

Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu

Pavel Kucharczyk

Bakalářská práce
2008



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel KUCHARCZYK**

Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši k současnému stavu a perspektiv zdrojů a zpracování kyseliny mléčné, její purifikace, destilace, binárních a eventuálně ternárních systémů kys. mléčné s dalšími rozpouštědly, a metod jejího zpracování na polylaktid. K polylaktidu též přehled jeho vlastností a použití.
2. Na základě kritického zhodnocení zjištěných informací formulujte úvahu o perspektivách kyseliny mléčné a polylaktidu a jejich využití v budoucnosti.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **SWIFT, Graham.** Direction for Environmentally Biodegradable polymer research. Acc. Chem. Res. 1993, vol. 26, no. 3, s. 105-110.
2. **WOLF, Oliver et al.** Techno-economic Feasibility of Largescale Production of Bio-based Polymers in Europe. Technical Report EUR 22103 EN, 2005, ISBN 92-79-01230-4.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. et Ing. Ivo Kuřitka, Ph.D.

Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2008

Termín odevzdání bakalářské práce:

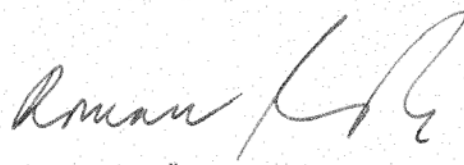
30. května 2008

Ve Zlíně dne 11. února 2008



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



Ing. Roman Čermák, Ph.D.

ředitel ústavu

ABSTRAKT

Předložená rešerše pokrývá současný stav výzkumu, výroby, vlastností a použití kyseliny mléčné a polylaktidu. V případě kyseliny mléčné je pozornost soustředěna na výrobu fermentačním procesem a zejména pak na metody její purifikace. U polylaktidu byly shrnuty vlastnosti, možnosti přípravy homopolymerů i kopolymerů a jejich použití. Závěr nastiňuje možnosti budoucího vývoje těchto materiálů.

Klíčová slova: kyselina mléčná, fermentace, purifikace, polylaktid

ABSTRACT

This work gives a survey of contemporary research, production, properties and applications of lactic acid and polylactide. In case of lactic acid the attention is concentrated on its production by fermentation and especially on method its purification. In case of polylactide on the properties, preparation and production of homopolymer and copolymers and their applications. Conclusion summarises the present state and estimate future development of this materials.

Keywords: lactic acid, fermentation, purification, polylactide

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. et Ing. Ivu Kuřítkovi, Ph.D. za odborné vedení při psaní této rešerše, za jeho rady a trpělivost při konzultacích.

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

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 8 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 9 |
| 1 KYSELINA MLÉČNÁ | 10 |
| 1.1 POUŽITÍ | 10 |
| 1.2 FYZIKÁLNĚ CHEMICKÉ VLASTNOSTI | 10 |
| 1.2.1 Stereoisomerie..... | 10 |
| 1.3 VÝZNAM KYSELINY MLÉČNÉ V LIDSKÉM TĚLE | 11 |
| 1.4 VÝROBA | 11 |
| 1.4.1 Chemická syntéza..... | 12 |
| 1.4.2 Fermentační postup | 12 |
| 1.5 SUROVINY VHODNÉ K FERMENTACI..... | 13 |
| 1.5.1 Monosacharidy | 14 |
| 1.5.2 Oligosacharidy | 15 |
| 1.5.3 Polysacharidy | 15 |
| 1.5.4 Suroviny z odpadních produktů | 16 |
| 1.6 FERMENTACE | 17 |
| 1.6.1 Živiny | 18 |
| 1.6.2 Podmínky a zařízení pro fermentaci | 19 |
| 1.6.3 Udržování pH..... | 20 |
| 1.7 ZPRACOVÁNÍ SUROVÉHO LAKTÁTU | 20 |
| 1.7.1 Standartní postup..... | 21 |
| 1.7.2 Destilace..... | 21 |
| 1.7.3 Extrakce..... | 22 |
| 1.7.4 Elektro – membránové procesy..... | 22 |
| 1.7.5 Metoda REED | 23 |
| 1.8 VÝROBCI | 23 |
| 2 POLYLAKTID | 25 |
| 2.1 ÚVOD | 25 |
| 2.2 HISTORIE | 26 |
| 2.3 VÝROBA | 26 |
| 2.3.1 Přímá polykondenzace LA..... | 26 |
| 2.3.2 Ring-Opening Polymerization (ROP) | 28 |
| 2.3.3 Katalyzátory a mechanismus katalýzy | 30 |
| 2.4 TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ | 30 |
| 2.4.1 Aditiva..... | 31 |
| 2.5 VLASTNOSTI..... | 31 |
| 2.5.1 Tepelné vlastnosti..... | 31 |
| 2.5.2 Fyzikální vlastnosti | 31 |
| 2.5.3 Mechanické vlastnosti | 32 |
| 2.5.4 Rozpustnost | 33 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.5.5 | Hořlavost..... | 34 |
| 2.5.6 | Biokompatibilita..... | 34 |
| 2.5.7 | Biodegradace..... | 34 |
| 2.5.7.1 | Kompostování PLA..... | 35 |
| 2.5.8 | Chemická recyklace..... | 37 |
| 2.5.9 | Další vlastnosti..... | 37 |
| 2.6 | KOPOLYMERY..... | 38 |
| 2.6.1 | Poly(laktid – glykolid) PLA/GA..... | 38 |
| 2.6.2 | Poly(laktid – kaprolakton) PLA/CL..... | 38 |
| 2.7 | SMĚSI A KOMPOZITY..... | 38 |
| 2.8 | ENVIROMENTÁLNÍ DOPAD VÝROBY PLA..... | 40 |
| 3 | EKONOMICKÝ POHLED NA VÝROBU, POUŽITÍ..... | 41 |
| 3.1 | SUBSTITUČNÍ POTENCIÁL..... | 41 |
| 3.1.1 | Využití v lékařství..... | 41 |
| 3.1.2 | Využití v průmyslu, potravinářství a zemědělství..... | 43 |
| 3.2 | JINÉ BIO-DEGRADOVATELNÉ POLYMERY..... | 43 |
| 3.2.1 | Celulóza..... | 43 |
| 3.2.2 | Polyhydroxyalkanoáty (PHA)..... | 44 |
| 3.2.3 | Kyselina polyglykolová (polyglykoid - PGA)..... | 44 |
| 3.2.4 | Polykaprolakton (PCL)..... | 44 |
| 3.3 | VÝROBCI A KAPACITA VÝROBY..... | 45 |
| 3.4 | OČEKÁVANÝ VÝVOJ CEN..... | 46 |
| 3.4.1 | SWOT analýza..... | 48 |
| | ZÁVĚR..... | 50 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 52 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 58 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ..... | 60 |
| | SEZNAM TABULEK..... | 61 |

ÚVOD

Tradiční aplikace syntetických polymerů jsou založeny na jejich odolnosti vůči přirozené degradaci (hydrolyzou, fotooxidací, biodegradací). Rápidní vzrůst spotřeby těchto polymerů v poslední době vedl k problémům spojených s jejich likvidací. Současně s tím, roste tlak společnosti na ochranu životního prostředí a postupné nahrazení materiálů zatěžujících ekologii jinými materiály, ekologicky šetrnějšími. Produkce materiálů z obnovitelných zdrojů jako kukuřice, biomasa aj. je pro společnost jistě zajímavou výzvou. [1]

Polymerů pocházejících z obnovitelných zdrojů je celá řada. Jedním takovým je i polymer kyseliny mléčné označován též jako polylaktid (PLA). Jedná se o polyester, který je vyrábělný ze 100% obnovitelných zdrojů jako kukuřice, brambory, biomasa aj. a lze jej bez rizika kompostovat společně s jinými kompostovatelnými odpady.[2]

PLA je znám již delší dobu, ale své širší uplatnění nachází až dnes, kdy metody jeho výroby postoupily natolik, že se stává ekonomicky konkurenceschopným jiným komoditním plastům. To je způsobeno zejména pokroky ve fermentační výrobě kyseliny mléčné coby výchozí látky pro polymeraci. PLA je tedy produkován kombinací biotechnologie a chemické technologie, což ho také odlišuje od řady jiných polymerů. [2;3]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 KYSELINA MLÉČNÁ

Kyselina mléčná (2-hydroxy propanová) byla objevena v roce 1780 švédským chemikem Carlem Wilhelmem Scheelem, který jí izoloval coby hnědý sirup ze zkyslého mléka. Je to jedna z nejrozšířenějších karboxylových kyselin nacházejících se v přírodě. Její přípravu lze provést chemickou syntézou nebo fermentačním procesem.[1;4]

1.1 Použití

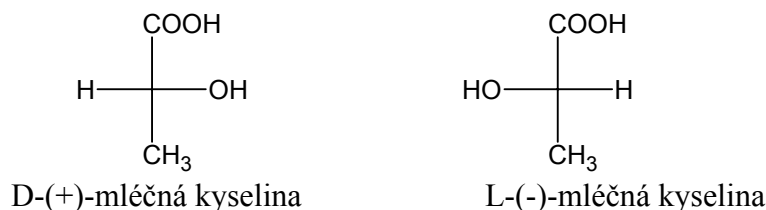
Své využití nachází především v potravinářském a chemickém průmyslu, kde se využívá jako aroma a inhibitor růstu bakterií v balených jídlech, čímž umožňuje jejich delší skladování. V plastikářském průmyslu slouží jako výchozí látka pro výrobu polymeru kyseliny mléčné (Polylaktidu-PLA). Estery kyseliny mléčné se používají také jako emulgátory při tepelné úpravě masa. Dále se v malém množství používá pro úpravu pH roztoků nebo při výrobě detergentů. Ve farmaceutickém průmyslu se užívá v různých krémech, anti akné přípravcích a čistících roztocích.[5]

1.2 Fyzikálně chemické vlastnosti

Kyselina mléčná (LA) je organická látka ze skupiny karboxylových kyselin. Je to středně silná kyselina vykazující optickou aktivitu. To je způsobeno tím, že má ve své molekule chirální centrum – asymetrický uhlík. Vyskytuje se ve dvou stereoisomerech tzv. enantiomerech. Existuje několik možností zápisu a značení těchto enantiomerů.[6]

1.2.1 Stereoisomerie

Fischerovy vzorce



Označení D,L (resp. “+,-,”) označují směr otáčení roviny polarizovaného světla, kdy D značí pravotočivý stereoisomer a L levotočivý[6]

Další způsob označení izomerů je pomocí Cahn-Ingold-Prelogovy projekce, která popisuje absolutní konfiguraci molekuly a jednotlivé isomery se značí písmeny R a S. Uvádí se též

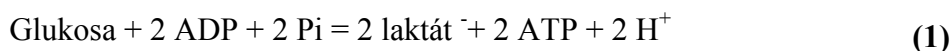
specifická otáčivost jednotlivých enantiomerů α . Směsi obou enantiomerů v poměru 1:1 se říká racemát a označujeme ho zpravidla symbolem (\pm) nebo DL. Oba enantiomery mají stejné fyzikální vlastnosti, liší se jen ve schopnosti stáčet rovinu polarizovaného světla.[6]

| | |
|-----------------------------|--|
| Chemický název | 2-hydroxypropanová kyselina |
| Registrační číslo CAS | 50–21–5 |
| Hustota | 1,209 g.cm ⁻³ |
| Teplota varu | 122 °C při 20hPa |
| Teplota tání | 53 °C |
| Spalné teplo ΔH_c | 1361 KJ.mol ⁻¹ |
| Měrné teplo C_p při 20 °C | 190 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| Disociační konstanta pK_a | 3,86 |
| Molekulová hmotnost | 90,08 g.mol ⁻¹ |

Tab. 1. Charakteristiky kyseliny mléčné [5]

1.3 Význam kyseliny mléčné v lidském těle

Kyselina mléčná (resp. její aniont - CH₃-CHOH-COO⁻) je v lidském těle metabolickým produktem anaerobní glykolýzy. Úhrnou rovnicí lze zapsat například takto:



ADP ... adenosin difosfát

Pi ... anorganický monofosfát PO₄³⁻

Toto se děje ve svalech. Příčinou únavy a bolestivosti kloubů není nahromadění anionů laktátu, ale okyselení glykoliticky uvolňovaným H⁺.

Tato metabolická dráha získávání energie ve formě ATP je možná jen za anaerobních podmínek. V porovnání s oxidační fosforylací což je jiná metabolická přeměna glukosy je zisk ATP 16x menší (na jednu molekulu glukosy). Svaly však při nedostatku kyslíku tohoto procesu využívají, protože zisk ATP je až 100x rychlejší. [7]

1.4 Výroba

Kyselina mléčná se komerčně vyrábí hlavně dvěma postupy.

- Chemická syntéza přes laktonitril
- Fermentačním procesem

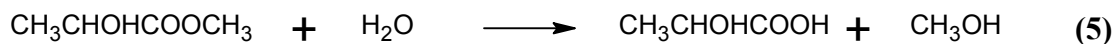
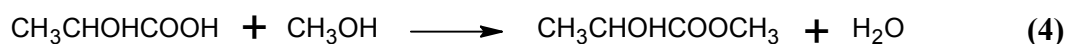
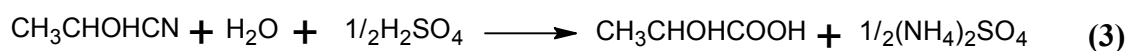
Kyselina mléčná patří mezi potravinářsky nejvýznamnější organické kyseliny. Fermentačním způsobem se vyrábí od konce 19. století, ale do 80. let minulého století se téměř polovina světové produkce vyrobila chemickým způsobem. V ČR se kyselina mléčná v současnosti nevyrábí. Výroba v Československu byla ukončena v 60. letech minulého století. [8]

Další možné postupy jsou například:

Oxidace propylen glykolu, hydrolýza chlorpropionové kyseliny, oxidace propylénu kyselinou dusičnou. [5]

1.4.1 Chemická syntéza

Probíhá v několika krocích. Nejprve dojde k adici kyanovodíku na acetaldehyd v kapalně fázi za vysokého tlaku za vzniku laktonitrilu, který je čištěn destilací. **(2)** Potom následuje hydrolýza laktonitrilu na kyselinu mléčnou za přítomnosti H_2SO_4 za vzniku příslušné soli. **(3)** Kyselina mléčná se esterifikuje methanolem za vzniku methyl laktátu a vody. **(4)** Methyl laktát se oddestiluje a hydrolyzuje vodou za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Vzniká kyselina mléčná a methanol, který se oddestiluje a vrací zpět do procesu. **(5)** Tímto způsobem získáme racemát. [5]



1.4.2 Fermentační postup

Fermentace, neboli kvašení, je proces přeměny látek - obvykle sacharidů, za působení mikroorganismů na látky jiné. Kyselina mléčná vzniká v důsledku metabolických aktivit mikroorganismů, v tomto případě se jedná o anaerobní proces, tedy probíhající bez přístupu kyslíku. Fermentačního procesu lze použít i při výrobě jiných organických látek jako ethanol nebo kyselina octová. Tohoto procesu lze například využít i pro čištění odpadních vod. [9]

Kyselina mléčná vyrobená biologickou cestou může být vysoce stereospecifická (jen L nebo D stereoisomer). Záleží na tom, jaký výchozí materiál a která kultura mikroorganismů se použije pro kvašení.[5]

Při fermentaci je nezbytné dodržovat správnou teplotu a pH prostředí, dodávat bakteriím živiny a zamezit přístupu vzduchu. Existuje mnoho druhů bakterií, lišících se podmínkami, které při rozkladu požadují. Některé jsou velmi náchylné k jejich změnám, jiné zase odolnější. Také druh rozkládaného materiálu (sacharidu) je důležitý, protože každý druh bakterie dokáže štěpit jen určité látky, viz. Tabulka 2.[5] Fermentací lze získat L-kyselinu mléčnou o optické čistotě > 98,5% [1]

| Bakterie | Štěpitelný sacharid |
|---------------------------|-------------------------------|
| Lactobacillus delbreuckii | sacharosa |
| Lactobacillus bulgaricus | laktosa |
| Lactobacillus helveticus | laktosa, galaktosa |
| Lactobacillus amylophylus | škrob |
| Lactobacillus lactis | glukosa, sacharosa, galaktosa |
| Lactobacillus amylovirus | škrob |

Tab. 2. Přehled některých bakterií z rodu *Lactobacillus*. [5]

Produkovat kyselinu mléčnou jsou schopny i jiné organismy. Například houby *Rhizopus oryzae* nebo *Saccharomyces cerevisia*.. Tyto kultury jsou mnohem méně náročné především na výživu a na udržování hodnoty pH prostředí během fermentace. [5]

1.5 Suroviny vhodné k fermentaci

Suroviny vhodné pro fermentaci musí obsahovat sacharidy, které jsou rozložitelné daným mikroorganismem, a musí být laciné, aby výroba byla ekonomicky výhodná. Sacharidy (cukry) se v živých organismech vyskytují zcela běžně. Chemicky se jedná o polyhydroxyaldehydy (aldosy), polyhydroxyketony (ketosy) a látky jim blízké. [7]

Sacharidy dělíme na:

- 1) **Monosacharidy**
- 2) **Oligosacharidy** /několik jednotek sacharidů v molekule/
- 3) **Polysacharidy** /obsahují velké množství jednotek monosacharidů v molekule/

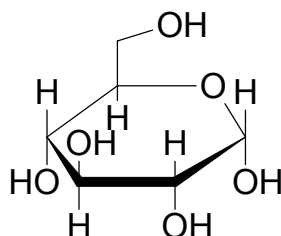
Sacharidy jsou také opticky aktivní látky, zapisují zpravidla pomocí Fischerových vzorců a jejich cyklické formy zakresluje pomocí Howarthovy projekce.

1.5.1 Monosacharidy

Snadno vytvářejí pěti nebo šestičlenné cyklické struktury typu hemiacetalu resp. hemiketalu (dochází k intermolekulární reakci mezi aldehydovou nebo keto skupinou s vhodnou hydroxylovou skupinou téže molekuly). [7] Proto pro zápis dalších sacharidů budeme používat Howarthovy projekce cyklických forem.

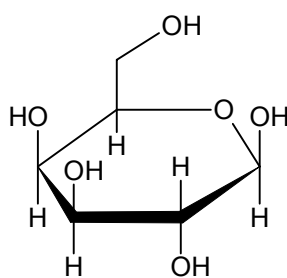
Přehled základních monosacharidů (Aldós):

- 1) **Glukosa** (dextróza, hroznový cukr, krevní cukr) – jediná aldohexosa vyskytující se v přírodě jako monosacharid. Patří k nejrozšířenějším sloučeninám na zemi vůbec. Je obsažena v ovoci a jiných částech rostlin, stejně jako v krvi. Použití nachází hlavně v potravinářství a farmacii. [7]



D-Glukosa - cyklická forma

- 2) **Galaktosa** – nevyskytuje se volně jako monosacharid, ale je součástí důležitých oligo a polysacharidů (laktosa). [7]

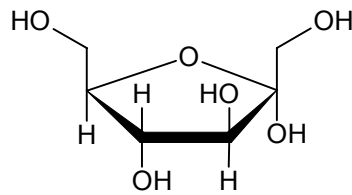


D-Galaktosa - cyklická forma

Ketosy mají na prvním uhlíku OH skupinu a na druhém ketoskupinu a proto ketosy mají o jeden asymetrický uhlík méně než aldosity (uhlík keto skupiny není asymetrický).

3) Fruktosa

D- fruktosa je nejsladší a nejhojnější ketohexosa vyskytující se v přírodě. Nachází se například v medu a ovoci. [7]

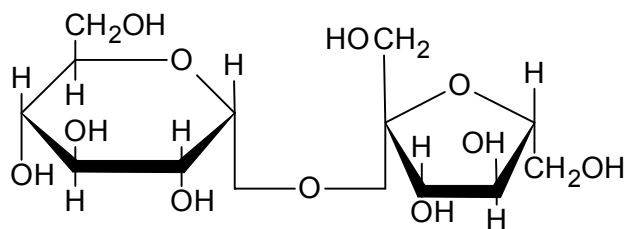


D-Fruktosa - cyklická forma

1.5.2 Oligosacharidy

Disacharidy – Jsou dva monosacharidy spojené 1-4 nebo 1-6 glykosidovou vazbou. Nej důležitější volné oligosacharidy jsou disacharidy sacharosa, laktosa a maltosa; další volné oligosacharidy vznikají štěpením polysacharidů. [7]

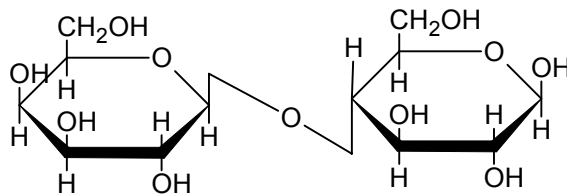
- 1) Sacharosa** – V rostlinné říši velmi rozšířený sacharid. Známá je pod pojmem kuchyňský cukr. Je složena z jednotky glukosy a fruktosy spojené glykosidovou vazbou.



Glukosa

Fruktosa

- 2) Laktosa** – mléčný cukr. Je obsažen v živočišném mléce. Laktosa se užívá ve farmaceutickém průmyslu a jako součást některých živných médií pro mikroorganismy. [7]



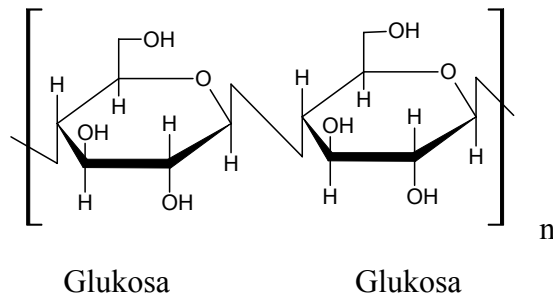
Galaktosa

Glukosa

1.5.3 Polysacharidy

- 1) Celulosa** – Je hlavní stavební látkou rostlinných primárních buněčných stěn a spolu s ligninem se podílí na stavbě sekundárních buněčných stěn; celulosa je nejrozšíře-

nějším biopolymerem na zemském povrchu. Celulosa se vyrábí ze dřeva odstraněním ostatních složek (lignin, hemicelulosa aj.). [7, 10]



- 2) **Škrob** – Zásobní polysacharid rostlin. Je to směs polysacharidů amylyasy a amylopektinu. Používá se například v potravinářství, v kvasném průmyslu, ve farmacii, k výrobě lepidel, nátěrů a pro výrobu škrobových derivátů. Je nezbytným zdrojem energie.[7; 11]

1.5.4 Suroviny z odpadních produktů

Jak tedy bylo řečeno, výchozí surovina pro fermentaci musí obsahovat některý sacharid vhodný pro rozklad. Ekonomicky výhodné je jako výchozí surovinu využívat odpadní látky, které obsahují tyto sacharidy. V současné době je nejpoužívanějšími substráty jsou melasa, což je odpad vznikající při výrobě cukru (obsahuje hlavně glukosu a sacharózu) a škrob (z kukuřice), jehož hydrolyzou lze získat glukosu (obr. 2). Mezi další suroviny, které se dají pro fermentaci použít patří například syrovátka, což je odpad vznikající při výrobě mléčných výrobků obsahující laktosu.[12, 13]

Další možnou surovinou z hlediska využití pro fermentaci je lignocelulosa (dřevná biomasa), která obsahuje polysacharid xylosu. Tu však běžné druhy lactobacilů nejsou schopny štěpit. Tyto polysacharidy jsou ale rozložitelné právě zmíněnými houbami z rodu *Rhizopus Oryzae*. Jejich produktivita je bohužel zatím poměrně nízká a proto jsou v současné době předmětem výzkumu. [14]

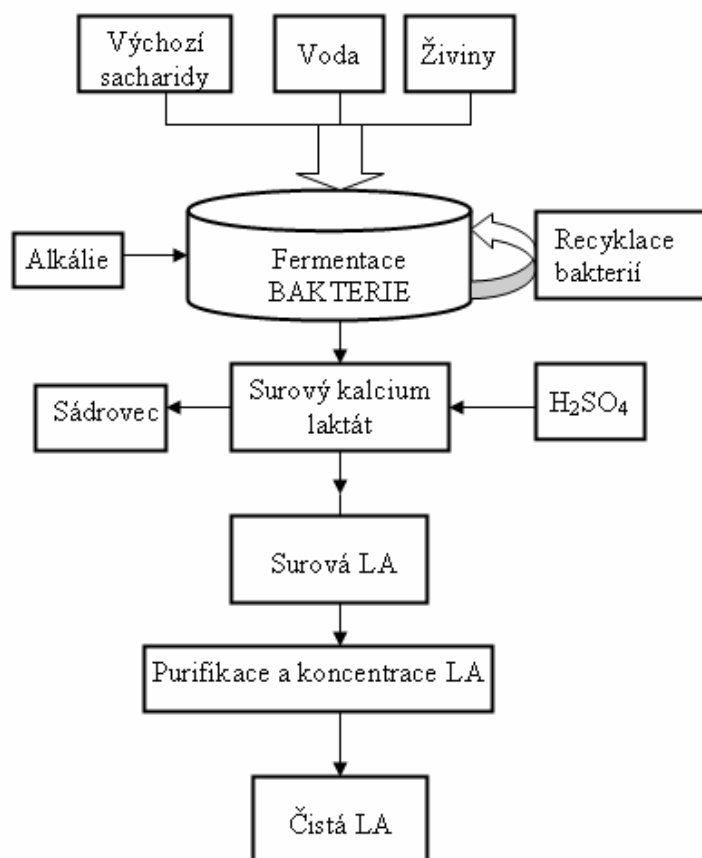
Za účelem rozložení xylosy a jiných pentos jsou modifikovány i některé druhy lactobacilů a jejich schopnosti a využitelnost je v současné době taktéž předmětem výzkumu.[15] Přehled surovin včetně druhu a obsahu sacharidové složky ukazuje tabulka č. 3.

| Surovina | Sacharid | |
|-----------------------------|-----------|--------------|
| | Druh | Množství [%] |
| Melasa | Sacharosa | 50 |
| Cukrovka | Sacharosa | 17-20 |
| Syrovátka | Laktosa | 4-5 |
| Brambory | Škrob | 16-20 |
| Kukuřice (obiloviny obecně) | Škrob | 65-70 |
| Ovoce | Fruktosa | 4-12 |

Tab. 3. Suroviny použitelné k fermentaci. [8]

1.6 Fermentace

V prvním kroku dochází k přípravě substrátu. Do bioreaktoru jsou přiváděny vstupní suroviny – sacharidy, voda a živiny jak ukazuje obr. 1. Sacharidy vhodné k fermentaci již byly popsány v kapitole 1.5. Voda je nezbytnou součástí fermentační směsi. Jednak usnadňuje rozpouštění živin a sama o sobě je prostředím pro život mikroorganismů.[5, 14, 15]



Obr. 1. Schéma výroby kyseliny mléčné fermentací.[4]

1.6.1 Živiny

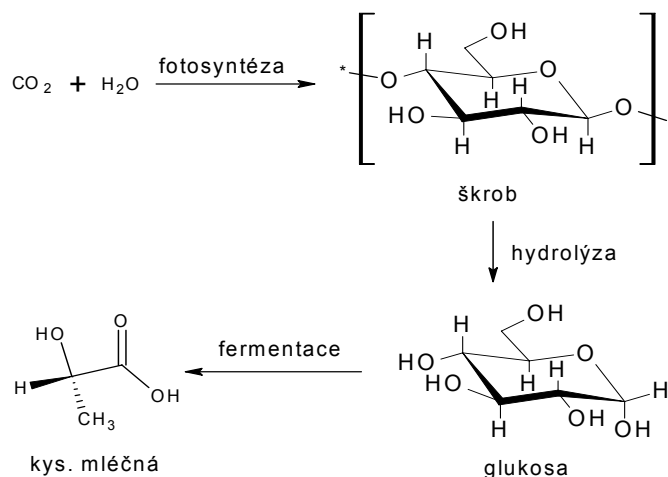
Jelikož bakterie nejsou schopny efektivně růst a produkovat kyselinu mléčnou pouze z živin přirozeně se nacházejících ve fermentačním médiu, je nezbytné některé látky dodávat.

Můžeme je rozdělit do dvou skupin podle množství:[16]

- 1) **Látky potřebné v malém množství** (až stopovém) – **mikroelementy** - které slouží hlavně jako kofaktory enzymatických reakcí. Jedná se převážně o prvky jako je: Fe, Na, Ca.
- 2) **Látky potřebné v množství větším než stopovém** – **makroelementy** – Nejdůležitější jsou prvky jako N, P, S, K, Mg. Jsou potřebné pro růst bakterií a jejich správný metabolismus. V důsledku potřeb těchto a jiných prvků se do fermentačního média přidávají látky jako aminokyseliny, proteiny, vitamíny, kvasinkové extrakty, anorganické sloučeniny jako $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$, které právě tyto prvky obsahují.

Bohužel právě tyto látky jsou hlavně při velkovýrobě značnou ekonomickou zátěží a můžou tvořit až 30% z konečné ceny kyseliny mléčné [16]

Jistým řešením by mohlo být použití jiných než bakteriálních kultur při fermentaci. Jak již bylo zmíněno dříve, houby z rodu *Rhizopus Oryzae* mohou taky produkovat kyselinu mléčnou, přičemž jejich nároky na živiny a pH jsou mnohonásobně menší a dokáží rozkládat lignocelulosu. Jejich zásadní nevýhodou je však nízká produktivita v porovnání s bakteriemi.[17]

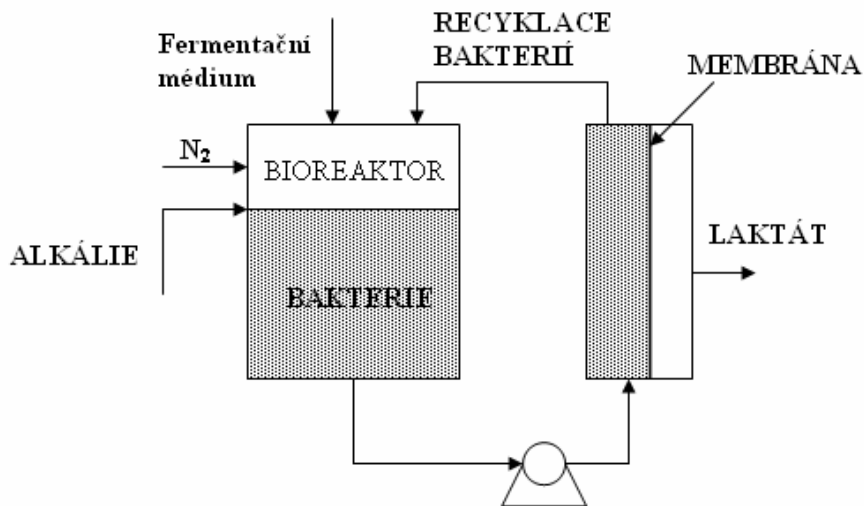


Obr. 2. *Produkce kyseliny mléčné z obnovitelných zdrojů [1]*

1.6.2 Podmínky a zařízení pro fermentaci

Samotná fermentace probíhá v zařízení zvaném bioreaktor. Ten může být konstruován jako vsádkový nebo jako kontinuální. V současné době jsou často používány tzv. kontinuální míchané membránové reaktory, viz obrázek 3.[15;5]

Do bioreaktoru je přiváděno fermentované médium spolu s dusíkem (jedná se o anaerobní proces). Fermentace probíhá při teplotě okolo 40 °C a při pH mezi 5.0 – 7.0, ideálně však 5.5 – 6.0. [18] Vznikající laktát je spolu s bakteriemi a zbytkem biomasy pumpován do membránového modulu, kde je ultrafiltrací nebo mikrofiltrací oddělován laktát od bakterií a zbytku biomasy, které jsou vráceny zpět do reaktoru.[19]



Obr. 3. Konstrukce kontinuálního míchaného membránového bioreaktoru. [19]

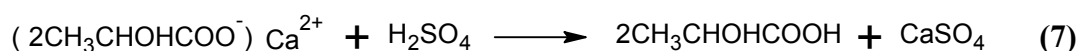
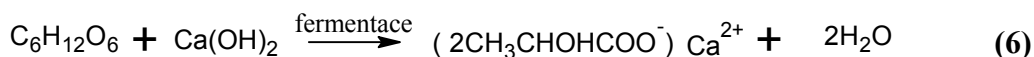
Tento postup má oproti vsádkovému řadu výhod: [19]

- Navrácení bakterií zpět do procesu vede ke zkrácení doby fermentace a zvýšení produktivity.
- Membránové jednotky jsou dostupné jako „stavebnicové“ součásti, což nám umožňuje je snadno kombinovat a upravovat.
- Jeho rozměry jsou menší než rozměry vsádkových reaktorů často ve formě kvasných kádí, takže zabírá mnohem méně místa.
- Laktát odcházející z fermentace neobsahuje nerozpuštěné látky, což snižuje náklady na jeho další čištění.

Princip membránové ultrafiltrace je stejný jako při běžné filtraci. Hnací silou je rozdíl tlaků před a za membránou, rozdíl je však ve velikosti separovaných částic. Membrány bývají zhotoveny z organických polymerů (celulosa a její estery, polyamidy, teflon, metakrylát, polyuretan atd.) [20]

1.6.3 Udržování pH

Jak bylo uvedeno, fermentace probíhá za pH přibližně okolo 6.5. [18] Při zvyšování koncentrace kyseliny mléčné, se její disociací uvolňuje H^+ kationt, který snižuje hodnotu pH, proniká do buněk mikroorganismů a zabíjí je. Abychom tomuto jevu předešli, je nezbytné dodávat při fermentaci do reaktoru alkálii (nejčastěji $Ca(OH)_2$, $NaOH$, NH_4OH aj.), která zabrání snižování hodnoty pH. Nevýhodou však je to, že přidáním zásady přechází kyselina mléčná na – laktát (6). Ten je třeba zpětně převést na kyselinu mléčnou silnou minerální kyselinou, což představuje značné komplikace a s tím spojené náklady. [5]



1.7 Zpracování surového laktátu

Laktát oddělený od zbavený bakterií, zbytků biomasy, živin a všech dalších nerozpustných látek je kyselinou sírovou (zpravidla koncentrovanou) převeden zpět na kyselinu mléčnou za vzniku sádrovce ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) jako odpadního produktu. (7)

Sádrovec je nerozpustný a lze ho snadno z roztoku odfiltrovat. Přesto však právě tento krok způsobuje řadu problémů.

Takto vzniklý sádrovec jednak zatěžuje životní prostředí, protože se musí likvidovat a vzhledem k tomu, že je značně znečištěn a jeho promývání by bylo neekonomické, není vhodný k jiným účelům než ve stavebnictví. Nezanedbatelná je i cena kyseliny sírové, která se taktéž promítá v ceně produktu. [20]

Byla vyvinuta řada metod, která se snaží vzniku sádrovce (a vedlejších produktů vůbec) předejít.

Vzniklá surová kyselina mléčná se dále čistí (purifikuje) a koncentruje. Postupů, kterých lze využít byla vyvinuta celá řada. Liší se hlavně účinností, cenou a technologickou náročností. Patří mezi ně membránové separace jako dialýza, reverzní osmóza, vícestupňová elektrodialýza, dále pak difuzní procesy jako destilace, vakuová destilace, extrakce, odpařování aj.[1;5]

Purifikací se rozumí odstranění zbytkových rozpuštěných organických nečistot, multivalentních iontů atd.

1.7.1 Standardní postup

Standardní postup je založen na čištění pomocí aktivního uhlí a $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – tzv. extrakce na pevné fázi. Tím se zbavíme organických nečistot a těžkých kovů. Potom následuje odstranění zbytkových Ca^{2+} , SO_4^{2-} a jiných iontů pomocí iontoměničů (katexy, anexy). Touto cestou je však složité získat dostatečně čistou kyselinu pro použití ve farmacii a pro syntézu PLA. Takto upravená LA je obvykle vhodná pro průmyslové případně potravinářské použití. Tento produkt nevykazuje ani tepelnou stabilitu. [21;22]

Tepelná stabilita - důležitá pro hodnocení kvality LA používané pro syntézy. Tepelně stabilní kyselina nemění během zahřívání svou barvu, zatímco nestabilní barvu mění, což je působeno nečistotami jako železem, redukujícími cukry aj. [23]

1.7.2 Destilace

Jednoduchá destilace vodného roztoku surové LA sice není vhodným způsobem, protože LA má větší T_v než voda a neodchází proto jako destilát, zůstává v koloně a může docházet k její kondenzaci na dimer či oligomery, což je nežádoucí. Proto je používána tzv. vakuová destilace (při tlaku <300 mm Hg), která umožní provádět destilaci za nižších teplot. Ještě výhodnější je převádět LA na ester pomocí alkoholu (např. methanolu). Vzniklý ester je těkavější než LA a destilaci usnadňuje (8). Oddestilovaný ester se zpětně hydrolyzuje a methanol se odpaří (9). [24]

Takto vyrobená LA má požadovanou kvalitu na většinu aplikací.





1.7.3 Extrakce

Kyselina mléčná se vyextrahuje z vodného roztoku do rozpouštědla, ve kterém je mnohem více rozpustná než ve vodě. Zpravidla používáme terciární aminy (Hostarex A327, ALAMINE 336 aj.) [25] Kyselina přechází do org. fáze, která je samozřejmě s vodným roztokem kyseliny nemísitelná. Organická fáze se oddělí a kyselina se vymývá vodou.

Promývání vodou je však poměrně neefektivní. Lze použít i NaOH, to však dostaneme kyselinu ve formě soli, kterou je třeba dále upravovat. Ještě výhodnější je k promývání použít terciární ve vodě rozpustný amin. Ten vytvoří s kyselinou komplex, z něhož se amin zpětně odpaří a lze ho znovu použít. [22]

Výhodou této metody je to, že je vysoce účinná a selektivní a snižuje náklady na zpracování odpadních vod. Rozpouštědlo volíme z hlediska, čistoty, ceny, bezpečnosti práce (toxické, hořlavé) a možnosti jeho recyklace. [20]

1.7.4 Elektro – membránové procesy

V posledních cca 15ti letech byly intenzivně zkoumány možnosti koncentrace a purifikace kyseliny mléčné (laktátu) pomocí elektro-membránových procesů. To jsou metody založené na migraci iontů iontově výměnnou membránou urychlené stejnosměrným elektrickým polem. Standardní elektrodialýza byla použita pro koncentraci laktátu následována bipolární elektrodialýzou pro převedení laktátu (zde ve formě laktátu sodného) na kyselinu mléčnou za vzniku NaOH jako vedlejšího produktu. Ten je však možno použít zpětně pro úpravu pH ve fermentačním procesu, což šetří náklady na alkálii. [22]

Nevýhodou elektromembránových procesů je však poměrně velká spotřeba energie na účinnou migraci iontů, nemalé ceny samotných membrán a skutečnost, že před bipolární elektrodialýzou je nezbytné odstranění multivalentních iontů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , ionty těžkých kovů), které by nevratně poškodily membrány. [22]

1.7.5 Metoda REED

Pokrokem v poslední době bylo patentování metody REED (Reverse-electro-enhanced dialysis), která kombinuje standardní elektrodialýzu spojenou s Donnanovou elektrodialýzou.

Metoda je založena na průběžném odebírání anionu laktátu a jeho výměnou za OH^- . Tím se současně redukuje pH a bakterie velice efektivně rostou. Kyselina opět odchází ve formě soli a proto dále prochází bipolární elektrodialýzou. Výhodou metody je, že pracuje přímo s fermentačním médiem, zařízení může pracovat nepřetržitě bez poškození membrán a živiny spolu se zbytkem fermentačního média jsou vráceny zpět do reaktoru. Vzniklý produkt se zahušťuje odpařováním za vzniku tepelně stabilní a čisté kyseliny mléčné. [26]

Různé postupy pro čištění a separaci kyseliny mléčné získané fermentačním postupem byly popsány výše. Tabulka č. 4 ukazuje ucelený přehled metod spolu s jejich přednostmi a nevýhodami. Je třeba zdůraznit, že výsledná cena kyseliny může být tvořena až z 80% právě náklady na její čištění, a proto volba postupu je velmi důležitá. [18] V současné době jsou více upřednostňovány metody založené na esterifikaci a následné destilaci. [5]

1.8 Výrobci

Jedním z největších světových producentů kyseliny mléčné, jejich derivátů a polylaktidu je společnost Purac. Jejich produkty mají využití v lékařství, potravinářství, v chemickém průmyslu a jinde. Jejich továrny jsou umístěny v Brazílii, Nizozemsku, Španělsku a v USA. [27] Další významnou společností zabývající se výrobou kyseliny mléčné a jejich derivátů je japonská společnost Jiangxi Musashino Bio-Chem. [28]

| Metoda | Princip | Výhody/Nevýhody |
|--------------------------|--|---|
| Elektrodialýza | Vlivem elektrického pole laktát prochází skrz membránu | <ol style="list-style-type: none"> 1. Není nutné okyselení po fermentaci 2. Energetické nároky a kapitál |
| Reversní osmóza | Stejný princip jako elektrodialýza, hnací silou je však osmóza. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Nevýhoda časté selhávání membrán |
| Kapalinová extrakce | Kyselina je extrahována přímo z fermentoru nebo okyseleného roztoku. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Efektivní odstranění nečistot 2. Poměrně nákladné |
| Iontoměnič (okyselování) | Laktát se mění na kyselinu na iontoměniči. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Není nutné okyselení ve fermentoru 2. Cena iontoměničů a nutnost regenerace |
| Iontoměnič (purifikace) | Odstaňování zbytkových nečistot pomocí soustavy iontoměničů | <ol style="list-style-type: none"> 1. Efektivní odstranění nečistot 2. Nutnost regenerace |
| Destilace | Kyselina mléčná se oddestiluje vakuovou destilací | <ol style="list-style-type: none"> 1. Kyselina je odváděna jako pára 2. Můžou vznikat oligomery |
| Klasická | Laktát je okyselen silnou kyselinou za vzniku soli. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Jednoduché a finančně nenáročné 2. Vzniká relativně nečistá kyselina |
| Esterifikace | Kyselina je esterifikována a destilována. | <ol style="list-style-type: none"> 1. Produkt je velmi kvalitní 2. Je nutná zpětná hydrolýza na kyselinu |

Tab. 4. *Metody separace a purifikace kyseliny mléčné. [29]*

2 POLYLAKTID

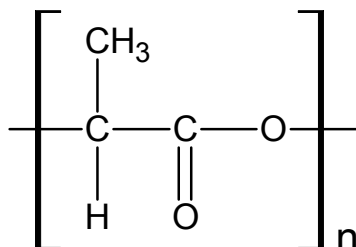
2.1 Úvod

Polylaktid je z chemického hlediska polyester (obr. 4). Je to termoplastický polymer, který lze připravit jako čistě amorfní, tak i částečně krystalický. Oba druhy mají odlišné vlastnosti, použití a podmínky přípravy se také liší. Jelikož výchozí látkou je kyselina mléčná resp. její laktid, a jelikož obě tyto látky vykazují optickou aktivitu, tak i jejich polymer se může nacházet ve třech stavech. Nejčastěji jsou označovány: [1;2;5;30]

- 1) L-PLA – syntetizován z L-kyseliny mléčné nebo z L-Laktidu
- 2) D-PLA - syntetizován z D-kyseliny mléčné nebo z D-Laktidu
- 3) DL-PLA - syntetizován z DL-kyseliny mléčné nebo z meso-Laktidu

Polylaktid má řadu zajímavých vlastností, ale tou nejdůležitější a nejsledovanější je jeho biodegradabilita – biologická rozložitelnost.[30]

To je schopnost rozkládat se v prostředí bohatém na vlhkost a mikroorganismy na tzv. biomasu.



Obr. 4. *Struktura PLA* [1]

PLA a jeho kopolymery jsou v posledních desetiletích ostře sledovány a to hned z několika důvodů: [30]

- Jsou vyrobitelné z obnovitelných zdrojů.
- Mechanické vlastnosti blízké polyolefinům.
- Rozložitelné jak v lidském těle, tak v přírodě.
- Toxicita po rozložení žádná či jen nepatrná
- Pro zpracování není potřeba konstruovat nové zařízení, lze použít současné.

2.2 Historie

1780 – C. W. Scheel - Poprvé izoloval kyselinu mléčnou.

1845 – T. J. Pelouze – Objeven lineární dimer kyseliny mléčné.

1914 – J. U. Nef – Syntetizoval oligomery za vysokých teplot a sníženého tlaku.

1932 – Wallace Carothers – Objevil ROP.

1954 – Lowe – Zdokonaluje ROP a dosahuje vysokých molekulových hmotností polymeru.

1960 – PLA začíná být zkoumán pro použití v medicíně.

1970 - Připraveny kopolymery s kyselinou glykolovou známé pod obchodními názvy VICRYL, GLACTIN 910 a používané jako chirurgické nitě. Zkoumány možnosti využití PLA jako nosiče léčiv.

1980 – současnost – Zkoumány vlastnosti moderními metodami, možnosti širšího využití. V této době dochází k výraznému poklesu ceny PLA. [30]

2.3 Výroba

PLA může být vyroben dvěma metodami, jak ukazuje obr. 5. První možností je přímá polykondenzace kyseliny mléčné a druhá Ring-Opening Polymerization (ROP) – tedy otvíráním laktidového cyklu a následná polymerace. [1;2]

V prvním případě, kdy se jedná o polykondenzaci kyseliny mléčné, by správný název výsledného polymeru měl být kyselina poly(mléčná) a ve druhém případě poly(laktid). Jelikož se však jedná o chemicky totožné látky, pro obě se používá zkratka (PLA). [31]

2.3.1 Přímá polykondenzace LA

Přímá polykondenzace LA je finančně méně nákladná než ROP, avšak má jednu zásadní nevýhodu. Je velmi obtížné dosáhnout dostatečně vysoké molekulové hmotnosti. Příčinou je především problematické oddestilování vody vznikající coby vedlejší produkt polykondenzace. Touto metodou lze připravit i PLA s relativně vysokou molekulovou hmotností, to však vyžaduje podmínky zahrnující:[30]

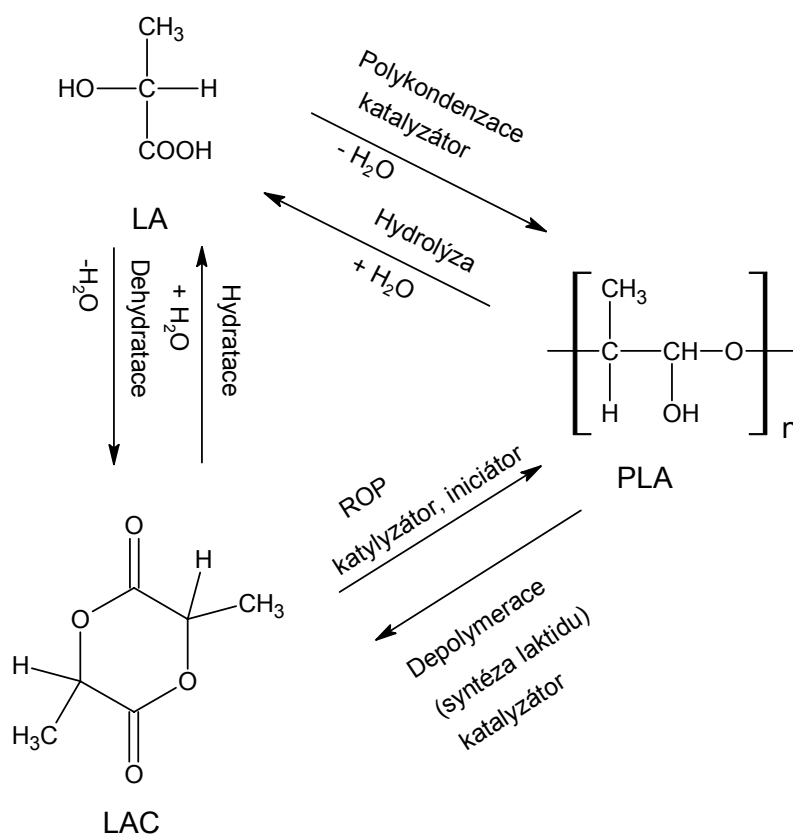
- 1) Vysoké teploty – 180-200 °C

- 2) Nízký tlak - < 5mm Hg sloupce
- 3) Dlouhý reakční čas
- 4) Vhodný katalyzátor
- 5) Azeotropické rozpouštědlo usnadňující destilaci vznikající vody

Přímou polykondenzací vzniklý polymer dosahuje molekulární hmotnosti $M_w < 1,6 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. [5] Při použití difenyletheru coby rozpouštědla a katalyzátoru na bázi cínu bylo dosaženo molekulové hmotnosti $M_w \sim 1 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. [30]

Přímá polykondenzace sebou nese i jiné nevýhody jako to, že dlouhá doba polymerace a vysoká teplota snižuje optickou čistotu polymeru a to i v případě použití vysoce čistých monomerů. [30] Optickou čistotou rozumíme zastoupení L a D stereoisomerů, které zásadně ovlivňují vlastnosti vzniklého polymeru a v další části práce o ní bude ještě řeč. Dalším problémem je nutnost odstraňování rozpouštědla a jeho recyklace. [1]

Metodu přímé polykondenzace a azeotropické destilace využívá japonská firma Mitsui Toatsu Chemical a produkt prodává pod názvem LACEA. [5]



Obr. 5. Schéma možností přípravy PLA. [30; 1]

Kromě použití azeotropické destilace byly zkoumány i jiné metody, jak přímou polykondenzací získat PLA o vysoké molekulové hmotnosti. Takovým způsobem je spojování makromolekul vzniklých polykondenzací pomocí dvou a více funkčních nízkomolekulárních látek za vzniku vysokomolekulárního PLA. [5;32] Mohou to být látky jako diisokyanáty, bisepoxidy, dianhydridy, heterocyklické sloučeniny aj. V závislosti na tom, přes kterou koncovou skupinu se molekuly spojují. Bohužel i tento postup má své nedostatky. Při vyšších teplotách může docházet ke ztrátě pevnosti výsledného polymeru. Některé z těchto látek, a to především diisokyanáty jsou karcinogenní a manipulace s nimi je proto problematická. Nehledě na to, že i produkty biodegradace takto připraveného PLA může vykazovat toxicitu. [32] Přehled homopolymerů a kopolymerů získaných přímou polykondenzací a polykondenzací s následným spojováním řetězců můžeme vidět v tabulce č. 5.

| Dosažená molekulová hmotnost [kDa] | Monomer/monomery | Spojovací činidlo | Forma |
|--|--|---|-------------------------------------|
| Nízko nebo středně molekulární <70 kDa | L-LA | žádné | Lineární homopolymer |
| Vysoko molekulární >70 kDa | L-LA | HMDI | Lineární homopolymer |
| Vysoko molekulární >70 kDa | L-LA | Dipentaerytritol | Hvězdicovitě rozvětvený homopolymer |
| Nízko molekulární <20 kDa | L-LA s 6-hydroxykaprinovou kyselinou; L-LA s kaprolaktonem | Žádné s 6-hydroxykaprinovou kyselinou; HMDI pro kaprolakton | Lineární kopolymer |
| Vysoko molekulární >70 kDa | L-LA s butandiolem; L-LA s kyselinou mandlovou | HMDI; IPDI | Kopolymery |

Tab. 5. Přehled homopolymerů a kopolymerů získaných přímou polykondenzací a polykondenzací s následným spojováním řetězců. HMDI - 1,6-hexamethylene diisocyanate; IPDI - isophorone diisocyanate [5]

2.3.2 Ring-Opening Polymerization (ROP)

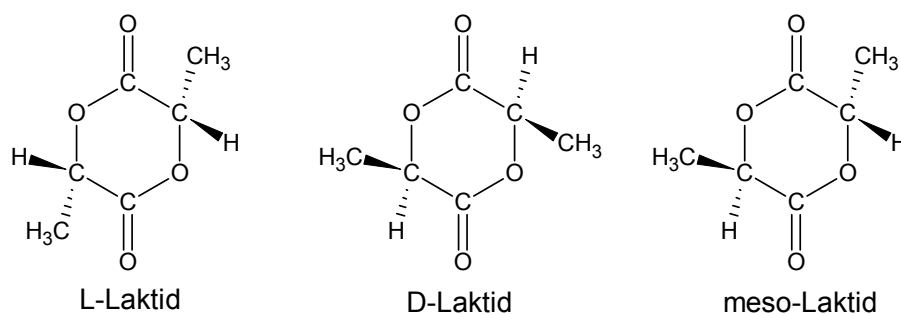
ROP vychází z laktidu (D,L,DL) jako monomeru, přičemž dochází k otvírání laktidového cyklu a následné polymeraci. Celý postup je založen na dvou krocích:

- 1) Příprava samotného laktidu

Vodný roztok kyseliny mléčné se přímou polykondenzací převádí na nízkomolekulární PLA ($M_n \sim 5000 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$) bez použití rozpouštědla při $T < 180 \text{ }^\circ\text{C}$.

Takto připravený prepolymer se termicky depolymerizuje zvýšením teploty (200-300 $^\circ\text{C}$), snížením tlaku (4-5 mm Hg sloupce) a přidavku katalyzátoru. Tím bývá nejčastěji stanum-[bis(2-ethylhexanoát)], [33] ale lze použít i jiné látky jako sloučeniny zinku, hliníku, zirkonia, titanu aj.[34]

Takto řízenou depolymerizací vzniká vlivem intarmolekulární transesterifikací laktid.



Obr. 6. *Stereoisomery laktidu*[1;30]

Laktid se stejně jako kyselina mléčná vyskytuje ve 3 enantiomerech. L-Laktid, D-Laktid a meso-laktid (ten není opticky aktivní) viz obr. 6. O tom jaký enantiomer bude ve vzniklé směsi převládat rozhoduje jak forma prepolymeru, tak teplota a doba polykondenzace a hlavně použitý katalyzátor.[33] Častěji žádaným a získávaným je však L-Laktid. Vznikající laktid se čistí od zbytků kyseliny, oligomerů a dalších nečistot vakuovou destilací a ve druhém kroku polymerizuje za vzniku vysokomolekulárního PLA.[31]

2) Polymerace

Samotná ROP probíhá zpravidla v tavenině, i když roztoková, suspenzní a emulzní polymerace je také možná. Reakční mechanismus může být kationtový, aniontový nebo koordinační [5].

Podmínky ROP:[30]

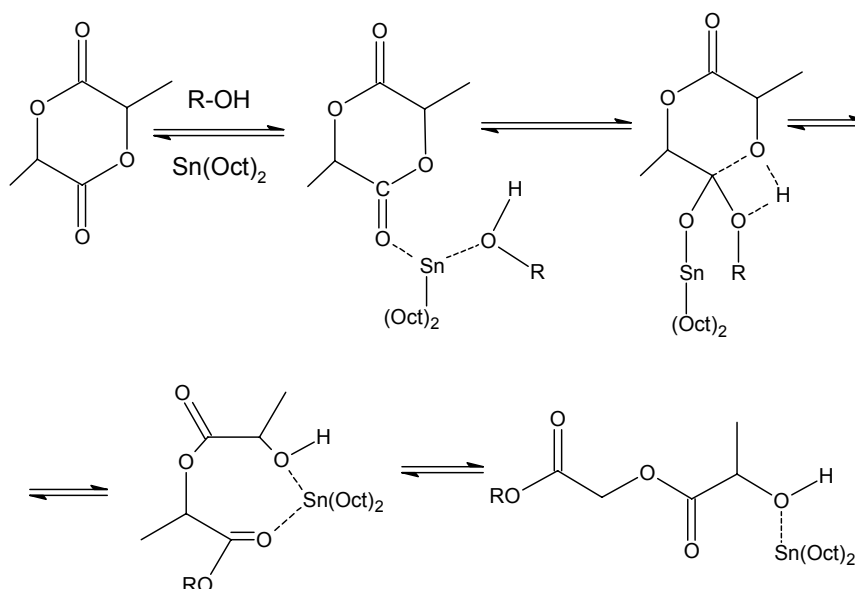
- 1) nízká koncentrace iniciátoru; 100-1000 ppm
- 2) teplota $< 180 \text{ }^\circ\text{C}$
- 3) dlouhá doba polymerace; 2-5 hodin
- 4) katalyzátor

Jako iniciátor se často přidávají látky s hydroxy skupinou pro kontrolu molekulové hmotnosti a akceleraci reakce. Nejčastěji alkoholy jako například oktan-1-ol. Doba reakce pro dosažení konverze 95% je mezi 2-5 hodinami, poté se nezreagovaný monomer vrací zpět do procesu.[26]

Teplota se liší v závislosti na tom, jestli polymerujeme L-Laktid nebo DL-Laktid. Pro polymeraci L-Laktidu jsou běžné teploty mezi 105-180 °C ; pro DL-laktid pak mezi 135-155 °C.[32]

2.3.3 Katalyzátory a mechanismus katalýzy

Katalyzátorů pro ROP laktidu je celá řada. Lze použít komplexy hliníku, zinku, cínu nebo lanthanoidů. Efektivní jsou také alkoxidy kovů jako sodík, lithium a draslík, avšak vysoká bazicita těchto katalyzátorů může vést k epimerizaci chirálního centra v řetězci. Naproti tomu kovalentní metal-alkoxidy jsou více selektivní a více užívané. Nejpopulárnějším katalyzátorem je stannum-[bis(2-ethylhexanoát)]. Důvodem je jeho vysoká katalytická aktivita a nízká racemizace během polymerace (<1%). Typická koncentrace katalyzátoru je mezi 100-1000 ppm. Reakce probíhá koordinačně-inzerční mechanismem viz obr. 7. [26]



Obr. 7. Koordinačně - inzerční mechanismus růstu řetězce PLA [1]

2.4 Technologie zpracování

PLA může být zpracován na konečný produkt standardními stroji a postupy pro termoplasty jak, lisováním, vstřikováním do forem, vyfukovacím vytlačováním a hlavně vytlačová-

ním jako fólie, které se snadno tepelně tvarují. V neposlední řadě také výroba vláken ať už z taveniny či z roztoku. [31]

Před zpracováním je nezbytné odstranit z polymeru vlhkost důkladným sušením. Teplota pro vstřikování a vytlačování je cca 200°C [2]. Teplota pro tvarování fólií je mezi 80-110 °C, což je poměrně málo v porovnání s jinými termoplasty. [35]

2.4.1 Aditiva

Aditiva jsou téměř vždy nezbytnou součástí všech polymerů. Většinou se jedná o nízko-molekulární látky organického či anorganického původu. Jejich úkolem je zlepšení fyzikálně chemických, mechanických a zpracovatelských vlastností jako: tokových, UV stability, odolnosti vůči hoření, oxidační degradaci, pevnosti, pružnosti, barvy aj. V případě PLA požadované aditiva zahrnují hlavně antistatika (pro fólie), organické pigmenty, změkčovadla pro snížení Youngova modulu, nukleační činidla pro urychlení krystalizace aj. Pro použití PLA v lékařství se přidávají např. hydroxyketony pro zvýšení biokompatibility a urychlení srůstání kostí. [31, 32]

2.5 Vlastnosti

2.5.1 Tepelné vlastnosti

PLA je tuhý při pokojové teplotě. T_g je obvykle mezi 55-65 °C a T_m polylaktidu složeného čistě z L nebo D formy je mezi 160-170 °C. Vlastnosti se dají modifikovat poměrem L a D isomerů a těmito modifikacemi bylo dosaženo nízkých teplot tání kolo 130 °C a dokonce i mnohem vyšších až kolem 220 °C. [29]

2.5.2 Fyzikální vlastnosti

Specifická hustota PLA (~1,25 g.cm⁻³) je nižší než hustota PET (1,34 g.cm⁻³), ale větší než HIPS – houževnatý polystyrén (1,05 g.cm⁻³) a zároveň vyšší než hustota většiny běžných polymerů, která se pohybuje mezi 0,8-1,1 g.cm⁻³. PLA je poměrně vysoce transparentní. Jen o něco málo než PET-A, zato více transparentní než například PP, SBS nebo OPS – orientovaný polystyrén. Snížený stupeň krystalinity zvyšuje optické vlastnosti, kdežto vysoký stupeň krystalinity zvyšuje zákal a optické vlastnosti jsou horší. [2;30; 35]

Přehled základních fyzikálních a mechanických vlastností PLA ukazují tabulky č. 6 a 7. Je však třeba připomenout, že vlastnosti jsou silně ovlivněny zastoupením D-isomeru v řetězci polymeru. S jeho rostoucím množstvím se snižuje krystalinita, což má za následek především snížení teploty tání a skelného přechodu a naopak velice nepatrný nárůst hustoty. Při obsahu D-isomeru větším jak cca 12,5% je polymer takřka zcela amorfní.[1]

Některé vlastnosti se můžou mírně lišit i v závislosti na postupu výroby, zbytkového množství katalyzátoru, nečistot, orientací makromolekul a samozřejmě molekulovou hmotností.

| Veličina | L-PLA | DL-PLA |
|---|---------|---------|
| Krystalinita - X_c [%] | 35 | A |
| Teplota tání - T_m [°C] | 175 | A |
| Skelný přechod - T_g [°C] | 65 | 57 |
| Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] | 1.2-1.3 | 1.2-1.3 |
| Pevnost v tahu [MPa] | ~70-100 | 35 |
| Modul pružnosti [GPa] | 3.5 | 1.7 |

A: amorfní

Tab. 6. Některé vlastnosti L a DL forem PLA. [2;30]

| % L formy v PLA | T_g , °C | T_m , °C |
|-----------------|------------|------------|
| 100 | 60 | 184 |
| 98 | 61.5 | 176.2 |
| 92.2 | 60.3 | 158.5 |
| 87.5 | 58 | A |
| 80 | 57.5 | A |
| 45 | 49.2 | A |

A: amorfní

Tab. 7. Některé vlastnosti PLA v závislosti na poměru L a D isomerů v řetězci. [2]

2.5.3 Mechanické vlastnosti

PLA má dobré mechanické vlastnosti, ve srovnání se standardními termoplasty. Má nízkou rázovou pevnost, srovnatelnou s neměkčeným PVC. Tvrdost, tuhost, rázová pevnost a pružnost PLA, je důležitá pro aplikace jako nápojové láhve, a hodnoty jsou podobné hodnotám pro PET.[31]

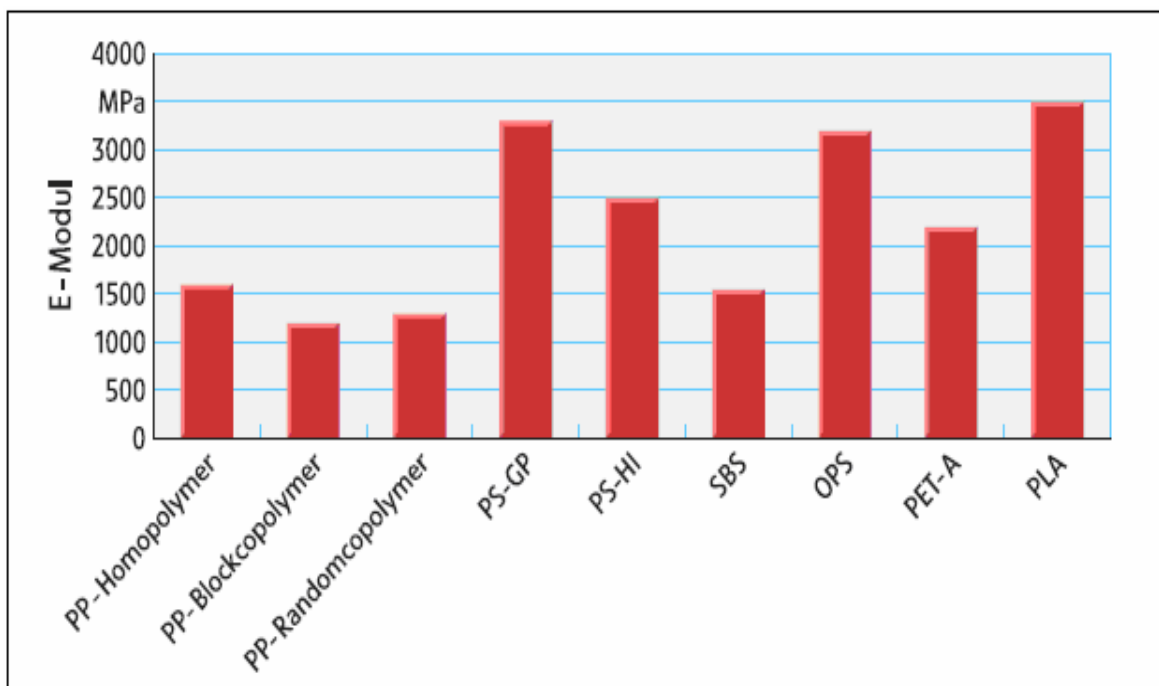
Mechanické vlastnosti PLA však také zásadně závisí na molekulové váze, nadmolekulární struktuře a orientaci molekul. S rostoucím X_c roste σ a E , zatímco ε klesá. To samé platí pro rostoucí stupeň orientace makromolekul. Srovnání mech. vlastností PLA s 96% optic-

kou čistotou (96% L isomeru) je v tabulce č. 8. Takto čistý PLA slouží k výrobě lahví, kelímku a různých misek.[30]

| | Modul pružnosti v tahu [Mpa] | Rázová pevnost [J/m] | Modul pružnosti v ohybu [Mpa] | Prodloužení při přetržení [%] |
|------------|------------------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| PLA | 3834 | 24.6 | 3689 | 4 |
| Polystyren | 3400 | 27.8 | 3303 | 2 |
| iPP | 1400 | 80.1 | 1503 | 400 |
| HDPE | 1000 | 128.2 | 800 | 600 |

Tab. 8. Srovnání mech. vlastností PLA s 96% optickou čistotou s jinými termoplasty [2]

Pevnost v tahu a modul pružnosti můžeme vidět v tabulce 6. Zajímavé je pak srovnání modulu elasticity PLA s jinými polymery používanými především v obalovém průmyslu. PLA má z nich nejvyšší modul elasticity jak můžeme vidět na obrázku 8. [35]



Obr. 8. Srovnání modulu elasticity polymerů užívaných v obalovém průmyslu.[35]

2.5.4 Rozpustnost

PLA je odolný vůči rozpouštědlům, které mají parametr rozpustnosti δ_s mnohem menší nebo mnohem větší než hodnoty 19-20,5 $J^{0,5} cm^{-1,5}$, což je také rozmezí, ve kterém se pohybuje parametr rozpustnosti PLA (δ_p při 25 °C). Takovými rozpouštědly jsou například cyklohexan, ethanol nebo methanol. Naopak dobře rozpustné jsou v rozpouštědlech, které

mají parametr rozpustnosti mezi 19-20,5 J^{0,5} cm^{-1,5} jako je chloroform, dichlormetan, a benzen.[30]

Rozpustnost ve vodě – stejně jako většina polymerů, tak i vysokomolekulární PLA je ve vodě nerozpustný. Při styku s vodou však dochází k jeho hydrolyze na oligomery a monomery kyseliny mléčné, které už ve vodě rozpustné jsou. [30;2]

2.5.5 Hořlavost

Stejně jako většina polymerů PLA není nehořlavý. Má však poměrně dobrou samozhášecí schopnost v porovnání s PET. Hoří asi 2 minuty za vzniku nevelkého množství bílého dýmu.. [1]

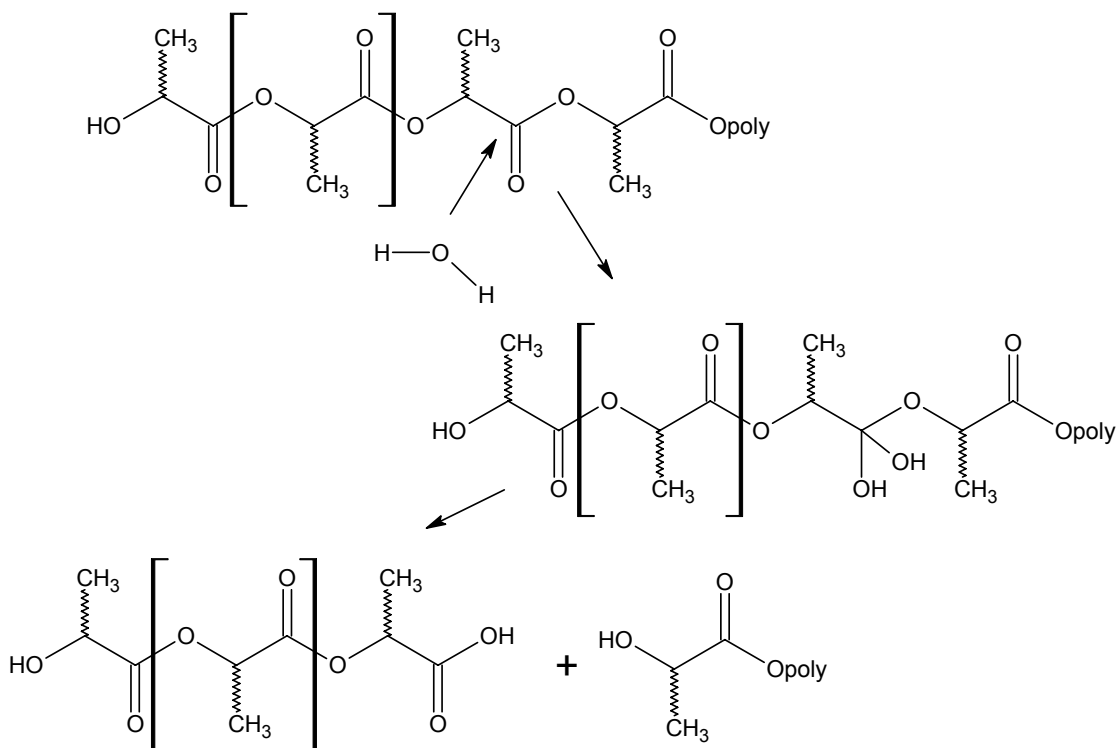
2.5.6 Biokompatibilita

Velice důležitou vlastností PLA je jeho dobrá snášenlivost v lidském těle – biokompatibilita. Lidské tělo po čase PLA resorbuje aniž by tento proces pro něj představoval nadměrný stres. Toho se využívá především v medicíně, když se právě z PLA vyrábí samovstřebatelné stehy a implantáty. [36]

2.5.7 Biodegradace

Biodegradací máme na mysli schopnost rozkládat se v prostředí bohatém na vlhkost a mikroorganismy na látky jako vodu, CO₂ a další produkty označované jako biomasa. O tom, zda je látka biodegradovatelná nerozhoduje materiál z jakého je vyrobena, ale výhradně chemické složení hmoty. Mezi biodegradovatelné můžeme řadit mnoho materiálů včetně některých plastů. Některé jsou však touto cestou odbouratelné až za stovky či dokonce milióny let. V případě PLA se však může jednat o týdny či měsíce. [36]

Biodegradace PLA probíhá ve dvou krocích. Nejprve vlivem vlhkosti hydrolyzují esterové vazby v hlavním řetězci polymeru, viz. obr. 9. Tím dochází ke snížení molekulové hmotnosti a vzniklé produkty jsou rozpustné ve vodě a mohou proniknout přes buněčnou stěnu do buněk mikroorganismů, kde jsou jejich přirozenou metabolickou cestou přeměněny především na vodu, CO₂ a další látky. [2,31;37]



Obr. 9. Hydrolyza řetězce PLA a jeho ztráta molekulové hmotnosti. [38]

Degradace PLA významně závisí na několika faktorech jejichž změnou se dá výrazně ovlivnit. Jsou to zejména:[39]

- Velikost a tvar výrobku
- Teplota
- Vlhkost
- Krystalinita polymeru (tedy zastoupení L a D isomerů)
- Délkou řetězců

Produkty biodegradace samotného PLA jsou pro životní prostředí zcela neškodné.

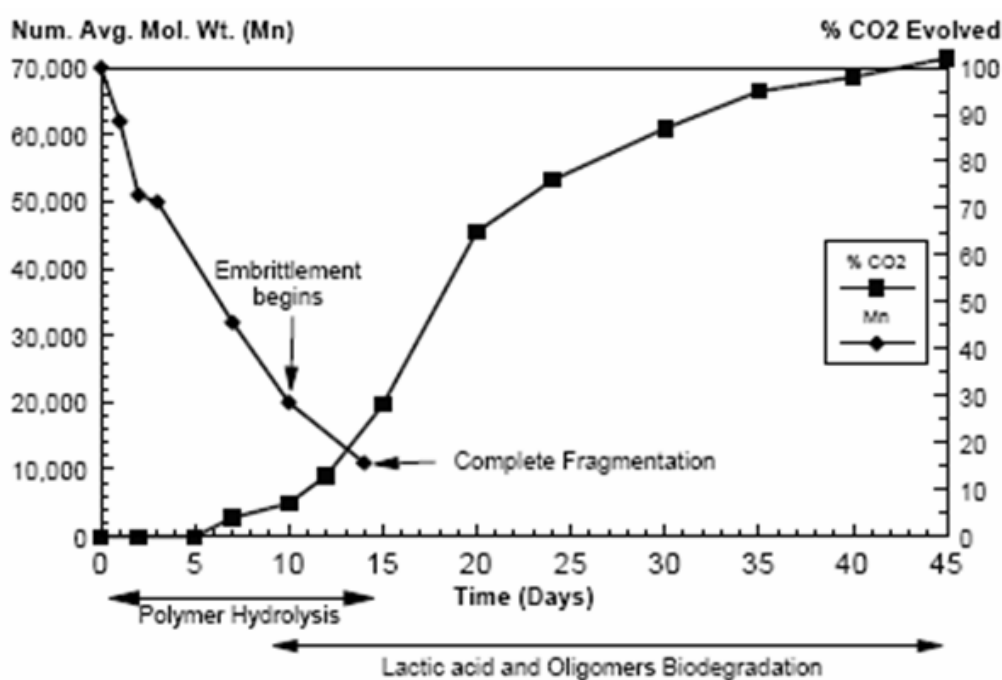
Chceme-li tuto vlastnost zachovat, je nutné používat taková aditiva (pigmenty, stabilizátory aj.) a katalyzátory, které taktéž nevykazují toxicitu. [32;39]

2.5.7.1 Kompostování PLA

Kompostování je biologická metoda využívání BRO – biologicky rozložitelného odpadu, kterou se za kontrolovaných podmínek aerobních procesů (za přístupu vzduchu) a činností mikroorganismů přeměňuje BRO na kompost. [40]

Kompostovatelné plasty patří mezi plasty se zkrácenou životností. Kompostovatelný plast je takový, který se v prostředí kompostu kompletně rozloží do 90 dnů. Kompostovatelnost materiálů se ověřuje dle EN 13432. [40]

V podmínkách vysoké vlhkosti a relativně vysokých teplot (55-70 °C), které se v kompostu běžně nacházejí PLA degraduje poměrně rychle. Naopak nízké teploty a nízká vzdušná vlhkost při skladování nečiní větší problémy. Taktéž krystalinita PLA má zásadní vliv na délku rozpadu. Amorfni části degradují mnohem rychleji. [2]



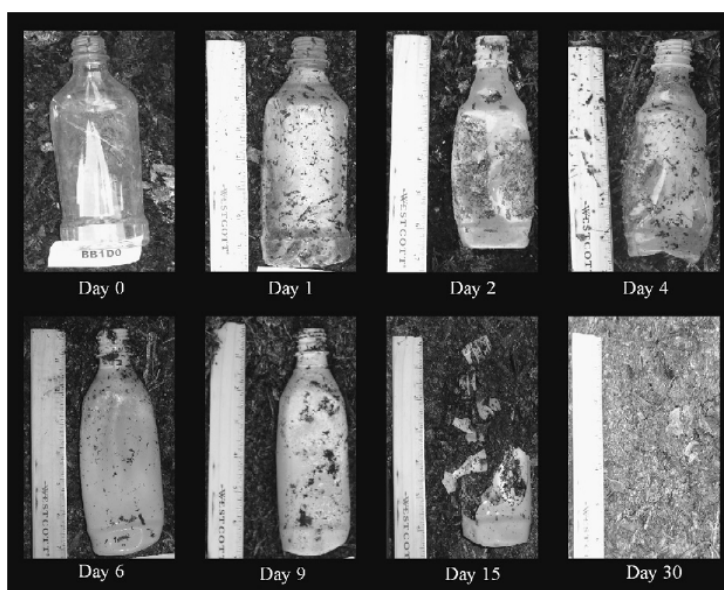
Obr. 10. Grafický průběh biodegradace v kompostu o teplotě 60 °C a vlhkosti 95%. [1;39]

| Teplota | Relativní vlhkost | Doba degradace |
|---------|-------------------|----------------|
| 4 °C | 100% | 10.2 let |
| 25 °C | 20% | 4.8 let |
| 25 °C | 80% | 3.1 let |
| 40 °C | 80% | 10 měsíců |
| 60 °C | 20% | 2.5 měsíců |
| 60 °C | 80% | 2 měsíců |

Tab. 9. Doba degradace PLA v odlišných podmínkách. [39]

Obr. 10 graficky znázorňuje oblast hydrolyzy a biodegradace vzorku PLA v kompostu o teplotě 60 °C a relativní vlhkosti 95%. Je vidět, že v prvních 15 dnech dochází k prudkému snížení Mn až do bodu kompletní fragmentace, kdy už jsou řetězce tak malé, že je mikroorganismy mohou rozkládat a uvolňovat CO₂. V tab. 9 pak vidíme dobu degradace poly-

laktidu při různých teplotách a relativní vlhkosti a na obr. 11 vizuální průběh degradace PLA láhve v podmínkách reálného kompostu.



Obr. 11. *Vizuální průběh degradace PLA láhve v reálném kompostu.*[41]

2.5.8 Chemická recyklace

Kompostování je výhodný způsob zneškodňování PLA odpadu. Nicméně měli bychom ho chápat jako poslední řešení. Jelikož se PLA vyrábí polykondenzací, což je reversibilní reakce, lze ho depolymerizovat hydrolýzou za vzniku LA a oligomerů. Ty pak mohou být zpětně použity na výrobu laktidu, případně jiných derivátů kyseliny mléčné. Recyklace probíhá za teplot 100-250 °C a přítomnosti kyseliny dusičné jako katalyzátoru. Hydrolýza probíhá v řádu hodin v závislosti na teplotě a konc. katalyzátoru. [1]

2.5.9 Další vlastnosti

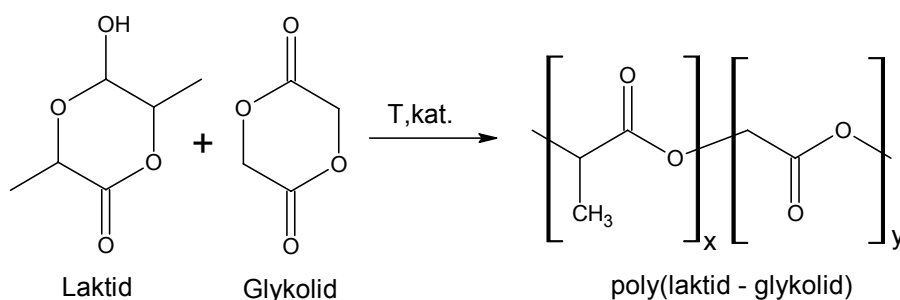
PLA má dobrou odolnost vůči tukům a olejům. Zato odolnost vůči kyselinám a některým rozpouštědlům je velmi malá. Jeho alifatická struktura zajišťuje dobrou odolnost vůči UV záření, která je dokonce lepší než PET.[1] PLA lze také snadno potisknout a pokovovat. Bariérové vlastnosti jsou v porovnání s PET a HDPE 8-10x horší. To znamená, že PLA má vysokou propustnost pro plyny a proto není vhodný ke skladování sycených nápojů. To je jeho poměrně značná nevýhoda. Naproti tomu, zvýšená propustnost pro vodní páry je výhodou právě při balení potravin, které vydrží déle čerstvé.[36;42]

2.6 Kopolymery

Nejběžnější jsou kopolymery cyklických sloučenin. Postup výroby je přes ROP obdobný jako u homopolymeru PLA. Nejvýznamnějšími kopolymery jsou:

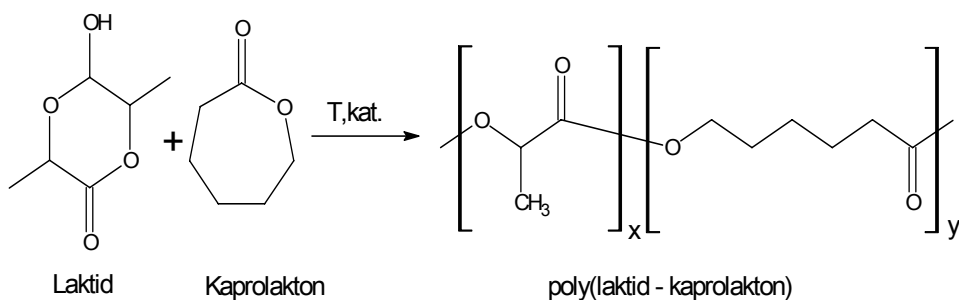
2.6.1 Poly(laktid – glykolid) PLA/GA

Glykolid je cyklický dimer kyseliny glykolové. Získává se termickou depolymerací nízkomolekulární kyseliny polyglykolové obdobně jako laktid. [30]



2.6.2 Poly(laktid – kaprolakton) PLA/CL

Kaprolakton je sedmičlenný cyklický ester, který se vyrábí oxidací cyklhexanonu a nepochází tedy z obnovitelných zdrojů. [43]



Kopolymer PLA/GA stejně jako PLA/CL jsou biodegradovatelné a biokompatibilní. Oba mají využití hlavně v lékařství. PLA/GA degraduje rychleji než homopolymer PLA, zatímco PLA/CL degraduje pomaleji než samotný PLA. [2]

2.7 Směsi a kompozity

PLA je stejně jako většina polymerů jen obtížně mísitelná, protože entalpické a entropické faktory jsou nepříznivé. Ale i přesto bylo připraveno několik směsí, které mají dobré me-

chanické i fyzikální vlastnosti a jeví se jako komerčně použitelné.

Směsi PLA jsou připravovány v tavenině na extruderech při teplotě nejméně 180 °C a maximálně asi 270 °C, kdy dochází k tepelnému rozkladu PLA. [44]

- **Polyglykoly**

PEO a PPO jsou s PLA mísitelné při jejich nižší molekulové hmotnosti (M_w 300-1000 g.mol⁻¹). Mohou být použity pro zrychlení propustnosti vodní páry a urychlení biodegradace. Mohou být také použity jako změkčovadla. Vysokomolekulární PEG jsou mísitelné do poměru cca 1:1, poté dochází ke snižování ohebnosti a celkové tvárnosti směsi [44]

- **Polyvinyl acetát**

Směs PLA a PVAc obsahující mezi 5-10% PVAc zvyšuje pevnost v tahu a průtažnost a zároveň významně zpomaluje degradaci. [44]

- **Polyolefiny (PE,PP)**

Vzhledem k podstatně rozdílné polaritě těchto polymerů mají výsledné směsi velmi špatné vlastnosti. Lepších vlastností lze dosáhnout kompatibilizací směsi. Jako kompatibilizátor lze použít glycidyl - methakrylátem roubovaný polyetylén. [44]

- **Polystyreny**

Polystyren a HIPS jsou nepolární a směsi s PLA nejsou příliš kompatibilní a směs ztrácí mechanické a fyzikální vlastnosti, především pak rázovou pevnost. [44]

- **Polymetakryláty**

PLA a PMMA a mnoho dalších polyakrylátů a jejich kopolymerů jsou mísitelné. PMMA zvyšují T_g směsi, ale snižují schopnost krystalizace PLA. Fólie z takovéto směsi jsou transparentní a mají vysokou průtažnost. [44]

- **Polykarbonáty**

Směs PC a PLA má dobrou tepelnou odolnost a houževnatost. PC se snadno modifikují s retardéry hoření a směs PLA:PC 1:1 byla vyvinuta a používá se pro konstrukci notebooků. Bohužel vyšší poměry PC než 50% vyžaduje teploty zpracování blízko teploty rozkladu PLA, což je problémem přípravy takovýchto směsí. [44]

- Škrob

Směs škrobu a PLA má poměrně špatné mechanické vlastnosti. Přítomnost kompatibilizátoru je nezbytná pro zlepšení mechanických vlastností, viz tab. 10. Bývají to polyvinyl alkoholy, polycaprolakton, methyldifenyl diizokyanát aj. Škrob sníží celkovou cenu směsi a zároveň zvýší tepelnou odolnost. Výhodou takovéto směsi je to, že je zcela biologicky odbouratelná a vyrobena z obnovitelných zdrojů. [38;44;45]

| Vzorky | Pevnost v tahu [Mpa] | Prodloužení při přetržení [%] | Youngův modul [Gpa] |
|---------------------------|----------------------|-------------------------------|---------------------|
| 100% PLA | 62.1 | 5.69 | 1.41 |
| PLA/škrob (55/45) | 36.0 | 2.58 | 1.73 |
| PLA/škrob/MDI (55/45/0.5) | 66.7 | 4.40 | 1.94 |

Tab. 10. Hodnoty mechanických vlastností směsi PLA/škrob a PLA/škrob/MDI. [45]

Toto jsou jen některé možné směsi PLA s běžnými komoditními plasty. Zajímavé se však ukazují i směsi s PHA, která mají větší hodnotu odolnosti proti prodloužení při přetržení než jednotlivé homopolymery. [46]

Kompozitní materiály, kdy PLA tvoří matici mají také zajímavé vlastnosti a jsou předmětem výzkumu. Např. PLA plněný přírodními vlákny (kenaf) se už dnes využívá v automobilovém průmyslu i při jiných aplikacích. I celulosová vlákna se dají použít coby plnivo. Ty zvyšují tvrdost a tepelnou odolnost až o 10 °C. [47]

Byly připraveny i nanokompozity PLA s MMT. Tento kompozit vykazoval rychlejší degradaci způsobenou hydroxylovými skupinami v silikátových vrstvách, které urychlovaly biodegradaci. Nevýhodou však byla menší odolnost vůči UV záření. [48]

2.8 Enviromentální dopad výroby PLA

Průzkumy ukázaly, že PLA a některé jiné polymery na bázi obnovitelných zdrojů šetří životní prostředí nejen svou relativně snadnou odbouratelností, ale také nízkou spotřebou fosilních paliv na jejich výrobu (udává se 30-50%), a také s tím spojenou produkcí plynů jako CO₂ přispívajících ke globálnímu oteplování. Studie taktéž ukázaly, že spotřeba vody na výrobu PLA je srovnatelná, nebo dokonce nižší než u jiných polymerů.[3]

3 EKONOMICKÝ POHLED NA VÝROBU, POUŽITÍ

3.1 Substituční potenciál

Substituční potenciál, tedy nahraditelnost některých materiálů (především syntetických polymerů) právě polylaktidem je předmětem zájmu už delší dobu.

PLA má bezpochyby řadu vlastností srovnatelnou s konvenčními syntetickými polymery, ale také některé vlastnosti, které omezují jeho použití v některých aplikacích.

Žádný nebo jen velmi malý substituční potenciál existuje například u PVC, PC a POM. V obalové technice, kde se nachází uplatnění pro PLA se PVC nepoužívá, naopak využití PLA jako konstrukčního nebo izolačního plastu je velmi omezené. PC má vysokou houževnatost spojenou s transparentí a vysokým bodem měknutí (120°C) a POM má extrémně velkou odolnost vůči oděru. V tomto směru nemůže PLA konkurovat.

Naproti tomu PLA může v řadě aplikací konkurovat PE (HD,LD) nevýhodou je zatím jeho cena a také bariérové vlastnosti. Podobně je to také s PP kde může částečně nahradit tenké polypropylénové fólie.

V případě PMMA, který je vysoce transparentní a má výbornou odolnost vůči povětrnostním podmínkám, v aplikacích, kde se právě tyto vlastnosti vyžadují, nemůže PLA konkurovat. Oproti PA má menší odolnost vůči oděru, což také snižuje možnosti použití.

PLA má však poměrně dobré vyhlídky na to, aby v některých aplikacích nahradil PET. A to především jako obalové fólie a vlákna. částečně by mohl PLA nahradit i celofán. [31]

Použití PLA v současné době je značně omezené a to z důvodu jeho zatím ještě relativně vysoké ceny. Jeho uplatnění se nachází především v lékařství, průmyslu a potravinářství. Vzhledem k velmi vysoké ceně PLA byly jeho možnosti širšího uplatnění zpočátku jen nepatrné. První uplatnění našel v lékařství, kde se používá dodnes. Až od 80. let, kdy došlo k rozvoji fermentační technologie pro výrobu kyseliny mléčné se začalo hledat využití pro PLA i v jiných oblastech jako průmysl a zemědělství.[1;5;31]

3.1.1 Využití v lékařství

V lékařství se využívá biologické kompatibility PLA, tedy jeho schopnosti vstřebat se do lidského organismu. [30]

Stehy

Prvním velkým komerčním úspěchem byla v 70. letech látka zvaná VICRYL, což je kopolymer glykoidu a L-laktidu (9:1) a používá se jako samovstřebatelná nit k chirurgickým operacím jako sešívání cév, tkání, střev a jiných orgánů. Poslední novinkou je materiál VICRYL PLUS, který je navíc potažen antibakteriální látkou, která brání případnému zánětu rány. Vicryl není jediným produktem z této oblasti, běžně se používají i jiné materiály na bázi polylaktidu, polyglykoidu, polykaprolaktonu a jejich kopolymerů prodávané pod názvy DEXON, BIOSORB aj.[30; 50]

Ortopedické implantáty

Implantují se při větších i menších zlomeninách kostí. Ačkoliv kovové implantáty jsou poměrně úspěšné při tomto druhu léčby, vyjmutí kovových implantátů může mít za následek oslabenou kost s nebezpečím opětného zlomení špatně srostlých kostí. Implantáty schopné rozkladu mohou přispívat k dynamickému procesu hojení, kdy postupně klesá zatížení hojené kosti. Po měsících, celý materiál zmizí úplně a žádná sekundární operace není nutná. Implantáty mají tvary tyčinek, štítků, sítí, šroubů aj. Komerční názvy některých implantátů jsou třeba BioScrew (obr. 13), Biofix. [51;52]

Další využití k lékařským účelům [53]

Studuje se využití kopolymeru jako média pro růst kmenových buněk. Dalším směrem výzkumu je snaha obnovit přetržené nervové dráhy míchy. PLGA zde tvoří jakési lešení pro zachycení nervových kmenových buněk. Vědci se díky jejich upoutání v polymerním „lešení“ snaží napravit a obnovit funkce přerušovaných nervů. Na univerzitě v Tallahassee vytvářejí z PLGA pěnu, kdy jednotlivé bublinky tvoří matici, na které se snaží vypěstovat funkční plicní tkáň. V neposlední řadě jsou snahy na fóliích z kopolymeru nízkomolekulárních polymerů kyseliny mléčné a glykolové, kultivovat lidské osteoblasty.

Polymerní biomateriály slouží jako podpůrná struktura pro buňky a po dobu vývoje tkáně zastupují roli mezibuněčné hmoty. Vývojem nových biomateriálů pro náhrady a regeneraci tkání se zabývají i vědci z Ústavu makromolekulární chemie AV ČR. Studují možnosti přípravy podpůrných struktur na bázi biologicky rozložitelných polymerů kyseliny mléčné, přičemž se soustředí na technologie přípravy biologicky aktivních povrchů polymeru podporujících selektivní přichycení a kontrolovaný růst buněk.

PLA, PG a jejich kopolymery jsou také využívány jako nosiče léčiv, kdy umožňují pomalé či zpožděné uvolnění léčiva v lidském organismu.

3.1.2 Využití v průmyslu, potravinářství a zemědělství

Použití PLA pro lékařské účely zaujímá jen velmi malý podíl. Mnohem větší uplatnění se nachází v jiných sektorech. PLA svými mechanickými vlastnostmi, snadnou odbouratelností a faktem, že může pocházet zcela z obnovitelných zdrojů nachází uplatnění třeba v průmyslu, zemědělství a především potravinářství, jako obalový materiál, kam je také směřována většina jeho produkce.

PLA fólie jsou vhodné k balení potravin, zeleniny, mléčných výrobků, nápojů a jiných potravin (obr. 12). S láhvemi na vodu je třeba vzít v úvahu kratší životnost láhve, protože PLA při styku s vodou hydrolyzuje a také propustnost pro CO₂ je mnohem větší než třeba u PET, takže použití pro sycené nápoje není vhodná. Firma Panasonic používá PLA jako obal pro baterie, Toyota zase používá směsi PLA jako výplň dveří automobilů a jiných částí interiéru vozu. Japonská firma Fujitsu používá směsi PLA k výrobě schránek přenosných počítačů. Vzhledem k jeho menší hořlavosti než jiné polymery, mají vlákna z poly-laktidu uplatnění při výrobě koberců, matrací a jiných textilních produktů. [1;31;51]



Obr. 12. Produkty z PLA. Zleva: láhev; miska; ortopedický implantát [41;52]

3.2 Jiné bio-degradovatelné polymery

3.2.1 Celulóza

Je další z řady přírodních polymerů. Poprvé byla izolována asi před 150 lety. Získává se chemickou extrakcí a je to vysoce krystalický polymer o velké molekulové hmotnosti a

velmi špatné rozpustnosti v běžných rozpouštědlech. Proto se z důvodu zpracování převádí na deriváty (nitráty, acetáty...). Její využití se nachází hlavně coby filmy, vlákna a vstřikovací materiál. Nejznámějšími jsou celofán – regenerovaná celulóza na výrobu fólií, viskóza – pro výrobu vláken, dále pak acetáty a nitráty celulózy. [7;31]

3.2.2 Polyhydroxyalkanoáty (PHA)

Po chemické stránce se jedná o polyestery, které produkuje řada bakterií jako zásobní zdroj uhlíku a energie. Svými vlastnostmi se podobají PP. Původně se předpokládalo, že PHA alespoň v některých aplikacích nahradí syntetické polymery. To se však nestalo hlavně z důvodu vysoké ceny PHA. Polyhydroxyalkanoát je asi 5-10krát dražší než například konkurenční polypropylen nebo polyetylen. První obchodní cena PHA se pohybovala okolo 16 \$/kg. Díky vývoji fermentační a purifikační technologie a využití metod genového inženýrství se podařilo snížit cenu na přibližně 4 \$/kg, ale i to je pořád hodně. [54]

3.2.3 Kyselina polyglykolová (polyglykoid - PGA)

Je polyester strukturně podobný PLA a vyrábí se podobným způsobem přes ROP glykoidu. Má větší krystalinitu 37-75%, než PLA. Biodegradace taktéž probíhá mnohem rychleji než u PLA. Má poměrně vysokou hustotu 1.5-1.7 kg.m⁻³ a ve většině organických rozpouštědlech se nerozpouští. Vzhledem k její náchylnosti vůči hydrolýze a rychlé degradaci nachází uplatnění její kopolymery s PLA a kaprolaktonem a to hlavně v lékařství.[30]

3.2.4 Polykaprolakton (PCL)

Je biodegradovatelný termoplastický polymer získávaný z ropných produktů nikoliv z obnovitelných zdrojů. Má dobrou odolnost vůči vodě, olejům a rozpouštědlům. Má dobré mechanické vlastnosti a rychlost degradace je pomalejší než u PGA i PLA. Komerčně se používá jako kopolymer s PLA a PGA v lékařství a jeho směs se škrobem (60% škrob 40% PCL) se prodává pod označením Mater-bi pro výrobu kompostovatelných sáčků a pytlů.[55]

Polymerů vykazujících schopnost biodegradace v rozumném časovém období je celá řada. Ať už se jedná o polymery z obnovitelných zdrojů, tak polymery synteticky připravené. Z dalších uveďme například polysacharidy jako chitin, chitosan dále některé polyanhydridy, polyamidy, polyvinylacetáty, polyakryláty aj. [51]

3.3 Výrobci a kapacita výroby

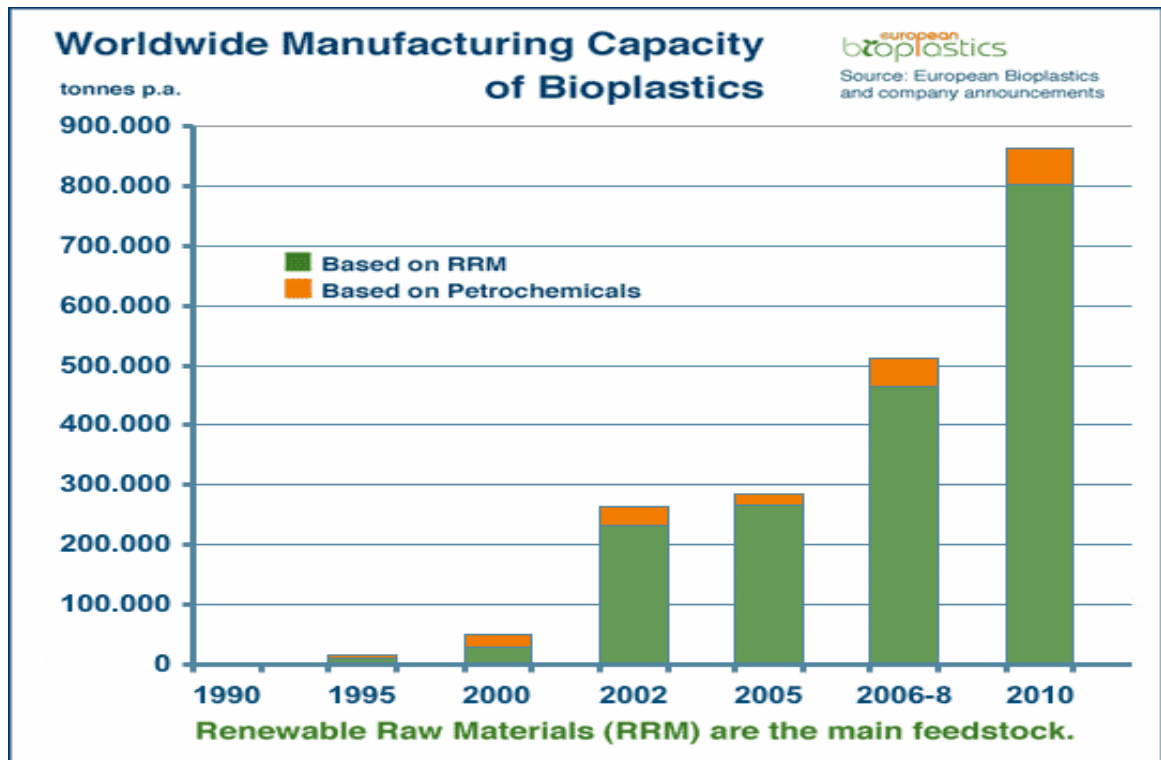
Největším výrobcem PLA je společnost Cargill Dow LLC. Byla založena v roce 1997. Je to první a momentálně největší společnost na světě, která nabízí zákazníkům ucelenou řadu přírodních polymerů, které jsou biologicky odbouratelné. Společnost vyrábí a dodává PLA pro různé aplikace (vstřikování, vytlačování, tepelné tvarování...) V roce 2001 byla výrobní kapacita 140 000 t/r.

Další velkou společností je japonská Mitsui Chemicals Inc. Se sídlem v Tokiu. Mitsui Chemicals používá metodu přímé polykondenzace pro výrobu PLA a jejich produkt se prodává pod názvem LACEA. Dalšími společnostmi pak jsou například Shimadzu Corporation, Biomer, Hycail aj. Tabulka 11 pak ukazuje přehled některých komerčně vyráběných biologicky odbouratelných plastů. [56;57;58]

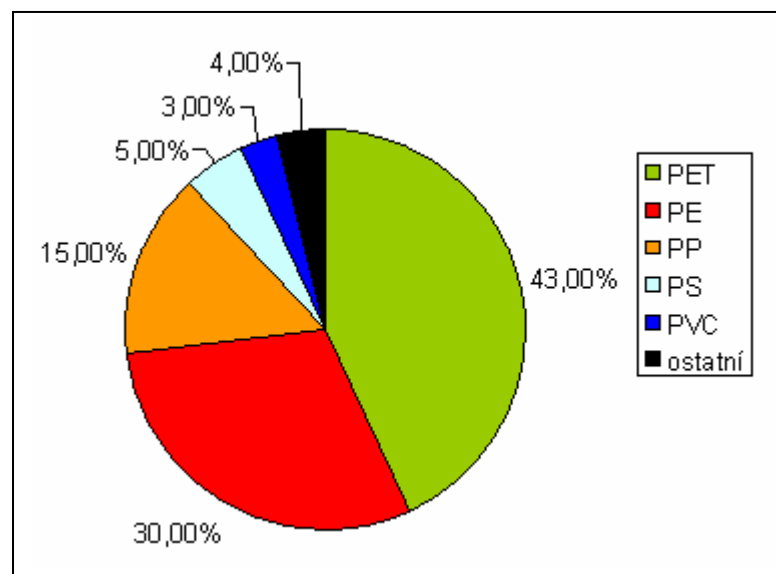
| Obchodní název | Výrobce | Země | Polymer-základ |
|-----------------------|----------------|-------------|-----------------------|
| ARBOFORM | Tecnaro | DE | Ligninový termoplast |
| BIOPOL | ICI/MBL | GB | PHB/PHV - kopolymer |
| BIOFLEX | FkuR | DE | PLA |
| BIOPHAN | Treofan | DE | PLA |
| MATER-BI | Novamont | IT | Škrob/PCL |
| METABOLIX | PHA Metabolix | US | PHA/PHB |
| NATURE WORKS | Cargill Dow | US | PLA |
| NODAX | Procter&Gamble | US | PHA |
| TONE | Union Carbide | US | PCL |
| TRANSPARIT | Wolff Walsrode | DE | Regenerovaná celulóza |

Tab. 11. Přehled některých světových výrobců BOP a jejich produktů. [58]

V roce 2005 byla celková kapacita produkce bioplastů téměř 300 000t (viz. 13), z čehož téměř polovinu (140 000t) zaujímala produkce PLA firmy Cargill Dow. Zbytek biopolymerů produkovali menší výrobci jako BIOP, BASF, Metabolix aj. Na obrázku č. 15 je celková produkce bioplastů (údaj z roku 2003) od roku 1990 až po předpokládaný vývoj do roku 2010. Odhadovaná celosvětová produkce polyolefinů v roce 2012 bude asi 170 mil. tun, zatímco odhadovaná produkce bioplastů by měla dosáhnout okolo 850 000 tun. Je tedy zřejmé, že alespoň v blízké době se neočekává masová náhrada běžných plastů bioplasty, přesto však jejich nástup začne být brzy viditelný. [59]



Obr. 13. Globální produkce biologicky odbouratelných plastů. [59]



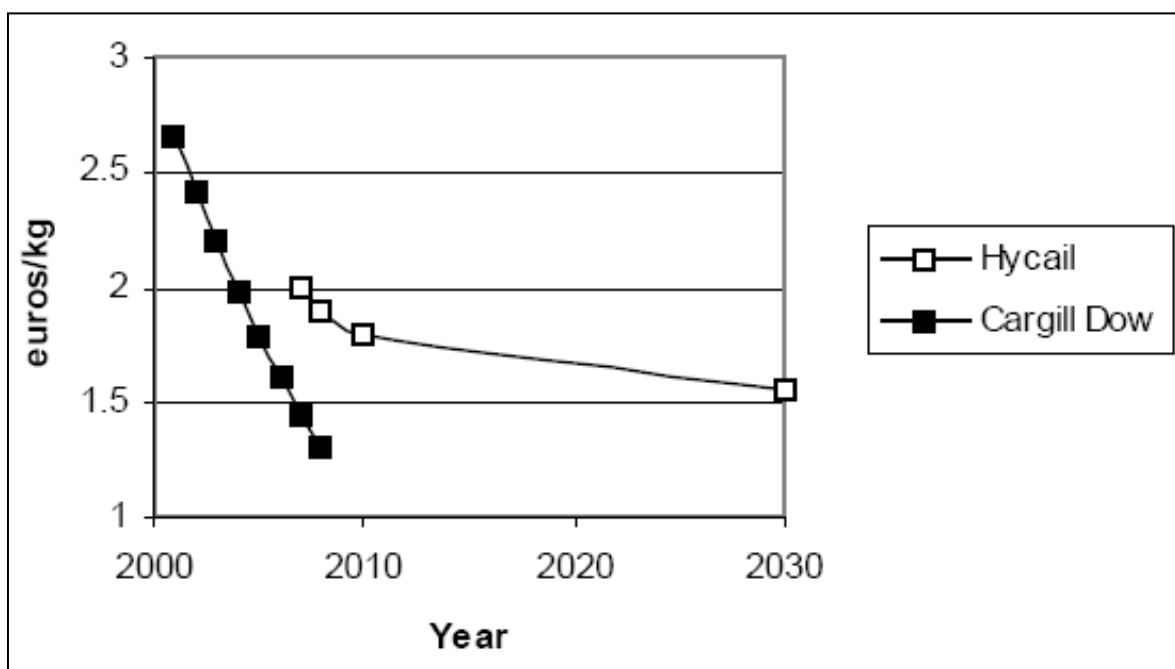
Obr. 14. Složení domovního plastového odpadu. [60]

3.4 Očekávaný vývoj cen

Cargill Dow, největší velkovýrobce PLA prodává granulovaný polymer za cenu okolo 2.20 euro/kg (údaj z roku 2003). Pro srovnání, cena PLA biorientované fólie je asi 5.5-6 euro/kg, celofánová fólie (regenerovaná celulóza ve formě fólií) je asi na stejné úrovni, zatímco PP fólie se pohybují mezi 1.5-2.0 euro/kg, tedy o 1/3 nižší. Interní studie společnosti

Treofan, což je jeden z největších výrobců obalových materiálů ukazují, že cena PLA fólie by mohla klesnout i na ½ ceny, kdyby se objem její výroby zvětšil 10x. Hlavní složkou nákladů je především cena kyseliny mléčné coby monomeru. Náklady na její výrobu fermentačním procesem a následnou purifikaci mohou tvořit 40-60% z celkové ceny PLA. Udává se, že aby se PLA stal cenově konkurenčně schopný běžným komoditním plastům, musela by cena kyseliny mléčné klesnout na roveň ceny ethylénu. [31]

Na obr. 15 jsou cenové odhady výrobců PLA Cargill Dow do roku 2010 a Hycail až do roku 2030. Cílem Cargill Dow je snížení ceny na úroveň PET co nejdříve. Po roce 2010 se očekává nárůst využití energie z obnovitelných zdrojů a alternativních zásob sacharidů ve formě biomasy což by mělo přispět k rychlejšímu růstu konkurenceschopnosti PLA. Prognózy společnosti Hycail jsou více konzervativní. Očekávají ceny 2.00 euro/kg v roce 2007, 1.8 euro v roce 2010 a 1.5-1.6 euro v roce 2030. (údaje z roku 2003). [31]

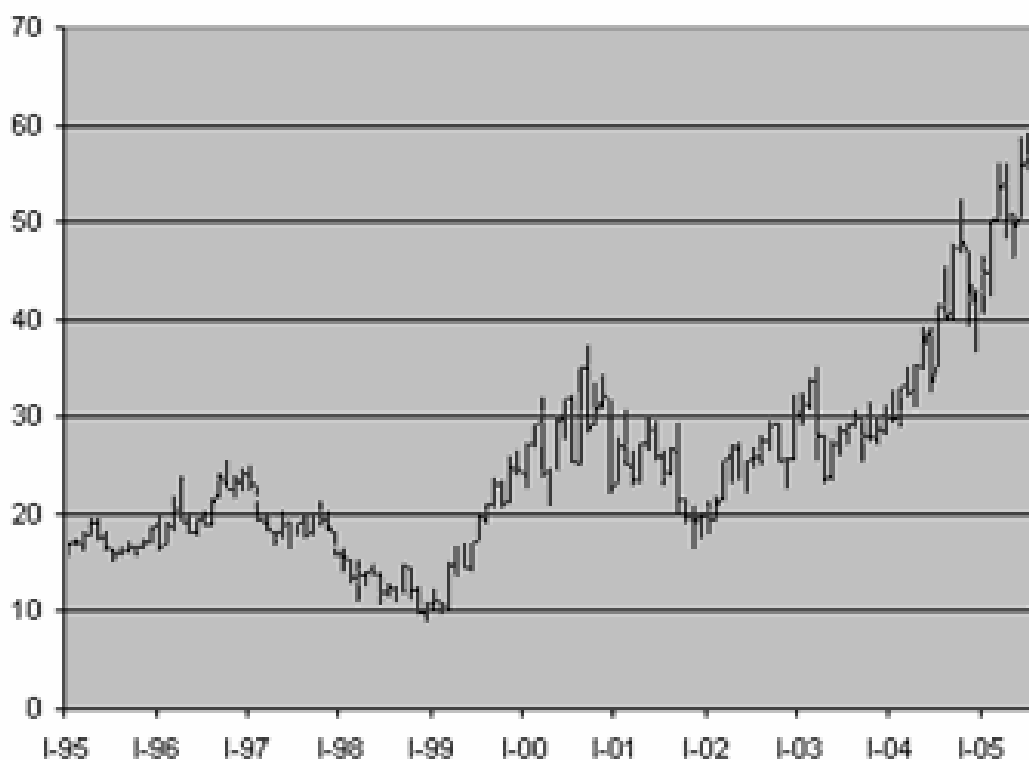


Obr. 15. Odhad vývoje cen podle Hycail a Cargill Dow. [31]

Aktuální cena PLA (údaj z roku 2007) se stále pohybuje přibližně mezi 1.8-3.0 euro/kg a současná produkce je menší než poptávka. [49]

Celkově ceny konvenčních plastů v důsledku zdražení ropy (obr. 16) za poslední dobu výrazně vzrostly, a to až o 80% , kdežto ceny bioplastů pozvolna klesají. Přesto jsou však stále dražší než jejich "ropní" konkurenti. Cena většiny bioplastů se pohybuje v rozmezí 1.5 - 4.00 eur/kg. [59]

Zemědělské produkty jako škrob nebo cukr jsou cenově stabilnější a dostupné materiály: škrob: 300 - 400 eur/t, cukr 220 - 300 eur/t v porovnání s ropou: 800 eur/t (přepočteno z hodnoty 130 USD/barel a 1 euro = 1.20 USD). Ekonomická konkurenceschopnost bioplastů je omezena vysokými náklady na jejich vývoj a nedostatkem kapitálu potřebného k jejich masové výrobě. Vzhledem k prognózám o stále se zvyšujících cenách ropy je pravděpodobné, že se tyto materiály stanou v budoucnu ekonomicky výhodné. K tomu je však třeba už dnes potřeba zvýšit jejich produkci, investovat do zařízení k jejich velkovýrobě a jejich celkové optimalizaci. [59; 61; 62]



Obr. 16. Vývoj ceny ropy mezi léty 1995 – 2005 v USD/barel.[61]

3.4.1 SWOT analýza

SWOT analýza hodnotí silné (Strengths), slabé (Weaknesses) stránky produktu, hrozby (Threats) a příležitosti (Opportunities) spojené s jeho výrobou a použitím. Analýza spočívá v rozboru a hodnocení současného stavu produktu a současné situace v jeho okolí. [63]

| | |
|--|---|
| <p style="text-align: center;">Silné stránky (Strengths)</p> <ul style="list-style-type: none"> • 100% z obnovitelných zdrojů • 100% biologicky odbouratelný • Postup syntézy propracovaný • Dobré mechanické vlastnosti • Zpracovatelné běžnými postupy • Výroba šetrnější k živ. prostředí • Relativně malá hořlavost • Kompozity, směsi, kopolymery • Biologicky nezávadný • Substituční potenciál | <p style="text-align: center;">Slabé stránky (Weaknesses)</p> <ul style="list-style-type: none"> • V současnosti drahý • Cena závisí na ceně monomeru LA • Tepelná odolnost • Bariérové vlastnosti • Chemická odolnost • Jiné polymery nemůže zcela nahradit |
| <p style="text-align: center;">Příležitosti (Opportunities)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Vzrůstající zájem o biodegradovatelné plasty • Poptávka větší než nabídka • Stále stoupající cena fos. paliv • Geneticky modifikované rostliny | <p style="text-align: center;">Hrozby (Threats)</p> <ul style="list-style-type: none"> • Konkurence materiálového a potravinářského průmyslu o suroviny |

Prvním velkým problémem by mohla být konkurence materiálového a potravinářského průmyslu o suroviny, což by jistě vedlo k výraznému zdražení potravin i plastů. Lze tedy předpokládat, že budoucnost patří technologiím, které lidský potravinový řetězec obejdou a nebo se ho dotknou co nejméně.

Také je otázkou nakolik bude země schopna uspokojit naše požadavky. Na polích by nám měly růst vedle sebe potraviny, paliva i plasty. Tato vize půjde těžko splnit s tradičními rostlinami a bude proto potřeba, i přes odpor velké části veřejnosti a některých ekologických organizací, obrátit svou pozornost ke geneticky modifikovaným rostlinám. Ty totiž dokáží spíše naplnit požadavek vyšší efektivity zemědělské výroby - pro zajímavost, na výrobu 1 kg PLA je potřeba asi 2,5kg kukuřice.

Výsledkem by mohla být výrazné snížení tvorby drahých a ekologicky problematických pevných odpadů. [36; 56]

ZÁVĚR

Biologicky odbouratelné polymery (BOP) jsou v dnešní době intenzivně studované materiály. Pro svoje vlastnosti, které jsou v mnoha směrech podobné či dokonce lepší než u polymerů syntetických mohou nalézt uplatnění nejen ve specifických aplikacích jak tomu bylo donedávna, ale i v širším použití. To závisí především na jejich cenové konkurenceschopnosti vůči ostatním dnes používaným polymerům.

PLA je jeden z řady biodegradovatelných polymerů, který určitě má substituční potenciál nahradit alespoň v některých aplikacích polymery jako PET, PE či PS. Jeho výhodou jsou mechanické vlastnosti srovnatelné právě s těmito polymery stejně jako fakt, že je vyrábělný ze 100% obnovitelných zdrojů. Nevýhodou je jeho malá tepelná a chemická odolnost, což by ale v některých aplikacích nevadilo. To co v současnosti brání jeho masovějšímu použití je jeho cena. Ta je momentálně určována cenou výchozí látky (monomeru) kyseliny mléčné.

Kyselina mléčná je organická α -hydroxy kyselina, která se dá připravit chemickou cestou nebo fermentačním procesem. Právě fermentační postup má řadu výhod a proto byl dlouhou dobu studován a vylepšován. V současnosti se pro výrobu LA využívá především tato metoda. Výhodou je především fakt, že jako výchozí látka k fermentaci může být použita řada odpadních surovin nebo relativně levných zemědělských plodin. Další výhodou je to, že fermentační proces neprodukuje velké množství nebezpečných látek a je tudíž šetrnější k životnímu prostředí a hlavně takto vyrobená kyselina může být vysoce stereospecifická (až 98% L-isomeru, který je pro syntézu PLA žádanější).

Fermentační proces však sebou nese i řadu nevýhod, které se promítají na ceně produktu. Bakteriím je třeba během fermentace dodávat živiny, udržovat vhodné pH a hlavně takto vyrobenou LA (zpravidla ve formě soli) je třeba purifikovat což znamená nemalé náklady. V poslední době se velmi intenzivně zkoumají jak nové metody purifikace, tak možnosti využití jiných méně náročných kultur fermentačních mikroorganismů, které by do budoucna mohly vést k ekonomičtější výrobě LA a zároveň PLA.

I tak výroba polylaktidu stejně jako výroba kyseliny mléčné dosáhla za posledních 20 let obrovského pokroku. Vzhledem k zmenšujícím se zásobám fosilních paliv a tlaku společnosti na ochranu životního prostředí, je využití právě PLA a jiných biologicky odbouratelných plastů velkou výzvou. Už i v současnosti, kdy je cena těchto materiálů větší než cena

běžných komoditních plastů nachází tyto materiály uplatnění až už v obalovém, ve farmaceutickém, elektrotechnickém či automobilovém průmyslu. V současnosti je většina produkce PLA soustředěna na obalové materiály jako láhve, misky či fólie. Očekává se však vzrůst produkce v oblasti PLA vláken.

PLA nemůže konkurovat ostatním polymerům ve všech ohledech a proto ani nemůže syntetické polymery zcela nahradit a to hlavně z důvodu velmi nízkých odolností vůči teplotě (použitelné do cca 41 °C) a vůči chemikáliím i samotné vodě. I přesto však v budoucnu určitě své místo najdou a nemalým dílem přispějí k celkovému zlepšení životního prostředí. Vždyť při pohledu na složení běžného domovního plastového odpadu (obr. 14) je vidět, že největší část tvoří plasty jako PET a PE, které může PLA v některých případech hravě zastoupit.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BLACKBURN, R.S., et al. *Biodegradable and sustainable fibres*. [s.l.] : [s.n.], 2005. 464 s. ISBN 1 85573 916 X
- [2] DOMB, Abraham J., KOST, Joseph, WISEMAN, David M. *Handbook of Biodegradable Polymers*. Vol. 7. Amsterdam : [s.n.], 1997. ISBN 90-5702-153-6. Polyglycolide and polylactide, s. 3-21.
- [3] VINK, E.T.H., et al. Applications of life cycle assessment to NatureWorks polylactide (PLA) production. *Polymer degradation and stability*. 2003, no. 80, s. 403-419.
- [4] *Purac Education Kit* [online]. [cit. 21-11-2007]. Dostupný z WWW: http://www.purac.com/purac_com/a7e5e979687fd10eab1aebd0f59f181c.php
- [5] NARAYANAN, Niju, ROYCHOUDHURY, Pradip K., SRIVASTAVA, Aradhana. *L (+) lactic acid fermentation and its product polymerization*. *Electronic Journal of Biotechnology* [online]. 2004, no. 7 [cit. 2004-09-15]. Dostupný z WWW: <http://ejbiotechnology.info/content/vol7/issue2/full/7/>. ISSN 0717-3458.
- [6] SVOBODA, Jiří, et al. *Organická chemie I*. 1. vyd. Praha : VSČT Praha, 2005. Dostupný z WWW: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-561-7/pages-img/065.html. ISBN 80-7080-561-7. s. 65-66.
- [7] KLOUDA, Pavel. *Základy biochemie*. 1. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2000. ISBN 80-86369-00-5. s. 101-102.
- [8] [Http://www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/tradtech.pdf](http://www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/tradtech.pdf) [online]. 2003 [cit. 2008-05-08]. Dostupný z WWW: <http://www.vscht.cz/kch/kestazeni/sylaby/tradtech.pdf>.
- [9] ODÍČEK, M. *fermentace*. From *Biochemické pojmy : výkladový slovník* [online]. Praha: VŠČT Praha, 2007 [cit. 2008-02-22]. Dostupné z www: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-002/ebook.html?p=fermentace
- [10] [http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/125648-celulosa/\(2.1.2008\)](http://encyklopedie.seznam.cz/heslo/125648-celulosa/(2.1.2008))
- [11] <http://cs.wikipedia.org/wiki/%C5%A0krob> (29.12.2007)
- [12] Lignocellulose Feedstocks for the Production of Lactic Acid. *Chem. Biochem. Eng.* 2004, no. 18, s. 55-63

- [13] <http://www.celostnimedicina.cz/melasa.htm> (3.1.2008)
- [14] http://ars.usda.gov/research/publications/publications.htm?seq_no_115=206896 (4.1.2008)
- [15] *Lactobacillus and Lactic Acid Production* [online]. 2000 [cit. 2008-01-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.nrel.gov/docs/gen/fy01/NN0017.pdf>>.
- [16] A.E. Ghaly, M.S.A. Tango, and M.A. Adams. "Enhanced Lactic Acid Production from Cheese Whey with Nutrient Supplement Addition". *Agricultural Engineering International: the CIGR Journal of Scientific Research and Development*. Manuscript FP 02 009. May, 2003.
- [17] ZHANG, Zhayn Ying, JIN, Bo, KELLY, Joan M. Production of lactic acid from renewable materials by *Rhizopus* fungi. *Biochemical Engineering Journal* [online]. 2007, vol. 35, is. 3 [cit. 2008-01-08].
- [18] HÁBOVÁ, V., MELZOCH, K., RYCHTERA, M. Modern Method of Lactic Acid Recovery. *Czech J. Food Sci.* [online]. 2004, vol. 22, no. 3 [cit. 2008-01-08], s. 87-94.
- [19] *Lactic acid* [online]. 2006 [cit. 2008-01-08]. Dostupný z WWW: <<https://netfiles.uiuc.edu/mcheryan/www/lactic.htm>>.
- [20] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2. upr. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2., s. 42-43.
- [21] *Method for the preparation of lactic acid and calcium sulphate dihydrate* [online]. 2003 [cit. 2008-01-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.freepatentsonline.com/6632966.html>>.
- [22] Process for recovery and purification of lactic acid. PCT/SG2005/000341. US. WO 2007/040458. 2007-06-14.
- [23] *What is thermostable lactic acid?* [online]. c2005 [cit. 2008-01-22]. Dostupný z WWW: <http://www.china-musashino.com/pages/qa7_en.htm>.
- [24] *Lactic acid processing; methods; arrangements; and, product* [online]. 2001 [cit. 2008-01-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.patentstorm.us/patents/6320077-description.html>>.

- [25] *Dokument o nejlepších dostupných technikách ve výrobě speciálních organických chemikálií* [online]. Únor 2006 [cit. 2008-01-22]. Dostupný z WWW: <http://www.ippc.cz/bref/OFC/BREF_organicke_speciality_final.pdf>.
- [26] *Jurag Separation* [online]. [2004] [cit. 2008-01-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.jurag.dk/reed.html>>.
- [27] Purac information [online]. [2002] [cit. 2007-11-28]. Dostupný z WWW:<<http://www.purac.com>>.
- [28] *About Us* [online]. c2005 [cit. 2008-02-01]. Dostupný z WWW: <http://www.china-musashino.com/pages/index_en.htm>. tadz končí LA
- [29] MOHANTY, Amar K., MANJURSI, Misra, DRZAL, Lawrence T. *Natural Fibers, Biopolymers and Their Composites*. [s.l.] : [s.n.], 2005. 875 s. ISBN 084931741X.
- [30] STEINBUHEL, Alexander, MERCHESSAULT, Robert H. *Biopolymers for medical and pharmaceutical applications*. Vol. 1. [s.l.] : [s.n.], 2005. ISBN 978-3-527-311. Polylactides, s. 186-219.
- [31] WOLF, Oliver et al. *Techno-economic Feasibility of Largescale Production of Bio-based Polymers in Europe*. Technical Report EUR 22103 EN, 2005, ISBN 92-79-01230-4
- [32] TUOMINEN, Jukka. *CHAIN LINKED LACTIC ACID POLYMERS : POLYMERIZATION AND BIODEGRADATION STUDIES*. [s.l.], 2003. 54 s. Helsinki University of Technology. Dizertační práce. [cit. 14.3.2008] Dostupný z WWW: <<http://lib.tkk.fi/Diss/2003/isbn951226403X/isbn951226403X.pdf>>. ISBN 951-22-6362-9.
- [33] KRICHELDORF, Hans R. *Handbook of Polymer Synthesis*. [s.l.] : [s.n.], 1992. 2 sv. (915, 893 s.). [cit. 2008-03-20] Dostupný z WWW: http://books.google.cz/books?id=W18apJI7Yr8C&dq=low+D-Lactide&source=gbs_summary_s&cad=0, ISBN 0824785150.
- [34] NODA, Masaki, OKUYAMA, Hisashi. Thermal Catalytic Depolymerization of Poly(L-Lactic Acid) Oligomer into. *Chem. Pharm. Bull.* 1999, vol. 47, no. 2, s. 467-471. Dostupný z WWW: <http://cpb.pharm.or.jp/cpb/199904/C04_0467.pdf>.

- [35] BOSIERS, Luc, ENGELMANN, Sven. *Thermoformed Packaging* [online]. 2003 [cit. 2008-03-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.natureworksllc.com/product-and-applications/natureworks-polymer/technical-resources/natureworks-polymer-fact-sheets.aspx>>.
- [36] *Bioplasty - materiál budoucnosti II* [online]. 2006 [cit. 2008-02-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.gate2biotech.cz/bioplasty-material-budoucnosti-ii/>>.
- [37] SCOTT, Gerald, GILEAD, Dan. *Degradable Polymers*. [s.l.] : [s.n.], 1995. 271 s. ISBN 0412590107.
- [38] *New Packaging Products* [online]. 2005 [cit. 2008-03-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.chem.mtu.edu/~whanbing/NewBubbleWrap.htm>>.
- [39] HARTMANN, Mark. *POLYLACTIDE, A NEW THERMOPLASTIC FOR EXTRUSION COATING* [online]. 2001 [cit. 2008-03-03]. Dostupný z WWW: <http://www.knovel.com/knovel2_databook_pdf_295_7EA6A9C5E6305BC86EFA38CCE58676BA.pdf#xml=http://www.knovel.com/knovel2_XML_Highlight>.
- [40] *Kompostování* [online]. 2007 [cit. 2008-04-05]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Kompostov%C3%A1n%C3%AD>
- [41] ALE, Gaurav, et al. Biodegradability of polylactide bottles in real. *Polymer Testing*. 2007, no. 26, s. 1049-1061
- [42] *Aspects of Designing a NatureWorks® PLA bottle for Water Packaging* [online]. c2005 [cit. 2008-04-07]. Dostupný z WWW: <<http://www.natureworksllc.com/product-and-applications/natureworks-polymer/technical-resources/natureworks-polymer-fact-sheets.aspx>>.
- [43] *Caprolactone* [online]. 2007 [cit. 2008-03-01]. Dostupný z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Caprolactone>>.
- [44] *Blends of PLA with Other Thermoplastics* [online]. c2005 [cit. 2008-03-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.natureworksllc.com/product-and-applications/natureworks-polymer/technical-publications/~//media/Files/Blends-Technology-Focus-Report-pdf.ashx>>.
- [45] WOOL, Richard P., SUN, Xiuzhi Susan. *Bio-based Polymers and Composites*. [s.l.] : [s.n.], 2005. 620 s. ISBN 0127639527.

- [46] *Biodegradable polymeric compositions and products thereof* [online]. 1999 [cit. 2008-03-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.patentstorm.us/patents/5939467-description.html>>.
- [47] *Polylactic Acid Containing Fillers and Fibers* [online]. 2007 [cit. 2008-04-02]. Dostupný z WWW: <http://www.natureworksllc.com/product-and-applications/natureworks-polymer/technical-publications/~/_/media/Files/Fillers-and-Fibers-Technology-Report-pdf.ashx>.
- [48] DRÁŽNOVÁ, Radka. *Interkalace molekulární látky a polymeru v nanokompozitních materiálech*. [s.l.], 2005/2006. 69 s. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Bakalářská práce.
- [49] NATIS [online]. 2007 [cit. 2008-04-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.natiss.be/fr/index.php?page&presentation>>.
- [50] *Šití v medicíně* [online]. [2006] [cit. 2008-04-25]. Dostupný z WWW: <<http://www.estetika.cz/pictures/002/pages/pdf/06.pdf>>.
- [51] CHANDRA, R., RUSTGI, Renu. BIODEGRADABLE POLYMERS. *Prog. Polym. Sci.*. 1998, no. 23, s. 1273-1335.
- [52] *Bioabsorbční šrouby* [online]. c2005 [cit. 2008-04-23]. Dostupný z WWW: <http://hscindustry.com/industry/katalog_detail.php?SHL_VyrobceID=3&SHL_KatalogID=238&PHPSESSID=8f6cb6b6626e8823c5269569a222a3aa>.
- [53] *Stehy z Kyseliny mléčné* [online]. c2006 [cit. 2008-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://www.gate2biotech.cz/stehy-z-kyseliny-mlecne/>>.
- [54] OBRUČA, Stanislav. *Polyhydroxyalkanoáty - přirozeně odbouratelné plasty* [online]. 2007 [cit. 2007-03-02]. Dostupný z WWW: <<http://www.inovace.cz/biotechnologie/polyhydroxyalkanoaty---prirozene-odbouratelne-plasty/>>.
- [55] *PCL-Polycaprolactone* [online]. 1996-2003 [cit. 2008-05-01]. Dostupný z WWW: <<http://designinsite.dk/htmsider/m0954.htm>>.
- [56] *NatureWorks* [online]. [2006] [cit. 2008-05-02]. Dostupný z WWW: <<http://www.natureworksllc.com/About-NatureWorks-LLC.aspx>>.
- [57] *MitsuiChem* [online]. c2008 [cit. 2008-03-21]. Dostupný z WWW: <<http://www.mitsuichem.com/index.htm>>.

- [58] *Bioplasty na rozcestí* [online]. c2007 [cit. 2008-05-03]. Dostupný z WWW: <http://www.petrecycling.cz/bioplasty_na_rozcesti.htm>.
- [59] *European Bioplastics* [online]. [2006] [cit. 2008-05-05]. Dostupný z WWW: <<http://www.european-bioplastics.org/index.php?id=141>>.
- [60] Přednášky z předmětu “ Aplikovaná makromolekulární chemie”; doc. RNDr. Zdeněk Horák, CSc. 2007/2008
- [61] *Vývoj cen energií* [online]. [2005] [cit. 2005-05-03]. Dostupný z WWW: <http://www.businessinfo.cz/files/file5779.pdf>
- [62] *Bioplastics Market : Trends and U.S. & E.U. Outlook* [online]. 2007 [cit. 2008-05-10]. Dostupný z WWW: http://www.fuji-keizai.com/e/report/bio_plastic_e.html
- [63] *SWOT analýza* [online]. 2006-2008 [cit. 2008-05-08]. Dostupný z WWW: <<http://www.vlastnicesta.cz/akademie/marketing/marketing-metody/swot-analyza/>>.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|----------------|---|
| LA | Kyselina mléčná |
| PLA | Kyselina polymléčná; Polylaktid |
| ADP | Adenosin difosfát |
| Pi | Anorganický monofosfát |
| ATP | Adenosin trifosfát |
| REED | Reverse-electro-enhanced dialysis |
| ROP | Ring Opening Polymerization |
| T _g | Teplota skelného přechodu |
| T _m | Teplota tání |
| HMDI | 1,6-hexamethylen diisokyanát |
| IPDI | Isphoron Diisokyanát |
| PET | Polyethyléntereftalát |
| HIPS | High Impact Polystyrene (houževnatý polystyrén) |
| PET-A | Polyethyléntereftalát – amorfni |
| PP | Polypropylén |
| SBS | Styren – Butadien – Styren |
| OPS | Orientovaný polystyren |
| PVC | Polyvinylchlorid |
| X _c | Krystalinita |
| σ | Pevnost v tahu |
| E | Youngův modul |
| ε | Prodloužení při přetržení |
| iPP | Izotaktický polypropylén |
| HDPE; LDPE | Vysokohustotní polyethylén; nízkohustotní polyethylén |

| | |
|----------|------------------------------------|
| BRO | Biologicky rozložitelný odpad |
| PLA/GA | Polylaktid/glykoid - kopolymer |
| PLA/CL | Polylaktid/kaprolakton - kopolymer |
| PEO; PPE | Polyethylénoxid; Polypropylénoxid |
| PEG | Polyethylénglykol |
| PVAc | Polyvinylacetát |
| PMMA | Polymethylmetakrylát |
| PC | Polykarbonát |
| PHA | Polyhydroxyalkanoáty |
| MMT | Montmorillonit |
| PGA | Polyglykoid |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| Obr. 1. Schéma výroby kyseliny mléčné fermentací.[4] | 17 |
| Obr. 2. Produkce kyseliny mléčné z obnovitelných zdrojů [1] | 18 |
| Obr. 3. Konstrukce kontinuálního míchaného membránového bioreaktoru. [19] | 19 |
| Obr. 4. Struktura PLA [1] | 25 |
| Obr. 5. Schéma možností přípravy PLA.[30;1] | 27 |
| Obr. 6. Stereoisomery laktidu[1;30] | 29 |
| Obr. 7. Koordinačně - inzerční mechanismus růstu řetězce PLA [1] | 30 |
| Obr. 8. Srovnání modulu elasticity polymerů užívaných v obalovém průmyslu.[35] | 33 |
| Obr. 9. Hydrolyza řetězce PLA a jeho ztráta molekulové hmotnosti. [38] | 35 |
| Obr. 10. Grafický průběh biodeg. v kompostu o teplotě 60 °C a vlhkosti 95%. [1;39] | 36 |
| Obr. 11. Vizuelní průběh degradace PLA láhve v reálném | 37 |
| Obr. 12. Produkty z PLA. Zleva: láhev; miska; ortopedický implantát [41;52] | 43 |
| Obr. 13. Globální produkce biologicky odbouratelných plastů. [59] | 46 |
| Obr. 14. Složení domovního plastového odpadu. [60] | 46 |
| Obr. 15. Odhad vývoje cen podle Hycail a Cargill Dow. [31] | 47 |
| Obr. 16. Vývoj ceny ropy mezi léty 1995 – 2005 v USD/barel.[61] | 48 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|---|----|
| Tab. 1. <i>Charakteristiky kyseliny mléčné [5]</i> | 11 |
| Tab. 2. <i>Přehled některých bakterií z rodu Lactobacillus. [5]</i> | 13 |
| Tab. 3. <i>Suroviny použitelné k fermentaci. [8]</i> | 17 |
| Tab. 4. <i>Metody separace a purifikace kyseliny mléčné</i> | 24 |
| Tab. 5. <i>Přehled homopolymerů a kopolymerů získaných přímou polykondenzací a polykondenzací s následným spojováním řetězců. [5]</i> | 28 |
| Tab. 6. <i>Některé vlastnosti L a DL forem PLA. [2;30]</i> | 32 |
| Tab. 7. <i>Některé vlastnosti PLA v závislosti na poměru L a D isomerů</i> | 32 |
| Tab. 8. <i>Srovnání mech. vlastností PLA s 96% opt. čistotou s jinými termoplasty [2]</i> | 33 |
| Tab. 9. <i>Doba degradace PLA v odlišných podmínkách.[39]</i> | 36 |
| Tab. 10. <i>Hodnoty mechanických vlastností směsí PLA/škrob a PLA/škrob/MDI. [45]</i> | 40 |
| Tab. 11. <i>Přehled některých světových výrobců BOP a jejich produktů.[58]</i> | 45 |