΔH_0 je entalpie tání pro 100% krystalický polymer a „w“ je hmotnost vzorku:

$$X_c = \left[\frac{\Delta H_m}{\Delta H_0 \times w} \right] \times 100 \quad (3).$$

Pro PHB byla používána hodnota 146 J/g (Berwig et al., 2016), pro PBSA 142 J/g (Aliotta et al., 2021).

Infračervená spektroskopie (FTIR-ATR)

FTIR spektra vzorků byla měřena pomocí spektrofotometru FTIR Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, USA.) technikou zeslabené totální reflektance s adaptérem ATR Smart MIRacle, obsahujícím diamantový krystal. Analýza obsahovala 64 skenů při vlnočtech v rozmezí od 4000 do 500 cm^{-1} a spektrální rozlišení 4 cm^{-1} . Data byla vyhodnocena pomocí softwaru Omnic 8 (Thermo Fisher Scientific, USA).

Mikroskopické metody

Pro detailnější analýzu morfologie povrchu před biodegradací i v jejím průběhu byla použita rastrovací elektronová mikroskopie (SEM a Phenom Pro X device equipped with the Pro Suite; Phenom-World BV, Eindhoven, Netherlands). Pozorování pomocí SEM byla provedena ve spolupráci s Ing. Markétou Kadlečkovou, Ph.D., z Ústavu fyziky a materiálového inženýrství.

Vzorky pro mikroskopická pozorování byly odebírány několikrát v průběhu biodegradačního testu. Pro SEM byly vzorky omyty destilovanou vodou, vysušeny v exsikátoru a poté umístěny na terčík určený pro SEM snímkování.

Pomocí fluorescenční mikroskopie (Olympus BX53) bylo pozorováno mikrobiální oživení povrchu vzorku. Odebrané vzorky byly barveny roztokem laboratorně připraveného fluorescenčního barviva (kombinace barviva SYTO9 a propidium jodidu). Poté, co bylo odstraněno veškeré přebytečné barvivo, byly vzorky jednou opláchnuty destilovanou vodou. Analýza snímků probíhala pomocí softwaru cellSens.

Smáčivost (měření kontaktního úhlu)

Smáčivost povrchu materiálu byla stanovena měřením kontaktních úhlů vody metodou přisedlé kapky pomocí přístroje DSA30 (Krüss). Přibližně 10 μl destilované vody bylo nanесeno na povrch folie. Kapka byla následně vyfotografována a vyhodnocena (chyba $\pm 5 \%$) v softwaru Krüss Advance.

3.4 Biodegradace v půdním prostředí

Pro biodegradaci v půdním prostředí byly zvoleny 2 metody:

- A) Stanovení úplné aerobní biodegradace v půdě měřením množství uvolněného CO_2 ;
- B) Sledování biodegradace pomocí pohřbívacích testů (soil-burial test).

A) Stanovení úplné aerobní biodegradace v půdě měřením množství uvolněného CO_2

Půda použitá pro experiment byla odebrána v jarním období. Jedná se o půdu odebranou ze sadu v lokalitě Záhorovice, fluvizem. Před zahájením experimentu byla půda proseta sítím s oky o rozměru 2 mm pro odstranění hrubých částic. Následně byla stanovena vlhkost půdy a také půdní výměnná kapacita (pH_{KCl}), a to s užitím normy ČSN ISO 10390.

Měření biodegradace v půdním prostředí probíhalo metodou měření produkce CO_2 pomocí hmotnostní spektrometrie s membránovým vstupem (MI-MS) při aktuální laboratorní teplotě ($\sim 25^\circ\text{C}$). Vzorky byly nastříhány na velikost 5x5 mm. Takto upravené vzorky byly vloženy do testovací lahve (bioreaktoru) o objemu 500 ml, která obsahovala:

- půdu o hmotnosti 15 g,
- perlit (expandované vulkanické sklo zlepšující provzdušnění a retenci vody v půdě) o hmotnosti 5 g,
- minerální médium.

Dávkování minerálního média bylo vypočteno s ohledem na vlhkost půdy tak, aby celková vlhkost prostředí dosahovala 54 %. Takto připravené bioreaktory byly inkubovány při teplotě $25 \pm 1^\circ\text{C}$ a ve tmě.

Složení minerálního média:

- 10 ml $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
- 10 ml $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $3 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
- 20 ml KH_2PO_4 o koncentraci $9,07 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
- 10 ml $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

- 10 ml NaCl o koncentraci $10 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
- 80 ml $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $23,90 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
- 10 ml NH_4Cl o koncentraci $30 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
- 2,4 ml roztoku stopových prvků:
 - $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,043 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
 - H_3BO_3 o koncentraci $0,057 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
 - $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,043 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
 - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,037 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
 - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,025 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$
 - $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o koncentraci $0,040 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$

Plynotěsnost testovacích lahví zaručuje uzávěr se septem, skrze které probíhá měření produkce CO_2 . V sérii experimentů byly vzorky měřeny vždy v triplicátu, k tomu byly měřeny 4 láhve se slepým vzorkem a triplicát kontrolního vzorku (standard). Jako kontrolní vzorek byla použita mikrokrystallická celulóza. Měření probíhalo podle potřeby, nejčastěji však 1x týdně. Po změření obsahu CO_2 byly lahve provzdušněny.

Zpracování dat z MI-MS

Kumulativní produkce uhlíku:

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

kde:

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

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

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

Výpočet substrátové produkce uhlíku ve formě CO_2 :

$$m_{\text{subst.}} = m_{K(C)} - m_{K(C)\text{slepý pokus}} \quad (4),$$

kde:

$m_{\text{subst.}}$ – substrátová produkce uhlíku ve formě CO_2 [mg]

$m_{K(C)}$ – kumulativní produkce uhlíku ve vzorku ve formě CO_2 [mg]

$m_{K(C)\text{slepý pokus}}$ – aritmetický průměr kumulativní produkce uhlíku ve formě CO_2 u slepých pokusů vypočtený podle rovnice (2) [mg]

Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ podle rovnice:

$$D_C = \frac{m_{subst.}}{m_{vz} \times TC} \quad (5),$$

kde:

D_C – procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO₂ [%]

$m_{subst.}$ – substrátová produkce uhlíku ve formě CO₂ [mg]

m_{vz} – hmotnost testovaného vzorku v lahvi [mg]

TC – celkový obsah uhlíku v testovaném vzorku [%] (pro výpočet uvažován jako hmotnostní zlomek, tedy TC/100)

Při každém měření byla sestavena kalibrační křivka v rozsahu 0–8 % CO₂, který vzniká reakcí hydrogenuhlíčitanu draselného s kyselinou chlorovodíkovou podle rovnice (6):

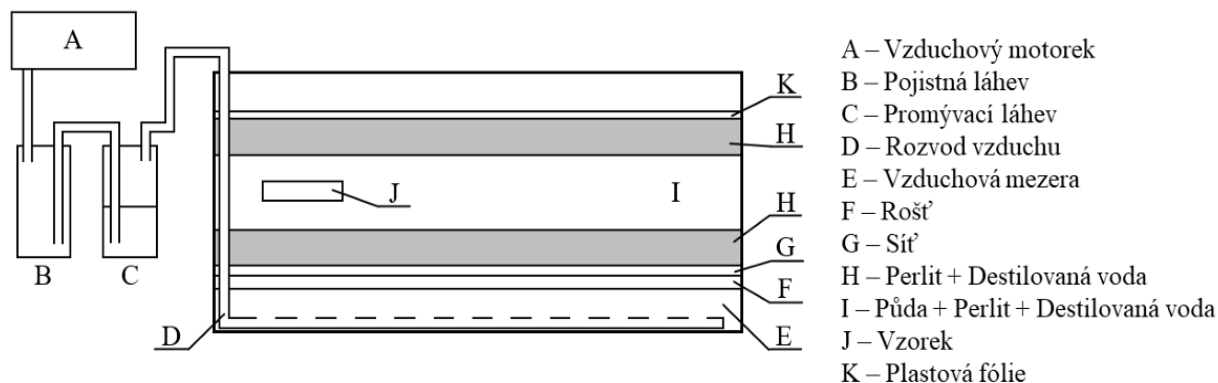


Reakce musí probíhat nejméně 2 hodiny, po ustálení reakce je možné změřit signál plynu. Po sestavení kalibrační křivky byly pomocí lineární regrese určeny absolutní členy, které byly poté použity pro výpočty denní produkce uhlíku a celkové mineralizace materiálu.

B) Sledování biodegradace pomocí pohřbívacích testů (soil-burial test)

Tato metoda spočívá v zahrabání vzorků do vrstvy půdy. Půdní reaktor, jehož náčrt je znázorněn na obr. 9, je složen z několika vrstev. Dno reaktoru (E) je tvořeno vzduchovou mezerou, do které vede soustava skleněných trubiček pro rozvod zvlhčeného vzduchu (A, B, C). Horní vrstvy půdy jsou od vzduchového dna odděleny kovovým roštem s oky a textilií z inertního materiálu (F, G), která brání prosypávání sypkých vrstev. Spodní sypká vrstva (H) je tvořena vlhčeným perlitem (perlit + destilovaná voda v poměru 1:2), následuje sypká vrstva, která je tvořena substrátem (půda + zahradnický substrát¹ v poměru 1:1), perlitem a destilovanou vodou (půda – perlit – destilovaná voda byly míchány v poměru 12:1:1). Nejsvrchnější vrstva je opět tvořena vlhčeným perlitem, na jehož povrch byla umístěna plastová folie, která zabráňovala vysušování reaktoru. Toto uspořádání zajišťovalo stálou vlhkost cca 55 % v průběhu celého experimentu.

¹ Zahradnický substrát s aktivním humusem, výrobce AGRO CS.



Obrázek 9: Schéma reaktoru pro pohřbívací testy (převzato od Kratiny, 2005).

Do sypké vrstvy (I) jsou umístěny vzorky testovaného materiálu (J), vertikálně, vždy po pěti kusech a pro 3 odběry. Umístění vzorků musí být v dostatečné vzdálenosti od okrajů reaktoru, zhruba v polovině celkové výšky vrstvy I (cca 4 cm pod povrchem a 1,5 cm mezi sebou), aby nebyl narušen kontakt půdy s povrchem vzorku. V určitých časových intervalech jsou vzorky opatrně vyhrabávány a podrobeny dalším analýzám. Po celou dobu trvání experimentu byl celý systém provzdušňován každých 12 hodin po dobu 60 minut.

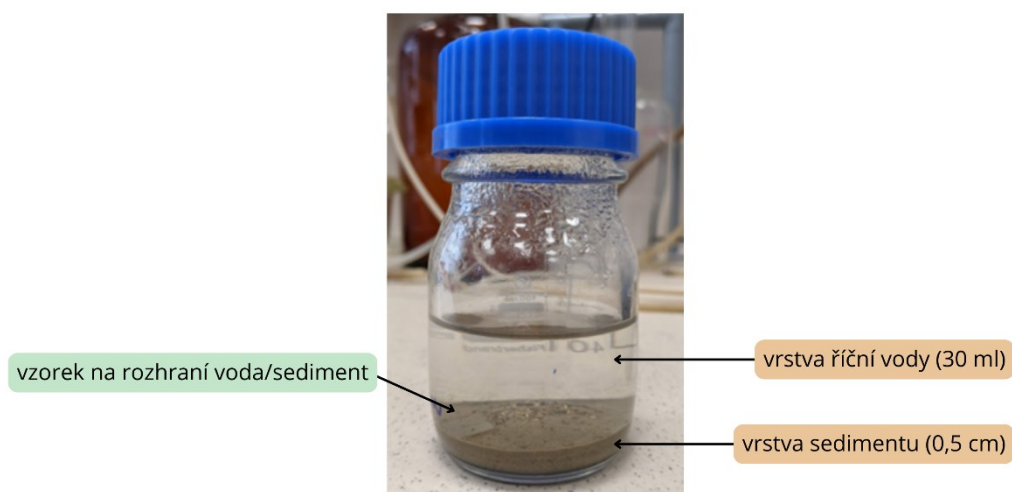
3.5 Biodegradace na rozhraní voda/říční sediment

Pro vyvinutí metodiky biodegradace studovaných materiálů na rozhraní říční sediment / voda bylo využito poznatků z norem, které se zabývají stanovením biodegradace v prostředí mořského sedimentu nebo na rozhraní mořská voda / sediment. Jedná se o normy ČSN EN ISO 22404: „Plasty – Stanovení aerobní biodegradace neplovoucích materiálů vystavených mořskému sedimentu – Metoda analýzou uvolněného oxidu uhličitého“, dále ČSN EN ISO 19679: „Plasty - Stanovení aerobní biodegradace neplovoucích plastových materiálů na rozhraní mořská voda/sediment - Metoda analýzou uvolněného oxidu uhličitého“ a norma ČSN EN ISO 18830: „Plasty - Stanovení aerobní biodegradace neplovoucích plastových materiálů na rozhraní mořská voda/sediment písku - Metoda měření spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru.“

Na základě poznatků z výše uvedených norem byl upraven postup pro říční sediment. Vzorek sedimentu společně s říční vodou byl odebrán z vodního toku Olšava, asi 4 km od jejího pramene. Písčité sediment byl na odběrovém místě přesit přes síto s oky o velikosti 2 mm a následně odvezen do laboratoře, kde byl uchováván 24 h při teplotě 4°C. Poté byla u sedimentu provedena elementární analýza určující obsah uhlíku, vodíku a dusíku. Dále bylo změřeno pH říční vody. Pro experiment je doporučeno použít lahve o objemu 250 ml, přičemž je doporučeno v lahvi zachovat množství vody ku sedimentu v poměru 3:1 až 5:1.

Vrstva sedimentu by se měla pohybovat v rozmezí 0,3 – 0,5 cm, v případě hrubozrnného sedimentu lze vrstvu zvýšit na 1,5 cm. Před samotným zahájením testu je nutná realizace fáze předkondicionování. V této fázi je nutné zjistit, zda je endogenní respirace ve všech testovacích lahvích podobná. Tato fáze trvá asi týden, ale pokud je produkce CO₂ stále vysoká, může být prodloužena. Pro experiment byly použity 100 ml lahve s vrstvou sedimentu 0,5 cm a 30 ml povrchové vody. Po fázi předkondicionování byl do lahve umístěn vzorek o velikosti 1 x 1 cm a tloušťce cca 100 µm.

Jako standard je dle normy doporučeno použít mikrokrytalickou celulózu nebo bezpopelové celulóзовé filtry. V tomto případě byl použit vzorek celulóзовého papíru (typ KA 2, výrobce Papírna Pernštejn spol. s.r.o.), který byl 3x promyt horkou destilovanou vodou, vysušen, a měl stejnou hmotnost i tvar jako testované vzorky. Pevné vzorky byly umístěny do lahve tak, aby plochou ležely na rozhraní sediment/voda. Takto připravené inkubační lahve byly připojeny k přístroji MicroOxymax pomocí plynotěsných vršků a umístěny do temperačních van, které zajišťovaly stabilní teplotu (25±1 °C). Následně byl spuštěn experiment a měření produkce oxidu uhličitého probíhalo kontinuálně každých 8 hodin.



Obrázek 10: Inkubační lahev připravená pro měření biodegradace pevného vzorku na rozhraní říční sediment/voda.

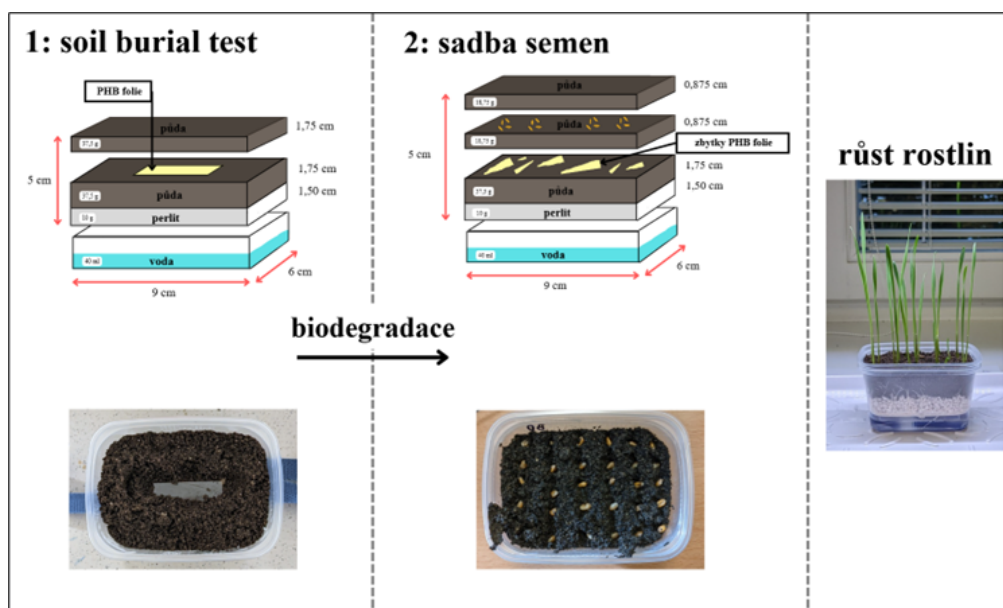
3.6 UV degradace

Pro UV degradaci folií byla použita UV lampa od E. Vila Projects & Supplies (Barcelona, Španělsko). Vzorky byly umístěny 10 cm pod zdroj UV záření o příkonu 40 W a postupně odebírány pro DSC, FTIR a SEM analýzu.

3.7 Screeningový test fytotoxicity

Semena pšenice seté (*Triticum aestivum*) byla dodána ekologickou zemědělskou společností ZS Pitín, a.s. (Česká republika). Nejprve byla stanovena

míra klíčivosti těchto semen, která přesahovala 90 %. Pokusy byly provedeny ve 200 ml samozavlažovacích květináčích obsahujících vodou nasycený perlit (10 g) a směs přírodní půdy a perlitu v poměru 1:2 (obr. 11). V první fázi byl proveden modifikovaný pohřbívací test. Do každého květináče byla umístěna testovaná fólie o rozměru 1,5 x 4 cm tak, aby nad i pod vzorkem ležel alespoň 1 cm zeminy. Květináče byly inkubovány při teplotě 25 ± 1 °C za kontrolované vlhkosti cca 55 %. Ve druhé fázi, tzv. pěstební, byly po časových intervalech biodegradace folií (10, 30 a 60 dnů) do květináčů, obsahujících zbytky folií, zaseta semena pšenice seté, zhruba do hloubky 0,5 cm nad degradujícími vzorky. Pro zajištění optimálního růstu byl systém osvětlován (16 hodin světla – denní režim, 8 hodin tmy – noční režim). Rovněž byla kontrolována vlhkost. Během růstového testu byl zaznamenán počet vyklíčených semen. Pěstební fáze trvala 12 dnů. Po uplynutí této doby byla před vyjmutím z květináčů stanovena výška sazenic, poté následovalo jemné očištění od zeminy a následné opláchnutí destilovanou vodou. Poté byla stanovena hmotnost nadzemních částí a kořenů (s přesností na 5 desetinných míst), po stanovení byla biomasa vysušena při 70 °C a znovu stanovena hmotnost.



Obrázek 11: Postup realizace screeningového testu fyto toxicity (Šašinková et al., 2025).

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

V následujících kapitolách jsou uvedeny a diskutovány výsledky práce. Tato disertační práce se zaměřuje na vybrané analýzy, které tvoří hlavní metodický rámec hodnocení biodegradace studovaných polymerních materiálů. Prezentované výsledky zahrnují FTIR spektroskopii, DSC měření, fluorescenční mikroskopii, rastrovací elektronovou mikroskopii, a především biodegradační testy prováděné v různých prostředích, včetně půdy, rozhraní říční voda/sediment a UV degradace. Tyto metody byly zvoleny jako klíčové pro detailní sledování chemických, termických a morfologických změn polymerů v průběhu degradace.

Širší soubor doplňkových analýz, zahrnující rentgenovou difrakci, optickou mikroskopii a molekulárně-biologické postupy, jsou podrobně popsány v publikovaných článcích (Julinová et al., 2023 a Šašinková et al., 2025). Tyto výsledky nejsou v disertační práci detailně rozpracovány, neboť slouží především jako rozšířený kontext k interpretaci zde prezentovaných experimentálních dat.

Kapitoly jsou rozděleny podle způsobu modifikace polymerů.

4.1 Modifikace PHB reaktivní extruzí za využití iniciátoru PEX a malein anhydridu (MA)

V práci de Souza et al. (2023) je podrobně popsán mechanismus radikálového roubování anhydridu kyseliny maleinové (MA) na PHB v tavenině za použití dikumylperoxidu jako iniciátoru. Tepelný rozklad peroxidu vede ke vzniku makroradikálů, po němž následuje roubování MA. Také Nath et al. (2024) prokázali roubování anhydridu kyseliny maleinové na PHB za použití peroxidového iniciátoru, přičemž stupeň roubování MA lze řídit volbou iniciátoru a jeho koncentrací. Reaktivní modifikace PHB byla prováděna pomocí anhydridu kyseliny maleinové v přítomnosti organického peroxidového iniciátoru. Při teplotách zpracování (175–185 °C) dochází k rozkladu peroxidu za vzniku volných radikálů, které zachycují atomy vodíku z polymerního řetězce PHB a vytvářejí makroradikály. Tyto aktivované polymerní řetězce následně reagují s dvojnou vazbou uhlík–uhlík v molekule anhydridu kyseliny maleinové, což vede k navázání (roubování) jednotek MA na polymerní skelet PHB. Výsledkem je vznik struktur typu PHB-g-MA, tedy materiálu s nově zavedenými polárními funkčními skupinami při zachování polymerní povahy materiálu. Rozsah roubování je ovlivněn koncentrací iniciátoru a anhydridu kyseliny maleinové, stejně jako teplotou zpracování a dobou zdržení (de Souza et al., 2023; Nath et al., 2024).

Fólie PHB/MA/PEX byly připraveny extruzí pomocí dvoušnekového extrudéru LTE 20–40. Vzorky s aditivou byly připraveny ve dvou koncentračních řadách iniciátoru (0,5 a 1 %) s postupně se zvyšujícím obsahem anhydridu kyseliny

maleinové (0,5 – 2 %). Označení vzorků, jejich složení, tloušťka a obsah uhlíku jsou detailně popsány v tab. 9:

Tabulka 8: Základní charakteristiky připravených vzorků PHB/MA/PEX.

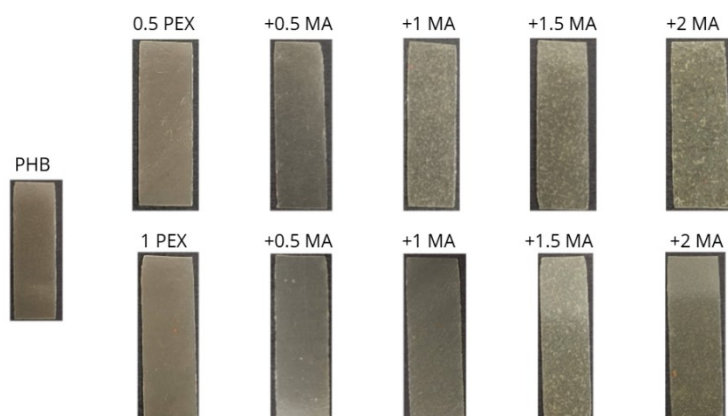
Označení vzorku	PEX [% hm.]	MA [% hm.]	Tloušťka folie ² (n=10, ±SD) [μm]	Obsah uhlíku (n=3, ±SD) [%]
PHB folie	-	-	203 ± 2.0	56.12 ± 0.01
PHB 0.5 PEX	0,5	-	160.5 ± 16.0	56.09 ± 0.01
PHB 0.5 PEX/0.5MA	0,5	0,5	154.8 ± 14.0	55.96 ± 0.02
PHB 0.5PEX/1MA	0,5	1	151.5 ± 9.0	55.87 ± 0.03
PHB 0.5 PEX /1.5MA	0,5	1,5	111.3 ± 14.9	55.91 ± 0.03
PHB 0.5 PEX /2MA	0,5	2	99.0 ± 0.8	55.71 ± 0.03
PHB 1 PEX	1	-	129.8 ± 20.0	56.08 ± 0.02
PHB 1 PEX /0.5MA	1	0,5	139.8 ± 9.0	55.98 ± 0.02
PHB 1 PEX /1MA	1	1	132.0 ± 3.0	55.97 ± 0.04
PHB 1 PEX /1.5MA	1	1,5	136.0 ± 6.0	55.74 ± 0.01
PHB 1 PEX /2MA	1	2	58.4 ± 16.6	55.75 ± 0.04

Charakteristika materiálu

Vzorky vykazovaly celkovou dobrou zpracovatelnost metodou extruze; vyšší koncentrace MA však způsobovaly znatelné potíže se zpracováním. Očekávalo se, že extrudovaná vlákna budou nelepivá a soudržná, čehož bylo dosaženo pouze u vybraných receptur. Vzorky s poměrem MA k PEXu větším než 1:1 měly tendenci vykazovat zvýšenou křehkost a mírnou lepivost. I po lisování zůstaly výsledné filmy vysoce křehké. Tato pozorování naznačují, že určité reaktivní

² Tloušťka folie byla měřena digitálním mikrometrem.

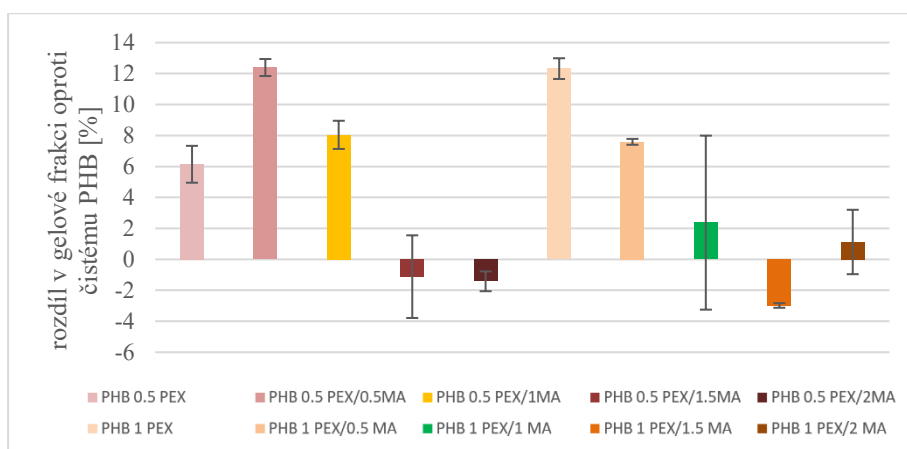
procesy zahrnující PEX a MA mohou pokračovat i během fáze lisování, což ovlivňuje konečnou mechanickou odezvu materiálu.



Obrázek 12: Výsledné vzorky připraveného materiálu.

Stanovení gelové frakce

Gelová frakce byla stanovena pro všechny vzorky. U čistého PHB byla zjištěna nenulová gelová frakce, která souvisí s vysokou krystalinitou tohoto polymeru. Uvedené hodnoty jsou tedy vztažené k čistému PHB, jehož nerozpustná frakce byla odečtena. Výsledky naznačují, že přídavek PEX a určitého množství MA ovlivňuje tvorbu nerozpustné (gelové) frakce v polymeru (viz obr. 13). Nejvyšší obsah gelové frakce, přibližně 12 %, byl zaznamenán u vzorků PHB 0.5 PEX 0.5 MA a PHB s přídavkem 1 % PEX. Tento nárůst může souviset s intenzivnějším zesítováním iniciovaným radikály vznikajícími rozkladem peroxidu, což vede ke vzniku stabilnější a méně rozpustné struktury. U ostatních poměrů aditiv byla gelová frakce nižší, což naznačuje, že při vyšším obsahu MA nebo odlišném poměru složek převládají spíše degradační procesy (štěpení řetězců) nad tvorbou zesítěné struktury.



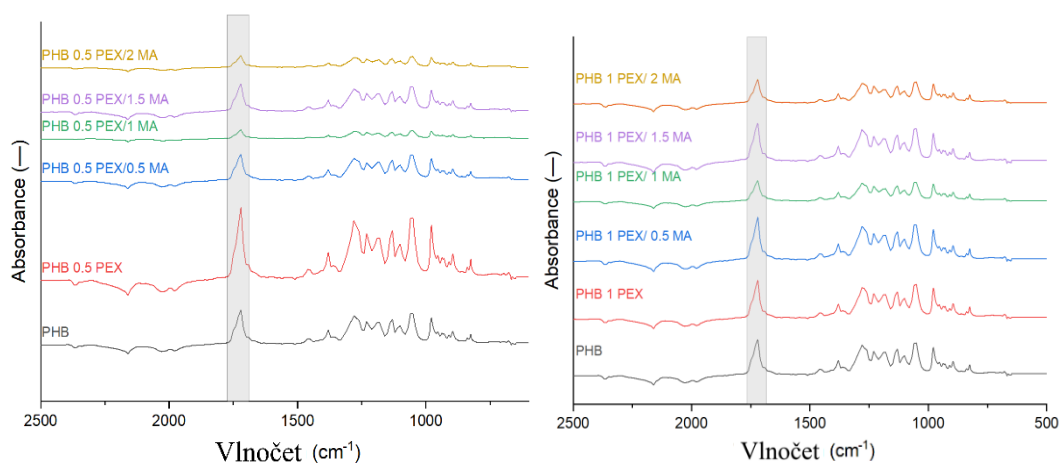
Obrázek 13: Rozdíl podílu gelové frakce vzorků PHB/MA/PEX oproti čistému PHB.

Charakterizace vzorků pomocí FTIR-ATR

Analýza ukázala, že modifikovaný PHB má mírně odlišnou strukturu než čistý PHB (obr. 14).

Hlavní absorpční pás v oblasti $1710\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ vykazoval změny v tvaru a šířce v závislosti na poměru aditiv, přičemž charakteristické funkční skupiny PHB zůstaly zachovány. FTIR analýza dále ukázala, že modifikace PHB pomocí PEX a MA vede k dílčím změnám v karbonylové a esterové oblasti. Zatímco čistý PHB vykazuje dominantní esterový karbonylový pás přibližně při 1720 cm^{-1} a charakteristické valenční vibrace C–O mezi $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$, přidavek PEX vede k rozšíření karbonylové oblasti, což naznačuje změny chemického prostředí karbonylových skupin v důsledku radikálových reakcí, včetně štěpení řetězců. Vzorky obsahující jak PEX, tak MA vykazují nové absorpční pásy nad 1780 cm^{-1} , které odpovídají symetrickému a asymetrickému karbonylovému roztahování anhydridových skupin. Výskyt těchto pásů naznačuje roubování MA na skelet PHB. Nejzřetelnější změny v karbonylové oblasti byly pozorovány u systémů s poměrem PEX/MA 1/1 a 1/1,5, zatímco při vyšším obsahu MA nelze vyloučit přítomnost nezreagovaného anhydridu.

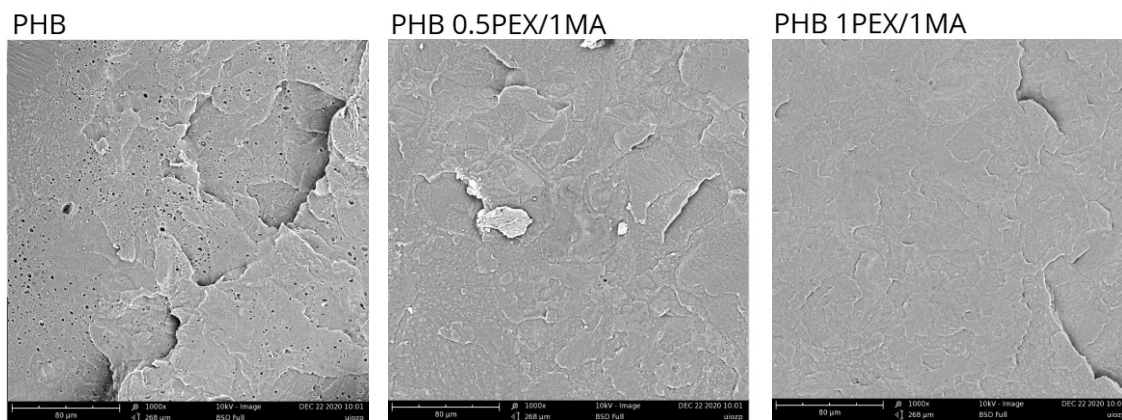
V souladu s výsledky gelové frakce tyto změny nevedou k výrazné tvorbě zesítněné struktury. Gelová frakce zůstává relativně nízká, což naznačuje, že v systému převládá štěpení řetězců iniciované peroxidem nad tvorbou sítě.



Obrázek 14: FTIR spektra vzorků PHB/PEX/MA získaná metodou ATR.

Charakteristika materiálu pomocí SEM

Materiál byl analyzován pomocí SEM, a to na kryogenním lomu struny. Na obr. 15 jsou snímky vybraných vzorků.



Obrázek 15: Lom struny (zvětšení 1000 x).

Na základě získaných snímků je lom čistého PHB velmi hrubě členitý, což je typické pro kryogenní lom semikrystalického PHB. Vzorek PHB 0.5 PEX/1MA vykazuje regionální změny v polymerní struktuře, ale má jemnější trhliny.

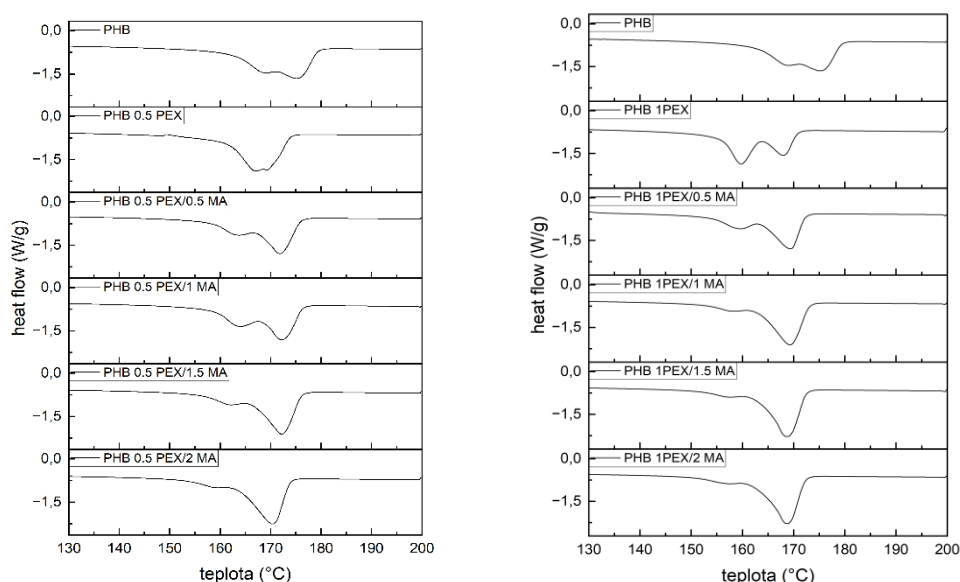
Lomová plocha čistého PHB vykazuje rozsáhlé deskovité lamely ohraničené ostrými, souvislými trhlinami s minimální plastickou deformací, což je charakteristické pro křehký lom v polymerních materiálech. Toto tvrzení je v souladu se současnými poznatky o PHB, jehož relativně vysoká krystalinita a omezená pohyblivost řetězců mají tendenci potlačovat tažnost, což vede k rychlému postupu šíření trhlín. Při nižším obsahu PEX (0.5 PEX/1MA) se lomová plocha stává výrazně heterogenní.

Zvýšení obsahu PEX na 1 % (s 1 % MA) vede k výrazně rovnoměrnější a kompaktnější morfologii. Lomový povrch se jeví hladší, s menším počtem dutin a méně výraznými prasklinami než u vzorku 0,5PEX/1MA, což naznačuje zlepšenou disperzi nebo mezifázovou interakci modifikátorů v matrici PHB. Literatura o síťování PHB pomocí MA ukazuje, že když se roubování a kompatibilizace blíží optimálním podmínkám, výsledná mikrostruktura bývá homogennější a tepelně i mechanicky stabilnější než v nedostatečně nebo nadměrně modifikovaných stavech. Přechod z porézního, nespojitého povrchu (0,5PEX/1MA) na kompaktní, spojitý (1PEX/1MA) je proto v souladu s očekávaným vztahem morfologie a kompatibility v polymerních systémech s obsahem MA (de Souza et al., 2023).

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC analýza extrudovaného PHB vykázala výrazný pík tání při teplotě $174,6 \pm 0,21$ °C (T_{2m}) a malé rameno při $169,6 \pm 0,54$ °C (T_{1m}). Konkrétní data jsou uvedena v tab. 9. Přejít skelného stavu nebyl u tohoto materiálu zřetelně detekován. Absence výrazného T_g u PHB je běžně pozorovaným jevem a souvisí především s vysokým stupněm krystalinity tohoto polymeru a relativně malým podílem amorfní fáze. Pozorovaný průběh DSC křivky tak odpovídá relativně dobře organizované krystalické struktuře extrudovaného materiálu.

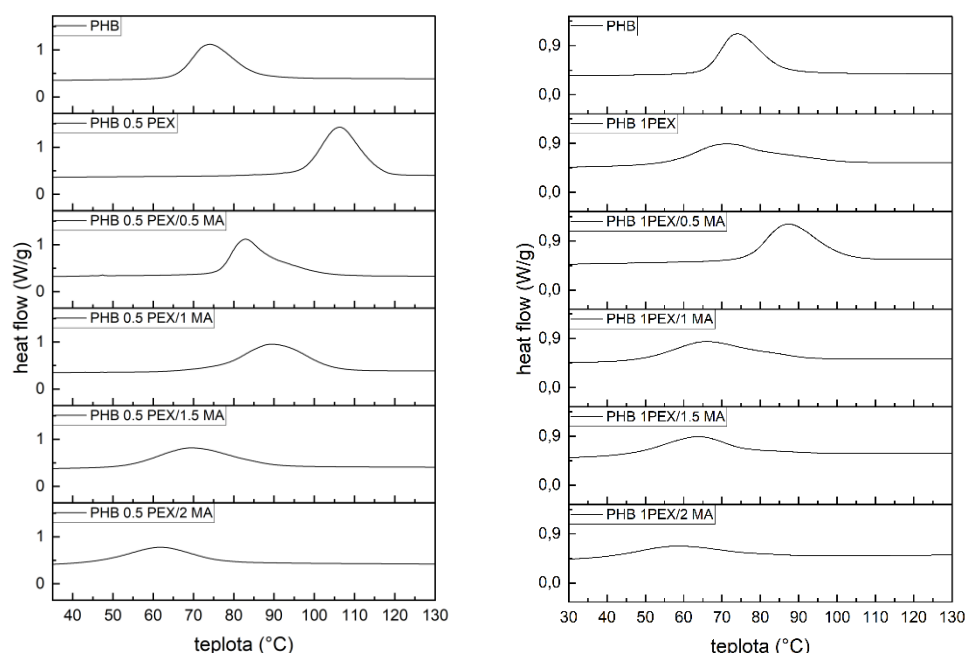
Na DSC křivkách chemicky modifikovaných vzorků PHB zaznamenaných během druhého ohřevu se naopak objevovalo více píků tání. Jak uvádí také Chen et al. (2003), relativní plocha těchto píků závisí na rozsahu chemické modifikace. S rostoucí mírou modifikace se zvyšuje podíl píku při nižší teplotě (T_{1m}), který je spojován s fází chemicky modifikovaného PHB. Tento jev naznačuje vznik krystalických struktur s různým stupněm uspořádání.



Obrázek 16: Termogramy vzorků PHB/PEX/MA při 2. ohřevu.

Chemická modifikace vedla ke snížení teplot tání (T_{1m} i T_{2m}) a současně ovlivnila teplotu krystalizace (T_c), zatímco u extrudovaného PHB tyto změny pozorovány nebyly. Modifikace pouze radikálovým iniciátorem (bez přítomnosti maleinanhidridu; vzorky 0.5 PEX a PHB 1 PEX) významně ovlivnila morfologii polymeru (viz obr. 16 a 17). V důsledku této úpravy docházelo ke zmenšení velikosti krystalitů nebo ke vzniku méně pravidelných krystalických struktur, často popisovaných jako pseudo-sférolity, které vykazují nižší teplotu tání (Julinová et al., 2023). V případě PHB modifikovaného současně radikálovým

iniciátorem a maleinanhydridem (PEX/MA) byl pokles teploty tání a změna teploty krystalizace v souladu s výsledky publikovanými Chen et al. (2003).



Obrázek 17: Termogramy vzorků PHB/MA/PEX při 1. chlazení.

Přídavek maleinanhydridu může zpomalovat nebo částečně inhibovat proces krystalizace PHB, pravděpodobně v důsledku omezené kompatibility této funkční skupiny s krystalizačním procesem polymerních řetězců. Během ochlazování tak může docházet ke vzniku méně dokonalých krystalických struktur a posunu píků krystalizace. Chemická modifikace rovněž vedla k mírnému snížení stupně krystalinity, avšak mezi jednotlivými vzorky nebyly zaznamenány výrazné rozdíly. Výsledky tedy naznačují, že hlavním důsledkem chemické úpravy není zásadní změna celkového podílu krystalické fáze, ale spíše změna morfologie a dokonalosti vznikajících krystalických struktur. Tyto změny se následně projevují ve snížení teplot tání a změně charakteru DSC křivek.

Tabulka 9: Data získaná z DSC analýzy vzorků PHB/MA/PEX.

vzorek	1. chlazení		2. ohřev		
	Krystalinita (%)	T _c (°C)	Krystalinita (%)	T _{2m} (°C)	T _{1m} (°C)
PHB film	40,52	73,05	55,35	174,60	169,6
PHB 0.5 PEX	46,36	83,43	51,18	166,23	166,9
PHB 0.5 PEX/0.5MA	43,96	80,33	50,38	171,51	162,9
PHB 0.5PEX/1MA	45,36	80,99	53,55	172,03	164,5
PHB 0.5 PEX /1.5MA	29,00	60,92	53,76	170,53	161,1
PHB 0.5 PEX /2MA	23,48	58,89	53,00	169,64	160,1
PHB 1 PEX	43,15	77,39	48,75	165,58	160,5
PHB 1 PEX /0.5MA	41,82	76,13	47,03	168,74	158,8
PHB 1 PEX/1 MA	37,50	66,02	50,79	168,61	157,7
PHB 1 PEX/1.5 MA	29,07	61,88	48,44	168,73	157,1
PHB 1 PEX/2 MA	23,10	57,54	50,92	168,63	158,8

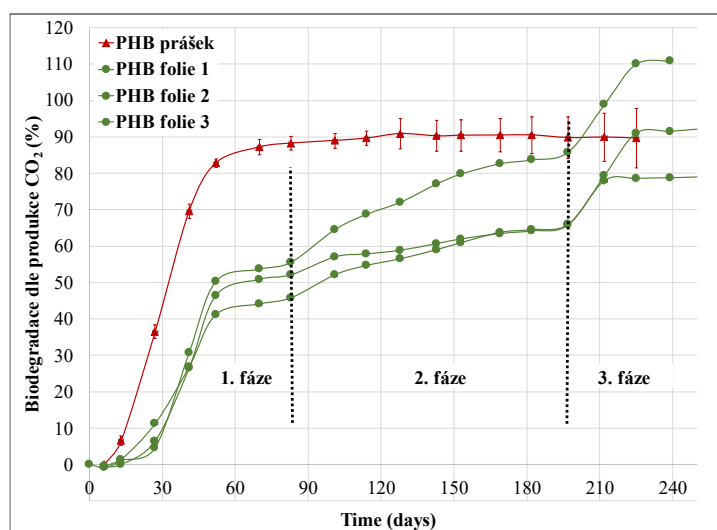
Biodegradace modifikovaného PHB v půdním prostředí

Mechanismus degradace polyhydroxyalkanoátů (PHA) zahrnuje hydrolýzu, která je katalyzována teplotou, a následována tvorbou biofilmu na povrchu polymeru. Některé studie se zabývají degradací PHB za zvýšených teplot (37 °C, 58 °C). Bylo zjištěno, že hydrolýza PHB probíhá účinněji za alkalických podmínek (Tarazona et al., 2019). Z výše uvedených informací vychází, že abiotická degradace za nižších teplot (25 °C) je zdoluhavý proces, který může trvat několik měsíců. Mikrobiální degradace tedy zaujímá primární mechanismus degradace PHB v půdních podmínkách, jelikož se jedná o daleko rychlejší proces, než jakým je prostá abiotická hydrolýza.

Biodegradace modifikovaného PHB byla sledována dvěma způsoby. Prvním způsobem byl dlouhodobý respirometrický test, trvající 9 měsíců, který probíhal v uzavřených biometrických lahvích. Tento test neumožňuje odebrání vzorků pro další analýzy, a proto byl připraven pohřbívací test, který probíhal 3 měsíce. Po této době byly však vzorky již tak fragmentovány, že nebylo možné provedení požadovaných analýz, jako je DSC apod. Po této době již došlo k tak velké fragmentaci folií na malé částice, že nebylo možné provádět analýzy jako např. DSC apod.

Dlouhodobý respirometrický biodegradační test

Biodegradační křivka viditelná na obr. 18, zobrazující závislost procentuální míry biodegradace na čase, ukazuje rozdíly mezi průběhem biodegradace u práškového PHB a u PHB folie. Biodegradace práškového PHB začala prakticky okamžitě, téměř bez lagové fáze. Po krátké adaptační fázi mikroorganismů došlo k prudkému nárůstu degradace až na 89 % za 90 dnů.



Obrázek 18: Průběh biodegradace pro PHB prášek a PHB folii.

Biodegradace tepelně zpracovaných polymerních směsí a chemicky modifikovaných systémů je ovlivňována několika faktory. Tyto faktory se nevztahují k nativnímu PHB, ale k materiálům, u nichž tepelné nebo chemické zpracování vede ke změnám morfologie či struktury. Obecně je přijímáno, že:

- mikrobiální degradace krystalických tepelně zpracovaných polymerů probíhá selektivně, přičemž amorfni oblasti jsou odbourávány přednostně;
- stupeň zesíťování ovlivňuje průběh biodegradace, přičemž nezesíťované fáze degradují snadněji (Praprudivongs et al., 2018);
- biodegradace roubovaného PHB se zvyšuje s rostoucím stupněm roubování maleinanhydridem, přičemž roubovaná část polymeru je mikroorganismy preferována (Chen et al., 2003).

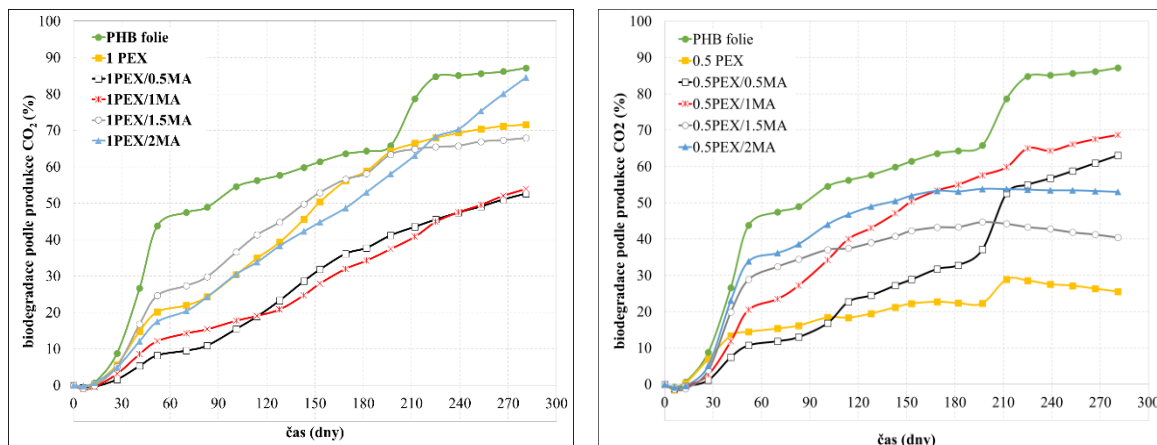
Tyto faktory mohou iniciovat vícestupňový proces mikrobiální biodegradace. V rámci této práce byly tři takové fáze pozorovány u extrudovaného PHB a chemicky modifikovaných PHB filmů, což je v souladu s výsledky García-Depraet et al. (2022), kteří popsali třífázový průběh mineralizace.

První fáze biodegradace u všech studovaných folií začínala během prvních 90 dnů testu, zatímco třetí fáze nastupovala přibližně po 200 dnech, jak bylo patrné u vzorků extrudovaného PHB, 0.5 PEX a 0.5 PEX/0.5MA (viz obr. 19). U folií 1 PEX a 1 PEX/1.5MA se náznak třetí fáze objevil kolem 180. dne. Na základě DSC analýzy a mikroskopických pozorování bylo určeno, že první fáze odpovídala odbourávání amorfni fáze. Míra mineralizace v této fázi byla ovlivněna nejen obsahem MA, ale také dostupností amorfni fáze v interlamelárním prostoru sférolitů. Po ukončení této fáze vykazovaly filmy degradaci v rozmezí 9–36 %, v závislosti na obsahu MA a typu směsi.

Z obr. 19 je patrný rostoucí trend související se zvyšujícím se obsahem MA a současným nárůstem velikosti sférolitů. Získaná data naznačují, že stupeň mineralizace v první fázi biodegradace nebyla ovlivněna výhradně obsahem MA, jak uvádějí Chen et al. (2003), ale také dostupností amorfni fáze pro mikroorganismy v mezi-lamelárních prostorech sférolitů. Po ukončení této fáze, tedy od 85. dne, byla míra degradace filmů PHB v hodnotách 11,87 %, 23,48 %, 34,42 % a 36,13 % pro vzorky 0.5PEX/0.5MA, 1MA, 1,5MA a 2MA. U série 1 PEX byly zaznamenány nižší hodnoty degradace, konkrétně 9,51 %, 15,40 %, 20,38 % a 27,33 % pro vzorky 0,5MA, 1MA, 2MA a 1,5MA.

Procesy probíhající ve třetí fázi byly z respirometrických křivek obtížně interpretovatelné. Předpokládalo se, že dochází k úplné destrukci krystalické struktury a mikrofragmentaci krystalické fáze, která následně podléhá biologickému rozkladu. Tato hypotéza byla podpořena mikroskopickým pozorováním půdního prostředí po 240 dnech, kdy byly vzorky a mikrofragmenty

materiálů degradujících ve třech fázích zcela nepřítomné, zatímco materiály vykazující pouze dvě fáze byly stále detekovatelné. SEM analýza izolovaných mikrofragmentů potvrdila přítomnost krystalické struktury i u vzorků s vysokým stupněm mineralizace (např. 1 PEX/2MA: ~80 %, 0.5 PEX/1MA: ~70 %).



Obrázek 19: Průběh biodegradace modifikovaného PHB s 0.5 % řadou přidavku PEX a MA (vlevo) a s 1 % řadou přidavku PEX a MA (vpravo).

Druhá fáze biodegradace byla charakterizována nejednoznačnými respirometrickými daty, která se projevovала zejména u sérií s obsahem 0,5 % PEX a 1 % PEX. Na základě poznatků dostupných v odborné literatuře lze předpokládat, že v této fázi hraje významnou roli krystalická struktura polymeru a morfologie sférolitů. Tomasi et al. (1996) uvádí, že zvýšení dokonalosti krystalické fáze, tedy vyšší pravidelnost a homogenita morfologie sférolitů vede ke snížení rychlosti biodegradace PHB. Tento závěr je v souladu s výsledky získanými pro film 0.5 PEX/1.5MA, který ve druhé fázi vykazoval nejnižší míru degradace, přičemž právě u tohoto vzorku byly detekovány největší sférolity (Julinová et al., 2023).

Výsledky této práce zároveň ukazují, že biodegradační proces PHB materiálů je výrazně komplexnější, než se běžně předpokládá, zejména v prostředí heterogenních půdních mikrobiálních společenstev. Zvláštní pozornost si zaslouží zjištění, že vzorek 0.5 PEX vstoupil do druhé fáze biodegradace až přibližně po 190 dnech. Toto opožděné chování naznačuje, že během prvních měsíců expozice docházelo k významným změnám ve vnitřní morfologii polymeru, které ovlivnily jeho dostupnost pro mikrobiální degradaci. Na základě kombinace SEM (Julinová et al., 2023) a DSC (tabulka 11, obr. 21) analýz bylo vyhodnoceno, že v průběhu degradace docházelo k postupné reorganizaci krystalické fáze. SEM poskytl informace o změnách povrchové morfologie a vzniku mikrotrhlin, zatímco DSC odhalil nárůst krystalinity a vznik nových krystalických domén. Tyto změny lze interpretovat

jako důsledek sekundárních a heterogenních nukleačních procesů, které probíhají v polymeru během jeho chemického a biologického stárnutí. Teoretické koncepty těchto mechanismů jsou detailně popsány v literatuře (Xu, Reiter & Alamo, 2021).

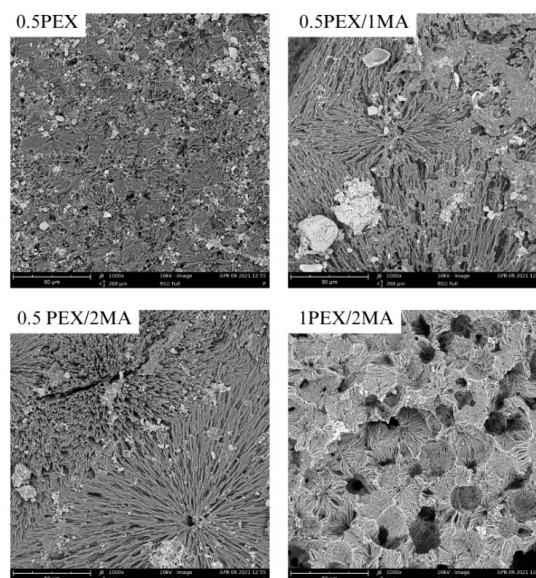
V biodegradačním prostředí se neuplatňuje primární nukleace typická pro tavení a následné chladnutí polymeru. Místo toho dochází k nukleačním procesům odlišného charakteru:

- Sekundární nukleace vzniká v důsledku postupného odbourávání amorfních oblastí, které vede ke zkracování polymerních řetězců a zvýšení jejich mobility. Kratší řetězce se snáze uspořádávají do krystalických struktur, což podporuje vznik nových krystalických jader uvnitř již existující krystalické matrice (Datta et al., 2025).
- Heterogenní nukleace je indukována oxidačními a hydrolytickými procesy, které vytvářejí polární funkční skupiny a lokální defekty v polymerním řetězci. Tyto chemicky modifikované oblasti mohou sloužit jako energeticky výhodná místa pro vznik nových krystalických jader (Volchko, 2024).
- Mikrobiálně indukovaná nukleace může být důsledkem povrchové eroze způsobené půdními mikroorganismy. Vznik mikrotrhlin, dutin a zvýšené povrchové drsnosti vytváří další heterogenní nukleační centra, která podporují lokální rekrystalizaci (Shi et al., 2025).

Výsledná reorganizace krystalické fáze vede ke vzniku nových sférolitických struktur a ke zvýšení celkové krystalinity materiálu. Vyšší krystalinita obecně snižuje dostupnost polymeru pro mikrobiální enzymy, protože krystalické oblasti jsou pro biodegradaci výrazně méně přístupné než oblasti amorfní. Lze tedy předpokládat, že tyto nukleační procesy a následná rekrystalizace významně ovlivňují interakci polymeru s půdními mikroorganismy a v konečném důsledku přispívají ke zpomalení biodegradace, což se projevilo právě opožděným nástupem druhé fáze degradačního procesu.

Procesy probíhající ve třetí fázi biodegradace bylo obtížné jednoznačně interpretovat pouze na základě respiračních křivek. Bylo předpokládáno, že v této fázi dochází k úplné destrukci krystalické struktury polymeru následované vznikem mikročástic krystalické fáze, která je následně podrobena biologickému rozkladu. Za účelem ověření této hypotézy bylo půdní prostředí analyzováno pomocí optické mikroskopie a po 240 dnech respiračního experimentu bylo zjištěno, že vzorky i jejich mikročástice, které v průběhu testu prošly všemi třemi fázemi biodegradace, se v daném prostředí již nevyskytovaly. Naproti tomu materiály, u nichž byly pozorovány pouze dvě fáze biodegradace, byly v půdě stále detekovatelné. Mikročástice těchto vzorků, identifikovatelné optickou

mikroskopií, byly následně izolovány a podrobeny analýze pomocí SEM (viz obr. 20).



Obrázek 20: SEM snímky modifikovaných vzorků po 240 dnech.

Získané SEM snímky potvrdily přítomnost krystalické struktury i u vzorků vykazujících vysoký stupeň rozkladu, který byl v souladu s množstvím produkovaného oxidu uhličitého – přibližně 80% mineralizace u vzorku 1PEX/2MA a přibližně 70 % mineralizace u vzorku 0.5 PEX/1MA.

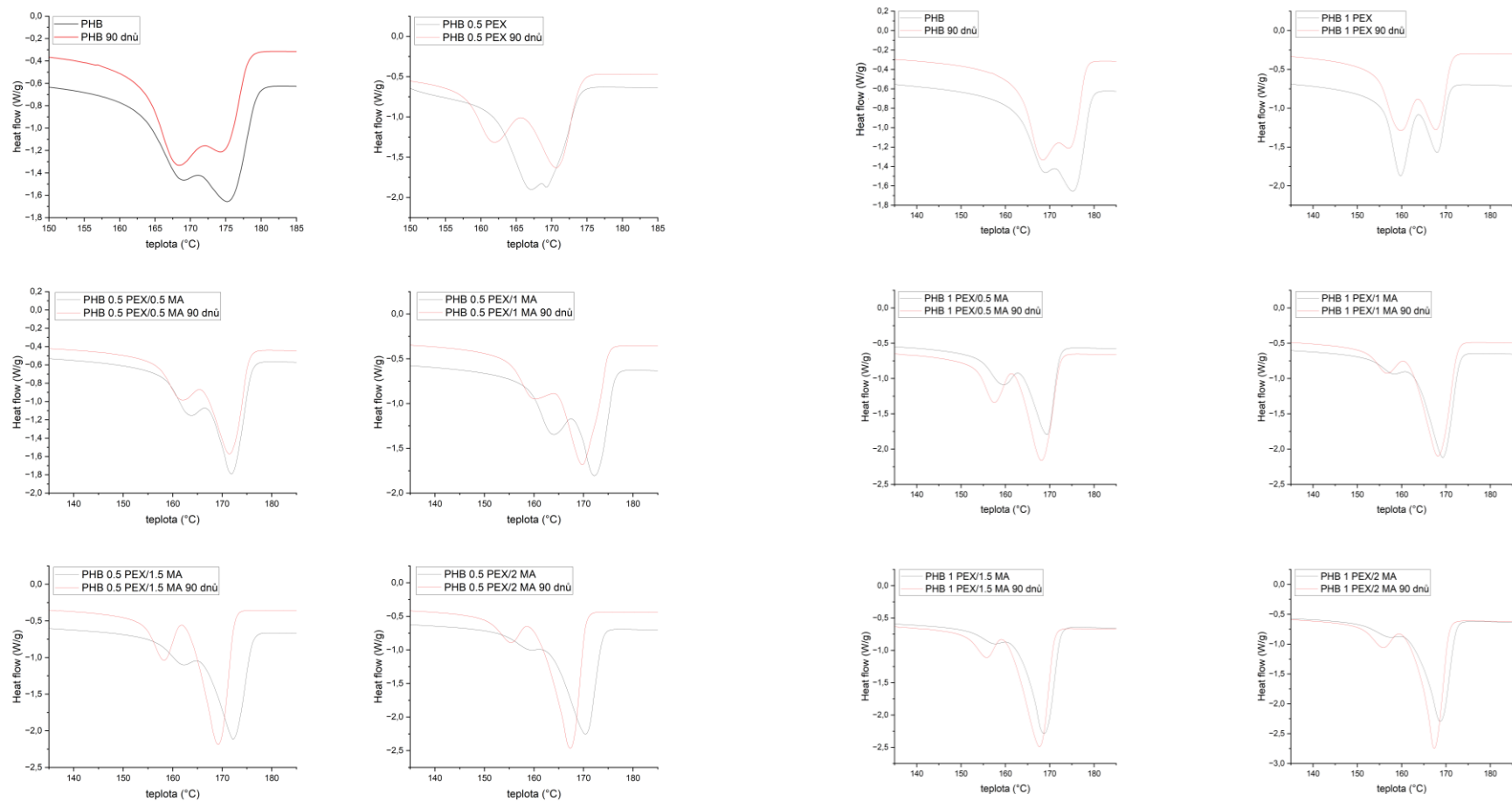
Změny v krystalické struktuře materiálu po biodegradaci

Extrudovaný PHB vykazoval relativně pravidelnou sférolitickou strukturu a zároveň nejvyšší rychlost biodegradace. Tabulka 10 zobrazuje hodnoty naměřené v průběhu biodegradace, a to po 40 a 90 dnech. Během prvních 90 dnů testu nedošlo k významným změnám teplot tání T_1 ani T_2 , avšak byl zaznamenán nárůst krystalinity přibližně o 17 %. Všechny vzorky modifikovaného PHB s obsahem 0,5 % a 1 % PEX vykazovaly v průběhu času mírný pokles teplot T_1 a T_2 (o 1–2 °C) a současně nárůst krystalinity přibližně o 10 %. Tyto změny naznačují, že teprve po degradaci amorfnní fáze v průběhu 90 dnů biodegradace došlo k ovlivnění krystalické fáze ve větším rozsahu, a to i přesto, že sférolitická struktura zůstala převážně zachována. K tomuto chování mohlo dojít v důsledku ztlušťování krystalitů PHB, pravděpodobně způsobeného omezenou mobilitou polymerních řetězců v amorfnní oblasti (Rudnik a Briassoulis, 2010).

Zároveň se ukazuje, že vývoj morfologie chemicky modifikovaného PHB během biodegradčního experimentu byl složitější a zahrnoval více procesů. U vzorku PHB s obsahem 0,5 PEX došlo po degradaci k nárůstu teploty T_2 o přibližně 3 °C a ke změně relativních ploch obou píků tání v závislosti na T_2 (obr. 21). Současně byl pozorován pokles teploty krystalizace T_c o 17 °C a snížení

krystalinity o 10 %, což lze spojit s nukleací krystalů PHB probíhající v průběhu environmentálních procesů (Tsuji a Suzuyoshi, 2002). Pozorované změny v krystalické struktuře krystalitů lze pravděpodobně přičíst pronikání vody z prostředí biodegradace do polymerní matrice, kde voda působí jako plastifikátor (Gallet et al., 2000; Quispe et al., 2021).

Změny v krystalické struktuře po biodegradaci, stejně jako molekulárně – biologické analýzy a mikroskopické analýzy jsou podrobněji popsány v publikaci Julinová et al., 2023.



Obrázek 21: DSC analýza – rozdíly v průběhu 2. ohřevu při počátečním stavu a po 90 dnech biodegradace.

Tabulka 10: Hodnoty z DSC vzorků folií odebraných v průběhu biodegradace (po 40 a 90 dnech).

vzorek	X _c (%)		T _{1m} (°C)		T _{2m} (°C)		T _c (°C)	
	čas biodegradace (dny)							
	40	90	40	90	40	90	40	90
PHB	50,91	72,40	169,89	168,24	174,52	173,93	90,77	87,09
0.5PEX	52,39	55,54	164,77	161,75	171,73	170,35	93,24	86,18
0.5PEX/0.5MA	62,46	61,39	161,56	161,8	171,11	171,17	85,82	84,28
0.5PEX/1MA	52,51	62,34	160,52	160,14	170,49	169,47	86,51	83,11
0.5PEX/1.5MA	52,55	62,07	160,17	157,96	170,46	168,71	84,39	79,99
0.5PEX/2MA	65,43	64,95	157,75	155,32	168,73	166,81	79,89	69,77
1PEX	49,13	62,23	160,82	159,58	167,73	167,41	103,61	99,70
1PEX/0.5MA	49,50	61,69	158,51	157,23	168,81	167,72	87,42	84,23
1PEX/1MA	50,25	62,77	157,74	156,64	169,11	167,71	75,01	75,67
1PEX/1.5MA	49,98	60,86	157,92	155,44	169,02	167,15	77,48	74,31
1PEX/2MA	48,64	64,99	157,27	155,63	168,49	166,79	76,3	75,81

4.2 Modifikace PHB plněním upraveného biocharu

Další modifikace PHB byla provedena pomocí plnění polymerní matrice materiálem připraveným z odpadu. Jako surovina byl použit aktivovaný kal z ČOV, který byl upraven pomocí pyrolýzy na biochar. Před úpravou byl biochar rozemlet v kulovém mlýně na frakce menší než 1 μm .

Modifikace biocharu

a. Úprava biocharu okyselením

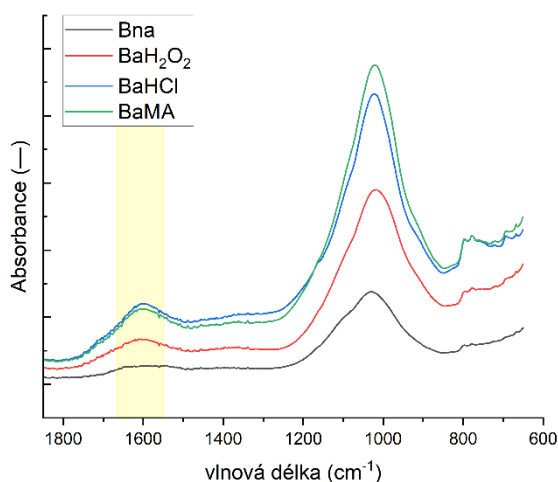
Úprava biocharu byla provedena podle postupu Mahmouda et al. (2012). Biochar byl 3x promyt roztoky kyseliny (1 M HCl, 3 M MA) a poté horkou destilovanou vodou. Takto ošetřené vzorky byly sušeny při 100 °C do konstantní hmotnosti.

b. Úprava biocharu peroxidem vodíku

Úprava biocharu probíhala dle postupu Xue et al. (2012) a Huffa a Leea (2016) následovně: 15 g biocharu bylo smícháno se 100 ml 10% roztoku peroxidu vodíku. Suspenze byla míchána 2 hodiny při otáčkách 300 rpm. Vzorek byl přefiltrován a třikrát promyt studenou destilovanou vodou, aby došlo k odstranění přebytku peroxidu vodíku. Vzorky byly sušeny při 80 °C do konstantní hmotnosti.

FTIR analýza biocharů

Pomocí FTIR-ATR analýzy nebyly pozorovány žádné významné změny, které by ukazovaly na změny ve struktuře polymeru. Tato analýza byla také provedena pro samotná upravená plniva (viz obr. 22). FTIR analýza ukázala, že úprava biocharu maleinanhydridem vedla k výrazné tvorbě karboxylátových skupin, což



Obrázek 22: FTIR-ATR spektra upravených biocharů.

potvrzují absorpční pásy kolem 1703, 1573 a 1354 cm^{-1} . Tyto změny doprovází i nárůst širokého pásu $-\text{OH}$ skupin, což svědčí o úspěšné esterifikaci povrchu biocharu. U vzorku ošetřeného HCl byly pozorovány jen mírné změny, zejména slabé zvýraznění karbonylového pásu kolem 1703 cm^{-1} a oslabení aromatických vibrací, což odpovídá lehké acidifikaci povrchu. Peroxid vodíku způsobil nárůst kyslíkatých funkčních skupin hlavně v oblasti 1800–1200 cm^{-1} , což potvrzuje tvorbu slabě kyselých karboxylových a karbonylových skupin. Celkově lze říci, že MA úprava způsobila nejsilnější funkcionalizaci povrchu, zatímco HCl a H_2O_2 vedly k mírnějšímu okyselení a nárůstu kyslíkatých skupin.

Vyluhovací test

Hodnoty pH upravených biocharových prášků se po použití HCl, MA i H_2O_2 snížily. Důvodem mohlo být nedostatečné promytí prášků anebo možná chemická modifikace povrchu. Hodnoty pH po 24 h vyluhovacím testu v destilované vodě jsou uvedeny v tab. 11.

Tabulka 11: Hodnoty pH po výluhu.

typ biocharu	pH výluhu
Bna	3,592±0,001
BaHCl	3,230±0,001
Ba H_2O_2	4,920±0,001
BaMA	3,230±0,001

Prášky byly analyzovány rovněž pomocí XRD a výsledky jsou podrobně popsány v publikaci Šašínková et al., 2025.

Různé formy biocharu byly použity proto, že cílem bylo nejprve ověřit, jak jednotlivé úpravy jeho povrchu ovlivní disperzi v polymerní matici PHB. Biochar se díky své porézní struktuře a vysokému povrchu chová různě podle typu chemické úpravy, a proto bylo nutné porovnat více variant, aby bylo možné posoudit jejich vliv na výsledné biodegradční chování.

Příprava a charakterizace folií

Upravený biochar byl zhomogenizován s práškovým PHB a následně byly připraveny folie pomocí mikroextrudéru Haake. Nejprve byly připraveny folie PHB s obsahem biocharu v rozmezí 0,5 – 5 %. Při zpracovávání však bylo zřejmé, že vyšší než 1% obsah biocharu ve folii již způsobuje shluky biocharu

ve folii a tím zvyšuje její heterogenitu. Při lisování rovněž dochází k četným prasklinám. Pro další práci byla tedy zvolena koncentrace 1 %.

Vlastnosti výsledných folií jsou uvedeny v tabulce 12. V tabulce jsou rovněž uvedeny hodnoty vyluhovacího testu a testu nasákavosti materiálu. Vyluhovací test byl proveden především kvůli okyselenému biocharu, nicméně výsledky ukázaly, že ani po 168 hodinách nedošlo k zásadnímu poklesu pH v prostředí, ve kterém byly vzorky luhovány.

Tabulka 12: Základní charakteristika folií: TC – obsah celkového uhlíku (%), vyluhovací test (0,1 g folie + 25 ml H₂O).

vzorek	Biochar	TC (%)	Tloušťka (μm)	Výluh 24 h	Výluh 168 h	Nasákavost vodou (%)
PHB	-	55,93±0,012	204±0,012	6,26	6,12	0,11±0,31
Bna	Neupravený	55,58±0,05	233±0,038	6,05	5,83	0,25±0,19
BaHCl	HCl	55,64±0,07	151±0,030	6,14	6,13	0,13±0,11
BaMA	MA	55,78±0,14	167±0,014	5,98	6,01	0,17±0,10
BaH₂O₂	H ₂ O ₂	55,72±0,02	151±0,012	5,76	5,82	0,29±0,20

Charakterizace folií PHB/Biochar

Diferenciální skenovací kalorimetrie

Pro analýzu tepelných vlastností bylo provedeno měření pomocí DSC. Tabulka 13 shrnuje základní DSC charakteristiky čistého PHB a folií modifikovaných různými typy biocharů. Z uvedených hodnot je patrné, že teplota tání (T_m) se napříč vzorky liší jen minimálně (v rozmezí 168,7–169,8 °C), což naznačuje, že přídavek biocharů nezasahuje do primární krystalové struktury PHB. Naopak teplota krystalizace (T_c) se mezi vzorky liší výrazněji. Zatímco čistý PHB krystalizuje při nižších teplotách, všechny modifikované materiály vykazují posun T_c k vyšším hodnotám. To ukazuje, že přítomnost biocharů usnadňuje proces nukleace a podporuje rychlejší vznik krystalických jader. Obdobný efekt – zvýšení T_c po přidavku vhodných nukleačních částic – je popisován i u jiných systémů PHB a jeho kopolymerů, kde přítomnost pevných částic vede ke zkrácení krystalizační doby a výraznějšímu posunu T_c (Jin et al., 2025; Majerczak et al., 2022).

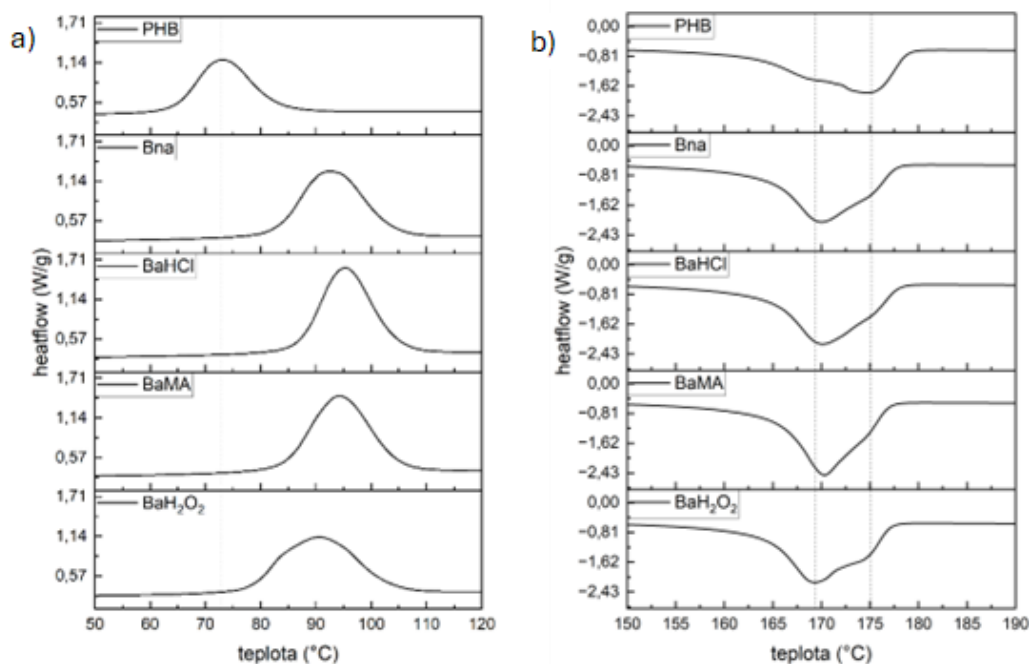
Stupeň krystalinity (X_c) se od hodnot čistého PHB také liší – všechny biocharem modifikované vzorky vykazují vyšší krystalinitu. Tento nárůst lze

očekávat, protože pevné částice biocharu poskytují povrch pro heterogenní nukleaci, což zvyšuje počet vznikajících krystalických struktur. V literatuře (Majerczak et al., 2022) je tento trend potvrzen u široké škály plniv, která fungují jako nukleační centra a vedou ke zvýšení celkové krystalinity polymerní matrice.

Tabulka 13: Výsledky DSC analýzy vzorků.

vzorek	T _m (°C)	X _c (%)	T _c (°C)	X _c (%)
PHB	168,72	57,05	86,53	40,52
Bna	169,55	69,78	92,55	57,49
BaHCl	169,74	69,78	95,59	62,07
BaMA	169,80	74,09	94,58	61,72
BaH ₂ O ₂	168,89	68,44	90,52	56,67

Níže jsou zobrazeny průběhy 1. chlazení (obr. 23a) a 2. ohřevu (obr. 23b). U čisté PHB folie se pík krystalizace objevuje kolem 75 °C, což je v souladu s běžně uváděnými hodnotami v literárních studiích pro tento polymer. Křivka má úzký tvar, což poukazuje na homogenní mechanismus krystalizace.



Obrázek 23: Termogramy průběhu měření DSC; a) při 1. chlazení, b) při 2. ohřevu.

Po přidavku modifikovaných biocharů dochází k výrazným změnám. Čistý přídavek biocharu posunuje maximum krystalizace k hodnotám kolem 90 °C, to naznačuje, že materiál má schopnost organizovat se do krystalických struktur a biochar samotný může působit jako nukleant. Oba okyselené biochary vykazují rovněž posun píků k vyšším krystalizačním teplotám – u BaHCl se jedná o ostřejší pík, což svědčí o rychlejším a energeticky výhodnějším procesu nukleace v materiálu. BaMA má pík širší, zde krystalizační proces probíhal delší dobu. Ve vzorku obsahující biochar upravený peroxidem vodíku došlo k rozšíření distribuce píku, což lze obecně interpretovat tak, že v tomto vzorku byly přítomny různě velké a různě stabilní krystality, které se formovaly v širším teplotním rozmezí. Přídavek všech biocharů ovlivňuje krystalizaci PHB – buď urychluje nukleaci (BaHCl), nebo mění růstovou fázi krystalitů.

Endotermické chování materiálu během druhého ohřevu vykazuje jedno dominantní maximum při tání, a to v rozmezí 170–180 °C. U čistého PHB má tání typický průběh. Přídavek biocharu nemodifikovaného lehce posunul teplotu tání, tvar křivky zůstává úzký (všechny řetězce jsou zhruba stejně dlouhé). Tedy biochar ovlivňuje proces krystalizace, ale krystality mají podobnou velikost a stabilitu. Vzorky s obsahem okyselených biocharů vykazují širší endotermické píky doprovázené výskytem „ramen“, které jsou typické pro reorganizaci krystalů během tání. U biocharu s peroxidem vodíku je pík nejširší, což svědčí o největší heterogenitě krystalických struktur.

Z kombinace tabulkových hodnot a tvarů DSC křivek je patrné, že všechny typy biocharů významně ovlivňují proces krystalizace PHB, především prostřednictvím zvýšení T_c a X_c . Přídatky působí jako heterogenní nukleační centra, což je trend odpovídající obecným poznatkům o fungování pevných částic v polymerních maticích (Botta et al., 2024). Zároveň byla potvrzena stabilita teploty tání, která zůstává mezi vzorky prakticky neměnná, což naznačuje, že primární krystalická struktura PHB se v důsledku modifikace nemění. Tento jev odpovídá literatuře (Peshne & Satapathy, 2022; McAdam et al., 2020), která popisuje, že u PHB a jeho kompozitů bývá kinetika krystalizace citlivá na příměsi, zatímco T_m je poměrně stabilní vůči změnám složení.

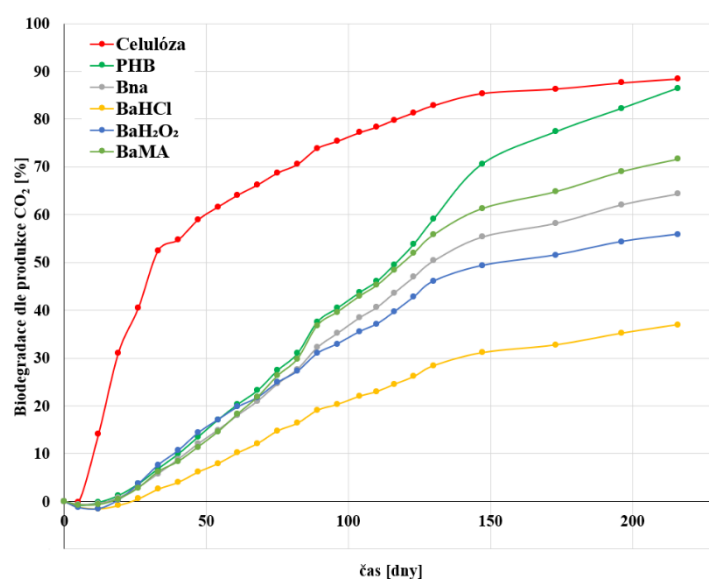
Smáčivost

Měření kontaktního úhlu umožňuje určit chování materiálu při smáčení jeho povrchu. Tento poznatek je důležitý při hodnocení biologické rozložitelnosti, jelikož materiál by měl být hydrofilní, aby došlo k buněčné adhezi a následné tvorbě biofilmu. Pokud je kontaktní úhel s vodou $<90^\circ$, povrch je považován za hydrofilní, pokud $>90^\circ$, povrch je hydrofobní a pokud $>150^\circ$, povrch je superhydrofobní. Z naměřených dat vyplývá, že všechny vzorky měly kontaktní úhel menší než 90° , proto jsou tyto povrchy považovány za hydrofilní.

V literatuře je uvedeno, že kontaktní úhel optimální pro biologicky odbouratelné materiály je v rozmezí 40–70°. Kontaktní úhel vody pro čisté PHB byl $61,00 \pm 0,8^\circ$, hodnoty Bna a BaHCl byl $62,27 \pm 3,53$ a $64,63 \pm 0,95^\circ$. Mezi těmito materiály byl velmi malý rozdíl. Naproti tomu smáčivost u vzorků BaMA a BaH₂O₂ byla $71,12 \pm 2,40$ a $78,20 \pm 2,01^\circ$. Dle těchto výsledků lze říci, že kontaktní úhel pro všechny materiály potvrzuje hydrofilitu povrchu, avšak ne tolik, aby byla ovlivněna biologická rozložitelnost.

Biodegradace folií PHB/biochar v půdním prostředí

Biologická rozložitelnost materiálu v půdním prostředí při teplotě 25 °C a vlhkosti 55 % byla provedena z hlediska možnosti budoucího využití materiálů pro zemědělské aplikace. Jako standard byla použita mikrokrytalická celulóza,

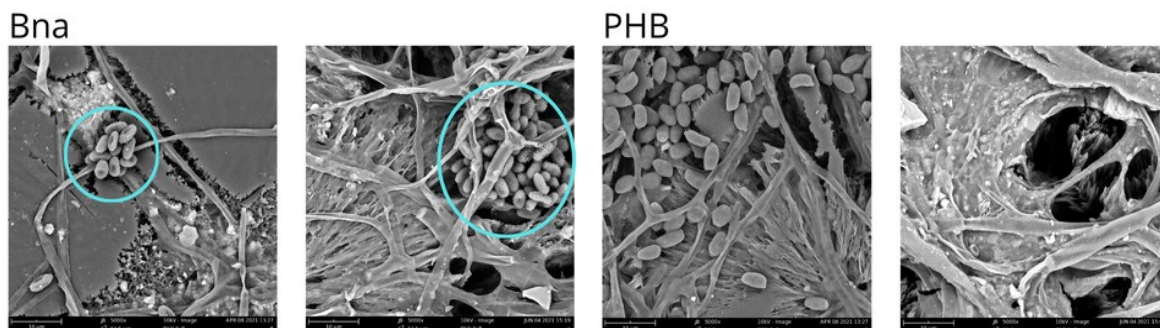


Obrázek 24: Průběh biodegradace folií PHB modifikovaných biocharem v půdním prostředí.

u které došlo k rozkladu z 88 %. Průběh je zobrazen na obr. 24. Rozklad vzorků probíhal s lagovou fází, která trvala od 14 do 25 dnů v závislosti na typu vzorku. Všechny vzorky vykazovaly lineární nárůst produkce CO₂ po celou dobu experimentu. Během 7 měsíců došlo k degradaci PHB z $86,52 \pm 14,59$ %. Všechny materiály modifikované upraveným biocharem se rozkládaly pomaleji než čisté PHB.

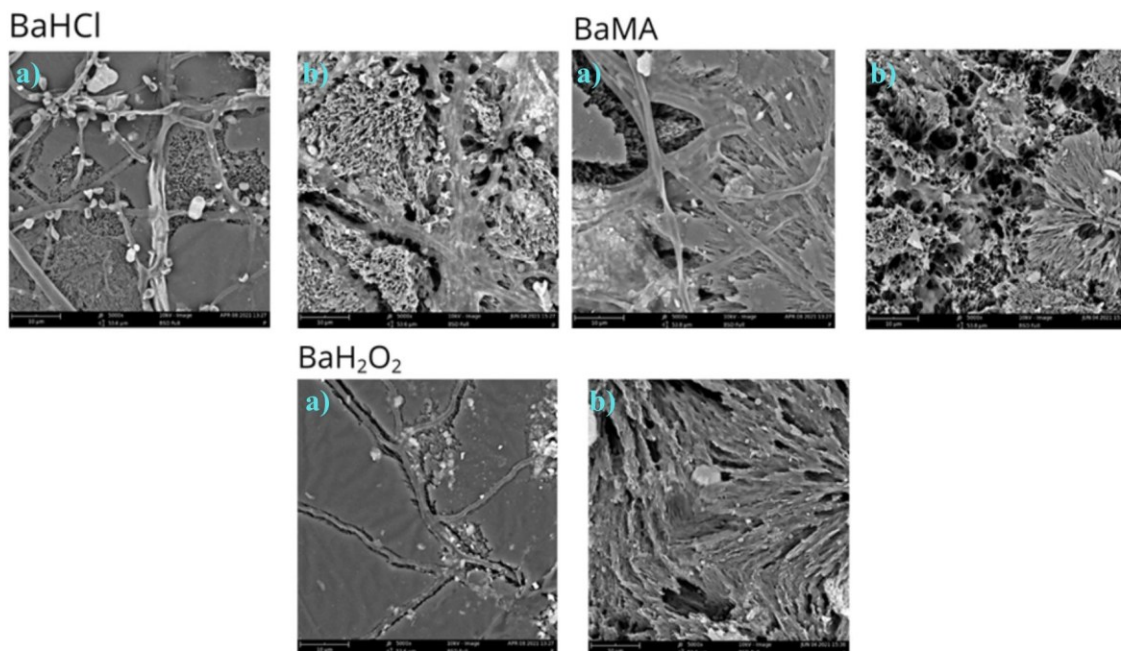
Na základě SEM vzorků s obsahem neupraveného biocharu (Bna; obr. 25) je patrné, že po počáteční degradaci povrchové amorfnní fáze PHB dochází k intenzivní kolonizaci částic biocharu mikroorganismy. Porézní struktura biocharu, přítomnost organických zbytků a dostupnost minerálních živin vytvářejí vhodné prostředí pro jejich osídlení, což je v souladu s literaturou zabývající se imobilizací mikroorganismů na biocharu (Yu et al., 2023). Biochar se tak

postupně stává substrátem, na který se mikroorganismy přichycují a kde jsou imobilizovány (Wu et al., 2022). Tím klesá množství volně aktivních mikroorganismů schopných dále degradovat amorfni segmenty PHB, což vysvětluje zpomalení biodegradace i v mezilamelárních oblastech sférolitů.



Obrázek 25: SEM snímky vzorku Bna (vlevo) a čistého PHB (vpravo) v průběhu biodegradace po 30 (a) a 90 (b) dnech (zvětšení 5000 $\times$).

Oproti tomu SEM snímky folií s upravenými biochary (BaHCl, BaMA, BaH₂O₂; obr. 26) žádnou kolonizaci částic neprokázaly. Povrch upravených biocharů zjevně mikroorganismům nevyhovoval, pravděpodobně kvůli přítomnosti kyselých funkčních skupin, které snižují jejich atraktivitu pro mikrobiální osídlení (Merino et al., 2022).



Obrázek 26: SEM snímky vzorků s upraveným biocharem v průběhu biodegradace po 30 (a) a 90 (b) dnech (zvětšení 5000 $\times$).

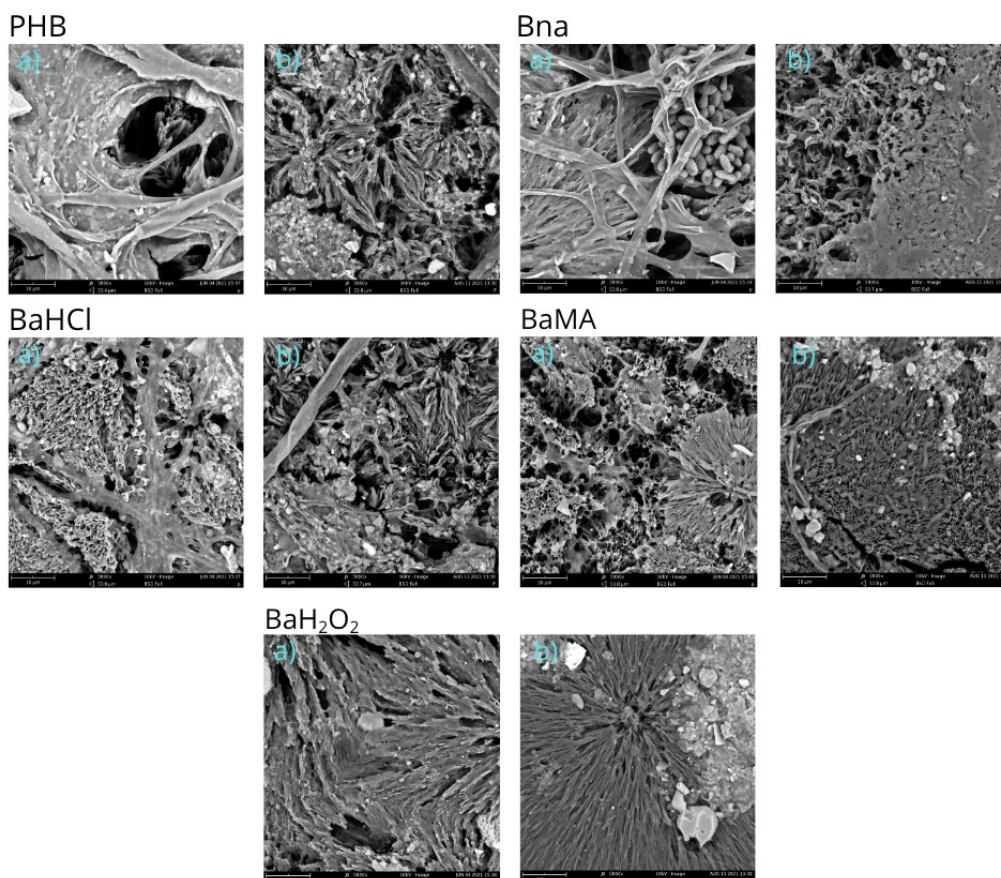
Mechanismus imobilizace mikroorganismů se tedy neuplatnil. Zpomalení degradace těchto vzorků tak lze přičíst spíše neúplnému odstranění zbytkových kyselin, které se postupně uvolňovaly do okolí. To odpovídá i nízkému stupni rozkladu vzorku BaHCl po 7 měsících ($37,02 \pm 8,17 \%$). Celkové hodnoty biodegradace uvádí tabulka 14.

Tabulka 14: Celkové hodnoty biologického rozkladu v půdním prostředí po 216 dnech ($n=3$; $\pm SD$).

vzorek	celkový biologický rozklad (%)
Mikrokrystalická celulóza	$88,45 \pm 10,83$
PHB	$86,52 \pm 14,59$
Bna	$64,39 \pm 12,98$
BaHCl	$37,02 \pm 8,17$
BaMA	$71,63 \pm 7,67$
BaH ₂ O ₂	$55,90 \pm 0,63$

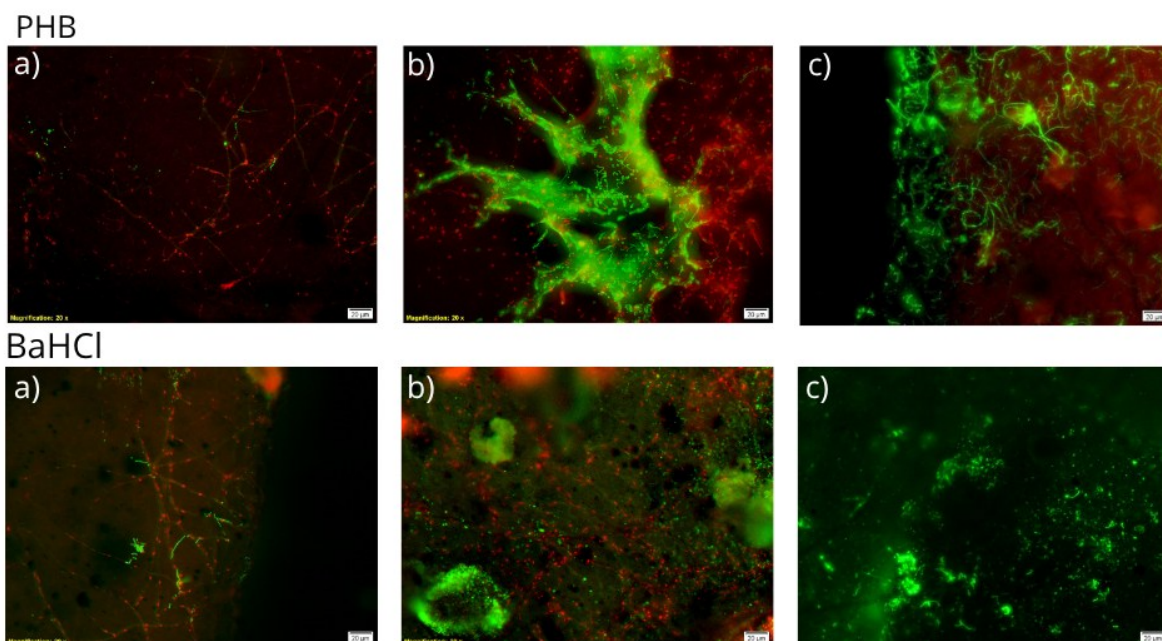
Po 30 dnech biodegradace byly povrchy vzorků výrazně erodované a pouze v omezeném počtu míst zůstaly zachovány oblasti původního, nedegradovaného materiálu. Na povrchu se vytvořily póry a postupující degradace vedla ke vzniku velmi drsné topografie se zvětšenou specifickou povrchovou plochou, což podporovalo kolonizaci mikroorganismy.

Obr. 27 zobrazuje povrch vzorků po 90 a 150 dnech biodegradace. Po 90 dnech biodegradace byly pozorovány pravidelné krystalické struktury a sférolity. U folií plněných biocharem jsou viditelné významné rozdíly v geometrii krystalických struktur. Například vzorek BaH₂O₂ vykazoval velké sférolity a nebyly u něj pozorovány známky degradace krystalické fáze. Amorfní fáze tak působila jako hlavní substrát degradace během prvních 150 dnů testu. Toto pozorování je podobné jako u vzorků PHB modifikovaných peroxidem (PEX) v předchozí kapitole, kde je uvedeno, že morfologie krystalické struktury má významný vliv na rychlost a rozsah biodegradace krystalické oblasti materiálu.



Obrázek 27: SEM snímky vzorků série PHB/biochar po 90 (a) a 150 (b) dnech (zvětšení 5000×).

Vzorky byly také analyzovány fluorescenční mikroskopií, pomocí které lze pozorovat biomasu ulpělou na povrchu vzorku (obr. 28). Je patrné, že u vzorku BaHCl úprava kyselinou chlorovodíkovou pravděpodobně omezila, nebo dočasně potlačila akumulaci živých mikroorganismů na povrchu, což vedlo k výraznému zpomalení degradace. S postupným šířením biofilmu docházelo během biologického rozkladu polymerní matrice k uvolňování HCl z částic biouhlu. Tento proces měl negativní vliv na mikroorganismy a vedl ke vzniku částečně odumřelé mikrobiální vrstvy. Přesto byly po 90 dnech na povrchu filmu BaHCl opět detekovány živé mikroorganismy, což naznačuje, že růst biofilmu nebyl zcela zastaven, ale pouze výrazně zpomalen.



Obrázek 28: Snímky z fluorescenčního mikroskopu pro vzorek PHB a BaHCl po 10 (a), 30 (b) a 90 (c) dnech (zvětšení 200×).

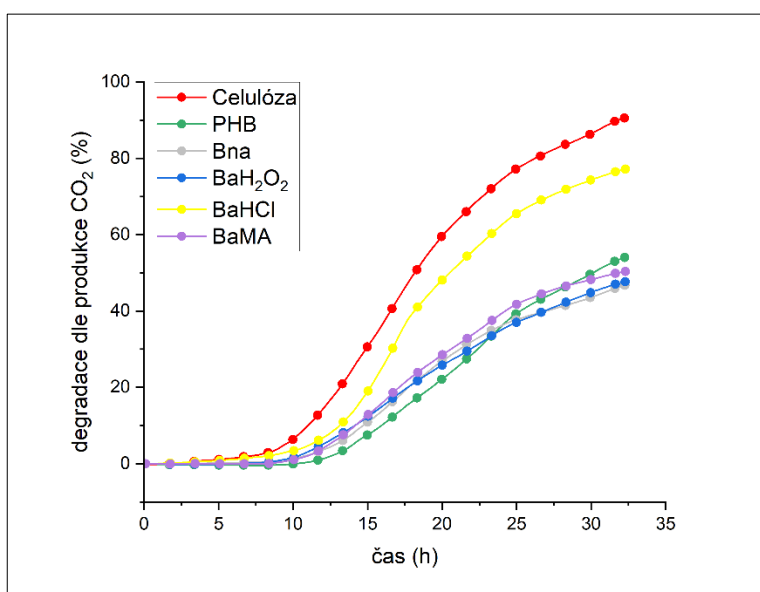
Pro půdní prostředí byl také proveden screeningový test fytotoxicity. Cílem bylo ověřit, zda biologický rozklad PHB a případné uvolňování částic biocharu může vést k okyselení půdy a tím ovlivnit růst rostlin. Test zahrnoval biodegradaci polymerních materiálů v půdě a měření vlivu degradačních produktů na růst pšenice obecné (*Triticum aestivum*). Výsledky testu, uvedené v tab. 15, naznačují, že přítomnost testovaných folií významně neovlivnily vývoj stonků, co se týče délky ani hmotnosti suché biomasy. Na základě těchto dat lze konstatovat, že za podmínek provedeného testu neměla degradace folií v půdě negativní dopad na růst rostlin. Jednalo se ovšem pouze o základní test, který nebyl zaměřen na detailní sledování např. dlouhodobých účinků, které mohou mikročástice polymerů představovat pro rostliny. Pro komplexní posouzení vlivu degradačních produktů na rostliny by bylo nezbytné provést rozsáhlejší a citlivější studie zaměřující se např. na fyziologické parametry rostlin, změny v půdní mikrobiotě nebo akumulaci mikročástic v rostlinných pletivech.

Tabulka 15: Výsledky screeningového testu fytotoxicity.

	vzorek	hmotnost vysušené biomasy (mg)	hmotnost vysušených kořenů (mg)	průměrná výška rostlin (cm)	klíčivost (%)
10 dnů biodegradace	Kontrola	396,25	329,6	16,01 ± 4,62	66,7
	extrudované PHB	446,67	265,5	16,09 ± 3,57	83,3
	Bna	469,97	449,5	15,83 ± 3,23	86,7
	BaHCl	409,60	241,8	14,14 ± 6,78	80,0
	BaMA	328,61	162,3	14,25 ± 5,84	66,7
	BaH ₂ O ₂	397,95	260,5	13,81 ± 5,53	96,7
30 dnů biodegradace	Kontrola	295,2	325,2	15,94 ± 4,31	96,7
	extrudované PHB	545,8	366,6	18,00 ± 4,56	93,3
	Bna	448,9	299,2	16,67 ± 3,53	96,7
	BaHCl	501,8	298,0	17,25 ± 5,79	86,7
	BaMA	505,5	372,6	18,64 ± 3,99	93,3
	BaH ₂ O ₂	429,8	287,0	17,11 ± 5,00	90,0
60 dnů biodegradace	Kontrola	313,25	255,5	15,48 ± 4,31	76,7
	extrudované PHB	419,85	348,9	16,41 ± 4,48	96,7
	Bna	350,46	199,8	14,58 ± 3,43	96,7
	BaHCl	352,49	203,9	14,99 ± 5,14	80,0
	BaMA	424,59	295,4	15,90 ± 4,93	96,7
	BaH ₂ O ₂	432,72	280,7	15,13 ± 3,12	86,7

Biodegradace folií PHB/biochar na rozhraní říčního sedimentu a vody

Průběh biologického rozkladu folií PHB plněných biocharem a upraveným biocharem je zobrazen na obr. 29. Lagová fáze vzorků trvala 5–10 dnů, experiment trval celkem 32 dnů. Za tuto dobu došlo k rozložení celulózy z více než 90 %. Vzorky byly ve vodném prostředí degradovány mnohem rychleji než v půdě. Ve vodném prostředí je přístupnost polymeru pro extracelulární enzymy – PHB depolymerázy – vyšší než v půdním prostředí. Ve vodném prostředí totiž dochází k rovnoměrnému nárůstu biofilmu na povrchu vzorku a tím k difuzi enzymů i degradačních produktů (Wang et al., 2005; Volova et al., 2007).

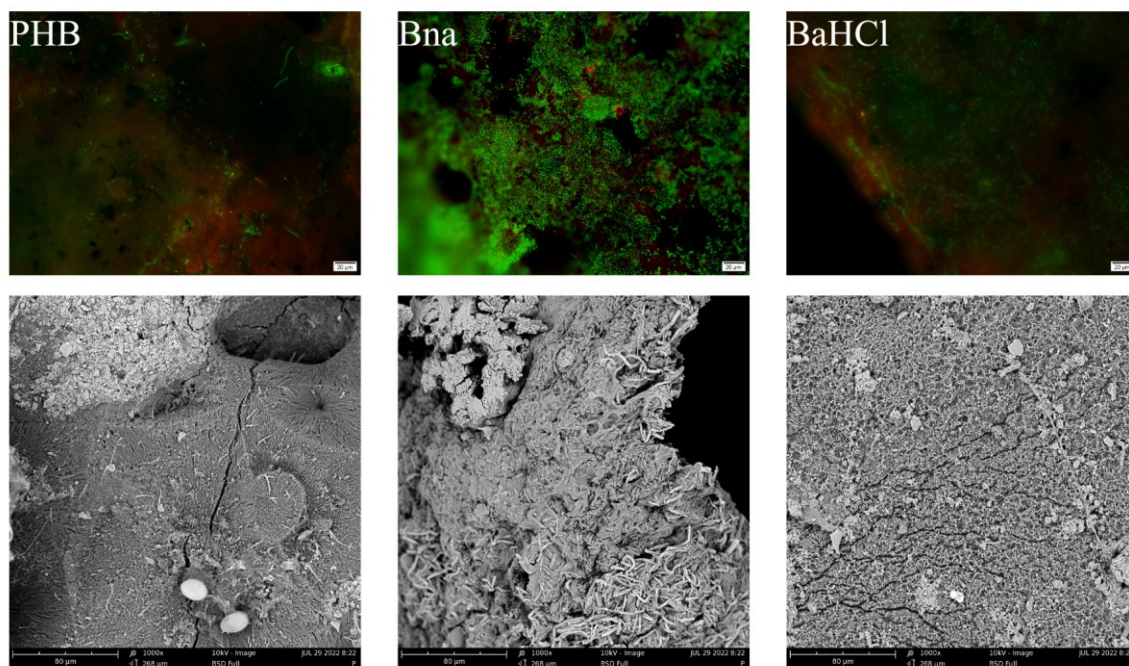


Obrázek 29: Průběh biodegradace vzorků PHB/biochar na rozhraní říční voda/sediment.

Biodegradace extrudovaného PHB za 32 dnů proběhla ze $54,02 \pm 2,36$ %, což je v souladu se studiemi Volové (2007), která uvádí 43,5% rozklad folií v říčním sedimentu po 42 dnech. Lagová fáze čistého PHB trvala nejdéle ze všech vzorků, a to 12 dnů. Po 22 dnech inkubace byl proveden odběr vzorků na SEM a fluorescenční mikroskopii (obr. 30). Výsledky prokázaly, že povrch PHB byl pokryt silnou kompaktní biomasou. Vzorek obsahující neupravený biochar byl degradován z $64,6 \pm 1,21$ % a jeho lagová fáze trvala 9 dnů. Povrch tohoto vzorku byl také pokryt silnou vrstvou biomasy. Biodegradace vzorku BaHCl byla ze všech nejvyšší: $77,2 \pm 3,43$ %, s lagovou fází trvající 4 dny. Jelikož se jedná o vodné prostředí, je zde důvodem rychlé degradace, na rozdíl od půdního prostředí, pufrací kapacita vody. Vyšší pufrací kapacita vodného prostředí rychle neutralizuje kyselé funkční skupiny na povrchu biocharu BaHCl, takže lokální okyselení, které v půdě může mikroorganismy inhibovat, se zde nevytváří. Nicméně, po 22 dnech nebyl povrch tohoto vzorku osídlen tak silnou vrstvou biomasy jako u předchozích vzorků. Vzorek BaMA měl průběh podobný jako

extrudované PHB, bez významných rozdílů v rychlosti nebo rozsahu biologického rozkladu ($50,31 \pm 5,73 \%$), lagová fáze byla kratší než u PHB (8 dnů). Folie s obsahem BaH_2O_2 měla lagovou fází 10 dnů a biodegradace proběhla pouze z $47,66 \pm 10,43 \%$.

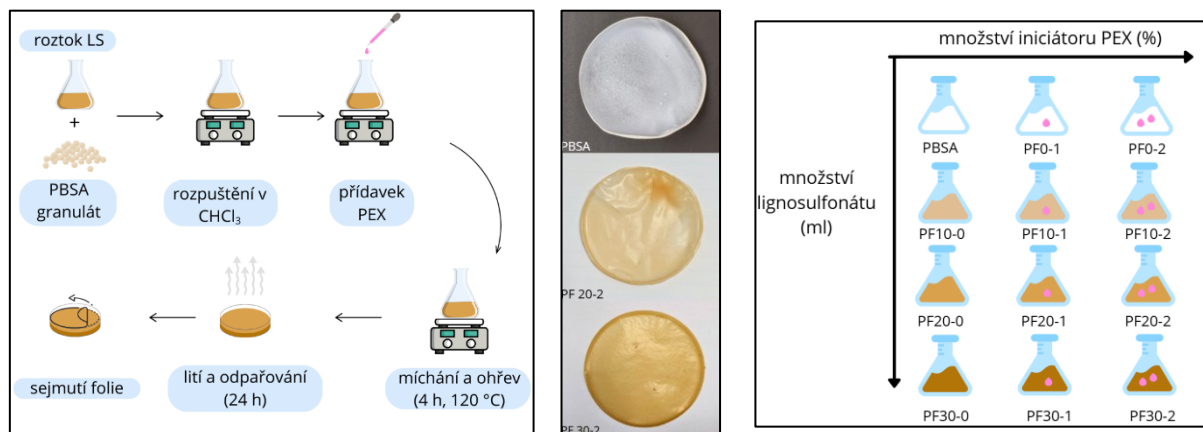
Podrobnější analýzy materiálu PHB/biochar jsou rozepsány v publikaci Šašínková et al., 2025.



Obrázek 30: Snímky folií PHB/biochar z fluorescenčního mikroskopu (zvětšení 200 $\times$) a skenovacího elektronového mikroskopu (zvětšení 1000 $\times$) po 22 dnech biodegradace na rozhraní říční voda/sediment.

4.3 Modifikace folií PBSA pomocí lignosulfonátu vápenného

Pro modifikaci polymeru PBSA byly vzorky připraveny metodou odlévání, jak znázorňuje obr. 31 (vlevo). Ten také ilustruje experimentální schéma přípravy vzorků PBSA s různým obsahem lignosulfonátu a iniciátoru PEX. Na svislé ose je vyznačeno postupné zvyšování objemu lignosulfonátu (v ml; celkový objem byl vždy 30 ml), zatímco na vodorovné ose je znázorněno zvyšování koncentrace iniciátoru PEX (v %). Jednotlivé baňky představují konkrétní kombinace těchto dvou parametrů, přičemž barevné odlišení indikuje přítomnost a relativní množství přidávaných složek.



Obrázek 31: Postup přípravy modifikovaných PBSA folií (vlevo), výsledné folie (uprostřed). Složení vzorků PBSA modifikovaného lignosulfonátem vápenatým za použití iniciátoru PEX (vpravo).

Charakterizace materiálu

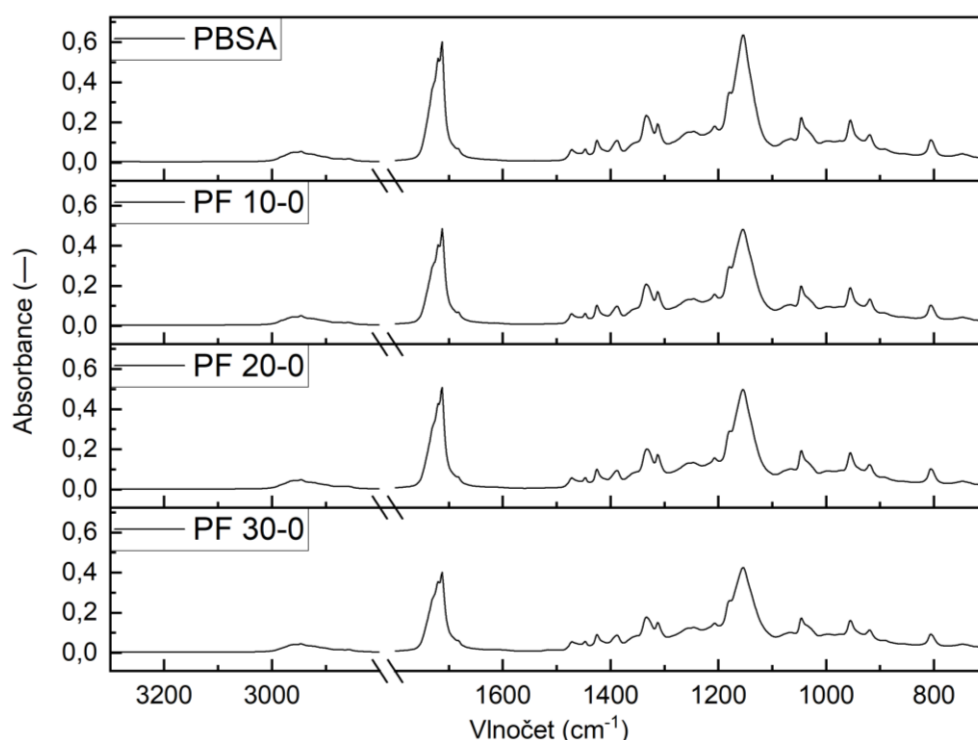
Výsledné vzorky byly pružné a přidavek lignosulfonátu měnil jejich zbarvení do oranžové až hnědé barvy. Tloušťka, obsah uhlíku a detailní složení připravených materiálů je uvedeno v tabulce 16.

Tabulka 16: Označení, složení, obsah uhlíku a tloušťka jednotlivých vzorků.

označení vzorku	složení vzorku			obsah uhlíku [%]	tloušťka [μm]
	PBSA [g]	LS [ml]	PEX [%]		
PBSA	0,3	-	-	$57,24 \pm 0,06$	$51,50 \pm 2,96$
PF0-1	0,3	-	1	$57,31 \pm 0,00$	$67,25 \pm 1,30$
PF0-2	0,3	-	2	$57,37 \pm 0,01$	$99,25 \pm 1,92$
PF10-0	0,3	10	-	$57,24 \pm 0,03$	$57,00 \pm 2,24$
PF10-1	0,3	10	1	$57,21 \pm 0,05$	$85,25 \pm 0,43$
PF10-2	0,3	10	2	$57,21 \pm 0,02$	$74,75 \pm 2,17$
PF20-0	0,3	20	-	$57,23 \pm 0,02$	$53,50 \pm 1,80$
PF20-1	0,3	20	1	$57,14 \pm 0,03$	$60,00 \pm 1,41$
PF20-2	0,3	20	2	$57,23 \pm 0,04$	$68,50 \pm 1,66$
PF30-0	0,3	30	-	$57,36 \pm 0,02$	$66,25 \pm 1,48$
PF30-1	0,3	30	1	$57,20 \pm 0,07$	$61,25 \pm 0,83$
PF30-2	0,3	30	2	$57,42 \pm 0,05$	$85,25 \pm 1,30$

FTIR analýza vzorků

FTIR spektra vybraných vzorků PBSA jsou uvedena na obr. 32. Všechny vzorky mají typické absorpční pásy PBSA, které odpovídají esterovým vazbám z jednotek kyseliny jantarové a adipové a také alkylovým řetězcům z 1,4-butandiolu. Nejvýraznější pásy se objevují kolem 1710 cm^{-1} (C=O) a 1150 cm^{-1} (C-O-C). Pásy LS nebylo možné jednoznačně odlišit, protože se překrývají s pásy PBSA. Přesto změny v jejich intenzitě a poloze naznačují vliv složení. Vyšší obsah LS vedl k úpravám hlavních pásů PBSA, což ukazuje na molekulární interakce mezi složkami. Spektra také ukazují, že obsah PEX ovlivňuje intenzitu i polohu těchto pásů, pravděpodobně kvůli změnám v uspořádání řetězců nebo polaritě v matici.



Obrázek 32: FTIR spektra vybraných vzorků.

DSC analýza

Hlavní tepelné parametry jsou shrnuty v tabulce 17. Všechny vzorky vykazovaly typické tepelné profily PBSA, charakterizované endotermickým procesem spojeným s teplotou skelného přechodu kolem $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$, následovaným exotermickým jevem souvisejícím se studenou krystalizací kolem $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dalším endotermickým píkem se středem kolem $86\text{ }^{\circ}\text{C}$, odpovídajícím tavení krystalické fáze.

Tabulka 17: Hlavní tepelné parametry vzorků získané z DSC analýzy.

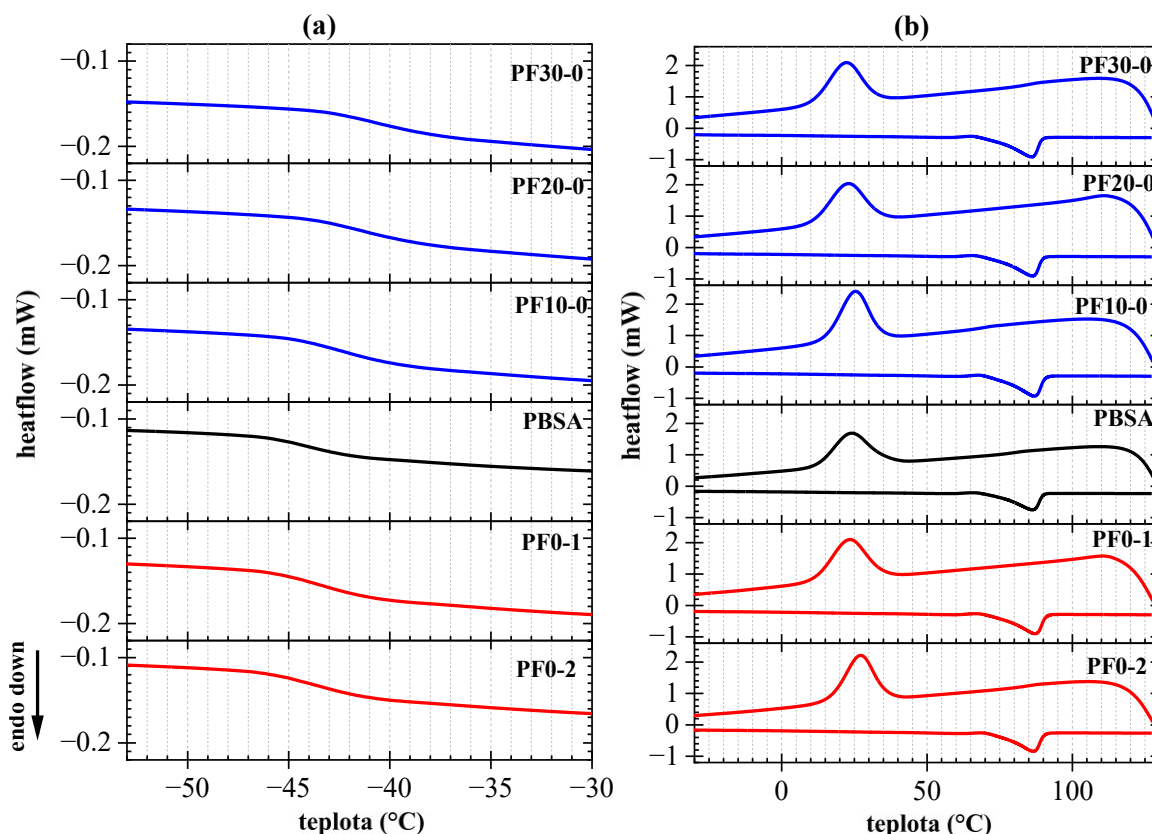
vzorek	T_g [$^{\circ}\text{C}$]	T_m [$^{\circ}\text{C}$]	X_c [%]	T_c [$^{\circ}\text{C}$]
PBSA	-44,07	86,31	38,24	23,94
PF0-1	-43,06	87,19	37,26	23,34
PF0-2	-43,26	86,62	34,23	27,10
PF10-0	-42,43	86,92	36,62	25,27
PF10-1	-43,41	86,53	39,52	25,05
PF10-2	-42,91	86,52	38,02	27,69
PF20-0	-42,03	86,27	39,07	22,80
PF20-1	-41,20	86,49	39,20	24,35
PF20-2	-42,71	86,45	35,68	31,10
PF30-0	-40,75	85,97	38,96	22,15
PF30-1	-42,06	86,02	38,44	23,87
PF30-2	-42,21	85,89	40,17	23,36

Na obr. 33 jsou znázorněny termogramy průběhu měření DSC, konkrétně průběhy skelných přechodů (33 a) a průběhy tání a krystalizace (33 b). Přídavek PEXu mírně zvýšil T_g u vzorku PF0-1 a PF0-2, což naznačuje sníženou mobilitu řetězce v důsledku lehkého zesílení polymeru.

Zvyšující se koncentrace LS (PF10-0 až PF30-0) vedla k postupnému nárůstu T_g , což je v souladu s fyzikálními interakcemi mezi LS a PBSA omezujícími molekulární mobilitu.

Obsah PEXu také zvýšil T_c , zejména při 2% obsahu. U tohoto vzorku se objevují ostřejší a intenzivnější krystalizační píky, což naznačuje zvýšenou účinnost nukleace. Teplota tání však zůstala relativně stabilní ve všech vzorcích obsahujících PEX. Naopak přidání LS postupně snižovalo jak T_c , tak T_m a rozšiřovalo přechody, což naznačuje, že LS narušuje uspořádání řetězců a zpožďuje krystalizaci, pravděpodobně v důsledku omezené mísitelnosti při vyšších koncentracích.

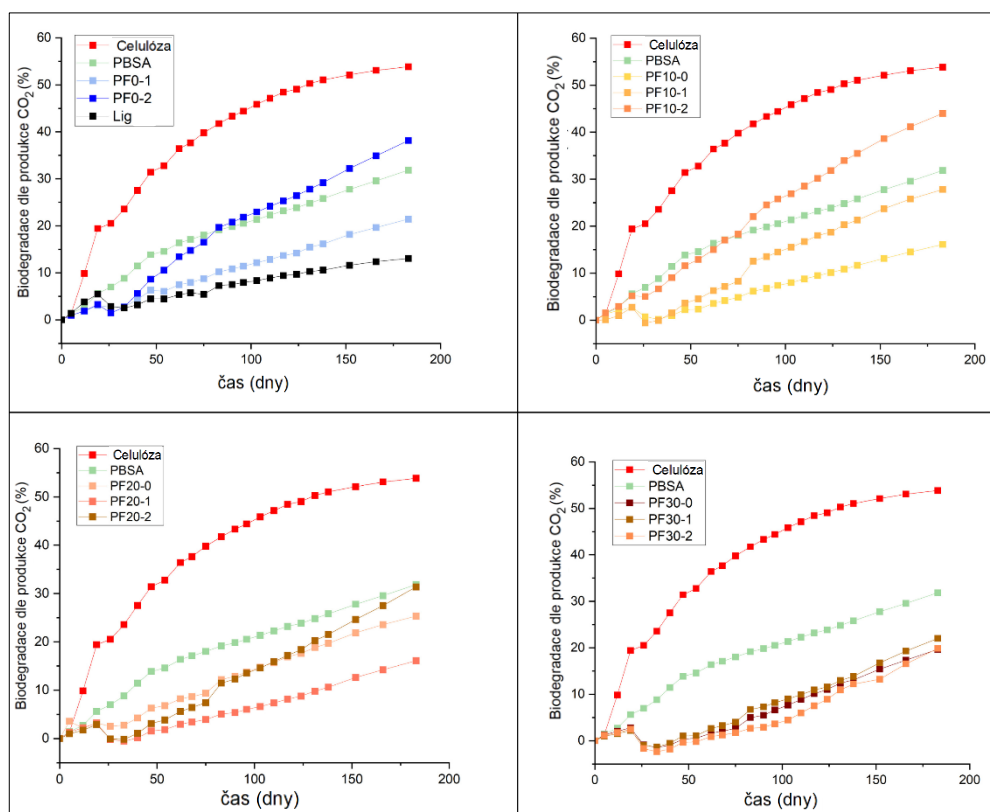
Celková krystalinita (X_c) se při prvotním přidavku LS (10 ml) snížila pravděpodobně v důsledku interference s nukleací, ale při vyšších přidavcích LS se opět zvýšila, což naznačuje, že vyšší obsah LS podporuje částečné uspořádání řetězců.



Obrázek 33: Termogramy vzorků. (a) Teplotní rozsah procesu skelného přechodu a (b) teplotní rozsah procesů tavení a krystalizace.

Biodegradace v půdním prostředí

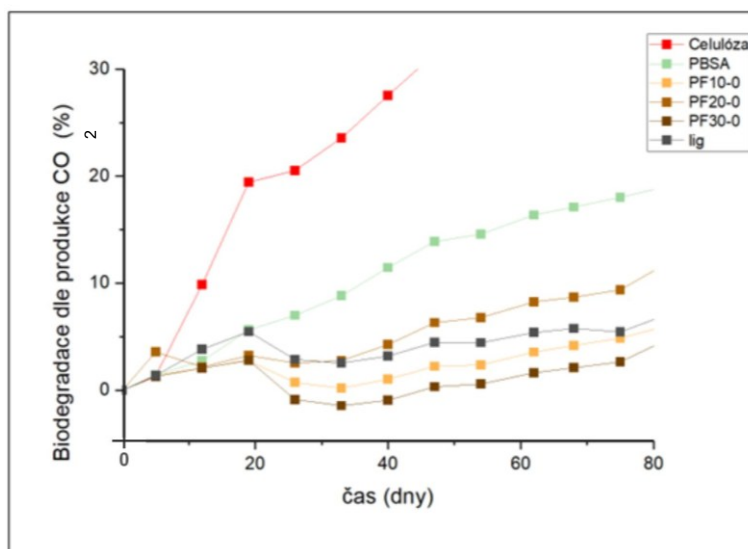
Biologická rozložitelnost vzorků byla sledována pomocí produkce CO_2 . Jako referenční materiál byla použita mikrokrytalická celulóza. Průběh biodegradace je znázorněn na obr. 34. Vzorky s vyšším obsahem LS bez přítomnosti PEX vykazovaly výrazně zpomalenou biodegradaci. Čistý PBSA mineralizoval



Obrázek 34: Biodegradace vzorků PBSA s obsahem PEX a LS.

pomaleji (asi 20 % po 75 dnech). U vzorků s vysokým LS (např. PF30-0) zůstávala produkce CO_2 po 75 dnech pod 10 % a nástup degradace byl opožděn o cca 60 dní. Tento efekt naznačuje, že LS zpomaluje biodegradaci v závislosti na koncentraci, pravděpodobně kombinací omezení přístupu mikroorganismů a snížením hydrolytických procesů a také kvůli jeho aromatické struktuře.

Přídavek PEX měl na biodegradaci smíšený vliv. U některých vzorků s nízkým obsahem LS (PF10-1 a PF10-2) dosáhla mineralizace po 180 dnech 40 – 45 %, tedy i více než čistý PBSA, což naznačuje, že PEX může při nízkém obsahu LS mírně podporovat degradaci. Naopak jiné vzorky s obsahem PEX degradovaly pomaleji, například PF0-1 (1 % PEX, bez LS) dosáhl po 180 dnech pouze 20 % mineralizace. Vyšší koncentrace PEX (PF0-2) mírně zlepšily degradaci (30 %), pravděpodobně kombinací částečného štěpení řetězců a zpomalujícího efektu síťování.



Obrázek 35: Inhibice biologického rozkladu vzorků s obsahem LS.

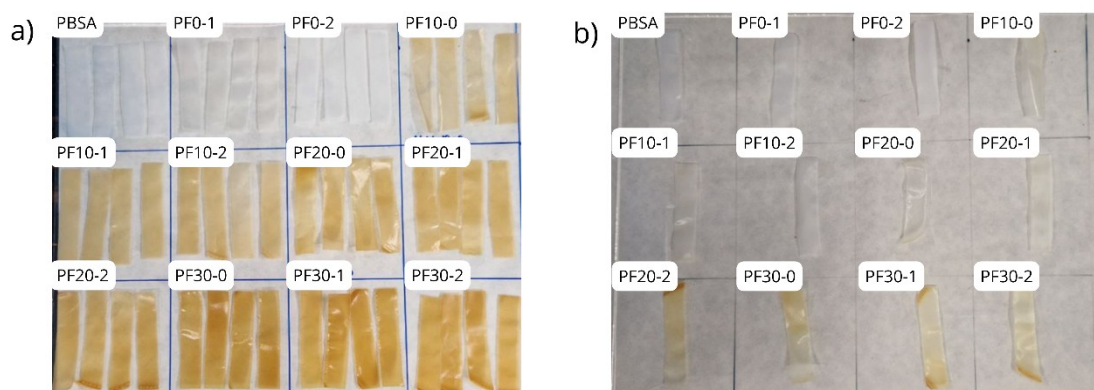
V prvních 20 dnech byla produkce CO_2 podobná u všech vzorků, což naznačuje srovnatelnou počáteční mikrobiální aktivitu (obr. 35). Rozdíly se však projevily v dlouhodobém průběhu biodegradace: vzorky s vysokým obsahem LS (PF30-0, PF30-2) vykazovaly nejnižší degradaci, s CO_2 pod 15 % po 180 dnech (obr. 34). Vyšší obsah LS stabilizoval matrici a výrazně zpomaloval biodegradaci, zatímco nízké množství LS a přítomnost PEXu mohly degradaci mírně podpořit.

Celkově výsledky ukazují, že biodegradace PBSA je silně závislá na koncentraci LS a PEX. Zatímco LS působí inhibičně, PEX může mít jak podporující, tak zpomalující efekt v závislosti na složení a koncentraci.

UV degradace vzorků

V rámci analýzy degradace vzorků byla také zkoumána UV degradace vzorků a její vliv na tepelné vlastnosti.

Po vystavení vzorků UV záření se barva filmů obsahujících LS výrazně změnila. Navzdory potenciálním antioxidačním vlastnostem LS jeho přítomnost nezabránila fotooxidační degradaci. Po 240 hodinách vystavení UV záření bylo pozorováno výrazné blednutí barvy, přičemž vzorky přecházely z tmavě oranžové na téměř bílou (obrázek 36). Tyto makroskopické změny poukazují na základní strukturní a fyzikálně-chemické transformace v polymerní matrici, pravděpodobně zahrnující štěpení řetězce, oxidaci nebo degradaci chromoforů.



Obrázek 36: Fotografie folií před (a) a po (b) 240 hodinách UV ozáření.

Pro další objasnění chemických a tepelných modifikací vyvolaných vystavením UV záření byly vzorky během ozařování pravidelně odebírány a analyzovány pomocí FTIR a DSC.

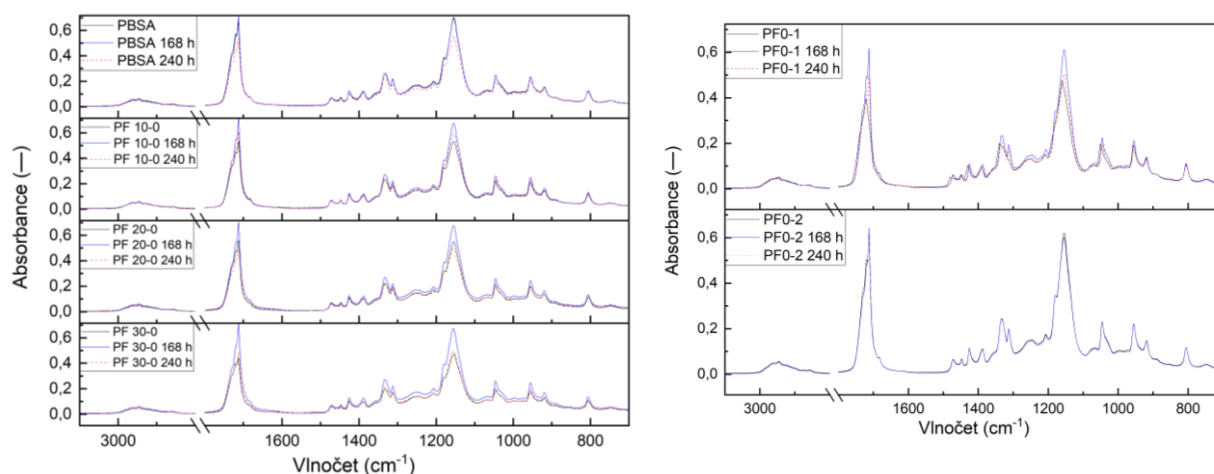
Vliv UV záření na strukturu PBSA byl sledován pomocí FTIR spektroskopie při různých dobách ozáření. FTIR spektra vzorků odebíraných v průběhu UV degradace (po 168 a 240 hodinách) viz obr. 37. U čistého PBSA byly s rostoucí dobou expozice pozorovány změny intenzity charakteristických vibračních pásů. Především pás kolem 2960 cm^{-1} vykazoval postupné snížení intenzity a mírný posun k nižším vlnovým číslům, zatímco u pásu kolem 2945 cm^{-1} došlo ke snížení intenzity bez výrazného posunu. Tyto změny naznačují změnu alifatických $-\text{CH}_2-$ skupin a mohou souviset s procesy jako je štěpení polymerních řetězců, tvorba radikálů nebo částečné zesíťování materiálu během UV degradace.

Další změny byly zaznamenány v oblasti karbonylových skupin (1720 a 1713 cm^{-1}) a esterových vazeb (1153 a 1045 cm^{-1}). Pokles intenzity těchto pásů ukazuje na probíhající oxidační degradaci polymeru. Tento proces může zahrnovat štěpení esterových vazeb a vznik oxidačních produktů, jako jsou karboxylové kyseliny, aldehydy nebo alkoholy, případně strukturální reorganizaci polymerní matrice.

U vzorků obsahujících LS byl průběh změn odlišný. V některých případech bylo při krátkých dobách ozáření pozorováno dočasné zvýšení intenzity vybraných pásů, například kolem 1153 cm^{-1} a 1712 cm^{-1} , po kterém následoval jejich pokles při delší expozici. Tento jev může souviset s přechodnou tvorbou fotochemických produktů během degradace. Zároveň výsledky naznačují, že LS může mít dvojí roli: při nižších koncentracích může díky přítomnosti aromatických struktur částečně absorbovat UV záření a zpomalovat degradaci, zatímco při vyšších koncentracích může podporovat tvorbu reaktivních kyslíkových radikálů a degradaci urychlovat.

Přídavek iniciátoru PEX ve směsích PBSA–LS může zlepšit disperzi LS v polymerní matrici a tím částečně omezit poškození způsobené UV zářením, zejména při středních koncentracích. Na druhou stranu vzhledem k peroxidové

povaze iniciátoru může při vyšších koncentracích podporovat radikálové procesy a přispívat k urychlení fotodegradace polymeru.



Obrázek 37: FTIR spektra vzorků v průběhu UV degradace.

DSC po UV degradaci

S rostoucí dobou ozáření byl pozorován mírný pokles teploty skelného přechodu, což naznačuje zvýšení mobility polymerních řetězců v důsledku jejich částečného štěpení. Současně docházelo k postupnému nárůstu stupně krystalinity, který se zvýšil přibližně z 22–27 % na hodnoty kolem 31 % a po přibližně 168 h expozice se stabilizoval. Tento trend naznačuje, že fotochemicky indukované štěpení řetězců v amorfních oblastech umožňuje reorganizaci kratších řetězců polymeru do krystalických domén.

U vzorků s vyšším obsahem LS se přítomnost PEX během UV expozice výrazně neprojevila ve změnách tepelného chování. Například u série PF30 zůstával stupeň krystalinity v průběhu ozáření relativně stabilní. Celkově lze pozorovaný nárůst krystalinity interpretovat jako důsledek kombinace dvou protichůdných procesů. Na jedné straně dochází vlivem UV záření ke štěpení polymerních řetězců a následné reorganizaci kratších segmentů do uspořádanějších struktur. Na druhé straně může docházet také k částečnému zesíťování, které omezuje pohyblivost řetězců a brání růstu větších krystalických struktur. Výsledná struktura polymeru je tedy dána rovnováhou mezi reorganizací řetězců a UV-indukovanými strukturálními omezeními.

Teplota tání (T_m) zůstávala během UV expozice relativně stabilní v rozmezí přibližně 85,5–88,0 °C. U vzorků bez PEX byly změny minimální, zatímco u některých formulací obsahujících PEX byl pozorován mírný nárůst T_m . Tento jev může souviset s částečným uspořádáním lamelární struktury nebo s nukleačními procesy vyvolanými UV zářením. Výsledky tedy naznačují, že UV expozice může současně podporovat reorganizaci krystalických oblastí polymeru, zatímco současné strukturální změny, jako je zesíťování, omezují dlouhodobou mobilitu polymerních řetězců.

Připravené vzorky byly analyzovány pomocí SEM. Povrchová morfologie filmů na bázi PBSA byla analyzována při zvětšení 1000× (viz obr. 38).

Před UV expozicí vykazoval kontrolní PBSA i všechny vzorky obsahující lignosulfonát dobře vyvinutou sférolitickou morfologii typickou pro semikrystalické polyestery. Sférolity byly pozorovány jako kruhové až radiální domény s relativně homogenní texturou, které byly nejzřetelnější při středních zvětšeních. Velikost i distribuce těchto struktur byly v rámci celé série vzorků s LS (PF10-0, PF20-0, PF30-0) velmi podobné, což naznačuje, že přítomnost LS nebrání tvorbě sférolitů v matrici PBSA za použitých podmínek přípravy. Povrch filmů byl kompaktní a morfologicky relativně homogenní, bez výrazných defektů nebo fázové separace.

Naopak vzorky obsahující PEX nevykazovaly organizovanou sférolitickou strukturu. Vzorek PF0-1 měl kompaktní, poměrně hladký povrch bez patrného radiálního uspořádání. U vzorku PF0-2 se již objevovala výraznější heterogenita povrchu doprovázená nepravidelnou texturou a lokální mikrostrukturní separací, bez přítomnosti typických sférolitických domén. Tyto výsledky naznačují, že přítomnost PEXu může narušovat růst lamelárních struktur a potlačovat vznik supramolekulární sférolitické morfologie. Pravděpodobným důsledkem je omezená mobilita polymerních řetězců nebo částečné zesíťování, které brání pravidelnému radiálnímu růstu krystalických struktur.

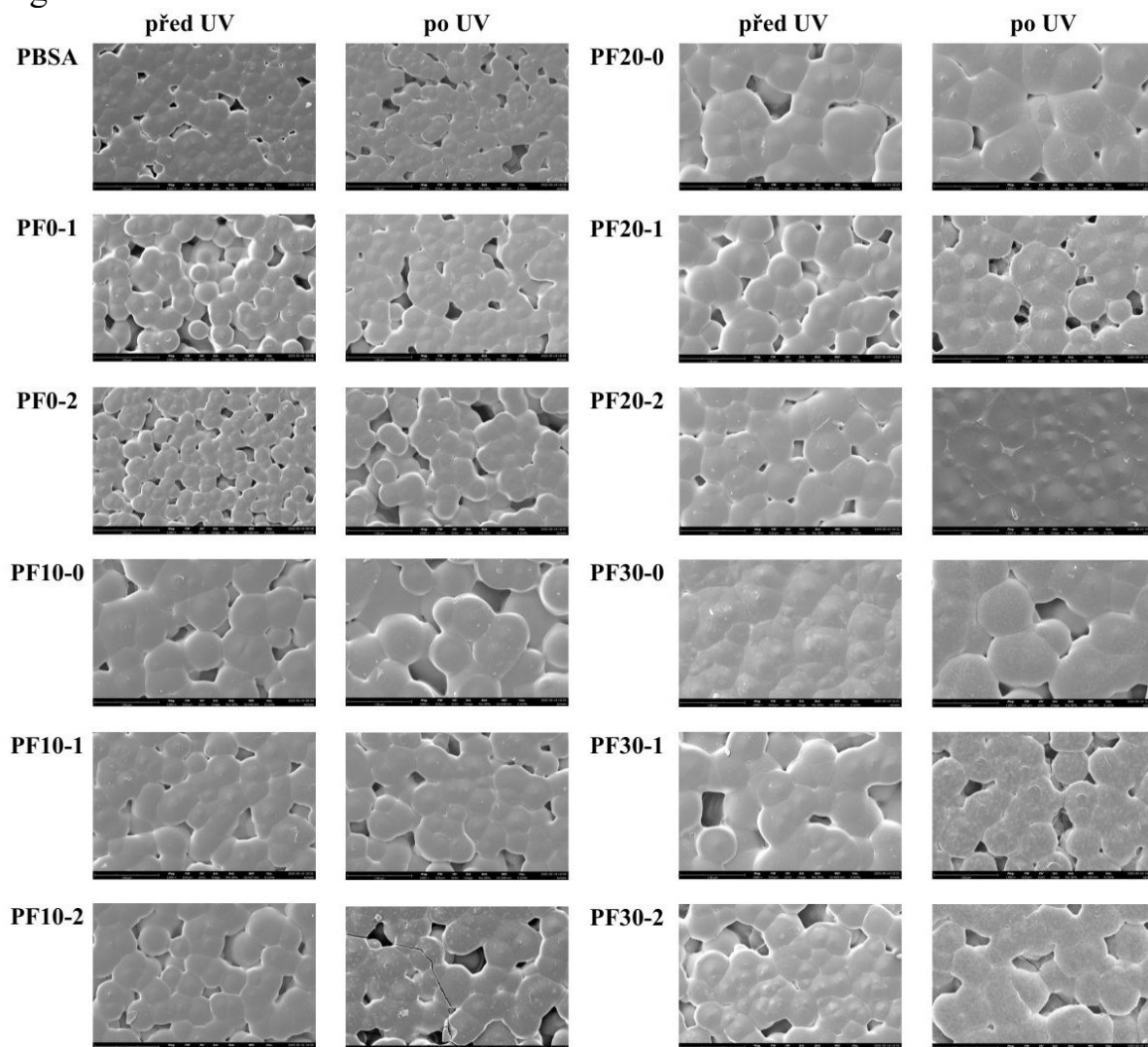
Ve vzorcích obsahujících současně LS a PEX (PF10-1, PF20-1, PF30-1) byly sférolitické struktury částečně zachovány, avšak jejich morfologie byla méně pravidelná a hůře definovaná. Radiální domény byly rozmazané a vykazovaly nepravidelný tvar, což naznačuje, že PEX může interferovat s růstem krystalických struktur i v přítomnosti LS. Celkově SEM analýza ukazuje, že zatímco LS významně nenarušuje tvorbu sférolitů v matrici PBSA, přídavek PEX vede k výraznější dezorganizaci povrchové morfologie a k potlačení typické sférolitické struktury.

Po UV degradaci vzorku PBSA zůstala sférolitická struktura částečně rozpoznatelná, avšak kontrast jednotlivých domén se snížil. Tyto změny naznačují počáteční fázi fotooxidačního poškození, které pravděpodobně probíhá především na rozhraní krystalické a amorfni fáze polymeru. Podobné morfologické změny byly pozorovány také u vzorku PF0-1 obsahujícího nižší koncentraci PEX, kde byly sférolitické struktury stále částečně patrné, ale jejich definice byla méně výrazná a povrch vykazoval známky degradace.

Naopak u vzorku PF0-2 s vyšším obsahem PEX byla degradace povrchu výraznější. SEM snímky odhalily přítomnost mikrotrhlin a lokální morfologickou dezorganizaci, což naznačuje intenzivnější strukturální narušení polymerní matrice. Tento efekt lze přičíst vyšší koncentraci peroxidu,

která může podporovat tvorbu radikálů při UV ozáření a tím urychlovat degrační procesy v materiálu.

U vzorků obsahujících LS (PF10-0, PF20-0, PF30-0) byly sférolitické struktury patrné i po UV expozici, avšak jejich zachování bylo závislé na koncentraci aditiva. Ve vzorku PF10-0 byly radiální domény částečně erodované a méně zřetelné, zatímco u vzorků PF20-0 a PF30-0 si sférolity zachovaly relativně pravidelnou morfologii. Tyto výsledky naznačují, že vyšší obsah LS může přispívat ke zvýšené strukturální stabilitě materiálu během UV degradace.



Obrázek 38: SEM snímky před a po UV degradaci (zvětšení 1000×).

Ve foliích obsahujících kombinaci LS a PEX (PF10-1, PF20-1, PF30-1) byla po UV expozici pozorována postupná ztráta radiální sférolitické morfologie. Struktury byly méně zřetelné, často deformované a v některých oblastech zcela zanikaly. Tento trend byl výraznější se zvyšujícím se obsahem PEX, což naznačuje, že kombinace peroxidového iniciátoru a UV záření vede k výraznějšímu narušení struktury PBASA.

Výsledky FTIR a DSC ukázaly, že přítomnost LS modifikuje teplotu skelného přechodu i krystalizační procesy v závislosti na jeho koncentraci. Krystalická organizace PBSA byla významně ovlivněna také přídavkem PEX. Biodegradační testy v půdě ukázaly, že LS výrazně zpomaluje produkci CO₂ a tím i mineralizaci materiálu, zejména při vyšších koncentracích. Účinek PEX byl naopak rozdílný – některé formulace degradovaly rychleji než čistý PBSA, zatímco jiné vykazovaly vysokou odolnost vůči biodegradaci, což naznačuje souběžné působení radikálového štěpení řetězců a zesíťování. Kombinace LS a PEX tak umožňuje cíleně upravovat vlastnosti PBSA filmů a optimalizovat rovnováhu mezi jejich stabilitou a biodegradovatelností. Současně se ukázalo, že PEX může zlepšovat disperzi LS v polymerní matrici a částečně omezovat UV degradaci, což může prodlužovat životnost materiálů při venkovním použití, například v oblasti biodegradovatelných obalů nebo zemědělských fólií. Při vyšších koncentracích však může PEX působit jako prodegradační činidlo, protože při UV ozáření generuje volné radikály, které mohou urychlovat fotooxidační degradaci PBSA a negativně ovlivnit dlouhodobou stabilitu materiálu.

ZÁVĚR

Stanovené cíle této disertační práce byly následující: modifikace PHB za využití PEX a MA, modifikace rovněž PHB za využití biocharu a modifikace PBSA za využití lignosulfonátu vápenatého a PEXu. Studie PHB modifikovaného PEX a MA prokázala třífázový průběh biologického rozkladu v půdním prostředí. Tento poznatek byl v souladu s literaturou uvedenou v diskuzi výsledků. Na základě získaných dat lze konstatovat, že modifikace PHB byla úspěšná a umožnila řízené ovlivnění životnosti materiálu v prostředí.

Dále byla provedena modifikace PHB plněním biocharu, který byl upraven různými způsoby (okyselením pomocí MA nebo HCl či přidavkem peroxidu vodíku). I tato modifikace byla úspěšná, neboť vedla k ovlivnění průběhu biologického rozkladu jak v půdním prostředí, tak na rozhraní říční vody a sedimentu. Využití biocharu jako plniva, které zároveň umožňuje kontrolovat dobu biologického rozkladu, představuje slibný směr dalšího výzkumu, zejména s ohledem na možnosti dalších povrchových úprav či jiných modifikací.

Modifikace materiálu PBSA pomocí lignosulfonátu a PEX rovněž prokázala změny v materiálu, přičemž přidavek lignosulfonátu vápenatého zpomaloval nástup biologického rozkladu. Celkově tak výsledky potvrzují, že využití bioaditiv z odpadní či nízkohodnotné biomasy představuje udržitelný a funkční přístup k modifikaci PHB i PBSA, aniž by byla ohrožena jejich biodegradace v životním prostředí.

Vzhledem k nedostatku poznatků o vlivu mikročástic vznikajících při rozkladu biologicky rozložitelných materiálů na životní prostředí je však nezbytné jejich osud dále sledovat v širším aplikačním kontextu. Rovněž se nabízí prostor pro modifikaci dalších ekologicky šetrných materiálů, díky čemuž dojde k rozšíření jejich aplikačního okna.

PŘÍNOS PRO VĚDU A PRAXI

Výsledky této disertační práce rozšiřují poznání v oblasti biodegradace polymerních materiálů a jejich strukturálních změn v různých prostředích. Přínos spočívá v komplexní charakterizaci chemických, termických a morfologických změn polymerů pomocí FTIR, DSC, fluorescenční mikroskopie, SEM a biodegradačních testů v půdě, na rozhraní říční voda/sediment a při UV degradaci. Tato kombinace metod umožnila detailní popis průběhu degradace a identifikaci faktorů ovlivňujících rychlost a mechanismus rozkladu. Prezentované výsledky jsou doplněny analýzami publikovanými v odborných člancích. Ve studii Julinová et al. (2023) byly popsány mikrobiální komunity podílející se na degradaci polymerů a jejich interakce s povrchem materiálu. Publikace Šašinková et al. (2025) dále přispěla k popisu strukturálních změn polymerů během degradace prostřednictvím rentgenové difrakce a optické mikroskopie. Tyto výsledky poskytují širší kontext k datům uvedeným v disertační práci.

Součástí výzkumu jsou také výsledky tvořící podklad pro patentovou přihlášku CZ2022326A3 – Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu, které nejsou detailně uvedeny z důvodu ochrany duševního vlastnictví. Tento výstup dokládá inovační a aplikační potenciál výzkumu v oblasti materiálů s řízenou biodegradací. Celkově lze konstatovat, že výsledky práce přispívají k rozvoji základního poznání biodegradace polymerů i k praktickým aplikacím, zejména při návrhu environmentálně šetrných polymerních systémů s řízenou životností.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

AKDOĞAN, E., ŞIRIN, H. T., ŞAHAL, G., DENİZ, Z., KAYA, A., & SERDAROĞLU, D. Ç. (2024). Accelerating the environmental biodegradation of poly-3-hydroxybutyrate (PHB) via plasma surface treatment. *Bioresource Technology Reports*, 25, 101719.

ALIOTTA, Laura, Maurizia SEGGIANI, Andrea LAZZERI, Vito GIGANTE a Patrizia CINELLI. A Brief Review of Poly (Butylene Succinate) (PBS) and Its Main Copolymers: Synthesis, Blends, Composites, Biodegradability, and Applications. *Polymers* [online]. 2022, 14(4). ISSN 2073-4360. doi:10.3390/polym14040844

ALIOTTA, Laura; VANNOZZI, Alessandro; CANESI, Ilaria; CINELLI, Patrizia; COLTELLI, Maria-Beatrice et al., 2021. Poly(lactic acid) (PLA)/Poly(butylene succinate-co-adipate) (PBSA) Compatibilized Binary Biobased Blends: Melt Fluidity, Morphological, Thermo-Mechanical and Micromechanical Analysis. Online. *Polymers*. 2021-1-9, vol. 13, no. 2, s. 218. ISSN 2073-4360. <https://doi.org/10.3390/polym13020218>.

ALVES, A.A., SIQUEIRA, E.C., BARROS, M.P.S. et al. Polyhydroxyalkanoates: a review of microbial production and technology application. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 20, 3409–3420 (2023). <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04213-9>

AMÉLINEAU, F., D. BONNET, O. HEITZ, et al. Microplastic pollution in the Greenland Sea: Background levels and selective contamination of planktivorous diving seabirds. *Environmental Pollution* [online]. 2016, 219, 1131-1139 [cit. 2024-01-03]. ISSN 02697491. doi:10.1016/j.envpol.2016.09.017

ANGELINI, Stefania, Pierfrancesco CERRUTI, Barbara IMMIRZI, Gabriella SANTAGATA, Gennaro SCARINZI a Mario MALINCONICO. From biowaste to bioresource: Effect of a lignocellulosic filler on the properties of poly(3-hydroxybutyrate). *International Journal of Biological Macromolecules*. 2014, 71, 163-173. ISSN 01418130. Doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.07.038

AVELLA, M.; ROTA, G. La; MARTUSCELLI, E.; RAIMO, M.; SADOCCO, P. et al., 2000. Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) and wheat straw fibre composites: thermal, mechanical properties and biodegradation behaviour. Online. *Journal of Materials Science*. Vol. 35, no. 4, s. 829-836. ISSN 0022-2461. <https://doi.org/10.1023/a:1004773603516>.

BEAVER, Kevin; DANTANARAYANA, Ashwini; LIOU, Willisa; BABST, Markus a MINTEER, Shelley D. Extracellular Poly(hydroxybutyrate) Bioplastic

Production Using Surface Display Techniques. Online. ACS Materials Au. ISSN 2694-2461. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.3c00059>.

BELGACEM, Mohamed a Alessandro, GANDINI. Monomers, polymers and composites from renewable resources. 1st ed. Boston: Elsevier, 2008. ISBN 978-008-0453-163. Doi: 10.1016/b978-0-08-045316-3.x0001-4

BERWIG, Karina Hammel; BALDASSO, Camila a DETTMER, Aline, 2016. Production and characterization of poly(3-hydroxybutyrate) generated by *Alcaligenes latus* using lactose and whey after acid protein precipitation process. Online. *Bioresource Technology*. Vol. 218, s. 31-37. ISSN 0960-8524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.06.067>.

Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu (Česká republika). Doc. Ing. Markéta Julinová, Ph.D., Ing. Dagmar Šašínková, prof. Mgr. Marek Koutný, Ph.D. Přihl.: 2.8.2022. Uděl.: 16.11.2023. CZ 309864 B6.

Bionolle™: Showa Denko K.K., 2013. Online. 1. Dostupné z: http://ifbb-knvh.wp.hs-hannover.de/db/files/downloads/Bionolle_2013_1430993103.pdf

BIOPLASTICS, Europe. Global Production Capacities of Bioplastics 2019–2024. Europe Bioplastics: Berlin, Germany, 2019.

BOTTA, Chiara; GROTTOLA, Corinna Maria; AMATO, Davide a ACOCELLA, Maria Rosaria, 2024. Biochar as Sustainable Filler of Recycled Polylactic Acid (PLA): A New Generation of Processable Biocomposites. Online. *Polymers*. 2024-11-29, vol. 16, no. 23, s. 3347. ISSN 2073-4360. <https://doi.org/10.3390/polym16233347>.

BOYANDIN, A. N.; PRUDNIKOVA, S. V.; FILIPENKO, M. L.; KHRAPOV, E. A.; VASIL'EV, A. D. et al., 2011. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates by soil microbial communities of different structures and detection of PHA degrading microorganisms. Online. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 2011-12-29, vol. 48, no. 1, s. 28-36. ISSN 0003-6838. <https://doi.org/10.1134/s0003683812010024>.

BRZEZINKA, Maria Swiontek, Agnieszka RICHERT, Agnieszka KALWASIŃSKA, et al. Microbial degradation of polyhydroxybutyrate with embedded polyhexamethylene guanidine derivatives. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021, 187, 309-318. ISSN 01418130. Doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.07.13

CITTERICH, Federico, Angelina LO GIUDICE a Maurizio AZZARO. A plastic world: A review of microplastic pollution in the freshwaters of the Earth's poles. *Science of The Total Environment* [online]. 2023, 869. ISSN 00489697. Doi:10.1016/j.scitotenv.2023.161847

COSGROVE, Ben. *Throwaway Living': When Tossing Out Everything Was All the Rage*. Time/Life, 2014.

DATTA, S., ITABASHI, H., SAITO, T., & YAGAI, S. (2025). Secondary nucleation as a strategy towards hierarchically organized mesoscale topologies in supramolecular polymerization. *Nature Chemistry*, 17, 477–492.

DE SOUZA, Matheus Ferreira; LUNA, Carlos Bruno Barreto; SIQUEIRA, Danilo Diniz; BEZERRA, Ewerton de Oliveira Teotônio; DE CERQUEIRA, Grazielle Rozendo et al., 2023. Toward the Improvement of Maleic Anhydride Functionalization in Polyhydroxybutyrate (PHB): Effect of Styrene Monomer and Sn(Oct)₂ Catalyst. Online. *International Journal of Molecular Sciences*. 2023-9-22, vol. 24, no. 19, s. 14409. ISSN 1422-0067. Doi:10.3390/ijms241914409.

DELRE, Christopher; JIANG, Yufeng; KANG, Philjun; KWON, Junpyo; HALL, Aaron et al. Near-complete depolymerization of polyesters with nano-dispersed enzymes. Online. *Nature*. 2021, roč. 592, č. 7855, s. 558-563. ISSN 0028-0836. Doi:10.1038/s41586-021-03408-3.

DOBROGOJSKI, Jędrzej; SPYCHALSKI, Maciej; LUCIŃSKI, Robert a BOREK, Sławomir, 2018. Transgenic plants as a source of polyhydroxyalkanoates. Online. *Acta Physiologiae Plantarum*. Roč. 40, č. 9. ISSN 0137-5881. Doi:10.1007/s11738-018-2742-4.

DUCHÁČEK, Vratislav, 2006. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 80-7080-617-6.

EBNESAJJAD, Sina, 2013. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics - Properties, Processing and Applications*. Elsevier. ISBN 978-1-4557-3003-2.

EL-TAWEEL, S. H. a A. O. AL-AHMADI. Thermal behavior and soil biodegradation for blends of poly(hydroxybutyrate)/ethylene vinyl acetate copolymer (EVA 60) with 1 mass% NH₄Cl. *Polymer Bulletin*. 2021, 78(2), 729-751. ISSN 0170-0839. Doi:10.1007/s00289-020-03129-z

European Green Deal: Putting an end to wasteful packaging, boosting reuse and recycling, 2022. Online. European Commission. https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/ip_22_7155.

FUJIMAKI, Takashi. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. *Polymer Degradation and Stability*. 1998, 59(1-3), 209-214. ISSN 01413910. Doi:10.1016/S0141-3910(97)00220-6

GALLET, G; LEMPIÄINEN, R a KARLSSON, S, 2000. Characterisation by solid phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry of matrix changes of poly(l-lactide) exposed to outdoor soil environment. Online. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 71, no. 1, s. 147-151. ISSN 0141-3910. [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(00\)00165-8](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(00)00165-8).

GARCÍA-DEPRAECT, Octavio; LEBRERO, Raquel; RODRIGUEZ-VEGA, Sara; BORDEL, Sergio; SANTOS-BENEIT, Fernando et al., 2022. Biodegradation of bioplastics under aerobic and anaerobic aqueous conditions: Kinetics, carbon fate and particle size effect. Online. *Bioresource Technology*. Roč. 344. ISSN 09608524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.126265>.

GARCIA-GARCIA, D.; RAYÓN, E.; CARBONELL-VERDU, A.; LOPEZ-MARTINEZ, J. a BALART, R., 2017. Improvement of the compatibility between poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ε-caprolactone) by reactive extrusion with dicumyl peroxide. Online. *European Polymer Journal*. Roč. 86, s. 41-57. ISSN 00143057. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.018>.

GIGANTE, Vito, Ilaria CANESI, Patrizia CINELLI, Maria Beatrice COLTELLI a Andrea LAZZERI. Rubber Toughening of Polylactic Acid (PLA) with Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT): Mechanical Properties, Fracture Mechanics and Analysis of Ductile-to-Brittle Behavior while Varying Temperature and Test Speed. *European Polymer Journal* [online]. 2019, 115, 125-137. ISSN 00143057. doi:10.1016/j.eurpolymj.2019.03.015

HUANG, QiuYuan; HIYAMA, Masatoshi; KABE, Taizo; KIMURA, Satoshi a IWATA, Tadahisa, 2020. Enzymatic Self-Biodegradation of Poly(l-lactic acid) Films by Embedded Heat-Treated and Immobilized Proteinase K. Online. *Biomacromolecules*. 2020-08-10, roč. 21, č. 8, s. 3301-3307. ISSN 1525-7797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00759>.

HUFF, Matthew D. a LEE, James W., 2016. Biochar-surface oxygenation with hydrogen peroxide. Online. *Journal of Environmental Management*. Vol. 165, s. 17-21. ISSN 0301-4797. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.046>.

CHEN, Cheng; PENG, Shuwen; FEI, Bin; ZHUANG, Yugang; DONG, Lisong et al., 2003. Synthesis and characterization of maleated poly(3-hydroxybutyrate). Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003-2-11, vol. 88, no. 3, s. 659-668. ISSN 0021-8995. <https://doi.org/10.1002/app.11771>

CHEN, Yi-An, Gang-Shian TSAI, Erh-Chiang CHEN a Tzong-Ming WU. Thermal degradation behaviors and biodegradability of novel nanocomposites based on various poly[(butylene succinate)-co-adipate] and modified layered double hydroxides. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2017, 77, 263-270. ISSN 18761070. Doi:10.1016/j.jtice.2017.04.036

IKADA, Y. AND TSUJI, H. (2000), Biodegradable polyesters for medical and ecological applications. *Macromol. Rapid Commun.*, 21: 117-132. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3927\(20000201\)21:3<117::AID-MARC117>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3927(20000201)21:3<117::AID-MARC117>3.0.CO;2-X)

JIN, Anyi; PÉREZ, Germán; DEL VALLE, Luis J. a PUIGGALÍ, Jordi, 2025. Influence of Nucleating Agents on the Crystallization, Thermal, and Mechanical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) (P3HBHHx). Online. *Applied Sciences*. 2025-5-29, vol. 15, no. 11, s. 6120. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/app15116120>.

JINGNAN LU, RYAN C. TAPPEL & CHRISTOPHER T. NOMURA (2009): Mini-Review: Biosynthesis of Poly(hydroxyalkanoates), *Polymer Reviews*, 49:3, 226-248

JULINOVÁ, Markéta; ŠAŠINKOVÁ, Dagmar; MINAŘÍK, Antonín; KASZONYIOVÁ, Martina; KALEDOVÁ, Alena et al., 2023. Comprehensive Biodegradation Analysis of Chemically Modified Poly(3-hydroxybutyrate) Materials with Different Crystal Structures. Online. *Biomacromolecules*. 2023-10-11, vol. 24, no. 11, s. 4939-4957. ISSN 1525-7797. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.3c00623>.

KALITA, Naba Kumar; HAKKARAINEN, Minna. Integrating biodegradable polyesters in a circular economy. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2023, 40: 100751.

KIM, D. J., W. S. KIM, D. H. LEE, K. E. MIN, L. S. PARK, I. K. KANG, I. R. JEON a K. H. SEO. Modification of poly(butylene succinate) with peroxide: Crosslinking, physical and thermal properties, and biodegradation. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2001, 81(5), 1115-1124. ISSN 0021-8995. doi:10.1002/app.1534

KIM, Min Soo; CHANG, Hochan; ZHENG, Lei; YAN, Qiang; PFLEGER, Brian F. et al., 2023. A Review of Biodegradable Plastics: Chemistry, Applications, Properties, and Future Research Needs. Online. *Chemical Reviews*. 2023-08-23, roč. 123, č. 16, s. 9915-9939. ISSN 0009-2665. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00876>.

KRATINA, Jaromír. Stabilita kompozitních materiálů v biotickém prostředí. Zlín, 2005. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.

LI, Kongyan; ZHONG, Wei; LI, Penghui; REN, Jianpeng; JIANG, Kangjie et al., 2023. Antibacterial mechanism of lignin and lignin-based antimicrobial materials in different fields. Online. International Journal of Biological Macromolecules. Roč. 252. ISSN 01418130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.126281>.

LOTTO, N.T., M.R. CALIL, C.G.F. GUEDES a D.S. ROSA. The effect of temperature on the biodegradation test. Materials Science and Engineering: C [online]. 2004, 24(5), 659-662. ISSN 09284931. Doi: 10.1016/j.msec.2004.08.009

LU, Kai-Tai; CHU, Yung-Chuan; CHEN, Ting-Chi a HU, Kwan-Hua, 2010. Investigation of the decomposition reaction and dust explosion characteristics of crystalline dicumyl peroxide. Online. Process Safety and Environmental Protection. Roč. 88, č. 5, s. 356-365. ISSN 09575820. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.06.003>.

MAHMOUD, Dalia Khalid; SALLEH, Mohamad Amran Mohd; KARIM, Wan Azlina Wan Abdul; IDRIS, Azni a ABIDIN, Zurina Zainal, 2012. Batch adsorption of basic dye using acid treated kenaf fibre char: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Online. Chemical Engineering Journal. Vol. 181-182, s. 449-457. ISSN 1385-8947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.116>.

MAJERCZAK, Katarzyna; WADKIN-SNAITH, Dominic; MAGUEIJO, Vitor; MULHERAN, Paul; LIGGAT, John et al., 2022. Polyhydroxybutyrate: a review of experimental and simulation studies of the effect of fillers on crystallinity and mechanical properties. Online. Polymer International. 2022-4-26, vol. 71, no. 12, s. 1398-1408. ISSN 0959-8103. <https://doi.org/10.1002/pi.6402>.

MEHRPOUYA, Mehrshad a VAHABI, Henri, 2023. Additive Manufacturing of Biopolymers. Online. 1. Elsevier. ISBN 9780323951517. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-02412-3>.

MERGAERT, J.; ANDERSON, C.; WOUTERS, A.; SWINGS, J. a KERSTERS, K., 1992. Biodegradation of polyhydroxyalkanoates. Online. *FEMS Microbiology Letters*. Vol. 103, no. 2-4, s. 317-321. ISSN 0378-1097. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.1992.tb05853.x>.

MERINO, Danila a ATHANASSIOU, Athanassia, 2022. Biodegradable and Active Mulch Films: Hydrolyzed Lemon Peel Waste and Low Methoxyl Pectin Blends with Incorporated Biochar and Neem Essential Oil. Online. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2022-8-8, vol. 10, no. 33, s. 10789-10802. ISSN 2168-0485. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c01539>

MOHAMMADALIPOUR, Mohammad; ASADOLAH, Mehrdad; MOHAMMADALIPOUR, Zahra; BEHZAD, Tayebah a KARBASI, Saeed, 2023. Plasma surface modification of electrospun polyhydroxybutyrate (PHB) nanofibers to investigate their performance in bone tissue engineering. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. Roč. 230. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123167>.

MOUSAVIOUN, Payam, Graeme A. GEORGE a William O.S. DOHERTY. Environmental degradation of lignin/poly(hydroxybutyrate) blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, 97(7), 1114-1122. ISSN 01413910. Doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.004

Nafigate Corporation, 2021. Online. Dostupné z: <https://www.nafigate.com/>.

NARANCIC, Tanja; VERSTICHEL, Steven; REDDY CHAGANTI, Srinivasa; MORALES-GAMEZ, Laura; KENNY, Shane T. et al., 2018. Biodegradable Plastic Blends Create New Possibilities for End-of-Life Management of Plastics but They Are Not a Panacea for Plastic Pollution. Online. *Environmental Science & Technology*. 2018-09-18, roč. 52, č. 18, s. 10441-10452. ISSN 0013-936X. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02963>.

OJEDA, Telmo. Polymers and the Environment. In: YLMAZ, Faris, ed. *Polymer Science*. InTech, 2013, 2013-01-23. ISBN 978-953-51-0941-9. Doi:10.5772/51057

PHILIP, S., T. KESHAVARZ a I. ROY. Polyhydroxyalkanoates: biodegradable polymers with a range of applications. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2007, 82(3), 233-247. ISSN 02682575. Doi: 10.1002/jctb.1667

PLATNIEKS, Oskars, Sergejs GAIDUKOVS, Vijay KUMAR THAKUR, Anda BARKANE a Sergejs BELUNS. Bio-based poly (butylene succinate): Recent progress, challenges and future opportunities. *European Polymer Journal* 2021, 161. ISSN 00143057. doi:10.1016/j.eurpolymj.2021.110855

PRAPRUDDIVONGS, Chana; APICHARTSITPORN, Manlida a WONGPREEDEE, Thapanee, 2018. Effect of silica resources on the biodegradation behavior of poly (lactic acid) and chemical crosslinked poly (lactic

acid) composites. Online. *Polymer Testing*. Vol. 71, s. 87-94. ISSN 0142-9418. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.08.026>.

PRZYBYSZ-ROMATOWSKA, Marta, Józef HAPONIUK a Krzysztof FORMELA. Reactive extrusion of biodegradable aliphatic polyesters in the presence of free-radical-initiators: A review. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2020, 182. ISSN 01413910. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2020.109383

QUISPE, Mayte M.; LOPEZ, Olivia V.; BOINA, Dhahabia Abdallah; STUMBÉ, Jean-François a VILLAR, Marcelo A., 2021. Glycerol-based additives of poly(3-hydroxybutyrate) films. Online. *Polymer Testing*. Vol. 93, s. 107005. ISSN 0142-9418. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107005>

RUDNIK, E. a BRIASSOULIS, D., 2010. Comparative Biodegradation in Soil Behaviour of two Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. 2010-9-28, vol. 19, no. 1, s. 18-39. ISSN 1566-2543. Doi: [10.1007/s10924-010-0243-7](https://doi.org/10.1007/s10924-010-0243-7)

RUKA, Dianne R., Parveen SANGWAN, Christopher J. GARVEY, George P. SIMON a Katherine M. DEAN. Biodegradability of Poly-3-hydroxybutyrate/Bacterial Cellulose Composites under Aerobic Conditions, Measured via Evolution of Carbon Dioxide and Spectroscopic and Diffraction Methods. *Environmental Science & Technology*. 2015, 2015-08-18, 49(16), 9979-9986. ISSN 0013-936X. Doi: 10.1021/es5044485

RUTKOWSKA, Maria, Katarzyna KRASOWSKA, Aleksandra HEIMOWSKA, et al. Environmental Degradation of Blends of Atactic Poly[(R,S)-3-hydroxybutyrate] with Natural PHBV in Baltic Sea Water and Compost with Activated Sludge. *Journal of Polymers and the Environment*. 2008, 16(3), 183-191. ISSN 1566-2543. doi:10.1007/s10924-008-0100-0

SABAPATHY, Poorna Chandrika; DEVARAJ, Sabarinathan; MEIXNER, Katharina; ANBURAJAN, Parthiban; KATHIRVEL, Preethi et al., 2020. Recent developments in Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production – A review. Online. *Bioresource Technology*. Roč. 306. ISSN 09608524. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123132>.

SALOMEZ, Mélanie, Matthieu GEORGE, Pascale FABRE, François TOUCHALEAUME, Guy CESAR, Anaïs LAJARRIGE a Emmanuelle GASTALDI. A comparative study of degradation mechanisms of PHBV and PBSA under laboratory-scale composting conditions. *Polymer Degradation and Stability*. 2019, 167, 102-113. ISSN 01413910. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.025

SATTI, S.M. a A.A. SHAH. Polyester-based biodegradable plastics: an approach towards sustainable development. *Letters in Applied Microbiology*. 2020, 70(6), 413-430 [cit. 2024-01-15]. ISSN 0266-8254. doi:10.1111/lam.13287

SEALIVE, ©2020. Dostupné z: <https://sealive.eu/>

SHARMA, Vibhuti; SEHGAL, Rutika a GUPTA, Reena. Polyhydroxyalkanoate (PHA): Properties and Modifications. Online. *Polymer*. 2021, roč. 212. ISSN 00323861. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123161>.

SHI, P., CHEN, G., CHEN, Q., WU, H., LI, S., CAO, X., YANG, L., & TIAN, Z. (2025). Heterogeneously catalyzed supramolecular polymerization: essential roles of nucleation and fragmentation-induced autocatalysis in chiral transfer. *Chemical Science*, 13.

SHISHATSKAYA, Ekaterina I.; ZHILA, Natalia O.; DUDAEV, Alexey E.; NEMTSEV, Ivan V.; LUKYANENKO, Anna V. et al., 2023. Modification of Polyhydroxyalkanoates Polymer Films Surface of Various Compositions by Laser Processing. *Polymers*. Roč. 15, č. 3. ISSN 2073-4360. <https://doi.org/10.3390/polym15030531>.

SIRACUSA, Valentina, Nadia LOTTI, Andrea MUNARI a Marco DALLA ROSA. Poly(butylene succinate) and poly(butylene succinate-co-adipate) for food packaging applications: Gas barrier properties after stressed treatments. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, 119, 35-45. ISSN 01413910. Doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.026

STRANGIS, Giovanna, Damiano ROSSI, Patrizia CINELLI a Maurizia SEGGIANI. Seawater Biodegradable Poly(butylene succinate-co-adipate)—Wheat Bran Biocomposites. *Materials*. 2023, 16(7). ISSN 1996-1944. doi:10.3390/ma1607259

ŠAŠINKOVÁ, Dagmar; JULINOVÁ, Markéta; KALEDOVÁ, Alena; KASZONYIOVÁ, Martina; MINAŘÍK, Antonín et al., 2025. Tuning the biodegradation rate of poly(3-hydroxybutyrate) by incorporating acidified or oxidized biochar. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 330, s. 148088. ISSN 0141-8130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.148088>.

TARAZONA, Natalia A.; MACHATSCHEK, Rainhard a LENDLEIN, Andreas, 2019. Unraveling the Interplay between Abiotic Hydrolytic Degradation and Crystallization of Bacterial Polyesters Comprising Short and Medium Side-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates. Online. *Biomacromolecules*. 2019-12-16, vol. 21, no. 2, s. 761-771. ISSN 1525-7797. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01458>.

THOMPSON, Richard C., Ylva OLSEN, Richard P. MITCHELL, Anthony DAVIS, Steven J. ROWLAND, Anthony W. G. JOHN, Daniel MCGONIGLE a Andrea E. RUSSELL. Lost at Sea: Where Is All the Plastic? Science. 2004, 2004-05-07, 304(5672), 838-838. ISSN 0036-8075. Doi: 10.1126/science.1094559

TOKIWA, Yutaka; CALABIA, Buenaventurada; UGWU, Charles a AIBA, Seiichi, 2009. Biodegradability of Plastics. Online. International Journal of Molecular Sciences. Roč. 10, č. 9, s. 3722-3742. ISSN 1422-0067. <https://doi.org/10.3390/ijms10093722>.

TOMASI, Gianpaolo; SCANDOLA, Mariastella; BRIESE, Bernd Holger a JENDROSSEK, Dieter, 1996. Enzymatic Degradation of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate) by a Depolymerase from *Pseudomonas lemoignei*. Online. *Macromolecules*. 1996-1-1, vol. 29, no. 2, s. 507-513. ISSN 0024-9297. <https://doi.org/10.1021/ma951067n>.

Volchko, N. W. (2024). Understanding Heterogeneous Nucleation Mechanisms in Polyolefins. Doctoral dissertation, MIT.

VOLOVA, T.G.; GLADYSHEV, M.I.; TRUSOVA, M.Y. a ZHILA, N.O., 2007. Degradation of polyhydroxyalkanoates in eutrophic reservoir. Online. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 92, no. 4, s. 580-586. ISSN 0141-3910. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.01.011>

VOSTREJS, Pavel, Dana ADAMCOVÁ, Magdalena Daria VAVERKOVÁ, et al. Active biodegradable packaging films modified with grape seeds lignin. RSC Advances. 2020, 2020-08-07, 10(49), 29202-29213. ISSN 2046-2069. Doi:10.1039/D0RA04074F

WADA, Yuki, Hiroshi MITOMO, Ken-Ichi KASUYA, Naotsugu NAGASAWA, Noriaki SEKO, Akio KATAKAI a Masao TAMADA. Control of biodegradability of poly(3-hydroxybutyric acid) film with grafting acrylic acid and thermal remolding. Journal of Applied Polymer Science. 2006, 2006-09-15, 101(6), 3856-3861. ISSN 0021-8995. Doi:10.1002/app.24189

WANG, Shufang; SONG, Cunjiang; MIZUNO, Wataru; SANO, Mitsuyo; MAKI, Maeda et al., 2005. Estimation on Biodegradability of Poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) (PHB/V) and Numbers of Aerobic PHB/V Degrading Microorganisms in Different Natural Environments. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. Vol. 13, no. 1, s. 39-45. ISSN 1566-2543. <https://doi.org/10.1007/s10924-004-1214-7>

WEI, Liqing, Shaobo LIANG a Armando G. MCDONALD. Thermophysical properties and biodegradation behavior of green composites made from polyhydroxybutyrate and potato peel waste fermentation residue. Industrial Crops

and Products. 2015, 69, 91-103. ISSN 09266690. Doi: 10.1016/j.indcrop.2015.02.011

WEI, Xin-Feng, Antonio J. CAPEZZA, Yuxiao CUI, Lengwan LI, Aron HAKONEN, Baicang LIU a Mikael S. HEDENQVIST. Millions of microplastics released from a biodegradable polymer during biodegradation/enzymatic hydrolysis. *Water Research*. 2022, 211. ISSN 00431354. Doi: 10.1016/j.watres.2022.118068

WEI, Xin-Feng, Fritjof NILSSON, Haiyan YIN a Mikael S. HEDENQVIST. Microplastics Originating from Polymer Blends: An Emerging Threat? *Environmental Science & Technology*. 2021, 2021-04-20, 55(8), 4190-4193. ISSN 0013-936X. Doi: 10.1021/acs.est.1c00588

WINNACKER, Malte, 2019. Polyhydroxyalkanoates: Recent Advances in Their Synthesis and Applications. Online. *European Journal of Lipid Science and Technology*. Roč. 121, č. 11. ISSN 1438-7697. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201900101>.

WU, Chin-San. Assessing biodegradability and mechanical, thermal, and morphological properties of an acrylic acid-modified poly(3-hydroxybutyric acid)/wood flours biocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*. 2006, 2006-11-15, 102(4), 3565-3574. ISSN 0021-8995. Doi:10.1002/app.24817

WU, Chuchu; ZHI, Dan; YAO, Bin; ZHOU, Yuzhou; YANG, Yuan et al., 2022. Immobilization of microbes on biochar for water and soil remediation: A review. Online. *Environmental Research*. Vol. 212, s. 113226. ISSN 0013-9351. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113226>

XU, Jun; REITER, Günter a ALAMO, Rufina, 2021. Concepts of Nucleation in Polymer Crystallization. Online. *Crystals*. 2021-3-19, vol. 11, no. 3, s. 304. ISSN 2073-4352. <https://doi.org/10.3390/cryst11030304>.

XUE, Yingwen; GAO, Bin; YAO, Ying; INYANG, Mandu; ZHANG, Ming et al., 2012. Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. Online. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 200-202, s. 673-680. ISSN 1385-8947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.116>.

YOSHII, Fumio, Meri SUHARTINI, Naotsugu NAGASAWA, Hiroshi MITOMO a Tamikazu KUME. Modification of biodegradable polymers by radiation crosslinking technique with polyfunctional monomers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with*

Materials and Atoms. 2003, 208, 370-373. ISSN 0168583X. Doi:10.1016/S0168-583X(03)00660-8

YU, Yunjiang; GUO, Haobo; ZHONG, Zijuan; LU, Zhiyong; ZHU, Xiaohui et al., 2023. Enhanced removal of tetrabromobisphenol A by Burkholderia cepacia Y17 immobilized on biochar. Online. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. Vol. 249, s. 114450. ISSN 0147-6513. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114450>.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Základní rozdělení biologicky odbouratelných plastů podle zdroje výroby (převzato a upraveno; Mehrpouya & Vahabi, 2023).....	13
Obrázek 2: Globální výrobní kapacity bioplastů 2023 (převzato z Bioplastics Europe, 2019). PHA – polyhydroxyalkanoáty, PLA – kyselina polymléčná, PBS – polybutylen sukcinát, PBAT – polybutylen adipát tereftalát, PE – polyethylen, PET – polyethylen tereftalát, PA – polyamid, PTT – polytrimethylen tereftalát, PP – polypropylen.....	13
Obrázek 3: Dělení biologicky odbouratelných polyesterů.	14
Obrázek 4: Obecné schéma struktury PHA	16
Obrázek 5: Biosyntéza PHA v E-coli. Převzato a upraveno podle Winnacker, 2019.....	17
Obrázek 6: Chemická struktura a) PBS a b) PBSA. Převzato od Ebnesajjad, 2013.....	20
Obrázek 7: Biologická rozložitelnost plastů v různých prostředích: v půdě, ve vodě, v mořském prostředí, v domácím kompostu, v průmyslovém kompostu, při skládování a při anaerobní digesci. Převzato (a upraveno) z Kim et al., 2023.	25
Obrázek 8: Přehled možností řízení biodegradability materiálů. Převzato z: Kalita & Hakkarainen, 2023.	28
Obrázek 9: Schéma reaktoru pro pohřbívací testy (převzato od Kratiny, 2005).	46
Obrázek 10: Inkubační lahev připravená pro měření biodegradace pevného vzorku na rozhraní říční sediment/voda.....	47
Obrázek 11: Postup realizace screeningového testu fytotoxicity (Šašinková et al., 2025).....	48
Obrázek 12: Výsledné vzorky připraveného materiálu.	51
Obrázek 13: Rozdíl podílu gelové frakce vzorků PHB/MA/PEX oproti čistému PHB.	51
Obrázek 14: FTIR spektra vzorků PHB/PEX/MA získaná metodou ATR. ...	52
Obrázek 15: Lom struny (zvětšení 1000 x).	53
Obrázek 16: Termogramy vzorků PHB/PEX/MA při 2. ohřevu.	54
Obrázek 17: Termogramy vzorků PHB/MA/PEX při 1. chlazení.	55
Obrázek 18: Průběh biodegradace pro PHB prášek a PHB folii.	57
Obrázek 19: Průběh biodegradace modifikovaného PHB s 0.5 % řadou přídatku PEX a MA (vlevo) a s 1 % řadou přídatku PEX a MA (vpravo).	59
Obrázek 20: SEM snímky modifikovaných vzorků po 240 dnech.....	61
Obrázek 21:DSC analýza – rozdíly v průběhu 2.ohřevu při počátečním stavu a po 90 dnech biodegradace.....	63
Obrázek 22: FTIR-ATR spektra upravených biocharů.	65
Obrázek 23: Termogramy průběhu měření DSC; a) při 1. chlazení, b) při 2. ohřevu.....	68

Obrázek 24: Průběh biodegradace folií PHB modifikovaných biocharem v půdním prostředí.	70
Obrázek 25: SEM snímky vzorku Bna (vlevo) a čistého PHB (vpravo) v průběhu biodegradace po 30 (a) a 90 (b) dnech (zvětšení 5000×).	71
Obrázek 26: SEM snímky vzorků s upraveným biocharem v průběhu biodegradace po 30 (a) a 90 (b) dnech (zvětšení 5000×).	71
Obrázek 27: SEM snímky vzorků série PHB/biochar po 90 (a) a 150 (b) dnech (zvětšení 5000×).	73
Obrázek 28: Snímky z fluorescenčního mikroskopu pro vzorek PHB a BaHCl po 10 (a), 30 (b) a 90 (c) dnech (zvětšení 200×).	74
Obrázek 29: Průběh biodegradace vzorků PHB/biochar na rozhraní říční voda/sediment.	76
Obrázek 30: Snímky folií PHB/biochar z fluorescenčního mikroskopu (zvětšení 200×) a skenovacího elektronového mikroskopu (zvětšení 1000×) po 22 dnech biodegradace na rozhraní říční voda/sediment.	77
Obrázek 31: Postup přípravy modifikovaných PBSA folií (vlevo), výsledné folie (uprostřed). Složení vzorků PBSA modifikovaného lignosulfonátem vápenatým za použití iniciátoru PEX (vpravo).	78
Obrázek 32: FTIR spektra vybraných vzorků.	80
Obrázek 33: Termogramy vzorků. (a) Teplotní rozsah procesu skelného přechodu a (b) teplotní rozsah procesů tavení a krystalizace.	81
Obrázek 34: Biodegradace vzorků PBSA s obsahem PEX a LS.	82
Obrázek 35: Inhibice biologického rozkladu vzorků s obsahem LS.	83
Obrázek 36: Fotografie folií před (a) a po (b) 240 hodinách UV ozáření.	84
Obrázek 37: FTIR spektra vzorků v průběhu UV degradace.	85
Obrázek 38: SEM snímky před a po UV degradaci (zvětšení 1000×).	87

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Klasifikace biodegradabilních alifatických polyesterů (Ikada & Tsuji, 2000; převzato a upraveno).	15
Tabulka 2: Hlavní producenti dodávající PHA na světový trh.....	18
Tabulka 3: Přehled amerických a evropských norem pro biologický rozklad plastů.	22
Tabulka 4: Biodegradace polyesterů v různých prostředích (Kim et al., 2023; převzato a upraveno). ¹ – podle normy ISO 17556; ² – podle normy ISO 14855; ³ - podle normy ASTM D6691; ⁴ - podle normy 14852.....	27
Tabulka 5: Provedené biodegradační experimenty dle zavedených norem pro vybrané materiály a jejich směsi. Zelená – materiál byl rozložen, červená – materiál nebyl rozložen.	29
Tabulka 6: Chemická struktura látek používaných při síťování.....	31
Tabulka 7: Některá aditiva použita pro úpravu biologického rozkladu biologicky odbouratelných alifatických polyesterů.....	35
Tabulka 8: Základní charakteristiky připravených vzorků PHB/MA/PEX....	50
Tabulka 9: Data získaná z DSC analýzy vzorků PHB/MA/PEX.	56
Tabulka 10: Hodnoty z DSC vzorků folií odebraných v průběhu biodegradace (po 40 a 90 dnech).....	64
Tabulka 11: Hodnoty pH po výluhu.	66
Tabulka 12: Základní charakteristika folií: TC – obsah celkového uhlíku (%), vyluhovací test (0,1 g folie + 25 ml H ₂ O).....	67
Tabulka 13: Výsledky DSC analýzy vzorků.....	68
Tabulka 14: Celkové hodnoty biologického rozkladu v půdním prostředí po 216 dnech (n=3; ± SD).....	72
Tabulka 15: Výsledky screeningového testu fytotoxicity.	75
Tabulka 16: Označení, složení, obsah uhlíku a tloušťka jednotlivých vzorků.	79
Tabulka 17: Hlavní tepelné parametry vzorků získané z DSC analýzy.	80

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
BaH ₂ O ₂	PHB folie s 1 % biocharu upraveného H ₂ O ₂
BaHCl	PHB folie s 1 % biocharu upraveného HCl
BaMA	PHB folie s 1 % biocharu upraveného MA
Bna	PHB folie s 1 % neupraveného biocharu
BPO	Benzoyl peroxid
CO ₂	Oxid uhličitý
DCP	Dicumyl peroxid
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
FTIR-ATR	Infračervená spektroskopie s metodou úplného odrazu
ISO	Mezinárodní organizace pro standardizaci
LS	Lignosulfonát vápenatý
LPO	Lauroyl peroxid
MA	Malein anhydrid
MI-MS	Hmotnostní spektrometr s membránovým vstupem
M _n	číselný průměr molární hmotnosti.
M _w	hmotnostní průměr molární hmotnosti
PA	Polyamid
PBAT	Polybutylen adipát-tereftalát
PBS	Polybutylen sukcinát
PBSA	Polybutylen sukcinát-adipát
PCL	Polykaprolakton
PE	Polyethylen
PET	Polyethylen tereftalát
PEX	2,5-dimethyl-2,5-di(terc-butylperoxy)hexan

PHA	Polyhydroxyalkanoáty
PHB	Kyselina poly-3-hydroxy máselná
PHBV	3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát
PLA	Kyselina polymléčná
POM	Polarizační optická mikroskopie
PP	Polypropylen
PTT	Polytrimetylen tereftalát
SD	Směrodatná odchylka
SEM	Rastrová skenovací mikroskopie
T_c	Teplota krystalizace
T_m	Teplota tání
X_c	Stupeň krystalinity
XRD	Rentgenová difrakční analýza

PROFESNÍ ŽIVOTOPIS

Titul, jméno, příjmení: Ing. Dagmar Foldynová

Rodné příjmení: Šašinková

Datum narození: 25.05.1995

Kontaktní údaje: d_sasinkova@utb.cz

Pracovní zkušenosti:

12/2024 – současnost
výzkumný pracovník
Centrum polymerních systémů,
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

1/2020 – 3/2023
projektový pracovník – projekt
SEALIVE Horizon 2020
Ústav inženýrství ochrany životního
prostředí, Fakulta technologická,
Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Vzdělání:

10/2020 – současnost
doktorské studium v oboru Chemie a
technologie životního prostředí, Fakulta
technologická, Univerzita Tomáše Bati
ve Zlíně

3/2023 – 5/2023
oborná zahraniční stáž v rámci
doktorského studia – Universitat
Politecnica de Valencia, Španělsko

9/2017 – 6/2019
navazující magisterské studium v oboru
Inženýrství ochrany životního prostředí,
Fakulta technologická, Univerzita
Tomáše Bati ve Zlíně

9/2014 – 6/2017
bakalářské studium oboru Řízení
environmentálních rizik, Fakulta
logistiky a krizového řízení, Univerzita
Tomáše Bati ve Zlíně

Absolvované kurzy:

1/2020
Kurz měření vibračních spekter, Nicolet
CZ

Publikační aktivity autora:

- **ŠAŠINKOVÁ, Dagmar**; JULINOVÁ, Markéta; KALEDOVÁ, Alena; KASZONYIOVÁ, Martina; MINAŘÍK, Antonín et al., 2025. Tuning the biodegradation rate of poly(3-hydroxybutyrate) by incorporating acidified or oxidized biochar. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 330, s. 148088. ISSN 0141-8130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.148088>.
- JULINOVÁ, Markéta; **ŠAŠINKOVÁ, Dagmar**; MINAŘÍK, Antonín; KASZONYIOVÁ, Martina; KALEDOVÁ, Alena et al., 2023. Comprehensive Biodegradation Analysis of Chemically Modified Poly(3-hydroxybutyrate) Materials with Different Crystal Structures. Online. *Biomacromolecules*. 2023-10-11, vol. 24, no. 11, s. 4939-4957. ISSN 1525-7797. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.3c00623>.
- **ŠAŠINKOVÁ, Dagmar**; SERBRUYNS, Lynn; JULINOVÁ, Markéta; FAYYAZBAKSH, Ahmad; DE WILDE, Bruno et al., 2022. Evaluation of the biodegradation of polymeric materials in the freshwater environment—An attempt to prolong and accelerate the biodegradation experiment. Online. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 203, s. 110085. ISSN 0141-3910. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110085>.
- FAYYAZBAKSH, Ahmad; KOUTNÝ, Marek; KALEDOVÁ, Alena; **ŠAŠINKOVÁ, Dagmar**; JULINOVÁ, Markéta et al., 2022. Selected Simple Natural Antimicrobial Terpenoids as Additives to Control Biodegradation of Polyhydroxy Butyrate. Online. *International Journal of Molecular Sciences*. 2022-11-15, vol. 23, no. 22, s. 14079. ISSN 1422-0067. <https://doi.org/10.3390/ijms232214079>.
- JULINOVÁ, Markéta; VAŇHAROVÁ, Ludmila; **ŠAŠINKOVÁ, Dagmar**; KALEDOVÁ, Alena a BUREŠOVÁ, Iva, 2022. Characterization and biodegradation of ternary blends of lignosulfonate/synthetic zeolite/polyvinylpyrrolidone for agricultural chemistry. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. Vol. 213, s. 110-122. ISSN 0141-8130. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.05.153>.
- VAŇHAROVÁ, Ludmila; JULINOVÁ, Markéta; JURČA, Martin; MINAŘÍK, Antonín; VINTER, Štěpán; **ŠAŠINKOVÁ Dagmar**, WRZECIONKO Erik, 2021. Environmentally friendly polymeric films based on biocarbon, synthetic zeolite and PVP for agricultural chemistry.

Online. *Polymer Bulletin*. 2021-5-30, vol. 79, no. 7, s. 4971-4998. ISSN 0170-0839. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03765-z>.

- JULINOVÁ, Markéta; ŠAŠINKOVÁ, Dagmar; KOUTNÝ, Marek. Biodegradabilní materiál s nastavitelnou rychlostí rozkladu. CZ2022326A3. Česká republika: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 27. 12. 2023. <https://patents.google.com/patent/CZ2022326A3/cs>

Konference:

Autor

Dagmar Šašinková, Markéta Julinová, Alena Kalendová, Ahmad Fayyazbakhsh, Vendula Krátká, Marek Koutný. Influence of solid product of biomass pyrolysis on the biodegradation of PHB. Book of abstracts of the EPF European Polymer Congress 2022 1st edition, July 2022, 2022. Online. Praha: AMCA, spol. ISBN 978-80-88214-33-5. https://webadmin.epf2022.org/Amca-pf2021/media/content/docs/Book_of_abstrakts_EPF2022.pdf.