

# **Biodegradace směsí PLA/PHB za kompostovacích podmínek**

Bc. Martin Pelka

---

Diplomová práce  
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2014/2015

## **ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Martin Pelka**  
Osobní číslo: **T13365**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Biodegradace směsi PLA/PHB za kompostovacích podmínek**

Zásady pro vypracování:

- 1. Provedte literární rešerži na dané téma**
- 2. Zahajte biodegradční pokusy s určenými materiály**
- 3. Provedte další měření se zadanými vzorky**
- 4. Výsledky přehledně zpracujte do formy DP**

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

**Články v odborných periodících dostupných v databázích WebOfScience, Scopus, případně dalších**

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.**

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

**16. ledna 2015**

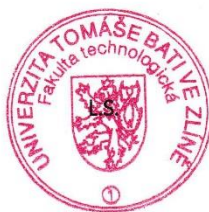
Termín odevzdání diplomové práce:

**15. května 2015**

Ve Zlíně dne 2. března 2015

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

*děkan*



Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.

*ředitel ústavu*

Příjmení a jméno: PELKA MARTIN

Obor: Inženýrství polymerů

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užit své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 15.5.2015

*Martin Pelka*

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá studiem biodegradability připravené polymerní směsi PLA/PHB a PLA s přidáním plastifikátorem a změnou jejich některých vlastností. Biodegradace probíhala v prostředí vyzrálého kompostu a byla vyhodnocována analýzou vzniklého CO<sub>2</sub> pomocí plynového chromatografu. Na jednotlivých materiálech byly v průběhu biodegradace sledovány vlastnosti mechanické, viskoelastické a tepelné a byly diskutovány jejich možné příčiny. K měření těchto vlastností byly použity metody, jako je tahová zkouška, DMTA a nebo DSC. Rovněž byla provedena IR spektrometrie. Bylo zjištěno, že v průběhu degradace u polymerní směsi PLA/PHB dochází k rapidnímu snížení její tažnosti a to již po prvním dni. Také u vzorků byl pozorován rychlý úbytek mobilní fáze. Ze všech tří zkoumaných vzorků se nejrychleji rozkládala polymerní směs PLA/PHB, jejíž mineralizace po 97 dnech od začátku biodegradačního pokusu byla 99,78 %.

Klíčová slova: biodegradace, PLA, PHB, polymerní směs.

## **ABSTRACT**

The thesis deals with the biodegradability study of prepared PLA / PHB and PLA polymer blends with added plasticizers and changing of some of their properties. Biodegradation took place in the environment of mature compost and CO<sub>2</sub> production was evaluated by analysis in gas chromatograph. During the biodegradation changes of mechanical, thermal and viscoelastic properties were monitored and discussed their possible causes. To measure these parameters methods such as tensile test, or DMTA and DSC were used. Also IR spectrometry was performed. It was found that during the degradation in the polymer blend of PLA / PHB rapid reduction of its elongation occurs already after the first day. Also a rapid decrease in the more mobile fraction was observed. Of all the three test samples polymer blend of PLA / PHB was the most readily degraded with the mineralization of 99.78% after 97 days from the start of biodegradation experiment.

Keywords: Biodegradation, PLA, PHB, polymer blend

Chtěl bych na tomto místě poděkovat doc. Mgr. Marku Koutnému PhD. za jeho vedení, ochotu a trpělivost během zpracování této diplomové práce. Mé poděkování patří taky pracovníkům SAV v Bratislavě za vlídné přijetí a věnovaný čas během mého týdenního studijního pobytu.

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

Ve Zlíně 15.5.2015



.....

Podpis studenta

## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 BIODEGRADACE</b> .....	<b>12</b>
1.1 PRŮBĚH BIODEGRADACE .....	12
1.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ BIODEGRADACI.....	13
1.3 STANDARDNÍ ZKUŠEBNÍ METODY .....	14
1.4 KOMPOSTOVACÍ TEST.....	15
<b>2 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY</b> .....	<b>16</b>
2.1 PLA .....	16
2.1.1 Syntéza PLA.....	16
2.1.2 Vlastnosti PLA .....	17
2.1.3 Zpracování PLA .....	18
2.1.4 Aplikace PLA.....	19
2.1.5 Biodegradabilita PLA.....	19
2.2 POLYHYDROXYBUTYRÁT .....	19
2.2.1 Vlastnosti PHB .....	21
2.2.2 Zpracování PHB.....	22
2.2.3 Aplikace PHB.....	22
2.2.4 Biodegradabilita PHB .....	22
<b>3 POLYMERNÍ SMĚSY</b> .....	<b>24</b>
3.1 ZÁKLADNÍ VZTAHY .....	24
3.2 LCST A UCST (LOWER AND UPPER CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE) .....	25
3.3 FLORY-HUGGINSŮV VZTAH.....	27
3.4 MÍŠITELNÉ A NEMÍŠITELNÉ POLYMERNÍ SMĚSI .....	28
3.4.1 Míšitelné polymerní směsi .....	28
3.4.2 Nemíšitelné polymerní směsi.....	29
3.4.3 Charakterizace polymerních směsí .....	30
3.5 KOMPATIBILIZACE .....	30
3.5.1 Nereaktivní kompatibilizace .....	31
3.5.2 Reaktivní kompatibilizace.....	31
3.6 SMĚS PLA S PHB .....	33
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>35</b>
<b>4 MATERIÁLY</b> .....	<b>36</b>
4.1 TESTOVANÝ MATERIÁL .....	36
4.2 SUBSTRÁT .....	36
4.3 REFERENČNÍ MATERIÁL.....	36
<b>5 ROZTOKY, CHEMIKÁLIE A VYBAVENÍ</b> .....	<b>37</b>



5.1	MINERÁLNÍ ROZTOK .....	37
5.2	ROZTOK STOPOVÝCH PRVKŮ .....	37
5.3	POUŽITÍ VYBAVENÍ .....	38
<b>6</b>	<b>SLEDOVÁNÍ VYZRÁVÁNÍ SMĚSNÉHO KOMPOSTU .....</b>	<b>39</b>
6.1	PŘÍPRAVA A PRŮBĚH VYZRÁVÁNÍ .....	39
6.2	MĚŘENÍ PRODUKCE CO <sub>2</sub> POMOCÍ PLYNOVÉHO CHROMATOGRAFU .....	40
6.3	VÝSLEDKY VYZRÁVÁNÍ SMĚSNÉHO KOMPOSTU .....	40
<b>7</b>	<b>METODY STANOVENÍ .....</b>	<b>42</b>
7.1	SLEDOVÁNÍ MINERALIZACE VZORKŮ V PROSTŘEDÍ KOMPOSTU PŘI AEROBNÍCH PODMÍNKÁCH .....	42
7.1.1	Biometrická lahev .....	42
7.1.2	Příprava bioreaktoru .....	42
7.1.3	Měření CO <sub>2</sub> pomocí plynového chromatografu .....	43
7.1.4	Provzdušňování .....	44
7.1.5	Zpracování naměřených dat .....	45
7.2	ZAHŘABÁVACÍ TESTY .....	46
7.2.1	Postup .....	47
7.3	DSC .....	47
7.4	TAHOVÁ ZKOUŠKA .....	49
7.5	IR SPEKTROMETRIE .....	50
7.6	DMTA .....	51
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSE .....</b>	<b>53</b>
8.1	VYHODNOCENÍ BIODEGRADACE VZORKŮ POMOCÍ PLYNOVÉ CHROMATOGRAFIE .....	53
8.2	HODNOCENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ VZORKŮ BĚHEM BIODEGRADACE .....	55
8.3	VÝSLEDKY IR SPEKTROMETRIE .....	58
8.4	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ DMTA .....	62
8.5	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ DSC .....	65
<b>9</b>	<b>VÝHLED DO DALŠÍHO STUDIA VLASTNOSTÍ BIODEGRADOVANÝCH MATERIÁLŮ .....</b>	<b>68</b>
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>69</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>78</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>81</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>82</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH .....</b>	<b>83</b>

## ÚVOD

Plastové materiály jsou dnes hojně využívány a uplatňují se snad ve všech odvětvích průmyslu. To je způsobené díky jejich některým výhodnějším vlastnostem oproti jiným materiálům, například snadnou zpracovatelností, ekonomickou dostupností, velkou variabilitou vlastností [51] a jejich poměrně snadnou výrobou. Polymery jsou rovněž vysoce inertní k okolnímu prostředí, čehož se využívá ve spoustě aplikací, zejména ve stavebním průmyslu. Tato vlastnost přináší ale i své úskalí, která jsou spojena s přibývajícím množstvím plastového odpadu.

V dnešní společnosti panují stále větší obavy o životní prostředí, hlavně z důvodu narůstající životní úrovně a sním spojeného rozvoji průmyslu. Proto, a rovněž díky narůstajícím problémům s plastovým odpadem roste zájem o biodegradabilní polymery, které jsou schopné se v životním prostředí rozložit. Z důvodu nestabilních cen ropy a možnému vyčerpání fosilních surovin v příštích desetiletích se pozornost zaměřuje hlavně na ty polymery, které jsou vyráběny z přírodních zdrojů. Právě mezi takové polymery patří PLA a PHB, se kterými se budeme v této práci zabírat a sledovat jejich proces biodegradace.

Polymery, které jsou vyráběny z přírodních zdrojů a jsou navíc schopny rozkládat se v přírodě, mají ale oproti konvenčním polymerním materiálům horší vlastnosti a proto, mají-li být použity v náročnějších aplikacích, musí se nějakým způsobem upravovat. Jedním ze způsobů úpravy vlastností těchto materiálů je příprava jejich směsí.

Tato práce se zabývá zhodnocením biodegradability vzorků složených z čisté PLA, změkčené PLA a polymerní směsi PLA/PHB s přísady v kompostovacích podmínkách. Rovněž hodnotí u těchto materiálů změny jejich mechanických, tepelných a viskoelastických vlastností v průběhu procesu biodegradace.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 BIODEGRADACE

Biodegradací se rozumí biologické odbourávání organických látek. Je to jeden z druhů degradace, kdy k rozkladu dochází působením přírodních činitelů, zejména bakterií, nebo hub s ohledem na jejich bohatší metabolický aparát ve srovnání s vyššími organismy. Průběh biodegradace je ovlivňován například teplotou, světlem, vlhkostí, pH, přítomností kyslíku a dalších. Degradaci uhlovodíků bakteriemi poprvé pozoroval v roce 1895 japonský botanik Miyoshi [50], který popsal růst kvasinek na parafínech. Poté se postupně zjistilo, že bakterie mohou rozkládat téměř všechny složky surové ropy. [3, 33]

Biodegradace plastů v půdním prostředí může probíhat aktivně při různých podmínkách, protože mikroorganismy zodpovědné za degradaci se mezi sebou liší a každá má v půdě své specifické optimální podmínky růstu. [34]

### 1.1 Průběh biodegradace

Biodegradace často probíhá současně nebo je iniciována abiotickou degradací, jako je fotodegradace či hydrolýza. Při ní dochází k narušení povrchu a mikroorganismy mohou proniknout dovnitř materiálu. [3, 5]

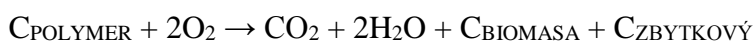
Po abiotické degradaci následuje degradace biotická, která se skládá ze dvou kroků: depolymerace a mineralizace. Během depolymerace dochází ke štěpení polymeru na oligomery a monomery, tento děj probíhá mimo organismy bakterií, kvůli velikosti polymerního řetězce a nerozpustnosti mnoha polymerů. Za tento krok jsou zodpovědné extracelulární enzymy a dochází buď k sekvenčnímu štěpení na koncových monomerních jednotkách anebo ke štěpení vnitřních vazeb polymerních řetězců. Obecně se má za to, že hlavním předpokladem mikrobiální degradace je přilnavost mikroorganismů na povrch monomeru a jeho následná kolonizace. [5]

Jakmile jsou vytvořeny dostatečně malé monomerní nebo oligomerní fragmenty, dochází k jejich transportu do buňky, kde jsou postupně mineralizovány a dochází k jejich energetickému využití. Produkty tohoto procesu, pocházející částečně z ATP, jsou plyny (jako je  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ), voda, soli a biomasa. Uhlík získaný z polymerů mikroorganismy využívají k syntéze složek důležitých pro metabolismus (bílkoviny, enzymy, zásobní látky), strukturu (buněčné stěny), genetické informace (nukleové kyseliny). [5]

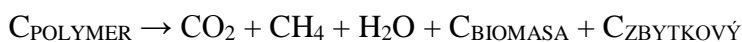
Přirozeně vyskytující se polymery bakterie umí degradovat různými způsoby, což je způsobeno několika tisíci let jejich adaptace. Proto nově vzniklé syntetické polymery bakterie degradovat neumí, protože žádné mechanismy zatím nebyly doposud mikroorganismy vyvinuty. Bylo izolováno a identifikováno pouze několik mikroorganismů, schopných degradovat PLA. Mikroorganismů v různých ekosystémech schopných degradovat alifatické polymery bylo nalezeno v následujícím pořadí: PHB = PCL > PBS > PLA. [5, 35]

Podmínky prostředí určují způsob, jakým bude k degradaci docházet. Když je přítomen O<sub>2</sub>, za destrukci materiálu jsou zodpovědné aerobní mikroorganismy a konečnými produkty jsou CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Pokud probíhá degradace za anaerobních podmínek, bude vznikat kromě CO<sub>2</sub> také metan.

U polymeru složeného z uhlíku, vodíku a kyslíku bude za aerobních podmínek docházet k biodegradaci podle rovnice:



Za anaerobních podmínek bude k biodegradaci docházet dle rovnice:



Ke kompletní biodegradaci dochází, když degradovaný polymer zůstane beze zbytku. Kompletní mineralizace nastane tehdy, když je polymer zcela převeden do plynných produktů, vody a solí. Jelikož ale část uhlíku je začleněna do mikrobiální biomasy a humusu, kompletní mineralizaci lze zřídka kdy dosáhnout. [5]

## 1.2 Faktory ovlivňující biodegradaci

Na mechanismus biologického rozkladu mají vliv podmínky jako jsou: vlastnosti povrchu (hydrofilita, hydrofobicita, velikost plochy), chemická struktura, molekulární hmotnost, distribuce molárních hmotností, modul pružnosti, krystalinita, teplota skelného přechodu, teplota tání. Obecně platí, že polymery s postranními řetězci jsou hůře asimilovány než polymery bez postranních řetězců. Molární hmotnost hraje mezi faktory degradace značnou roli, protože ovlivňuje mnoho vlastností polymeru. Zvýšení molární hmotnosti vede k prudkému snížení rozpustnosti a k poklesu degradovatelnosti mikroorganismy. Enzymy napadají

hlavně amorfní části polymeru a proto polymery s vyšší krystalinitou jsou odolnější mikrobiálnímu útoku. Rovněž platí, že čím vyšší je teplota tání polymeru, tím je schopnost biodegradace horší. [35]

### 1.3 Standardní zkušební metody

Vizuální pozorování – mezi metody hodnocení biodegradace polymerních materiálů patří vizuální pozorování, kdy se vyhodnocují viditelné změny v polymerech. Vyhodnocují se údaje, jako je zdrsňení povrchu, tvorba děr nebo prasklin, změny v barvě polymeru, nebo jeho defragmentace. Slouží jako rychlý údaj ke zhodnocení mikrobiálního útoku. K získání informací mechanismu biodegradace se používají sofistikovanější metody, jako je rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), nebo mikroskopie atomárních sil (AFM). Po počátečním stádiu biodegradace se na povrchu vzorku měly objevit krystalické sférolity, díky migraci pomaleji degradované krystalické fáze na povrch materiálu. [34]

Měření hmotnostního úbytku polymeru – stanovuje se hmotností úbytek materiálu například ve formě zkušebních tyčí, nebo fólie. Používá se hojně v terénu a neposkytuje žádný přímý důkaz biodegradace.

Změny mechanických vlastností a molárních hmotností polymeru – často jsou používány, pokud jsou pozorovány jen malé hmotnostní úbytky polymerního vzorku. Modul pružnosti v tahu je velmi citlivý na změny molárních hmotností polymeru, a proto je někdy brán přímo jako indikátor degradace. Používá se u tenkých vzorků (jinak vnitřní část vzorku nemusí být degradační zasažena). V průběhu abiotické degradace, kdy dochází k hydrolýze materiálu, se tyto vlastnosti mohou výrazně měnit a to bez ztráty hmotnosti materiálu v důsledku solubilizace degradačních meziproductů. A proto tam, kde je biodegradace spojena právě s touto abiotickou hydrolýzou jsou tato měření výhodná. [34]

Měření produkce  $\text{CO}_2$  (nebo spotřeby  $\text{O}_2$ ) – měření vzniklého  $\text{CO}_2$  patří u aerobní biodegradace mezi nejčastěji používané metody měření biodegradace v laboratorních podmínkách. Kromě zachycování  $\text{CO}_2$  v roztoku  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  a následné titrace se používají paramagnetické a infračervené detektory pro monitorování koncentrace  $\text{O}_2$  nebo  $\text{CO}_2$  v proudu vzduchu. Tato měření pomocí detektorů mají ale své nevýhody, jako je nutnost měření přesného proudu vzduchu, signály detektoru musí být stabilní a to po dlouhou dobu a pokles koncentrace je velmi malý, což může vnést do výsledku velké systematické chyby. Používají se ještě i další

alternativy, jako je detekce rozpuštěného anorganického uhlíku, či zachytávání CO<sub>2</sub> v základním roztoku o pH 11,5 s kontinuální titrací.

Analýza CO<sub>2</sub> byla také přizpůsobena pro testy v pevných matricích, jako je kompost. Tento postup je nyní standardizován pod názvem „Řízený kompostovací test“ (ASTM 1998, ISO 14855, DIN 1998). [34]

#### 1.4 Kompostovací test

Kompostování se jeví jako cenný způsob rozkladu organického odpadu. Může k němu docházet v řízených kompostovacích zařízeních, nebo v anaerobních vyhnívacích zařízeních. Tímto způsobem se mohou zpracovat pouze kompostovatelné materiály, jinak by mohlo dojít ke snížení kvality kompostu a zhoršit tak její obchodní hodnotu. Mezi podmínky kompostování patří vysoká teplota (58°C), aerobní podmínky a obsah vlhkosti cca 50%. Vyzrálý kompost se používá jako pevná matrice – zdroj termofilních mikroorganismů a živin.

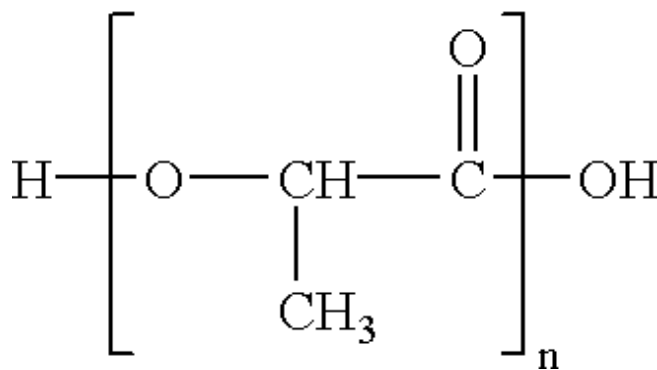
Během testu se zjistí produkce CO<sub>2</sub> v kompostu, která se poté odečte od produkce CO<sub>2</sub> ve směsi polymer-kompost. Předpokladem je, že se během kompostování nesmí uvolnit z materiálu toxické látky, které by ohrozily růst rostlin, nebo zdraví a životy zvířat a lidí. [34]

## 2 BIODEGRADABILNÍ POLYMERY

Biodegradabilní polymery mohou řešit současné potíže s existencí velkého množství polymerního odpadu. Jsou to polymery, které mohou být biologicky degradovatelné. Mohou se vyrábět z ropy (jako je PCL nebo PBS) anebo z přírodních zdrojů (jako je PLA, termoplastický škrob nebo PHB) [3]. Jsou schopny se rozkládat na oxid uhličitý, metan, anorganické sloučeniny anebo biomasu, nejčastěji díky enzymatickému napadení mikroorganismů. Podmnožinou biodegradabilních materiálů jsou materiály kompostovatelné, které jsou schopny se rozkládat v prostředí kompostu [31].

### 2.1 PLA

PLA neboli kyselina polymléčná, je biologicky odbouratelný termoplastický polyester, který se vyrábí z kyseliny mléčné, získané z přírodních zdrojů – proto bývá PLA řazena mezi biopolymery. Nejvíce je získávána z kukuřice, protože kukuřice poskytuje kyselinu mléčnou v požadované vysoké čistotě. Ke snížení nákladů na výrobu je však možno použít i dřevěnou biomasu. [1]



Obrázek 1 Strukturální vzorec PLA

#### 2.1.1 Syntéza PLA

Výchozí surovinou v průmyslu pro získání monomeru je zejména škrob. Ten se převede na dextrózu. Z ní je pak fermentačním procesem získána kyselina mléčná. Během fermentačního procesu je potřeba mnoho živin, jako jsou: rozpustné proteiny, fosforečnany anebo amoniové soli.



PLA může být syntetizována z kyseliny mléčné dvěma možnými cestami: buď přímou polykondenzací mléčné kyseliny anebo otevřením laktidového kruhu v přítomnosti lewisovy kyseliny jako katalyzátoru a následnou polymerací. [1, 3]

Polymerace po otevření laktidového kruhu má tu výhodu, že může být získán polymer s vysokou molekulovou hmotností. Mechanismus reakce může být aniontový nebo koordinační a polymerace probíhá v tavenině. Distribuce molárních hmotností konečného produktu může být řízena faktory, jako je koncentrace katalyzátoru, reakční doby anebo reakční teploty [1]. Katalyzátorem jsou obvykle organokovové sloučeniny [6].

Další možností je polykondenzace kyseliny mléčné. Zde, pro podporu vyšší molekulové hmotnosti produktu polykondenzace běží při vysoké teplotě (až 200°C) a je použit katalyzátor. Nízkomolekulární produkt – v tomto případě voda – se během reakce z důvodu vyšší konverze oddestilovává. [3]

Úspěšně se provádí polymerace kyseliny mléčné rozdělené do několika kroků za použití solí cínu jako katalyzátoru. Kyselina mléčná je zahřívána na 150°C s cínovým katalyzátorem – získá se oligomerní PLA se stupněm polymerace 1-8. V druhém kroku jsou oligomery poté zahřívány 5 hodin při 180°C za sníženého tlaku (1333 Pa), čímž se získá PLA o vyšší molární hmotnosti (MW 100 tisíc). V třetím kroku se PLA 0,5 – 2 hodiny zahřívá v pevném stavu při teplotě vyšší než je teplota krystalizace (při 105°C při tlaku 66 Pa) a poté se 10-30 hodin temperuje při teplotě 150°C. Takto se získá PLA o MW až 600 tisíc [5].

### 2.1.2 Vlastnosti PLA

Podobně jak je tomu u kyseliny mléčné, kyselina polymléčná je opticky aktivní. Lze získat polymery o rozdílné optické čistotě, např. izotaktický (D-), (L-) polylaktid, syndiotaktický alternující D-, L-kopolymer a podobně. Polymery připravené z racemické kyseliny mléčné jsou obvykle amorfni, zatímco enantiomerně čistý PLA je částečně krystalický [1]. Na optické čistotě jsou závislé vlastnosti PLA. [5]

PLA je komerčně zajímavá, protože má dobré vlastnosti v tahu, fólie PLA jsou průhledné, je biologicky rozložitelná, biokompatibilní a je dostupná z obnovitelných zdrojů. Obecně platí, že její vlastnosti, jako je pevnost v tahu, jsou závislé na její molekulové hmotnosti.

PLA je rozpustná v organických chlorovaných rozpouštědlech. PLA může tvořit kopolymery, které mohou poskytovat velmi rozdílné mechanické vlastnosti: od materiálů podobných jako sklo až po materiály připomínající kaučukovitý materiál [1].

Stupeň krystalinity PLA závisí na její předchozí tepelné historii. Křehkost PLA může být modifikována změkčovadly anebo její kopolymerací s pružnějšími (a obvykle biologicky odbouratelnými) kopolymery, jako je PCL [1].

Tabulka 1 Srovnání vlastností PLA s dalšími termoplasty [5]

	Modul pružnosti v tahu (MPa)	Vrubová houževnatost (J/m)	Ohybový modul (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)
PLA	3834	24,6	3689	4
iPP	3400	27,8	3303	2
PS	1400	80,1	1503	400
HDPE	1000	128,16	800	600

### 2.1.3 Zpracování PLA

Polymery na bázi kyseliny mléčné mohou být zpracovávány obvyklými technologiemi pro termoplasty. Nicméně se musí dát pozor, aby se zabránilo chemické, tepelné anebo mechanicky vyvolané degradaci během zpracování. Je třeba se vyhnout teplotám hodně nad 200°C. Dalším problémem, kterého je třeba se vyhnout, je přítomnost zbytkového monomeru během zpracování. [1]

V praxi se také do PLA přidávají různá aditiva, například nukleační činidla pro zkrácení doby cyklu během vstřikování. Rovněž se používají plastifikátory, lubrikanty anebo pigmenty. Byly provedeny různé výzkumy věnované výběru a používáním jednotlivých druhů rozložitelných aditiv. [1]

### 2.1.4 Aplikace PLA

Aplikace PLA jsou ztíženy jejími vysokými náklady na výrobu, což je způsobeno hlavně potřebou vysoké čistoty kyseliny mléčné. Supermarkety v Evropě využívají PLA pro balení potravin – zde se uplatňuje hlavně transparentnost PLA fólií a jejich bariérové vlastnosti (nízká propustnost pro kyslík a vodní páry). Používá se k mnoha krátkodobým aplikacím – přístroje, pytle. PLA je také odolná vůči vodě, čehož se může využívat pro balení potravin se zvýšenou vlhkostí anebo u skladování materiálů při zvýšené vlhkosti vzduchu. PLA z důvodu své biokompatibility je taky užívána v lékařském průmyslu: resorbovatelné chirurgické stehy a chirurgické implantáty. V zemědělském průmyslu se PLA používá jako mulčovací fólie. [1, 8]

### 2.1.5 Biodegradabilita PLA

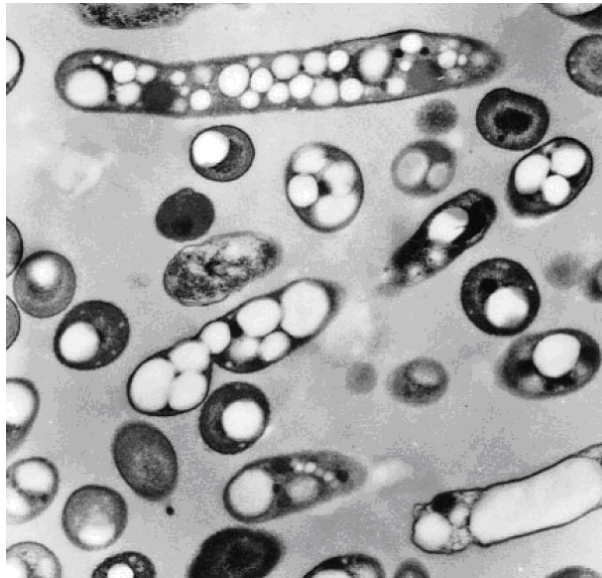
Biodegradabilita PLA probíhá ve dvou fázích: difuze vody do materiálu a následná hydrolyza esterové vazby. Jelikož je v půdě mikroorganismů, které degradují PLA nedostatek, degradace v přírodním prostředí půdy je celkem pomalá. Bylo zjištěno, že biologickou degradaci PLA může urychlit enzym proteináza K a že tento enzym degraduje přednostně PLLA jednotky (PLA100). Jednotky PDLA (PLA0) naopak degradují velmi obtížně. [7]

Biodegradace probíhá za zvýšené teploty a podílejí se na ni zejména termofilní druhy mikroorganismů – při teplotě 4°C trvá rozklad na CO<sub>2</sub> a vodu přibližně 10 let, při 25°C a 20% vlhkosti rozklad trvá přes 4 roky a při 60°C a stejné vlhkosti je PLA rozložen za 2,5 měsíce. [4]

## 2.2 Polyhydroxybutyrát

Polyhydroxybutyrát je nejznámější a nejpoužívanější polymer z rodiny polyhydroxyalkanoátů. Polyhydroxyalkanoáty produkují bakterie jako zdroj energie a živin. Jako substrát pro bakterie pro získání polyhydroxyalkanoátů se dříve používala glukosa, která činila samotné získávání PHA drahé, a proto se tato skupina polymerů až do nedávné doby v průmyslu uplatňovala velmi málo. Nicméně, zjistilo se, že místo glukózy může být jako substrát použit i odpadní (fritovací) olej. U bakterií typu *Ralsthnia Eutropha* H16 bylo dokonce zjištěno, že

tyto bakterie produkují 3x více PHB, než za použití glukózy. Nicméně příprava PHA z odpadních rostlinných olejů bývá i nyní stále řazena mezi alternativní způsoby [10]. Mezi další zástupce polyhydroxyalkanoátů patří např. polyhydroxyvalerát a nebo polyhydroxyhexanoát.



Obrázek 2 Granule PHB uvnitř bakterií

Bakterie se kultivují v kultivačním tanku – fermentoru. K nim se nejprve přidávají média bohaté na živiny, které podporují růst a množení bakterií. Poté se přísun některých živin (zejména uhlíku a dusíku) omezí, což podpoří, aby bakterie začali produkovat PHA jako zásobní zdroj uhlíku a energie. PHA se tvoří v cytoplasmě ve formě granulí a jeho hmotnost tvoří až 90% suché hmotnosti bakterie. V dalším postupu jsou bakteriální buňky odděleny od média centrifugací a samotný polymer se z těl bakterií získává extrakcí rozpouštědlem [9]. Na tvorbě PHA se podílí enzym PHA syntáza .[5]

Celý tento proces je finančně náročný - dodávání živin, udržování podmínek fermentace (jako je pH, teplota), čištění PHA. Produkt může být až 10x dražší než komerční polymery. [9, 11]

Firma Imperial Chemical Industries (ICI) vyvinula známý komerční produkt Biopol, což je kopolymer hydroxybutyrátu a hydroxyvalerátu (PHBV). Tento produkt je získáván bakteriemi *Alcaligenes eutrophus*. [1]

### 2.2.1 Vlastnosti PHB

Syntetizované PHB může být dle molárních hmotností rozděleno do tří skupin: PHB o nízké molární hmotnosti, PHB o vysoké molární hmotnosti a PHB o ultravysoké molární hmotnosti. [5]

PHB o nízké molekulové hmotnosti se vyskytuje jako buněčná složka v eukaryotických a archebakteriích v konjugacích s proteiny, známá jako cPHB [5], kde je přítomná především v membránách a organelách [32]. Nedávné studie taky odhalily přítomnost cPHB u lidí. Rozdělují se na chloroform rozpustné a chloroform nerozpustné cPHB. Jedny tvoří slabě vázaný komplex s polyfosfátovými solemi, zatímco druhé jsou spojeny kovalentní vazbou s proteiny. Má se za to, že spoluvytváří dopravní kanály přes buněčné membrány a usnadňují příjem extracelulární DNA. [5]

PHB o vysoké molekulové hustotě je syntetizováno a akumulováno v mikrobiální buněčné cytoplasmě ve formě inkluzních tělísek a slouží jako zásoba energie a uhlíku pro mikroorganismy.

Na výrobu UHMW PHB (o MW více než 3 miliony) se používá bakterií *Escherichia coli* za specifických podmínek fermentace. Oproti PHB o vysoké molární hmotnosti je tužší a křehčí. [5]

Vlastnosti PHB a PHBV bývají někdy srovnávány s polypropylenem o vysoké molární hmotnosti – PHB je izotaktický a vytváří levotočivou spirálu [2, 5, 7]. PHB je částečně krystalický polymer s vyšší teplotou tání a vysokým podílem krystalinity. Je křehký a má ve srovnání s konvenčními plasty menší mechanickou pevnost [8]. Jeho křehkost je dána důsledkem tvorby velkých krystalických domén ve formě sférolitů. [5]

Samotný PHB se špatně zpracovává, protože jeho teplota rozkladu leží poblíž teploty tání. Z toho důvodu se při přípravě PHB do fermentoru přidává 3-hydroxyvalerát. Vznikne kopolymer skládající se z monomerů 3-hydroxybutyrátu a 3-hydroxyvalerátu. Zatímco PHB je křehký a bílý (kvůli jeho vysoké krystalinitě), jeho kopolymer s HV se stává flexibilní a transparentní. Se zvyšujícím se obsahem HV klesá pevnost v tahu a roste prodloužení při přetržení [1, 12]. Kopolymer PHBV rovněž vykazuje jedinečné kokrytalizační chování – isidomorfismus. [5]

### 2.2.2 Zpracování PHB

Jak již bylo řečeno, PHB je náchylný k tepelné degradaci již při teplotách ne mnoho vyšších než je jeho teplota tání, podobně jako PLA. Proto jeho zpracování vyžaduje pečlivou kontrolu teploty. Přídavek nukleárních činidel může optimalizovat krystalizační rychlost a zvýšit rychlost biologického rozkladu. PHB i PHBV vykazují vysokou závislost smykové viskozity na teplotě. [1]

### 2.2.3 Aplikace PHB

Jedním z prvních výrobků, kde se PHB uplatnil, byly lahve na šampony a kosmetické přípravky. Očekává se, že v budoucnu může být používán u jednorázových výrobků, jako jsou pleny, pytle na odpadky a nebo fast-food nádobí. [1]

PHB se také využívá v lékařství – jako mikrokapsule pro distribuci léčiv a jako implantáty. Zde se využívá toho, že PHB je netoxický, biokompatibilní a v těle se rozkládá.

Pro jeho piezoelektrické vlastnosti je využíván jako senzory na klávesnicích, senzory nárazových vln anebo pro tahová a akcelerační měřicí zařízení. [11]

PHB vykazuje také oscilační schopnosti – využití ve sluchátkách, mikrofonech a reproduktorech. [11]

### 2.2.4 Biodegradabilita PHB

Když jsou omezeny živiny, pak ty bakterie, které PHB syntetisovaly mohou PHB využívat jako zdroj uhlíku. Přičemž platí, že intracelulární PHA může být degradován intracelulárními PHA depolymerázami a nemůže být degradován extracelulárními depolymerázami. Rovněž platí, extracelulární PHA nemůže být degradován intracelulárními depolymerázami a to vzhledem k rozdílným fyzikálním strukturám nativních intracelulárních granul od extracelulárního denaturovaného materiálu. Schopnost některých bakterií tento polymer ukládat vždy nemusí tedy znamenat, že tyto bakterie ho budou moci rovněž degradovat. [2]

Rychlost degradace PHB se mění s jeho specifickými vlastnostmi. Rychlost závisí na teplotě, vlhkosti, tloušťce vzorku a počtu přítomných mikroorganismů produkujících PHA depolymerázy.

PHA polymery mohou být zcela a rychle degradovány v komunálním anaerobním kalu různými mikroorganismy. Struktura PHB je citlivější na mikrobiální napadení, než u jiných biodegradovatelných polymerů. [2]

Biodegradace intracelulární PHB začíná depolymerací za vzniku PHB oligomerů, které jsou dále hydrolázami rozkládány na PHB monomer. Ten dehydrogenuje na kyselinu acetoctovou, která zesterifikuje s CoA-SH na aceto-acetyl-CoA, který se následně rozloží na acetyl-CoA. Ten následně za aerobních podmínek vstupuje do Krebsova cyklu, kde se následně rozloží na CO<sub>2</sub> a vodu. [7]

Biodegradace extracelulární PHB začíná chemickou hydrolýzou [2]. Poté následuje degradace na monomery a oligomery pomocí extracelulární PHA depolymerázy. Produkty jsou rozpuštěny ve vodě, odkud vstupují do buňky bakterie, která je využívá jako zdroj uhlíku [7]. Extracelulární PHA depolymerázy vylučuje mnoho bakterií a plísní, které lze snadno najít v kompostu. [2]



Obrázek 3 Rozklad kosmetické lahve z PHA [11]

### 3 POLYMERNÍ SMĚSY

Příprava směsí ze dvou či více polymerů slouží jako poměrně levný a snadný způsob k dosažení požadovaných mechanických a fyzikálních vlastností v porovnání s vývojem nových monomerů či kopolymerů anebo využitím nových polymeračních mechanismů a kinetiky. Podobně jako u kovových slitin, může i polymerní směs získat aditivní anebo dokonce synergické zlepšení vlastností ve srovnání s jejich čistými komponenty. Zatímco ale kovové slitiny jsou homogenní kvůli podobným atomovým rozměrům a preferované krystalické struktuře, u polymerních směsí se homogenita daleko hůře dosahuje, kvůli velké velikosti řetězců, různé velikosti makromolekul a strukturálních konformací. [13]

Polymerní směsi jsou většinou nemísitelné. Bylo nalezeno pouze cca 1000 případů mísitelnosti polymerů. [14]

#### 3.1 Základní vztahy

Vznik polymerních směsí je závislý na termodynamice míchání u jednotlivých komponentů. Pokud se dva polymery smíchají, nejčastějším výsledkem je systém, který vykazuje kompletní separaci fází vzhledem k odpuzivé interakci mezi složkami (chemická neslučitelnost polymerů). Mísitelnost směsi dvou polymerů vyžaduje, aby byla splněna podmínka [15]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

Kde:  $\Delta G_m$  je Gibbsova volná energie

$\Delta H_m$ ,  $\Delta S_m$  je směšovací entalpie a entropie

Pro dosažení jednofázové polymerní směsi musí být splněna i rovnice následující:

$$\left( \frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_i^2} \right)_{p,T} > 0 \quad (2)$$

Kde  $\phi_i$  je objemový zlomek polymerní frakce.

Je-li rovnice 1 splněna a rovnice 2 splněna není, polymerní směs bude separovaná do fáze bohaté na komponent 1 a fáze bohaté na komponent 2. [16]

Mísitelná polymerní směs je ta, která je homogenní až na molekulární úrovni, je spojena s negativní hodnotou volné energie míchání a velikosti domén jsou srovnatelné s velikostí



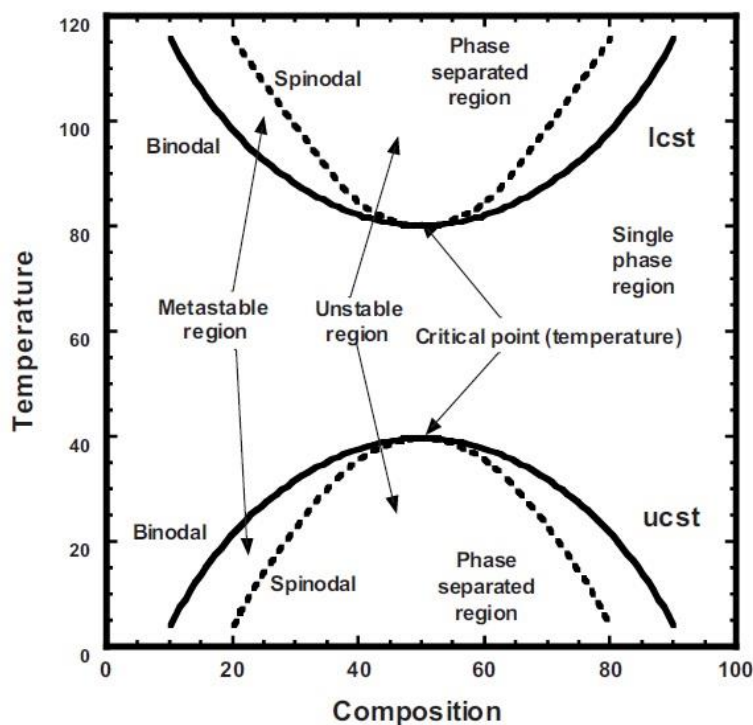
makromolekulárního statického segmentu. Hodnota  $T\Delta S_m$  je vždy pozitivní, protože během míchání se entropie zvyšuje. [15]

Nejdůležitějším faktorem vedoucím k mísitelnosti u nízkomolekulárních látek je kombinatorický příspěvek entropie, který je ale u polymerů z důvodu jejich vysoké molekulové hmotnosti menší. To je důvod, proč směsi rozpouštědlo-rozpouštědlo nabízejí mnohem širší rozsah mísitelnosti, než směsi polymer-rozpouštědlo. U směsí polymer-polymer je rozsah mísitelných kombinací ještě mnohem menší. [16]

Z těchto důvodů, kladný anebo záporný výsledek Gibbsovy volné energie závisí zejména na  $\Delta H_m$  [15].

### **3.2 LCST a UCST (lower and upper critical solution temperature)**

U nízkomolekulárních látek většinou mísitelnost roste se zvyšující se teplotou (s teplotou roste  $T\Delta S_m$  a  $\Delta G_m$  klesá). Jelikož je u polymerů  $T\Delta S_m$  je malé další faktory (např. teplotní závislost  $\Delta H_m$ ) mohou dominovat, s rostoucí teplotou může tudíž mísitelnost polymerů klesat. Takže, zatímco systém kapalina-kapalina vykazuje horní kritickou rozpouštěcí teplotu (UCST), systémy polymer-polymer často vykazují dolní kritickou rozpouštěcí teplotu (LCST). Nicméně zjistilo se, že i UCST se u polymerních směsí vyskytuje celkem běžně. [16, 18]



Obrázek 4 Fázový diagram binární polymerní směsi

Se znázorněním LCST a UCST [16]

Na grafu jsou znázorněny celkem 3 různé stupně mísitelnosti. Je to mísitelná jednofázová oblast mezi binodálami, čtyři metastabilní oblasti mezi spinodálou a binodálou a dvě oblasti nemísitelné, které jsou ohraničené spinodálami.

Binodální křivka ohraničuje místo, kde  $\Delta G_m = 0$ . Spinodální křivka označuje, kde platí, že:

$$\left(\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_i^2}\right)_{p,T} = 0. \quad [13, 15, 16]$$

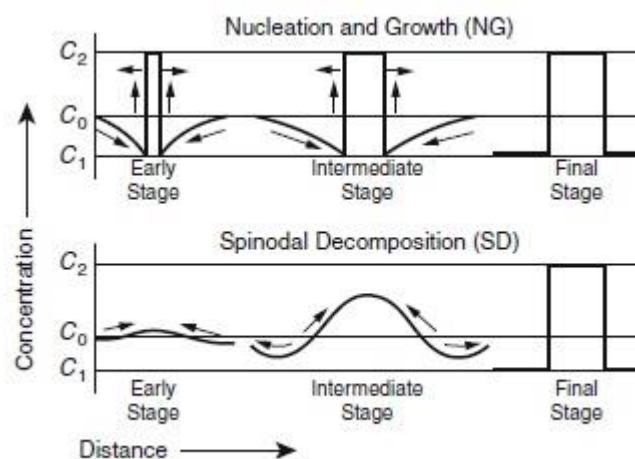
Místo, kde se binodální a spinodální křivka protíná, se označuje jako kritický bod, ve kterém

$$\text{platí: } \left(\frac{\delta^3 \Delta G_m}{\delta \phi_i^3}\right)_{p,T} = 0. \quad [15, 16]$$

Kvůli velkým rozdílům molekulových hmotností polymerů obvykle experimentálně získané fázové diagramy nejsou symetrické. [16]

U většiny polymerních směsí roste mísitelnost s rostoucím tlakem. To závisí na velikosti směšovací entalpie. Pokud  $\Delta H_m < 0$ , s rostoucím tlakem bude mísitelnost růst. [15]

Z toho, co již bylo řečeno vyplývá, že u jednofázových systémů může docházet k separaci fází, změni-li se složení směsi, teplota anebo tlak. Jednofázový systém tak může přejít do metastabilní a nebo spinodální oblasti. Pokud systém přejde z jednofázové oblasti do metastabilní, dojde k separaci fází připomínající krystalizaci. Domény se oddělí postupnou nukleací a následným růstem. Naproti tomu, pokud systém přejde do oblasti spinodální, k separaci dochází spontánně a děj se nazývá spinodální rozklad neboli spinodální dekompozice [15]. Spinodální dekompozice je rovněž pozorována u kovových slitin a anorganických skel (využívá se k výrobě porézních skel – sklo Vycor). [17, 18]



Obrázek 5 Schematické znázornění „nukleace a růstu“  
A spinodální dekompozice [14]

Na obrázku můžeme vidět tři fáze „nukleace a růstu“ a spinodální dekompozice. U spinodální dekompozice se nejprve zvyšuje koncentrace a velikost domén je stejná, v další fázi roste velikost domén i koncentrace a v poslední fázi je koncentrace na maximální úrovni a zvyšuje se pouze velikost domén. [14, 18]

### 3.3 Flory-Hugginsův vztah

Za nejvíce významnou teorii pro posuzování mísitelnosti polymerních směsí se pokládá teorie Flory-Hugginsova, která je pro binární směsi dána vztahem [13, 16]:

$$\frac{\Delta G_m}{VRT} = \frac{\Phi_1}{v_1 N_1} \ln \Phi_1 + \frac{\Phi_2}{v_2 N_2} \ln \Phi_2 + \Phi_1 \Phi_2 \frac{\chi}{v} \quad (3)$$

Kde:  $V$  je celkový objem,  $R$  je molární plynová konstanta,  $T$  je absolutní teplota,  $v_i$  je molární objem složky  $i$ ,  $N_i$  je stupeň polymerizace a  $v$  je referenční objem (obvykle volený jako  $\sqrt{v_1 v_2}$ ) a  $\chi$  je Flory-Hugginsonův interakční parametr.

První dva členy na pravé straně rovnice vyjadřují kombinatorický příspěvek entropie, zatímco poslední člen vyjadřuje směšovací entalpii. [13]

Tento vztah platí za předpokladu, že nedochází k žádné změně objemu při míchání (nestlačitelný model), entropie při míchání je zcela dána počtem přestaveb při míchání (tzv. kombinatorická entropie) a směšovací entalpie je způsobena interakcemi polymerních segmentů. Hlavním problémem je nalézt výraz pro směšovací entropii, poněvadž byly zjištěny významné odchylky mezi teoretickými předpoklady a experimentálně naměřenými hodnotami. Jelikož je u polymerních látek stupeň polymerace velký, mísitelnost polymerních směsí, jak již bylo řečeno, určuje zejména entalpická složka. [15]

A pro tyto případy, kdy je entropická složka zanedbatelná, může být z definice kritického bodu (obr. 4) a rovnice 3 definován vztah interakčního parametru v kritickém bodě [15, 13]:

$$\chi_c = \frac{v}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{v_1 N_1}} + \frac{1}{\sqrt{v_2 N_2}} \right)^2 \quad (4)$$

U mísitelných polymerů musí platit, že  $\chi_c > \chi$  [15]. Porovnání hodnot  $\chi$  s kritickou hodnotou  $\chi_c$  umožňuje učinit první odhady o tom, zda výsledná polymerní směs bude mísitelná anebo nemísitelná. [13]

### 3.4 Mísitelné a nemísitelné polymerní směsi

#### 3.4.1 Mísitelné polymerní směsi

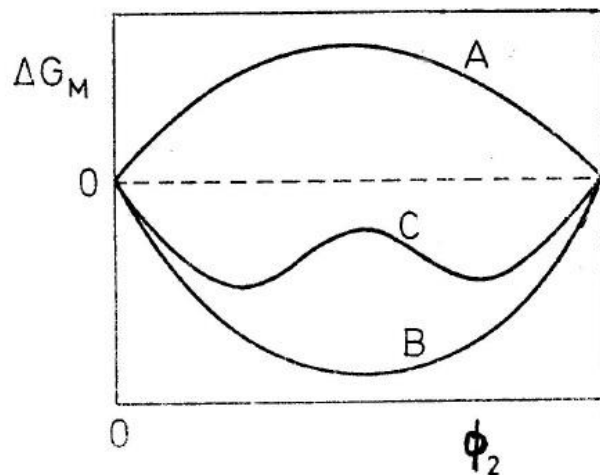
O mísitelnou polymerní směs se jedná, pokud je homogenní až na molekulární úrovni [15]. Velikost domén je shodná s velikostmi makromolekul. Platí pro ni vztahy rovnice /1/ a /2/ [14] a  $\chi_c > \chi$  [15]. Směs může být neomezeně mísitelná (v celém rozsahu složení směsi) anebo omezeně mísitelná (mísitelnost až do jisté koncentrace jedné ze složek) [18]. Jak již bylo řečeno, existuje jen málo případů mísitelných směsí – kolem tisíce. Mísitelnost je snazší u polymerů s kratší délkou řetězce – kdy se posílí entropická složka [13]. Záporná směšovací entalpie – která je pro mísitelnost důležitá, může být dosažena mezimolekulárními

interakcemi mezi postranními skupinami, jako jsou acidobazické interakce, vodíkové vazby, dipóly atd. [13]. Proto polární polymery vykazují větší mísitelnost, než polymery nepolární. Komerčně hojně využívanou polymerní směsí je např. směs s obchodním názvem Noryl®, která je založena na mísitelnosti PPO s ataktickým PS [19].

### 3.4.2 Nemísitelné polymerní směsi

Naprostá většina polymerních směsí je nemísitelných. Do značné míry charakteristiky nemísitelných směsí jsou určeny rozhraním mezi jednotlivými polymerními komponenty. Interakce na rozhraní fází jsou primárně dány povrchovým napětím. Měření povrchového napětí polymerních tavenin se datuje již do 60. a 70. let 20. století. Bylo pozorováno, že pokud polarita jednotlivých polymerních komponentů je podobná, mezifázové napětí je malé. Velké mezifázové napětí podporuje koalescenci částic a hrubou fázovou morfologii polymerní směsi. [19]

Obecně platí, že hlavní složka směsi tvoří kontinuální fázi, ve které je druhá složka dispergována. U některých případů, obě polymerní fáze mohou být ko-kontinuální. Tam se vyskytuje tendence zapouzdření méně viskózního polymeru polymerem výše viskózním. Koalescence se zvyšuje v závislosti na mezifázovém napětí, velikosti dispergovaných částic a viskozitě matrice [19]. Čím menší jsou interakce mezi jednotlivými složkami směsi, tím horší je soudružnost a z toho důvodu fyzikální vlastnosti směsi jsou mnohdy horší, než jejich čisté komponenty [13].



Obrázek 6 Graf závislosti Gibbsovy volné energie na objemovém zlomku druhého polymeru pro A – nemísitelnou, B – mísitelnou, C – částečně mísitelnou polymerní směs [20]

### 3.4.3 Charakterizace polymerních směsí

Nejrozšířenějším způsobem, jak posoudit mísitelnost polymerní směsi je měření teploty skelného přechodu. Má se za to, že směsi, které vykazují jedno  $T_g$ , jsou mísitelné [14]. Pokud je naměřena 2  $T_g$  a to při stejných teplotách, jako je  $T_g$  čistých složek, systém je úplně nemísitelný. Pokud jsou 2  $T_g$  posunuty k sobě, jedná se o částečně mísitelný systém [20]. Měření je poměrně jednoduché, ale existují jistá omezení, se kterými je nutno počítat. Například, pokud je druhé složky v binární polymerní směsi méně než 10% anebo pokud  $T_g$  obou složek se od sebe liší méně než o  $10^\circ\text{C}$ , mísitelnost směsi nemusí být správně vyhodnocena. Rovněž je třeba brát v úvahu, že  $T_g$  není citlivý na termodynamickou mísitelnost, ale spíše na stupeň disperze. [14]

Další metodou je hodnocení mísitelných směsí pomocí rozptylu světla. Lze jím sledovat fázovou strukturu tavenin a velikost částic – byť s technickými problémy. Tato metoda dává informaci o celém systému (s poskytnutím středních hodnot). [20]

Fázovou morfologii je možno hodnotit pomocí optické a elektronové mikroskopie. [21]

## 3.5 Kompatibilizace

Kompatibilizace je způsob jak zlepšit vlastnosti polymerních směsí a to zvýšením jejich mísitelnosti. Během kompatibilizace dochází k zlepšení interakcí v mezifázové oblasti. To má

za následek jemněji rozdispergované částice, lepší mezifázovou adhesi a lepší mechanické vlastnosti. Existuje mnoho způsobů k zajištění kompatibilizace směsi.

Kompatibilizace může být provedena mnoha způsoby. Například může se jednat o zavedení nereaktivních blokových anebo roubovaných kopolymerů, nízkomolekulárních vazebných činidel anebo se může jednat o tzv. reaktivní kompatibilizaci. [22]

### 3.5.1 Nereaktivní kompatibilizace

Mezi metody nereaktivní kompatibilizace patří přidání blokových anebo roubovaných kopolymerů do polymerní směsi. Část kopolymeru je mísitelná s jednou složkou směsi a druhá část kopolymeru je mísitelná s druhou složkou směsi. Významné množství kopolymeru se nachází v mezifázi mezi nemísitelnými polymery, kde snižuje mezifázové napětí a stabilizuje disperzi před koalescencí. [22]

Mezi hlavní příčinou neúspěchu nereaktivních kompatibilizátorů je, že reaktivní kompatibilizace je účinnější. [23]

### 3.5.2 Reaktivní kompatibilizace

K metodám reaktivní kompatibilizace patří přidání látky, která je mísitelná s jednou složkou polymeru a přitom reaguje s funkčními skupinami druhého polymeru v in-situ za vzniku roubovaného anebo blokového polymeru [24]. Takto vytvořený kopolymer se opět vyskytuje hlavně v mezifázi, kde zmenšuje velikost dispergované fáze a zlepšuje mezifázovou adhesi [22]. Většinou je potřeba jednu ze složek funkcionalizovat vhodnými skupinami – u biopolymerů se např. osvědčilo roubování pomocí anhydridu kyseliny maleinové [20, 23]. Reaktivní kompatibilizace poskytuje výhody jak ekonomické, tak ekologické, protože snižuje množství kroků při zpracování. Kompatibilizátory musí být ve směsi rozptýleny za krátkou dobu, proto se využívá malých molekul nebo polymerů s nižší molární hmotností. Důležitá je taky vhodná reaktivita složek. Kromě anhydridů se také používá diisokyanátů nebo epoxidů [23]. Tato metoda se využívá u řady komerčních produktů [22].

Blends	Compatibilizer
PA6/PPO PA6/PS	Styrene/maleic anhydride copolymer [32, 33], poly(ethylene-1-octene) [34], SG copolymers [35], EPDM grafted with maleic anhydride [36], styrene-ethylene-butadiene-styrene block copolymer grafted with maleic anhydride [36]
PA66/PBT PA66/PS PBT/EVA PBT/EVA/PA6	Bisphenol A-type epoxy resins [37] Styrene maleic anhydride copolymer [38] Maleic anhydride Maleic anhydride [39]
PBT/PEO PBT/ABS PC/PVDF PE/Fillers	Poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) [40–42] Styrene-acrylonitrile-maleic anhydride copolymers and epoxy resin [43] Copolymer of methyl methacrylate and acrylic acid [44] Functionalized ethylene copolymers with <i>n</i> -butyl acrylate, maleic anhydride, epoxy, and acrylic acid [45]
PE/Wood flour PET PET/LCP ABS/PA6 PET/PA6 PS PS/EPR SBR/XNBR	Maleated and acrylic acid grafted polyethylenes [46] Glycidyl methacrylate grafted rubber [47] Multifunctional epoxies [37, 48] Poly(methyl methacrylate-co-maleic anhydride) copolymers [49] Acrylic modified polyolefin-type ionomer [50] Poly(styrene)- <i>b</i> -poly(ethylene-co-butylene) poly(styrene) triblock copolymer [51] Interphase modifiers [52] Surfactants [53]

*Abbreviations:* ABS, acrylonitrile–butadiene–styrene; PA6, polyamide 6; EPR, ethylene/propylene rubber; PA12, polyamide 12; EVA, ethylene/vinyl acetate copolymer; PA66, polyamide 6,6; LCP, liquid crystalline polymers; PC, poly(carbonate); PBT, poly(butylene terephthalate); PE, poly(ethylene); PEO, poly(ethylene-octene); PP, poly(propylene); PET, poly(ethylene terephthalate); PS, poly(styrene); PMMA, poly(methyl methacrylate); PVDF, poly(vinylidene fluoride); PPO, poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide); SBR, styrene butadiene rubber; XNBR, carboxylated nitrile rubber blend.

Obrázek 7 Kompatibilizátory pro některé polymerní směsi [25]

### 3.5.3 Prodlužovače řetězců

U některých polymerů se mohou ke kompatibilizaci s výhodami použít tzv. “chain extendery”, které kromě kompatibilizace zvyšují molární hmotnost polymeru a tím zlepšují jeho vlastnosti [47]. Jsou to obvykle dvojfunkční nízkomolekulární látky, které se v případě PLA připojí na koncové skupiny polymeru [48]. U směsi PLA se jako “chain extender” s kompatibilizačním účinkem používá produkt Joncryl® od firmy BASF. Jedná se o látku na bázi styrenu a kyseliny akrylové o molekulové hmotnosti 3000 g/mol a nízkou polydisperzitou, která obsahuje epoxidové skupiny. Ta reaguje s koncovými skupinami jednoho a druhého polymeru, přičemž se vytváří roubovaný kopolymer. Vyšší molární hmotnost poskytuje větší zpracovatelské okno a rychlejší možné zpracování výrobku [47]. Jako hydroxyl-reaktivní prodlužovače řetězců se u PLA používá diisokyanáty (HMDI, BDI). Jako karboxyl-reaktivní prodlužovače řetězce se může použít 2,2bis(2-oxazolin) – kde díky snížení obsahu karboxylových skupin dochází k lepší tepelné stabilitě. [48, 49]



### 3.6 Směs PLA s PHB

PLA i PHB mají špatné zpracovatelské vlastnosti a jsou křehké při pokojové teplotě, což omezuje jejich aplikační vlastnosti. Byly navrženy různé postupy, jak tyto nepříznivé vlastnosti modifikovat. Jedním ze způsobů je příprava kopolymerů obsahující monomerní jednotky odvozené z nenasycených hydroxykyselin a jejich následné mísení s PLA nebo PHB. Jinou možností je příprava polymerní směsi PLA s PHB, která je rychlejší než metoda kopolymerační.

Vlastnosti směsi PLA/PHB závisí na složení, vazebných interakcích a podmínkách zpracování. Směs PLA/PHB v hmotnostním poměru 75:25 vykazuje lepší mechanické vlastnosti a lepší teplotu tvarové stálosti. [26]

Podle studie mísitelnost jedné složky závisí na molární hmotnosti složky druhé. PHB je mísitelná, pokud je  $M_w$  u PLA menší jak 18000g/mol. Pod touto hodnotou je mísitelné v celém rozsahu složení. PLA je mísitelné, pokud molární hmotnost PHB je  $M_w < 9400$  g/mol [26]. Směsi PLA/PHB připravené při vysoké teplotě mají větší mísitelnost, než při použití rozpouštědla při pokojové teplotě. Při tavném míchání může docházet k transesterifikační reakci mezi řetězcí PLA a PHB [27]. Mísitelnost směsi může být ovlivněna přidáním vhodného kompatibilizátoru.

Přídavek PHB podporuje pružnost polymerní směsi. Pevnost v tahu a Youngův modul se u směsi PLA/PHB s přidávajícím se množstvím PHB snižuje [28]. Bylo pozorováno, že PHB ve směsi může krystalizovat do velmi malých sférolitů, které mohou působit jako nukleační činidla pro PLA. Směs tak může vykazovat větší krystalinitu [27]. Rázová houževnatost směsi (v hm. poměru 80:20) je 120 kJ/m<sup>2</sup> (v porovnání s čistým PLA, který má rázovou houževnatost 50kJ/m<sup>2</sup>). Teplota skelného přechodu klesá se zvyšujícím se obsahem PHB. [29]

Směs PLA/PHB vykazuje větší flexibilitu a schopnost degradace, než je u samotných čistých složek. Na začátku biodegradace se nejprve degraduje PHB z důvodu velké hydrolytické stability PLA [28, 30]. Podle práce T. Gererda a kol. během procesu stárnutí dramaticky klesá u směsi prodloužení při přetržení, zatímco pevnost v tahu, Youngův modul a rázová houževnatost se podstatně nemění. [29]

Fólie složené ze směsi PLA/PHB (75:25, w/w) připravené tavným mísením a následným lisováním byly navrženy na balení potravin, přičemž PHB zvyšuje odolnost proti rázu a

zlepšuje mechanické a bariérové vlastnosti. Nicméně, fólie takto připravené jsou stále křehké. Proto se do směsi přidávají také změkčovadla, která také zlepší zpracovatelnost a tažnost fólií. Rovněž podporují povrchovou hydrolýzu během biodegradace. Při výběru změkčovadla je třeba uvážit, že vyrobená fólie bude ve styku s potravinami. Změkčovadla mají být také mísitelná s polymerní matricí a stabilní při teplotách zpracování [27, 30]. Pro PLA je úspěšným změkčovadlem polyethylenglykol a estery kyseliny citronové, pro PHB se používá PEG [27], dibenzoát nebo dioktylfthalát [26].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 MATERIÁLY

### 4.1 Testovaný materiál

Od Ústavu polymérov SAV v Bratislavě byly poskytnuty celkem 3 polymerní fólie. Fólie měly průměr 0,015 mm a byly vyrobeny lisováním při teplotě 170°C.

První fólie byla vyrobena z čistého PLA a měla název PLA PURE.

Druhá fólie obsahovala PLA se změkčovadlem a nesla název PLA STRUNA.

Třetí fólie obsahovala směs PLA/PHB, změkčovadlo a reaktivní kompatibilizátor (tzv. „chain extender“) a měla název PLA SVIT.

Jaké změkčovadlo a kompatibilizátor bylo použito není uvedeno z důvodu možného patentování.

Některé vlastnosti těchto testovaných materiálů jsou uvedeny v tabulce č. 2:

Tabulka 2 Některé vlastnosti měřených materiálů

	Zastoupení uhlíku (%)	E (MPa)	Tg (°C)
PLA PURE	50,92	3606	59,16
PLA STRUNA	51,47	424,2	43,97
PLA SVIT	53,10	606	33,04

### 4.2 Substrát

Jako substrát byl použit vyzrálý směsný AGRO kompost, který byl před použitím proséván.

### 4.3 Referenční materiál

Jako referenční materiál byla použita prášková mikrokrytalická celuloza od firmy Penta, CAS: 9004-34-6

## 5 ROZTOKY, CHEMIKÁLIE A VYBAVENÍ

### 5.1 Minerální roztok

Bylo připraveno celkem 1000 ml minerálního roztoku, které byl přidán do jednotlivých nádob pro zahrabávací testy a do jednotlivých bioreaktorů. Roztok sloužil jako výživa pro přítomné bakterie. Pro přípravu 1000 ml minerálního roztoku byly přidávány následující objemy roztoků:

Roztok $\text{KHPO}_4$	40 ml
Roztok $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	160 ml
Roztok $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	2 ml
Roztok $\text{NH}_4\text{Cl}$ (30g/l)	10 ml
Roztok $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10 ml
Roztok $\text{NaCl}$ (c = 50 g/l)	10 ml
Roztok $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (c = 10 g/l)	10 ml
Roztok stopových prvků	1 ml

Jednotlivé objemy roztoků byly pipetovány do 1000 ml odměrné baňky. Odměrná baňka byla poté dolita destilovanou vodou po rysku a roztok byl promíchán. Z takto připraveného minerálního roztoku bylo 200 ml použito do bioreaktorů na pozorování mineralizace. Pro tyto účely byl minerální roztok poté ještě sterilizován v autoklávu při 125°C po dobu 30 minut.

### 5.2 Roztok stopových prvků

Na přípravu 1000 ml roztoku stopových prvků bylo použito:

$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,043 g

$\text{H}_3\text{BO}_3$	0,057 g
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,043 g
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,037 g
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,025 g
$\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,040 g

Tyto látky byly smíchány s destilovanou vodou, doplněny na příslušný objem a promíchány.

### 5.3 Použití vybavení

Plynový chromatograf Agilent 7890 A

DSC Mettler Toledo 821

DSC Mettler Toledo 100

DMA Q800, TA Instruments

Trhací stroj Zwick Roel 72.5

IR spektrometr Nicolet 8700 fy Thermo Scientific, USA

Analytické váhy Kern 770

Laboratorní váhy Kern EW 1500-2M

Laboratorní autokláv LAM-3-20-MCS

Plynotěsná dávkovací stříkačka Hamilton o objemu 100  $\mu$

Chladnička Ardo, Česká republika

a další běžná laboratorní skla

## 6 SLEDOVÁNÍ VYZRÁVÁNÍ SMĚSNÉHO KOMPOSTU

U směsného AGRO kompostu, který byl identický s kompostem používaným v této práci, byl sledován jeho proces zrání.

Vyzrávání je poslední fází odbourávání a přeměny organických látek na látky anorganické a trvalý humus během kompostování. Dochází při něm ke stabilizaci organických látek a kompost se již samovolně nezahřívá a nezapáchá. Kompost získává více zemitou strukturu. Ukončení procesu této poslední fáze se projeví snížením a ustálením hodnoty produkce CO<sub>2</sub>. [36, 37]

### 6.1 Příprava a průběh vyzrávání

Jako kompostovací nádoba, ve které probíhal proces zrání, sloužila dóza z PP o objemu 4,5l. Do ní byl z boční strany asi 2-3 cm vysoko ode dna vyvrtán otvor o tloušťce cca 1,2 cm, který sloužil pro přívod vzduchu. Do tohoto otvoru byla nasazena plastová spojka s napojenou hadicí, která přiváděla vzduch. Vzduch byl do hadice hnán elektrickým kompresorem a před tím, než se dostal do kompostovací nádoby, byl ještě promýván v temperované vzduchové promývačce, aby se kompost kromě odvětrání také dostatečně zvlhčil.

Otvor o podobném rozměru byl vyvrtán i na uzávěru dózy, který sloužil pro odvod přiváděného vzduchu a vzniklých plynů.

Do kompostovací nádoby bylo na dno nalito cca 200 ml minerálního média. Pak do ní byl nasypán perlit v takovém množství, aby jeho výška ode dne byla asi 5 cm. Plastová spojka umístěná na boční straně kompostovací nádoby byla utěsněna 1-K silikonem, aby se zabránil únik vzduchu. Do takto připravené kompostovací nádoby byl až po okraj nasypán proséváný kompost, který byl uzavřen uzávěrem s vyvrtaným otvorem. Takto připravená kompostovací nádoba s připojenou vzduchovou promývačkou byla umístěna do termostatu temperovaného na 58°C, elektrický kompresor byl připojen mimo termostat. Proces vyzrávání byl sledován na základě vznikajícího CO<sub>2</sub> a to celkem 86 dní. 100 dní po zahájení procesu byl pokus ukončen.

## 6.2 Měření produkce CO<sub>2</sub> pomocí plynového chromatografu

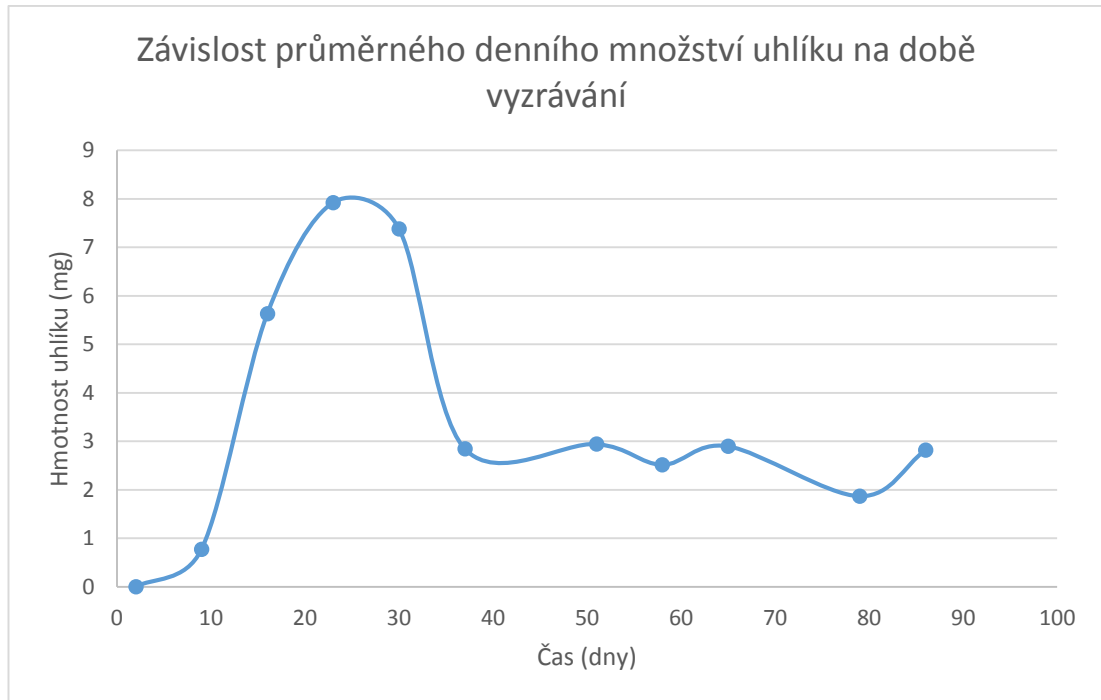
V jednotlivých časových obdobích v týdenních (resp. dvou dvoutýdenních) časových intervalech byl z temperované kompostovací nádoby odebrán vzorek kompostu o hmotnosti 5 g, který byl vpraven do připravené skleněné biometrické láhve o objemu 580 ml. Poté bylo do láhve přidáno 2 ml destilované vody, z důvodu možného ovlivnění produkce CO<sub>2</sub> z nedostatku vlhkosti. Takto připravená biometrická lahev byla pevně uzavřena uzávěrem opatřeným otvorem, kde bylo vloženo septum, aby z ní bylo možné odebírat plyn. Připravená biometrická lahev byla týden temperována v termostatu temperovaného na 58°C – a za této doby se v ní z přítomného kompostu uvolňoval CO<sub>2</sub>. Každé dva týdny byl kompost promícháván z důvodu zajištění co největší homogenity během procesu vyžrávání.

Samotné měření probíhalo tak, že biometrická láhev byla vytažena z termostatu a nechána vychladnout na okolní teplotu. Poté se z ní pomocí injekční jehly odebral vzorek o objemu 100 µl, který byl vpraven do připraveného plynového chromatografu Agilent 7890. Byl získán signál, ze kterého byla posléze spočítána průměrná denní produkce CO<sub>2</sub> v období od posledního měření.

## 6.3 Výsledky vyžrávání směsného kompostu

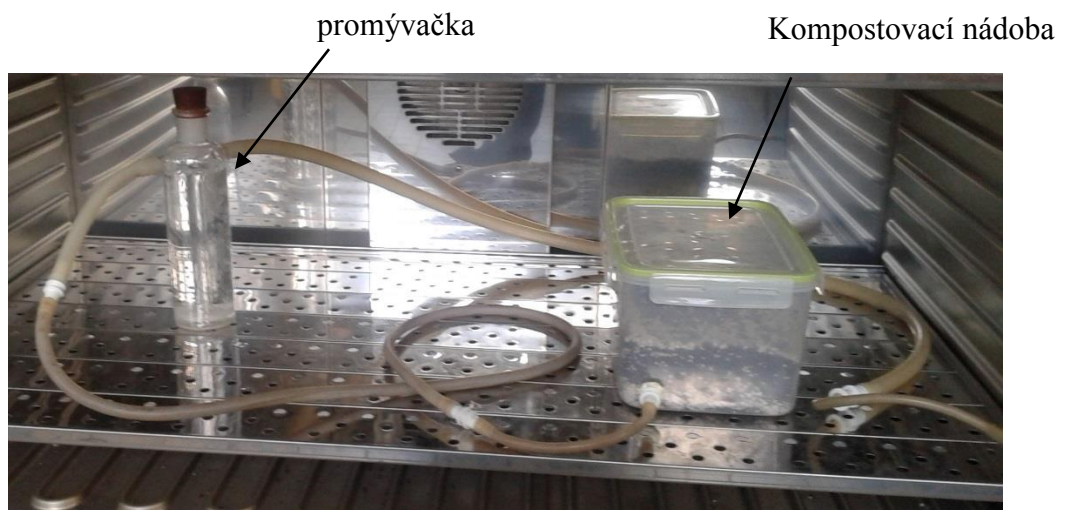
Jak plyne z obrázku č. 8, produkce CO<sub>2</sub> na začátku procesu byla celkem malá a v průběhu vyžrávání se zvyšovala. Nejvyšší množství CO<sub>2</sub> bylo zaznamenáno 23. den po měření, kdy průměrná denní produkce uhlíku byla 7,91 mg. Po této době začala produkce uhlíku klesat a ustalovat se na hodnotě kolem 2 mg za den. Poslední, 86. den měření byla denní produkce uhlíku 2,81 %. Průměrná denní produkce uhlíku byla spočtena podle vztahu /6/, vyděleného počtem dnů od posledního měření.





Obrázek 8 Závislost průměrného denního množství uhlíku na době vyzrávání

Malé množství vzniklého  $\text{CO}_2$  na začátku měření je nejspíš způsobeno nízkou přítomností termofilních mikroorganismů, které rozklad zpřičiňují. Pokles a ustálení  $\text{CO}_2$  ke konci měření je způsoben ukončením rozkladu a stabilizací přítomných organických látek.



Obrázek 9 Aparatura na vyzrávání směšného kompostu

## 7 METODY STANOVENÍ

### 7.1 Sledování mineralizace vzorků v prostředí kompostu při aerobních podmínkách

#### 7.1.1 Biometrická lahev

Jako bioreaktor, ve kterém probíhal pokus sledování mineralizace vzorků fólií, byla použita biometrická lahev o objemu plynné fáze 580 ml. Každá lahev byla opatřena zátkou s otvorem s vloženým septem, skrz který se odebíral plynný vzorek. Na začátku měření byly lahve sterilizovány v autoklávu při 150°C po dobu cca 45 minut.

#### 7.1.2 Příprava bioreaktoru

Do každé biometrické lahve bylo naváženo:

- 10 g vzorku fólie
- 10 g kompostu
- 10 g perlitu
- 10 ml připraveného minerálního média

Vzorky fólie byly nastříhány na proužky o straně cca 5 mm. Z nastříhaných vzorků fólie bylo na analytických vahách s přesností na 0,0001 g naváženo celkem 10 g fólie. Tato navážka byla vložena do biometrické lahve. Do každé lahve bylo poté přidáno 10 g kompostu, 10 g perlitu a 10 ml minerálního média. Takto bylo připraveno celkem 15 lahví, kde každý vzorek byl navážen 3x vedle sebe. Celkem 3 lahve byly připraveny stejným způsobem, ale nebyl do nich přidán navážený vzorek – a sloužily jako slepý pokus. Do dalších 3 lahví byl místo vzorku fólie dán referenční materiál – prášková celulóza. Takto připravené lahve byly vloženy do termostatu temperovaného na 58°C.

Kromě toho byly připraveny ještě bioreaktory na sledování biodegradace při 25 a 37°C. Na to bylo připraveno dalších celkem 14 lahví a to 2x3 lahve se vzorkem, 2x3 lahve jako slepý pokus 2x1 lahev s práškovou celulosou jako referenčním materiálem. Tyto lahve byly jinak

připraveny stejným postupem jak v předchozím případě, pouze do nich bylo odváženo poloviční množství vzorku (či referenčního materiálu), kompostu, perlitu a minerálního média. Jako vzorek byl v tomto případě použit pouze směsný vzorek PLA SVIT. Takto připravené lahve byly dány do termostatu temperovaného na 37°C a do komory temperované na 25°C.

### 7.1.3 Měření CO<sub>2</sub> pomocí plynového chromatografu

Analýza CO<sub>2</sub> vzniklého v bioreaktoru během inkubace byla analyzována pomocí plynového chromatografu Agilent 7890. Výsledek nám sloužil ke stanovení míry biodegradace.

Plynová chromatografie je analytická metoda, která se používá k dělení a stanovování plyných a kapalných látek. Dochází při ní k rozdělování složek mezi dvě fáze – mobilní, která je v tomto případě plynná (tzv. nosný plyn) a stacionární. Stacionární fáze je umístěna v chromatografické koloně. Vzorek se vnese do vyhřívané části – injektoru, ze které je pak ve formě par vnesen do kolony. Vzorek se nejprve sorbuje na začátku kolony ke stacionární fázi a následně desorbuje pomocí mobilní fáze. Nosný plyn poté unáší vzorky až na konec kolony, ze které pak složky vzorku vstupují do detektoru. Detektor poté detekuje koncentraci separovaných vzorků v čase. Rychlost, jakou se jednotlivé složky kolonou pohybují je dána distribuční konstantou, která je dána poměrem rovnovážných koncentrací jednotlivých složek ve stacionární a mobilní fázi. [38]

Námi použitý plynový chromatograf Agilent 7890 měl celkem 2 skleněné sériově zapojené náplňové kolony o délce 1,829 m. Na první koloně, která obsahovala náplň Porapak Q se dělí polární plyny a na druhé koloně s molekulárním sítem 5A se dělí plyny nepochární. [3, 39]

Měření začalo vstříknutím 100 µl vzorku do injektoru. V čase 0,5 minuty došlo k přepnutí ventilu a na první koloně se stanovil CO<sub>2</sub>. V čase 1,5 minuty po zahájení měření došlo k přepnutí ventilu na druhou kolonu, kde se měřil O<sub>2</sub>. K přepínání ventilů sloužil dusík a jako mobilní fáze bylo použito helium přiváděné ze stlačené lahve.

K detekci byl použit teplotně vodivostní detektor (TCD). K vyhodnocení signálu detektoru byla použita metoda přímé kalibrace v programu GC Chemstation. Kalibrační křivka byla sestavena z analýzy směsného plynu Linde Technoplyn.

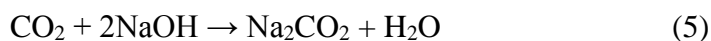
Tabulka 3.: Parametry plynového chromatografu Agilent 7890

Parametr	jednotka	Hodnota
teplota injektoru	°C	200
teplota termostatu	°C	60
teplota detektoru	°C	250
Průtok nosného plynu	ml.min <sup>-1</sup>	53
Přepínání ventilu	min	0,5
		1,5

#### 7.1.4 Provzdušňování

Měření probíhala každý týden po dobu 3-4 měsíců. Nejprve byly lahve doneseny z termostatu a nechány cca 20 minut vychladnout. Potom se pomocí injekční Stříkačky Hamilton odebral z lahve vzorek vzduchu o objemu 100  $\mu\text{l}$  a ten byl následně nadávkován do plynového chromatografu. Získané výsledky se poté následně vyhodnocovaly vypočtením hodnoty mineralizace v procentech.

Po měření obsahu  $\text{CO}_2$  byla biometrická lahev provzdušňována zavedením hadiček napojených na čerpadlo. Provzdušnění trvalo cca 20 minut. Hadičkami vháněný vzduch nejprve procházel přes 5M NaOH, kde docházelo k odstranění atmosférického  $\text{CO}_2$  podle rovnice /5/. Poté ještě vzduch procházel 0,25M  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  a následně lahví s destilovanou vodou, kde došlo ke zvlhčení vzduchu.



### 7.1.5 Zpracování naměřených dat

Na zpracování naměřených dat byly využity následující rovnice [39]:

#### *denní produkce uhlíku*

$$m_{d(C)} = \frac{M_c \cdot p}{R \cdot T} * \frac{V_g}{1000} * W_{(CO_2)} * \frac{V_{st}}{S_{st}} * \frac{V_{vz}}{S_{vz}} * 1000 \quad (6)$$

kde:

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

#### *kumulativní produkce uhlíku*

Následující vztah pro kumulativní produkci platí pouze v případě provzdušňování lahví. Pokud by se lahve neprovzdušňovaly, kumulativní produkce by byla rovna produkci denní.

$$m_{kC} (2) = m_{kC} (1) + m_{dC} (2) \quad (7)$$

kde:

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

$m_{dC}$  (2)      denní produkce uhlíku z aktuálního měření      [mg]

### ***Substrátová produkce uhlíku ve formě CO<sub>2</sub>***

Jedná se o kumulativní produkci systému se vzorky očištěnou o produkci ze slepých pokusů.

$$n_{sC} = m_{(k)CVz} - m_{(k)C(sl)} \quad (8)$$

kde:

$n_{sC}$       substrátová produkce uhlíku ve formě CO<sub>2</sub>      [mg]

$m_{(k)CVz}$       kumulativní produkce uhlíku lahve se vzorkem      [mg]

$m_{(k)C(sl)}$       kumulativní produkce uhlíku lahve bez vzorku      [mg]

### ***Procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO<sub>2</sub>***

$$D_C = \frac{n_{sC}}{m_C * TC} \quad (9)$$

kde:

$D_C$       procentuální mineralizace uhlíku z hlediska produkce CO<sub>2</sub>      [%]

$n_{sC}$       substrátová produkce uhlíku ve formě CO<sub>2</sub>      [mg]

$m_C$       hmotnost testovaného materiálu      [mg]

$TC$       obsah celkového uhlíku v testovaném materiálu      [%]

## **7.2 Zahrabávací testy**

Biodegradovaný materiál pro další metody byl získán z tzv. zahrabávacích testů, které spočívali v zahrabání vzorku fólie do směsi kompostu, perlitu a MM po různě dlouhou dobu. Jako bioreaktor byly použity uzavíratelné dózy z PP o objemu 4,5 l.

### 7.2.1 Postup

Byly připraveny celkem tři bioreaktory – každý pro jeden materiál. Vrstev fólií v každém bioreaktoru bylo 6 (odebíralo se v šesti různých časech). V každé vrstvě bylo zahrabáno 7 pásků fólie. Celkem tedy bylo v každém bioreaktoru zahrabáno 42 pásků.

Do každého bioreaktoru bylo naváženo:

- 200 g kompostu
- 200 g perlitu
- 200 ml minerálního média

Navážky kompostu, perlitu a minerální médium byly pečlivě smíseny a do této směsi bylo celkem umístěno 6 vrstev pásků studovaného materiálu. Takto připravený bioreaktor byl uzavřen a umístěn do tmy do termostatu temperovaného na 58°C.

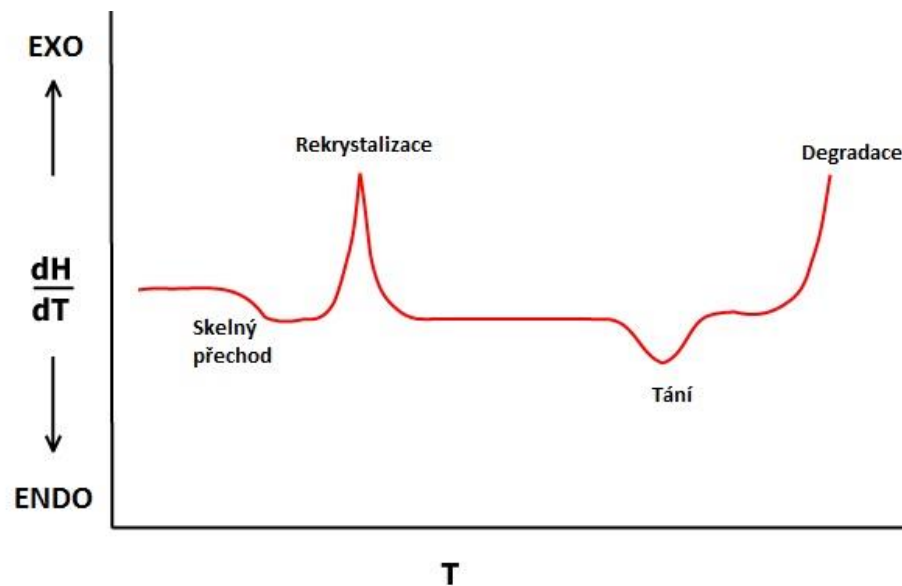
Jednotlivé vzorky pásků byly odebírány v časech: 1, 2, 4, 8, 16 a 32 dnů. Po vyhrabání každé vrstvy byly všechny vzorky pásků (mimo dvou posledních časů, kde křehkost a fragmentace vzorku způsobená biodegradací umytí nedovolovala) očištěny od kompostu umytím v destilované vodě, nechány uschnout a dány do předem popsanych sáčků. Bioreaktor byl poté vrácen zpět do termostatu.

## 7.3 DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie je termická metoda, která při které je v jedné kalorimetrické cele na teplotních čidlech umístěn referenční a sledovaný vzorek a oba vzorky jsou podrobeny lineárnímu ohřevu nebo chlazení. Během měření se sleduje tepelný tok mezi referenčním a sledovaným vzorkem. Pokud ve studovaném vzorku neprobíhá žádný děj, jeho tepelná kapacita by se neměla měnit a studovaný vzorek by se měl spolu s referenčním zahřívat stejnou rychlostí (jejich teploty by měly být stejné). Pokud ve vzorku dojde k exotermickému anebo endotermickému ději, jeho teplota ve srovnání s vzorkem referenčním se změní a nastalý rozdíl teploty přístroj vyhodnotí jako tepelný tok mezi nimi. [40, 41]

Pomocí této metody byly zaznamenány změny teploty skelného přechodu a teploty tání během biodegradace.

Příprava sledovaných vzorků probíhala tak, že na analytických vahách bylo odměřeno cca 5 mg vzorku fólie a tato navážka byla zalisována do připravených hliníkových pánviček.



Obrázek 10 Příklad DSC křivky

Jako přístroj byl použit na SAV Mettler Toledo 821, na UTB ve Zlíně byl použit přístroj Mettler Toledo 100, DSC1 Star System. Teplotní rozsah byl zvolen 0 – 200°C, rychlost ohřevu/chlazení byla 10°C/min. Atmosféra během měření byla inertní, aby se zabránilo degradaci vzorku. Jako inertní plyn byl použit dusík, jeho průtok byl 50 ml/min. Tato zkouška byla částečně provedena na SAV v Bratislavě, další část měření byla provedena na UTB ve Zlíně.

K výpočtu krystalinity byla použita hodnota entalpie tání pro 100% krystalickou PLA ( $\Delta H^0_m = 93 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) a PHB ( $\Delta H^0_m = 146 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ). [26, 45, 46]. Krystalinita byla u měřeních provedených na UTB vypočtena v programu STARe (DSC 1) se zohledněním hmotnostních podílů polymeru. Z výsledků získaných na SAV byla vypočtena jako podíl naměřené entalpie tání (na 1g vzorku) k entalpii pro 100% krystalizaci (s použitím výše uvedených hodnot) dle vztahu:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H^0_m}$$

Kde:  $\Delta H_m$  je naměřená entalpie tání,  $\Delta H^0_m$  je entalpie tání pro 100% krystalizaci a  $w$  je hmotnostní podíl polymeru.



## 7.4 Tahová zkouška

Mezi nejdůležitější metody pro posouzení mechanických vlastností polymerních materiálů patří tahová zkouška. Vzorek, nejčastěji ve tvaru lopatky nebo pásku, se na obou koncích upne do čelisti přístroje a deformuje se stanovenou rychlostí. Během deformace se vzorek prodlužuje do délky, zatímco jeho zbylé dva rozměry se zkracují. Vzorek se obvykle deformuje až do jeho přetržení. Během měření se zaznamenává závislost síly/napětí na prodloužení materiálu. Na základě měření se vyhodnocuje řada veličin, které charakterizují elastické vlastnosti materiálu, jako jsou modul pružnosti v tahu, pevnost v tahu (mez pevnosti), prodloužení při přetržení a podobně. [41, 42]

Napětí je definováno, jako síla působící na plochu:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (10)$$

Kde:  $\sigma$  je napětí,  $F$  je síla,  $A$  je plocha.

Poměrné (relativní) prodloužení měřeného tělesa je dáno vztahem:

$$\varepsilon_L = \frac{l-l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (11)$$

kde:  $\varepsilon_L$  je relativní prodloužení,  $l_0$  je původní délka materiálu,  $l$  je délka materiálu pro prodloužení a  $\Delta l$  je rozdíl délek před a po prodloužení.

V oblasti malých deformací platí tzv. Hookeův zákon, který vyjadřuje vztah mezi napětím a deformací:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (12)$$

Kde:  $\sigma$  je napětí,  $\varepsilon$  je prodloužení a  $E$  je konstanta úměrnosti, modul pružnosti v tahu (Youngův modul). [41, 42]

Modul pružnosti v tahu je vyjádřen směrnici tahové křivky v oblasti, kde platí lineární závislost mezi napětím a deformací.

Na měření tahových vlastností byly v našem případě použité pásky degradované v kompostě po dobu 1, 2, 4, a 8 dní (pro všechny měřené materiály) a pásky které degradovány nebyly. Pásky měly šířku 1,5 cm a délku cca 10 cm. Pro tahovou zkoušku byl použit trhací stroj Zwick Roel 72.5, rychlost posuvu čelistí byla 50mm/min. Tato zkouška byla provedena ve spolupráci s STU v Bratislavě.

## 7.5 IR spektrometrie

Infračervená spektrometrie je nedestruktivní analytická metoda, jejíž podstatou je interakce molekul vzorku tvořících makroskopický vzorek s infračerveným zářením, kdy v případě pohlcení fotonu se jedná o absorpční infračervenou spektrometrii a v případě vyzáření fotonu a emisní infračervenou spektrometrii. Energie fotonů IR záření není dostatečná k excitaci elektronů v molekulových orbitalech, způsobí ale změny vibračního a rotačního stavu molekuly. Naměřené hodnoty vibračních energií souvisí s pevností chemických vazeb, molekulovou geometrií a hmotnostmi jader. Mění-li se při vibraci hlavně délka vazby, jedná se o vibraci valenční (která se dělí na vibraci symetrickou a antisymetrickou), pokud se mění při vibraci úhly, jde o vibraci deformační (která se dále dělí na rovinnou a mimorovinnou). [43]

Pokud aktuální frekvence zdroje IR záření odpovídá příslušnému rozdílu energetických hladin mikročástice, v IR spektru se objeví absorpční pás. Výsledkem je infračervené spektrum, což je závislost absorbance (popř. transmitance nebo reflektance) na vlnočtu, nebo vlnové délce.

Technika ATR (zeslabeného úplného odrazu) je založena na principu úplného odrazu infračerveného záření na rozhraní měřicího krystalu s vysokým indexem lomu a měřeného vzorku. Na krystal, který je umístěn v horizontální poloze se nanáší vzorek. Svazek paprsků je soustavou zrcadel přiveden pod takovým úhlem, aby byl zajištěn úplný odraz. V případě absorpce záření vzorku o určité frekvenci bude tato složka v totálně odraženém záření zeslabena. Penetrační hloubka záření do povrchu vzorku malá – řádově v  $\mu\text{m}$ , takže charakterizuje pouze velmi tenké povrchové vrstvy. Pro výrobu ATR krystalů se používá nejčastěji ZnSe, Ge, nebo Si. Jedná se o rychlou techniku, vyžadující minimální přípravu vzorku.

Nejběžnějšími detektory jsou pyroelektrické detektory – deuterovaný triglycinsulfát (DTGS). Dražší přístroje používají citlivější mercury-cadmium-telluride (MCT) detektor, který musí být chlazen kapalným dusíkem. [43]

V naší práci se použila ATR technika s jednodrazovým ATR nástavcem. Jako optický materiál bylo použito Ge a měřilo se při vlnočtu od  $4000\text{cm}^{-1}$  do  $650\text{cm}^{-1}$  (z důvodu, že Ge má optickou hranu  $650\text{cm}^{-1}$ ). Rozlišení bylo  $4\text{cm}^{-1}$  a počet skenů byl 32 pro každé spektrum. Předpokládaná penetrace do materiálu při vlnočtu  $1200\text{cm}^{-1}$  je  $2\mu\text{m}$ . Měření probíhalo na přístroji NICOLET 8700 fy Thermo Scientific (USA). Jako detektor byl použit DTGS TEC

a dělič paprsků byl zhotoven z KBr. Měření bylo provedeno u všech tří zkoumaných vzorků fólií před degradací a 1, 2, 4, 8, 16, 32 dnů od začátku degradace (všechny vzorky degradované 32 dnů a vzorky PLA STRUNA a PLA SVIT degradované 16 dnů již byly z důvodu probíhajícího rozkladu ve formě prášku). Tato zkouška byla provedena ve spolupráci s SAV v Bratislavě.

## 7.6 DMTA

Dynamicko mechanická termická analýza patří mezi nejčastější metody zkoumání viskoelastických vlastností materiálů. Během měření je vzorek cyklicky deformován na určitý stupeň deformace anebo cyklicky namáhán měnícím se napětím. Vzorek lze, podobně jako u statických zkoušek, zatěžovat v tahu, tlaku, ohybu nebo smyku. Obvykle se měří ve zvoleném teplotním režimu. [41, 44]

Pro viskoelastické látky, které jsou zatěžovány napětím platí, že deformace neproběhne ihned, ale se zpožděním. Z toho důvodu, při dynamickém namáhání, má dynamický modul pružnosti komplexní charakter. Pro komplexní dynamický modul platí vztah:

$$G(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (13)$$

Kde:  $G'(\omega)$  je činná složka komplexního modulu a  $G''(\omega)$  je jalová složka komplexního modulu.

Reálná složka  $G'(\omega)$  je rovněž nazývána jako elastický modul – je ve fázi s deformací. Charakterizuje míru tuhosti materiálu a energie, která se během jednoho cyklu v materiálu akumuluje a posléze uvolní. Popisuje elastické vlastnosti materiálu.

Imaginární složka  $G''(\omega)$  je mírou přenosu energie mezi molekulami. Určuje množství energie, které se během jedné periody přemění v teplo. Popisuje viskózní vlastnosti materiálu. [41, 44]

K charakterizaci tlumících schopností materiálu se používá ztrátový činitel  $\tan \delta$ , který je dán poměrem imaginární a reálné složky dynamického modulu [44]. Je vyjádřen vztahem:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (14)$$

V našem případě byl měřený vzorek zatěžován v tahu za dané deformace. Vzorek byl ve formě fólie, o rozměrech cca 10 x 6 x 0,15 mm. Teplotní rozsah byl od -20°C do 150°C a

rychlost ohřevu byla 3°C/min. Amplituda deformace byla 20 µm a frekvence byla 1Hz. Měřilo se na přístroji DMA Q800, TA Instruments. Měření probíhalo ve spolupráci s SAV v Bratislavě.

## 8 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 8.1 Vyhodnocení biodegradace vzorků pomocí plynové chromatografie

Na slovenské akademii věd v Bratislavě byly připraveny fólie tří různých vzorků. První vzorek obsahoval čisté PLA (PLA PURE), druhý vzorek obsahoval PLA s plastifikátorem (PLA STRUNA) a třetí vzorek obsahoval směs PLA/PHB s plastifikátorem a kompatibilizátorem (SVIT).

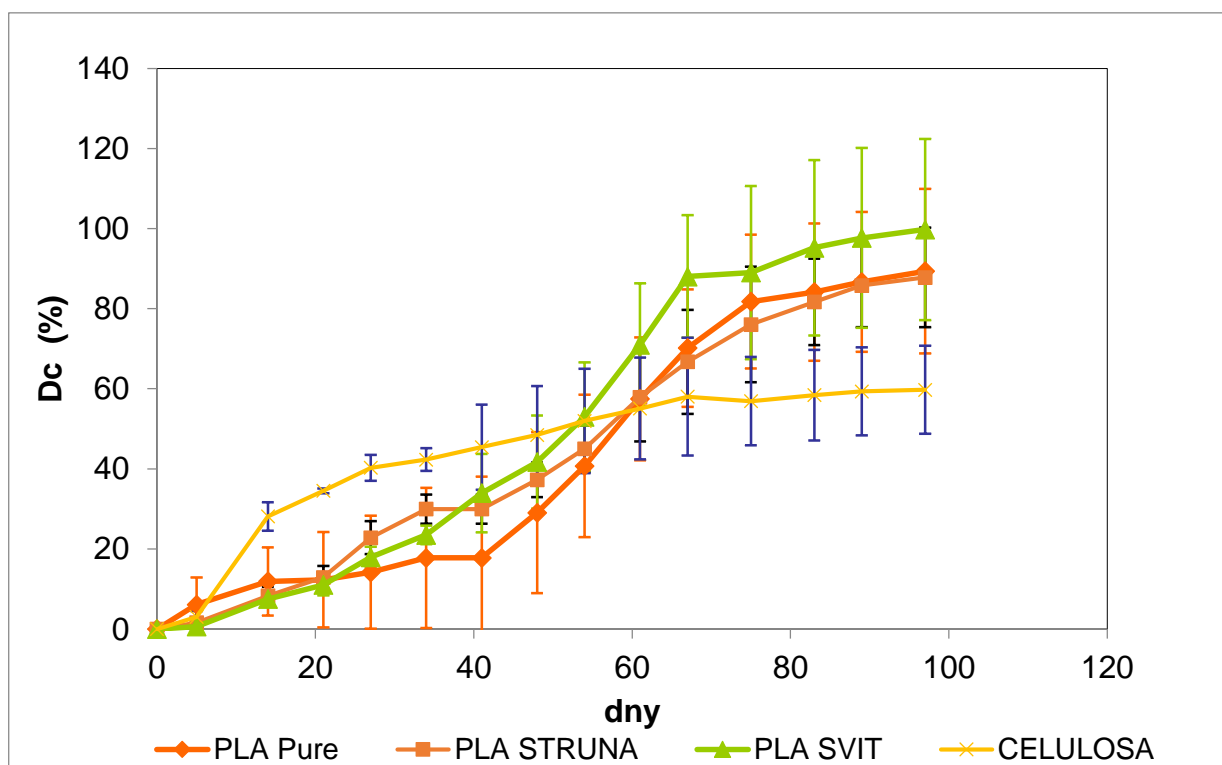
Sledování biodegradace bylo realizováno tzv. lahvovým testem. Ten spočíval v měření týdenní produkce CO<sub>2</sub> v biometrické láhvi, která obsahovala 0,1 g kompostu, 0,1 g vzorku fólie a 10 ml minerálního roztoku. Mimo vlastní měření byly biometrické lahve se vzorky inkubovány ve tmě v termostatu při 58°C.

Biodegradace směsného vzorku PLA/PHB s plastifikátorem a kompatibilizátorem (PLA SVIT) byla sledována rovněž při teplotách 25°C a 37°C.

Biodegradace všech tří vzorků při 58°C byla sledována 97 dní. Jak je patrné z obrázku, nejvyšších hodnot mineralizace bylo zaznamenáno u směsného vzorku PLA SVIT. Poté následovalo čisté PLA a PLA STRUNA (přičemž hodnoty konečné mineralizace u vzorků PLA PURE a PLA STRUNA se lišily pouze o necelá 2%).

Prvních 20 dnů se hodnoty mineralizace všech tří vzorků příliš nelišily, jak je patrné z obrázku č. 11. Bylo pozorováno, že prvních 14 dní probíhala biodegradace nejrychleji u čistého PLA. V tomto dni byla mineralizace čistého PLA 11,9%. Poté až do 34. dne probíhala biodegradace nejrychleji u vzorku PLA STRUNA. Zatímco mineralizace v 34. dni biodegradace dosahovala u čistého PLA hodnot 17,8%, u změkčeného PLA to bylo 30% (a u PLA SVIT 23,5%). To lze vysvětlit tím, že přítomný plastifikátor byl rozkládán rychleji, než samotná PLA a větší vzdálenost mezi řetězci u změkčeného PLA umožňovala bakteriím lepší dostupnost k polymerním řetězcům. Tyto faktory nejspíše umožnily až do 60 dne lepší biodegradovatelnost změkčeného PLA oproti čistému PLA, v dalších dnech se již tyto faktory neprojevovaly a biodegradace změkčené PLA STRUNA probíhala téměř shodou rychlostí. Od 34. dne po zahájení biodegradacího pokusu až do 67. dne probíhala biodegradace nejrychleji u vzorku PLA SVIT (během 67. dne mineralizace PLA SVIT dosáhla hodnot 88%, kdežto PLA PURE ve stejný den 70,2% a PLA STRUNA 66,7%). Je to způsobeno nejspíše tím, že přítomný PHB ve vzorku PLA SVIT biodegradaci urychlil. Biodegradací pokus byl končen

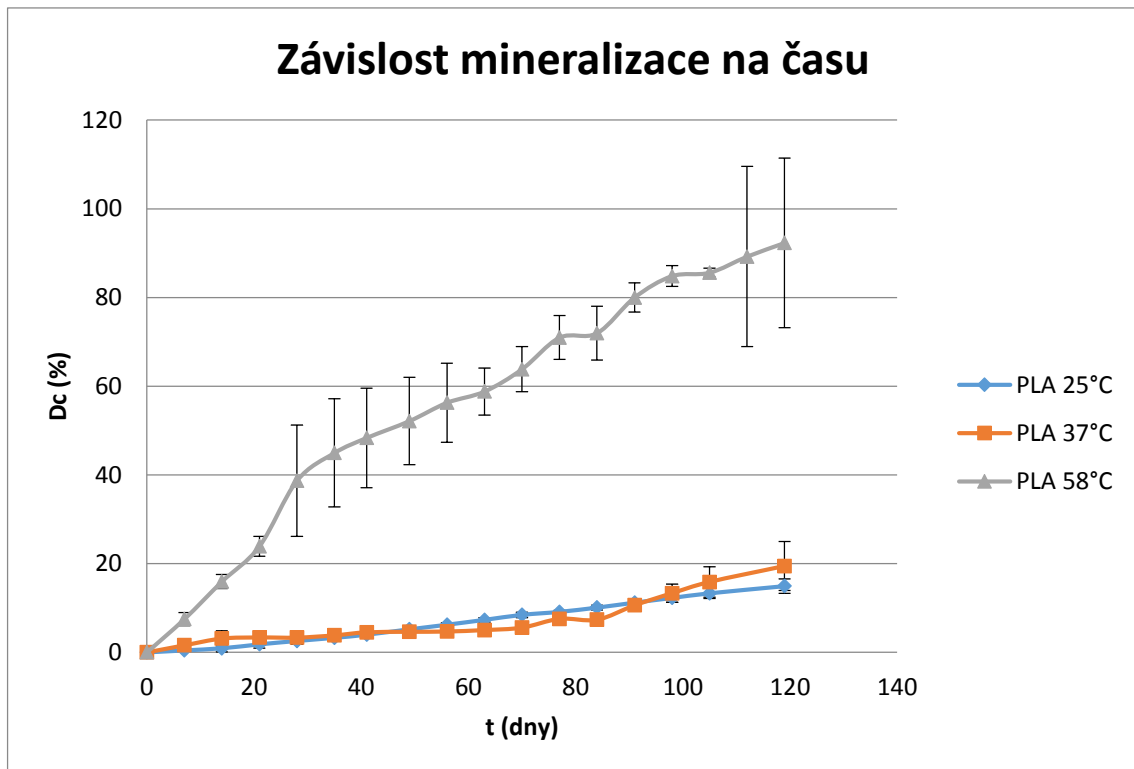
97 dní po svém zahájení. Mineralizace vzorku PLA SVIT v tomto dni dosáhla 99,8%, mineralizace PLA PURE byla 89,4% a mineralizace PLA STRUNA byla 87,8%. Rovněž byl mezi jednotlivými měřeními u PLA SVIT, zvláště po 60. dnu měření, poměrně velký rozptyl (viz chybové úsečky).



Obrázek 11 Mineralizace zkoumaných vzorků v jednotlivých dnech

U směsného vzorku PLA SVIT byla rovněž provedena biodegradace při teplotách 25°C a 37°C. Jak se potvrdilo, nejrychleji biodegradace probíhala při teplotě 58°C. Biodegradace při teplotách 25 a 37°C probíhala velmi pomalu a přibližně stejnými rychlostmi, teprve ke konci měření začala biodegradace při 37°C nabývat větších hodnot. Po 133 měření dosáhla mineralizace vzorku PLA SVIT hodnoty 16,4% při 25°C a 20,5% při 37°C.

Výsledky jsou způsobené tím, že na rozkladu polymerních materiálů se podílí zejména termofilní druhy mikroorganismů, které jsou při nízkých teplotách málo aktivní.

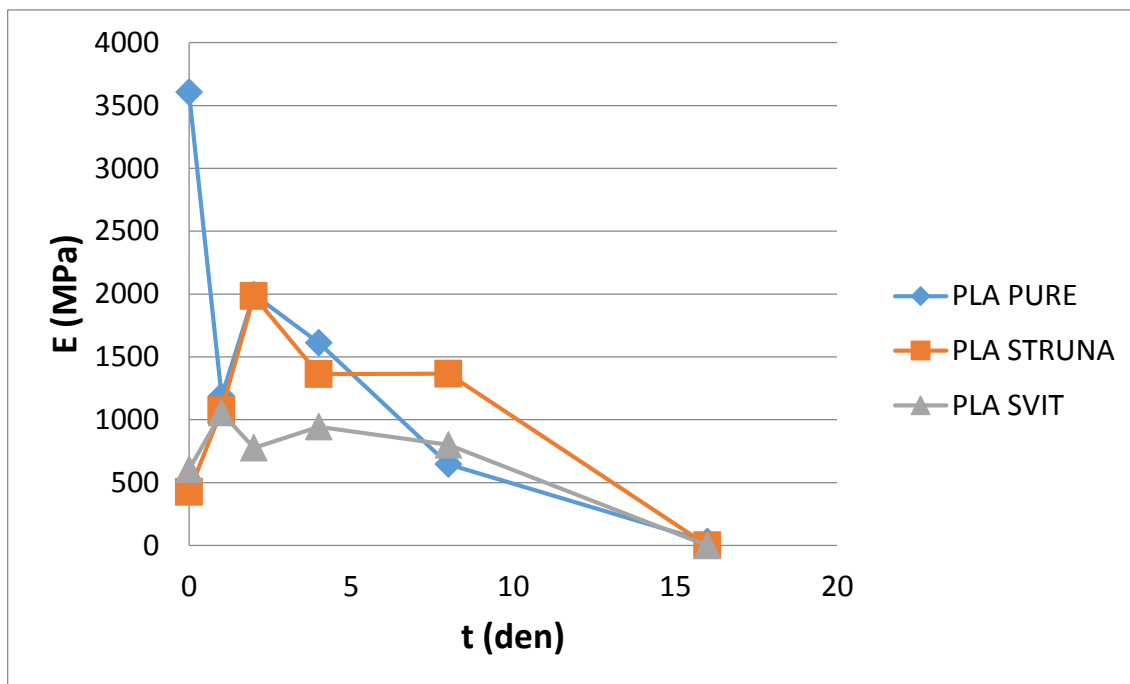


Obrázek 12 Mineralizace vzorku PLA svit při rozdílných teplotách biodegradace

## 8.2 Hodnocení mechanických vlastností vzorků během biodegradace

Mechanické vlastnosti jednotlivých vzorků fólií byly hodnoceny pomocí tahové zkoušky. Účelem bylo zjistit, jak se během biodegradace mění vlastnosti, jako je Youngův modul, napětí při přetržení anebo prodloužení při přetržení.

Jak je patrné z obrázku č. 13, největší Youngův modul z nedegradovaných sledovaných materiálů měl čistý PLA (3,6 GPa), zatímco PLA STRUNA a SVIT měly Youngův modul o mnoho menší a podobný (424 a 606 MPa). První den po zahájení biodegradace u PLA PURE Youngův modul prudce klesl (na 1185 MPa), zatímco u PLA STRUNA se až do 2 dne (a u PLA SVIT do prvního dne – na 1055 MPa) zvyšoval. Mezi prvním a druhým dnem se Youngův modul u PLA PURE o trochu zvýšil. Zvýšení Youngova modulu během prvního a druhého dne u vzorků může být způsobeno snížením amorfního podílu v polymeru, u PLA STRUNA se může uplatňovat zejména rychlá degradace plastifikátoru. V dalších dnech Youngův modul pozvolna klesal, což souvisí s poklesem molárních hmotností vzorků.

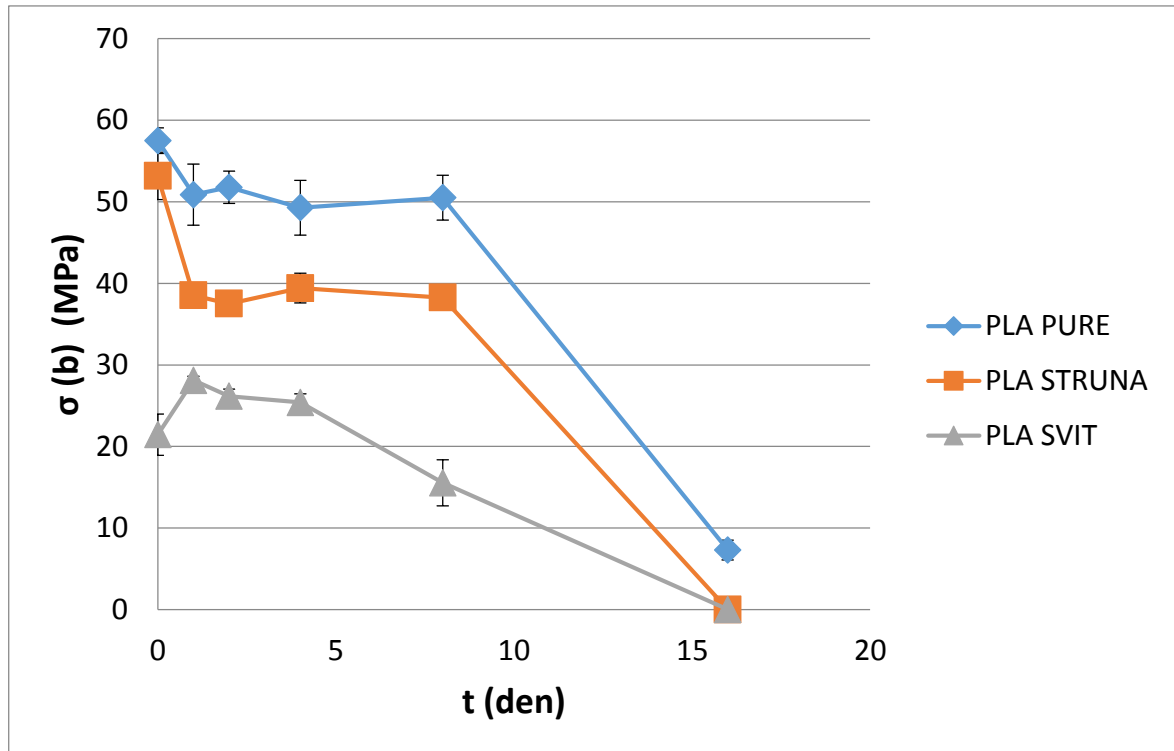


Obrázek 13 Závislost Youngova modulu na době biodegradace pro jednotlivé vzorky

Jak je vidět z obrázku č. 14, napětí při přetržení klesalo během biodegradace jen velmi pozvolna. Po prvním dnu se u čistého PLA a PLA STRUNA rychleji pokleslo (57,4MPa na 50,8MPa u PLA a z 53,2MPa na 38,5MPa u PLA STRUNA) a pak již bylo téměř konstantní. U PLA SVIT se po prvním dnu mírně zvýšilo a v dalších dnech biodegradace dále mírně klesalo (za 8 dní napětí při přetržení u PLA SVIT pokleslo z 21,5MPa na 15,4MPa).

Vzrůst napětí 1. den u vzorku PLA SVIT je zřejmě způsoben tím, že se ve směsi kromě rozkladu plastifikátoru také nejprve degraduje PHB, který ve směsi způsobuje větší tažnost a menší pevnost materiálu. V dalších dnech nejspíše tyto vlivy byly potlačeny a pevnost při přetržení nejvíce ovlivňoval rozklad materiálu – zejména předpokládaný rychlý pokles molárních hmotností.

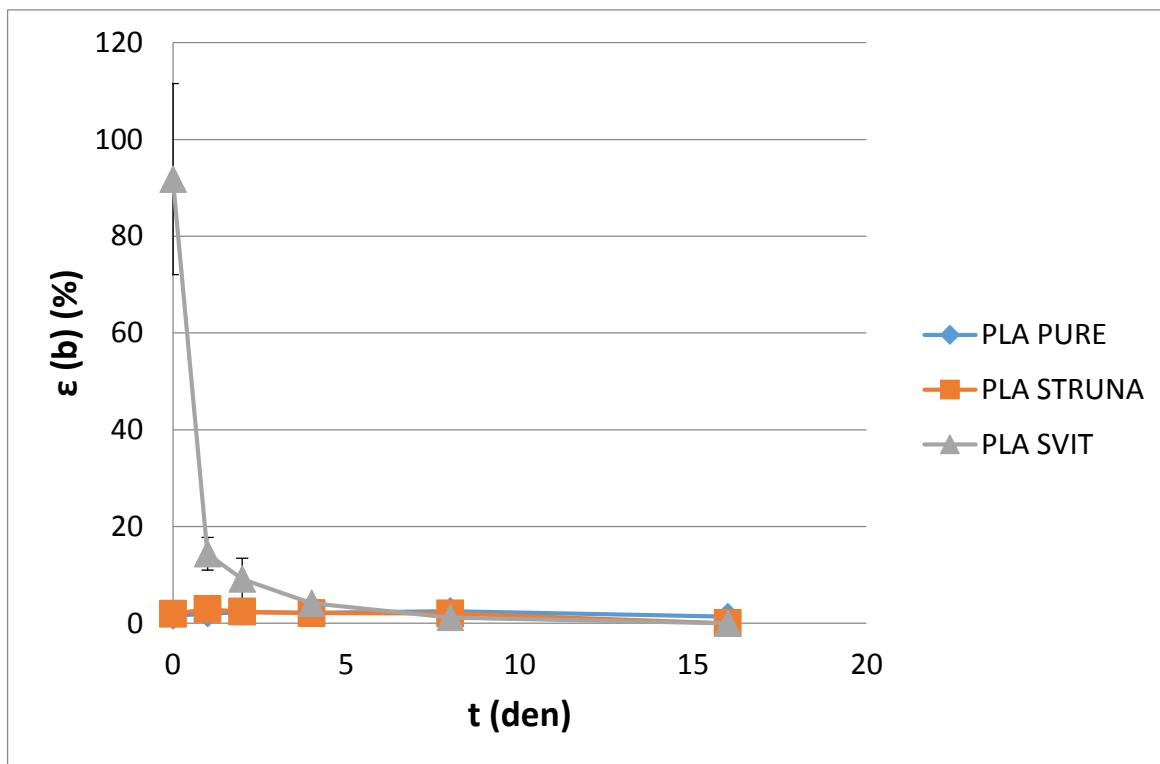




Obrázek 14 Závislost napětí při přetržení na době biodegradace pro jednotlivé vzorky

Prodloužení při přetržení bylo u vzorků PLA PURE a PLA STRUNA v jednotlivých dnech biodegradace velmi malé (kolem 2%) a se zvyšujícím se stupněm biodegradace se více méně neměnilo. Prodloužení při přetržení u nedegradovaného PLA SVIT dosahovalo 91% a během biodegradace prudce klesalo, jak můžeme vidět na obrázku č. 15. Během 6. dne biodegradace již bylo na úrovni ostatních dvou vzorků (kolem 2%).

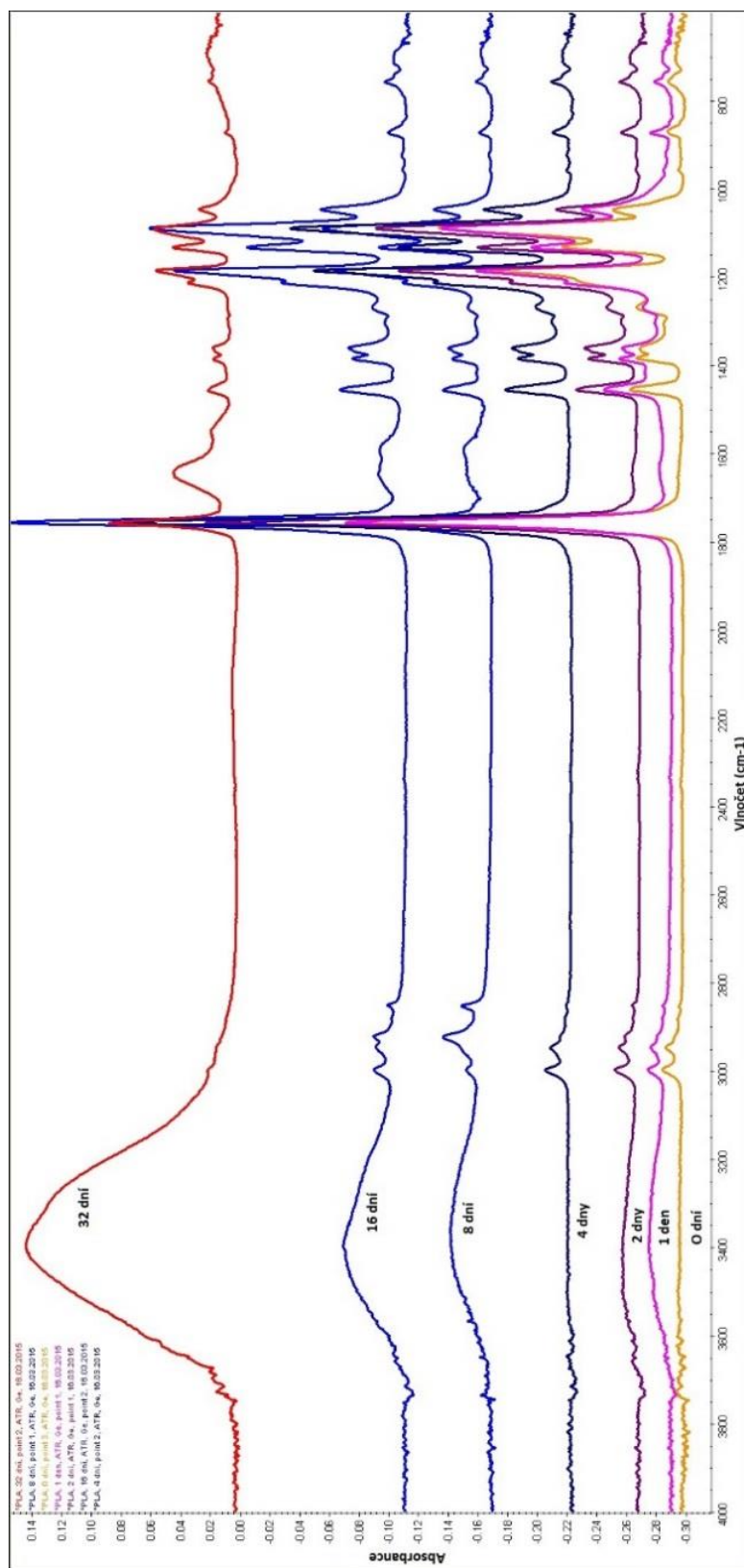
Rapidní pokles tažnosti vzorků PLA SVIT je způsoben tím, že během degradace se nejdříve rozkládá PHB, který ve směsi s majoritní složkou PLA zvyšuje tažnost. Rozkládá se dříve proto, že PHB je citlivější na hydrolýzu. Dalším důvodem je rychlý rozklad plastifikátorů – zejména v prvních dnech degradace – jakožto látky s nižší molární hmotností podléhají degradaci snáze.



Obrázek 15 Závislost prodloužení při přetržení na době biodegradace pro jednotlivé vzorky

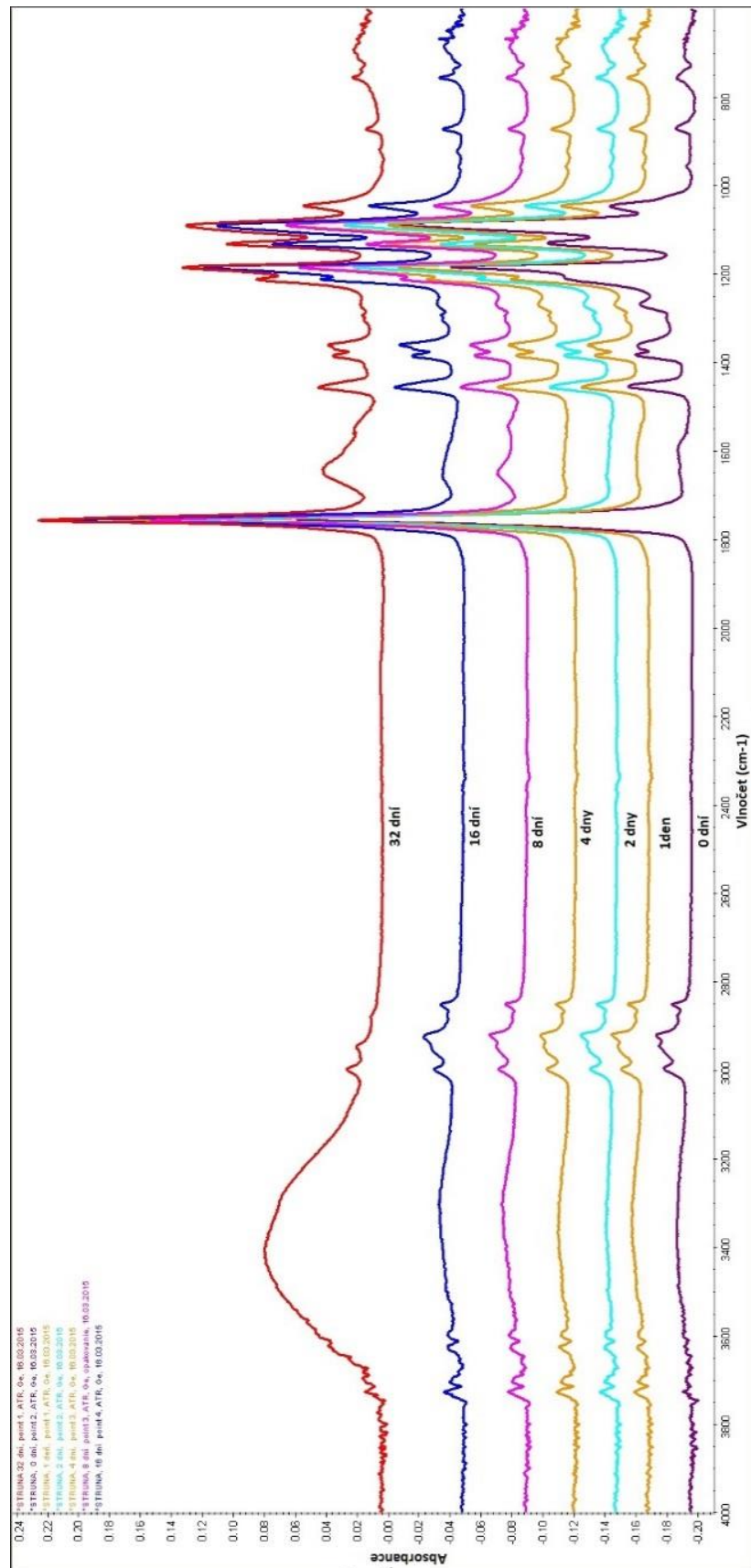
### 8.3 Výsledky IR spektrometrie

IR spektra jednotlivých vzorků provedených pomocí metody ATR před a během biodegradace jsou uvedeny na obrázcích 16, 17 a 18. Jak je vidět, u všech materiálů dochází během biodegradace k velkému nárůstu absorpce v rozmezí vlnočtu  $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá vibracím O-H skupin, které jsou – čemuž odpovídá přítomný široký pás - propojeny vodíkovými můstky, tento pás může být také vysvětlen rostoucím množstvím vody přítomné v materiálu. Také je u všech grafů patrný pokles intenzity absorpčního pásu kolem  $1760 - 1750 \text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá vibracím C=O vazeb vázaných v esterových skupinách. Oba tyto jevy souvisí s probíhající hydrolyzou a rozkladu esterových skupin během biodegradace.

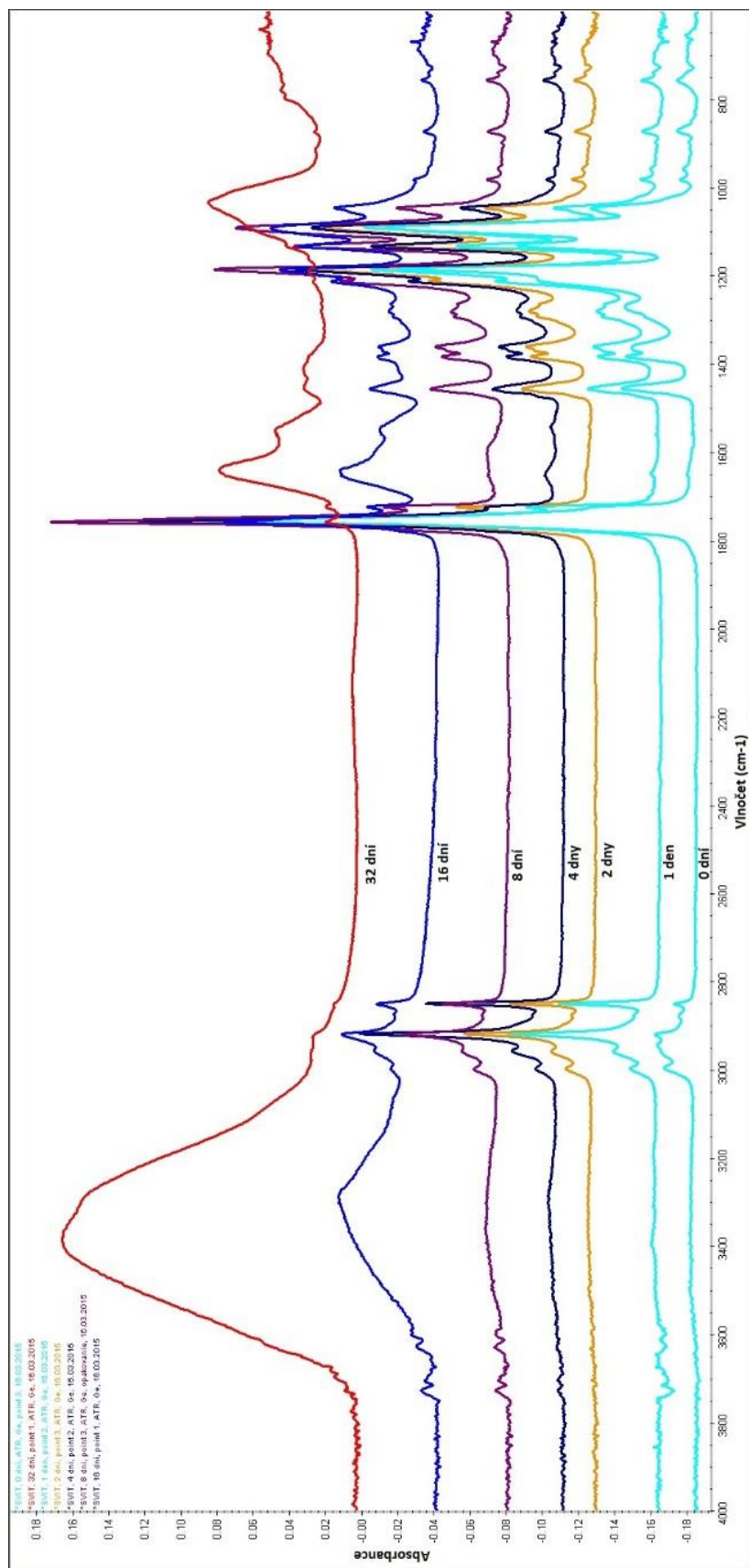


Obrázek 16 IR spektra pro vzorky PLA PURE

v jednotlivých dnech biodegradace



Obrázek 17 IR spektra pro vzorky PLA STRUNA  
v jednotlivých dnech biodegradace



Obrázek 18 IR spektra pro vzorky PLA SVIT  
v jednotlivých dnech biodegradace

Jak je vidět z obrázků 16 a 18, u vzorků PLA PURE a PLA SVIT docházelo během biodegradace až do 4. dne k nárustu intenzity absorpčních pásů kolem  $2860\text{ cm}^{-1}$  a  $2920\text{ cm}^{-1}$ , což odpovídá symetrickým a asymetrickým vibračním  $\text{CH}_2$  skupin. Tento nárůst může být způsoben vlivem bakteriálního biofilmu, který se tvoří na povrchu vzorků během biodegradace. Po této době intenzita těchto pásů, společně s pásy odpovídajícím vibračním symetrických a asymetrických  $\text{CH}_3$  skupin (s vlnočty kolem  $2870$  a  $2980\text{ cm}^{-1}$ ) klesala.

Zajímavý je také nárůst intenzity absorpčního pásu kolem vlnočtu  $1640\text{ cm}^{-1}$ , který by odpovídal vibračním volných  $\text{C}=\text{O}$  skupin. Zřejmě souvisí s tvorbou produktů o nižší molární hmotnosti, které jsou navzájem propojené vodíkovými můstky.

Výrazné změny v absorpčních pásech lze pozorovat po 8 dnech biodegradace, přičemž první náznaky je možné pozorovat již po 4 dnech.

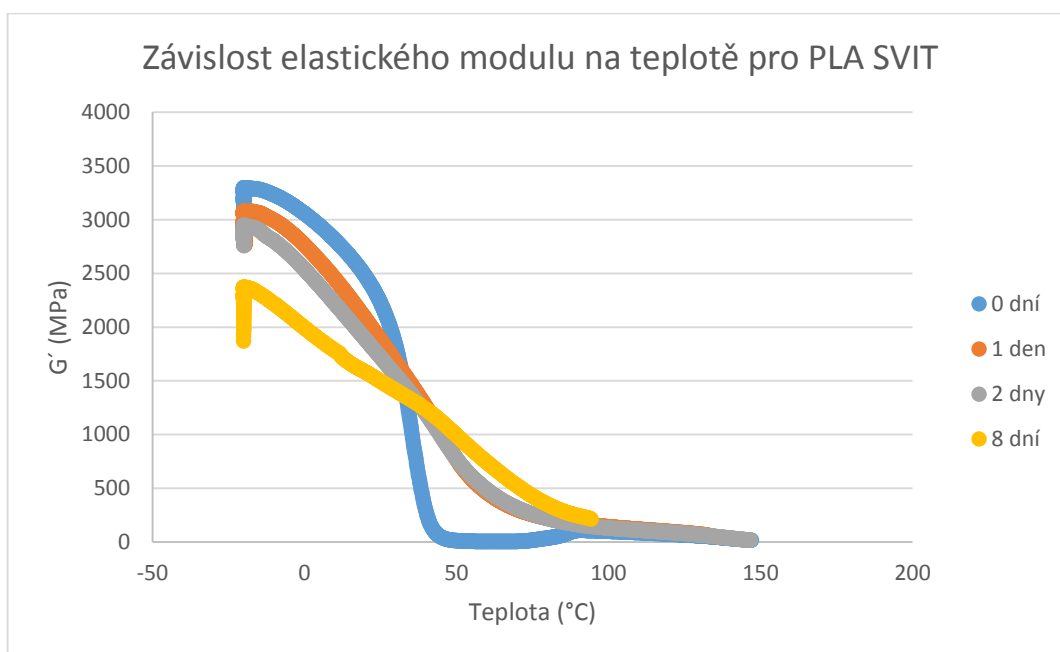
Jak je patrné z obrázků, nejvíce změn během degradace bylo u IR spektrometrie pozorováno u vzorku PLA SVIT. Během degradace tam byl zaznamenán největší nárůst vázaných  $\text{O}-\text{H}$  skupin, volných  $\text{C}=\text{O}$  skupin a největší pokles  $\text{C}=\text{O}$  vazeb vázaných v esterové skupině. Naopak nejstabilnější se dle IR spektrometrie jeví jako PLA STRUNA. Kromě toho, že vlastnosti popsané výše u PLA SVIT se u ní mění nejméně, jsou také u ní docela stabilní  $\text{C}-\text{O}$  a  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  vazby (odpovídající vlnočtu  $1250 - 1050\text{ cm}^{-1}$ ). Nemění se ani příliš ani absorpční pásy odpovídající deformačním vibračním  $\text{CH}_3$  skupin (deštníková a nůžková konformace), které se nachází kolem vlnočtu  $1370\text{ cm}^{-1}$ , resp.  $1450\text{ cm}^{-1}$ .

#### 8.4 Vyhodnocení výsledků DMTA

Jak plyne z obrázku č. 19, elastický dynamický modul při nízkých teplotách během biodegradace klesal. Zatímco jeho maximum při teplotě  $-20^\circ\text{C}$  u nezdegradovaného PLA SVIT bylo  $3,29\text{ GPa}$ , 8 dní po zahájení degradace bylo jeho maximum při  $-19,7^\circ\text{C}$   $2,37\text{ GPa}$ . S pokračující biodegradací je při vyšších teplotách vidět rovněž pomalejší rychlost poklesu tohoto modulu a při teplotách nad  $T_g$  tento modul nabývá se zvyšující se biodegradací větších hodnot. Zatímco při  $50^\circ\text{C}$  je u nezdegradované PLA SVIT hodnota elastického dynamického modulu  $13,32\text{ MPa}$ , po prvním dnu biodegradace elastický modul při stejné teplotě nabývá hodnot  $771,96\text{ MPa}$ , po 8 dnech je to již  $993,02\text{ MPa}$ . Podobný průběh závislosti elastického

dynamického modulu na teplotě lze pozorovat i u dalších zkoumaných vzorků PLA STRUNA a PLA PURE.

Tyto změny jsou způsobené tím, že materiál během degradace ztrácí tuhost a schopnost akumulovat deformační energii. Bylo také pozorováno, že elastický dynamický modul během degradace ztrácí citlivost na  $T_g$ , což může být způsobeno snižujícím množstvím amorfního podílu a tím, že během degradace je potlačena viskózní složka.

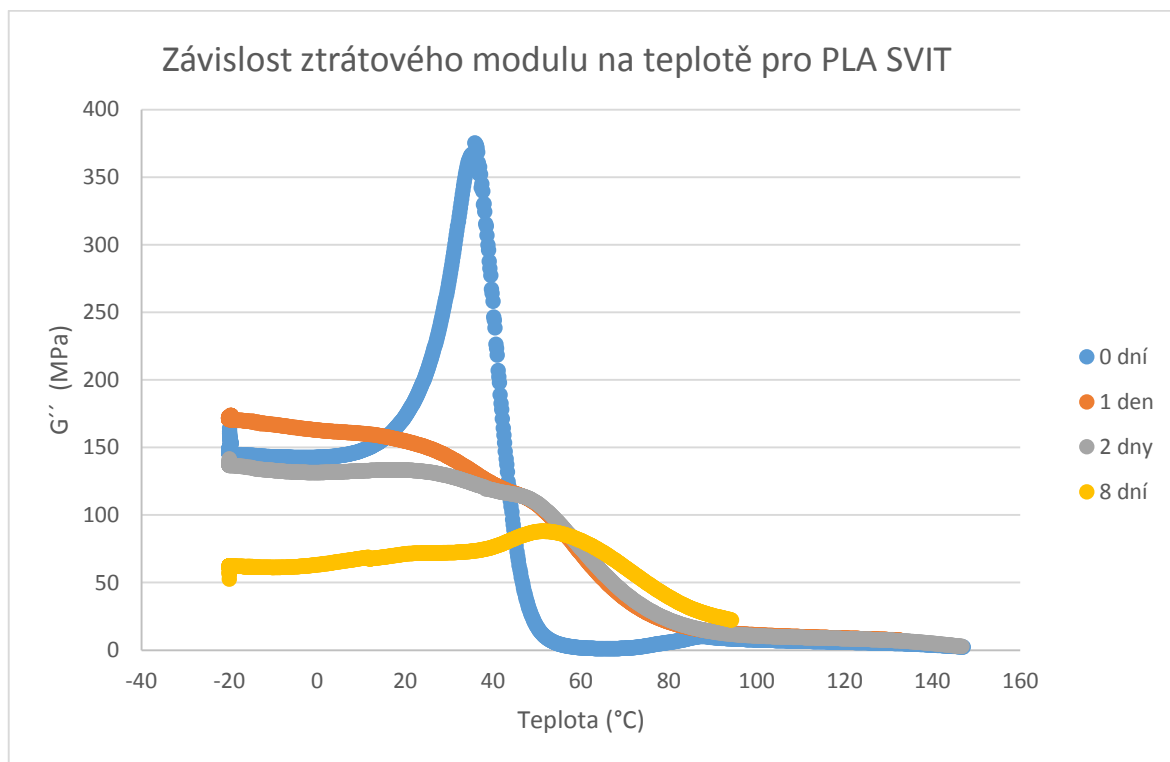


Obrázek 19 Závislost elastického dynamického modulu na teplotě před a v průběhu biodegradace pro PLA SVIT

Z výsledků ztrátového dynamického modulu vyplývá, že maximum, které bylo zaznamenáno u nedegradované PLA SVIT nacházející se kolem  $T_g$  (při teplotě  $35,89^{\circ}\text{C}$ , kdy dosahovalo hodnoty  $375,38\text{MPa}$ ) již u degradovaných vzorků nebylo zaznamenáno. U degradovaných vzorků 1 a 2 dny dochází k soustavnému poklesu hodnot  $G''$ , přičemž kolem teploty  $T_g$  se tento pokles zpomaluje. U PLA SVIT degradovaného 8 dnů se již maximum opět nachází a to při teplotě  $51,55^{\circ}\text{C}$ , kde nabývá hodnot  $87,95\text{MPa}$ .

U vzorků PLA PURE, a PLA STRUNA dochází v průběhu degradace rovněž k poklesu  $G''$ .

Pokles ztrátového dynamického modulu je nejspíš způsoben poklesem množství pohyblivých segmentů, vzhledem k tomu, že degradace probíhá rychleji u amorfních nepravidelných částí a během degradace rovněž klesá molární hmotnost polymeru.

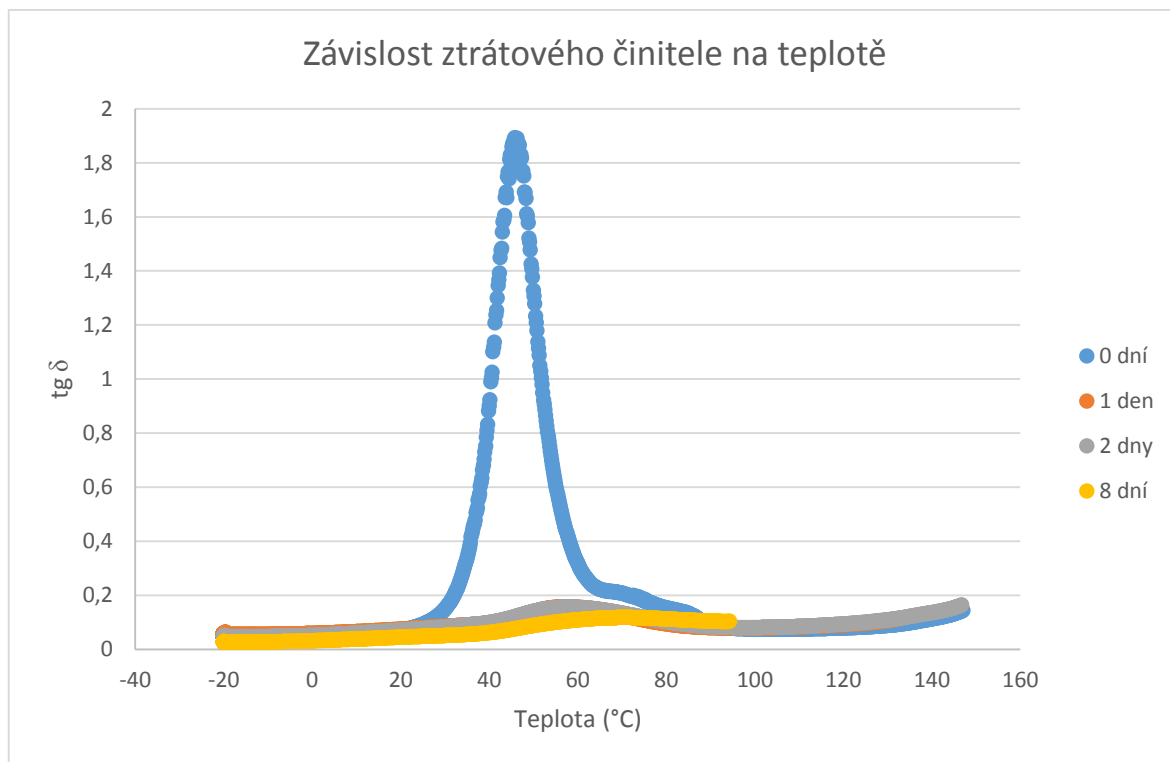


Obrázek 20 Závislost ztrátového dynamického modulu na teplotě v průběhu biodegradace pro PLA SVIT

U ztrátového činitele bylo pozorováno, že jeho maximum se v průběhu degradace zmenšuje a posouvá k vyšším teplotám, jak je vidět na obrázku č. 21. Zatímco u nedegradovaného PLA SVIT bylo změřeno, že jeho maximum je při teplotě 46,29°C a ztrátový činitel při něm nabývá hodnot 1,890, po prvním dnu biodegradace u tohoto materiálu bylo maximum při teplotě 57,03 °C a nabývalo hodnot 0,157. Během 8. dne degradace se maximum posunulo k teplotě 70,89°C a mělo hodnotu 0,118.

Pokles ztrátového činitele je způsoben zmenšujícím se zpožděním deformace za napětím, čímž se snižují tlumící schopnosti materiálu. V materiálu ubývá jeho mobilní složky a stává se křehčím.





Obrázek 21 Závislost ztrátového činitele na teplotě během biodegradace pro materiál PLA SVIT

Obrázky výsledků DMTA analýzy vzorků PLA PURE a PLA STRUNA jsou uvedeny v příloze I. a v příloze II. Hodnoty PLA PURE a PLA STRUNA nabývají mimo přechodové oblasti téměř všude vyšších hodnot jednotlivých dynamických modulů a kolem teploty skelného přechodu se mění více prudce.

## 8.5 Vyhodnocení výsledků DSC

Záměrem měření vzorků na DSC bylo zejména zjistit, jak se mění během biodegradace teplota skelného přechodu a teplota tání. Byly naměřeny hodnoty, které jsou uvedeny v tabulce č. 4.

Tabulka 4 Tepelné vlastnosti měřených vzorků v průběhu degradace

Materiál	počet dní	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub>	T <sub>m1</sub> (°C)	ΔH <sub>m1</sub>	X <sub>c1</sub> (%)	T <sub>m2</sub> (°C)	ΔH <sub>m2</sub>	X <sub>c2</sub> (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>g2</sub> (°C)
		1. ohřev								2. ohřev	
PLA PURE	0	118,8	3,9	150,79	-3,22	3,46	-	-	-	58,18	-
	1	103,28	7,32	153,09	-28,09	30,2	-	-	-	56,68	58,86
	2	135,26	7,53	153,49	-29,79	32,03	-	-	-	57,41	-
	8	138,91	1,76	155,55	-32,65	35,11	-	-	-	55,96	58,45
	16	106,46	3,39	155,27	-33,58	36,11	-	-	-	53,88	55,71
PLA STRUNA	0	112,31	28,9	150,99	-26,25	28,23	-	-	-	40,16	41,59
	1	70,63	5,02	150,67	-24,53	26,38	-	-	-	40,31	41,34
	2	71,13	6,97	151,63	-26,03	27,99	-	-	-	41,14	42,95
	8	101,32	10,83	153,38	-30,38	32,67	-	-	-	41,78	44,32
	16	78,31	12,28	152,5	-44,8	48,17	-	-	-	45,41	-
PLA SVIT	0	76,35	27,85	148,13	-23,01	29,11	148,13	-12,32	56,26	29,85	-
	1	61,77	1,23	148,79	-24,85	31,44	148,79	-11,4	52,05	36,32	-
	2	71,97	2,8	149,35	-24,8	31,37	149,35	-12,29	56,12	34,77	-
	8	72,65	7,19	152,07	-28,78	36,41	152,07	-11,66	53,24	35,48	-
	16	81,29	4,84	149,83	-38,21	48,34	149,83	-12,48	56,99	26,72	-

Bylo pozorováno, že teplota skelného přechodu (T<sub>g</sub>) se u vzorku PLA PURE v průběhu degradace snižuje, zatímco u vzorku PLA STRUNA roste. U vzorku PLA SVIT nejprve dochází k růstu, poté k ustálení hodnoty a nakonec T<sub>g</sub> klesá. Pokles T<sub>g</sub> u vzorku PLA PURE je nejspíše způsoben tím, že během degradace ve vzorku vznikají nízkomolekulární produkty, které vykazují plastifikační efekt. Právě u tohoto vzorku, které žádné plastifikátory nemá, se může tento efekt očekávat jakožto výrazný. Růst T<sub>g</sub> u vzorku PLA STRUNA je předpokládán tím, že během degradace se rychle rozkládá a mizí plastifikátor a vzniklé nízkomolekulární látky nejsou schopny plastifikační účinek plastifikátoru vykompenzovat. U PLA SVIT nastává nejprve rapidní vzrůst T<sub>g</sub>, zapříčiněný jednak degradací plastifikátoru a také degradací přítomného PHB, který se degraduje v prvních dnech mnohem rychleji, než PLA. Má se za to, že přítomný PHB do vzorku vnáší nepravidelnosti, které vedou ke snížení T<sub>g</sub> směsi (a rovněž je možné poukázat na fakt, že T<sub>g</sub> PLA je se pohybuje 55°C, zatímco T<sub>g</sub> PHB je 2°C).

Průběh teploty tání je u všech vzorků v průběhu biodegradace podobný. Z počátku, až do 8. dne teplota tání roste, 16. den je již zaznamenán pokles T<sub>m</sub>. Vzrůst teploty tání během biodegradace může být způsoben pozorovaným dokrystalizováním během degradace, během které jednotlivé krystalky polymeru rostou, a na jejich roztání je třeba v daném teplotním režimu větších teplot. Rovněž vzrůst T<sub>m</sub> může být způsoben úbytkem amorfní fáze během

degradace, zejména v mezikrystalickém prostoru. Předpokládá se, že s tímto úbytkem velikost lamel roste. Nicméně podle malého nárustu  $T_m$  je změna tloušťky lamel poměrně malá. V 16. dni degradace byl pozorován u všech vzorků pokles teploty tání. Tento pokles může být zapříčiněn negativním vlivem degradace na přítomné lamely, které se začínají rozpadat.

Jak je vidět z tabulky č. 4, podíl krystalické fáze se podle očekávání v průběhu degradace u všech vzorků zvyšuje. Výjimku tvoří podíl krystalické fáze u vzorků PLA STRUNA před a v průběhu 1. dne degradace, kdy dochází k poklesu krystalinity o 1,85% z 28,23% na 26,38% a rovněž u vzorku PLA SVIT mezi prvním a druhým dnem degradace, kdy dochází k poklesu krystalinity u PLA o 0,07% (z 31,44% na 31,37%). Tento pokles lze v druhém případě vysvětlit nepřesností měření, v prvním případě nám přesná příčina tohoto jevu není doposud známá. Krystalinita PHB se u vzorku PLA SVIT měnila nepravidelně a vůči PLA nevýrazně.

Měření tepelných vlastností na DSC bylo souběžně provedeno rovněž na UTB ve Zlíně, kde byly pozorovány obdobné závislosti, jak ukazuje tabulka č. 5. Teplota skelného přechodu se v průběhu degradace u PLA PURE snižovala, zatímco u PLA STRUNA a PLA SVIT se zvyšovala. Teplota tání v průběhu degradace rostla u vzorku PLA PURE rostla, u vzorku PLA STRUNA a PLA SVIT 16. den biodegradace poklesla a krystalinita se skoro ve všech případech v průběhu degradace zvyšovala.

Materiál	počet dní	$T_c$	$\Delta H_c$	$T_{m1}$ (°C)	$\Delta H_{m1}$	$X_{c1}$	$T_{m2}$	$\Delta H_{m2}$	$X_{c2}$ (%)	$T_g$
		1. ohřev								2. ohřev
PLA PURE	0	-	-	144,97	-1,91	2,05	-	-	-	59,16
	8	-	-	154,14	-36,24	38,97	-	-	-	59,60
	16	-	-	155,31	-35,99	38,70	-	-	-	55,46
PLA STRUNA	0	112,58	20,79	151,38	-24,13	25,95	-	-	-	43,97
	8	109,03	26,07	153,19	-29,58	31,80	-	-	-	45,70
	16	98,39	26,78	152,10	-40,65	43,71	-	-	-	44,31
PLA SVIT	0	90,82	16,77	148,90	-19,44	24,59	168,26	-7,66	34,98	33,04
	8	-	-	152,92	-29,00	36,69	169,26	-8,74	39,91	38,05
	16	80,56	24,21	150,01	-30,05	38,01	166,40	-8,45	38,58	39,95

Tabulka 5 Tepelné vlastnosti měřených vzorků v průběhu degradace

## 9 VÝHLED DO DALŠÍHO STUDIA VLASTNOSTÍ BIODEGRADOVANÝCH MATERIÁLŮ

Na uvedených materiálech lze zkoumat ještě spoustu dalších vlastností, abychom pochopili co nejvíce změn a dějů, které se v materiálu během degradace odehrávají. K tomu je třeba použít dalších metod měření a výsledky porovnávat. Navrhuji tato měření:

- RTG - pro studium mikrostruktury biodegradovaných materiálů
- TGA – Pro sledování změn hmotnostních poměrů jednotlivých polymerů ve směsi
- SEM mikroskopii – pro sledování průběhu degradace
- GPC – pro sledování poklesu molárních hmotností
- A další...

## ZÁVĚR

Cílem této práce bylo sledovat vliv biodegradace připravených polymerních materiálů. Na STU v Bratislavě byly vyrobeny jednotlivé vzorky fólií a naším úkolem bylo sledovat jejich biodegradabilitu a sní spojené změny jejich vlastností. Biodegradace probíhala ve tmě při 58°C za kompostovacích podmínek a její průběh byl sledován analýzou vzniklého CO<sub>2</sub> pomocí plynové chromatografie. Současně s biodegradačním testem byl proveden test „zahrabávací“, který spočíval k zahrabání vzorků fólie do kompostovací nádoby za stejných podmínek po různě dlouhou dobu. U takto získaných fólií byly následně měřeny mechanické, tepelné a viskoelastické vlastnosti a diskutovány jejich změny. U vzorků byla rovněž provedena IR spektrometrie s diskusí získaných spekter. Nicméně, z důvodu časové tísně a koordinace se spolupracujícím pracovištěm nebyla provedena některá měření, která byla původně naplánována. Například nedošlo ke měření TGA či k SEM mikroskopii. Projekt zkoumání uvedených materiálů bude pokračovat a po dohodě s naším partnerem budou žádaná měření dokončena.

U biodegradačních testů bylo pozorováno, že první 2 týdny dochází k nejrychlejší biodegradaci u PLA PURE, jejíž degradace se poté v průběhu dní za biodegradacemi ostatních vzorků zpomaluje (po 5 dnech měření dosahuje mineralizace tohoto materiálu hodnot 6,1%, zatímco u PLA STRUNA je to pouze 1,60% a u PLA SVIT 0,61%). Od 41. dne biodegradace bylo pozorováno, že největších hodnot mineralizace dosahuje materiál PLA SVIT, jehož biodegradabilita se v porovnání s ostatními vzorky projevila nejvíce. Příčinou může být to, že přítomné PHB se ochotněji rozkládá, poněvadž má menší hydrolytickou stabilitu než PLA a díky rychlému rozkladu PHB se poté snáze rozkládá i samotné PLA. Po 97 dnech od začátku pokusu činila mineralizace vzorku PLA SVIT hodnoty 99,78%, PLA STRUNA hodnoty 89,38 % a PLA PURE 87,79 %.

Modul pružnosti v tahu se v prvních dnech biodegradace u všech vzorků zvyšoval, což souvisí zřejmě se zvyšující se krystalinitou. Poté, po druhém dni biodegradace dochází k postupnému poklesu. Pevnost při přetržení klesala u měřených vzorků jen pozvolna. Rovněž bylo pozorováno, že prodloužení při přetržení u vzorku PLA SVIT během biodegradace prudce klesá. Z 91,81% u nedegradovaného vzorku klesne prodloužení při přetržení za jediný den biodegradace na hodnotu 14,36 %. Jednou z příčin může být rychlá degradace plastifikátoru a částečné dokrystalizování. Vzorky PLA STRUNA a PLA SVIT degradované

16 a 32 dní byly již tak rozloženy, že u nich docházelo k defragmentaci na malé úlomky a měření mechanických vlastností u nich již nebylo proveditelné.

Ze zkoušky DMTA se zjistilo, že elastický dynamický modul pod teplotou skelného přechodu během biodegradace klesá, až na výjimky klesá během degradace také ztrátový dynamický modulu a maxima hodnot  $\tan \delta$  klesají a posunují se k vyšším teplotám. Tyto změny souvisí s velkým poklesem mobilní frakce, znatelný již po 1 dni degradace.

Co se týče tepelných vlastností, bylo pozorováno, že teplota skelného přechodu se u vzorku PLA PURE snižovala, zatímco u vzorku PLA STRUNA a PLA SVIT se zvyšovala. Pokles v prvním případě je nejspíš způsoben absorpcí vody a vznikem nízkomolekulárních produktů uvnitř vzorku. Zvýšení  $T_g$  u ostatních dvou vzorků rychlou degradací plastifikátoru a PHB. Teplota skelného přechodu se v průběhu degradace u všech vzorků zvyšovala, 16. den degradace se snížila. Nárůst  $T_m$  souvisí zřejmě s rozšiřováním lamel v důsledku rychlejší degradace amorfní fáze a pokles s jejich postupným rozpadem.

Na závěr se dá poznamenat, že vzorek PLA SVIT, skládající se ze směsi PLA/PHB a uvedeného typu přísad, tak jak byl navržen, prokazuje vyšší schopnost biodegradace než samotná čistá anebo změkčená PLA. Bylo pozorováno, že během biodegradace u tohoto materiálu dochází hlavně ke ztrátě tažnosti a tlumících schopností materiálu a to již v prvních dnech biodegradace.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BAILLIE, Caroline. *Green Composites: Polymer Composites and the Environment*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2004. ISBN 978-1-85573-739-6.
- [2] SHARMA, Sanjay a Ackmez MUDHOO. *Handbook of Applied Biopolymer Technology: Synthesis, Degradation and Applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2011. ISBN 978-1-84973-151-5.
- [3] PELKA, Martin. *Posouzení biodegradability PLA filmů plněné nanoplňivy*. Zlín, 2013. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta Technologická.
- [4] EnviWeb.cz - odpady : Biologicky odbouratelné obaly z kukuřice [online]. 2004 [cit. 2015-04-25]. Dostupný z: [http://www.enviweb.cz/?env=odpady\\_archiv\\_eiigc/Biologicky\\_odbouratelne\\_obaly\\_z\\_kukurice.html](http://www.enviweb.cz/?env=odpady_archiv_eiigc/Biologicky_odbouratelne_obaly_z_kukurice.html)
- [5] BASTIOLI, Catia. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Shropshire: Smithers Rapra Technology, 2005. ISBN 978-1-85957-389-1.
- [6] *Poly lactide (PLA) - a new way of production*. - Free Online Library. [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z [http://www.thefreelibrary.com/Poly-lactide+\(PLA\)+-+a+new+way+of+production.-a055683836](http://www.thefreelibrary.com/Poly-lactide+(PLA)+-+a+new+way+of+production.-a055683836)
- [7] STOYKO, Fakirov a Debes BHATTACHARYYA. *Handbook of Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends and Composites*. Cincinnati: Hanser Publishers, 2007. ISBN 978-1-56990-405-3.
- [8] SABBIR, Ansari a Fatma TASNEEM. Polyhydroxybutyrate - a Biodegradable Plastic and its Various Formulations. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* [online]. 2014, roč. 3, č. 2, s. 6 [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: [http://www.ijirset.com/upload/2014/february/68\\_Polyhydroxybutyrate.pdf](http://www.ijirset.com/upload/2014/february/68_Polyhydroxybutyrate.pdf)
- [9] WEERAKKODY, Malithi. Polyhydroxyalkanoates. In: *Biotechnology forum* [online]. 2013 [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.biotechnologyforums.com/thread-2280.html>

- [10] Biodegradabilní nanovlákná z použitého fritovacího oleje. In: *Nafigate: Nanofibres gateway* [online]. 2012 [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.nafigate.com/cs/section/portal/app/news/detail/70100-biodegradabilni-nanovlakna-z-pouziteho-fritovaciho-oleje>
- [11] OBRUČA. Polyhydroxyalkanoáty – „plasty“ vyráběné bakteriemi. In: *Chempoint* [online]. 2011 [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/obruca-1>
- [12] LUZIER, William. Materials derived from biomass/biodegradable materials. *Proceedings of the National Academy of Sciences* [online]. 1992, roč. 89, s. 839-842 [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.pnas.org/content/89/3/839.full.pdf>
- [13] HENRY, Marc. Solid-State Compatibilization of Immiscible Polymer Blends: Cryogenic Milling and Solid-State Shear Pulverization. Lewisburg, 2010. Master's Theses. Bucknell University.
- [14] UTRACKI, Leszek a Charles WILKIE. *Polymer Blends Handbook*. Kluwer Academic Pub, 2002. ISBN 978-94-007-6063-9.
- [15] ANDERSEN, Bistra. *Investigations on Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE/EVA Blends*. Halle, 2004. Dissertation. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.
- [16] ROBESON, Lloyd M. *Polymer blends: a comprehensive review*. Hanser Publications. Munich: Carl Hanser Verlag, 2007, XII, 459 s. ISBN 978-1-56990-408-4.
- [17] ROBESON, Lloyd. Historical Perspective of Advances in the Science and Technology of Polymer Blends. *Polymers* [online]. 2014, vol. 6, issue 5, s. 1251-1265 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.3390/polym6051251. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4360/6/5/1251/>
- [18] ČERNOHORSKÁ, Tereza. *Zlepšení adheze polymerů při vícekomponentním vstřikování*. Zlín, 2009. Bakalářská práce. UTB ve Zlíně, Fakulta Technologická.



- [19] WHITE, James a Kwang-Jea KIM. *Thermoplastic and Rubber Compounds: Technology and Physical Chemistry*. Cincinnati: Hanser Publishers, 2008. ISBN 978-1-56990-407-7.
- [20] FORTELNÝ, Ivan. *Aplikovaná Makromolekulární Chemie; Vicesložkové polymerní systémy*. Cyklus přednášek stejnojmenného předmětu; Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; zimní semestr 2012-2013; Zlín
- [21] SVOBODA, Petr. *Směsi polymerů*. Cyklus přednášek stejnojmenného předmětu; Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; zimní semestr 2012-2013; Zlín
- [22] SCOTT, W. E., N. C. LIU. *Reactive Polymer Blending*. Mnichov: Carl Hanser Verlag, 2001. ISBN 978-3-446-21068-4.
- [23] IMRE, B. a B. PUKÁNSZKY. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European Polymer Journal* [online]. 2013, vol. 49, issue 6, s. 1215-1233 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0014305713000372>
- [24] PETRUŠ, Josef. *Kompatibilizace směsí termoplastů s PLA*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně, Fakulta Chemická.
- [25] FINK, Joannes Karl. *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: A Concise Guide to Industrial Polymers*. Norwich: William Andrew Publishing, 2005. ISBN 978-0-8155-1515-9.
- [26] ABDELWAHAB, Mohamed A., Allison FLYNN, Bor-Sen CHIOU, Syed IMAM, William ORTS a Emo CHIellini. Thermal, mechanical and morphological characterization of plasticized PLA–PHB blends. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2012, vol. 97, issue 9, s. 1822-1828 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2012.05.036. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012002108>
- [27] ARRIETA, M.P., J. LÓPEZ, E. RAYÓN a A. JIMÉNEZ. Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA–PHB blends. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2014, vol. 108, s. 307-318 [cit. 2015-04-28].

- DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.034. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391014000457>
- [28] BABU, Ramesh a Trevor WOODS. Polymer blends with improved mechanical properties. *Society of Plastics Engineers: Plastics research online* [online]. 2011, s. - [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1002/spepro.003515. Dostupné z: <http://www.4spepro.org/pdf/003515/003515.pdf>
- [29] GERARD, T. Polylactide/poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends: Morphology and mechanical properties. *Express Polymer Letters* [online]. 2014-06-02, vol. 8, issue 8, s. 609-617 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2014.64. Dostupné z: <http://www.expresspolymlett.com/lettolt.php?file=EPL-0005297>
- [30] ANSARI, Sabbir a Tasneem FATMA. Polyhydroxybutyrate - a Biodegradable Plastic and its Various Formulations. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* [online]. 2014, roč. 3, č. 2 [cit. 2015-04-28]. Dostupné z: [http://www.ijirset.com/upload/2014/february/81\\_Polyhydroxybutyrate.pdf](http://www.ijirset.com/upload/2014/february/81_Polyhydroxybutyrate.pdf)
- [31] SONG, J. H., R. J. MURPHY, R. NARAYAN a G. B. H. DAVIES. Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* [online]. 2009-06-14, vol. 364, issue 1526, s. 2127-2139 [cit. 2015-04-28]. DOI: 10.1098/rstb.2008.0289. Dostupné z: <http://rstb.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstb.2008.0289>
- [32] REUSCH, Rosetta. The Role of Short-Chain Conjugated Poly-(R)-3-Hydroxybutyrate (cPHB) in Protein Folding. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2013, roč. 14, s. 10727-10748 [cit. 2015-04-29]. DOI: 10.3390/ijms140610727. Dostupné z: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3709699/>
- [33] Biodegradace. ČERVENÁ, Kristýna a Barbora LYČKOVÁ. *Biologické metody zpracování odpadu* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Biodegradace.html>

- [34] SHAH, Aamer Ali, Fariha HASAN, Abdul HAMEED a Safia AHMED. 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* [online]. vol. 26 issue 3: 145-184 [cit. 2015-05-11]. DOI: 10.1002/9781119009405.ch6. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975008000141>
- [35] TOKIWA, Yutaka, Buenaventurada P. CALABIA, Charles U. UGWU a Seiichi AIBA. 2009. Biodegradability of Plastics. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. vol. 10, issue 9: 3722-3742 [cit. 2015-05-11]. DOI: 10.3390/ijms10093722. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/10/9/3722/>
- [36] Kompostování: Fáze procesu kompostování. ČERVENÁ, Kristýna a Barbora LYČKOVÁ. *Biologické metody zpracování odpadu* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: [http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Faze\\_procesu\\_kompostovani.html](http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Faze_procesu_kompostovani.html)
- [37] MOKREJŠ, Pavel. *Technologie přírodních polymerů*. Cyklus přednášek stejnojmenného předmětu; Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; zimní semestr 2013-2014; Zlín
- [38] ZACHAŘ, Pavel a David SÝKORA. 2014-2015. Plynová chromatografie: Návod k laboratornímu cvičení. *VŠCHT Praha: Ústav analytické chemie* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf>
- [39] KRUMPOLC, Jaromír. 2012. *Faktory ovlivňující biodegradabilitu vybraných polyesterů*. Zlín. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [40] ŠTARHA, Pavel a Zdeně TRÁVNÍČEK. 2011. Termická analýza. *Univerzita Palackého v Olomouci* [online]. Olomouc [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: [http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka\\_analyza.pdf](http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf)
- [41] Pavlínek, Vladimír. *Kontrolní a zkušební metody*. Cyklus přednášek stejnojmenného předmětu; Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; letní semestr 2013-2014; Zlín
- [42] Mechanické zkoušení materiálu: Návod k laboratornímu cvičení. *ČVUT: Laboratoř mechanického zkoušení kovových materiálů* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/document.php?docId=9643>

- [43] KANIA, Patrik. 2015. Infračervená spektrometrie: Návod k laboratornímu cvičení. *VŠCHT: Ústav analytické chemie* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/anl/lach1/7\\_IC.pdf](http://old.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf)
- [44] BABÍKOVÁ, Jitka. 2011. *Využití metod DMA pro studium polymerních materiálů*. Zlín. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [45] KOENIG, GJM. Prospect of bacterial PHB. Center for polymers and composites, TU Eindhoven, 1993
- [46] FUKUSHIMA, K., D. TABUANI, M. DOTTORI, I. ARMENTANO, J.M. KENNY a G. CAMINO. 2011. Effect of temperature and nanoparticle type on hydrolytic degradation of poly(lactic acid) nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* [online]. vol. 96 issue 12: 2120-2129 [cit. 2015-05-12]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.018. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011003211>
- [47] FRENZ, Volker a Dietrich SCHERZER. 2008. *Multifunctional Polymers as Chain Extenders and Compatibilizers for Polycondensates and Biopolymers: ANTEC 2008 / 1682* [online]. [cit. 2015-05-13]. Dostupné z: [http://www.researchgate.net/profile/Dietrich\\_Scherzer/publication/238736629\\_Multifunctional\\_Polymers\\_as\\_Chain\\_Extenders\\_and\\_Compatibilizers\\_for\\_Polycondensates\\_and\\_Biopolymers/links/02e7e53be2a6886f3c000000.pdf](http://www.researchgate.net/profile/Dietrich_Scherzer/publication/238736629_Multifunctional_Polymers_as_Chain_Extenders_and_Compatibilizers_for_Polycondensates_and_Biopolymers/links/02e7e53be2a6886f3c000000.pdf)
- [48] KYLMÄ, J, J TUOMINEN, A HELMINEN a J SEPPÄLÄ. 2001. Chain extending of lactic acid oligomers. Effect of 2,2'-bis(2-oxazoline) on 1,6-hexamethylene diisocyanate linking reaction. *Polymer* [online]. vol. 42 issue 8: 3333-3343 [cit. 2015-05-13]. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00751-5. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386100007515>
- [49] TUOMINEN, Jukka. 2003. *Chain linked lactic acid polymers: polymerization and biodegradation studies* [online]. Espoo: Helsinki University of Technology [cit. 2015-05-13]. ISBN 95-122-6362-9. Dostupné z: <http://lib.tkk.fi/Diss/2003/isbn951226403X/isbn951226403X.pdf>
- [50] A Serious Collection: Graham Shearing's Curiosities for Collectors by Todd Keyser. 2015. *Pittsburgh Articulate* [online]. [cit. 2015-05-15]. Dostupné z:

<http://pittsburgharticulate.com/2015/01/26/a-serious-collection-graham-shearings-curiosities-for-collectors-by-todd-keyser/>

- [51] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie II*. Cyklus přednášek stejnojmenného předmětu; Fakulta Technologická Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně; zimní semestr 2012-2013; Zlín

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

(D-)	Pravotočivý
(L-)	Levotočivý
1-K	Jednosložkový
AFM	Mikroskopie atomárních sil
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
ATR	Metoda zeslabeného úplného odrazu
BDI	1,4–butan diisokyanát
CoA	Koenzym A
cPHB	Konjugovaná PHB
DIN	Německý institut pro normalizaci
DMTA	Dynamicko-mechanická termická analýza
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
DTGS	Pyroelektrický detektor
E	Youngův modul
GPC	Gelová permeační chromatografie
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
HMDI	1,6–hexametylen diisokyanát
HV	Hydroxyvalerát
ICI	Imperial Chemical Industries
iPP	Izotaktický polypropylén
IR	Infračervená
ISO	Mezinárodní organizace pro standardizaci
LCST	Dolní kritická rozpouštěcí teplota
MCT	Detektor mercury-cadmium.telluride

---

MM	Minerální médium
MW	Hmotnostně průměrná molární hmotnost
PBS	Polybutylensukcinát
PCL	Polykaprolakton
PDLA	Pravotočivá polymléčná kyselina
PEG	Polyethylenglykol
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PHB	Polyhydroxybutyrát
PHBV	Kopolymer polyhydroxybutyrátu a polyhydroxyvalerátu
PLA	Polymléčná kyselina
PLLA	Levotočivá polymléčná kyselina
PP	Polypropylén
PPO	Polyfenylénoxid
PS	Polystyrén
PVA	Polyvinylalkohol
RTG	Rentgenová difrakce
SAV	Slovenská akademie věd
SEM	Elektronová skenovací mikroskopie
STU	Slovenská Technická Univerzita v Bratislave
T <sub>c</sub>	Teplota krystalizace
T <sub>g</sub>	Teplota tání
TGA	Termogravimetrická analýza
T <sub>m</sub>	Teplota tání
UCST	Horní kritická rozpouštěcí teplota
UHMW PHB	Polyhydroxybutyrát o ultra vysoké hustotě
UTB	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

$X_c$	Krystalinita
$\Delta H_c$	Entalpie krystalizace
$\Delta H_m$	Entalpie tání
$\chi_c$	Kritický rozpouštěcí parametr



**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1	Strukturní vzorec PLA .....	16
Obrázek 2	Granule PHB uvnitř bakterií .....	20
Obrázek 3	Rozklad kosmetické lahve z PHA [11] .....	23
Obrázek 4	Fázový diagram binární polymerní směsi .....	26
Obrázek 5	Schematické znázornění „nukleace a růstu“ .....	27
Obrázek 6	Graf závislosti Gibbsovy volné energie na objemovém zlomku druhého polymeru pro A – nemísitelnou, B – mísitelnou, C – částečně mísitelnou polymerní směs [20].....	30
Obrázek 7	Kompatibilizátory pro některé polymerní směsi [25] .....	32
Obrázek 8	Závislost průměrného denního množství uhlíku na době vyzrávání.....	41
Obrázek 9	Aparatura na vyzrávání směšného kompostu.....	41
Obrázek 10	Příklad DSC křivky .....	48
Obrázek 11	Mineralizace zkoumaných vzorků v jednotlivých dnech.....	54
Obrázek 12	Mineralizace vzorku PLA svit při rozdílných teplotách biodegradace ...	55
Obrázek 13	Závislost Youngova modulu na době biodegradace pro jednotlivé vzorky.....	56
Obrázek 14	Závislost napětí při přetržení na době biodegradace pro jednotlivé vzorky.....	57
Obrázek 15	Závislost prodloužení při přetržení na době biodegradace pro .....	58
Obrázek 16	IR spektra pro vzorky PLA PURE .....	59
Obrázek 17	IR spektra pro vzorky PLA STRUNA .....	60
Obrázek 18	IR spektra pro vzorky PLA SVIT .....	61
Obrázek 19	Závislost souřazového dynamického modulu na teplotě před a v průběhu.....	63
Obrázek 20	Závislost ztrátového dynamického modulu na teplotě v průběhu biodegradace pro PLA SVIT.....	64
Obrázek 21	Závislost ztrátového činitele na teplotě během biodegradace pro.....	65

**SEZNAM TABULEK**

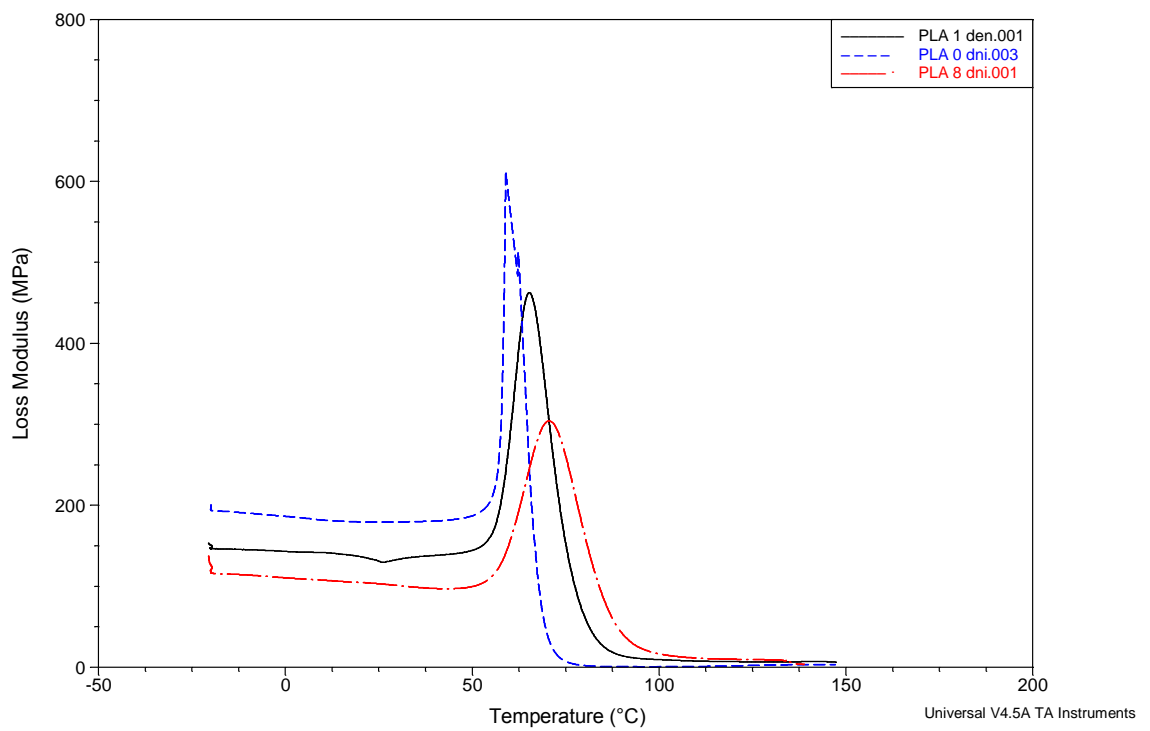
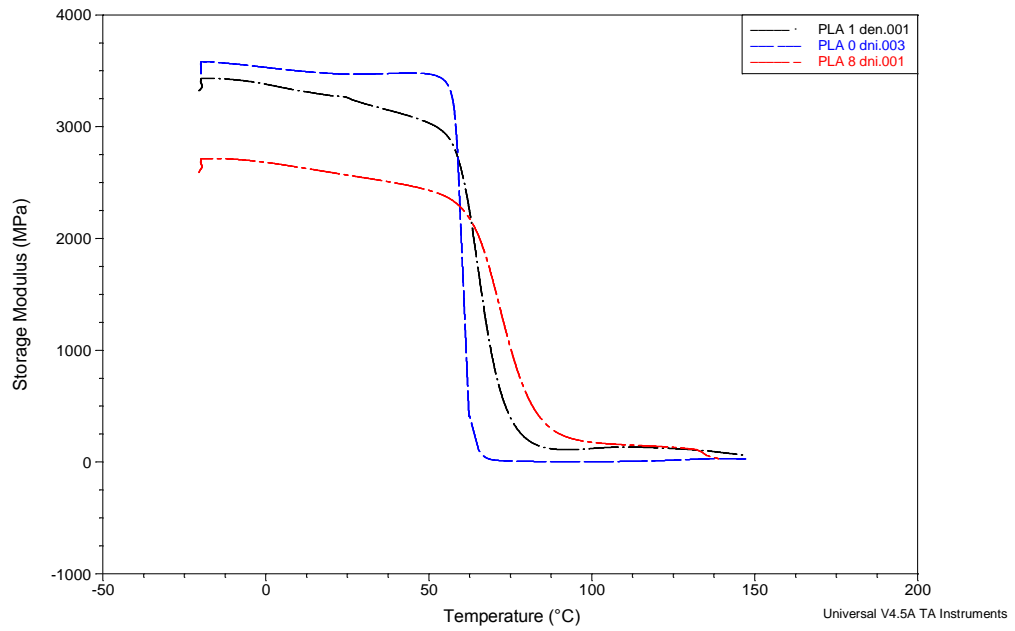
Tabulka 1 Srovnání vlastností PLA s dalšími termoplasty [5] .....	18
Tabulka 2 Některé vlastnosti měřených materiálů .....	36
Tabulka 3.: Parametry plynového chromatografu Agilent 7890 .....	44
Tabulka 4 Tepelné vlastnosti měřených vzorků v průběhu degradace .....	66
Tabulka 5 Tepelné vlastnosti měřených vzorků v průběhu degradace .....	67

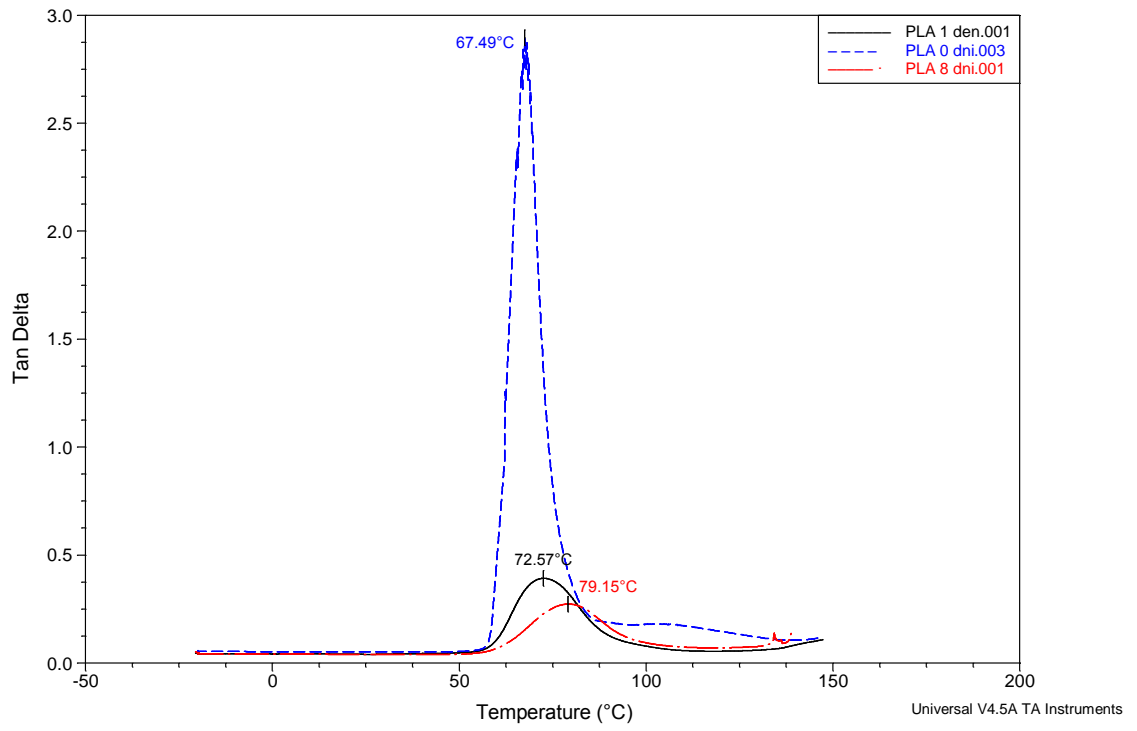
## **SEZNAM PŘÍLOH**

Příloha I: Výsledky DMTA pro vzorek PLA PURE

Příloha II: Výsledky DMTA pro vzorek PLA STRUNA

# PŘÍLOHA I: VÝSLEDKY DMTA PRO VZOREK PLA PURE





## Příloha II: Výsledky DMTA pro vzorek PLA STRUNA

